

## ブロックコポリマー／超臨界流体から形成される リオトロピック液晶の小角中性子散乱による研究

東京大学  
大学院新領域創成科学研究科  
物質系専攻

横山英明

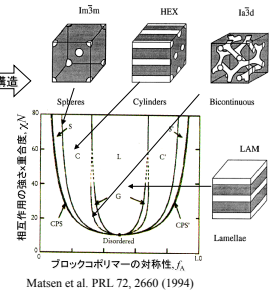
1

## 自己組織化するソフトマター ブロックコポリマー

- ブロックコポリマーとバルク構造
  - 複数のポリマーがブロック状に結合



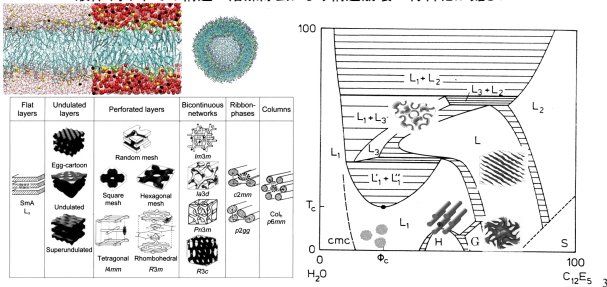
- 界面の局率を最適化→様々な構造
- 組成比 $f_A$ 、相互作用パラメータ $\chi$ と重合度 $N$ の積 $\chi N$ で構造が変化
- 分子の大きさ程度(数十nm)の規則構造
- 興味深いモルフォロジー(組成分布)
  - メリット
    - ガラス転移→固体 ソフトマターとしては高強度(材料として利用可能)
  - デメリット
    - 構造を変える→組成比を変える→新たな分子を精密合成する必要あり
    - モルフォロジーは濃度分布



2

## 自己組織化するソフトマター リオトロピック液晶

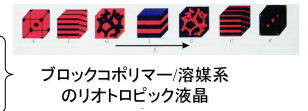
- 界面活性剤、脂質、両親媒性ブロックコポリマーなどの両親媒性分子が溶液中で形成するメソ構造
- 溶媒の体積分率により構造転移→容易に構造が変化
- ブロックコポリマーを超える多様な相の出現←液体が加わる自由度
- 連続的な組成変化は難しい
- 液体(水)中での構造→溶媒除去により構造崩壊→材料化が難しい



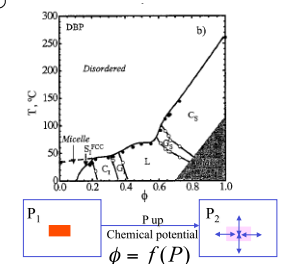
3

## 研究の背景

- 自己組織化するソフトマター
  - ブロックコポリマー(bcp)
  - リオトロピック液晶(LLC)
    - (両親媒性分子+溶媒(水))



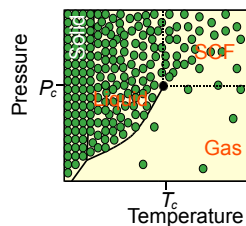
- 超臨界流体
  - なぜ超臨界流体?
    - 圧力変化→密度・溶解度変化→膨潤率(濃度)連続的に可変
    - Bcpの組成, LLCの組成変化→新たなサンプルを作成
    - 圧力ジャンプ=Chemical Potentialジャンプ=組成ジャンプ
  - ブロックコポリマーテンプレート
    - 減圧で系から除去→ナノ多孔体の形成
    - 最終的に機能を持つ形へ変換



4

## 超臨界二酸化炭素

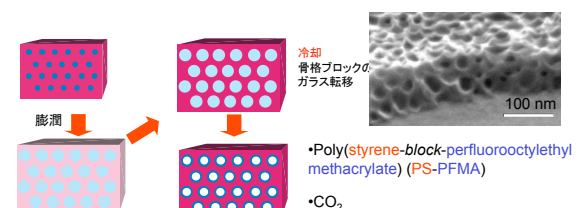
- 高い拡散性(気体)
- ポリマーとの親和性・溶解性(液体)
  - 圧力により大きな密度変化
  - 瞬時に液体から気体へ変化
  - 容易に加えて容易に除去できる
- 超臨界二酸化炭素
  - 臨界点:  $T_c = 304.2$  (K) &  $P_c = 7.4$  (MPa)
  - フッ素を含むポリマーに高い親和性



5

## 凍結・減圧による多孔化(球状ドメインのナノ多孔化)

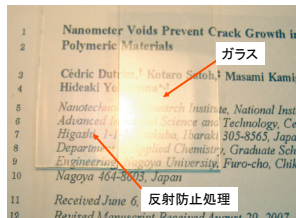
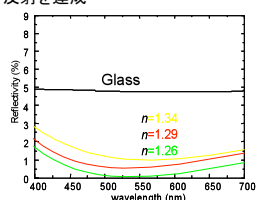
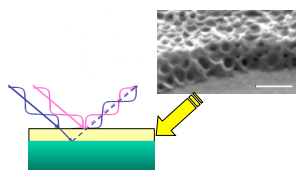
- ナノ多孔(発泡)体を世界で初めて創製 [H. Yokoyama, et al. Adv. Mater., 16, 1542-1546 (2004)]
- 二酸化炭素に対して親和性に差のあるブロックコポリマーを利用(青ドメイン: CO<sub>2</sub>親和性大、赤ドメイン: CO<sub>2</sub>で僅かに膨潤(ガラス転移温度低下、ゴム状))
- CO<sub>2</sub>親和性ドメインへのCO<sub>2</sub>の偏在
- 球状ドメインが球状の空孔(ナノ多孔体)に変換できた



6

## ゼロ反射ナノ多孔コーティング

- 球状ドメインから球状のナノ空間(空孔)創出
- 反射防止膜(ディスプレイの映りこみ防止)への応用
  - $n_f = 1.25$  までの低屈折率化に成功
  - 厚さ条件  $d = (1/4)(\lambda/n_f)$
  - 屈折率条件  $n_f = (n_{air} \cdot n_{sub})^{1/2}$
  - (基板屈折率) $^{1/2}$ を満たし、反射率ほぼゼロを実現
- 高分子フィルムとして世界初のゼロ反射を達成

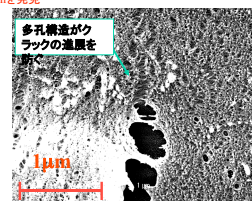
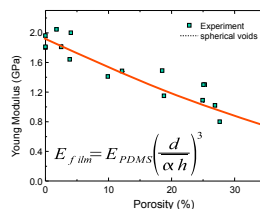
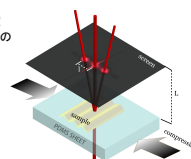


Nanometer Voids Prevent Crack Growth in Polymeric Materials  
Cédric Dutton,† Kotaro Sato,† Masami Kami, Hideaki Yokoyama,†  
Nanotechnology Research Institute, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Co Higashi 1-1-1, Tsukuba, Ibaraki 305-8565, Japan  
Department of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering, Nagoya University, Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya 464-8603, Japan  
Received June 6, 2007  
Revised Manuscript Received August 20, 2007

7

## ナノ多孔体薄膜の力学的特性 ナノ欠損は高分子材料を強くする！

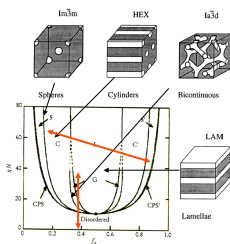
- ナノ多孔薄膜の弾性率測定
  - バックリング不安定性を利用した多孔体薄膜 (100 nm) の弾性率測定
  - エラストマー (PDMS) 上で薄膜をバックリングさせ、周期をレーザー光の回折で測定 ⇒ 弾性率を決定
  - $d$ : バックリング周期  $h$ : フィルム厚さ  $E_{PDMS}$ : エラストマーシート弾性率  $\alpha$ : ポアソン比から決まる係数より 薄膜の弾性率  $E_{film}$  を決定
  - 球状ポイドモデルのFEM計算と一致
- ナノ多孔薄膜の破壊
  - ナノ多孔薄膜をエラストマーシート上で伸長 (SEMで観察)
  - 大変形時には、ナノ空間がクラック端の進展を阻害
  - 多孔化前の破断歪3%が多孔化により60%まで増加
  - 世界で初めて欠損(孔)によるBrittle to Ductile transitionを発見



8

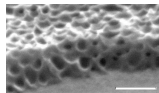
## 超臨界流体による構造転移の可能性？

- リトロピック液晶的な変化？
- 圧力変化による Order-to-order Transition (OOT) はあるのか？
- $P \rightarrow f(\phi) \rightarrow$  Morphology

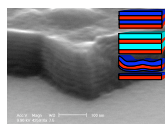


Matsen et al. PRL 72, 2660 (1994)

減圧後のEx-situ実験では.....



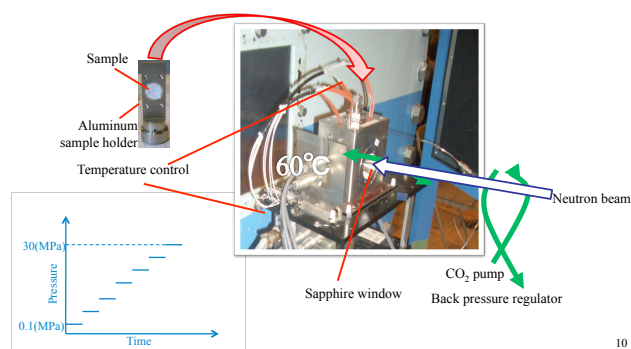
高い圧力で処理  
球からシートへ



9

## Small angle Neutron Scattering (in-situ)

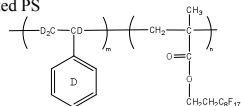
- ISSP SANS-U
- We use a high pressure vessel filled with  $scCO_2$



10

## Characterization of PS-PFMA

Deuterated PS

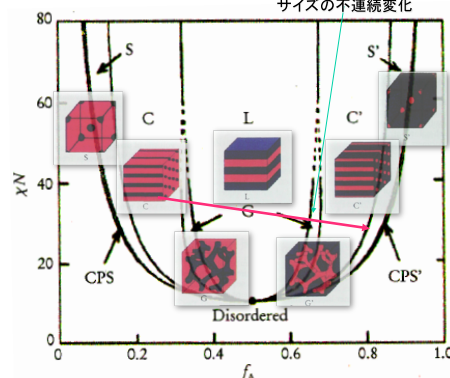


| SAMPLE | Initial structure | $M_n$         | $M_w/M_n$ | PFMA wt% |
|--------|-------------------|---------------|-----------|----------|
| S1     | Hex PFMA Cylinder | 18,600 (mid)  | 1.07      | 20       |
| 09a    | Hex PFMA Cylinder | 10,000 (low)  | 1.02      | 23       |
| L      | Lamellae          | 23,000 (high) | 1.06      | 28       |
| S2     | Lamellae          | 17,400 (mid)  | 1.05      | 48       |
| 09b    | PFMA Sphere       | 12,200 (low)  | 1.03      | 13       |
| 09c    | PFMA Sphere       | 22,300 (high) | 1.02      | 9        |

11

## 圧力変化によるMOOT

サイズの不連続変化



12

## SANSを用いた今後の研究

---

- ➡ 未知の構造の決定
  - ➡ 解像度のUP
  - ➡ Ex-situ法 (SAXS、EM)によるサポート
- ➡ 相図の作成
  - ➡ 圧力、温度、ブロック組成
  - ➡ 低分子系、ブロックコポリマー溶媒系との違い?
- ➡ 圧力ジャンプ後の構造変化
  - ➡ 時分割SANS (～分オーダー)
  - ➡ OOTのメカニズム
- ➡ SANSの結果を利用して
  - ➡ 複雑な形状のナノ多孔体の創成へ