

令和 2 年 7 月 1 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17H03453

研究課題名(和文)光化学反応発泡法による高分子ナノセルラー構造体の創製

研究課題名(英文) Fabrication of Polymeric Nanocellular Structure by Photochemical Foaming Technique

研究代表者

大嶋 正裕 (Ohshima, Masahiro)

京都大学・工学研究科・教授

研究者番号：60185254

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 10,300,000円

研究成果の概要(和文)：紫外線(UV)照射及び熱に反応して気体を発生させる官能基を有する共重合体を合成し、ナノメートルオーダーの径の空隙が秩序構造を持って形成する高分子発泡体を創製するための光化学反応発泡法の確立を目指した。UV照射量、光酸発生剤(PAG)の添加量、加熱温度及び時間を最適化することにより、従来のような高温・高圧を用いない簡便なプロセスで、100-200 nmの超微細気泡が層状の配列構造を呈した発泡プラスチックフィルムの創製に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

断熱性をもった透明な発泡体が高機能性プラスチック材料として、省エネルギー社会の実現のために求められている。そのなかで、ナノスケールサイズの空隙をもち、高い発泡倍率を有して熱伝導低減効果をもつ部材は、世界的にもいまだ作られていない。世界では、超高压で、ガスをプラスチック部材に含浸して、減圧により相分離を誘起して、微細空隙構造をもった発泡体を作る方法が検討されているものの、上記の目的を達するものは完成していない。この研究で開発した手法は、簡易であり、かつ従来の化学発泡法の限界を超える手法として位置づけられる。

研究成果の概要(英文)：The aim of this research was to establish a photochemical reaction foaming method: By synthesizing a copolymer having a functional group that generates gas in response to ultraviolet (UV) irradiation and heat, the photochemical reaction foaming method allows us to create a transparent nanocellular polymer foamed film, which has the order of nanometer diameter pores with an ordered structure. By optimizing the UV irradiation amount, the amount of the photo-acid generator (PAG), the heating temperature and the time, we succeeded to create a foamed plastic film that has ultra-fine bubbles of 100 to 200 nm in diameter with layer structure. The developed process is a simple process cannot need high temperature and high pressure as the conventional process.

研究分野：化学工学

キーワード：ナノセルラーフォーム 微細発泡体 化学発泡 高分子成形加工 光反応 機能性材料

1. 研究開始当初の背景

従来から高分子多孔構造体の作製手法には、相転移、発泡、延伸、抽出、焼結、凍結法など様々ある。その中で、発泡法は汎用性・工業的な観点から適用性の最も高い手法と考えられている。その高分子発泡法を大別すると、化学発泡法と物理発泡法に分けられる。

化学発泡法は、二酸化炭素や窒素などの気体を化学反応により発生させ、その気体で高分子中に気泡を形成する方法である。熱分解で気体を発生する発泡剤としてアゾジカルボンアミド (ADCA) や重曹 (NaHCO₃) などの化学物質が有名である。それらの化学物質から気体が発生するため、どのように頑張っても、気泡径は ADCA や NaHCO₃ の粒径 (数十 μm) より小さくはできない。すなわち、形成される孔径は、化学発泡剤の分散性と粒径に強く依存する。ナノメートルオーダーの粒子径をもつ化学発泡剤を高分子中に高分散させることは、凝集が起りやすいために困難であることから、**化学発泡法により、気泡 (孔) 径がナノメートルスケールの発泡体を作ることは、今日までできていない。**

一方で、物理発泡法は、二酸化炭素・ブタンなどの低沸点物質を高圧下で熔融状態の樹脂に溶解させ均質相を作ったのちに、減圧操作によって相分離を誘起し高分子中に気泡を形成する、化学反応を伴わない方法であり、数 μm の径の微細孔を樹脂中に作ることができる。1980 年代に、物理発泡剤として超臨界二酸化炭素を使い、孔径がマイクロメートルスケールの多孔体をプラスチックで創製する手法が提案された。爾来“**マイクロセルラーフォーム**”と呼ばれ、人々の衆目を浴び、学術的にも数多くの研究がなされてきた。我々も、この 20 年間、二酸化炭素や窒素を発泡剤とする物理発泡法で、微細孔を有するプラスチック多孔体 (発泡体) の創製に取り組んできた。我々は樹脂中の気泡 (孔) の微細化には成功し、ミリメートルスケールから、マイクロさらには、ナノスケールの孔径の多孔体を作ることができた¹⁾。しかし、孔を微細化できても、発泡倍率 (プラスチック部材の空隙率) を高くすることができていない。1) K. Taki, K., Y. Waratani, M. Ohshima, *Macromolecular Materials and Engineering*, 293, 7, 589-597 (2008)

一つひとつの孔径を小さくして、空隙率を高めようとする、発泡法では、相分離 (核生成) によって生じる気泡 (孔) 数 (気泡核生成数) を途方もなく大きくしなければならない。また、物理発泡法では、超高压状態からの減圧操作などが必要となり、研究室レベルでの実験で可能でも生産プロセスとして実現できるものではない。

図 1 は、この 15 年間に世界中で報告されたナノセルラー発泡体 (孔径が平均で 100nm 以下のプラスチック発泡体) の開発状況をまとめたものである。横軸は平均孔径、縦軸は空隙率あるいは発泡倍率である。S 字状の実線は、孔の数密度を表している。孔径を固定して、各実線と交わる点の縦軸の値が、その径の孔を実線が示す数密度だけ孔を作ったときの空隙率 (発泡倍率) を意味する。この図上に世界で今まで報告されてきているナノセルラー発泡体の平均孔径と孔数密度の値を領域として示している。明らかに図中左上の領域に位置するナノ孔を有し高空隙率の発泡体を作られていないことがわかる。2) S. Costeux, *J. Appl. Poly. Sci.*, 131, 4129 (2014)

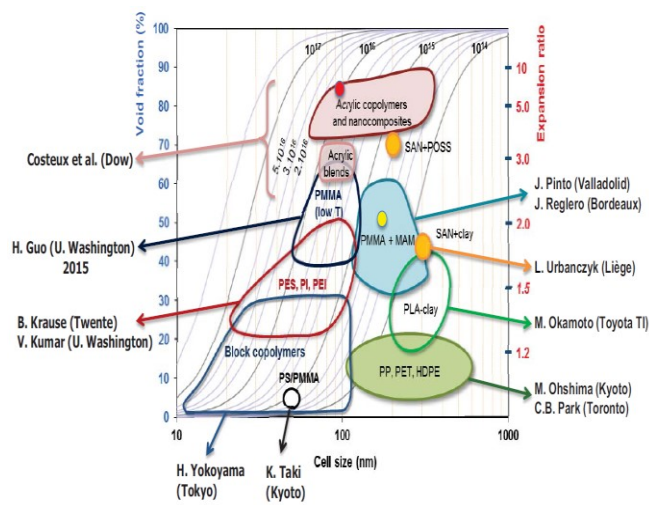


図 1 ナノセルラーフォームの開発のマップ²⁾

2. 研究の目的

上述したように、化学発泡法は、製造手法としては操作安定性に優れており好まれるが、先にも述べたように形成できる孔径は化学発泡剤の分散性とその粒径に強く依存するため、数 μm より小さい孔径をもつ発泡体はできていない。そこで、我々は以下のように考えた。

もし反応により気体が生じる化学発泡剤を分子オーダーの大きさで作成でき樹脂中に高分散できれば、化学発泡法でもナノセルラーフォームを創製で

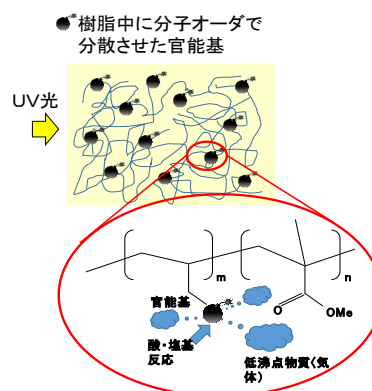


図 2 分子化学発泡剤の概念図

きる。

本研究は、この考え方を具現化して、化学発泡法により高倍率なナノセルラーフォーム（気泡径が 100nm 以下）を創製しようとするものである。

具体的には、図 2 のように、反応により低沸点性物質を分解脱離する官能基を有する高分子共重合体を新たな化学発泡剤として創製し、UV 光照射と加温により共重合体を発泡させることを本研究での化学発泡法の基本とした。

3. 研究の方法

図 3 に本研究の化学発泡プロセスの概要を示す。構造設計された樹脂に UV 光を照射するプロセス、その後の昇温により相分離を誘起する加熱プロセスの 2 つの工程からなる。樹脂中に発泡剤を分子鎖のオーダーで分散・配置し、気泡の数密度ならびに配置を制御し、UV の照射プロセスで UV 照射強度ならびに昇温プロセスでの昇温速度を操作することにより気泡の成長速度・大きさを制御できる。これを実験装置を使って実証する。

まず、紫外線 (UV) 照射及び熱に反応して気体を発生させる官能基を有する共重合体を選定し、上述した光化学反応発泡法の原理検証を行った。原理検証を行うために、小島らの先行研究³⁾を参考にして、*t*-ブチル基を官能基に持つランダム共重合体として PMMA-*r*-*t*BA を対象として実験を実施した。3) J. Kojima et al., J. Cell. Plast., 43 (2007) 103-109

さらに原理検証実験の結果をもとに、1 つのブロックに樹脂成分、もう 1 つのブロックに *t*-ブチル基を官能基として含んだブロック共重合体を、有機テルルを用いたリビングラジカル重合法で合成することを試みた。その後、光化学反応を用いた発泡法の操作パラメータである UV 照射量、光酸発生剤 (PAG) の添加量、加熱温度及び時間に着目し、それらが気泡構造に及ぼす影響について体系的に調べ気泡孔径の制御因子、高倍率発泡を実現するための重要因子を明確にした。

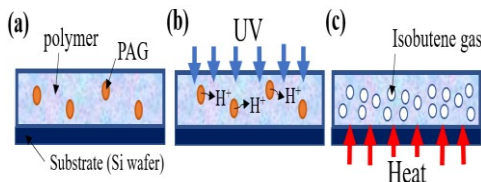


図 3 光化学反応を持った発泡プロセスの概略

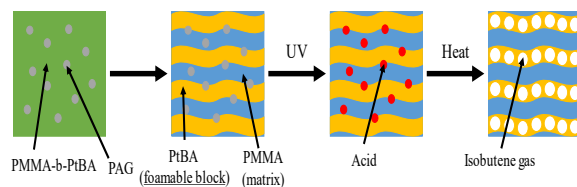


図 4 ポリマーの自己組織化構造をテンプレートにしたナノセルラーフォーム

さらに、気泡の配置ならびに気泡径（孔径）の制御因子を明確にした後に、ブロック共重合体のマイクロ相分離構造を図 4 のように形成し、その相分離構造をテンプレートとして、気泡の位置を制御し、加熱温度で気泡径の制御を行って、薄膜で透明なナノセルラーフォームの創製を行った。

4. 研究成果

原理確認実験として、樹脂はポリメタクリル酸メチル PMMA とポリアクリル酸 *tert*-ブチル *t*BA のランダムコポリマー (PMMA-*r*-*t*BA, Polymer Source) を使用した。組成はモル比で 3:1 である。重量平均分子量は 258,000 g/mol、ポリディスパーシティ (PD) は 1.28、ガラス転移点は 57 °C である。Photoacid Generator (PAG) は最大吸収波長が 238 nm のヨードニウム塩系化合物 (BBI109、みどり化学) を、溶媒はプロピレングリコールモノメチルエーテル (PGMEA、Sigma-Aldrich) を用いた。

PMMA-*r*-*t*BA を PGMEA 溶媒に溶解させて 5 wt% 溶液を作製し、PAG を添加した。PAG の添加量は PMMA-*r*-*t*BA に対し 1~10 wt% の範囲で変えた。この混合溶液を 1 cm 角のシリコン基板上に 20 μ L 滴下し、ドラフト内で一晩自然乾燥させた後、100 °C のホットプレート上で 5 分加熱乾燥した。作成した PMMA-*r*-*t*BA の膜（以後、高分子薄膜と表記）を波長 254 nm の UV ランプ (UVGL-58、UVP) の真下に設置し、約 1 mW/cm² の強度で UV を照射した。照射後すぐに 70~90 °C のホ

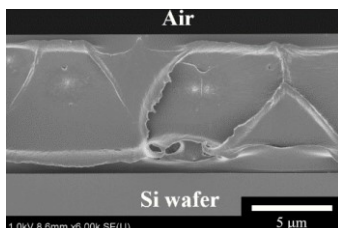


図 5 発泡前の高分子の断面 SEM 画像

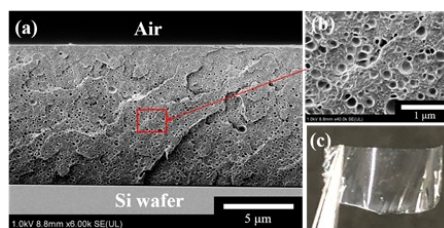


図 6 発泡後の高分子膜の断面 SEM 画像と外観：
(a)断面 SEM 画像、(b)(a)の赤枠部を拡大した SEM 画像
(c)シリコン基板から剥離した高分子膜の外観

ットプレート上で加熱し発泡させた。以後、このときのホットプレートの温度を発泡温度として記録した。得られた発泡高分子膜は、シリコン基板ごと切断して断面を露出させ、走査電子顕微鏡 SEM(SU-8000、日立ハイテクノロジーズ)を用いて多孔構造を撮影した。

PAG 添加量を 5 wt%、UV 照射時間を 60 分とし、UV 照射後加熱を行っていない高分子膜の断面 SEM 画像を図 5 に示す。高分子がガラス状態にあるため、UV 照射によって発生した酸が高分子膜中を拡散し難く、ガスも発生し難いため、気泡の形成は見られない。

一方、同条件で作成した樹脂膜を発泡温度 80 °C で 180 秒加熱した結果を図 6 に示す。膜厚約 10 μm の樹脂中に、直径が約 100~200 nm の気泡が一様に形成されている様子が確認できる。また、気泡がナノスケールのため、樹脂膜は発泡後も透明なままである。

気泡構造の制御因子を明確にするため、まず、PAG 添加量、UV 照射量、加熱温度は固定し、加熱時間のみを変化させて、高分子膜の断面 SEM 画像を撮影した。図 7 に PAG 添加量を 5 wt%、UV 照射時間を 60 分、発泡温度を 80 °C として加熱時間のみを変化させて得られた発泡高分子膜の断面 SEM 画像を示す。各サンプルの加熱時間は図中左上に示している。60 秒加熱したサンプルでは PAG から放出された酸の拡散が不十分でガスの生成量が少なく気泡の形成が見られない。120 秒加熱したものでは局所的に拡散が進行し気泡が生じている。150 秒加熱すると更なる樹脂の軟化により酸の拡散が促進され樹脂全体に発泡が生じている。更に加熱時間を長くすると徐々に気泡の数が増加していることがわかる。加熱時間 150 秒~240 秒のサンプルについて、画像解析から平均気泡径（円面積相当径）を求めると、それぞれ 127 nm、139 nm、149 nm、128 nm であった。210 秒まで増加傾向にある気泡径が 240 秒時点で減少しているのは、ガスの生成反応がほとんど終了し、ガスの一部が樹脂中に溶解あるいは膜外に消散したため、あるいは、核生成が温度により増長し、気泡数が多くなり、一つあたりの気泡の形成に消費できるガス量が減ったためと考えられる。

同様に、発泡温度が 70 °C あるいは 90 °C の場合について、加熱時間を変化させて得られた高分子膜の断面 SEM 画像を図 8 に示す。比較のため、発泡温度が 80 °C の場合についても示している。発泡温度が高いほど気泡の核生成速度は上がるが、粘度の低下から気泡成長が促進されるため、気泡径は結果として大きくなっていることが分かる。また、加熱時間が長くなると、気泡の形成が局所部分から樹脂全体に広がっていく傾向がみられた。同様な実験を、加熱温度を上げて行くと、気泡の形成がより早くなる様子がみられた。これは、高温ほど樹脂粘度が低下して酸の拡散が促進された結果、大量のガスが樹脂全体で発生したためと考えられる。

次に、同様なアプローチで、UV 照射量と PAG の添加量の影響を調べてみたところ、どちらの操作パラメータでも、その値が大きいほど、より微細で密な気泡が形成されることがわかった。これは、UV 照射量もしくは PAG の添加量の増加に伴い、ガス生成に必要な酸の量も増加して、加熱時に樹脂全体で均一にガスが発生しやすくなったためと考えられる。

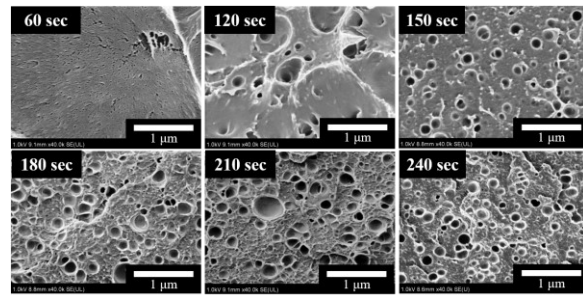


図 7 発泡温度 80 °C での高分子膜内部の morphology の経時変化

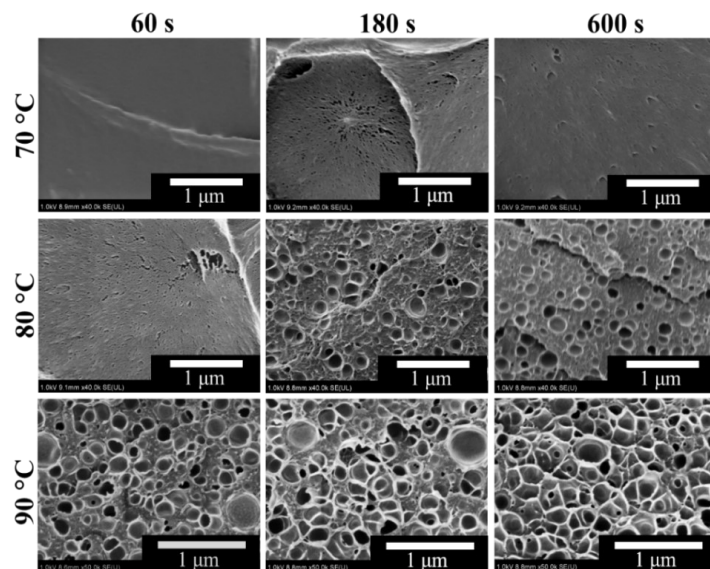


図 8 発泡温度の違いによる気泡形成過程の変化: 上段 70 °C、中段 80 °C、下段 90 °C

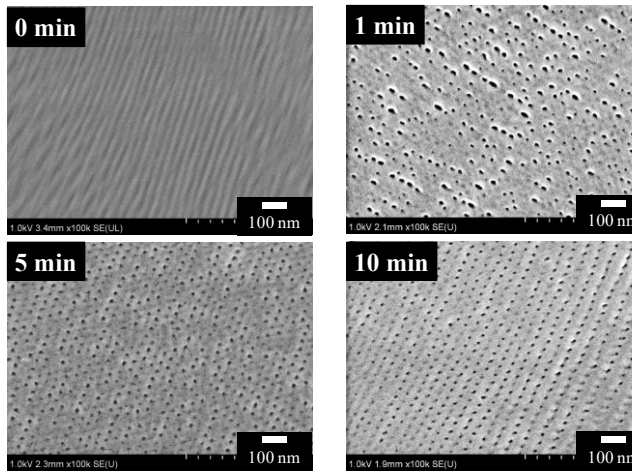


図9 自己組織化した高分子薄膜の化学発泡体のセル構造の加熱時間による変化

光反応による化学発泡法の実現可能性ならびに気泡径の制御因子が明確になったことを踏まえて、気泡位置の制御した透明発泡体の創製を試みた。分子量が PMMA 部で 41,000、PtBA 部で 18,000 の非対称ジブロック共重合体で PDI=1.2 のポリ (メチルメタクリレート-ブロック-tert-ブチルアクリレート) (PMMA-*b*-PtBA) を使用した。Photoacid Generator (PAG) は、先と同様に、最大吸収波長が 238 nm のヨードニウム塩系化合物 (BBI109、みどり化学) を用いた。PMMA-*b*-PtBA を 2wt. %、PAG の添加量は 0.1 wt. % としたクロロホルムを溶媒とした高分子溶液を作製した。この溶液をガラス基板にキャスト

して、自然乾燥させることによって、シリンドアドメイン間隔が 33nm の自己組織化構造 (マイクロ相分離構造) を形成させた。その後、24 時間真空乾燥し、溶媒除去し、150 μ m の厚みの透明な高分子薄膜を作製した。このブロックポリマーは PtBA が体積比で 31% であり、自己組織化構造としてシリンドアドメイン構造をとる。図 4 に示す手順に従って、高分子薄膜を波長 254 nm の UV ランプ (UVGL-58、UVP) の真下に設置し、約 1 mW/cm² の強度で UV を照射した。照射後すぐに 70 ~ 100 °C のホットプレート上で加熱し発泡させた。

図 9 に発泡温度を 80 °C として加熱時間を 0~10 分まで変化させて得られた高分子膜の断面 SEM 画像を示す。各サンプルの加熱時間は図中左上に示している。加熱をしない 0 分では、孔が見えず PtBA と PMMA のシリンドアドメインのマイクロ相分離構造が観察される。1 分の加熱で、いくつかの孔が形成され、10 分の加熱により、直線の層に沿って、規則正しい配列構造を呈した、径が約 15nm の孔が形成されていることがわかる。直線の層の間隔は SAXS で測定したシリンドアドメインの間隔にほぼ等しく、36nm である。これより、直線上の層は、PMMA のマトリックス相であると考えられる。発泡温度 80°C が PMMA のガラス転移温度 T_g (c. a. 100°C) 以下であることから、PMMA 相は強直で弾性力が高く、気泡が形成できず、気泡は、もっぱら、PtBA 相の中で形成されたと考えられる。図 10 は、発泡温度 80°C で 10 分加熱したときのフィルムの外観写真であり、透明であることがわかる。図 11 は、加熱時間を 5 分にして、発泡温度を 100°C に変えて得られた発泡体の SEM 写真である。秩序だった孔構造ができている様子が見て取れる。

以上のように、光反応と高分子のマイクロ相分離構造を活かし、秩序性の高い孔構造を持った発泡体を新規な化学発泡法により創製できた。

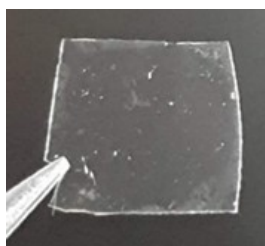


図10 発泡温度 80°C、加熱時間 10 分で発泡させた PMMA-*b*-PtBA シー

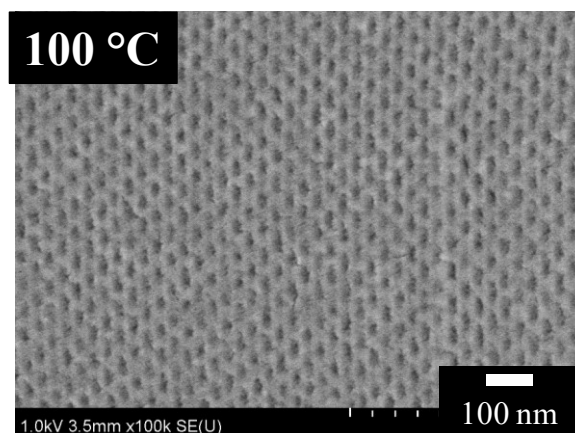


図11 加熱時間 5 分、発泡温度 100°C の発泡体秩序性の高い多孔構造の形成

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Rattanakawin Podchara, Fan Weijia, Yamago Shigeru, Yoshimoto Kenji, Ohshima Masahiro	4. 巻 31
2. 論文標題 Synthesis of Photocleavable Block Copolymers for UV Induced Foaming	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Photopolymer Science and Technology	6. 最初と最後の頁 647 ~ 650
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.2494/photopolymer.31.647	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Rattanakawin Podchara, Kai Yamamura, Kenji Yoshimoto, Masahiro Ohshima	4. 巻 32
2. 論文標題 Development and Optimization of UV-Induced Chemical Foaming Process	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Photopolymer Science and Technology	6. 最初と最後の頁 693 ~ 698
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2494/photopolymer.32.693	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 山村海、Podchara Rattanakawin、吉元健治、大嶋正裕
2. 発表標題 光化学反応による発泡プラスチックの創製
3. 学会等名 プラスチック成形加工学会第29回年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Podchara Rattanakawin、山村海、Weijia Fan、吉元健治、大嶋正裕、山子茂
2. 発表標題 UV induced chemical foaming of self-assembled block copolymers
3. 学会等名 プラスチック成形加工学会第29回年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Podchara Rattanakawin, Kenji Yoshimoto, Masahiro Ohshima
2. 発表標題 Nanocellular Chemical Foam of Thin Film Using Blowing Agent Embedded Polymers
3. 学会等名 FOAM2019, Society of Plastic Engineers (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

<p>京都大学工学研究科化学工学専攻材料プロセス工学分野 研究室ホームページ http://www.cheme.kyoto-u.ac.jp/6koza/ja/</p>

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	引間 悠太 (Hikima Yuta) (50721362)	京都大学・工学研究科・助教 (14301)	
研究分担者	吉元 健治 (Yoshimoto Kenji) (00645278)	京都大学・日本 - エジプト連携教育研究ユニット・特定准教授 (14301)	2019年まで参画、東レ株式会社に転職