

Green Nanoprocessing of Polymer Surfaces with Supercritical Carbon Dioxide

浅田, 光則

<https://doi.org/10.15017/1470648>

出版情報：九州大学, 2014, 博士（工学）, 論文博士
バージョン：
権利関係：全文ファイル公表済

氏 名 : 浅田 光則

論 文 名 : Green Nanoprocessing of Polymer Surfaces with Supercritical Carbon Dioxide (超臨界二酸化炭素による高分子薄膜の表面/界面構造制御に関する研究)

区 分 : 乙

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、環境に低負荷な特徴を有する超臨界二酸化炭素を利用して、高分子薄膜（ナノコンポジット、結晶性高分子）の構造と物性の制御を検討したものである。超臨界二酸化炭素は、臨界状態（臨界点：31.3 °C、7.4 MPa）へのアクセスが容易でありながら、高分子材料の流動性、溶解性、拡散性、およびリサイクル性を自在に操作できるため、その工業応用に大いなる可能性を秘めている。発泡、分離、抽出、合成、洗浄などの用途に利用され、工業技術も確立されている。二酸化炭素は多くの高分子にとっては貧溶媒であるものの、高分子薄膜では、密度ゆらぎの尾根線（臨界点近傍の、密度ゆらぎが最大になる温度と圧力条件）に沿って、異常な過剰膨潤挙動を示すことが報告されている。この過剰膨潤挙動は高分子種には依存しない。密度ゆらぎに由来する過剰膨潤挙動は、高分子薄膜の表面のおよそ 50 nm だけに限定されるのではなく、高分子/基板界面でも起こる。

超臨界二酸化炭素中で過剰膨潤した高分子薄膜のガラス転移温度や融解温度は、その可塑化効果によって著しく低下することが知られている。また、臨界状態から素早く大気圧に戻すことで、膨潤した構造を凍結することができる。こうした特徴を利用すれば、高分子薄膜材料の表面と界面の構造と物性を効果的に改質できるものと期待される。なぜなら、表面効果および基板効果によって長距離の摂動を受けうる高分子薄膜の不均一な構造と物性に対して、超臨界二酸化炭素の密度ゆらぎに起因した過剰膨潤も分子サイズの長さスケールで起こる現象であるからである。高分子薄膜の構造と物性を効果的に改質できれば、工業的にも学術的にも大変興味深い。

こうした観点にもとづき、本論文は、次の 3 つの章で構成される。

1. 高分子ナノコンポジット薄膜のナノ粒子表面偏析

まず、高分子ナノコンポジット薄膜への応用を検討した。ポリスチレンに、それぞれ、金、クレイ、フラーレン誘導体、POSS ナノ粒子を複合した薄膜 (< 5 wt%) を作製し、密度ゆらぎの尾根線に対応する 36 °C、8.2 MPa の条件で超臨界二酸化炭素処理をおこなった。原子間力顕微鏡観察 (AFM)、X 線反射率測定、中性子反射率測定 (NR) からナノ粒子の深さ方向の分布状態を調べたところ、超臨界二酸化炭素処理によって、ナノ粒子の薄膜表面での存在量が増大した。ナノ粒子が表面偏析した理由を考察したところ、ポリスチレンよりも二酸化炭素との親和性が高いナノ粒子が、エンタルピー駆動で、薄膜厚み方向の二酸化炭素濃度勾配に沿って偏析することがわかった。この表面偏析は、高分子、ナノ粒子、二酸化炭素の相互作用に依存するものの、50 nm 以上の厚みの高分子ナノコンポジット薄膜で起こる普遍的な現象であるものと結論付けた。

2. 結晶性高分子薄膜の膜厚方向の不均一構造の調査とナノ吸着層の影響

超臨界二酸化炭素による改質を結晶性高分子薄膜に適用するにあたり、まず、結晶性高分子薄膜の厚み方向の不均一構造を調査した。とくに、基板界面に強く吸着した高分子層（ナノ吸着層）に着眼し、ナノ吸着層が薄膜全体の構造形成挙動、不均一構造に与える影響を調べた。ポリエチレン薄膜をスピんキャスト法で作製し、ナノ吸着層が形成される条件で熱処理した。薄膜の融解過程を、微小角入射広角 X 線回折測定 (GIWAXD) と微小角入射小角 X 線散乱測定 (GISAXS) でその場観察した。その結果、25 nm の厚みの薄膜では、i) 表面の構造の乱れが大きくて周期構造がないこと、ii) 基板近傍にポリエチレンのバルクの融解温度以上でも融解しないエッジオンラメラ構造が存在すること、iii) 表面と基板近傍の中間層は周期的構造が存在することが明らかになった。こうした膜厚方向の構造の不均一性は、薄膜の表面、内部、基板近傍の分子運動性 (T_g) の違いを考慮した構造形成モデルで説明することが可能であった。これに加え、繰り返し溶媒洗浄で得られたナノ吸着層の構造評価からは、ナノ吸着層にエッジオン配向した結晶が形成されていることを見出した。25 nm の薄膜で観察された不均一性は、ナノ吸着層からの結晶化が原因であると結論付けた。

3. 超臨界二酸化炭素を利用したポリエチレンオキシド薄膜の構造制御

本章では、融液結晶化に及ぼす超臨界二酸化炭素の影響を調査した。本検討では、モデルとしてシリコン基板にスピんキャストしたポリエチレンオキシド薄膜を用いた。その場 NR 測定から、ポリエチレンオキシド薄膜は超臨界二酸化炭素中で結晶が融解し (2.9 MPa、48 °C)、減圧後には準安定なメルト状態を維持することを見出した。この準安定なメルト状態から任意の結晶化温度で等温結晶化し、GIWAXD と AFM で薄膜の構造を調べた。その結果、すべての薄膜で膜厚と結晶化温度に関係なく、フラットオン配向した結晶が形成されやすいことが明らかとなった。これは、従来の融液結晶化において、膜厚が大きいまたは結晶化温度が低い場合に、ランダム配向した構造が形成されることとは異なっていた。さらに、薄膜の脱濡れ挙動を調べたところ (40 °C)、20 nm の厚みの薄膜はより厚い薄膜よりも、脱濡れが著しく遅延していることがわかった。これらの原因がナノ吸着層にあると仮定し、ナノ吸着層の構造を調べた。それによると、超臨界二酸化炭素による可塑化が制限された基板界面において、ナノ吸着層中の結晶は融解せず、むしろ、吸着層形成が進行しているであろうことが示唆された。一方で、薄膜表面は過剰膨潤によって著しく可塑化されているので、ナノ吸着層のフラットオン配向結晶からの構造形成が支配的になったものと考えられる。超臨界二酸化炭素を利用することで、ナノ吸着層を操作し、薄膜の不均一構造を制御することができるものと期待される。