

貢献研究助成表彰報告書

(平成30年度 助成分)

令和2年 6月 9日

公益財団法人 熊谷科学技術振興財団 御中

代表研究者・所属機関名

東京理科大学

所属学部学科・所属部課室・役職

理学部第二部化学科・講師

氏名 中 裕美子



貴財団より助成を受けました件につき下記の通り（最終）報告致します。

1. 研究テーマ及び期間

研究テーマ：星型液晶性高分子を用いて作製される特殊なポーラス構造形成機構の解明

期間 : 2019年3月～2020年3月

2. 共同研究者名

氏名

所属機関・職名

無し

3. 成果の概要

Breath figure法と呼ばれる方法を用いると、高分子フィルム表面に蜂の巣のように規則配列した空孔を形成させることができ、その表面構造を利用した材料展開が期待されている。Breath figure法によるポーラスフィルムの作製は非常に簡単であり、水と混ざりあわないポリマー溶液を高湿度下で滴下し、溶媒蒸発を待つだけである。しかしながら、Breath figure法による規則的なポーラスフィルムの形成機構は複雑である。ポーラスフィルムの大まかな形成メカニズムは以下のように説明されている。①ポリマー溶液の蒸発に伴って溶液表面が冷却され、水滴が形成される、②この水滴が毛細管力や熱対流によってポリマー溶液上で規則正しく配列し、ポリマー溶液の濃縮によって固定化される、③最終的に水滴が蒸発し、水滴の配列に合わせた空孔が形成される。このような過程でポーラスフィルムが形成される。Breath figure法においてよく形成される規則のあるポーラスフィルムは、蜂の巣のように空孔がフィルム表層に密に配列したハニカムフィルムである。ハニカムフィルムが形成されるためには、ポリマー溶液上にほぼ同じ大きさの水滴が形成されなければならない。つまり、対流によって水滴同士がぶつかり合っても、水滴は結合してはならず、界面活性剤や高分子膜などによって水滴の安定化をはかる必要がある。一般的なハニカムフィルムは、フィ

ルム表面に空孔が一層形成されているが、水滴が段階的にポリマー溶液内部に沈みこむことで、空孔が数層積み重なった多層フィルムが形成されることが報告されている。報告されている規則性のある多層フィルムにおいては、フィルムの表層と内部、いずれの空孔も大きさはほぼ等しい。一方、われわれが見出した特殊なポーラスフィルムでは、直径10~20 μm程度の大きな空孔上に薄膜が存在し、その薄膜に直径2~3 μm程度の貫通穴が規則正しく配列していた (Fig. 1)。このポーラス構造は、これまで報告されている多層フィルムとは異なっている点が多く、その形成メカニズムの解明が必要であった。そこで本研究では、特殊ポーラス構造の形成機構の解明を目的とし、形成過程の調査を行った。

すでに特殊なポーラス構造形成が確認されているポリマーを用い、ポリマー溶液の溶媒の種類、溶液中のポリマー濃度、フィルム作製時の湿度などのフィルムの作製条件について最適化を行った。見出した作製条件を基に、光学顕微鏡の試料台という限られた空間で特殊なポーラス構造を形成させ、それを光学顕微鏡でその場観察できるように、フィルムの作製環境に工夫をこらした。実際に、動画撮影可能なカメラを取り付けた光学顕微鏡等を用いて動的観察を行なったところ、マイクロメータースケールの水滴の挙動を捉えることができた。光学顕微鏡を用いた観察によって、通常形成される単層のハニカムフィルムの形成の一過程を観察することもでき、単層のハニカムフィルムと多層の特殊なポーラス構造の形成過程の違いも明らかになった。特殊なポーラス構造の大きな空孔とフィルム表面の小さな貫通孔の基となる水滴の形成順に関する知見を得ることができた。さらに、単層のハニカムフィルムを形成するポリマーと特殊なポーラス構造を形成するポリマーを用いて、それぞれポリマー溶液を調製し、その界面張力、表面張力、膜形成能などについても検討を行った。特殊なポーラス構造形成に必要な溶液物性等を掴みつつある。

Breath figure法によるポーラス形成では、湿度、気温、気流などのフィルムの作製条件などの物理的プロセスが支配的であるが、高分子の種類にも間違えなく依存する。そこで、どのような高分子がポーラスフィルムを形成するのかについても調査を行った。具体的には、側鎖にシアノビフェニルを有する高分子を基軸として、アルキル鎖長による影響について調べた。アルキル鎖は、水滴の安定性に強く影響し、高分子中のアルキル鎖の導入位置も高分子物性を変化させることができた。本研究で得られたポーラスフィルム作製のための化学的知見は、Breath figure法によるポーラスフィルムの材料展開の際に有益な情報となる。

4. 研究成果の発表状況（予定を含む）

関連論文

Role of each part of cyanobiphenyl-containing polymers in porous-film preparation by using the breath-figure method, Yumiko Naka, Lisa Nagashima, Hiromu Takayama, Khoa. van Le and Takeo Sasaki, *Liquid Crystals* (2019), Ahead of Print. <https://doi.org/10.1080/02678292.2019.1662113>

学会発表

- 六本鎖星型液晶性高分子の合成とBreath-figure法による多孔質フィルムの作製、高橋和希・中裕美子、日本化学会第100春季年会(2019)、ポスター発表、東京(東京理科大学野田キャンパス), 2020年3月22日～25日(予稿提出済、緊急事態宣言のため発表中止)
- シアノビフェニルポリマーにおけるアルキル鎖の位置がポーラス構造形成に及ぼす影響、永島里紗・中裕美子、第68回高分子討論会、口頭発表、福井(福井大学), 2019年9月25日～27日
- シアノビフェニルポリマーにおけるアルキル鎖の位置がポーラス構造形成に及ぼす影響、渡邊大輝・中裕美子、第68回高分子討論会、ポスター発表、福井(福井大学), 2019年9月25日～27日

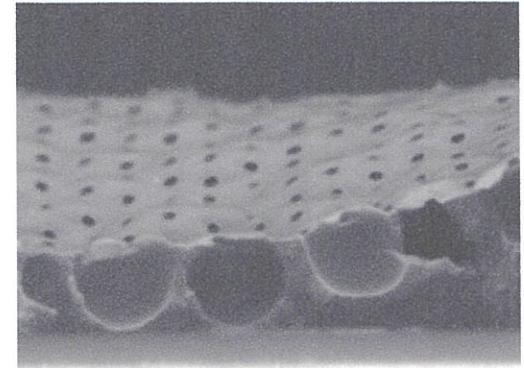


Fig 1. 特殊なポーラス構造