

【技術分類】 2 - 1 - 1 有機高分子多孔質体の機能と物性 / 評価方法 / 多孔性

【 F I 】 C 0 8 J 9 / 0 0 \*

【技術名称】 2 - 1 - 1 - 1 多孔率 ( 溶媒圧入法 )

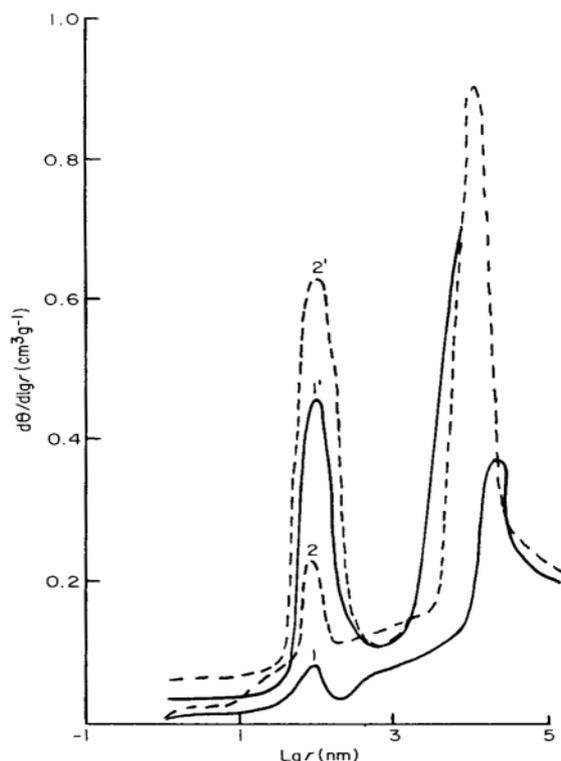
【技術内容】

多孔質体の細孔分布の測定には Hg 圧入法が一般的に用いられるが、サンプルが圧縮により変形しやすい多孔質体、あるいは Hg とアマルガムを作りやすい物質には適用できない。このような場合、溶媒の吸着を利用した SPT (standard porosimetry technique) 法が用いられる。膨潤性物質の場合、溶媒を適切に選択することにより、作用条件下での物質の膨潤状態での in situ 測定が出来るのも利点の一つである。電気化学的に合成した PPP (poly-p-phenylene) 膜を、含浸液として非極性のデカンと、極性のアセトニトリルを使用して測定した例を示す。

濃硫酸中でベンゼンを電気化学的に酸化することによりグラッシーカーボン上に析出させた PPP 膜の微分細孔分布曲線を図 1 に示す。1, 1' および 2, 2' は各々 doped および undoped PPP 膜を、1, 2 および 1', 2' は各々含浸液としてデカンおよびアセトニトリルを使用している。1, 2 は膨潤しない "dry" 状態の PPP 膜の特徴を示す。1 と 1' および 2 と 2' の比較から、デカン中でよりもアセトニトリル中のほうが細孔容積が大きい。極性物質であるアセトニトリルのイオン溶媒和の作用によるものと考えられる。

【図】

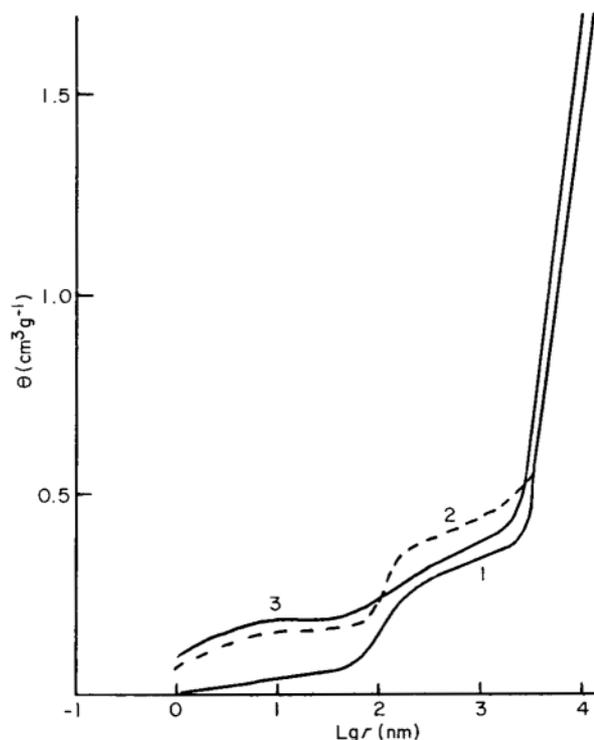
図 1 デカンおよびアセトニトリルを含浸液とする細孔分布の微分曲線



出典 : 「Porous structure of electrosynthesized poly(p-phenylene) films characterized by the standard porosimetry technique.」, 「Polymer VOL.34 NO.11」, 1993 年、VOLF'KOVICH YU M、LEVI M D、ZOLOTOVA T K、PISAREVSKAYA E YU 著、ELSEVIER 発行、2444 頁 Figure 1 Differential pore radius distribution of doped (1,1') and undoped (2,2') PPP using different impregnating liquids: decane (1,2) and acetonitril (1',2). Reprinted with permission from ELSEVIER.

図1の説明：1,1'および2,2'は各々doped および undoped PPP 膜を、1,2 および 1',2'は各々含浸液としてデカンおよびアセトニトリルを使用して測定した微分細孔分布を示す。

図2 アセトニトリルを圧入液とする細孔分布の積分曲線



出典：「Porous structure of electrosynthesized poly(p-phenylene) films characterized by the standard porosimetry technique.」, 「Polymer VOL.34 NO.11」, 1993年、VOLF'KOVICH YU M、LEVI M D、ZOLOTOVA T K、PISAREVSKAYA E YU 著、ELSEVIER 発行、2444 頁 Figure 2 Integrated porometric curves of doped PPP using acetonitril as working liquid at different values of compression(Kg cm<sup>-2</sup>):1,80;2,200;3,1000. Reprinted with permission from ELSEVIER.

図2の説明：含浸液としてアセトニトリルを使用し、圧縮が 80 Kg cm<sup>-2</sup> (1)、200 Kg cm<sup>-2</sup> (1)、1000 Kg cm<sup>-2</sup> (1)における PPP 膜の積算細孔分布。

【出典 / 参考資料】

「Porous structure of electrosynthesized poly(p-phenylene) films characterized by the standard porosimetry technique.」, 「Polymer VOL.34 NO.11」, 1993年、VOLF'KOVICH YU M、LEVI M D、ZOLOTOVA T K、PISAREVSKAYA E YU 著、ELSEVIER 発行、2443 - 2444 頁

【技術分類】 2 - 1 - 1 有機高分子多孔質体の機能と物性 / 評価方法 / 多孔性

【 F I 】 C 0 8 J 9 / 0 0 \*

【技術名称】 2 - 1 - 1 - 1 多孔率 (抽出 PEG 法)

【技術内容】

PCL(poly-ε-caprolactone)は、毒性がなく低価格であることから、ドラッグデリバリー用途の生分解性ポリエステルとして期待されるが、結晶性が高く、疎水性であることから分解速度が遅いという欠点がある。PCL と PEG(poly-ethylene-glycol)をブレンドした溶液によりキャスト膜を調製し、次いで水溶性のPEGを溶解抽出する方法で微多孔性PCLとすることにより、機械的な強度を保持した上で、生分解性ととも薬剤の透過性を改善することが出来る。PCL 多孔質膜での抽出される PEG 量から求める膜の多孔率と、細孔の屈曲係数、透過流量との関係を例として示す。

多孔質 PCL 膜は、PCL と 5～40wt%の PEG<sub>10,000</sub> あるいは PEG<sub>4,000</sub> を含むジクロロメタン溶液を、ガラス鑄型にキャストし 40℃ で 12 時間乾燥する。鑄型から乾燥した膜を取り出しデシケーター中で 3 日間乾燥して完全に溶媒を除去する。次いで、毎日水を換えて 14 日間PEGを脱イオン水中で溶解除去する。PEG の溶解量は、 $PEG_{leachout}(\%) = (W_0 - W_f) \times 100 / PEG_{loading}$  但し  $W_0, W_f$ : 溶出前後の膜重量、から求める。多孔率  $\epsilon$  は、下式より求める。

$$\epsilon = \frac{V_T - V_M}{V_T} = 1 - \frac{W_{PCL} / \rho_{PCL} + W_{PEG} / \rho_{PEG}}{V_T}$$

$W_{PCL}, W_{PEG}$ : 溶出処理した膜の PCL および PEG の重量、 $\rho_{PCL}, \rho_{PEG}$ : PCL および PEG の密度。

膜の多孔度は、PEG の分子量に係わらず、ブレンドされた PEG 量に比例する。FTIC-dextran の透過流量は、多孔度が臨界値 35%を越えると急激に増加する (表 1)。

【図】

表 1 多孔質 PCL 膜の、多孔率  $\epsilon$  と DK および FTIC-dextran の透過流量

Film	$\epsilon$ (%)	$DK \times 10^{10}$ ( $cm^2/s$ )	$\tau$
100%PCL	-	$1.38 \pm 0.22$	-
PEG <sub>10,000</sub>			
1	$30.13 \pm 1.24$	$2.37 \pm 0.06$	$1398.2 \pm 161.1$
2	$31.22 \pm 1.85$	$2.44 \pm 0.14$	$1406.8 \pm 67.5$
3	$34.51 \pm 1.64$	$2.71 \pm 0.38$	$1418.9 \pm 242.0$
4	$41.62 \pm 0.59$	$12.69 \pm 0.57$	$36.2 \pm 2.0$
5	$53.07 \pm 0.27$	$48.72 \pm 2.94$	$12.0 \pm 0.8$
PEG <sub>4000</sub>			
6	$25.36 \pm 0.90$	$1.93 \pm 0.12$	$1445.7 \pm 81.5$
7	$31.0 \pm 2.59$	$3.16 \pm 0.29$	$1079.5 \pm 148.7$
8	$34.55 \pm 0.80$	$4.61 \pm 0.49$	$829.8 \pm 72.6$
9	$37.51 \pm 1.43$	$29.37 \pm 1.20$	$14.1 \pm 1.1$
10	$48.42 \pm 3.09$	$81.09 \pm 9.00$	$6.6 \pm 104$

出典: 「Characterization and permeation of microporous poly(ε-caprolactone) films.」, 「J Membr Sci VOL.198 NO.1」, 2002 年 3 月 31 日、LIN W-J、LUC-H 著、ELSEVIER 発行、116 頁 Table 5 The  $\epsilon, DK$  values and  $\tau$  of porous membranes for FTIC-dextran. Reprinted with permission from ELSEVIER.

表 1 の説明：多孔化剤として PEG<sub>10,000</sub> あるいは PEG<sub>4,000</sub> を用いて調製した多孔質 PCL 膜の多孔度、  
屈曲係数 および DK (D:拡散定数、K:分配係数)を示す。多孔度が臨界値 35%を越えると、膜の透過  
性が急激に増加する。

【出典 / 参考資料】

「Characterization and permeation of microporous poly( $\epsilon$ -caprolactone) films.」、 「J Membr Sci  
VOL.198 NO.1」、2002年3月31日、LIN W-J、LU C-H 著、ELSEVIER 発行、109 - 118 頁

【技術分類】 2 - 1 - 1 有機高分子多孔質体の機能と物性 / 評価方法 / 多孔性

【 F I 】 C 0 8 J 9 / 0 0 \*

【技術名称】 2 - 1 - 1 - 2 細孔分布 (Hg 圧入法)

【技術内容】

材料の微細構造である細孔の孔径 (細孔径) と細孔容積の関係を示す細孔分布は、材料の機械的強度、弾性、吸着性・反応性・触媒活性、耐食性、熱伝導性、熱膨張性、透過性・通気性・浸透性、光学的性質、電磁氣的性質などの多くの性質と関係がある。

細孔分布の測定法には直接法と間接法がある。電子顕微鏡等を用いる直接法は、微細な構造を直接モニタする方法で、形状に関する重要な情報を得ることが出来る。一方、ガス吸着法 (主にマイクロポアからメソポア領域) と水銀圧入法 (主にマクロポアからメソポア領域) に代表される間接法は、材料全体の平均的な情報や、材料間での比較をする上で重要な手法である。

水銀圧入法は、試料を真空処理出来る容器に入れ、微細な孔に入っている水分やガスを取り除く前処理を行った後に試料を水銀で覆い、次いで圧力を掛けて試料の細孔内に水銀を圧入する。細孔内に水銀が侵入し得る条件は、圧力  $P$ 、細孔直径  $D$ 、水銀の接触角  $\theta$  および表面張力を  $\sigma$  とすると、

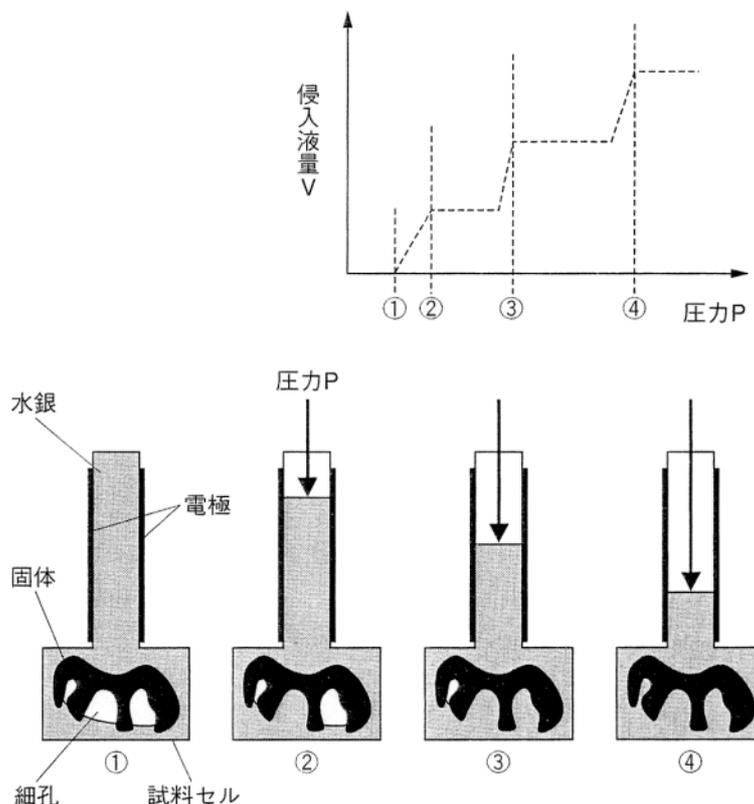
$PD = -4 \sigma \cos \theta$  (Washburn 式) で表せる。すなわち、圧力  $P$  とそのとき水銀が侵入し得る細孔直径  $D$  は反比例する。実際の測定では、圧力  $P$  とそのときに侵入する液量  $V$  を、圧力を変えて測定することにより  $P$ - $V$  曲線を求める (図 1)。 $P$ - $V$  曲線の横軸は Washburn 式から細孔直径に置き換えることが出来る。通常水銀の接触角は  $130 \sim 140$  度、表面張力は  $480 \sim 490 \text{ mN/m}$  前後の値が用いられる。従って、大気圧では約  $10$  数  $\mu\text{m}$  以上の細孔に水銀が侵入することとなる。細孔分布曲線の測定例を図 2 に示す。

また、最高圧力まで加圧した後に、減圧しながら  $P$ - $V$  曲線を測定するとヒステリシスカーブが描け、その変化から孔の内部構造を推測することが可能である。

表 1 には、水銀圧入法とガス吸着法を比較して示した。

【図】

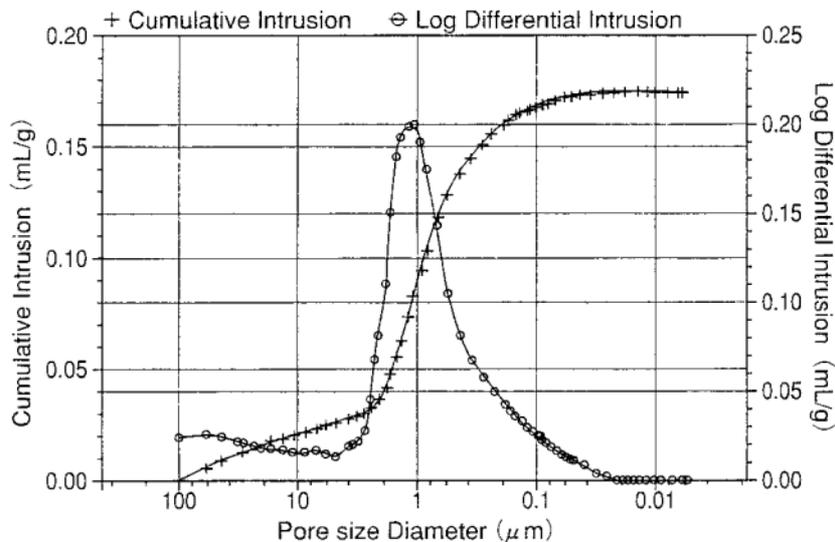
図 1 水銀圧入法での  $P$ - $V$  曲線の概念図



出典：「ガス吸着法・水銀圧入法によるナノ細孔の測定」、「島津評論 VOL.60 No.1-2」, 2003 年、  
 鷲尾一裕、浅川昇、道下晃著、島津製作所発行、65 頁 図 9 P-V 曲線

図 1 の説明：圧入する水銀の圧力に従って、小さな細孔から大きな細孔へと水銀が圧入されていく  
 様子をモデル的に示した。細孔内に水銀が侵入し得る条件は、圧力 P、細孔直径 D、水銀の接触角およ  
 び表面張力をそれぞれ と とすると、 $PD = -4 \cos$  (Washburn 式) で表せる。

図 2 メソポア・マクロポア細孔分布



出典：「ガス吸着法・水銀圧入法によるナノ細孔の測定」、「島津評論 VOL.60 No.1-2」, 2003 年、  
 鷲尾一裕、浅川昇、道下晃著、島津製作所発行、67 頁 図 14 メソポア・マクロポア細孔分布

図 2 の説明：水銀圧入法により測定したメソポア・マクロポアの微分および積分細孔分布曲線の例  
 を示す。

表 1 水銀圧入法とガス吸着法の比較

比較項目	水銀圧入法	ガス吸着法
細孔測定範囲	メソポア～マクロポア	マイクロポア～メソポア
測定時間	短い	長い
測定済試料の 再利用	不可	可能
測定・計算方法	仮定・パラメータが少ない。 PV カーブからの計算が簡単。	仮定・パラメータが多い。 等温線からの計算が複雑。
試料の制約	アマルガムを作るもの不可	特に無し
細孔分布以外に 得られる物性	かさ密度, 見かけ密度, 気孔率 細孔表面積 (円筒モデル) 他	比表面積, 吸着特性
注意点	空隙と細孔の区別, 特 殊な雰囲気, 安全性, 細孔形状他	前処理条件, 吸脱着の区別, 各種パラメータの設定, マ イクロポア解析法の選定他

出典：「ガス吸着法・水銀圧入法によるナノ細孔の測定」、「島津評論 VOL.60 No.1-2」、2003 年、鷺尾一裕、浅川昇、道下晃著、島津製作所発行、66 頁 表 2 水銀圧入法とガス吸着法の比較

表 1 の説明：水銀圧入法とガス吸着法の特徴および注意点等を纏めて示す。

【出典 / 参考資料】

「ガス吸着法・水銀圧入法によるナノ細孔の測定」、「島津評論 VOL.60 No.1-2」、2003 年、鷺尾一裕、浅川昇、道下晃著、島津製作所発行、57 - 67 頁

「Mercury porosimetry studies II. The application of mercury porosimetry to porous polymer powders」、「Powder Technology VOL.23 No.2」、1979 年、J.A.Davidson 著、ELSEVIER 発行、239 - 244 頁

【技術分類】 2 - 1 - 1 有機高分子多孔質体の機能と物性 / 評価方法 / 多孔性

【 F I 】 C 0 8 J 9 / 0 0 \*

【技術名称】 2 - 1 - 1 - 2 細孔分布 (N<sub>2</sub> 吸着法)

【技術内容】

細孔の測定法には直接法と間接法がある。電子顕微鏡等を用いる直接法は、微細な構造を直接モニタする方法で、形状に関する重要な情報を得ることが出来る。一方、ガス吸着法（主にマイクロポアからメソポア領域）と水銀圧入法（主にマクロポアからメソポア領域）に代表される間接法は、細孔分布、表面積等の材料全体の平均的な情報が得られる。

多孔性物質への気体の吸着では、吸着質は細孔内に毛管凝縮により液体として存在することがある。毛管凝縮では、Kelvin 式

$$\ln \frac{p}{p_0} = - \frac{2V_L r \cos \theta}{rRT}$$

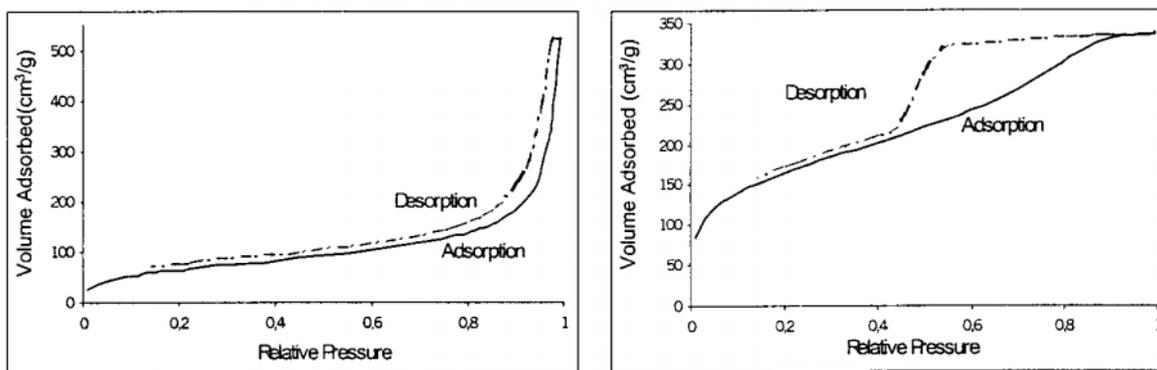
が成立して、半径  $r$  の毛細管では気体は飽和蒸気圧  $P_0$  よりも低い圧  $P$  において凝縮する。 $V_L$  は液体の分子容、 $\theta$  は毛管壁と液体との接触角を示す。細孔分布の測定はこの現象を利用する。

得られた吸着等温線は、種々の方法で解析される。2nm 以上のメソ細孔より大きな領域では BJH (Barrett-Joyner-Halenda) 法により解析され、ミクロ細孔では HK (Horvath-Kawazoe) 法、SF (Saito-Foley) 法等が用いられる。

例として、2-エチルヘキサノール (PS-2)、トルエン (PS-3) を多孔化剤として、懸濁重合法で合成したポリ (スチレン / DVB) 共重合体の N<sub>2</sub> 吸着等温線 (図 1) と BJH 法により求めた細孔分布曲線を示す (図 2)。

【図】

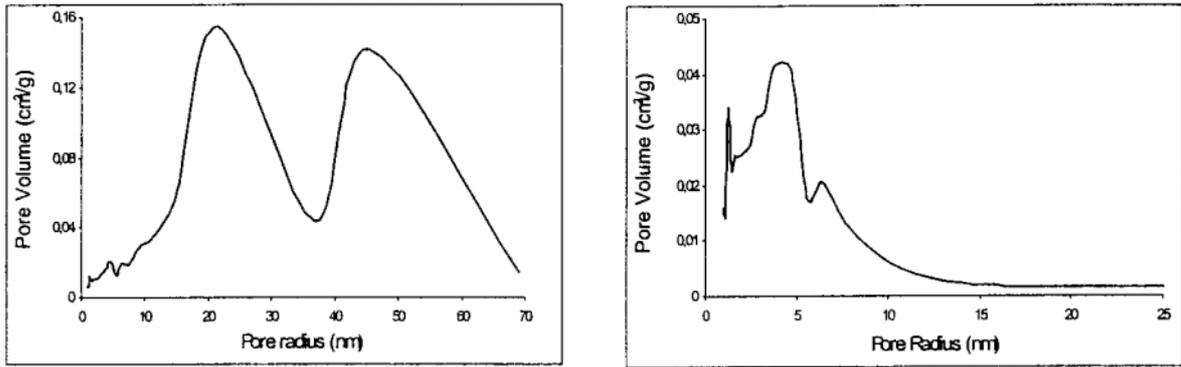
図 1 樹脂 PS2 と PS3 の N<sub>2</sub> 吸脱着等温線



出典：「Porosity analysis of some poly(styrene/divinylbenzene) beads by nitrogen sorption and mercury intrusion porosimetry.」, 「Polym Bull VOL.44 NO.2」, 2000年3月、DELEUZE H、SCHULTZE X、SHERRINGTON D C 著、Springer-Verlag 発行、182頁 Figure 1 Nitrogen adsorption-desorption isotherm of resin PS2 and PS3. Reprinted with permission from Springer-Verlag.

図 1 の説明：2-エチルヘキサノール、トルエンを多孔化剤として、懸濁重合法で合成したポリ (スチレン / DVB) 共重合体 (各々 PS-2、PS-3) の N<sub>2</sub> 吸着等温線。

図2 N<sub>2</sub>吸着法により求めた樹脂 PS2 と PS3 の細孔分布



出典：「Porosity analysis of some poly(styrene/divinylbenzene)beads by nitrogen sorption and mercury intrusion porosimetry.」, 「Polym Bull VOL.44 NO.2」, 2000年3月、DELEUZE H、SCHULTZE X、SHERRINGTON D C 著、Springer-Verlag 発行、182 頁 Figure 2 Pore size distribution of resin PS2 and PS3 obtained by the nitrogen sorption technique using the BJH method. Reprinted with permission from Springer-Verlag.

図2の説明：図1の吸着等温線をBJH法により解析した細孔分布曲線。

【出典 / 参考資料】

「ガス吸着法・水銀圧入法によるナノ細孔の測定」, 「島津評論 VOL.60 No.1-2」, 2003年、鷲尾一裕、浅川昇、道下晃著、島津製作所発行、57 - 67 頁

「Porosity analysis of some poly(styrene/divinylbenzene)beads by nitrogen sorption and mercury intrusion porosimetry.」, 「Polym Bull VOL.44 NO.2」, 2000年3月、DELEUZE H、SCHULTZE X、SHERRINGTON D C 著、Springer-Verlag 発行、179 - 186 頁

【技術分類】 2 - 1 - 1 有機高分子多孔質体の機能と物性 / 評価方法 / 多孔性

【 F I 】 C 0 8 J 9 / 0 0 \*

【技術名称】 2 - 1 - 1 - 2 細孔分布 (精密ろ過膜の細孔分布測定法 / バブルポイント法)

### 【技術内容】

精密ろ過は、流体中の浮遊物質や懸濁物質を分離するもので、精密ろ過膜は普通のろ紙と限外ろ過膜の中間の細孔径をもち、 $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$  の粒子を分離できる。精密ろ過膜の細孔径は、電子顕微鏡で観察し概略を推定することは可能であるが、実用的にはバブルポイント法や細菌ろ過法により膜の代表径が決められている。

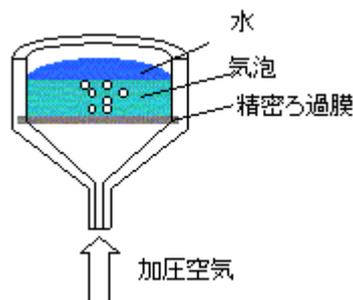
1)バブルポイント法 水またはアルコールのような精密ろ過膜をよく濡らす液体を、予め膜の細孔内に吸収させて図1のような器具に設置する。膜の裏側からガス圧をかけて、膜表面に気泡の発生が観察できる最小圧力  $P$  を測定し、 $P=4 \gamma \cos \theta / d$  から膜細孔径  $d$  を求める。ここで、 $\gamma$  は液体の表面張力、 $\theta$  は接触角を示す。通常は膜素材に対し  $\cos \theta = 1$  になる液体 (イソプロピルアルコールなど) が用いられる。細孔構造が円柱状でない場合、或いは接触角が  $\cos \theta = 1$  でない場合には、実際の細孔径と計算値が一致しない。

2)ガスフロー法 乾燥した膜でガス圧力とガス流量の関係を求め、次に表面張力が既知で揮発しにくい溶媒を細孔内に充填した膜における圧力と流量の関係から平均細孔径および細孔分布が求められる。

3)細菌ろ過法 実用的観点から、大きさの分かっている細菌の漏れの有無を確認することにより細孔径を決定する。

### 【図】

図1 バブルポイント法の説明図



出典 : 「化学工学資料のページ」, 「on line」, 新潟大学工学部化学システム工学科、(検索日 : 2004年12月1日) 図 バブルポイント法

[http://irws.eng.niigata-u.ac.jp/~chem/itou/resource/res\\_home.html](http://irws.eng.niigata-u.ac.jp/~chem/itou/resource/res_home.html)、(膜分離工学 > 分離膜 > 分離膜の性能評価法)

図1の説明 : バブルポイント法の測定に使用される装置および測定の概要を示す。精密ろ過膜の裏側からガス圧をかけて、膜表面に気泡の発生が観察できる最小圧力  $P$  を測定し、 $P=4 \gamma \cos \theta / d$  から膜細孔径  $d$  を求める。

### 【出典 / 参考資料】

「多孔質体の性質とその応用技術」, 1999年3月30日、竹内擁監修、フジテクノシステム発行、911 - 912 頁

「化学工学資料のページ」, 新潟大学工学部化学システム工学科、  
[http://irws.eng.niigata-u.ac.jp/~chem/itou/resource/res\\_home.html](http://irws.eng.niigata-u.ac.jp/~chem/itou/resource/res_home.html)

【技術分類】 2 - 1 - 1 有機高分子多孔質体の機能と物性 / 評価方法 / 多孔性

【 F I 】 C 0 8 J 9 / 0 0 \*

【技術名称】 2 - 1 - 1 - 2 細孔分布 (AFM)

【技術内容】

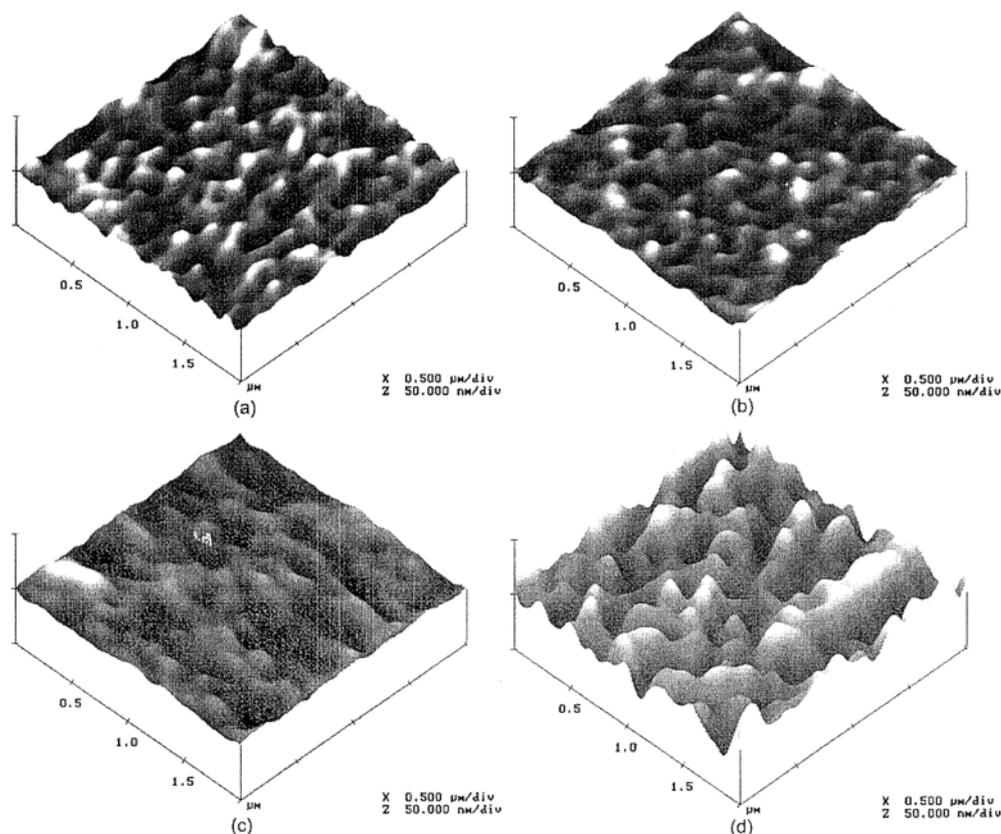
原子間力顕微鏡 (AFM) は、カンチレバーと呼ばれる微小な探針と試料表面間に働く原子間力 (斥力あるいは引力) を検出し、その力が一定になるように試料表面を走査し表面凹凸を描き出す。特に前処理を行うことなく、大気圧下あるいは溶媒中で原子レベルの分解能を有する顕微鏡で、試料表面の微細形状のみならず表面粗さなど画像解析が容易にできるという特徴がある。多孔質膜の構造解析にも広く使われており、ここではセルロース膜の細孔分布測定例を示す。

よく乾燥したセルロースパルプを NMMO (N-methylmorpholine-N-oxide) に溶解した溶液をガラス板上に 250  $\mu\text{m}$  厚にキャストする。次いでキャストしたサンプルを所定温度および濃度の NMMO 水溶液中に数分間浸せきする。凝固させた膜は水洗して過剰な溶媒を除き、glycerol 溶液で処理後乾燥する。AFM 測定はコンタクトモードで行ない、コンピュータ処理により細孔分布、表面粗さの解析を行った。

キャストサンプルの NMMO 水溶液による処理温度を 20、35、45、55 に変化させたときの膜表面の AFM3 次元画像を図 1 に、細孔分布を図 2 に示す。溶液温度が高くなるに従い細孔が大きくなり、表面粗さも増すことが明確に示される。上記の 4 サンプルを含め、種々の条件で調製したセルロース膜の AFM による細孔分布測定に加え表面粗さ ( $z$ : 最高点-最低点間の距離、 $R_q$ :  $z$  の標準偏差、 $R_a$ : 平均粗さ) および純水の透過流量 (J) と阻止率 (R) (bovine serum albumin を用いて測定) を表 1 にまとめた。細孔径が大きくなるに従い透過流量は増大するが、阻止率も急激に低下することが示された。

【図】

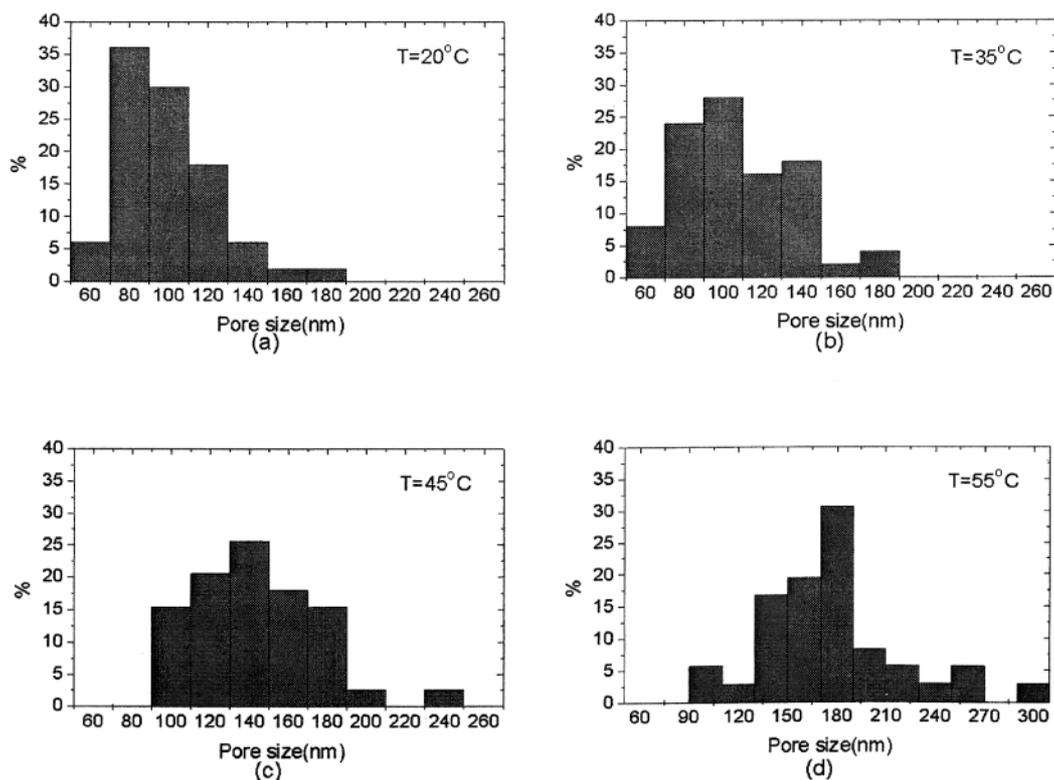
図 1 セルロース膜の AFM 画像



出典：「Atomic Force Microscopy of Cellulose Membranes Prepared from the N-Methylmorpholine-N-oxide/Water Solvent System.」, 「J Appl Polym Sci VOL.86 NO.13」, 2002年12月20日、ZHANG Y、SHAO H、HU X 著、WILEY 発行、3392 頁 figure 1 AFM images of cellulose membranes; (a) T-20, (b) T-35, (c) T-45, and T-55. Reprinted with permission from WILEY.

図1の説明：コンタクトモードで測定したセルロース膜のAFM画像。(a)T-20、(b)T-35、(c)T-45、(d)T-55は、各々キャストサンプルのNMMO水溶液による処理温度が20、35、45、55であることを示す。処理温度が高くなるに従い細孔径が大きくなる。

図2 セルロース膜のAFM画像から得られた細孔分布



出典：「Atomic Force Microscopy of Cellulose Membranes Prepared from the N-Methylmorpholine-N-oxide/Water Solvent System.」, 「J Appl Polym Sci VOL.86 NO.13」, 2002年12月20日、ZHANG Y、SHAO H、HU X 著、WILEY 発行、3392 頁 figure 2 Pore size distribution of cellulose membranes obtained from images; (a) T-20, (b) T-35, (c) T-45, and T-55. Reprinted with permission from WILEY.

図2の説明：図1のAFM画像を処理して、細孔分布として示した。

表1 セルロース膜の透過特性と AFM による表面分析

Membrane	Permeation properties		Pore size statistical analysis				Roughness analysis		
	$J$ (mL/cm <sup>2</sup> h)	$R$ (%)	$\mu$ (nm)	$\sigma$ (nm)	Minimum size (nm)	Maximum size (nm)	$z$ (nm)	$R_q$ (nm)	$R_a$ (nm)
T-20	0.70	41.5	99.87	25.08	54.69	171.9	19.46	3.016	2.422
T-35	1.08	14.3	106.4	29.82	54.69	179.7	24.10	2.856	2.224
T-45	1.11	<5	145.4	35.92	93.75	281.3	24.15	2.899	2.256
T-55	4.7	<5	175.2	46.40	93.75	328.1	66.59	9.611	7.702
N-7.5	0.64	<5	170.3	49.61	93.75	312.5	15.62	2.027	1.600
N-15	0.89	<5	177.0	48.69	93.75	312.5	15.08	2.264	1.807
N-30	1.27	<5	227.0	65.56	125.0	406.3	27.44	2.545	1.908
C-9	2.68	72.4	159.6	32.20	101.6	234.4	45.40	6.667	5.253
C-11	1.08	81.6	98.70	26.59	54.09	171.9	74.67	5.592	4.174

出典：「Atomic Force Microscopy of Cellulose Membranes Prepared from the N-Methylmorpholine-N-oxide/Water Solvent System.」, 「J Appl Polym Sci VOL.86 NO.13」, 2002年12月20日、ZHANG Y、SHAO H、HU X 著、WILEY 発行、3391頁 Table II Permeation Properties and Surface Analysis of Membranes. Reprinted with permission from WILEY.

表1の説明：図1,2の4サンプルを含め、種々の条件で調製したセルロース膜のAFMによる細孔分布、表面粗さ（ $z$ ：最高点-最低点間の距離、 $R_q$ ： $z$ の標準偏差、 $R_a$ ：平均粗さ）および純水の透過流量( $J$ )と阻止率( $R$ )（BSA:bovine serum albumin 分子量67,000を用いて測定）を示す。細孔径が大きくなるに従い透過流量は増大するが、阻止率も急激に低下する。

【出典 / 参考資料】

「Atomic Force Microscopy of Cellulose Membranes Prepared from the N-Methylmorpholine-N-oxide/Water Solvent System.」, 「J Appl Polym Sci VOL.86 NO.13」, 2002年12月20日、ZHANG Y、SHAO H、HU X 著、WILEY 発行、3389 - 3395頁

【技術分類】 2 - 1 - 1 有機高分子多孔質体の機能と物性 / 評価方法 / 多孔性

【 F I 】 C 0 8 J 9 / 0 0 \*

【技術名称】 2 - 1 - 1 - 2 細孔分布 (SEM)

【技術内容】

走査型電子顕微鏡(SEM)は、膜のモルフォロジーをミクロンオーダーで直接観察する良い方法である。得られた写真をイメージアナライザーにより数値処理することで細孔分布の測定にも用いられる。

相分離法による CPVC/PVP(chlorinated poly-vinyl chloride/ poly-vinyl chloride)膜の調製における、調製条件の膜性状に対する影響を FE(電界放射型)-SEM により検討した。

CPVC9%一定の条件で、CPVC/PVP を 70wt.%THF/30wt.%n-BA 溶媒に溶かしたキャスト液を、湿度を 35 ~ 88%、温度 25 に制御したグローブボックス中で 150 μm の厚さにキャスト製膜する。2 時間保持後、対流式乾燥機に移し 30 で残存 THF を除去する。得られた膜を金蒸着後、液体窒素温度に冷却し、加速電圧 15KV で FE-SEM 観察を行った。得られた SEM 画像はイメージアナライザー処理を行い平均細孔径  $d_p$  と細孔分布を求めた。

表 1 に示すように、キャスト液の PVP 濃度が高いほど、また相分離時の気相の相対湿度 RH が高いほど透過流量が増大し膜抵抗が低下する。この PVP 濃度および相対湿度 RH に対する依存性は、図 1 の SEM 観察でも明らかで、更に画像解析で細孔分布として示すことが出来る。

【図】

表 1 CPVC 膜の調製条件および膜特性 (透過流量、膜抵抗)

Sample code	RH <sup>a</sup> (%)	Content of PVP <sup>b</sup> (wt %)	Flux	Resistance
			(L/m <sup>2</sup> h)	(10 <sup>10</sup> m <sup>-1</sup> )
			$J_w^c$	$R_m^d$
CP9045		0	240	75.0
CP9145	45	1	1080	16.7
CP9245		2	3470	0.52
CP9345		3	4570	0.39
CP9060		0	550	32.7
CP9160	60	1	3221	0.56
CP9260		2	4104	0.44
CP9360		3	5800	0.31
CP9080		0	1790	10.1
CP9180	80	1	3530	0.51
CP9280		2	4830	0.37
CP9380		3	7262	0.25

<sup>a</sup> Automatically controlled with error range of ±2%.

<sup>b</sup> Poly(vinyl pyrrolidone).

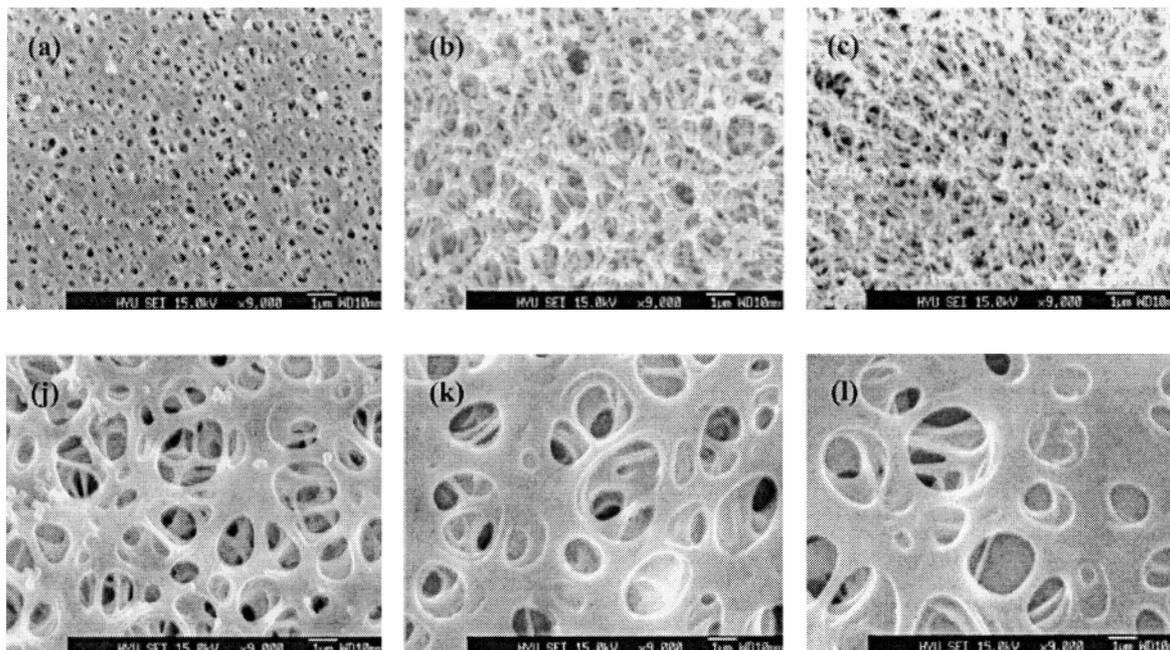
<sup>c</sup> Deionized water flux.

<sup>d</sup> The membrane resistance ( $R_m$ ) was calculated by the measured deionized water flux ( $J_w$ ) by using the classical resistance model ( $J = \Delta P / \eta R_m$ ).

出典 : 「Preparation of Microporous Chlorinated Poly(Vinyl Chloride) Membrane in Fabric and the Characterization of Their Pore Sizes and Pore-Size Distributions.」 J Appl Polym Sci VOL.86 NO.5, 2002 年 10 月 31 日、KANG J S、KIM K Y、LEE Y M 著、WILEY 発行、1196 頁 Table 1 Characterization of CPVC Membranes and Their Permeation Properties. Reprinted with permission from WILEY.

表 1 の説明 : CPVC 膜の調製条件 (キャスト液の PVP 濃度と相分離時の気相の相対湿度 RH) と透過特性 (透過流量  $J_w^c$ 、膜抵抗  $R_m^d$ ) を表に纏めた。PVP 濃度が高いほど、また相対湿度が高いほど透過流量が増大し膜抵抗が低下する。

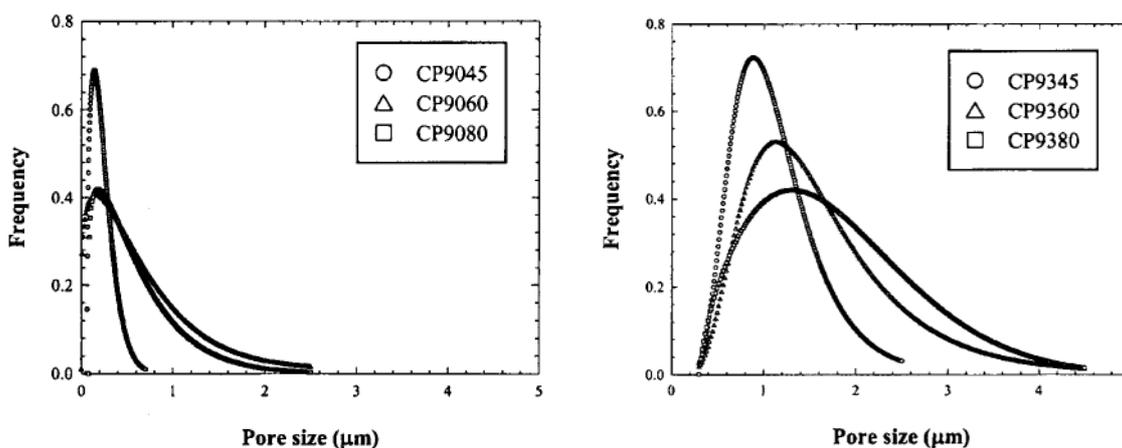
図1 CPVC 膜表面の SEM 写真



出典：「Preparation of Microporous Chlorinated Poly(Vinyl Chloride) Membrane in Fabric and the Characterization of Their Pore Sizes and Pore-SizeDistributions.」J Appl Polym Sci VOL.86 NO.5、2002年10月31日、KANG J.S、KIM K.Y、LEE Y.M 著、WILEY 発行、1197 頁 Figure 2 Photographs of the surface of CPVC membranes at a magnification of X9000. Reprinted with permission from WILEY.

図1の説明：上段の(a),(b),(c)は、PVP 無添加の CVPC を相対湿度 45,60,80%で相分離させた CVPC 膜、下段の(i),(j),(k)は、PVP を 3%添加して調製した CVPC 膜の SEM 写真を示す。PVP 濃度が高いほど、また相対湿度が高いほど細孔が大きくなることを直接観察することが出来る。

図2 RHの平均細孔径および分布への影響



出典：「Preparation of Microporous Chlorinated Poly(Vinyl Chloride) Membrane in Fabric and the Characterization of Their Pore Sizes and Pore-SizeDistributions.」J Appl Polym Sci VOL.86 NO.5、2002年10月31日、KANG J.S、KIM K.Y、LEE Y.M 著、WILEY 発行、1198 頁 Figure 3 The effect of RH on the average number of pore size and distribution. Reprinted with permission from WILEY.

図2の説明：図1のSEM画像のイメージアナライザー解析により求めた細孔分布曲線。

【出典 / 参考資料】

「Preparation of Microporous Chlorinated Poly(Vinyl Chloride) Membrane in Fabric and the Characterization of Their Pore Sizes and Pore-SizeDistributions.」, 「J Appl Polym Sci VOL.86 NO.5」, 2002年10月31日、KANG J S、KIM K Y、LEE Y M 著、WILEY 発行、1195 - 1202 頁

【技術分類】 2 - 1 - 1 有機高分子多孔質体の機能と物性 / 評価方法 / 多孔性

【 F I 】 C 0 8 J 9 / 0 0 \*

【技術名称】 2 - 1 - 1 - 2 細孔分布 (DSC 法による細孔分布の測定)

【技術内容】

細孔分布の測定法として一般的なガス吸着法、水銀圧入法および電子顕微鏡法は、乾燥したサンプルの測定に適し、ヒドロゲル中空系等の乾燥により構造が変化するサンプルの測定には適応できない。このような乾燥できないサンプルの細孔分布測定法として、DSC(differential scanning calorimetry)を用いて細孔水の凍結あるいは融解から細孔分布を求める方法がある。

有機および無機多孔質材料に水を含浸させてから、その凍結・融解過程の DSC 測定を行うと、細孔水では凝固点と融点が共にバルク水よりも低下して検出される。その低下度  $T$  は、細孔径  $R$  が小さいほど大きい。

$$R = \frac{\alpha}{\Delta T} + \beta \quad (1)$$

ここで  $\alpha$  は温度の関数としての定数 (nmK) で、凍結過程に対して  $56.36 - 0.90 T$ 、融解過程に対して  $33.30 - 0.32 T$  である。式の第 1 項  $\alpha / \Delta T$  は凍結可能な細孔水の径を示す。第 2 項  $\beta$  は、細孔表面に吸着する凍結しない細孔水の厚さを示す。この式の  $R$  と  $T$  の関係を図 1 示す。

DSC 曲線の形状は多孔質体の細孔分布曲線を反映し、DSC 曲線 ( $dq/dt$ ) から細孔分布曲線 ( $dV/dR$ ) を算出することが出来る。

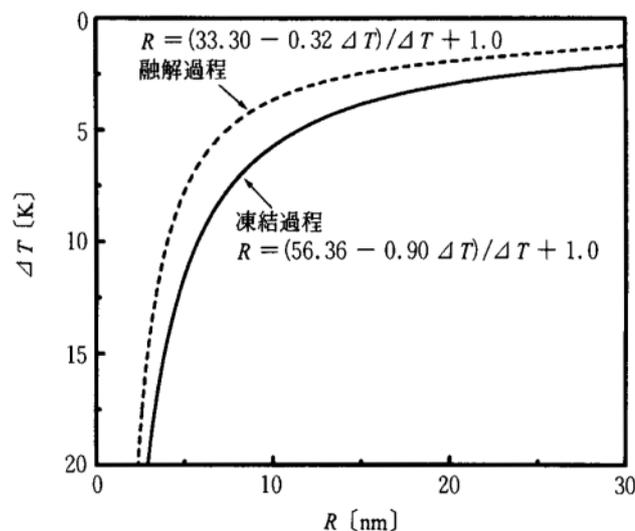
$$\frac{dV}{dR} = \left| \frac{dq}{dt} \right| \frac{dt}{dR} \frac{1}{m\Delta H(T)\rho(T)} \frac{R^z}{(R-\beta)^z} \quad (2)$$

$V$  : 累積細孔容積、 $m$  : 多孔質体の重量、 $H(T)$  : 温度  $T$  での融解熱量、 $\rho(T)$  : 温度  $T$  での細孔水の密度、 $z$  : 細孔の形状因子 (円筒 2.0、球状 3.0)

例として、人工肝臓用ヒドロゲル PMMA 中空系での測定結果を図 2 に示す。凍結乾燥後のサンプルでは  $N_2$  吸着法と DSC 法は良い一致を示した。但し、凍結乾燥処理による収縮によって膜構造が破壊されるため、凍結乾燥後では細孔容積が小さくなっており、実際のヒドロゲル膜の細孔分布は凍結乾燥前の細孔分布で示される。乾燥によって細孔構造の破壊が生じる多孔質体の細孔分布の測定には、DSC 法が有効である。

【図】

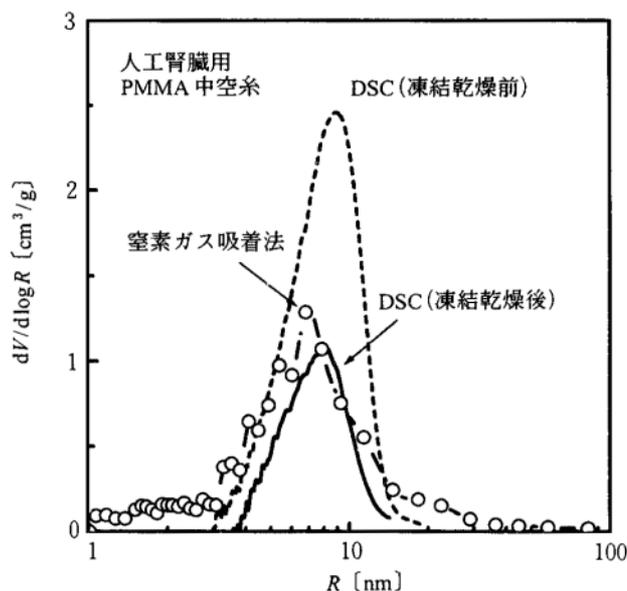
図 1 細孔水の凝固点・融点降下度  $T$  と細孔半径  $R$  の関係



出典：「多孔質体の性質とその応用技術」、1999年3月30日、竹内擁監修、フジテクノシステム発行、276頁 図1 細孔に閉じ込められた水(細孔水)の凝固点・融点降下度  $T$  と細孔半径  $R$  の関係

図1の説明：細孔水の凝固点と融点降下 ( $T$ ) と細孔径  $R$  の関係は、 $R = \frac{1}{T + \dots}$  で示される。  
 は、凍結過程に対して  $56.36 T - 0.90$ 、融解過程に対して  $33.30 T - 0.32$  である。

図2 人工肝臓用 PMMA ヒドロゲル中空系の細孔分布曲線



出典：「多孔質体の性質とその応用技術」、1999年3月30日、竹内擁監修、フジテクノシステム発行、277頁 図5 人工肝臓用 PMMA ヒドロゲル中空系の細孔分布曲線

図2の説明：PMMA 中空系を凍結乾燥後  $N_2$  吸着法で測定した細孔分布と、 $N_2$  吸着測定済み試料を再び水に浸せきして DSC 法により測定した細孔分布は、良い一致を示した。一方、凍結乾燥前後での DSC 法での測定結果は大きく異なる。凍結乾燥処理により膜構造が破壊されたことが原因で、凍結乾燥前の細孔分布がヒドロゲル中空系の実際の細孔分布を反映している。

【出典 / 参考資料】

「多孔質体の性質とその応用技術」、1999年3月30日、竹内擁監修、フジテクノシステム発行、276 - 278 頁

「Pore size distribution measurement of poly(methyl methacrylate) hydrogel membranes for artificial Kidneys using Differential Scanning Calorimetry.」, 「J of Colloid and Interface Science VOL.173」, 1995年、Ishikiryama K, Sakamoto A, Todoroki M, Tayama T, Tanaka K, Kobayashi T 著、Academic Press 発行、419 - 428 頁

「Pore size distribution measurement of polymer hydrogel membranes for artificial Kidneys using Differential Scanning Calorimetry.」, 「Thermochimica Acta VOL.267」, 1995年、Ishikiryama K, Sakamoto A, Todoroki M, Tayama T, Tanaka K, Kobayashi T 著、Elsevier 発行、169 - 180 頁

【技術分類】 2 - 1 - 1 有機高分子多孔質体の機能と物性 / 評価方法 / 多孔性

【 F I 】 C 0 8 J 9 / 0 0 \*

【技術名称】 2 - 1 - 1 - 3 表面積 (BET 法)

【技術内容】

多孔質体の表面積測定は、N<sub>2</sub>吸着による BET 法が一般的である。

BET 法は、比表面積の計算方法として最も有名な理論で、Langmuir 理論を多分子層に拡張した。分子は積み重なって無限に吸着し得るものとし、吸着層間に相互作用がなく各層に対して Langmuir 式が成立すると仮定している。BET 式は式(1)で表される。左辺 対  $P/P_0$  のプロット (BET プロット) をとり、直線関係があればその直線の勾配と切片の和の逆数から、単分子吸着量  $W_m$  が得られる。通常  $0.05 < P/P_0 < 0.35$  の範囲で適用可能である。

$$\frac{1}{W(P_0/P)-1} = \frac{C-1}{W_m C} \left( \frac{P}{P_0} \right) + \frac{1}{W_m C} \quad (式1)$$

- P : 吸着平衡にある吸着質の気体の圧力
- P<sub>0</sub> : 吸着温度における吸着質の飽和蒸気圧
- W : 吸着平衡圧に P における吸着量
- W<sub>m</sub> : 単分子層吸着量
- C : 固体表面と吸着質との相互作用の大きさに関する定数、BET 定数

$$C = \exp((E_1 - E_2)/RT)$$

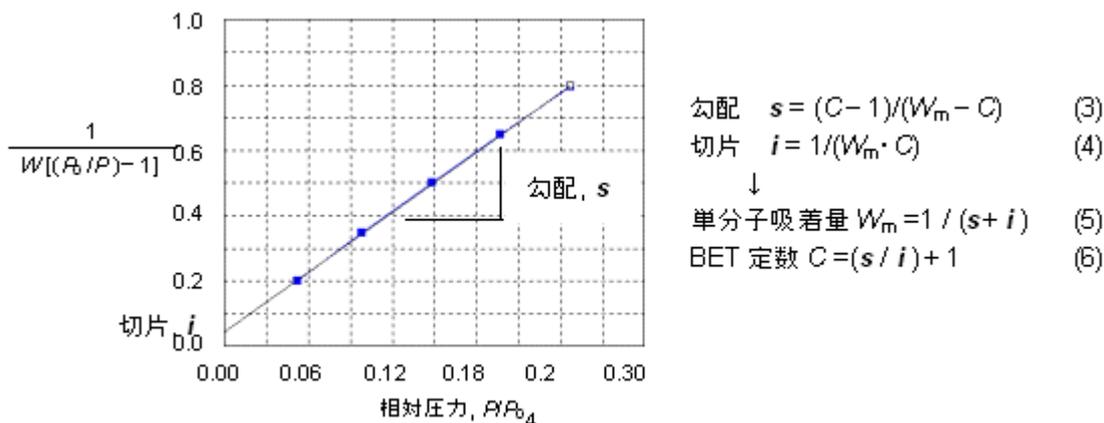
- E<sub>1</sub> : 第一層の吸着熱 (KJ/mol)
- E<sub>2</sub> : 吸着質の温度測定における液化熱 (KJ/mol)

W<sub>m</sub> が決定されると、N<sub>2</sub>の吸着断面積 ACS を 0.16nm<sup>2</sup> (16.2 Å<sup>2</sup>) として、固体試料 1g あたりの表面積である比表面積が求まる。

全表面積	$S_{total} = (W_m N A_{cs}) / M$	N: アボガドロ数、M: 分子量、A <sub>cs</sub> : 吸着断面積
比表面積	$S = S_{total} / W$	W: サンプル重量(g)

【図】

図 1 BET プロットの例



出典：「ユアサアイオニクスホームページ」、「on line」、ユアサアイオニクス株式会社、  
（検索日平成 17 年 2 月 15 日） 図 2-10 MCM-41 の BET プロット  
[http://www.yuasa-ionics.co.jp/powder/term\\_powder/bet\\_multi.html](http://www.yuasa-ionics.co.jp/powder/term_powder/bet_multi.html)  
（粉体測定機器 > 用語集 > BET 表面積）

図 1 の説明：BET プロット例を示す。

**【出典 / 参考資料】**

「ユアサアイオニクスホームページ」、ユアサアイオニクス株式会社、  
<http://www.yuasa-ionics.co.jp/>

【技術分類】 2 - 1 - 1 有機高分子多孔質体の機能と物性 / 評価方法 / 多孔性

【 F I 】 C 0 8 J 9 / 0 0 \*

【技術名称】 2 - 1 - 1 - 4 カサ密度

【技術内容】

かさ密度(bulk density)は、物質の外見上の体積当たりの質量で示される。多孔質体では、その構造内部に種々の大きさの機構を含むため、構成物質の真密度(D)とは異なる値が観察される。粒子充填層では、単位体積当たりの質量を充填密度(packed density)と呼び、メスシリンダー等の容器の壁をたたきながら充填することにより、最大の値が得られる。

多孔質体が、単一成分からなる場合のかさ密度  $d$  は、構成物質の真密度(D)と気孔率  $\nu$  により、 $d = D(1 - \nu)$  で示される。

多孔質体が、粒子内部の空間(気孔率  $\nu$ )の他に、粒子間に隙間を持つ二元細孔構造である場合、粒子充填層のかさ密度  $d_a$  は  $d_a = d(1 - \nu_v) = D(1 - \nu)(1 - \nu_v)$   $\nu_v$ : 粒子間空隙率 で示される。

硬質発泡プラスチックの密度測定方法は、JIS K 7222 に規定されている。体積が簡単に計算できる 50cm<sup>3</sup> 以上の体積を有する試験片を、標準温度 3 級(温度 23±5 )及び標準湿度 3 級(相対湿度 40-70 %) で 16 時間以上状態調節を行い、同じ条件で寸法及び質量の測定を行う。寸法及び質量とも ±1% の精度で測定する。寸法測定に使用する機器は、試験片の大きさに応じて表 1 に示すように決められている。密度  $d_a$  は、測定された試験片の質量( $M_s$ :g)と体積( $V$ :mm<sup>3</sup>)から  $d_a = (M_s/V) \times 10^6$  により算出される。

【図】

表 1 測定器具の選択

寸法範囲	使用する測定器具	
	通常の使用	測定可能な場合
10 以下	ダイヤルゲージ 又は マイクロメータ	—
10 を超え 100 以下	ノギス	ダイヤルゲージ 又は マイクロメータ
100 を超え	鋼製巻尺 又は 金属製直尺	ノギス

出典：「JIS K 7222 硬質発泡プラスチックの密度測定方法」, 「JIS ハンドブック 11-1 プラスチック試験編 1999」, 1999 年 4 月 21 日、日本規格協会発行、1058 頁 表 測定器具の選択

表 1 の説明：試験片の大きさに応じた、寸法測定に使用する機器が示されている。

【出典 / 参考資料】

「JIS K 7222 硬質発泡プラスチックの密度測定方法」, 「JIS ハンドブック 11-1 プラスチック試験編 1999」, 1999 年 4 月 21 日、日本規格協会、1058 - 1059 頁

「Macroporous copolymers with large pore sizes.」, 「Polym Plast Technol Eng VOL.35 NO.1」, 1996 年 1 月、POINESCU I C、VLAD C-D 著、Dekker 発行、31 - 52 頁