

## 有機高分子多孔質体の技術概要

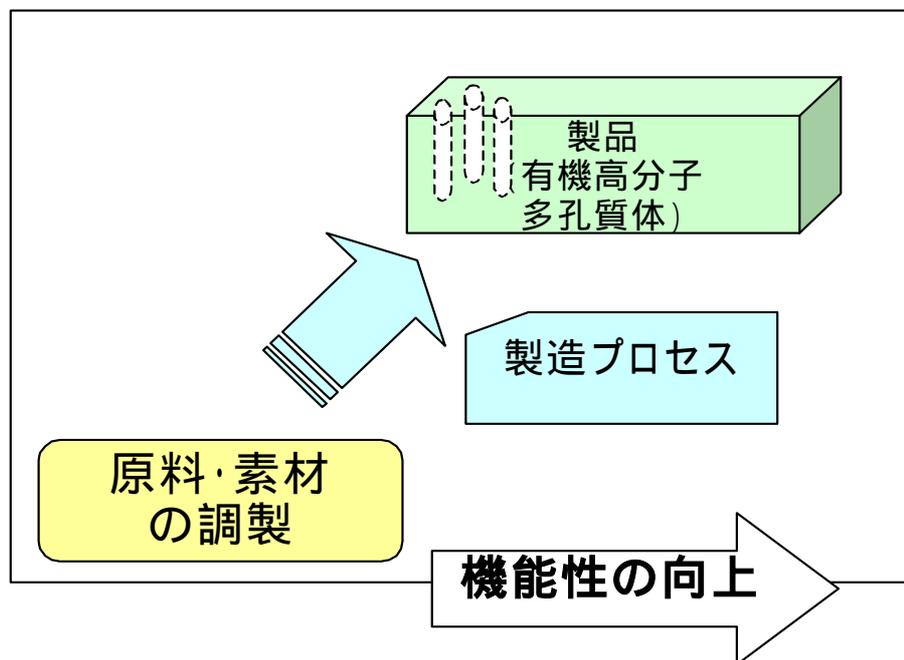
- 1) 有機高分子多孔質体の概要
  - 1 - 1) 有機高分子多孔質体の製造方法と機能性
  - 1 - 2) 有機高分子多孔質体の製造技術、機能、物性、用途
  - 1 - 3) 有機高分子多孔質体の新旧の用途
- 2) 各種有機高分子多孔質体の製造方法（基本技術別の製造方法）
- 3) 有機高分子多孔質体の機能と物性
- 4) 有機高分子多孔質体の用途（用途別の製造方法を含む）

### 1) 有機高分子多孔質体の概要

#### 1 - 1) 有機高分子多孔質体の製造方法と機能性

有機高分子多孔質体には、膜・フィルム、シート、粒状体、発泡体等があり、その種類は多種多様である。一般的には、有機高分子体に細孔構造を付与して機能性の向上を図ったもので、原料・素材の調製から製品に至る様々なプロセスの中で多孔質化が図られている（図1）。また、多孔質化により付与される機能も多様であり、幅広い分野で応用されている。

図1 有機高分子の多孔質化



一方で、有機高分子多孔質体は、用途分野や形状毎に異なったテクニカルタームが使用されているために、複雑な技術と考えられがちである。しかしながら、その基本となる多孔質化の製造技術は必ずしも複雑ではなく幾つかの基本的な要素技術として整理することが出来る（表1）。

表 1 有機高分子多孔質体の製造の要素技術

多孔質化 製造要素技術	原理
相分離	高分子溶液の相変化を利用して、細孔を形成する
抽出法	細孔形成のための添加剤をポリマーに混合・分散して、成型後に除去する
化学処理法	高分子基体の一部分の結合を化学的に切断したり、逆に結合反応を行うことにより、細孔を形成する
延伸法	ポリマーを延伸し、マイクロフィブリル構造部分に微細孔を形成する 或いは、添加剤を混合分散し、延伸時に細孔を形成する
照射エッチング法	中性子線、レーザー等を照射して細孔を形成する
融着法	高分子微細片を加熱等により融着して、多孔質体を成型する
発泡法	発泡剤を利用して細孔を形成する
複合法	上記要素技術の組合せ、または積層等の複数の技術を組み合わせて細孔構造を形成する
その他	表面処理など

実際の製造では、様々の用途に要求される性能・機能に応じて、適切な原料・素材と製造の要素技術の選択・組合せが行われて多孔質化が図られている。

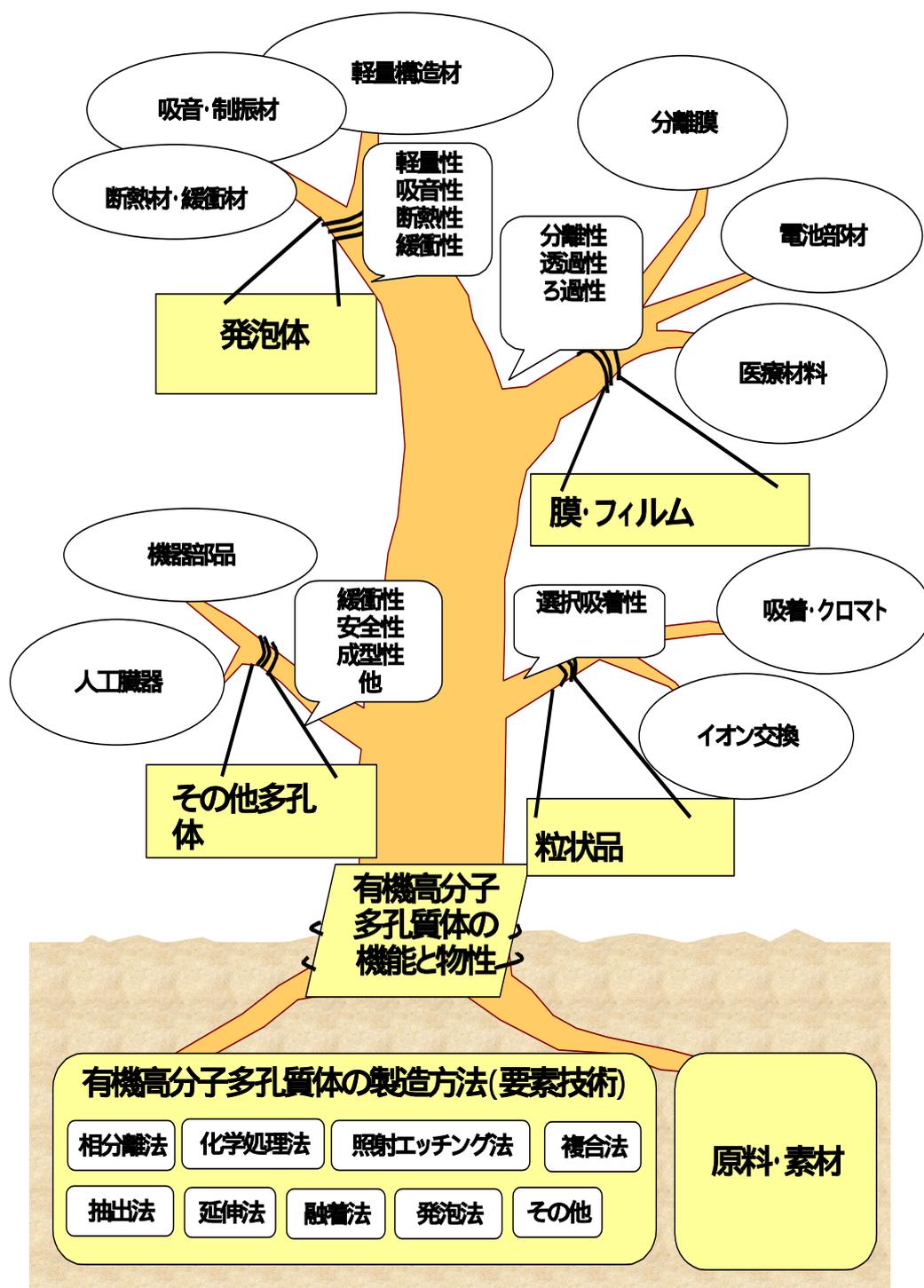
使用される原料・素材は、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン類、ポリスチレン、ポリアクリル酸エステル、ポリ酢酸ビニル等のビニル重合体、ポリエステル、フェノール樹脂、ポリウレタン、ポリイミド等の縮合重合体、さらに天然系の高分子等でその数も多い。

#### 1 - 2 ) 有機高分子多孔質体の製造技術、機能、物性、用途

図 2 に有機高分子多孔質体の製造技術、機能と物性、用途に関する概念図を示す。

有機高分子多孔質体は、種々の高分子原料と多孔化技術の組合せにより製造され、孔径、気孔率、強度、硬度、表面性質及び形状等により特徴的な機能を発現する。その機能を利用し広範囲な分野で応用されている。オンゲストロームから  $\mu\text{m}$  の範囲の微細孔を持つ膜・フィルムは、その孔径に応じて分子サイズから微生物の大きさまでの範囲で物質を効率的に分離する機能を有し、古くから種々の分離膜として使用されてきたが、最近ではリチウム 2 次電池のセパレータあるいは血液透析膜等の医療分野でも広く使われるようになってきている。また、粒状品ではその高度の選択吸着性を利用して単純な吸着剤から高度のクロマト材料まで広範な用途がある。また、発泡ポリスチレン、発泡ウレタンに代表される発泡体は、その軽量性、断熱性、吸音性等の空隙率の高さから来る特長を生かし、軽量構造材、吸音材、緩衝材、断熱材などとして、住宅、自動車、家電など広い分野で使用されている。一方、多孔化技術を折り込むことにより種々の中空繊維が開発されており、工業用途、医療用途などの種々の分野で実用化されている。

図2 有機高分子多孔質体の対象技術の概念図



また、用途に合わせて原料・素材と製造の要素技術が選択される。また、機能性を示す指標として、各種の物性が評価される。

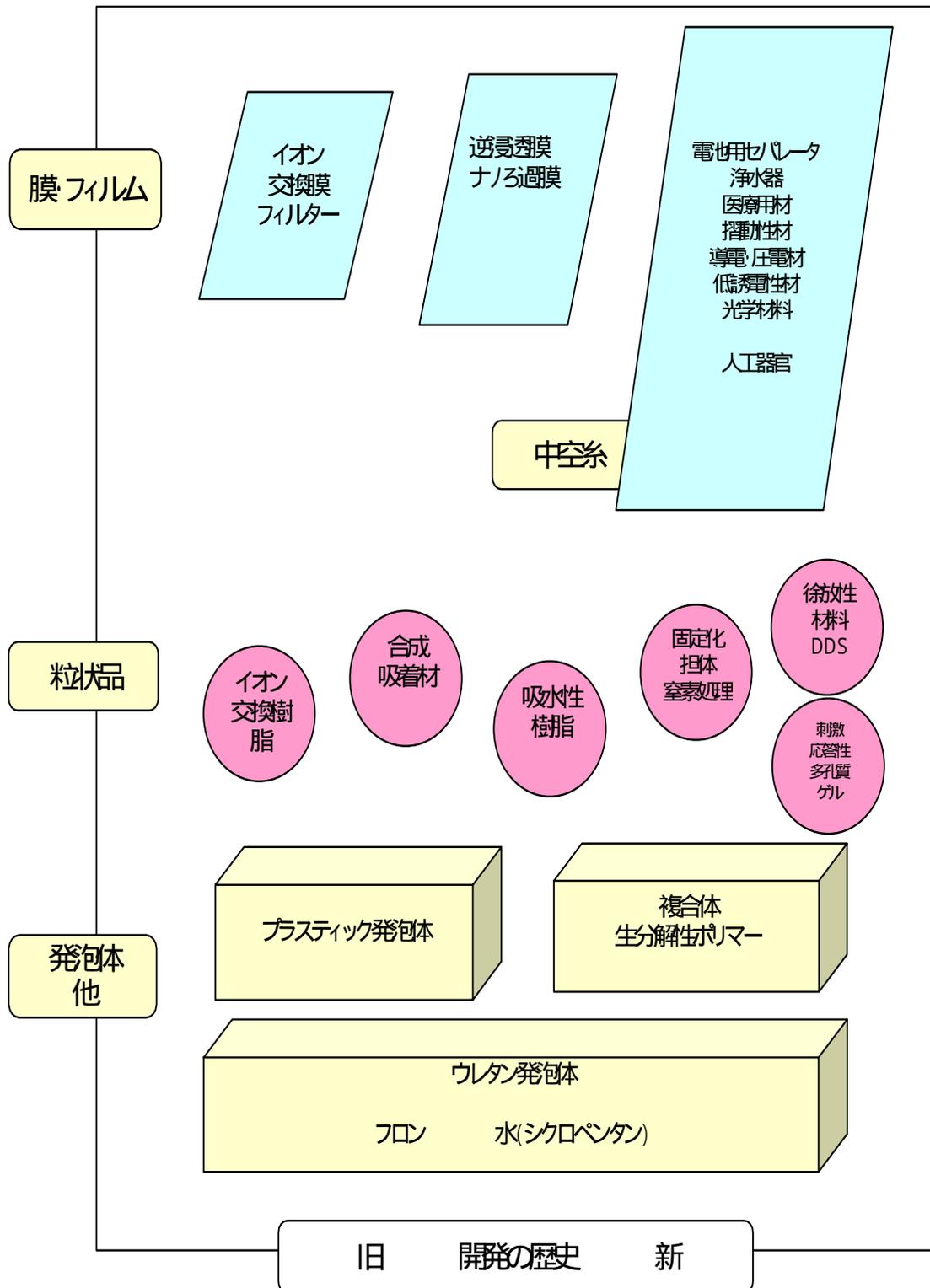
### 1 - 3 ) 有機高分子多孔質体の開発の歴史と用途

図3に示すように、有機高分子多孔質体の開発の歴史は古く、イオン交換樹脂、イオン交換樹脂フィルター、プラスチック発泡体等から実用化が始まった。その後、多孔質体の機能の高度化に伴い各

種分離膜、吸水性樹脂等種々の分野に応用が広がっていった。

社会要請や新しい技術の発展とともに最近注目されているものとして、浄水器用の分離膜、人工臓器、ドラッグデリバリーシステム（DDS）等の医療用材料、滑りシート等の摺動性材料、配線基板絶縁膜用の低誘電性材料、液晶用の光学材料、下水処理における窒素処理用の微生物固定化担体、リチウム電池用のセパレータ、燃料電池用膜材、生分解性ポリマー等がある。

図3 有機高分子多孔質体の開発の歴史



2) 各種有機高分子多孔質体の製造方法（基本技術別の製造方法）

有機高分子多孔質体は、前述の表1に示した多孔化の要素技術とそれらの複合化あるいは得られた多孔質体の表面処理・修飾等により機能性を高めた材料として製造される。用いられる技術は、多孔質体の形状、孔径、多孔性等によりその目的に適切なものが選択される。膜・フィルム、中空繊維(膜)、粒状品、発泡体、多孔質焼結体、高分子シリコーンゴム・ゲル多孔質体の製造には、表2に示すような要素技術が用いられている。

表2 形状と使用要素技術の対応表

要素技術\形状	膜・フィルム	粒状品	発泡体	多孔質焼結体	高分子シリコーンゴム・ゲル多孔質体
相分離法					
抽出法					
化学処理法					
延伸法					
照射エッチング法					
融着法					
発泡法					
表面処理					
複合法					

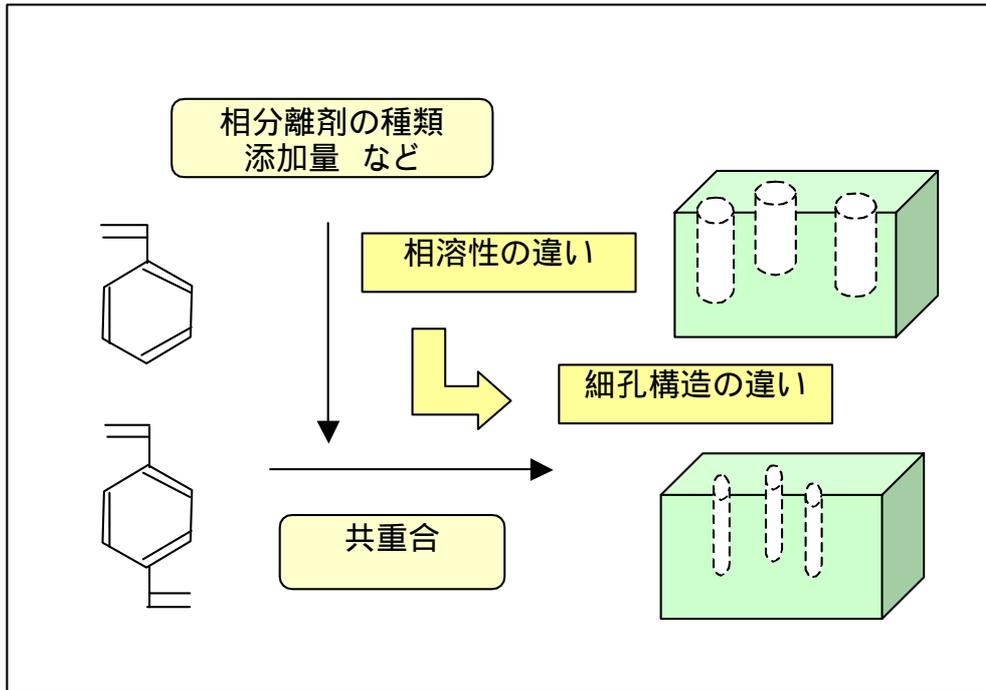
以下、基本技術別の製造方法を各項目毎に整理し、説明を加える。

< 相分離法 >

相転換法、ミクロ相分離法とも呼ばれる技術で、高分子溶液の相分離現象にもとづき、細孔を形成する。大別して、I) 高分子の相分離により細孔を形成する方法、II) 重合時に細孔を形成させながら多孔化する方法がある。特に前者に関しては、溶媒を用いる溶媒 - ゲル化法と熱溶融 - 急冷凝固法があり、1) ポリマー濃度、2) 添加剤濃度、3) 溶剤濃度が相分離構造形成の制御因子となっている。実際には、1) 加熱または冷却による温度変化、2) 溶媒蒸発による濃度変化、3) 非溶剤接触による溶媒濃度の変化、等が操作手法として用いられている。また、後者では、モノマーからポリマーになる重合過程でのポリマー濃度の増加により相分離をさせている。また、相分離剤を併用することも行われている。

後者の例として、図4にスチレン - ジビニルベンゼンを共重合した場合の重合過程でのポリマー濃度の増加での細孔形成イメージを図示する。相分離剤の種類或いは添加量を制御し、重合中のポリマーのミクロ相分離の程度を変えることにより、得られる共重合体の細孔構造を nm レベルから μm レベルの範囲でコントロールする。この場合には、重合反応と同時に細孔構造を形成させている。

図4 相分離の例（重合過程でのポリマー濃度の増加での細孔形成）



相分離法は、多孔質膜の製造方法として、最も一般的な方法で、精密ろ過膜、限外ろ過膜、透析膜、逆浸透膜、複合膜等の製造に利用されており、溶液製膜法と呼ばれている。

膜以外の粒状品としては、イオン交換樹脂、合成吸着剤の多孔質化の要素技術として用いられている。

また、中空繊維では、溶液法と熱溶融法があり、熱溶融法の例としては、可塑剤を再生セルロースに加え混合系の融点以上で溶融紡糸することにより相分離させ、可塑剤を抽出することにより中空糸型人工腎臓等に利用するなどがある。

最近では、マイクロ相分離を利用した低誘電性の感光性ナノポーラスイミドが開発されて、携帯電話、パソコン、テレビ等の配線基板用絶縁膜として利用されている。

#### <抽出法>

後工程で除去可能な微孔形成用の針状充填剤や微細な添加剤をポリマーに混合し分散して膜状に成型し、薬品などで抽出して細孔を形成する。あるいは、ポリエチレンなどの延伸性のすぐれた素材では異種の素材を分散させて延伸し、異種の素材の界面で破壊を生じさせ、微細孔を形成させる。分散させた素材を溶媒などで洗い出して除去することもある。添加剤としては、高分子添加、有機物添加、無機物添加、などの例がある。

膜としては、比較的大きな細孔を形成する精密ろ過膜の製法に適用される例がある。また、粒状体の多孔化方法としてポリスチレン、ポリメタクリル酸エステルなどを予め添加して、重合後に抽出することにより多孔性イオン交換樹脂を得る方法として知られている。

また、高分子シリコーンゴム・ゲル多孔質体でも、フィラー溶出シリコーン多孔質体法があり、付加反応型シリコーンゴム、ゲル未硬化物にあらかじめ塩化ナトリウム、ショ糖、尿素などの粉体を混練、分散後、加熱硬化させて、硬化後のゴム、ゲルを温水中でもみ洗いして溶出除去する方法である。この方法により、過酸化加硫シリコーン多孔質体、脱水素反応型シリコーン多孔質体では難しい連続気泡多孔質体を得ることが出来る。

### < 化学処理法 >

高分子基体の一部分を化学的に結合を切断したり、逆に結合反応を行うことにより、細孔を形成する方法である。細孔の形成方法としては、薬品処理として、酸化還元剤処理、アルカリ処理、酸処理などにより、細孔を形成する方法、または、化学結合形成をともなう方法で細孔を形成する場合などにも用いられている。

膜としては、製膜後に化学的に処理して結合を切断することにより、細孔を形成させる方法がある。比較的大きな細孔を形成する技術である。

また、粒状体では、化学結合の切断と再結合を行うことにより、微細孔を形成して、比表面積を上げる方法として知られており、吸着剤の製法として用いられている。医薬品など付加価値の高い化合物の精製・抽出用途に用いられている。

また、高分子シリコンゴム・ゲル多孔質体でも重要な技術であり、過酸化物加硫シリコン多孔質体、脱水素反応型シリコン多孔質体がある。

過酸化物加硫シリコン多孔質体は、シリコンゴムコンパウンドに熱分解性の発泡剤を練り込み、シリコンゴムの熱加硫と同時に発泡剤の熱分解による発生ガスでフォームを形成するものである。発泡剤としては、アゾビスイソブチロニトリルを用いる場合が多く、得られる多孔質体のセル構造は独立気泡である。

また、脱水素反応型シリコン多孔質体は、脱水素架橋反応から発生する水素ガスにより、フォームが形成される方法である。反応の触媒として、塩化白金酸、白金錯体などの白金化合物が用いられる。低温、短時間で発泡硬化が行えることが特徴である。

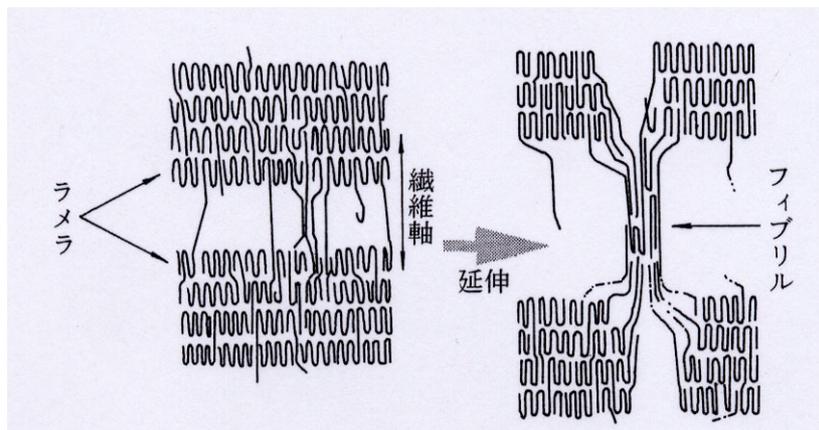
シリコン多孔質体の特徴としては、耐熱、耐寒、耐候、耐オゾン性に優れており、各種パッキン類、建築・自動車用ガasket、コピー機用ロールなどに用いられている。

### < 延伸法 >

ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン等の結晶構造中のラメラ層と非晶性部分を延伸することにより、非晶性部分を引き伸ばしてマイクロフィブリル構造を形成しながら、微細孔を形成することが行われている。

図5に延伸法による微細孔の形成イメージを示す。

図5 延伸法による微細孔形成イメージ



また、ポリエチレンに炭化カルシウムのようなフィラーを混合して延伸することにより、ポリマーとフィラーの界面に微細孔を形成する方法も行われている。

本技術で製造された膜は、精密ろ過膜や脱気膜として用いられている。

最近では、1) リチウム電池のデバイス用セパレータとしてポリオレフィン微多孔質フィルム、2) 液晶用のガラス基板の固定用ポリエチレン多孔質シート、3) LCD 拡張版用工学材料ポリエチレン多

孔質シート等がある。

#### <照射エッチング法>

ポリカーボネートやポリエステルフィルムに中性子線、レーザーなどを照射して微少な穴を形成させる方法である。直径 0.02 ~ 20 $\mu\text{m}$  の微多孔構造の膜が得られる。用途は、精密ろ過膜で、懸濁液のろ過、バイオ系溶液の滅菌ろ過等に用いられている。均一なサイズの細孔が形成されることが特長である。

最近では、X線照射法により、孔径 1 $\mu\text{m}$  の均一な微細孔を有するパーフロロアルコキシ (PFA) 膜が開発されて、直接メタノール形燃料電池用の高分子膜として期待されている。

#### <融着法>

ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリマー微細パウダーを焼結する方法である。ポリテトラフルオロエチレンの微粉末と液状造孔剤とを、混合してペースト状にしてカレンダーロールなどで薄膜化加工して、密着一体化する。次いで、液状造孔剤であるフッ素油などをアセトンやトリクレンなどの溶媒で抽出して微多孔膜とする方法である。

また、中空糸膜を製造する方法としても用いられている。ポリテトラフルオロエチレン系樹脂の分散液をアルギン酸ナトリウムのような繊維形成性重合体に加えて均一に混合して製膜溶液を調整する。これを溶液製膜法で中空糸状に成型し、溶媒や水分を除去したのちに樹脂の融点付近の温度で焼結して微多孔膜を作製する。

用途は、精密ろ過膜で、懸濁液のろ過や空気ろ過に用いられている。

最近では、熱融着繊維を使用した水質浄化用フィルターが開発されている。

#### <発泡法>

発泡体の場合には、膜・フィルム、繊維、粒状体の要素技術とは異なり、機械的発泡法、物理的発泡法、化学的発泡法等がある。

##### ・機械的発泡法

機械的発泡法では、空気を界面活性剤とともに混入して起泡が行われる。この場合は、主として、液状の原料 (ポリマーまたはオリゴマー) を混合または混練する際に空気、窒素ガスなどを注入して押出成形する方法であり、ゴム、エラストマー、カーペット裏打ち用ポリウレタンなどに応用されている。

##### ・物理的発泡法

物理的発泡法では、常温気体として炭酸ガスを用いる場合や、揮発性液体としてフロンを用いて、混入後泡起泡が行われる。応用例としては、押出ポリスチレン、構造フォームなどである。従来は、揮発性液体として、フロンが用いられていたが、フロンが敬遠されるようになり、ブタンやシクロペンタン等炭化水素系の発泡法にシフトしている。最近では超臨界流体 ( $\text{CO}_2$ ) を使って、均一マイクロな発泡体の製造も注目されている。以上のように、常温気体用いる方法、揮発性液体を用いる方法、超臨界流体を用いる方法がある。

##### ・化学的発泡法

化学的発泡としては、ウレタン発泡のように化学的反応をともなうものと、加熱により熱分解型液体、熱分解型固体を反応させる方法がある。

化学的反応をともなうものとしては、反応型液体であるポリオールとジイソシアネートの反応による起泡がある。いわゆるウレタン発泡体であり、ポリマー生成反応に伴う発生ガスを活用する方法である。ウレタン発泡体に関しては芳香族ジイソシアネート類、脂肪族ジイソシアネート類とポリエーテル系ポリオール類、ポリエステル系ポリオール類の組合せがある。ウレタン発泡体においてもフロン発泡法から水発泡法に移行している。

一方、加熱による熱的発泡では、分解型液体（粉体）である過酸化水素、有機過酸化物、分解型固体である炭酸水素ナトリウム（重曹）等の化学発泡剤を用いて起泡が行われる。なお、ポリエチレンの場合には、有機過酸化物の分解に伴い架橋反応を生じさせてポリマー溶融加熱時の粘弾性の急激な低下を抑える方法があり、ポリエチレン多孔質体の製造方法として用いられている。

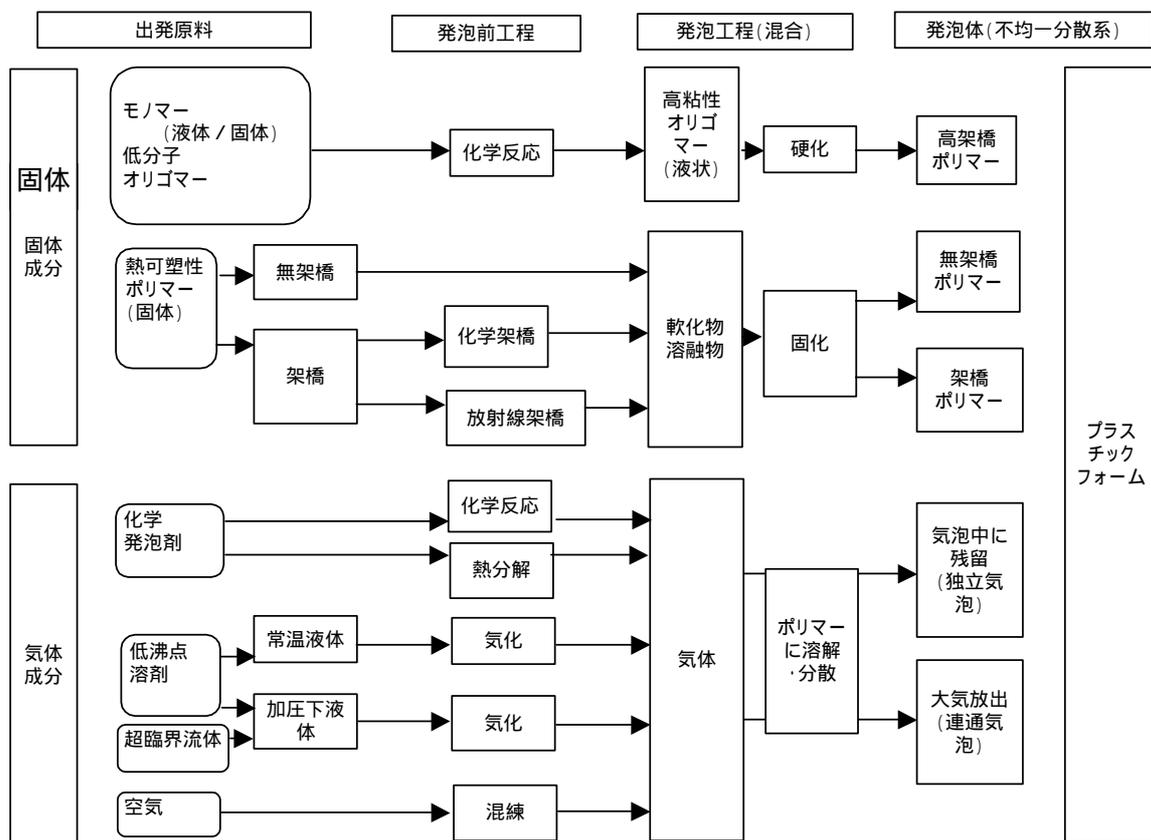
発泡と架橋反応を組み合わせる方法として、化学的に架橋反応を行う方法、放射線を用いて架橋を行う方法などがある。また、得られる発泡体が独立気泡を有する場合、連通気泡を有する場合などがある。図6に発泡法による有機高分子多孔質体の製造法をまとめたものを示す。

発泡体に関しては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ウレタン等が用いられ、軽量材、断熱材、吸音材、制振材、緩衝材として産業用資材、建築用、農業用資材、食品容器、包装等幅広く用いられている。

最近では、芯材に連通ウレタン発泡体を用いて、フロン発泡法の3倍以上の断熱効果を有する真空断熱材も製品化されている。

また、製造方法からみた発泡法の分類を図6に示す。

図6 発泡法による有機高分子多孔質体の製造方法



### < 表面処理 >

多孔質体表面を、グラフト処理、プラズマ処理等により後工程として処理することにより、表面の性状を制御する。疎水性ビニルモノマーをラジカルグラフト重合して表面を疎水化したり、逆に親水性ビニルモノマーをラジカルグラフト重合して表面を親水化する場合などがある。また、表面に官能性モノマーをラジカルグラフト重合することにより、表面にイオン交換基を付与して、吸着に用いたり、固定化担体の基体とすることなどが行われている。

### < 複合法 >

特に製膜時に種々の方法を組み合わせることにより、複合膜として製造する場合がある。その方法としては、ポリマーコーティング法、モノマー重合法、ポリマー表面架橋法、界面重合法、プラズマ製膜法、フィリング重合法などがある。また、フィリング重合法に近い製造方法として、粒状体の場合にシード重合法が行われている。また、オイル/水分散系、水/オイル分散系などを重合と併用することで多孔化を行う方法などもある。

・ポリマーコーティング法：非対称構造の多孔質膜の表面にポリマー溶液を塗布して、乾燥して薄膜を形成する方法

・モノマー重合法：重合性モノマーまたは前駆体の溶液を支持膜に塗布して、加熱または薬品処理などによって重合ないし架橋させ、支持膜の表面に薄膜を形成する方法

・ポリマー表面架橋法：水溶性ポリマーを支持膜表面に塗布し、水溶性ポリマーの活性基（アミノ基）と架橋剤（酸塩化物）とを反応させて架橋薄膜層を形成する方法

・界面重合法：支持膜に水溶性の芳香族ジアミンまたはトリアミンあるいはピペラジンの水溶液を含浸して支持膜表面の液滴を除去し、テレフタル酸クロライドまたはトリメシン酸クロライドを炭化水素系溶媒に溶解した架橋剤溶液を塗布して、支持膜表面上で界面重合を行って薄膜を形成する方法。逆浸透膜として使用されている複合膜はほとんどがこの方法で製造されている。

・プラズマ製膜法：多孔質表面をプラズマ処理して閉塞させるか、モノマー蒸気を導入してプラズマ重合で多孔質膜の開口部を閉塞して分離機能層を形成する方法

・フィリング重合法：延伸法などで製膜したポリエチレンの微多孔質膜をプラズマ処理してからビニルモノマーを含浸し、グラフト重合させたビニル系ポリマーで微細孔を充填する方法。浸透気化用の膜として優れた性能を有する。また、球状重合体を形成した後にモノマーを含浸させて、含浸させたモノマーの重合を繰り返す方法があり、シード重合法などの名称で呼ばれている。多孔質化工程は、球状重合体形成時あるいはシード重合時に形成する場合など、多様な方法がある。

### 3) 有機高分子多孔質体の機能と物性

有機高分子多孔質体は、前述の如く原料・素材に対して、多孔質化を行うことにより機能性を付与したものであり、機能と物性について、以下のような項目があげられる。また、表3のような物性値が用いられている。

表3 有機高分子多孔質体の機能と物性

項目分類	例
多孔性	多孔率、細孔分布、表面積、かさ密度
表面特性	親水性、疎水性、非特異吸着、モルフォロジー、表面組成
透過性・ろ過性	透過速度、フラックス（透過量）、ファウリング（目詰）
吸着・拡散	吸着、拡散
化学的性質	耐薬品性、耐水性、膨潤度
機械的性質	破壊強度、ひずみ、剛性、衝撃強度、緩衝性（クッション性）、吸音性
熱的性質	耐熱性、断熱性
耐候性	耐候性、耐光性
その他	粒度分布、粒子形状

#### < 多孔性 >

多孔質体の多孔性は、かさ密度、細孔容積等で示され、軽量化の指標として用いたり、ガスが透過する時の性能を示す指標として用いる。

また、細孔径の分布や表面積といった細孔の大きさに係わる測定値が物性として評価される。これらの測定には、ガス吸着法や水銀圧入法などの方法が用いられる。ガス吸着法では、通常 1 nm 程度から 20nm 程度の細孔径が測定出来るのに対して、水銀圧入法では、数 nm からサブ  $\mu$  程度の細孔径を測定することが出来る。これらの技術は細孔のサイズにより、補完的に用いられている。

また、細孔径の大きさ・分布としては、ナノポア、ミクロポア、メソポア、マクロポア等の細孔サイズに特徴づけられ、物質が細孔内を拡散する場合の指標に用いることがある。

#### < 表面特性 >

有機高分子多孔質体の表面と特徴づけるものとして、親水性、疎水性などの表面と水や油との相互作用を表す指標がある。これらの指標としては、接触角などの性能が評価される。また、表面の親水性・疎水性のバランスした結果として、表面 - ターゲット分子相互の作用として、特異吸着、非特異吸着などが評価される。分子間の選択的な分離の為の指標として用いられている。また、マクロ的な表面の形状に関する評価方法として、表面のモルフォロジーを電子顕微鏡、原子間顕微鏡などの手法を用いて観察することが行われる。これらのミクロ的およびマクロ的な特性を組み合わせ、表面構造が形成されており、有機高分子多孔質体の機能・性能を表す指標として用いられている。

#### < 透過性・ろ過性 >

有機高分子多孔質体の特徴的な使い方として、細孔の内部に物質を通過させて、物質間の通過速度の差や、通過量などから物質を効率的に分離することが行われる。特に分離膜の特徴として用いられる指標であるが、細孔内部の透過の速度を測定する場合、単位面積あたりの透過量を特徴づける場合、また、継続的はあるいは断続的な物質透過により、細孔内部に物質が蓄積し、透過量が逐次的に低下する場合の評価指標としてのファウリング（目詰）量の評価などが行われる。

#### < 吸着・拡散 >

多孔質体では種々の分子が物理的および化学的に多孔質細孔内外の表面に吸着する。吸着量から表面積および細孔分布を求めることもできる。

細孔内の物質移動について、拡散係数を用いて表示する。細孔内で移動する場合、拡散分子の平均

自由工程が小さくなるため、細孔内での拡散速度は通常の液体中の拡散係数に比較して2桁～4桁程度小さくなる。5nmから1μmの細孔径領域では、細孔内での物質拡散がハーゲンポズイユ領域の挙動として解析されている。さらに狭い細孔内では、原子・分子の細孔内での拡散が細孔壁の影響をうけるクヌーセン拡散領域となり、さらに微細孔では溶解拡散により物質移動が行われる。

< 化学的性質 >

化学的性質としては、耐薬品性、耐水性、膨潤度などがある。耐薬品性は薬品との接触により、分解する、分子の一部が反応する、溶解または膨潤する等の変化が想定される。一般的には、薬品に浸せきした後に重量、色相、表面状態、分子量または溶液粘度、強度、光線透過率などを評価する。

薬品としては、酸化還元試薬、有機溶剤、酸性溶液、アルカリ性溶液などが用いられる。標準的な薬品としては、硫酸、硝酸、塩酸、酢酸、オレイン酸、カセイソーダ、塩化ナトリウム、炭酸ナトリウム、アンモニア水、過酸化水素、アセトン、ジエチルエーテル、酢酸エチル、メタノール、エタノール、ベンゼン、トルエン、フェノールなどがある。

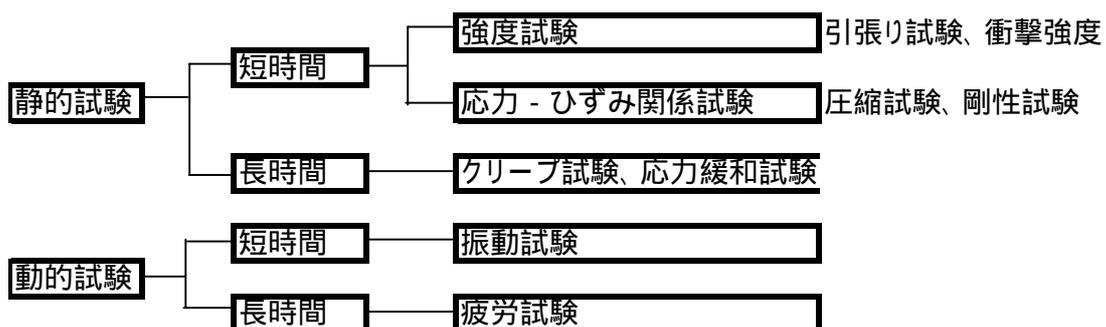
耐水性は、水に接触した場合の機械的強度、電気的性質の変化、寸法安定性などに対する影響を評価するもので、耐薬品性と同様に水との接触により、分解する、分子の一部が反応する、溶解または膨潤する等の変化が想定される。水に浸せきした後に重量、色相、表面状態、分子量または溶液粘度、強度、光線透過率などを評価する。

膨潤度は、耐薬品性や耐水性の評価で述べたように、接触により試験材料が膨潤する程度を示す。単位重量あたりの体積変化、単位体積あたりの重量変化について、膨潤の度合いを表す。

< 機械的性質 >

材料として用いる為の基本的な機械的性質は、以下のような試験により一般的に評価されている。多孔質体に関しては、破壊強度、ひずみ、剛性、衝撃強度などが重要な物性項目である。

図7 有機高分子多孔質体の機械的性質の評価試験方法



< 熱的性質 >

熱的な性質としては、熱変形性、熱劣化性、耐寒性、膨張収縮性、熱伝導性、燃焼性などが重要な因子となる。

< その他 >

その他の性質として、形状に関する評価指標、機能性に関する性質として、光学的性質、電気的性質、摩擦性に関する指標などがある。

4) 有機高分子多孔質体の用途 (用途別の製造方法を含む)

有機高分子多孔質体の用途を、実用途を中心に表4のように分類し、その各項目について説明を加える。

表4 有機高分子多孔質体の用途

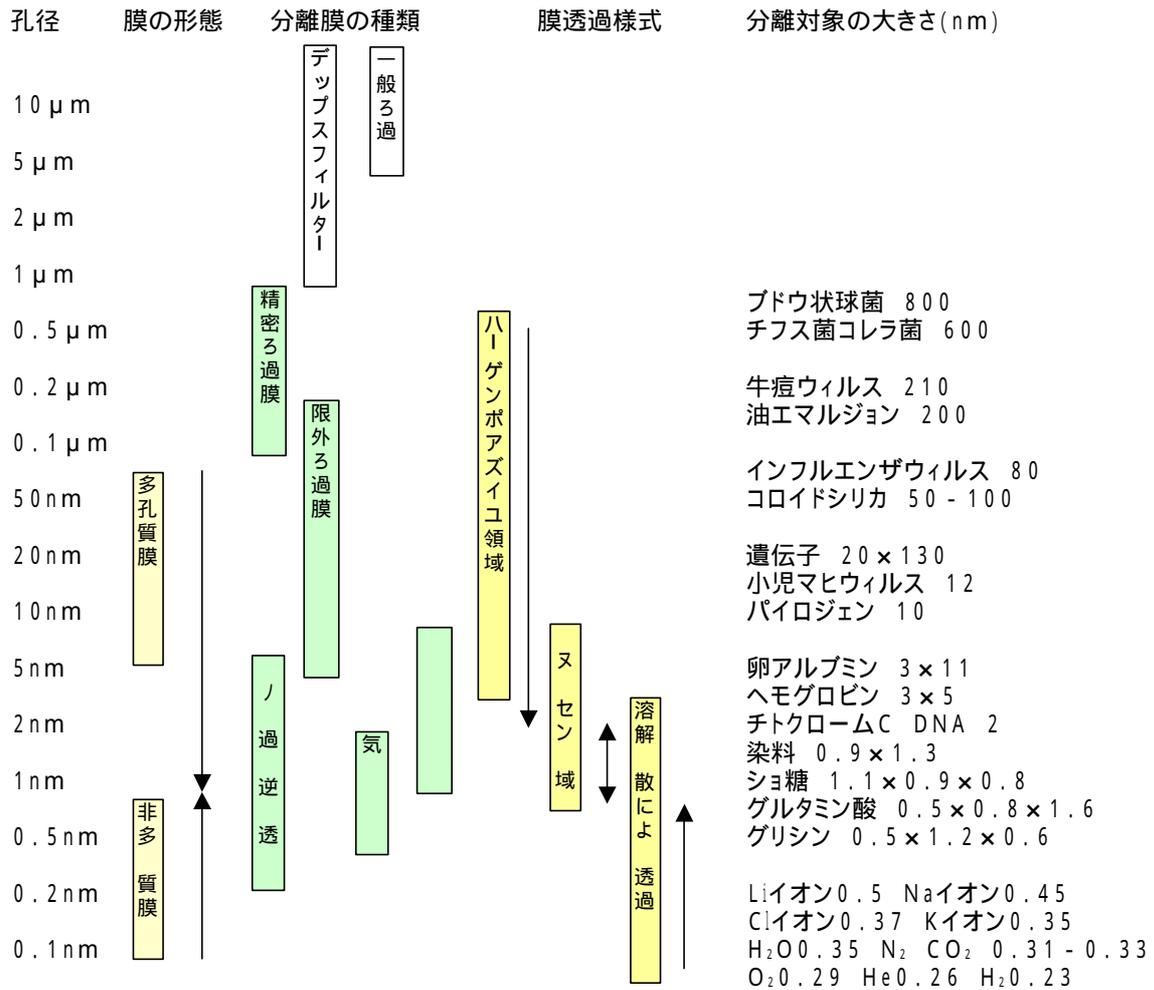
用途別の分類	用途別分類の説明
分離膜	膜の形状に製造・成型して、物質の分離をおこなうもの
吸着剤・イオン交換樹脂	粒状体として、製造・成型して、物質の吸着・分離・クロマト分離などを行うもの
触媒・担体	多孔質体を製造・成型して、細孔内部や表面を反応の場、あるいは固定場として用いるもの
電池部材	リチウム2次電池、燃料電池など、電池の構成部品として用いられる製造・成型物
医療材料	人工臓器や生体適合性材料など医療の分野で用いられることを特徴とする有機高分子多孔質体製造・成型物
発泡樹脂材料	発泡剤を用いた発泡法により製造・成型された材料
高吸水性樹脂・吸油性樹脂	特に、吸水や吸油用途に製造・成型されたもの
その他	上記のカテゴリーには含まれないが、それぞれが用途分野毎に特徴的な機能を持っている製造・成型物 例としては、導電性材料、圧電性材料、摩擦性材料、摺動性材料、生分解性材料、低誘電性材料などがあげられる。

< 分離膜 >

分離膜は、さらに用途別に精密ろ過、限外ろ過、ナノろ過・逆浸透、透析、気体分離、浸透気化、蒸留、電気透析、電解透析などに分類される。

分離膜の用途としては、分離対象物質のサイズ、気体・液体、イオン性物質・非イオン性物質、等によって、用いられる分離膜の種類が異なることが特徴である。図8に、分離対象物質と膜の種類について例示する。

図8 分離膜の種類と細孔径及び分離対象の大きさ



膜の細孔径は、原子・分子サイズの0.1nmレベルから、10μmレベルまで幅が広く、それぞれの細孔径の領域をカバーする各種の膜が実用化されている。また、膜の細孔サイズにより、細孔内を拡散する物質の膜透過様式が異なる。

分離膜の用途は幅広い分野にわたっているが、その代表的な用途を表5にまとめた。製造方法については、表2の「形状と使用要素技術の対応表」に示したように、基本的な製造方法として掲げた全ての方法がそれぞれの用途に特徴づけられて用いられている。以下に各々の膜の製造法について説明を行う。なお、浸透気化膜・膜蒸留膜、電気透析膜・電解透析膜に関しては類似の技術を用いて製造をしていることから、それぞれをまとめて説明する。

表5 分離膜の用途

分離膜分類	膜分離の原理からみた応用領域	具体的用途
精密ろ過	孔径と吸着によるふるい機構による無菌ろ過、清澄化など	気体精製、水中微粒子除去
限外ろ過	ふるい機構による高分子溶液の分離	ウイルス除去、超純水製造、食品製造、発電
ナノろ過・逆浸透	溶解・拡散機構による溶液から塩および低分子量溶質の分離	脱塩、超純水製造
透析	溶解・拡散機構による高分子溶液から塩および低分子量溶質の分離	酸・アルカリ・塩回収
気体分離	溶解・拡散機構による気体および蒸気の混合物の分離	酸素分離、窒素分離、水素分離、脱水、除湿、加湿 他
浸透気化	溶解・拡散機構による近接沸点混合物、共沸混合物の分離	有機溶媒分離
膜蒸留	溶解・拡散機構による気体および蒸気の混合物の分離	有価物回収
電気透析	粒子の電荷およびイオンの大きさによるイオンを含む溶液からの脱塩	イオン分離
電解透析	粒子の電荷およびイオンの大きさによるイオン透過とイオン導電性付与	食塩電解
その他	キャリア輸送膜 など	気体分離、金属分離 など

・精密ろ過

原料・素材としては、酢酸セルロース、ニトロセルロース、ポリアミド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、塩化ビニル、ポリビニルアルコール、ポリエステルなどがあり、製造法としては、それぞれの素材の性質により、相分離法、抽出法、延伸法、トラックエッチング法、焼結法、などが用いられている。

・限外ろ過

原料・素材としては、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデン、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、芳香族ナイロン、セルロースアセテート、エパールなどがあり、ほとんどの場合に相分離法が用いられている。

・ナノろ過・逆浸透

原料・素材としては、芳香族ポリアミド、アリル - アルキルポリアミド / ポリウレア、セルロースアセテート、セルローストリアセテート、ポリアクリロニトリル、ポリベンズイミダゾロン、ポリピペラジンアミド、架橋ポリエーテル、スルホン化ポリサルフォンなどが用いられている。製造方法としては、複合法が用いられることが多いが、非対称膜として製膜するために、芳香族ポリアミド、セルロースアセテートなどでは、相分離法をベースとした方法が用いられる場合もある。

#### ・透析

酸・アルカリ・塩などの精製用には、ポリビニルアルコールが原料として、あるいは、弱塩基性陰イオン交換膜が用いられる。

また、人工腎臓として用いられる場合があるは、こちらについては、医療材料の項目で説明を加える。

#### ・気体分離

原料・材料としては、対象とする気体の性質により、選択される。

酸素分離・窒素分離の場合には、シリコン系、オレフィン系、フッ素系、フェニレンエーテル系などの検討例がある。気体の透過性をあげるために多孔質支持膜をベースとしてその上に薄膜を形成する複合膜の形に製膜するが多い。

水素分離の場合には、セルロースアセテート、ポリスルホン、ポリイミドなどが検討されている。多くの場合、相分離法を利用した非対称膜の形に製膜することが行われている。

また、脱水、除湿、加湿のような気体と水分子の分離あるいは混合の場合には、多孔性フッ素系多孔質膜を用いることが行われている。相分離法により得られたフッ素系の膜が用いられる場合がある。その他の例として、プラズマグラフト重合膜を用いて膜の表面の性状をガス成分に選択性を上げる方法などのガス分離例が検討されている。

#### ・浸透気化・膜蒸留

浸透気化は、水を含めた有機溶媒の共沸混合物、近沸点混合物、熱分解性混合物の分離に用いられている。製造方法としては、ポリエチレン、ポリプロピレンポリスルホンなどにグラフト重合により、親水性モノマー、疎水性モノマーを付与することが行われている。分離対象物質により、親水性・疎水性などの制御が行われている。つまり、表面の親水性・疎水性を制御して分離対象の分子同士の選択性を改善することが行われている。

一方、膜蒸留法は、疎水性多孔質膜を用いた膜分離の技術であり、相変化を伴う物質の分離を行うものであり、水・エタノールなどの共沸混合物の分離などに用いられている。素材としては、フッ素系の多孔質ポリマーが用いられている。

#### ・電気透析・電解透析

原料・素材としては、スチレン・ジビニルベンゼンなどのモノマーを重合させる場合、予め重合された高分子、高分子電解質を用いる場合がある。スチレン・ジビニルベンゼンを重合させる場合としては、塗布法、流延法、などがある。また、多孔質高分子フィルムをベースにビニルモノマーを含浸させて重合する含浸法、グラフト重合させるグラフト法などがある。また、予め重合された高分子、高分子電解質を用いる場合としては、高分子フィルムのイオン交換膜化する方法、イオン交換基になりうる官能基を持った熱可塑性高分子を押し出し成型する方法などがある。

#### ・その他

その他として、キャリア輸送膜などがある。分子同士に選択性のあるキャリア物質を多孔質膜中に含浸することによって製膜されている。気体分子同士、液体中での金属種間の分離など、幅広く検討されている。

#### < 吸着剤・イオン交換樹脂 >

吸着剤・イオン交換樹脂に関しては、真球状の粒状体として製造され、多くの場合ビニル系モノマーと橋かけ性モノマーの共重合により、懸濁重合により製造される。相分離を生じさせる有機物（溶媒、高分子量物）を混入した共重合反応において生成するポリマーを相分離させて、多孔質体を形成する場合が多い。

また、高分子、有機物、無機物を添加し後から抽出することにより、細孔を形成する場合もある。また、得られたビーズ状重合体に対して、さらにアルキル化反応を行うことにより、細孔をさらに発達させたり、表面特性を変化させるマクロネット法や後架橋法などのエッチングとして分類出来る製造手法が用いられる。

#### < 触媒・担体 >

多孔質体の細孔内部や表面を反応の場、あるいは固定場として用いるものである。

触媒用としては、無機系のものが多く用いられているが、有機高分子系としてはイオン交換樹脂が代表的なものである。例としては、イオン交換樹脂を用いたエステル類の加水分解、エステル化、付加反応、異性化などが工業的な規模で行われており、種々の多孔性イオン交換樹脂が用いられている。反応に供される反応基質の分子サイズ、反応生成物の分子サイズなどとイオン交換樹脂に付与された細孔サイズの組合せにより、最適な反応の場として適切なイオン交換樹脂の選択が行われる。

一方、固定化担体としては、酵素の固定化、微生物の固定化、バイオリクターへの応用などがある。従来より、ウレタン系やポリオレフィン系の多孔質体やイオン交換樹脂を固定化用担体として用いている。酵素の固定化に関しては、チーズを初めとする乳業製品の生産、発酵由来アミノ酸を初めとする機能性食品分野での発酵生産工程での利用、発酵由来医薬品の発酵生産工程での利用、などがあげられる。

また、膜をバイオリクターの固定化膜として用いる場合があり、効率的な発酵生産のための最適化が図られている。

最近では、光硬化性樹脂を重合した粒状品の上に硝酸還元菌体を固定化して、浄水場での硝酸性窒素成分を菌体により除去するあるいは排水処理に用いることが行われている。

#### < 電池部材 >

電池部材としては、固体高分子型燃料電池用の高分子膜、セパレータ、リチウムイオン2次電池のセパレータなどの用途に有機高分子多孔質体が用いられている。新しい用途分野である。

固体高分子型燃料電池用の高分子膜は、水素イオンと電子を分離して発電反応を行う材料である。期待される特性としては、電気化学的安定性、高プロトン導電性、ガス遮断性、機械的高強度、環境変動に対する耐性および低コスト化であり、イオン交換膜製造技術をもとに検討がなされている。

リチウムイオン2次電池のセパレータとしては、ポリオレフィン系の膜が使用されている。

#### < 医療材料 >

有機高分子多孔質体の医療分野への応用に関しては、人工臓器として用いる場合、再生医療用材料として用いる場合、徐放性材料として用いる場合などがある。

## ・人工臓器

有機高分子多孔質体が用いられている人工臓器としては、人工肺、人工血管、人工腎臓、人工肝臓などがある。また、一般的に用いられているコンタクトレンズにも多孔性材料が用いられている。

人工肺は、生体肺のガス交換機能を代行する装置として開発されている。物体の潤沢な表面に血液を拡げて薄いフィルム状の血液として、ここで酸素と接触させてガス交換をはかるフィルム状人工肺、静脈血の血液中に酸素を吹送し、微細な酸素気泡をつかって血液を酸素化する気泡型人工肺、ガス透過膜を有する薄膜を挟んで血液と酸素を間接的に接触させてガス交換を行うより生理的な薄型人工肺などの3種類が知られている。素材としては、ポリジメチルシロキサン、ポリジメチルシロキサン-ポリカーボネートコポリマー、ポリアルキルサルホン、ポリテトラフルオロエチレンなどの均質膜、ポリエチレン、ポリプロピレンを素材とする中空系膜タイプの多孔質膜、多孔質膜の欠点（ペーパーロスと血漿の漏出）及び均質膜の欠点（機械的強度が弱い）を克服するために両者の素材を組み合わせた複合膜などがある。

人工血管としてはポリエステル、ポリテトラフルオロエチレンなどが用いられている。血漿が漏れることにより、血栓が人工血管を覆うために、表面にゼラチン、コラーゲン、アルブミン等を被覆した生体適合性を付与した多孔性材料が用いられている。

人工腎臓には、セルロース系の透析膜が用いられているが、合成高分子系として、ポリアクリロニトリル、ポリメチルメタクリレート、ポリスルホン、エチレン-ビニルアルコール共重合体、ポリカーボネート-エチレンオキサイド共重合体、ポリアミドなどの透析膜がある。後者の合成高分子系では、共重合により、疎水性モノマー、親水性モノマーをランダムまたはブロック状に共重合したり、イオン性基を導入して膜の性質を生体に適合するように処理することが行われている。

人工肝臓は、肝臓の持つ解毒機能を一時的に代行し肝不全を切り抜けるための人工肝臓補助装置として知られ、主に血液中の血漿を分離する膜として開発されている。素材としては、疎水性高分子が用いられている。その例としては、セルロースジアセテート、セルローストリアセテート、ポリメチルメタクリレート、ポリビニルアルコール、ポリスルホン、ポリプロピレン、ポリエチレンなどで、血液中の血球成分を全て阻止し、タンパク質などの高分子溶質を含む血漿を出来るだけ通過させる必要があり、大きな孔径を持った膜が使用されている。

コンタクトレンズとしては、ポリ2-ヒドロキシエチルメタクリレート、ポリN-ビニルピロリドンなどを素材として製品化されている。機能として重要なものは、酸素透過性であり、その他使用時の使い勝手に関係した視力の矯正能力、装用感、取り扱い性、寿命などがある。

## ・再生医療

再生医療用材料として用いる例として、親水性を有する有機高分子多孔質体を用いて創傷治癒材として用いる用途がある。ポリウレタンや吸水性高分子とアルギン酸を併用して生体適合性を持たせるとともに湿潤状態で創傷の治療効果を高めている。

徐放性材料として用いる場合として、多孔性材料の微細孔を利用して、吸着した薬剤を徐放性材料として用いることが検討されている。薬剤の体内での効果を持続させるために、ターゲティング技術と組み合わせて検討されている。

膜の応用としては、浸透圧システム、経皮システム、眼科用デバイス、避妊薬システムなどがある。また、マイクロカプセルやイオン交換樹脂に薬剤を担持したマイクロカプセル製剤などがある。また、徐放性の効果を持たせて芳香性薬剤、消臭性薬剤を室内に徐放的に持続して放出する利用、農薬の徐放的な利用などにも応用されている。

#### < 発泡樹脂材料 >

発泡樹脂材料としては、種々の有機高分子が用いられている。その例として、ポリ塩化ビニル（軟質、硬質）、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン - 酢酸ビニル共重合樹脂、ポリスチレン（ビーズ融着法、溶融法）、ポリウレタン（軟質、硬質）、ABS 樹脂、ポリビニルホルマール、酢酸繊維素、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ユリア樹脂、シリコン樹脂などがある。また工業的な使用方法に対応して、カレンダー、押し出し、コンベアベルトキャスティングなどによる連続方式、キャスティング、成形などによって、最終形状製品を得るバッチ方式、液状、微粒状の材料を目的とするすきまに注入し発泡させる現場発泡方式など種々の発泡方式がある。素材と生産方法がそれぞれの用途に応じて選択されて利用されている。

用途としては、自動車・車両用途、電子電機用途、土木建築用途、スポーツ日用品、梱包用途などで、それぞれの主たる素材別に以下のように使用されている。各用途に用いる上で重要な機能として、軽量性、緩衝性、断熱性、吸音性、制振性などである。

表 6 発泡体の代表的な用途

種類	用途	土木建築	包装・緩衝	自動車・車両	その他
ポリスチレン					
ポリウレタン					
ポリ塩化ビニル					
ポリエチレン					
ポリプロピレン					
ゴム系樹脂					
その他					

：主に使用、   ：多く使用、   ：少量使用

#### < 高吸水性樹脂・吸油性樹脂 >

##### ・高吸水性樹脂

高吸水性樹脂は JIS「高吸水性樹脂の吸水量試験方法」によれば「水を高度に吸水して、膨潤する樹脂。高吸水性樹脂は、架橋構造の親水性樹脂で、水と接触することによって吸水し、一度吸水すると、圧力をかけても離水しにくい特徴を持っている。」と説明されており、「吸水量が 10g/g 以上のものについて適用する。」と定義されている。もともと、ゆるく架橋されたポリアクリル酸やメタクリル酸などでこの現象が見いだされているが、現在は、デンブン - アクリル酸グラフト系、ポリアクリル酸塩系、ポリビニルアルコール系、酢酸ビニル - アクリル酸塩系、イソブチレン - マレイン酸系、ポリ N-ビニルアセトアミド系などの素材と製造方法の組合せが実用化されている。

##### ・吸油性樹脂

一方、吸油性樹脂に関しては、工場廃油処理、漏油処理、家庭用（天ぷら等）廃油処理、工場排水混入油処理などに用いられている。有機高分子物としては、天然系と合成系のものがあり、天然系のものとしては、ピートモス、綿、カポック、パルプなどがあり、合成系のものとしては、ポリプロピ

レン、ポリスチレン、ポリウレタン、ポリノルボルネンなどがある。また吸油の原理から、物質間の隙間空間に毛細管現象を利用して油を吸収保持させようとするものであり吸蔵型と呼ばれている。また、界面活性剤を用いて、分子同士が寄り集まる物理的凝集力によるネットワーク形成過程で生じる隙間空間に油を保持するタイプのもものと区別されている。合成系の吸油性樹脂としては、親油性モノマーを基本モノマーとした低架橋度の重合体が用いられている。

#### <その他>

その他の用途として、導電性材料、圧電性材料、摩擦材、摺動材、低誘電性などの機能を有する用途、また、生分解性を有する多孔性材料などがある。

##### ・導電性材料

ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェンなどを電解重合、化学的な酸化還元重合により得た多孔性材料が導電性材料として開発されている。

##### ・圧電性材料

ポリビニリデンフルオライドあるいはフッ素系モノマー共重合体等のフッ素系ポリマーの多孔質体が圧電性材料、焦電性材料として開発されている。

##### ・摩擦材

湿式摩擦材料として、フェノール樹脂、変性フェノール樹脂多孔質体をペーパー材として用いている。求められる性能としては、摩擦係数を満足すること、耐熱性を有することなどである。自動車の自動変速機の湿式多板クラッチ用途に用いられている。

##### ・摺動材

焼結法により得られたポリエチレン、ポリプロピレンの多孔性材料が摺動性材料として、段ボール梱包用の滑りシート、OA 機器のスライダ、各種ライニングの用途に用いられている。

##### ・生分解性材料

脂肪族ポリエステルなどの材料が生分解性の多孔性材料として開発されている。成型性、耐熱性、分解速度のコントロール、強度などの物性のバランスがとれたブロック緩衝材として開発されている。OA 機器の梱包用途など流通での実用化が行われている。

##### ・低誘電性材料

半導体用途では、回線の集積度が高くなるに従い、従来よりもより低誘電率の材料が要望されている。従来のシリコン系材料や、ポリイミド系材料などに微細の細孔を形成することにより、材料の誘電率および空気の誘電率を足し合わせて材料のトータルの誘電性を下げることが行われている。特にポリイミドなどでは、微多孔性の材料を用いて、絶縁性材料が製造されている。

以上