

【技術分類】 1 - 1 - 1 有機高分子多孔質体の製造法 / 膜・フィルム / 相分離法

【 F I 】 C 0 8 J 9 / 2 8

【技術名称】 1 - 1 - 1 - 1 溶液法 (ドライプロセス)

【技術内容】

相分離方法としては、熱誘起相分離法と貧溶媒誘起相分離法があり、貧溶媒誘起相分離法には、dry プロセスと wet プロセスがある。

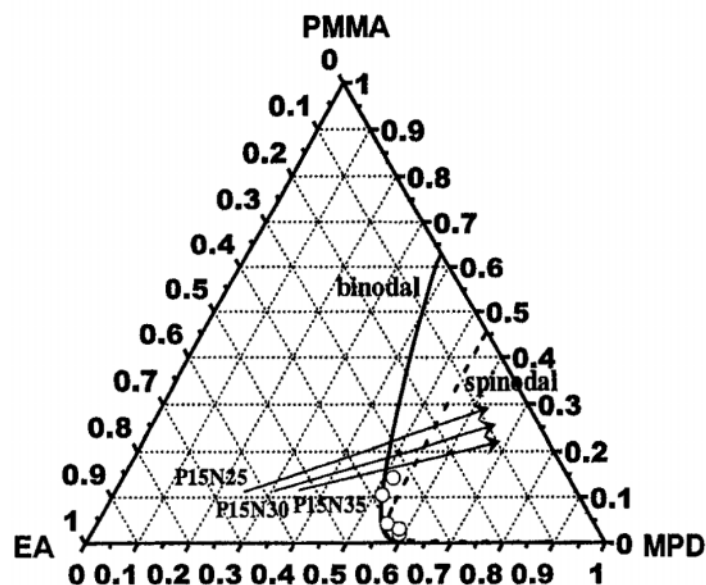
ここでは、dry プロセスを用いて、ポリメチルメタクリレート (PMMA) ($M_w=102,600$ および $M_n=48,300$) と酢酸エチル (EA) を原料として、多孔質膜を製造した例を取り上げる。

PMMA を 15wt% 含む EA 溶液を調整した。貧溶媒として、2-メチル-2,4-ペンタンジオール (MPD) を用い、混合する濃度を変えた条件で製造を行った。PMMA-EA-MPD からなる溶液をガラスプレート上にキャストし、反応温度を 298K、湿度を 20% 以下に保持した。EA が蒸発するに従い相分離が起こり (図 1) フィルムがオパーク状となった。EA の蒸発に伴い、フィルムの重量が減少し、徐々に一定値に近づいていく (図 2)。一定値になったところで、50wt% のメタノール - 水溶液を用いて MPD を除去した。

得られた膜を凍結乾燥し、走査型電子顕微鏡により観察した (図 3)。

【図】

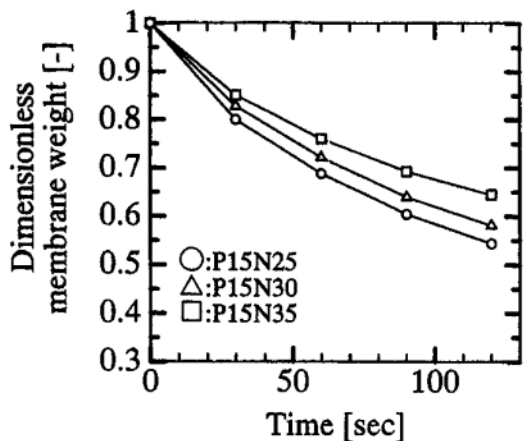
図 1 PMMA-EA-MPD の 3 成分系の相図



出典：「Light-Scattering Study on Porous Membrane Formation by Dry-Cast Process.」, 「J Appl Polym Sci VOL.86 NO.13」, 2002 年 12 月 20 日、MATSUYAMA H、TACHIBANA M、MAKI T、TERAMOTO M 著、WILEY 発行、3206 頁 Figure 1 Phase diagram and paths of composition change during the membrane formation. Solid line: binodal curve; dotted line: spinodal curve; ○; cloud point. Reprinted with permission from WILEY.

図 1 の説明：PMMA-EA-MPD の 3 成分系の相図を示す。実線がバイノーダル、波線がスピノーダル、○が曇点を示している。

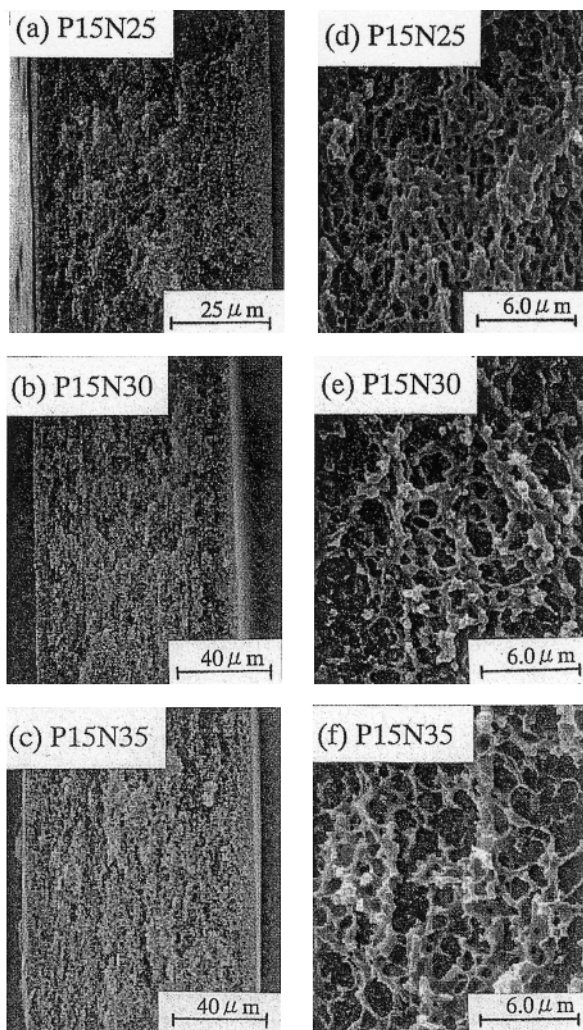
図 2 溶媒乾燥工程における PMMA-EA-MPD キャスト膜の重量減少



出典：「Light-Scattering Study on Porous Membrane Formation by Dry-Cast Process.」, 「J Appl Polym Sci VOL.86 NO.13」, 2002 年 12 月 20 日、MATSUYAMA H、TACHIBANA M、MAKI T、TERAMOTO M 著、WILEY 発行、3207 頁 Figure 2 Weight change during the solvent evaporation process. Reprinted with permission from WILEY.

図 2 の説明：PMMA-EA-MPD のキャスト製膜時の膜の重量減少を示す。初めに EA の蒸発に伴い膜重量が減少するが、次第に一定値に近づく。なお、P15N25 は、15wt%のポリマーと 25wt%の貧溶媒を含んでいることを示す。

図 3 PMMA-EA-MPD の 3 成分系で製膜された膜の電子顕微鏡写真



出典：「Light-Scattering Study on Porous Membrane Formation by Dry-Cast Process.」, 「J Appl Polym Sci VOL.86 NO.13」, 2002 年 12 月 20 日、MATSUYAMA H、TACHIBANA M、MAKI T、TERAMOTO M 著、WILEY 発行、3208 頁 Figure 6 Cross sections of porous membranes. (a-c) Whole membrane cross sections. Left and right sides correspond to top and glass surfaces, respectively. (d-f) Structures in high magnification. Reprinted with permission from WILEY.

図 2 の説明：PMMA-EA-MPD の 3 成分系で製膜された 3 種の膜 (P15N25, P15N30, P15N35) の電子顕微鏡写真を示す。左側が膜断面の上方を右側が膜断面のガラス表面側を示している。(a～c)は断面全体、(d～f)は高倍率で撮影した写真。

【出典 / 参考資料】

「Light-Scattering Study on Porous Membrane Formation by Dry-Cast Process.」, 「J Appl Polym Sci VOL.86 NO.13」, 2002 年 12 月 20 日、MATSUYAMA H、TACHIBANA M、MAKI T、TERAMOTO M 著、WILEY 発行、3205 - 3209 頁

【技術分類】 1 - 1 - 1 有機高分子多孔質体の製造法 / 膜・フィルム / 相分離法

【 F I 】 C 0 8 J 9 / 2 8

【技術名称】 1 - 1 - 1 - 1 溶液法（超臨界炭酸ガス法）

【技術内容】

超臨界流体を用いた多孔構造体の製造には、RESS 法 (rapid expansion of supercritical solutions)、マイクロセルラー発泡体製造法、PCA 法 (compressed fluid antisolvent) 等があるが、ここでは超臨界状態の CO_2 を貧溶媒としてとらえ、超臨界流体誘起による相分離を起こさせることで多孔質膜を製造した。

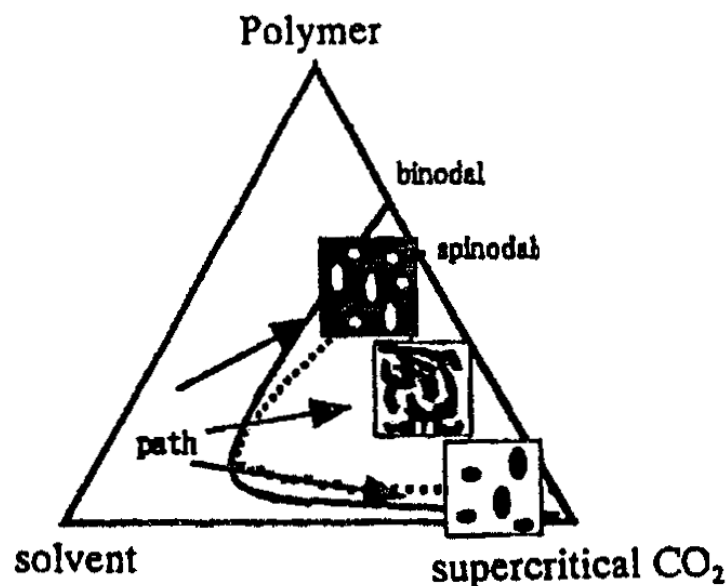
高分子としてポリスチレン、溶媒としてトルエンの系を用いた。

図 1 に示したような相図に従って、3 成分での相分離を行った。

図 2 に示した装置を用いて製造を行った。高分子溶液をガラスシャーレに入れ膜生成セルに設置後、予めバッファータンク内で圧力と温度をコントロールした超臨界 CO_2 を導入することにより相分離を誘起させた。得られた膜の SEM 写真を図 3 に示す。

【図】

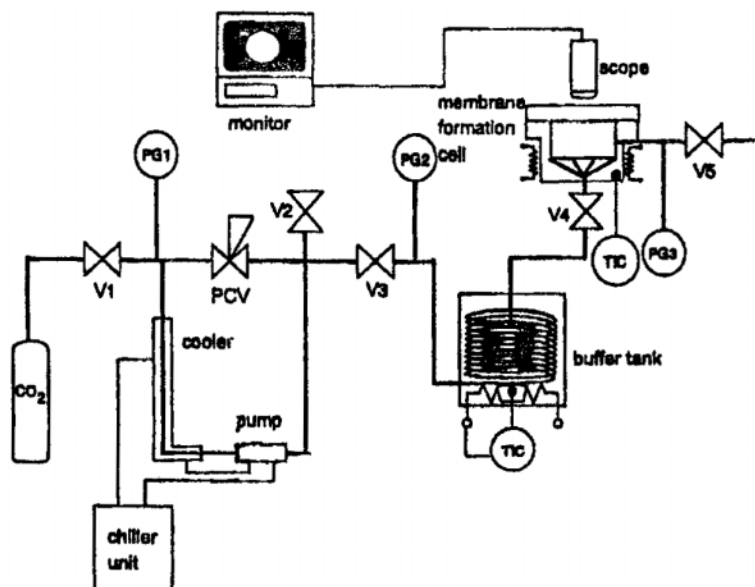
図 1 超臨界流体誘起による相分離の相図の概念図



出典：「超臨界 CO_2 を用いる相分離プロセスによる多孔膜の作製」, 「膜シンポジウム NO.13」, 2001 年 11 月 1 日、松山秀人、矢野秀明、山本淳、牧泰輔、寺本正明著、日本膜学会発行、125 頁 Fig.1 Concept of porous membrane formation by phase separation with supercritical CO_2 .

図 1 の説明：超臨界流体誘起による相分離の相図の概念図を示す。超臨界 CO_2 を貧溶媒としてとらえて、バイノーダル領域とスピノーダル領域を想定している。

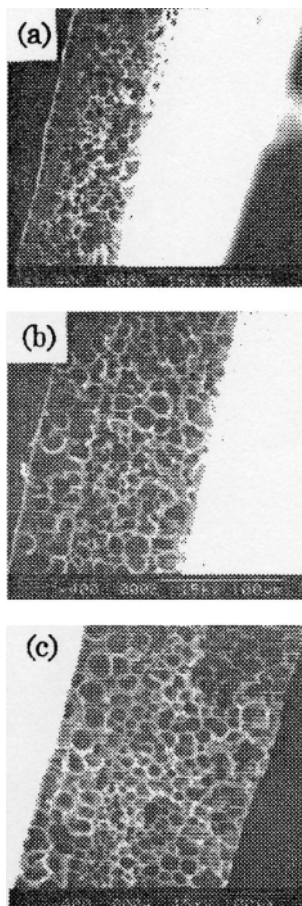
図 2 超臨界流体誘起による相分離の実験装置



出典：「超臨界 CO_2 を用いる相分離プロセスによる多孔膜の作製」, 「膜シンポジウム NO.13」, 2001 年 11 月 1 日、松山秀人、矢野秀明、山本淳、牧泰輔、寺本正明著、日本膜学会発行、125 頁 Fig.2 Experimental apparatus. V:valve, PG:pressure gauge, PCV:pressure control valve, TIC:temperature indicator and controller

図 2 の説明：超臨界流体誘起による相分離の装置を示す

図 3 超臨界流体誘起による相分離における超臨界 CO_2 圧力の影響



出典：「超臨界 CO₂を用いる相分離プロセスによる多孔膜の作製」,「膜シンポジウム NO.13」, 2001 年 11 月 1 日、松山秀人、矢野秀明、山本淳、牧泰輔、寺本正明著、日本膜学会発行、126 頁 Fig.3 Effect of CO₂ pressure on Cross section structure. (a)8MPa, (b)13MPa, (c)16Mpa

図 3 の説明：超臨界流体誘起による相分離における超臨界 CO₂ 圧力の影響を示す。写真(a)の 8MPa から写真(c)の 16Mpa へと、超臨界 CO₂ 圧力が高くなるに従い細孔が大きくなる傾向を示し、CO₂ 圧力の低いほうが微細な細孔構造を示している。

【出典 / 参考資料】

「超臨界 CO₂を用いる相分離プロセスによる多孔膜の作製」,「膜シンポジウム NO.13」, 2001 年 11 月 1 日、松山秀人、矢野秀明、山本淳、牧泰輔、寺本正明著、日本膜学会発行、125 - 128 頁

【技術分類】 1 - 1 - 1 有機高分子多孔質体の製造法 / 膜・フィルム / 相分離法

【 F I 】 C 0 8 J 9 / 2 6

【技術名称】 1 - 1 - 1 - 2 溶融法 (ポリプロピレン)

【技術内容】

溶融法としては、可塑剤を有機高分子に加え混合系の融点以上で溶融成型する方法が知られている。高温では溶媒であるが、低温では非溶媒となるような溶媒の存在下でナイロン、ポリカーボネート、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレートなどの結晶性ポリマーを高温で溶融溶解させて製膜後、急冷凝固させて多孔性のレース状構造をもった膜をつくる方法である。

図 1 には、溶融法で得られたポリプロピレンの走査型電子顕微鏡写真を示す。細孔径のサイズは、 $0.05\mu\text{m}$ から $0.40\mu\text{m}$ の範囲で、膜厚は 20 から $50\mu\text{m}$ の範囲、多孔率は 32% である。

また、応用例として、非相溶性の複数の高分子を混合した系なども検討されている。

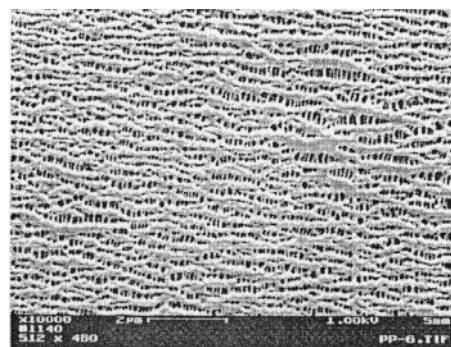
ポリスチレン (PS) / ポリプロピレン (PP) およびポリエチレンテレフタレート (PET) / ポリプロピレン (PP) などを高温で二軸押出を行うことによりブレンドし、冷却時に相分離を生じさせて多孔性のフィルムを製造している。

二軸押出に使用されるスクリュウの組合せ例を図 2 に示す。また二軸押出の温度は、(PS) / (PP) で 230 および (PET) / (PP) で 270 を用いている。

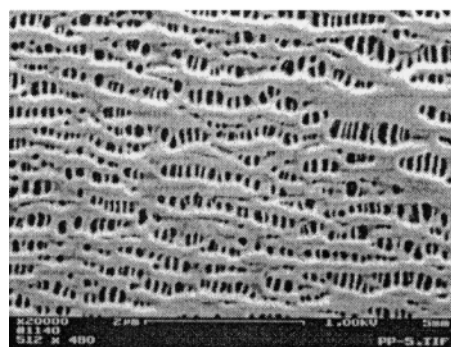
得られた膜の走査型電子顕微鏡写真を、図 3 に示した。

【図】

図 1 溶融法で得られたポリプロピレンの走査型電子顕微鏡写真



(a)



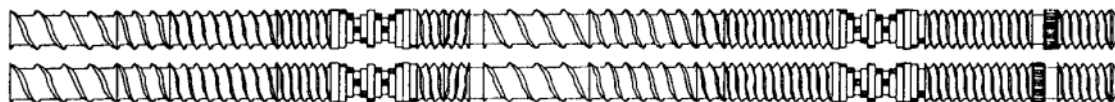
(b)

出典：「Preparation of microporous films from immiscible blends via melt processing.」, 「J Plast Film Sheeting VOL.16 NO.4」, 2000 年 10 月、CHANDAVASU C、XANTHOS M、SIRKAR K K、GOGOS C G 著、SAGE Publication 発行、289 頁 Figure 1 Scanning electron micrographs of polypropylene

(PF100, Montell) microporous film: (a) 10,000 magnification and (b) 20,000 magnification. Reprinted with permission from SAGE Publication.

図 1 の説明：溶融法で得られたポリプロピレンの走査型電子顕微鏡写真を示す。上段が 1 万倍、下段が 2 万倍の倍率である。

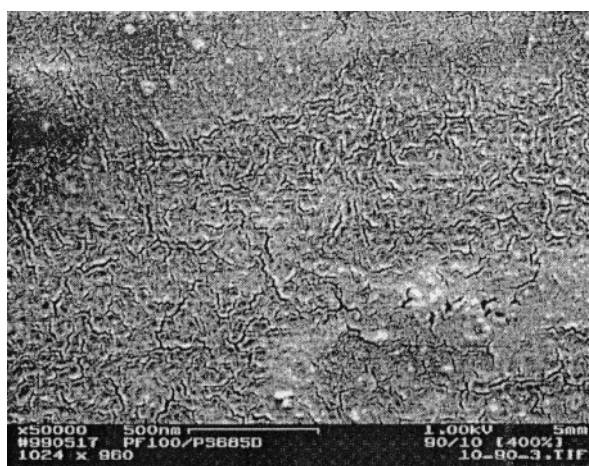
図 2 二軸押出に用いたスクリュウの組合せ例



出典：「Preparation of microporous films from immiscible blends via melt processing.」, 「J Plast Film Sheeting VOL.16 NO.4」, 2000 年 10 月、CHANDAVASU C、XANTHOS M、SIRKAR K K、GOGOS C G 著、SAGE Publication 発行、294 頁 Figure 5 Screw configuration for melt blending. Reprinted with permission from SAGE Publication.

図 2 の説明：二軸押出に用いたスクリュウの組合せ例を示す。通常の二軸押出で用いられるスクリュウの組合せを選択した。

図 3 二軸押出で得られたブレンド膜の走査型電子顕微鏡写真



出典：「Preparation of microporous films from immiscible blends via melt processing.」, 「J Plast Film Sheeting VOL.16 NO.4」, 2000 年 10 月、CHANDAVASU C、XANTHOS M、SIRKAR K K、GOGOS C G 著、Technomic Publication 発行、295 頁 Figure 6 Scanning electron micrograph of microporous film based on 90/10 wt% polypropylene (PF100, Motell)/polystyrene(Dow PS 685D) blend (50,000 magnification). Reprinted with permission from SAGE Publication.

図 3 の説明：二軸押出で得られたブレンド膜の走査型電子顕微鏡写真を示す。高分子をブレンドしたもので高分子同士の相分離が生じて、多孔質構造が得られる。

【出典 / 参考資料】

「Preparation of microporous films from immiscible blends via melt processing.」, 「J Plast Film Sheeting VOL.16 NO.4」, 2000 年 10 月、CHANDAVASU C、XANTHOS M、SIRKAR K K、GOGOS C G 著、SAGE Publication 発行、288 - 300 頁

【技術分類】 1 - 1 - 1 有機高分子多孔質体の製造法 / 膜・フィルム / 相分離法

【 F I 】 C 0 8 J 9 / 2 6

【技術名称】 1 - 1 - 1 - 2 溶融法（熱誘起相分離法の相図）

【技術内容】

溶融法としては、可塑剤を有機高分子に加え混合系の融点以上で溶融成型する方法が知られている。

高温では溶媒であるが、低温では非溶媒となるような溶媒の存在下で、ナイロン、ポリカーボネート、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレートなどの結晶性ポリマーを高温で溶融溶解させて製膜後、急冷凝固させて多孔性の膜をつくる方法である。

ここでは、アイソタクティックポリプロピレンと希釈溶媒を用いた系を取り上げる。

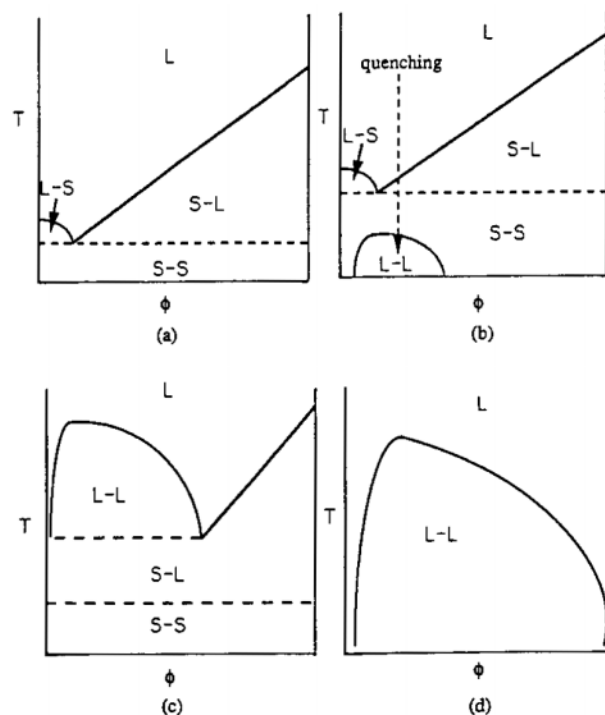
図 1 には、熱誘起相分離法（TIPS 法）の相図の概念図を示す。相分離の挙動は、各温度における固液の相互作用パラメータと相図の形により、決定されて、多孔性構造を形成する。ポリプロピレンの場合、希釈溶媒として *n,n*-bis(2-hydroxyethyl) tallowamine (TA)、エイコサン ($C_{20}H_{42}$)、エイコサン酸 ($C_{19}H_{39}COOH$) などが用いられる。アイソタクティックポリプロピレンと希釈溶媒をテストチューブ中に入れて、窒素置換を行った後に所定の温度に加熱し、24 時間保持した。得られたサンプルを 473K に加熱して 5 分保持した。その後、298K まで、10K/min の速度で降温した。その後、アセトンを用いて、ポリマー中の希釈溶媒を抽出した。

図 2 には、アイソタクティックポリプロピレンと希釈溶媒の場合の相図を示す。

また、図 3 には、各希釈溶媒で相分離させたポリプロピレンの走査型電子顕微鏡写真を示す。

【図】

図 1 熱誘起相分離法（TIPS 法）の相図（概念図）



出典：「Microporous membrane formation via thermally-induced phase separation. III. Effect of Thermodynamic interactions on the structure of isotactic polypropylene membranes.」, 「J Membr Sci VOL.64 NO.1/2」, 1991 年、Kim S.S., Lloyd D.R 著、ELSEVIER 発行、15 頁 Fig.1 Schematic conceivable TIPS diagrams. T represents temperature. ϕ represents volume fraction of polymer. Region identifications are as follows: L=liquid; L-L=Liquid polymer plus liquid solvent; S-L=solid polymer plus liquid diluent; L-S=liquid polymer plus solid diluent; S-S=solid polymer

plus solid diluent. Reprinted with permission from ELSEVIER.

図 1 の説明：熱誘起相分離法（TIPS 法）の相図（概念図）を示す。T：温度、 ϕ ：ポリマーの体積分率、L：液相、L-L：液状のポリマー及び溶液状の溶媒、S-L：固体状のポリマー及び溶液状の溶媒、L-S：液状のポリマー及び固体状の溶媒、S-S：固体状のポリマー及び固体状の溶媒を示している。ポリマーと溶媒の組合せにより種々の相図を示す。

図 2 アイソタクティックポリプロピレンと希釈溶媒の場合の相図（平衡状態）

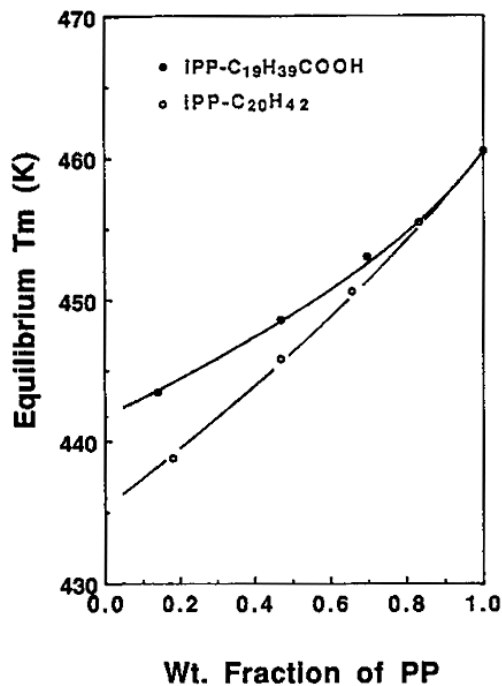


Fig. 3

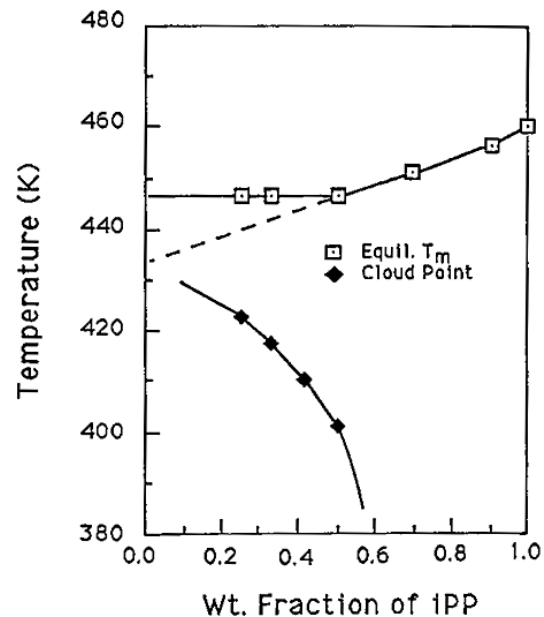
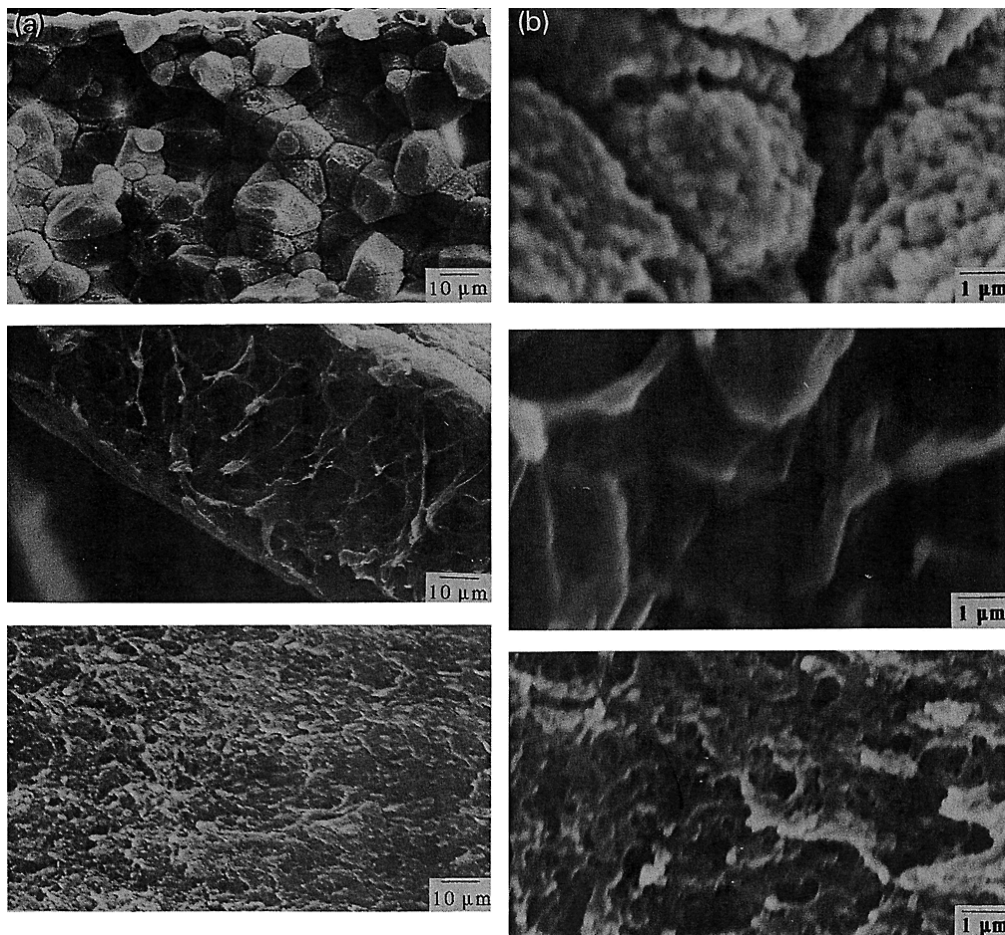


Fig. 4

出典：「Microporous membrane formation via thermally-induced phase separation. III. Effect of Thermodynamic interactions on the structure of isotactic polypropylene membranes.」, 「J Membr Sci VOL.64 NO.1/2」, 1991 年、Kim S.S., Lloyd D.R 著、ELSEVIER 発行、17 頁 Fig.3 Equilibrium phase diagrams of the iPP-C₂₀H₄₂ and iPP-C₁₉H₃₉COOH. Fig.4 Equilibrium phase diagram of iPP-TA system. Reprinted with permission from ELSEVIER.

図 2 の説明：アイソタクティックポリプロピレンとエイコサン (C₂₀H₄₂)（左図）及び n,n-bis(2-hydroxyethyl)tallowamine(TA)（右図）の相図（平衡状態）を示す。可塑剤の違いにより異なった相図を示している。

図 3 各希釈溶媒を用いて相分離させたポリプロピレンの走査型電子顕微鏡写真



出典：「Microporous membrane formation via thermally-induced phase separation. III. Effect of Thermodynamic interactions on the structure of isotactic polypropylene membranes.」, 「J Membr Sci VOL.64 NO.1/2」, 1991 年、Kim S.S., Lloyd D.R 著、ELSEVIER 発行、18 頁 Fig.7 Thermodynamic interaction effect on the quenched(at 298K) iPP-diluent(50wt%iPP) samples. (a) low magnification, (b) high magnification(top: iPP-C₂₀H₄₂, middle: iPP-C₁₉H₃₉COOH, bottom: iPP-TA). Reprinted with permission from ELSEVIER.

図 3 の説明：希釈溶媒としてエイコサン(C₂₀H₄₂)（上段），エイコサン酸(C₁₉H₃₉COOH）（中段），n,n-bis(2-hydroxyethyl)tallowamine(TA)（下段）を用いて相分離させたポリプロピレンの走査型電子顕微鏡写真を示す。（a）は低倍率，（b）は高倍率で撮影された。ポリマーと可塑剤の組合せにより細孔構造を制御することが出来る。

【出典 / 参考資料】

「Microporous membrane formation via thermally-induced phase separation. III. Effect of Thermodynamic interactions on the structure of isotactic polypropylene membranes.」, 「J Membr Sci VOL.64 NO.1/2」, 1991 年、Kim S.S., Lloyd D.R 著、ELSEVIER 発行、13 - 29 頁