

【技術分類】 1 - 1 - 3 有機高分子多孔質体の製造法 / 膜・フィルム / 化学的処理法

【 F I 】 C 0 8 J 9 / 0 0 \*

【技術名称】 1 - 1 - 3 - 1 酸・アルカリ処理

【技術内容】

化学的処理法は、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、細孔を形成する方法である。本例では、乳化重合で製造した(スチレン(S) - メタクリル酸メチル(MAA))共重合体、或いは(スチレン(S) - アクリル酸ブチル(BA) - メタクリル酸メチル(MAA))共重合体をテトラヒドロフランに溶解した後でキャスト製膜し、さらにアルカリで処理することにより中空構造を有する膜を調製した。

P(S-MAA)および P(S-BA-MAA)を乳化重合で得て、遠心ろ過した後に乾燥させた。乾燥後の重合体粒子をテトラヒドロフランに溶解し、溶離剤を塗布した紙の上にキャスト製膜した。室温で2日間放置した後、1日真空乾燥を行った。膜の厚みは約100 $\mu$ mであった。

得られた2種類の膜を、PHが13.0に調整された水酸化カリウム水溶液にそれぞれ浸せきし、温度と時間を変えた条件でアルカリ処理を行い多孔質膜を得た。アルカリ処理前後の膜を走査型電子顕微鏡で観察し、アルカリ処理により細孔が形成されたことを確認した(図1)。

【図】

表1 P(S-MAA)および P(S-BA-MAA)の乳化重合条件

	Styrene/butyl acrylate/methacrylic acid (molar ratio)	
	92/0/8 <sup>a</sup>	50/42/8 <sup>b</sup>
Styrene (g)	56	1.63
Butyl acrylate (g)	-	1.65
Methacrylic acid (g)	4.0	0.21
Potassium persulfate (mg)	240	14
Emulgen 911 (g)	3.3	0.32
Water (g)	540	31.5
T <sub>g</sub> (°C) <sup>c</sup>	106	10

<sup>a</sup>In a flask: N<sub>2</sub>; 24 h; 120 rpm

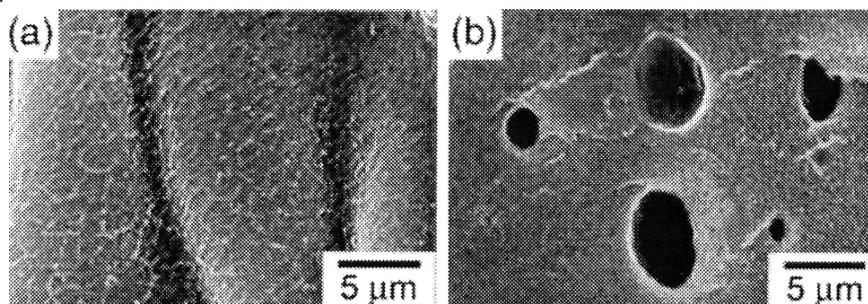
<sup>b</sup>In a sealed tube: N<sub>2</sub>; 24 h; shaking rate 120 cycles/min (3-cm strokes)

<sup>c</sup>Calculated by Fox's equation [12]

出典:「Variation of the morphology of a carboxylated polymer film by alkali treatment.」  
「Colloid Polym Sci VOL.280 NO.6」, 2002年6月、OKUBO M、ITO A、OKADA M、SUZUKI T 著、  
Springer-Verlag 発行、575頁 Table 1 Recipes of emulsion polymerizations. Reprinted with permission from Springer-Verlag.

表1の説明: P(S-MAA)および P(S-BA-MAA)の乳化重合条件を示す

図1 P(S-MAA)キャスト膜のアルカリ処理前後の電子顕微鏡写真



出典：「Variation of the morphology of a carboxylated polymer film by alkali treatment.」  
「Colloid Polym Sci VOL.280 NO.6」, 2002 年 6 月、OKUBO M、ITO A、OKADA M、SUZUKI T 著、  
Springer-Verlag 発行、576 頁 Fig.2 Scanning electron microscope (SEM) photographs of  
cross-sections of P(S-MAA)(92/8 molar ratio) films **a** before and **b** after the alkali treatment  
at an initial pH of 13.0 at 150 for 1h. Reprinted with permission from Springer-Verlag.

図 1 の説明：P(S-MAA)キャスト膜のアルカリ処理前（写真 a）および処理後（写真 b）の電子顕微鏡  
写真を示す。アルカリ処理により、細孔が形成された。

【出典 / 参考資料】

「Variation of the morphology of a carboxylated polymer film by alkali treatment.」 「Colloid  
Polym Sci VOL.280 NO.6」, 2002 年 6 月、OKUBO M、ITO A、OKADA M、SUZUKI T 著、Springer-Verlag  
発行、574 - 578 頁

【技術分類】 1 - 1 - 3 有機高分子多孔質体の製造法 / 膜・フィルム / 化学的処理法

【 F I 】 C 0 8 J 9 / 0 0 \*

【技術名称】 1 - 1 - 3 - 2 共有結合形成

【技術内容】

化学的処理法は、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、細孔を形成する方法である。本例では、ポリ芳香環炭化水素(PAH)と架橋剤(XL)を用いて、超架橋構造の多孔質体を合成した。

ジクロロメタン中に PAH と XL および触媒 (塩化スズ) を溶解し、60 で 10 から 24 時間保持して Friedel-Crafts 反応を行い、超架橋構造の多孔質体を合成した。溶液中の PAH と XL の濃度は、0.10g/cc から 0.20g/cc の範囲で変化させた。生成した多孔体中の触媒と未反応物をアセトンとメタノールを用いて抽出し、その後超臨界 CO<sub>2</sub> を用いて溶媒を除去した。

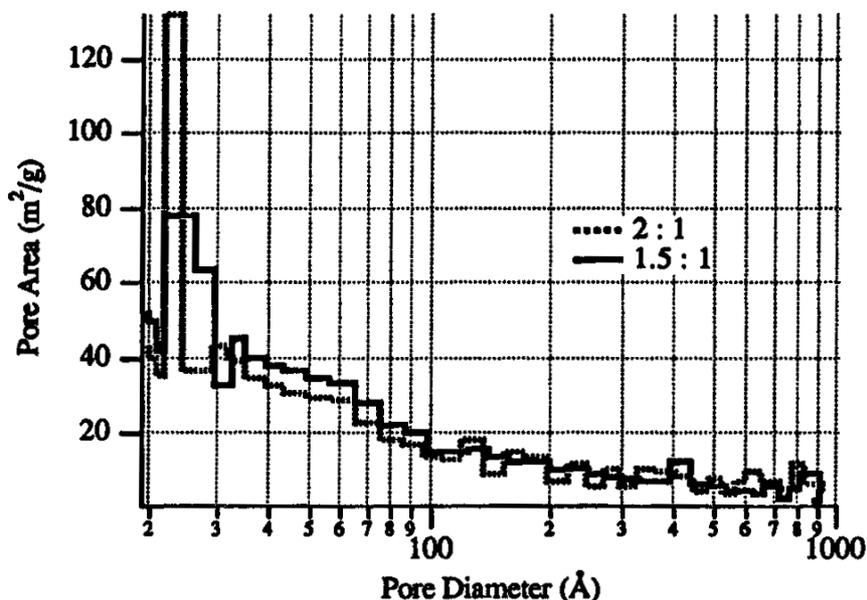
ポリ芳香環炭化水素 (PAH) としては、ビベンジル(BB)、ビフェニル(BP)などの 2 芳香環化合物および分子量の異なるポリスチレンを用いた。また、架橋剤 (XL) としては、p-キシレンジクロリドを用いた。

図 1 に、ポリスチレンに対し架橋反応を行った場合の細孔構造を示した。また、表 1 には各 PAH に対して、架橋反応を行った結果得られた多孔質体の性状をまとめた。

比表面積は窒素吸着を用いた BET (Brunauer, Emmett, Teller) 法、ミクロポアーの細孔容積と分布は HK(Horvath-Kawazoe) 理論およびメソポアーの細孔容積と分布は、BJH (Barrett, Joyner, Halenda) 法により求めた。

【図】

図 1 ポリスチレンに架橋反応を行った場合の細孔分布



出典:「Hypercrosslinked polymeric foams prepared by Friedel-Crafts polycondensation.」,「Polym Mater Sci Eng VOL 74」, 1996 年、STECKLE W P JR、MITCHELL M A、APEN P G 著、American Chemical Society 発行、344 頁 Fig.1 Pore size distribution for polystyrene crosslinked with dichloroethylene at molar ratios of 1.5:1 and 2:1. Reprinted with permission from American Chemical Society.

図 1 の説明 : ポリスチレンに 1.5:1 および 2:1 のモル比でジクロロキシレンで架橋反応を行った場

合の細孔分布を示す。

表 1 各条件で合成された多孔体の細孔構造

Resin	Monomer	xl density *	BET SA (m <sup>2</sup> /g)	H-K pore (Å)	BJH pore (Å)
27BB	bibenzyl	1.50	159.9	7.1	215.5
27BP	biphenyl	1.50	291.5	6.7	211.8
27DM	diphenylmethane	1.50	291.9	10.1	259.9
27TPB	triphenylbenzene	1.50	311.4	6.6	122.6
1DM	diphenylmethane	2.00	370.2	6.6	144.6
1BP	biphenyl	1.75	570.6	7.4	153.9
9BP	biphenyl	2.00	603.3	7.2	125.0
1TPB	triphenylbenzene	2.00	636.2	6.8	112.4
27B	benzene	1.50	692.1	6.2	155.7
27PSL	PS-50k	1.50	994.8	6.2	128.6
5PSH	PS-280k	2.00	1,096.0	6.5	148.3
5PSL	PS-50k	2.00	1,204.4	6.0	105.8

\* - where crosslink density is reported as ratio of XL:PAH

出典:「Hypercrosslinked polymeric foams prepared by Friedel-Crafts polycondensation.」,「Polym Mater Sci Eng VOL 74」, 1996年、STECKLE W P JR、MITCHELL M A、APEN P G 著、American Chemical Society 発行、345 頁 Table 1 Surface Areas of Hypercrosslinked Foams. Reprinted with permission from American Chemical Society.

表 1 の説明: 各条件で合成された多孔質体の細孔構造を示す。

【出典 / 参考資料】

「Hypercrosslinked polymeric foams prepared by Friedel-Crafts polycondensation.」,「Polym Mater Sci Eng VOL 74」, 1996年、STECKLE W P JR、MITCHELL M A、APEN P G 著、American Chemical Society 発行、344 - 345 頁