

解 説

溶液中での相分離を利用した 高分子のナノ多孔化技術

佐光 貞樹

国立研究開発法人 物質・材料研究機構
統合型材料開発・情報基盤部門
データ駆動高分子設計グループ

(受取日：2021年2月3日，受理日：2021年2月24日)

Fabrication Methods of Nanoporous Polymers by Phase Separation in Solution

Sadaki Samitsu

Data-driven Polymer Design Group
Research and Services Division of Materials Data and Integrated System (MaDIS)
National Institute for Materials Science (NIMS)

(Received Feb. 3, 2021; Accepted Feb. 24, 2021)

Nanoporous polymers have been industrially used in valuable products such as large-scale separator sheet of Li-ion batteries, hollow fiber membranes for medical usage, and high-performance membrane and adsorbent for gas and water purification. New development of fabrication methodology of nanoporous polymers is therefore a key challenge that will make it possible to launch new applications. Here we will describe our new fabrication methods of nanoporous polymers that rely on solid-liquid phase separation phenomena. One is flash-freezing nanocrystallization method that is driven by nanocrystallization of solvent molecules and the other is physical gel precursor methods utilizing crystallization of polymers. Deep understanding of phase separation and crystallization mechanism is a key on the fabrication methods. Using commercially-available polymers such as polystyrene and engineering plastics, these methods provide a membrane, a fiber, and a monolith of mesoporous polymers with nanopores (10–100 nm in diameter) and large specific surface areas (over 300 m²/g). The mesoporous polymers are useful as separation membranes and adsorbents for water purification and gas separation, thermal insulators, and optical materials.

Keywords: porous polymer, phase separation, nanocrystallization, membranes, adsorbent, nanoporous fabrication

1. はじめに

内部にナノスケールの空隙（細孔）を持つナノ多孔質材料はエネルギー・環境・医療応用に利用され、地球規模の問題解決に貢献する。古くから、ゼオライト・活性炭・イオン交換樹脂・逆浸透膜といったさまざまなナノ多孔質材料が広く使われているが、新しい材料への期待は未だ大きい。特に多孔質構造を持つ高分子材料（以下、高分子ナノ多孔体）は、二次電池に使われるセパレータや燃料電池の電解質膜、水浄化やガス分離用途に使われるフィルター、透析などに使われる医療用中空糸膜といった高機能部材に用いられ、素材産業の競争力に貢献している。¹⁾ 高分子ナノ多孔体の機能は多孔構造と密接に関連しており、用途に応じた多孔体が開発・利用されている。多孔構造を自在に

設計するためには、構造を作り分ける多彩な多孔化技術が必要になる。学術研究では、無機ナノ粒子をテンプレートとするテンプレート法、高エネルギービーム照射と化学処理を組合せるトラックエッチング法、乳化重合法、延伸法など、さまざまな手法がトップジャーナルに報告されてきた。近年では特にブロックコポリマーに現れる規則的な自己組織化構造をテンプレートする自己組織化テンプレート法が精力的に研究されている。多彩な学術研究の一方で、高分子ナノ多孔体の工業生産には高分子溶液の相分離現象を基盤とする製造法（相分離法）が多く利用されている。高度な温度操作による相分離の構造制御が所望の性能を実現するプロセス設計の鍵になるので、熱測定に求められる役割は大きい。

2. 相分離を基盤とする多孔化法の基礎

高分子溶液で見られる相分離現象は、均一な高分子溶液が高分子濃度の高い相と溶媒濃度の高い相の2つに分離することを意味する。相分離は、冷却・非溶媒との接触・溶媒の蒸発・重合/化学反応といったさまざまな外部刺激により起きる。この相分離構造から溶媒を除去することで、溶媒濃度の高い相が細孔(空隙)に変換されて、多孔質構造が得られる(Fig.1)。高分子ナノ多孔体の作製プロセスでは、溶媒の除去過程で毛細管圧力や高分子鎖の浸透圧変化により相分離構造が消失してしまうことがあるので、溶媒の除去工程には適切な手法を選択し、注意深く行なう必要がある。溶媒の除去には、凍結乾燥・溶媒置換・真空乾燥・加熱乾燥・超臨界二酸化炭素乾燥などの手法が利用される。

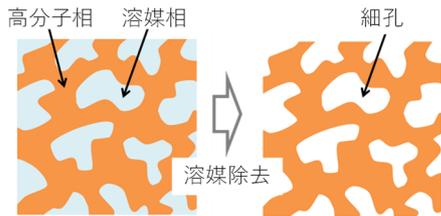


Fig.1 Schematic illustration of phase separation method for nanoporous polymer fabrication.

高分子溶液の相分離現象には、液液相分離²⁾と固液相分離³⁾がある。これら相分離の特徴は高分子濃度を横軸に、温度を縦軸にして、相分離のスビノーダル線やバイノーダル線、高分子や溶媒分子の融点 T_m 、溶液のガラス転移温度 T_g やゲル化温度 T_{gel} を表わした相図で表される(Fig.2上)。⁴⁾ 液液相分離では相分離によって高分子濃度の高い液体相と溶媒濃度の高い液体相の2相に分離する。固液相分離は主に結晶化に伴って現れる。高分子溶液の固液相分離では、高分子が結晶化する場合と、溶媒分子が結晶化する場合の2つがある。液液相分離では液体相間の界面張力を最小化する自由エネルギー(駆動力)を反映して、球を典型とする曲率が大きい(滑らかな)構造が形成される。固液相分離では結晶成長の異方性・方位を反映した多角形や異方的構造が形成されることが多い(Fig.2下)。相分離法で得られる細孔構造は、溶媒を除去することで形成されるので、高分子でできた骨格と細孔が互いに連通した多孔質構造ができるのが特徴である。相分離構造を鋳型として多孔質構造を作るので、相分離機構を理解して適切に制御・活用することが細孔形成に重要である。

相分離法は、自発的な構造形成を利用した簡便かつ汎用的な手法である。特別な原材料や高度な加工装置を必要とせず、プロセス条件で複数の構造を狙って作り分けられる利点がある。一方で、数 μm 以下の微細孔形成・比表面積が大きな構造を作ることが難しいという技術課題があった。我々は、相分離法の利点を生かしつつ、微細孔の形成が可能なナノ多孔化手法の開発に取り組んできた。本解説記事では、固液相分離のキネティクスに着目し、結晶化過程を巧みに操ることでナノ多孔化を実現した我々の研究成果についてご紹介したい。高分子溶液は高分子と溶媒という2つの成分を含む。結晶化にも高分子が結晶化する場合と溶媒分子が結晶化する場合がある。溶媒分子のナノ結晶化に着目した手法として「急速凍結ナノ結晶化法」を、⁵⁾ 高分子の結晶化に着目した手法として「物理ゲル前駆体法」⁶⁾を報告している。

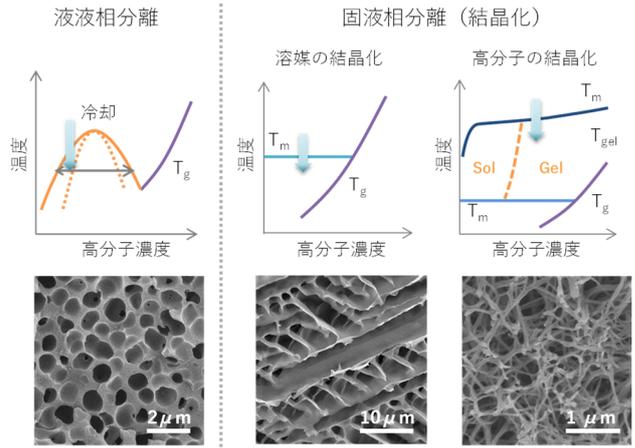


Fig.2 (upper) Schematic phase diagrams of polymer solutions: liquid-liquid phase separation (left), solid-liquid phase separation (right). (lower) Cross-sectional SEM images of nanoporous polymers obtained by each phase separation.

3. 急速凍結ナノ結晶化法： 溶媒分子の結晶化を利用したナノ多孔化法

まず、急速凍結ナノ結晶化法を開発する背景となった多孔化技術である、氷晶テンプレート法(フリーズキャスト法とも呼ばれる)⁷⁻⁹⁾について説明する。この手法は、高分子溶液中の溶媒分子が結晶化した時に生じる相分離構造を利用して多孔化を行なう。高分子溶液を溶媒の融点以下の温度に冷却すると、溶媒分子の結晶化が始まる。結晶核が生成・溶媒分子の結晶が成長する。この結晶化過程では、不純物である高分子は溶媒分子の結晶から排除され、溶媒分子の結晶表面に濃縮される。さらに結晶成長が続く間に、高分子は溶媒分子の結晶間に濃縮・固化され、最終的に溶媒の結晶相と高分子濃厚相が分離した相分離構造ができる。この相分離構造から凍結乾燥などで溶媒を除去すると多孔構造が得られる。この手法は主にセラミックスのコロイド分散液、カーボンナノチューブ・グラフェン・ナノセルロースといったナノマテリアルの水分散液で用いられてきた。10~100 μm のマクロ細孔を持つ空隙率の大きな多孔体や結晶の成長方向を制御した異方的な細孔形成に特徴がある。一方で、従来の氷晶テンプレート法では溶媒分子の結晶成長が非常に速く、微細孔形成が困難であった。我々は、従来法を拡張して溶媒分子の結晶サイズを微細化することができれば、溶媒のナノ結晶を鋳型として100 nm以下の微細孔を形成できると着想した(Fig.3左)。

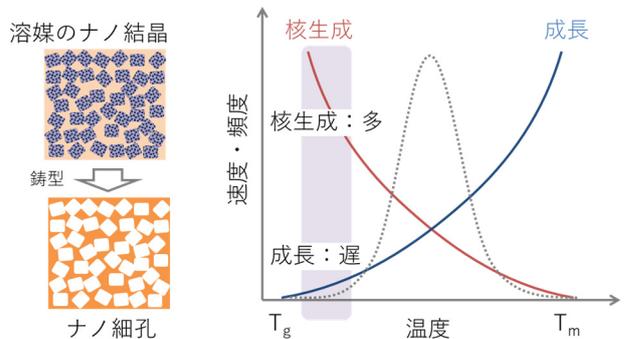


Fig.3 (left) Concept of nanocrystallization of solvent molecules. (right) Schematic illustration of nucleation rate and crystal growth rate depicted as a function of temperature.

ここで結晶化理論の基本に立ち返りたい。結晶化は核生成と結晶成長の2段階で進行する。核生成頻度・結晶成長速度の一般的な温度依存性を参考にすると、核生成頻度は温度が低下するほど増加し、結晶成長速度は温度が低下するほど減速することが知られている。¹⁰⁾ したがって、ガラス転移温度近傍の低温で結晶化すると、高密度で核生成をしつつ、結晶成長速度が著しく低下するので、溶媒分子をナノ結晶化する条件に適していると予想した (Fig.3 右)。

次に、高分子ナノ多孔体の作製手順を説明する (Fig.4)。高分子を溶媒に溶解して高分子溶液を調製するが、ポイントは、高分子種類・溶媒種類・高分子濃度を適切に選択することである。プロセス設計の基盤となるメカニズムは後述するが、典型的な条件としては、高分子にはガラス転移温度が室温以上の高分子 (例えばポリスチレン) を、良溶媒には結晶化しにくい溶媒 (例えば *N,N*-ジメチルホルムアミド (DMF)) を選択する。高分子濃度は高いほうがよく、10~40 wt%の高濃度が適している。

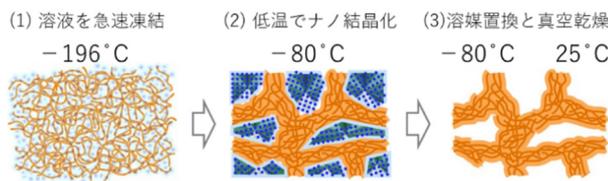


Fig.4 Schematic illustration of temperature process on flash freezing nanocrystallization method.

濃厚高分子溶液を液体窒素中で急速に凍結した後、結晶化温度 (典型的には $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$) に保持してナノ結晶化を進める。我々が簡易的によく使う手法では、高分子溶液 10 mL を 110 mL のガラスバイアルに入れ軽く蓋を被せる。粘稠溶液をバイアル壁面に薄く塗り伸ばした後でバイアルごと液体窒素中に浸漬、回転させながら急速凍結する。凍結したバイアルを超低温フリーザーに保管して結晶化させる。液体窒素凍結ではガラス状態でほぼ透明だったサンプルが、ナノ結晶化が進行すると、相分離構造の形成でわずかに光を散乱する半透明に変化する様子が視認できる。この時点ではまだ、溶媒の融点以上に温度が上がると結晶が溶解して相分離構造が崩れてしまう。そこで、貧溶媒 (典型的にはメタノール) を良溶媒の融点以下に冷却して、相分離構造が壊れないように低温で溶媒置換を行なう。良溶媒を大まかに除去した後、室温で真空乾燥を行なうと、ナノ多孔体が得られる。

ポリスチレンから作製したナノ多孔体の断面 SEM 画像には、太さ 10~20 nm のナノファイバーが緻密に分岐して連結したネットワーク状の骨格構造が見られる (Fig.5 左)。このナノファイバーネットワークの隙間に大きさが 10~20 nm の空隙 (ナノ細孔) が形成されている。このナノ細孔構造は試料のほぼ全面で確認できた。窒素ガスを用いたガス吸着法を使うと、ナノ細孔の大きさ・分布と容量を定量的に評価できる。Fig.5 の右図にガス吸着法で求めた細孔径分布を示す。グラフの縦軸は累積細孔容量を細孔径で微分した量を表わし、細孔容量が急激に増加する細孔径範囲でピークを示す。このグラフに、ピーク直径が 15 nm、ピーク幅が 8 nm の鋭いピークが現れたことから、均一なナノ細孔の存在が確認できた (Fig.5 右)。直径が 2~50 nm のメソ細孔の細孔容量は $0.93\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$ で、試料体積のほぼ半分がメソ細孔で占められていた。分子やナノ材料でできた意図的な鑄型を用いなくても、汎用高分子から均一なメソ細孔を形成できるのは、この手法の大きな特徴である。ガス吸着法で測定した BET 比表面積も $282\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ と大きい値となった。円筒形のナノファイバー形状を仮定して比表面

積からファイバー直径を見積ると 14 nm となり、SEM で求めたファイバー太さと同程度の値になった。極細のナノファイバー状の骨格構造により大きな比表面積が達成できた。ナノ細孔の細孔径は仕込みの高分子濃度によって制御することができる。濃度 40 wt% のポリスチレン溶液から作製したナノ多孔体の細孔径は 15 nm であったのに対し、15 wt% の溶液を用いると細孔径は 98 nm まで拡大した。高濃度溶液を使用して微細孔を実現したのがこの手法のポイントの1つである。

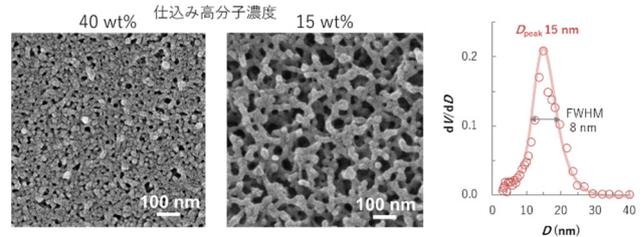


Fig.5 (left) SEM images of nanoporous polystyrene obtained by flash freezing method using 40 wt% or 15 wt% solutions. (right) Pore size distribution of nanoporous polystyrene determined by nitrogen adsorption measurement. A solid line is guide for eyes.

高分子濃度と細孔径の関係は高分子溶液の相図で説明できる (Fig.2 中央)。溶液中で溶媒分子の結晶成長が起きると、異物である高分子は溶媒結晶から排出され表面に濃縮する。結晶成長とともに表面に濃縮された高分子相の濃度は増加し続け、結晶化温度でのガラス転移線に達する。このとき、溶媒結晶の表面に濃縮された高分子相がガラス化し、結晶成長が拘束されて止まる。即ち、溶媒結晶表面に形成する高分子濃厚相のガラス殻によって相分離の粗大化が自発的に停止する。この停止機構によってナノ結晶が実現する。仕込みの高分子濃度が高いほど高分子濃厚相がガラス化するまでに許される濃度上昇が少ないため、結晶サイズが小さくなる。

ナノ結晶化には、溶媒分子の結晶化傾向も大きく影響する。ポリスチレンをモデル高分子として 13 種類の良溶媒を試験した結果、アミド系溶媒 (*N,N*-ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、*N*-メチルピロリジノン) や芳香族溶媒 (*o,m*-キシレン、ニトロベンゼン)、ハロゲン系溶媒 (四塩化炭素、クロロベンゼン、*o*-ジクロロベンゼン、1,2-ジクロロエタン、1,1,2,2-テトラクロロエタン)、シクロヘキサノンがナノ結晶化に適しており、比表面積とメソ細孔容量が大きいナノ多孔体を得られた。一方で、氷晶テンプレート法でよく使われている水、1,4-ジオキサン、*p*-キシレン、ジメチルスルホキシドは結晶化速度が速く、ナノ結晶化できなかった。有機分子の結晶化傾向はガラス現象の経験則で知られており、沸点 T_b と融点 T_m の比 T_b/T_m が大きいほど結晶化しにくい (ガラス化しやすい)。¹¹⁾ ナノ結晶化には $T_b/T_m > 1.5$ が 1 つの目安となる。

Fig.3 で示したように、溶媒分子をナノ結晶化するには低温での結晶化が望ましい。ナノ結晶化には、低温まで冷却する工程 (時間変化) を理解することが有用で、熱処理による金属の組織制御で使われる恒温変態図 (time-temperature-transformation diagram, TTT diagram) が定性的な理解の役に立つ。¹⁰⁾ TTT 図は、時間を横軸に、温度を縦軸にして、温度を一定に保持した時の状態変化を表わす。従来の氷晶テンプレート法と急速凍結ナノ結晶化法の温度プロファイルの違いを模式図で Fig.6 に示した。

結晶化傾向の強い溶媒 (水など) では、液体窒素を使って急速に温度を下げて結晶化温度 (低温) に到達する前の温度で結晶化が生じてしまい、ナノ結晶は得られない。

急速凍結ナノ結晶化法では、急速凍結に加え、結晶化傾向の弱い溶媒（ガラス化しやすい溶媒）を用いる、高分子濃度を高くして高分子鎖のからみ合いで溶媒の結晶成長を阻害する、というプロセス条件の工夫により急速凍結過程途中での溶媒分子の結晶化を抑制し、低温での結晶化を可能にした。急速凍結ナノ結晶化法では、平衡過程での相図だけでなく、急速冷却という非平衡過程も巧みに利用して細孔を形成する。一見、冷却過程によって細孔構造がばらついて再現性が難しそうに見えるかもしれないが、急速凍結過程は結晶化ではなく低温へのアクセスだけに用いており、実際の結晶化は急速凍結後の等温過程で進行する。そのため、急速凍結過程が十分に速ければ、比較的再現性よく細孔構造を形成できる。

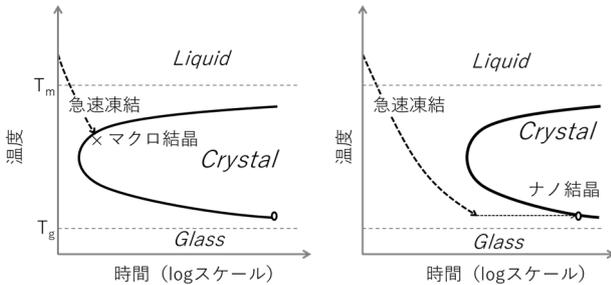


Fig.6 Schematic illustrations of TTT diagrams: conventional ice-templated method (left) and our flash freezing nanocrystallization method (right).

この手法は、ガラス転移温度が室温より高い工業用高分子に拡張できる。例えば、ポリスチレン、ポリアクリロニトリル、ポリ塩化ビニルといった汎用樹脂から、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルイミド、ポリアミドイミド、ナイロン6Tといったエンジニアリングプラスチック（以下、エンブラ）でもナノ多孔体を作製できる。特にエンブラを用いると、耐熱性と力学特性に優れたナノ多孔体が得られる。

また、溶媒分子の結晶化を高温と低温の2段階で制御すると、マクロ孔とメソ孔の両方がある階層的細孔構造を設計できる（Fig.7）。高分子溶液を融点以下の高温で保持してマクロ結晶を作成した後、さらに低温まで下げて結晶化することで、マクロ結晶間の高分子濃厚相内にナノ結晶を形成する。このマクロ結晶とナノ結晶を溶媒置換で同時に除去すれば、ナノ-マクロ孔の階層構造が形成できる。結晶化傾向の強い溶媒と弱い溶媒の混合溶媒を使用することで、同じ目的が達成できる。

機能性フィラーを複合化するとナノ多孔体を機能化することができる。作製法は単純で、高分子溶液にナノ粒子を添加・分散した後、ナノ結晶化法で多孔化すればよい。カーボンブラックを添加すれば導電性ナノ多孔体が、シリカ微粒子を添加すれば有機-無機ハイブリッドのナノ多孔体ができる。

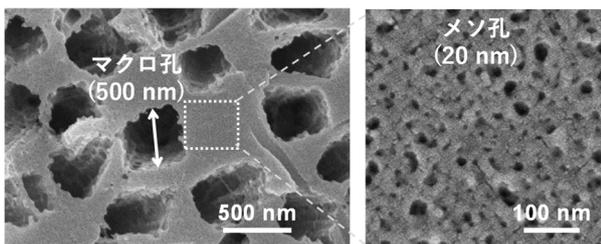


Fig.7 A hierarchal porous polystyrene having nano- and macro-pores obtained by two-step crystallization.

繊維母材と複合化すると、力学強度を大幅に向上できる。例えば、ポリエステルの不織布やガラス繊維ろ紙にDMFに溶かした20 wt%ポリスルホン溶液を含浸、ナノ結晶化で多孔化すると、比表面積が160~180 m² g⁻¹の繊維強化ナノ多孔体を作製できた。

ここで、急速凍結ナノ結晶化法の特徴をまとめておく。工業用高分子から簡便な作製工程で5~100 nmの微細な連通ナノ細孔を大量に持つ高分子ナノ多孔体を作製できる。このナノ多孔体の骨格は、10~20 nmの極細ナノファイバーが緻密に分岐・連結したネットワークで構築され、100~300 m² g⁻¹に達する大きな比表面積を与える。この手法の原理を既存の湿式加工プロセスに適用すると、ファイバー・シート・ペレットといったさまざまな形状の材料を作製できる。ナノ孔とマクロ孔を併せ持つ階層的な細孔構造を作ることや、不織布との複合化による強度向上・ナノ粒子との複合化による無機-有機ハイブリッドによる機能化も可能である。紙面の都合によりここでは紹介できなかったが、分離膜・ガス吸着材・吸脱着サイクルによる水溶性のオイル分子除去への用途展開が期待されている。⁹⁾

4. 物理ゲル前駆体法： 溶媒分子の結晶化を利用したナノ多孔化法

高分子溶液の物理ゲル化を利用する熱誘起相分離法は、高分子多孔膜の製造法として利用されている。^{1,3)} 物理ゲル化は溶液中での高分子の結晶化で生じることが多いため、主に結晶性高分子（例えばポリエチレン・ポリプロピレン・ポリビニリデンフルオライド、ポリ乳酸、立体規則性のポリスチレン・ポリメチルメタクリレートなど）で研究されてきた。^{3,12)} 高分子多孔膜にあるナノ細孔は準安定状態にあるため、高温・加圧・溶媒組成といった厳しい使用条件ではナノ細孔が徐々に閉塞して性能が低下してしまう。この課題解決にナノ細孔の耐熱性・強度・耐薬品性の向上が求められている。

エンブラは、優れた耐熱性と力学強度を持つ高分子素材で、ナノ多孔体の耐久性を向上すると期待できる。一方で、ガラス転移温度が高く、立体規則性が低い高分子が多いため、熔融状態で結晶化する結晶性エンブラは脂肪族ポリアミドやポリエーテルエーテルケトンなど少数で、実際、溶液中での結晶化による物理ゲル化は報告例が限られる。大阪大の宇山らはクロロホルムに溶解したポリカーボネート溶液に貧溶媒であるメタノールを添加するとポリカーボネートの結晶化によって物理ゲル化することを報告している。¹³⁾ 我々は、無溶媒ではガラス転移温度が高いエンブラも溶媒共存下ではガラス転移が低下するため結晶化できるという作業仮説を立て、エンブラの溶媒誘起結晶化を探索した。その結果、非晶性エンブラとして知られている市販のポリエーテルスルホン（PES）が溶媒中で結晶化して物理ゲル化することを見出した。PESはガラス転移温度が225℃と非常に高く、非溶媒誘起相分離法を用いて限外濾過膜が製造されている。この物理ゲルから溶媒を除去することで、PESのナノ多孔体を作製できた。

ナノ多孔体の作製手順を次に説明する（Fig.8）。PESの粉末を濃度10~30 wt%になるようにDMFに添加し、150℃で加熱攪拌して溶解する。この溶液を室温まで冷却した後10~30%のベンゼンを添加すると、溶液が物理ゲル化する。条件にもよるが、ゲル化に要する保持時間は1時間から一晩程度である。このゲルを貧溶媒であるメタノールで洗浄、真空乾燥することで、PESのナノ多孔体を得られる。

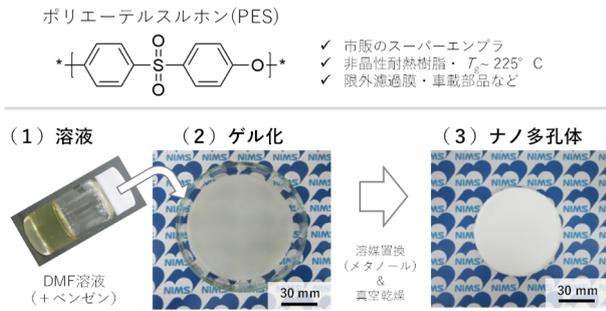


Fig.8 (upper) Chemical structure of poly(ether sulfone) (PES). (lower) Fabrication procedure of nanoporous PES monolith by gel precursor method.

DMF とベンゼン 30% の混合溶液から得られた濃度 20 wt% の PES ゲルの X 線回折パターンを示す (Fig.9 左)。サンプルの 80 wt% が溶媒であるにもかかわらず、プロットには明確なピークが複数見られ、物理ゲルが結晶成分を含んでいることが確認できた。回折ピークはブロードで強度がそれほど大きくないことから、PES の結晶はサイズが小さいか乱れた分子配列になっていると考えられる。PES ゲルをメタノール洗浄・真空乾燥して溶媒を除去した PES ナノ多孔体では、X 線回折のピークは大きく減少・消失した (Fig.9 右)。この結果は、PES の溶媒誘起結晶化が溶媒分子を取り込んだ共結晶構造で出来ていることを示唆する。

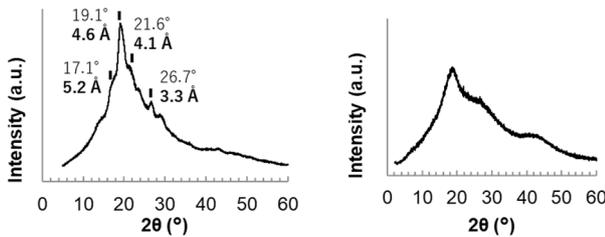


Fig.9 X-ray diffraction (XRD) patterns: (left) a PES gel, (right) a PES monolith.

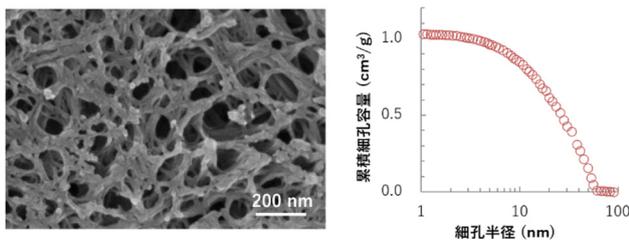


Fig.10 (left) A cross-sectional SEM image and (right) cumulative pore volume plot of nanoporous PES.

PES ナノ多孔体の断面 SEM 画像には、太さ 10~20 nm の極細ナノファイバーが分岐・連結したネットワーク構造が見られた (Fig.10 左)。このネットワークの隙間にナノ細孔が形成されている。窒素ガス吸着法で評価した細孔径は 2~50 nm の広い分布を示し、メソ細孔容量は 0.52 cm³ g⁻¹、ピーク半径が 8 nm のナノ細孔構造を形成していることが分かった。BET 比表面積は 180 cm² g⁻¹ で、SEM 画像から算出したファイバー太さに対する比表面積とよい一致を示した。即ち、SEM 画像にあるナノファイバーのネットワーク構造がサンプル全体に形成していることが確認できた。

物理ゲルの微細構造を鋳型としてナノ多孔体が得られるので、細孔設計には物理ゲルの相分離構造制御が鍵となる。

物理ゲルの相分離構造には、高分子濃度や溶媒組成といったゲル化条件が大きく影響する。例えば、ベンゼン比率を 30% に固定して PES 濃度を 30 wt% から 10 wt% に下げると、物理ゲルは濃い白濁から透明度の高い状態に変化する。10 wt% 溶液から作製した PES 多孔体は、ナノファイバーが 1 μm 程度の長さでまっすぐに伸び、目の粗いネットワーク構造を形成した。また、PES 濃度を 20 wt% に固定してベンゼン濃度を高くしていくと、ベンゼン比率が 10% 以下ではゲル化せず溶液はゾル状態のままであったが、20% を超えるとゲル化が起き、ベンゼン比率が高くなるほど濃く白濁した。ナノファイバーの太さはベンゼン比率に依存せずほぼ一定であったが、ナノファイバーの分岐はベンゼン比率が高くなるほど増加し緻密なネットワークを形成することで、微細なナノ細孔が得られた。本検討では、PES 濃度 20 wt%・ベンゼン比率 30% の溶液を使用すると、比表面積の大きなナノ多孔体を得ることができた。

PES の高いガラス転移温度の効果により、PES 多孔体のナノ細孔には優れた耐熱性が期待できる。そこで、プラスチックでは高温域に当たる 150 °C でサンプルを熱エージングし、ナノ細孔の安定性を窒素ガス吸着測定で評価した (Fig.11 左)。エージング前は 1.0 cm³ g⁻¹ あった細孔容量は、最初の 24 時間で 20% ほど減少が見られたものの、その後 600 時間まで長時間エージング処理を行なっても細孔は減少せず、優れた熱安定性を示した。

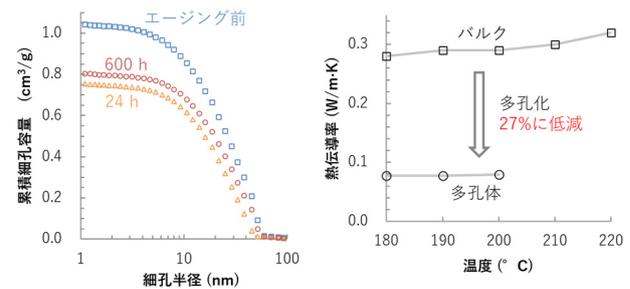


Fig.11 (left) Thermal stability of nanopores in nanoporous PES. (right) Thermal conductivity of nanoporous PES in the range of 180-200 °C.

ナノ細孔の熱安定性を活用する用途として断熱性能を評価した。PES ナノ多孔体の熱伝導率は 0.08 W/m K で、バルク材料の 27% に当たる小さな値を示した (Fig.11 右)。熱伝導率は [比熱] × [かさ密度] × [熱拡散率] の積で現わされるが、それぞれの寄与を比較すると、かさ密度が小さい効果が低熱伝導率に寄与していると分かった。材料内部に空隙があることで、PES ナノ多孔体の弾性率は減少し最大変形量が増大する。熱伝導率が小さく、柔らかく手で曲げられる PES ナノ多孔体は、150 °C で使えるフレキシブルな断熱材として応用が期待できるだろう。

PES の溶媒誘起結晶化は DMF 以外の溶媒にも現れる。例えば、ニトロベンゼン中で PES を結晶化させると、2~10 μm で比較的大きさが揃った球状微粒子が得られる (Fig.12)。BET 比表面積は 150 m² g⁻¹ と大きく、細孔径分布のピークが 7 nm のナノ細孔構造を持つことが分かった。まだ予備的な検討段階ではあるが、結晶性の PES 微粒子は耐薬品性や力学強度に優れ、溶剤を使用した分散・混合処理を行なっても、粒子同士が融着して粗大化することがない。乳化重合法で得られる微粒子とは異なる特徴に着目し、高分子の新しい微粒子合成法として検討していきたいと考えている。このように、同じ高分子でも結晶化で使用する溶媒の種類によって全く異なる高次構造が得られることは興味深い。著者の知る限り、溶媒中で起きる高分子の結晶

化挙動の研究は古くから散発的に報告されてきたが、統一的な学問体系としてはまだ十分に整理されていない。自由自在な多孔質構造の設計・制御を可能にするため、固液相分離の普遍的な構造形成機構の研究をさらに進めていきたい。

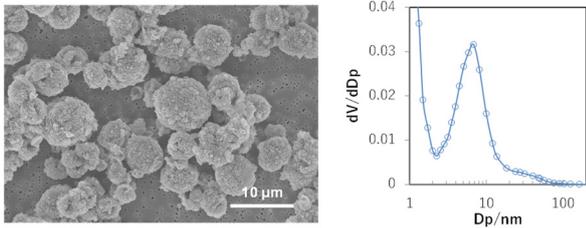


Fig.12 (left) A SEM image and (right) pore size distribution of nanoporous crystalline PES particles.

5. 多孔質微粒子の発色現象 ～クリスチャンセン効果～

多孔質構造を持つ高分子粒子は、光の散乱現象による光学特性を示す。例えば、高分子相と空気相（もしくは溶媒相）の屈折率の違いにより、界面で強く光が散乱して白く見える。この白化現象は、相分離を目視で見分ける指標の1つにもなる。一方で、高分子と溶媒の屈折率が一致している場合には、相分離構造があっても光が散乱しないためサンプルは透明に見える。通常、「屈折率が一致している」と表現する場合には全ての波長で屈折率が一致していることを暗に意味するが、実際にはそうならない場合もある。

その一例が、多孔質構造を持つ汎用の塩化ビニル樹脂粉末に液体であるスチレンモノマーを含浸させたときに現れる発色現象である (Fig.13)。波長 598 nm での屈折率の文献は、塩化ビニル樹脂で 1.542、スチレンモノマーで 1.545 と両者はほぼ一致している。そのため、液体が内部に浸透するにつれて細孔内からの気泡の放出と分散液の透明化が進行する。さらに脱泡処理で気泡を完全に除去すると、白色粉末と無色透明な液体を混合しただけなのに、鮮やかなオレンジ色が現れた。この色は光の照明方法にも依存し、白色光を背面から照射した透過光では水色に見え、白色光を下面から照射した散乱光では赤色に見える (Fig.13)。光照射の条件によって異なる着色が見えるのは構造色とも似た性質で、光の吸収による発色とは明らかに異なる。¹⁴⁾

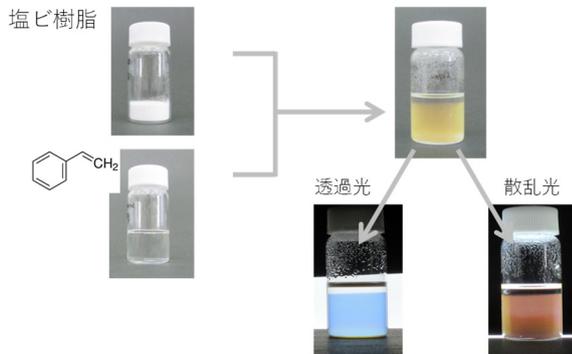


Fig.13 (upper) SEM images of commercial poly(vinyl chloride) powders synthesized by suspension polymerization. (lower) Photographs of the powders immersed in liquid styrene monomer. Under white light illumination, transmission light is pale blue and scattering light is red.

発色機構のポイントは、相分離した2相の屈折率の波長依存性にある。可視光域に吸収を持たない材料では、屈折率は波長が長くなるほど小さくなり単調減少傾向を示す。この屈折率の波長依存性はアッペ数という数値で表され、アッペ数が小さいほど屈折率の変化が大きい。相分離した2相でこの波長依存性が異なる場合には、ある波長のみで屈折率が一致し、他の波長では屈折率が異なるという状況があり得る。実際、固体と液体の屈折率は異なる波長依存性を示し、液体は固体よりもアッペ数が小さくなることが多い。2相で屈折率の波長依存性が交差すると、屈折率が一致した波長では光が透過するのに対し、他の波長では光が強く散乱して透過しない (Fig.14)。そのため、白色光で照射すると、透過光と散乱光で異なる波長成分に分離されることになる。この現象は「クリスチャンセン効果」と呼ばれ、有機液体に分散した無機微粒子の系で100年以上前に報告されている。¹⁵⁾ 著者の私見ではあるが、高分子材料では報告例がまだ少ないが、水以外の有機溶剤に対して安定な構造を保持する多孔質構造が少ないことが遠因かもしれない。シンプルな発色機構で鮮やかな呈色が見られるので、見た目の美しさも含め今後の発展に期待したい。

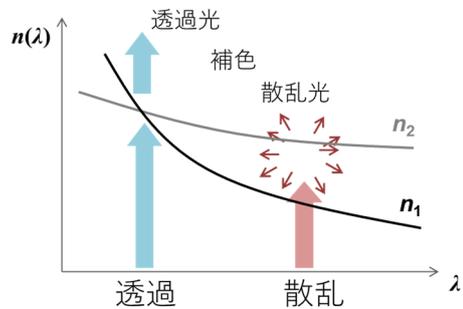


Fig.14 Schematic illustration of refractive indices n as a function of wavelength of light λ . The crossing of wavelength-dependent refractive indices brings out visible coloration by Christiansen effect.

6. まとめと展望

本解説記事では、高分子溶液中で生じる固液相分離を利用した汎用高分子のナノ多孔化技術について、我々の研究成果を中心に紹介した。結晶化で駆動される2つの固液相分離に関連して、溶媒のナノ結晶化を利用した「急速凍結ナノ結晶化法」と高分子の結晶化を利用した「物理ゲル前駆体法」という2つのナノ多孔化法を開発してきた。細孔の微細化・比表面積の増大を達成できたが、構造の自在制御というには、解決すべき課題も残っている。

ナノ多孔質構造を自在に設計・構築するためには、微細な相分離構造を制御して形成できることが必須である。そのため、相分離の初期にある核生成過程を深く理解し、相分離構造の粗大化を抑制する停止機構を組み込むことが重要であるが、この初期過程と最終過程には未解明な点も多い。熱測定で得られる巨視的パラメータを基盤として、量子ビームや電子顕微鏡による核形成過程の解明、高速・3次元・その場計測や計算機シミュレーションを活用した結晶化前駆現象の理解、動的秩序構造を含む新しい結晶化モデルといった新しい基礎科学の進展によって、汎用高分子のナノ多孔化技術の更なる高度化と高分子構造の自在制御が実現されることに期待したい。

謝 辞

本研究は科学研究費補助金（23685052，26410230，17K06007）の支援を受けて行なった。また，本研究の実施に多大な支援をくださった共同研究者の方々，特に物質・材料研究機構の一ノ瀬泉博士に深く感謝する。

文 献

- 1) 株式会社東レリサーチセンター編：有機高分子多孔質体の技術動向 (2009).
- 2) D. R. Lloyd *et al.*, *J. Membr. Sci.* **64**, 1–11 (1991).
- 3) D. R. Lloyd *et al.*, *J. Membr. Sci.* **52**, 239–261 (1990).
- 4) S. Z. D. Cheng, "Phase Transitions in Polymers" Elsevier (2008).
- 5) S. Samitsu *et al.*, *Nat. Commun.* **4**:2653 (2013).
- 6) S. Samitsu, *Macromolecules* **51**, 151–160 (2018).
- 7) M. C. Gutiérrez *et al.* *Chem. Mater.* **20**, 634–648 (2008).
- 8) H. Zhang *et al.* *Nature Mater.* **4**, 787–793 (2005).
- 9) B. Wang *et al.* *Nature Commun.* **7**, 12804 (2016).
- 10) P. Papon *et al.* "The physics of phase transitions" Chapter 2, Springer (2010).
- 11) P. G. Debenedetti, "Metastable Liquids" 236–241 (Princeton University Press (1996).
- 12) C. Daniel *et al.*, *Macromol. Rapid. Commun.* **34**, 1194–1207 (2013).
- 13) Y. Xin *et al.*, *Polymer* **53**, 2847–2853 (2012).
- 14) Samitsu *et al.*, *Polymer* **147**, 237–246 (2018).
- 15) Y. Takeoka, *Polym. J.* **49** 301–308 (2017).



佐光 貞樹
Sadaki Samitsu
E-mail: SAMITSU.Sadaki@nims.go.jp