

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24655208

研究課題名(和文)耐熱性高分子モノリスの合成と応用

研究課題名(英文)Synthesis and applications of thermally stable polymer monoliths

研究代表者

宇山 浩(UYAMA, Hiroshi)

大阪大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：70203594

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円、(間接経費) 930,000円

研究成果の概要(和文)：連通孔を有する多孔質材料であるモノリスは機能性材料として注目されている。本研究では、耐熱性高分子としてビスフェノールA型ポリカーボネート(PC)とシンジオタクチックポリスチレン(SPS)を取り上げ、これらのモノリス作製を検討した。PCについてはクロロホルムを良溶媒に、シクロヘキサンを貧溶媒とする貧溶媒誘起相分離法により均一なモノリスを作製した。SPSについては、N-メチルピロリドン、デカリン、プロピレンカーボネートの混合溶媒に加熱溶解させ、20℃に冷却することで相分離を誘起し、容器形状に沿った成形体を得た。

研究成果の概要(英文)：The development of monoliths with porous structure has attracted the interest of material scientists over the last decade. In this study, monoliths of thermally stable polymers have been prepared from corresponding polymer solutions by phase separation technique. Bisphenol A-type polycarbonate and syndiotactic polystyrene were used as starting polymer. We found suitable phase separation conditions to form uniform monoliths by tuning appropriate combination of mixed solvents.

研究分野：材料化学

科研費の分科・細目：高分子・繊維材料

キーワード：モノリス ポリスチレン 相分離 多孔質体 メソポーラス材料 耐熱性 微生物産生ポリエステル
キレート

1. 研究開始当初の背景

多孔材料には多くの用途があり、吸着剤や分離剤等として工業的に広く利用されている。高分子材料ではナノレベルの多孔構造は特殊な懸濁重合により製造される。この手法はビニル系高分子に限定され、製造には煩雑な操作を伴い、更に球状の多孔体しか製造できないといった問題が指摘されている。一方、モノリスは次世代型多孔材料として注目され、高機能材料へ応用されている。既存の多孔材料と異なり、モノリスでは骨格と流路となる孔のサイズを独立して制御可能であり、それらのサイズは均一である。更に材料部分である骨格も流路と同様に連続したネットワーク構造を形成しているため、高い強度を示すといった特徴が知られている。ビニル系高分子のモノリスは低分子モノマーから作製する手法が知られているが、構造の精密制御されたモノリスを得るためには重合ゲル化過程と相分離過程を同時にコントロールする必要があり、未だ実用化に至っていない。また、縮合系高分子への適用は一般に困難であり、多孔材料創出に向けた新たな手法開拓が望まれていた。

2. 研究の目的

報告者は先にポリマー溶液の熱誘起相分離を利用して、アクリル樹脂、ポリアクリロニトリル、ポリオレフィン等のモノリスの合成技術を構築した。しかし、この手法では適切な相分離溶媒にポリマーを溶解させる必要があり、適用範囲が限定されてきた。そこで本研究では粘弾性相分離法を利用して、耐熱性高分子のモノリスの新たな作製技術の開発を目指す。この技術を耐熱性縮合系高分子をはじめとする耐熱性高分子に拡張することで、機能性高分子モノリスの創製につなげる。具体的にはポリカーボネートとポリイミドを取り上げ、ポリカーボネートについては相分離時に結晶化を誘起することで耐熱性を向上させ、更に耐衝撃性をモノリスに付与する。ポリイミド(前駆体のポリアミド酸)やシンジオタクチックポリスチレンのモノリス作製を試みる。

3. 研究の方法

本研究では、申請者が先に見出した熱誘起相分離法における手法をベースに、ポリカーボネートに着いては貧溶媒誘起相分離法によるモノリス作製技術を構築する。適切な良溶媒と貧溶媒の組合せを選定し、モノリス形成条件を確立する。モノリス形成時に結晶化を誘起する条件を見出すことで耐熱性を向上させる。シンジオタクチックポリスチレンやポリアミド酸については、熱誘起及び貧溶媒誘起相分離法を適用し、モノリス作製条件をスクリーニングする。

4. 研究成果

ビスフェノール A 型ポリカーボネート

(PC)を三次元の連通孔構造を有する耐熱性モノリスのターゲットに設定し、貧溶媒誘起相分離法(NIPS)により作製を検討した。クロロホルムを良溶媒に、シクロヘキサンを貧溶媒に用いる相分離条件を構築することで、均一なモノリスの作製条件を明らかにした。このモノリスは高い比表面積を有し、モルフォロジーはモノリスの作製パラメータにより制御した。また、ポリマー濃度、分子量、貧溶媒を増やすことで、また、静置温度を低くすることで孔径と骨格径が小さくなることを見出した。DSCの分析結果から相分離時に結晶化が誘起され、耐熱性に優れたモノリスが形成したことがわかった。次にPCと微生物産生ポリエステル(3-ヒドロキシブタン酸と3-ヒドロキシヘキサン酸の共重合体(PHBH))のブレンドモノリスの合成をNIPS法により調べた。通常、ポリマー種により相分離条件が異なるためにブレンドモノリスの作製は困難であるが、共通する適切な相分離条件を見出すことで興味深いブレンドモノリスを得た。DSC分析からPCとPHBHは相溶せず、お互いに良く分散していることを明らかにした。また、このブレンドモノリスを分岐ポリエチレンイミンで修飾することでモノリス表面にポリアミン鎖を導入した。このポリアミン鎖を利用することで、このモノリスは高効率に重金属を捕捉した。銅イオンを最も効果的に捕捉し、ニッケルイオンやコバルトイオンにも高い親和性を示すことを見出した。

シンジオタクチックポリスチレン(SPS)はエンジニアリングプラスチックに分類され、軽量であり、耐熱性、耐薬品性、耐酸・耐アルカリ性、流動性、結晶性に優れるといった様々な利点を持っている。テンプレートを使用しない熱誘起相分離相分離法を用いてメソポーラス SPS (SPS モノリス) の作製を検討した。SPS を N-メチルピロリドン(NMP)とデカリンの混合溶媒に 150 で加熱溶解させた。その後プロピレンカーボネートを添加し、20 に冷却したところ、相分離が誘起され、容器形状に沿った成形体が析出した。内部の微細構造を走査型電子顕微鏡で観察し、細孔径分布及び比表面積は窒素吸着法により求めた。ポリマー濃度 120 mg/mL、混合溶媒比率 NMP : デカリン:プロピレンカーボネート = 5 : 10 : 4 (vol) の条件で得られた成形体の BET 比表面積は 240 m²/g であり、約 8 nm にピークをもつ細孔径分布を示した。これらの結果から、SPS 成形体が大きい比表面積を有するメソポーラス材料であることがわかった。次にポリマー濃度の影響を調べた。ポリマー濃度 80, 120, 200 mg/mL で得られる成形体の BET 比表面積は各々 150, 240, 190 m²/g であった。また、ポリマー濃度は成形体内部のモルフォロジーにも影響した。濃度が上昇するにつれて骨格の厚みが増大し、これは成形体の同体積中を占めるポリマー量の増加によるためと考えられた。また、ポリマー濃度

が高くなるにつれて 10~30 nm 付近の細孔の割合が増大した。

このように本研究ではポリカーボネートとシンジオタクチックポリスチレンといった耐熱性ポリマーのモノリスを相分離を利用して作製した。いずれもモノマーからのモノリス合成に不適なポリマーであることから、本手法のようにポリマー溶液からの相分離を利用する特徴がよく表れていると考えている。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 12 件)

Y. Xin, T. Fujimoto, H. Uyama, Facile Fabrication of Polycarbonate Monolith by Non-solvent Induced Phase Separation Method, *Polymer*, 53, 2847-2853, 2012, DOI: 10.1016/j.polymer.2012.04.029

M. Nandi, K. Okada, A. Dutta, A. Bhaumik, J. Maruyama, D. Derks, H. Uyama, Unprecedented CO₂ Uptake over Highly Porous N-Doped Activated Carbon Monoliths Prepared by Physical Activation, *Chem. Commun.*, 48, 10283-10285, 2012, DOI:10.1039/c2cc35334

Y. Xin, H. Uyama, Fabrication of Polycarbonate and Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate) Blend Monolith via Non-solvent Induced Phase Separation Method, *Chem. Lett.*, 41, 1509-1511, 2012, DOI: 10.1246/cl.2012.150

宇山 浩, 新規多孔質ナノ炭素材料の合成と応用, *化学工業*, 63, 337-341, 2012

宇山 浩, 新しい多孔質ナノ炭素材料の合成とその応用, *OHM*, 99(7), 8-9, 2012

宇山 浩, アクリル樹脂で作る機能性ナノ多孔構造体 プラスチック 63(8) 1-6 2012 無 DOI 無

宇山 浩, バイオベースポリマー多孔体, *機能材料*, 32(10), 50-55, 2012

S.-Bin Park, T. Fujimoto, E. Mizohata, T. Inoue, M.-H. Sung, H. Uyama, Fabrication of Poly(γ -glutamic acid) Monolith by Thermally Induced Phase Separation and Its Application, *J. Microbiol. Biotechnol.*, 23, 942-952, 2013, DOI: 10.4014/jmb.1302.02030

Y. Xin, H. Uyama, Fabrication of Polyethylenimine-modified Monolith and Its Application for Copper Ion Adsorption, *Polym. Res. J.*, 7, 149-158, 2013

X. Sun, T. Fujimoto, H. Uyama, Fabrication of a Poly(vinyl alcohol) Monolith via Thermally Impacted Non-Solvent-Induced Phase Separation, *Polym. J.*, 45, 1101-1106, 2013, DOI: 10.1038/pj.2013.18

K. Okada, J. Maruyama, H. Uyama, Fabrication and Electrochemical Capacitive Behaviors of a Carbon Nanotube-Coated

Polymer Monolith, *Electrochemistry*, 81, 789-791, 2013, DOI: 10.5796/electrochemistry.81.789

S.-Bin Park, J. Sakamoto, M.-H. Sung, H. Uyama, Macroscopic Cavities within A Microporous 3-D Network: A Poly(γ -glutamic acid) Monolith Prepared by Combination of Particulate Templates and a Phase Separation Technique, *Polymer*, 22, 6114-6118, 2013, DOI: 10.1016/j.polymer.2013.09.014

X. Sun, H. Uyama, A Poly(vinyl alcohol)/Sodium Alginate Blend Monolith with Nanoscale Porous Structure, *Nanoscale Res. Lett.* 8, 411-415, 2013, DOI: 10.1186/1556-276X-8-411

[学会発表](計 11 件)

H. Uyama, Fabrication and Applications of Functional Porous Polymeric Materials, 7th International Symposium on High-tech Polymer Materials(招待講演), 2012年6月18日, Xi'an (China)

宇山 浩, 新規多孔質ナノ炭素材料の合成と応用, キャパシタ技術委員会 第3回研究会(招待講演), 2012年6月26日, 産総研臨海副都心センター

H. Uyama, Fabrication and Applications of Functional Porous Polymeric Materials, KMB 2012 International Symposium & Annual Meeting(招待講演), 2012年6月27日, Busan (Korea)

H. Uyama, Fabrication and Applications of Functional Porous Polymeric Materials, 8th International Materials Technology Conference and Exhibition(招待講演), 2012年7月11日, Kuala Lumpur (Malaysia)

H. Uyama, Fabrication and Applications of Functional Porous Polymeric Materials, IUPAC International Conference on Novel Materials and Synthesis & 22nd International Symposium on Fine Chemistry and Functional Polymers(招待講演), 2012年10月15日, Xi'an (China)

H. Uyama, Fabrication and Applications of Functional Porous Polymeric Materials, Japan-Taiwan Bilateral Workshop on Nano-Science 2012(招待講演), 2012年12月6日, 大阪大学

宇山 浩, 高分子ナノ多孔体 - 多様な用途開発に向けた新展開 - (招待講演), 第26回環境工学連合講演会, 2013年4月18日, 日本学術会議講堂

H. Uyama, Fabrication of Functional Porous Polymeric Materials by Phase Separation, Collaborative Conference on 3D & Materials Research(招待講演), 2013年6月26日, Jeju (Korea)

H. Uyama, Fabrication of Functional Porous Materials of Biobased Polymers by Phase Separation, The 4th International Conference on Biobased Polymers(招待講演), 2013年9月

27 日, Seoul (Korea)

H. Uyama, Fabrication of Functional Porous Materials of Biobased Polymers by Phase Separation (招待講演), 2013 年 10 月 4 日, 鹿児島大学

H. Uyama, Functional Polymer Monoliths with Nanoscale Porous Structure (招待講演), 3rd International Conference on Nanotek & Expo(招待講演), 2013 年 12 月 2 日, Las Vegas (USA)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.chem.eng.osaka-u.ac.jp/~uyama/aken/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

宇山 浩 (UYAMA, Hiroshi)

大阪大学大学院工学研究科・教授

研究者番号：70203594

(2)研究分担者

()

研究者番号：

(3)連携研究者

()

研究者番号：