

Fabrication of Mesoporous Polymers and Their Application as Adsorbents of Aromatic Compounds in Water

クリスナン, モハンラジ

<https://doi.org/10.15017/1500670>

出版情報：九州大学, 2014, 博士（工学）, 課程博士
バージョン：
権利関係：全文ファイル公表済

氏 名 : クリスナン モハンラジ

論 文 名 : Fabrication of Mesoporous Polymers and Their Application as Adsorbents of Aromatic Compounds in Water
(高分子メソ多孔体の創製ならびに水中の芳香族化合物の吸着材としての応用)

区 分 : 甲

論 文 内 容 の 要 旨

先進的な分離材料が世界規模で益々切望されており、機能性高分子吸着材の精密製造技術への要求へと繋がっている。ナノ細孔中の分子拡散制御は、その分離性能の重要な因子となる。利用可能な高分子メソ多孔体は、様々な手法を用いて開発されてきた。しかし、それをポリスチレンやポリスルホンなどの汎用の非晶高分子から得ることは、非常に困難であった。これは、非晶高分子の中に発達したメソ細孔が強力な表/界面張力により容易に消滅するからである。特に、相分離プロセスでは、溶媒分子の大きな拡散距離がマクロ孔構造を形成させることになる。

最近、我々は、従来の相分離技術を再考し、高分子メソ多孔体を形成するための急速凍結ルートを報告した。この方法は、深冷下での溶媒分子のナノ結晶化、およびそれに引き続く空間的に制限された相分離に基づいている。この改良された相分離技術で製造されたポリスチレンのメソ多孔体は、1グラム当たりの表面積が 300 m^2 を超え、多孔体を構成するナノファイバーの直径も $10\text{-}20 \text{ nm}$ の極細のものとなる。その細孔に適切な化学修飾がなされ、ある程度の親水性を与えることができれば、大きな自由表面をもつ高分子メソ多孔体は、オイルを含んだ排水のための理想的な吸着材となるであろう。本研究では、濃硫酸を用いた表面修飾による親水化を検討し、この方法がポリスチレンのメソ多孔体のナノスケールの形態の保持に適していることを明らかにした。また、メソ多孔体の表面が一様にスルホン化していることを水溶性色素（メチレンブルー、スルホローダミン B）による染色実験から確認した。スルホン化したメソ多孔体への吸着特性は、水に溶解した様々な有機分子の除去性能から評価した。具体的には、温度を変化させながらフェノールやクレゾール、ピリジン、アニリンの吸着平衡実験を行った。ファントホッフの式から計算された吸着エンタルピーは、吸着過程が発熱的であり、低温で強く吸着することを示した。また、芳香族化合物の吸着動力学は、擬二次的速度式に従った。擬二次動力学モデルにおける強い相関関係は、芳香族化合物が高分子鎖にトラップされ、吸着サイト間のホッピング機構により移動するという主張を裏付けるものであった。

本論文は、5章から構成される。

第1章では、本論文の序論として今日のナノ多孔性材料を外観し、本論文の目的と意義について述べた。

第2章では、高分子溶液から高分子メソ多孔体を製造するためのナノ結晶化相分離の概念を紹介した。高分子メソ多孔体の製造では、まず高濃度の高分子溶液（10-40%）が液体窒素（ -196°C ）を用いて凍結される。直後に、溶媒分子は、纏れ合った高分子鎖の間でガラス状態になる。次の段階で、温度がゆっくりと上げられ、これにより凍結した溶媒分子の冷結晶化が起こる。この結晶化過程では、高分子鎖が溶媒のナノ結晶から排除され、ナノファイバーのネットワーク構造が形成される。このネットワーク構造は、溶媒のナノ結晶の更なる成長を効果的に抑制する。最後に低温で貧溶媒を用いてナノ結晶化した溶媒を抽出すると、高度に多孔性のナノファイバーネットワークが得られる。メソ細孔構造を形成する鍵は、ガラス転移温度付近で冷結晶化を実現することである。高分子溶液をゆっくりと冷やした場合、溶媒は、その融点より僅かに低い温度で結晶化する。これとは対照的に、急速凍結では、溶媒が結晶化することなしに高分子溶液が固化する。温度をゆっくりと上げると、冷結晶化（本質的には、凍結状態での相分離）が開始されるのである。しかしながら、この結晶化プロセスは、高分子リッチ相での高分子の濃度を増加させ、ガラス状態となった高分子リッチ相が更なる結晶化を抑制する。ガラス転移温度線（高分子溶液のガラス転移温度は濃度とともに変化する）より上の温度では、溶媒の種類によらず、結晶化により、常に数マイクロメートルの細孔が形成させる。メソ細孔を選択的に形成させるには、高分子溶液を急速にガラス転移温度以下に冷却しなければならない。凍結状態での冷結晶化は非常に遅く、温度は溶媒の融点以下に数時間維持しなければならない。本研究では、特定の濃度と温度範囲において、高分子ナノファイバーからなる共連続なメソポーラス構造が形成されることを明らかにした。

第3章では、高分子メソ多孔体を親水化するための表面特異的な化学修飾法について議論した。ポリスチレンのメソ多孔体の制御されたスルホン化は、濃硫酸処理により達成された。メソ多孔体の表面フェニル基には、親電子置換反応によりスルホン酸基が導入される。この濃硫酸によるスルホン化反応は、室温では動力学的に非常に遅い。このため反応は比較的高温で検討された。一定の条件下では、ポリスチレンのメソ多孔体は、表面のみが優先的にかつ均一にスルホン化される。しかし、長時間のスルホン化では、多孔体の本来のナノ構造が部分的にあるいは完全に失われる。ポリスチレンのメソ多孔体は、水への親和性が非常に低いですが、スルホン化によりこれが向上する。スルホン酸基の導入は、FT-IR によって確認され、メソ細孔の構造は、走査電子顕微鏡によって評価された。

第4章では、まず、固相抽出の概念および吸着の基礎科学を紹介した。環境保全意識が世界的に高まっており、石油産業における新しい分離機能材料への要求が増えている。スルホン化したポリスチレンメソ多孔体は、水中の芳香族化合物を除去するための吸着材として詳細に検討された。有機化合物の水溶液からの吸着動力学が比較的高温で研究され、とりわけメソ細孔が水中の有機分子を高速かつ効率的に吸着することが明らかになった。一般に、水和エネルギーは高温で減少し、これと相対的に吸着物の結合状態は安定化される。しかしながら、高分子メソ多孔体の場合、水和によるエネルギーロス、高温のポリマー鎖間の結合サイトの空間的な揺らぎによるエネルギーロスより小さいと考えられる。高分子メソ多孔体は、低温で水溶性のオイル成分を吸着し、高温でこれを脱着するため、油を含む汚染水の浄化に応用されることが期待されている。本論文では、水中の芳香族化合物の吸着における温度依存性に関して、その科学的な根拠を実験的に証明することができた。

第5章では、本研究結果から得られた知見をまとめ、総括とした。