

【技術分類】 1 - 2 - 1 有機高分子多孔質体の製造法 / 粒状品 / 相分離法

【 F I 】 C 0 8 J 9 / 2 8

【技術名称】 1 - 2 - 1 - 1 ミクロ相分離

【技術内容】

粒状体を多孔化して製造する方法としては、予め高分子化されたものを相分離させて架橋する方法と、架橋反応と相分離を同時に行う方法に大別される。ここでは、前者の例を取り上げる。

図 1 に示した合成装置を用いて、蟹の甲羅より抽出されたキチンを 80%まで加水分解したキトサンフレーク (Mw=50,000) を酢酸水溶液に溶解した水溶液を、水酸化ナトリウム水溶液に滴下することにより多孔性キトサンビーズを製造した。

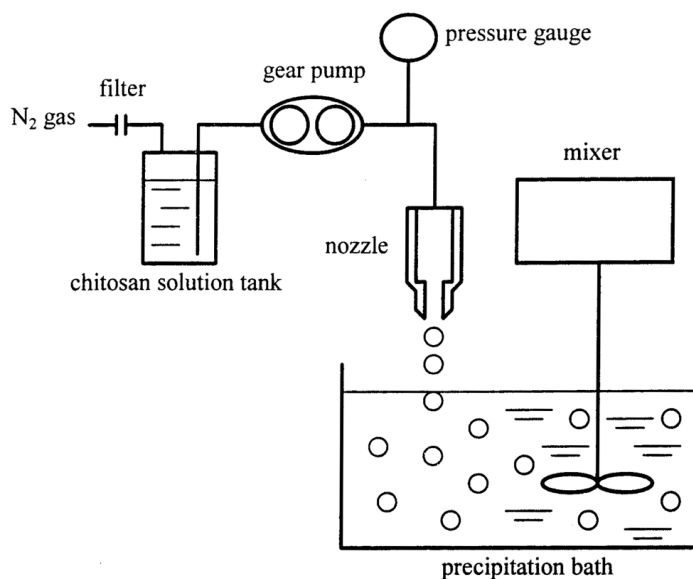
製造条件は表 1 に示すように、キトサン濃度を 5%、6%、7%、酢酸水溶液濃度を 2.5%、3.0%、3.5%、水酸化ナトリウム水溶液濃度を 3%、5%、7%、9%、11%とした。

キトサンを酢酸に溶解した液をノズルを用いて水酸化ナトリウム水溶液に滴下すると、数秒間で沈殿が生じた。水酸化ナトリウム水溶液は、攪拌機を用いて常時攪拌した。反応終了後に得られた多孔質キトサンビーズを集め、加温されたイオン交換水を用いて洗浄した。

得られたキトサンビーズは、エチレングリコールジグリシジルエーテルを用いて架橋反応を行った。

【図】

図 1 キトサンビーズの合成装置



出典：「Effects of Chitosan Concentration and Precipitation Bath Concentration on the Material Properties of Porous Crosslinked Chitosan Beads」, 「Sep Sci Technol VOL.32 NO.12」, 1997年8月、KAWAMURA Y、YOSHIDA H、ASAI S、KURAHASHI I、TANIBE H 著、Dekker 発行、1962 頁 Fig.1 Apparatus for preparation of chitosan beads. Reprinted with permission from Dekker.

図 1 の説明：キトサンビーズの滴下法による合成装置を示す。キトサンフレークを用いて酢酸水溶液に溶解し、水酸化ナトリウム水溶液に滴下することにより、多孔性キトサンビーズを得た。

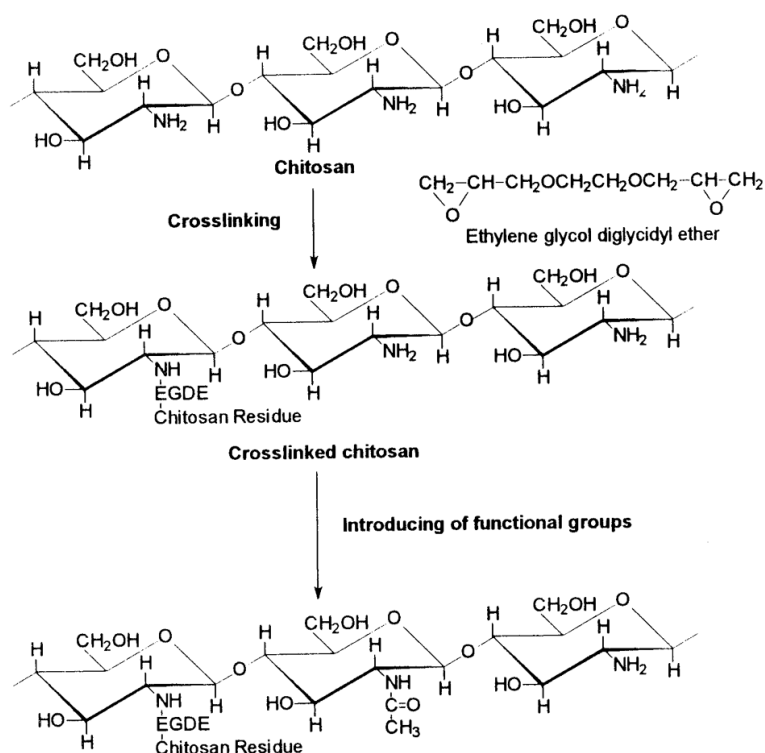
表 1 キトサンビーズの合成条件の影響

Chitosan beads	Chitosan/acetic acid/aq solution		Precipitation bath (NaOH aq solution)		Particle diameter of crosslinked chitosan beads	
	Chitosan (wt%)	Acetic acid (wt%)	NaOH (wt%)	C _{NaOH} (kg/m ³)	Mean diameter (mm)	Standard deviation
5CS3N	5	2.5	3	29.1	1.45	0.186
5N	5	2.5	5	47.5	1.41	0.175
7N	5	2.5	7	65.1	1.43	0.179
9N	5	2.5	9	82.1	1.25	0.146
11N	5	2.5	11	98.4	1.26	0.175
6CS3N	6	3.0	3	29.1	1.22	0.153
5N	6	3.0	5	47.5	1.16	0.106
7N	6	3.0	7	65.1	1.14	0.077
9N	6	3.0	9	82.1	1.11	0.108
11N	6	3.0	11	98.4	1.02	0.105
7CS3N	7	3.5	3	29.1	1.25	0.100
5N	7	3.5	5	47.5	1.23	0.107
7N	7	3.5	7	65.1	1.20	0.100
9N	7	3.5	9	82.1	1.17	0.088
11N	7	3.5	11	98.4	1.09	0.105

出典：「Effects of Chitosan Concentration and Precipitation Bath Concentration on the Material Properties of Porous Crosslinked Chitosan Beads」, 「Sep Sci Technol VOL.32 NO.12」, 1997 年 8 月、KAWAMURA Y、YOSHIDA H、ASAI S、KURAHASHI I、TANIBE H 著、Dekker 発行、1961 頁 Table 1 Experimental conditions for the Fabrication of Chitosan Beads. The Flasked Chitosan and acetic Acid Were Dissolved in Water. The obtained Acid Chitosan Solutions Were Dropped into Precipitation Baths Containing the Five Different Concentrations of NaOH Aqueous Solutions. The Diameters of the Obtained Chitosan Beads Were 1.0 to 1.5mm. Reprinted with permission from Dekker.

表 1 の説明：キトサンの酢酸水溶液を水酸化ナトリウム水溶液に滴下して、直径 1.0mm から 1.5mm の多孔性ビーズを得た。反応条件として、キトサン濃度、酢酸水溶液濃度、水酸化ナトリウム水溶液濃度を変えて多孔性への影響を検討した。

図2 キトサンビーズの架橋反応



出典：「Effects of Chitosan Concentration and Precipitation Bath Concentration on the Material Properties of Porous Crosslinked Chitosan Beads.」, 「Sep Sci Technol VOL.32 NO.12」, 1997年8月、KAWAMURA Y, YOSHIDA H, ASAI S, KURAHASHI I, TANIBE H 著、Dekker 発行、1963 頁 Fig.2 Scheme of crosslinking with ethylene glycol diglycidyl ether and available different chemical modifications for the crosslinked chitosan beads. Reprinted with permission from Dekker.

図2の説明：得られたキトサンビーズに対する、エチレングリコールジグリシジルエーテルを用いて架橋反応のスキーム。

【出典 / 参考資料】

「Effects of Chitosan Concentration and Precipitation Bath Concentration on the Material Properties of Porous Crosslinked Chitosan Beads.」, 「Sep Sci Technol VOL.32 NO.12」, 1997年8月、KAWAMURA Y, YOSHIDA H, ASAI S, KURAHASHI I, TANIBE H 著、Dekker 発行、1959 - 1974 頁

【技術分類】 1 - 2 - 1 有機高分子多孔質体の製造法 / 粒状品 / 相分離法

【 F I 】 C 0 8 F 2 0 / 0 0

【技術名称】 1 - 2 - 1 - 2 架橋共重合（架橋重合と同時に相分離）

【技術内容】

粒状体を多孔化して製造する方法としては、予め高分子化されたものを相分離させて架橋する方法と、架橋反応と相分離を同時に生じさせる方法に大別される。ここでは、後者の例を取り上げる

メタクリル酸グリシジルとジビニルベンゼンを重合開始剤である過酸化ベンゾイルの存在下で、ポリビニルアルコールを懸濁分散剤として懸濁重合を行った。懸濁分散剤としては、2wt%のポリビニルアルコールの水溶液を用いた。メタクリル酸グリシジルとジビニルベンゼンからなるモノマー相に多孔化剤として種々の溶媒を添加した。多孔化剤として選択した溶媒としては、アルコール類として、2-ブタノール、2-メチル-2-ペンタノール、2-メチル-2-ブタノール、1-ドデカノール、シクロヘキサノールなど、エステル類として、ジオクチルフタレート、ベンジルブチルフタレート、ジトリデシルフタレート、ブチルステアレート、エポキシブチルステアレート、ブチルフタリルブチルグリコレートなど、炭化水素類として、イソオクタン、イソパラフィン、液体パラフィン、塩素化パラフィン、シクロヘキサンなどがある。懸濁重合は、窒素雰囲気下、75℃で8時間保持することにより行った。得られたビーズ状重合体は水洗を繰り返した後に、アセトンを用いて抽出操作により精製された。精製されたビーズ状重合体を分級後、真空下 50℃で24時間保持して乾燥させた。

種々の溶媒を用いて調製した粒状体の物性を表1に示す。ビーズ直径の測定はイメージアナライザーを用い、窒素吸着法を用いた比表面積の測定および水銀圧入計を用いた細孔容積と細孔分布の測定を行った。

【図】

表1 各種多孔化溶媒の多孔性への影響

Diluent	Surface ^b appearance	Primary particle diameter (μm)	Specific surface area (m^2/g)	Pore volume (ml/g)	δ^c (cal/cm^3) ^{1/2}
<i>Alcohols</i>					
2-Butanol	P	0.19 ^d	0.1	0.06	10.5
4-Methyl-2-pentanol	P	0.17	306.0	1.20	(10.0)
2-Methyl-2-butanol	P	0.07	169.2	0.42	(10.6)
1-Dodecanol	S, C	0.24	141.1	0.96	8.1
Cyclohexanol	P	0.08	5.2	0.29	11.4
<i>Esters</i>					
Diethyl phthalate	C	0.21	270.0	0.80	8.9
Benzyl butyl phthalate	S, C	0.11	198.7	0.37	10.9
Ditridecyl phthalate	S, C	0.29	180.9	0.86	(9.3)
Butyl stearate	S, C	0.31	256.1	0.88	(8.6)
Epoxy butyl stearate	P	0.33	230.1	0.96	(9.0)
Butyl phthalyl-butyl glycolate	S, C	0.28	140.0	0.47	(10.4)
<i>Hydrocarbons</i>					
Isooctane	S	0.27	125.4	1.02	6.9
Isoparaffin	S	6.29	1.6	1.24	
Liquid paraffin	S	0.89	1.4	1.56	(8.6)
Chlorinated paraffin	P	0.12	177.5	0.90	
Cyclohexane	S	0.07	211.2	0.79	8.2

^aGMA-DVB = 1/31(wt/wt); diluent/monomers = 1/1 (wt/wt).

^bP = porous; S = skinned; C = cracks.

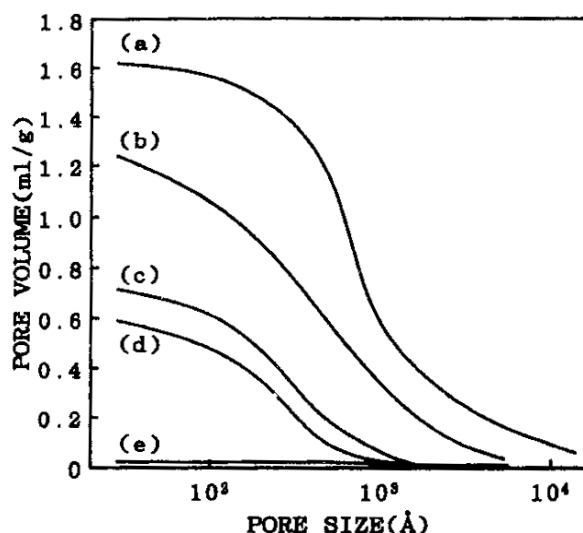
^c δ = Solubility parameter of diluent; values from Ref. 16, calculated in parentheses.

^dPart of the surface.

出典：「Synthesis and characterization of macroporous glycidylmethacrylate-Divinylbenzene copolymer beads.」, 「Eur Polym J VOL.31 NO.1」, 1995年1月、KURODA H、OSAWA Z 著、ELSEVIER 発行、58頁 Table 1 Effect of various diluents on the characterization of GMA-DVB copolymers.

表 1 の説明：多孔化剤として種々の溶媒を用いて、懸濁重合により得られたメタクリル酸グリシジル-ジビニルベンゼン共重合体の多孔質粒状体の外観形状、ビーズ直径、比表面積、細孔溶液、溶媒の溶解度パラメータなどをまとめた。

図 1 共重合組成の細孔容積分布への影響



出典：「Synthesis and characterization of macroporous glycidylmethacrylate-Divinylbenzene copolymer beads.」, 「Eur Polym J VOL.31 NO.1」, 1995 年 1 月、KURODA H、OSAWA Z 著、ELSEVIER 発行、60 頁 Fig 5 Effect of copolymer component on the pore volume distribution: GMA-DVBwt%; (a)0/100; (b)25/75; (c)50/50; (d)75/25; and (e)90/10. Reprinted with permission from ELSEVIER.

図 1 の説明：モノマーであるメタクリル酸グリシジルとジビニルベンゼンの組成を変えることにより、得られる共重合体多孔粒状体の細孔分布が変化する。

【出典 / 参考資料】

「Synthesis and characterization of macroporous glycidylmethacrylate-Divinylbenzene copolymer beads.」, 「Eur Polym J VOL.31 NO.1」, 1995 年 1 月、KURODA H、OSAWA Z 著、ELSEVIER 発行、57 - 62 頁

【技術分類】 1 - 2 - 1 有機高分子多孔質体の製造法 / 粒状品 / 相分離法

【 F I 】 C 0 8 F 1 2 / 0 0

【技術名称】 1 - 2 - 1 - 2 架橋共重合 (スチレン-ジビニルベンゼン)

【技術内容】

粒状体を多孔化して製造する方法としては、予め高分子化されたものを相分離させて架橋する方法と、架橋反応と相分離を同時に生じさせる方法に大別される。ここでは、後者の例を取り上げる

スチレン - ジビニルベンゼンの懸濁共重合時の相分離により、多孔質体を製造した。

スチレンと工業グレードのジビニルベンゼン及び t-アミルアルコールを沈殿溶媒として、過酸化ベンゾイルを重合開始剤として用いて共重合を行った。懸濁重合の分散剤としては、スチレン - マレイン酸無水物の共重合ポリマーのアンモニウム塩を用いた。

モノマー相と分散用の水溶液を 5L の 3 ツ口フラスコに入れて、攪拌下で分散を行った後、フラスコを 80 に加温して、重合を行った。

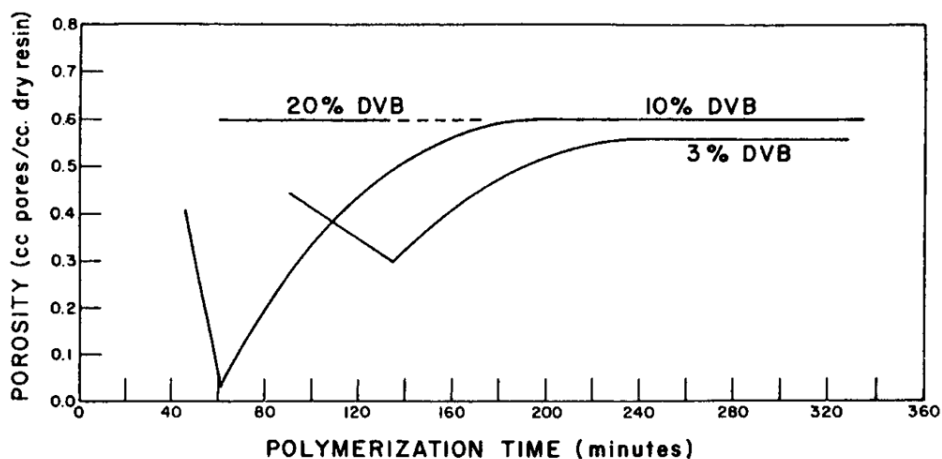
重合時のサンプルを途中で抜き出して、2%ハイドロキノンエタノール液に浸せきして、重合を停止させた。得られたサンプルを水洗した後にアルコール、ベンゼンで繰り返し洗浄して残存しているモノマーを全て洗浄した。次に得られたサンプルを乾燥させた。

重合の各過程で得られたサンプルの比表面積、細孔容積を測定した。スチレン - ジビニルベンゼン共重合体の重合時の細孔形成では、架橋度が高いほど、細孔が速く形成され、比表面積も大きくなる。

また、初めに架橋したミクロスフィアが形成され、凝集する過程で細孔が形成されていくこと、および、共重合の最終段階では重合の完結にともない形成した細孔の一部が失われることが判明した。

【図】

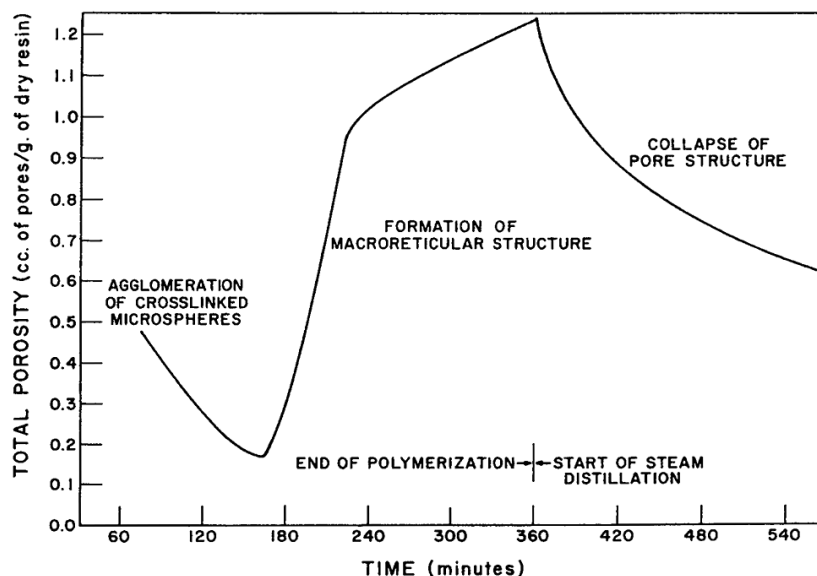
図1 スチレン - ジビニルベンゼン共重合体の重合時の細孔容積への架橋剤濃度の影響



出典：「Macroporous Resins. III. Formation of Macroporous Styrene-Divinylbenzene Copolymers」, 「J Polym Sci., Part A-1 VOL.6」, 1968 年、Kenneth A. Kun, Robert Kunin 著、WILEY 発行、2694 頁 Fig.5 Total porosity changes in copolymer during polymerization. Reprinted with permission from WILEY.

図1の説明：重合時のジビニルベンゼンの配合組成により細孔の形成挙動が異なり、架橋剤が多いほど細孔が速く形成する。

図2 共重合反応過程での細孔容積の変化



出典：「Macroreticular Resins. III. Formation of Macroreticular Styrene-Divinylbenzene Copolymers」, 「J Polym Sci., Part A-1 VOL.6」, 1968 年、Kenneth A.Kun、Robert Kunin 著、WILEY 発行、2699 頁 Fig.10 Pore-volume changes during copolymer synthesis. Reprinted with permission from WILEY.

図2の説明：スチレン - ジビニルベンゼン共重合体の共重合時の細孔形成では、初めに架橋したミクロスフィアが形成され、凝集する過程で細孔が形成されていく。共重合の最終段階では、重合の完結にともない形成した細孔の一部が失われる。

【出典 / 参考資料】

「Macroreticular Resins. III. Formation of Macroreticular Styrene-Divinylbenzene Copolymers」, 「J Polym Sci., Part A-1 VOL.6」, 1968 年、Kenneth A.Kun、Robert Kunin 著、WILEY 発行、2689 - 2701 頁