

K315

フッ素系界面活性剤を用いた超臨界 CO₂ 中での PMMA 微粒子の分散重合(広大院工)○(学)貝田裕一・(広大院工)小西匡・
(広大院工)(正)春木将司・(正)木原伸一・(正)滝島繁樹*

1. 緒言

単分散ポリマー微粒子は機能性材料として多くの工業分野での利用が期待されている。現在、ポリマー微粒子は液体溶媒中での合成が一般的であるが、この場合、脱溶媒処理が必要となり、乾燥工程において粒子の質の低下が懸念される。これに対し、超臨界二酸化炭素(scCO₂)を重合溶媒として用いるポリマー微粒子合成は、減圧操作のみで合成微粒子とCO₂を分離できるため、現行プロセスに代わる新しい単分散ポリマー微粒子合成プロセスとして期待され、研究も活発に行われている¹⁻³⁾。重合のメカニズムを考える際、粒子表面で粒子を担持する界面活性剤分子とscCO₂中に溶解している界面活性剤分子の比率は、界面活性剤の分子量に依存し、生成ポリマー粒子の性状に影響を与えると考えられる。しかしながら、界面活性剤の分子量と生成粒子の性状の関係については検討されていないのが現状である。そこで、本研究では、scCO₂中でのポリマー微粒子合成で最も研究されているポリマーの一つである、ポリメタクリル酸メチル(PMMA)を研究対象として用い、界面活性剤の分子量の違いと重合条件がポリマー微粒子の性状に与える影響を明らかにすることを目的とする。

2. 実験

2.1 界面活性剤の合成

本研究では界面活性剤として、フルオロカーボンを親CO₂基として有するポリメタクリル酸ヘプタデカフルオロデシル(poly-HDFDMA)を用いた。分子構造を Fig.1 に示す。この界面活性剤は、モノマーである HDFDMA と重合開始剤である AIBN をベンゼンに溶解させ、70°C 窒素雰囲気下で 24 時間反応させて合成した。得られた poly-HDFDMA の平均分子量及び分子量分布を GPC によって測定した。

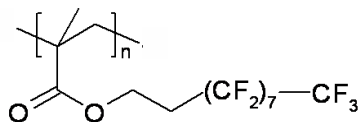


Fig.1 poly-HDFDMA の分子構造

2.2 scCO₂ 中での PMMA 合成

本研究では新規にポリマー微粒子合成装置を製作した。製作した装置を Fig.2 に示す。装置は大別して、容積可変式可視化セル、CO₂ 供給部及び排気部より構成される。

合成ではまず、セル内に所定量の MMA モノマー、界面活性剤 poly-HDFDMA、及び重合開始剤である AIBN を入れた後、CO₂ をセル内へ

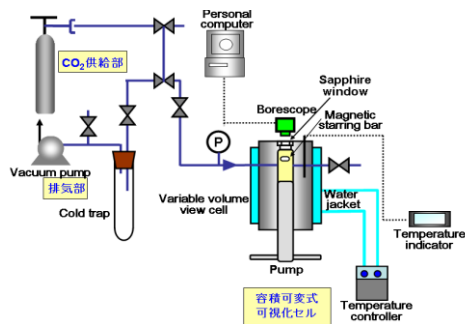


Fig.2 PMMA 合成装置図

導入した。セル内を重合圧力まで加圧し、圧力を一定に保つようセル内容積を変化させながら重合温度まで速やかに昇温し反応を開始させた。攪拌しながら 24 時間反応させた後、セルを約 20°C まで急冷し、セル内の CO₂ を排出・減圧して、PMMA 微粒子を回収した。

3. 結果

$\bar{M}_w=2.20 \times 10^3$ 及び $\bar{M}_w/\bar{M}_n=1.06$ の poly-HDFDMA を用い、70°C、30MPa、MMA:7.7wt%、poly-HDFDMA:0.77wt%、AIBN:0.08wt%において PMMA の重合を行い、得られた PMMA 微粒子を SEM によって観察するとともに、GPC を用いて分子量測定を行った。SEM による観察では、Fig.3 に示すように、球形の PMMA 微粒子が観察され、本重合法により分散重合が進行したことを確認した。さらに、SEM 画像を用い、約 1000 個の粒子の粒子径を計測し Fig.4 に示す粒度分布を得た。得られた個数基準平均粒径は 3.6 μm であり、CV 値は 38.1%であった。また、GPC 分析では、Fig.5 に示す分子量分布が得られ、 $\bar{M}_w=8.18 \times 10^4$ 及び $\bar{M}_w/\bar{M}_n=2.36$ であった。

引き続き、分子量の異なる poly-HDFDMA を用い界面活性剤の分子量及び重合条件が PMMA 微粒子の性状に及ぼす影響を検討する予定である。

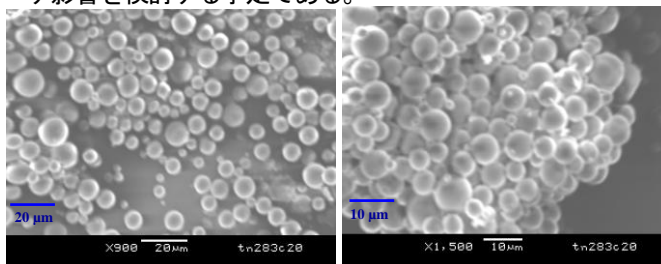


Fig.3 PMMA 微粒子の SEM 画像

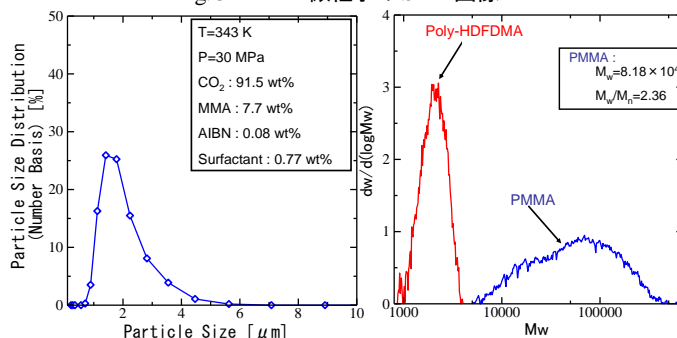


Fig.4 PMMA 微粒子の粒度分布 Fig.5 PMMA 微粒子の分子量分布

4. 緒言

本研究では、ポリマー微粒子合成装置を製作し、poly-HDFDMA($\bar{M}_w=2.20 \times 10^3$ 、 $\bar{M}_w/\bar{M}_n=1.06$)を界面活性剤として用いることによって、scCO₂中での PMMA の分散重合を行った。70°C、30MPa、MMA:7.7wt%、poly-HDFDMA:0.77wt%、AIBN:0.08wt%の条件で重合を行い、得られた PMMA 粒子を SEM 及び GPC により解析した結果、平均粒径 3.6 μm 、CV=38.1%及び $\bar{M}_w=8.18 \times 10^4$ 、 $\bar{M}_w/\bar{M}_n=2.36$ となった。

引用文献； 1)H.S.Hwang et al., *J.SuperCrit.Fluids*, 2007,39,409.
2)DeSimone J.M. et al.,*Macromolecules* 1995,28,8159
3)Jungin et al., *Ind.Eng.Chem.Res.*,2008,47,5680

* E-mail: r736735@hiroshima-u.ac.jp