

M319

1,3,5-trimethylbarbituric acid (TMBA)のマイクロカプセル化に関する研究

(松風) (正) 淵上清実・(正) 伊藤聡

1. 緒言

TMBA は有用な Redox 重合の還元剤として知られている。しかし、TMBA は潮解性を示し保存安定性に劣る。また、吸湿した TMBA はプロトドナーとしての役割を果たさず失活し重合開始能を失う。本研究では、これらの問題を明らかにすべく TMBA 水溶解後の分子構造解析を行った。また、マイクロカプセル合成において連続相塩酸酸性下にて Copper/Chloride/TMBA/BPO Redox 系重合システムを用い安定した分散系を実現した。

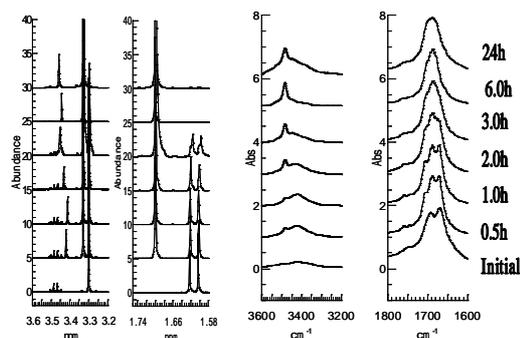
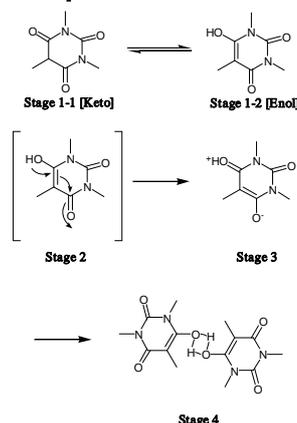
2. 実験

TMBA の水による構造変化を調査する目的で 5mmol/L の TMBA 水溶液 (液温 296K) を調製し、所定の時間毎に液体窒素にて凍結させ構造変化を停止させた。得られた凍結乾燥済サンプルは、その分子構造変化を FT-IR および $^1\text{H-NMR}$ スペクトル測定にて確認した。また塩化 () 鉄呈色反応試験も行った。MC 合成は以下に記載する手順で行った。即ち、所定の酸規定度に調製した窒素置換済み連続相 300ml に 296K-300rpm 攪拌下にて、銅 () アセチルアセトナート (Cuacac), BPO およびテトラオクチルメチルアンモニウムクロライド (TOMAC) を含有した分散相 A/15ml (EMA) と TMBA を含有した分散相 B/15ml (EMA) を MIXPAC 社 Mixing tip にて均一混合させながら連続相へ添加した。懸濁重合反応を 296K-2h 行った後に、吸引濾過・洗浄を行い凍結乾燥し TMBA マイクロカプセルを得た。

3. 結果および考察

Fig.1 に $^1\text{H-NMR}$ および FT-IR のスペクトルを示す。これらのスペクトルより TMBA は水溶液中では Keto type から Enol type へ変化し Scheme1 に示した Stage3 の分子構造で酸性を呈し最終的に 2 量体で安定化するものと推察された。この推察は塩化 () 鉄呈色反応試験においても妥当性が確認された。次にマイクロカプセル化の予備実験として Fig.2 に Cuacac50ppm 濃度下の種々 TOMAC 濃度によるバルク重合時発熱曲線を示す。これらの実験結果より TOMAC は非常に限られた濃度範囲でのみ有効であることが判った。これらの知見に従い、種々の Cuacac/TOMAC 濃度にて 1mol/L-HCl 下での MC 合成

を試みた。結果、中性域下でのカプセル化効率率は 0% であったのに対し、酸性域下では約 60% の値を示した。結言として、TMBA の酸解離平衡に着目することで漏洩を阻止し高いカプセル化効率を達成出来た。

Fig.1 $^1\text{H-NMR}$ and FT-IR spectrum of TMBA on several states after adding D.W

Scheme 1. Predictive structure of TMBA in aqueous solution

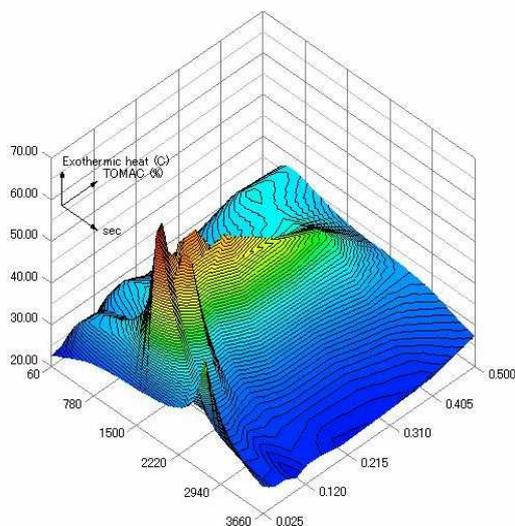


Fig.2 Exothermic heating curves on several TOMAC concentrations

*Tel 075-561-1112, Fax 075-561-2273

E-mail : k-fuchigami@shofu.co.jp