

N113

マイクロ単分散ポリマー粒子の界面活性剤無添加ワンポット合成

(東北大院工) (学)山本佳太・○(正)石井治之・(正)長尾大輔・(正)今野幹男*

【緒言】ミクロンサイズの単分散性ポリマー粒子は、液晶用スペーサ、分析カラム充填剤等の幅広い用途がある。当研究室では、両性開始剤を用いたソープフリー乳化重合で、単分散性ポリマー粒子の大粒径化を行ってきた。前報では、その開始剤溶液を一定時間連続投入する手法を提案し、ミクロンサイズの単分散性粒子を得ることができた¹⁾。この連続投入法では、重合初期に発生する荷電ラジカル数を少なくするとともに、重合中期以降のポリマー粒子に対しては、静電安定化因子でもある荷電ラジカルを効果的に供給できる。これにより、重合初期の発生した少ない粒子核を大きく成長させることができる。本研究では、さらなるポリマー粒子の大粒径化を目的として、開始剤を連続投入した重合系に対してモノマーを追添加した。開始剤連続投入とモノマー追添加を併用することで、ミクロンサイズの単分散ポリマー粒子のワンポット合成法を検討した。

【実験】モノマーにスチレン (St)、重合開始剤に2,2'-アゾビス[N-(2-カルボキシエチル)-2-メチルプロピオンアミジン] (VA-057)、溶媒にアンモニア/塩化アンモニウム(NH₃/NH₄Cl)緩衝液を用いた。まず反応器に緩衝液 140 cm³ を仕込み、攪拌しながら N₂ バブリングを 30 min 行った。次に、モノマーを反応器に投入し、N₂ 雰囲気下 65°C で 30 min、140 r.p.m. で攪拌した。その後、開始剤溶液 20 cm³ を反応器に 4 h かけて投入し、重合を開始させた。開始剤の連続投入終了後、あらかじめ 65°C で 30 min N₂ バブリングを行った緩衝液とモノマーの混合溶液 590 cm³ を反応器に追添加した(ただし、後述する2回目の開始剤連続投入を行わない場合は、640 cm³ の混合溶液を追添加した)。このとき、攪拌速度を 300 r.p.m. に上げ、重合を継続した。その後、さらに開始剤溶液 50 cm³ を 11 h かけて投入した。開始剤連続投入完了時の条件は[St]=1.32 kmol/m³-H₂O、[VA-057]=2 or 8 mol/m³-H₂O、[NH₃]/[NH₄Cl] = 30/30 mol/m³-H₂O、pH= 8.3 である。生成粒子の体積平均粒径 d_v 、粒径分散度 C_v (標準偏差/数平均粒径)は透過型電子顕微鏡 (TEM)、ポリマー収率は重量分析法で評価した。

なお、 d_v および C_v 値は一次粒子の値のみを考慮した。

【結果と考察】モノマー追添加後の開始剤連続投入が、生成粒子に与える影響を図に示す。開始剤を投入しなかった図(a)では、反応器中にゲル状生成物が見られたが、図(b)では見られなかった。開始剤を連続投入した図(b)の条件では、投入しなかった図(a)の条件に比べて、大きなポリマー粒子が高収率で得られた。これは、モノマー追添加後に開始剤を投入することで開始剤ラジカルが生成粒子に適宜供給され、粒子表面電位を維持したまま、粒径が増大したためと考えられる。さらに、図(b)の条件で追添加するモノマー量を増やすことで、生成粒子の粒径を 4.71 μm まで増大させることができた。以上より、モノマーの追添加後に開始剤を連続投入することで、開始剤ラジカル由来の電荷で粒子の分散安定性を保ちつつ、生成粒子を大粒径化できることが分かった。これは、ミクロンサイズの単分散ポリマー粒子の合成およびその大粒径化をワンポットで行った新規の手法である。

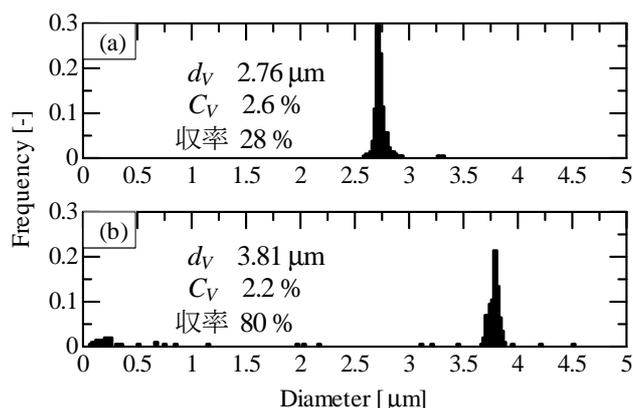


図. モノマー追添加後、開始剤を連続投入(a)しなかった場合と(b)した場合それぞれの生成粒子の粒径分布、 d_v および C_v 値。

¹⁾ 化学工学会 第41回秋季大会(広島) I215