

H04

超臨界 CO₂ を重合溶媒とする PMMA 微粒子の合成

(広大工) ○小西匡・(広大院工)(学) 貝田裕一・

(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、活発に研究が行われている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、重合に関与しない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大きな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詳細に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において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、界面活性剤の分子量の違い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。まず、溶液重合により分子量の異なる3種のpoly-HDFDMA(以下、サンプルA、B、C)を合成した。サンプルAはGPCによって分子量測定が可能であったが、サンプルB、Cは重合度が高くGPCによる測定が困難であった。したがってサンプルB、Cの平均分子量は、それぞれのゼロせん断粘度の値より推定した。Table 1に各サンプルの重量平均分子量を示す。

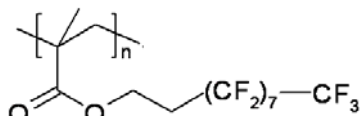


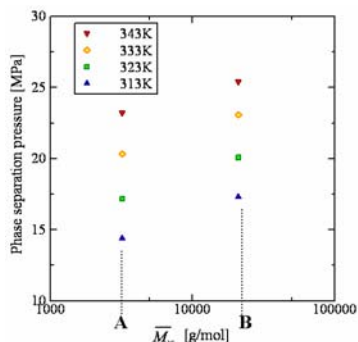
Fig. 1 poly-HDFDMA の分子構造

サンプル名	A	B	C
\bar{M}_w [g/mol]	3.2×10^3	2.1×10^4	2.1×10^5

Table 1 界面活性剤の重量平均分子量

2.2 scCO₂+界面活性剤+MMA 系の相挙動測定

PMMA 合成時のpoly-HDFDMAの分子量とscCO₂への溶解性の関係を調べるため、サンプルA、Bを用いてscCO₂+poly-HDFDMA+MMA系の相分離圧力を測定した。測定にはsynthetic 法に基づく測定装置⁴⁾を用いた。所定量のMMAモノマー、CO₂を可視窓付きセル内へ導入し、目的温度まで昇温した。その後、セル内を攪拌しながら均一相になるまで加圧した。系内が安定し

Fig. 2 scCO₂+poly-HDFDMA+MMA 系の相分離圧

た後、減圧しながらセル内の相状態を観察し、均一相から二相分離状態に転移する圧力を相分離圧力とした。測定結果をFig. 2に示す。分子量の大きいサンプルBはサンプルAに比べ相分離圧力が高くなり、溶解性が低いことが分かった。

2.3 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。Fig. 3に装置図を示す。合成ではまず、セル内に所定量のMMAモノマー、poly-HDFDMA、及び重合開始剤であるAIBNを入れた後、CO₂を導入した。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。スターラーによって攪拌しながら24時間反応させた後、セル内を約20℃まで急冷し、CO₂を排出・減圧して、PMMA微粒子を回収した。

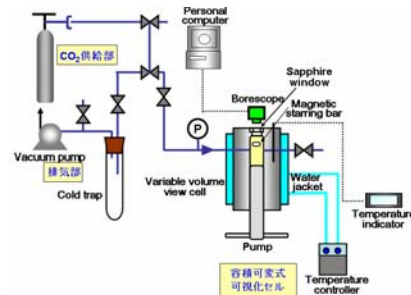


Fig. 3 PMMA 合成装置図

3. 結果

サンプルA、Bを用い、温度70℃、圧力30MPa、MMA:7.7wt%、poly-HDFDMA:0.77wt%、AIBN:0.08wt%の条件においてPMMAの重合を行い、得られたPMMA微粒子をSEMによって観察した。Fig. 4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、サンプルA、Bによる重合について、それぞれ約1000個の粒子の粒子径を計測しFig. 5に示す粒径分布を得た。得られた個数基準平均粒径はA、Bそれぞれ3.6 μm、1.5 μmであり、CV値はそれぞれ38%、42%であった。

今後引き続き、サンプルCについて測定を行う予定である。

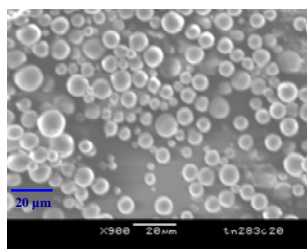


Fig. 4 PMMA 微粒子のSEM 画像

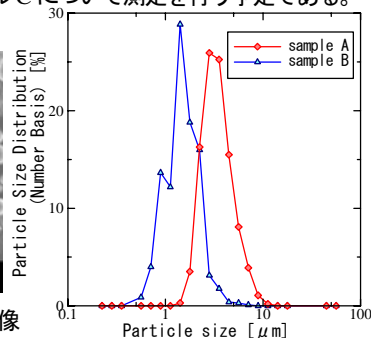


Fig. 5 PMMA 微粒子の粒度分布

4. 結言

本研究では、分子量の異なるpoly-HDFDMAを界面活性剤として用いることによって、scCO₂中でPMMAの分散重合を行い、界面活性剤の分子量が、合成したPMMA微粒子に与える影響を検討した。得られたPMMA粒子をSEMにより解析した結果、界面活性剤であるpoly-HDFDMAの分子量が大きくなると、合成されるPMMA微粒子の平均粒径は小さくなることが分かった。

引用文献； 1)H. S. Hwang et al., *J. Supercrit. Fluids*, 2007, 39, 409.
2)J. M. DeSimone et al., *Macromolecules*, 1995, 28, 8159
3)S. Jungin et al., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2008, 47, 5680
4)M. Haruki et al., *Fluid Phase Equilib.*, 2009, 287, 7

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