

H04

超臨界 CO_2 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) 滝嶽繁樹*

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(scCO_2)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 CO_2 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 scCO_2 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、 scCO_2 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 CO_2 基として有するポリメタクリル酸ヘpta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。

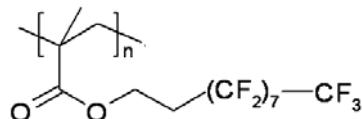


Fig. 1 poly-HDFDMA の分子構造

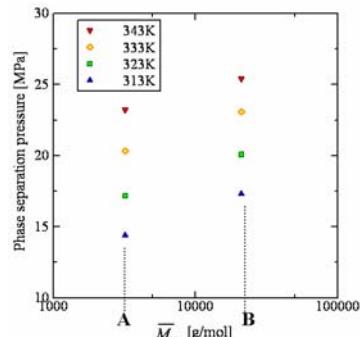
サンプル名	A	B	C
M_w [g/mol]	3.2×10^3	2.1×10^4	2.1×10^5

Table 1 界面活性剤の重量平均分子量

2.2 scCO_2 +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 scCO_2 への溶解性の関係を調べるために、サンプル A, B を用いて scCO_2 +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、 CO_2 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 に比べ相分離圧が高くなり、溶解性が低いことが分かった。

2.3 scCO_2 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、 CO_2 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°C まで急冷し、 CO_2 を排出・減圧して、PMMA 微粒子を回収した。

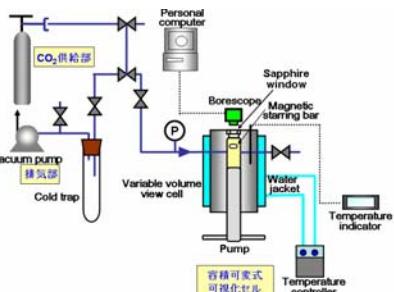


Fig. 3 PMMA 合成装置図

3. 結果

サンプル A, B を用い、温度 70°C、圧力 30 MPa、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 に示す粒度分布を得た。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。

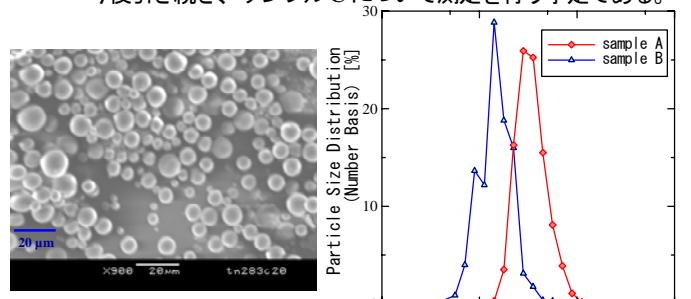


Fig. 4 PMMA 微粒子の SEM 画像

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、 scCO_2 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