



# Studies on production of polymer particles in supercritical carbon dioxide

藤井, 秀司

---

(Degree)

博士 (工学)

(Date of Degree)

2003-03-31

(Date of Publication)

2008-05-28

(Resource Type)

doctoral thesis

(Report Number)

甲2762

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/D1002762>

※ 当コンテンツは神戸大学の学術成果です。無断複製・不正使用等を禁じます。著作権法で認められている範囲内で、適切にご利用ください。



【 265 】

氏名・(本籍) 藤井 秀司 ( 山口県 )

博士の専攻分野の名称 博士 (工学)

学位記番号 博い第282号

学位授与の要件 学位規則第4条第1項該当

学位授与の日付 平成15年3月31日

【 学位論文題目 】

Studies on Production of Polymer Particles  
in Supercritical Carbon Dioxide  
(超臨界二酸化炭素を重合媒体とする高分子微粒子の  
作製に関する研究)

審 査 委 員

主 査 教 授 大久保 政芳

教 授 田中 嘉之

教 授 竹内 俊文

(氏名： 藤井 秀司 NO. 1)

近年、環境問題への関心が世界的規模で高まりつつある中で、高分子合成化学の分野においても、従来の有機溶剤の引火性、毒性や環境への影響などが問題として取り上げられている。この問題を克服するため水媒体系への移行が盛んであるが、さらに最近では、超臨界二酸化炭素(scCO<sub>2</sub>)が不燃、無毒、安価、再利用が容易であることから、これを重合媒体とする高分子微粒子合成に関する研究が1994年のNorth Carolina 大学(米国)のDeSimone 教授らの報告から始まり注目を集めている。scCO<sub>2</sub>は圧力、温度を操作することにより様々な物性を変化させることが可能であり、種々の液体媒体に匹敵する点、反応終了後減圧するのみで生成物が得られ無溶媒反応が可能である点に特徴があり、重合媒体として非常に魅力的な媒体であり、本合成法の確立は各種学術分野、工業分野に革命的な変革をもたらすものと期待される。しかしながら、これまでのところ世界において、scCO<sub>2</sub>を重合媒体とする高分子微粒子の合成を行う研究グループは数グループのみであり、また、コロイド化学的観点からの研究は少なく、現在のところさらなる高分子微粒子合成技術の基礎の確立、及び開発が強く望まれている。本論文では、上記のような背景から、scCO<sub>2</sub>を媒体とする機能性微粒子創製技術の基礎を確立し、コロイド化学的観点からその設計に関する基本概念を構築することを目指している。

本研究の第1編では、耐圧重合反応容器の設計、開発を行っている。scCO<sub>2</sub>を媒体とする高分子微粒子の合成に関する研究において、重合反応は耐圧重合反応容器を用いて行われているが、現在のところ、重合反応を目的とした耐圧反応容器の設計について詳しく述べた例はほとんどない状況である。よって、耐圧重合反応容器の設計、開発を行い、検討を行うことは非常に意義のあることと考えられる。第1章では、scCO<sub>2</sub>媒体中での重合反応による高分子微粒子合成に適した小型耐圧重合反応容器の設計、開発を行い、その種類が生成粒子へ与える影響を検討している。その結果、メタクリル酸メチル(MMA)の分散重合系に関してはマグネチックスターラーを用いた攪拌により、生成粒子は流動性の高い白色粉体として得られることを明らかにしている。

第2編では、第1編で設計した耐圧反応容器を用い、scCO<sub>2</sub>を重合媒体とする分散重合、及び沈殿重合による高分子微粒子の作製について検討している。第2章から第5章では、ポリジメチルシロキサン(PDMS)系のポリマーを分散安定剤とする分散重合による高分子微粒子の合成を行っている。これまでのところフッ素系のポリマー及びPDMS系のポリマーがscCO<sub>2</sub>媒体中で有効に働く分散安定剤として知られているが、PDMS系のポリマーを用いた研究例は数少ない状況であり、scCO<sub>2</sub>媒体中での高分子微粒子合成条件の拡大のため、PDMS系のポリマーを分散安定剤として用いる分散重合に関する研究を行うことが望まれる。第2章では、PDMSホモポリマーを分散安定剤としてMMAの

(氏名： 藤井 秀司 NO. 2)

分散重合を行いポリメタクリル酸メチル(PMMA)高分子微粒子の合成を試みている。これまでに、PDMSホモポリマーを分散安定剤とする分散重合により高分子微粒子合成に成功した例はないが、本章では水素引き抜き能力の高い有機過酸化物を重合開始剤として用いることにより、PMMA高分子微粒子の合成に成功している。第3章では末端に連鎖移動能の高いメルカプトプロピル基を有するPDMSを分散安定剤として用いることにより、PMMA高分子微粒子の合成に成功している。本章では、このメルカプトプロピル基を有するPDMSが連鎖移動剤、及び分散安定剤双方の機能を併せ持つことを明らかにしている。第4章では、分子中にラジカル発生源であるアゾ基、及びPDMS成分を有するPDMSマクロアゾイニシエーターの存在下でMMAの分散重合を行い、PMMA高分子微粒子の合成に成功している。本章では、このPDMSマクロアゾイニシエーターが重合開始剤、及び分散安定剤双方の機能を併せ持つことを明らかにしている。第5章では、末端にアミノプロピル基を有するPDMSを分散安定剤として用いることによりPMMA高分子微粒子の合成に成功している。このアミノプロピル基末端のPDMSは、scCO<sub>2</sub>媒体中で、PMMA粒子表面に存在するカルボニル基とアミノプロピル基との間に働く水素結合により粒子表面に吸着し、得られる粒子に分散安定効果を付与しているものと考えられる。第6章、第7章では分散安定剤を用いない重合法である沈殿重合によるクリーンな表面を有する高分子微粒子の合成を行っている。第6章では、ジビニルピフェニルの沈殿重合を行うことにより、高い耐熱性を有するポリジビニルピフェニル橋かけ高分子微粒子の合成に成功し、重合系におけるラジカル発生速度が得られる粒子の粒子径、凝集度合い、粒子表面ビニル基量に与える影響を明らかにしている。第7章ではアクリロニトリルの沈殿重合を行うことにより、ポリアクリロニトリル高分子微粒子の合成に成功し、重合系におけるラジカル発生速度が得られる粒子の粒子径、凝集度合い、分子量に与える影響を明らかにしている。

以上のように、本研究は、新規な環境適応型媒体であるscCO<sub>2</sub>を重合媒体とする高分子微粒子創製技術の基礎の確立にむけて重要な指針を与えるものである。それらを「超臨界二酸化炭素を重合媒体とする高分子微粒子の作製に関する研究」の題目の下に纏めて本論文において報告する。

氏名	藤井 秀司		
論文題目	Studies on Production of Polymer Particles in Supercritical Carbon Dioxide (超臨界二酸化炭素を重合媒体とする高分子微粒子の作製に関する研究)		
審査委員	区分	職名	氏名
	主査	教授	大久保 政芳
	副査	教授	田中 嘉之
	副査	教授	竹内 俊文
	副査		

## 要 旨

本論文は、21世紀を担う新規な環境適応型媒体である超臨界二酸化炭素(scCO<sub>2</sub>)を重合媒体とする機能性高分子微粒子の作製に関するものである。近年、高分子合成化学の分野において、従来用いられている有機溶剤の引火性、有毒性や環境への影響などが問題として取り上げられており、この問題を克服するため水媒体系への移行が盛んである。さらに最近、水媒体に加えscCO<sub>2</sub>が不燃、無毒、安価、再利用が容易であることから注目を集め、これを重合媒体とする高分子微粒子合成に関する研究が始まっている。scCO<sub>2</sub>は、圧力、温度を操作することにより誘電率、物質の溶解度などの物性を変化させることが可能であり、これを重合媒体として用いた場合、反応終了後減圧するのみで生成物が得られる点、温室効果ガスである二酸化炭素の有効利用が可能である点に特徴がある。本合成法の確立は各種学術分野、工業分野に革命的な変革をもたらすものと期待されるが、これまでのところ世界において、scCO<sub>2</sub>を重合媒体とする高分子微粒子の合成を行う研究グループは数グループのみであり、また、コロイド化学的観点からの研究は少なく、現在のところさらなる高分子微粒子合成技術の基礎の確立、及び開発が強く望まれている。本論文では、上記のような背景から、scCO<sub>2</sub>を媒体とする機能性微粒子創製技術の基礎の確立を目指す、コロイド化学的観点からその設計に関する基本概念を構築することを試みている。

本研究の第1編では、耐圧重合反応容器の設計、開発を行っている。scCO<sub>2</sub>を重合媒体とする高分子微粒子の合成に関する研究において、重合反応は耐圧重合反応容器を用いて行われているが、現在のところ、重合反応を目的とした耐圧反応容器の設計について詳しく述べた例はほとんどない状況である。よって、耐圧重合反応容器の設計、開発を行い、詳細な検討を行うことは非常に意義のあることと考えられる。第1章では、scCO<sub>2</sub>を重合媒体とする高分子微粒子合成に適した小型耐圧重合反応容器(容量10 mL, 25 mL)の設計、開発を行い、その種類が生成粒子へ与える影響を検討している。その結果、メタクリル酸メチル(MMA)の分散重合系において、ステンレスボールを用いた攪拌方法を採用した10 mL耐圧反応容器では、生成物は白色粉体と同時に白色凝集塊として得られるが、マグネチックスターラーを用いた攪拌方式を採用した25 mL耐圧反応容器では、すべて流動性の高い白色粉体として得られることを明らかにしている。

第2編では、第1編で設計した耐圧反応容器を用い、scCO<sub>2</sub>を重合媒体とする分散重合、及び沈殿重合による高分子微粒子の作製について検討している。第2章から第5章では、ポリジメチルシロキサン(PDMS)系のポリマーを分散安定剤とする分散重合による高分子微粒子の合成を行っている。これまでのところフッ素系のポリマー及びPDMS系のポリマーがscCO<sub>2</sub>媒体中で有効に働く分散安定剤として知られているが、PDMS系のポリマーを用いた研究例は数少ない状況であり、scCO<sub>2</sub>媒体中での高分子微粒子合成条件の拡大の

氏名	藤井 秀司		
氏名	藤井 秀司		
論文題目	Studies on Production of Polymer Particles in Supercritical Carbon Dioxide (超臨界二酸化炭素を重合媒体とする高分子微粒子の作製に関する研究)		
審査委員	区分	職名	氏名
	主査	教授	大久保 政芳
	副査	教授	田中 嘉之
	副査	教授	竹内 俊文
	副査		

ため、PDMS系のポリマーを分散安定剤として用いる分散重合に関する研究を行うことが望まれる。第2章では、PDMSホモポリマーを分散安定剤としてMMAの分散重合を行いポリメタクリル酸メチル(PMMA)高分子微粒子の合成を試みている。これまでに、PDMSホモポリマーを分散安定剤とする分散重合により高分子微粒子合成に成功した例はないが、本章では水素引き抜き能力の高い有機過酸化物を重合開始剤として用いることにより、PMMA高分子微粒子の合成に成功している。第3章では末端に連鎖移動能の高いメルカプトプロピル基を有するPDMSを分散安定剤として用いることにより、PMMA高分子微粒子の合成に成功している。本章では、メルカプトプロピル基を有するPDMSが連鎖移動剤、及び分散安定剤双方の機能を併せ持つことを明らかにしており、この分散安定剤をtranstab (transfer agent + stabilizer)と呼称している。第4章では、分子中にラジカル発生源であるアゾ基、及びPDMS成分を有するPDMSマクロアゾイニシエーターを用いてMMAの分散重合を行うことにより、PMMA高分子微粒子の合成に成功している。本章では、このPDMSマクロアゾイニシエーターが重合開始剤、及び分散安定剤双方の機能を併せ持つことを明らかにしており、この開始剤をimistab (initiator + stabilizer)と呼称している。第5章では、末端にアミノプロピル基を有するPDMSを分散安定剤として用いることによりPMMA高分子微粒子の合成に成功している。このアミノプロピル基末端のPDMSは、scCO<sub>2</sub>媒体中で、PMMA粒子表面に存在するカルボニル基とアミノプロピル基との間に働く水素結合により粒子表面に吸着し、得られる粒子に分散安定効果を付与しているものと考えられる。第6章、第7章では分散安定剤を用いない重合法である沈殿重合によるクリーンな表面を有する高分子微粒子の合成を行っている。第6章では、ジビニルピフェニルの沈殿重合を行うことにより、高い耐熱性を有するポリジビニルピフェニル橋かけ高分子微粒子の合成に成功し、重合系におけるラジカル発生速度が得られる粒子の粒子径、凝集度合い、粒子表面ビニル基量に与える影響を明らかにしている。第7章ではアクリロニトリルの沈殿重合を行うことにより、ポリアクリロニトリル高分子微粒子の合成に成功し、重合系におけるラジカル発生速度が得られる粒子の粒子径、凝集度合い、分子量に与える影響を明らかにしている。第6章、第7章で得られた結果より、ポリマーが、scCO<sub>2</sub>及びそのモノマーに可塑化されない系において、沈殿重合により高分子微粒子が合成可能であることを示唆している。

以上のように、本研究は新規な環境適応型媒体であるscCO<sub>2</sub>を重合媒体とする高分子微粒子創製技術の基礎の確立にむけて重要な知見を得たものとして価値ある集積であると認める。よって、学位申請者藤井 秀司は、博士(工学)の学位を得る資格があると認める。