



Various Aspects of Particle Formation in Emulsion Polymerization

CHAIYASAT, Amorn

(Degree)

博士 (学術)

(Date of Degree)

2008-09-25

(Date of Publication)

2008-10-10

(Resource Type)

doctoral thesis

(Report Number)

甲4399

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/D1004399>

※ 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。



氏 名	CHAIYASAT Amorn
博士の専攻分野の名称	博士（学術）
学 位 記 番 号	博い第 754 号
学位授与の 要 件	学位規則第 5 条第 1 項該当
学位授与の 日 付	平成 20 年 9 月 25 日

【 学位論文題目 】

Various Aspects of Particle Formation in Emulsion Polymerization(乳化重合による高分子微粒子の生成における諸問題)

審 査 委 員

主 査	教 授	大久保	政芳
	教 授	西野	孝
	教 授	大村	直人

Because, polyethylene oxide nonionic emulsifiers have been used in a wide range of academic and industrial fields especially emulsion polymerization for preparation of polymer colloids, it is interesting to investigate the mechanism and role of these emulsifiers when they are in the polymerization. Only a few works has been published dealing with the detailed mechanisms whereby these emulsifiers operate. Recently, previous work reported that emulsifier is incorporated inside polymer particles during the polymerization process. In a general, this leads to low efficiency of the emulsifier (the incorporated fraction does not operate as colloidal stabilizer), and there are also adverse effects on polymer properties. On the other hand, the incorporated emulsifier inside particles can operate as a promoter for the formation of hollow structure in seeded emulsion polymerization. In addition, polyethylene oxide anionic-nonionic emulsifier also widely used in industrial applications is considered the possibility to be incorporated inside polymer particle.

In a general, polymer obtained from emulsion (radical) polymerization are the lack of control over the molecular weight, molecular weight distribution, the end functionalities, and the macromolecular architecture. For that reason, controlled/living radical polymerization (CLRP) developed to synthesis polymers with narrow molecular weight distributions and complex microstructure was alternative technique to apply in emulsion polymerization because it shows all the desirable traits of conventional emulsion polymerization while providing the necessary control to produce polymers with complex architecture. Recently, there are many CLRPs used in emulsion system while no report of the novel CLRP, organotellurium-mediated living radical polymerization (TERP), was published. Therefore, the successful achievement of TERP

in emulsions represents an important challenge. This research is divided to two parts: (1) study the incorporation of emulsifiers (nonionic and anionic-nonionic emulsifiers) inside homopolymer and copolymer including the role of incorporated emulsifiers on particle morphology and formation (Chapter 1-4); (2) implementation of TERP in emulsion polymerization and investigation the particle formation during the polymerization (chapter 5).

Chapter 1, the influence of the kind of base polymers and of nonionic emulsifiers on the incorporation was studied. Moreover, optimization of a direction measurement of incorporated emulsifiers was investigated. Poly(methyl methacrylate) (PMMA), poly(ethyl methacrylate) (PEMA), and poly(iso-butyl methacrylate) (Pi-BMA) particles were prepared by emulsion polymerizations with different nonionic emulsifiers, having similar hydrophilic-lipophilic balance (HLB) values but different structures, (polyoxyethylene lauryl ether (Emulgen 109P) and polyoxyethylene nonylphenyl ether (Emulgen 911) nonionic emulsifiers). Polymerization reactor containing 10 wt% (60 g) of each monomer in emulsifier (0.5 wt %) aqueous solution (520 g) were carried out at 70°C under a stirring rate of 120 rpm. The polymerization was initiated with KPS (1.2 wt %) aqueous solution, (20 g). Before measurement the amounts of the incorporated nonionic emulsifiers, optimization of compositions of 2-propanol aqueous solutions to remove the nonionic emulsifier from the particle surfaces without removal from the insides were studied. The optimum washing solvent for PMMA, PEMA and Pi-BMA are 25 wt%, 20 wt% and 20 wt% of 2-propanol aqueous solution, respectively. The emulsions were washed by optimum concentrations

of 2-propanol with centrifugation method at approximately 15,000 rpm before measured incorporated emulsifiers by gel permeation chromatography. The incorporation increased in the order of PMMA > PEMA > Pi-BMA according to the order of miscibility between each polymer and the emulsifier. That is, there was an obvious effect of the kind of base polymers on the incorporation of the nonionic emulsifiers inside particles. The incorporation seems to be base on the affinity between emulsifier and the polymers (monomers).

Chapter 2, influence of nonionic emulsifiers with different HLB values on particle morphology in emulsion polymerization was studied. Emulsion copolymerizations of styrene (S) and methacrylic acid (MAA) (10 mol %) with various nonionic emulsifiers having HLB range of 13.7-17.2 were prepared. The polymerization procedure is the same as described in Chapter 1. The emulsification state with lower HLB (E911) value emulsifier was worse than that with higher emulsifiers. For the lowest HLB value (lower interfacial area between monomer droplet and aqueous phase), MAA was predominantly polymerized over S (much different in water solubility) in the early stage of the copolymerization, resulting in predominant (heterogeneous) distribution of MAA units in the inside of the final polymer particles. In the higher HLB emulsifiers (higher interfacial area), styrene and MAA were simultaneously copolymerized, resulting in homogeneous MAA distribution. From the view point of the difference in S concentration in polymerizing particles during the polymerization of different emulsifiers supported that the emulsification state greatly affected the emulsion copolymerization and morphology of the prepared carboxylated particles. The

amount of MAA unit at the particle surfaces increased with the increase in the HLB value. The percentage of incorporation of the nonionic emulsifier inside the particles was the highest (49 % based on the total amount of the emulsifier) in the lowest HLB, whereas it was 1 % in the highest HLB.

Chapter 3, influence of incorporation on particle formation and incorporated emulsifier behavior during emulsion copolymerizations of styrene and methacrylic acid were studied. Polyoxyethylene nonyl phenyl ether nonionic emulsifiers having various HLB values (13.7, Emulgen 911; 15.5, Emulgen 920; 17.2, Emulgen 931) were used as emulsifier. The polymerizations were carried out using reaction calorimetric technique at 70°C and the stirring rate of 200 rpm and initiated with KPS. The incorporation behavior of the nonionic emulsifiers, comprising polydisperse poly(ethylene oxide) (PEO) chain lengths, inside the particles was investigated. At the completion of the polymerization, the incorporated percentage of the lowest HLB emulsifier was 61%, much higher than that (10%) of the highest HLB one. In both polymerizations, the amounts of the incorporated emulsifiers increased with conversion, and shorter PEO chain (i.e., lower molecular weight) components were predominantly incorporated over longer PEO chain components. Secondary nucleation would take place by homogeneous nucleation for the higher incorporation (E911), and unstable secondary particles were adsorbed onto the large particles resulting in monodisperse nonspherical particles. The lower incorporations (E920 and E931) gave more stable secondary particles and thus less adsorption onto the preformed particles, resulting in polydisperse particles (spherical small and nonspherical large particles).

Chapter 4, influence of various concentrations of polyoxyethylene nonylphenyl

(氏名 : CHAIYASAT Amorn NO. 5)

ether sulfate (Hitenol N-08) anionic-nonionic emulsifier on the preparation of polystyrene (PS) and copolymer of styrene-methacrylic acid (P(S-MAA)) particles by emulsion polymerization were studied. The polymerization procedure is the same as described in Chapter 1. The incorporation of Hitenol N-08 inside both polymer particles was not observed because it is high water solubility and most of them partitioned in aqueous medium. The polymer particle size is dependent on the amount of emulsifier partitioned in the aqueous medium. The particle size prepared with the emulsifier having concentration in aqueous medium below critical micelle concentration (CMC) was larger than that of an emulsifier having concentration above its CMC. The P(S-MAA) and PS polymer particles obtained from the different concentrations of anionic-nonionic emulsifier were shown monodisperse particle.

Chapter 5, Oganotellurium-mediated emulsifier-free emulsion polymerization of S using poly (methacrylic acid)-methyltelluride ($\text{PMAA}_x\text{-TeMe}$, $x=30$) was implemented. The reactor containing aqueous solution of S (0.015 mol), PMAA-Te (0.0375 mmol) and 4,4'-azobis(4-cyanovaleric acid) (V-501) (0.0375 mmol) was polymerized under N_2 and stirring rate for 220 rpm. Temperature and pH polymerization conditions were optimized in order to control over the system. The particle formation would take place by self assemble of $\text{PMAA}_{30}\text{-TeMe}$ added with a few unit of S and then act as the loci of polymerization. The polymerization carried out smoothly without monomer droplet polymerization. At the conditions of 60 °C, pH 8; 60 °C, pH 12 and 70 °C, pH 12 gave well in livingness even if PDI are high (approximately 2.5) at the complete polymerization.

(氏名 : CHAIYASAT Amorn NO. 6)

I believe that the results will be of significant interest both from an academic and industrial perspective.

氏名	CHAIYASAT AMORN		
論文 題目	Various Aspects of Particle Formation in Emulsion Polymerization (乳化重合による高分子微粒子の生成における諸問題)		
審査委員	区 分	職 名	氏 名
	主 査	教授	大久保 政芳
	副 査	教授	西野 孝
	副 査	教授	大村 直人
	副 査		
	副 査		
要 旨			
本論文は、代表的な水媒体不均一系ラジカル重合である乳化重合による高分子微粒子の生成における諸問題に関する研究である。乳化重合は他の重合法に比べて重合速度が大きく、短時間で高分子量のポリマーが得られ、重合時の温度制御も容易といった利点から、工業的・学術的に広く用いられている。また、近年では環境面への配慮から、水系で行われる乳化重合に関する注目が一層高まっている。その様な背景の下、これまでも乳化重合に関する膨大な数の検討がなされてきた。しかしながら、最近、乳化重合に使用した乳化剤が重合過程で粒子中に取り込まれる（以下、吸蔵化と呼ぶ）現象が見出されるなど、不均一系での重合という非常に複雑な性質から、乳化重合に関して未解明な部分が多く残っているのが現状である。 ところで、現在急速に拡大しつつある制御／リビングラジカル重合(CLRP)法は、精密かつ複雑な構造を有する多様な高分子の合成が可能であり、通常のラジカル重合では不可能であったナノレベルの精密制御を実現するため、ナノテクノロジー分野において非常に重要な役割を果たすことが期待されている。中でも、有機テルル化合物を用いる手法(TERP)は、他の CLRP に比べてモノマーの適用範囲が非常に広く、新規な CLRP として注目を集めている。 本研究は、乳化重合における基礎的知見の獲得及び TERP の乳化重合系への適用を目的として検討を行っている。 第1章では、粒子を構成するポリマー及びノニオン性乳化剤の種類が、乳化剤の高分子微粒子中への吸蔵化に与える影響について検討を行っている。親水性－疎水性バランス(HLB 値)はほぼ等しく、構造が異なる2種類のノニオン性乳化剤、ポリオキシエチレンラウリルエーテル及びポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルを用いて乳化重合を行い、ポリメタクリル酸メチル(PMMA)、ポリメタクリル酸エチル(PEMA)、及びポリメタクリル酸イソブチル(Pi-BMA)粒子を作製した。これらの粒子中に吸蔵された乳化剤量を、水／2-プロパノール混合溶媒により粒子を遠心洗浄後、ゲル浸透クロマトグラフィーを用いて直接定量することに成功している。また、各粒子の洗浄において最適な水／2-プロパノール混合比を明らかにした。その結果、粒子を構成するポリマーと使用した乳化剤の相溶性が高いほど、乳化剤の吸蔵量は増加し、PMMA > PEMA > Pi-BMA の順であった。このように、			

氏名	CHAIYASAT AMORN
粒子を構成するポリマーと使用した乳化剤の親和性が、吸蔵化に大きな影響を与えることを明らかにしている。 第2章では、ノニオン性乳化剤の HLB 値が、乳化重合で作製される粒子のモルロジーに与える影響について検討を行っている。HLB 値が異なる4種類のノニルフェニルエーテル系ノニオン性乳化剤を用いて、それぞれスチレン(S)－メタクリル酸(MAA)の乳化共重合を行った。HLB 値が低い乳化剤を用いた場合、乳化能が低いために水／モノマー間の界面積が小さくなり、その結果として水への溶解度が高い MAA が重合初期に優先的に消費され、得られた粒子においてポリメタクリル酸(PMAA)成分が粒子の中心に局在化することを見出している。一方、HLB 値の高い乳化剤を用いた場合には、水／モノマー間の界面積は大きくなり、S と MAA が同様に消費されるために粒子内部の PMAA 分布は均一になることを明らかにした。さらに、乳化剤の吸蔵量についても定量を行っており、HLB 値が高いほど吸蔵量は減少し、最も HLB 値の高い乳化剤では、ほとんど吸蔵されないことを明らかにしている。 第3章では、S・MAA 乳化共重合系において、重合過程における乳化剤の吸蔵化挙動、及び吸蔵化が粒子の生成に与える影響について検討を行っている。ここでは、第2章で使用した乳化剤のうちの3種を用いてそれぞれ重合を行い、各重合率における吸蔵量を定量している。その結果、重合の進行に伴って吸蔵量が増加していくことを明らかにした。さらに、これらのノニオン性乳化剤は、ポリエチレンオキシド(PEO)鎖の分子量に分布があることが一般的に知られているが、そのうち低分子量成分が優先的に粒子中へ吸蔵されることも明らかにしている。また、吸蔵量が多い場合には、均相核形成による Secondary nucleation が起こり、それにより生成した不安定な新粒子が既存粒子表面に吸着することで、単分散な異形粒子が生成されることを見出した。一方、吸蔵量が少ない場合には、より安定な新粒子が生成され、その結果、得られた粒子の粒子径分布が広くなることを明らかにした。 第4章では、PEO 鎖を有するアニオン乳化剤であるポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル硫酸塩を用いた S の単独乳化重合及び S・MAA の乳化共重合について検討を行っている。両系において吸蔵化は見られず、単分散な粒子が得られることを明らかにしている。 第5章では、スチレンの無乳化剤乳化重合系への TERP の適用を試みている。その結果、最終的な分子量の多分散度は2.5と改善の必要があるものの、得られたポリマーは高いリビング性を示した。また、重合開始後に S の付加により PMAA 鎖を持つ有機テルル化合物が自己会合を起こし、その会合体を重合の場として粒子の生成が起こることを示唆している。 以上のように、本研究は、高分子微粒子の作製法として益々重要性を増している乳化重合に関する有益な基礎的知見を提供するだけでなく、現在急速に拡大しつつある CLRP の中でも有用性の高い TERP を無乳化剤乳化重合へ適用することを試みており、工業的にも学術的にも高く評価できる。よって学位申請者の CHAIYASAT AMORN は博士(学術)の学位を得る資格があると認める。 ・掲載済学術論文発表件数 3 報	