



Anomalous Behavior in Emulsion Polymerization with Nonionic Emulsifier

小林, 博

(Degree)

博士 (工学)

(Date of Degree)

2009-03-25

(Resource Type)

doctoral thesis

(Report Number)

甲4587

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/D1004587>

※ 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 小林 博
博士の専攻分野の名称 博士（工学）
学 位 記 番 号 博い第 4587 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 21 年 3 月 25 日

【 学位論文題目 】

Anomalous Behavior in Emulsion Polymerization with Nonionic Emulsifier（ノニオン性界面活性剤を用いた乳化重合における特異現象）

審 査 委 員

主 査 教 授 大久保 政芳
教 授 西野 孝
教 授 大村 直人

近年、高分子微粒子は塗料やフィルムといった従来の皮膜形態での利用に留まらず、化粧品や液晶ディスプレイのギャップ調整用材料、ドラッグデリバリーシステムにおけるキャリアなど、微粒子形態のままでの利用が急速に広まりつつあり、現在では更なる高機能化、精密化が求められている。そのような高分子微粒子の合成法の1つに乳化重合法がある。乳化重合は他の重合法に比べて重合速度が大きく、重合時の温度調節も容易であるといった利点を有している。そのため、古くから広範に用いられており、工業的に行われているラジカル重合の40-50%を占めている。通常、乳化重合では、イオン性あるいはノニオン性の界面活性剤が用いられるが、前者は機械的安定性に、後者は化学的安定性に優れるなど、用途によって様々に使い分けられている。しかし最近、私の所属している研究室において、ノニオン性界面活性剤を用いた乳化重合の際に、使用した界面活性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)という大変興味深い現象を見出した。乳化重合において重合の場を提供し、生成粒子の安定化を担うべく添加されている界面活性剤の吸蔵化現象は、エマルションの分散安定性といった合成時の問題だけでなく、フィルム形成時の物性低下などを招くことから、非常に重要な関心事である。また、これまでになされてきたノニオン性界面活性剤を用いた乳化重合に関する検討には、界面活性剤の吸蔵化を考慮したものはなく、それらに対して再検討の必要性を投げかけるものであり、吸蔵化現象の解明は学術的にも工業的にも非常に有益である。

本研究では、界面活性剤の吸蔵化という乳化重合における新規概念を構築し、ノニオン性界面活性剤を用いた乳化重合に関する包括的な重合理論の確立を目的としている。さらに、吸蔵化現象を有効利用することで、代表的な機能性高分子微粒子である(多)中空粒子の新規な合成法の確立を目指す。

第一章では、親水・親油バランス(HLB値)の異なる2種のポリオキシエチレン系ノニオン性界面活性剤 Emulgen 109P 及び Emulgen 150 を用いてスチレンの乳化重合を行い、吸蔵化現象の一般性を明らかにした。2-ブロパノールを用いて粒子を遠心洗浄することで、表面に吸着している界面活性剤のみを除去することに成功し、¹H NMRによる吸蔵量の直接的な定量法を確立した。また、低温での重合、あるいはモノマーフィード法を用いることで吸蔵化の抑制に成功した。以上の結果より、水及びモノマーの双方に溶解するというノニオン性界面活性剤の性質のために、重合中にモノマーで膨潤している粒子に界面活性剤が取り込まれた結果、生成粒子への界面活性剤の吸蔵化が起こることを明らかにした。

第二章では、ポリオキシエチレン系ノニオン性界面活性剤 Emulgen 911 を用いたスチレンとメタクリル酸の乳化共重合系において、仕込みメタクリル酸濃度の増加に伴い、粒子中への界面活性剤の吸蔵量が増加することを明らかにした。以前の¹H NMRと比べ、より簡便なGPCによる吸蔵量の直接的な定量法を確立した。また、両測定法により求められた吸蔵量は良い一致を示し、このことから重合時における各種ラジカルの界面活性剤への連鎖移動反応は無視できることが明らかとなった。さらには、メタクリル酸濃度が低い場合に見られていた副生微粒子の発生が、メタクリル酸濃度の増加に伴って抑制されることを見出し、吸蔵化が乳化重合の重合機構にも大きな影響を及ぼすことを明らかにした。

第三章では、第二章で実施した Emulgen 911 を用いたスチレンの乳化重合及びスチレンとメタクリル酸の乳化共重合において、重合中に経時的にサンプリングを行い、吸蔵量の重合の進行に伴う変化について検討を行った。その結果、単独系ではまず重合の進行に伴って吸蔵量が増加していき、その後重合中期から後期にかけて吸蔵量の減少が見られ、同時に副生微粒子の発生が確認された。それに対し、共重合系では重合を通して吸蔵量は増加していき、最終的に得られた粒子も単分散なものであった。

第四章では、これまでと同様の Emulgen 911 を用いたスチレンとメタクリル酸の乳化共重合において、攪拌効率が吸蔵化現象並びに乳化重合機構に及ぼす影響について検討を行った。その結果、重合時に攪拌効率が低く、モノマーがあまり滴化されていない場合には、単分散な粒子が得られるとともに添加した界面活性剤の約70%が吸蔵された。一方、攪拌効率が高く、モノマーが微細な滴として存在する場合には、得られた粒子の粒子径分布は広く、副生微粒子が観察された。加えて、攪拌効率が低い場合と比較し、副生微粒子表面への界面活性剤の吸着に基づくと考えられる吸蔵量の減少を確認した。このような重合系は工業的にも広く用いられているものであり、吸蔵化を理解することでより制御された粒子の合成が可能になると考えられる。

第五章及び第六章では、これまで獲得してきたノニオン性界面活性剤の吸蔵化の知見を生かし、従来法で必要であったアルカリや酸・有機溶剤を全く使用しない簡便な中空粒子の合成に成功した。これは、ノニオン性界面活性剤が吸蔵された粒子をシード粒子として用いてシード乳化重合を行うことで(多)中空粒子が得られるというものである。この手法は、理論的には乳化重合で作製される全てのポリマーに適用可能であると考えられる。この時、シード粒子の吸蔵量、シード粒子作製時の開始剤量が多い程、中空化が容易に進行することも明らかにしている。また、シード乳化重合時の温度が中空構造の形成に大きな影響を及ぼすことも明らかにしている。

第七章では、ノニオン性界面活性剤が吸蔵された粒子を、そのガラス転移温度以上で熱処理するのみという非常に簡便な操作で中空粒子を得ることに成功した。さらに、その熱処理過程を透過型電子顕微鏡及び熱重量分析により検討した結果、熱処理時間の経過に伴って粒子の含水量、つまり粒子乾燥後の空隙のサイズが大きくなっていくことが分かった。

第八章では、ノニオン性界面活性剤が吸蔵された粒子を用いた中空粒子合成法のメカニズムについて明らかにするために、開始剤由来の親水性末端及び吸蔵化界面活性剤の影響について、それぞれ個別に検討を行った。その結果、それぞれ一方のみの存在では中空化は不十分であり、両者が共存することで効果的な中空化が得られることを見出した。

以上のように、本研究は、近年の環境問題への意識の高まりから、環境への負荷が少ない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、代表的な機能性高分子微粒子である(多)中空粒子の簡便な新規合成法の確立に成功している。これらの内容を「Anomalous Behavior in Emulsion Polymerization with Nonionic Emulsifier (和訳：ノニオン性界面活性剤を用いた乳化重合における特異現象)」の題目の下に纏めて本論文において報告する。

氏名	小林 博		
論文 題目	Anomalous Behavior in Emulsion Polymerization with Nonionic Emulsifier (ノニオン性界面活性剤を用いた乳化重合における特異現象)		
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			
<p>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おける特異現象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ノニオン性界面活性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。本研究は、乳化重合における基礎的知見の獲得及びそれを有効利用した機能性高分子微粒子の合成法の確立を目的として検討を行っている。</p> <p>第一章では、HLB 値の異なる2種のノニオン性界面活性剤を用いてスチレンの乳化重合を行い、吸蔵化現象の一般性を明らかにしている。この時、2-プロパノールを用いて粒子を遠心洗浄することで、表面に吸着している界面活性剤のみを除去し、¹H NMR による吸蔵量の直接的な定量法を確立している。また、低温での重合、あるいはモノマーフィード法を用いることで吸蔵化の抑制にも成功している。</p> <p>第二章では、ノニオン性界面活性剤 Emulgen 911 を用いたスチレンとメタクリル酸の乳化共重合系において、仕込みメタクリル酸濃度の増加に伴い、粒子中への界面活性剤の吸蔵量が増加することを明らかにしている。さらに、メタクリル酸濃度が低い場合に見られていた副生微粒子の発生が、メタクリル酸濃度の増加に伴って抑制されることを見出し、吸蔵化が乳化重合の重合機構にも大きな影響を及ぼすことを明らかにしている。</p> <p>第三章では、Emulgen 911 を用いたスチレンの乳化重合及びスチレンとメタクリル酸の乳化共重合において、吸蔵量の重合の進行に伴う変化について検討を行っている。その結果、</p>			

氏名	小林 博
<p>単独系ではまず重合の進行に伴って吸蔵量が増加していき、その後重合中期から後期にかけて吸蔵量の減少が見られ、同時に副生微粒子が発生することを明らかにしている。それに対し、共重合系では重合を通して吸蔵量は増加していき、最終的に単分散な粒子が得られることも明らかにしている。</p> <p>第四章では、これまでと同様のスチレンとメタクリル酸の乳化共重合において、攪拌効率が吸蔵化現象並びに乳化重合機構に及ぼす影響について検討を行っている。その中で、重合時に攪拌効率が低く、モノマーがあまり滴化されていない場合には、単分散な粒子が得られ、界面活性剤の約70%が吸蔵されるという結果を得ている。一方、攪拌効率が高く、モノマーが微細な滴として存在する場合には、副生微粒子が生成されることも明らかにしている。</p> <p>第五章では、ノニオン性界面活性剤が吸蔵された粒子をシード粒子として用いてシード乳化重合を行うことで、従来法で必要であったアルカリや酸・有機溶剤を全く使用しない中空粒子の合成に成功している。この手法は、理論的には乳化重合で作製される全てのポリマーに適用可能であると考えられ、適用範囲の広い中空粒子作製法として期待される。この時、シード粒子の吸蔵量、シード粒子作製時の開始剤量が多い程、中空化が容易に進行することも明らかにしている。また、第六章では、シード乳化重合時の温度が中空構造の形成に大きな影響を及ぼすことも明らかにしている。</p> <p>第七章では、ノニオン性界面活性剤が吸蔵された粒子を、そのガラス転移温度以上で熱処理するのみという非常に簡便な操作で中空粒子を得ることに成功している。さらに、その熱処理過程の透過型電子顕微鏡及び熱重量分析による検討を行っており、熱処理時間の経過に伴って粒子の含水量が増加、つまり粒子乾燥後の空隙のサイズが大きくなるという結果を得ている。</p> <p>第八章では、開始剤由来の親水性末端及び吸蔵化界面活性剤の影響について、それぞれ個別に検討を行い、それぞれ一方のみの存在では中空化は不十分であり、両者が共存することで効果的に中空化がなされることを見出している。その結果を受けて、ノニオン性界面活性剤が吸蔵された粒子を用いた中空粒子合成法のメカニズムについて検討を行っている。</p> <p>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おける新規な概念である界面活性剤の吸蔵化現象について詳細に検討し、有益な基礎的知見を提供するだけでなく、吸蔵化現象を応用した中空粒子の新規合成法の確立にも成功しており、機能性高分子微粒子の作製におい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、学位申請者の小林博は、博士(工学)の学位を得る資格があると認める。</p>	