

高温重合により合成されるマクロモノマーを用いた乳化重合反応

高分子材料研究所 エマルショングループ 松崎英男

200 以上の高温での連続塊状ラジカル重合によって、末端にビニリデン型不飽和結合を有するマクロモノマーが合成できる。この方法によれば、カルボキシル基を有するマクロモノマーも、短時間の一段反応で製造可能となる為、工業的に有用な反応性高分子界面活性剤としての応用が期待される。本研究では、高温連続塊状重合により合成したアクリル酸ブチル (BA) - アクリル酸 (AA) 共重合マクロモノマーを用いた乳化重合反応について検討を行った。上記マクロモノマーのアンモニア中和物を乳化剤とするスチレンの乳化重合反応は、極めて安定に重合が進行し、マクロモノマーの反応率は50%以上に達することが確認された。また得られたエマルションは、マクロモノマーのグラフト効果により、溶剤混和時の安定性が極めて良好であった。また本マクロモノマーは、溶液重合では共重合性に乏しいことが確認されているメタクリル酸メチル (MMA) の乳化重合においても有効であり、重合は安定に進行した。マクロモノマーの反応率もスチレン (St) の場合と同様、50%以上に達した。乳化重合系ではゲル効果およびモノマー高濃度効果により、3級炭素ラジカルへのモノマーおよび成長ラジカルの付加が、開裂よりも優先されるためと考えられる。

1 緒言

高分子材料の高機能化を目的とした高分子構造の制御において、マクロモノマーの利用は工業的に有用な手段となっている。様々なマクロモノマーが工業化されているが、最近、高温連続塊状重合による合成法が報告され、簡便かつ安価な製造法として注目されている¹⁾。アクリル酸エステル等の水素を有するモノマーが200以上でラジカル重合される場合、ラジカルによる高分子鎖からの水素引き抜き反応に引き続いて、切断が起きる。この反応が分子量を決定する主要因となる条件において、末端不飽和結合を有するマクロモノマーが製造される。

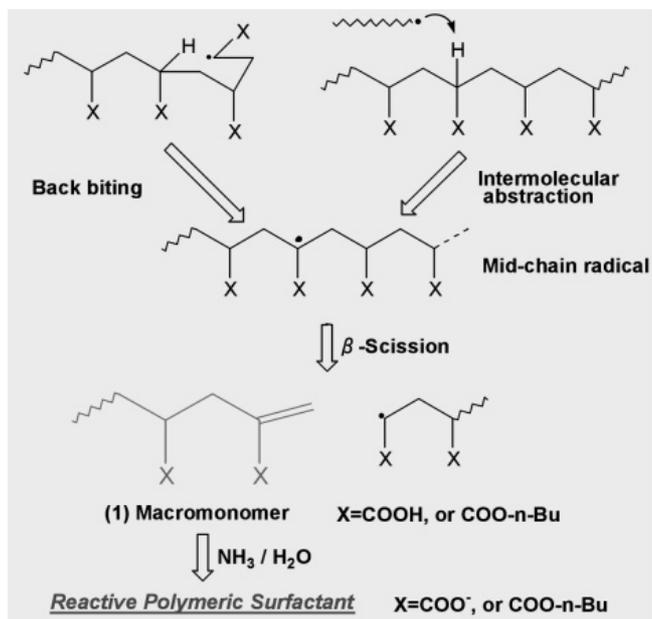


Fig.1 Mechanism of macromonomer formation

この製造方法では、カルボキシル基やグリシジル基等の官能基を有する単量体も使用できるため、これら官能基を有するマクロモノマーを、極めて短時間で低コストに製造することが可能となる¹⁾²⁾。さらに、カルボキシル基等の親水基を有するモノマーと疎水性モノマーの共重合により、マクロモノマー型の高分子界面活性剤が製造でき (Fig.1) 機能、コストの両面から、乳化重合用乳化剤としての応用が期待される。本研究は、高温重合法により合成したマクロモノマーを乳化剤として使用する乳化重合反応について検討を行い、その特徴を明らかにすることを目的とする。

本マクロモノマーの反応性については、すでに溶液重合系で検討され、単独重合性は低い、位に置換基を持たないアクリル酸エステル、スチレン、及びアクリロニトリルとは良好な共重合性を有することが報告されている¹⁾²⁾。従って、本マクロモノマーを乳化剤とした、上記モノマーの乳化重合により、マクロモノマーが粒子にグラフトした高機能エマルションを合成することが期待される。

高分子界面活性剤の界面活性能に関する研究や、高分子界面活性剤を用いた乳化重合反応に関する研究は、数多く報告されている。これらの報告によれば、高分子界面活性剤は、親水性基と疎水性基の組み合わせの多様性により、異相界面への吸着性や会合性を広範囲に調整することが可能である。また水中で疎水性相互作用により会合して疎水ドメインを形成し、親油性化合物を可溶化させることが出来る。例えば、Kuoらは、ドデシルアクリレート (DA) - AAランダム共重合体のNa塩について会合挙動及び可溶化能力を調べ、DAユニットが多いほど疎水相互作用が強く、より低濃度で疎水ドメインを形成し、可溶化能も高いこと、及び分子量の影響は小さいことを報告している³⁾。DA30mol%の場合、形成されたドメインの疎水性はSodium Dodecyl Sulfate (SDS) とセルト

同等である。さらに彼らはDA-AA共重合体のNa塩を乳化剤としてStの乳化重合を行っている⁴⁾。Stを可溶化させた会合体の疎水ドメインと、そのラジカル進入後のポリマー粒子が主要な重合の場となることを確認している。Kuoらの実験結果が示すように高分子界面活性剤では粒子径分布が広がったり、二峰性になるケースが多い。この原因として、高分子界面活性剤が形成する疎水ドメインに可溶化されたモノマーの移動性が低分子界面活性剤ミセルに可溶化されたモノマーと異なることや、ポリマー粒子表面への吸着挙動に由来すると考えられるがまだ不明確な点が多い。このような高分子界面活性剤に特徴的な挙動を明らかにすることを目的に、乳化重合反応動力学に関する研究が行われている。KimらはSt-MSt-AA共重合体のNaOH中和物を用いたStの乳化重合において、その中和度や仕込濃度とスチレンの重合速度の関係を評価し、ポリマー粒子表面の高分子界面活性剤厚みや電荷がラジカルの進入に影響して重合速度に影響することを報告している⁵⁾。Nomuraらは、MMA-MAA共重合体のアンモニア中和物を用いたStの乳化重合反応を行い、その分子量や組成の影響について報告している⁶⁾。共重合体中のMAA含有量が高くなるほどポリマー粒子数、及び重合速度が大きくなること明らかにしている。筆者らも、BA-AA共重合体のアンモニア中和物を用いたStの乳化重合反応を行い、重合速度及び生成粒子数の、共重合体濃度、開始剤濃度、及びモノマー濃度依存性を明らかにしている⁷⁾。この非反応性型BA-AA共重合体での結果に対して、本研究ではBA-AA共重合マクロモノマーを用いた乳化重合を行い、乳化重合挙動や得られたエマルジョンの特性について比較することにより、マクロモノマーを使用した場合の特徴を明らかにする。

2 実験

2.1 高分子界面活性剤の合成

モノマーのBA、AA、ラジカル開始剤のジ-t-ブチルパーオキシド(DTBP)、アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)、連鎖移動剤のメルカプトエタノール(MTG)、及び有機溶剤のメチルエチルケトン(MEK)は、工業製品を精製せずにそのまま使用した。

以下に示す方法より合成した、BA-AA共重合タイプの高分子界面活性剤をTable-1.に示す。

Table-1 List of Polymeric Surfactants.

Sample Name	Acid value (meq./g)	Polym.			Condition	
		Mw*1	Mn*1	f*2	Process	Temp.
B1	1.59	3,000	1,490	>0.9	CSTR/Bulk	290°C
B2	2.35	3,200	1,500	>0.9	CSTR/Bulk	290°C
B3	2.10	3,300	1,530	-	semi-batch / solution	80°C

*1: Molecular weight by GPC (calibrated with PSt standard)

*2: The number of terminal double bond per chain

2.1.1 高温連続塊状重合によるマクロモノマータイプの合成
連続攪拌槽型反応器(CSTR)にBA、AA及びDTBPの混合液を、反応器内の圧力を一定に保ちながら平均滞留時間が12分となるように供給。混合液の供給中、反応器内温度を290 にコントロールし、CSTRの出口から反応液を採取した。次いで薄膜蒸発器を用いて反応液中の未反応モノマーを除去することにより、BA-AA共重合マクロモノマー(B1、B2)を得た。得られた共重合体について以下の方法でキャラクタリゼーションを行った。

・重量平均分子量(Mw)、数平均分子量(Mn): 溶離液としてテトラヒドロフラン(THF)を用いたGPC測定を行った。各分子量は標準ポリスチレンの校正曲線より計算した。

・酸価(AV): 自動滴定装置により、0.1N-KOHエタノール溶液を用いて中和滴定を行った。共重合体は水/アセトン混合溶媒に溶解して測定した。

・ファンクショナルリティ(f): 270MHzの測定装置を用い、溶媒に重クロロホルムを使用して¹H-NMR測定を行った。4.0ppm(BAのブチルエステル基の位のプロトン)の積分強度と5.6ppm及び6.1ppm(末端2重結合部のプロトン)の積分強度の比、酸価測定値から計算される共重合体中のBAユニットのmol分率、及びMnから、高分子鎖1本あたりの末端2重結合数として計算した。

2.1.2 半回分溶液重合による合成

コンデンサー付ガラス製フラスコにMEKを仕込み、窒素雰囲気下で78 に昇温、安定した後、AIBN、BA、AA、及びMEKの混合液、及びMTGとMEKの混合液を定量ポンプにて、一定速度3hrでフラスコに供給した。供給中、反応器内温度を78~80 にコントロールし、供給後80 で3hr熟成した。この反応液を加熱真空下で脱溶剤してBA-AA共重合体(非反応性タイプ、B3)を得た。得られた共重合体について、2.1.1と同様の方法により、AV、Mw、Mnを決定した。

2.2 ピレン蛍光強度比(I₁/I₃)の測定

蒸留水を用いて界面活性剤を所定の濃度に調整後、ピレンを5 × 10⁻⁵ mol/dm³加えて約12hr振とうさせた。次いで0.45µmのメンブランフィルターでろ過を行い、蛍光分光光度計により、励起波長346nmでのピレンの蛍光スペクトルを測定した。得られたスペクトルより374nmの第一ピークと384.5nmの第三ピークの強度比(I₁/I₃)を計算した。

2.3 高分子界面活性剤を用いた乳化重合反応

2.3.1 回分乳化重合操作

高分子界面活性剤は、2.1で合成した各共重合体を、等mol量のアンモニアを用いて水溶化したものを使用した。モノマーはアルカリ洗浄及び2回の蒸留により重合禁止剤を除去したものを使用した。ラジカル開始剤には市販特級の過硫酸カリウム(KPS)をそのまま使用した。コンデンサー、開始剤投入容器、及びサンプリングコック付ガラス製フラスコに所定の濃度となるように、モノマー、高分子界面活性剤、及び純水を仕込み、30分間窒素をバブリングした。

次いで開始剤水溶液を反応器に投入することにより重合を開始した。重合期間中、反応器内温を50 に保った。

2.3.2 モノマー及び高分子界面活性剤の反応率測定

重合開始後、所定の時間でサンプリングコックより少量の反応液を抜き取り、秤量後、過剰の塩酸/メタノール溶液を加えた後、十分に乾燥させた。乾燥前後の重量よりモノマーの反応率を決定した。また乾燥させたサンプルについて濃度既知のTHF溶液を調整してGPC測定を行った。高分子界面活性剤由来のピーク強度から、あらかじめ作成した高分子界面活性剤の検量線を用いて未反応分を求め、反応率を計算した。

2.3.3 ポリマー粒子数の測定

サンプリングした反応液を純水で希釈し、コロジオン膜上に炭素蒸着を行ったメッシュにスプレーして、乾燥後Pt-Pd蒸着を行い、透過型電子顕微鏡(TEM)により生成粒子を観察。観察される粒子の直径 d_p を測定して、式(1)で示される体積平均粒子径を求めた。さらに式(2)に従って、水1cm³あたりのポリマー粒子数 N_T [particles/cm³-water]を決定した。

$$\bar{d}_p^3 = \frac{\sum(n_i d_{p_i}^3)}{\sum n_i} \quad (1) \quad N_T = \frac{6M_0 X_M}{\pi \bar{d}_p^3 \rho_p} \quad (2)$$

3 理論

3.1 乳化共重合反応速度

乳化共重合反応に用いられるA、B各モノマーの重合反応速度を r_{pa} 、 r_{pb} [g/cm³-water.sec]は、粒子濃度 N_T [particles/cm³-water]、粒子内のA、Bモノマーを活性末端とするA、Bラジカルの平均個数 n_a 、 n_b [molecules/particle]、粒子内のA、Bモノマー濃度 $[M_a]_p$ 、 $[M_b]_p$ [mol/dm³-particle]を用いて表すことができる。 r_{pa} は(3)式の通り表される。 r_{pb} についても同様の式で表される。

$$r_{pa} = -\frac{dM_a}{dt} = (k_{paa}[M_a]_p n_a + k_{pba}[M_a]_p n_b) N_T M_{ga} / N_a \quad (3)$$

ここで、 M_a は水1cm³当りの未反応モノマー重量[g/cm³-water]、 k_{pba} はB-ラジカルのA-モノマーに対する成長反応速度定数[dm³/mol·sec]、 M_{ga} はA-モノマーの分子量[g/mol]、 N_a はアボガド口数[molecules/mol]である。上式が示すように、乳化共重合反応速度を議論するためには、(1)粒子数、(2)粒子内の各ラジカルの平均個数、(3)粒子内の各モノマー濃度を明らかにする必要がある。各パラメーターの詳細な取り扱いについては、参考文献を参照⁶⁾。

3.2 粒子発生速度

モノマーを可溶化するミセルが存在する系では、新粒子は水相中の各種ラジカルがミセルに進入することによって発生する。従って、その発生速度は、ポリマー粒子に対するミセルのラジカル捕獲係数を示すパラメーターを用いて、以下のとおり表現される⁸⁾。

$$\frac{dN_T}{dt} = R_i \left(\frac{\mathcal{E}_i S_M}{\mathcal{E}_i S_M + N_T} \right) + \left(\frac{\mathcal{E} S_M}{\mathcal{E} S_M + N_T} \right) \bar{k}_t N^* \quad (4)$$

r_i は水相でのラジカル発生速度、 S_M はミセルを形成している乳化剤の濃度、 k_t は平均ラジカル脱出速度係数、 N^* はラジカルを保有する粒子の数である。 i 及び j はそれぞれチャージラジカル、及びノンチャージラジカルに対応したパラメーターであり、水相で発生した開始剤末端ラジカルがミセルに進入するか、もしくはポリマー粒子内でモノマーへの連鎖移動により発生したモノマーラジカルが水相に脱出してミセルに捕獲されることにより新粒子が発生することを表している。

S_M については、臨界ミセル濃度(S_{CMC})及びポリマー粒子への吸着濃度を考慮して、以下の定常状態収支式で表される。

$$S_M = S_0 - S_{CMC} - \left(36\pi V_p^2 / \bar{a}^3 \right)^{1/3} N_T^{1/3} \quad (5)$$

V_p は水単位体積ポリマー粒子体積、 \bar{a} は界面活性剤分子のポリマー粒子表面への吸着面積を表す。

4 結果と考察

4.1 BA-AA型高分子界面活性剤の疎水場形成能

B1、B2、及びB3のアンモニア中和物について、ピレン蛍光強度比(I_1/I_3)を測定した結果をFig.2に示す。比較としてSDSについても測定した。ピレンの I_1/I_3 値は極性雰囲気下では高い値を示し、水中では1.84、ヘキサン中では0.56、SDSの水相ミセルに可溶化された場合は1.1となる⁴⁾。B1、B2、及びB3のいずれも $10^{-3} \sim 10^{-2}$ g/dm³-waterにかけて I_1/I_3 値は低下し、 10^{-2} g/dm³-water以上では1.1~1.2とほぼ一定の値を示した。この値はSDSミセルの値とほぼ同じで、モノマーを可溶化させるに十分な疎水ドメインを形成することを示唆し、乳化重合用乳化剤としての機能を有すると判断される。またB1、B2、B3間で疎水場形成能はほぼ同じであり、SDSと比較して、いずれも非常に低濃度で疎水場(ミセル)を形成することが確認された。

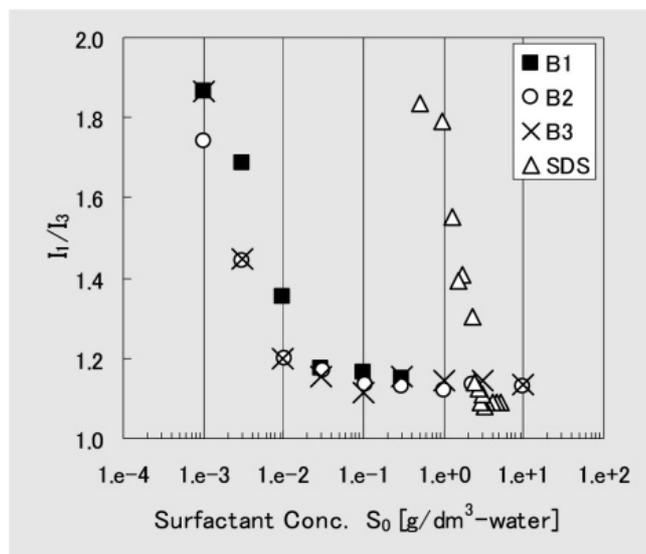


Fig.2 I_1/I_3 value (The intensity ratio of pyrene emission) as a function of surfactant concentration

4.2 回分乳化重合反応

マクロモノマータイプB1、B2のアンモニア中和物を乳化剤としてStの回分乳化重合を行い、非反応型B3での結果と比較した。仕込界面活性剤濃度(S_0)=10g/dm³-water、仕込開始剤濃度(I_0)=1.25g/dm³-water、仕込モノマー濃度(M_0)=0.2g/cm³-water、及び重合温度50 の条件での重合経過をFig.3に示す。いずれも重合は安定に進行し、安定なPStエマルションが得られた。また反応率30%以上ではStの重合速度は、B1、B2、およびB3でほぼ同じであった。しかし反応率30%以下の重合初期において、B1及びB2を使用した系は、B3を使用した系に比べて、重合速度が遅くなることが確認された。

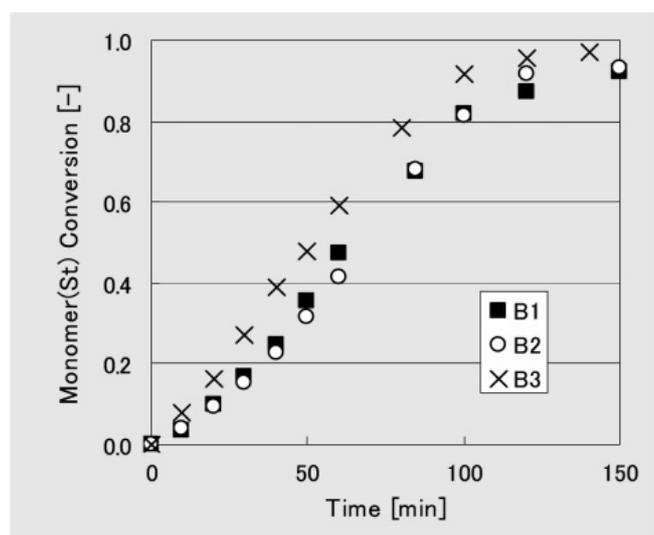


Fig.3 The effect of the surfactant type on monomer conversion vs. time histories. Conditions: $S_0=10.0\text{g/dm}^3\text{-water}$, $I_0=1.25\text{g/dm}^3\text{-water}$, $M_0=0.2\text{g/cm}^3\text{-water}$, 50°C.

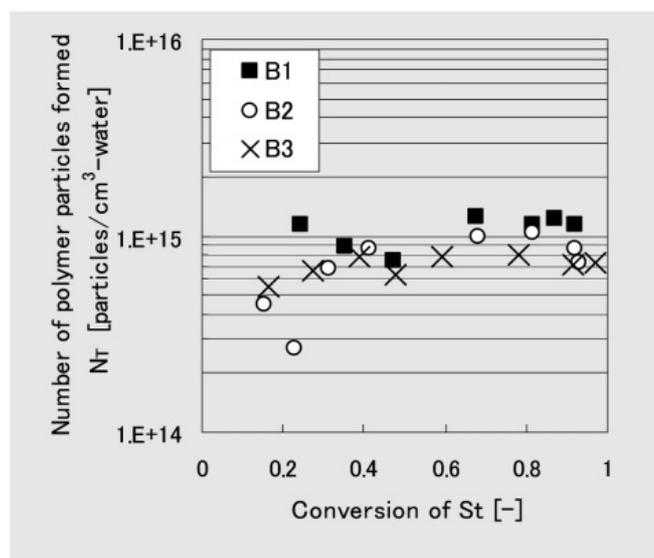


Fig.4 The effect of the surfactant type on the number of polymer particles produced. Conditions are the same as those in Fig.3.

Fig.4には生成粒子数の変化を示す。いずれもStの反応率が

30%以上の領域で粒子数はほぼ一定となり、その値は若干の差は見られるものの、B1、B2及びB3でほぼ同じ結果となった。

粒子数が一定ということは、新粒子の発生がないということであり、これは(4)式から明らかのように、ミセルが実質的に存在しないということの意味する。すなわち、重合の進行と共に、(5)式に従って、ミセルを形成していた界面活性剤が粒子吸着へと移行して、反応率30%の段階で、ミセル濃度がほぼゼロに達すると考えられる。このとき、重合の場となるポリマー粒子において、モノマーと界面活性剤のモル比は以下のとおり計算される。反応率30%では、モノマー滴が存在し、そのときのポリマー粒子内モノマー濃度は5.5mol/dm³-particleと計算される⁹⁾。また反応率30%時点でのポリマー濃度60g/dm³-waterより、ポリマー粒子内のモノマー濃度は0.77mol/dm³-waterと計算される。界面活性剤については、すべて粒子に吸着しているとして、 $M_n=1500$ より、 6.7×10^{-3} mol/dm³-waterとなり、Stに対して1mol%以下と見積られる。一方、ミセルでの重合の場合、モノマーに対する界面活性剤のモル比は、ポリマー粒子に比べ極めて高く、界面活性剤のモノマー可溶化量が30wt%とした場合、23mol%と計算される。マクロモノマーB1、B2を使用した場合、スチレンの重合速度は、共重合速度の遅いB1、B2の影響により、(3)式に従って、単独重合の場合より先遅くなる。ミセルでの重合が支配的な重合初期では、モノマーに対する界面活性剤濃度が高く、共重合の影響による重合速度の低下が無視できないために、B1、B2を使用した系では、非反応性のB3を使用した場合に比べて重合速度が低下したと考えられる。一方、重合の進行と共に、ポリマー粒子が生成し、重合場でのモノマーに対する界面活性剤濃度が低下することにより、その影響が小さくなり、反応率30%以上では、ほぼ単独重合速度に等しくなり、B1、B2とB3で重合速度差がなくなると推定される。

なお、(4)式(5)式によると、重合速度の低下は生成粒子数を増加させることになる。Fig.4の結果より、B1、B2を使用した場合の粒子数はB3を使用した場合の粒子数よりも多く、重合中期では、B1、B2の共重合による重合速度の低下が、粒子数が多いことによりカバーされていると考えられる。しかし生成粒子数測定の実験誤差を考慮すると、今回の結果だけでは十分な検証は出来ない。界面活性剤濃度の影響についても厳密に評価し、界面活性剤の共重合による生成粒子数、および重合速度への影響を定量的に解析することが今後の課題である。生成粒子数については、Nomuraら、およびKimらの報告によると、酸価によって吸着面積やラジカル進入速度が変化し、生成粒子数に影響を与えると推定される⁵⁾⁶⁾。この点についても考慮して解析を行う必要がある。

4.3 マクロモノマー型界面活性剤の重合挙動

4.2でマクロモノマーの反応がStの乳化重合速度に影響を与えると考察したが、その反応挙動をGPC分析により追跡した。 $S_0=20\text{g/dm}^3\text{-water}$, $I_0=1.25\text{g/dm}^3\text{-water}$, $M_0=0.2\text{g/cm}^3\text{-water}$ の条件でB2を用いてStの回分乳化重合反応を行い、2.3.2で述べた

手順によりGPC測定した結果をFig.5に示す。反応の進行とともに、PStピークが増大し、B2のピークは減少していくことが確認された。Fig.5に示したデータは、濃度既知で測定した結果を、St反応率を考慮して初期仕込B2量換算で同一濃度となるように補正したものである。従って、0minでのピーク強度に対する各サンプルでのピーク強度減少分が共重合したB2量に相当する。

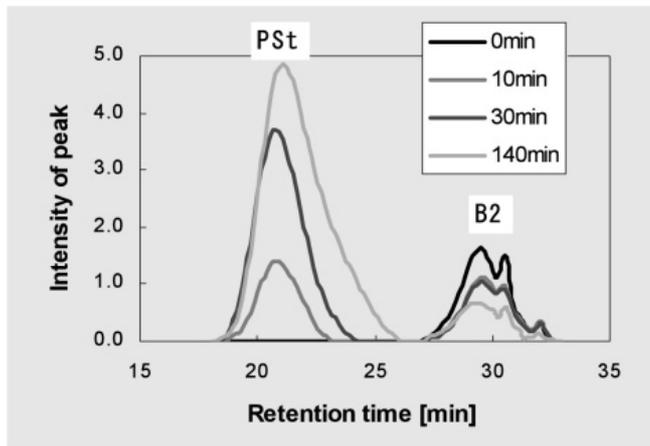


Fig.5 GPC profiles of each sample during the emulsion polymerization. Conditions: $S_0=20.0\text{g}/\text{dm}^3\text{-water}$, $I_0=1.25\text{g}/\text{dm}^3\text{-water}$, $M_0=0.2\text{g}/\text{cm}^3\text{-water}$, 50°C .

$S_0=10\text{g}/\text{dm}^3\text{-water}$, $I_0=1.25\text{g}/\text{dm}^3\text{-water}$, 及び $M_0=0.2\text{g}/\text{cm}^3\text{-water}$ のSt回分乳化重合反応で、Stの反応率に対して、高分子界面活性剤の反応率をプロットした結果をFig.6に示す。

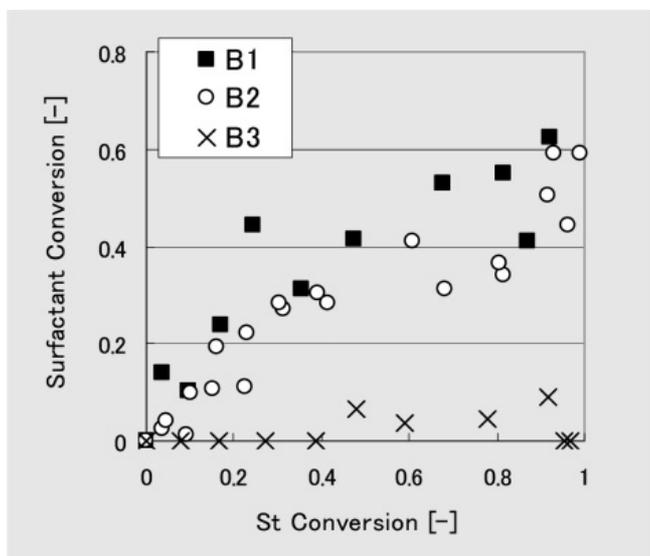


Fig.6 The effect of the surfactant type on surfactant conversion. Conditions: $S_0=10.0\text{g}/\text{dm}^3\text{-water}$, $I_0=1.25\text{g}/\text{dm}^3\text{-water}$, $M_0=0.2\text{g}/\text{cm}^3\text{-water}$, 50°C .

マクロモノマー型のB1及びB2では、Stの反応率と共にB1、B2の反応率も増加し、最終的には50%以上の反応率に達することが確認された。非反応性型のB3については反応率の増加は認められず、B1、B2の反応は末端2重結合に由来すると判断される。

さらに、B2について $S_0=20\text{g}/\text{dm}^3\text{-water}$, $S_0=40\text{g}/\text{dm}^3\text{-water}$ と濃度を上げた場合の結果をFig.7に示す。 $S_0=20\text{g}/\text{dm}^3\text{-water}$ については、データのばらつきを考慮するために $n=4$ で実験を行った。

$S_0=20, 40\text{g}/\text{dm}^3\text{-water}$ ともにB2はStと共重合している。B2の反応率変化はStの低反応率領域で大きく、Stの反応率に対してS字的に増加している。これは、4.2に示した重合初期にはStに対するマクロモノマーの共重合割合が高いという推定を支持する結果である。S字的挙動全体を定量的に説明するにはマクロモノマーのポリマー粒子表面への吸着挙動を明らかにして、共重合反応性比と合わせて解析する必要があり、今後の課題である。

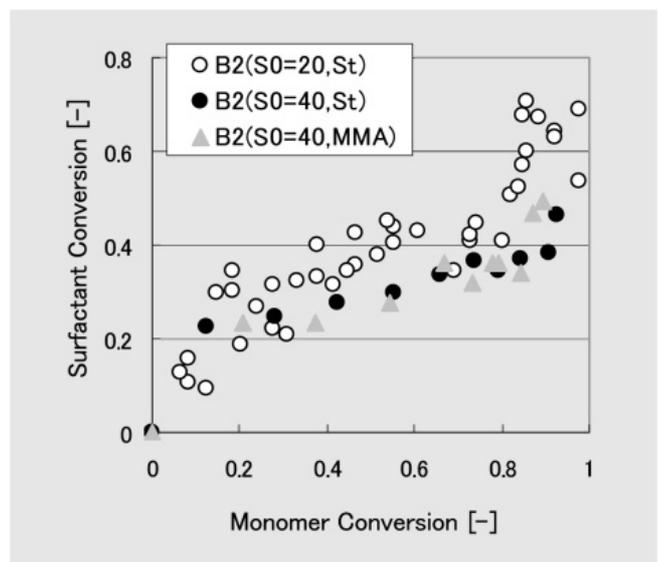


Fig.7 The effect of the concentration of surfactant and the type of monomer on surfactant conversion.

Conditions: $I_0=1.25\text{g}/\text{dm}^3\text{-water}$, $M_0=0.2\text{g}/\text{cm}^3\text{-water}$, 50°C

また $S_0=40\text{g}/\text{dm}^3\text{-water}$ でモノマーとしてMMAを使用した場合の結果についても、Fig.7に示す。B2はMMAの乳化剤としても有効であり、重合は安定に完結した。溶液重合での結果¹⁾²⁾からは、コモノマーがMMAの場合、B2の共重合率は開裂反応により低下すると予測される。しかし乳化重合系では、同一条件でのStの場合とほぼ同様に共重合することが確認された。

乳化重合では、重合の場はミセルおよびポリマー粒子であり、初期からゲル効果が顕著な条件で重合が進行する。ゲル効果により、停止反応が抑制され、ラジカル濃度が増加することにより、開裂に対する停止反応の相対速度が大きくなる。またMMAの乳化重合の場合、ポリマー粒子内のMMA濃度は、モノマー滴が存在する領域では $6.9\text{mol}/\text{dm}^3\text{-polymer}$ 、モノマー滴が消失した後でも、例えば反応率80%で $2.5\text{mol}/\text{dm}^3\text{-polymer}$ と一般的な溶液重合に比べ高い¹⁰⁾。従って、溶液重合系に比べ、開裂する前にモノマーが付加する確率が高くなる。つまり、乳化重合では、マクロモノマーへのラジカル付加により生成する3級炭素ラジカルは、開裂によりマクロモノマーと元の成長ラジカルに戻るよりも、ゲル効果、およびモノマー高濃度効果により、3級炭素ラジカルに成長ラジカルもし

MMAモノマーが付加して、グラフトポリマーが生成する確率が高くなるために、St同様、高い反応率を示したと考えられる。(Fig.8)。

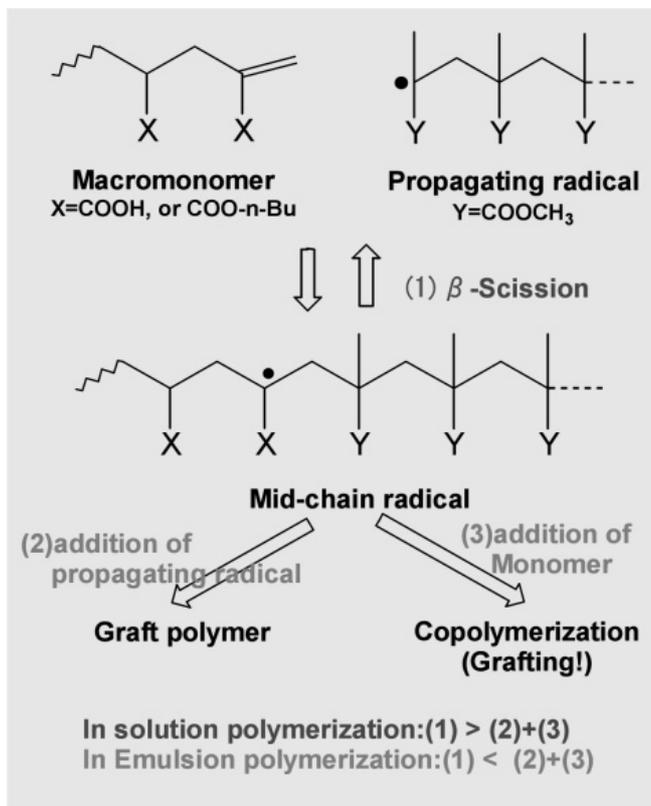


Fig.8 The reaction of mid-chain radical produced by addition of propagating radical to macromonomer.

4. 4 重合安定性、及び生成エマルジョンの安定性
 マクロモノマーB2は乳化重合反応において、StやMMAと共重合することが確認された。界面活性剤としての機能を有するB2の中和物が共重合することによる効果、すなわち重合安定性や、得られたラテックスの安定性への効果について、非反応性のB3と比較することにより評価した。B2及びB3の初期仕込濃度を変えて、乳化重合の安定性、及び得られたラテックスのイソプロピルアルコール(IPA)混和時の安定性を評価した結果について、Table-2にまとめる。

Table-2 Stability of Polymerization and Latex Obtained

S0 g/dm ³ -w	Monomer Type	Stability of Polymerization		Stability of Latex*	
		B2	B3	B2	B3
1.25	St	stable	coagulate	stable	coagulate
40	St	stable	stable	stable	coagulate
10	MMA	stable	stable	stable	coagulate
40	MMA	stable	stable	stable	coagulate

(Polymerization condition)

$I_0=1.25\text{g/dm}^3\text{-water}$, $M_0=0.2\text{g/cm}^3\text{-water}$, 50°C

*The quarter volume of IPA was added to Latex.

$S_0=1.25\text{g/dm}^3\text{-water}$ と低濃度でStの乳化重合を行った場合、

B2を用いた場合は安定に重合できたが、B3を用いた場合は、重合中に多量の凝集物が発生し、重合を継続することが不可能となった。B2は共重合により粒子表面に結合するため、吸着だけのB3に比べ安定化効果が高いと考えられる。一方、得られたラテックスに1/4容量のIPAを添加した場合、B2を用いたラテックスはすべて凝集物の発生がなく分散安定性が維持されていた。一方、B3を使用したラテックスはすべて、IPA添加により凝集した。B3は吸着のみにより粒子を安定化しているために、IPA添加により粒子表面から離れるのに対して、共重合により固定されているB2では脱離がなく、粒子の分散安定性が維持されたと考えられる。

5 結言

高温連続塊状重合法により合成されたBA-AA型マクロモノマーを用いた乳化重合反応に関し、以下のことを見出した。

- 1) BA-AA型マクロモノマーの中和物は、優れた疎水場形成能を有し、乳化重合用乳化剤として有用である。
- 2) マクロモノマーを用いた乳化重合反応では、同一組成の非反応性タイプとほぼ同じ乳化重合挙動を与える。ただし、重合初期のみ、マクロモノマーの共重合に由来する重合速度の低下が見られる。
- 3) 溶液重合では低い共重合性を示すMMAに対しても、乳化重合では、Stの場合と同程度の共重合性を示す。
- 4) マクロモノマー型を使用した場合、非反応性を用いた場合に比べて、共重合による粒子表面への固定化によって、重合安定性及び得られたラテックスの安定性が優れる。

以上、本研究により、高温重合により合成されたマクロモノマーは、乳化重合用乳化剤として有用であることが確認された。今後、マクロモノマー組成や濃度(共重合量)と、乳化重合挙動及びラテックスの機能との関係をより詳細に検討し、工業的な利用を加速させたい。

なお、本研究の一部は、2001年度アジアシンポジウムにて発表したものである¹¹⁾。

謝辞

本研究にあたり、多大なるご指導を賜りました、福井大学工学部埜村守教授、福井工業専門学校物質工学科加藤敏助手に深く感謝致します。

引用文献

- 1) 河合道弘, 第10回ポリマー材料フォーラム, 125 (2001)
- 2) 河合道弘, 東亜合成研究年報TRENDS, 5, 2 (2001)
- 3) P.-L.Kuo, M.-N.Hung, Y.-H.-LIN, *J.Appl.Polym.Sci.*, 47, 1295 (1993)
- 4) P.-L.Kuo, C.-J.-Chen, *J.Polym.Sci., Part A: Polym. Chem.*,

-
- 31,99 (1993)
- 5) D-Y Lee, J-H Kim, *J.Polym.Sci., Part A:Polym.Chem.*,36, 16, 2865 (1998)
- 6) S.Kato, K.Sato, D.Maeda, M.Nomura, *Colloida Surfaces A : Physiochem. Eng. Aspects*, 153, 127 (1999)
- 7) 松崎英男, 佐内康之, 加藤敏, 荻村守, 第10回高分子ミクロスフェア討論会講演要旨集,35 (1998)
- 8) M.Nomura, I.Horie, M.Kubo, K.Fujita, *J.Appl.Polym.Sci.*, 37,1029 (1989)
- 9) M.Harada, M.Nomura, H.Kojima, *J.Appl.Polym.Sci.*, 16,811 (1972)
- 10) M.Nomura, K.Fujita, *Polym. React. Eng.*, 2, 317 (1994)
- 11) H.Matsuzaki, M.kaai, T.Kimura, S.Kato, M.Nomura., *Asia Polym.Symp.*105 (2001)