

水に極めて難溶なモノマーを含むシード乳化共重合反応に及ぼす攪拌の影響

金 哲山* 鈴木 清* 渡邊 裕祐** 藤田 和美*** 埜村 守* 徳永 雄次*

Effect of Agitation on Seeded Emulsion Copolymerization of Two Monomers Including Sparingly Water-Soluble Monomer

Zheshan JIN*, Kiyoshi SUZUKI*, Yusuke WATANABE**, Kazumi FUJITA***,
Mamoru NOMURA* and Yuji TOKUNAGA*

(Received January 31, 2007)

Effect of agitation on the rate of batch seeded emulsion copolymerization of styrene and dodecyl methacrylate is studied. In the conditions studied, increase in agitation rate did not affect the rate of polymerization of styrene, but increased the rate of polymerization of dodecyl methacrylate. This suggests that diffusion of sparingly water-soluble monomer, whose water-solubility is less than that of dodecyl methacrylate, from monomer droplets to the aqueous phase is rate-determining step in emulsion copolymerization system including sparingly water-soluble monomer.

Key Words : Seeded Emulsion Polymerization, Copolymerization, Agitation, Diffusion, Water-Solubility of Monomer

1. 緒言

工業的な高分子の製造において、乳化重合などの不均一系での重合操作がよく行われる。製造される高分子の物性を制御し、又、重合速度を増加し、制御するために、シード乳化共重合が行われるが、水に極めて難溶なモノマーを用いると、重合速度が低く、また、凝集しやすいという問題がある。この原因としては、次のようなことが提唱されている。すなわち、乳化（共）重合によって重合が進むためには、溶媒である水の中に分散しているモノマーの滴から、水中へとモノマーが溶解し、水中からポリマー微粒子へとモノマーが拡散する必要があるが、モノマーの水への溶解度が著しく低い場合には、その

モノマーは微粒子に拡散する速度が極めて低くなる。そのため、シード乳化重合で主な重合の場所である微粒子内でのモノマー濃度が低くなり、重合速度が低下する。さらに、モノマー滴内でも極めて低速度ながら重合が進行して、モノマーを多く含む不安定で巨大な粒子が長期間にわたって存在する状況が現出し、凝集が起こりやすくなる。このことが真実ならば、シード乳化（共）重合において、攪拌速度が水への溶解度が低いモノマーの重合速度に影響するはずである。しかし、モノマーの水溶性と、そのモノマーのシード乳化重合速度への攪拌の影響の関係は、定量的には理解されてはいない。そこで、本研究ではその影響を定量的に検討することを目的に、実際に水への溶解度の低いモノマーを含むシード乳化重合を行い、その結果から考察を行った。

* 工学研究科材料開発工学専攻

** 材料開発工学科

*** 技術部

* Materials Science and Engineering Course,
Graduate School of Engineering

** Dept. of Materials Science and Engineering

*** Dept. of Technology

2. 実験

2.1 試薬

水への溶解度の低いモノマーとして、重合挙動が良く検討されているスチレン(以後、Stと記す)と、メタクリル酸ドデシル(以後、DMAと記す)を用いた。

Stの水への溶解度は0.025wt%であり^[1], DMAの水への溶解度はStの値より遥かに低く 10^{-6} wt%であるとの報告^[2]があるが、極めて低いために正確な測定は困難である。スチレンは、和光純薬工業製特級のを以下の方法で精製したものをを用いた。スチレン1000gあたり約15wt%水酸化ナトリウム水溶液330gを加えて洗浄することを3回繰り返す、重合禁止剤を除去した。続いて純水でアルカリが検出されなくなるまで洗浄した。その後、モノマー中の水分を除去するために -20°C の冷蔵庫内に1日以上放置し、水分を凍結させ、生成した氷をろ別した。その後、窒素ガス雰囲気化で減圧蒸留(圧力27mmHg, 沸点約 50°C)を2回行った。生成モノマーは使用直前まで -20°C の冷蔵庫に保管した。メタクリル酸ドデシルは和光純薬工業製、特級のもの200gあたり約5wt%水酸化ナトリウム水溶液100gを加えて洗浄することを2回繰り返して、重合禁止剤を除去した。続いて純水でアルカリが検出されなくなるまで洗浄した。洗浄されたモノマーは使用直前まで -20°C の冷蔵庫に保管した。実験において使用した水は、milli-Q Labo実験用小型超純水装置によって精留したものである。

水溶性開始剤として過硫酸カリウム(和光純薬工業製、特級、以後KPSと表記)、乳化剤としてラウリル硫酸ナトリウム(ナカライテスク(株)製、特級、以後SDSと表記)、pH調整剤として炭酸水素カリウム(KHCO_3 , ナカライテスク(株)、特級)をそのまま使用した。油溶性開始剤として、2,2'-アゾビス2-メチルブチロニトリル(和光純薬(株)製、一級、以後V-59と表記)を、メタノール中で再結晶を2回行って精製したものを使用した。メタノール(関東化学(株)製、1級)とテトラヒドロフラン(和光純薬工業製、特級)をそのまま用いた。

2.2 ポリスチレンシードラテックスの調製

前報^[3]で記した回分反応器に純水を270g, Stを60g, SDSを1.875g仕込んだ。開始剤であるKPSを0.375g, 純水30gに溶解させ、開始剤投入器に仕込んだ。反応器中に存在する酸素及び反応溶液中の溶存酸素を除去するため、窒素ガスを反応器内と開始剤投入器内の液中に流通した。その後、攪拌速度を300rpmに保ち、反応器内の温度を 50°C まで上昇させ、開始剤を投入し12時間重合させた。得られたポリスチレンシードラテックス中に含まれる残存KPSを分解させるため、酸素を混入させた後、 80°C で保った。得られたポリスチレン粒子の平均径を動的散乱光度計(DLS, 大塚電子製 DLS-

7000)により測定したところ、約100nmであった。また、重合率をメタノールを沈殿剤とする重量法で測定したところ、98%であった。

2.2 シード乳化共重合

作成したポリスチレンシードラテックス75gに炭酸水素カリウム水溶液を加え中和し、Stを17.6g加え、ポリスチレン粒子にスチレンが十分膨潤するよう、冷蔵庫内に一日放置した。一日後にStを10g, DMAを30g加え、反応器に仕込み、100rpmで攪拌した。水30gに開始剤としてKPSを0.297g溶解させ、開始剤投入器に仕込んだ。反応器中に存在する酸素及び反応溶液中の溶存酸素を除去するため、窒素ガスを反応器内と開始剤投入器内の液中に流通した。その後、攪拌速度を300rpmに増加させ、反応器内の温度を 60°C まで上昇させ、開始剤を投入し重合を開始させた。このとき、スチレン10gとDMA30gを加えてから開始剤を加えるまでの時間が約50分程度になるようにした。また重合時に水の総量が225g, ポリスチレン粒子の数が 2×10^{14} 個/cc-waterで一定になるように調整した。開始剤投入後所定の時間に、反応液をメタノール中に採取し、少量の塩酸を加えてから 40°C に30分ほど保って生成したポリマーを凝集させた。ろ過して凝集したポリマーを得た。得られたポリマーの重量を測定した。また、得られたポリマー中のポリスチレンとポリメタクリル酸ドデシルの重量分率を後述するNMR法によって測定した。

また、開始剤水溶液を投入した直後に攪拌速度を500rpmにした場合についても上記と同様にして実験を行い、結果を比較検討した。さらに、上記と同様にスチレンを加えたシードラテックスを冷蔵庫に一日放置した後に、St10gとDMA30gの代わりにStのみ40g加えて、スチレンの単独シード乳化重合を上記と同様にして行い、結果を比較検討した。

2.3 得られたポリマーの分析

得られたポリマー試料を重クロロホルム(Cambridge Isotope Laboratories, Inc.製、0.05%テトラメチルシラン含有)に、濃度が3g/lになるように溶解し、NMR(日本電子データム(株)製、LA500)による $^1\text{H-NMR}$ 測定に供した。

3. 結果と考察

3.1 スチレンの単独シード乳化重合への攪拌の影響

スチレンのみをモノマーとして加えてシード乳化重合を行った場合の重合率を時間に対して記したのが図1である。記号は攪拌速度の異なる場合の結果を示しているが、重合速度は 300rpm の場合でも 500rpm の場合と同じになっている。このことから、スチレン程度の水溶性のモノマーでは、本実験条件では、攪拌速度が 300rpm 以上であれば、モノマーはモノマー滴から水相を通してシード粒子に十分速やかに供給され、モノマーの分配平衡が成り立ったことが示唆される。

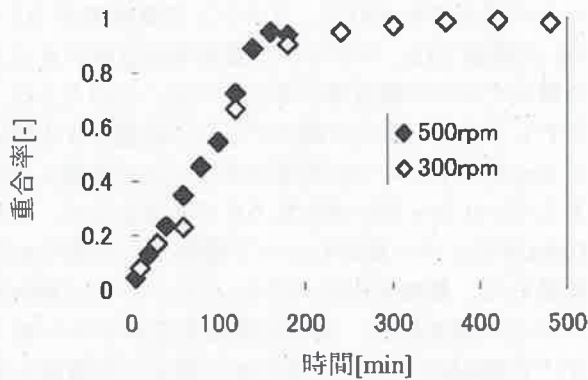


図1 スチレンの単独シード乳化重合での重合率-時間曲線への攪拌速度の影響

3.2 スチレンとメタクリル酸ドデシルのシード乳化共重合への攪拌の影響

スチレンとメタクリル酸ドデシル DMA のシード乳化共重合を図1と同じ条件で行った。サンプル中の生成したポリマーの重量分率を重量法によって求め、加えたスチレンと DMA モノマーの重量分率の

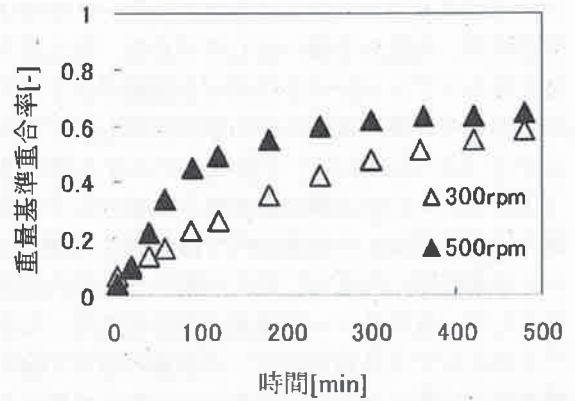


図2 スチレンとメタクリル酸ドデシルのシード乳化共重合における攪拌速度の影響

和で割った値（これを重量基準の重合率と記す）を時間に対して記したのが図2である。初期の重量基準重合率の増加速度は、攪拌速度が高いほど大きくなっている。この結果は、スチレン単独のシード乳化重合では 300rpm 以上に攪拌速度を増加しても重合速度は増加しなかったことも考慮すれば、メタクリル酸ドデシルがモノマー滴から水相を通してシード粒子に移動する速度が不十分であり、微粒子内のメタクリル酸ドデシルの濃度が平衡時の濃度よりも低くなって、メタクリル酸ドデシルの重合速度が低下していることを示唆する。そこで、このことを確かめるために、メタクリル酸ドデシルの重合速度を、NMR 法によって求め、攪拌速度 300rpm と 500rpm の場合で比較検討した。

得られたポリマーのNMRスペクトルの一例を図3に記す。ケミカルシフト7近傍の2つのピークはポリスチレンのフェニル基の水素に帰属できる。ケミカルシフト2以下のピークは、アルキル基の水素、つまり、ポリスチレンの主鎖の炭素原子に結合している水素と、ポリ DMA の水素と考えられる。ただし、ポリ DMA の水素の中で酸素原子の横のメチレ

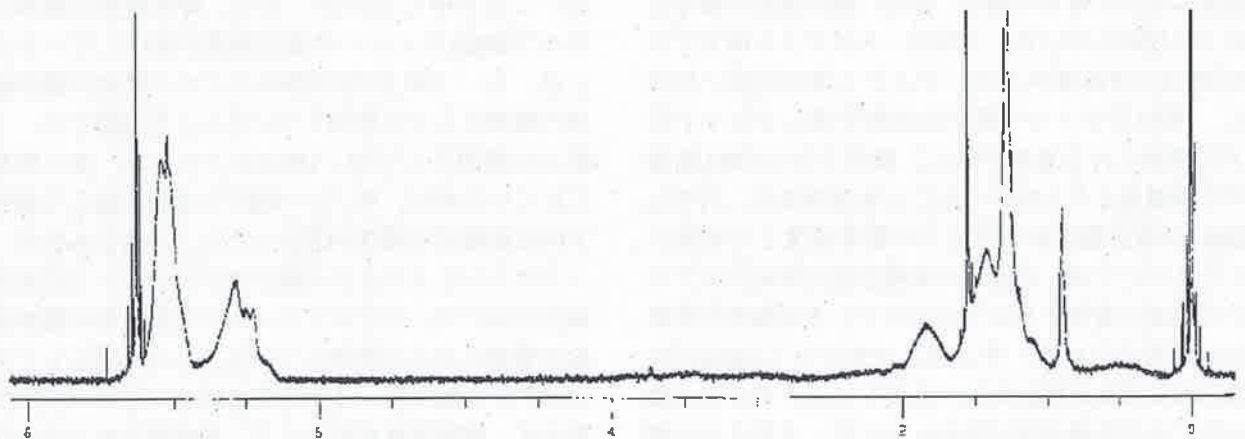


図3 スチレンとドデシルメタクリレートとのシード乳化共重合で得られたポリマーの $^1\text{H-NMR}$ スペクトル。攪拌速度 500rpm. 開始剤投入後 8 時間

ン水素はケミカルシフト4あたりのピークを示すはずなので、それらを除いたものである。以上より、ケミカルシフト6.3~7.5のピーク面積がポリスチレンのベンゼン環の水素のモル数に比例し、ケミカルシフト1.0~2.5のピーク面積がアルキル鎖の水素（ポリスチレンの主鎖の炭素原子に結合している水素と、ポリDMAの水素の中で酸素原子の横のメチレン水素を除いたもの）のモル数にそれぞれ比例するとして、各ポリマーの重量分率を求めた。なお、ケミカルシフト4付近のピーク面積はポリDMAの酸素原子の横のメチレン水素のモル数に比例するはずであるが、面積が小さくて誤差が大きいので、今回は解析に用いなかった。

以上のようにして決定したポリスチレン、ポリDMAの採取ポリマー中の重量分率と、反応液中の採取ポリマーの重量分率から、スチレンとDMAの重合率を求め、時間に対してプロットしたのが、図4である。

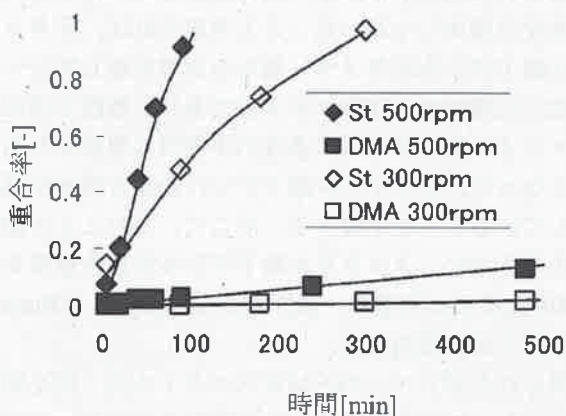


図4 スチレン (St) とメタクリル酸ドデシル (DMA) のシード乳化共重合における攪拌の影響

メタクリル酸ドデシルの重合速度はスチレンの重合速度に比べて著しく遅く、また、攪拌速度の増加によって増加している。これは、メタクリル酸ドデシルDMAの水溶性がスチレンよりも遥かに低いために、DMAがモノマー滴から水相を通してシード粒子に供給される速度が低く、微粒子内のDMA濃度が平衡濃度よりも低かったことを支持する。ただし、DMAの重合速度がスチレンの重合速度よりも低いことについては、それらの共重合反応性比がスチレンが高速で重合するようになっている可能性も原因として考えられる。そこで、スチレンとDMAの共重合反応性比を検討した。スチレンとメタクリル酸エステル共重合反応性比 r_1 と r_2 は、メタクリル酸エステルのアルキル基の炭素数にあまり依存せず、

いずれも0.6近傍であることが知られている。^[4]そこで、確認のために、スチレンとメタクリル酸ドデシルの塊状共重合を以下の方法で行って、 r_1 と r_2 の値を確認した。すなわち、回分反応器にStとDMAを当モルとなるようにそれぞれ15gと36.64g仕込み、開始剤として油溶性開始剤であるV-59（和光純薬工業製）を1.19g仕込み、攪拌速度100rpmで攪拌しながら窒素置換を流量300cc/minで約30分間行なった。その後、温度を上昇させ、60℃にして重合を開始させた。反応液を所定時間ごとに採取し、メタノール中で生成ポリマーを沈殿させ、溶媒を除去し、テトラヒドロフランに溶解してから、再度メタノール中で沈殿させて、溶媒を除去し、乾燥した。得られたポリマーを上述のNMR法での測定に供し、結果から、各時間でのスチレンとメタクリル酸ドデシルの重合率を求めた。スチレンの重合率が0.1~0.5の範囲では、スチレンの重合率はほぼメタクリル酸ドデシルの重合率に等しかった。このことは、スチレンとメタクリル酸ドデシルの共重合反応性比 r_1 と r_2 がいずれも0.6近傍であることと矛盾しない。そこで、 r_1 と r_2 がいずれも0.6であるとして、また、DMAがモノマー滴からシード微粒子へと速やかに拡散して、微粒子内のスチレンモノマーとDMAモノマーの濃度比が、系内に残存するスチレンモノマーとDMAモノマーの量の比に等しいと仮定して、スチレンの重合率から、DMAモノマーの重合率を推算した。推算にはNomuraら^[5]のシード乳化共重合速度の式を用いた。推算されたDMAモノマーの重合率は、図4に示されるスチレンの重合率よりも高く、DMAモノマーの実測された重合率よりも遥かに高かった。このことは、シード粒子内におけるDMAモノマー濃度のスチレンモノマー濃度に対する比が、反応器全体に存在しているDMAモノマー量のスチレンモノマー量に対する比よりも著しく小さいことを示している。また、攪拌速度の増加によってDMAモノマーの重合速度が増加していることは、シード粒子内のDMAモノマー濃度が攪拌速度の増加によって増加していることを示唆する。これらの原因としては、DMAモノマーが、水に溶解しにくいために、モノマー滴から水相を通して微粒子内に拡散する速度が遅かったことが考えられる。

スチレンとメタクリル酸ドデシルのシード乳化共重合において、スチレンモノマーの重合率が攪拌速度の増加によって増加している。この原因としては、メタクリル酸ドデシルが十分にはシード粒子には拡散せず、攪拌速度が低いほど、水相中のモノマー滴に多くのメタクリル酸ドデシルが残り、スチレンが

モノマー滴に多く存在したことも考えられるが、原因は定かではない。今後の検討が必要である。

4. まとめ

本研究で得られた実験結果から次のことが示唆された。本実験条件では、攪拌速度が 300rpm 以上なら、スチレンモノマーはポリスチレンのシード粒子へ十分に拡散し、スチレンモノマーはモノマー滴、水相、シード粒子の間で平衡状態になる。一方、メタクリル酸ドデシルモノマーのシード粒子への拡散速度は小さく、シード粒子中のメタクリル酸ドデシルの濃度は平衡濃度には至らない。したがって、攪拌速度を増加させることにより、メタクリル酸ドデシルの重合速度は増加する。

参考文献

- [1] N. Sütterlin: *Polymer Colloids II* (R.M Fitch Ed.), Plenum (New York), p.583 (1980).
- [2] C.S. Chern and T.J. Chen: *Colloids Surface A*, 138, 65 (1998).
- [3] M. Nomura, S. Sasaki, M. Harada and W. Eguchi: *J. Appl. Polym. Sci.*, 22, 1043 (1978).
- [4] J. Brandrup and E.H. Immergut: *Polymer Handbook* 2nd Ed., Wiley (New York), II-59 (1975).
- [5] M. Nomura, M. Kubo and K. Fujita: *Mem. Fac. Eng. Fukui Univ.*, 29, 167 (1981).

