

超臨界二酸化炭素中でのメタクリル酸グリシジル の重合に及ぼす界面活性剤の添加効果*

三 島 健 司**
松 山 清**

Effects of Surfactants on Polymerization of Glycidyl Methacrylate in Supercritical Carbon Dioxide

Kenji MISHIMA and Kiyoshi MATSUYAMA

We discussed the effect of Surfactant on the polymerization of glycidyl methacrylate in supercritical carbon dioxide (SC-CO₂). The influence of the reaction time was investigated. Furthermore, effects of methacrylic acid (MAA) and/or dimethylsiloxane (PDMS) copolymer surfactant on the polymer morphology were also discussed. Polymeric microspheres were obtained by the addition of MAA and the PDMS copolymer surfactant.

Key Words: Supercritical Carbon Dioxide, Glycidyl Methacrylate, Polymerization, Surfactant

1. 緒 言

数 μ メートルオーダーの微小な粒子径を有する球形状の高分子微粒子は、塗装、化粧品、薬剤など多くの工業プロセスで利用されている。高分子微粒子の製造方法には、乳化重合や懸濁重合などの有機溶媒-水混合溶液系に界面活性剤を添加する手法が多く利用されている。しかしながら、これらの手法で製造した高分子微粒子の利用を検討する場合、粒子表面に残存する有機溶媒や界面活性剤の除去が必要であり、有機溶媒や界面活性剤の除去に多量の洗浄水と乾燥エネルギーが費やされている。このため、有機溶媒や界面活性剤の除去工程を必要としない新たな高分子微粒子の製造システムの開発が望まれている。

近年、このような問題を解決するために、超臨界二酸化炭素中での高分子重合法を利用した高分子微粒子製造システムの開発が検討されている。特に DeSimone ら^{(1), (2)}により親二酸化炭素性の官能基を有する界面活

性剤を用いた超臨界二酸化炭素中での高分子重合法による高分子微粒子の製造法が提案されて以来、様々な種類の高分子微粒子が超臨界二酸化炭素中で合成されるようになった^{(3)~(5)}。特に有機溶媒-水混合溶液系での高分子重合法とは異なり、超臨界二酸化炭素中での高分子重合法は、二酸化炭素を反応溶媒として用いるため、圧力操作により残留モノマーやオリゴマーの除去^{(6), (7)}や生成高分子の分子量の制御⁽⁸⁾が期待できる。また、二酸化炭素はラジカルに対して反応性がないため、溶媒への連鎖移動反応を考慮する必要がない。

しかしながら、超臨界二酸化炭素中では通常の乳化重合や懸濁重合のように安定した状態で重合過程のモノマーを分散することが困難であるため、成形加工の容易な粉状の高分子を生成することが課題とされてきた。現在、報告されている超臨界二酸化炭素中での高分子重合反応では、重合途中のモノマーを安定した状態で二酸化炭素中に分散させるために、二酸化炭素に対して親和性を示すフッ素系の官能基を有する界面活性剤やモノマーを使用している^{(1)~(5), (9), (10)}。しかしながら、これらの高分子界面活性剤は、従来の汎用的な界面活性剤やモノマーに比べ高価であるため、超臨界二酸化炭素を用いた高分

* 平成16年5月31日受付

** 化学システム工学科

子重合プロセスの実用化の妨げとなっている。このため、新規な超臨界二酸化炭素を用いた高分子重合プロセスの開発が望まれている⁽¹¹⁾。

そこで本研究では、フッ素系界面活性剤に比べて安価な界面活性剤としてポリジメチルシロキサン (PDMS) 系共重合体およびメタクリル酸 (MAA) を利用した超臨界二酸化炭素中でのメタクリル酸グリシジル (GMA) の重合方法について検討した。

2. 実験

2.1 試薬

本研究では、三菱ガス化学(株)製のメタクリル酸グリシジル (GMA) およびメタクリル酸 (MAA) をそのまま用いた。重合開始剤として和光純薬工業(株)製の2,2-アゾビス (2,4-ジメチルバレロニトリル) (ADVN; 純度98%以上)、超臨界流体として福岡酸素(株)製の二酸化炭素 (純度99.9%以上) を用いた。また、重合途中の GMA を超臨界二酸化炭素中で分散させるための分散剤として MAA およびシロキサン系界面剤である Gelest Inc. 製のジメチルシロキサン-エチレンオキシド共重合体 (PDMS-PEO) を用いた。GMA, MAA および PDMS-PEO の構造を Fig.1に示す。

2.2 実験方法

本研究では回分型の反応装置を用いて GMA の重合を以下のように試みた。高压セル (内容積500 dm³) 内に既知量のモノマー、重合開始剤および界面活性剤を仕込んだ後、送液ポンプ (日本分光(株)製; SCF-get) を用いて、高压セル内に二酸化炭素を送液し、バックプレッシャーレギュレーター (日本分光機製; SCF-Bpg) を用いてセル内の圧力を調整した。高压セルは、±0.2Kの精度で温度制御された空気恒温槽内に設置した。セル内は、攪拌子を用いて攪拌した。本研究では、反応温度

を338.2Kとした。反応終了後、恒温槽からセルを取り出し、セル内の二酸化炭素を減圧した後、生成した高分子を回収した。高分子の分子量の測定には、高速液体クロマトグラフィー (HPLC-2010; 東ソー(株)製; ポンプCCPM, 示差屈折率計RI-8012, TSKgelG4000PWXLカラム) を用いて決定した。溶離液にはアセトニトリル (純度99.8%以上, 和光純薬工業(株)製) を用いた。

3. 結果と考察

3.1 超臨界二酸化炭素中での GMA の重合

重合実験を解する前に、二酸化炭素-GMA 系の338 Kに相分離挙動を観察窓付きの高圧セルを用いて観察した。その結果、本研究で重合実験を試みた圧力領域 (10MPa 以上) では、二酸化炭素-GMA 系は均一相を形成することがわかった。さらに、本研究では、GMA 濃度を0.5~2.0 W/V%まで変化させて相状態を観察したが、系内は均一相を形成していた。また、二酸化炭素-GMA 系に界面活性剤として MAA および PDMS-PEO 共重合体を添加したが、系内は均一相のままであった。

超臨界二酸化炭素中 (温度338K, 圧力10MPa) にて GMA の重合実験を試みた。Fig.2に示すように、重合時間の経過とともに分子量は急激に増加し、約110分程度で分子量は一定の値に収束した。また、有機溶媒 (トルエン) 中での GMA の重合も試みたところ、超臨界流体中での反応と同様の反応速度であった。超臨界二酸化炭素およびトルエン中で生成された高分子はいずれも塊状であった。生成された高分子の重量平均分子量は、約10,000であった。

3.2 界面活性剤の添加効果

本研究では、超臨界二酸化炭素で界面活性作用もしくは同様の機能が発現されることが知られているポリジメチルシロキサン-ポリエチレンオキシド (PDMS-

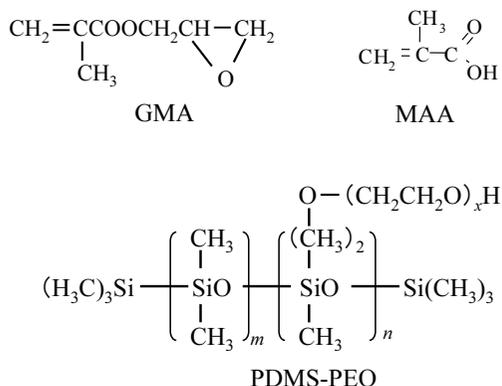


Fig.1 Chemical structure of GMA, MAA and PDMS-PEO block copolymer.

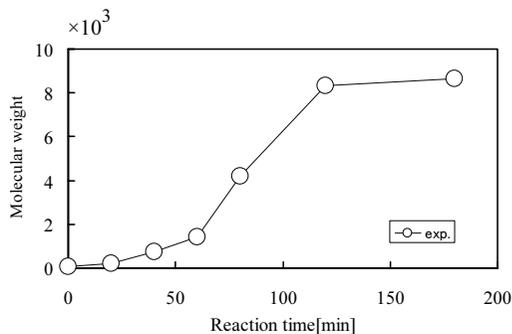


Fig.2 Polymerization profile of GMA in supercritical carbon dioxide at 338K and 10 MPa (GMA; 22 wt%, ADVN; 0.9 wt%).

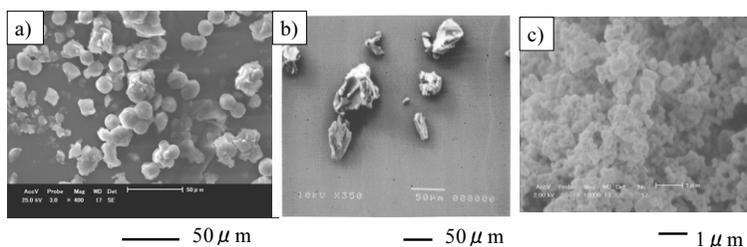


Fig.3 SEM photograph of polymer powder obtained by copolymerization of GMA in supercritical carbon dioxide at 338K and 10MPa: (a) without surfactant, (b) with PDMS-PEO copolymer(10 wt.%), (b)with MAA concentration(10 wt.%).

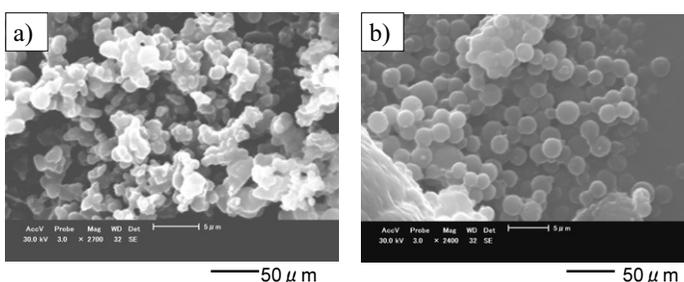


Fig.4 Effect of PDMS-PEO copolymer concentration on the particle morphology of PGMA powder obtained by copolymerization of GMA in supercritical carbon dioxide at 338K and 10MPa. PDMS-PEO concentration, (a)5 wt.%, (b)20 wt.%.

EO) 共重合体およびメタクリル酸 (MAA) を超臨界二酸化炭素-GMA 系に添加することでポリグリシジルメタクリレート (PGMA) 微粒子の製造実験を試みた。MAA および PDMS 系共重合体は、超臨界二酸化炭素中で界面活性があることが最も知られているフッ素系の界面活性剤に比べて比較的安全である。最近、フッ素系界面活性剤を安定剤として用い、超臨界二酸化炭素中で PGMA の μm オーダーの微粒子を製造する方法が検討されているものの⁽¹⁰⁾、フッ素系界面活性剤を使用するため、安全な汎用樹脂の合成プロセスにおいてはコスト的に問題がある。また、超臨界二酸化炭素中での高分子重合プロセスからのフッ素系界面活性剤の回収方法として超臨界二酸化炭素抽出の利用も検討されているが⁽¹²⁾、プロセスが煩雑になるため好ましくないと考えられる。最近、Sarbu ら⁽¹¹⁾は、親二酸化炭素性のカルボニル基と、酸素原子を主鎖に導入したポリマーを合成し、フッ素系化合物を用いることなく、超臨界二酸化炭素中に高濃度で高分子を溶解させることに成功している。本研究では、フッ素系界面活性剤と同様の界面活性作用を有することが知られている PDMS 系界面活性剤の利用を検討した。さらに、カルボニル基の親二酸化炭素性にも着目し、少量の MAA を超臨界二酸化炭素中に添加する

ことで GMA と共重合させ、GMA の高分子微粒子を製造する方法について検討した。

PDMS-PEO 添加濃度を 5~20wt.% の範囲 (GMA-free) で、GMA の重合および微粒化実験を試みた。その結果、超臨界二酸化炭素中に 10 wt.% の PDMS-PEO を添加することで、Fig.3(a) に示すように $10\mu\text{m}$ 程度の高分子微粒子を製造することに成功した。一方、PDMS-PEO を添加しない場合、Fig.3(b) に示すような塊上の生成物が形成された。この結果より、超臨界二酸化炭素中での GMA の重合過程において、PDMS-PEO 共重合体は、界面活性剤として超臨界二酸化炭素中で機能することがわかった。

また、MAA の添加効果についても検討した。その結果、超臨界二酸化炭素中で GMA はと MAA と共重合することで、Fig.3(c) に示すような数 μm オーダーの高分子微粒子を形成することがわかった。また、粒子の形状はほぼ球形であることがわかった。MAA は、超臨界二酸化炭素中で GMA と共重合したものの、結果的に DeSimone ら⁽²⁾によりその有効性が示されているフッ素系界面活性剤と同様に超臨界二酸化炭素中で安定剤または分散剤としての機能することがわかった。

3.3 界面活性剤の添加濃度の影響

さらに本研究では、超臨界二酸化炭素中で形成されるPGMAの粒子形状に及ぼす界面活性剤 (PDMS-PEO) 濃度の影響について検討した。界面活性剤濃度を5wt.% および20wt.%にして重合実験を試みたところ、Fig.4(a) および(b)に示すような微粒子を形成することができた。その結果、PDMS-PEO 添加濃度の増加にともない粒子の形状が、Fig.4(b)に示すように球形状になることがわかった。また、PDMS-PEO 添加濃度の少ない場合、粒子同士の癒着が顕著に現れることがわかった。これは、PDMS-PEO 濃度が低い場合、十分な界面活性作用が得られなかったためと考えられる。一方、PDMS-PEO 濃度を10wt.%以上添加すると十分な界面活性作用が得られ、球形状の高分子微粒子が形成されることがわかる。また、形成される微粒子の平均粒子径に及ぼすPDMS-PEO 添加濃度の影響を検討したところ、Fig.5に示すようにPDMS-PEO 濃度の増加にともない形成される粒子の平均粒子径も減少することがわかった。以上の結果より、超臨界二酸化炭素中へのPDMS-PEOの添加が微粒子状のPGMAの形成に有効であることがわかった。

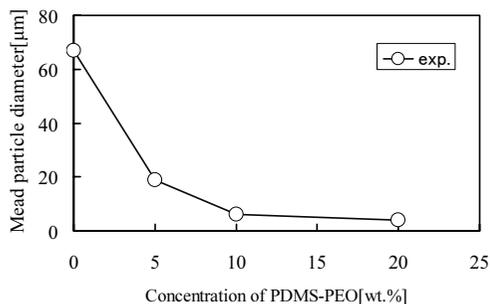


Fig.5 Effect of PDMS-PEO copolymer concentration on the mean diameter of PGMA powder obtained by copolymerization of GMA in supercritical carbon dioxide at 338K and 10MPa.

4. 結 言

本研究では、超臨界二酸化炭素中でのGMAの重合に及ぼす界面活性剤の添加効果について検討した。その結果、PDMS-PEO 共重合体の添加がPGMA 微粒子の形成に有効であることがわかった。また、PDMS-PEO 共重合体添加濃度の増加にともない、界面活性作用が向上し、球形状のPGMA 微粒子が形成されやすくなることもわかった。

引用文献

- (1) J.M. DeSimone, Z. Guan, and C.S. Eisbernd, *Science*, **257**, 945(1992).
- (2) J.M. Desimone, E.E. Maury, Y.Z. Menciloglu, J.B. McClain, T.J. Romack, and J.R. Combes, *Science*, **265**, 356 (1994).
- (3) K.S. Shaffer and J.M. DeSimone, *Trends Polym. Sci.*, **3**, 146 (1995).
- (4) P.G. Jessop, "Chemical Synthesis Using Supercritical Fluids", Wiley-VCH, Weinheim (1999).
- (5) J.L. Kendal, D.A. Canelas, J.L. Young, and J.M. DeSimone, *Chem. Rev.*, **99**, 543 (1999).
- (6) J.A. Pratt S.-H. Lee, and M.A. McHugh, *J. Appl. Polym. Sci.*, **49**, 953 (1993).
- (7) J.A. Pratt and M.A. McHugh, *J. Supercritical Fluids*, **9**, 61 (1996).
- (8) X. Zhao, R. Watikins, and S.W. Barton, *J. Appl. Polym. Sci.*, **55**, 773 (1995).
- (9) P. Christian, S.M. Howdle, and D.J. Irvine, *Macromolecules*, **33**, 237 (2000).
- (10) H. Shiho and J.M. DeSimone, *Macromolecules*, **34**, 1198(2001).
- (11) T. Sarbu, T. Styranec, and E.J. Beckman, *Nature*, **405**, 165(2000).
- (12) Y.-L. Hisao, E.E. Maury, J.M. DeSimone, S. Mawson, and K.P. Johnston, *Macromolecules*, **28**, 8159 (1995).