

乳化重合反応のモニタリング

概要

乳化重合は、塗料、接着剤、合成ゴムなど、さまざまなポリマー材料の生産にとって重要なプロセスです。この反応は、モノマー種が適切な界面活性剤や乳化剤で単相に維持される水性環境下で行われます。安定したエマルジョンを形成するために、界面活性剤の濃度は臨界ミセル濃度 (CMC) 以上に維持され、不飽和モノマーはミセル構造の中心に保持されます。重合は典型的な二重結合付加反応として進行し、フリーラジカル機構によって開始されます。1種または2種以上のモノマーを使用することができ、得られたポリマーまたはコポリマーは、ラテックスの形態で、安定した懸濁液として生成されます。

ラテックスの形態でポリマーを生成するメリットには、ポリマー種による粘度上昇の影響が最小限に抑えられることと、反応によって発生する熱を放散しやすいことの2つがあります。さらに、他の重合方法では必要となる反応速度および温度の低下がなくても、高い分子量が達成されます。水系エマルジョンがもたらす大きな実際のメリットは、その媒体が環境にやさしく、有機溶剤を使用する必要がないことです。塗料や接着剤など、多くのアプリケーションでは、最終的なラテックスの形態で材料が利用されることがあります。

複数のモノマーを使用する場合、モノマー種の消費速度、あるいはコモノマーの相対的な消費速度を監視することが重要です。

これは、求められる生成物の生成速度を確保するために欠かせません。

また、複数のモノマーが関与している場合は、相対的な反応速度と目的の生成物の形成が一致していることも必要です。もう1つ問題となるのは、未反応の二重結合が存在することによって検出される残留モノマーです。ラマン分光法は、特定の二重結合測定に対する感応性があり、水性マトリックスによる干渉の心配がないため、これらの反応を監視するために適しています。さらに、ガラス製反応容器を用いた研究では、リアクタ壁面を通して外部から反応を監視することも可能です。

実験

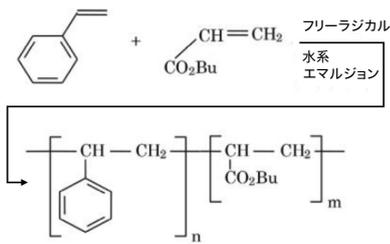
アクリル系の反応を特徴とする乳化重合が一般的であり、今回の例では、スチレン-アクリル酸ブチル共重合体の形成について研究が行われました（反応概要を参照）。ラマン光ファイバープローブを外側に取り付けられたガラス製リアクタ (3L) を使用して、レーザー光を反応混合物に集光しました。反応混合物は、スチレンとアクリル酸ブチルの2つのモノマーで構成され、少量の水酸化ナトリウム、硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム (開始剤)、およびtert-ドデシルメルカプタン (減速剤) を含むドデシルベンゼンスルホン酸塩 (界面活性剤) の溶液で構成されます。混合物を一定の速度で攪拌し、外部の水槽によって、必要に応じて氷を加えて冷却しながら、反応温度を55°Cに一定に保ちます。この反応は、レーザー励起785 nmのラマン分光計で監視されます。ラマン散乱光は、複合レンズ系で収集され、光ファイバーケーブルを介して分光計に戻されます。

利点

- 水性環境下での監視
- プローブは反応容器の外側に設置
- クロマトグラフィーと重量測定データの相関関係

① このアプリケーションノートに記載されているラマン分光計とプローブはすべて、Kaiser ラマンテクノロジーを搭載した Endress+Hauser 製品です。

反応概要



結果

スペクトルの例が、図1に示されています。1100~1800 cm^{-1} 範囲の明白な特徴は、リアクタ壁面のガラスの干渉によるものです。全体の反応は、1631 cm^{-1} でバンドの強度の減少を観測することによってモニタされました。ここでは、スチレンの1631 cm^{-1} C=Cバンドとアクリル酸ブチルの1639 cm^{-1} C=Cバンドが重なっています。反応中に観測される全体的な測定強度の変動は、1631 cm^{-1} のバンドと1000 cm^{-1} の強いスチレン、芳香環バンドの比で補正されます。この実験では、残留二重結合濃度は、採取サンプルのGC分析によって個別に特定されました。図2に示すように、比ラマン強度とGCデータの間には相関関係がありました。この手順により、総不飽和度に応じた反応の測定が可能になります。スチレンモノマーの消費量は、1412 cm^{-1} ビニルC-Hバンドと1000 cm^{-1} リングバンドの比をモニタすることによって推測でき、アクリル酸ブチル濃度はその差から推定できます。モノマーからポリマーの全体的な転換率は、GCと重量測定の結果を重ねて図3に示されています。

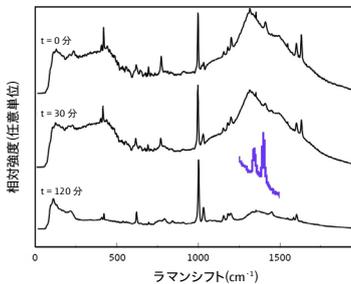


図1：モノマーの不飽和度変化の監視

考察

この結果は、水性環境で測定にスペクトル干渉をもたらさない場合、付加重合や特にエマルジョン系の監視にラマンが有用であることを示しています。FTIRを用いた同様の実験では、ほとんどの場合に困難が伴います。特に、水溶液の吸光度が高く、リアクタ壁面を通して実験を観察できないことから、この実験は非現実的であることが一般的です。

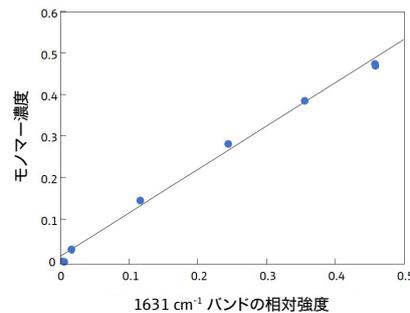


図2：総モノマー濃度：ラマン対GC

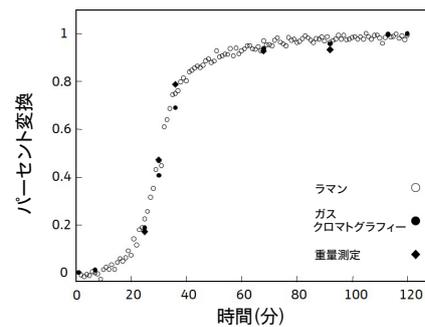


図3：スチレン-アクリル酸ブチル乳化重合の転換プロファイル

参考資料

1. Al-Khanbashi, A. Dhamdhere, M., and Hansen, M., "Application of In-line Fiber-Optic Raman Spectroscopy to Monitoring Emulsion Polymerization Reactions," *Applied Spectroscopy Reviews*, Vol. 33, No. 1&2, 1998.