

[研究論文] 2段階ソープフリー乳化重合により作製した ホスホニウム化粒子の特性解析*

--分析電子顕微鏡システム利用研究成果、その XVIII (2)--

川島由香¹・和田理征²・清水秀信³・岡部 勝⁴

¹ 応用化学専攻 博士前期課程学生

² 基礎・教養教育センター

³ 応用化学科

⁴ 応用バイオ科学科

Preparation and Characterization of Phosphonium Latexes by Two-Stage Soap-free Emulsion Polymerization

Yuka Kawashima¹⁾, Risei Wada²⁾, Hidenobu Shimizu³⁾, Masaru Okabe⁴⁾

Abstract

Phosphonium-containing particles were prepared by two-stage soap-free emulsion copolymerization of styrene with tributyl-[4-vinylbenzyl]phosphonium chloride (VBPC). The effect of the injection stage conversion on the particle size and the phosphonium groups introduced onto the particles was investigated. Particle size analysis by transmission electron microscopy showed that the final size of shot latexes was about 180 nm when VBPC was added at a conversion of above 75%. The amounts of phosphonium groups introduced onto the particles were almost constant regardless of the shot conversion.

Key Words : soap-free emulsion copolymerization, shot growth, phosphonium groups

1. 緒言

抗菌活性を有する官能基であるホスホニウム基を材料表面に高密度で導入し、材料に抗菌性を付与する研究が進められている。われわれは、材料として高分子微粒子を選択し、粒子表面に高密度でホスホニウム基を導入する研究を行っている。これまでの研究により、ホスホニウム基を有するトリブチル-4-ビニルベンジルホスホニウムクロライド(VBPC)とスチレン(St)のソープフリー乳化重合を、VBPCの仕込み量を増やして行うことにより、ホスホニウム基の導入量を増やせることを明らかにしてきた¹⁾。しかし、本法により得られる粒子の大きさは100nm以下であり、取り扱いが困難であるという問題が生じた。そこで本研究では、粒子径が小さくなることを防ぐために、VBPCを重合途中に後添加する2段階ソープフリー乳化重合を用いて、VBPCの高密度化を試みた。

本論文では、VBPCを後添加する時間を変化させたときに得られる粒子の大きさやホスホニウム基の導入量について検討を行った結果について報告する。

2. 実験

2.1 VBPCの合成

VBPCは、トルエンにトリ-*n*-ブチルホスフィン(TBP)を加え、この溶液に4-クロロメチルスチレン(CMS)を滴下し、室温、窒素雰囲気下で反応させることにより合成した(図1)。目的物質は、反応系から沈殿してきた固形物質を回収してトルエンで洗浄した後、真空乾燥することにより得た。モノマーの同定は¹H NMRにより行った。

* 第2材料分析研究室運営委員会からの投稿

委員長：伊熊 泰郎、委員：万代敏夫、三井和博、三澤章博、荻田陽一郎、宝川幸司、宇野武彦、笹本忠
(2007年9月現在)

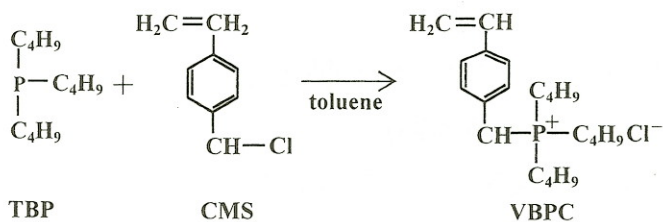


図1 VBPCを合成するための反応式

2.2 粒子の作製

粒子の作製は、開始剤に2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩(V-50)を用い、以下の組成で、StとVBPCをソープフリー乳化重合させ、重合途中に0.5gのVBPCを後添加することにより行った。得られた粒子はSPPX粒子と名付けた。ここでXは、VBPCを添加したときの転化率を表している。St/VBPC/V-50/H₂O/=5.0/0.005/0.05/95(g)

2.3 粒子のキャラクタリゼーション

粒子の大きさや形態は、透過型電子顕微鏡JEM-2000EX(TEM)(加速電圧160kV)を用いて調べた。TEM観察試料は、コロジオンで皮膜した銅メッシュ上に、希釈した粒子分散液を滴下して、乾燥させることにより作製した。

粒子に導入されたホスホニウム基の定量は、全リン定量法であるモリブドリン酸青吸光度法により行った。凍結乾燥させたSPPX粒子を硝酸と過塩素酸でリン酸イオンまで分解し、生成したリン酸イオンをモリブデン酸塩と錯体形成させた後、硫酸ヒドラジニウムで還元して得られるモリブデン青の吸光度を、波長825nmにおいて測定した。

3. 結果及び考察

VBPCを後添加する転化率を変えて粒子の作製を行い、得られた粒子の大きさやホスホニウム基の導入量について検討を行った。SPPX粒子をTEMにより観察した結果を図2に示す。後添加する転化率が75%より低いときには、大きさが30nm程度の粒子が生成している様子が観察できた。これは、水中に溶解しているStと後添加したVBPCの共重合体がもとの粒子に取り込まれず、新たな粒子核が生成したためと考えられる。一方、転化率が80%以上でVBPCを後添加すると、新粒子の生成は認められなかった。粒子の大きさに関しては、後添加する転化率が75%までは徐々に大きくなったが、それ以上の転化率では、180nm程度で、ほぼ一定という結果が得られた。

次に、モリブドリン酸青吸光度法により全リンを定量した結果を図3に示す。ホスホニウム基の導入量は、VBPCを後添加する転化率によらず、粒子1gあたり50μmol程度であった。このことより、後添加する時間を変えて2段階ソープ

フリー乳化重合を行っても、ホスホニウム基の導入量は変化しないことがわかった。また導入量は、VBPCを後添加しなかったときと比べて、約10倍多く、1nm²あたり約1個であった。

以上の結果から、VBPCを後添加する2段階ソープフリー乳化重合により、粒子径の低下を抑え、粒子表面にホスホニウム基が高密度に導入された粒子が作製できることがわかった。

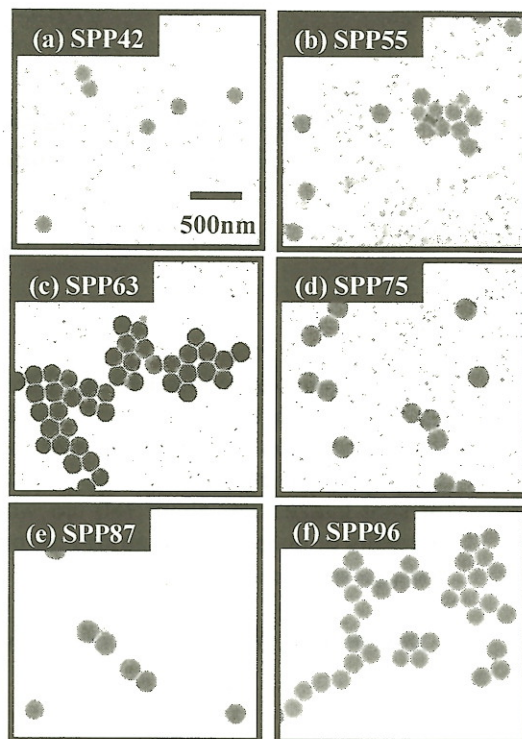


図2 後添加の時期を変えて作製したホスホニウム化ポリスチレン粒子のTEM像

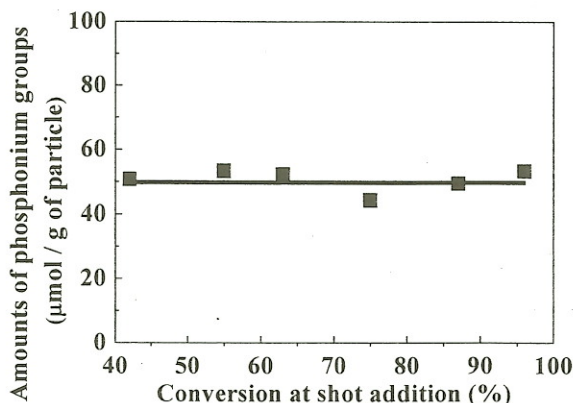


図3 後添加の時期を変えて作製した粒子に導入されたホスホニウム基の量

文献

- 1) 清水秀信, 川島由香, 和田理征, 岡部 勝, 高分子論文集, 64(1), 35 (2007).