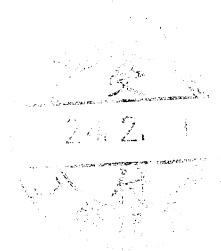


コア - シェル型ラテックスの調製と そのキャラクタリゼーション



平成 23 年度 修士論文
三重大学大学院 工学研究科
博士前期課程 分子素材工学専攻

小林 敏夫

目次

第Ⅰ章	緒言	1
第Ⅱ章	実験	3
Ⅱ-1	試薬	3
Ⅱ-2	重合装置	4
Ⅱ-3	重合方法	6
Ⅱ-4	ラテックスの精製	6
Ⅱ-5	濃度決定	6
Ⅱ-6	粒径測定	6
Ⅱ-7	IR 測定	7
Ⅱ-8	表面圧測定	7
第Ⅲ章	結果と考察	9
第Ⅳ章	総括	30
第Ⅴ章	謝辞	32

第I章 緒言

ラテックスとはゴム樹から採取される白色の乳濁液につけられた名称である。通常、ラテックスと言えば天然ゴムラテックスをさすが、乳化重合法を用いて調製した合成ゴム水分散体、アクリル系・酢酸ビニル系・塩化ビニル系などのポリマー水分散体に対して広義に合成ラテックスと呼ぶ。天然ゴムラテックス、及び合成ラテックスを総称してラテックスといっている。

コア・シェル構造とは、ある化学種が核(コア)を形成し、違う化学種がその周りを取り囲む(シェル)構造のことで、コア・コロナ構造とはほぼ同義語である。親水性モノマーと疎水性モノマーを乳化重合すると親水性モノマーユニットが豊富なポリマーからなるシェル部分と、疎水性モノマーユニットが豊富なポリマーからなるコア部分をもつコア・シェル粒子が調製できる。

コア・シェル構造を形成させる目的は、シェル形成によるコア構造の安定化、コアによるシェル部分の高機能化、コア及びシェル部分のそれぞれの性質の同時利用などが言われている。

コア・シェル型ラテックスの使用用途の例として、塗料があげられる。従来の塗料は、塗膜した際に粒子が物理結合でくっついていて、そのため、結合力が弱いせいで、塗膜部分のひびや剥がれなどの経年劣化が起こっていた。そこで粒子をコア・シェル型に変えることによって改善した。コア部分は既存のままで、シェル部分に架橋を行う物質を付けることによって、粒子同士のシェル部分間で架橋反応を行い、化学結合で粒子同士をくっつけた。これにより今までの経年劣化による弱点を克服した。粒子の様子のイメージ図を Fig.1 に示した。白丸はコア部分、青丸がシェル部分、赤点が架橋点である。

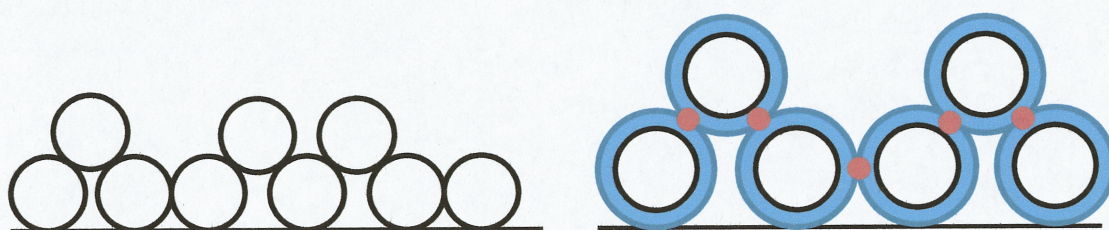


Fig.1 従来の粒子とコア・シェル型粒子

本研究でシェル部分に用いたダイアセトンアクリルアמידは、アジピン酸ジヒドラジドと共に Fig.2 の反応で架橋を行う。

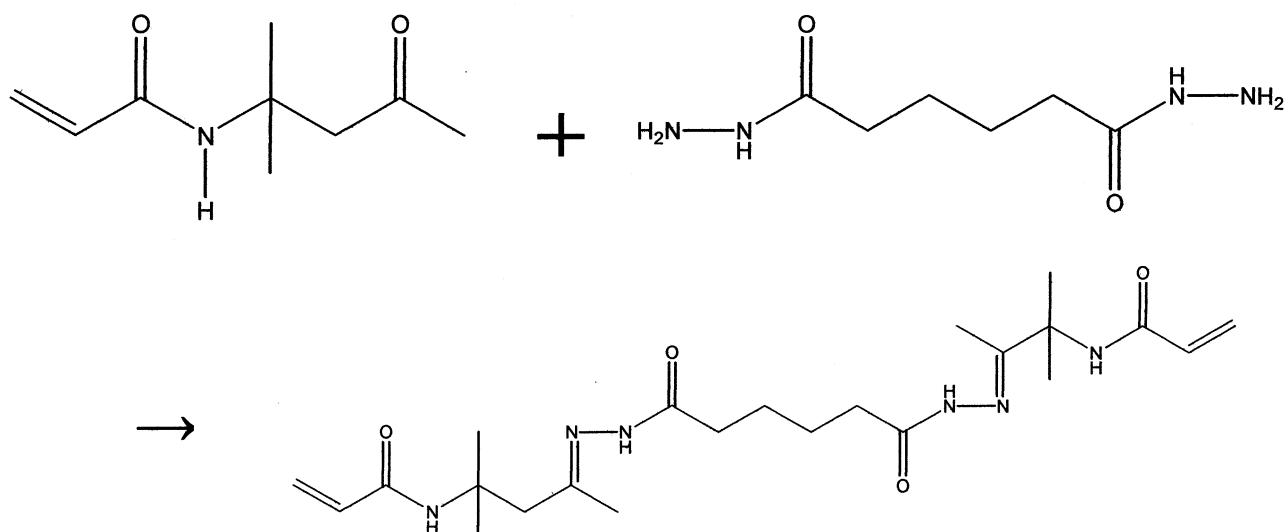


Fig.2 架橋反応

我々は4成分のコア-シェル型ラテックスの調製[1]を行っていたが、キャラクターゼーションを行っていくうえで、成分要素が多すぎるとキャラクターゼーションしにくいという点がある。そこで、コア-シェル型構造を構成するうえで最小単位となる2成分コア-シェル型ラテックスの調製を試みた。シェル部分にダイアセトンアクリルアミド、コア部分にスチレンを用いてコア-シェル型ラテックスの調製を行った。粒子がコア-シェル型になっているのかを確認するためIR測定、架橋反応を用いて評価し、粒子のキャラクターゼーションに表面圧測定を用いて評価した。

第Ⅱ章 実験

Ⅱ-1 試薬

- ・スチレン：和光純薬

重合禁止剤として *p*-tertiary butylcatechol が 0.003% 含まれている為に、以下の操作を行い、重合禁止剤を取り除いて使用した。

- ① 8wt%チオ硫酸ナトリウム水溶液と振り混ぜる。
- ② 脱イオン水と振り混ぜる。
- ③ 8wt%水酸化ナトリウム水溶液と振り混ぜる。
- ④ 脱イオン水と振り混ぜる。

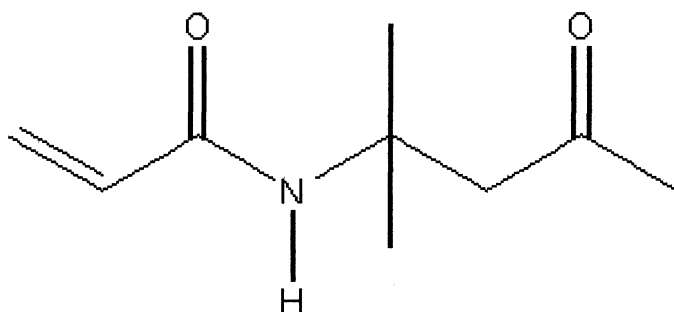
上記の①～④の操作をそれぞれ 3 回繰り返す。その後、スチレン内の水分を除去するために塩化カルシウムを入れ、スターラーで攪拌しながら一晩静置した。重合直前に、不純物を除去するために 52℃、28mmHg で減圧蒸留を行った。

- ・過硫酸カリウム：ナカライテスク

水に溶かし、再結晶法により精製した。

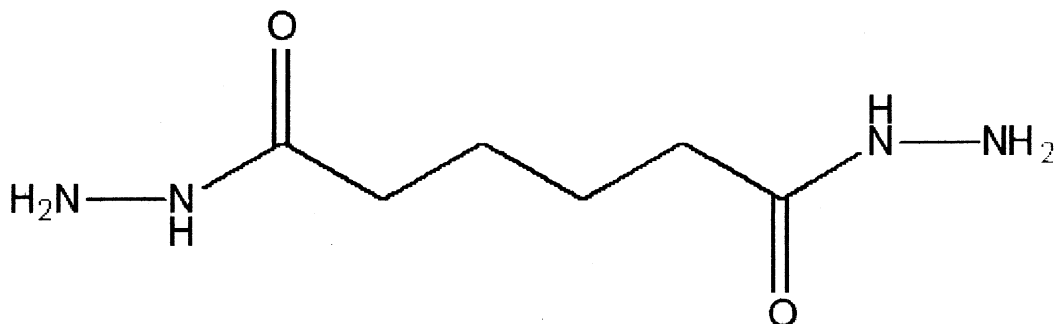
- ・ダイアセトンアクリルアミド(DAAM)：協和発酵ケミカル

メタノールに溶かし、再結晶法により精製した。



- ・アジピン酸ジヒドラジド(ADH)：大塚化学

60℃の脱イオン水に溶かし、再結晶法により精製した。



- ・脱イオン水：水道水を MILLIPORE 社製 Elix 純水製造装置と Milli-Q 超純水製造装置によって精製したものを使用

Ⅱ－2 重合装置

装置の概略は Fig.3 に示す。

使用器具

- ・ 四つ口フラスコ(500ml)
- ・ 滴下ロート
- ・ 攪拌棒
- ・ 攪拌羽根
- ・ リービッヒ冷却管
- ・ キャピラリー

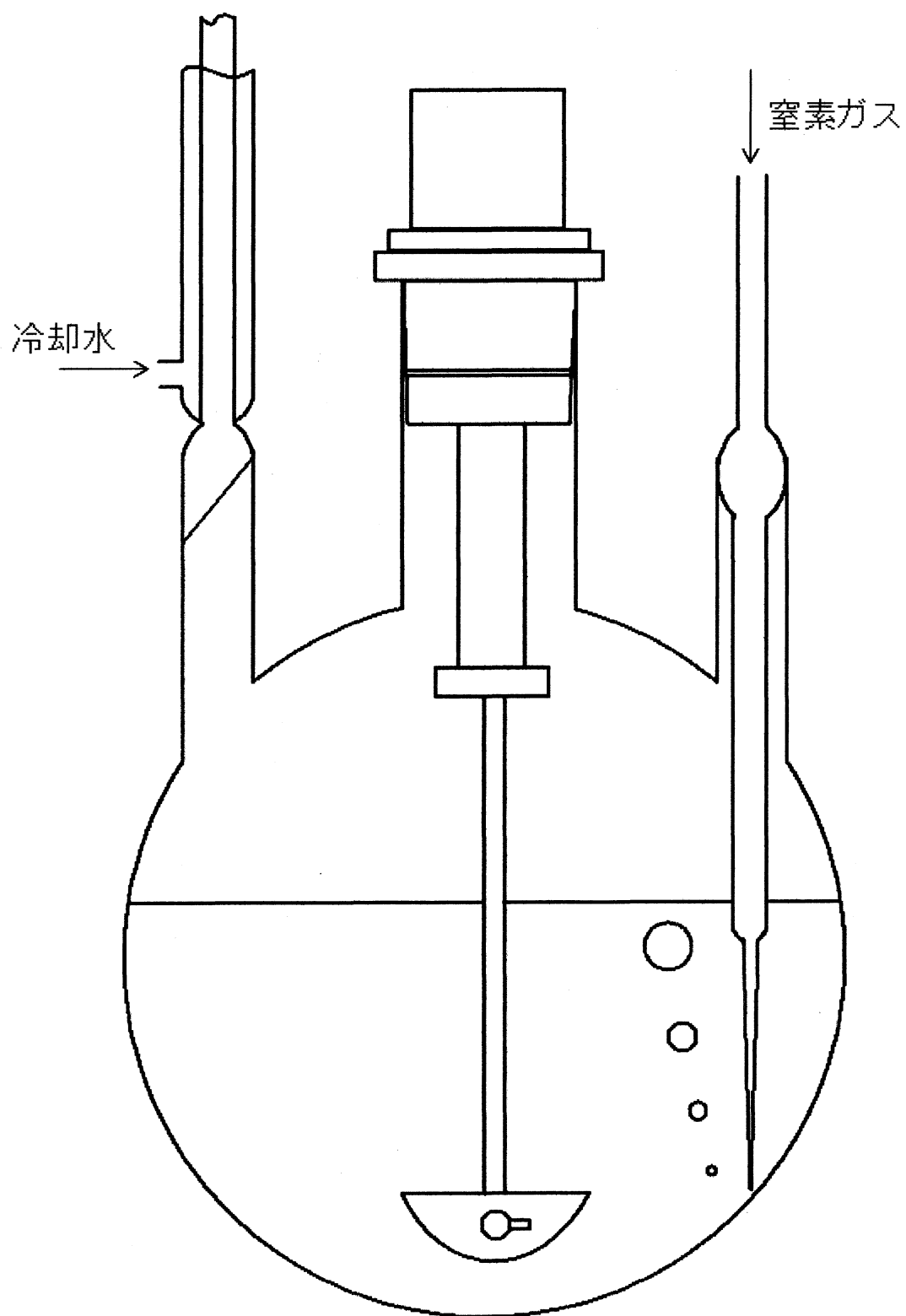


Fig.3 装置図

II-3 重合方法

重合は懸濁重合方法[2][3]で、DAAMの仕込み量とDAAMの添加タイミングを変化させて行った。重合温度(80℃)に保った恒温水槽中にある四つ口フラスコに脱イオン水 280ml を入れ、窒素ガスを水中に流し込み脱気する。そこに滴下ロートでゆっくりと滴下し、スチレンのエマルションを作る。エマルションが十分白色に近くなったとき、開始剤の過硫酸カリウムを脱イオン水 10ml に溶かし、素早く加え重合を開始した。反応が進行したころに、DAAM を脱イオン水 10ml に溶かし、ゆっくりと加えた。24 時間反応した後、急冷することによって重合終了とした。

II-4 ラテックスの精製

透析膜を 10wt%の重曹水溶液で 3 時間煮沸し、十分にイオン交換水で洗い硫黄分を取り除いた後、ラテックスをその中に入れ透析を行った[3]。透析を 2 か月以上行ったら、透析膜の界面部分が虹色に輝くのが確認できた。透析を十分行った後のラテックスの一部を遠心分離機によって粒子を沈降させ、上澄みを取り除き、脱イオン水を加えて超音波処理によって再分散させた。この操作を 3 回以上繰り返すことによってラテックスの洗浄を完了とした。

II-5 濃度決定

絶対乾燥法により濃度決定を行った。絶対法は湯浴上で温度を上昇させ、蒸発により水分をある程度取り除いた後、真空乾燥を行い、重さが一定になったところで濃度を決定した。

II-6 粒径測定

粒径アナライザーで測定を行うためのサンプル調製は、ラテックス原液をそれぞれ 10 倍、100 倍、1000 倍に希釈することで 3 つの濃度のラテックスを調製し、測定した。次に、透過型電子顕微鏡(TEM)画像を撮影した。マイクログリッド膜付メッシュの上に約 1wt%になるように調製したラテックスを 1 滴落とし、静置乾燥することで TEM 用試料とした。このグリッドを、透過型電子顕微鏡 JEM-1011(日本電子社)で撮影し、TEM 画像を得た。TEM 画像を画像解析ソフト COSMOS II を用いて解析することで、ラテックス粒子の平均粒径(D_z)を求めた。計算式には以下の式を用いた。

$$D_z = \Sigma n_i D_i^3 / \Sigma n_i D_i^2 \quad (1)$$

ここで n_i は粒径(D_i)の粒子数である。

II-7 IR 測定

調製したラテックス粒子の表面に DAAM が存在するのか、溶液の中にコア-シェル型ラテックス以外のホモポリマー、もしくは未反応のモノマーが存在するかどうかの確認をするために、IR 測定を行った。測定には、赤外吸光分析器 SPECTRUM2000(Perkin Elmer 社)を使用した。

II-8 表面圧測定[4]

水面に静かに試料を展開することで、試料が素早く広がり、単粒子膜が形成される。この時、二次元の圧力は表面圧(π)と呼ばれ、以下の式が成り立つ。

$$\pi = \gamma_0 - \gamma \quad (2)$$

ここで γ_0 は水の表面張力、 γ は測定された単粒子膜の表面張力である。

表面面積弾性率を測定する際に、バリアを \sin 関数にしたがって微小範囲動かすことでひずみを与え、表面圧を検出する。その結果から、以下の式を用いて表面面積弾性率($|E^*|$)、貯蔵弾性率(E')、損失弾性率(E'')を決定することが可能である。

$$E^* = \Delta \pi / \Delta u \quad (3)$$

$$E' = E^* \cos \delta \quad (4)$$

$$E'' = E^* \sin \delta \quad (5)$$

ここで Δu はひずみ、 δ は位相差である。[5]

表面圧測定装置には、KSV Minitrough 2000(KSV 社)を使い、白金の Wilhelmy プレートを使用した。全ての測定において、バリア圧縮速度は 5mm/min、試料展開量は 150 μ l である。表面圧測定装置の概略図は Fig.4 に示す。

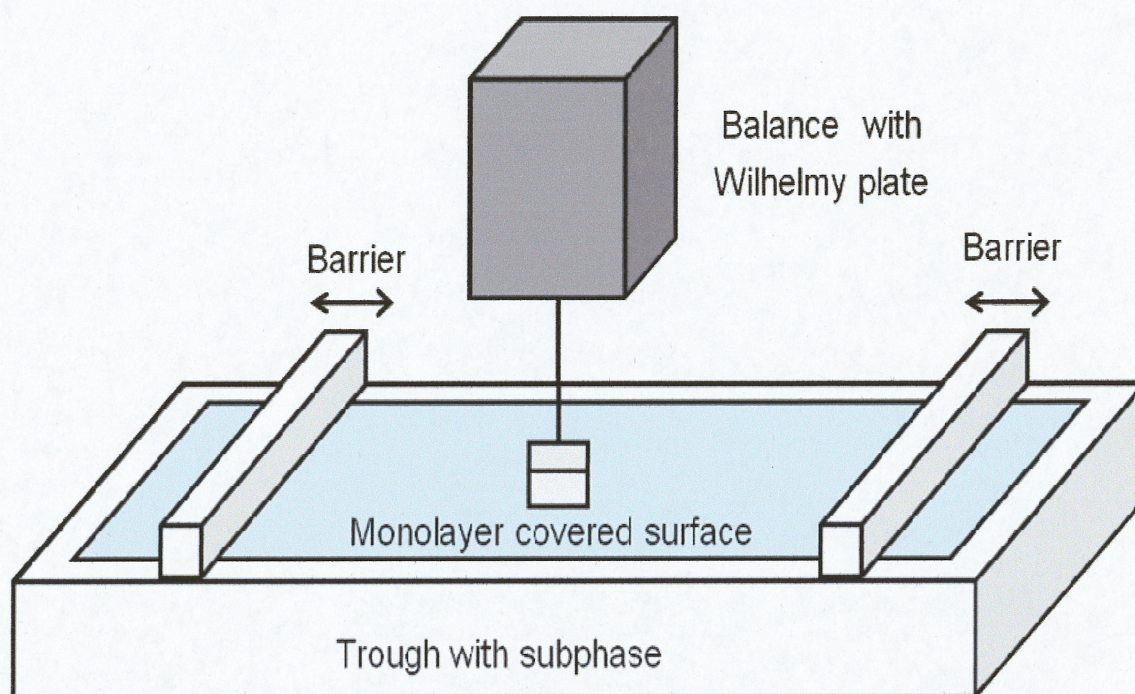


Fig.4 表面圧測定装置の概略図

第Ⅲ章 結果と考察

Ⅲ－1 コア－シェル型ラテックス粒子

・重合

重合は3回行い、それぞれの条件は以下に示す。

重合1回目

脱イオン水	300ml
スチレン	34.5ml
DAAM	1.6891g
過硫酸カリウム	0.1260g
攪拌速度	300rpm
DAAM 添加タイミング	反応開始後 30 分

重合2回目

脱イオン水	300ml
スチレン	34.5ml
DAAM	8.4022g
過硫酸カリウム	0.1285g
攪拌速度	300rpm
DAAM 添加タイミング	反応開始後 30 分

重合3回目

脱イオン水	300ml
スチレン	34.5ml
DAAM	1.6928g
過硫酸カリウム	0.1265g
攪拌速度	300rpm
DAAM 添加タイミング	反応開始後 12 時間

1回目、2回目の重合時には反応終了間際に、液面上部に泡のような固体が現れ、重合がうまくできなかった。その泡の様子を Fig.5 に示す。



Fig.5 泡の様子

3回目の重合では泡が現れなかった。重合1回目と2回目には、多くの泡が出現し、反応終了直後にはフラスコの口に届くぐらい現れた。しかし、窒素ガスの注入量を抑えることで、泡が増えることがなくとどまった。よって、3回目の重合の時には、反応終了間際に窒素ガスの注入量を弱めることで、泡の出現を抑えることができた。重合終了後に透析を行い、ラテックスの一部を洗浄した。今後行っていく実験には3回目の重合によって調製したラテックスを使用していくこととする。

・粒径測定

粒径アナライザー測定からは、光源からの光が、ブラウン運動によって動いている粒子にあたり、散乱光の揺らぎを検知し、流体力学的粒径が測定できる。粒径アナライザーでの測定結果は以下の通りである。

ラテックスの希釈倍率	測定結果(nm)
10 倍	421.18
100 倍	447.88
1000 倍	481.54

ラテックスの粒子濃度が絶乾法により 4.8wt%であった。粒径アナライザーの測定対応濃度範囲が 204nm の標準ラテックスに対して、0.001~10%の範囲であるので、今回測定した試料濃度範囲は 0.48, 0.048, 0.0048wt%で、測定対応範囲に入っており、単分散粒子という結果が得られた。しかしながら、原液の 4.8wt%も、測定対応範囲に入っているにも関わらず、良い結果が出なかった。このことから測定対応範囲のぎりぎりである 4.8wt%と 0.0048wt%の値は棄却して、流体力学的粒径は約 421.18nm となる。

TEM により得られる画像は、試料中を透過した電子を電子レンズにより結像させたものである。従って、粒子の TEM 画像は実際の粒子径である。TEM 画像は Fig.6 に示す。

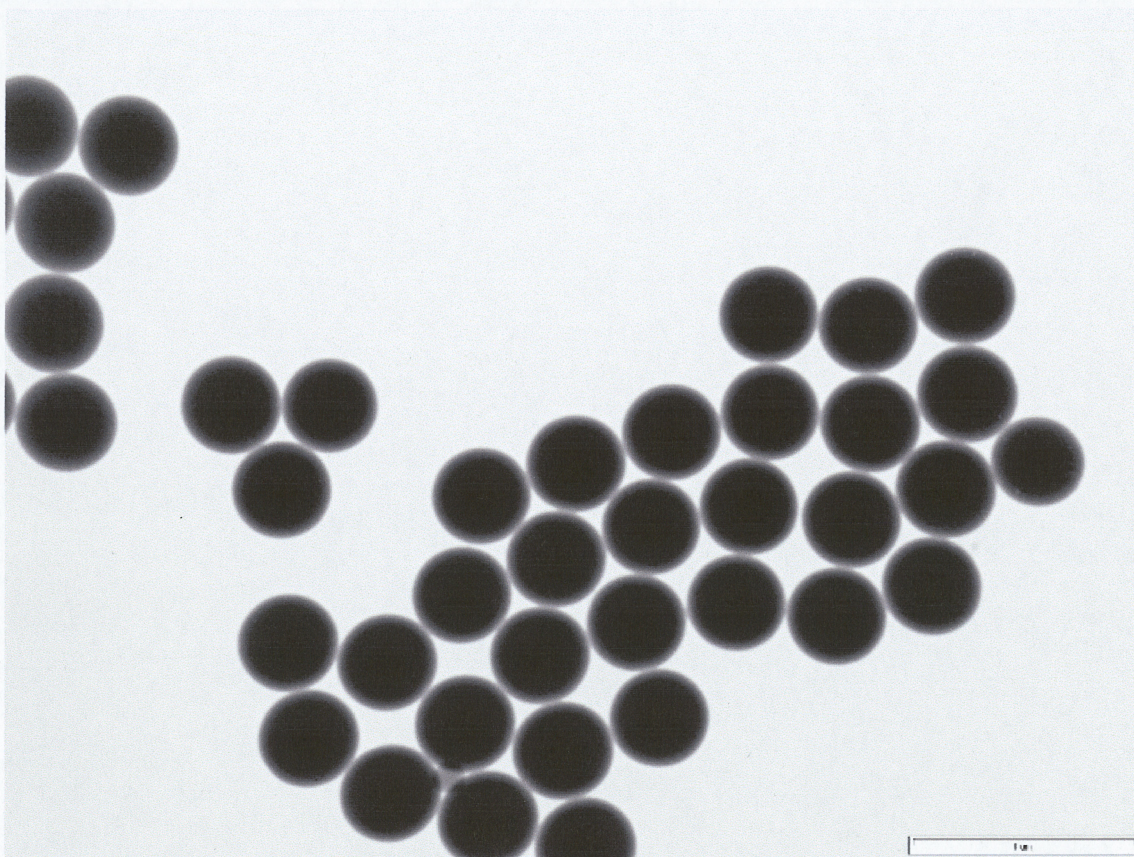


Fig.6 TEM 画像(スケールバー : 1 μ m)

TEM 画像を画像解析ソフト COSMOS II を用いて解析し、ラテックス粒子の D_z を求めた。単分散で粒径 414nm のラテックスであった。

流体力学的粒径は一般的に、粒子運動のゆらぎに当たった散乱光から計算した直径であるから、実際の粒径より 10%ほど大きくなることが知られている。

ゆえに、TEM 画像から得た粒径と比べると、少し大きくなっているので粒径アナライザーによる測定結果は、十分に信頼できる。

・ IR 測定

IR 測定結果は Fig.7 に示す。DAAM にはケトン基が存在するので、C=O 伸縮由来のピークが 1710cm^{-1} に現れ、C-N 伸縮吸収帯由来のピークが 1360cm^{-1} に現れた。ポリスチレンの特徴的なピークが 1870cm^{-1} 、 1600cm^{-1} 、 700cm^{-1} に現れた。

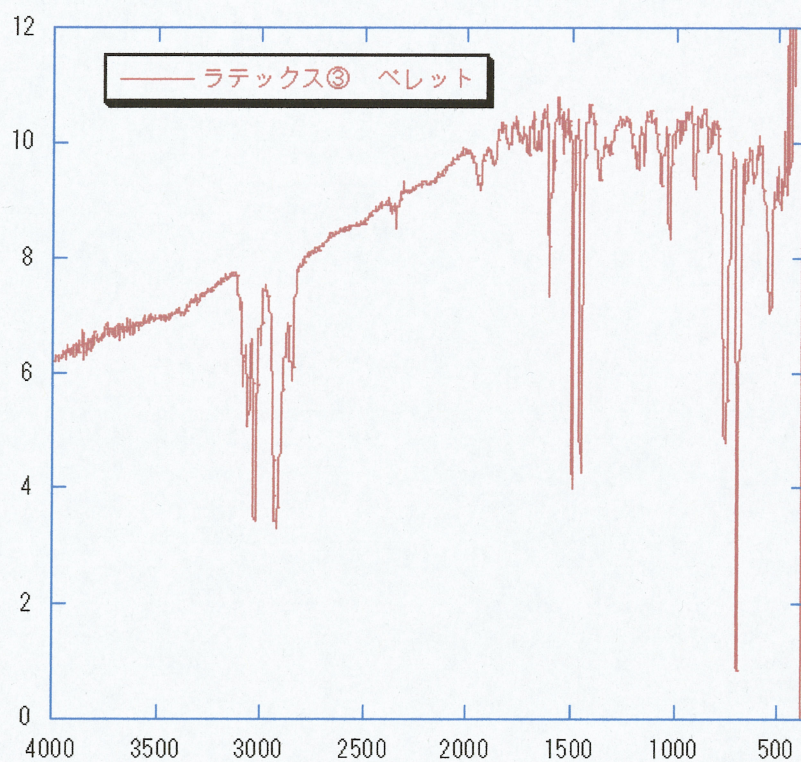
測定は、粒子に光を透過させ、粒子内部の官能基まですべてを測定する透過型測定と、粒子の表面に光をあてて、粒子表面の官能基を測定する拡散反射型測定の 2 種類で行った。コア-シェル型のラテックスが正しくできていれば、粒子内部のスチレンの回りに DAAM がくっついている状態になるので、粒子表面の測定では DAAM のピークが強く出て、粒子内部までの測定ではポリスチレンのピークが強く出るはずである。しかし、測定結果ではスペクトルの強度比を測ってみると、拡散反射型のポリスチレンのピークが強く出ているところもあれば、透過型の DAAM のピークが強く出ているところもあることから、DAAM が粒子のどこかに存在していることは分かった。粒子表面にポリスチレンの存在が確認できたので、ポリスチレンコアの回りに DAAM のシェル層が存在しているのではなく、DAAM がポリスチレンの回りにひげの様に生えている可能性が高いと考えられる。

・ 架橋反応

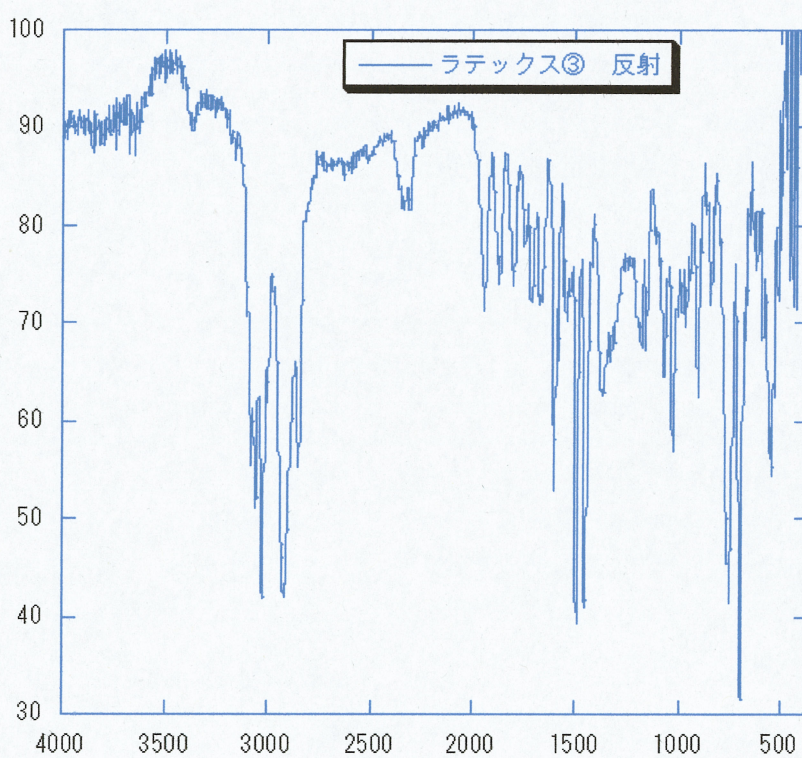
IR 測定により DAAM の存在は確認されたので、粒子表面に DAAM が存在しているのかを確認するために、架橋反応を粒径アナライザーを用いて確認した。架橋剤(ADH)をラテックスに加えたときの粒径変化は以下の通りである。架橋

ADH 添加	添加直後の粒径(nm)	1 日後の粒径(nm)
なし	412.06	457.92
あり	412.28	449.52

剤を添加しても粒径に変化が見られなかった。架橋反応が進行しているならば、粒子同士がくっつくので粒径は大きくなるはずであるが、架橋剤を添加していないものまで粒径が大きくなっていた。ここで、粒子が架橋反応しなかった原因として、粒子同士の距離が離れすぎていて反応が進行しなかったと考えられるため、ラテックスを濃縮してもう一度架橋反応を試みた。濃縮してみても、粒径に変化が見られなかった。さらに、100 倍濃縮は粒径アナライザーの測定対



透過型測定



拡散反射型測定

Fig.7 IR 測定結果

応濃度範囲から著しく外れているためあまり信用できない。

ラテックス濃縮率	ADH 添加前(nm)	ADH 添加後(nm)
10 倍	443.10	454.90
100 倍	475.40	479.82

なぜ架橋反応が進行しないのか考えた時に、反応時の pH が酸性条件下で反応するため、pH が酸性になっていなかったと考えられる。ラテックス原液の pH が 5.862 であったため、ラテックスを酸性条件にして ADH の添加を行った。酸性にするため塩酸を加えた。pH が 3 より低くなると、ADH を添加した時よりも添加前の方が、粒径が大きいという結果が得られた。架橋剤を添加して粒子同

目的の pH	実際の pH	ADH 添加前(nm)	ADH 添加後(nm)
1	1.359	1050.06	809.30
2	2.286	642.74	567.74
3	3.067	580.74	496.06
4	4.345	452.88	513.04

士がくっつき粒径が大きくなるという考え方に外れ、ADH を加える前の方が実際の 414nm よりはるかに大きく、目に見える凝集体が形成した。pH4 の時には、ADH 添加前には元の粒径を保っていて、ADH を添加した後粒径が大きくなり、予想していた挙動を示した。だが、粒径の増加分が 60nm と小さくあまり架橋反応事態が進んでいない可能性もある。

- ・表面圧測定

表面圧測定で表面面積弾性率を測定する時に、一般的に表面圧が 30 分間に、 0.1mN/m^2 となるまで緩和するのを待つが、調製したラテックスでは 3 時間以上待っても終了しないので、緩和時間を設定せずに測定していくこととした。

ラテックスの濃度が 4.8wt% であるから、2 プロパノールと 1 : 5 の割合で混ぜ、粒子濃度が 8.1mg/ml の試料を調製した。表面圧 - 面積等温曲線 ($\pi - A$) の圧縮拡張グラフを Fig.8 に示す。圧縮と拡張の曲線が良い一致を見せているので、ラテックスの試料は可逆なものである。

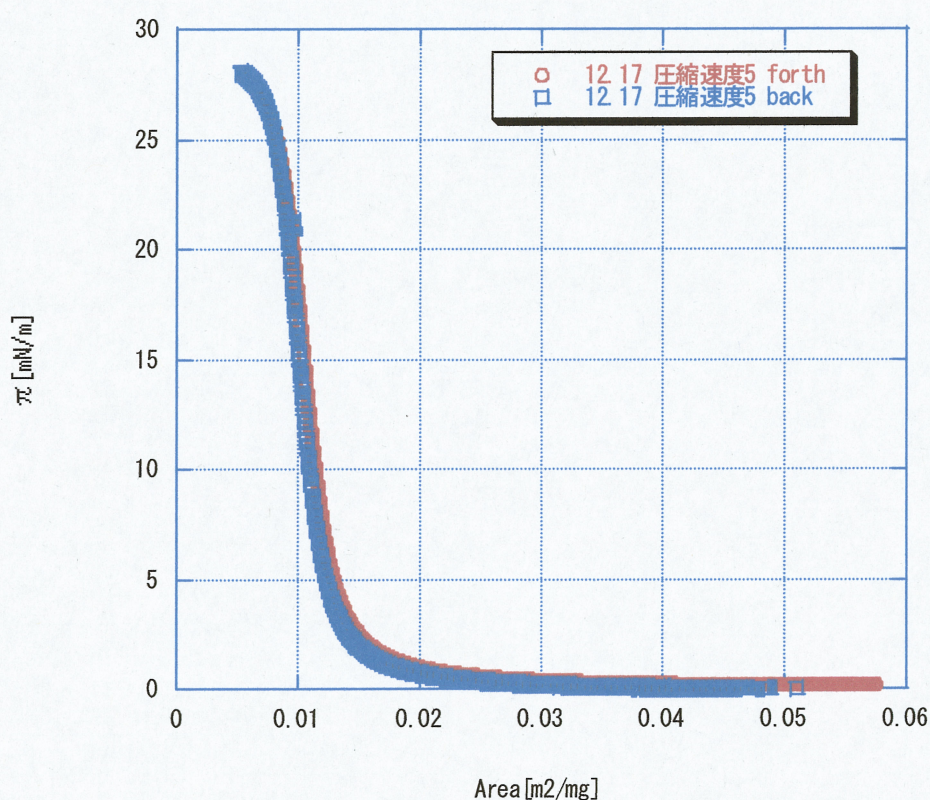


Fig.8 $\pi - A$ 曲線 forth&back

次に、表面圧 20mN/m 、周波数 10mHz で、ひずみを 5%、10%、15% と変化させて表面面積弾性率を測定した。これから表示するリサージュ曲線はすべて時計回りで、圧縮 - 拡張の測定を重ねるにつれて表面圧は下がっていく。

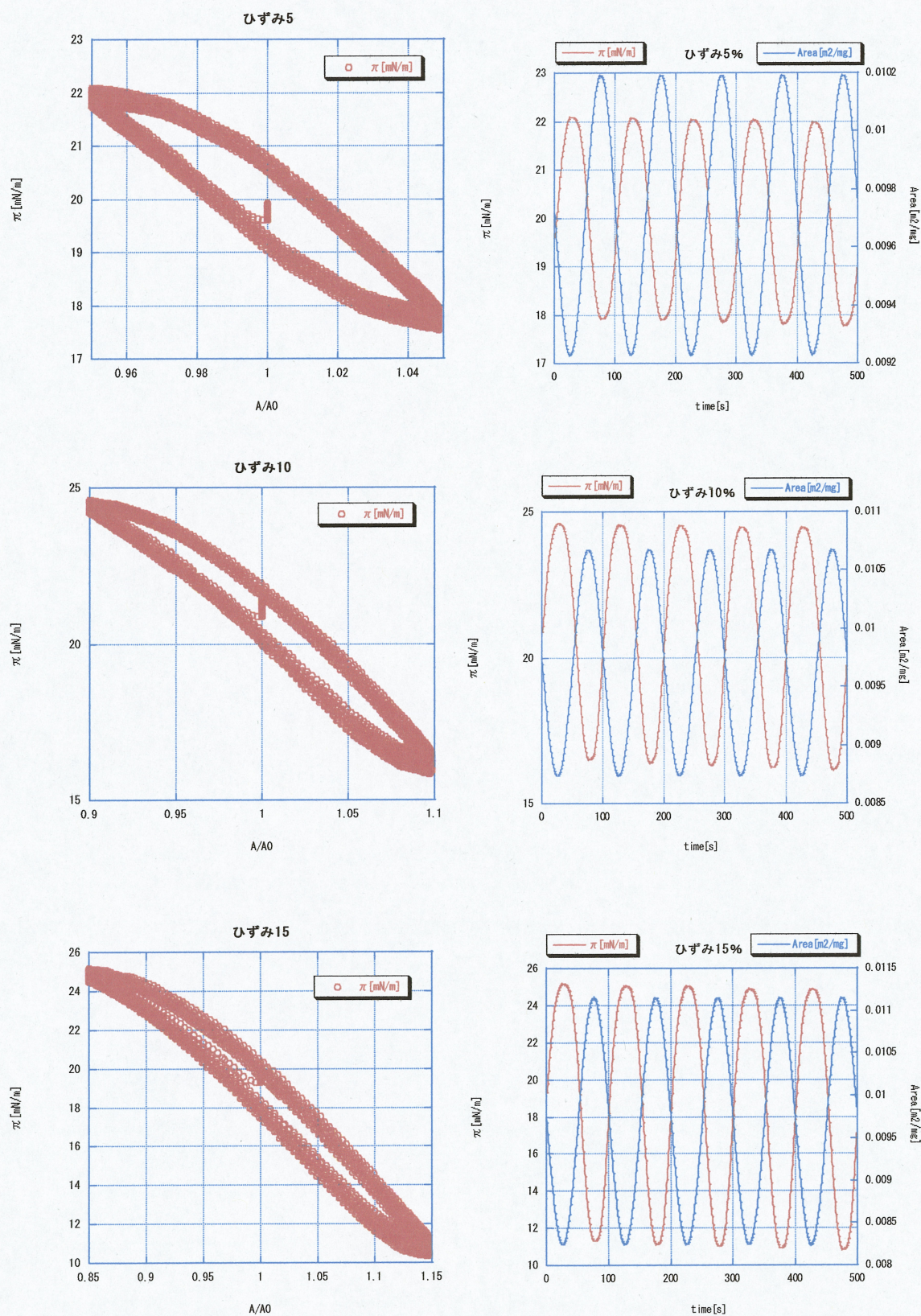


Fig.9 ひずみ依存性のリサージュ曲線(左)と表面圧の応答図(右)

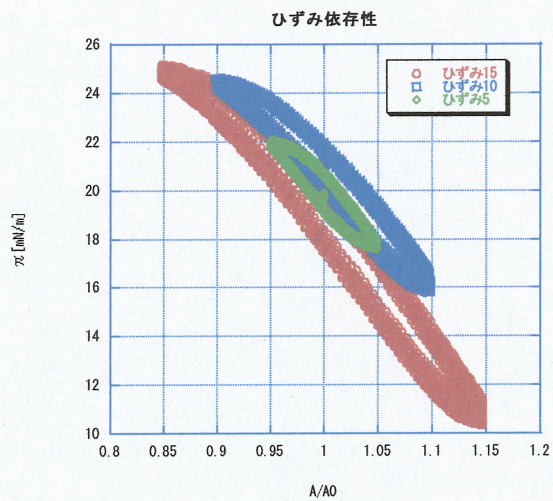


Fig.10 ひずみ依存性のリサージュ曲線重ね書き

リサージュ曲線が楕円形になっているので、見かけの弾性率 E^* を貯蔵弾性率 E' と損失弾性率 E'' に分けることができ、その結果を Fig.11 に示す。以後、表示するリサージュはすべて楕円形になるので、同じことを行う。

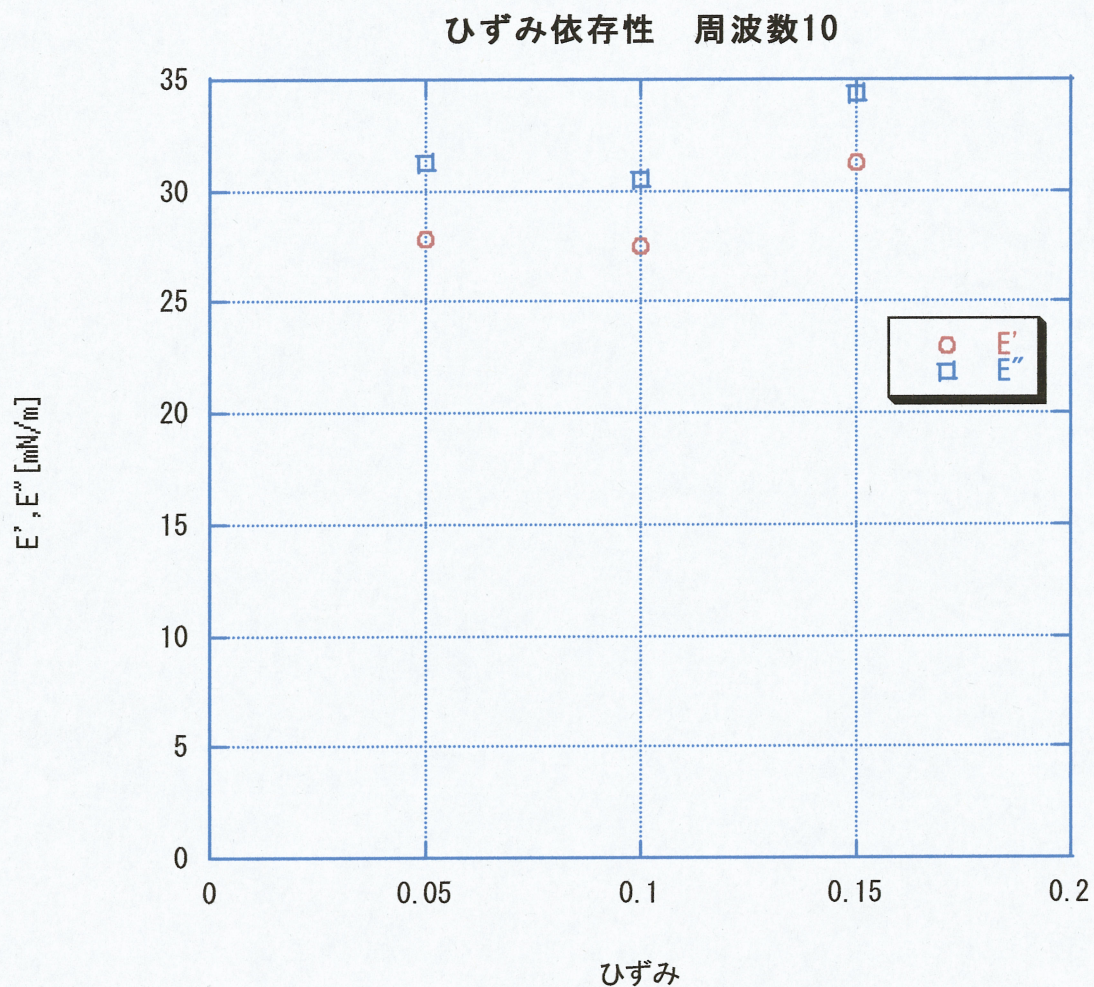


Fig.11 ひずみ依存性

ひずみ依存性の結果から、ひずみを変化させても E' , E'' は共にほとんど変化しなかった。我々の研究室で行われている高分子単分子膜の表面面積弾性率の測定[6][7]からは、 E' が E'' より大きくなるという結果が得られているが、ラテックスの単粒子膜では E'' が E' より大きくなった。この現象をより詳しく調べるために表面圧依存性を検討することとした。

周波数 10mHz、ひずみ 10%を一定にし、表面圧を 5mN/m、10mN/m、15mN/m、20mN/m、25mN/m と変化させて表面面積弾性率を測定した。その結果は Fig.12 ,Fig13 に示す。表面圧を変化させても、 E'' が E' より大きいという結果が得られた。 $\pi - A$ 曲線の立ち上がり始める所と、立ち上がりきるところで E' , E'' が低く、 $\pi - A$ 曲線が直線になる部分で高い E' , E'' の値をとるという一般的な形になった。

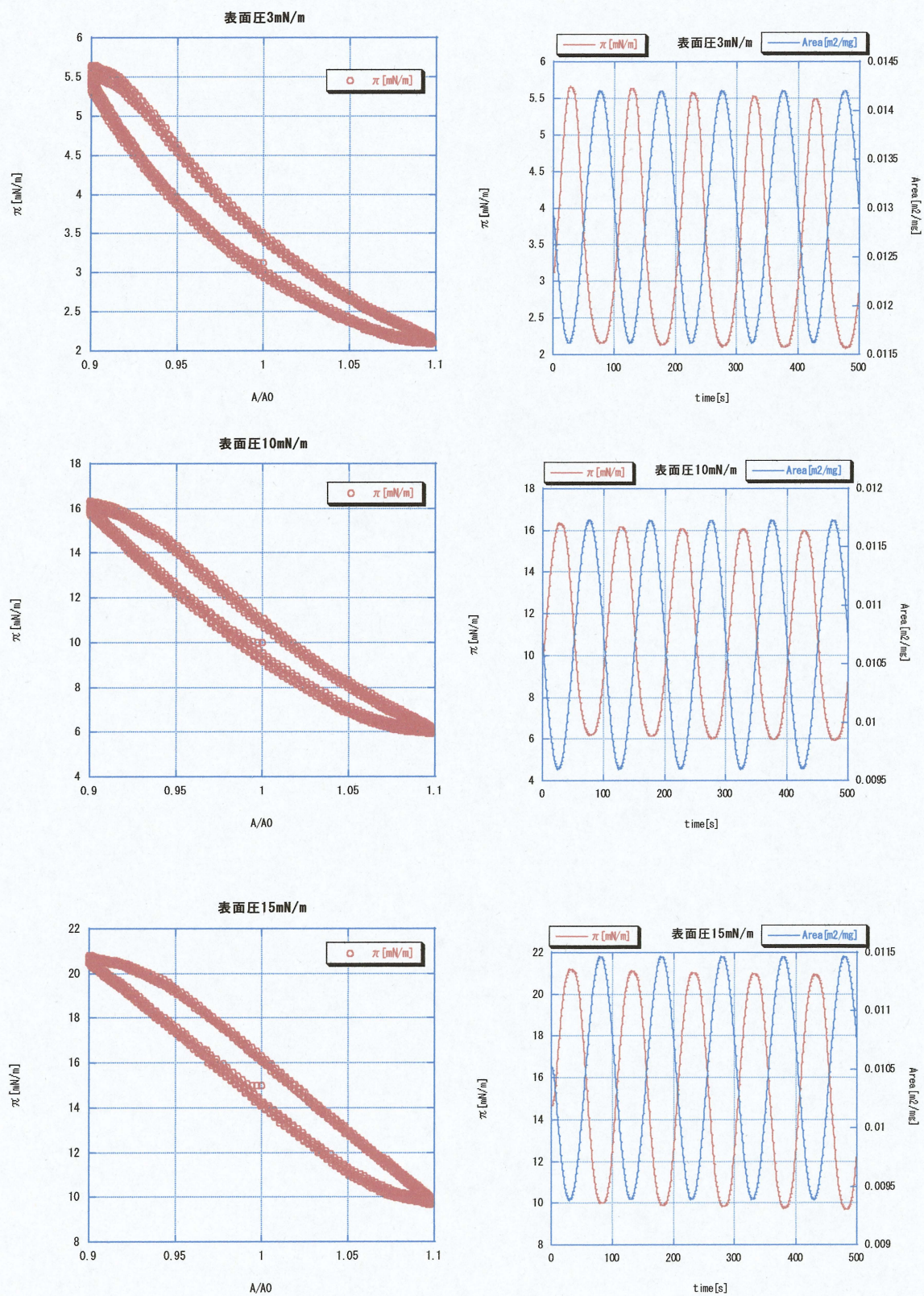


Fig.12 表面圧依存性のリサーチ曲線(左)と表面圧の応答図(右)

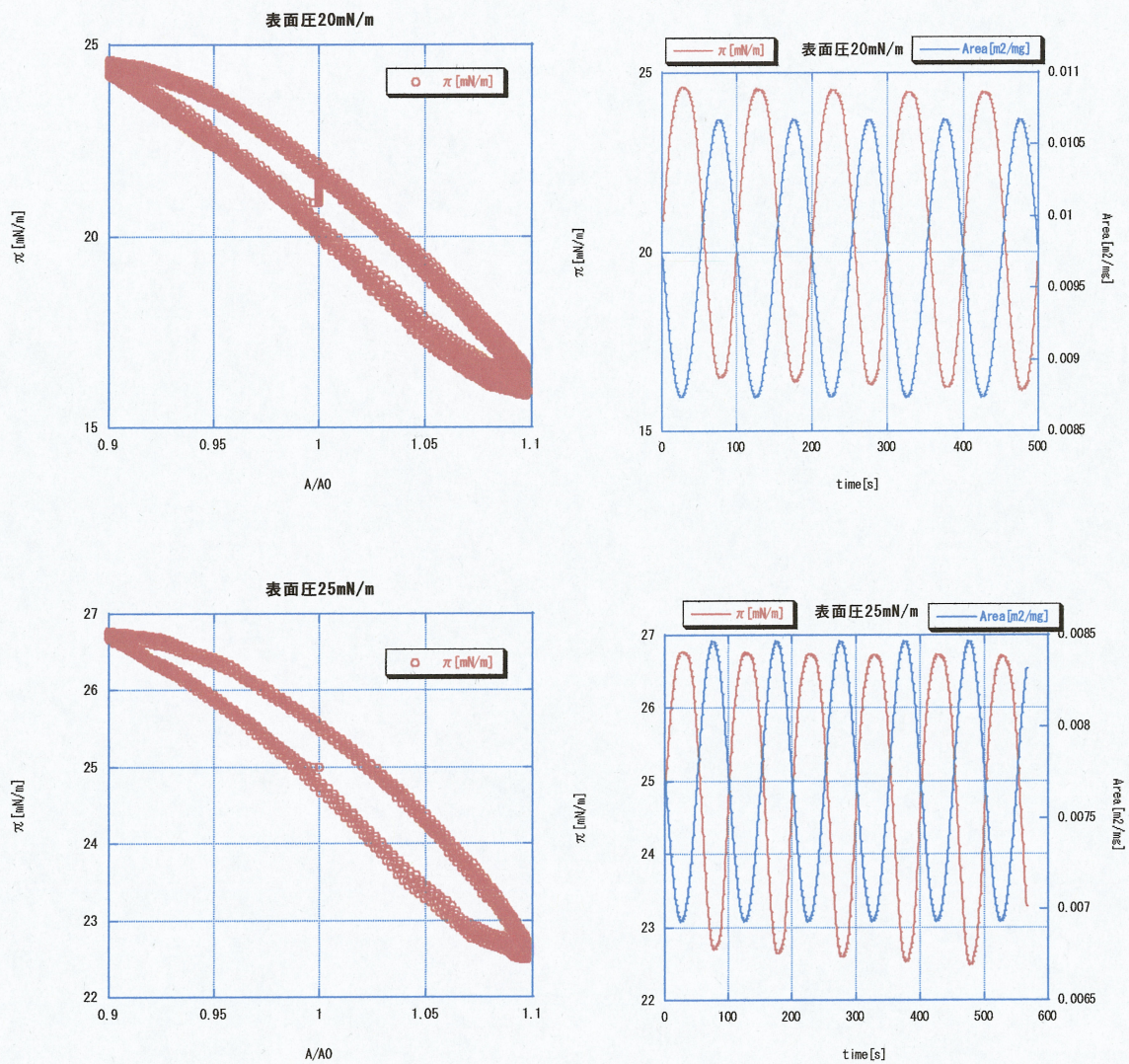


Fig.12 表面圧依存性のリサーチ曲線(左)と表面圧の応答図(右)

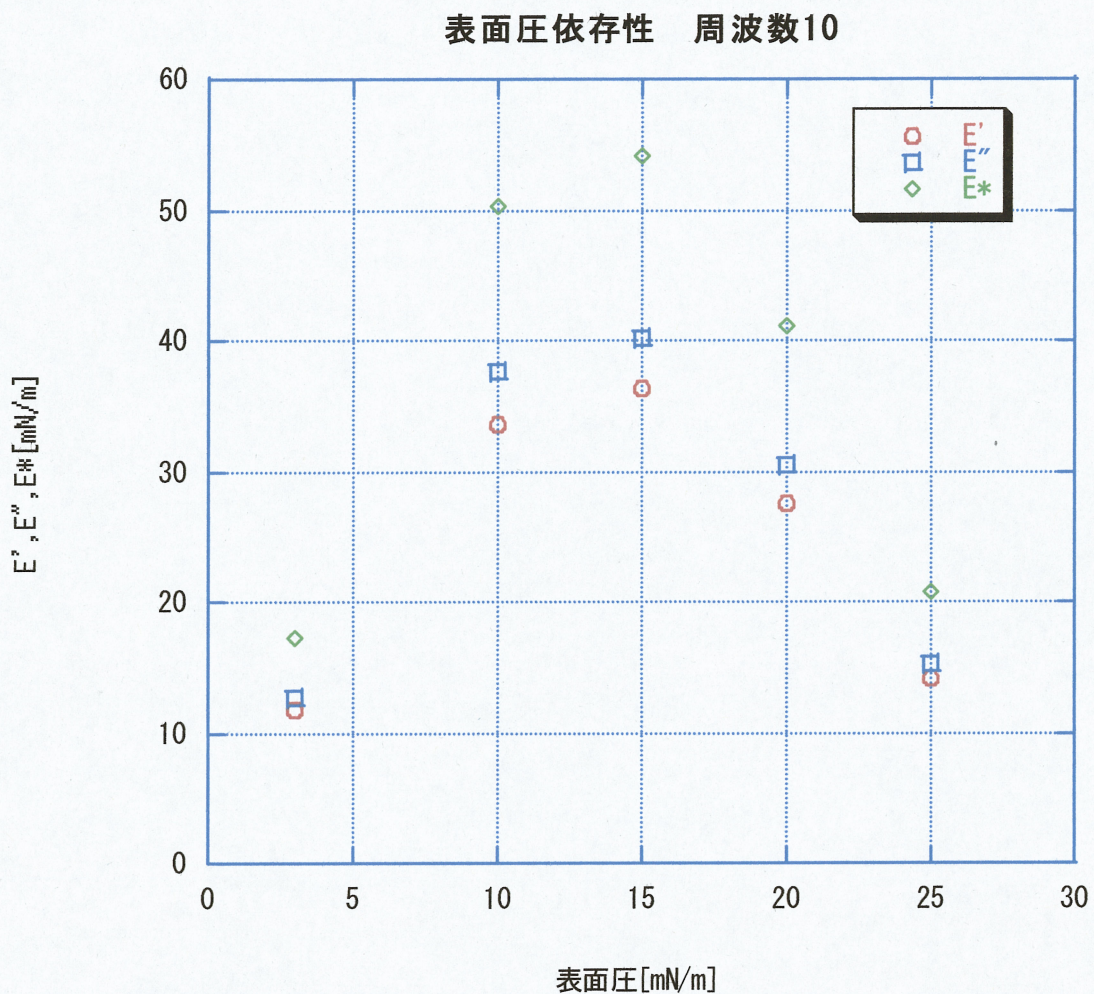


Fig.13 表面圧依存性

次に一番高い値をとった表面圧 15mN/m で周波数依存性を測定した。ひずみ 10%、表面圧 15mN/m を一定にして、周波数を 8mHz、10mHz、12mHz、15mHz、20mHz、25mHz、30mHz と変化させて測定した。その測定結果は Fig.14, Fig.15, Fig.16 で示す。

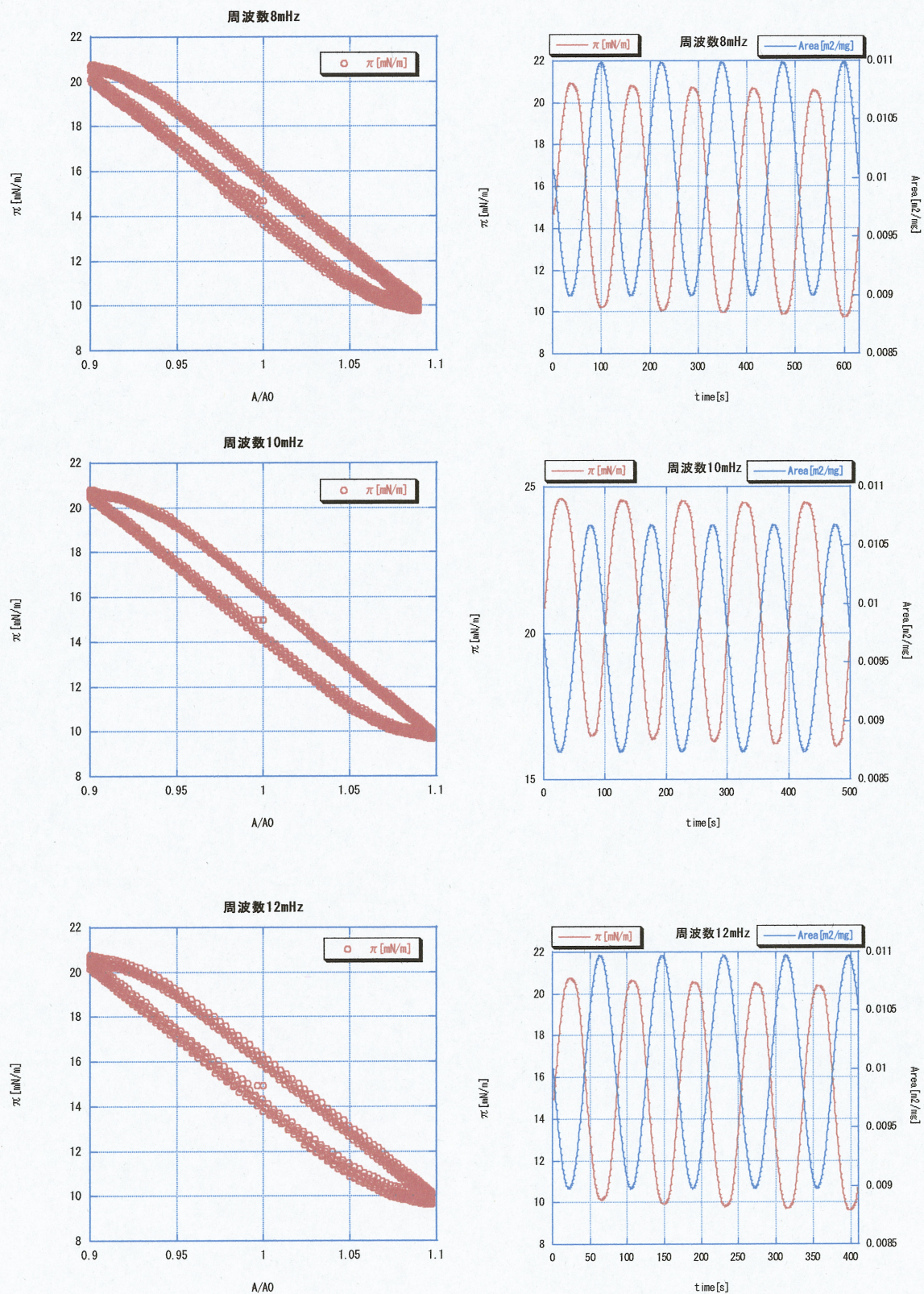


Fig.14 周波数依存性(表面圧 15mN/m)のリサージュ曲線(左)と表面圧の応答図(右)

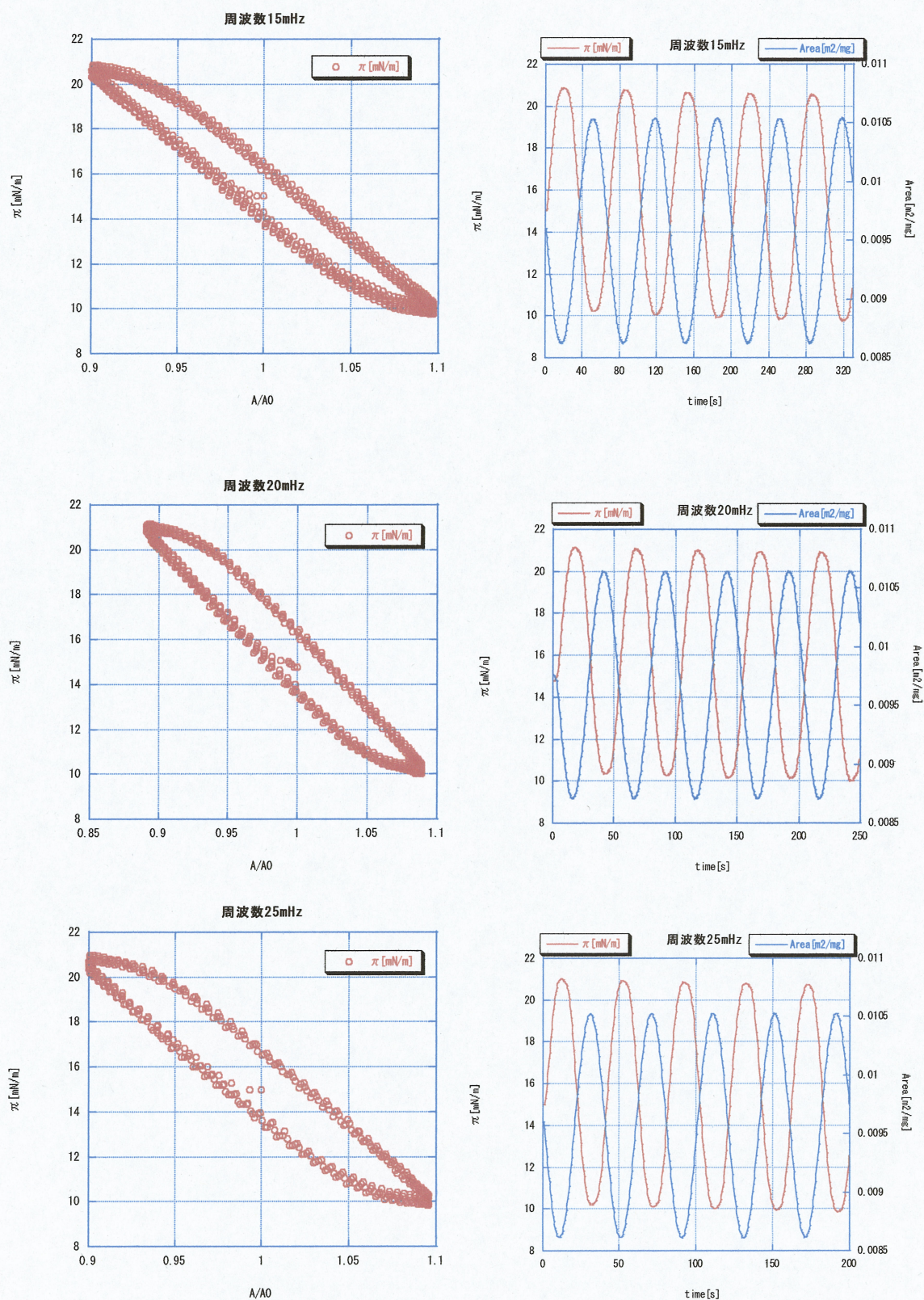


Fig.14 周波数依存性(表面圧 15mN/m)のリサーチ曲線(左)と表面圧の応答図(右)

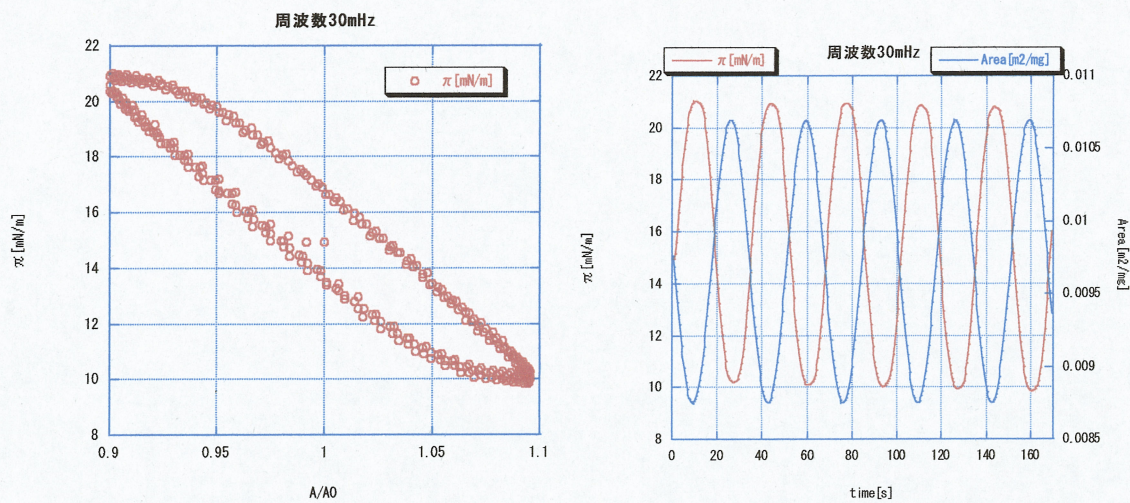


Fig.14 周波数依存性(表面圧 15mN/m)のリサーチ曲線(左)と表面圧の応答図(右)

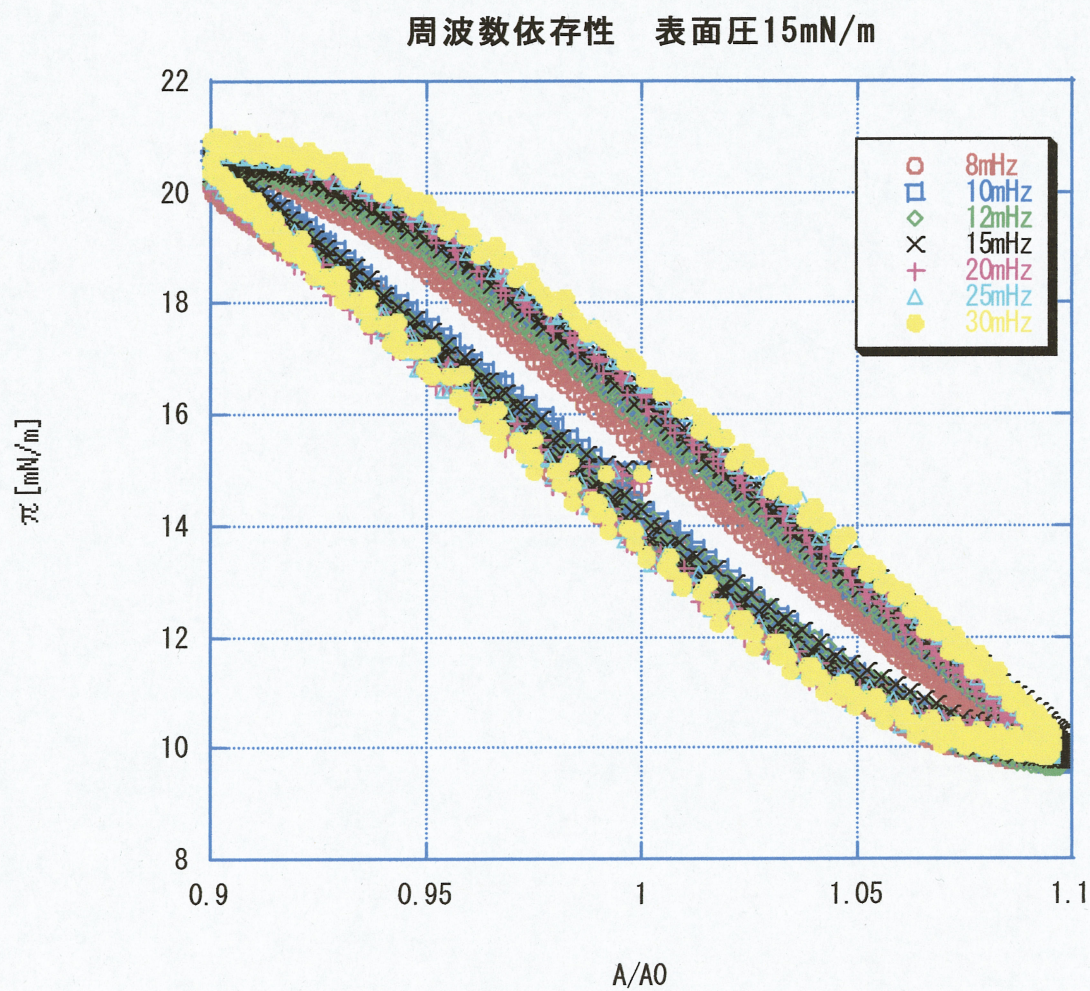


Fig.15 周波数依存性(表面圧 15mN/m)のリサーチ曲線重ね書き

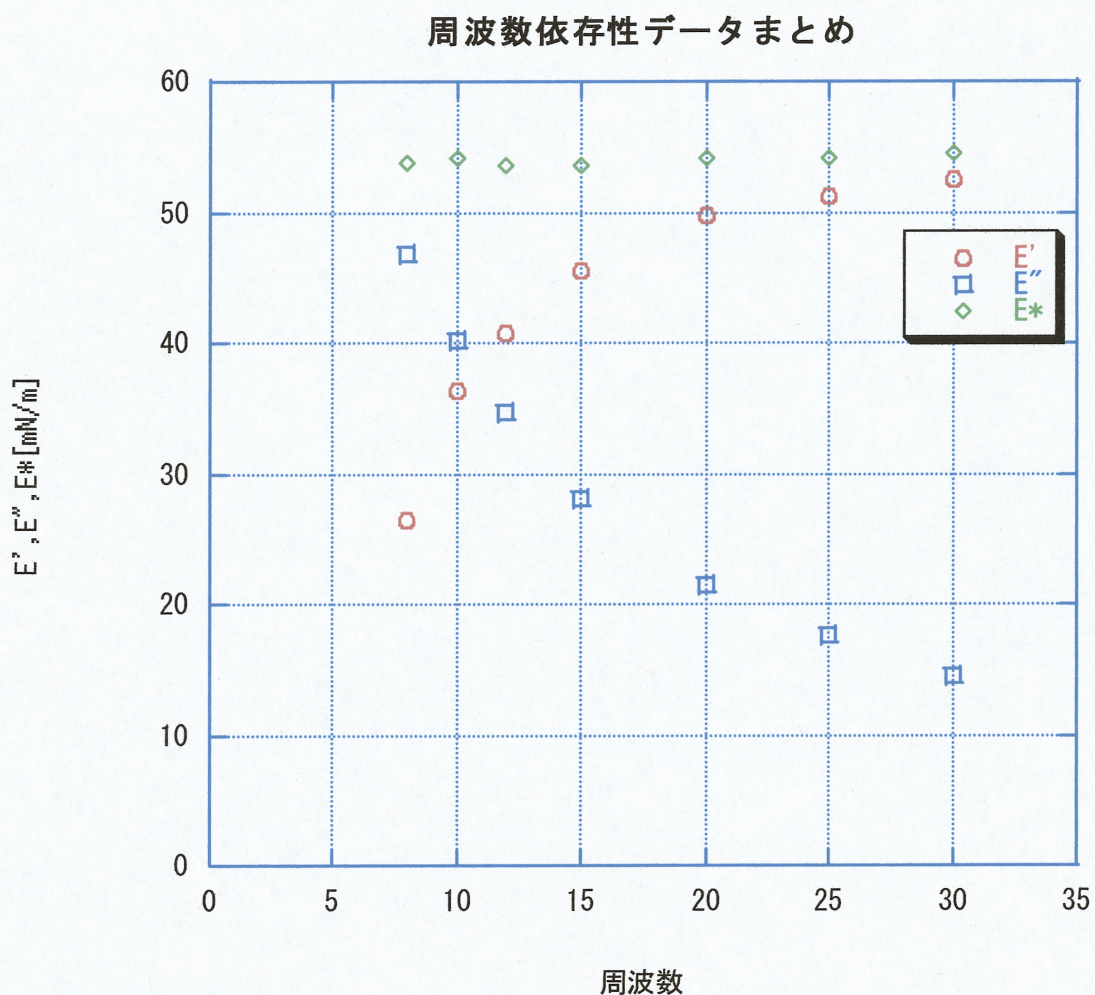


Fig.16 周波数依存性(表面圧 15mN/m)

周波数依存性測定から、10mHz と 12mHz の間で E' , E'' が交差し逆転するという結果が得られた。一般的な粘弾性体の E'' は周波数が上がるにつれて、その値が上がるものだが、ラテックスではそうではない。これが偶然なのかを確認するため、表面圧 10mN/m で周波数依存性を測定した。その測定結果は Fig.17, Fig.18, Fig.19 で示す。

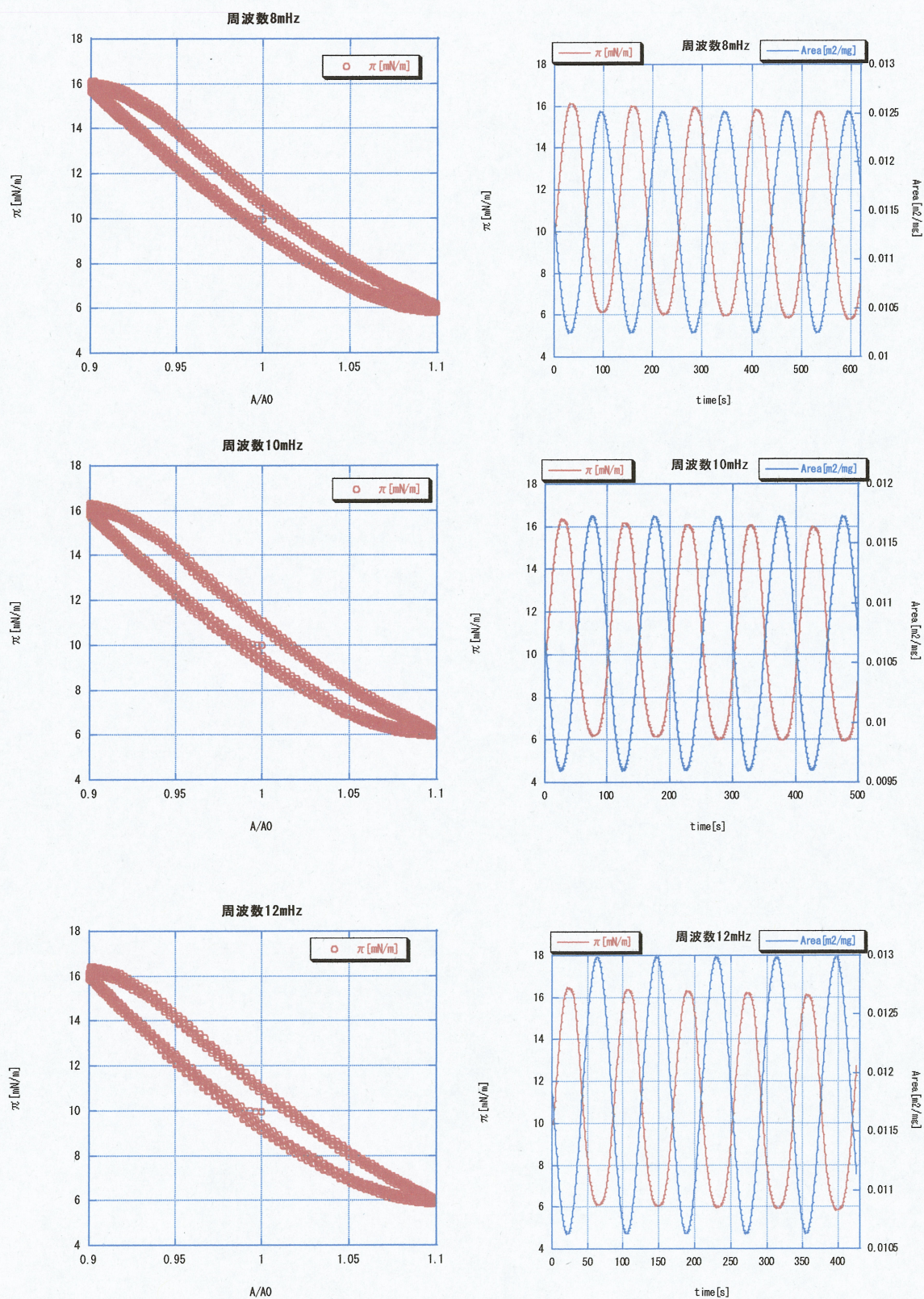


Fig.17 周波数依存性(表面圧 10mN/m)のリサージュ曲線(左)と表面圧の応答図(右)

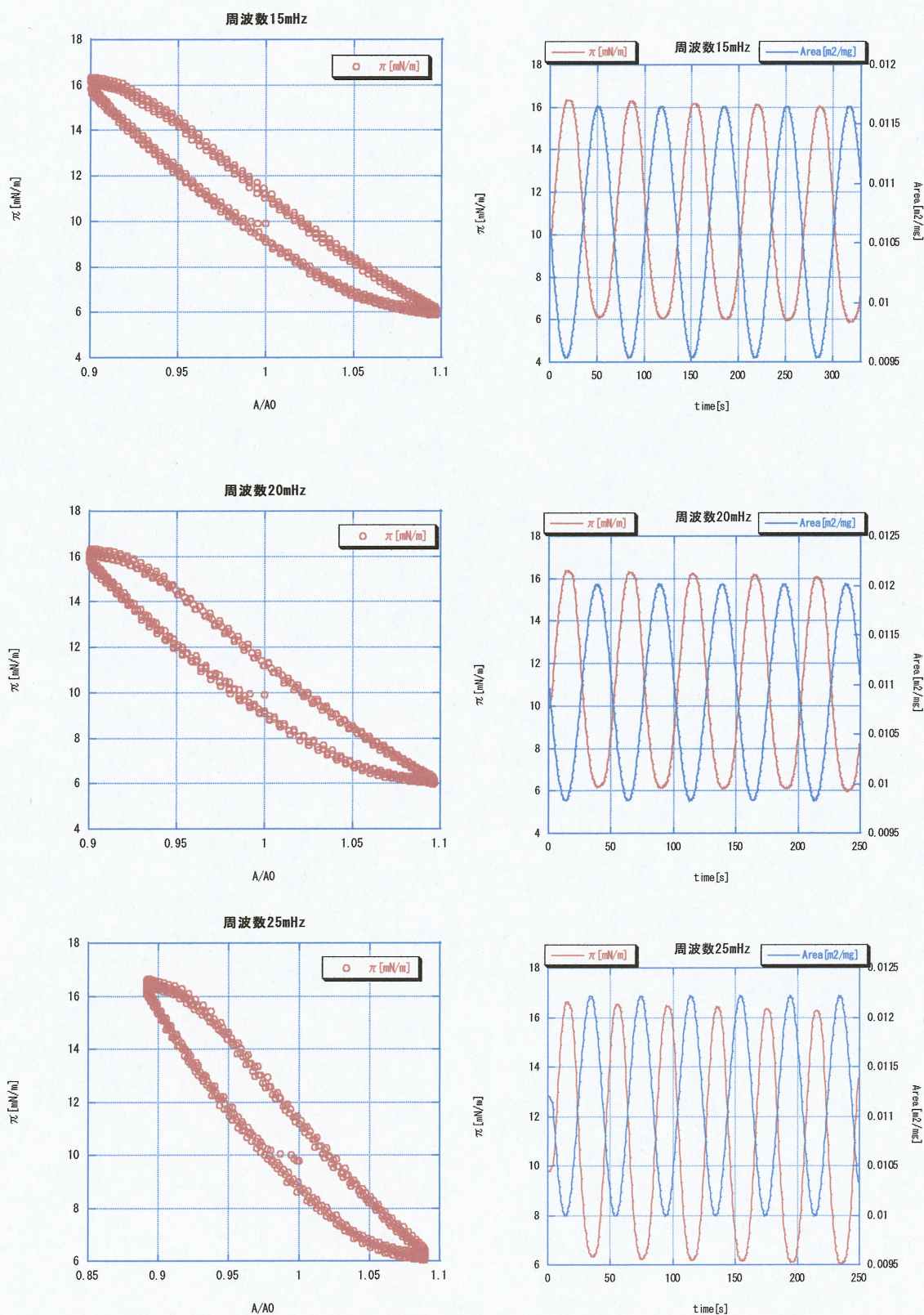


Fig.17 周波数依存性(表面圧 10mN/m)のリサージュ曲線(左)と表面圧の応答図(右)

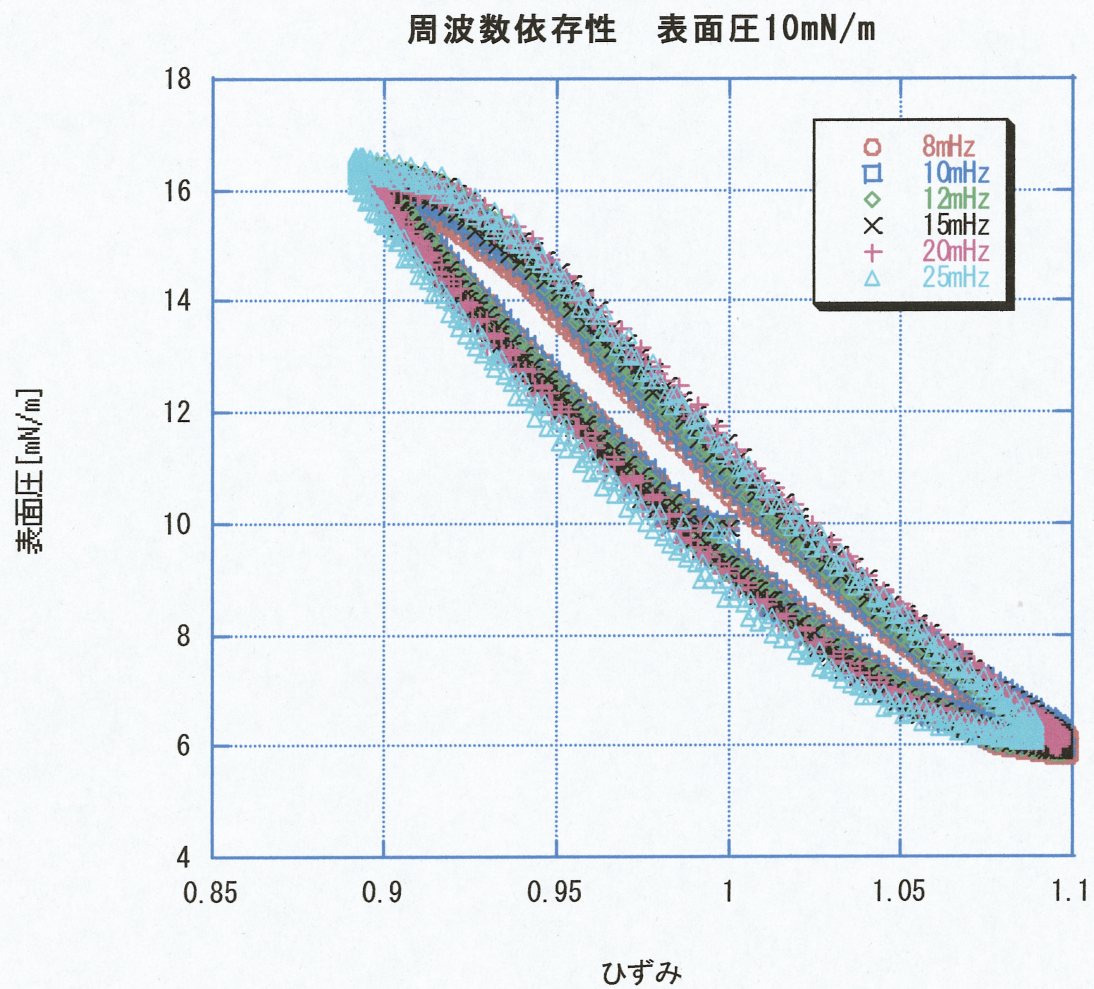


Fig.18 周波数依存性(表面圧 10mN/m)のリサーチ曲線重ね書き

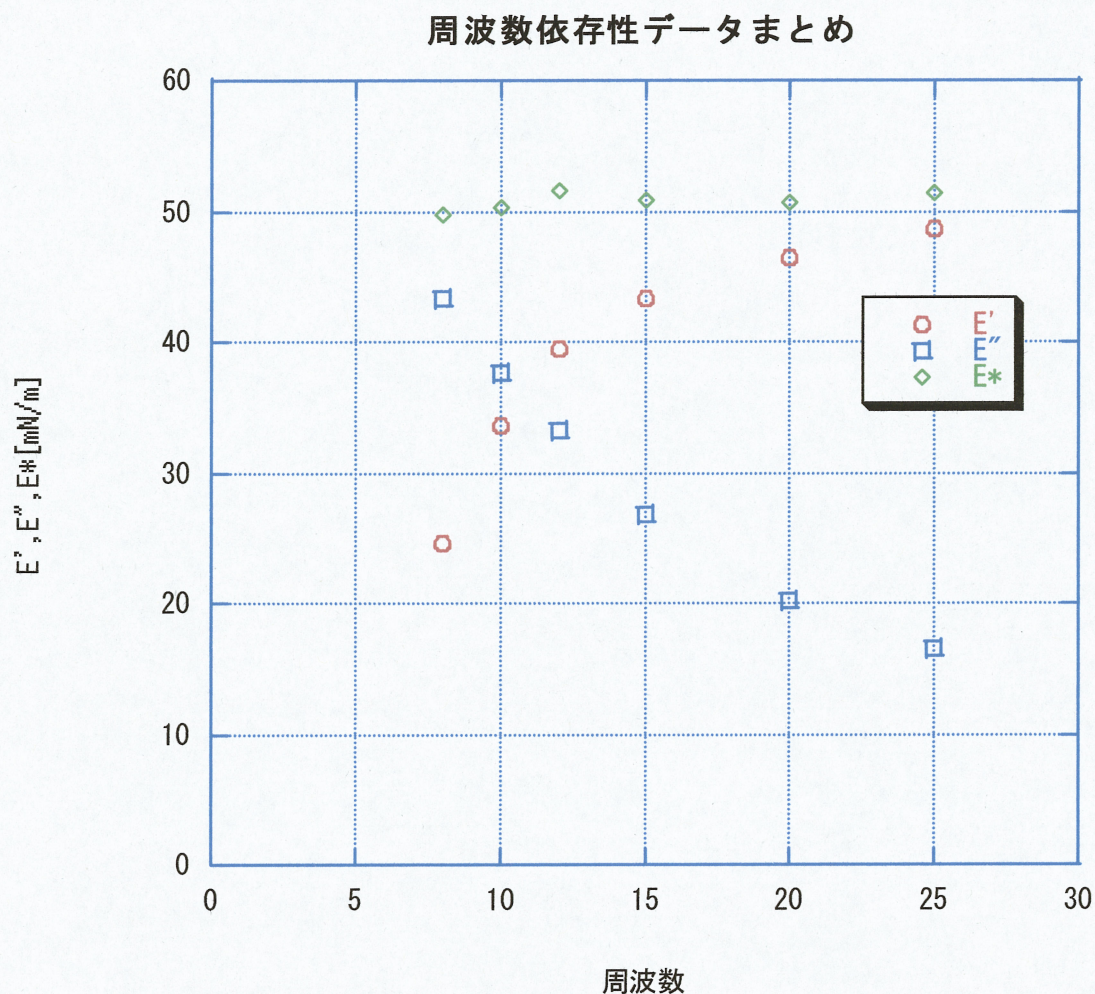


Fig.19 周波数依存性(表面圧 10mN/m)

表面圧 10mN/m のときも、15mN/m と同様の周波数依存性が得られた。2 種類の表面圧での周波数依存性の結果から、 E'' が周波数の増加に伴い減少してゆくという結果は、今回調製したラテックスに特徴的な挙動と言える。ラテックスがコア - シェル型という特殊な構造をしているために得られた挙動なのかは、ポリスチレンのみのラテックスを測定してみて比較すれば、より詳しく考察ができたが、現在ポリスチレンのみのラテックスは、透析中でこれ以上詳しいことは言えない。だが、これまで一般的であった E'' が周波数の増加に伴い上昇するという事実とは反する挙動が観測されたことは、今後研究を進めていくに十分な発見と言えるだろう。

第Ⅳ章 総括

- ・ 粒径測定の結果から、粒径 **414nm** のラテックスを調製できた。
- ・ IR 測定の結果から、コアシェルの二重構造の粒子ができたのかまでは確認できなかった。
- ・ 架橋反応から、粒子表面に **DAAM** が多少なりとも存在することが確認できた。
- ・ 表面面積弾性率の結果から、 **E''** が周波数の増加と共に減少するという挙動を得られた。これにより今回調製した試料が、周波数の増加に伴い液体的粘弾性体から固体的粘弾性体に変化することが確認できた。

参考文献

- [1] 小林敏夫、平成 21 年度 三重大学卒業論文
- [2] 北原文雄、古澤邦夫 共著 「分散・乳化系の化学」 工学図書株式会社 (1979)
- [3] 中村公昭、昭和 54 年度 卒業論文
- [4] 川口正美 著 「高分子の界面・コロイド化学」 コロナ社(1999)
- [5] Juan M. Rodríguez Patino, Cecilio Carrera Sa´nchez, Ma Rosario Rodríguez Nin˜ o, and Marta Cejudo Ferna´ndez *Langmuir* , 17, 4003-4013(2001)
- [6] 三井直子、平成 22 年度 三重大学大学院修士論文
- [7] 加藤聡明、平成 23 年度 三重大学大学院修士論文

第V章 謝辞

本研究を論文として形にすることが出来たのは、御指導していただき、多大なる御助言を頂きました川口正美教授、鳥飼直也准教授、野村伸志助教、山本みどり技官にご協力頂いたおかげです。ここに深く感謝いたします。

森岡先輩、丸中先輩には研究を進めていくうえでの、疑問点などの質問に丁寧に答えていただき、ためになるお話もきけて、深く感謝いたします。

3年間という長い期間が短く感じるほど楽しい生活を送ることが出来たのは、M2メンバーのおかげです。楽しい思い出をありがとうございました。

後輩の方々、2年間もしくは1年間の期間ですが、とても楽しい時間をありがとうございました。

浪人時代を含め、保育園から大学院までの22年間の教育を受けさせてくれた両親に深く感謝いたします。

こうして無事に修士論文を書き上げることが出来ました。本当にありがとうございました。これにて、謝辞とさせていただきます。