ポリスチレンラテックス粒子の 核生成・成長過程の分子オーダー解析

山 本 徹 也^{*1}, 東 谷 公^{*2}

Molecular-Scale Investigation of Nucleation and Growth Process of Polystyrene Latex Particles

Tetsuya YAMAMOTO, Ko HIGASHITANI (Department of Chemical Engineering, Kyoto University-Katsura Nishikyoku, Kyoto 615-8510, Japan)

To clarify the mechanism of nucleation and growth process in the soap-free polymerization of styrene in water, the polymerization process of styrene was investigated on the molecular scale, using an atomic force microscope (AFM), as well as a scanning electron microscope (SEM) and a dynamic light scattering apparatus (DLS). A cationic initiator was employed to make polymerized styrene adsorb electrostatically on the negatively-charged mica plate with molecular-scale smooth surface and the mechanism was estimated from AFM measurements in-situ in water.

The followings were found. (1) Monomers in the bulk are polymerized by initiators and form nuclei coagulated by the hydrophobic attraction between their alkyl chains. (2) As far as the initiators and monomers remain in the bulk solution, the polymeric materials (oligomers, embryo, nucleus, and solidified nucleus) are born in the bulk continuously. (3) The growth is due to the deposition of polymeric materials in the bulk on the particle surface and their simultaneous swelling by monomers in the bulk. (4) The reason why the particle size increases with increasing concentration of initiator is that the main growth of particles is due to the deposition of polymeric materials in the bulk whose amount increases with the initiator concentration.

Key Words : Nucleation, Growth, Soap-free polymerization, AFM

1. 緒 言

最近、多機能で高性能な構造的な材料の開発が活発に行われているが、これらの材料は、機能性微粒子、ナノ粒子から直接創製されるか、もしくはこれらの粒子を中間体として創製される場合が多い。しかし、その機能性を決定付ける微粒子生成機構に関しては、マクロな実験結果から想像したものも多く、詳細なメカニズムは十分には把握されていない。一般には、核の発生数の増加に伴い最終粒子径が減少するというLa Merの法則が信じられている。しかし、ポリスチレンラテックス粒子の場合、La Merの法則には従わず、開始剤濃度の増加に従い発生粒子数が増加すると予想されるにも関わらず、最終粒子径が増大する。このメ

カニズムの詳細については不明であり、マクロな実験手法からの推定には限界のあることを示しており、分子レベルの分析が必要である。

このような背景の下、本研究では未だ完全に把握できていないポリスチレン粒子の核生成及び成長機構に関し、生成粒子だけでなく、媒体中に存在する高分子状物質全てについて、分子オーダーの解像度を持ち、「その場観察」が可能な原子間力顕微鏡を用いて詳細な検討を行い、生成メカニズムの推定を行った。

2. 実 験

本研究では、最も単純な重合系であるソーブフリー重合におけるポリスチレンラテックス粒子の核生成から最終粒

^{*1}京都大学工学研究科化学工学専攻(〒615-8510 京都市西京区京都大学桂)博士後期課程平成17年修了、博士(工学)。専門は、高分子微粒子、コロイド分散系工学。(現在、広島大学工学研究科物質化学システム専攻助手)

^{*2}京都大学工学研究科(〒615-8510 京都市西京区京都大学桂)教授、ph.D. 京都大学工学部化学工業科、昭和43年卒業。米国ウイコンシン大学博士課程化学工学専攻昭和48年修了。同年、九州工業大学工学部講師。平成4年、京都大学工学部教授、現在に至る。専門：コロイド分散系工学。

Table 1 Experimental conditions of the polymerization of styrene

water	120 g
styrene	5.88 g (6.5 mL)
V-50 solution	10 mL of 0.0186 g/mL
reaction temperature	46 °C

子までの成長過程に関し、反応中に生成してくる物質全てについて、分子レベルで平滑なマイカ表面に転写し、それを原子間力顕微鏡 (AFM) で観察した。マイカ表面は水中で負に帯電するため、従来よく用いられている過硫酸カリウム (KPS) のようなアニオン性開始剤は利用できない。そこで、全ての重合生成物に正電荷を持たせるため、正の解離基を有する Azo-bis 型開始剤 V-50 (開始剤 1 と略す: 2,2'-Azobis(2-methylpropionamidine) dihydrochloride) を用いた。これにより全ての重合生成物が負電荷のマイカ表面へ静電的に吸着・固定化することが可能になった。重合反応は一般的に用いられているバッチ型反応器で行い、実験条件は Table 1 に記す。

各反応時間で反応器から重合生成物を一部採取し、これをマイカ表面へ吸着・固定化させ、これを AFM で in-situ 観察した。なお、通常工業的には反応温度約 70 ~ 80 °C が用いられるが、特に反応初期段階における核生成過程の詳細を知るために、反応温度を 46 °C とし、サンプリングが可能ないように反応速度を遅らせて実験した。

3. 結果と考察

本実験系で調製したポリスチレン粒子の成長曲線を Figure 1 に示す。Stage 0 は誘導期間を示し、Stage I ~ III は粒子成長期間を示している。以降の節では、各 Stage における重合生成物の AFM 観察結果を示しながらポリスチレン粒子の核生成・成長機構について検討する。

3.1 Stage 0 における AFM 観察¹⁾

Stage 0 は Figure 1b に示すとおり、成長曲線の外挿値の 15 分に当たり、反応開始から 15 分間は粒子を検知できない誘導期間と定義できる。すなわち核生成期間である。この期間に何が起きているかを分子レベルで観察した結果について Figure 2 に示す。反応時間 $t_r = 5, 10, 15$ min の AFM 像より、高さがやや高い吸着物の個数が反応時間の経過と共に増加していることが、高さの高い吸着物の周辺には、高さが一様に揃った吸着物が多数見られる。この吸着物の構造を更に詳しく観察するために、 $t_r = 5$ min の AFM 像 Figure 2a の白破線部分領域を拡大したのが Figure 2a' である。Figure 2a' 中の白破線 $x-x'$ 上の断面図からマイカ表面からの吸着物の高さを測定すると、0.48 nm 程度ではば一定に揃っており、この高さはポリスチレンのアルキル基の高さと一致する。すなわち、アルキル鎖が寝て吸着していると想像される。また、吸着物はお互いにある程度距離を保ってマイカ表面に吸着しているが、これは吸

Figure 1 Growth curves of PSL particles evaluated by SEM and DLS. (a) Growth curve for the whole process of particle formation (b) Zoomed-up growth curve at the early stage of particle formation.

Figure 2 Change of the height images of polymers with time at Stage 0: (a) AFM image and (a') Zoomed-up AFM image at $t_r = 5$ min; (a'') Height cross sections along the $x-x'$ and $y-y'$ lines; (b) AFM image at $t_r = 10$ min; (c) AFM

着物が複数の開始剤分解切片を有し、互いに強い相互反発力を有していることによると考えられる。

$t_r = 5$ minにおける生成高分子の分子量をマトリックス支援イオン化-飛行時間型質量分析法(MALDI-TOFMS)で測定したところ、その生成高分子の最大分子量は1102であることが分かった。この分子量は、スチレンモノマー10分子と開始剤分解切片1分子に相当すると考えられる。これを用いると、例えばFigure 2a'中の黒色で塗りつぶした部分の吸着物については、その高さから面積から体積が分かるので、13分子の集合体であることが推定できる。このように分子量1000程度の高分子が凝集して生成した吸着物は、反応器中では親水部である開始剤分解切片を外側へ、モノマーで構成される疎水部を内側へ向けたミセル状の構造をとっているものと考えられる。やがて、ミセル状の集合体の重合の進行に伴いFigure 2a''中のZが示すような高さの粒子核が生成するものと考えられる。

3.2 Stage IにおけるAFM観察とフォースカーブ²⁾

3.1節で $t_r = 15$ minで粒子核が析出していることがAFMによって確認された。本節ではFigure 1aに示すように、その粒子核析出後からモノマーの膨潤による粒子成長がほぼ終了する $t_r = 60$ minまでをStage Iと定義し、この期間における成長過程について詳細な分析を行った。

Figure 3は、反応時間 $t_r = 19, 20, 22$ minにおける生成粒子のin-situ AFM像である。Figure 3a, 3b, 3cに示す $t_r = 19, 20, 22$ minのAFM像には、粒子同士が凝集し、粒子径に分布があり、かつ非球形の状態でマイカ表面へ吸着している様子が観察される。また $t_r = 22$ minについては、観察場所を替えるとFigure 3c'に示すようにサイズの揃ったやや大きな粒子も観察された。これらの実験結果より、核生成過程後の反応時間 $t_r = 19, 20, 22$ minで、粒子同士の凝集つまりホモ凝集が起こり、 $t_r = 22$ minで粒子径の揃った大きい球形粒子が生成するものと考えられる。

Figure 4a, 4bは、 $t_r = 45, 60$ minにおける生成粒子のAFM像であり、単分散球形粒子が生成していることが分かる。これらの粒子に探針を押し込み、その探針と粒子表面との相互作用測定を行い、結果をFigure 4a', 4b'に示す。 $t_r = 45$ minにおけるフォースカーブについては、探針接近時にステップが存在し、探針後退時には長距離に渡って引力を示している。これは、柔らかい粒子に対して見られるフォースカーブであり、生成粒子がホモ凝集後バルク中のモノマーを吸収し柔らかい膨潤粒子として成長した結

Figure 3 Variation of AFM height images of particles adsorbed on the mica plate with time: (a) at $t_r = 19$ min; (b) at $t_r = 20$ min; (c) and (c') at $t_r = 22$ min.

Figure 4 AFM images of particles and the corresponding force curves between a probe tip and a particle at $t_r = 45$ min and $t_r = 60$ min.

果であると考えられる。 $t_r = 60$ min では、 $t_r = 45$ min のフォースカーブに比べてステップを示す距離、探針後退時に示す引力共に弱まっており、粒子内部にモノマーは含んでいるものの、粒子内部の高分子化の進行のために粒子の硬化が進行していると考えられる。

3.3 Stage IIにおけるAFM観察とフォースカーブ²⁾

本節では、膨潤粒子の芯部の硬化後の $t_r = 60$ minから、バルクからモノマーは勿論のことバルク中の柔らかい粒子核が表面に吸着することによる成長がほぼ終了する $t_r =$

480 minまでをStage IIと定義し、この期間の成長過程について詳細な分析を行う。

Figure 5には反応時間 $t_r = 120, 240, 480$ minにおける生成粒子のAFM像を示し、Figure 6には対応する探針と生成粒子の相互作用ならびに生成粒子表面像を示す。Figure 5は、この段階では大きな粒子間の凝集は起こらず、それぞれ単分散粒子として成長していることを示している。Figure 6のフォースカーブには、探針接近時にステップがなくなると同時に斥力が作用する表面間距離 h が反応時間とともに短くなり、探針後退時における引力いわゆる付着力が極端に減少していることが分かる。

$t_r = 120$ minでは、斥力の作用する距離が5 nmに減少していることは、粒子内部に重合度の高い高分子により形成される硬いコアが生成し、その外側に重合度の低い高分子やバルクから吸収したモノマーによって形成されるシェルが生成していると考えられる。しかし、このシェルも反応の進行と共に硬化し、Figure 6bに示すように斥力の作用距離が減少し、最終的にはFigure 6cに示すような探針・固体表面間相互作用とはほぼ同じようなフォースカーブを示

すようになる。

Figure 6a', 6b'に示す粒子表面の形態について着目すると、シェル層が存在する間、粒子表面は分子レベルで滑らかであることが分かる。しかし、シェルの消失時にはFigure 6c'中の矢印が示すように明らかな凹凸が粒子表面に見られるようになる。一般的に考えられているような粒子がモノマーのみを吸収することによって成長するとすると、吸収したモノマーによって構成されるシェル層が常に粒子表面近傍に存在し続けることになり、このような凹凸が生じる可能性は低いと考えられ、このような粒子表面に凹凸が生成する原因は他にあることが考えられる。そこで、バルク溶液中で何が起きているかを検討した。

Figure 7は、Figure 5の白破線で囲んだ部分を拡大し、Figures 5, 6に対応するバルク溶液中の重合生成物を水中でAFM観察したものである。いずれの反応時間においても、高分子や微小粒子がマイカ表面に吸着していることが分かる。即ち、重合反応の場が粒子本体だけに限らず、バルク溶液中でも未反応モノマーと開始剤ラジカルが反応して、連続的に高分子や微小粒子が発生していると考えられ

Figure 5 Change of height images of particles adsorbed on the mica plate at various reaction times at Stage II: (a) $t_r = 120$ min; (b) $t_r = 240$ min; (c) $t_r = 480$ min.

Figure 6 Force curves between a probe tip and a particle, and the corresponding AFM images of particles top at $t_r = 120$ min, $t_r = 240$ min and $t_r = 480$ min. The arrow indicates a nano-particle-like domain deposited on the particle surface.

る。またFigure 6c'とFigure 7cを比べると、このバルク中に存在する微小粒子のサイズが粒子表面の凹凸の高低差にほぼ一致することから、 $t_r = 480$ minではバルク中で発生した微小粒子が粒子表面へ付着することで凹凸が発生した可能性が極めて高いと言える。粒子径分布の狭い単分散粒子が調製されることを考慮すると、これらの微小粒子自身が成長して大きくなる確率は低く、その大部分は既存の粒子表面へ付着し、その成長に寄与しているものと考えられる。この付着過程の駆動力は大きさの大きく異なるヘテロ凝集によることが、ヘテロ凝集理論から推定されている。

Figure 7a, 7bに示すように $t_r = 120, 240$ minでも微小粒子の存在が確認されているので、この時間帯でもこれらの微小粒子の既存粒子表面への付着は起こっているものと考えられる。しかしこの場合は、 $t_r = 480$ minに比べてバルク中に存在するモノマー量が多いために、粒子がモノマーを速やかに吸収することで軟らかいシェル層を形成し粒

子表面は平滑性が保たれると考えている。

3.4 Stage IIIにおけるAFM観察とフォースカーブ²⁾

バルク溶液中に粒子の膨潤に使われるモノマーが残らない $t_r = 480$ min以降をStage IIIと定義し、この期間における成長過程について詳細な検討を行った。

Figure 8は、 $t_r = 720, 1920$ minにおける生成粒子の探針との相互作用結果と粒子表面像である。相互作用力測定結果からは、生成粒子はモノマーをほとんど含んでいない状態の固体粒子としての性質を示していることが分かる。また、その粒子表面はFigure 6c'と比べると表面粗さが更に増した状態になっていることが分かる。これらは、粒子表面にバルク溶液中で発生した微小粒子の付着によるものと考えられ、バルク中にモノマーがほとんど存在しないような反応時間領域では柔らかなシェル層を形成できず、粒子表面は平滑性をもはや保持できなくなったと考えられる。

Figure 9は、生成粒子周辺領域の分子スケール像と探針との相互作用測定結果であり、やはりFigure 7で見られたように微小粒子と高分子がマイカ表面に吸着しており、これらはバルク溶液中で継続的に発生していたものと考えられる。これらのフォースカーブからは、探針が表面から数nmの手前の地点から斥力を示しており、軟らかい物性を有していることが分かる。しかし、Figure 1の成長曲線からして、これらの生成物は粒子の成長にはほとんど寄与しないと考えられる。これは多分、モノマーが不足し、粒子の成長が止まったため、単位面積当たりの粒子表面の電荷が大きくなり、粒子表面には付着できなくなったためと推定している。

Figure 7 AFM height images of polymeric materials (oligomers, embryo, nucleus, and solidified nucleus) transferred from the bulk solution to the mica plate: (a) $t_r = 120$ min; (b) $t_r = 240$ min; (c) $t_r = 480$ min.

Figure 8 Force curves between a probe tip and a particle and the corresponding AFM images of particle top at $t_r = 720$ min and $t_r = 1920$ min.

4. 結 言

高分子微粒子の核生成・成長過程を分子オーダーで検討するために、スチレンモノマーとカチオン性開始剤1を用いたソープフリー重合系を用いてポリスチレンラテックス粒子を調製し、その過程をAFMで観察した。カチオン性の

開始剤である開始剤1を用いることにより、重合生成物の全てを分子レベルで平滑でなかつ水中で負電荷に帯電するマイカ表面へ静電相互作用を利用し転写・固定化する方法を確立した。以下、得られた知見を述べる。

(1) 核生成過程では、分子量1000程度の生成高分子が10個程度集合することによって、開始剤分解切片由来の親

Figure 9 AFM height images of polymeric materials transferred from the bulk solution to the mica plate and the corresponding force curves between a probe tip and a nano-particle-like domain: (a) and (a') at $t_r = 720$ min; (b) and (b') at $t_r = 1920$ min.

Figure 10 Schematic drawing for the possible processes of the growth of PSL particles in the soap-free polymerization.

水基を外側に疎水基を内側に向けたサイズが1~4 nm程度のミセル状の核を形成する。

(2) 粒子成長過程は、Stage I~Stage IIIの段階に分かれ、それぞれ下記のような特徴を有する。

Stage Iにおいては、核生成過程を経て発生した粒子は粒子同士でホモ凝集した後、バルク中のモノマーを吸収しながら膨潤粒子として成長する。重合の進行に伴い、内部に含んでいるモノマーが徐々に高分子化し、膨潤粒子は硬度を増してゆく。

Stage IIにおいては、バルク溶液中で未反応モノマーと開始剤ラジカルが反応し、重合物と粒子核が発生し、Stage Iで硬化した膨潤粒子表面へ付着することによって粒子成長へ寄与する。高分子や微小粒子の付着及びそのシェル層へのモノマーの吸収により、粒子は重合度の高いコア層とその周りの重合度の低いシェル層の二重層構造を有するようになる。更に反応が進むと、バルクから粒子へのモノマー供給量が減少し、シェル層が徐々に薄くなり、粒子全体が硬化する。

Stage IIIにおいて、粒子表面に付着した微小粒子が、モノマーの不足により、そのままの形態で存在し、粒子表面には凹凸が生じるようになる。この場合、バルク溶液中

Table 2 The Influence of Initiator Concentration on Particle Size

Initiator concentration[mmol/L]	0.28	0.88	2.92	5.27
Particle size[nm]	261	284	382	402

Water: 130 g, styrene monomer: 5.88 g, and reaction temperature: 46 °C.

にモノマーを添加すると粒子はモノマーを吸収し、再びシェル層を形成し、粒子表面の凹凸は平滑化される。これらのプロセス全体を模式的に表したのがFigure 10である。

Table 2に示すように、ポリスチレン粒子の成長過程はLa Merの法則に従わない。本研究の結果、明らかになったように、Stage II後の粒子の成長は、開始剤とモノマーが存在する限り重合物と粒子核は常に生成され、これらが既存粒子表面に付着することにより粒子成長が起こる。このために、開始剤濃度を増すと、発生粒子数が増加し、粒子成長に寄与するため、最終粒子径が増加することになると考えられる。

References

- 1) Yamamoto, T., Kanda, Y., Higashitani, K.: *Langmuir*, **20**, 4400, (2004)
- 2) Yamamoto, T., Fukushima, T., Kanda, Y., Higashitani, K.: *J. Colloid Interf. Sci.*, **292**, 392, (2005)

*

*

*

*

*

本会発行出版物ご案内

ゴム用語辞典

B 6 版 400頁
(1997.10発行)

定 価 4,725円(税込)
会員価格 4,252円(税込)
送 料 450円

〔 ゴム産業に係わる技術用語、製品用語を幅広く収録したものです。収録用語約4,500語。 〕

* お申込の場合は、必要事項(送付先住所、勤務先、氏名、電話番号など)をご記入のうえ、FAXして下さい。

社団法人 日本ゴム協会 図書係あて
FAX 03 (3401) 4143