懸濁重合による磁性粉で均一に被覆されたポリマー微粒子の生成[†]

田中真人・斉藤 淳・細貝和彦・木村勇雄

新潟大学工学部 化学システム工学科^{††}

マグネタイト粉末によって均一に被覆されたポリスチレンビーズが懸濁重合によって生成された。関与する液体に対する濡れ特性が同程度であるマグネタイト粉末の大きさと、その添加量が段階的に変えられ、複合体粒子の粒径分布、平均粒径、収率等に及ぼす影響が検討された。

マグネタイトの付着率の測定と電子顕微鏡観察から、マグネタイト粉末の有効占有面積と、機械的保護層の厚さが複合体粒子の粒径を支配していることがわかった。

緒 言

ポリマーと固体粉末からなる複合体粒子は、磁性トナーなど広い分野への応用が進んでいるが、その製造法の一つとして、固体粉末の懸濁下で懸濁重合を実施する方法がある^{3,5,6)}。この方法の利点として次の様なことが考えられる。

- ① 生成される複合体粒子が真球である。
- ② 固体粉末に懸濁安定剤の作用を発現させることにより、一般に懸濁重合で用いられている様な水溶性高分子安定剤を添加する必要がない。したがって、純粋な複合体が生成できる。
- ③ 連続相や分散相に対する固体粉末の濡れ特性を変えることにより、複合体粒子の粒径がコントロールできる。
- ④ ベースポリマー粒子の表面が固体粉末により被覆されているので、電気伝導性や熱伝導性等種々の物性の固体粉末を添加することによって、これに応じた物性を有する複合体が生成できる。

これらのことを念頭において、これまでに、関与する液体に対する固体粉末の接触角、添加量、攪拌速度等を段階的に変化させて、複合体粒子の諸特性（粒径分布、分散度、固体粉末の付着量や付着強度、収率等）に及ぼす影響を検討した⁶⁾。

液液分散系における液滴の分散挙動に及ぼす固体粉末の主たる物性は、濡れ特性であるが、滴表面における固体粉末の付着層の幾何学的形状を支配する粉末の大きさも重要な因子であると考えられる。すなわち、大きい固

体粉末と、小さい固体粉末とでは、滴表面での付着層の厚さや被覆面積が異なるために、液滴の分散挙動が強い影響を受け、結果として複合体粒子の形状的特性が影響を受けるものと考えられる¹⁾。したがって、懸濁重合法により固体粉末で均一に被覆されたポリマービーズを生成しようとする場合には、添加する固体粉末の大きさの影響を詳細に検討することが必要である。

本研究では、複合体粒子の磁性トナーへの応用を念頭におき、添加する固体粉末としてマグネタイトを採用した。そして一定の濡れ特性の影響下で、主としてマグネタイト粉末の大きさや添加量を変えて懸濁重合を行い、複合体粒子の粒径分布、平均粒径、分散度、被覆率等に及ぼす影響を検討した。さらに、これらの結果にもとづいて複合体粒子の粒径制御についても考察を加えた。

1. 実 験

1.1 懸濁重合装置および方法

実験装置は前報⁶⁾で使用したものと同じである。すなわち反応槽は、内径 8.5×10^{-2} mの三口カバー付きセブラブルフラスコであり、その実容積は 5×10^{-4} m³である。反応槽の槽壁には、自由液表面からの気泡の巻き込みを防止するためにアルミニウム製の邪魔板4枚が取り付けられている。攪拌翼は、6枚羽根タービン型インペラーであり、液深の1/2の位置に設置した。

まず、重合温度に保つために、恒温槽に浸漬した反応槽に、一定量の連続相と、磁性粉の所定量を投入した。そして、所定の攪拌速度で攪拌しながらN₂ガスによるバブリングを約30分間継続し、連続相の溶存酸素を除去した。この後、重合開始剤を溶解したスチレンモノマーの一定量を反応槽に注入して重合を開始した。なお、スチレンモノマーに溶解している重合禁止剤は、水酸化ナト

[†] 1991年8月1日受理；化学工学会第56年会（東京，1991年3月）にて一部発表

^{††} 〒950-21 新潟市五十嵐2-8050

Table 1 Experimental conditions for suspension polymerization

Volume fraction of monomer	: 0.1 (total volume: $4.5 \times 10^{-4} \text{ m}^3$)
Initiator	: Dibenzoyl peroxide
Concentration of initiator	: $0.3 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ - styrene
Impeller speed	: 6.7 s^{-1}
Polymerization temperature	: 70°C

Table 2 Operating conditions

Magnetite powder size	: $1.0 \sim 9.0 \times 10^{-7} \text{ m}$
Amount of Magnetite powder added	: $0.66 \sim 19.8 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ - water

- ① Balance
- ② Three-way cock
- ③ Filter
- ④ Sample tube
- ⑤ Monomer

Fig. 1 Apparatus for measuring contact angle

リウム水溶液 (濃度 $0.1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$) と 3 回接触洗浄することによりあらかじめ除去した。このような実験を、主として、磁性粉の粒径と添加量を段階的に変えて実施した。

ここで採用した磁性粉は、平均粒径が $9 \times 10^{-7} \text{ m}$, $3 \times 10^{-7} \text{ m}$, $1 \times 10^{-7} \text{ m}$ の 3 種類のマグネタイト (同和鉱業株式会社製) である。Table 1 に重合条件を、Table 2 に操作条件を示した。

1.2 磁性粉の接触角の測定

一般に液液分散系に添加される固体粉末は、液滴の合一や分裂などの分散挙動に強い影響を及ぼす。この影響の度合は、関与する液体に対する固体粉末の濡れ特性によって支配される。したがって重合系のように、液物性が時々刻々変化する場合には、濡れ特性も変化する。したがって、接触角の経時変化を測定すべきであるが、測定の困難さと、重合初期領域でマグネタイトがほぼ液滴表面に付着してしまうことから、スチレンモノマーおよび水に対するマグネタイトの接触角のみを測定した。

Table 3 Contact angles

d_{sp}	$1 \times 10^{-7} \text{ m}$	$3 \times 10^{-7} \text{ m}$	$9 \times 10^{-7} \text{ m}$
r_{12}	42	42	42
r_1	31	31	31
r_2	73	73	73
θ_1	71.1	71.1	71.1
θ_2	80	80	84
θ	94	94	90

Fig. 1 にその測定装置図を示した。装置およびその測定方法は前報⁶⁾と同じであるが、以下にその概要を述べる。測定原理は毛細管上昇法に属する。サンプル管にマグネタイトを充填し、その他端をスチレンモノマーおよび水と接触させた。そして、試料液体重量の時間変化を連続測定し、次式に従って接触角を算出した。

$$\theta = \cos^{-1} \left\{ \frac{M^2 \cdot S_w \cdot \beta \cdot (1 - \varepsilon) \cdot 2 \eta}{A^2 \cdot \rho_L^2 \cdot \varepsilon^3 \cdot r_L \cdot t} \right\} \quad (1)$$

3 種類のマグネタイトの濡れ特性は、次のようにして統一した。すなわち、前報⁶⁾と同じシランカップリング法で種々の度合に表面処理した。そして、その都度接触角を測定した。水やスチレンモノマーに対してはほぼ同じ接触角を示したマグネタイトを実験に採用した。厳密には、全く同じ接触角を得ることが出来なかったので、粒径にほとんど影響を与えない範囲にある接触角で用いた。Table 3 に接触角の値を示した。

1.3 液物性の測定

関与する液体の物性は、以下のようにして測定した。すなわち、粘度と密度はオストワルド粘度計とピクノメータを用いて各々測定した。表面張力と界面張力は、輪環法により測定した。

1.4 複合体粒子の諸特性

粒径分布と平均粒径 生成した複合体粒子の粒径分布および平均粒径は、フルイ分級法や粒度分布測定装置

Fig. 2 Effect of powder size on particle size distribution

(SA-CP3・島津製作所製)により測定した。なお平均粒径は、次式より求まる体面積平均径である。

$$d_p = \frac{\sum(N_i \cdot D_i^3)}{\sum(N_i \cdot D_i^2)} \quad (2)$$

付着率 測定方法は前報⁶⁾と同じである。すなわち、生成した複合体粒子の一定量を精秤し、これをトルエンに溶解した。そして付着しているマグネタイトをロ紙により分離した後に、5回新鮮なトルエンで洗浄し、乾燥、秤量した。こうして求めた値を用いて次式から算出される値を付着率と定義した。

$$\alpha = \frac{\text{付着したマグネタイト量}}{\text{投入したマグネタイト量}} \quad (3)$$

収率 複合体粒子の収率を次式によって定義し、それぞれの条件での収率を求めた。

$$Y = \frac{\text{生成した複合体粒子の重量}}{\text{初期モノマー重量} + \text{添加したマグネタイト粉末重量}} \quad (4)$$

複合体粒子の観察 生成した複合体粒子の全体像や断面、そしてマグネタイトの付着状態をSEM写真によって観察した。

2. 実験結果および考察

2.1 粒径分布

Fig. 2に、複合体粒子の粒径分布 R （累積重量分布曲線）が、異なる大きさのマグネタイトの添加によって、どのような影響を受けるかについて調べた結果を示した。粒径分布は、マグネタイトの粒径が減少するにつれ、小さい粒径の方へ移行するとともに、かなりシャープになっている。これは、同一重量のマグネタイトを添加していることから、より小さいマグネタイトの粒子個数が増加するために、被覆できる液液界面積が増加することに起因している。ちなみに同一の添加量では、平均粒径 $9 \times 10^{-7} \text{ m}$ のマグネタイトの粒子個数を1とすると、平均

Fig. 3 Effect of amount of powder added on particle size distribution

粒径が $3 \times 10^{-7} \text{ m}$ 、 $1 \times 10^{-7} \text{ m}$ のマグネタイトはそれぞれ、27倍、700倍の個数となる。

Fig. 3に、複合体粒子の粒径分布がマグネタイトの添加量 (Fig. 3(a), (b), (c)) によってどのような影響を受けるかについて調べた結果を示した。どのマグネタイトの場合でも、添加量が増加するにつれ、小さい粒径の方へ移行するとともに、シャープになっている。ちなみに、平均粒径が $1 \times 10^{-7} \text{ m}$ 、 $3 \times 10^{-7} \text{ m}$ 、 $9 \times 10^{-7} \text{ m}$ のマグネタイトの場合、添加量が各々 $W = 0.66 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 、 $W = 1.1 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 、 $W = 1.5 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ より低いと集塊が生じた。

2.2 平均粒径

Fig. 4に複合体粒子の平均粒径に及ぼすマグネタイト添加量の影響を示した。どの粒径のマグネタイトを添加した場合でも、添加量を増加させると、複合体粒子の平

Fig. 4 Dependence of mean particle size on amount of powder added

均粒径は減少しており、その依存性は、

$$d_p \sim W^{-1.0} \quad (5)$$

と表せる。この依存性が何故得られたかについては不明であるが、他の固体粉末を添加した場合や、接触角を種々変化させた場合に得られた結果と一致している^{4,6)}。これは、添加量の増加に伴ない、滴表面に付着するマグネタイトによる機械的保護層の滴間合一に対する抑制効果が増したためと考えられる。また同一の添加量では、マグネタイトが小さい程、複合体の粒径は小さくなっている。さらに、同じ粒径の複合体粒子を生成しようとする場合には、マグネタイトが小さい程、添加量は少なくなっている。これは、同一の添加量では、マグネタイトの粒径が小さい程、粒子個数が増したためと考えられる。そこで、添加量をマグネタイト粒子数の観点から検討するために、複合体粒子の平均粒径の単位体積当りの個数濃度（マグネタイト粒子数）への依存性を調べ、その結果をFig. 5に示した。どの大きさのマグネタイトの場合にも平均粒径は、個数濃度に対して同じ依存性を示した。また同一径の複合体粒子を生成しようとする場合には、小さいマグネタイト程、個数濃度が高くなっている。これは、一定の表面を被覆するためには、小さいマグネタイト程、多く必要であるからであろう。そこで、マグネタイトの大きさの効果として、粒子表面に付着して占有する面積の割合、すなわち、単位体積当りの付着占有面積という観点から検討した。このために、1個のマグネタイトの付着占有面積をその投影断面積とし、これと付着率から、有効な付着面積 S_T を算出した。そして、複合体粒子の平均粒径の付着占有面積 S_T への依存性を調べ、その結果をFig. 6に示した。どの大きさのマグネタイトの場合でも、両者はほぼ一本の線に対応付けることがで

Fig. 5 Dependence of mean particle size on number concentration of powder

Fig. 6 Dependence of mean particle size on effective adhesion area occupied by powder

きることから、複合体粒子の平均粒径の決定因子として、付着占有面積が有効であることがわかる。これは、重合過程におけるポリマー滴の表面がマグネタイトによりどの程度付着（占有）されているかによって、その分散挙動が支配されることによると考えられる。なお、複合体粒子の平均粒径の付着占有面積への依存性は、 $S_T = 3 \times 10^3 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$ 付近で変化している。 $S_T \leq 6 \times 10^3 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$ の領域における依存性は

$$d_p \sim S_T^{-1.3} \quad (6)$$

と表せる。この依存性が何故得られるのかについての理由は明らかでない。また $S_T \geq 6 \times 10^3 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$ の領域において依存性が小さくなっている($d_p \sim S_T^{-0.4}$)のは、次のような理由によると考えた。すなわち、一定攪拌強度の下で生成されるモノマー滴への付着量が増加し、合一の抑制の割合が大きくなるにつれて、初期滴径分布は維持されるようになる。このような現象が徐々に強く現れるようになるからであろう。

Fig. 7 Dependence of dispersity on effective adhesion area occupied by powder

2.3 分散度

Fig. 7 に、生成された複合体粒子の粒径の均一性の度合がマグネタイト添加量や、大きさによってどのような影響を受けるかについて示した。なお、粒径の均一性の度合を評価する方法として、分散度（粒径分布の標準偏差 σ と平均粒径 d_p の比）を採用した⁶⁾。

最終的に生成される複合体粒子の粒径分布は、重合過程におけるポリマー滴の合一や、分裂の結果として決まる。この合一や分裂は、前述したように、ポリマー滴の付着占有面積によって強く支配されていることがわかる。分散度は、付着占有面積が増加するとともに減少し、 $S_T = 4.0 \times 10^3 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$ 付近で最小 ($\sigma/d_p = 0.3$) となり、その後は増加している。何故、付着占有面積 $S_T = 4.0 \times 10^3 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$ 付近で分散度が最小となるのかについては、現在のところ明確に説明することはできないが、以下のように考えた。重合初期に生成されたモノマー滴群において、重合の進行とともに顕著となる合一により微小滴が消滅し、結果として、滴径分布がかなりの程度シャープになる⁷⁾。しかしながら、マグネタイトの添加量を増すことにより、付着占有面積が増加するために、この合一は抑制されることになる。この結果として、重合初期の滴径分布がそのまま維持されて、最終的な複合体粒子の粒径分布となる。このことは、Fig. 6 で示した依存性と良く対応している。またさらに、このような考え方は、図には示さなかったが、付着占有面積 $S_T = 4.0 \times 10^3 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$ に対応する添加量までは重合の進行に伴ない、滴径の合一による増加が観察されたが、さらに添加量が増すにつれ、合一生長の度合いが低下したことからも支持される。

2.4 収率

Fig. 8 に複合体粒子の収率 Y に及ぼすマグネタイト添加量とその粒径の影響を示す。全般的には、どのマグネタイトの添加でも、収率は添加量が増すとともに増加し

Fig. 8 Dependence of yield on amount of powder added

Fig. 9 Model of adhesion of powder at liquid / liquid interface

ているが、約 $W = 10 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 以上になるとほぼその効果は飽和になり、収率はほぼ一定となっている。またマグネタイトの粒径が小さい程、高い収率が得られている。具体的には、 $d_{sp} = 1 \times 10^{-7} \text{ m}$ のマグネタイトの添加では、収率 $Y = 0.92 (W = 2.2 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3})$ から $Y = 0.98 (W = 19.8 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3})$ へ、 $d_{sp} = 3 \times 10^{-7} \text{ m}$ のマグネタイトの添加では、 $Y = 0.86 (W = 2.2 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3})$ から $Y = 0.96 (W = 19.8 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3})$ へ、 $d_{sp} = 9 \times 10^{-7} \text{ m}$ のマグネタイトの添加では $Y = 0.7 (W = 2.2 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3})$ から $Y = 0.85 (W = 19.8 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3})$ へとそれぞれ増加している。

2.5 全般的な考察

一般に、液液界面に付着する固体粉末は、Fig. 9 に示したように、関与する液体に対する濡れ特性の度合いに応じた浸漬位置を示す。この時の液液界面での接触角 θ は次式によって各々の液体に対する接触角から求まる²⁾。

$$r_{12} \cos \theta = r_1 \cos \theta_1 - r_2 \cos \theta_2 \quad (7)$$

ここで r_1 と r_2 は、液体 1 と液体 2 の表面張力、また r_{12} は、液体 1 と液体 2 との間の界面張力である。また半径 r の固体粒子の浸漬深さ h は次式によって、界面における接触角から求まる。

$$\left(1 - \frac{h}{r}\right) = \cos \theta \quad (8)$$

(i)

(ii)

(iii)

(a) $dsp = 1 \times 10^{-7} \text{ m}$

(i)

(ii)

(iii)

(b) $dsp = 3 \times 10^{-7} \text{ m}$

(i)

(ii)

(iii)

(c) $dsp = 9 \times 10^{-7} \text{ m}$

Fig.10 Photographs of composite particles

(i) Complete particle

(ii) Surface

(iii) Cross-section

Table 4 Calculation of thickness of adhesion layer

d_{sp}	$1 \times 10^{-7} \text{m}$	$3 \times 10^{-7} \text{m}$	$9 \times 10^{-7} \text{m}$
S_T	2.2×10^3	1.3×10^3	5.0×10^2
S_p	6.7×10^2	8.6×10^2	7.2×10^2
x	3.3	1.5	0.7
relative thickness	0.53	0.72	1.00

重合開始時におけるモノマーや、連続相の表面張力および界面張力、そして各々の液体に対する接触角を用いて液液界面での接触角を算出し、その結果をTable 3に示した。どのマグネタイトも $90^\circ \sim 94^\circ$ の接触角を呈していることから、界面では、両液体相に等しい割合だけ浸漬した状態で付着し、機械的保護層を形成していると思われる。

次に液滴表面におけるマグネタイトの付着状態を、マグネタイトがすべて液相中で一次粒子状態に分散していると仮定して、集塊が生じるかどうかを支配する臨界添加量（マグネタイト径 $d_{sp} = 1 \times 10^{-7} \text{m}$, $3 \times 10^{-7} \text{m}$, $9 \times 10^{-7} \text{m}$ に対してそれぞれ $W = 0.66 \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$, $1.1 \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$, $1.5 \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ）を基準として評価してみよう。そこでまず、各々の条件における付着占有面積 S_T 、単位体積当りの複合体粒子の表面積 $S_p (= 6\phi/d_p)$ 、両者の比 $(= S_T/S_p)$ を算出し、Table 4に示した。面積比 x が、 $0.7 (d_{sp} = 9 \times 10^{-7} \text{m})$ から $3.3 (d_{sp} = 1 \times 10^{-7} \text{m})$ の値となっている。ここで、面積比が $x \approx 1.0$ となるのは、付着層が単一層であること、また $x \geq 2.0$ となるのは、付着層が多層となっているものと解釈できる。そして、粒径 $d_{sp} = 9 \times 10^{-7} \text{m}$ のマグネタイトの付着層の厚さを基準とすると、 $d_{sp} = 3 \times 10^{-7} \text{m}$, $1 \times 10^{-7} \text{m}$ のマグネタイトによる付着層の厚さは、 0.72 , 0.53 となる。このことから、 $d_{sp} = 9 \times 10^{-7} \text{m}$ のマグネタイトの場合には、付着層が単一層であっても、機械的保護層として厚いために、安定化されているものと考えられる。これに対して、 $d_{sp} = 3 \times 10^{-7} \text{m}$, $1 \times 10^{-7} \text{m}$ のマグネタイトの場合には、安定化が実現される機械的保護層の厚さまで多層となったものと考えられる。したがって、Fig. 6に示したような複合体粒子平均径の付着占有面積に対する強い依存性は、機械的保護層の厚さによる立体的安定効果も寄与していると考えられるべきであろう。

2.6 複合体粒子のSEM観察

Fig. 10に添加量 $W = 2.2 \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ で生成した複合体粒子の全体像、表面、断面のSEM写真を示した。いずれの場合でも、複合体粒子が真球であることがわかる。また、粒径が $d_{sp} = 9 \times 10^{-7} \text{m}$ のマグネタイトを添加した場合に

Fig.11 Model of adhesion layer of powder on composite particle

は、付着層が単一層であること、また、粒径が $d_{sp} = 1 \times 10^{-7} \text{m}$, $3 \times 10^{-7} \text{m}$ のマグネタイトを添加した場合には、付着層が多層となっていることがわかる。これらの観察結果は、2.5での考察結果を支持している。なお付着層の形態については、Fig. 11に示したように、付着層の一部がベースポリマー中へ浸入したような場合と、ただ単に、ベースポリマー表面に付着層を形成していくような場合との2種類の形態を予想していた。しかしながら、SEMの観察からは、後者の付着形態となっていることが明らかとなった。

結 言

懸濁重合法により磁性粉で均一に被覆されたポリスチレンビーズを生成した。

大きさの異なるマグネタイト粉末を添加し、複合体粒子の粒径分布や平均粒径に及ぼす影響を明らかにした。さらに、ベースポリマー粒子表面におけるマグネタイト粉末の付着状態について考察するとともに、それらを顕微鏡観察によって実証した。この結果、ポリマー滴は、各々の大きさのマグネタイト粉末に対応した付着層厚さによって分散安定化されることが明らかにされた。

Nomenclature

A	= sectional area of sample tube	$[\text{m}^2]$
D_i	= composite particle diameter	$[\text{m}]$
d_p	= mean composite particle diameter	$[\text{m}]$
d_{sp}	= mean particle diameter of powder	$[\text{m}]$
h	= thickness of adhesive layer into water phase	$[\text{m}]$
M	= weight of powder in sample tube	$[\text{kg}]$
N	= number concentration of powder	$[\text{m}^{-3}]$
N_i	= number of composite particle	$[-]$
N_r	= impeller speed	$[\text{s}^{-1}]$
R	= cumulative weight percent of composite particle	$[\%]$
r	= radius of powder particle	$[\text{m}]$

S_p = surface area of polymer particle per unit volume	$[m^2 \cdot m^{-3}]$	θ_1 = contact angle against liquid 1	[degree]
S_T = effective adhesion area occupied by powder	$[m^2 \cdot m^{-3}]$	θ_2 = contact angle against liquid 2	[degree]
S_w = surface area per unit weight	$[m^2 \cdot kg^{-1}]$	ρ_L = density of liquid	$[kg \cdot m^{-3}]$
t = time	[s]	ρ_s = density of powder	$[kg \cdot m^{-3}]$
W = amount of powder added	$[kg \cdot m^{-3}]$	σ = standard deviation	[m]
x = ratio of S_T to S_p	[-]	Literature cited	
Y = yield of composite particles	[-]		
α = fraction of adhesion	[-]	1) Kawakita, M., M. Koishi and S. Taneya: "Funtal Kogaku", p.196, Maki-shoten, Tokyo (1973)	
γ_L = surface tension	$[N \cdot m^{-1}]$	2) Morrison, R: "COLLOIDAL SYSTEMS AND INTERFACES", p.272, WILEY (1988)	
γ_{12} = interfacial tension	$[N \cdot m^{-1}]$	3) Nishikawa, T., M. Senna and H. Kuno: <i>J. Material Sci.</i> , 18 , 1346 (1983)	
γ_1 = surface tension of liquid 1	$[N \cdot m^{-1}]$	4) O'shima, E. and M. Tanaka: <i>Kagaku Kogaku Ronbunshu</i> , 8 , 188 (1982)	
γ_2 = surface tension of liquid 2	$[N \cdot m^{-1}]$	5) Tokuoka, K., M. Senna and H. Kuno: <i>J. Material Sci.</i> , 21 , 493 (1986)	
ϵ = porosity	[-]	6) Tanaka, M. and K. Hayashi: <i>Kagaku Kogaku Ronbunshu</i> , 15 , 1144 (1989)	
η = viscosity of liquid	$[Pa \cdot s]$	7) Tanaka, M. and M. Tanaka: <i>J. Chem. Eng. Japan</i> , 22 , 559 (1989)	
θ = contact angle	[degree]		
θ_{12} = contact angle at liquid liquid interface	[degree]		

Preparation of Fine Polymer Particles Coated Uniformly with Magnetite Powder by Suspension Polymerization

Masato Tanaka, Atsushi Saito, Kazuhiko Hosogai
and Isao Kimura

Dept. of Chem. Eng., Niigata Univ., Niigata 950-21

Key Words : Mixing, Suspension Polymerization, Composite Particle, Size Distribution, Polystyrene Particle

Polystyrene particles coated uniformly with magnetite powder were prepared by suspension polymerization.

The contact angles of the magnetite powders against the liquids were adjusted with a silane coupling agent so that the size distribution and mean size of composite particles would not be affected.

The size and amount of magnetite powder added were changed stepwise, and the effects on size distribution and mean size of composite particles were investigated.

From measurement of the adhesion fraction of magnetite powder and microscopic observation, it was found that the effective adhesion area of magnetite powder and the thickness of the mechanical protective layer controlled the size distribution and mean size of composite particles.