懸濁重合による複合体粒子調製における マグネタイトの添加法の影響[†]

田中真人・飯田真次・斎藤夏風

新潟大学工学部 化学システム工学科^{††}

スチレンの懸濁重合系にマグネタイト粉末を添加することによりポリマーとマグネタイトとの複合体粒子の調製を試みた。マグネタイトの一部はシランカップリング剤であらかじめ表面処理し、液液系に対する親和性の度合いを種々変化させた。

実験では、表面処理したマグネタイトを懸濁重合開始前に添加して初期滴径を調整してから重合を開始した。

その後、未処理のマグネタイトを添加する時間を段階的に変えた。

親油性の強いマグネタイトを添加し、かつ、未処理のマグネタイトの添加が遅い場合には、ポリマー滴間の合一が活発に起こり、結果として内部分散型複合体粒子が生成された。一方、懸濁重合開始前に添加するマグネタイトの親油性の度合いによらず、未処理のマグネタイトを重合初期領域に添加すると合一が抑制され、結果として被覆型複合体粒子が生成された。

緒 言

ポリマーと各種固体微粉末との複合体粒子は、電子写真式複写機の現像剤であるトナーやキャリアー、ラテックス診断薬、メタリック塗料、紫外線吸収用化粧品等多くの分野で応用されているが、さらに高機能化を目指して種々な複合体粒子が開発されている (Toray, RC., 1994)。

著者らも先にトナーやキャリアーへの応用を念頭におき、フェライトやマグネタイトの磁性微粉末の懸濁下でスチレンの懸濁重合を実施し、ポリマー基被覆型複合体粒子を生成した (Tanaka *et al.*, 1989; Tanaka *et al.*, 1992)。この複合体粒子の生成は、懸濁重合開始時に添加される磁性微粉末が重合終了まで懸濁安定剤としての役割を果たしつつ、最終的にはポリマー粒子表面に付着する、という機構による。実験では、微粉末の液液系に対する接触角によって、複合体粒子の粒径分布や微粉末の付着強度及び付着量が強い影響を受けることを明らかにした。

さらに、固体微粉末の接触角が小さくなるにつれて、すなわち親油性の度合いが強くなるにつれて複合体粒子の粒径は大きくなった。これは、親油性の強い固体微粉

末が被覆したポリマー滴は、固体微粉末の架橋作用により合一が生じやすくなるためである、と推察した。もし、このように合一が促進されるならば、ポリマー滴表面に付着していた固体微粉末は合一に伴いポリマー滴内部に分散するようになるであろう。このような現象が進行している過程において、懸濁安定剤を添加して合一を抑止すれば、固体微粉末の包含量はこれまでに経験した合一の頻度に依存することになる。

したがって、合一を促進する固体微粉末の親油性の度合いと、懸濁安定剤を添加する時期によって、複合体粒子内部に包含される固体微粉末の量を制御することが可能となるであろう。また、複合体粒子の構造という立場から、被覆型あるいは内部分散型の構造を構築することが可能となるであろう。

本研究の目的は、マグネタイト微粉末懸濁下でスチレンの懸濁重合を実施し、マグネタイトの親油性の度合いと未処理のマグネタイトの添加時期が、複合体粒子の構造にどのような影響を及ぼすのかを明らかにするとともに、マグネタイト包含量と合一挙動の関係を明らかにすることである。

1. 実 験

1.1 実験装置および方法

Fig. 1 に実験装置の概略図を示す。反応槽は内径 $8.5 \times 10^{-2} \text{ m}$ のセパラブルフラスコであり、実容積は $5 \times 10^{-4} \text{ m}^3$ である。槽壁には図示したような位置にアルミニ

[†] 1996 年 3 月 8 日受理；化学工学会第 59 会（仙台，1994 年 4 月）にて一部発表

^{††} 〒 950-21 新潟市五十嵐 2-8050

Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus

ウム製の邪魔板（幅は翼径の1/10）4枚が取り付けられている。搅拌翼は翼径 5×10^{-2} mの6枚羽根ディスクタービンであり、槽底から液深の1/3の位置に設置した。

まず、連続水相の一定量を入れた反応槽に N_2 ガスを吹込み、一定時間（約一時間）バブリングすることにより溶存酸素を除去した。その後、所定の速度の搅拌下で、所定濃度の重合開始剤を溶解してあるスチレンモノマーと表面処理したマグネタイト（**TMG**）の一定量を反応器に順次添加した。そして、一定時間（約30分）搅拌を継続することにより初期滴径調整してから重合温度（70°C）に維持して懸濁重合を開始した。それから、所定時間経過した時点で未処理のマグネタイト（**UMG**）を添加した。なお、スチレンモノマーに溶解してある重合禁止剤は、水酸化ナトリウム水溶液（濃度0.1 kmol/ m^3 ）で洗浄することにより予め除去した（Tanaka *et al.*, 1989）。

以上のような操作を、重合開始前に添加するマグネタイト（**TMG**）の親油性の度合いと未処理のマグネタイト（**UMG**）を添加する時間を段階的に変えて実施した。

1.2 実験条件

本実験で採用した実験条件は以下のようである。

連続相：イオン交換水（容積： $4.05 \times 10^{-4} m^3$ ）

分散相：スチレンモノマー（東京化成（株）製）

（容積： $4.5 \times 10^{-5} m^3$ ）

重合開始剤：過酸化ベンゾイル（日本油脂（株）製）

（濃度： $0.3 kmol/m^3$ スチレン）

搅拌翼：6枚羽根ディスクタービン

搅拌速度： $4.17 s^{-1}$

表面処理剤：トリエトキシメチルシラン

（濃度： $0 \sim 0.7 kmol/m^3$ ）

表面処理したマグネタイト添加量： $6.7 kg/m^3$ （7.65 wt%-スチレン）

未処理マグネタイト添加量： $3.0 kg/m^3$ （3.15 wt%-スチレン）

重合温度：70°C

1.3 マグネタイトの表面処理法と評価法

マグネタイトの表面処理は前報（Tanaka *et al.*, 1989）と同じ方法によった。すなわち、一定量の脱水トルエン（ $3 \times 10^{-3} m^3$ ）とマグネタイト（ $40 \times 10^{-3} kg$ ）をセパラブルフラスコに入れた。ここに所定量のトリエトキシメチルシラン（**TES**）を注入し、114°Cの一定温度で5時間搅拌下反応させた。その後、マグネタイトをメタノールで洗浄し、吸引濾過してから一昼夜減圧乾燥した。このような表面処理操作を**TES**濃度を段階的に変えて実施した。

このように表面処理したマグネタイトの親油性の度合いは、前報（Tanaka *et al.*, 1992）と同様に水とモノマーに対する接触角をそれぞれ測定することにより評価した。

1.4 重合率とポリマー相の粘度の測定

重合率とこれに対応するポリマー相の粘度は、ポリマー一滴の合一やマグネタイトの付着に影響を及ぼす重要な物性であるので、以下のようにして測定した。すなわち、懸濁重合と同じ条件（開始剤濃度、重合温度）で塊状重合を実施した。そして、一定時間毎にポリマー相をサンプリングし、重合率は前報（Tanaka *et al.*, 1992）の方法に従って沈殿法により、また、ポリマー相の粘度は振動粘度計（VM-1 A-L型、山一電機社製）により、それ

Fig. 2 Fractional conversion

ぞれ測定した。

1.5 マグネタイト含有率の測定

複合体粒子には、ポリマー粒子表面を被覆しているマグネタイトとポリマー粒子内部に分散しているマグネタイトが観察された。そこで、この2種類のマグネタイトの量は以下のようにして測定した。すなわち、複合体粒子の一定量 (M_1) を塩酸水溶液 (1N) に添加して粒子表面に付着しているマグネタイトを溶解した。それから、複合体粒子を水洗乾燥後精秤 (M_2) した。この測定結果からマグネタイトの表面付着量 ($W_1 = M_1 - M_2$) を算出した。次に、この複合体粒子をトルエンに添加してポリマーを溶解することによりマグネタイトを分散させた。そしてこのマグネタイトを新鮮なトルエンで数回洗浄してから汙過乾燥した後に重量を測定することにより包含量 (W_2) を求めた。そして次式により、付着率 Y_1 、含有率 Y_2 、全包含率 Y_3 をそれぞれ算出した。

$$Y_1 = \frac{W_1}{M_1} \quad (1)$$

$$Y_2 = \frac{W_2}{M_1} \quad (2)$$

$$Y_3 = \frac{W_1 + W_2}{M_1} \quad (3)$$

1.6 複合体粒子の観察

生成した複合体粒子を走査型電子顕微鏡 (島津製作所 (株) 製, JSM-5800 型) によって形状やマグネタイトの付着状態を観察した。また、複合体粒子表面および内部におけるマグネタイトの存在を元素分析装置 (ノーラン (株) 製, SYSTEM 9 型) により分析した。さらに、複合体粒子を光学顕微鏡 (オリンパス (株) 製, BH-2 型) により写真撮影し、この像を直接測定 (約 500 個) することにより平均径 (Sauter 径) を求めた。

Fig. 3 Viscosity of polymer phase

2. 結果および考察

2.1 基礎物性

Figs. 2, 3 に重合率とポリマー相粘度の測定結果を示す。重合率は、重合時間 5 時間で約 97% に達している。また、ポリマー相粘度は、重合率 10% 付近から急激に増加している。**TMG** の親油性が強くなるにつれて、**TMG** が重合開始時にモノマー滴表面に付着する状態や、液滴間の合一に及ぼす影響が異なるものと思われる。これに対して、**UMG** はむしろ分散安定化効果が強く、ポリマー滴の合一を抑制するものと思われる。したがって、重合率と分散相粘度は、**UMG** を添加する重合率と、この時の液物性に依存するポリマー滴の分散挙動 (合一と分裂) を議論する上で重要な物性である。

Fig. 4 に **TES** 濃度 C_s とマグネタイトの接触角 θ との関係を示す。本実験の **TES** 濃度範囲において、接触角は濃度とともに 86° ($C_s=0$) から 71° ($C_s=0.7 \text{ kmol/m}^3$) へと低下し、親油性が強くなっている。

2.2 未処理マグネタイトの添加時間の影響

Fig. 5 に **UMG** を添加する経過時間を段階的に変化させて生成した複合体粒子の平均粒径を示す。接触角が小さくなるにつれて、すなわち、**TMG** の親油性の度合いが強くなるにつれて、また、**UMG** の添加が遅くなるにつれて平均粒径は大きくなっている。図には示していないが、このように合一が顕著になると粒径分布は広がった。接触角 $\theta=71^\circ$ の **TMG** を添加した場合には、重合開始時 ($t=0$) に **UMG** を添加すると平均粒径は $d_p=4.1 \times 10^{-4} \text{ m}$ であったものが、2 時間経過してから **UMG**

Fig. 4 Dependence of contact angle on concentration of coupling

Fig. 6 a Dependence of fractional weight of adhered magnetite on adding time of *UMG*

Fig. 5 Effect of adding time of *UMG* on mean particle diameter

Fig. 6 b Dependence of fractional weight of contained magnetite on adding time of *UMG*

を添加すると $d_p = 8.0 \times 10^{-4}$ m となり、約 2 倍の大きさになっている。また、*TMG* に代わり重合開始前に *UMG* を添加した場合には、粒径はほぼ一定 ($d_p = 2.8 \times 10^{-4}$ m) となった。なお、重合開始前に *TMG* だけを添加した場合には、接触角によらず 3 時間以降で重合系は集塊した。これらのことから、*TMG* はポリマー滴の合一促進効果を発現していること、この効果は親油性の度合いが強い程顕著になっていること、が分かる。

Fig. 6 に、Fig. 5 の条件で生成された複合体粒子に対するマグネタイトの含有率の *UMG* の添加時間への依存性を示す。付着率 Y_1 は、親油性の度合いが強い程、また、添加が遅い程低い値となっている。例えば、*UMG* だけを添加した場合には、添加時間によらずほぼ一定の値

($Y_1 = 0.097$) となっている。これに対して接触角 $\theta = 71^\circ$ の *TMG* を添加した場合には、*UMG* の添加が遅くなるにつれて、 $Y_1 = 0.096$ ($t = 0$) から $Y_1 = 0.042$ ($t = 3$ h) に減少している。このように付着率 Y_1 が減少するのは、合一が生ずる際に *TMG* とともにポリマー滴内部に取り込まれることによるためと思われる。

一方、内部包含率 Y_2 は、親油性の度合いが強い程、また、添加が遅い程高い値となっている。例えば、接触角 $\theta = 71^\circ$ の *TMG* の場合には、*UMG* を 3 時間経過後に添加すると $Y_2 = 0.04$ に増えている。したがって、全含有率 Y_3 は、図には示していないが、全ての条件で、 8.2×10^{-2} から 9.0×10^{-2} の範囲の値となり、お互いに接近した値となっている。これらのことから、親油性の度合いが強

Fig. 7 Mechanism for production of composite particle

くなると合一が顕著になること、**UMG**の添加が遅いとそれまでに生ずる合一が増すこと、結果として付着率は減少し、内部含有率は増えること、などが明らかとなった。また、全含有率の値がどの条件においても大差なく、かつ、仕込量に基づく計算値 ($Y_3=1.08 \times 10^{-1}$) に近接していることから、添加したマグネタイトの80%以上が複合体粒子の生成に寄与していることが分かる。

2.3 複合体生成メカニズム

マグネタイトの親油性が強い程複合体粒子の粒径は大きくなることや、内部に含有されるマグネタイト量が増加することから、**Fig. 7**に示したような複合体生成メカニズムが提案される。すなわち、重合開始前に添加した**TMG**はモノマー滴表面に付着する。親油性の強い**TMG**は、モノマー滴内部深く入りこんで付着するようになるために、付着層の立体的安定化効果が低減することと、モノマー滴間の架橋作用を発現するようになるために合一が促進される (Tanaka *et al.*, 1992)。この合一に伴って液滴表面に付着していたマグネタイトは液滴内部に含有されるようになり、結果として内部分散型複合体粒子が生成されることになる。このような現象は、**TMG**の親油性が強くなるにつれて顕著になる。**UMG**を初期に添加すると合一は抑制されるために、被覆型複合体粒子が生成されることになる。

このように含有率は重合過程におけるポリマー滴の合一に強く依存しているので、以下のような考察を試みた。

すなわち、Eq. (4)のように定義した合一率 λ と内部含有率 Y_2 との関係を調べ、その結果を**Fig. 8**に示す。ここで、合一率はRietema (1964)によって提案された合一パラメータと同様の物理的意味を持つ。すなわち、複合体粒子の平均体積と初期液滴の平均体積の比であり、初期液滴が合一した個数で合一の度合いを評価しようとするものである。また、 ϵ はスチレンの体積収縮率であ

Fig. 8 Correlation of fractional weight of contained magnetite and coalescence rate

り、ここでは密度測定から $\epsilon=0.82$ とした。内部含有率はどの条件においても合一率とともにほぼ直線的に増加している。このことから複合体粒子内部に存在しているマグネタイトは合一に伴って包含されたという考え方が支持される。

$$\lambda = \frac{(\text{平均複合体粒径})^3}{\epsilon(\text{初期平均滴径})^3} \quad (4)$$

2.4 複合体粒子の観察

Fig. 9に、接触角 $\theta=76^\circ$ の**TMG**を重合開始前に添加し、かつ、経過時間 $t=0$ (**Fig. 9 a**)と $t=2$ h (**Fig. 9 b**)で**UMG**をそれぞれ添加して生成された複合体粒子の**SEM**写真を示す。複合体粒子は完全球であること、粒子表面には均一なマグネタイトの付着層が形成されていることが分かる。

Fig. 10に、**Fig. 9**で観察した複合体粒子の断面を元素分析した結果を示す (**Fig. 10 a**, $t=0$; **Fig. 10 b**, $t=2$ h)。 **Fig. 10 a**から、**UMG**を重合開始時に添加した場合には、**UMG**の分散安定化効果が発現されたために合一

$t=0$

$\theta = 76^\circ$

$t=2 \text{ h}$

Fig. 9 SEM of composite particle

が抑制され、結果として複合体粒子表面にのみマグネタイトの存在が観察される。これに対して、2時間経過してから **UMG** を添加した場合には、**TMG** が被覆したポリマー滴間の合一が顕著に生じた結果として、粒子内部に含有されたマグネタイトと、粒子表面に付着したマグネタイトが観察される。

このような結果からも、Fig. 7 に提案した複合体生成メカニズムの妥当性が支持される。

結 言

懸濁重合系に種々の度合いに親和性を变化させたマグネタイトと未処理のマグネタイトを添加して複合体粒子を生成する操作において、以下のことが明らかとなった。

- ① 親油性の強いマグネタイトを添加するとポリマー滴の合一が促進されるが、親油性の弱いマグネタイトを添加することにより合一が抑制される。
- ② 親油性の強いマグネタイトが付着したポリマー滴の合一に伴い、マグネタイトがポリマー滴内部に取り込まれ、結果として内部分散型複合体粒子が生成される。
- ③ 固体微粉末の親油性を調整することにより、被覆型や内部分散型の複合体粒子が生成できる。

Nomenclature

C_s = concentration of coupling agent [kmol/m³]
 d_p = mean composite particle diameter [m]

(a) $t=0$

(b) $t=2 \text{ h}$

Fig. 10 Observation of magnetite in composite particle

M	= weight of composite particles	[kg]	effect on chemical reaction, <i>Advances in Chem. Enging.</i> , Vol. 5., p. 237-250, Academic Press, London, England (1964)
t	= time	[h]	
x	= fractional conversion	[-]	
W_1	= weight of magnetite adhered on surface of composite particles	[kg]	Tanaka, M. and K. Hayashi; "Preparation of Polystyrene Particles Coated with Ferrite Powder by Suspension Polymerization," <i>Kagaku Kogaku Ronbunshu</i> , 15 , 1144-1152 (1989)
W_2	= weight of magnetite contained in composite particles	[kg]	Tanaka, M., A. Saito, K. Hosogai and I. Kimura; "Preparation of Fine Polymer Particles coated Uniformly with Magnetite Powder by Suspension Polymerization," <i>Kagaku Kogaku Ronbunshu</i> , 18 , 330-337 (1992)
Y_1	= fraction of weight of magnetite adhered on surface of composite particles	[-]	Tanaka, M., H. Tanaka, I. Kimura and N. Saito; "Effect of Divided Addition of Suspension Stabilizer on Particle Size Distribution in Suspension Polymerization of Styrene," <i>Kagaku Kogaku Ronbunshu</i> , 18 , 528-534 (1992)
Y_2	= fraction of weight of magnetite contained into composite particles	[-]	Tanaka, M., K. Hosogai, T. Yuda, I. Kimura and N. Saito; "Preparation of Composite Particles Composed of Polystyrene and Carbon Silicide by Suspension Polymerization," <i>Japan Society of Colored Material</i> , 65 , 484-491 (1993)
Y_3	= overall fraction of weight of magnetite ($Y_1 + Y_2$)	[-]	Toray, R. C.; Biryushi polima no shintenkai, Toray Research Center, Tokyo, Japan (1994)
λ	= coalescence rate	[-]	
θ	= contact angle of magnetite powder	[degree]	

Literature cited

Reitema, K.,; Segregation in liquid-liquid dispersions and its

Effect of Method for Adding Magnetite in Preparation of Composite Particles by Suspension Polymerization

Masato Tanaka, Shinji Iida and Natsukaze Saito

Department of Chemical Engineering, Niigata University, Niigata, 950-21

Key Words: Mixing, Composite Particles, Suspension Polymerization, Polystyrene Particles

Composite particles composed of polystyrene and magnetite were prepared by suspension polymerization. A part of magnetite powder was treated by silane coupling agent in order to adjust the affinity for the liquid-liquid system. The treated magnetite was added into the continuous water phase prior to suspension polymerization. On the other hand, untreated magnetite was added after the start of polymerization. Coalescence between the polymer droplets vigorously occurred by the addition of the stronger hydrophobic magnetite and the later addition of untreated magnetite.

This addition method prepared the composite particles in which magnetite was included. An early addition of untreated magnetite prevented coalescence and prepared the composite particles uniformly coated by magnetite, irrespective of the degree of hydrophobicity.