懸濁重合におけるポリマー粒子径に及ぼす固体微粉末安定剤の調製条件の影響[†]

田口佳成¹・細貝和彦²・田中真人^{1††}

¹新潟大学工学部 化学システム工学科, 950-2181 新潟市五十嵐 2-8050

²長岡工業高等専門学校 物質工学科, 940-8532 長岡市西片貝町 888

スチレンの懸濁重合において、固体微粉末安定剤の調製条件がポリマー粒子径に及ぼす影響について検討した。

実験では固体微粉末安定剤として炭酸カルシウムを採用し、異なる温度で調製した。調製された炭酸カルシウムの形状や粒子径は温度により大きく異なり、結果として生成するポリマー粒子の粒子径も著しく異なった。すなわち、20℃で調製された炭酸カルシウムを添加した場合には、粒子径の大きなポリマー粒子が、70℃で調製された炭酸カルシウムを添加した場合には、粒子径の小さなポリマー粒子が生成された。

緒 言

一般にスチレンの懸濁重合では、懸濁安定剤として固体微粉末が、また懸濁安定助剤として界面活性剤が添加され (Yuan *et al.*, 1991), 重合過程の液液分散系の安定性が維持されている。このような固体微粉末が懸濁安定剤の場合には、固体微粉末の物性、例えば、形状、大きさ、液体に対する親和性、ゼータ電位等が、懸濁系の安定性に、結果としてポリマー粒子径分布に大きな影響を与えることが知られている (Tanaka *et al.*, 1996; O'Shima and Tanaka, 1982 b; Tanaka and Kimura, 1993)。しかしながら、これらの影響について系統的な検討はなされていない。

そこで、本研究では固体微粉末の形状と大きさの影響に焦点を絞って、ポリマー粒子径分布に及ぼす影響について検討した。固体微粉末として、反応原料濃度、pH、温度、等の調製条件によって容易に結晶構造や大きさ、形状を制御しうる炭酸カルシウムを採用した (Arai and Yasue, 1991)。そして実験では、炭酸カルシウムの調製条件を段階的に変化させて生成した炭酸カルシウムを添加して、液滴の分散状態、ポリマー粒子径分布や粒子径の均一性に及ぼす影響について検討した。

1. 実 験

1.1 試 薬

スチレンモノマーは、懸濁重合に先立ち、0.1 kmol/m³の水酸化ナトリウム水溶液と3回接触洗浄することにより重合禁止剤を予め除去した。炭酸カルシウムを調製するための反応原料である炭酸ナトリウムと塩化カルシウム (いずれも関東化学株式会社製) はそのまま使用した。

1.2 炭酸カルシウムの調製

炭酸カルシウムの調製条件を Table 1 に示した。

炭酸カルシウムは次式で示される反応式に従い、塩化カルシウム水溶液と炭酸ナトリウム水溶液とを攪拌速度 6 s⁻¹、温度 20℃ および 70℃ のもとで調製した。

この反応の副生成物である塩化ナトリウムは液液分散系の分散特性に影響を及ぼすので (Wang and Brooks, 1992), 調製した炭酸カルシウムスラリーは、洗浄、濾過、乾燥した後、懸濁安定剤として使用した。以下、20℃と70℃で調製した炭酸カルシウムをそれぞれ、CA I、CA II とする。

1.3 実験装置

Fig. 1 に実験装置の概略図を示した。反応槽は内径 8.5 × 10⁻² m、高さ 1.1 × 10⁻¹ m のセパラブルフラスコ (実容積: 5.0 × 10⁻⁴ m³) である。なお反応槽には常法通り (Taguchi and Tanaka, 1998), 自由液表面からの気泡の巻き込みを防ぐために、図示したような位置にアルミニウム製の邪魔板 (幅: 1.0 × 10⁻² m) が4枚取り付けられてある。攪拌翼は翼径 5.0 × 10⁻² m の6枚羽根ディスクタービンであり、槽底から 3.0 × 10⁻² m (液深の 1/3) の位置に設置した。

1.4 実験方法

実験方法を以下に示す。なお、実験条件を Table 2 に示した。はじめに、反応槽に連続相であるイオン交換水の一定量を投入し、そこへ所定温度で予め調製した炭酸カルシウムを添加した。この反応槽を一定の温度に保たれている恒温槽に固定し、所定の攪拌速度で攪拌を開始した。その後、反応槽を重合温度まで昇温した。一方、一定量のスチレンモノマーに所定量の過酸化ベンゾイルを溶解しこれを分散相とした。この分散相を反応槽に注入して懸濁重合を開始した。

以上の操作を、20℃、および70℃の調製温度で調製した炭酸カルシウム (CA I、CA II) を添加し実施した。重合が終了した後、濾過、乾燥を行ないポリマー粒子を得た。

1.5 特性評価

1.5.1 炭酸カルシウムの形状観察 各温度で調製した炭酸カルシウムを走査型電子顕微鏡により写真撮影し、これより粒子径および形状を観察、評価した。

1.5.2 液滴径 重合反応槽から一定時間ごとに液滴をサンプリングした。この液滴を光学顕微鏡により写真撮影し、前報 (Tanaka *et al.*, 1996) と同様、この写真より約500個の滴径を測定し、滴径分布および平均滴径 (d_m) を求めた。なお、平均滴

[†] 1999年1月11日受理

^{††} tanaka@eng.niigata-u.ac.jp

Table 1 Preparation for Calcium Carbonate

Calcium Chloride Aqueous Solution	Water	$3.85 \times 10^{-4} \text{ m}^3$
	Calcium Chloride	$0.105 \text{ kmol/m}^3\text{-Water}$
Sodium Carbonate Aqueous Solution	Water	$2.0 \times 10^{-5} \text{ m}^3$
	Sodium Carbonate	$1.01 \text{ kmol/m}^3\text{-Water}$
Stirring Speed		6 s^{-1}
Preparation Temp.		20, 70°C

Table 2 Polymerization Condition

Continuous Phase	Water	$4.05 \times 10^{-4} \text{ m}^3$
	Calcium Carbonate	$0.05 \text{ kmol/m}^3\text{-Water}$
Dispersed Phase	Styrene	$4.5 \times 10^{-5} \text{ m}^3$
	Benzoyl Peroxide	$0.1 \text{ kmol/m}^3\text{-Styrene}$
Hold-Up		0.1
Stirring Speed		6 s^{-1}
Polymerization Time		8 h
Polymerization Temp.		70°C

径として次式で示される体面積平均径を採用した.

$$d_M = \frac{\sum_{i=1}^k d_i^3}{\sum_{i=1}^k d_i^2} \quad (2)$$

1.5.3 液滴個数濃度 液滴個数濃度 (N_V) を次式に従い算出した.

$$N_V = \frac{(\text{全ポリマー体積/液滴1個の体積})}{(\text{連続相体積} + \text{全ポリマー体積})} \\ = \frac{(V_M \cdot \rho_M / \rho_P)}{(\pi \cdot d_M^3 / 6) \cdot [V_C + (V_M \cdot \rho_M / \rho_P)]} \quad (3)$$

なお, V_M は全モノマー体積, V_C は連続相体積, ρ_M はモノマー密度, ρ_P はポリマー密度である.

1.5.4 合一速度の評価 合一速度は, 液物性と攪拌エネルギーに依存している (O'Shima and Tanaka, 1982 a). また, 液滴個数濃度は, 合一と分裂速度のバランスにより時々刻々変化する. そこで, 重合過程において, 平均液滴径が増加する領域, すなわち, 液滴個数濃度が減少する領域では合一支配であると考え, 次式によって評価される値を擬合一速度 (R_C) と定義した. そして, 固体粉末の添加の影響をこの擬合一速度によって考察を加えた.

$$R_C = -(\text{液滴個数減少速度}) = -\left(\frac{dN_V}{dt}\right) \quad (4)$$

1.5.5 ポリマー粒子の粒子径分布および平均粒子径 Tyler メッシュにより篩分級し, その重量から粒子径分布, および平均粒子径を算出した. なお, 平均粒子径は体面積平均径 (d_M , eq. (2)) である.

1.5.6 ポリマー粒子径の均一性 篩分級の結果より次式にしたがい全均一係数 (UT) を算出し, ポリマー粒子径の均一性を評価した.

$$UT = \frac{d_{90}}{d_{40}} + \frac{d_{60}}{d_{10}} \quad (5)$$

ここで, d_{10} , d_{40} , d_{60} , d_{90} は重量基準累積分布曲線における 10%, 40%, 60%, 90% である. なお, 全均一係数は 2 に近い値は

Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus

▲ Ca I (Prepared at 20°C)

▲ Ca II (Prepared at 70°C)

Fig. 2 SEM micrographs of calcium carbonate prepared at each temperature

ど粒子径が均一であることを示している.

2 結果および考察

2.1 炭酸カルシウムの形状および粒子径

Fig. 2 に各々の温度で調製した炭酸カルシウムの SEM 写真を示した. 調製温度によって炭酸カルシウムの形状と粒子径が大きく異なっている. まず, CA I では粒子径は約 $5 \mu\text{m}$ の菱面体状の結晶であり, それぞれの粒子は比較的揃っている. 次に, CA II では粒子径は長軸約 $4 \mu\text{m}$, 短軸約 $0.6 \mu\text{m}$ の斜方状の結晶であり, 各々の結晶は粒子径が比較的揃っている. このように, 調製温度によって異なる形状をもつ炭酸カルシウムを添加した.

2.2 液滴径の経時変化に及ぼす影響

Fig. 3 に重合過程における液滴径の経時変化を示す. CA I を添加した場合と CA II を添加した場合とでは重合終了時 (8h) のポリマー滴径が大きく異なっている. また, CA I を添加した場合には, ポリマー滴径は CA II を添加した場合よりも常に大きくなっている.

CA I を添加した場合においては, 重合開始時 (0h) ではモノマー滴径は $d_{M0} = 0.25 \times 10^{-3} \text{ m}$ であり, 重合時間の経過とともに緩やかに増加している. そして, 約 3h 経過してから急激に増加し

Fig. 3 Transient feature of mean diameter of polymer droplets

Fig. 4 Transient feature of number of polymer droplets

ているが、6 h 付近からは、緩やかに増加している。重合終了時では $d_{M8}=1.5 \times 10^{-3}$ m まで合一成長しており、この成長の度合いは、 $d_{M8}/d_{M0}=6$ ほどになっている。一方、CA II を添加した場合においては、重合開始時では CA I を添加した場合と同様にモノマー滴径は $d_{M0}=0.25 \times 10^{-3}$ m となっている。しかしながら、重合時間が経過してもほぼ一定の値を示しており、最終的なポリマー滴径も $d_{M8}=0.4 \times 10^{-3}$ m 程度である。重合開始時と比較するとポリマー滴径の成長の度合いは $d_{M8}/d_{M0}=1.6$ となっている。このことから、CA II の添加は、重合開始時に形成されたモノマー滴を終始安定に維持していることを示している。

2.3 擬合一速度に及ぼす影響

滴径の経時変化を、合一速度の観点から評価するために液滴個数濃度の経時変化を求めた結果を Fig. 4 に示す。液滴個数濃度は、CA I と CA II を添加した場合とでは、重合終了時において大きく異なっている。まず CA I を添加した場合においては、重合開始時では液滴個数濃度は $N_{v0}=1 \times 10^{10}$ number/m³ であるが、重

Fig. 5 Transient feature of coalescence rate of polymer droplets

合時間の経過とともに徐々に減少し、3 h を境に急激に減少している。そして重合終了時には重合開始時に形成されたモノマー滴が約 216 個ほど合一したこととなる。また CA II を添加した場合においては、重合開始時では CA I を添加した場合と同じく、液滴個数濃度は $N_{v0}=1 \times 10^{10}$ number/m³ 程度であるが、重合時間が経過してもほぼ一定となっている。重合終了時には、液滴個数濃度は $N_{v8}=3 \times 10^9$ number/m³ であり、結果として重合開始時に形成されたモノマー滴が 4 個合一したこととなる。

この液滴個数濃度の経時変化曲線から求めた擬合一速度の経時変化を Fig. 5 に示した。CA I と CA II を添加した場合には、擬合一速度は、重合時間とともに増加し、約 3 h 経過した時点で最大となっている。また CA I を添加した場合には、CA II を添加した場合よりも擬合一速度が大きな値を示している。まず、CA I を添加した場合には、重合時間の経過とともに擬合一速度は増加し、重合時間 1 h 付近から急激に増加している。そして 3 h で極大値 ($R_c=4.2 \times 10^9$ number/h·m³) をとる。その後は、擬合一速度は急激に減少し 5 h で $R_c=2.6 \times 10^8$ number/h·m³ となっている。一方、CA II を添加した場合においては、重合時間の進行とともに緩やかに増加し、3 h で極大 ($R_c=2.6 \times 10^9$ number/h·m³) となっている。その後は、擬合一速度は緩やかに減少している。これらの結果は大島らの報告と一致している (Oshima and Tanaka, 1982 a; Tanaka and Oshima, 1982)。

Fig. 6 に重合率を示す。Fig. 5 においてポリマー滴間の合一が最大となっている重合時間 3 h では、重合率は 0.52 である。この結果は大島らの報告 (Oshima and Tanaka, 1982 a) とほぼ一致している。

2.4 ポリマー粒子径分布に及ぼす影響

Fig. 7 にポリマー粒子の粒子径分布を示した。粒子径分布は、CA I を添加した場合と、CA II を添加した場合とでは大きく異なっている。すなわち、CA I を添加した場合には粒子径分布は大きく大粒子径側へシフトしており、かつ粒子径分布はブロード (分布幅 3×10^{-3} m) となっている。一方、CA II を添加した場合には粒子径分布はシャープ (分布幅 0.7×10^{-3} m) となっている。しかしながら、全均一係数を比較すると CA I を添加した場合には約 $UT=3.50$ 、CA II を添加した場合には $UT=3.25$ とほぼ同じ値を示している。粒子径分布の幅は CA I を添加した場合には、CA

Fig. 6 Transient feature of conversion

Fig. 7 Particle size distribution of polymer particles

IIを添加した場合より明らかに小さく1/4ほどとなっている。しかしながら、均一性としてみた場合、CA Iを添加した場合にはポリマー平均粒子径は $1.8 \times 10^{-3} \text{ m}$ であることから、この平均粒子径を基準に考えると分布幅はそれほど大きくなく、比較的均一であるといえる。次に粒子径分布を正規確率紙にプロットした結果をFig. 8に示す。Fig. 8より、良い直線性を示していることから、本実験で生成したポリマー粒子の粒子径分布は正規分布に従うことが分かった。粒子径分布を正規分布式に従って表すと、Eqs. (6), (7)を得る。

CA Iに対して、

$$f(d) = \frac{1}{0.33 \cdot \sqrt{2} \cdot \pi} \exp \left[-\frac{1}{2} \cdot \left(\frac{d - 1.36}{0.33} \right)^2 \right] \quad (6)$$

CA IIに対して、

$$f(d) = \frac{1}{0.22 \cdot \sqrt{2} \cdot \pi} \exp \left[-\frac{1}{2} \cdot \left(\frac{d - 0.44}{0.22} \right)^2 \right] \quad (7)$$

両式の比較から、CA IIの添加がより均一性の高いポリマー粒子を生成していることが分かる。Fig. 5より、CA Iを添加した場合には $t=3 \text{ h}$ における擬合一速度がCA IIを添加した場合の擬合一速度よりも大きいことが分かる。このことが、CA Iを添加した場合には粒径分布の広いポリマー粒子の生成に寄与したものと考えられる。

Fig. 8 Particle size distribution on normal probability paper

Fig. 9 Adhesion layer of calcium carbonate on polymer droplet

2.5 ポリマー滴安定化モデル

固体微粉末の安定化効果は、ポリマー滴表面に形成される付着層の厚さや密度によって発現される (Taguchi and Tanaka, 1998) ので、単位体積あたりの表面積の大きい固体微粉末、すなわち粒子径の小さい固体微粉末の分散安定化効果は強く発現するものと考えられる。ゆえに、Fig. 2からも分かるように、CA IIはCA Iよりも比較的小さい結晶であることから、ポリマー滴の被覆可能な面積が増加し、その結果、ポリマー滴間の合一をより強く抑制し、良好な分散安定化効果が発現したのと考えられる。しかしながら、CA IIは針状であり、この特異な形状の液液分散系特性に及ぼす影響は無視できないものと考えられる。現在、このことについて明確に言及できないが、Fig. 9に示すような付着モデルを考え、定性的考察を加えた。CA Iは、Fig. 2からも分かるように、菱面体状であり比較的大きな結晶であるためにポリマー滴表面における付着面積は少なく、かつ付着層はその形状のために単層をなし、付着層の厚さは薄くなるものと考えた。これに対して、CA IIは粒子径が小さいことから、ポリマー滴表面における付着面積は相対的に大きく、かつ、斜方状であるために炭酸カルシウム同士が絡み合い、厚い保護層を形成するものと考えた。この結果、CA IIを添加した場合にはポリマー滴間の合一抑制効果が強く発現したのと思われる。本条件下で生成された炭酸カル

Fig. 10 Cross sectional SEM and EPMA micrographs of polymer particles

シウムのゼータ電位やイオンの溶解量がほぼ同じであったことから、形状に主眼をおいて考察したが、異なる物質を添加した場合には、形状の影響として必ずしも同じ結果が得られるとは限らないであろう。

次に、Fig. 10にCA IおよびCA IIで生成した粒子断面のSEM写真およびEPMA写真を示した。SEM写真より粒子形状はともに真球状であることが分かる。次にEPMA写真ではCA Iを添加した場合には、炭酸カルシウムは粒子表面に存在し内部にはほとんど存在していないこと、また付着層は不均一に被覆していることが確認できる。これに対してCA IIを添加した場合にはCA Iと同様に表面にのみ炭酸カルシウムは存在していることが分かる。しかしながら、CA Iよりも被覆層が厚く、さらに均一に付着している。以上のことから、CA IIを添加した場合には、分散安定化効果が強く発現し、結果として小さくてより均一なポリマー粒子が生成したものと考えられる。またこのことは先の考察の妥当性を指示しているものと考えられる。

結 言

異なる温度で調製した炭酸カルシウムを固体微粉末安定剤として採用し、スチレンの懸濁重合を実施した。そして、重合過程のポリマー滴および生成するポリマー粒子の粒子径分布、平均粒子径に及ぼす影響について検討し、以下のことが明らかとなった。

(1) 炭酸カルシウムを20℃で調製した場合には、粗くてかつ菱面体状の炭酸カルシウムが生成された。結果として、大きくてかつ均一性の度合いの低いポリマー粒子が生成された。一方、70℃で調製した場合には、針状でかつ微細な炭酸カルシウムが生成

された。結果として、小さくてかつ均一性の度合いが高いポリマー粒子が生成された。

(2) 20℃と70℃で調製された炭酸カルシウムを添加した場合には、各々、重合時間3h付近(重合率0.52)でポリマー滴の合一が顕著に起こった。

(3) 20℃と70℃で調製された炭酸カルシウムを添加した場合には、各々生成するポリマー粒子は正規分布にしたがった。

Nomenclature

d	= diameter	[m]
d_M	= sauter diameter	[m]
d_{M0}	= sauter diameter at 0 h	[m]
d_{M8}	= sauter diameter at 8 h	[m]
f	= cumulative frequency	[wt%]
N_V	= concentration of polymer droplets in suspension	[number/m ³]
R_c	= coalescence rate of polymer droplets	[number/h·m ³]
t	= polymerization time	[h]
UT	= total uniformity	[-]
UT_0	= total uniformity at 0 h	[-]
UT_8	= total uniformity at 8 h	[-]
x	= conversion	[-]

Literature cited

- Arai, Y. and T. Yasue; "Controls of Size, Shape, Modification and Composition on Precipitated Particles," *Shikizai*, **64**, 2-11 (1991)
- O'Shima, E. and M. Tanaka; "Coalescence and Breakup in Suspension Polymerization of Styrene," *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **8**, 86-90 (1982 a)
- O'Shima, E. and M. Tanaka; "Effect of Solid Powders on Stability of Suspension Polymerization of Styrene," *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **8**, 188-193 (1982 b)
- Taguchi, Y. and M. Tanaka; "Effect of Solid Powders as Stabilizers on Polymer Particle Sizes in Suspension Polymerization," *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **24**, 633-637 (1998)
- Tanaka, M. and E. Oshima; "Effect of Viscosity of Continuous Phase on Stability of Droplets in Suspension Polymerization of Styrene," *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **8**, 737-738 (1982)
- Tanaka, M. and I. Kimura; "Fukugoutairyuusi no Tyousei," *Chemical Engineering*, **7**, 44-49 (1993)
- Tanaka, M., S. Iida and N. Saito; "Effect of Method for Adding Magnetite in Preparation of Composite Particles by Suspension Polymerization," *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **22**, 1384-1390 (1996)
- Wang, Z. and B. W. Brooks; "Drop Stabilisation by Inorganic Solids in Suspension Polymerization: Modification by Electrolytes using a Wax Model," *Polymer International*, **28**, 239-244 (1992)
- Yuan, H. G., G. Kalfas and W. H. Ray; "Suspension Polymerization," *Macromol. Chem. Phys.*, **C31 (2e3)**, 215-299 (1991)

Effect of Fine Solid Powders as Stabilizers on Distributions of Polymer Particle Diameters in Suspension Polymerization

YOSHINARI TAGUCHI¹, KAZUHIKO HOSOGAI² and MASATO TANAKA¹

¹*Department of Chemical Engineering, Niigata University, Niigata 950-2181*

²*Department of Chemical Engineering, Nagaoka National College of Technology, Nagaoka 940-8532*

Key words: suspension polymerization, polymer particle, solid powder stabilizer, particle diameter distribution, mixing.

In suspension polymerization of styrene, it was discussed how the solid powder prepared under the various conditions affects the polymer particle size distribution. In the experiment, calcium carbonate powder was used as the stabilizer, which was prepared at different temperatures. The shape and the diameter of calcium carbonate prepared are extremely different.

It is found that the addition of calcium carbonate prepared at 20°C forms larger polymer particles than at 70°C.