無機化合物粉体のカプセル化を伴う重合反応

小野堯之・山口 格

Takayuki Ono・Tadashi Yamaguchi, 宮城工業高等専門学校

1. はじめに

近年の科学技術の進歩発展に伴い、材料として要求される物性がますます多様化、高性能化してきたことから各種素材を組み合わせた複合材料がさまざまな分野で注目されている。無機化合物粉体をポリマーに分散させた材料もそういう複合材料の一つで、ゴム、フェノール樹脂、塗料などの工業では比較的早くから行なわれてきたものである。このような不均一、多成分系材料では異種界面の相互作用、分散性などが材料の性能を決定する大きな要因となる。このため、これらの分散系複合材料を製造する場合には無機化合物粉体の表面処理やポリマーの改質をしたのちに混練、成形を行ない、分散性の向上、結合力の強化を図るのが普通である。

無機粉体の表面処理法としてはこれまで多くの試み¹⁾がなされており、なかでもシランおよびチタネート系カップリング剤による処理法が広く行なわれている。しかし、複合材料の製造におけるこのような改質処理法は、学術的にもまだ不明な点が多く、実際面でもかなり高度な技術を必要とし、その後の混練のための設備費、運転エネルギーも大きい。こういった問題点を高分子合成反応を用いて解決しようとする研究もいくつか知られており、Hamann²⁾らの総説がある。たとえばシリカ、クレー、カーボンブラックなどに重合開始剤、ビニルモノマーなどを吸着あるいは化学結合させ

Encapsulation of Inorganic Powder in the Polymerization Reaction

て重合するか、無機固体表面のメカノケミカル反応による重合例などがあり、わが国では大北³⁾、松本⁴⁾らの研究がある。これらの例では、ポリマーの一部は溶媒によっても無機粉体から抽出されない、いわゆるグラフトポリマーの得られる場合が多いが、適用できる無機化合物がかなり限定されること、工程が複雑かつ複雑なこと、放射線を使用することなど工業的製造法としてはやはりいくつかの難点を有している。

著者らは、ポリマー、無機化合物間に相互作用をもつ複合体を通常の重合反応で容易に合成でき、しかもすべての無機化合物に適用可能な方法を種々検討してきた。その結果、無機化合物粉体の存在下、水媒体中でビニルモノマーの重合を行なうことによりほとんどの水難溶性無機粉体がポリマーで均一かつ強固にカプセル化されること、これは直接、樹脂成形加工が可能で分散性に優れた複合材料が得られることを見出した。この複合体は表面処理、混練工程が全く理想的に行なわれたとも考えられるものであり、従来の製造工程の改善のみならず、材料物性の向上、さらには無機素材とポリマーの長所を兼ね備えた新しい材料としても期待される。以下その合成法、複合体の性質、応用などについて概説する。

2. 複合体の合成法

無機化合物 ポリマー複合体の合成はかき混ぜ装置を備えた丸底フラスコに無機化合物粉体、水、ビニルモノマーを加え、40～65℃に保ったのち開始剤（主として亜硫酸水素イオンを生成する物質）を添加し、

小野堯之 宮城工業高等専門学校（981-12 名取市愛島塩手字野田山48）教授・工博（写真左）

昭和38年秋田大学鉱山学部卒。38～51年東北大学工学部助手、52～55年助教授を経て55年4月より現職。専門は高分子化学、材料化学。

<趣味>スポーツ、読書

山口 格 同上、校長・工博（写真右）

昭和24年東北大学工学部卒。24～33年東北大助手、33年助教授、38年教授となり58年退官。東北大学名誉教授。58年4月より現職。専門は高分子化学。

<趣味>旅行、読書

写真 1 アルミノシリケート (a) と PMMA でカプセル化されたアルミノシリケート (b) の SEM 写真 ($\times 5,000$)

写真 2 黒鉛 (a) と PMMA でカプセル化された黒鉛 (b) の SEM 写真 ($\times 5,000$)

30 分～3 時間程度かき混ぜながら重合させる。反応終了時、粉体はフラスコ底部に沈降し、水溶液はほとんどの場合透明でコロイド状ポリマーは存在しない。分別した粉体の形状は無機化合物粉体とほぼ同様であり、走査電子顕微鏡 (SEM) などによって無機粉体表面がポリマーで良好にカプセル化されていることが認められた。写真 1, 2 に無機粉体および複合体の SEM 写真例を示した。このようなカプセル化法は各種の金属酸化物^{5)~7)}、金属硫化物⁸⁾、亜硫酸カルシウム^{9), 10)}、セッコウ^{11)~13)}、黒鉛^{14), 15)}、フィロケイ酸塩鉱物¹⁶⁾、金属粉体^{17), 18)} などの水難溶性無機粉体およびメタクリル酸メチルを主とするほとんどのビニルモノマーに適用可能であった。

3. 重合機構およびカプセル化機構

重合開始剤として亜硫酸などを使用した場合の重合速度は遷移金属を含む化合物の存在下で著しく大きい^{5)~7)}。また得られるポリマーは 1 分子当たり 1～2 個のスルホナート基あるいは硫酸エステル基を有して

おり¹⁰⁾、反応系中にわずかに溶出する無機化合物⁶⁾や微量生成してくる界面活性作用をもつ水溶性の新有機化合物¹⁰⁾の構造決定などから無機粉体が遷移金属を含む場合は亜硫酸水素イオンとの遷移金属イオンとレドックス反応で生ずる亜硫酸水素ラジカルで、また遷移金属を含まない場合は反応系中に存在する酸素と亜硫酸水素イオンからできるラジカルによって重合が開始され¹⁹⁾、初期には主として水相で重合が進行するものと考えられる。

カプセル化機構については静置重合⁸⁾などの結果から、ポリマー末端基と無機粉体の表面電荷とが互いに影響を及ぼしていることが推定されたので、コロイド滴定法²⁰⁾で無機粉体および別個に合成したコロイド状ポリマーの表面電荷を測定し、また電気泳動法により ζ -電位を求めた。これらの結果から亜硫酸開始系では多くの無機粉体は反応系の pH が低下することなどによって正の電荷を、得られるポリマーはその陰イオン末端基に基づく負電荷をもつことが明らかになった。表 1 に数種の無機粉体の表面電荷の値と重合反応で生

写真 3 ポリアクリル酸メチルでカプセル化されたバリウムフェライト粒子の SEM 写真 ($\times 20,000$)

成するカプセル化ポリマーの比率を示したが、表面電荷の大きな粉体ほど負電荷をもつポリマーで良好にカプセル化されている。表 2 は等電点の異なる金属酸化物存在下の重合を亜硫酸以外の重合開始剤で行なった結果を示したものである。中性付近で正の ζ -電位をもつアルミナの場合は正のポリマー末端を与える開始剤 2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)塩酸塩(AIBA・2HCl) よりも負のポリマー末端を与える過硫酸カリウム(KPS) でカプセル化が良好になされるのに対し、負の ζ -電位を有するシリカでは AIBA・2HCl 開始剤でカプセル化が容易に進行する。このようなことは電位決定イオンを用いて正あるいは負に帯電させた硫酸バリウム²¹⁾、アルミナ²²⁾の場合も同様であった。このような結果からポリマーによる無機化合物粉体のカプセル化機構としては先に述べた反応系にわずかに溶出してくる金属イオン、界面活性作用を有する新化合物などの影響も無視はできないものの、主として無機粉

体表面の電荷と成長中のポリマーあるいは生成したポリマー末端基による電荷との静電的相互作用が重合の初期段階で大きな影響を及ぼしており、その後、無機粉体表面上のポリマー層にビニルモノマーが溶解してさらに重合が進行し、良好なカプセル化がなされるものと考えられる。

4. 複合体の性質とその応用

本重合系で得られるカプセル化複合体を良溶媒で十分ソックスレー抽出しても少量のポリマーは抽出されないで無機粉体表面に残る場合が多く、また熱分析では単にブレンドした複合体よりもポリマーの吸熱ピーク温度がかなり高い¹⁰⁾。さらに複合体の融液粘度²³⁾、動的粘弾性²⁴⁾などの測定結果からカプセル化ポリマーは無機粉体表面と強い相互作用を有していると考えられる。またこの複合体は他の方法で得た複合体と比較してコロナ帯電特性が格段に優れており²⁵⁾、この測定はカプセル化状態を評価する新しい方法²⁶⁾としても有用である。

以上のようなことから本複合体は分散性の良い顔

表 1 無機粉体の表面電荷とカプセル化

無機粉体	表面電荷 $\times 10^5$ Faraday/g	生成全ポリマー 中のカプセル化 ポリマー/wt%
FeS	6.30	100
Vein graphite	3.32	100
CuS	2.53	100
Fe ₂ O ₃	2.48	100
CdS	1.82	85
Cu	0.98	28
HgS	0.55	13
SiO ₂	0.45	12

モノマー：MMA，開始剤：H₂SO₃，40～50°C，0.5～5 h

表 2 金属酸化物粉体のカプセル化

金属酸化物	ζ -電位 mV	重合開始剤	生成全ポリマー 中のカプセル化 ポリマー/wt%
Al ₂ O ₃	+27	AIBA・2HCl	32
		KPS	100
TiO ₂	-10	AIBA・2HCl	73
		KPS	66
SiO ₂	-26	AIBA・2HCl	95
		KPS	3

モノマー：MMA，60～65°C，0.5 h

料、フィラー、静電粉体塗料として興味深い。またポリマー含有量が少なくても樹脂成形が容易で機械的強度も大きいことから、優れた導電性プラスチック²⁷⁾および電磁シールド材が、磁性粉体からは磁気特性、加工性に優れたプラスチック磁石²⁸⁾、磁性爆薬²⁹⁾、磁性トナーなどが得られ、成形が困難で安定性に乏しいセラミックス粉体などへの応用もなされている。また音響材料、電子デバイス用放熱絶縁板²⁷⁾や局所治療用磁性カプセル、X線造影剤、人工骨、人工歯、人工腎などの医療材料への応用、さらに圧電・焦電材などの変換機能、センサ機能、分離機能を有する材料への応用が考えられる。また本法は古文化財の保存・修復法³⁰⁾としても有用であることがすでに見い出されている。

5. おわりに

ビニルモノマーの重合反応を利用したポリマーによる無機化合物粉体のカプセル化について概説したが、本系の反応機構のすべてが明らかにされているわけではない。しかし無機粉体とポリマーの表面電荷を考慮して重合条件を適宜選択すれば、ほとんどすべての粉体をポリマーではほぼ均一にカプセル化することができる。本法は従来から知られているマイクロカプセル化法のいずれと比較してもかなり優れた特徴をもっており、特にミクロン以下の微粒子をもポリマーで1個1個カプセル化することが可能である。

最近、長井³¹⁾は界面活性剤型モノマーをシリカ粉体に吸着させたのち重合を行ない、また古沢ら³²⁾はシリカ粒子にセルロース誘導体を吸着させてスチレンの重合を行なうことにより粉体表面がポリマーでカプセル化されることを報告しており、板橋ら³³⁾も無機粉体をカプセル化したのち種々の官能基を導入して有機物と重金属イオンを同時に除去できる複合吸着剤を得ている。このような種々の重合反応を用いて得られるカプセル化複合体はこれまでの成形体、構造材の材料物性の向上などにとどまらず、無機および有機素材の特徴を十分発現できる新しい機能材料として、今後広範な用途が期待できるものと思われる。

文 献

- 高橋 浩，荻原茂示：粉体—理論と応用，丸善（1979）p. 204
- R. Kroker, M. Schneider, K. Hamann: *Progr. Org. Coatings*, **1**, 23 (1972)
- 大北熊一：カーボンブラックのグラフト化，ラバーダイジェスト社（1983）
- 大久保政芳，渡谷誠治，黒田敏一，松本恒隆：日本接着協会誌，**20**，104（1984）
- T. Yamaguchi, H. Tanaka, A. B. Moustafa, T. Ono: *Chem. & Ind.*, 619 (1974)
- 山口 格，田中弘文，小野堯之，遠藤道雄，伊藤博，板橋 修：高分子論文集，**32**，120（1975）
- 山口 格，田中弘文，小野堯之，板橋 修，伊藤博：高分子論文集，**32**，126（1975）
- 山口 格，小野堯之，大原周一：高分子論文集，**34**，413（1977）
- T. Yamaguchi, T. Ono, H. Ito: *Angew. Makro. Chem.*, **32**，177（1973）
- 山口 格，小野堯之，伊藤 博：日本化学会誌，1760（1980）
- 山口 格，田中弘文，小野堯之，板橋 修，榊原善朗，高井雅一：石膏と石灰，**141**，62，（1976）
- 山口 格，田中弘文，小野堯之，板橋 修，半田喜代二：石膏と石灰，**141**，68（1976）
- 山口 格，小野堯之，板橋 修，佐々木千明：石膏と石灰，**141**，74（1976）
- T. Yamaguchi, T. Ono, Y. Saito: *Chem. & Ind.*, 783（1974）
- T. Yamaguchi, T. Ono, Y. Saito, S. Ohara: *Angew. Makro. Chem.*, **53**，65（1976）
- 小野堯之，高橋 勉，今野雅志，三河寿則：宮城高専研究紀要，**18**，57（1982）
- T. Yamaguchi, T. Ono, H. Hasegawa: *Chem. & Ind.*, 748（1975）
- T. Yamaguchi, T. Ono, M. Sekine: *Advances in Organic Coatings Science & Technology*, **3**，123（1980）
- 山口 格，小野堯之，大原周一：高分子論文集，**37**，483（1980）
- 千手諒一：コロイド滴定法，南江堂（1969）
- 山口 格，小野堯之，野沢正行，関根正裕：高分子論文集，**38**，435（1981）
- 山口 格，小野堯之，野沢正行，関根正裕，岩井隆賀，岡田知之：高分子論文集，**40**，259（1983）
- K. Iwakura, T. Fujimura: *J. Appl. Polym. Sci.*, **24**，975（1979）
- 山口 格，野沢正行，関根正裕，岩井隆賀：Polymer Preprints, Japan, **32**，620（1983）
- 金子富士男，竹内 学，長坂秀雄：材料，**27**，638（1978）
- 山口 格，野沢正行，関根正裕，岡田知之：Polymer Preprints, Japan, **32**，621（1983）
- 小野堯之：Polymer Preprints, Japan, **33**，2755（1984）
- T. Yamaguchi, T. Ono, S. Ogasawara: *Chem. & Ind.*, 847（1978）
- 平田道利，新妻茂雄，横山俊彦：東北金属技報，**9**，33（1982）
- 小野堯之：保存科学，**18**，57（1979）
- 長井勝利：高分子，**33**，686（1984）
- 古澤邦夫，木村吉宏，田川 徹：高分子論文集，**40**，697（1983）
- 板橋 修，佐藤 誠，生島 豊，後藤富雄：化学系学会連合東北地方大会講演予稿集，p. 17（1984）；日本化学会第49春季年会講演予稿集，p. 236（1984）