水系重合における粒子の粒子径、 粒子径分布のコントロール

笠井 澄
Kiyoshi Kasai

Controll of Particle Diameter and its Distribution
at Polymerization in Water

塗料、紙コーティング、繊維処理等の工業用途では乳化重合、懸濁重合での水系重合によるポリマー粒子が大量に使用されている。また、バイオ、電気・電子・光の先端技術分野においてもポリマー粒子は機能材料の1つとして不可欠のものになっている。これらの粒子の基質特性としての粒子径、分布、形状のコントロールは粒子合成での最重要項目である。近年、その技術が大きく進みつつあり、紹介をしたい。

図1に各種の粒子合成法と得られる粒子の粒子径と分布について筆者がまとめたダイアグラムを示す¹⁾。従来、技術である乳化重合と懸濁重合がそれぞれ小粒径と大粒径領域の合成法の代表例であるが、いずれも粒径分布の点で不足であった。これに対し、0.1~数 μm の範囲ではソープフリー重合とその改良法²⁾が開発され、これにより対応できるようになった。一方、1 μm 以上の領域での均一径粒子の合成が実用上および技術上の大きな課題であった。これに対し、多くのアイデアが提案されている。ノズル振動法、膜乳化法³⁾のモノマーを水中に液滴として押し出し、均一化を狙う手法である。また、膨潤シード重合として、均一径のシード粒子（ソープフリー重合粒子を出発粒子とする）にモノマーを吸収させて重合し、粒径の増大をはかる手法がある。通常のシード粒子のモノマー吸

収能力は体積の2~3倍であるので、大粒径にするには多数回の繰り返し重合操作が必要で作業毎に粒径分布の広がりが生じるとの問題がある。操作回数を減らすことが分布の向上につながる。シード粒子に大量のモノマーを吸収あるいは析出させるために分子拡散法に分類されるいくつかの手法が提案されている^{4,5)}。しかしながら、適用できる粒径範囲の広さ、粒径分布のシャープさ、1工程での肥大化率の大きさ、モノマーの選択性の広さの点で、もっとも優れているのは二段膨潤法⁶⁾であろう。これは、シード粒子にあらかじめオリゴマー程度の分子量の油性物質を吸収させることで、次工程でのモノマー吸収能力が1,000倍にもなるとの現象を利用したものである。これで一度に10倍の粒径増大ができる。油成分を吸収したシードのモノマー吸収能力の増大は、モノマー/オリゴマー/ポリマーの溶解エネルギーと界面エネルギーを考慮した熱力学計算で説明されている⁷⁾。今後、この手法は液晶スペーサ等のハイテク分野での粒子合成法として広く使われるものと考えられる。

文 献

- 1) 神保元二, 向坂保雄編: 微粒子ハンドブック, 朝倉書店 (1991) p.318
- 2) H. Kawaguchi: *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **6**, 315 (1985)
- 3) 片見健一, 尾見信三: 高分子ミクロソフィア討論会, 92/101
- 4) L.H. Jansson, M.C. Wellons, G. W. Poehlein, *J. Polym. Sci., Letters Ed.*, **21**, 937 (1983)
- 5) Ookubo, M. Shiozuka: *Colloid and Polym. Sci.*, **267**, 193 (1989)
- 6) J. Ugelstad: *Makromol. Chem.*, **180**, 737 (1979)
- 7) J. Ugelstad: *Advances in Colloid & Interface Sci.*, **13**, 101 (1980)

図1 ポリマー粒子の合成法と得られる粒子

(日本合成ゴム(株) 筑波研究所・主任研究員, 専門=乳化重合, 粒子合成)