懸濁重合による窒化アルミニウム微粉末と ポリスチレンとの複合体粒子の調製

木村 勇雄*, 吉井 東之*, 齋藤 夏風*, 田中 真人*

Preparation of Composite Particles Constituted of Fine Aluminum Nitride Powder and Polystyrene by Suspension Polymerization

by

Isao KIMURA[†], Haruyuki YOSHII[†], Natsukaze SAITO[†]

and Masato TANAKA[†]

Composite particles constituted of fine AlN powder and polystyrene as the base polymer were prepared by suspension polymerization. To change the viscosity of the dispersed phase at the beginning of suspension polymerization, preliminary bulk polymerization of styrene containing AlN powder was carried out prior to suspension polymerization. Interfacial polycondensation was also carried out to form the polyamide film on the surface of the dispersed phase droplet. The AlN content of the composite particles increased with increase in the viscosity of the dispersed phase due to preliminary bulk polymerization and with decrease in the impeller speed during suspension polymerization. Formation of the polyamide film was found to effectively prevent AlN powder from escaping to the continuous phase, and this led to the increase in the AlN content. The dispersion state of AlN powder in the base polymer was found to be controlled by the preparation conditions.

Key Words : Suspension Polymerization, Interfacial Polycondensation, Composite, Aluminum Nitride, Dispersion

1. 緒 言

ポリマー粒子をベースとした固体微粉末との複合体粒子は、トナー、電磁粘性流体、スパーサー等、種々の分野に応用されている。ベースポリマー粒子中での固体微粉末の分散状態は複合体粒子の機能に著しく影響するので、その調製においては分散の制御が重要である。

このような複合体粒子の調製法は、乾式法と湿式法

に大別される。乾式法は機械的エネルギーにより複合化する方法であり、固体微粉末がポリマー粒子表面を被覆、あるいは表面付近に埋設された構造の複合体粒子が得られる。一方、湿式法はベースポリマーの重合反応と同時に複合化を行う方法であり、適切な操作と条件を選ぶことにより異なった構造の複合体粒子を調製できる可能性がある。しかしながら、これらの複合化法には扱う物質の性状により、操作性やコスト面等に一長一短がある。

著者らは湿式法の範疇に入る懸濁重合法により、ポリマーと固体微粉末との複合体粒子の調製に関する研究を行ってきた。これまでに、ベースポリマーとしてポリスチレンやポリメタクリル酸メチルを、また、固体微粉末としてカーボンブラック、マグネタイト、フ

1994年 9月 22日受付

化学工学会第26回秋季大会(1993年10月, 京都)にて一部発表

* 新潟大学工学部化学システム工学科

(〒950-21 新潟市五十嵐2の町8050) TEL. 025-262-6784

† Dept. of Chem. Eng., Fac. of Eng., Niigata Univ.

(8050, Ikarashi 2-no-cho, Niigata-shi 950-21)

ェライト、炭化ケイ素等を用いて複合体粒子を調製してきた¹⁻³⁾。このとき、シラン系カップリング剤を用いて固体微粉末を表面処理することにより、モノマー相に対するその接触角を変化させた。その結果、表面処理の度合いに応じて、複合体粒子の構造を内部分散型あるいは被覆型に制御することができた。

本研究では、固体微粉末に対して何らかの前処理を施さずに、重合操作法を工夫することにより、複合体粒子の調製と固体微粉末の分散制御を試みた。具体的には、第一段階として、懸濁重合に先立って予備塊状重合を実施する方法を、第二段階として、懸濁重合へ移行直後に界面重合反応を生起させて、モノマー滴をポリアミドにより被覆する方法をそれぞれ採用した。これらの操作方法が、複合体粒子の形状的特性、および固体微粉末の含有率と分散状態に及ぼす影響について検討した。

なお、ベースポリマーとしてはポリスチレンを、固体微粉末としては窒化アルミニウム(AIN)を用いた。AINは絶縁体でありながら高熱伝導性を示す物質であり、得られる複合体粒子は絶縁部品の熱伝導改良フィラーとしての応用が期待される。

2. 実験

2.1 原料

使用したAIN微粉末(信越化学工業製)の平均粒径は $5\mu\text{m}$ である。ベースポリマーを形成するモノマーとしてはスチレン(関東化学製、試薬一級)を用いた。重合開始剤は、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)(V-65, 和光純薬製)を用いた。

ポリアミドの原料としてはセバシン酸ジクロライド(SDC, 関東化学製、試薬特級)と1,6-ヘキサンジアミン(HDA, 関東化学製、試薬特級)とを用いた。また懸濁安定剤としてはポリビニルアルコール(PVA, 関東化学製、重合度500)を用いた。

2.2 予備塊状重合による固/液分散系の調製

所定濃度($0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$)の重合開始剤を溶解したスチレンモノマー 50cm^3 にAIN微粉末を 1g 添加した。そして、重合温度 70°C で、搅拌速度 13s^{-1} において、予備塊状重合を実施し、重合時間(20~80min)を段階的に変えることにより重合率の異なる固/液分散系を調製した。なお、スチレンの塊状重合時間と重合率および粘度との関係を正確に把握するために、これとは別に塊状重合を実施して一定時間毎に重合生成物をサンプリングし、重合率と粘度を測定した。重合率は沈殿法で、粘度は振動式粘度計によりそれぞれ測定し

Fig. 1 Flow sheet for preparing the composite particles

た。

2.3 複合体粒子の調製

Fig. 1に複合体粒子を調製するためのフローシートを示す。イオン交換水に所定濃度(1.0wt%)の懸濁安定剤を溶解してこれを連続相とした。ここに、先に調製した固/液分散系を注入し、懸濁重合を 70°C で6h実施した。またスチレン滴表面をポリアミド膜で被膜する場合には、あらかじめ固/液分散系にSDCを溶解しておき、懸濁重合に移行した後に連続相にHDAを添加して界面重合反応を行なわせた。なお、SDCとHDAは化学量論的に等しい濃度となるように各々の相に添加し、 $C=0.1\sim 0.5\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ の範囲で変化させた。また懸濁重合時の搅拌速度は $N_r=3.3\sim 8.3\text{s}^{-1}$ の範囲で変化させた。

Fig. 2に実験装置の概略図を示す。重合反応槽は内径85mmのセパブルフラスコであり、その実容積は 500cm^3 である。反応槽の槽壁には、アルミニウム製の邪魔板4枚が取り付けられている。搅拌翼は翼径50mmの6枚羽根ディスクタービンであり、液深の1/3の位置に設置した。

2.4 複合体粒子の特性評価

2.4.1 平均粒径

得られた複合体粒子の約300個について光学顕微鏡下で粒径を測定し、その結果を基に体面積平均径を算出して平均粒径 d_p とした。

Fig. 2 Schematic diagram of the experimental apparatus (unit mm)

2. 4. 2 AlN 微粉末の含有率

複合体粒子に含有されるAlN微粉末の重量は以下のようにして求めた。一定重量の複合体粒子を大気中、1000℃で1h加熱してポリマーを分解除去した。この過程にAlNは酸化され、酸化アルミニウム(Al_2O_3)として残存する。この Al_2O_3 の重量を測定してAlN量に換算した。また、次式のように定義するAlN微粉末の含有率 F を算出した。

$$F = \frac{\text{複合体粒子中のAlN微粉末の重量}}{\text{添加したAlN微粉末の重量}}$$

2. 4. 3 AlN 微粉末の分散状態

生成した複合体粒子の表面状態を走査型電子顕微鏡(SEM)によって観察した。また複合体粒子内部におけるAlN微粉末の分散状態は、エポキシ樹脂に埋め込んだ複合体粒子の切断面におけるAlの分布をエネルギー分散型分析電子顕微鏡(EDX-AEM)、あるいは波長分散型電子線プローブマイクロアナライザ(WDX-EPMA)によって分析することにより評価した。

3. 結 果

3. 1 スチレンの重合率と粘度の関係

種々の予備塊状重合時間において測定した、スチレンの重合率 X と粘度 μ との関係をFig. 3に示す。予備塊状重合時間20minで重合率は $X=0.18$ 、50minで $X=0.41$ 、80minで $X=0.58$ と変化した。粘度は重合率に対して指数関数的に増加し、それぞれ2.1, 14.9, 133mPa・sとなった。

Fig. 3 Relationship between conversion and viscosity of the dispersed phase

3. 2 複合体粒子の平均粒径

Fig. 4に、生成した複合体粒子の平均粒径 d_p に及ぼす予備塊状重合率 X の影響を示す。界面重縮合を行わない場合($C=0$)、平均粒径は重合率が高くなるにつれて大きくなり、 $X=0.32$ では $d_p=306\mu\text{m}$ 、 $X=0.54$ になると $d_p=710\mu\text{m}$ にまで至った。この傾向はFig. 3で示した粘度の重合率への依存性とよく対応している。なお、 $X=0.58$ では懸濁重合系は集塊し、複合体粒子は生成されなかった。

界面重縮合を行う場合($C=0.5\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)も同様に、重合率の増大に伴い平均粒径は大きくなった。ただし、界面重縮合を行わない場合よりも平均粒径は100~200 μm 程度大きくなった。ちなみに、界面重縮合によって形成されるポリアミドの膜厚はおおよそ10~数100nmであり⁴⁾、きわめて薄い。したがって、

Fig. 4 Effect of initial conversion of the dispersed phase on the mean particle diameter of composite particles

Fig. 5 Effect of impeller speed on the mean particle diameter of composite particles

ポリアミドの膜厚は粒径に対してほとんど影響しないものと判断される。また、界面重縮合反応を行わない場合とは異なり、予備塊状重合率の低い場合($X=0.18$)に、集塊が起こった。

Fig. 5に懸濁重合時の搅拌速度 N_r が複合体粒子の平均粒径 d_p に及ぼす影響を示す。平均粒径は搅拌速度が増すにつれて減少している。この依存性は、界面重縮合反応の生起にかかわらず、 $N_r=3.3\sim 5.0\text{ s}^{-1}$ の範囲で $d_p\sim N_r^{-1.2}$ と表される。

Fig. 6にポリアミド原料濃度 C が複合体粒子の平均粒径 d_p に及ぼす影響を示す。いずれの予備塊状重合率においても界面重縮合を行うときには、平均粒径は原料濃度に依存せず、ほとんど変化しなかった。

3.3 AlN微粉末の含有率

Fig. 7に予備塊状重合率 X がAlN微粉末の含有率 F に及ぼす影響を示す。界面重縮合を行わない場合、 $X=$

Fig. 6 Effect of concentration of SDC and HDA on the mean particle diameter of composite particles

Fig. 7 Effect of initial conversion of the dispersed phase on the AlN content

Fig. 8 Effect of impeller speed on the AlN content

0.18で $F=0.25$ 、 $X=0.54$ で $F=0.78$ と、予備塊状重合率とともに含有率は増大した。一方、原料濃度 $C=0.5\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ で界面重縮合を行った場合には、含有率は予備塊状重合率には依存せず、ほぼ一定($F=0.97$)となった。

Fig. 8に懸濁重合時の搅拌速度 N_r がAlN微粉末の含有率 F に及ぼす影響を示す。界面重縮合を行わない場合、含有率は $F=0.78$ ($N_r=3.3\text{ s}^{-1}$)から $F=0.25$ ($N_r=8.3\text{ s}^{-1}$)へと搅拌速度の増加にともない急激に減少した。これに対して、界面重縮合を行った場合には、搅拌速度によらずに0.9以上の高い値が得られた。

Fig. 9にポリアミド原料濃度 C がAlN微粉末の含有率 F に及ぼす影響を示す。界面重縮合を行わない場合、含有率は予備塊状重合率 $X=0.32$ で $F=0.35$ 、 $X=0.54$ で $F=0.78$ となった。一方、濃度 $C=0.1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ では、 $X=0.32$ で $F=0.82$ 、 $X=0.54$ で $F=0.91$ と大幅に向上した。また、濃度の増加とともに含有率は若干増大した。

Fig. 9 Effect of concentration of SDC and HDA on the AlN content

3. 4 AlN微粉末の分散構造

Fig. 10に複合体粒子表面のSEM写真を示す。(a)は界面重縮合を行わないで生成された複合体粒子である。粒子表面に微小粒子の存在が認められる。これらはAEMにより、AlNであると確認された。このAlN微粉末は、懸濁重合過程において、分散液滴相と連続相の液/液界面に付着したまま保持されたものと考えられる。また、ポリスチレン粒子の表面は平滑であることがわかる。一方、(b)は界面重縮合を行って生成された複合粒子である。この場合、粒子表面にはAlN微粉末の存在は認められない。これは、分散液滴表面にポリアミド膜が形成され、露出していたAlN微粉末

Fig. 10 Scanning electron micrographs of surfaces of the composite particles (a) without and (b) with formation of polyamide at $C=0.5\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$

が被覆されたためである。また、ポリアミド膜は平滑ではなく、小片が積層したような形態であることがわかる。

Figs. 11~14に複合体粒子の断面の2次電子像とEPMAによるAlの特性X線像を示す。X線像の白点はAlN微粉末の分布に対応する。

Fig. 11は予備塊状重合率 $X=0.54$ 、搅拌速度 $N_r=3.3\text{s}^{-1}$ なる条件下で、界面重縮合を行わずに調製した複合体粒子の分析結果である。AlN微粉末は複合体粒子内ではほぼ均一に分布していることから、内部分散型構造であることがわかる。Fig. 12はポリアミド原料濃度 $C=0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ で界面重縮合を行って調製した粒子の分析結果である。界面重縮合を行わない場合と同様に、内部分散型構造となっている。図には示していないが、搅拌速度を $N_r=8.3\text{s}^{-1}$ と大きくした場合にも、内部分散型構造となった。

Fig. 13はポリアミド原料濃度を $C=0.5\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ と高くした場合の分析結果である。AlN微粉末は複合体粒子内部にはほとんど存在せず、表面付近に局在していることがわかる。これは、いわゆる環状埋設型構造である。この結果は、乾式法によって調製される環状埋設型構造の複合体粒子が湿式法によっても調製できることを示している。複合体粒子を熱伝導改良フィルターとして応用するときには、このような埋設型構造

Fig. 11 Secondary electron image and characteristic X-ray image of AlK α of cross section of the composite particle prepared at $X=0.54$, $N_r=3.3\text{s}^{-1}$, and $C=0$

SE

Al K α 200 μ m

Fig. 12 Secondary electron image and characteristic X-ray image of AlK α of cross section of the composite particles prepared at $X=0.54$, $N_r=3.3s^{-1}$, and $C=0.1mol\cdot dm^{-3}$

SE

Al K α 200 μ m

Fig. 14 Secondary electron image and characteristic X-ray image of AlK α of cross section of the composite particle prepared at $X=0.32$, $N_r=3.3s^{-1}$, and $C=0.5mol\cdot dm^{-3}$

SE

Al K α 200 μ m

Fig. 13 Secondary electron image and characteristic X-ray image of AlK α of cross section of the composite particle prepared at $X=0.54$, $N_r=3.3s^{-1}$, and $C=0.5mol\cdot dm^{-3}$

が望ましいであろう。図には示していないが、撹拌速度を $N_r=8.3s^{-1}$ と大きくした場合にも環状埋設型構造となった。以上のことから、撹拌速度は分散構造に影響を及ぼさないことがわかった。

Fig. 14は予備塊状重合率が小さい条件($X=0.32$)で調製した複合体粒子の分析結果である。この場合にも、内部分散型構造となった。

4. 考 察

一般に、懸濁重合過程では、分散液滴の分裂と合一が絶えず繰り返されている。分散液滴は撹拌による剪断力によって変形し、内部凝集力より大きな剪断力を受けると分裂する。懸濁重合開始直後は、分裂頻度が合一頻度よりもはるかに大きい、いわゆる分裂支配となっていることから、滴径は急速に減少する。その後、合一と分裂の頻度がほぼ等しくなると、分散系は動的平衡に達するために、滴径は一定となる。さらに重合が進行し、分散相粘度が増加すると、分裂抵抗力が大きくなるために分裂頻度が徐々に低下する。このために、合一頻度が相対的に増加し、結果的として初期滴径よりも粒径が大きいポリマー粒子が生成される⁵⁻¹⁰⁾。

予備塊状重合率が高くなるにつれて、懸濁重合開始時の分散相の粘度は高くなり、分裂抵抗は大きくなる。したがって、一定の搅拌強度の下では、懸濁重合開始時に生成される液滴は予備塊状重合率とともに大きくなり、結果として、大きい複合体粒子が生成されることになる(Fig. 4)。界面重縮合を行う場合には、分散相の粘性抵抗にポリアミド膜の引張り強度が加わるために、総体的な分裂抵抗が大きくなる。結果として、複合体粒子の平均粒径は、界面重縮合を行わない場合より大きくなる。

搅拌下の液/液分散系における平均粒径は、分裂支配領域では搅拌速度の -1.2 乗に比例して減少し、さらに搅拌速度が増すと定常に至る¹¹⁾。Fig. 5の結果は、この依存性とほぼ一致しており、 $N_r \leq 5.0s^{-1}$ の領域では分裂支配で液滴が生成されたことがわかる。

AlN微粉末の含有率の操作条件への依存性について、以下のように考察する。まず、分散液滴相に存在していたAlN微粉末が連続水相へ離脱する原因として、以下のことが考えられる。すなわち、(i)液滴の分裂に伴う離脱、(ii)スチレン($872kg \cdot m^{-3}$, $70^\circ C$ ¹²⁾)とAlN($3261kg \cdot m^{-3}$ (文献¹³⁾))との大きな密度差に基づく離脱、(iii)AlN微粉末の表面に形成される酸化物層や水酸化物層^{14,15)}の強い親水性による離脱、である。

予備塊状重合率が増すとともに含有率が高くなるのは(Fig. 7)、分散液滴相の粘性の増加により分裂が抑制されたり、液滴内でのAlN微粒子の移動抵抗が増すために、(i)と(ii)の離脱が減少するためである。搅拌速度が増すとともに含有率が低下するのは(Fig. 8)、液滴の分裂が増すことと、液滴に遠心力が付加されることにより、(i)と(ii)による離脱が増すためである。このような離脱は(iii)の理由により促進される。しかしながら、界面重縮合によりポリアミド膜を形成すると、(i)~(iii)の離脱がすべて抑制される。

AlN微粉末の分布の分析結果を基に、複合体粒子内におけるAlNの分散構造が決定される機構を、Fig. 15のように推定した。懸濁重合開始直後、AlN微粉末は分散液滴内ではほぼ均一に分散している(a)。ところが、スチレンモノマーとの密度差、遠心力、そして強い親水性などのために、時間の経過とともに液/液界面方向へ移動し(b→c)、一部は連続相へと移動する。ここで、分散液滴間での合一が起これば、合一した直後は内部にAlN微粉末が分散した液滴が生成する(d→g)。重合率が小さい段階では、粘度が小さいので再びAlN微粉末は界面方向へと移動する(h)。しかし、重

Fig. 15 Secondary illustration of change in the dispersion state of AlN particles in the composite particles

合率がある程度高くなって粘度が大きくなると、それ以上の移動は起こりにくくなり、結果として内部分散型の複合体粒子が生成される(g)。

界面重縮合を行わない場合(Fig. 11)は、通常の懸濁重合と同様に分散液滴の分裂と合一が繰り返されるので、上述のような機構によって内部分散型構造の複合体粒子が生成される。

一方、界面重縮合を行う場合、ポリアミド膜は懸濁重合の開始と同時に形成され始める。安定な初期粒径に到達するまでは、分散液滴表面に形成されたポリアミド膜の破壊と液滴の分裂、および新生界面でのポリアミド膜の形成が繰り返される。Fig. 10(b)で観察された複合体粒子表面の形態は、この機構を裏付けるものである。また、Fig. 12の結果は、ポリアミド原料濃度が低い場合には、液滴の合一がある程度起こることを示している。これに対して、Fig. 13の結果は、原料濃度が高ければ合一は起こらないことを示している。すなわち、(c)の構造を維持したまま重合が進行するので、埋設型構造の粒子が生成する。このようなポリアミド原料濃度による複合体粒子生成機構の違いは、ポリアミド膜の形成速度が異なることによるものと考えられる。これは、滴間合一が、ポリアミド膜が形成されている液滴表面の間の衝突では起こらず、膜が破壊して分散相が露出した部分での衝突によって引き起こされると考えられるためである。

Fig. 14の結果は、予備塊状重合率が小さい場合にも、合一が起こることを示している。Fig. 4に示したように、より小さい予備塊状重合率では、界面重縮合を行うときにのみ集塊が起こっており、この条件では合一が起こること、および合一の機構にポリアミドの生成が関与していることが明らかである。著者らはその機構を次のように推定した。分散相の粘度が小さいので、初期滴径が小さくなるとともに分散液滴の個数濃度が増して、滴間距離が減少する。このような状態で界面重縮合を起こさせると、滴同志を架橋するようにポリアミドが生成されるので、合一が起こるものと推定した。この場合、すでに形成されているポリアミド膜が分散液滴内部に存在することになるために、

AlN微粉末の移動が制限され、その結果、内部分散型の複合体粒子が生成されることになる。

5. 結 言

AlN微粉末を分散させたモノマーを懸濁重合させることにより、複合体粒子を調製した。この際、予備塊状重合を実施して分散相粘度を変化させることにより、さらに、懸濁重合と同時に界面重縮合を行うことにより、平均粒径、およびAlN微粉末の含有率と分布状態を制御することができた。予備塊状重合率とポリアミド原料濃度の両者が高い条件では環状埋設構造の複合体粒子が、それ以外の条件では内部分散型の複合体粒子がそれぞれ生成された。

Nomenclature

C : concentration of SDC and HDA	$(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$	N_r : impeller speed	(s^{-1})
d_p : mean particle diameter	(μm)	X : initial conversion of dispersed phase	$(-)$
F : fine AlN powder content	$(-)$	μ : viscosity of dispersed phase	$(\text{mPa} \cdot \text{s})$

References

- 1) Tanaka, M. and K. Hayashi : *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, 15, 1144(1989)
- 2) Tanaka, M., A. Saito, K. Hosogai and I. Kimura : *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, 18, 330(1992)
- 3) Tanaka, M., K. Hosogai, T. Yuda, I. Kimura and N. Saito : *Shikizai Kyokaishi*, 65, 484(1992)
- 4) Kondo, T. : "Maikurokapuseru", p.7, Kyoritsu Shuppan(1985)
- 5) Konno, M., K. Arai and S. Saito : *J. Chem. Eng. Jpn.*, 15, 131(1982)
- 6) Tanaka, M. and T. Izumi : *J. Chem. Eng. Jpn.*, 18, 354(1985)
- 7) Tanaka, M. : *Can. J. Chem. Eng.*, 63, 723(1985)
- 8) Tanaka, M. and E. O'shima : *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, 11, 376(1985)
- 9) Tanaka, M. and E. O'shima : *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, 11, 493(1985)
- 10) Tanaka, M. and E. O'shima : *Can. J. Chem. Eng.*, 66, 29(1988)
- 11) "Kiho Ekiteki Bunsan Kogaku-Kiso to Oyo-, Kagaku Kogaku no Shinpo 16", Ed. by The Soc. Chem. Eng. Jpn., pp.107~109, Maki Shoten (1982)
- 12) O'Shima, E. and M. Tanaka : *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, 8, 86(1982)
- 13) JCPDS 25-1133
- 14) Utsugi, H., A. Endo, N. Suzuki and K. Ono : *Nippon Kagaku Kaishi*, 6, 1265(1985)
- 15) Sugiyama, K., H. Takahashi, S. Konno, S. Tanaka, T. Matsuda, M. Uenishi and Y. Hashizume : *J. Soc. Powder Technol., Japan* 29, 682(1992)