

# 分散重合法による単分散微小高分子球の調製

幡手 泰雄・岡江 寿朗・平野 敦史・上村 芳三  
(受理 平成2年5月31日)

## PREPARATION OF MONODISPERSE POLYMER MICROSPHERES BY DISPERSION POLYMERIZATION

Yasuo HATATE, Toshiro OKAE, Atsushi HIRANO  
and Yoshimitsu UEMURA

An experimental study was carried out to obtain monodisperse polymer microspheres of 10  $\mu\text{m}$  by dispersion polymerization. The microspheres of polystyrene and styrene-*n*-butyl acrylate copolymer were prepared. Mixtures of ethanol and ethylene glycol monomethyl ether (MeCell) were used as the solvent. The average and variance of the particle diameters decreased by decreasing the concentration of MeCell in the solvent. The solubility of the polymer in the solvent becomes poor with a decrease in the MeCell concentration. Monodisperse microspheres were obtained at lower temperatures than 70°C. The average particle diameters were affected by the revolution rate. In the copolymerization of styrene and *n*-butyl acrylate, the conversion curve of *n*-butyl acrylate showed a particular tendency.

### 緒 言

高機能性材料の開発技術が発展する中で、0.1 $\mu\text{m}$ から1000 $\mu\text{m}$ の範囲のポリマー粒子は、比表面積が大きいこと、球形であること、機能性付加の多様性などの理由により様々な分野で利用されている。その中でも、1 $\mu\text{m}$ から10 $\mu\text{m}$ の範囲の単分散微小ポリマー粒子は、球形トナー、医療用診断剤、固定化生体触媒における担体など用途が広く、必要性が高まりつつある。

ポリマー粒子の重合による製造法には、一般に乳化重合法や懸濁重合法などがあるが、乳化重合法では単分散粒子が得られる反面、1 $\mu\text{m}$ 以上の粒子を得ることは困難である。一方、懸濁重合法では粒子径の大きなものが得られるが、粒子径の制御が難しく、また粒径分布の広い粒子となる。重合法の一方法である分散重合法<sup>1)</sup>は、比較的容易に1 $\mu\text{m}$ から10 $\mu\text{m}$ の範囲の単分散粒子が得られるため、最近注目されている。分散重合法とは、モノマーを溶解するがポリマーは溶解しない有機溶媒中で油性開始剤を用いて重合を行うものである。均一系から重合が開始され、析出したポリマーの凝集によりまず粒子核が形成される。その粒

子核は分散安定剤により安定化され、核数を一定に保ちながら、核中に溶解したモノマーの重合あるいは析出ポリマーの吸着などにより成長する。このように、分散重合法は比較的簡単な重合操作であるが、生成粒子の単分散性、再現性等は、溶媒、反応温度、攪拌など重合にかかわる様々な因子の影響を受け易くなっている。<sup>2-5)</sup>

本研究では、分散重合法により10 $\mu\text{m}$ 前後の球状単分散ポリマー粒子を得ることを目的として実験を行った。第一にスチレン単独で分散重合実験を行い、溶媒組成、反応温度及び攪拌回転数が生成ポリマー粒子径及びその分布に及ぼす影響を実験的に検討した。第二に、分散重合法の発展的試みとして、スチレンとアクリル酸 *n*-ブチルの共重合実験を行い、粒子径に及ぼす溶媒組成の影響について検討した。また、モノマーのポリマーへの転化率を測定することにより、共重合の進行状態についても検討した。

### 1. 実 験

#### 1. 1 試薬及び精製法

スチレン (St), アクリル酸 *n*-ブチル (*n*-BA) は市

販の特級試薬に重合禁止剤(*t*-ブチルヒドロキシトルエン)を加え、窒素気流中減圧蒸留を行ったものを使用した。過酸化ベンゾイル(BPO)、ポリビニルピロリドン(PVP)は市販の特級試薬をそのまま使用した。エタノール(EtOH)は政府専売品(日本アルコール販売株式会社, 99%以上アルコール)をそのまま使用した。エチレングリコールモノメチルエーテル(メチルセロソルブ, MeCell)は市販の特級試薬をそのまま使用した。水は蒸留水をそのまま使用した。

## 1. 2 実験装置及び操作

### 1. 2. 1 実験装置

Fig. 1 に実験装置の概略図を示す。反応器本体は容積600mlの恒温ジャケット付きガラス製セパラブルフラスコであり、攪拌にはスクリュウ型2枚羽根を使用した。

### 1. 2. 2 実験操作

重合は、初期2時間を stage I, 残りの時間を stage II とし、それぞれ異なった温度で実施した。反応器に溶媒と分散安定剤を仕込み、攪拌を開始した。続いて窒素で反応器内を十分に置換したあと、stage

I の反応温度まで昇温し、そこにあらかじめ開始剤を溶解したモノマーを窒素気流下で注入し、重合を開始した。stage I の重合操作を2時間行なったのち、反応温度を75℃に上げて stage II の重合操作を22時間行なった。重合終了後は、室温まで冷却し、メタノールによる洗浄(デカンテーション)を数回繰り返したあと、ガラスフィルターにより吸引ろ過し、自然乾燥してポリマー粒子を得た。

スチレン-アクリル酸 *n*-ブチル共重合実験においては、以下のようにして転化率を測定した。即ち、重合開始時のモノマー量と残存モノマー量より次式で求めた。

$$\text{転化率} = 1 - \left( \frac{\text{残存モノマー量}}{\text{重合開始時のモノマー量}} \right)$$

残存モノマー量はガスクロマトグラフ(島津製作所 GC-8A, 10% PEG6000/Shimalite TPA 60~80mesh)により定量した。内部標準物質としてはトルエンを用いた。

### 1. 2. 3 実験条件

#### (1) スチレンの重合実験

実験条件を Table 1 に示す。モノマーにはスチレン、重合開始剤には過酸化ベンゾイルを使用した。溶媒にはエタノールとエチレングリコールモノメチルエーテルの混合溶液を用いた。分散安定剤としてはポリビニルピロリドンを使用した。溶媒組成、初期反応温度(重合初期2時間の反応温度)及び攪拌回転数を操作変数とした。

#### (2) スチレン-アクリル酸 *n*-ブチル共重合実験

実験条件を Table 2 に示す。共重合モノマーにはスチレンとアクリル酸 *n*-ブチルを用い、重合開始剤には過酸化ベンゾイルを使用した。溶媒にはエタノールと水の混合溶液を用いた。分散安定剤にはポリビニルピロリドンを使用した。反応温度は65℃で一定とし、重合時間は44時間、攪拌回転数は350 rpm とした。

## 1. 3 物性測定

### 1. 3. 1 粒径測定

ポリマー粒子を含む試料液を少量の5wt%PVA水溶液上に落としてポリマー粒子を分散させ、光学顕微鏡により写真撮影を行った。一試料あたり約300個の粒子径をデジタイザー(Logitec社, MODEL K-510mk2)を利用して写真から読み取り、粒子径分布

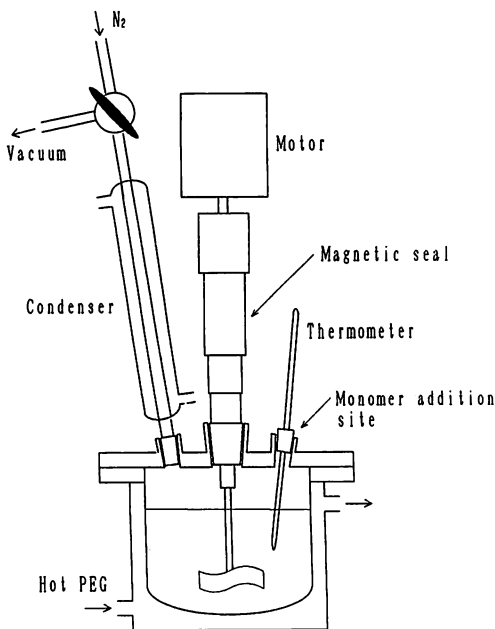


Fig. 1 Experimental apparatus

Table 1 Experimental conditions (styrene polymerization)

Run No.	Styrene [vol%]	BPO [g]	EtOH [vol%]	MeCell [vol%]	PVP [g]	Stage I Reaction Temp. [°C]	Revolution rate [rpm]
DP-33	17.5	3.0	45.0	37.5	5.0	65	350
DP-5	↑	↑	41.3	41.3	↑	↑	↑
DP-16	↑	↑	35.0	47.5	↑	↑	↑
DP-30	↑	↑	30.0	52.5	↑	↑	↑
DP-31	↑	↑	25.0	57.5	↑	↑	↑
DP-28	↑	↑	35.0	47.5	↑	50	↑
DP-19	↑	↑	↑	↑	↑	55	↑
DP-27	↑	↑	↑	↑	↑	60	↑
DP-26	↑	↑	↑	↑	↑	70	↑
DP-22	↑	↑	↑	↑	↑	75	↑
DP-20	↑	↑	↑	↑	↑	65	150
DP-23	↑	↑	↑	↑	↑	↑	250
DP-24	↑	↑	↑	↑	↑	↑	450
DP-21	↑	↑	↑	↑	↑	↑	600

In all experiments, after the polymerization of stage I for 2 h, the temperature was elevated to 75°C. The polymerization of stage II was allowed to continue for 22 h.

Table 2 Experimental conditions (copolymerization of styrene and n-butyl acrylate)

Run No.	Styrene [vol%]	n-BA [vol%]	BPO [g]	EtOH [vol%]	Water [vol%]	PVP [g]
DC-12	13.6	3.9	3.00	77.5	5.0	5.00
DC-13	↑	↑	↑	79.5	3.0	↑

及びその平均値を求めた。

### 1. 3. 2 平均分子量

平均分子量は高速液体クロマトグラフ（東ソー，HLC-802UR）を用いて測定した。

## 2. 結果及び考察

### 2. 1 スチレンの重合実験

#### 2. 1. 1 溶媒組成の影響

粒子径に及ぼす溶媒組成の影響を Table 3 及び Fig. 2 に示す。溶媒中のメチルセロソルブの分率が増えるにしたがって平均粒子径は大きくなり、粒径分布は幅広くなることわかる。メチルセロソルブの分率

を増やし、即ち、溶媒の極性を弱めポリマーの溶媒に対する溶解性を増したことにより、臨界析出鎖長が長くなり、その結果発生する粒子核数が減少し、粒子が大きく成長したと考えられる。また、粒径分布に関しては次のように考えることもできる。即ち、溶媒に対する親和性の増大が粒子の膨潤度を高め、粒子どうしの凝集が起こりやすくなったため分布が幅広くなったというものである。

#### 2. 1. 2 初期反応温度の影響

粒子径に及ぼす初期反応温度の影響を Table 4 及び Fig. 3 に示す。stage I の反応温度が50°Cから70°Cまでの範囲においては、温度の上昇につれて平均粒子径は大きくなり、また粒径分布の狭い粒子が得られた。

Table 3 Effect of solvent composition

Run No.	MeCell [vol%]	Particle diameter			Molecular weight	
		$D_{av}$ [ $\mu\text{m}$ ]	Standard deviation [ $\mu\text{m}$ ]	Variation coefficient [%]	$M_w$ ( $\times 10^4$ )	u
DP-33	37.5	5.4	0.52	9.6	2.13	1.02
DP-5	41.3	5.3	0.49	9.2	2.24	1.05
DP-16	47.5	12.1	1.33	11.0	1.86	0.98
DP-30	52.5	17.1	2.55	14.9	2.05	0.94
DP-31	57.5	42.3	10.26	24.3	2.04	0.86

$D_{av}$  = Weight average particle diameter

Variation coefficient =  $\sigma/D_m \times 100$ ,  $\sigma$  = Standard deviation

u =  $M_w/M_n - 1$

Table 4 Effect of stage I reaction temperature

Run No.	Temp. [ $^{\circ}\text{C}$ ]	Particle diameter			Molecular weight	
		$D_{av}$ [ $\mu\text{m}$ ]	Standard deviation [ $\mu\text{m}$ ]	Variation coefficient [%]	$M_w$ ( $\times 10^4$ )	u
DP-28	50	7.2	1.06	14.8	2.09	1.08
DP-19	55	9.2	1.12	12.2	2.14	1.04
DP-27	60	10.6	1.64	15.5	2.18	1.06
DP-16	65	12.1	1.33	11.0	1.86	0.98
DP-26	70	12.9	1.49	11.6	2.14	1.02
DP-22	75		† (broad)		1.91	0.85

$D_{av}$  = Weight average particle diameter

Variation coefficient =  $\sigma/D_m \times 100$ ,  $\sigma$  = Standard deviation

u =  $M_w/M_n - 1$

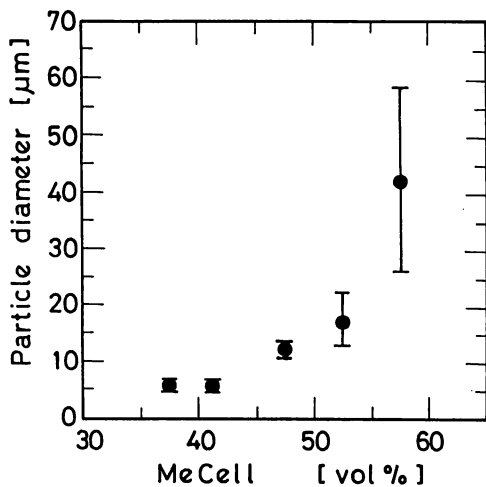


Fig. 2 Effect of MeCell concentration on average particle diameters

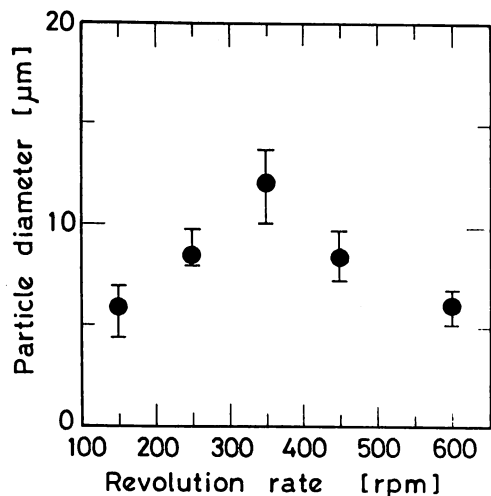


Fig. 3 Effect of revolution rate on average particle diameters

Table 5 Effect of revolution rate

Run No.	Rev. rate [rpm]	Particle diameter			Molecular weight	
		$D_{av}$ [ $\mu\text{m}$ ]	Standard deviation [ $\mu\text{m}$ ]	Variation coefficient [%]	$M_w$ ( $\times 10^4$ )	u
DP-20	150	5.9	0.98	16.6	2.27	1.08
DP-23	250	8.5	0.81	9.5	1.99	1.02
DP-16	350	12.1	1.33	11.0	1.86	0.98
DP-24	450	8.5	0.75	8.8	1.94	0.96
DP-21	600	6.2	0.61	9.9	1.47	0.96

$D_{av}$  = Weight average particle diameter

Variation coefficient =  $\sigma/D_m \times 100$ ,  $\sigma$  = Standard deviation

u =  $M_w/M_n - 1$

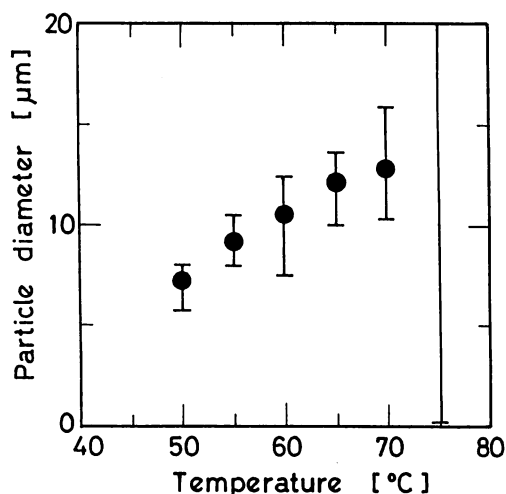


Fig. 4 Effect of stage I reaction temperature on average particle diameters

しかし、75°Cになると粒径分布は非常に幅広くなった。

このような現象については、以下のような考え方もできる。即ち、反応温度が上昇するにつれてスチレンラジカルの発生速度は大きくなり、そのため、十分な分散安定剤を吸着して粒子核が安定化されるまでにスチレンラジカルの凝集により大きな粒子核を形成する度合が大きくなり、結果として大きな粒子に成長する。しかし反応温度が高くなり75°Cになると、スチレンラジカルの発生速度の増大に分散安定剤の吸着速度がついていけないため、安定した粒子核を得ることができず大小様々な粒子核を形成してしまい、結果として得られる粒子の粒径分布が非常に幅広くなるというもの

である。

### 2. 1. 3 攪拌回転数の影響

粒子径に及ぼす攪拌回転数の影響を Table5 及び Fig.4 に示す。攪拌回転数が 350rpm までは回転数の上昇とともに平均粒子径は大きくなるが、それ以上になると逆に小さくなっていくことがわかる。このような現象については、以下のような考え方もできる。即ち、回転数の上昇に伴いスチレンラジカルどうしの衝突頻度が増大し、粒子核が大きく成長するため最終的な粒子径も大きくなる。しかし、回転数が 350rpm 以上になると機械的な剪断力の影響が強くなり、粒子の成長が妨げられるというものである。

### 2. 2 スチレン-アクリル酸 n-ブチル共重合実験

Table6 に実験結果を示す。溶媒中の水の分率を減らすと、即ち溶媒の極性を弱くすると平均粒子径は大きくなることわかる。これはスチレンの場合と同様、ポリマーの溶媒に対する溶解性を増したことにより臨界析出鎖長が長くなり、その結果発生する粒子核数が減少し、粒子が大きく成長するためであると考えられる。

Fig.5とFig.6に、それぞれ DC-12とDC-13におけるモノマーのポリマーへの転化率の経時変化を示す。どちらの場合においても重合の初期においては、アクリル酸 n-ブチルの転化率はスチレンの転化率よりも低くなっているが、12時間を過ぎたあたりからアクリル酸 n-ブチルの転化率が急に上昇し始めることがわかる。この現象については、分散重合が粒子成長

Table 6 Experimental results (copolymerization of styrene and n-butyl acrylate)

Run No.	Water [vol%]	Particle diameter				Molecular weight	
		$D_{av}$ [ $\mu\text{m}$ ]	Range [ $\mu\text{m}$ ]	Standard deviation [ $\mu\text{m}$ ]	Variation coefficient [%]	$M_w$ ( $\times 10^4$ )	$u$
DC-12	5.0	2.8	2.0~3.7	0.35	12.5	2.18	1.23
DC-13	3.0	3.7	3.0~4.8	0.62	16.8	1.81	1.18

$D_{av}$  = Weight average particle diameter

Variation coefficient =  $\sigma/D_m \times 100$ ,  $\sigma$  = Standard deviation

$u = M_w/M_n - 1$

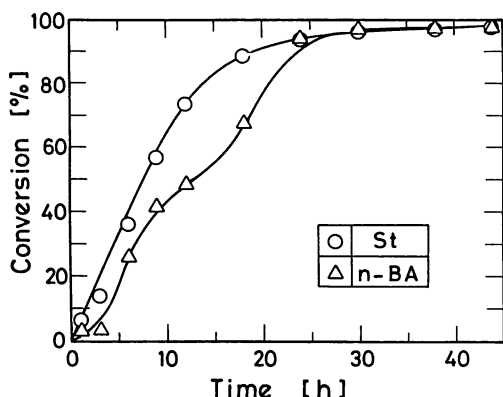


Fig. 5 Time-dependency of conversion (DC-12)

過程を経て粒子が生成されることを考え合わせてみれば、粒子の中心部と表面付近では共重合組成が異なっており、表面付近の方が中心部よりアクリル酸 n-ブチルの割合が高くなっていることが考えられる。

## 結 言

本研究より、以下に記す結論が得られた。

### スチレンの重合実験

(1) 溶媒中のメチルセロソルブの分率を増やすほど、即ち溶媒の極性を弱くしポリマーの溶媒への溶解性を増すほど、平均粒子径は大きく、粒径分布は幅広くなった。

(2) 初期 2 時間の反応温度が 50℃ から 70℃ までの範囲においては、温度の上昇につれて平均粒子径は大きくなり、粒径分布の狭い粒子が得られた。しかし 75℃ になると粒径分布は非常に幅広くなった。

(3) 攪拌回転数が 350rpm までは回転数の上昇に伴い平均粒子径は大きくなった。一方、それ以上の回転数の増加は、粒子径の減少を引き起こした。

### スチレン-アクリル酸 n-ブチル共重合実験

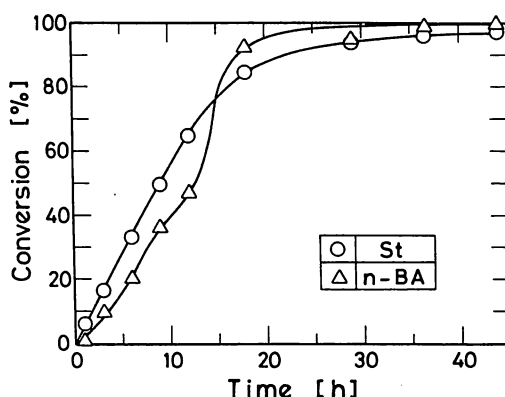


Fig. 6 Time-dependency of conversion (DC-13)

(1) 溶媒中の水の分率を増やすほど、即ち溶媒の極性を弱くしポリマーの溶媒への溶解性を増すほど平均粒子径は大きくなった。

(2) 重合初期においてはアクリル酸 n-ブチルの転化率はスチレンの転化率よりも小さいが、12時間を過ぎたあたりからアクリル酸 n-ブチルの転化率が急に上昇する現象が認められた。

## Literature cited

- 1) K. E. Barret, Ed.: "Dispersion Polymerization in Organic Media," Wiley, London (1975).
- 2) C. K. Ober, K. P. Lok and M. L. Hair: J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed., **23**, 103 (1985).
- 3) C. M. Tseng, Y. Y. Lu, M. S. El-Aasser and J. W. Vanderhoff: J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., **24**, 2995 (1986).
- 4) C. K. Ober and K. P. Lok: Macromolecules, **20**, 268 (1987).
- 5) K. Yamamoto, Y. Ikeda, H. Takeuchi and S. Kawase: Zairyo Gijutu, **7** (5), 151 (1989).