

# 高分子ミクロスフェアの帯電特性に及ぼす表面形状の影響

幡手 泰雄・肥後 信一・上村 芳三・河野 恵宣\*  
井手 俊輔\*\*・畑中 千秋\*\*・原口 俊秀\*\*

(受理 平成5年5月31日)

## EFFECT OF SURFACE MORPHOLOGY ON ELECTROSTATIC PROPERTY OF POLYMER MICROSPHERE

Yasuo HATATE, Shin-ichi HIGO, Yoshimitsu UEMURA, Yoshinobu KAWANO,  
Shunsuke IDE, Chiaki HATANAKA and Toshinobu HARAGUCHI

Styrene-divinylbenzene copolymer microspheres of ca. 100  $\mu$  m in diameter were prepared by suspension polymerization in order to investigate the dependence of electrostatic properties on surface morphology. Surface morphology was changed varying the pore distribution and the average size of pores in microspheres. That is, the different types of diluent, toluene and *n*-dodecane, were used to change the surface morphology.

The pore size using *n*-dodecane become larger than that using toluene. The electrostatic capacities obtained in the *n*-dodecane system were of higher values than those in the toluene system. In the case where the mixtures of *n*-dodecane and toluene were used as the diluent, the highest value for the electrostatic capacity was obtained when the solution (*n*-dodecane: toluene = 1 : 1 in volume ratio) was used.

### 緒 言

現在、高分子ミクロスフェアは工業用、医用を中心に様々な分野に应用されている。これはミクロスフェアの機能が多岐にわたり、応用範囲を広げているためである<sup>2)</sup>。しかし、従来どおりの汎用材料では、機能的に満足できないことが多くなってきている。近年の急速な加工技術の進歩が、製品の種類、ニーズを多様化し、高分子ミクロスフェアをさらに高度に機能化したものを求めているのである。

高分子ミクロスフェアの機能化の一つに帯電特性の制御が挙げられる。物質が接触、摩擦することにより電荷が発生する現象であるが、この現象は表面層の性質に依存するか或は、表面を含む物質の性質を反映しているのか、いまだに解明されていない。しかし、伝導性のきわめて低い物質であれば、その電荷は表面から数 $\mu$  m程度内部にわたる層に依存し、ごく表面が電荷発生現象を左右するものと考えている<sup>3)</sup>。従って、

表面の組成や構造を変化させることで帯電制御が可能であると思われる。

本研究では、良溶媒としてトルエン、貧溶媒として*n*-ドデカンを用いた懸濁重合により表面形状を変化させた平均粒子径約100  $\mu$  mの多孔質架橋ポリスチレンミクロスフェアを調製し、ミクロスフェアのマクロ構造が帯電量に及ぼす影響について検討したい。

### 1. 実 験

#### 1. 1 実験操作および条件

Figure 1に本実験で使用した反応装置図を示す。反応器本体は容量約800mlの恒温ジャケット付きガラス製セパラブルフラスコ(丸底)を用い、攪拌はスクリー型2枚羽根を使用した。反応器内に400mlの蒸留水中に、分散安定剤(第三リン酸カルシウム, Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>) 4 gを加え、最初に塩酸でこれを溶かし、次に水酸化ナトリウムを塩酸の2倍モル加えアルカリ性にして分散安定剤を析出させた。さらに界面活性剤(ド

\* 宮崎大学工学部物質工学科

\*\* 北九州工業高等専門学校

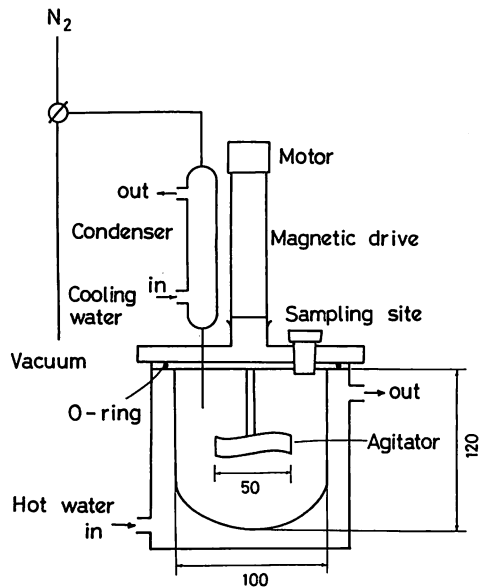


Fig. 1 Experimental apparatus

Table 1 Operation conditions

Run V	Styrene [cm <sup>3</sup> ]	Divinybenzene [cm <sup>3</sup> ]	Toluene [cm <sup>3</sup> ]	n-Dodecane [cm <sup>3</sup> ]
P-7	50	50	0	0
P-22	40	40	20	0
P-23	30	30	40	0
P-24	20	20	60	0
P-25	10	10	80	0
P-8	40	40	10	10
P-9	30	30	20	20
P-1	20	20	30	30
P-12	10	10	40	40
P-26	40	40	0	20
P-27	30	30	0	40
P-28	20	20	0	60
P-29	10	10	0	80
P-4	20	20	60	0
P-2	20	20	45	15
P-3	20	20	15	45
P-5	20	20	0	60
P-30	20	20	60	0
P-19	20	20	30	30
P-21	20	20	0	60

デシルベンゼンスルホン酸ナトリウム, DBSNa) を溶解し, 連続相とした。分散相にはスチレンモノマーのほか, 架橋剤 (ジビニルベンゼン, DVB), 希釈剤としてトルエン (良溶媒), *n*-ドデカン (貧溶媒) を用い, 重合開始剤として過酸化ラウロイル (LPO) を加えた。分散相の調整条件を Table 1 に示す。この分散相を連続相に入れ, ホモジナイザーにより平均液滴径約100  $\mu$ m に調整した。その後 O/W エマルジョンを反応器に移し攪拌を開始, 窒素で反応器内を置換後, 反応温度まで昇温させ, 重合を開始した。重合完了後, 室温まで冷却し, 塩酸によりリン酸カルシウムを溶解, 濾過により除去し, アセトン洗浄を数回繰り返した後, 真空乾燥器で乾燥させポリマービーズを得た。基本条件は, 分散相分率20vol%, リン酸カルシウム1.0wt%, DBSNa0.005wt% (対連続相), 攪拌速度190rpm とし, 液滴調整はホモジナイザー (1300rpm, 20~30sec) を用いて行った。反応温度75 $^{\circ}$ C, 反応時間は5時間とした。得られたポリマービーズを篩及びロータップシェーカーにより, 標準粒径106~125  $\mu$ m に分級した。

## 1. 2 測定操作及び条件

粒子径分布測定は少量の採取液及び粒子を5wt% PVA 水溶液上に落とし, 光学顕微鏡(x125)により写真撮影を行い, 各サンプルにつき約300個の粒子径をデジタイザー (Logitec 社製: MODEL K-510mkZ) により読み取り測定した。

アセトン洗浄で完全に溶媒を除去した後, かさ密度は質量測定とメスシリンダーによるみかけ容積測定から算出された。また, 真密度は次のような手順で測定された。予め容積のわかっている比重瓶にエタノールをいれ, エタノールの密度を測定。その際, 温度は恒温槽により一定 (30 $^{\circ}$ C) に保った。その後, 試料を精秤して比重瓶の中に入れ, これにエタノールを加えて質量を測定した。真密度は, Eq. (1) により算出した。

$$d_t = v_s/w_s - (w_m - w_s)/(d_e \times w_s) \quad (1)$$

多孔質ポリスチレンの細孔径分布は水銀圧入方式によるポロシメーター (CARLO ERBA 社製ポロシメーター2000シリーズ) を使用して測定した。

帯電量測定のための試料として, サンプル2.0g と中心粒径約600  $\mu$ m (24/28メッシュ) の球状鉄粉 (日本鉄粉(株)製 Lot No.88-S1696,88-S2258) 38.0g を容量100cc のポリエチレン容器に入れ, ボールミルにより混合し, 摩擦帯電を行った。ボールミル回転数は245rpm とした。この試料2g を精秤し, ブローオフ

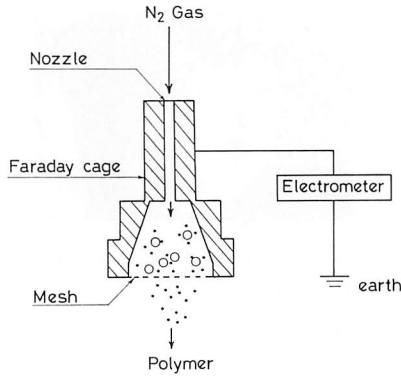


Fig. 2 Blow-off measurement device for electrostatic capacity

帯電量測定装置により帯電量を測定した。Fig.2にブローオフ帯電測定装置の概略を示す。ファラデーケージはステンレス製で、その下部には、目開き約 $300\mu\text{m}$ のステンレス網が装着されている。このファラデーケージは誘導ノイズ防止のため、シールドケース内に固定されている。摩擦帯電後の混合試料をファラデーケージの中に入れ、上端のノズルから $\text{N}_2$ ガスを吹き付け、ポリマー粒子だけをケージの外に吹き飛ばす。ケージ内に残った鉄粉にはポリマー粒子の持ち去ったのと等量で逆符号の電荷が残り、これをデジタルエレクトロメーター (TR 8652 ADVANTEST (株)製) により測定し、Eq. (2)によりその帯電量を求めた。

$$g/m = \text{装置定数} (0.927 \times 103)$$

$$\times \text{エレクトロメーターの読み} / \text{トナー濃度} (2)$$

ブローオフ測定条件は、ノズル径 $2.0\text{mm}$ 、 $\text{N}_2$ ガス圧 $1.0\text{kg}/\text{cm}^2$ 、ブロー時間20秒とした。

## 2. 結果及び考察

### 2. 1 高分子マイクロスフェアの走査型電子顕微鏡写真

分散相がスチレン $50\text{vol}\%$ とジビニルベンゼン $50\text{vol}\%$ のモノマーのみの場合の走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真をFig.3に示す。粒子表面にはマクロ細孔は見られず、表面は非常に平滑である。

分散相のモノマーと良溶媒トルエンの容積分率を変えて調製した高分子マイクロスフェアのSEM写真をFigs.4~7に示す。表面形状はモノマーが $40\text{vol}\%$ 、トルエンが $60\text{vol}\%$ までは平滑で変わらないが、モノマーが $20\text{vol}\%$ 、トルエンが $80\text{vol}\%$ で調整した高分子マイクロスフェアは表面に小さな粒子が付着していたりする。

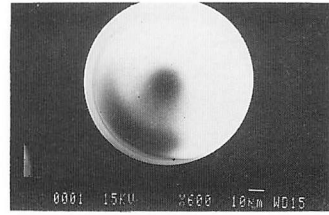


Fig. 3 SEM photograph of polymer microsphere (Run NoP-7 Monomer:100vol%)

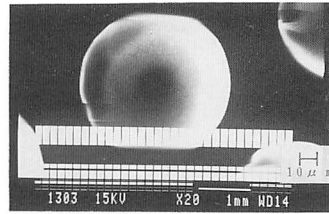


Fig. 4 SEM photograph of polymer microsphere (Run NoP-22 Monomer: 80vol % Toluene: 20vol%)

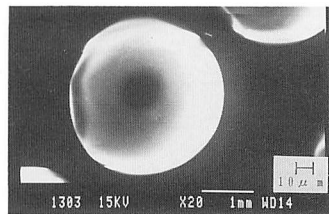


Fig. 5 SEM photograph of polymer microsphere (Run NoP-23 Monomer: 60vol % Toluene: 40vol%)

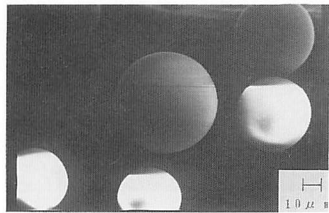


Fig. 6 SEM photograph of polymer microsphere (Run NoP-24 Monomer: 40vol % Toluene: 60vol%)

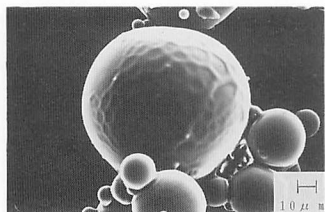


Fig. 7 SEM photograph of polymer microsphere  
(Run NoP-25 Monomer: 20vol% Toluene:  
80vol%)

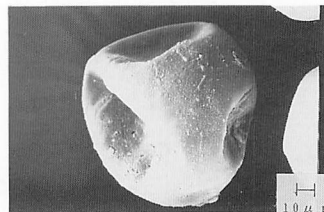


Fig.11 SEM photograph of polymer microsphere  
(Run NoP-29 Monomer: 33vol% n-Dodecane:  
67vol%)

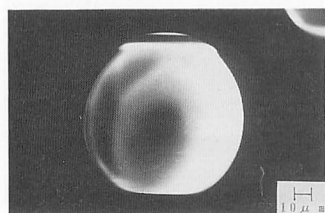


Fig. 8 SEM photograph of polymer microsphere  
(Run NoP-26 Monomer: 80vol% n-Dodecane:  
20vol%)

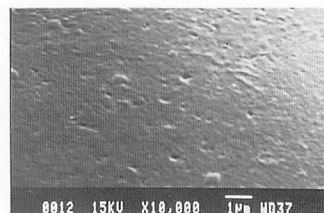


Fig.12 SEM photograph of polymer microsphere  
surface  
(Run NoP-4 Monomer: 40vol% Toluene:  
60vol%)

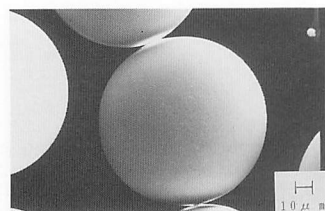


Fig. 9 SEM photograph of polymer microsphere  
(Run NoP-27 Monomer: 60vol% n-Dodecane:  
40vol%)

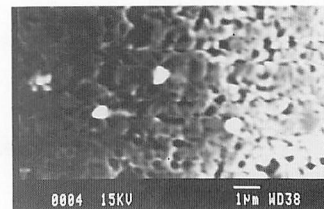


Fig.13 SEM photograph of polymer microsphere  
surface  
(Run NoP-5 Monomer: 40vol% n-Dodecane:  
60vol%)

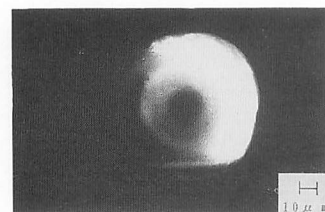


Fig.10 SEM photograph of polymer microsphere  
(Run NoP-28 Monomer: 40vol% n-Dodecane:  
60vol%)

分散相のモノマーと貧溶媒 *n*-ドデカンの容積分率を変えて調製した高分子マイクロスフェアのSEM写真をFigs.8~11に示す。表面形状は *n*-ドデカンの容積分率によって左右され、その増加に伴い多孔質化されていることがわかる。モノマーの容積分率が33vol%、溶媒の容積分率が67vol%になると、粒子そのものがへこんでしまった。

分散相中のモノマーの容積分率が40vol%の高分子マイクロスフェアの電子顕微鏡写真をFigs. 12, 13に示

す。分散相中の溶媒がトルエンのみのものは比較的表面が平滑であるが、*n*-ドデカンのみのは、表面に細孔が数多く存在し、多孔質構造になっているのがわかる。

2.2 密度

高分子ミクロスフェアの密度測定結果を Table 2 に示す。測定したのは分散相中のモノマーの容積分率は40vol%で、溶媒組成がトルエンのみ、トルエンと *n*-ドデカンの容積が等量、*n*-ドデカンのみ3種類である。かさ密度は約3倍と大きく変わっているが、真密度はそれほど変わらなかった。このことから、調製された高分子ミクロスフェアは同じ物質であり、同じ容積分率でも貧溶媒の *n*-ドデカンを使うことにより多孔質度は増すことがわかった。

Table 2 Density of polymer microspheres

Run V	True Density		Bulk Density	
	cm		cm	
P-30	1.04		0.601	
P-19	1.01		0.543	
P-21	1.05		0.211	

2.3 細孔径分布

Table 3 に全細孔容積と総表面積及び平均細孔半径を示す。測定したのは分散相中のモノマーの容積分率は40vol%で、溶媒組成がトルエンのみ、トルエンと *n*-ドデカンの容積が等量、*n*-ドデカンのみ3種類である。サンプル量はそれぞれ2.9061 g, 4.1300 g, 1.0946 g であった。また、N<sub>2</sub>加圧時(300kpa)には3.3mm, 6.3mm, 4.7mmの水銀降下値を得た。溶媒をトルエンから *n*-ドデカンに変えると、全細孔容積は約2倍、相表面積は約1/50、そして平均細孔半径は約100倍になった。また、Figs. 14~16に細孔径分布測定結果を示す。分散相中の溶媒がトルエンのみ場合はほとんどが500 Å以下の細孔半径であった。これに対して分散相中の溶媒がトルエンと *n*-ドデカンの容積分率が等しいと細孔半径は数十 Å~数万 Åまでと広く分布していた。また、分散相中の溶媒が *n*-ドデカンのみになると細孔半径の分布は10000 Å前後にあり、

Table 3 Pore size

Run V	Volume	Surface Area	Average Radius
	[g/cm <sup>3</sup> ]	[g/cm <sup>2</sup> ]	Å
P-30	0.0693	17.4	79.7
P-19	0.0800	12.9	124.3
P-21	0.152	0.364	8337

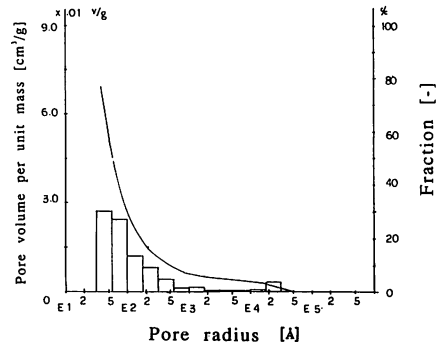


Fig.14 Pore size distribution chart  
(Run NoP-30 Monomer: 40vol % Toluene: 60vol %)

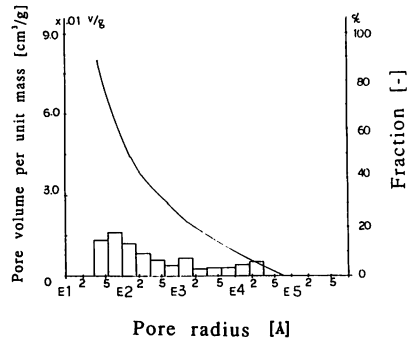


Fig.15 Pore size distribution chart  
(Run NoP-19 Monomer: 40vol % Toluene: 30vol % n-Dodecane: 30vol %)

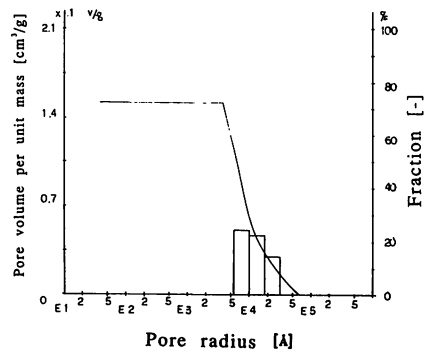


Fig.16 Pore size distribution chart  
(Run NoP-21 Monomer: 40vol % n-Dodecane: 60vol %)

狭かった。

これら実験結果からは調製された高分子マイクロスフェアに対して、トルエンが良溶媒として *n*-ドデカンが貧溶媒として確実に作用し、反応前に仕込んだ分散相中の溶媒組成により、トルエンはマイクロポアを *n*-ドデカンはマクロポアをつくることが確認された。また、両溶媒が容積組成において等量の場合は、均一な細孔径分布になることもわかった。

#### 2.4 帯電量

Figure 17に帯電量の経時変化を示す。*n*-ドデカン(貧溶媒)の容積分率が増すに従い、帯電過程は、はやく飽和帯電した。また、その飽和帯電量の絶対値も大きかった。

Figure 18に帯電時間をほぼ飽和帯電する100分とした分散相中の溶媒の容積分率の影響を示す。*n*-ドデ

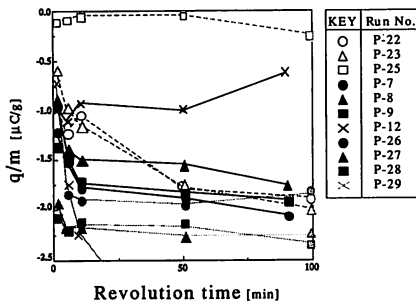
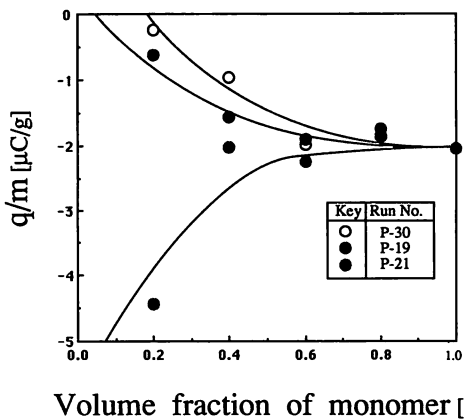


Fig.17 Effect of rolling time of a ball mill on the electrostatic capacity



Volume fraction of monomer [-]

Fig.18 Effect of the solvent fraction on the electrostatic capacity per unit mass

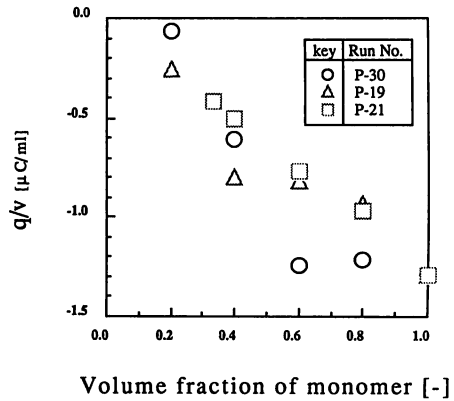


Fig.19 Effect of the solvent fraction on the electrostatic capacity per unit volume

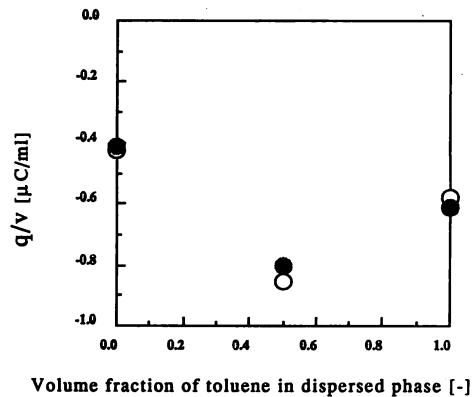


Fig.20 Effect of the solvent composition on the electrostatic capacity per unit volume

カンの容積分率が多いほど帯電量が大きいのは、単位重量あたりの帯電量を算出しているのだから、かさ密度の大きい多孔質ポリスチレンマイクロスフェアは総表面積が非常に大きくなってしまふからと思われる。そこで、容積あたりに換算したのがFig.19である。溶媒が *n*-ドデカンの場合にはモノマー分率を減らしていくと単位容積あたりの帯電量は直線的に減少するが、トルエンの場合には減少が始まるのはモノマー分率が60vol%からであった。溶媒中、トルエンと *n*-ドデカンの容積が等量の場合はモノマー分率が40vol%のときに他の高分子マイクロスフェアより帯電量は多かった。Fig.20に分散相中のモノマーの容積分率は40vol%

で、溶媒組成がトルエンのみ、トルエンと *n*-ドデカンの容積が等量、*n*-ドデカンのみの3種類の帯電時間100分の帯電量測定結果を示す。トルエンと *n*-ドデカンの容積が等量の場合が最大の帯電量を示した。

以上の結果からモノマーの容積分率が40vol%のときには、トルエンと *n*-ドデカンの容積が等量の場合最も帯電し易いことがわかった。また、*n*-ドデカンの容積分率を変えることによって、表面の幾何学的形状を変化させ帯電量を制御することはおおいに期待できる技術と思われる。

### 結 言

多孔質ポリスチレンを良溶媒トルエンと貧溶媒 *n*-ドデカンで調製し、以下の結論が得られた。

- 1) 高分子ミクロスフェアは良溶媒トルエンと貧溶媒 *n*-ドデカンを用いることにより調整された。分散相中のモノマーの容積分率を序々に減らしていくとトルエンの場合、粒子表面が平滑であった。*n*-ドデカンの場合、粒子表面の多孔質度が増した。
- 2) 分散相中のモノマーの容積分率は40vol%で、溶媒組成がトルエンのみ、トルエンと *n*-ドデカンの容積が等量、*n*-ドデカンのみの3種類の場合、かさ密度においては *n*-ドデカンが多い方が小さかった。しかし、真密度は変わらなかった。
- 3) 分散相中のモノマーの容積分率は40vol%で、溶媒組成がトルエンのみの細孔径分布はほとんどが500 Å以下の細孔径であった。溶媒がトルエンと *n*-ドデカン等量の容積のものは、細孔半径が数十~数万 Åと広く分布していた。溶媒が *n*-ドデカンのみの場合、細孔径分布は半径10000 Å前後に集中した。
- 4) 単位重量あたりの帯電量は調製した分散相の *n*-ドデカンの量が多い方がはやく飽和帯電量に達し、その値も高かった。
- 5) 調製した分散相中のモノマーの容積分率が減少すると、単位重量あたりの帯電量は、溶媒がトルエンの場合は減少し、*n*-ドデカンの量を多くすると減少し難くなり、*n*-ドデカンのみだと増加した。
- 6) 分散相中のモノマーの容積分率は40vol%で、溶媒組成がトルエンのみ、トルエンと *n*-ドデカンの容積が等量、*n*-ドデカンのみの3種類

の帯電時間100分の場合、トルエンと *n*-ドデカンの容積が等量の場合が最大の帯電量を示した。

### Nomenclature

$d_e$	= density of ethanol (30°C)	[ g / cm <sup>3</sup> ]
$d_t$	= true density	[ g / cm <sup>3</sup> ]
$m$	= sample weight	[ g ]
$q$	= electrostatic capacity	[ C ]
$V_s$	= volume of a pycnometer	[ g / cm <sup>3</sup> ]
$v$	= sample volume	[ g / cm <sup>3</sup> ]
$W_m$	= value of weight measurement	[ g ]
$W_s$	= sample weight	[ g ]

### Literature cited

- 1) Hashimoto, T.: "Saishin Kousoku Ekitai Kuromatogurafi Raiburari", 3, p. 42, Musashino Shobou (1978)
- 2) Koishi, M.: "Biryuusisekkei", p. 32, Kougyouhou-sakai (1987)
- 3) Seidennki Gakkai: "HANDBOOK OF ELECTROSTATICS", Oumu Co. (1981)