



このモノマー混合液を、耐圧式連続攪拌槽型反応器を用いて、200 以上で連続重合させることにより、表1に示すマクロモノマー (MM-1~MM-5) を合成した。また比較のために、MM-2と同一組成のポリマーを、メルカプトエタノールを連鎖移動剤として使用する溶液重合により合成した(PS-1)。

表1. 高温重合法マクロモノマー、および比較ポリマー

Sample	Monomer Composition			Mw <sup>*1</sup>	f <sup>*3</sup>
	AA	MMA	Acrylate		
MM-1	50	50	-	3,800	>0.9
MM-2	35	50	15	6,100	>0.9
MM-3	15	50	35	4,500	>0.9
MM-4	25	20	55	5,800	>0.9
MM-5	25	20	55	11,000	>0.9
PS-1	35	50	15	6,200	-
PVP (K-30)				40,000 <sup>*2</sup>	-

\*1: determined by GPC(calibrated with PSt standard)

\*2: catalog data \*3: The number of terminal double bond per chain.

### 3 MMAの分散重合<sup>10)</sup>

#### 3.1 マクロモノマー組成の影響

表1に示した各種マクロモノマーを分散安定剤として用いた水/メタノール(以下、MeOH)混合溶媒でのMMAの分散重合を行い、マクロモノマー構造、および中和の影響について確認した。

表2に示す仕込み、および条件にて重合を行い、重合安定性を評価した。また生成粒子について顕微鏡観察を行った。結果を表2、および図3に示す。重合安定性については、凝集物の生成状況により判定。凝集物の発生が全く認められなかった場合は、少量認められた場合は、多量に発生した場合は×とした。

表2 分散安定剤の重合安定性への影響

Stabilizer cont. <sup>*1</sup>	20		10		5	
	-	NH <sub>3</sub>	-	NH <sub>3</sub>	-	NH <sub>3</sub>
MM-1	△	○	×	○	×	△
MM-2	△	○	×	○	×	△
MM-3	×	○	×	△	-	-
MM-4	×	○	×	○	-	-
MM-5	×	○	×	○	-	-
PS-1	×	×	×	×	×	×
PVP	△	-	×	-	-	-

Condition:

MMA/H<sub>2</sub>O/MeOH/AIBN/Stabilizer=100/300/700/2/(<sup>\*1</sup>)

in 50mL-glass vessel, 150shakes/min, temp.:60°C,time:6hr

\*2: Carboxyl groups were neutralized by NH<sub>3</sub> (1.5eq.)

マクロモノマーを未中和で用いる場合は、比較的親水性の高い組成であるMM-1、およびMM-2で凝集物の抑制効果が確認された。一方、カルボキシル基をNH<sub>3</sub>により中和した場合は、いずれのマクロモノマーでも重合安定性が大きく向上し、本重合系の代表的な分散安定剤であるPVPに比べても安定化効果が高いことが分かった。またMM-2と同一組成でラジカル重合性を有しないIPS-1では、中和の有無に関わらず、重合安定性は不良であった。上記マクロ

モノマーが、MMAとの共重合によりGPを形成し、生成粒子の立体安定化に寄与していると判断される。さらにカルボキシル基を中和することで、静電反発効果が加わり、極めて優れた生成粒子の安定化が実現されると考えられる。また図3に示すように、生成したPMMA粒子は、いずれのマクロモノマーを用いた場合もミクロンサイズの真球状粒子であった。さらにMM-4およびMM-5を用いた場合では、特に単分散性が良好な粒子が得られた。これらは極性溶媒に対する親和性が低い疎水性ユニットが多く、MMの粒子表面への吸着性が高い。従って、主たるモノマーの重合場が粒子内となる重合後半においても、粒子表面でのGP化が進行するため、粒子間の凝集および新粒子の発生が抑制されると考えられる。

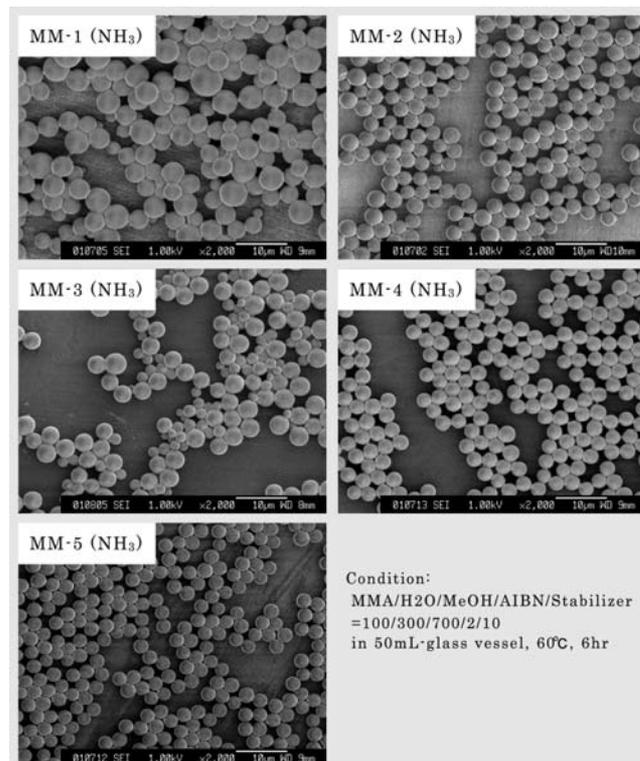


図3 生成粒子のSEM写真(×2,000)

#### 3.2 溶媒組成の影響

分散安定剤としてMM-5(NH<sub>3</sub>中和)を使用したMMAの分散重合における、溶剤組成の影響について検証した結果を説明する。

2Lフラスコを使用し、翼径100mmの攪拌翼で120rpmの攪拌条件とした。溶媒、モノマー、および分散安定剤を仕込み、60 に加温して窒素置換を行い、ラジカル開始剤(AIBN)を投入し、6時間重合させた。重合後、反応液をポリネット(300メッシュ)にて濾過し、回収された濾過残渣を乾燥して重量を確認して凝集物量とした。さらに、得られた粒子についてSEM観察を行い、数平均粒子径( $d_n$ )およびCv値( $= d_w/d_n \times 100$ )を求めた。またGPCによる分子量測定を行った。結果を表3、および図4に示す。

水/MeOH重量比を35/65~17.5/82.5と変化させたが、いずれも、重合後のフラスコに付着物は見られず、濾過残渣(液中凝集物)も表3に示すとおり、ほぼゼロであった。粒子径については、水比

の低下とともに、大きくなることが確認された。生成ポリマーと媒体との親和性が大きくなると、粒子径が大きくなるという一般的な分散重合の挙動に従っている。また粒子径分布についても、Cv値やSEM写真が示すとおり、単分散であることが確認された。溶剤組成を変化させることにより、ミクロンサイズで粒子径がコントロールされた単分散微粒子が得られた。また水比が大きい程、生成ポリマーの分子量も大きくなった。これは水比が大きいほど、生成粒子内で重合するMMAの割合が高くなるためと考えられる。

表3 MM-5を用いた分散重合;溶媒組成の影響

H <sub>2</sub> O content. (wt.-%)	dn ( $\mu$ m)	Cv (%)	Mw $\times 10^{-3}$	Coagulum (ppm)
35.0	1.67	5.3	354	<10
32.5	1.85	5.7	255	<10
30.0	2.23	2.7	225	<10
27.5	2.71	2.8	175	<10
25.0	3.34	2.8	135	<10
22.5	4.55	4.1	101	<10
20.0	5.82	4.4	87	18
17.5	9.53	10.5	71	54

Condition:

MMA/(H<sub>2</sub>O+MeOH)/AIBN/MM-5=100/1,000/2/10

\*MM-5 was neutralized by NH<sub>3</sub> (1.5eq)

in 2L-glass flask, stirring rate;120rpm, temp.;60°C,time;6hr  
dn and Cv were determined by SEM.

Mw was determined by GPC(calibrated with PSt standard)

Coagulum was filtered off by PE. net (300mesh).

### 3.3 分散安定剤濃度の影響

表4に示す条件にて重合を行い、分散安定剤濃度の影響を確認した。比較としてPVPを用いた重合も行った。重合後、3.2と同様の操作にて評価を行った。結果を表4、および図5に示す。

表4 分散安定剤濃度の影響

Stabilizer Content (wt.-%)*1	MM-5 (NH <sub>3</sub> )			PVP		
	dn ( $\mu$ m)	Cv (%)	Coagulum (wt-ppm)	dn ( $\mu$ m)	Cv (%)	Coagulum (wt-ppm)
10.0	3.34	2.8	<10	5.00	4.2	323
5.0	3.99	3.8	<10	5.35	14.5	840
2.5	4.58	4.6	63	5.04	12.3	10212

Condition: MMA/H<sub>2</sub>O/MeOH/AIBN/Stabilizer=100/250/750/2/(\*)1  
in 2L-glass flask, stirring rate;120rpm, temp.;60°C,time;6hr

MM-5(NH<sub>3</sub>中和)を用いた場合、濃度を2.5wt%(対MMA)まで下げても重合安定性は良好で、凝集物の生成は僅かであった。粒子径は濃度の低下とともに大きくなり、分散剤濃度の0.2乗に比例すると計算される。この値は、伊藤ら<sup>3</sup>がPEOマクロモノマーで確認している1.2乗に比べ極めて小さく、本マクロモノマーでは、生成粒子径のマクロモノマー濃度依存性が極めて小さいと言える。粒度分布に関しては、濃度2.5wt%でもCv値は5%以下であり、低濃度でも単分散性が維持できることが分かった。一方、PVPを用いた場合は、重合安定性は不十分で、仕込み濃度を低下させるに従い凝集物量が増大した。また仕込み濃度を下げるとCv値が顕著に

大きくなり、単分散性が維持できないことが確認された。

以上のことから、高温重合により合成したカルボキシル基含有マクロモノマーは、ミクロンサイズの単分散微粒子を製造する上で極めて有用であると言える。

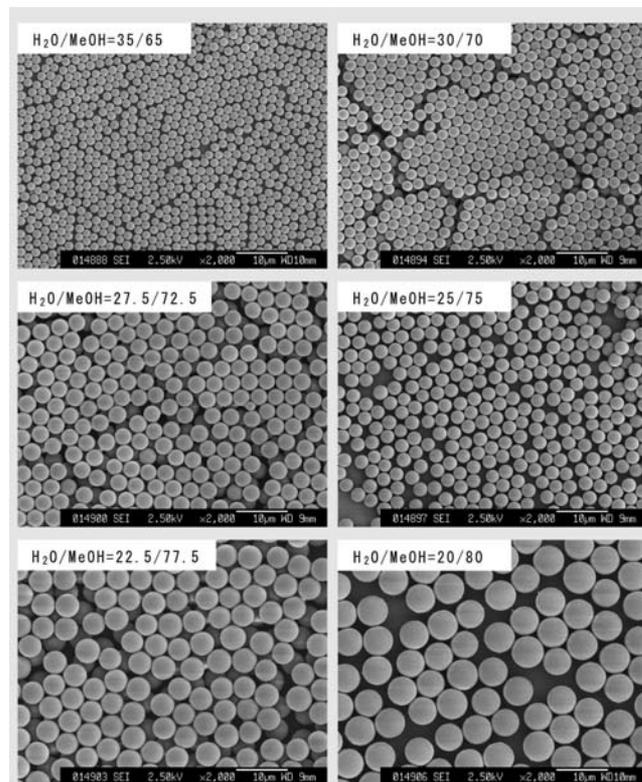


図4 SEM写真( $\times 2000$ ) 溶媒組成の影響

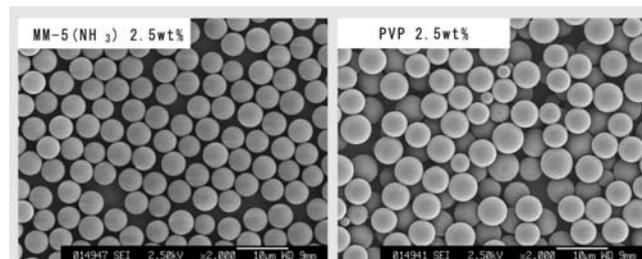


図5 SEM写真( $\times 2000$ ) 分散安定剤の影響

## 4 Stの分散重合

COOH基含有高温重合法マクロモノマー(MM-6)を用いて、アルコール系溶媒でのStの分散重合を行った。重合条件、および得られたPSt粒子のSEM写真を図6に示す。なお、分散安定剤に用いたMM-6はMM-5と同量のCOOH基を有し、かつ、PStへの親和性を高めるユニットを導入したもので、COOH基の1.5等量のNH<sub>3</sub>にて中和して使用した。重合時の凝集物の生成はまったくなく、数平均粒子径で2.0 $\mu$ mの単分散粒子が得られた。高温重合法マクロモノマーは、Stの分散重合においても、分散安定剤として有用である。

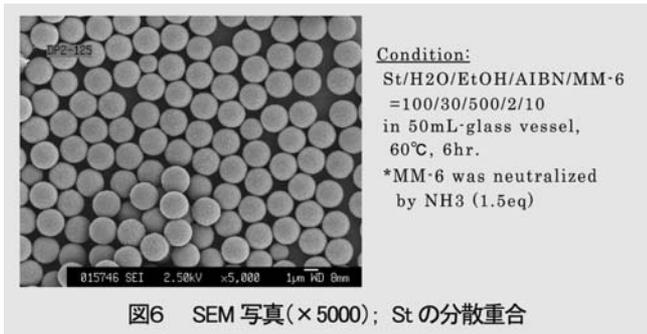


図6 SEM写真(×5000); Stの分散重合

## 5 高架橋タイプ、アロンTMシリーズ

カルボキシル基含有高温重合法マクロモノマーを用いた分散重合法により合成したミクロンサイズの微粒子は、粒子表面にグラフトしたマクロモノマー鎖の効果により、優れた分散安定性を有する。従って、本法により製造した粒子をシードとして、極性媒体中での種々の変性操作を安定に行うことが可能である。以下に、一例として架橋変性品について紹介する。

### 5.1 高架橋単分散微粒子 アロンTMシリーズ

カルボキシル基含有高温重合法マクロモノマーを用いた分散重合法により合成した単分散微粒子の架橋変性により、ミクロンオーダーで、任意の粒子径および架橋密度を有する単分散微粒子を製造することができる。

アクリル系高架橋タイプの2グレードについて、表5に性状を、また図7にSEM写真を示す。

	TM-X-1	TM-X-5	(備考)
外観	白色粉末	白色粉末	
加熱残分 [%]	>98	>98	155°C × 30分
粒子径 [µm]	2.4	5.4	SEM: 数平均dn
Cv値 [%]	<5	<5	SEM: $\sigma/dn \times 100$

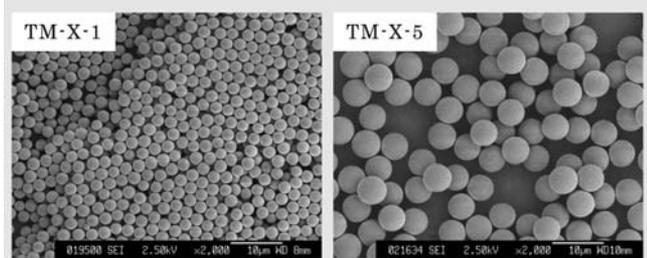


図7 SEM写真(×2000);アロンTMシリーズ

### 5.2 耐溶剤性の評価

TMシリーズの耐溶剤性について評価を行った。市販の単分散架橋品、および懸濁重合架橋品と比較を行った。粒子を1.5倍量のMEKに分散させて、分散液粘度の経時変化を測定した。結果を表6に示す。また各5µm品について、MeOH分散液、およびMEK分散液のSEM写真を図8に示す。

市販のアクリル系単分散架橋品は、MEK分散後に1時間で増粘し、ゲル状となった。SEM写真でもMEK分散時は多量の非架橋ポリマーが溶出していることが分かる。また、市販懸濁重合架橋品では、非架橋ポリマーの溶出は観察されないが、分散液は粒子の膨潤により増粘した。一方、アロンTMシリーズでは、僅かに非架橋ポリマーの溶出が観察されるものの、5日後の粘度変化は懸濁重合品よりも小さく安定であった。TMシリーズは優れた耐溶剤性を持ち、溶剤系の塗料、コーティング剤用途に使用することができる。

表6 MEK分散液の粘度経時変化

微粒子	分散液粘度 mP·s		
	直後	1時間後	5日後
TM-X-1	<10	<10	21
TM-X-5	<10	<10	42
市販単分散架橋品 (1.8 µm)	230	ゲル状	—
市販単分散架橋品 (5 µm)	40	ゲル状	—
市販懸濁重合品 (5 µm)	<10	<10	202

(条件)  
配合・保管; 微粒子/MEK=10/15、25°C  
粘度測定; BM型60rpm

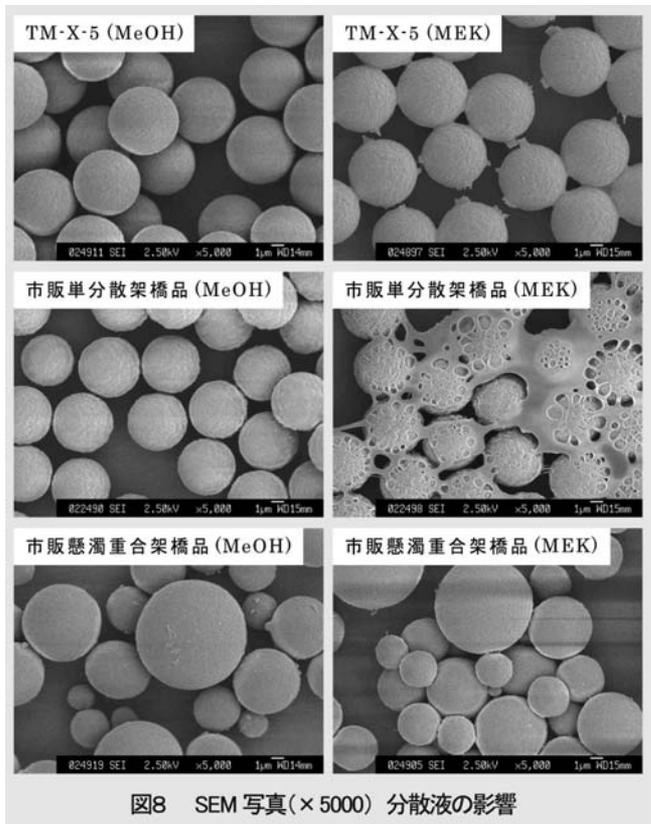
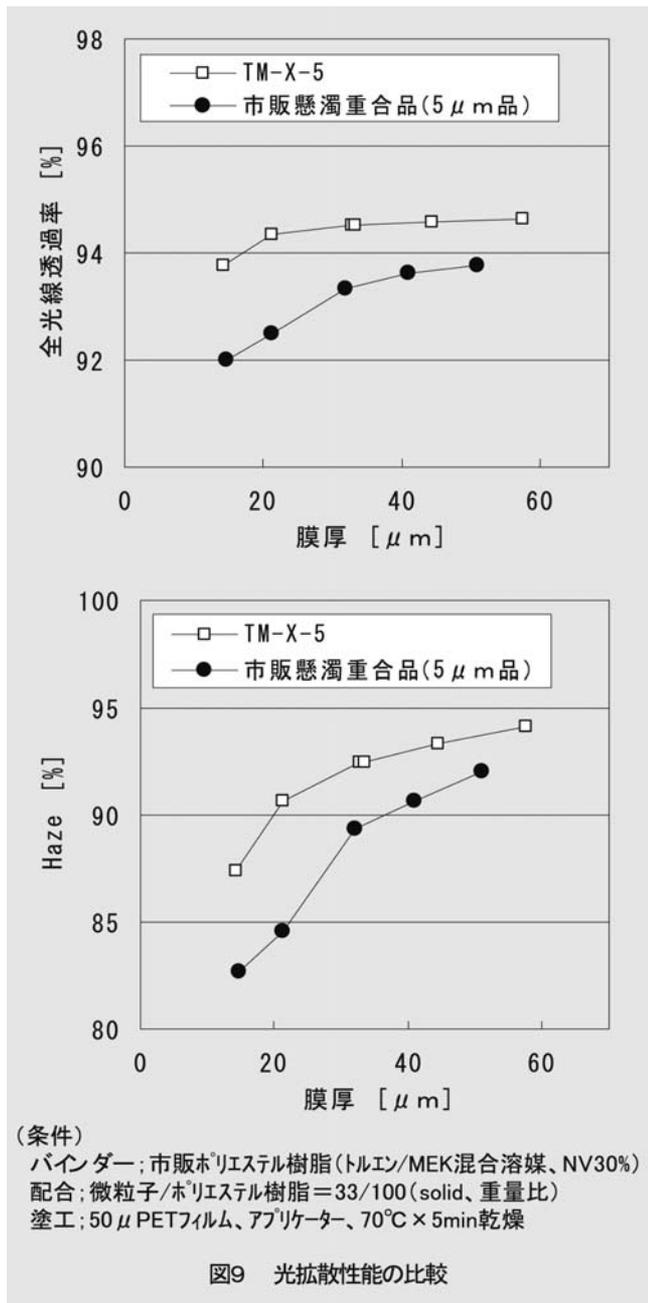


図8 SEM写真(×5000) 分散液の影響

### 5.3 光拡散性能の比較

光拡散性能における、単分散微粒子の優位性を確認した。単分散品としてTM-X-5、多分散品として市販懸濁重合架橋品(5µmタイプ、図8参照)を用いて、ポリエステル樹脂をバインダーとする溶剤系の光拡散塗料を配合。PETフィルムに種々の膜厚で塗工したフィルムを作成して、ヘイズメーターにより、全光線透過率およびヘイズ値を測定した。条件、および結果を図9に示す。

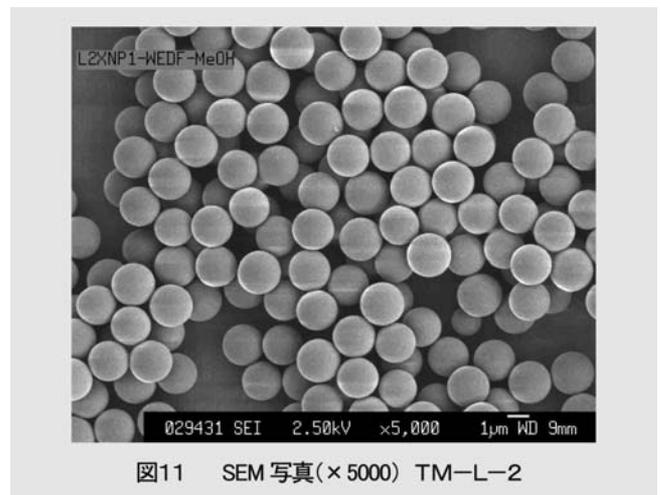
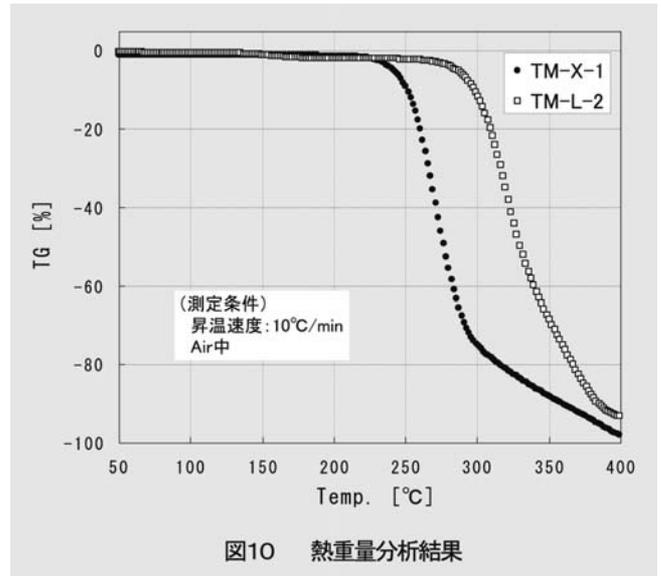
懸濁重合により製造される多分散微粒子に比べ、単分散微粒子を用いた場合、全光線透過率とヘイズ値を同時に向上させることが可能となる。



#### 5.4 高耐熱性グレード TM-L-2

微粒子を各種プラスチック基材に熔融混練して、光拡散性能やブロッキング防止性能を付与することが行われている。成形温度を高くする必要がある場合に、微粒子ポリマーの熱分解による、目ヤニの発生等の不具合が生じる場合がある。そこで耐熱性が要求される用途向けに、TM-L-2(平均粒子径2 $\mu\text{m}$ )を開発した。TM-L-2の熱重量分析結果を図10に、SEM写真を図11に示す。

一般的なアクリル微粒子に比べ、熱分解開始温度が40以上高く、かつ単分散性も良好である。耐熱性が必要な成形加工用途でも、優れた性能を発揮することが期待できる。



## 6 まとめ

本稿で示したように、高温重合法マクロモノマーを分散安定剤として使用した分散重合により、ミクロンサイズの単分散微粒子が合成できる。本マクロモノマーを使用した系は、公知の分散安定剤を使用した場合に比べ、重合安定性が大幅に向上できるため、工業的にも生産性の向上が期待できる。また分散安定性に優れた本粒子をシードとして用い、様々な機能性を付与した単分散微粒子を開発することが期待できる。本技術を基に、より高度な機能を有する微粒子の開発を進めることによって、高分子微粒子の応用分野がますます拡大されることを期待する。

### 引用文献

- 1) A.J.Paine, *Macromolecules*, 23, 3109(1990)
- 2) 伊藤 浩一, *高分子加工*, 34, 510(1994)
- 3) 川口 正剛, 伊藤 浩一, *日本ゴム協会誌*, 72, 395(1994)
- 4) S.kawaguchi, M.A.Winnik and K.ItoP.-L.Kuo, *Macromolecule.*, 28, 1159(1995)

- 
- 5) 小林 四郎, 宇山 浩, 高分子論文集, 50, 209(1993)
  - 6) 河合 道弘, 第10回ポリマー材料フォーラム, 125(2001)
  - 7) 河合 道弘, 東亞合成研究年報TREND, 5, 2(2002)
  - 8) 松崎 英男, 河合 道弘, 第10回ポリマー材料フォーラム, 87  
(2001)
  - 9) 松崎 英男, 東亞合成研究年報TREND, 6, 3(2003)
  - 10) 松崎 英男, 河合 道弘, 木村 次雄, 第12回高分子ミクロス  
フェア討論会講演要旨集, 55(2002)