

# 11. 分散重合による着色ミクロスフェアの調製

環境工学技術系 齋藤夏風

## 1. 緒 言

着色高分子ミクロスフェア（微粒子）は、カラートナー、インクジェットプリンターのインクなどへの応用用途があり、ここ数年、より高画質化を目指して研究開発が活発に行われている。<sup>1)</sup>特にインクジェットプリンターは、パーソナルコンピュータの普及や低価格化に伴い需要が増大し、より写真に近づいた印刷品位が求められている。そのインクは着色剤として染料、あるいは顔料が使用され、いずれも実用化されている。一般に、顔料は耐候性に優れるという利点もあるが、凝集しやすいため均一な粒度分布を持つインクの調製<sup>2)</sup>が難しく、さらにノズルに詰まりやすいという欠点を持つ。一方、染料は鮮やかな発色の高品位画質が容易に得られるという利点はあるが、耐候性に劣る。

分散重合法は、粒径の制御が容易で、かつ、単分散性の高い粒子を得る重合法として、多くの研究者により微粒子の合成<sup>3),4)</sup>が行われている。しかしながら、上記の応用用途に利用することを目的とした着色粒子の生成は二、三の例<sup>5)</sup>を見るのみで、さほど研究が活発に行われているとは言い切れない。

本研究では単分散性の高い着色ミクロスフェアを生成することを目的とし、ポリビニルピロリドンとヒドロキシプロピルセルロースを分散安定剤として用い、各種染料を添加した分散重合法を行った結果を報告する。

## 2. 実 験

### 2. 1 試 薬

本実験で用いた染料はソルベントレッド49、スダン I、スダンブラック B、ジアミンファーストレッドの四種類である。

モノマーはスチレン (St) とガラス転移温度を調整する目的で添加した 0.5 vol% のアクリル酸 2-エチルヘキシル (EHA) である。重合開始剤として 2, 2'-アゾビスイソブチルニトリル (AIBN) を用いた。また、分散安定剤としてポリビニルピロリドン (PVP、分子量 40, 000、Eastman Fine Chemicals 製) とヒドロキシプロピルセルロース (HPC、分子量 48, 000、信越化学工業製) をそれぞれ添加し、着色ミクロスフェアの生成の可能性、生成したミクロスフェアの粒径分布などに及ぼす影響を比較検討した。

連続相はエチルアルコールと蒸留水を一定の比率で混合した溶液である。実験に先立ち、モノマーは水酸化ナトリウムにより重合禁止剤を除去したのち使用した。その他の試薬は市販品をそのまま使用した。

### 2. 2 実験方法

本実験による着色ミクロスフェアの生成手順を図-1 に、生成条件を表-1 に示す。所定量のエタノールに蒸留水を加え、分散安定剤、重合開始剤を溶解させた。さらに一定量の

Table 1 Experimental conditions.

Ethanol	80ml
Distilled water	10ml
Styrene	9.5ml
2-Ethylhexyl acrylate	0.5ml
Initiator	
2,2'-Azobis(isobutyronitrile)	0.4mol/l styrene
Dispersion stabilizer	
Hydroxy propyl cellulose	0.2-0.6wt%
Poly(vinylpyrrolidone)	0.3-2.7wt%
Dye	
	0.4wt%

StおよびEHAを添加し重合を開始した。

染料の添加時間は重合開始前から重合後

120分の間で変化させた。重合反応中の攪

拌速度は $4.2\text{ s}^{-1}$ に、反応温度は $70^\circ\text{C}$ に、反

応時間は8時間にそれぞれ保った。なお、

攪拌は翼径 $5 \times 10^{-2}\text{ m}$ の6枚羽根ディスク

タービンによった。攪拌速度 $4.2\text{ s}^{-1}$ は予備実験により最も安定な分散系を維持することを

確かめた。また、ミクロスフェアの生成に影響を及ぼすと思われる分散系の粘性は以下の

とおりであった。

	$23^\circ\text{C}$	$70^\circ\text{C}$	
PVP濃度(1.4wt%)	1.96	0.83	
HPC濃度(0.3wt%)	6.96	2.74	単位 $\text{mPa}\cdot\text{s}$

## 2. 3 生成ミクロスフェアの評価

生成したミクロスフェアの粒径分布および平均粒径は遠心沈降法を用いた粒度分布測定装置(島津製作所製SA-CP3)により測定した。なお、平均粒径はメジアン径を使用し、偏動係数 $CV$ も併せて式(1)より算出した。ここで $dp_{50}$ 、 $dp_{15}$ 、 $dp_{85}$ はそれぞれ累積分布の50%、15%、85%径で、 $CV$ 値が小さい値であるほど粒径の均一性は高い。

$$CV = \frac{dp_{15} - dp_{85}}{dp_{50}} \dots\dots\dots (1)$$

また、粒子の形状は走査型電子顕微鏡(日本電子JSM-5800)により観察した。

## 2. 4 ER効果の測定

生成したミクロスフェアの電気レオロジー効果(ER効果)について測定した。測定原理は二重円筒型回転粘度計を用いた交流電場によるものである。

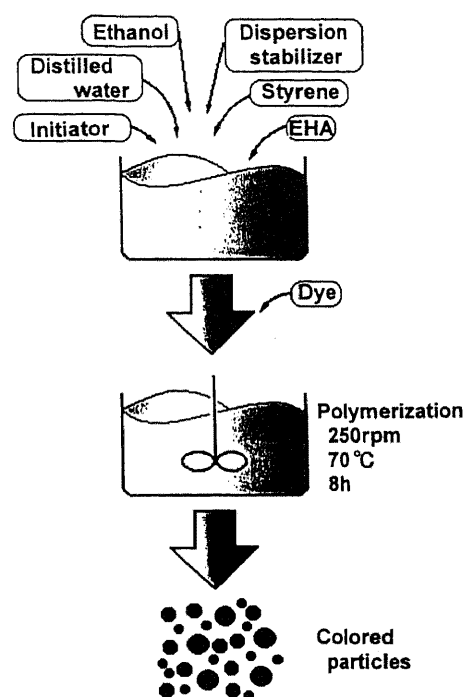


Fig. 1 Schematic flow chart for the preparation of colored microspheres.

Table 2 Characteristics of colored microspheres.

Dye	PVP		HPC	
	Dp [ $\mu\text{m}$ ]	CV [-]	Dp [ $\mu\text{m}$ ]	CV [-]
Solvent red 49	2.2	0.07	2.4	0.10
Sudan I	2.6	0.09	1.6	0.16
Sudan black B	3.0	0.50	3.3	0.18
Diamine first red	—	—	—	—

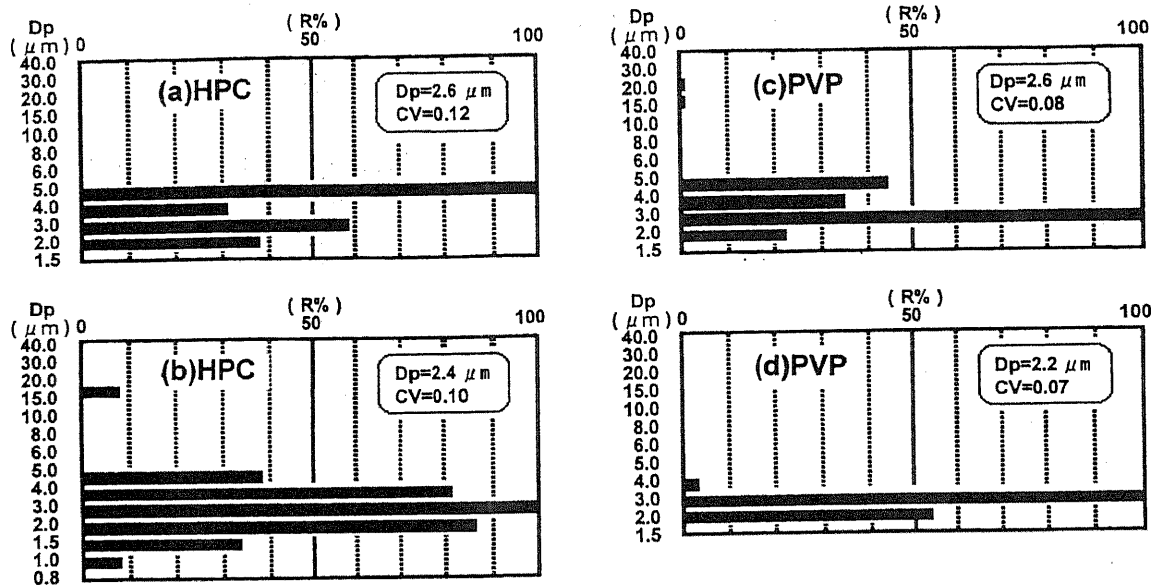


Fig. 2 Particle size distributions of the colored microspheres polymerized with different stabilizers.

### 3. 結果と考察

#### 3. 1 平均粒径におよぼす染料種の影響

表-2に、染料の種類がミクロスフェアの平均粒径および均一性におよぼす影響について調べた結果を示す。表に記した‘—’は、粒子の生成が確認されなかったことを意味している。

平均粒径は使用する染料により大きく異なり、ソルベントレッド49やスダンIを用いた場合は良好な値を示すのに対して、スダンブラックBを用いた場合は分散安定剤の種類に関わらず、平均粒径は $3\mu\text{m}$ を超え、CV値も0.50(PVP)、0.18(HPC)と増大している。これは添加する染料の種類により界面静電氣的安定化効果や分散安定剤の吸着特性に強い影響を及ぼすものと考えられる。なお、ジアミンファーストレッドを添加した場合、分散安定剤の種類に関わらず粒子は生成されなかった。これは染料が重合を著しく阻害する物質であるためと考えられる。ただし、染料の添加時間を遅らすことにより着色粒子の生成は可能であった。

したがって、本研究では、平均粒径および均一性において良好な結果を示したソルベントレッド49を主として実験に用いることとした。

### 3. 2 粒径分布および平均粒径に及ぼす染料および分散安定剤添加の影響

図-2に、分散安定剤にHPCを使用し、染料無添加で生成した粒子(a)、および染料(ソルベントレッド49)を添加して生成した粒子(b)、分散安定剤にPVPを使用し、染料無添加で生成した粒子(c)、および染料(ソルベントレッド49)を添加して生成した粒子(d)の粒度分布を示す。平均粒径は染料無添加系では $2.6\mu\text{m}$ となり、染料添加系では $2.4\mu\text{m}$ (HPC)、 $2.2\mu\text{m}$ (PVP)となり、分散安定剤の種類や染料の添加の有無によりほとんど差は生じていない。しかし、染料の無添加、添加に関わらずPVPを使用して生成したミクロスフェアの均一性はわずかに向上していることがわかった。

### 3. 3 粒径分布および平均粒径に及ぼす分散安定剤濃度の影響

図-3に、分散安定剤の種類及び濃度の違いが平均粒径および均一性にどのような影響を及ぼすのかについて調べた結果を示す。

分散安定剤にPVPを添加した場合(a)、添加量 $0.7\text{wt}\%$ までは平均粒径は $4\mu\text{m}$ 以上でなおかつ、CV値も $0.4$ 以上となった。また、 $20\sim 30\mu\text{m}$ の凝集体も観察された。添加量が $1.0\text{wt}\%$ を越えると平均粒径は極端に小さくなり、同時にCV値も低下した。これは図でも明らかのように添加量が $1.0\text{wt}\%$ 以下では重合反応開始時に急激に生成するミクロスフェアに対し

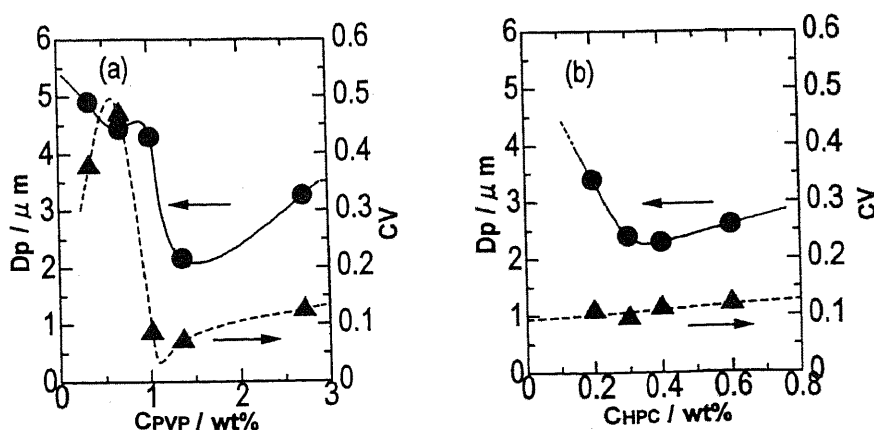


Fig. 3 Dependence of mean diameter and uniformity on stabilizer concentration.

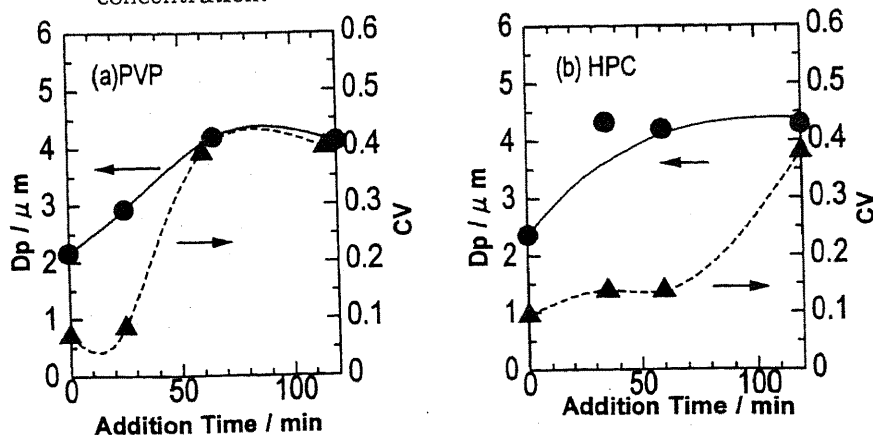


Fig. 4 Dependence of mean diameter and uniformity on the addition time of dye.

て、分散安定剤の濃度が低いために立体安定化効果が十分に発現されないためと考えられる。その結果、核あるいは粒子の合一や凝集が起こることにより平均粒径は増大し、ミクロスフェアの均一性が大きく低下したものと考えられる。

一方、HPCを添加した場合(b)、添加量0.4wt%において平均粒径は最小値( $2.2\mu\text{m}$ )を示した。CV値は各添加量において、0.1前後の値を示しほとんど差は生じなかった。また、図示できなかったが、添加量0.1wt%において分散系は不安定になり集塊し、粒子は生成されなかった。なお、0.8wt%以上の添加でもミクロスフェアの均一性は大きく低下した。

### 3. 4 染料の添加時間の影響

図-4に、染料の添加時間が平均粒径およびミクロスフェアの均一性にどのような影響を及ぼすのかについて調べた結果を示す。なお、(a)は分散安定剤にPVPを添加した場合、(b)は同じくHPCを添加した結果である。どちらの分散安定剤も生成したミクロスフェアの粒径やCV値には大差なく、ほぼ同じ傾向を示した。

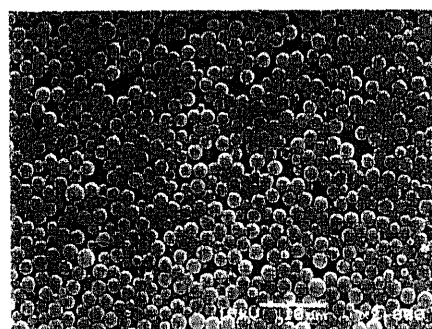
平均粒径は最初から添加した場合にもっとも小さな値を示し( $dp=2.2\mu\text{m}$ ; PVP,  $dp=2.2\mu\text{m}$ ; HPC)、添加時間を遅くした場合に大きくなる傾向が見られた。CV値も添加時間が120分において0.4近辺と大きな値を示した。このことは、染料の添加時期により、分散系の安定性が影響を受けることによると思われる。すなわち、染料の添加により、分散安定剤の吸着形態に変化が生じたり、あるいは吸着層に染料が吸収されて安定化効果が変化するのであろう。これらに関してはさらなる検討が必要である。

### 3. 5 電子顕微鏡による粒子の観察

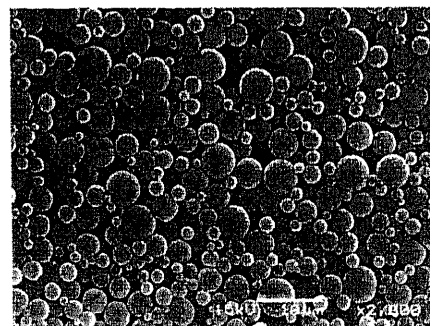
図-5に、もっとも良好な着色ミクロスフェアを生成した条件、すなわちソルベントレッド49を添加し、分散安定剤に(a)はPVP、(b)はHPCを用い生成したミクロスフェアのSEM写真を示す。いずれも球形で(a)は極めて単分散性にすぐれている。しかしながら、(b)は個々の大きさに倍以上の差があることが分かる。これらの写真は図-2に示した粒度分布の結果を裏付けている。

### 3. 6 ER効果

ER性を持つ粒子を分散させた絶縁性の液体に電場を加えると粒子は電場方向に配列し、鎖状構造が形成される。再びこの系を流動させるには電極間に発達した鎖を破壊しなければならず、このための力の度合は流動曲線(剪断速度 $\dot{\gamma}$  [1/s]と剪断応力 $\tau$  [Pa]のグラフ)により評価



(a) PVP



(b) HPC

Fig. 5 SEM photographs of the colored microspheres.

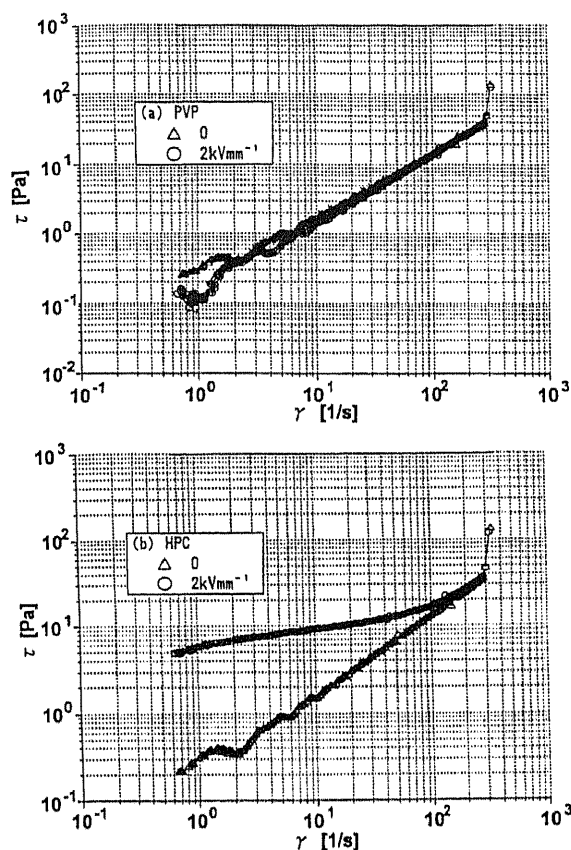


Fig. 6 (a), (b) Dependence of ER effect on shear rate. (Solvent Red 49)

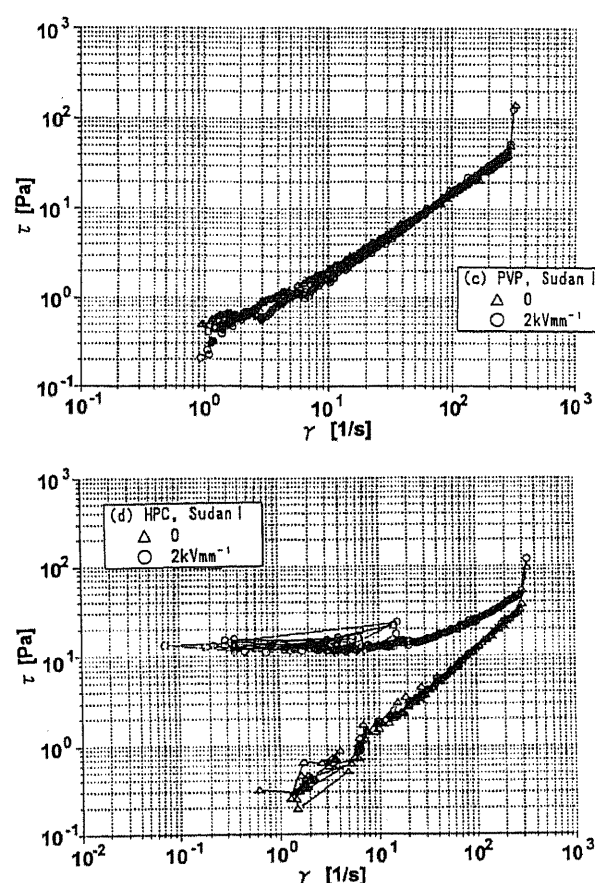


Fig. 6 (c), (d) Dependence of ER effect on shear rate. (Sudan I)

される。これらの応用用途としては機械的駆動部のないストップバルブやクラッチ、プリンターのインクの噴出の制御等が考えられる。

図-6に、各々の条件で生成したミクロスフェアのER効果の測定結果を示す。なお、図-6(a)は、染料無添加で分散安定剤としてPVPを採用した場合を、図-6(b)は、染料無添加で分散安定剤としてHPCを採用した場合を、図-6(c)は、スダンIを添加し、分散安定剤としてPVPを採用した場合を、図-6(d)は、スダンIを添加し、分散安定剤としてHPCを採用した場合を、図-6(e)は、スダンブラックBを添加し、分散安定剤としてPVPを採用した場合を、図-6(f)は、スダンブラックBを添加し、分散安定剤としてHPCを採用した場合を各々示す。

(a)、(c)および(e)に関してはER性がまったく認められなかったものの、(b)、(d)、(f)は降伏応力が顕著に発現し、高いER性を示した。同様の傾向は染料種の違いに関わらず、分散安定剤の違いにのみ現れた。大坪<sup>9)</sup>によると粒子表面近傍における電荷の移動がER効果の発現に深く関与していると推察している。しかし、その詳しいメカニズムについては不明なことが多くあり、今後は分散安定剤種によるER効果の相違について検討することが必要である。

#### 4. 結 言

分散重合法により単分散性の着色ミクロスフェアの生成を試みた。その結果、以下のことが明らかとなった。

- 1) 分散重合法により $2\sim 3\mu\text{m}$ の平均粒径を持つ着色ミクロスフェアを生成することができた。
- 2) 生成したミクロスフェアの単分散性は添加する染料の種類、分散安定剤の種類やその添加量によって異なり、PVPを用いて生成したミクロスフェアはHPCと比較すると単分散性にすぐれることがわかった。
- 3) 分散安定剤にHPCを使用して生成したミクロスフェアは導電性が低く、高いER性を持つことがわかった。

〔謝辞〕 本研究を遂行するにあたり、ER効果の測定実験に関して協力いただきました千葉大学工学部の大坪泰文助教授に厚く感謝の意を表します。

本報告書は「色材」、第71巻、第4号 p232～p238に掲載されたものの一部である。

#### 参考文献

- 1) 上見季子: コンバーテック, **10**, 22 (1996)
- 2) 野口弘道, 細田徹: 色材, **69**, 12, 855 (1996)
- 3) A. J. Paine: *J. Polym. Sci.*, **28**, 2485 (1990)
- 4) 山本一巳, 池田行男, 竹内文克, 川瀬進: 材料技術, **7**, 5, 151 (1989)
- 5) F. M. Winnik and C. K. Ober: *Eur. Polym. J.*, **23**, 8, 617 (1987)
- 6) 大坪泰文: 表面, **32**, 9, 572 (1994)

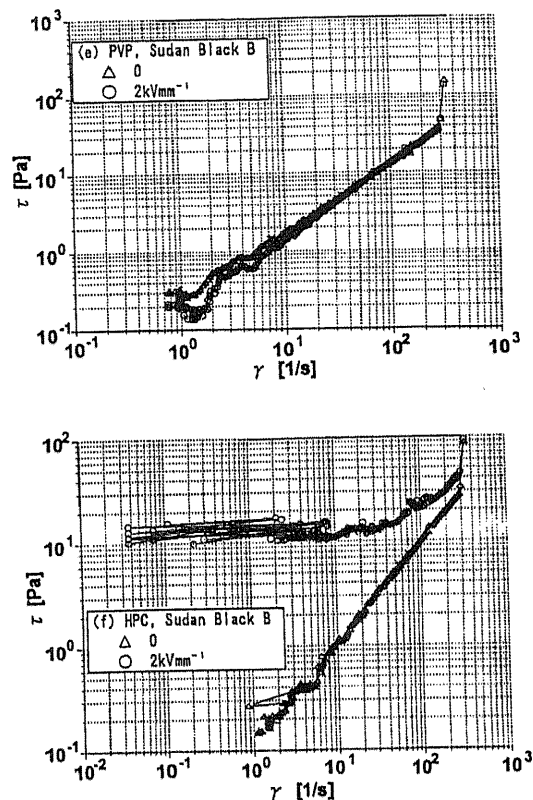


Fig. 6 (e), (f) Dependence of ER effect on shear rate. (Sudan Black B)