

新規反応性界面活性剤を用いた乳化重合における ポリマーディスページョン・フィルムの高機能化

有機溶剤などに代表される揮発性有機化合物（VOC）は生活環境におけるシックハウス症候群、製造業などの作業環境や周辺環境における急性・慢性中毒や臭気、自然環境における大気汚染の原因として人の健康に害をおよぼすとして問題となっており、近年有機溶剤を使用する樹脂材料から水系の樹脂材料に置き換える動きが盛んになってきている。乳化重合によって製造されたポリマーディスページョンは水系の塗料・コーティング、粘接着剤の材料として、建築、製紙、土木、繊維などの分野で幅広く使用されている（表1）¹⁾。今後、水系樹脂材料への置き換えはさらに進み、世界市場は毎年3%を越える伸長が予測されている（表2）¹⁾。しかし、水系樹脂材料は耐水性や粘着性などにおいて溶剤系樹脂材料に劣る面が一部あり、その改善が求められている。

1. 乳化重合の課題と反応性界面活性剤

乳化重合は非水溶性のモノマーを界面活性剤で水中に乳化させて重合を行うことであり、塊状重合や溶液重合では得られない高分子量のポリマーを合成することができる。さらに、重合系が水に取り囲まれているために、重合熱の除去が容易で安定した温度管理が可能である。界面活性剤の主な役割は、モノマーの乳化・可溶化による重合の場であるミセルの形成および離水・離油の防止や、重合中および重合終了後のポリマーディスページョンの凝集・合一の防止による

表1 アクリルおよびアクリル・スチレン系ポリマーディスページョン市場の用途別動向（2014年）

分野・用途	日本		世界（日本含む）	
	販売数量 （千トン）	構成比	販売数量 （千トン）	構成比
塗料	126.0	50.5%	1,329.0	50.5%
粘着	56.9	22.8%	389.0	16.7%
繊維	24.7	9.9%	614.4	26.3%
製紙	13.9	5.6%		
土木	8.5	3.4%		
接着	6.8	2.7%		
その他	12.6	5.1%		
合計	249.4	100.0%		

表2 アクリルおよびアクリル・スチレン系ポリマーディスページョンの世界市場

	2012年 （実績）	2013年 （実績）	2014年 （実績）	2015年 （見込）	2016年 （予測）	2017年 （予測）	2018年 （予測）
販売数量	2,180	2,260	2,332	2,411	2,486	2,565	2,646
対前年伸び率	-	3.7%	3.2%	3.4%	3.1%	3.2%	3.2%

販売数量（千トン）

安定化である。

しかし、界面活性剤はポリマーディスページョンの表面に物理的に吸着しているだけのため、ポンプ輸送などで強い剪断力が加われば、容易に粒子表面から剥がされて分散安定性が低下する。また、水相に存在する遊離した界面活性剤は泡立ちの原因となる。コーティング剤や粘着剤として最終製品のフィルムに塗布された後、乾燥工程で水分が蒸発してもフィルム内に界面活性剤が残留する。そのため、フィルムと基材との界面や、空気との表面に移行して水分を呼び込んで接着不良や白化を起こす原因となり得る。

反応性界面活性剤も従来の非反応性界面活性剤と同様の役割を乳化重合の過程で果たし、モノマーの乳化過程でも従来の非反応性界面活性剤と同様に働く。最大の違いは、ラジカル重合性の二重結合を持っていることから、重合過程においてモノマーと共重合してポリマー主鎖に取り込まれ、界面活性剤分子が直接ポリマーと化学結合することである。このため、ポリマー粒子の表面にある界面活性剤分子は従来の非反応性界面活性剤のように引き剥がされることなく、重合中および重合後のポリマー粒子の安定化に寄与することができる。また、水相に遊離した界面活性剤分子がほとんど無いため、ポリマーディスページョンの泡立ちを抑制する。したがって、フィルムを形成した時に界面活性剤のフィルムと基材との界面や空気との表面に移行が起こらないため、フィルムの接着不良や吸水による白化が起こりにくくなる。

反応性界面活性剤はおおよそ40年前の1970年代に日本で開発された技術であり、長年にわたって改良が加えられてきた。開発当初のものは、ラジカル重合性基

としてきわめて反応性の高い（メタ）アクリル基などが用いられたため、乳化重合反応の初期から多くが消費され、反応の後半でポリマーディスページョンを十分に安定させられないものも多かった。また、界面活性剤としての乳化・可溶化能が十分でないものもあった。

2. 反応性界面活性剤 アクアロン

当社は、1990年代に適当なラジカル重合性を示す1-プロペニルフェニル基を有するアクアロンHS/BCシリーズを開発した（図1）。これらは、（メタ）アクリル基のものよりラジカル重合性が低いため、重合後期まで界面活性剤として働き、従来の非反応性界面活性剤と同様に乳化・可溶化能、乳化重合中の重合安定性、重合後のポリマーディスページョンの安定性に優れている。一方で重合反応終了後には遊離界面活性剤がほとんど無いポリマーディスページョンが得られ、その結果、従来の非反応性界面活性剤を使用した場合と比較して、低泡性のポリマーディスページョン、高耐水性のポリマーフィルムが得られるようになった。HS/BCシリーズは、（メタ）アクリル酸エステルなどのアクリル系モノマーや、スチレンなどの共役ビニルモノマーと比較的高い共重合性を示す。そのため、乳化重合の分野で広く使用されている。

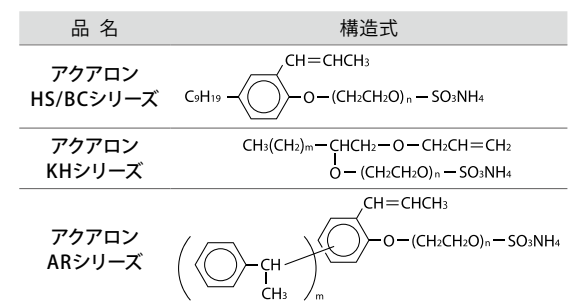


図1 反応性界面活性剤「アクアロン」構造式

これらの反応性界面活性剤は、疎水基と親水基の中間的な位置にラジカル重合性の二重結合があるため、ポリマー粒子の表面近くで重合し、親水基がポリマー粒子の外側へ向いていると考えられる（図2）。

21世紀に入って、環境配慮型の反応性界面活性剤として、疎水基にアルキル基、ラジカル重合性基としてアリル基を有するアクアロンKHシリーズを開発した（図1）。KHシリーズは、HS/BCシリーズと同様に良好

な乳化重合特性を示し、新たな市場を広げていった。ただ、スチレンモノマーとの共重合性が若干低く、スチレンの割合が高いモノマー系では十分にポリマー鎖に取り込まれない場合がある。新たな環境配慮型の反応性界面活性剤として、ラジカル重合基にHS/BCシリーズと同様の1-プロペニルフェニル基、疎水基にスチレン化フェニル基を有するアクアロンARシリーズを開発し、2016年から海外向けに、2017年から国内向けの販売を開始した（図1）。

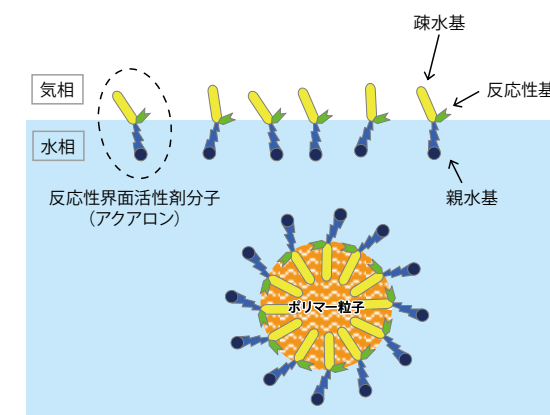


図2 反応性界面活性剤「アクアロン」模式図

アクアロンARシリーズは特に、アクリル・スチレンおよびオールアクリルのモノマー系において塗料用途に強みを発揮し、アクアロンKHシリーズは特に、オールアクリルのモノマー系において粘接着剤用途に強みを発揮できるものと考えている。

次に反応性界面活性剤としてアクアロンAR-10、AR-20および従来の非反応性界面活性剤としてポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸エステルアンモニウム塩を使用した乳化重合で得られたポリマーディスページョンの評価結果を表3に示す。

2.1 重合安定性

重合安定性とは、重合の過程においてポリマーディスページョンがどの程度安定であるかを示す指標であり、製品の収量や品質に影響を与える。重合中に粒子同士が凝集・合一して大きな粒子（凝集物）を形成する割合が低いほど、重合安定性が高いことになる。重合反応が終了した時点で系内に存在している凝集物量を測定することで判断することができる。反応性界面活性剤と従来の非反応性界面活性剤を使用した場合では重合安定性に大きな違いは見られなかった。

2.2 機械的安定性

機械的安定性とは、ポリマーディスパーションが剪断力を加えられた時にどれだけ安定か、すなわち攪拌やポンプ輸送に対してどれだけ耐性があるかを示す指標である。発生する凝集物量が少ないほど、機械的安定性が高いことになる。

評価は、ポリマーディスパーション50gを荷重10kg、回転数1,000rpm、5分間、マーロン型試験機にかけ、80meshの金属製ろ布を用いて凝集物を回収して行った。従来の非反応性界面活性剤を使用すると、凝集物量が0.04wt%であるのに対して、AR-10を使用すると、0.01wt%と凝集物量が少なく、機械的安定性が向上することが分かる。

2.3 化学的安定性

化学的安定性とは、ポリマーディスパーションにイオンが添加された時にどれだけ凝集せずに安定であるか、すなわち電解質や他の添加物に対してどれだけ耐性があるかを示す指標である。より高濃度の電解質溶液を加えた場合に初めて凝集物が発生するものほど、化学的安定性が高いことになる。

評価は、ポリマーディスパーション10mlに対して0.1、0.5、1、2、4、6mol/Lの各濃度の塩化カルシウム水溶液を攪拌しながら加え、ポリマーの凝析が起こった濃度を化学的安定性を示す値とした。従来の非反応性界面活性剤を使用すると、凝析が0.5mol/L溶液で起こるのに対して、AR-10を使用すると、凝析が起こる塩化カルシウム水溶液の濃度が1mol/Lと高くなっており、化学的安定性が向上することが分かる。

2.4 凍結融解安定性

凍結融解安定性とは、ポリマーディスパーションを凍結させた後に融解し、凍結前の物性が回復するかを示す指標である。寒冷地では、冬季にポリマーディスパーションあるいは配合された製品が凍結することがある。このとき、凍結融解のサイクルを繰り返してもポリマーディスパーションに変化が起らないことが求められる。

評価は、完全に凍結させるために、-25℃で3日間保存した後に、室温で融解し行った。従来の非反応性界面活性剤を使用したポリマーディスパーションが融解後も固化したままであったのに対して、反応性界面活性剤を使用すると、凍結融解安定性が向上することが分かる。

2.5 泡立ち

泡立ちとは、文字通りポリマーディスパーションがどの程度泡立ちにくいのか、泡が消えやすいのかを示す指標である。発生する泡が少ないほど低泡性であり、発生した泡が消えやすいほど消泡性があることになる。泡立ちは、製品の混合、攪拌、塗布などの多くの工程で大きな問題となり得る。

評価は、室温でポリマーディスパーション20mlと水10mlを100mlのネスラー管に入れ、手振り（倒立30回;1回/1秒）で起泡させ、静置直後、1分後、5分後の泡の体積（ml）を測定して行う。反応性界面活性剤を使用すると、泡立ちが少なく、泡が消えるのも早い（図3）。これはAR-10の疎水基のスチレン化フェニル基に由来するものである。

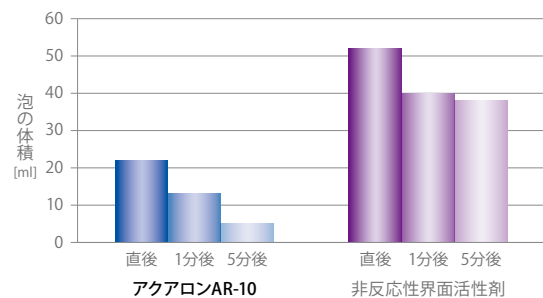


図3 ポリマーディスパーションの泡立ち

2.6 耐水白化性

耐水白化性とは、ポリマーディスパーションを薄く引いて乾かしたフィルムを水に浸漬させた時に、時間の経過とともにフィルムが白化することに抗することができるかを示す耐水性の指標である。白くなるまでの時間が長いほど、耐水白化性が高いことになる。

評価は、水浸漬前後のフィルムの色差を測定することで行われる。長時間の耐水白化性は、コーティングや

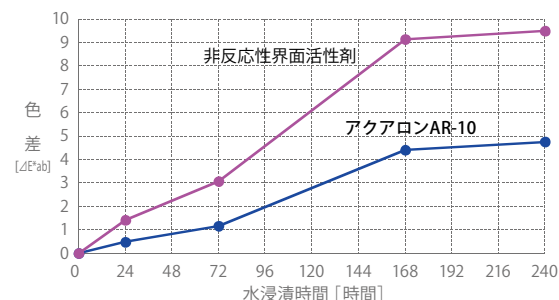


図4 ポリマーフィルムの耐水白化性

粘接着剤の多くに求められる性能である。AR-10を使用すると、耐水白化性が向上することが分かる（図4）。

2.7 吸水性

吸水性は、耐水白化性と同様にフィルムの耐水性を示す指標である。水浸漬後に吸水による重量増加が少ないものほど、耐水性が高いことになる。

評価は、耐水白化性と同様の試験を行い、水浸漬前後のフィルムの重量を測定することで行われる。吸水性が低いことも、多くの製品に求められる性能である。AR-10を使用すると、吸水率が減少し、耐水性が向上することが分かる（図5）。

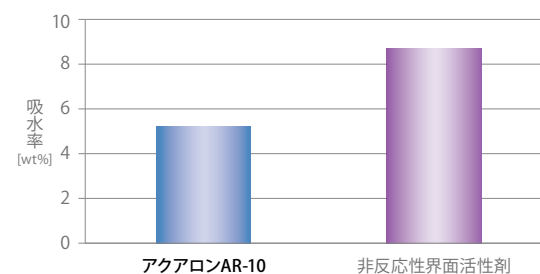


図5 ポリマーフィルムの吸水率（72時間後）

2.8 エチレンオキシド（EO）鎖長の影響

反応性界面活性剤のEO鎖長の影響について検討を行うために、AR-10（EO10モル）よりEO鎖が長いAR-20（EO20モル）を使用して同じ処方で行った（表3）。AR-10と比較して、AR-20では、重合終了後の凝集物量が少し増えて重合安定性が若干低下していることが分かる。機械的安定性に変化は見られず、平均粒子径が若干大きくなり、そのため粘度が少し低下する。最大の違いは化学安定性にあり、AR-10を使用した場合には1mol/Lの塩化カルシウム水溶液で凝析が起こっていたものが、AR-20では6mol/Lと大幅に向上した。さらに、ポリマーディスパーションを一度凍結させた後に融解した場合に、AR-20を使用したものは融解後に平均粒子径に大きな変化は見られず、元の状態を回復したのに対して、AR-10を使用したものは融解後に流動性が低下して完全に元の状態を回復することができなかった。一方、非反応性界面活性剤を使用したものは融解せずに固化したままであった。反応性界面活性剤のEO鎖を長くすることで、凍結融解安定性が向上することが確認できた。

表3 反応性界面活性剤と非反応性活性剤を使用した乳化重合結果の比較

	非反応性界面活性剤	アクアロンAR-10	アクアロンAR-20
凝集物量 wt% (重合安定性)	0.05	0.03	0.05
凝集物量 wt% (機械的安定性)	0.04	0.01	0.01
CaCl ₂ mol/L aq. (化学的安定性)	0.5	1	6
凍結融解安定性*	×	△	○
平均粒子径 nm	172	157	201
粘度 mPa·s	137	220	131

重合条件：温度80℃、モノマーにスチレン/アクリル酸ブチル/アクリル酸=49/49/2、開始剤は過硫酸アンモニウム対モノマー0.3wt%、理論固型分51.17%、界面活性剤は対モノマー2wt%、エマルジョン滴下法で3時間滴下、2時間熟成
* ○：融解後に元状態を回復、△：融解後に流動性低下、×：融解後に固化したまま

3. おわりに

本稿では、反応性界面活性剤の効果や効能の一端を述べた。国内ユーザーには反応性界面活性剤を使用するメリットが広く知られているが、海外のユーザーにはまだそれを伝え切れていない現状がある。国内の乳化重合用界面活性剤に占める反応性界面活性剤の比率が20～30%であるのと比較して海外における比率はまだかなり低く、1～2%と推定されていて市場規模はまだ小さい²⁾。これは、海外ユーザーの開拓が困難であることを示している一方、十分にメリットを理解してもらい使用してもらえようになれば、まだまだ大きな市場が存在していることを示している。今後、アクリルおよびアクリル・スチレン系ポリマーディスパーションの世界市場は年率3%を越える伸びを示すと予想されている¹⁾ので、市場の開拓に邁進していきたい。

これからも反応性界面活性剤の有効な利用方法を提示できるようにデータの解析と知見の蓄積に取り組んでいく。さらには、これまでに培ってきた界面活性剤の技術を基軸にさらなる水系樹脂の高機能化に貢献できるように営業部と研究部全体で精進していきたい。



《参考文献》
1) 株式会社 富士経済 2016年液状樹脂市場の展望とグローバル戦略
2) 化学工業日報 2014年11月11日付9面

塩原 啓 しおはら けい
機能化学品開発研究部
応用グループ 主任研究員