最近の水媒体重合

塩化ビニルの水媒体重合から

牧野 哲哉

Tetsuya Makino, 菱日 水島工場

重合の媒体として水が使用される時、水は例外なく重合体の不溶媒であり、したがって、乳化重合、懸濁重合いずれも析出重合系である。乳化重合における重合体粒子の生成過程は Smith-Ewart モデル¹⁾でよく説明できる。しかし、懸濁重合、特に塩化ビニル(VCM)の場合は非常に複雑な沈殿重合系であるため不明な点が多い。

本稿では、VCM の析出重合系における重合体粒子の形成過程に焦点を当ててみたい。従来、この分野の報告が少なく、高付加価値化を指向する高分子材料で、粉体の場合も、エマルジョンの場合も、加工性、使用性にメリットを追求すると、重合体粒子の形態が決定的な役割をはたしている例が多いと考えたからである。

例えば、写真1は乳化重合による PVC ペーストレジンであるが、(A)は通常の乳化重合によるもので 0.4μ の均一球形粒子であり、(B)は $2\sim 0.2\mu$ の粒径分布で、特殊な乳化重合 (Seed delayed polymerization) によるものである。

水を媒体としたエマルジョンも、有機溶剤を媒体としたオルガノゾルも、使用段階では粘性挙動が極めて重要である。粘度の絶対値は重要であるが、それが、ダイラタンシーであるかチクソトロピックであるかも重要で、できれば両方の特性を自由に造り出したい。

VCM の懸濁重合でも $0.1\sim 2\mu$ の球形粒子が生成するので、本質は懸濁重合であるが、VCM をホモジナイザーで水中にマイクロ分散させて重合し、写真1(B)のような粒子を得る方法 (マイクロサスペンション) もすでに工業化されている。

1. ポリ塩化ビニルの粒子、粉体特性と成形加工性

PVC に軟質から硬質までの広い用途がある理由は、

塩素という極性基を持つため、他物質との混和性がよいということであろうが、その特性を生かすためには、ポリマー粉体が、取り扱いやすく、配合剤との混合作業、成形加工作業がやりやすいものでなければならない。

したがって、原料 PVC の品質としては、最終成形品の強度、耐久性といった物性面よりも、加工段階の作業性、生産性に重点が置かれる。具体的には、安定剤、可塑剤の分散吸収性がよいこと、配合粉の溶融均一化 (ゲル化と呼ぶ) が速いこと、高速成形に耐え、製品の仕上りがよいこと、などが要求される。これらの広い意味での加工品質は PVC の粒子形態、粉体特性に大きく支配される。

PVC 粒子の外観は走査型電子顕微鏡 (SEM) で見ると二種類の形態があることがわかる。単細胞型粒子 [写真2(A)] と多細胞型粒子 [写真2(B)] である。

いずれの粒子形態の場合も内部構造は同じで、写真3のように、強く凝集したブドウ状の微小粒子で構成された非常に多孔性に富んだ構造である。これらの微小粒子の凝集具合は、緩く、かつ充てん度高く、全体

写真1 PVCペーストレジン (乳化重合) の電子顕微鏡写真 (SEM)

Recent Aqueous Medium Polymerization. Aqueous Medium Polymerization of Vinyl Chloride.

に均一なものが理想である。

第1図に懸濁重合 PVC 粉末の粒度分布例を示す。

工業生産される PVC は A または B の分布を持つ。A は可塑剤を混合して使用する軟質用途、B は汎用タイプである。C、D のように分布の広いものや A より細いものは不都合で通常は使用されない。概して PVC の粒度分布は粉体としては非常にシャープである。

かさ比重に関しては、大きいものが取り扱いよい。かさ比重を大きくするためには空間にできるだけ多くの粒子を充てんすればよい（粉体の空隙を小さくする）。

粉体の空隙には、粒子間の空隙と、粒子内部の空隙とがある。後者は後で述べる加工品質と重要なかわりがあり、小さくできない。

粒子間空隙は粒子の充てん性と深くかわり、充てん性は粒度分布と粒子の付着性に支配される。付着性は粒子の表面状態（なめらかか、ガサガサか）と粒子重量に関係する。

おもしろいことに、PVC の場合、極端な場合を除いてかさ比重は粒度分布にあまり影響されないようである。

写真 2 懸濁重合 PVC 粒子の電子顕微鏡写真

写真 3 懸濁重合 PVC 粒子の内部構造

第1図 ポリ塩化ビニル粉末の粒度分布例

第2図は安定剤などを混合した PVC 配合粉の熔融時間、すなわち、ゲル化時間とかさ比重との相関を示したもので、不都合なことに、かさ比重が小さいものほどゲル化性がよい。市場ではこの相関からはずれたかさ比重が大きく、ゲル化の速いものが望まれる。最近では、第2図の点線で囲んだもののように、市場の要求に合ったものも重合できるようになってきている。

第3図は Fish Eye (FE) と内部空隙率との相関であるが、相関は弱い。FE は粒子形態（内部構造）の均一性と関係がある。

PVC から非常に厳しく除去しなければならないものに VCM がある。第4図は、PVC 粒子からの VCM が脱離してゆく速度との相関を示したものである。第4図で Porosity とは重量基準で表現した粒子内部空隙率で、空隙の大きいものほど、VCM が脱離しやすいことがわかる。

第2図 PVC 配合粉の熔融速度とかさ比重

第3図 PVC 成形品の Fish Eye と粒子内部空隙率
(粒度分布は第1図と一致する)

第4図 PVC 粒子の Porosity と脱 VCM 速度

第5図 PVC粒子の生成過程

2. 巨視的 (化学工学的) 立場から見たポリマー粒子形態の制御

第5図は、懸濁重合 PVC 粒子の生成過程を示したものである⁹⁾。分散剤 (水溶性高分子化合物) とかきまぜの協同作用により、VCM の液滴が適当な大きさで水中に分散する。PVC は VCM にほとんど溶解しないため、重合反応が開始されると直ちに PVC が析出する。PVC には約 30% の VCM が溶解 (膨潤状態) するので、重合率が約 70% に達するまで VCM と PVC が共存した状態で重合が進行する。この間、重合の進行とともに VCM 液滴 (あるいは粒子) の収縮が起こるが、粒子の外殻が形成された後は見掛け上の収縮は止まる。重合率 70% 以降は液状の VCM は存在せず、気相および PVC 中に溶解している VCM のみとなる。反応は通常、約 90% の重合率で停止する。

粒子形態の均一性については、分散粒子が実質的に液滴として挙動しうる、重合率で約 1% 以下の期間が重要である (均一化領域)。粒子形態の均一性は、重合スタート時における重合開始剤濃度の液滴間均一性に直接支配される。開始剤濃度の低い液滴は、そこに存在する VCM が十分に重合しないうちに反応が停止してしまい、非常に多孔質な軽い粒子になる。逆に、開始剤濃度の高い液滴は、その VCM がすべて重合し終っても、他の液滴から VCM の補給を受けて反応し続けるため、緻密な重い粒子となる。

液滴間の均一化のためには、かきまぜ翼またはバツフルの近傍など、かきまぜの強いところでの分裂、流

動のおだやかなところでの合一、両方の過程が適度な割合で起こりながら全体として希望の液滴径分布に落ち着くようにかきまぜ条件を選ばねばならない。

液滴内にポリマーが生成すると、溶解したポリマーは (PVC はほとんど不溶であるが) 液滴の粘度を増し、析出したポリマーは液滴の内部流動を阻害し、ともに液滴の分裂を困難にし、逆に合一を促す (合一支配領域)。したがって、この段階では合一を適度に抑え、凝集を防ぎ、目的の粒度分布となるよう懸濁安定剤 (分散剤) の種類と量を選ばねばならない。

このように分散粒子が凝集しやすくなる期間は重合率で約 10~30% のところである。重合槽壁面にポリマーの付着が発生しやすいのはこの間であり、かきまぜ動力に極大が現われたりもする。粒度分布が実質的に決定される期間である。

重合がさらに進行すれば分散粒子の外殻が必要な強度を持ち、分裂も合一もしない安定領域に至る。

最近ようやくこの分野の研究報告が発表されるようになった。

T. Ueda²⁰⁾ らは、約 40 μ ぐらいの VCM 液滴が凝集し、最終的に 150 μ ぐらいのポリマー粒子に成長することを、重合系を直接顕微鏡で観察し確認している。M. Shiraishi²¹⁾ らは汎用分散剤 ポパールについて、アセチル基のケン化度分布をブロック化して界面活性効果を強めれば、粒子形態が均一な PVC が得られると報告している。界面活性効果と懸濁安定化効果とのバランスは非常に重要な問題である。セルロース誘導体でも置換基の種類と量を調節することにより、このバランスを変えることができる。しかし、実際に

では単一の分散剤では思うようなバランスが得られず、2～3種のものが併用されることもある。

かきまぜの最適化は通常 300 l ぐらいの試験重合槽でテストし、スケールアップする。スケールアップに関しては岩井⁴⁾らの詳しい報告がある。かきまぜ動力一定のもとでは、液滴径は Weber 数に比例する⁵⁾。このことは d^2n^3 (n はかきまぜ回転数、 d はかきまぜ翼径) を同じにすれば液滴径も同じになることを意味する。岩井らは、最終粒子径と粒度分布に関して d^2n^3 の項を含む実験式を求めている。なお、中川、小柳⁶⁾らは、さらに進んで、Weber 数と FE、可塑性吸収性との相関についても報告している。

3. 微視的(重合反応機構的)立場から見た ポリマー粒子形態(内部構造)の制御

VCM のラジカル重合反応の特徴に、重合の進行とともに反応速度が加速される Trommsdorff 効果がある。しかし、重合度は開始剤濃度や重合率によらず一定であり、重合速度に対する開始剤濃度の次数はほぼ 0.5 である。これらの現象は塊状重合、懸濁重合、乳化重合いずれの場合にも認められ、ポリマーがモノマーにほとんど溶解しないことと、モノマーに対して連鎖移動しやすいことが、これら諸現象の理由である。

VCM のラジカル重合速度解析は主として塊状重合を対象に研究された。現在の基本的な考え方は、モノマーで膨潤したポリマー相とポリマーを溶解したモノマー相とを別々に取り扱うもので、Talamini⁷⁾により最初に提案されたものである。実際、Talamini モデルは、VCM の塊状および懸濁重合挙動をよく説明する。その後、Ugelstad⁸⁾らによりポリマー相とモノマー相との間における生長ラジカルの交換を考慮したより正確な式が報告された。現在でも重合速度式に関する議論が展開されている¹⁰⁾。

ポリマー相がどのような形でモノマー中に析出するかは、PVC 粒子の生成過程のみならず、重合反応速度を考える上でも重要である。ポリマーの析出に関する最初の報告は Cotman¹¹⁾らのものである。報告によれば、重合率 0.0017% で 0.1μ 以下の球形粒子が析出、重合率 0.005% で重合速度に不連続点(反応が停滞)が現われ、同時に、粒子が凝集し、数が約 1/5 に減少するという。

不連続点以前の粒子を一次粒子、以降の粒子を二次粒子と呼ぶことにする。反応速度が停滞するのは、一次粒子の急激な凝集により一時的に粒子内の生長ラジカル濃度が増大し、停止反応が促進されるためと解釈される。二次粒子が出現する時点は、ラジカルの発生速度、重合温度、かきまぜ強度(懸濁重合の場合、液

写真 4 懸濁重合 PVC 粒子の内部構造
(二次粒子の凝集状態)

滴の内部流動速度に相当)に影響される^{12),15)}。

一次粒子は生長ラジカルがモノマー相で独立で挙動(ラジカル発生、生長、析出、凝集、停止)しうる期間に発生し、粒子間引力が熱運動エネルギーを超えるところまで成長したところで二次粒子に凝集するものと考えられる。二次粒子が出現した後は新たな一次粒子の発生はなく、ラジカルはもっぱら二次粒子内に飛び込み、そこで生長、停止する。したがって二次粒子の総数は不変で、粒子径も均一なまま生長することになる¹⁰⁾。

通常の条件で重合した PVC 粒子の SEM で、一万倍程度では二次粒子に一次粒子の凝集構造は認められず、球状にしか見えない。加工品質と重要な関係のある粒子内部構造とは二次粒子の凝集(融合)状態を指す。写真 4 は粒子内部構造の SEM である。(A) は (B) より二次粒子の凝集(融合)がゆるく、加工時の

写真 5 懸濁重合 PVC 粒子(重合率約 30%)
の構造

溶解，可塑剤の吸収，未反応 VCM の除去，などに有利なことは一見してわかる．二次粒子の凝集のゆるいものを製造するには，液滴内の二次粒子をできるだけ安定に浮遊させ，凝集時期を遅らせばよい¹⁴⁾．

懸濁重合では，さらに，水と液滴との界面におけるポリマーの析出が問題となる．Zichy¹⁴⁾ は特殊な方法 (Spinning drop 法) で水中に浮ぶただ 1 個の液滴を観察し，液滴界面と内部との両方で同時に二次粒子が生成することを報告している．写真 5 は，重合率約 30% のところで抜きだした PVC 粒子の SEM である．液滴内部で浮かんでいたと思われる球形の二次粒子と，液滴界面の薄い膜状構造が認められる．界面の膜状構造は分散剤とのからみで緻密で厚いものになることもあり，注意しなければならない．

PVC の粒子形態 (Particle Morphology) については近年盛んに研究されている分野である¹⁵⁾．今後の発展に期待する．

文 献

- 1) P. J. フローリ；岡小天，金丸競共訳：高分子化学 (上) 丸善 (1963) p. 199
- 2) T. Ueda, K. Takeuchi, M. Kato: *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **10**, 2841 (1972)
- 3) M. Shiraishi, K. Toyoshima: *British. Polym. J.*, **5**, 419 (1973)
- 4) 岩井千尋：化学装置，**1975** [12] 12
- 5) 五味真平，川添健次郎：化学工学，**21** [3] 152 (1957)
- 6) 中川 充，小柳俊一，武城昭夫，荒井 秀，清野 順一：同上，**37** [6] 557 (1973)
- 7) A. C. Arnaldi, P. Gasparini, G. Talamimi: *Makromol. Chem.*, **117**, 140 (1968)
- 8) J. Ugelstad, H. Lervik, B. Gardimovacki, E. Sund: *Pure Appl. Chem.*, **26**, 121 (1971)
- 9) M. Ravey, J. A. Waterman, L. M. Shorr, M. Kramer: *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **12**, 2821 (1974)
- 10) A. F. Hauss: *J. Polym. Sci., C*, **33**, 1 (1971); G. Palma, L. Sebastiani, M. Tavan, M. Carenza, S. Brugnaro: *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **13**, 1029 (1975); O. F. Olaj: *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A11** [7] 1307 (1977); J. Ugelstad: *ibid.*, **A11**, 1281 (1977)
- 11) J. D. Cotman, M. F. Gonzalez, G. C. Claver: *J. Polym. Sci., A-1*, **5**, 1137 (1967)
- 12) J. Boissel, N. Fisher: *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A11** [7] 1249 (1977)
- 13) O. F. Olaj, J. W. Breitenbach, K. J. Parth, N. Philippovich: *ibid.*, **A11**, 1319 (1977)
- 14) E. J. Zichy: *ibid.*, **A11**, 1205 (1977)
- 15) G. Palma, G. Talamini, M. Tavan: *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **15**, 1537 (1977); M. Carenza: *J. Macromol. Chem.*, **A11** [7] 1235 (1977); R. J. Krzewski, C. L. Sieglaff: *Polym. Eng. Sci.*, **18** [15] 1174 (1978)

生物科学ニュース

毎月 20 日 発行

B 5 判 平均 16 頁

● 編集/日本生化学会・日本植物学会・日本動物学会

● 購読料 (年間) : 2,100 円 (2 年目からは 1,700 円) (送料共)

- ▶ 生物科学ニュースは，生物科学の諸分野の情報を広く報道する唯一の開かれたインフォメーション・サーキュラーです．
- ▶ 編集は上記の学会ですが，関連記事の投稿は自由で，掲載は無料です．
- ▶ 規模の大小を問わず，さまざまな学術的集会 (大会・総会，シンポジウム，研究会，談話会，講演会など)，内外で開かれる国際会議のご案内をはじめ，教官・研究員・留学生などの人事公募，学術賞や助成金などの募集案内，書評などを常時掲載しています．
- ▶ ほかに，生物科学に関係のある学界の動き (たとえば，基礎生物学研究所の設立の動き，新学会発足など) も適宜掲載しています．
- ▶ ニュースの紙面は生物科学に関するものならオープンです．たとえば小規模の研究会の案内などにご利用ください．
- ▶ 購読ご希望の方は (1) 住所，(2) 氏名を明記のうえ下記へハガキにて申込んでください．

記事連絡先：生物科学ニュース編集部

113 東京都文京区弥生 2-4-16 Tel. 03-815-0416

購読申込先：(財) 日本学会事務センター 事業部

113 東京都文京区向丘 1-20-6 東京大学 YMCA 会館内
Tel. 03-816-7755 (代) 振替 東京 6-92052