ノニオン-アニオン混合活性剤による塩化ビニリデン・塩化
ビニルラテックスの生成条件におよぼす電解質の影響†

(昭和40年2月10日受理)

室 井 宗 一*

電解質存在下におけるノニオン-アニオン混合活性剤による塩化ビニリデン・塩化ビニルラテックスの生成条件の検討を行なった。エチレンオキシド付加モル数の種々異なるノニルフェノール付加物と、2種のタイプのアニオン活性剤を種々の割合に混合して用いて乳化重合を行なった結果、重合中に生成する凝固物の量は、電解質が存在しない場合には、混合組成のほぼ中間において極大を示すが、電解質が存在する場合には、アニオン活性剤の混合率の増加とともに、急激に減少すること、および重合初速度は混合組成に応じてそれぞれの初速度のほぼ中間の値を示すが、ラテックス粒子は混合率の増加とともに急速に小さくなることを見出した。さらに、電解質の添加量が適当であるときには、それぞれ単独でより安定な重合結果を与える活性剤を組合せたほうが、より安定な重合結果が得られることがわかった。

1 緒 言

従来ノニオン活性剤単独では円滑な重合を行なうことが困難とされていた疎水性モノマーも、活性剤および重合条件の適当な選択によって、円滑に重合を行ない得ることが示されたが¹⁾、活性剤および重合条件の選択は、アニオン活性剤による場合に比較して、著しくは複雑である。そこで、優れた化学的安定性や顔料との混和性が要求される場合には、安定な重合結果を与えるノニオン活性剤がすでに明らかになっている場合は別として、新たに活性剤を選択する必要があるときには、むしろノニオン-アニオン混合活性剤によって目的の性質を与えるように努力するほうが容易であろう。

従来、ノニオン-アニオン混合活性剤による疎水性モノマーの乳化重合の研究は多数行なわれているが²⁻⁴⁾、混合活性剤の選択を系統的に行なった例は少なく、代表的な例としてはHLBの明らかなアニオン活性剤を用いて、HLB系の適用によって、HLBと重合安定性およびラテックスの諸性質との関係について研究したGrethら⁴⁾の報告があげられる程度である。しかし、アニオン活性剤は一般にHLBの不明なものが多いので、多くの場合には、HLB系の適用は困難である。そこで単独での重合結果の明らかな3種のエチレンオキシド付加モル数(n)の異なるポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル(PNE)と、2種のタイプの全く異なるアニオン活性剤、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(DBS)および $n=20$ のポリオキシエチレンノニルフェニル硫酸ナトリウム(PNS)を組合せて、塩化ビニリデン(VD)・塩化ビニル(VCl)の乳化重合を行ない、混合組成と重合挙動および得られるラテックスの性質との関係について検討を加えて、混合活性剤の系統的な選択方法について知見を得ようとした。また、既報⁵⁾において、ノニオン活性剤を用いた乳化重合において

は、電解質の添加は重合安定性にアニオン活性剤の場合⁶⁾とまったく逆の影響をおよぼすことが明らかにされているので、混合活性剤系の場合には、電解質の重合安定性におよぼす影響について非常な興味をもたれる。そこで、乳化重合は規定の濃度のリン酸二ナトリウム(DHP)の存在下において行なってみた。

2 実験方法

2-1 実験材料

DBSおよびPNSは市販品を減圧乾燥後メタノールより2回精製して使用した。 n が20, 30および40のPNEは花王石鹼(株)の後好意により、特別に調製して頂いた試料を減圧乾燥して用いた。

モノマー、過硫酸アンモニウムおよびDHPは既報⁵⁾に用いたとまったく同じものを使用した。

2-2 乳化重合

本実験における乳化重合には、すべて表1の配合を用いた。重合は既報⁵⁾に述べた方法とまったく同様にして、50°Cにおいて、振りまぜ速度54.5回/min振りまぜ距離125mmで、水平方向に振りまぜることによって行なった。

2-3 ラテックスの性質の測定方法

凝固率、重合初速度(R_i)および粒子径の測定は既報⁵⁾に述べたのとまったく同じ方法で行なった。

3 実験結果

3-1 重合安定性

合成樹脂ラテックスを製造する場合に、最も重要なのは重合の安定性であり、重合速度または重合時間は、よほど著しい相違がなければ、あまり大きな問題とはならない。重合安定性の目安となるのは、重合過程において生成する凝固物の量であるが、界面活性剤が目的とするモノマーの乳化重合に完全に不適でなく、比較的少ない凝固物の生成量で、重合を行なうことが可能であれば、一定の重合条件下において、生成する凝固物の量は、前報¹⁾に示したごとくかなりよい再現性を示す。

6) L. H. Howland, et al., *Ind. Eng. Chem.* 44, 762(1952).

† 本報を「合成樹脂ラテックスの製造と応用に関する研究(第3報)」とする。

* Soichi MUROI 旭化成工業(株)商品開発研究所：東京都板橋区中台3丁目。

1) 室井, 工化 68, 1779 (1965).

2) H. Naidus, *Ind. Eng. Chem.* 45, 712 (1953).

3) A. F. Helin, et al., *Ind. Eng. Chem.* 45, 1330 (1953).

4) G. G. Greth, J. E. Wilson, *J. Appl. Polymer Sci.* 5, 136 (1961).

5) 室井, 工化 68, 1773 (1965).

DHP の量を無添加, 0.5 および 1.0% と変え, $n=20, 30$ および 40 の PNE と DBS, および $n=30$ の PNE と PNS の組合せで, 混合比率を変えて, PNE-DBS 系については 40 時間,

図 1 PNE($n=20$)-DBS 系の凝固率

図 2 PNE($n=30$)-DBS 系の凝固率

図 3 PNE($n=40$)-DBS 系の凝固率

図 4 PNE($n=30$)-PNS 系の凝固率

図 1 から 4 において, ○: DHP 無添加, △: DHP 0.5% 添加, □: DHP 1.0% 添加

PNE-PNS 系については 50 時間重合したときの凝固率を, 重合安定性の目安として図 1 から 4 に示す。なお DHP の添加量は水相中の濃度で示した。

本実験に使用した 2 種のアニオン活性剤のうち, DBS は従来 VD・VCl を乳化重合するのに最も適した活性剤のひとつにあげられているが, PNS についてはあまり明らかではない。DBS で乳化重合を行なった場合には, 凝固率は DHP 添加量の増加とともに急激に低下するが, PNS の場合には, DHP 添加の影響をあまり大きく受けない。従って DHP 添加量の少ないところでは, DBS と PNS の重合安定性には, あまり相違はみられないが, DHP の添加量が多くなると DBS のほうがはるかに安定な重合結果を与える。

ノニオン活性剤については, 本実験の結果のみでは, 表 2 に示すごとく重合率が低いために, n の相違による重合安定性の差異がはっきりしないが, 既報⁵⁾の結果によれば, ほぼ 100% の重合率においては, DHP 0.5% 添加で, $n=30$ および 40 の PNE の凝固率は 5% 以下であるのに対して, $n=20$ の PNE の凝固率は 40% 以上にも達する。これらのノニオン活性剤を用いて乳化重合を行なった場合の DHP 添加の効果は, 図 1 から 4 に見られるごとく, アニオン活性剤の場合とまったく逆であり, 凝固率は DHP 添加量の増加とともに著しく増加する。

これらのおおの性質の異なるノニオン活性剤とアニオン活性剤とを組合せて乳化重合に用いると, 得られる重合結果もまたそれぞれ異なる。図 1 から 4 において, PNE($n=20$)-DBS 系は明らかに不適であり, アニオン活性剤の混合比率がかなり高くなっても満足すべき重合結果が得られないのに対し, 他の混合系において, DHP の添加量が適当であれば, 十分に満足すべき重合安定性が得られる。この後者の 3 種の混合系において共通な点は, DHP 無添加のときに, 混合率の中間において凝固率に極大がみられることである。PNE-DBS 系においては, DHP を 0.5% 添加したときには, 逆に混合率の中間に凝固率の極小が見られるが, これはあまり大きなものではない。

DHP 添加量が 1.0% の点において, DBS と PNS を比較すると, 前者のほうが, はるかに安定な重合結果を与えるが, PNE

と組合せた場合にも、この傾向は見られ、PNE-DBS の系においては、75 : 25 ですでに安定な重合結果が得られるにもかかわらず、PNE-PNS の系においては、アニオン活性剤混合の重合安定性に対する寄与は著しく低く、同じ混合率においては、前者に比較して凝固率ははるかに高い。

各活性剤を単独に使用した場合には、上述したごとく、ノニオン活性剤においては、 $n=30$ および $n=40$ の活性剤では重合安定性はほぼ同様であるが、 $n=20$ の活性剤のそれは著しく劣る。またアニオン活性剤においては、DBS のほうが優れた重合安定性を示す。これらの活性剤の特徴は混合してもあらわれ、 $n=30$ および、40 の PNE-DBS 系においては、DHP 添加量が適当であれば、ノニオン活性剤の高い混合比率のところでも安定に重合を行ない得るのに対して、PNE-PNS 系ではアニオン活性剤の高い混合比率のところ、しかもかなり高い凝固率でしか重合を行ない得ない。 $n=20$ の PNE にいたっては DBS と組合せても安定な重合結果を得ることは不可能である。

DHP の重合安定性におよぼす効果は、ノニオン活性剤：アニオン活性剤=75 : 25 の混合比率ですでに反転しているが、この反転がどの程度の混合率で起きたかは、本実験の結果からは知ることができない。

3.2 重合初速度

ノニオン活性剤を単独に用いて乳化重合を行なう場合に問題となるのは、重合安定性以外にはその重合速度のおそきである。そこで各混合活性剤について R_1 、および PNE-DBS 系については 40 時間、PNE-PNS 系については 50 時間重合して重合率を測定してみた。結果を図 5 および 6、および表 2 に示す。なお R_1 の測定は PNE-DBS 系の全部について行なったが、同じような傾向が得られたので、図 5 には PNE($n=30$)-DBS 系についてのみ示した。

PNE-DBS 系においては、 R_1 はアニオン活性剤の混合率の増加とともに増加するが、活性剤の混合率- R_1 曲線は DHP の添加量によって異なり、DHP を添加した場合には、それぞれ単独での R_1 を結ぶ直線を上回るのに対して、無添加の場合には下回る。DHP 無添加の場合のこの傾向は、混合率の中間における凝固率

図 5 PNE($n=30$)-DBS 系での混合組成と R_1 の関係

表 2 重 合 率

混合率 ノニオン アニオン	PNE($n=20$)-DBS			PNE($n=30$)-DBS			PNE($n=40$)-DBS			PNE($n=30$)-PNS		
	DHP 無添加	0.5 (%)	1.0 (%)	DHP 無添加	0.5 (%)	1.0 (%)	DHP 無添加	0.5 (%)	1.0 (%)	DHP 無添加	0.5 (%)	1.0 (%)
100 : 0	28.2	32.5	31.4	64.2	83.4	56.2	67.4	80.7	74.8	76.6	92.2	84.9
75 : 25	83.9	43.6	29.8	94.3	96.1	94.5	88.6	88.1	94.8	96.5	97.6	96.5
50 : 50	91.0	96.8	24.9	96.3	96.0	95.0	100.0	97.1	96.3	94.6	97.8	96.6
25 : 75	96.3	99.3	97.3	96.8	96.8	96.3	99.8	97.3	98.0	91.7	98.8	97.0
0 : 100	98.3	98.3	99.3	98.8	98.3	99.3	98.8	98.3	99.3	99.8	99.0	97.2

図 6 PNE($n=30$)-PNS 系での混合組成と R_1 の関係

図 5 および 6 において ○ : DHP 無添加, △ : DHP 0.5% 添加
□ : DHP 1.0% 添加

の著しい増加によるものと考えられる。この場合にもアニオン活性剤^{7,8)} およびノニオン活性剤⁹⁾ の場合と同様に電解質の添加による R_1 の増加が認められる。PNE-PNS 系においては、それぞれの R_1 が近似しているために、PNE-DBS 系に比較して変化の度合は少ないが、同じ様な傾向が観察される。

Bovey ら⁸⁾ はスチレン・ブタジエンの乳化重合において、電解質を添加すると R_1 は増加するが、高重合率においては電解質を添加したほうの重合率は、無添加のそれに比較して、かなり低くなることを見出している。VD・VCl の乳化重合においても、上述のごとく、電解質の添加による明らかな R_1 の増加が観察されるが、高重合率においては、表 2 に示したように電解質の添加の影響は見られない。このことは逆に R_1 と重合を完了させるのに必要な時間との間には、明らかな相関関係がないことを示している。

3.3 粒子径

粒子径は、既報と同様に、0.5 g/l にうすめた試料ラテックスの吸光度であらわした。PNE($n=30$)-DBS 系および PNE($n=30$)-PNS 系について得られた測定結果を図 7 および 8 に示す。他の混合活性剤系についてもまったく同じ傾向の曲線が得られたが省略した。なお吸光度と粒子径との間には正の相関関係のあることが認められているので⁹⁻¹¹⁾、吸光度によって、相対的に粒子径を論議することに問題はないものと考えられる。

ノニオン活性剤：アニオン活性剤 75 : 25 までは、アニオン活性剤の混合率の増加とともに粒子径は急激に小さくなるが、それ以上においては、粒子径の変化は次第に少なくなる。この傾向は電解質の添加量が少ないほど著しい。既報⁵⁾ において、ノニオ

- 7) J. W. L. Fordham, H. L. William, *Ind. Eng. Chem.* **47**, 1714 (1955).
- 8) F. A. Bovey, et al., "Emulsion polymerization", Interscience Pub. Inc., New York (1955), p. 346.
- 9) 本山, 岡村, 工化 **58**, 113 (1955).
- 10) 三浦, 工化 **64**, 405 (1961).
- 11) 加来, 樹脂加工 **12**, 210 (1963).

図7 PNE($n=30$)-DBS 系での混合組成と吸光度の関係 図8 PNE($n=30$)-PNS 系での混合組成と吸光度の関係

図7および8において ○: DHP 無添加, △: DHP 0.5% 添加
□: DHP 1.0% 添加

ン活性剤単独で重合を行なった場合に、粒子径は、 $n=40$ までは、 n の増加とともに小さくなることを示したが、75:25 の混合率においては、まだこの影響が僅かにみられる。しかし、50:50 以上では、ノニオン活性剤の n による相違はまったくみられなくなる。

粒子径におよぼす DHP 添加の効果は、混合活性剤においても、アニオン活性剤と同様に観察される^{7,12)}。加来¹²⁾はこの効果は DHP 添加による pH の変化には無関係であり、 Na^+ 濃度のミセル構造におよぼす影響によることを見出している。また、三浦¹³⁾はノニオン活性剤の混合率が増加するとともに、ラテックスの凝析価が著しく増大することを示しているが、本実験の結果では、電解質添加の粒子径におよぼす効果はノニオン活性剤の混合率にはほとんど無関係である。これらの結果からみて、混合活性剤における電解質の添加による粒子径の増大は、アニオン活性剤の場合と同様に、ミセル構造の変化によるものと考えるのが妥当なようである。

PNE-PNS 系の混合率-吸光度曲線は PNE-DBS 系のそれとはほとんど同じである。PNS は $n=20$ のポリオキシエチレン鎖を含むにもかかわらず、DBS と同じように、DHP 添加による影響を受ける。PNS で得られるラテックスの粒子径は、DBS で得られるそれとはほとんど同じであるが、PNS の分子量は DBS のそれに比べて著しく高いことから、PNS の形成するミセルは非常に小さいと考えられる。他方、同じ大きさのラテックス粒子を生成するにもかかわらず、PNS の R_1 が DBS のそれに比較してかなり小さいことから、この小さなミセルの可溶化力もまた小さいことがわかる。

3.4 放置安定性

DHP 添加の放置安定性におよぼす影響をしらべるために、凝固率を測定したときに得られたラテックスを、室温において、約3カ月間放置してみたが、ノニオン活性剤を単独に使用して得られたラテックスに沈降が生じた以外は、変化の生じたラテックスはなかった。この結果から、本実験に用いた程度の少量の電解質は、放置安定性にまったく影響をおよぼさないとみなしてもよいと考えられる。

4 考 察

本実験においては、ノニオン-アニオン混合活性剤を用いて、電解質無添加で乳化重合を行なった場合に、混合組成の中間において、凝固率の極大が生ずるという現象が観察された。この現象は従来報告されておらず、かつノニオン活性剤とアニオン活性剤の重合安定化機構の相違、およびラテックス粒子界面における活性剤の吸着状態と重合安定性との関係について、知見を得るための格好の現象と考えられるので、以下にこの現象を中心として重合安定性の問題について論議してみた。

本実験に用いた混合活性剤系については、PNE($n=20$)-DBS 系を除いては、すべて同じような混合組成-凝固率曲線および混合組成-吸光度曲線が得られたので、PNE($n=30$)-DBS 系を代表例に選んだ。まずこの2種の活性剤の分子量およびポリスチレン粒子に対する吸着断面積を表3に示す。なお比較のために PNS の分子量も示した。Orr¹⁴⁾によれば、活性剤の吸着断面積は、ポリマー組成の影響を受けないことが認められているので、この測定値を $\text{VD} \cdot \text{VCI}$ に適用しても問題はないと考えられる。

表3 活性剤の分子量および吸着断面積

活性剤	分子量	吸着断面積
DBS	348	$49 \text{ \AA}^2$ ¹³⁾
PNE	1540	$101 \text{ \AA}^2$ ¹⁵⁾
PNS	1202	—

図7および8に示したように、ラテックスの粒子径はアニオン活性剤の混合率の増加とともに小さくなるが、粒子の全界面面積は粒子径に逆比例して増加する。加来¹¹⁾によれば、希薄なラテックスの透過率 T と粒子径 d との間には実験的に $\log d = -k \log T$ の関係が成立することが見出されているので、吸光度のデータから粒子径を求め、1 ml のラテックス中の粒子の界面面積 S_p を、PNE を単独に使用して得られたラテックスの S_p を1として相対的にあらわせば、アニオン活性剤の混合率の増加に伴う S_p の増加は図9に示した実線のようにになる。なお透過率から粒子径

12) 加来, 樹脂加工 12, 289 (1963).

13) 三浦, 工化 64, 412 (1961).

14) R. J. Orr, L. Breitman, *Can. J. Chem.* 38, 668 (1960).15) L. Hsiao, et al., *J. Phys. Chem.* 60, 657 (1956).

を求めるさいに、実測値は 0.4μ までしか得られていなかったの
で、それ以上の粒子径は外挿値としてしか得られなかった。この
ために大きな粒子径については信頼度が低い、この場合は、そ
れほど問題にはならないものと考えられる。また PNE で得られ
たラテックスの粒子径には、電解質無添加のときの値を使用し、
電解質の影響は無視した。

他方、本実験においては、一定重量の活性剤を使用しているの
で、活性剤の吸着被覆し得る面積は、アニオン活性剤の混合率の
増加とともに増加する。いま 1 ml のラテックス中に含まれる活
性剤の吸着被覆し得る面積を、 S_a であらわし、PNE の S_a を 1
とすれば、アニオン活性剤の混合率の増加に伴う S_a の増加は、
図 9 中に示した破線のようになる。

図 9 PNE($n=30$)-DBS 系での混合組成
と S_a および S_p との関係

●: S_a , ○: DHP 無添加のときの S_p , △: DHP を 0.5% 添加
したときの S_p , □: DHP を 1.0% 添加したときの S_p

同図より、 S_a の増加に比べて、 S_p の増加は著しく大きく、ま
た S_a と S_p との差違は電解質の添加量が少ないほど大きいこと
がわかる。

次に S_a/S_p を求めて図 10 に示した。 S_a/S_p はラテックス粒子
界面における活性剤の吸着率をあらわす。また同図には、凝固率
がほぼ PNE 単独で重合したときの凝固率、約 3% となるよう
な仮想線を点線で示した。

同図より電解質無添加の場合に混合組成の中間において、凝固
率の極大が生ずるのは、低い S_a/S_p に起因することは明らかであ
る。他の原因としては、乳化重合を安定に行ない得る活性剤の限
界吸着率、すなわち点線で示した曲線がアニオン活性剤の混合率
の増加とともに低くなることがあげられる。

このアニオン活性剤の混合率の増加に伴う限界吸着率の低下

図 10 PNE($n=30$)-DBS 系での混合組成と S_a/S_p の関係

○: DHP 無添加, △: DHP 0.5% 添加, □: DHP 1.0% 添加
-----: 凝固率が約 3% となる S_a/S_p の仮想線

は、明らかにアニオン活性剤の吸着によって形成される電気 2 重
層の存在によるものであると考えられる。PNE と非常によく似
た構造の PNS は、分子量の大きさが PNE とほぼ同程度である
にもかかわらず、DBS で得られる粒子径とほとんど同程度の粒
子径のラテックスを比較的安定に生成し得ることからも、電気 2
重層の存在は重合安定性に非常に大きく寄与することがわかる。

これらの結果から、ノニオン-アニオン混合活性剤を用いて、
ノニオン活性剤の混合率の高いところで乳化重合を行なう場合
には、ノニオン活性剤の保護効果が、アニオン活性剤のそれより
も劣り、かつアニオン活性剤の混合によって、生成するラテッ
クス粒子径が小さくなることに起因する凝固物の生成量の増加を
避けるために、電解質の添加が必須の条件となることがわかる。
他方、電解質の添加量をできるだけ減らすためには、おのおの単
独に用いたときに得られるラテックスの粒子径があまり著しく異
ならない活性剤同志および保護効果の高い活性剤を組合せること
が必要である。

本実験においては、一定重量の活性剤しか使用しなかったが、
Smith-Ewart¹⁶⁾ の式に従えば、粒子数は活性剤濃度の $3/5$ 乗に
比例して増加することより、活性剤の濃度が変わることによって極
大の高さは変わったとしても、相対的な傾向は変らないものと考え
られる。

終りに本実験の御検討をたまわった慶応大学藤井光雄教授およ
び界面活性剤を合成して頂いた花王石鹼（株）に感謝します。

16) W. V. Smith, R. H. Ewart, *J. Chem. Phys.* 16, 592
(1948).