ポリビニルアルコールを乳化剤とした酢酸ビニルの乳化重合条件と重合物の性質^{*1,2}

(昭和45年10月26日受理)

林 貞 男・松下 俊彦・北 條 舒正^{*3}

ポリビニルアルコールを乳化剤とした酢酸ビニル乳化重合物の性質におよぼす製造ときのモノマーの滴下速度、開始剤の種類の影響を70°C以上の重合温度で調べた。過酸化水素レドックス系では、モノマーの滴下速度が遅いほど粒子は小さく、乳化重合物の粘度は高くなった。過硫酸アンモニウム系は、成分を重合の開始ときに全部仕込むバッチ方式では安定な乳化重合物が得られなかった。また、モノマーの滴下速度の遅い場合の結果を過酸化水素レドックス系と比較すると、粒子は大きく、乳化重合物の粘度は低下した。これらの結果は、フィルムの性質なども考慮して、ポリビニルアルコールへの酢酸ビニルのグラフト重合の度合によるものと結論した。

1 緒 言

ポリビニルアルコール (PVA) を乳化剤とした酢酸ビニル (VAc) の乳化重合物は工業的にも生産され、広い用途をもっている¹⁾。この乳化重合物の特長は、粘度が高く、安定なことにあり²⁾。このような、他の乳化重合物にみられない性質は、直接には、PVAの重合度にもよるが、それ以外のPVAの性質、例えば、含有酢酸基量^{2,3)}とその分子内分布による⁴⁾ことも知られている。しかし、工業的な用途からの高樹脂濃度についての研究は少なく、まだ解明すべき多くの問題が残されていると思われる。本報では、同じPVAを乳化剤とした場合でも、モノマーの滴下時間、開始剤の種類などの重合条件によって、乳化重合物の性質や得られたポリマーフィルムの性質に大きく影響されることがみい出されたので、重合温度を70°C以上に定め、この温度でラジカルを生ずる開始剤として過硫酸アンモニウム (APS) 系と過酸化水素 (HPO)-酒石酸 (TA) レドックス系を用いて検討した。

2 実 験

2.1 試 薬

VAcは市販品を窒素気流中で減圧蒸留したものを用いた。PVAは完全ケン化物 (平均重合度1710) と部分ケン化物 (平均重合度1720、残存酢酸基量11.26 mol%) を使用した。その他の試薬は1級品を用いた。

2.2 PVAを乳化剤としたVAcの乳化重合

VAcの滴下漏斗、攪拌器、温度計、還流冷却器をつけた1lの四つ口セパラブルフラスコに10% PVA水溶液250gをとり、攪拌速度を150 rpmとし、内容物の温度が70°Cに達したときに開始剤水溶液25 ml (HPO-TA系ではTA 0.5gを含む水溶液15 mlとHPOを1g含む水溶液10 ml、APS系ではAPS 0.5g含む水溶液25 ml) を加え、直ちに225gのVAcを所定の速度で滴下した。外浴温度は常に85°Cに保ち、重合時間は、

VAcの滴下時間と熟成時間を合わせて4時間とした。重合終了後は、乳化重合物を攪拌しながら冷却し、35°Cの温度でとり出した。重合率は、乳化重合物の約1gを正確にハイドロキノンを入れた秤量びんに秤取し、120°Cの乾燥器中で3時間乾燥して求めた。

2.3 乳化重合物の粘度の測定

重合中の粘度変化はモーターと攪拌器の間に回転トルクメーター (山崎精機 KK, SS-1 R) をとりつけ、攪拌抵抗より調べた。乳化重合物の粘度は、重合した翌日、30°Cの温度でBrook-field BH型回転粘度計を用いて測定した。なお、ローターの回転数を変える場合は、同一のローターで全回転数の粘度が得られるようにローターを選んだ。本実験に使用したローターのNo.は3~7であった。また、乳化重合物をホモミキサーで、7,000 rpmの処理を10分間行ない、攪拌による粘度低下を求めた。乳化重合物の粘度と粘度計のローターの回転数とに次式が成立するので、このB値を構造粘性指数とし、乳化重合物の構造粘性の比較値とした。

$$\log \eta = \log A + B \log R$$

ここで η は乳化重合物の粘度、 R はローターの回転数 (rpm)、 A は定数である。

2.4 粒子径およびその分布の測定

乳化重合物の希薄水溶液の吸光度を400 m μ と600 m μ の波長で測定し、その比 (分散度商) から、相対的な粒子径を比較した⁵⁾。粒子径分布は、粒子をクロムシャドーイングし、その電子顕微鏡写真から直径を求め、重量分率で表示した。

2.5 ポリマーフィルムの性質の測定

2.5.1 水可溶分の測定 JIS規格に基づいて、約25°Cの室温でつくったフィルムを30°Cの水に24時間浸漬処理し、溶出量を求めた。

2.5.2 光透過率の測定 厚さ0.25~0.15 mmのフィルムの光透過率を400 m μ で求め、0.20 mm当りの透過率に換算した。

2.5.3 アセトン抽出 フィルム約1gを正確に秤取し、ソックスレー抽出器にとり、40時間アセトン抽出を行ない、全PVAc中の未抽出PVAc量を求めた。この値は、一般にグラフト効率と呼ばれているものに相当する。抽出されたPVAcの平均重合度は粘度法により30°Cで次式⁶⁾より求めた。

$$[\eta] = 7.94 \times 10^{-4} \cdot P^{0.62} \quad (\text{アセトン溶媒})$$

5) JIS委員会編、酢酸ビニル樹脂エマルジョン標準試験方法の研究、55 (1964)。

6) 中島、高分子化学、6、451 (1949)。

*1 この報文を「ポリ酢酸ビニルおよびその誘導体に関する研究 (第8報)」とする。

*2 前報 (第7報)、林、中林、吉田、*Bull. Chem. Soc. Japan*, 43, 3292 (1970)。

*3 Sadao HAYASHI, Toshihiko MATSUSHITA, Nobumasa HOJO 信州大学繊維学部：上田市常入。

1) 本山、ビニル系エマルジョン (1965)、高分子刊行会。

2) E. Florea, E. Pop, *International Chem. Eng.*, 4, 506 (1964)。

3) 岡村、本山、山下、高分子化学、15, 170 (1958)。

4) 林、中野、本山、高分子化学、22, 358 (1965)。

表 1 重合条件と得られた乳化重合物の性質

試料	PVA の種類	開始剤の種類	モノマーの 滴下時間 (hr)	重合率 (%)	重合物の pH	分散度商 (D_{400}/D_{600})	フィルムの 水可溶分 (%)	フィルムの 光透過率 (%)	アセトン未抽出 PVAc 量 (%)	抽出された PVAc の 重合度
A-0	完全ケン化物	HPO-TA	0	95.2	3.6	1.28	10.9	19.4	5.1	630
A-1	"	"	1	97.5	3.7	1.31	8.2	27.8	2.4	480
A-2	"	"	2	98.3	3.6	1.56	6.7	27.6	3.1	460
A-3	"	"	3	95.8	3.6	1.89	6.0	30.5	4.1	420
B-3	部分ケン化物	"	3	98.5	3.6	2.04	5.2	74.5	8.3	380
APS	完全ケン化物	APS	3	95.3	1.8	1.12	7.7	7.8	64.2	630

3 結果と考察

3.1 乳化重合物の粒子径

ASP を使用した系では、PVA, VAc, 開始剤, 水などを全て仕込んだ系 (以下オールバッチ系とする) での重合や、モノマーの滴下時間が短い条件での重合では、重合の後半にゲル化を起こして安定な乳化重合物ができなかった。そこで、APS を開始剤とした系では、モノマーの滴下時間が長い条件での重合結果のみを取りあげて比較した。

得られた乳化重合物の粒子径と主な性質を表 1 に示した。いずれの重合条件においても、重合率は 95% 以上であった。pH は HPO-TA 系では 3.6 であったが、APS 系では 1.8 と低い値であった。これらの差は、VAc, TA, APS の分解によって生じた酸によるものと思われる。

粒子径の相対的な比較に分散度商を用いたが、この値は小さいほど粒子径の大きいことを示す。これから、次のことが認められた。粒子は、VAc の滴下時間が長いほど、VAc の滴下時間が同じ場合では、完全ケン化 PVA を乳化剤とした系よりは部分ケン化 PVA を乳化剤とした系の方が、APS 系よりは HPO-TA 系の方がいずれも小さいものが得られた。これらの一部の電子顕微

図 2 重合条件を変えた場合の粒子径分布

鏡写真を図 1 に示す。また、それらの粒度分布は図 2 のとおりである。オールバッチ系では、約 0.1μ から 1.7μ ぐらいまでの粒子の存在が観察された。その他の重合系では、粒子の粒度分布は比較的狭いことが認められた。APS 系はオールバッチ系に次いで大きい粒子径のものが得られた。

モノマーとポリマーの共存する系で生成したラジカルは、モノマーへの付加反応と同時に、ポリマーへのラジカル移動反応にも使われる⁷⁾。Hartley は、PVA の存在下での VAc の乳化重合で、PVA ラジカルができれば、これに VAc がグラフト重合し、界面的に活性なポリマーができ、この作用によって、重合系で形成される PVAc の粒子が小さくなることを報告した⁸⁾。しかし、表 1 に示したように、溶媒による未抽出 PVAc 量 (一般にいわれているグラフト効率に相当する) と粒子径とは Hartley の指摘した関係は見い出されなかった。この理由として、APS 系の乳化重合物では、さきに報告したように、VAc の仕込み濃度が 10% で、乳化剤に PVA を使用した重合物からつくったフィルムも、また、PVA が存在しない重合物に後から PVA を混合してつくったフィルムも、ともに 40% 程度の PVAc しか抽出されない事実⁹⁾から推察して、VAc の仕込み濃度の高い本報のよ

a) A-0

b) APS

c) A-3

d) B-3

図 1 重合条件を変えて得られた乳化重合物の電子顕微鏡写真 (クロムシャドー 30°)

7) G. Smets, R. Hart, *Fortschr. Hochpolym-Forsch.*, 2, 173 (1960).

8) F. D. Hartley, *J. Polymer Sci.*, 34, 397 (1959).

うな乳化重合物でも、溶媒抽出法はグラフト量を求める手段として不適当であると思われる。また、HPO-TA 系の乳化重合物についても、上述のように、混合した2種類のポリマーですら溶媒抽出法で分離できないことから、必ずしも溶媒抽出法がグラフト量の測定の一適当な手段であるともいえないであろう。このようなことから、現在のところ、グラフト量の測定には適当な方法がなく、数値的にグラフト量と粒子径とを関連づけることは不可能である。

しかし、一定量の PVA の存在下で、一定量の開始剤を使用し、重合初期の VAc 量を変えた場合、重合初期の VAc 量の少ないほど、すなわち、VAc の滴下時間が長いほど、PVA は開始剤ラジカルの攻撃を受け、グラフト重合の起こりやすいことが考えられる。したがって、Hartley が指摘したように、グラフト重合物が界面活性の性質をもつとすれば、VAc の滴下時間が長いほどポリマー粒子が小さかった理由の一つに PVA への VAc のグラフト重合をあげることができる。

3.2 乳化重合物の粘度

PVA を乳化剤とした VAc の乳化重合物は、低分子の乳化剤を使用したものに比べて高い粘度を示す^{2,10)}。この粘度は、粒子径、可塑剤量、乳化剤量によって影響される¹¹⁾が、その他に、重合条件、PVA の種類、開始剤の種類などによっても異なることが予想される。これらの条件を変えて得られた乳化重合物の粘度を図3に示した。まず、VAc の滴下時間を変えた場合を比較すると、オールパッチ系では低い粘度で、しかも、ニュートン流であった。VAc の滴下時間が長くなるほど乳化重合物の粘度は高くなり、粘度の高いものは非ニュートン流動を示した。また、PVA の種類の比較では、部分ケン化 PVA を使用した系が高い粘度で、しかも、著しい非ニュートン流であった。開始剤の種類

図3 重合条件を変えて得られた乳化重合物の粘度

9) 林, 中村, 工化, 71, 1703 (1968).

10) W. Pöge, *Plaste Kautschuk*, 9, 508 (1962).

11) G. Müller, *Osterreichisch Chemiker-Zeitung*, 64, 33 (1963).

の影響も大きく、APS 系では、同じ重合条件で重合した HPO-TA 系に比べて低い粘度で、ニュートン流に近い流動性であった。

乳化重合物をホモミキサーで処理したものの粘度とその構造粘性指数を未処理の乳化重合物のそれらと比較して表2に示した。ホモミキサー処理によって、いずれの乳化重合物の粘度も低下し、また、それにとまって構造粘性指数も低下した。これらの低下は粘度の高い乳化重合物ほど著しかった。さらに、粘度低下した乳化重合物を加温すると、再び増粘する¹⁰⁾。これらの結果は、粒子間に二次的な結合の存在を示唆する。

表2 乳化重合物の粘度

(ホモミキサー処理前後の比較)

試料	ローター 10 rpm での粘度			構造粘性指数 (-B)		
	処理前 (cp)	処理後 (cp)	低下率 (%)	処理前	処理後	処理前後の差
A-0	4,680	3,450	35.7	0.00	0.00	—
A-1	5,400	3,720	45.2	0.06	0.02	0.04
A-2	13,280	7,080	46.7	0.22	0.17	0.05
A-3	23,000	10,600	53.9	0.38	0.31	0.07
B-3	218,000	112,000	48.6	0.74	0.66	0.08
APS	14,320	12,000	16.2	0.04	0.00	0.04

一般に、乳化物は粒子が小さいほど、高い粘度である¹²⁾。VAc の乳化重合においても、乳化重合物の粘度は粒子表面積に比例する¹³⁾。HPO-TA 系で比較すると、表1と表2から明らかなように、粘度は粒子が小さいほど高い値を示している。しかし、みい出された粘度の差は、粒子径のみに依存すると結論づけるにはあまりにも大きな値のようである。そこで、乳化重合物の粘度が重合のどの過程で起こるかを回転トルクメーターを使って調べた。結果は図4のとおりである。装置の組立て具合で抵抗が若干異なるので、細かい数値まで比較することはできなかったが、相対的な粘度変化の観察は可能であった。オールパッチ系での粘度は、重合開始後約20分で上昇し、その後ゆるやかに増大した。その他の重合系での粘度は、VAc の滴下時間が長くなるほど急増する部分は長時間側に移行し、VAc の滴下終了後もひき続いて増大し、その割合は VAc の滴下時間の長いほど著しく、最終的にも VAc の滴下時間の長いものほど高い値に達した。部分ケン化 PVA 系では、短時間のうちに粘度の急増を起こし、完全ケン化

図4 重合過程と粘度変化

—●— A-0, —○— A-1, —●— A-2, —○— A-3, —●— B-3

12) P. Becher, *Emulsions*, 73 (1957), Reinhold-Maruzen.

13) E. V. Gulbekian, *J. Polymer Sci.*, 6, 2265 (1968).

PVA 系とは異なった挙動を示した。モノマーを滴下する重合では、滴下されたモノマーはただちに粒子に吸収されて重合するので、重合系でのモノマー濃度は、常にわずかである¹⁴⁾。よって、PVA を乳化剤とした VAc の滴下乳化重合では、グラフト重合は十分期待できるし、VAc の滴下時間が長い系ほどその期待は大きい。したがって、図4のように、乳化重合物の粘度が VAc の滴下時間の長い系ほど高く、VAc の滴下終了後でも増大し、その増加率は VAc の滴下時間の長い系ほど著しいなどのことは、重合中に形成されたとと思われるグラフト重合物が PVAc 粒子に吸着し、PVA 同志の二次的結合で粒子を互に連結し合っていることを暗示しているものと考えられる。このようなことから、PVA を乳化剤とした VAc の乳化重合物の粘度は、粒子径ばかりに依存するのではなく、粒子を連結し合う二次的結合の要素の有無に大きく影響されているとみななければならないだろう。部分ケン化 PVA 系の乳化重合物の性質が完全ケン化 PVA 系のそれに比べて異状を示したことは、部分ケン化 PVA 自体が界面的に活性¹⁵⁾で、形成された PVAc 粒子に吸着されやすいためであったと考えられる。

3・3 乳化重合物から得られたフィルムの性質

乳化重合物のフィルムについて、その水可溶分と光の透過率を調べた。それらの結果を表1にまとめた。水可溶分はオールパッチ系が若干高い値を示し、その他の重合系では、VAc の滴下時間が長くなるにつれてわずかに低下する傾向がみられた。光の透過率はオールパッチ系がもっとも低く、VAc の滴下時間の長い系ほど高く、部分ケン化 PVA 系ではとくに高い値を示した。フィルムを水に漬け、軽く摩擦すると、オールパッチ系、部分ケン化 PVA 系、APS 系は PVAc 粒子の再分散の現象がみられた。このことは、フィルムの性質は粒子径のみでなく、共存する PVA の状態にも依存するとみななければならない。共重合体やグラフト共重合体の存在がポリマーの混和性を向上させる¹⁶⁾ことを考慮すると、フィルムの性質から、VAc の滴下時間の長い系ほどグラフト重合が起こっていると解釈され、さきの乳化重合物の性質から予測される結果と一致する。

フィルムのアセトン抽出結果と抽出された PVAc の重合度の

値は表1のとおりである。抽出された PVAc 量は、HPO-TA 系では、重合条件が変わっても認めるほどの差はなく、いずれも 95% 程度であった。APS 系では約 36% の低い値であった。乳化重合物の性質から判断して、この値から直ちにグラフト量を求めたとすれば、これは明らかに矛盾する。抽出された PVAc の平均重合度は、VAc の滴下時間が長くなるほど低い値であった。これは重合系のラジカルに対するモノマー量の関係で説明づけられる。APS 系の場合、抽出 PVAc 量が約 36% であるので、全体の PVAc の重合度として評価することはできない。抽出された PVAc の重合度からみて、全体の PVAc の重合度は、HPO-TA 系よりも高いことが予想される。

Smith-Ewart の理論¹⁷⁾によると、乳化重合における粒子数はラジカルの発生速度、すなわち、開始剤濃度の $2/5$ 乗に比例する。O'Donnell ら¹⁸⁾は、PVA の存在下での VAc の乳化重合では、その重合速度は開始剤の誘発分解を考慮すると Smith-Ewart の理論にほぼ従うことを示した。そこで、APS より生ずるサルフェートイオンラジカルが HPO-TA 系より発生するヒドロキシラジカルと同じ重合開始効率とラジカル移動効率をもつとして、すでに得られた乳化重合物の性質におよぼす開始剤の影響を、Smith-Ewart の理論によって考察すれば、APS 系の乳化重合物の粒子径の大きかった理由は、APS 開始剤が HPO-TA 系開始剤に比べて、ラジカル発生速度が遅かったか、あるいは、ラジカル量が少なかったことによるとみることができる。APS 系では、アセトンによる未抽出 PVAc 量が 60% 以上もあったことから、PVAc の重合度が高かったこと、あるいは、分枝が多かったことと解釈され、このことはさきの推論を支持するであろう。また、ラジカル量が少ないことは共存した PVA へのラジカル攻撃の少ないことにもつながり、その結果として、グラフト重合も減少すると考えると、APS 系の乳化重合物の粘度の低かったこともよく理解することができる。

開始剤量による乳化重合物への影響は現在詳細に検討中であるが、HPO-TA 系の場合でも、その添加量を減少すると APS 系に類似した乳化重合物の得られることが明らかになった。このことに関しては次報に報告する予定である。

14) H. Gerrens, *J. Polymer Sci., Part C*, 27, 77 (1969).

15) G. H. Winslow, W. Ernsberger, *Ind. Eng. Chem.*, 40, 1449 (1948).

16) P. Piganiol, *Kunststoffe*, 48, 398 (1958).

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

18) J. T. O'Donnell, R. B. Mesrobian, A. E. Woodward, *J. Polymer Sci.*, 28, 171 (1958).