エマルション概論

松 本 恒 隆*

1. は じ め に

エマルション、この言葉ほど現在方々に聞かれるようになったものはない。しかし、数年前までは誰もがあまり口にしなかったし、また聞くこともまれであった。日本経済の高度成長、いいかえれば石油工業の飛躍的發展からもたらされた公害が、無公害への道をたどらざるをえなくなった今、当然の帰結として水を用いた毒性のない、かつ火災の危険性のないエマルションを求めたのも、まことにむべなるかなである。しかも、所望されるエマルションのほとんどは、高分子であるということも必然の結果かもしれない。高分子エマルションは、従来高分子合成の一つの手段であったにすぎないのであるが、この懸濁液をそのまま利用しようとする試みが、塗料、インキ、接着剤、粘着剤などについて行なわれるようになり、かつ無公害だという認識が深まるにつれて、現在では工業的にも社会的にもその重要性がますます増してきたといえよう。だが、果たして現在市販されている高分子エマルションが、現在のままでいいかといえれば、そうではない。残存モノマー臭、廃水中の乳化剤の処理、溶液重合物に比べての作業性、耐水性の不良等々にいくたの問題を残しているが、溶剤の代わりに水を!!という要望はあらゆるポリマーの物性、経済的不利などを度外視して、高分子エマルションをとにかく使おう、いやエマルションにすべてを置き換えようということに、日夜努力が重ねられているのが現状である。すべてのものに、エマルションが置き換えられるということはないにしても、その努力が大変だということは、塗料のような、今まで溶剤を可成り使っていた業界では、もっとも深く認識されている。

現在市販されている高分子エマルションは、ゴム系、

アクリル系、酢酸ビニル系の3つに大別され、その他の高分子エマルションは数少ない。元来、高分子エマルションの各方面における利用が、常温であったこと、いいかえれば、 T_g の低いものでなければならぬことにその原因があったことは事実であるが、作成皮膜の高度の特性要求に伴い、また高温で焼付けなどの可能な手段を採用してもかまわぬ塗料ということから、今では、高分子エマルションに用いられるポリマーの T_g が、必ずしも低くなくても良いことになり、上記3つの系以外のエマルションも使われだし、その種類は数知れずというようになってきた。ここに、高温焼付けにおける化学反応性の付与が問題になり、ポリマーの種類、ポリマーの特性がますます複雑になってきた。

また、1種類のポリマーのエマルションにしても、その特性改良のため、種々の他のモノマーとの共重合が行なわれ、またエマルション粒子の内部、表面あるいは水相における保護コロイド、ポリマーブレンド、無乳化剤エマルション、シードエマルション、カプセル化エマルションなどというように1つのエマルションが改質されるとともに、いろいろな概念が導入され、かつ、いろいろのエマルションが誕生ということになった。現在水性ペイントとしてのエマルションが今後どのような発展をとげて行くかについては予測もたない。特に顔料と高分子エマルション粒子との相互作用を想像するとき、エマルションと顔料とのブレンドよりも、顔料存在下での乳化重合というようなことが焦眉の急であろう。エマルションも大変忙しい動乱の時期を迎えたようである。さらに、従来通りの溶剤を用いた塗料の良さをそのまま生かして、新しい特性を付与するということから、非水エマルションの開発（今の時代ではもう古い言葉であるが）の見なおしということも行なわれねばならないし、水エマルションとの中間エマルションとして、水と溶剤との混合物に分散したポリマーという意味で、 $o/(o+w)$ 型エマルションも再認識されよう。また、古典的な溶液から凝集法によって得られたエマルション、これを元にしてさらに乳化重合したエマルション、分散法によるあ

昭和 50. 7. 23 受理
Introduction to Emulsion
Tsunetaka MATSUMOTO

* 神戸大学工学部
神戸市灘区六甲台町

らゆるポリマーの乳化方法の探索などから生れるであろうエマルジョンなどが、今後の問題として残されている。そこで、本稿はこのような観点をふまえて、高分子エマルジョンの基礎を述べるとともに、直ちに应用へと結びつくであろうようなことを私見を主として述べてみたいと思う。

2. 誰もが忘れているエマルジョンの一大特長

エマルジョンの特長といえば、今では、無公害ということになっているが、その外には水を使うので安価であり、火災の危険性がないということだろう。さらに、溶液物に比べて溶液粘度が大変低く、ポリマー溶液が一般に示す粘度（たとえば 5~10%）は、高分子エマルジョンでは 40~60% で得られるということである。つまり、一度の塗装によって塗布厚みが溶液に比べて約 10 倍ということになる。このようなエマルジョンの粘度特性は誰もが熟知していることであり、また一方高分子合成の有力な手段であることも一大特長である。しかし、われわれがもっとも忘れがちなエマルジョンの特長がある。その概要を図-1 に示した。

図-1 より明らかなように、互いに反応しうる X, Y という活性基、あるいは物質があったとしよう。普通、化学反応は X と Y との混合により適当な温度、圧力、濃度において、X, Y は直ちに反応する。ところが、いま、X, Y を完全に乳化状態におけば、X, Y は直ちに反応しない。このような簡単なことが案外見のがされている。一般に、X, Y は使用時に混合されているのが現状であり、その典型的なのがエポキシ樹脂であろう。この使用時の混合ということは、二液型ということに換言され、その手間は大変なものである。ポリマーの場合、この X, Y としては、それぞれ相互に活性基として、 COOH , NH_2 , $\text{C}=\text{C}$, OH , CHO 等があげられ、

後述するが、とにかく焼付けによるポリマーの橋かけ反応にもっとも利用されるものである。しかし、常温反応ということになれば、アミンとエポキシとを常温で保存するということは、エマルジョンだけにしか考えられぬことである。

3. 高分子エマルジョンの誕生まで

エマルジョンを作るもっとも古い方法は、溶液に沈殿剤を添加して溶質を凝集させ、この凝集物を安定化さすというものである。この方法は溶質が無機物であれ、有機物であれ、ポリマーであってもよい。ポリマーに関するこの方法の再認識は、わずかであるが現在実行されており、さらにこの安定化された凝集物存在化での乳化重合も行なわれている。次の方法としては、一般にいわれている分散法で、古くは流動パラフィンやコールタールなどの流動物を機械的にかきまぜによって微粒化し、界面活性剤で安定化し、エマルジョンを得るという方法がある。この方法は、現在ポリエチレン、ネオプレンゴムなどについて行なわれているが、一般的には次に述べる乳化重合法の採用できないものに用いられるのが普通である。凝集、分散法で得られるエマルジョンは、一般に粒径が不均一なうえ、かつ大きいものしか得られない。ここに重合法が発展してきた理由がある。しかし、重合法はエマルジョンを作ろうとして発展したものでなく、塊状重合→溶液重合→という道程を経て、高分子合成の1手段として発展してきたがゆえに、今日に見られる乳濁液自身としての高度の特性を具えたエマルジョンの開発には可成りの時間を要したのである。

表-1 には溶液重合と乳化重合との特長を示しておいたが、表-1 を見る限りでは良いことづくめであるが、決してそうとばかりはいえない。乳化剤共存による耐水性不良、廃水と公害、ポリマーの単離、乾燥速度の遅延等、それなりの欠点がある。この欠点の改良こそ、現在のエマルジョンがかかえている大きな問題といえよう。要するに溶液重合の一大欠点である溶剤を用いることに對して、決して燃えない水を媒体とした乳化重合の開発は、それなりの意義を持っていたにちがいない。現在では形を変え、溶剤の毒性が公害の立場から追求され、今日のエマルジョン隆盛の因をなしている。エマルジョンにとっては幸福としかいいようがない。しかも、高分子合成の1手段としてではなく、乳化重合が乳濁物自身としての用途を開拓して以来、誰もが高分子合成の1手段にすぎないなどと、思い出す人ささいなくなったのではなかろうか。さらに大切なことは、乳化重合物を単離するのが不便であるということから発展されてきた狭義の

表-1 溶液重合と乳化重合との比較

	重合触媒	媒 体	温度調節	重合速度	重 合 度	形 状	溶液の毒性	価 格	粘 度
溶液重合	モノマーに可溶	主として有機物	注 意	小	小	粘 液 状	毒性あり	やや高い	大
乳化重合	水 溶 性	水	容 易	大	大	ラテックス状	無 毒	安 い	小

図-2 親油性モノマーの乳化重合

サスペンション重合、あるいは真球重合より得られたポリマーが、応々にして物性的、加工的に乳化重合物よりも劣るということが、ますます乳化重合、ひいてはエマルジョンの価値を高からしめ、現在の高分子エマルジョンがほとんど乳化重合法に依って製造されていることもむべなるかなである。

4. 乳化重合の機構

乳化重合のもっとも分かりやすい姿を図-2に示した。図-2から明らかなように、モノマー油滴から水相を通して、石ケンミセルに進入したモノマーは、水相に存在する開始剤によってミセル中で重合し、最後にはポリマー粒子表面上に界面活性剤（石ケン）が吸着固定化された状態のポリマーに変換する。この機構は古く Harkins が提出したモデルであり、今日でもこの機構がスタンダードとして信じられている。しかし、実は、この姿は親油性モノマーに対するものであって、現在親水性モノマー、たとえばアクリル酸メチル、酢酸ビニル、メタクリル酸メチルのような水とある程度混合するモノマーに対しては、適合しないことが分ってきた。すなわち、Smith, Ewart¹⁾の理論というものがあるが、十分小さい粒子では、1コ粒子中に含まれるラジカルが1/2コということが、親油性モノマーに適用されるのに対し、親水性モノマーでは1/2コ以上ということである。また一方、親油性モノマーでは、乳化剤（界面活性剤）がエ

マルジョン粒子表面上にのみ吸着されるのに反して、親水性モノマーでは粒子内部に吸収されたり、表面に吸着されたりしている。さらに親水性モノマーは、ミセル内部のみならず、水相中でも重合され、大きい粒子や小さい粒子を形成する。したがって、以上のことから親水性モノマーのエマルジョン粒子の粒径は凝集などによって大きくなり、親油性モノマーの粒子径は大変小さいということになる。また、当然の帰結として、界面活性剤の使用量は、親油性モノマーでは、ポリマーに対して1%程度でよいが、親水性モノマーでは5~20%も必要になってくる。ただし、ポリマー濃度は一般に30~50wt%としてである。このように親水性ポリマーのエマルジョンを作成するには、界面活性剤の代わりに、ポリビニルアルコールのような水溶性高分子が保護コロイドとして、粒子の安定化に使用される。そうすると、このような水溶性ポリマーを用いたら耐水性が界面活性剤使用の場合よりも悪くなるではないかという疑問が出るが、うまい工合に水溶性ポリマーに対してモノマーがグラフトし、案外耐水性が不良にならないのである。普通の場合なら、水溶性ポリマーは単なる系の増粘ということのみで、造膜されたものが水の進入によって再乳化されるのであるが、上記のグラフト化および水溶性ポリマーの局在化などによって、耐水性が界面活性剤の場合よりも良くなるのである。一般に親油性エマルジョン粒子の粒径は300Å~2,000Å、親水性エマルジョン粒子のそれは2,000Å~1μ程度であることを付記する。

5. エマルジョン粒子に着目した問題点

エマルジョンにおける種々の問題点を取扱う際に、1つの見方として、エマルジョン粒子1コに着目した場合、どのような新しい概念なり、開発なりが生れ育っていくかは、1つの物の見方として大切である。図-3にはその概要を示した。その要点は次の通りになるが、他の見方からすれば、かかる試みはエマルジョン粒子をどのように安定化するかという問題に換言されよう。すなわち、粒子表面上での共重合およびケン化の問題をとらえた場合、共重合されるモノマーが親水性のとき、粒子表面上で共重合されやすく、また水相でホモポリマーを作りやすい。しかし、表面が水相か、あるいは粒子内部

図-3 エマルジョン粒子に着目した問題点

かでモノマーを共重合させうるコントロールは意外にむずかしい。その点、表面ケン化反応による親水基の付与は、有効な粒子の安定化にとってもっとも望ましい手段といえる。一方、粒子表面から内部にわたってのかかる親水性モノマーの分布は、エマルジョン粒子のカプセル化につながり、粘着剤、接着剤、塗料などにおける工業的展開への期待を増進させるものと思われる。また一方、かかる親水性モノマーの粒子表面上における存在は、凍結安定性、機械安定性、放置安定性等の安定性増加を促進するとともに、アルカリによる表面からのストリップによって、より小さい粒子形成の可能性が考えられ、Hydrosol へと発展されたのである。

触媒切片も図示したように、粒子の安定性を増加し、4,4'-アゾビスシアノヴァレリン酸や2,2'-アゾビスイソブチルアミドイン塩酸塩のように、それぞれ、COOHやNH₂基を有している開始剤を使用することにより、ポリマー末端にかかる活性基を付与し、これを利用してブロック、グラフトポリマーの作製可能なことも、かかる触媒切片が持つ1つの特長であるといえよう。また、COOHやNH₂は電解基であることから、その荷電中和による見掛け上のカプセル化、安定性の増大、染着、金属イオンあるいはポリマーイオンによる中和反応と共有結合への展開が期待され、今後触媒切片の利用が積極的に取り上げられるものと思われる。

保護コロイドの吸着、吸収、グラフト化、および界面活性剤の吸着等は粒子の安定化、再分散につながることは常識であるが、とかく保護コロイドの役割は意外に複雑な問題を含んでいるようである。

最後に粒径について述べておこう。粒径については、親油性モノマーで300Å~2,000Å、親水性モノマーで2,000Å以上~1μであることを上述したが、親油性モノマーの粒径を2,000Å以上にしたい場合には、強引な重合により粒径をひとまず大きくし、その後さらに界面活性剤を添加することによって問題は解決されるが、一方、界面活性剤の多量の存在はエマルジョン皮膜の物性を低下させる。したがって、界面活性剤のあまり存在しない系での親油性モノマーの粒径増大に際しては、すでに述べたように、親水性モノマーの共重合か表面ケン化によって、粒子表面を親水化し、かかる粒子を種とし、シード乳化重合によって目的が達せられる。われわれの研究室では、ほぼ5μ程度の乳化重合からしたエマルジョン粒子が得られており、粒径分布は全くシャープであった。その他図-3にはいろいろのことが、生成粒子に着目しただけで考えられるが、あまり議論がこまかすぎるので、この程度にとどめておこう。

6. 乳化重合における各成分の挙動

各成分の挙動を表-2に示しておいた。表-2から大体

表-2 乳化重合における各成分の挙動

乳化重合機構	a	親水性モノマー	水相での粒子生成, 粒子の凝集, ミセル内重合, 粒子径小さい, 界面活性剤による粒子の安定化
	b	疎水性モノマー	
乳化重合における各成分の挙動	a	界面活性剤	重合の場の提供, 耐水性不良, 造膜性減少, 連鎖移動, Peroxide による重合
	b	重合触媒	開始能, 触媒切片と末端基, 粒子の安定化
	c	保護コロイド	増粘, グラフト化, 粒子状界面活性剤, 耐水性
	d	有機溶剤, 可塑剤	連鎖移動, 造膜性の促進, 媒体の蒸発速度増加, 粒子の安定化
	e	塩類	塩析, 重合速度
	f	禁止剤	低分子量ポリマーの生成, 重合速度
	g	酸素	交互共重合体, 分岐, 重合開始能, 高分子界面活性剤 (ブロックポリマー)
乳化共重合	分配係数; 粒子内組成分布; r_1, r_2 ; 電解質モノマーによる安定化, 重合条件		

のことがおわかりになると思うが, 若干注意すべきことのみを記しておこう。まず界面活性剤についてであるが, このものの知られざる挙動として, 界面活性剤パーオキシドの開始能と連鎖移動, 重合速度の種類別による増加, 減少の効果があるということである。特にパーオキシドの挙動については最近研究されたもので, 界面活性剤製造時にこのパーオキシドの生成が行なわれることが認められている。塩類の添加は適当な時期に, エマルジョン粒子を単離しようとする試みであり, 酸素はモノマーと交互共重合体を作りやすく, かかる共重合体がモノマーに付加し, この親水性の交互共重合体をもったポリマーが界面活性剤の役割をするという Morris²⁾ の研究は大変面白い。このものは, エマルジョン粒子を成膜した後, 加熱してやればパーオキシドが橋かけ反応に関与し得ることが予想され, 無界面活性剤による乳化重合と橋かけというすばらしいアイデアを与えてくれたように思われる。いずれにしろ乳化重合の基本配合である水, モノマー, 界面活性剤 (あるいは, 保護コロイド), 開始剤ということ以外に, 有機溶剤, 可塑剤, 塩類, 禁止剤, 酸素などに十分配慮する必要がある, かつ, これらのものについて, 案外われわれは忘れがちであることに注意すべきである。さらに, 水1つを取上げてみても, 放射線照射によって水から発生したラジカルが, 皮膜に残存した界面活性剤のように作成皮膜の特性, 特に耐水性に何らの影響を及ぼさないことは非常に興味あることであり, さらにかかるラジカルが, ポリマーの分解, 橋かけに関与しうるであろうことを考えれば, 水なるがための水エマルジョンの特長がますます認識されるものと思われる。

一般に乳化重合は, 重合系に存在する各成分によって大きく左右されることは衆知の事実であるが, さらに忘

れてならないのは, Q, e, r_1, r_2 で表現されうる共重合において, モノマーおよび触媒の分割滴下であろう。また一部モノマーをあらかじめ重合させておくとか, 浴温の加熱をどういうふうにコントロールするかである。酢酸ビニル〜アクリル酸ブチルの2成分系において, 同一組成であっても, いかに多種類の性質の異なった製品が得られるかということについては, これまた多くの人々によって理解されているところのものである。このように, 乳化重合は複雑怪奇といわねばならないし, また別種のエマルジョンを混合するといのやっかいなエマルジョンブレンド (性質が良い) にも今後多くの努力が払われるものと考えられる。

7. 乳化共重合

一般の共重合においては, 二種あるいはそれ以上の種類のモノマーが相互に共重合しやすいかどうかによって, 得られるポリマーの構造, 物性が検討されている。しかし, 乳化共重合においてはすでに第7章で述べた共重合の方法によっても, 真の共重合を行ないえない場合がしばしばである。その典型的な例はイタコン酸とスチレンとの共重合である。ジオキサン媒体中で両者を共重合した場合, モノマーおよび生成ポリマーはジオキサンに混合ないしは溶解しているので, 重合は均一系で行なわれ, ほぼ理想的な共重合が行なわれる。ところが, 乳化共重合となれば, スチレンは水に溶解せず, エマルジョン粒子の主成分となり, 水中に懸濁しておるが, イタコン酸は水に混合するので, なかなかエマルジョン粒子内へ進入しない。したがって, 乳化共重合が行なわれず, スチレンのみの重合が粒子内で進行し, イタコン酸が共存しても, 粒子はポリスチレンのみという結果になる。

表-3 反応性モノマー $\left(\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}-\text{R} \\ | \\ \text{X} \end{array} \right)$

R	X	モノマー名
H	COOH	アクリル酸
CH ₂	COOH	メタクリル酸
CH ₂ COOH	COOH	イタコン酸
H	CONH ₂	アクリルアミド
CH ₃	CONH ₂	メタクリルアミド
H	OCH ₂ CH ₂ NH ₂	2-アミノエチルビニルエーテル
CH ₃	COOCH ₂ CH ₂ N $\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \diagup \end{smallmatrix}$ $\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \diagdown \end{smallmatrix}$	ジメチルアミノエチルメタクリレート
CH ₃	COOCH ₂ CH ₂ N $\begin{smallmatrix} \text{H} \\ \diagup \end{smallmatrix}$ $\begin{smallmatrix} \text{C}(\text{CH}_3)_3 \\ \diagdown \end{smallmatrix}$	<i>t</i> -ブチルアミノエチルメタクリレート
H	CONHCH ₂ OH	N-メチロール化アクリルアミド
CH ₃	CONHCH ₂ OH	N-メチロール化メタクリルアミド
H	COOCH ₂ CH $\begin{smallmatrix} \diagdown \text{O} \diagup \\ \text{CH}_2 \end{smallmatrix}$	グリンジルアクリレート
CH ₃	COOCH ₂ CH $\begin{smallmatrix} \diagdown \text{O} \diagup \\ \text{CH}_2 \end{smallmatrix}$	グリンジルメタクリレート
H	CH ₂ OCH ₂ CH $\begin{smallmatrix} \diagdown \text{O} \diagup \\ \text{CH}_2 \end{smallmatrix}$	アリルグリンジルエーテル

表-3には、活性基をもったモノマーを示しておいた。これらのモノマーは、粒子中の主成分を形成するポリマーの物性を改良するために、乳化共重合されるものであるが、果たしてすべて、乳化共重合しうるかどうか、いろいろの問題を含んでいる。また、乳化共重合しないものをどうしたら共重合させうるかということであるが、これまた各種手段の考えられるところである。以上のように親水性モノマーと疎水性モノマーとの乳化共重合においては、粒子内部での共重合が行なわれる以前の問題として、両者のモノマーがエマルジョン粒子内にうまく分配されるかどうか問題になる。この分配能力を表示しうる分配係数は、われわれ⁹⁾によってすでに明らかにしたし、またステレンを疎水性モノマーとし、他のアクリル酸エステル、メタクリル酸メチルなどを親水性モノマーとした場合の分配係数、界面張力などから乳化共重合性を検討してきた。そして、結論的には、親水性モノマーが共重合のいかなる手段をとるにかかわらず、粒子表面に存在することになり、一種のカプセル化エマルジョンの生成が可能であることを明らかにした。かかる結果からすれば、さらにこの考えを拡張することにより、マイクロなエマルジョン発泡体粒子、複合材料としての用途などの開発が期待されるものと信じている。

8. 造膜性

表-4には、エマルジョン粒子が水の乾燥によって相互に接近して、1つの皮膜を作っていく過程を示した。

代表的な例4つが示されているが、要するに粒子相互間のポリマーが相手の粒子内へ拡散していくことから、粒子の融着が起こっていくと考えてよいであろう。しかがって、 T_g の高いポリマーでは造膜は不可能になり、結局、加熱しなければ融着しないことになる。それゆえ、エマルジョンを常温で用いて、造膜するためには、そのポリマーは常温で軟化し、流動性をもっていなければならない。ここに、エマルジョンの大半が、ゴム系、アクリル系、酢酸ビニル系の T_g の低いもので占められている理由がある。また、かかる T_g の低いもので

も、その造膜性を促進するために、水と混合せず、かつポリマーの溶剤ないしは膨潤剤になりうる有機物質が添加される。特にトルエンが一番多い。さらに、ポリマーの加工性を考えたり、物性を配慮して、可塑剤が添加される場合がしばしばある。このトルエンや可塑剤は応々にして、ポリマーラジカルの連鎖移動を促進し、重合度低下や重合速度の低下をまねくことが多く、表-2ですでに示しておいた。そこで、かかる物質の重合に対する影響をなくするために、重合終了時に添加されることもあるが、トルエンはとにかくとして、可塑剤のようなあまりにも粘性の富んだものを混合すると、粒子中への拡散に手間どり、時には希望する皮膜物性の得られない場合もあり、重合前か中途か終了かは、重合の状況によって判断をなすべきで、まれには重合系全体がゲル化する場合もあるので注意が必要である。

9. 顔料、充てん剤存在下での乳化重合

すでにわれわれは、顔料、充てん剤のような粉体とポリマーとの相互作用についてくわしく報告した⁴⁾。その内容は、相互作用の尺度として、沈降、吸着、沈でん量、傾斜角、付着数、電気泳動、相分離、界面張力の各方法で求めた値に、それぞれ相関関係のあることを明らかにした。そして、実際に各種顔料に共通のアフィニティのあるポリマーにより、分散安定性の良い塗料の得られることを明らかにしたが、このようなポリマーが顔料内に存在するよりも、顔料、充てん剤の存在下でモノマ

表-4 造膜機構

提 案 者	機 構	造 膜 の 模 型 図
Bradford	ポリマーの粘性流動	
Brown	毛 管 圧	
Barb Mikucki	ポリマーセグメントによる融着	
Voyutskii	界面活性剤による融着	

一を重合させた方が、間隙とかグラフトとか吸着被覆などが予想されるため、塗料中でのその相互作用が重合しないものより良いことが考えられる。目下検討中である。ただ、カーボンブラック⁹⁾に関するかかる試みは数多くあることを付記するに留める。

10. 無乳化剤下での乳化重合

乳化剤の存在は、作成皮膜の耐水性、廃水の水質汚濁、乳化重合速度の減少（場合によっては増加）をもたらすことは、一般に知られた事実である。そこで、乳化剤の存在しない系で乳化重合が可能かどうかを考えてみるに、案外いろいろな方法がある。紙面の都合で、その考え方を列記するに留める。(1) 親水性あるいは電解基を有するモノマーの共重合、(2) 表面ケン化、(3) 保護コロイドの添加、(4) 重合開始剤、(5) 溶剤、可塑剤、(6) 酸素交互共重合体の生成、(7) シード乳化重合、(8) オリゴマーの生成と吸着、(9) 親水基の増殖、(10) 乳化剤パーオキシaid、(11) 分解型乳化剤 等々の各種方法があり、いずれも実現可能である。

11. エマルジョン粒子間の相互反応

エマルジョン粒子は同種イオンをもっているも一般に凝集しやすいが、いま異種イオンをもつエマルジョンを混合すればどうなるか。これはわれわれの古い研究結果⁹⁾だが、作成されたエマルジョン皮膜は大変強度が大きいことを見つけた。一方、COOH基をもつポリアクリル酸エマルジョンに2個以上のカチオン（金属）を加えると、粒子間にイオン結合が形成され、強度が大き

く、伸度も大きい、いわゆる“Bird cage”ポリマーの得られることを明らかにした。一方、負に荷電したヘドロ粒子にカチオン性エマルジョン粒子の有効なことを認めたが、このように、粒子間の相互作用によって面白いものの得られることを明らかにしている。その他興味あることも多いが省略する。

12. む す び

現在、エマルジョンは無公害物として脚光を浴びている。果してエマルジョンにとってこれでいいのかということになれば、筆者自身満足はしていない。たとえば、11章で述べたようなことがあり、また塗料業界で一番大切な9章で記述した顔料などの改質が当然今後行なわれるべきである。いままでも顔料に合わせた塗料が開発されてきたが、所望する塗料のための顔料の改質、改変が行なわれるべきである。今までは順序が逆であった。というよりも、顔料に対する一種の“あきらめ”があったのではなかろうか？。最近リシンなどが問題になっているが、これにしてもエマルジョンと砂との相互作用が本当に考えられているのかどうか疑問である。充てん剤で増量し、省資源をはかることは急務である。色気のない人生は考えられない、化粧品と塗料のない人生も考えられない。このような意味においても、乳化重合が単なる乳濁物としてではなく、さらに、顔料、充てん剤の改質のために、その存在下で乳化重合される時はすでに来た。またすでに行なわれている。エマルジョンの今後の発展を祈るや切である。

文 献

- 1) W. V. Smith, R. H. Ewart : *J. Chem. Phys.*, 16, 592 (1948)
- 2) C. E. M. Morris, A. E. Alexander, and A. G. Parts : *J. Polymer Sci.*, Part A1, 4, 985 (1966)
- 3) 松本恒隆, 嶋田 勝 : 高化, 22, 172 (1965)
- 4) たとえば, 松本恒隆, 中前勝彦, 野中敬三, 三好誠治, 酒井五十治 : 高分子論文集, 31, 522 (1974) 松本恒隆, 土居隆宏, 大概憲二, 中村健夫 : 日本接着協会誌, 4, 1 (1968)
- 5) たとえば, S. H. Maron, W. von Fischer, W. M. Ellslager, G. Sarvadi : *J. Polymer Sci.*, 19, 29 (1956)
- 6) 松本恒隆 : *Emulsion and Emulsion Technology*, MARCEL DEKKER, INC., New York, Part II, 504 (1974)