



小笠原 亜沙子 おがさわら あさこ
機能化学品研究所 応用研究グループ

反応性界面活性剤による 水系塗料・粘着剤の高機能化



合成樹脂エマルジョンや合成ゴムラテックスなどのポリマーディスパージョンは乳化重合法によって製造され、粘着・コーティングの素材として、塗料・紙・繊維・建築などの幅広い用途に使用されている。ポリマーディスパージョンは水系のため、揮発性有機化合物(VOC)を発生させないことから、大気汚染の防止・作業環境の改善・省資源やシックハウスを発症させないなどの特長がある。

これらの特長に着目し、溶剤系の塗料や粘着剤を水系のポリマーディスパージョンに置き換えようとする試みが多くみられ、2018年には2012年実績の約1.2倍に増える予測されている(図1)¹⁾。特に中国を始めとするアジアでは、建築・土木分野や一般工業の発展と連動してポリマーディスパージョン市場の拡大が見込まれている(図2)¹⁾。

しかし、溶剤系の塗料や粘着剤と比べてポリマーディスパージョンから得られるものは耐水性・粘着性などの物性が劣る場合があり、その改善が求められている。

1. ポリマーディスパージョンの課題

物性が劣る要因の一つに、乳化重合時に使用する界面活性剤がある。界面活性剤はポリマー粒子表面に物理的に吸着しているだけで、脱着が容易に起こる。そのため、遊離の界面活性剤が存在するポリマーディスパージョンは泡立

ちが激しくなる。また、機械的シエアによってすぐに粒子表面から剥がれ、分散安定性が低下する。このようなポリマーディスパージョンからポリマーフィルムを作成した場合、界面活性剤はフィルム表面や基材側に移行する。フィルム表面に移行した場合は塗料などの耐水性に、基材側に移行した場合は基材との密着性に影響を及ぼす。

ポリマーフィルムは次のようなプロセスを経て形成される。まず、ポリマーディスパージョン中の水の蒸発によってポリマー粒子同士が接近し、これ以上接近できなくなる状態(最密充填状態)になる。さらに水の蒸発が進むとポリマー粒子の変形が起こり、ポリマー粒子表面の一部が融着しはじめ、やがて粒子表面全てが融着する。その後均一化が進み、最後には透明なポリマーフィルムとなる。

ポリマーディスパージョンの状態では、ポリマー粒子表面を覆っていた界面活性剤による保護層は、ポリマー粒子が変形・融着される間に破壊されて粒子の隙間に集積される。粒子の隙間に集まった界面活性剤などの親水性成分が水を呼び込むことで、耐水性が悪化する。

当社では乳化重合時にモノマーと共重合可能なラジカル重合性基を有する反応性界面活性剤の開発を行い、上述の課題である、泡立ち・分散性・密着性・耐水性の解決策を提案している。

2. 反応性界面活性剤による乳化重合

反応性界面活性剤は1970年代に日本で開発された技術で、約40年の歴史がある。

反応性界面活性剤の役割は乳化重合の反応期間で変わる。反応前期から反応中期では、従来型の界面活性剤と同様にモノマーの乳化や、重合の場となるミセルの形成(可溶化)、次々と生成するポリマー粒子の表面に吸着することにより安定化させることである。そして、反応後期での役割は、モノマーと共重合してポリマー粒子表面に結合保護層を形成することにより、ポリマーディスパージョンを分散安定化させることである(図3)。反応性界面活性剤がポリマー粒子表面に化学結合された結果、ポリマーディスパージョンの泡立ちや、ポリマーフィルムの耐水性不良の原因となる遊離の界面活性剤がほとんど存在しない状態となる。

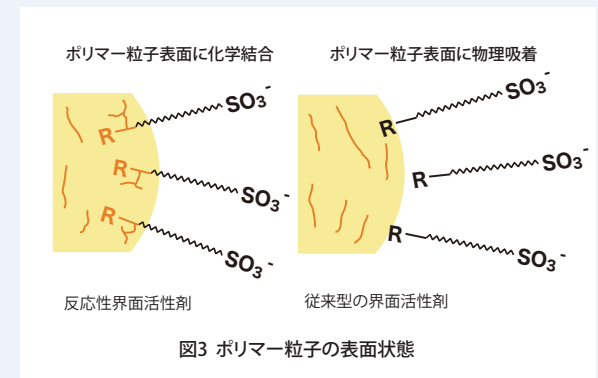


図3 ポリマー粒子の表面状態

しかし、開発当初の反応性界面活性剤はラジカル重合性基として、モノマーとの反応性が非常に高い(メタ)アクリル基などが選定されていた。(メタ)アクリル基などは乳化重合反応の前半で多くが消費されてしまうため、界面活性剤というよりもモノマーに近く、乳化・可溶性性能などが不十分であった。

3. 当社の反応性界面活性剤

当社では反応性界面活性剤として適当な重合性を与える重合性基を検討した。さらに、乳化・分散能および各種モノマーとの共重合性を重視し、1990年代に反応性界面活性剤

「アクアロンHS」「アクアロンBC」「アクアロンRN」シリーズを開発した(図4)。親水基と疎水基のバランスを最適化することにより、ラジカル重合性基を持たない従来型の界面活性剤と同様の重合安定性を与え、従来型の界面活性剤に起因するポリマーディスパージョンの泡立ちやポリマーフィルムの低い耐水性などの課題を解決した。これらの製品は、スチレンや(メタ)アクリル酸エステルなどのモノマーとの共重合性に優れ、幅広い分野で使用されている。

2000年代にはポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩を基本構造とする環境配慮型反応性界面活性剤「アクアロンKH」シリーズを開発した(図4)。

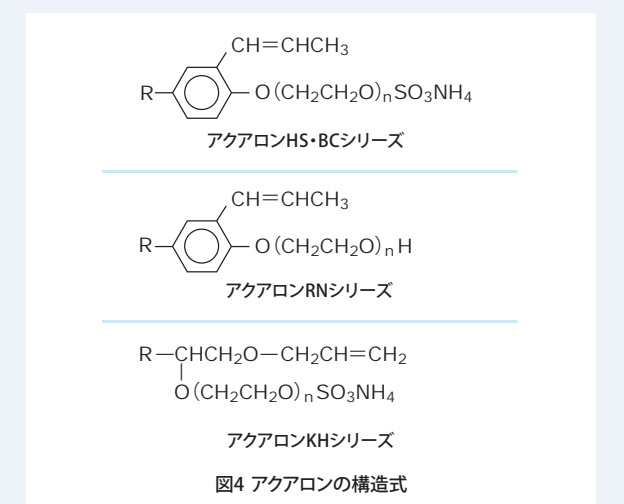


図4 アクアロンの構造式

次に反応性界面活性剤としてアクアロンKH-10、従来型の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塩を用いた乳化重合比較試験結果を示す。

1) 重合安定性

凝集物量はポリマーディスパージョンを200meshのろ布でろ過した後の残渣を105℃で3時間乾燥させ測定した。当社の反応性界面活性剤を用いた場合、凝集物量は0.01wt%未満という結果になり、従来型の界面活性剤以上の重合安定化効果を持つことが分かる(表1)。

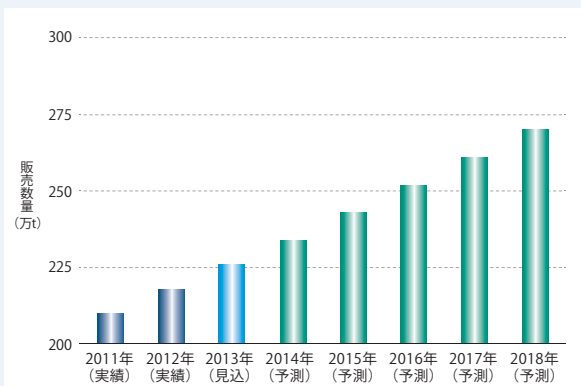


図1 アクリル及びアクリル-スチレン系ポリマーディスパージョンの世界市場予測

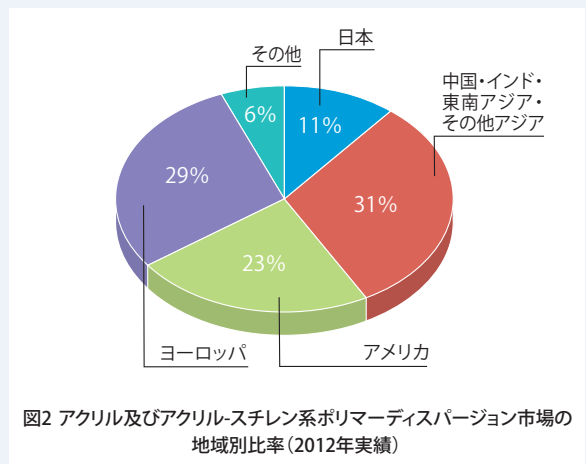


図2 アクリル及びアクリル-スチレン系ポリマーディスパージョン市場の地域別比率(2012年実績)

表1 ポリマーディスパージョンの測定結果

| 測定項目 | 反応性界面活性剤 | 従来型の界面活性剤 |
|------------------|----------|-----------|
| 凝集物量(重合安定性) wt% | <0.01 | 0.04 |
| 凝集物量(機械的安定性) wt% | 0.01 | 0.97 |
| 固形分 wt% | 51.1 | 50.6 |
| 平均粒子径 nm | 175 | 183 |
| 反応性界面活性剤の共重合率 % | 92 | — |

・モノマー処方: スチレン/アクリル酸ブチル/アクリル酸=49/49/2
 ・界面活性剤使用量: 対モノマー2wt%
 ・ポリマーディスパージョンの理論固形分: 51.2wt%

2) 機械的安定性

ポリマーディスパージョンにシアをかけた場合に発生する凝集物量から機械的安定性を評価した。マーロン型機械的安定性試験機を用い、加重10kg重、回転数1,000rpm、時間5分の条件でシアをかけ、その後80 meshの金網でろ過した後の残渣を105℃で3時間乾燥させたものの重量を測定した。

その結果、当社の反応性界面活性剤を用いた場合、従来型の界面活性剤に比べて発生する凝集物量を100分の1程度まで低減することができた(表1)。シアをかけたときに凝集物が発生するのは、ポリマー粒子表面の保護層を形成する界面活性剤が剥がされてしまうことが原因である。そのため、ポリマー粒子表面と化学結合する反応性界面活性剤を用いることで、機械的安定性に優れたポリマーディスパージョンを製造することができる。ポリマーディスパージョンの機械的安定性は、長期保存安定性や凍結融解安定性にも繋がるため、非常に重要な性能である。

3) 泡立ち

ポリマーディスパージョン20mlと純水10mlを100mlのネスラー管に入れて手振りで30秒泡立て、その後、1分後、5分後の泡量を測定した。

従来型の界面活性剤を用いて得られたポリマーディスパージョンは、5分後でも手振り直後の泡量50mlの半分以上が消えずに残っているのに対し、当社の反応性界面活性剤を用いて得られたポリマーディスパージョンの泡成りは直後の泡量34mlが1分後で13mlとなり、半分以上の泡が消えたことが分かる。さらに5分後はほぼ全ての泡が消え、高い消泡性が確認できた(図5)。この結果、ポリマーディスパージョンを塗布する際の作業性の改善や塗料の美観などが期待できる。

4) 耐水白化性

ガラスプレートにポリマーディスパージョンを膜厚254 μm/wetで塗布し、20℃×48時間乾燥後、20℃の水に24時間浸漬させたものの耐水白化性を色彩計にて測定した。

反応性界面活性剤を使用したポリマーフィルムは、水に浸漬前と浸漬後の色差ΔE*abが2.5と従来型の界面活性剤を使用したポリマーフィルムにくらべ75%も低い値が得られた。ポリマーフィルムを作成した場合、その内部に存在する反応性界面活性剤はポリマーフィルム表面へ移行しないため、ポリマーフィルムの耐水白化性を大幅に向上させることができる(図6)。

またガラスプレートにポリマーディスパージョンを膜厚160 μm/wetで塗布し、40℃×1時間乾燥後、25℃の水に48

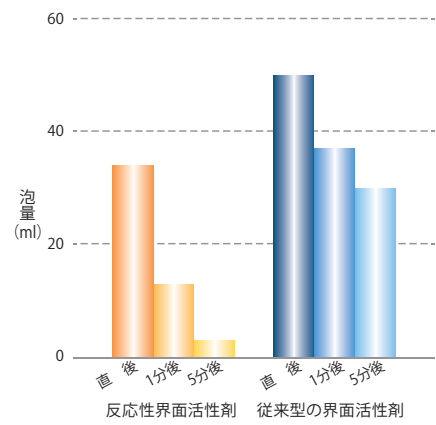


図5 ポリマーディスパージョンの泡立ち

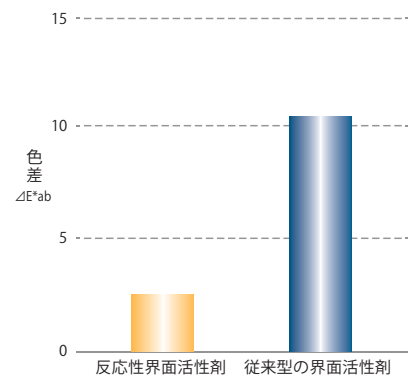


図6 ポリマーフィルムの耐水白化性

時間浸漬させたものの外観写真からも、反応性界面活性剤を用いることで高い耐水性を持つポリマーフィルムが得られることが分かる(図7)。

5) 吸水性

ガラスプレートにポリマーディスパージョンを膜厚254 μm/wetで塗布し、20℃×24時間乾燥させた。その後、ガラスからポリマーフィルムを剥がし20℃の水に8時間浸漬させたものの重量を測定し、吸水率を算出した。

従来型の界面活性剤が36wt%であるのに対し、当社の反応性界面活性剤の吸水率は4wt%と10分の1程度の低い値が得られた(図8)。この結果から当社の反応性界面活性剤を用いて得られたポリマーフィルムは水を呼び込み難いこ



図7 耐水性試験の外観

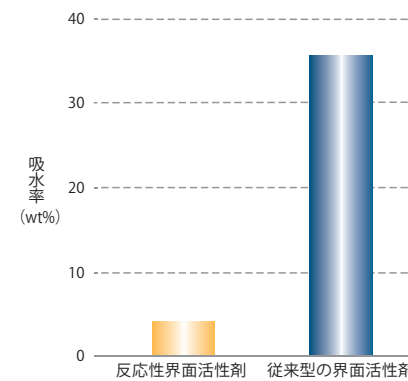


図8 ポリマーフィルムの吸水率

とが分かり、雨水や結露に強い塗料・粘着剤が得られる。

6) 粘着力

25mm幅のPETフィルムにポリマーディスパージョンを膜厚52 μm/wetで塗布し、105℃で30分間乾燥させることにより、粘着テープを作成した。これを、テープ圧着ローラー(2kg)を用いてSUSプレートに貼り付け、JIS Z0237:2009に準じて180°剥離試験を行った。

反応性界面活性剤を用いた場合、界面活性剤が基材側(SUS)へ移行しないため14N/25mmと、従来型の界面活性剤を用いたときに比べ、約3倍の粘着力が得られた(図9)。

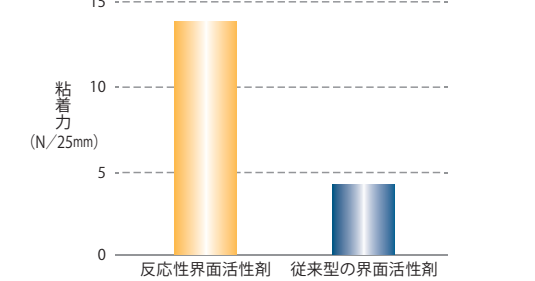


図9 粘着テープの粘着力

4. おわりに

日本における反応性界面活性剤の市場は順調な伸長を遂げてきた。国内では反応性界面活性剤は1990年代に本格的に普及し、現在国内の乳化重合用界面活性剤の内2~3割が従来型の界面活性剤から反応性界面活性剤に置き変わったと言われている²⁾。

一方、海外での普及率はわずか1~2%と推定されており²⁾、海外でも溶剤系から水系への転換や、高性能塗料・粘着剤の需要に伴い、反応性界面活性剤のさらなる需要拡大が見込まれる。

反応性界面活性剤はラジカル重合性基を持つ特殊な構造であるため、その効果を十分に発揮させるには最適な使い方をする必要があります。

今後も、長年培ってきた知見を活かし、反応性界面活性剤の普及率が低く、市場が伸びる余地の大きい海外への技術支援をさらに強化していくと共に、界面活性剤メーカーとして反応性界面活性剤による水系塗料・粘着剤の高機能化に貢献していきたい。

1) 株式会社富士経済 2014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