

親水性ポリマー微粒子の合成と性質

Synthesis and Properties of Fine Particles of Hydrophilic Polymer



技術研究所
第1部
近藤全弘
Masahiro
KONDO

要 旨

アクリルアミドを主成分とし、N-メチロールアクリルアミド、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、アクリル酸をコモノマーとして用いた親水性モノマーの分散重合により親水性ポリマー微粒子を合成した。反応性分散安定剤としてポリ(オキシエチレン)メタクリレート、分散媒として親水性有機溶媒を用いた。サブミクロンサイズの微粒子が得られ、その粒子径は分散媒のSP、ポリ(オキシエチレン)メタクリレートの共重合量およびその鎖長に依存した。また、特定の条件下では重合率と一粒子あたりの体積の関係が1次となり、単分散の微粒子が得られた。

得られた親水性ポリマー微粒子をポリエステル/メラミン樹脂塗料に添加することで、焼付塗膜の水接触角は低下し、塗膜表面を親水化することができた。

1. はじめに

塗料分野では乳化重合、分散重合、懸濁重合などの技術による様々なポリマー微粒子が、とりわけ建築用水性塗料のバインダーあるいは自動車用塗料のレオロジーコントロール剤として広く用いられている。

一方、近年多様化する塗料への要求機能の一つに耐汚染性外装用塗料、防曇コーティング、エアコン熱交換フィン用コーティングなどに要求される塗膜表面の親水化が挙げられる。これに対しては親水性微粒子の添加が有効な手法の一つであると考えられており、筆者らは添加剤としての親水性ポリマー微粒子の合成およびその適用を試みた。

親水性ポリマー微粒子の合成例としては、高い親水性を有することで知られるアクリルアミドの沈殿重合、逆相乳化重合が、それぞれ川口ら¹⁾、El-Aasserら²⁾により報告され、また親水性であるポリ(オキシエチレン)マクロモノマーを反応性分散安定剤として用いたMMAの分散重合は赤石ら³⁾により報告されている(図1)。

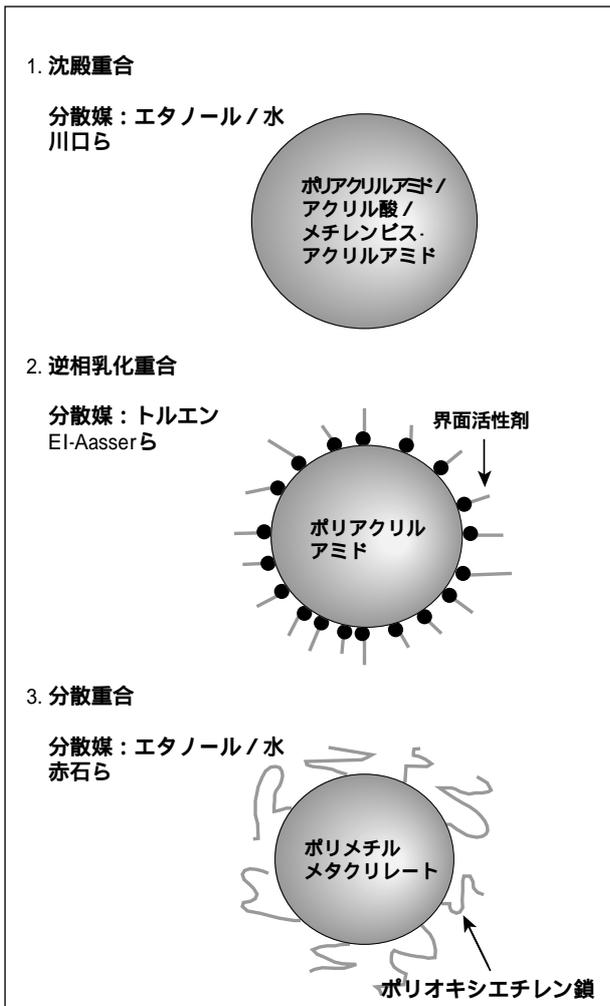


図1 報告例

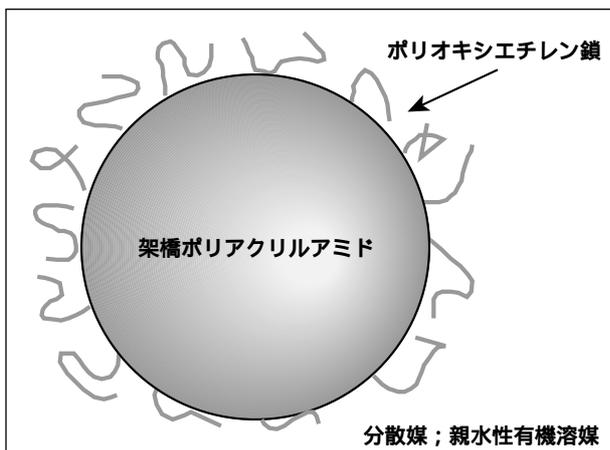


図2 親水性ポリマー微粒子概念図

本研究で筆者らは、図2に示すような概念の微粒子、すなわちポリオキシエチレン鎖の立体反発によって安定化した架橋ポリアクリルアミド微粒子の合成を試みた。

溶剤系、水系のいずれの塗料に対しても分散液のまま添加できるように、親水性有機溶媒を分散媒とした分散重合法を採用した。高い親水性を実現するために用いるモノマーは全て水溶性のものとした。さらに、得られた親水性ポリマ

ー微粒子が塗膜から溶解して失われることなく、優れた持続性を維持するために架橋性モノマーを用い、粒子内架橋微粒子とした。本報ではこの微粒子の合成に関して、その合成条件、粒子径等のモルホロジー、粒子内架橋の程度、また得られた微粒子の添加による塗膜表面の親水化について報告する。

2. 実験

2.1 合成

2.2.1 モノマー

本研究では図3に示すモノマーを用いた。これらはいずれも水溶性(高親水性)であり、各モノマーはそれぞれアクリルアミド(AAm)が粒子形成、N-メチロールアクリルアミド(NMAM)2-ヒドロキシエチルメタクリレート(HEMA)アクリル酸(AAc)が粒子内架橋、ポリ(オキシエチレン)メタクリレート(pOE-MA)が分散安定化を目的に共重合されている。今回用いたpOE-MAの鎖長は $n=15, 30, 45, 98$ である。

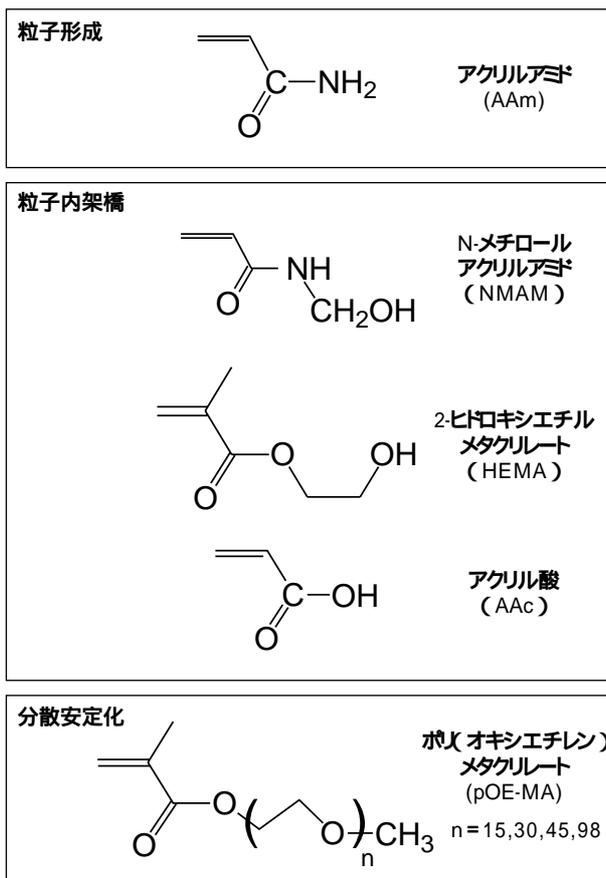


図3 合成に用いたモノマー

粒子内架橋は、NMAMに由来するN-メチロール基どうしの自己縮合およびN-メチロール基とHEMA由来のヒドロキシル基との縮合により、重合中に進行する。アクリル酸由来のカルボキシル基は両反応の酸触媒として作用している(図4)。

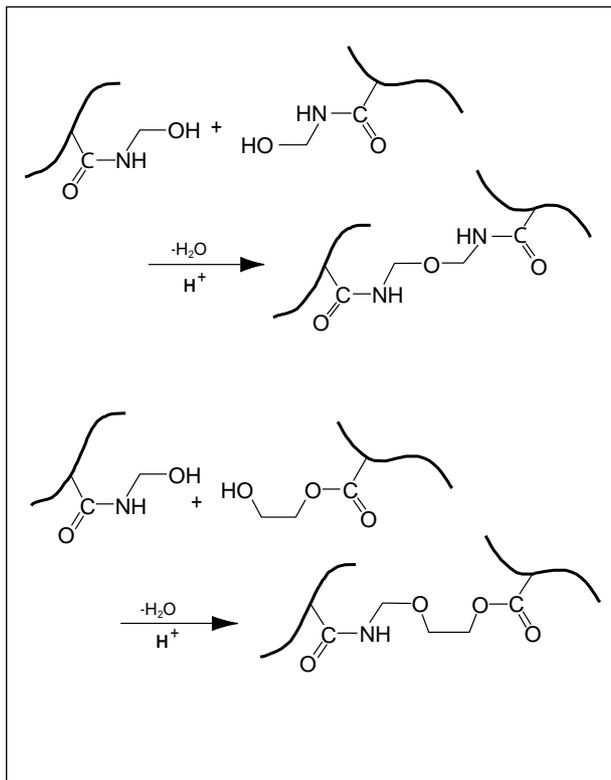


図4 粒子内架橋反応

2.2.2 重合

重合は全モノマーのうちの一部を用いてシード粒子を形成した後、残りのモノマーを3時間かけて滴下するという手法で行った。

その一例を以下及び図5に示す。

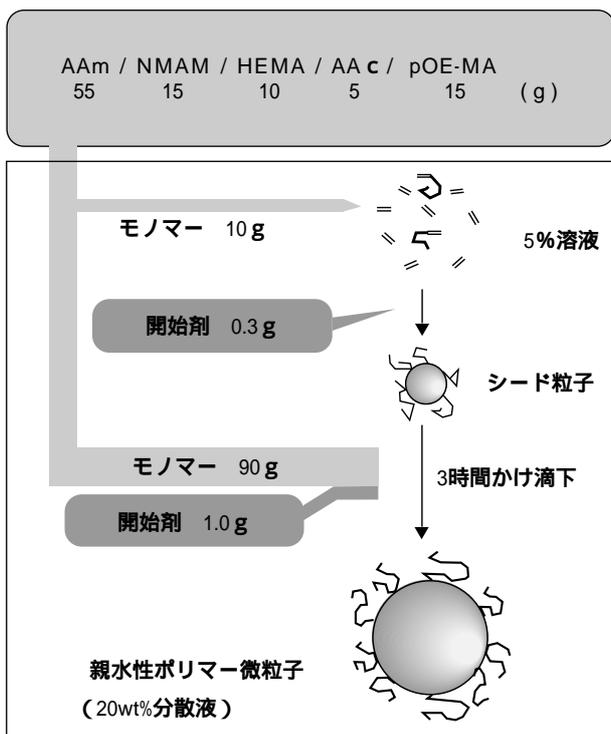


図5 親水性ポリマー微粒子の合成法

AAm 55g, NMAM 15g, HEMA 10g, AAc 5g, pOE-MA 15gを1-メキシ-2-プロパノール 170gに溶解する。このモノマー混合物の10%(モノマー量10g)を1-メキシ-2-プロパノールで更に希釈して5%溶液とし117 に昇温する。これに2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオニトリル)0.30gを加えて30分熟成する。ここでシード粒子が形成される。次に残りのモノマー溶液(モノマー量90g)および2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオニトリル)1.0gを3時間かけて滴下する。

以上のような手法で固形分20%の親水性ポリマー微粒子分散液を得た。

2.2.3 塗膜の作成

水酸基含有ポリエステル、メラミン樹脂(三井サイテック社;サイメル303)、ドデシルベンゼンスルホン酸および所定量の親水性ポリマー微粒子(分散液のまま使用)を混合し塗料を調製した。これを、ドクターブレードを用いてプリキ板上に塗布し、220 で50秒間焼き付け、膜厚約20 μ mの塗膜を得た。

2.3 評価

2.3.1 粒子径

得られた微粒子分散液を1-メキシ-2-プロパノールで希釈し、動的光散乱法(Coulter社;Coulter-N4)により測定した。

2.3.2 膨潤度

2.3.1により求めた粒子径(D)及び、得られた微粒子分散液を脱イオン水で希釈し、3日間室温で静置した後に同じく動的光散乱法により測定した粒子径(Dw)とから式1に従って算出した。

$$[\text{膨潤度}] = D_w / D \quad (\text{式1})$$

3. 結果及び考察

3.1 親水性ポリマー微粒子の合成

3.1.1 分散媒種と平均粒子径

図6に合成時に用いる分散媒SP(溶解性パラメーター)と合成の可否及び得られる微粒子の平均粒子径を示す。低SP領域では凝集が起こり、高SP領域では生成したポリマーが系に可溶で粒子が形成されず、分散重合を行えなかった。分散媒のSPが約10から14の範囲で分散重合が可能であり、安定な微粒子分散液を得ることができた。

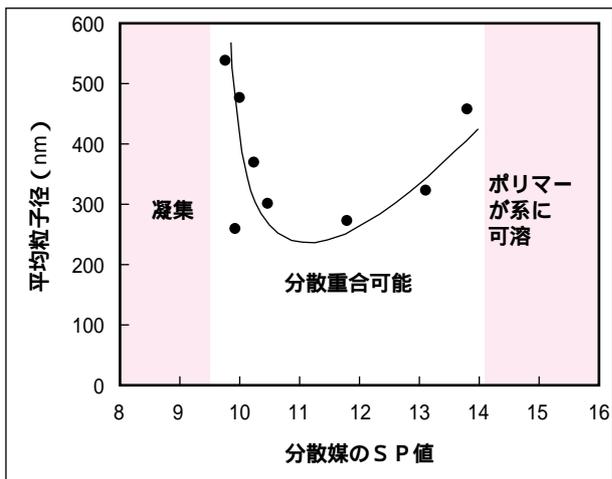


図6 分散媒のSP値と微粒子の平均粒子径

3.1.2 反応性分散安定剤 (pOE-MA) の鎖長と平均粒子径

図7に反応性分散安定剤 (pOE-MA) の鎖長さすなわちオキシエチレン単位のn数と平均粒子径の関係を示す。n数45以下の領域では鎖長の粒子径に与える影響が大きい。n数の増加に伴いその分散安定化能力が増すために粒子径が小さくなっていると考えられる。一方で、鎖長がn=45以上になっても分散安定化能力がさらに向上することはないので、粒子径に与える影響は小さいと考えられる。なお、以降の検討はすべてn=98のpOE-MAを用いた。

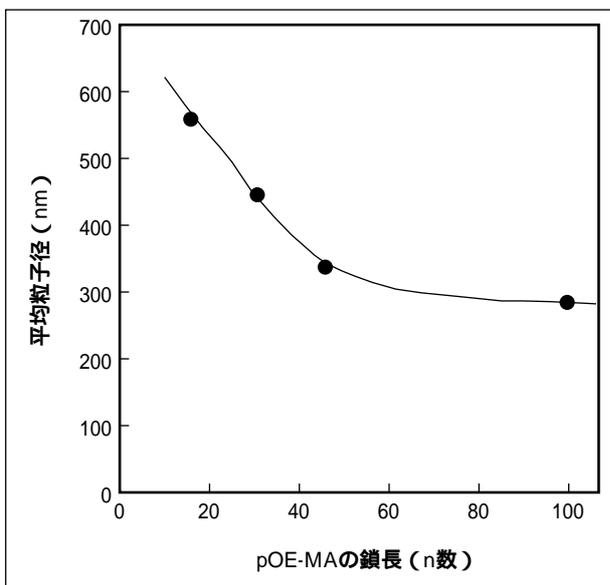


図7 pOE-MAの鎖長と平均粒子径

3.1.3 反応性分散安定剤 (pOE-MA) の共重合量と粒子径

反応性分散安定剤 (pOE-MA) の共重合量と得られた微粒子の粒子径を図8にまたそれらのSEM写真を図9に示す。

pOE-MA共重合量の増加に伴って得られる粒子は小粒子径化した。これは通常考えられているように、合成過程初期のシード核形成期において、より多くの分散安定剤を用いることでより広い粒子表面を安定化できる、すなわち、「より多くの、より小さい」シードが形成されることによるものと考えられる。また、ここで合成した微粒子はいずれも真球状で、粒子径分布が狭いことがSEM写真からわかる。得られたこれらの微粒子のCOULTER N4により算出される変動係数は10~15%であった。

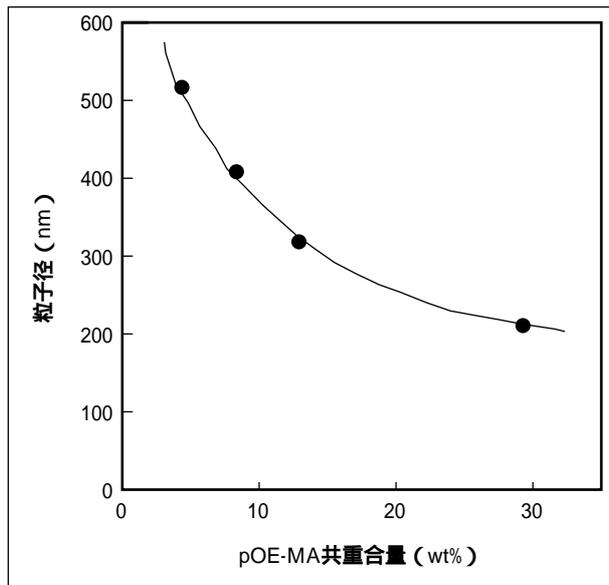


図8 pOE-MA共重合量と粒子径

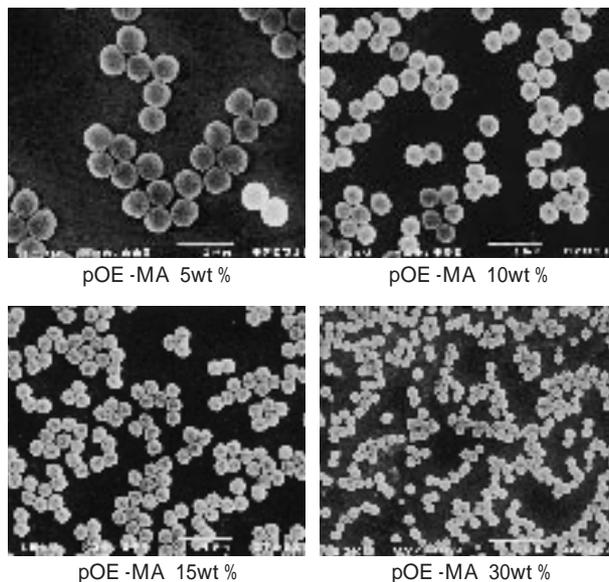


図9 得られた微粒子のSEM写真

3.1.4 合成過程での粒子体積変化

3.1.3に示した4種の微粒子 (pOE-MA共重合量5、10、15及び30%)それぞれについて重合中の粒子体積の変化、すなわち、合成過程における重合率(全モノマー基準)と粒子

径から計算される1粒子の体積の関係を図10に示す。いずれの場合においても関係は1次であり、これは合成過程において粒子の凝集や新粒子の生成を伴わず、初期のシード粒子がそのまま成長していることを意味している。SEM写真によってもその様子が観察される(図11)。

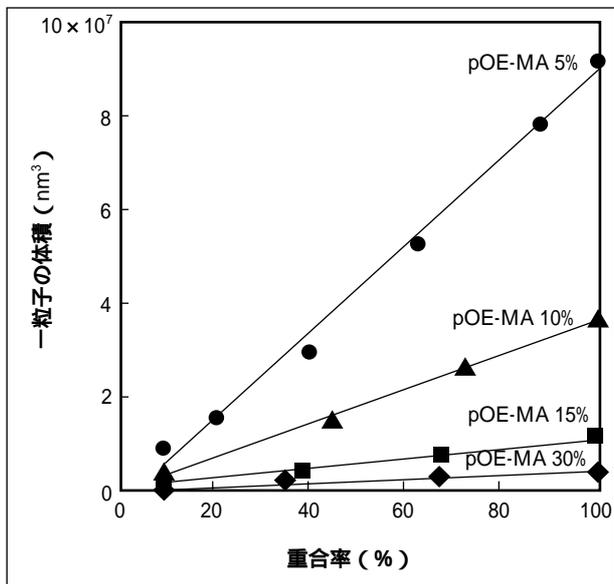
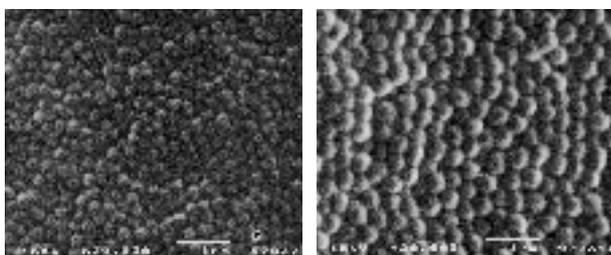
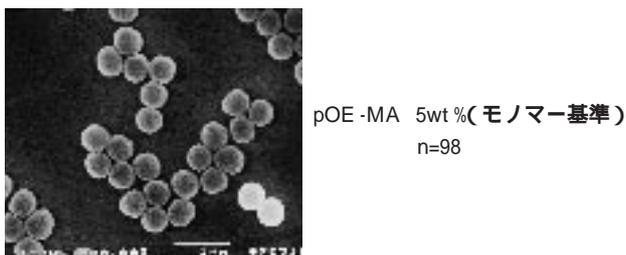


図10 重合中の粒子体積の変化



重合率 10%

重合率 40%



重合率 100%

図11 重合中の粒子形状の変化

3.1.5 粒子内架橋度

脱イオン水による親水性ポリマー微粒子の膨潤の程度からNMAM共重合量と粒子内架橋の程度の間を評価した。図12において横軸はNMAMの共重合量を、縦軸は膨潤度を示している。膨潤度は式1に従って算出され、この値が1に近いほど膨潤の程度が小さく、粒子内架橋が密になっていることを表している。用いているモノマーは全て親水性であり、NMAMを共重合しない場合は粒子を構成するポ

リマーは直鎖状で水に可溶であるが、NMAMの共重合量が10部の場合では膨潤はするものの不溶となり、粒子内架橋(三次元化)が施されていることがわかる。さらに共重合量を増やすことで膨潤度は低下し、25部では膨潤度が1.2程度となり、粒子内架橋がより密になっていることが推察される。

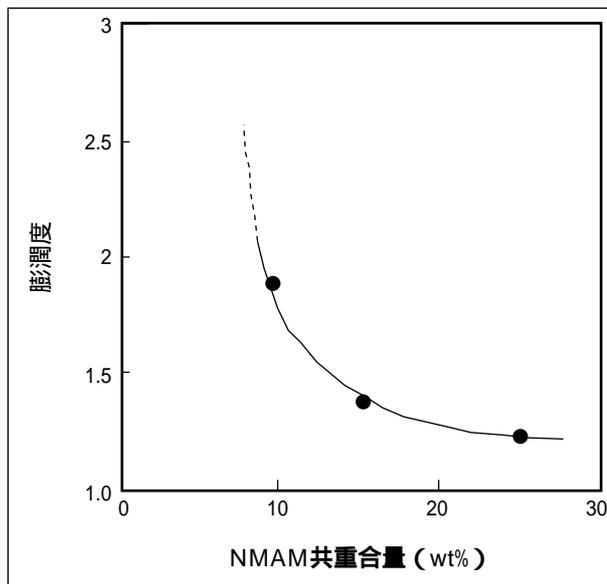


図12 粒子内架橋の程度 (NMAM共重合量と粒子の水膨潤度)

3.2 親水性ポリマー微粒子の性質(塗膜表面の親水化)

得られた微粒子をポリエステル/メラミン樹脂系の溶剤型クリアー塗料に添加し、塗布、焼き付けの後、水接触角測定により塗膜表面の親水性を評価した。なお、微粒子は分散液のまま塗料に添加した。ポリエステルは表1に示したA、Bの2種を、またメラミン樹脂は三井サイテック社製サイメル303を用いた。各樹脂成分の配合量(固形分重量)は下に示すとおりである。

表1 ポリエステル特数値

	水酸基価	分子量	SP
ポリエステルA	20	40000	11.3
ポリエステルB	70	25000	12.1

図13に示したように、ポリエステルA、Bのいずれを用いた場合においても、微粒子の添加により塗膜表面の水接触角は低下しており、親水化されていることがわかる。例えば耐屋外汚染性の付与を考えた場合、実用的な水接触角は50~60°と考えられており、ポリエステルB塗料の場合には10部以下の添加で、ポリエステルA塗料の場合にも30部の添加でその領域に達することができる。

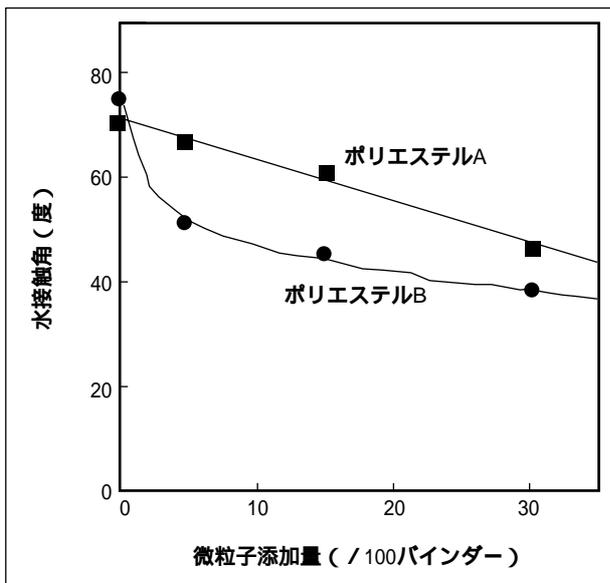


図13 微粒子添加量と塗膜の水接触角

また、ポリエステルA、Bの両者の比較で、ポリエステルBを用いた塗料のほうが親水性ポリマー微粒子の添加効果が顕著である理由は、微粒子とポリエステルBとの相溶性がポリエステルAと比較し相対的に悪く、塗料状態では安定に分散していた微粒子が焼付時の溶剤揮散にともない相溶性が低下し表面により多く移動するためと筆者らは推測している。ポリエステルBから成る塗膜の表面近傍のTEMによる断面写真を図14に示す。これからわかるように、塗膜内部では添加した微粒子が全体に分散しているが、表面から深さ3μm程度までの表層領域では微粒子が表面に偏在し、効果的に塗膜表面を親水化している様子が観察された。

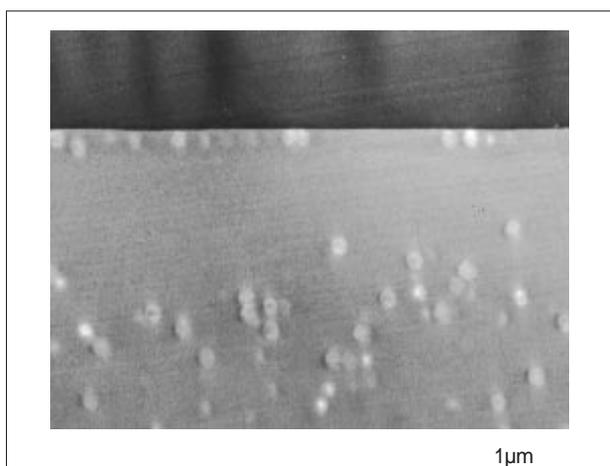


図14 塗膜表面近傍のTEM写真

図15は実用性能上最も重要な親水性効果の持続性を調べるために、初期、沸水浸漬(2hr)後および微粒子無添加のポリエステルB塗膜(エナメル系)の水接触角を比較した結果である。本架橋親水性微粒子を添加した塗膜はその強い親水性によって接触角を著しく低めている一方で、架橋

によって水溶性が抑えられているために沸水浸漬後も初期と同等の水接触角を示している。

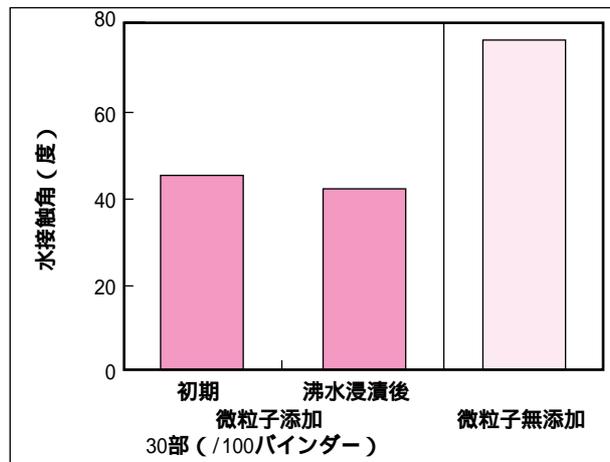


図15 ポリエステルB塗膜(エナメル系)の親水持続性

4. 結 論

アクリルアミドと種々の親水性モノマーの分散重合により親水性ポリマー微粒子を合成した。反応性分散安定剤としてポリ(オキシエチレン)メタクリレート、分散媒としてSP値10~14の親水性有機溶媒を用いることで安定なサブミクロンサイズの微粒子分散液が得られた。

粒子径は分散媒のSP、ポリ(オキシエチレン)メタクリレートの共重合量及びその鎖長に依存した。また特定の条件下では重合率と一粒子あたりの体積の関係が1次となり単分散すなわち粒子径の揃った微粒子が得られた(変動係数10~15%)。

N-メチロールアクリルアミドをモノマーとして用いることで生成したポリマーは粒子内部で三次元化して、水に不溶のゲル微粒子とすることができ、粒子内架橋の程度はその共重合量に依存した。

得られた親水性ポリマー微粒子をポリエステル/メラミン樹脂塗料に添加することで、焼付塗膜の水接触角は低下し、塗膜表面を親水化することができた。また、TEMによる塗膜断面の観察で、表面から深さ3μm程度までの表層領域では微粒子が表面に偏在し、効果的に塗膜表面を親水化している様子が観察された。

参考文献

- 1) H. Kawaguchi, Y. Yamada, S. Kataoka, Y. Morita, and Y. Ohtsuka: Polym. J., 23, p.955 (1991).
- 2) C. Graillat, C. Pichot, A. Guyot, and M. S. El-Aasser: J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 24, p.427 (1986).
- 3) M. Akashi, D. Chao, E. Yashima, and N. Miyauchi: J. Appl. Polym. Sci., 39, p.2027(1990).