

アクリルラテックスから 得られるフィルムの特性

Study on Film Properties Composed of Blended Acrylic
Latexes



CM 研究所
第3 研究部
鈴木研哉
Kenya
Suzuki



CM 研究所
第1 研究部
北村貴志
Takashi
Kitamura

SUMMARY

We have studied properties of paint films prepared from blended two latexes with different T_g (glass transition temperature). We also have investigated effect of inter-particle cross-linking and core shell structure synthesized by two-step polymerization. The cold-blended latex mixture showed equivalent MFT (Minimum Film-forming Temperature) to one of the blended latex with lower T_g when its content was more than 40%. Furthermore, the latex mixture showed lower MFT than a equivalent single latex even when overall monomer composition of each film is the same. When two latexes were blended, elastic modulus of film has been kept almost constant in between two T_gs of the blended latexes. Temperature dependency of the elastic modulus is very weak in this range. In this film, two polymers from each latex didn't coalesce each other and create each independent domain. This behavior was commonly observed in all tested latexes regardless of the inter-particle cross-linking between carbonyl groups and hydrazide groups. With respect to the inter-particle cross-linking, the elastic modulus was elevated when the latex with the lower T_g was selectively cross-linked. These tendencies were less prominent in the core shell type latexes than the cold-blended latexes, because two polymers were able to coalesce easily in the core shell type latexes. We expect to achieve so-called zero VOC paint utilizing these findings, since we can reduce or eliminate coalescence agent such as organic solvents without spoiling the MFT and physical film properties.

要 旨

T_g (ガラス転移温度) の異なる2種のアクリルラテックスのブレンド系から得られる塗膜の特性を調べた。その際、粒子間架橋効果の把握、2段重合ラテックス (コア・シェル型) との特性比較も行った。ラテックスブレンド系は、低T_g側のラテックスを40%以上ブレンドした場合にMFT (最低造膜温度) は低T_g側ラテックスと同等になり、系全体のモノマー組成が同一となる単一ラテックスの場合よりMFTを下げる事ができた。さらに塗膜の動的粘弾性挙動から、ブレンドされる2種ラテックスのT_g間の温度域で弾性率がプラトーとなる (弾性率の温度依存性が小さい) 領域が観察され、塗膜中、ラテックス粒子をそれぞれ構成する2種のポリマーが混じりあわず独立して存在する (非相溶状態である) ことがわかった。この傾向は、粒子間架橋 (カルボニル/ヒドラジドの反応) を導入しても同様であり、その時ブレンドする低T_g側のラテックス同士を架橋させた場合に、より弾性率の高い塗膜が得られた。一方、これらの効果は、2種のポリマーがより均一に混合し易い2段重合ラテックスでは顕著に現れなかった。このようなブレンド技術は、混合するラテックスのT_gを調整することで、造膜助剤 (有機溶剤) に依存せずMFTを下げ強靱な塗膜を得る「ゼロVOC塗料」の設計を可能にするものと期待される。

1. 緒言

乳化重合で得られるアクリルラテックスは水性塗料に用いられる重要なバインダーである。重合時に溶剤を全く必要としない上に、ポリマーの分子量は十分大きく、融合さえすれば実用性のある塗膜となり得る。アクリルラテックスおよびその塗膜の特性を理解して用いることは、環境対応のため従来の溶剤系塗料からの移行が求められている時勢において、高性能水性塗料を設計する上で極めて重要である。

ラテックスから塗膜を得るためには、その使用される環境や乾燥温度にあわせて造膜性、具体的にはMFT（連続被膜のできる最低温度；最低造膜温度、Minimum Film-forming Temperature）を制御する必要がある。MFTは粒子が水の蒸発に伴って変形できる温度であり、おおそポリマーのTgに相当するものである。例えば、建築塗料用途においては冬場の造膜を考慮してMFTを5℃以下にしなければならない。MFTを下げる手段としては、(1) ポリマーのTgを下げる内部可塑化と、(2) 造膜助剤や可塑剤を用いる外部可塑化がある。前者は塗膜のTgも下げることとなり、十分な塗膜特性を得ることが難しい。後者が一般的であるが、VOC低減の観点からは今後積極的に利用できる手段ではない。造膜性を制御する手法として、Tgの異なるラテックスのブレンドが知られている。低Tgのラテックスを混合することにより、造膜助剤を用いずにMFTを低下させることが可能であり、VOC低減に利用できる¹⁾²⁾。Sarahら³⁾は、Tg以外に粒子径の影響も考察しており、ブロッキング性など塗膜特性の向上に大きな有効性を見出している。ラテックスブレンドは水性塗料における重要な技術と言える。

またラテックスを構成する粒子を粒子間架橋させることは、水性塗料高性能化のための有効な手段である。カルボニル基とヒドラジド基の脱水縮合反応は、ラテックス1液常

温架橋に用いられる代表的な例である⁴⁾。この反応は水の蒸発と同時に進行する迅速な反応であり、少しでも反応すればラテックスが水に再分散しなくなるため乾燥初期から耐水性が得られる。ただし、架橋は粒子の均一な融合を阻害するので、ブロッキング性、付着性、硬度、光沢、フレキシビリティ等の要求される塗膜性能を全て満足するためには、樹脂のTg、粒子モルフォロジーなど造膜性に関する要因とあわせた詳細な検討が必要となっている⁵⁾。

本稿では、Tgの異なる2種のアクリルラテックスのブレンド系から得られる塗膜の物性を測定し、その有効性を確認すると同時に粒子間架橋を施した場合の効果について検討した内容について報告する。

2. 実験

2.1 試料

実験に用いたアクリルラテックスは予め乳化させたモノマーを滴下する乳化重合（エマルジョン添加法）にて調整した。検討に使用したラテックスの性状を表1に示す。2段重合ラテックスは、重合中に滴下するモノマー組成を途中で変更することにより調製した。先行して滴下した組成を1段目、後段で滴下した組成を2段目とする。重合に使用した界面活性剤はアニオンタイプとノニオンタイプの2種類であり、開始剤には過硫酸ナトリウムを使用した。

検討試料塗膜は上記作製した各種のラテックスを単独あるいは混合して塗布（300μm）したのち、20℃7日、80℃30分、130℃30分、180℃30分にて乾燥させて供試とした。乾燥膜厚は約75μmである。粒子間架橋はDAAM（ダイアセトンアクリルアミド：カルボニル基含有モノマー）を共重合したラテックスに対して、ADH（アジピン酸ジヒドラジド：架橋剤）を、カルボニル基と架橋性官能基で1等量となるように配合し、他試料と同様に乾燥させることによって行った。

表1 アクリルラテックスの性状

ラテックス	モノマー組成/wt%				計算Tg/℃	MFT/℃
	MMA	nBA	AAc	DAAM		
SL	35.4	64.0	0.6		-15	2>
HL	64.0	35.4	0.6		28	35
CL	49.7	49.7	0.6		5	9
VHL	80.0	19.4	0.6		58	35<
SCL	30.2	62.9	0.6	6.3	-14	2>
HCL	59.5	33.6	0.6	6.3	30	35<
SHL	1段目	17.7	32.0	0.3	(-15)	19
	2段目	32.0	17.7	0.3	(28)	
HSL	1段目	32.0	17.7	0.3	(28)	16
	2段目	17.7	32.0	0.3	(-15)	

2.2 測定

2.2.1 MFT

熱勾配試験装置（理学工業社製）を用いて、ISO規格2115に記載された温度勾配板法によって測定した。

2.2.2 動的粘弾性（温度分散）

測定は遊離塗膜（40×5×0.075mm）で行った。UBM-V4スペクトルメータ（UBM社製）を用い、振動周波数1Hz、-30～100℃まで温度分散測定を行った。

2.2.3 引張試験

EZテスター（島津製作所製）を用い、動的粘弾性測定と同様の遊離塗膜で引張特性を測定した。試料長を20mmに設定し、-20、0、20、40℃において20mm/minで延伸した。

2.2.4 塗膜の硬度

ガラス板上に塗布、乾燥させた試料に対して、振子式硬度計（ビックガードナー社製）を用い、ケーニッヒ式にて測定した。

2.2.5 吸水率

遊離塗膜（40×40mm）試料の重量（初期塗膜重量A）および20℃24時間没水した後の塗膜重量（吸水塗膜重量B）を測定し、以下の式により吸水率（%）を算出した。

$$\text{吸水率（\%）} = 100 \times (B - A) / A$$

2.2.6 キシレン膨潤率

架橋の程度（架橋密度）をキシレン膨潤率により評価した。遊離塗膜（40×40mm）を20℃24時間キシレンに浸漬し、重量（キシレン膨潤塗膜重量C）を測定し、さらに塗膜を130℃3時間乾燥させた後の重量（乾燥塗膜重量D）を測定し、以下の式によりキシレン膨潤率を算出した。

$$\text{キシレン膨潤率（\%）} = 100 \times (C - D) / D$$

3. 結果および考察

3.1 MFT

図1にはTgの異なる2種アクリルラテックス（SL、HL）をブレンドした場合のブレンド比率に対するMFTを示す。MFTはブレンド比率に線形的な対応をしていない。低Tgのラテックス（SL）を40%以上ブレンドした場合にMFTはSLのMFTと同等になっている。すなわち、造膜性の劣る高Tgのラテックス（HL）を60%ブレンドしてもMFTは低く維持できることを意味している。SL/HL=50/50のブレンドは系全体のモノマー組成がCLの単一ラテックスと同じであるが、MFTはCLの9℃（表1）より低く、ブレンド系は単一ラテックスよりMFTを下げることを示している。またコア・シェル2段構造を意図して2段重合で合成したラテックスSHL、HSLにおいてはMFTを低下させる効果は見られなかった（表1、SHL：19℃、HSL：16℃）。

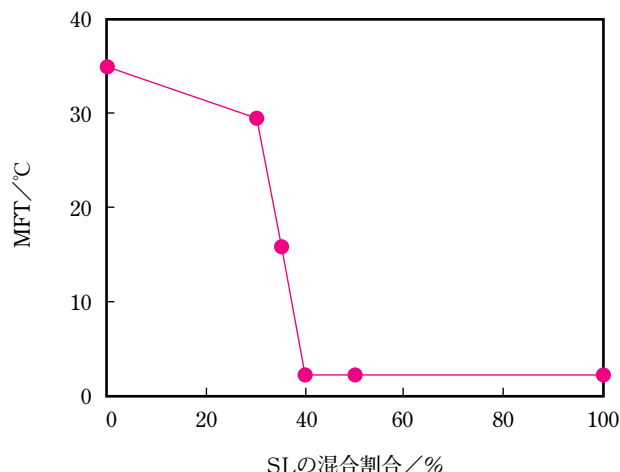


図1 ラテックスブレンド（SL/HL）のMFT

ラテックスブレンドに粒子間架橋を導入した場合のMFTを図2に示す。架橋はカルボニルとヒドラジドの反応を用いており、乾燥と同時に反応が進行する。非架橋の場合と同様に、MFTはブレンド比率と線形的な比例関係にない。高Tgラテックス（HCL）にのみ架橋を導入した場合には、30%以上のブレンドでMFTが低下している。一方低Tgラテックス（SCL）のみを架橋した場合には、MFTを下げるためにより多く低Tgラテックスのブレンドが必要であった。

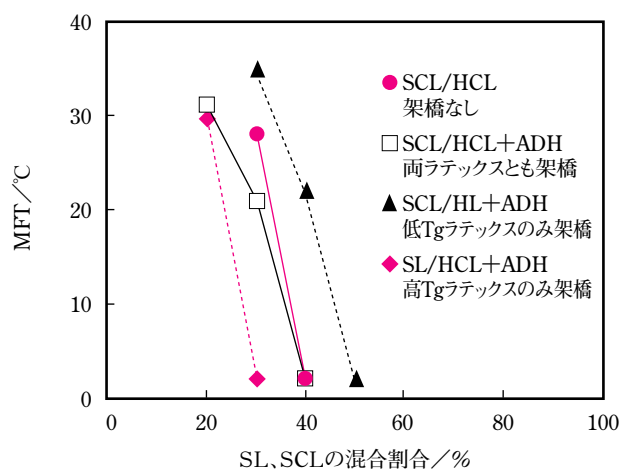


図2 ラテックスブレンドのMFT（架橋の効果）

上記結果の考察として、図3に造膜状態の模式図を示す。ここで、MFTは測定上透明な塗膜が得られる（微小なわれ等のない）温度を検出するため、マクロな性質であることがポイントである。非架橋の場合、(a)から(b)のブレンド比率のところでSLのポリマーが非連続相から連続相に変化したと考えられる。(a)では高Tgラテックス粒子同士が隣接し、融着せず隙間となる（図中赤い部分）が多いため、マクロな塗膜としての欠陥となりやすい。(b)になるとSLのポリマーが増え、隙間を埋める形となる（つまり連続相を形成する）ため、欠陥が生じにくく、MFTが低下する。(c)は(a)とブレンド比が同一であるが、高Tgラテックス粒子同

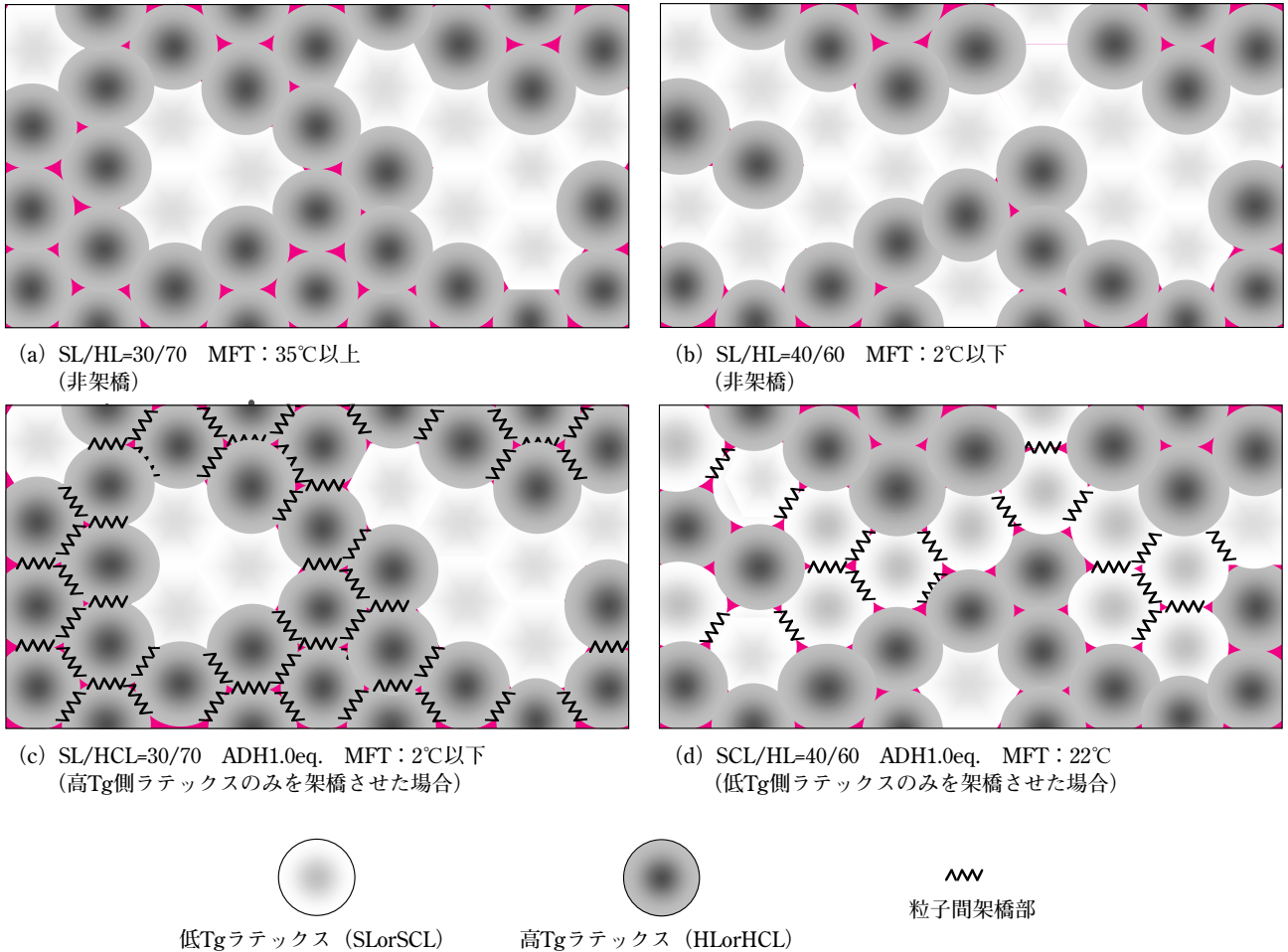


図3 ラテックスブレンド塗膜の模式図 (20°C乾燥塗膜の状態をイメージ)

士が架橋することにより、ミクロな隙間は残るにせよ、大きな欠陥は生じにくく、MFTが低下する。(d)では、低Tgラテックス粒子同士が架橋され、連続相となるべき部分の自由度が制限されるため、高Tgラテックス粒子間の隙間を埋める効果が薄れ、塗膜欠陥が生じやすい(MFTが高い)状態となっていると考えられる。

3.2 動的粘弾性

ラテックスブレンド塗膜の動的粘弾性を測定した。図4には、系全体の組成が同一となる単一ラテックス塗膜との比較で貯蔵弾性率の温度分散結果を示す。どちらの系もそれぞれポリマーのTgに相当する温度(CLは20°C、ブレンド系では0°Cと50°C)で貯蔵弾性率が低下しているが、ブレンド系の場合は各ラテックスポリマーのtanδカーブが観測され、そのtanδのピーク(Tg)間の温度域で、貯蔵弾性率の変化率が著しく小さくなっている。塗膜中、ラテックス粒子をそれぞれ構成する2種のポリマーが独立して存在し、非相溶状態にあることがわかる。またブレンドする高Tg側ラテックスのTgをさらに高くすると、その温度範囲を広げることが可能であった(図5)。この際貯蔵弾性率の値に変化はなく、この値は主に低Tg側ラテックスからなる連続相によるものと思われる。

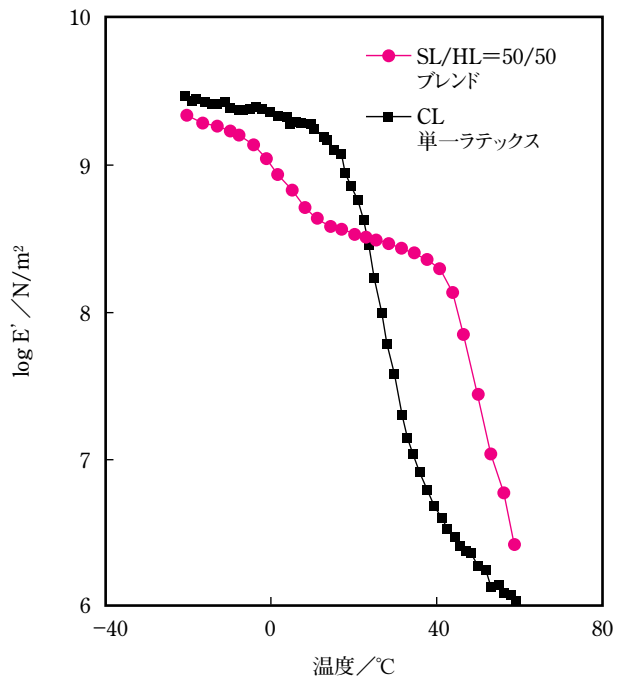


図4 ラテックスブレンド塗膜の貯蔵弾性率(1Hz) (単一ラテックス塗膜との比較) 80°C30分乾燥塗膜

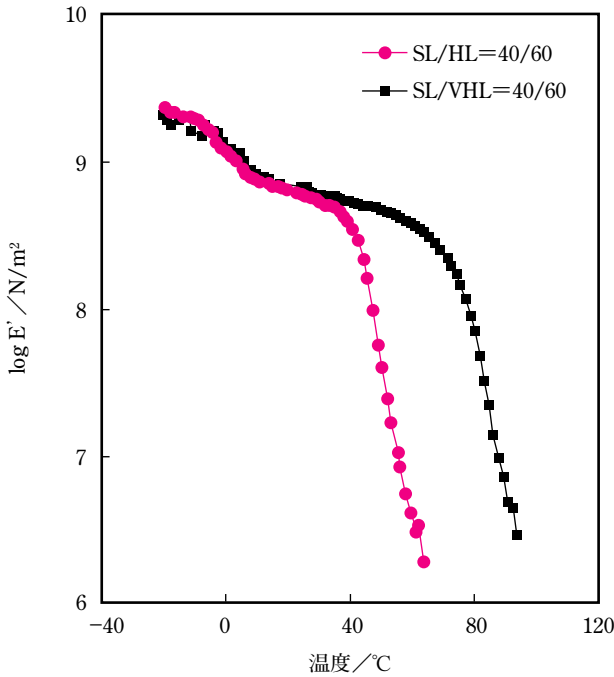


図5 ラテックスブレンド塗膜の貯蔵弾性率 (1Hz)
(高TgラテックスのTgの影響)
80°C30分乾燥塗膜

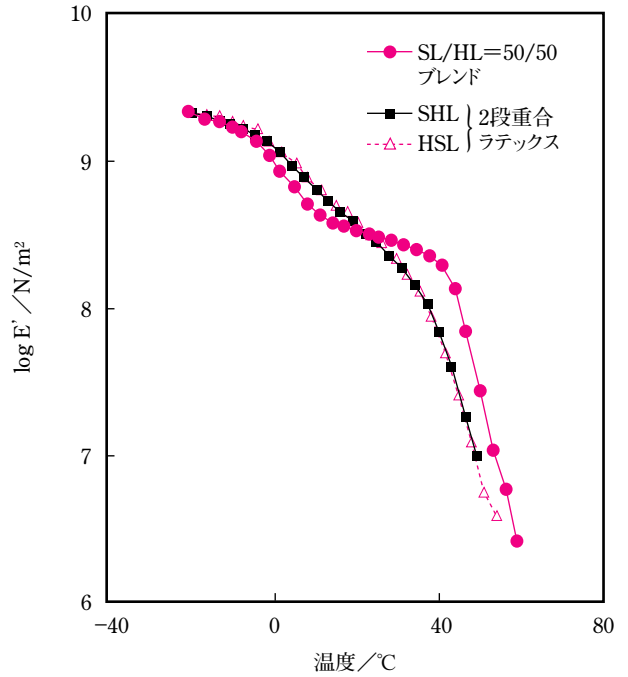


図7 2段重合ラテックス塗膜の貯蔵弾性率 (1Hz)
(ラテックスブレンド塗膜との比較)
80°C30分乾燥塗膜

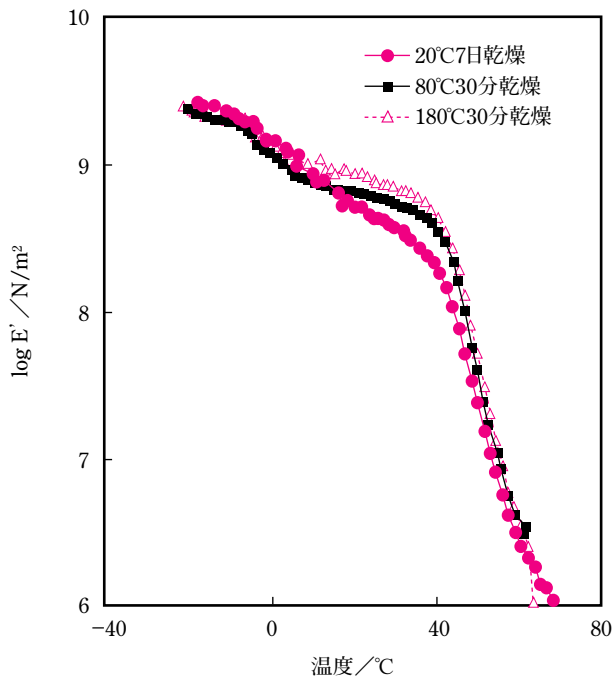


図6 ラテックスブレンド塗膜の貯蔵弾性率 (1Hz)
(乾燥温度の影響) SL/HL=50/50

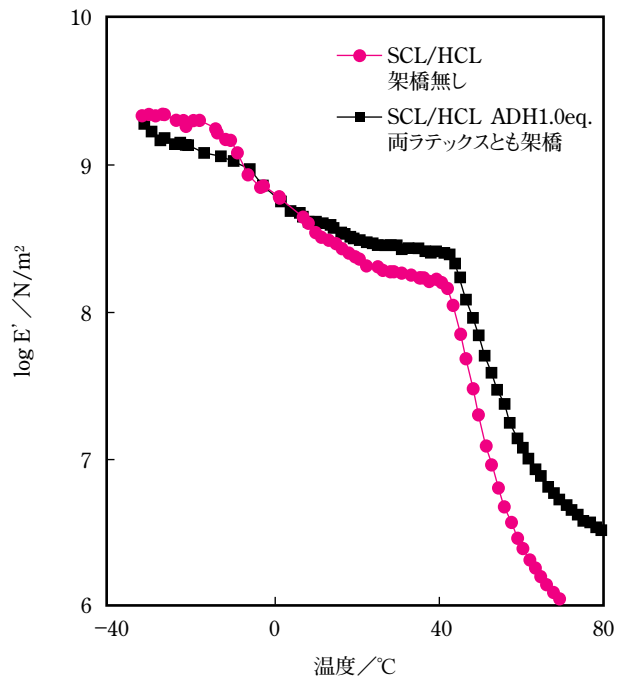


図8 ラテックスブレンド塗膜の貯蔵弾性率 (1Hz)
(粒子間架橋の効果)
SCL/HCL=50/50 80°C30分乾燥塗膜

各試料を20、80、180°Cで乾燥させた塗膜の粘弾性測定結果を図6に示す。ブレンド系は20°Cといった比較的低温で乾燥させた場合でも単一ラテックスの場合とは異なる挙動を示し、2種のポリマーの性質が独立して現れている。その傾向は20°Cより、80°Cで乾燥させた場合に明確であり、180°Cの乾燥では貯蔵弾性率がやや高い値を示している。このように、ブレンド系の特徴はラテックスをMFTより十分高い温度で乾燥させた場合により顕著に認められた。

2段重合で合成したラテックスから得られた塗膜の物性を図7に示す。ラテックスブレンド塗膜のような貯蔵弾性率の挙動は観察されなかった。単一ラテックス塗膜と比較しても挙動は異なっており、2段重合ラテックス塗膜が均質ではないことは想像できるが、ラテックスブレンド塗膜と比較すると2種のポリマーがより均一に混合されると考えられる。ラテックスブレンド塗膜ほどの特徴的な物性を得ることは難しそうであった。

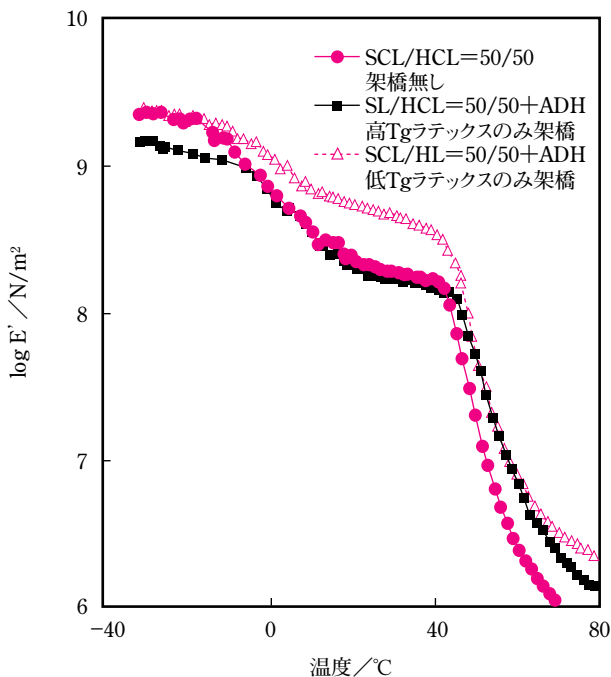


図9 ラテックスブレンド塗膜の貯蔵弾性率 (1Hz) (粒子間架橋の影響) 80°C30分乾燥塗膜

次に、ラテックスブレンドに粒子間架橋を施した場合の粘弾性測定結果を図8、9に示す。架橋を導入した場合でも、非架橋の場合と同様に貯蔵弾性率がプラトーな温度範囲が観察された。またその範囲における貯蔵弾性率は高い値を示している。この傾向はブレンドする低Tg側のラテックスを架橋させた場合に顕著であり(図9)、図5の結果においても考察したように貯蔵弾性率の値は塗膜を形成する連続相の物性に依存したものと考えられる。乾燥温度に関する結果(図6)においても弾性率の向上が観察されたが、これも高い温度で造膜させることで十分な強度(高い貯蔵弾性率)を持つ連続相が得られたためと考えられる。

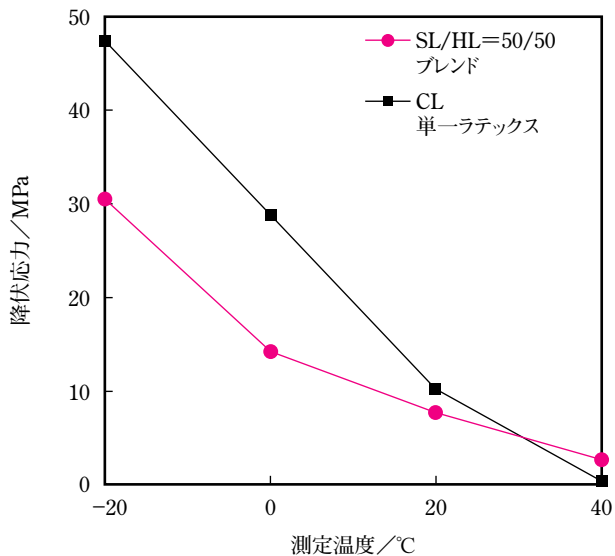


図10 ラテックスブレンド塗膜の引張特性 80°C30分乾燥塗膜

3.3 引張特性

ラテックスブレンド塗膜の引張試験結果を図10に示す。同様に図11は粒子間架橋を導入した場合の結果である。-20°Cといった低温では、どの塗膜も硬く脆い物性を示した。40°Cでの測定において、単一ラテックスから得られた塗膜は機械で検出できないほど低い強度であったが、ラテックスブレンド塗膜では引張応力が観察された。温度依存性が小さくなった結果である。高Tg側ラテックス粒子が充填材として作用し、補強効果が現れたためであり、動的粘弾性の挙動を支持したものと考える。粒子間架橋をすることで、さらに強靱な塗膜が得られている。ブレンドする高Tg側のラテックス同士を架橋させた場合よりも、低Tg側ラテックスに架橋を導入した場合に、より強靱な塗膜が得られている。ここでも連続相を主に形成する低Tgラテックスが塗膜全体の物性を支配している結果が得られた。

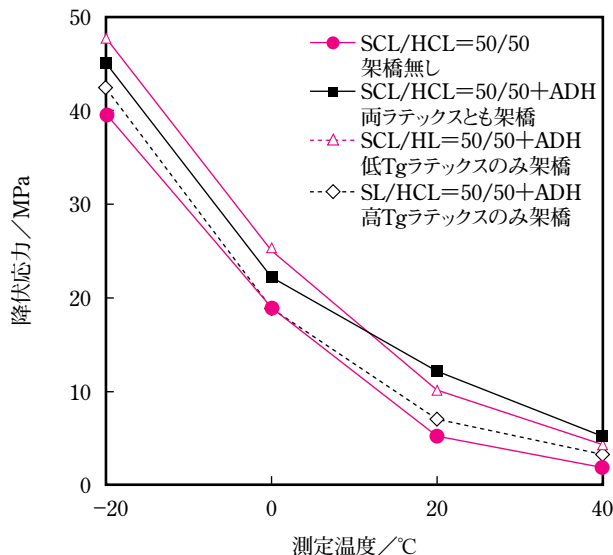


図11 ラテックスブレンド塗膜の引張特性 (架橋の効果) 80°C30分乾燥塗膜

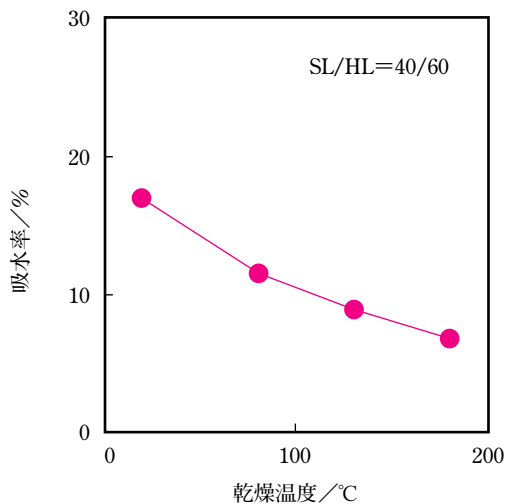


図12 ラテックスブレンド塗膜の吸水率 (20°C没水24時間)

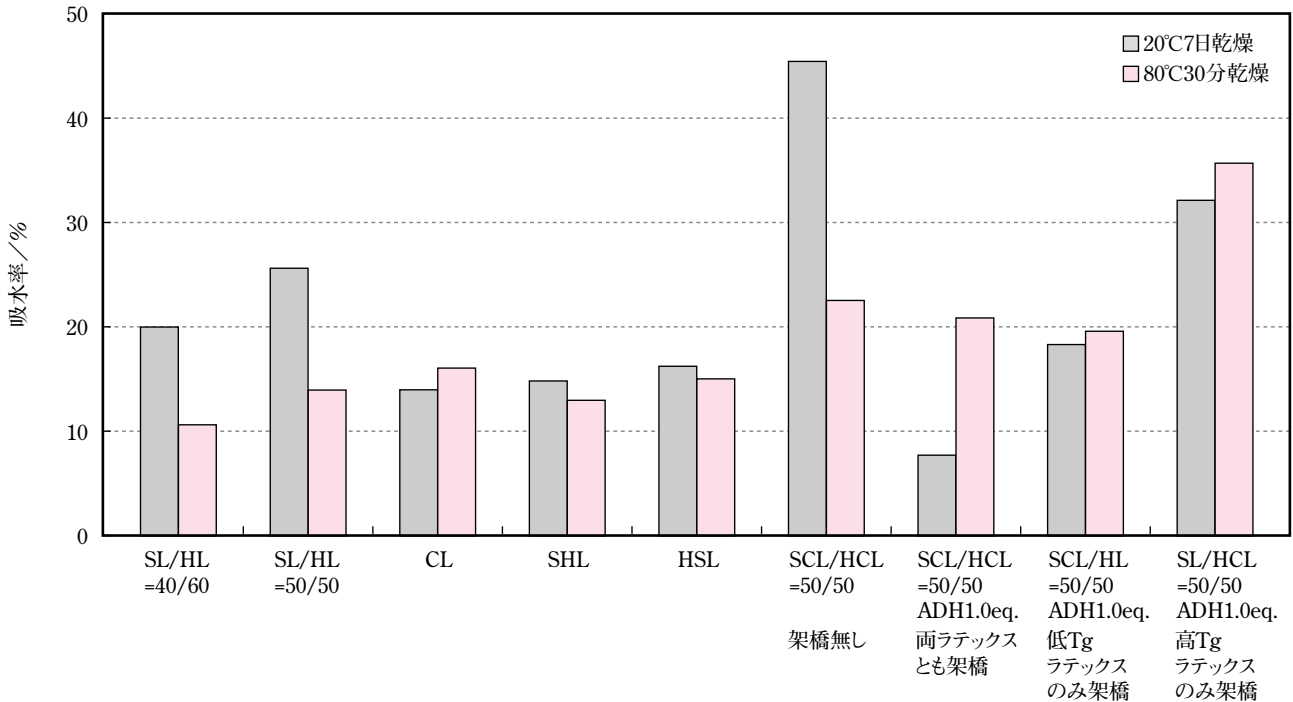


図13 各種塗膜の吸水率 (20°C没水24時間)

3.4 吸水率

ラテックスブレンド塗膜の吸水率と塗膜乾燥温度の関係を図12に、また、それらを20°C、80°Cで乾燥した各種塗膜の吸水率を図13に示す。ラテックスブレンド塗膜の吸水率は乾燥温度が高いほど低い吸水率を示す。これは20°Cと80°Cの乾燥で同等の吸水率を示す単一ラテックス塗膜や2段重合ラテックス塗膜と異なる。図14にはラテックスブレンド塗膜の硬さと塗膜乾燥温度の関係を示す。乾燥温度が高いほど硬さは高くなっている。前述、動的粘弾性の結果(3.3項)も同様であるが、ラテックスブレンド塗膜は乾燥温度により、かなり造膜状態が変化することがわかる。十分な塗膜物性を得るには、MFTより高い温度での乾燥が必要である。

架橋官能基含有モノマーであるDAAMは親水性であるため、共重合した場合は塗膜の吸水率が上昇している。ADHを混合し架橋すると20°C乾燥塗膜ではいずれも吸水率は減少したが、80°C乾燥塗膜では逆に上昇する場合もある。この架橋反応は乾燥と同時に進行するため、造膜性の低い高Tgラテックスに架橋を導入した場合には、粒子の融着が架橋により阻害されるため(図3参照)、比較的高い温度での乾燥でも塗膜吸水率は高くなってしまわないかと考えている。一方、低Tgラテックスを架橋させた場合は、融着性も高いことから架橋密度も上がり、吸水率が低下するものとする。図15は粒子間架橋塗膜のキシレン膨潤率を示す。

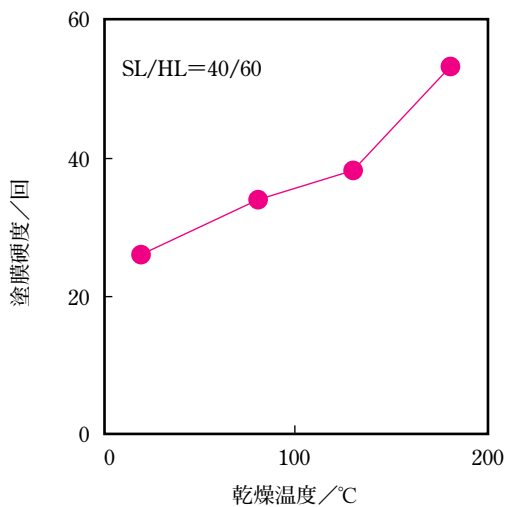


図14 ラテックスブレンド塗膜の硬度

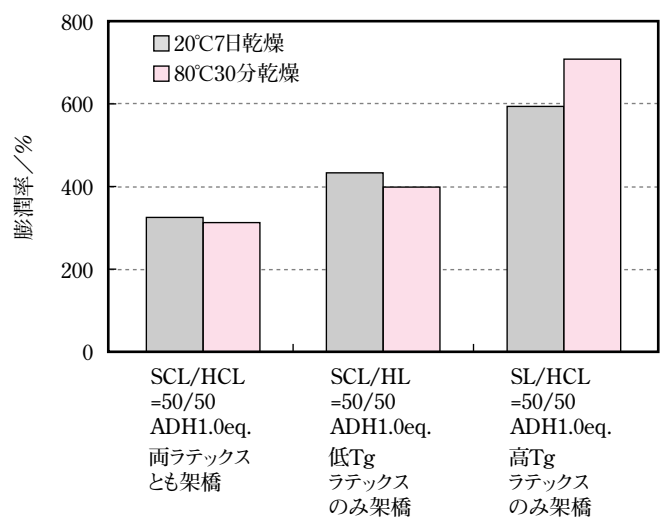


図15 ラテックスブレンド架橋塗膜のキシレン膨潤率

低T_gラテックスを架橋した場合に膨潤率が低くなっており、確かに架橋密度が高くなっていることがわかる。図13で両ラテックスを架橋させた場合に80℃で乾燥させた塗膜の吸水率が高くなっている。原因は不明であるが、親水性低分子量成分(乳化剤、ADH等)の偏在化による影響ではないかと考えている。

4. 結論

T_gの異なる2種アクリルラテックスブレンド、および得られる塗膜特性に関して以下の知見を得た。

- (1) ラテックスブレンドのMF Tは低T_g側ラテックスが40%以上含まれる場合に、そのMF Tと同等となる。系全体のモノマー組成を同一とした場合、単一ラテックスと比べて大幅にMF Tを低下させることが可能となる。コア・シェル構造を意図した2段重合ラテックスではラテックスブレンドのような効果は見られない。
- (2) ラテックスブレンドはMF T以上であれば見かけ造膜するが、十分な造膜状態となるにはより高い温度での乾燥が必要である。
- (3) ラテックスブレンド塗膜は、単一ラテックスや2段重合ラテックスと異なる特性を示した。動的粘弾性においては、2種ラテックスのT_g間で弾性率がプラトーとなる(弾性率の温度依存性が小さい)領域が観察された。つまり、塗膜中でラテックス粒子をそれぞれ構成する2種のポリマーが各々の特性を保持したまま存在する(非相溶状態にある)ことがわかった。この傾向は、粒子間架橋(カルボニル/ヒドラジドの反応)を導入しても同様であり、その時ブレンドする低T_g側ラテックスを粒子間架橋した場合、弾性率のより高い塗膜が得られる。

以上の結果、ラテックスブレンドはVOCを低減できる技術であり、得られる塗膜特性も特徴あるものとして塗料用バインダーとしての有効性を確認することができた。使用される温度範囲(夏場から冬場)で物性の温度依存性が小さい塗膜が得られるため、すでにこの技術を利用した例が紹介されてはいる^{6) 7)}が、詳細な検討により、さらに発展的応用が期待できると思われる。

5. 参考文献

- 1) 室井宗一:"高分子ラテックスの化学"、p.262、高分子刊行会(1970)
- 2) T.F.Protzman: J.Appl.polymer Sci., 4, 81 (1960)
- 3) Sarah T.Eckersley: J.Coatings Technol., 69 (864), 97 (1997)
- 4) 杉島正見:塗料の研究、123, 54 (1994)
- 5) 特開平 10-324720 (関西ペイント)
- 6) 特開平 11-1640 (関西ペイント)
- 7) 北村貴志:第13回高分子ミクروسフェアー討論会講演要旨集、199 (2004)