

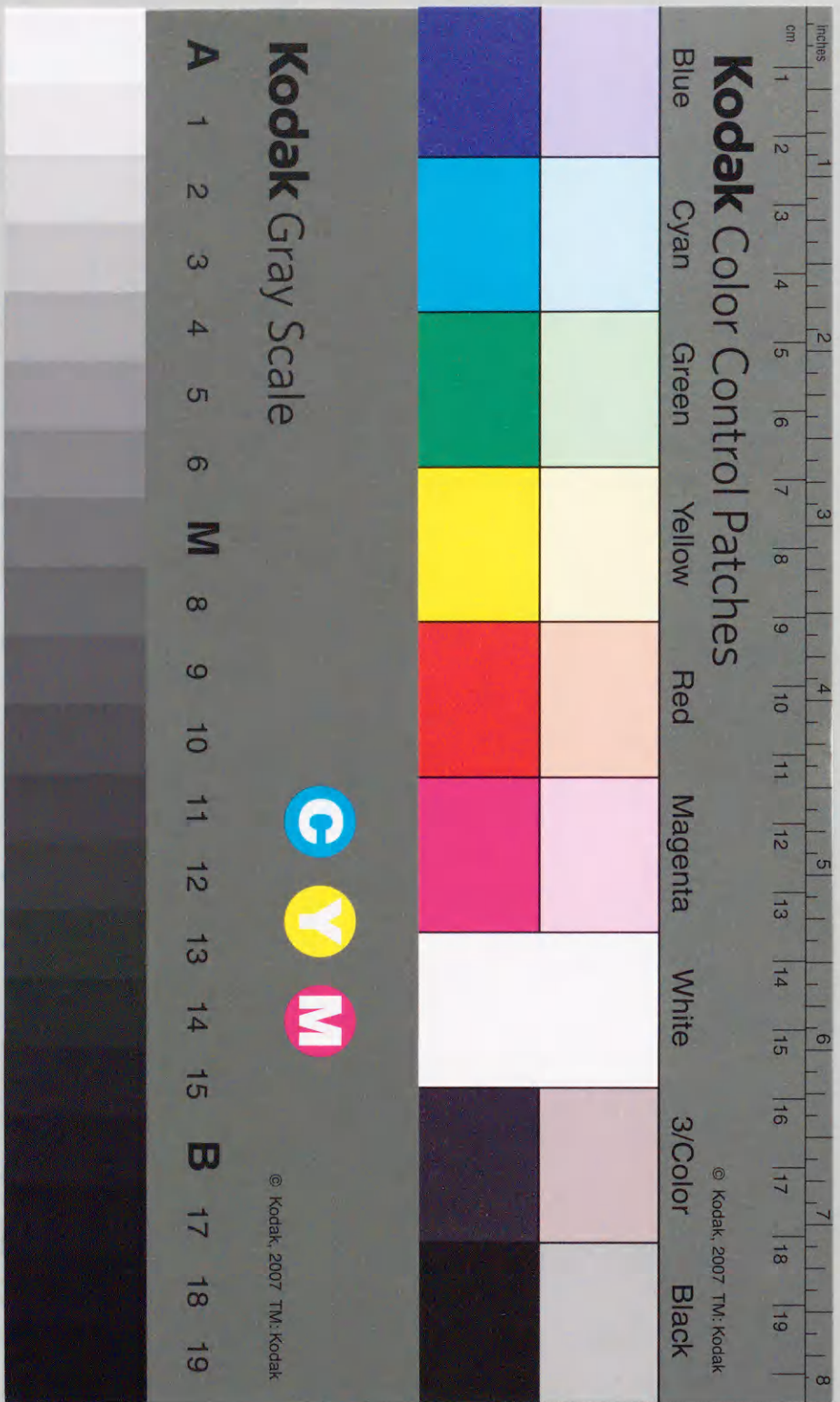
アクリル系塗料用星型ポリマーの合成
並びにその性質に関する研究

1999年6月

博士(工学)

桑野一幸

豊橋技術科学大学



①

アクリル系塗料用星型ポリマーの合成
並びにその性質に関する研究

1999年6月

博士(工学)

桑野一幸

豊橋技術科学大学

アクリル系塗料用星型ポリマーの合成 並びにその性質に関する研究

本論文は、自動車用アクリル系塗料の低粘度化あるいはハイソリッド化に有効な星型ポリマーの合成法およびその性質に関する研究についてまとめたものである。

第1章では塗料用の星型ポリマーの分子設計に関する著者の考えをまとめた。塗膜の劣化を考える場合には三次元網目構造を維持できるかどうかの問題となるので、塗膜の耐久性に関する目安として、架橋密度だけではなく、プレポリマー1分子当たりの架橋点の数が重要であると考え。すなわち、三次元網目構造を形成するためにはプレポリマー分子は最低3個の官能基を持つ必要があり、官能基が3個未満のプレポリマー分子は劣化の際、容易に三次元網目構造に寄与しないようになり、耐久性に悪影響を与えると考える。ラジカル重合における分子量分布、組成分布に関する Stockmayer の理論に基づいて、プレポリマー1分子当たり3個未満の官能性モノマーを持つ分子の重量分率を計算し、劣化し易さの指標 (Degradation feasibility factor ; DFF) として提案する。従来長く用いられてきた塗料および現状のハイソリッド塗料における DFF の計算結果から、 $DFF=4.5$ は実用塗料の塗膜耐久性に関する一つの目安と考えて良い。

同一の塗料濃度で粘度を低下させるためには、プレポリマーを低分子量化すれば良いが、それでは DFF が低下する。DFF を低下させずに低粘度化するための方法として、本研究ではプレポリマーの星型化を提案する。例えば、分岐ポリマーの溶液粘度に関する理論から、5本枝の星型ポリマーを合成した場合、同一分子量の線状ポリマーに比べて約63%低粘度化できることを示す。

星型ポリマーの合成法としては、工業化が容易であること、および枝の数、分子量を制御しやすいという点から、マクロモノマーを用いる方法を選択した。しかし、市販のマクロモノマーはしばしば末端に二重結合を持たない分子を含有する。これらは分岐ポリマーの中に入らないので、このような分子の存在は劣化し

易さの指標(DFF)の悪化の原因となる。反応性モノマー2-ヒドロキシエチルメタクリレートの内容量20%、数平均分子量 2.0×10^3 のマクロモノマーを用いた場合、 $DFF=4.5$ を保つためにはマクロモノマーの末端二重結合率を87wt%以上にすれば良いことを示す。マクロモノマーの純度(末端二重結合導入率)は、プレポリマーとグリシジルメタクリレートとの反応の前に過剰の連鎖移動剤を除去することによって、ほぼ100%にできることを見いだした。

また、本研究で用いたマクロモノマー法によって合成した星型ポリマーはマクロモノマー合成時に使用した連鎖移動剤に起因するイオウを含有するため、耐光劣化を生じる。現象解析および分子軌道法を用いた計算結果から、スルフィド結合の光吸収による解離反応が主要因であると結論し、スルフィド結合をスルホン化することで耐光性を向上できることを見いだした。

第II章では、ハイソリッド塗料への星型ポリマーの適用性検討についてまとめた。実際の塗料用樹脂に近い組成、分子量の星型ポリマーを合成して、そのハイソリッド効果の測定および耐光性試験により、第I章の分子設計の考え方が正しいことを確認した。線状ポリマーの代わりに同一分子量の星型ポリマーを用いることによって、約8wt%ハイソリッド化、すなわち使用溶剂量に対しては約13wt%低減可能であることと示す。また、スルホン化した星型ポリマーの耐光性は塗料用樹脂として見た場合非常に良好なものであった。

第III章では、関連して行ったその他の研究についてまとめた。まず、イオウを含まないマクロモノマーの合成に関する研究に加えて、簡便な擬星型ポリマーの合成法として、二官能性モノマーを用いる合成法に関する研究についてまとめた。二官能性モノマーとしてジビニルベンゼンを用いた重合法において、分岐ポリマー化を比較的高収率にて合成することができ、線状ポリマーに比べてかなりの低粘度化が可能であることを見いだした。この方法は現行の塗料用アクリル樹脂の分岐ポリマー化に応用し易い利点を持つ。

最後に自動車用塗料における構造粘性付与剤の効果に関する研究についてまと

めた。自動車用塗料として重要な特性の一つに粘性挙動があるが、通常は構造粘性付与剤を添加することによって塗装～塗着に到る粘性挙動を制御している。本研究では瞬時にずり速度を切り換えることができる粘弾性測定装置を製作し、ずり速度変化に伴う粘性挙動における構造粘性付与剤の効果について研究した。その結果、低ずり速度領域においては非常に弱い構造が形成されることによって粘度が増加し、ずり速度が高くなるとその構造が破壊されて粘度低下が起こることが確認できた。しかし、破壊された構造の回復はかなり遅く、実際の構造粘性付与剤の効果はずり速度依存性によるものだけとは考えられず、溶剤蒸発に伴う構造形成が重要な役割を持つと推定される。

Study of Preparation and Properties of Star-shaped Polymers for Acrylic Paint Application

From an environmental view point, it is important to decrease the solvent content in paints used for automobiles. The purpose of this thesis is to demonstrate the usefulness of star-shaped polymers for decreasing the solvent content of paints without accompanying a decrease in the durability of the paint against ultra-violet light, acid rain etc.

In chapter I, the idea of the present author on the molecular design of star-shaped polymers for automobile paint application is discussed. That is, the degradation of coating occurs when the paint cannot maintain a three-dimensional network. The breaking of chemical bonds in the network often occurs by the attack of ultra-violet light in sunshine or acid rain. If the number of cross-link points per prepolymer molecule constituting the network becomes less than 2, the contribution of the prepolymer to the durability of network is very much decreased. Therefore, the durability of three-dimensional network against degradation may be determined not only by the overall cross-link density but also by the number of cross-link points per prepolymer.

Based on the above idea, we propose the "degradation feasibility factor (DFF)" which is defined as the weight percentage of molecules containing less than three monomer molecules of a functional group per prepolymer molecule. The distribution function of molecules having a number of functional monomer in a prepolymer can be calculated from the copolymerization theory of Stockmayer if we know the composition of constituting monomers in the copolymer (prepolymer) and its molecular

weight. It can be pointed out from our experience in automobile paint that $DFP=4.5$ may be a critical value for practical use for automobile. If we decrease the molecular weight of prepolymer to decrease the viscosity of paint so that we may increase the polymer content in the paint, DFP decreases and the paint may degrade more easily than the original one. On the other hand, if we prepare a star-shaped polymer having the same molecular weight as the original polymer, the solution viscosity of the paint is very much decreased while DFP is kept at constant. For example, the viscosity of star-shaped polymer having 5 branches is expected to be lower by 63% than that of the original linear polymer, according to the solution viscosity theory of Flory.

We employed a macromonomer method to prepare star-shaped poly(acrylates) designed for automobile paint application, considering the easy industrialization of the method. In using macromonomers for automobile paint application, however, there were a few problems to be overcome. One was that commercial macromonomers usually contained a fairly large amount of molecules having no double bond at the end of polymer chain. The method of determining the content of those defective molecules by NMR was studied as discussed in section I-3, and consequently, the purity of commercially available macromonomers was improved to about 100%.

Another problem was that commercially available macromonomers contained sulfur in the polymer chain which absorbs ultra-violet light to introduce degradation of the polymer chain. The mechanism of degradation due to ultra-violet light was studied, and it was found that the absorption of ultra-violet light by sulfur can be avoided by converting the sulfide bond to sulfone bond, and consequently, the durability of network was very much improved, as discussed in section I-4.

In chapter II, the application of star-shaped polymers prepared on the molecular design discussed above is demonstrated. The star-shaped poly(acrylates) with constituting monomer compositions and molecular weights similar to those of linear poly(acrylates) used for automobile paints were prepared. It was confirmed that the durability of paints with the star-shaped polymers against ultra-violet lights is satisfactorily high for automobile paint application and the viscosity of paints is lower than commercial paints with linear poly(acrylates). By employing the star-shaped polymers, thus, the weight percentage of the polymer in the paint can be increased by about 8 wt%, namely, the weight percentage of solvent can be decreased by about 13 wt%.

In chapter III, some other studies carried out in relation to the above study are discussed. A simpler preparation method of nearly star-shaped poly(acrylates) by addition of a di-functional monomer to solutions of radically polymerizing monomers is discussed. It was found that the method can give branched polymers at relatively high yields and the viscosities of their solutions are considerably lower than those of corresponding linear polymers. This method has an advantage that its application to the current paint production is relatively easy.

Finally, the effect of addition of a thixotropic agent to paint solutions is discussed. The viscoelastic properties are one of the important items for automobile paints. In practice, the viscoelastic property of paints is controlled by addition of a thixotropic agent. The effect of thixotropic agents was studied from shear rate dependence of viscoelastic properties using a rheometer, in which the shear rate can be instantly changed from a high value to a low value. Consequently, it was confirmed in the paints containing

a thixotropic agent that a very weak structure is formed so that the viscosity at low shear rates may increase, but the structure is destroyed at high shear rates so that the viscosity may decrease as predicted in literature. However, it was found that the recovery rate of the structure after destruction is very slow and the recovery of the structure cannot follow the change of shear rate. More careful studies such as the effect of evaporation of solvent on the formation of the structure should be carried out to understand the role of thixotropic agents in automobile paints.

目次

緒言	1
第 I 章 星型ポリマーの分子設計	4
第 1 節 耐候性の指標	4
1.1 はじめに	4
1.2 分子内架橋点数分布の計算	5
1.3 コンピューターシミュレーション	7
1.4 考察	20
1.5 まとめ	21
付録	21
第 2 節 分岐度と溶解粘度	26
2.1 はじめに	26
2.2 分岐度と溶液粘度	26
2.3 実験	28
2.4 結果	31
2.5 考察	35
2.6 結論	37
第 3 節 マクロモノマーの純度	38
3.1 はじめに	38
3.2 実験方法	38
3.3 実験結果	41
3.4 考察	48
3.5 結論	48
第 4 節 耐候性	50
4.1 はじめに	50
4.2 実験および分子軌道計算	50
4.3 実験結果	53
4.4 考察	59
4.5 結論	63

第Ⅱ章 アクリル系星型ポリマーの合成と塗料のハイソリッド化	67
1. はじめに	67
2. 実験方法	67
3. 結果と考察	71
4. 結論	75
第Ⅲ章 その他	78
第1節 イオウを含まないマクロモノマーの合成	78
1.1 はじめに	78
1.2 実験	79
1.3 結果と考察	82
1.4 まとめ	90
第2節 二官能性モノマーを用いたアクリル系塗料用ポリマーの分岐化	91
2.1 はじめに	91
2.2 二官能性モノマー添加によるマイクロゲル生成の条件	91
2.3 実験	92
2.4 結果と考察	95
2.5 まとめ	111
第3節 自動車塗料における構造粘性付与剤の効果	112
3.1 はじめに	112
3.2 粘弾性測定装置の設計・製作	112
3.3 サンプル	114
3.4 結果と考察	114
3.5 まとめ	125
付録	125
結言	129
謝辞	130
本研究に関する業績	131

緒言

自動車外板用クリア塗料には、一般にアクリル系塗料が用いられており、それはアクリルプレポリマー、架橋剤、溶剤、添加剤から成っている。アクリルプレポリマーとは、一般に OH 基に代表される官能基を持つ反応性モノマー（代表例としては2-ヒドロキシエチルメタクリレート）を含む5～6成分のアクリルモノマーから重合された低分子量ポリマーである。架橋剤としてはメラミン、イソシアネートが代表的である。溶剤はトルエン、キシレン、ブタノールなどの有機溶剤の混合溶剤である。添加剤には構造粘性付与剤、紫外線吸収剤、表面調整剤などが含まれる。この塗料をスプレーガン、回転霧化塗装機によって自動車ボデーに塗装し、一般的には140℃×20分程度の焼付によって溶剤を蒸発させるとともに、架橋剤とアクリルプレポリマー中の官能基との間に反応を起こさせて架橋させることで強固な三次元網目構造を形成させる。

近年、地球環境保護の観点から、塗料工業においても有機溶剤排出量の低減が重要な課題となっている^{1)~3)}。このための対応の一つとして、固形分の高い、すなわち、溶剤量の少ない、いわゆるハイソリッド塗料が用いられている。しかし、従来の塗料から単純に溶剤量を減らしたのでは塗料粘度が高くなり、塗膜の平滑性が低下し、好ましくない。塗料粘度を増加させずにハイソリッド化を実現する最も簡単な方法は塗料用樹脂の低分子量化であり、現在のハイソリッド塗料の多くはこの方向で低粘度化を実現しているが、低分子量化によるハイソリッド化では官能基量の増加（高極性化）、架橋密度の増加などに伴う塗装作業性の低下、耐久性の低下などの問題を抱えている。

本研究では塗料の低粘度化あるいはハイソリッド化のもう一つの方法として塗料用樹脂を線状ポリマーではなく星型ポリマーに変えることを提案し、星型ポリマーの合成法から耐候性向上に到るまでの研究を行った。

星型ポリマー溶液の粘度については数多くの研究がある。鎖状高分子は高分子固体あるいは濃厚溶液中でいわゆる糸まり状態をとっているが、その慣性半径は同一分子量ならば線状高分子よりも分岐高分子の方が小さくなるから、熔融粘度

あるいは高濃度溶液粘度は試料を星型高分子化することによって低下させることができると考えられる。実験的にはポリ(α-メチルスチレン)⁴⁾、ポリスチレン⁵⁾⁻⁹⁾、の場合にはこの予測どおりであるが、ポリエチレン^{10),11)}、ポリイソプレン¹²⁾、ポリブタジエン^{13),14)}などの場合には必ずしもこの予測どおりにはならず、試料の分子量が大きくなるにつれて分岐高分子の粘度(η_{star})が同一分子量の線状高分子の粘度(η_{linear})よりも高くなることが報告されている。しかし、これらの高分子の場合にも、 $\eta_{star} > \eta_{linear}$ は高分子量領域において見られる現象であって、自動車用塗料に用いられる樹脂の平均分子量は非常に低いので、自動車用塗料の場合の分子量範囲、濃度範囲では塗料用樹脂を星型ポリマーに変えることによってかなりの低粘度化が期待できる。一方、塗料を焼き付けた後の原塗料用高分子1分子当たりの架橋点は分岐によって変化しないので、星型ポリマーに変えることは塗料の耐候性などには影響を与えないと考える。

研究用試料としての星型ポリマーの合成にはアニオン重合法が最も広く用いられるが、本研究では工業化の容易さ、ならびに分子量、枝の数を制御しやすいことを考慮して、いわゆるマクロモノマー法¹⁵⁾について検討した。

さらに、その他として、自動車用塗料として重要な特性である粘性挙動の制御に用いられている構造粘性付与剤の効果に関する研究も行った。

文献

- 1) 中道敏彦、油化学、37、492(1988).
- 2) 中道敏彦、工業塗装、122、38(1993).
- 3) 戸田紀三夫、色材、66、231(1993).
- 4) H.Kajiura, Y.Ushiyama, T.Fujimoto, and M.Nagasawa, *Macromolecules*, 11,894(1978).
- 5) T.Masuda, Y.Ohta, and S.Onogi, *Macromolecules*, 4,763(1971).
- 6) L.A.Utracki and J.E.L.Roovers, *Macromolecules*, 6,366(1973).
- 7) T.Fujimoto, H.Narukawa, and M.Nagasawa, *Macromolecules*, 3,57(1970).
- 8) T.Fujimoto, H.Kajiura, M.Hirose, and M.Nagasawa, *Polym.J.*,

3,181(1972).

- 9) K.Osaki, Y.Mitsuda, R.M.Johnson, J.L.Schrag, and J.D.Ferry, *Macromolecules*, 5,17(1972).
- 10) R.A.Mendelsen, W.A.Bowles, and F.L.Finger, *J.Polym.Sci.,A-2*, 8,105,127(1970).
- 11) R.P.Chartoff and B.Mazwell, *J.Polym.Sci.,A-2*, 8,455(1970).
- 12) W.W.Graessley, T.Masuda, J.E.Roovers, and H.Hadjichristidis, *Macromolecules*, 9,127(1976).
- 13) G.Kraus and J.T.Gruver, *J.Polym.Sci.,A*, 3,105(1965).
- 14) G.Kraus and J.T.Gruver, *J.Polym.Sci.,Polym.Phys.Ed.*, 8,305(1970).
- 15) 山下雄也編著、“マクロモノマーの化学と工業”、アイピーシー、東京(1989),p.39.

第1章 星型ポリマーの分子設計

第1節 耐候性の指標

1-1. はじめに

自動車用上塗り塗料では通常数種のアクリル系モノマーのラジカル共重合によって合成した線状のプレポリマーを使用する。その濃厚溶液に架橋剤を添加し、塗布後焼き付けによりプレポリマー分子間に架橋を生成させて、三次元網目構造を持つ塗膜を形成させる。架橋はプレポリマー中に20wt%程度含有させた官能性モノマー単位と、架橋剤の官能基との間の反応によって生成する。ラジカル重合は確率的に進行するため、プレポリマーは広い分子量分布を持つのみならず、分子内に含まれる官能性モノマー単位も均一ではなく、ある分布を持つ。このプレポリマーの化学組成分布、分子量分布は、そのプレポリマーから生成した三次元網目構造の耐久性と密接な関係を持つと予想される。

塗膜が紫外線、酸などの外的要因によって劣化し、ポリマー鎖の切断が起こる場合には、プレポリマーが官能性モノマー単位を4個以上含有していれば、切断後もなお三次元網目構造を維持できる。しかし、官能性モノマー単位の含有量がプレポリマー1分子当たり3~1個の場合には、ポリマー鎖の切断により三次元ネットワークの強度は急速に損なわれる。もちろん、全く含有していないプレポリマーは、初めから三次元網目構造へは寄与していない。このようにプレポリマー1分子当たりの架橋点の数は塗膜の耐久性の考察に関して、重要な要因になると考える。見方を変えれば、三次元網目構造を持つ樹脂の耐久性に対する末端基効果とも言える。

アクリル系クリア塗料は2-ヒドロキシエチルメタクリレート(HEMA)のような官能性モノマー20wt%、重量平均分子量 $M_w=1.5 \times 10^4$ ($M_w/M_n=2$ を仮定すれば、数平均分子量 $M_n=7.5 \times 10^3$)程度のもので長く使用されてきた。プレポリマーを低分子量化すれば粘度は下がり塗膜の平滑性は向上するが、耐久性は低下する。また、プレポリマーの分子量を増大させれば、耐久性は向上するが、塗料粘度が高

くなる。従って、上記の条件は経験的な最適条件と考えられる。しかし、最近では地球環境保護の観点から塗料の溶剂量低減のために、いわゆるハイソリッド塗料が望まれるようになった。溶剂量を低減し、しかも塗膜の平滑性を維持するためにはプレポリマーの低分子量化が要求され、塗膜の耐久性との関係が問題になる。

塗膜の架橋密度に関しては、粘弾性測定が広く使用されている。しかし、この場合の架橋密度は平均的架橋密度であって、構成するプレポリマーの長さは考慮されていないため、塗膜の耐久性の議論には一つの重要な目安ではあるが、十分な指標にはなりえないと考える。上述したように、耐久性に大きく関係していると考えられるプレポリマー1分子当たりの架橋点の数を考慮した架橋点密度の表示方法は今まで提案されていない。ここでは、プレポリマー1分子当たり3個未満の官能性モノマー単位を持つ分子の重量分率を重合理論に基づいて計算し、劣化しやすさの指標(Degradation feasibility factor; DFF)として提案する。もちろん、架橋反応は理想的に進行するわけではなく、未架橋の官能性モノマー単位も残るので、このDFFは実際の架橋点密度を示すものではなく、単なる尺度に過ぎないことは明らかであるが、ここで一つの実用的な尺度であることを示す。

プレポリマー1分子当たりの官能性モノマー単位の分布は共重合体の分子量分布、化学組成分布に関するStockmayer理論によって計算できる。ここでは、Stockmayer理論²⁾を基に、コンピューターシミュレーションによって1分子内に含まれる架橋に参与する官能性モノマー単位の数(分子内架橋点数分布)を求め、劣化しやすさの指標(DFF)を計算し、塗膜の耐久性との関連について論ずる。

1-2. 分子内架橋点数分布の計算

ラジカル共重合は確率論的に進行するため、生成ポリマーは分子量分布のみならず、化学組成についても分子間に分布を持つ。これらの分布については古くStockmayerにより理論が提出され、良く実験と一致することが、これまでの研究によって確かめられている²⁾⁻⁶⁾。さらに、重合の進行とともに重合系中のモノマー組成が変化するため、生成ポリマーの化学組成分布は重合の進行とともに広がる。

通常の塗料は一般に5～6種のモノマーを用いているが、本研究では代表的なモノマーであるメチルメタクリレート (MMA; モノマー1) と官能性モノマー HEMA (モノマー2) の2元共重合系を例として考察する。

モノマー1および2のモル濃度が $[M_1]$ 、 $[M_2]$ の時、生成するポリマー中の平均モノマー単位モル比 $d[M_1]/d[M_2]$ はMayo-Lewisの理論^{7,8)}によって(1-1)式で与えられる。

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{r_1[M_1]+[M_2]}{[M_1]+r_2[M_2]} \quad (1-1)$$

ここで、 r_1 、 r_2 はモノマーの反応性比である⁹⁾。付録で述べるように、この系におけるMMA、HEMAの反応性比 r_1 、 r_2 は次の値を持っている。 $r_1=0.6$ 、 $r_2=1.5$ 。

生成する共重合ポリマー中の化学組成は均一ではなく、分子毎に異なり、共重合体は化学組成分布を持っている。その分布 $W(y)$ はStockmayerによって計算され、次式で与えられる。

$$W(y)dy = 3dz/4(1+z^2)^{5/2} \quad (1-2)$$

$$y = q_0 - q = p - p_0 \quad (1-3)$$

$$z = \lambda \cdot y^2 / 2p_0q_0\kappa \quad (1-4)$$

$$\kappa = (1 - 4p_0q_0(1 - r_1r_2))^{1/2} \quad (1-5)$$

ここで、 p 、 q は生成するポリマー中の M_1 、 M_2 の組成(モル分率)、 p_0 、 q_0 は全ポリマー中の M_1 、 M_2 の平均組成、すなわち $d[M_1]/d[M_2] = p_0/q_0$ 、 λ は平均重合度である。従って、 y はその分子の化学組成の平均値からのずれを表し、 $p+q = p_0+q_0=1$ である。

重合初期のモノマーのモル濃度を $[M_1]_0$ 、 $[M_2]_0$ とすれば、モノマー濃度 $[M_1]$ 、 $[M_2]$ は重合の進行とともに変化する。あるモノマー濃度 $[M_1]$ 、 $[M_2]$ において生成するポリマーの組成比を(1-1)式を用いて計算し、重合率10%の間は $[M_1]$ 、 $[M_2]$ は一定に保たれると仮定して、消費モノマー量を決定し、段階的に生成するポリマーの平均化学組成を計算した。そして、平均化学組成が決まれば、化学組成分布は(1-2)式によって計算できる。重合進行時の各段階の化学組成分布を計算し、さらにその総和をとれば、100%重合した重合終了時の化学組成分布を計算できる。

また、生成したポリマーが持つ重合度分布 $W(L)$ もStockmayerによって計算され、次式で与えられる。

$$W(L)dL = \exp(-L/\lambda) \times (1 - \rho + \rho L/2\lambda) \times LdL/\lambda^2 \quad (1-6)$$

ここで、 L は重合度、 λ は平均重合度、 ρ は不均化停止と再結合停止の比率を示し、不均化のみの場合には $\rho=0$ 、再結合のみの場合には $\rho=1$ である。

さらに、重合度 L 、化学組成 y を持つ分子の分布 $W(L,y)$ は(1-2)式と(1-6)式の積(1-7)式によって計算できる。

$$\begin{aligned} W(L,y)dLdy &= W(L)W(y)dLdy \\ &= (\exp(-L/\lambda) \times (1 - \rho + \rho L/2\lambda) \times LdL/\lambda^2) \\ &\quad \times ((L/2\pi p_0q_0\kappa)^{1/2} \times \exp(-Ly^2/2p_0q_0\kappa) dy) \end{aligned} \quad (1-7)$$

従って、この式を用いて、劣化しやすさの指標 DFF、すなわち、ポリマー1分子当たり HEMA 3個未満のポリマー分子の重量パーセントを計算することができる。

1-3 コンピューターシミュレーション

(1) 平均化学組成分布の変動

重合進行時における各段階で生成するポリマーの平均化学組成変動に関する(1-1)式の計算結果の代表例(仕込み組成; MMA/HEMA=80/20(mol%))をFig. 1-1に示す。MMA-HEMAの2元共重合系で生成される共重合ポリマーは、重合初期ではHEMAリッチな、重合末期ではMMAリッチな組成になる。これはMMAラジカルに対してもHEMAラジカルに対しても、MMAよりHEMAの反応性が高いためである。仕込み比90:10～60:40の間で、その定性的傾向は同一である。

重合進行に伴う各段階での統計的組成分布の変動の計算結果をFig. 1-2に示す。重合初期に生成されるポリマーの中にもかなりの幅広の組成分布がある。また、重合の進行とともにモノマー組成が変動し、残存モノマー量が小さくなるため、生成ポリマー中の平均HEMAコンテンツは小さくなっていき、ピーク面積も減少する。重合終了時の組成分布はFig. 1-2の各ピークの総和として与えられる。結果をFig. 1-3に示す。重合の進行とともにモノマー組成が大きく変動するために、

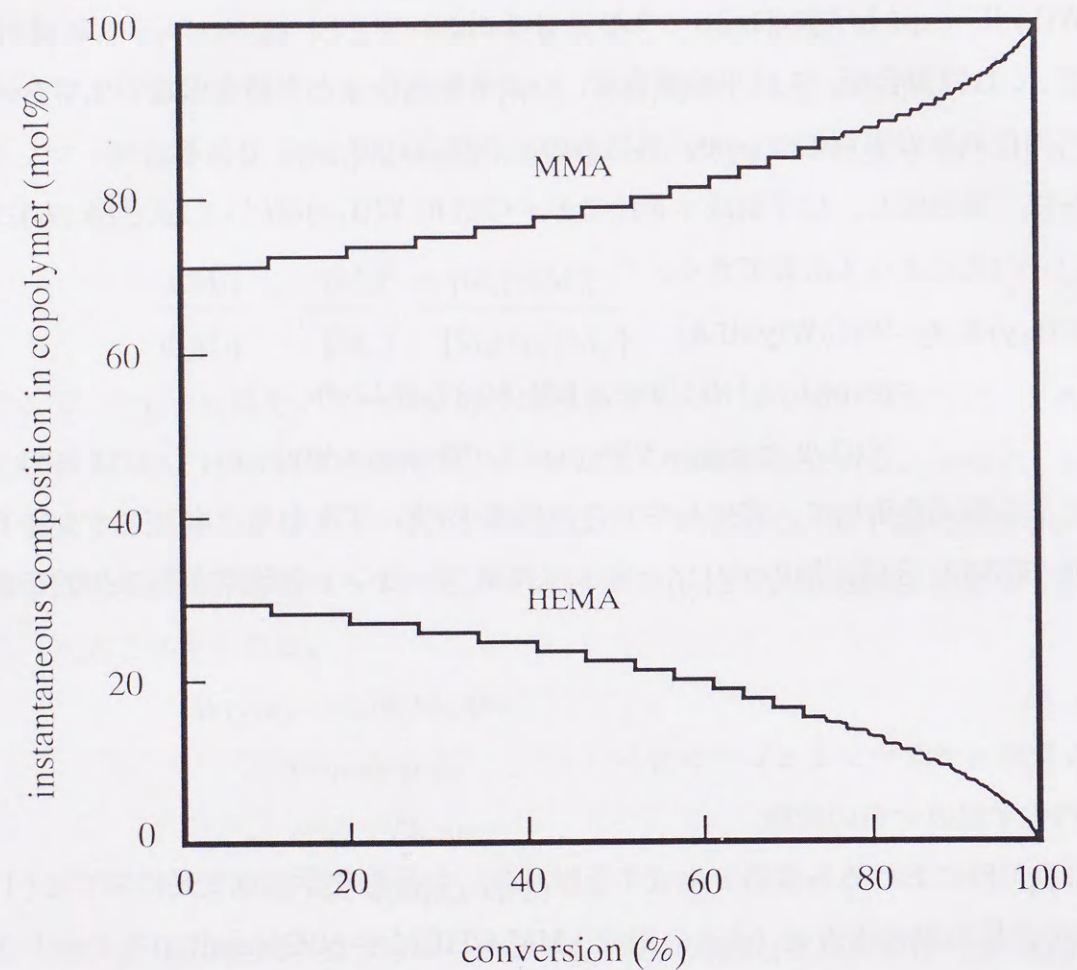


Fig. 1 -1 Variation of the monomer composition in the residual monomer mixture with conversion.
Initial monomer composition : MMA/HEMA=80/20 (mol%).

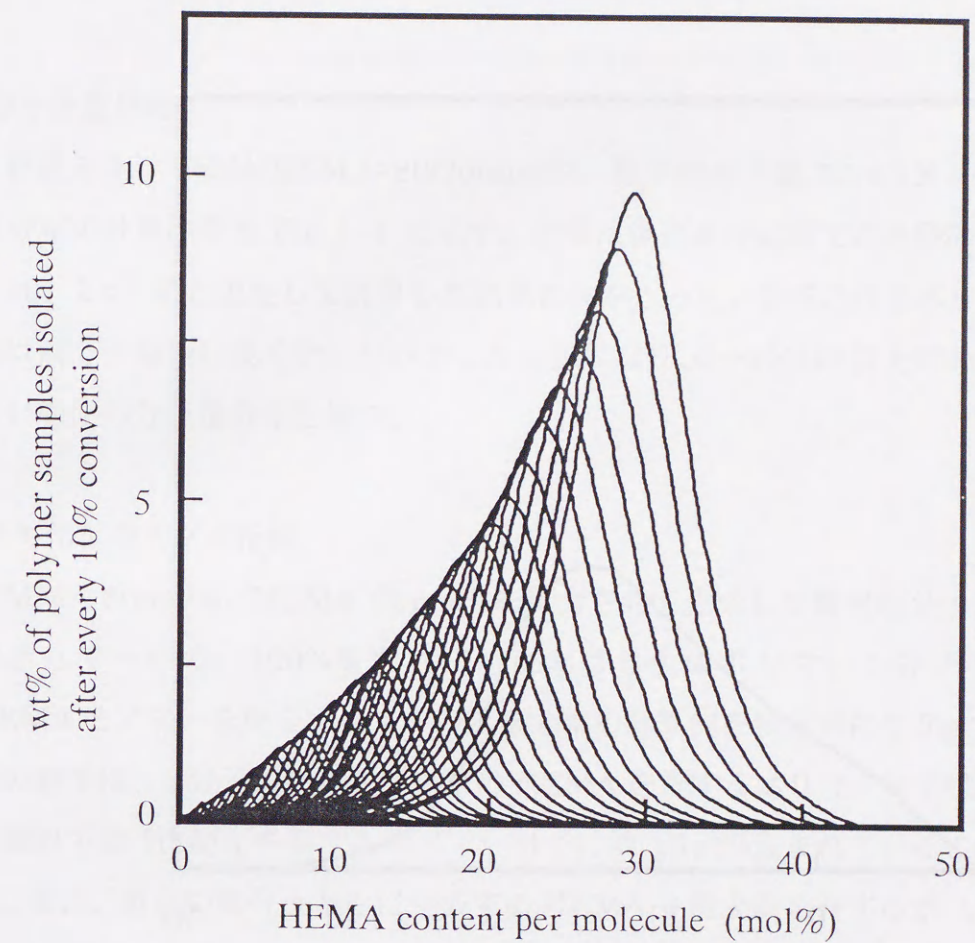


Fig. 1 -2 Change of HEMA content distributions with conversion in the polymers isolated after every 10% conversion. The utmost right-hand curve shows the HEMA content distribution of the polymer obtained first.
The distribution shifts to left with conversion.
Initial monomer composition : MMA/HEMA=80/20 (mol%).
Number average molecular weight : 7.5×10^3 .

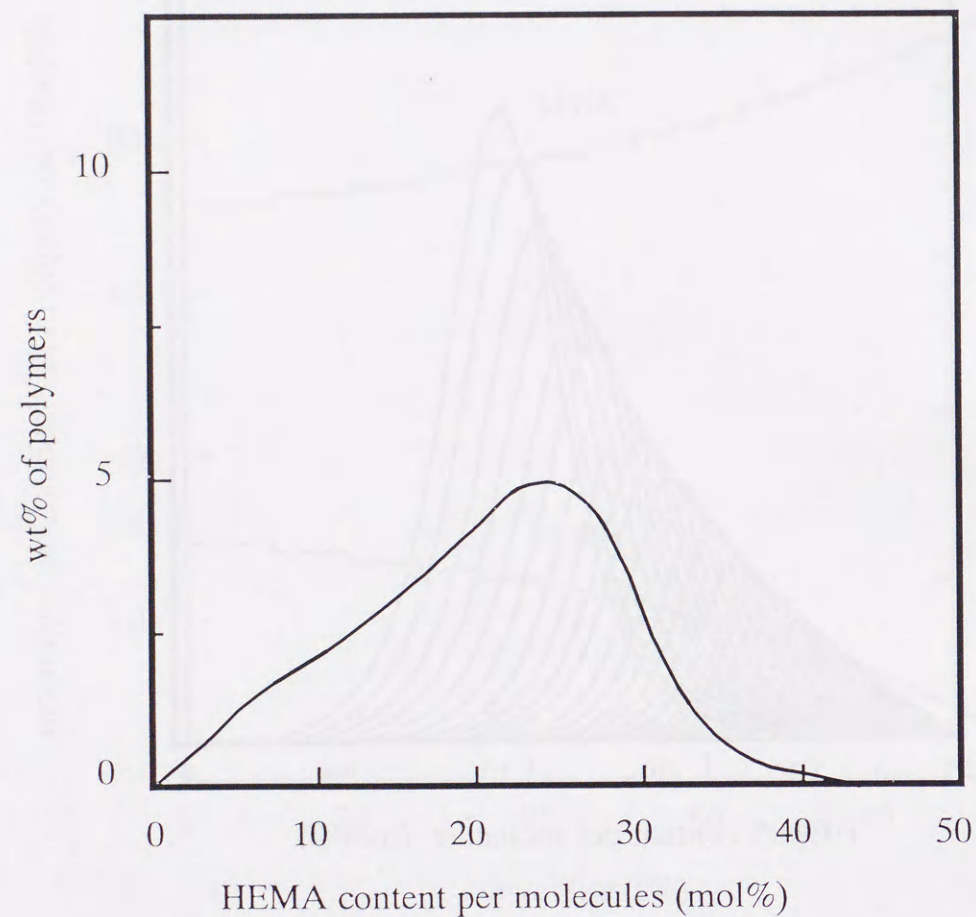


Fig. 1-3 Overall HEMA content distribution after 100% conversion. Monomer composition and number average molecular weight are the same as in Fig. 1-2.

各段階における組成分布の総和をとった全ポリマーの化学組成分布は幅広の分布になる。

(2) 分子量分布

仕込み比が MMA/HEMA=80/20(mol%)、数平均分子量 7.5×10^3 の場合の分子量分布の計算結果を Fig. 1-4 に示す。計算は重合進行過程での各段階について、 $\rho=0$ 、 λ =一定と仮定して計算した結果の和をとった。合成されるポリマーの分子量は高分子量側に長くテーリングした分布になり、 $0 \sim 1 \times 10^5$ 以上にわたる非常に広い範囲の分子量分布を持つ。

(3) 劣化しやすさの指標

MMA 80mol%、HEMA 20mol%を重合させて生成した数平均分子量 7.5×10^3 のポリマー中の、100%重合終了時における生成ポリマー 1 分子中に n 個の HEMA モノマーを持つポリマーの重量分率の計算例を積分形にて Fig. 1-5 に示す。この結果は、1 分子当たり 3 個以下の HEMA を有するポリマー分子は約 10wt%、5 個以下の HEMA を有するポリマー分子は約 15wt%含まれていることを意味する。また、重合の進行とともに生成する HEMA 3 個未満を有するポリマー分子の累積の重量分率、すなわち DFF の変化を Fig. 1-6 に示す。MMA と HEMA のラジカル共重合体はかなり広い HEMA コンテント分布を持ち、HEMA 3 個未満のポリマーは重合末期、特に重合率 90%以降で生成されることがわかる。

さらにこれらの結果から、実用化されている一般的な塗料用プレポリマー、すなわち、MMA 80mol%、HEMA 20mol%を重合させて生成した数平均分子量 7.5×10^3 のポリマーでは DFF は約 4.5(wt%)であることがわかる。この経験的に改良を重ねた末に実用化されてきた従来型塗料における DFF=4.5 を仮に標準値と設定して、仕込みモノマー比と数平均分子量を変化させて DFF を計算し、DFF=4.5 になる仕込みモノマー比と数平均分子量の関係を考察してみよう。計算結果を Fig. 1-7 に示す。この結果から、HEMA 3 個未満のポリマーの生成率、すなわち、DFF を一定に維持するためには、HEMA の仕込み比を大きくすれば、低分子量化が可

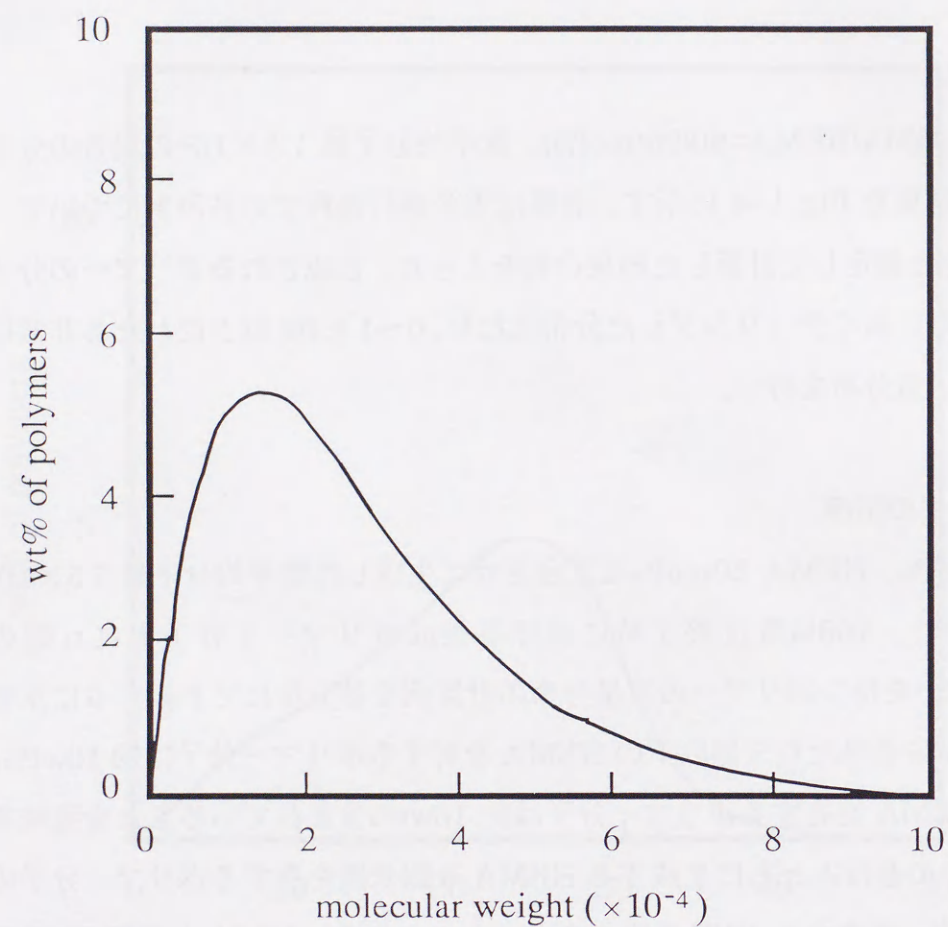


Fig. 1 -4 Overall molecular weight distribution after 100% conversion. Monomer composition and number average molecular weight are the same as in Fig. 1 -2.

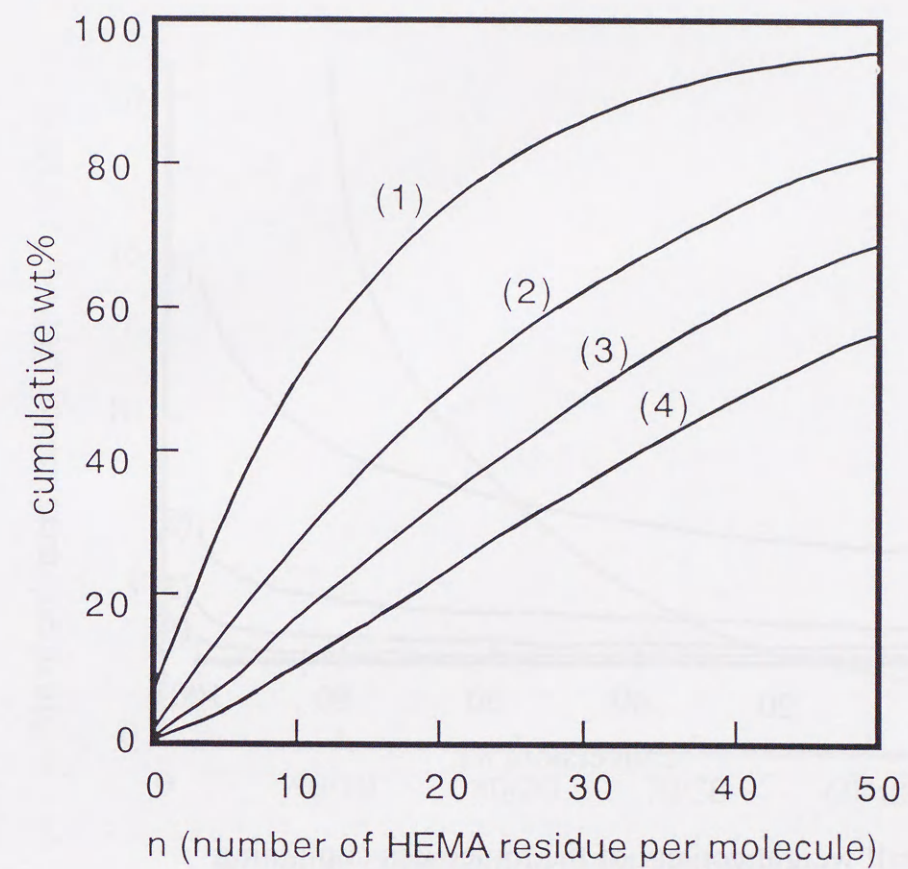


Fig. 1 -5 Cumulative weight percent of the molecules containing n HEMA residues.

Number average molecular weight : 7.5×10^3 .

- (1) Monomer composition : MMA/HEMA=90/10 (mol%).
- (2) Monomer composition : MMA/HEMA=80/20 (mol%).
- (3) Monomer composition : MMA/HEMA=70/30 (mol%).
- (4) Monomer composition : MMA/HEMA=60/40 (mol%).

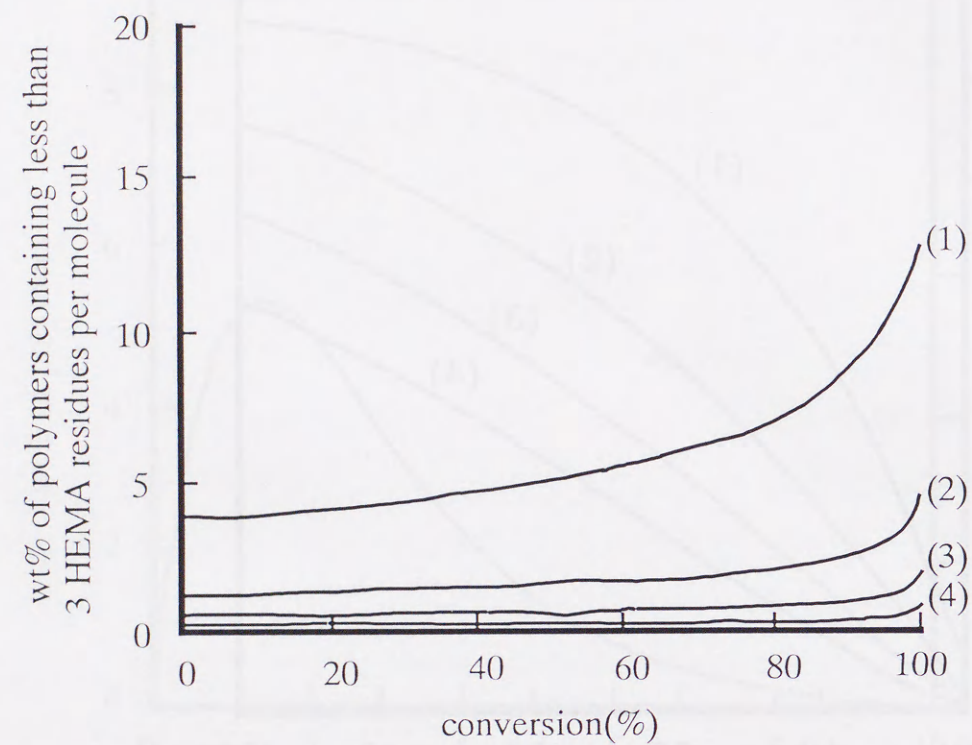


Fig. 1 -6 Overall weight content of the molecules containing less than 3 HEMA.

Number average molecular weight : 7.5×10^3 .

- (1) Monomer composition : MMA/HEMA=90/10 (mol%).
- (2) Monomer composition : MMA/HEMA=80/20 (mol%).
- (3) Monomer composition : MMA/HEMA=70/30 (mol%).
- (4) Monomer composition : MMA/HEMA=60/40 (mol%).

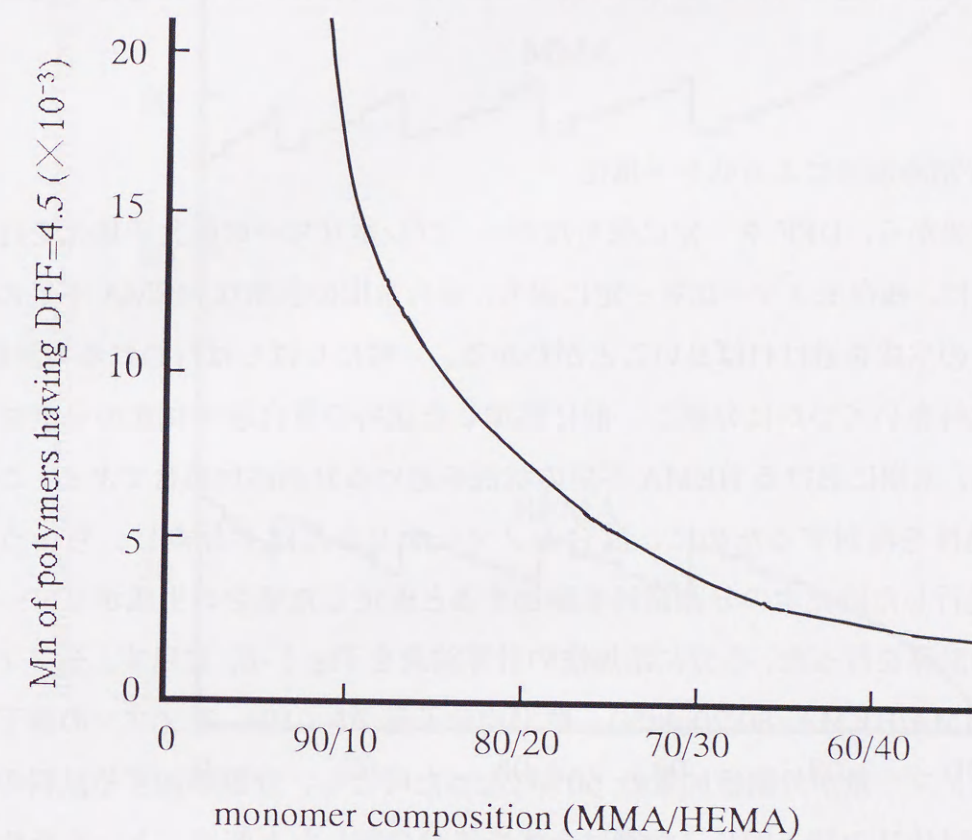


Fig. 1 -7 Relationship between monomer composition and number average molecular weight for the polymers with DFF=4.5.

能であるが、HEMA の仕込み比は急激に大きくなる。また、HEMA の仕込み比を低下させれば、分子量を大きく増大させなければならず、塗料粘度の増大につながる事がわかる。従来塗料の官能性モノマーの仕込み比約 20wt%、重量平均分子量 1.5×10^4 (数平均分子量 7.5×10^3) は、ほぼ両者のバランスをとった点と考えると良い。

(4) 数段階分割添加法による低分子量化

以上の結果から、DFF を一定に保ちながら、プレポリマーの低分子量化を行う方法としては、残存モノマー比を一定に保ち、重合末期の急激な HEMA 不足のプレポリマーの生成を避ければ良いことがわかる。一般にしばしば行われる方法は、モノマー試料をいくつかに分け、前に添加した試料の重合途中に次の分割試料を添加して、末期における HEMA 不足の状況を避ける分割添加重合である。この方法の有効性を検討するために、混合モノマーを 2 または 5 分割し、ちょうど 50wt% が進行した時に次の分割試料を添加すると仮定した場合の生成ポリマーの平均組成の計算を行った。5 分割添加法の計算結果を Fig. 1-8 に示す。モノマー仕込み比 MMA/HEMA=80/20(wt%)、数平均分子量 7.5×10^3 、モノマーの滴下時期は残存モノマー量が分割添加量の 50% になった時とし、分割添加する試料のモノマー組成は仕込み時と同じ、分割は全体を等分分割したと仮定、という条件で計算を行った。その結果、数段階分割添加法を用いることによって、残存モノマー組成は比較的一定に保たれ、重合末期で生成されるポリマー中の平均 HEMA 含有量は高くなり、生成ポリマー中の平均組成比は重合が進行してもあまり変動しなくなるということがわかった。

次に、2 または 5 分割添加法を用いた場合の HEMA コンテンツの積分分布曲線を Fig. 1-9 に示す。さらに、三次元網目構造に関与しない HEMA 3 個未満のポリマーの生成率 DFF 変化も Fig. 1-10 に示す。その結果、数段階分割添加法を用いることによって、三次元網目構造を形成するのに十分な HEMA を持たないポリマーの生成量は大きく減り、DFF は重合が進行しても変化しなくなるということがわかった。また、DFF=4.5 を維持するとすれば、数段階分割添加法によってどこ

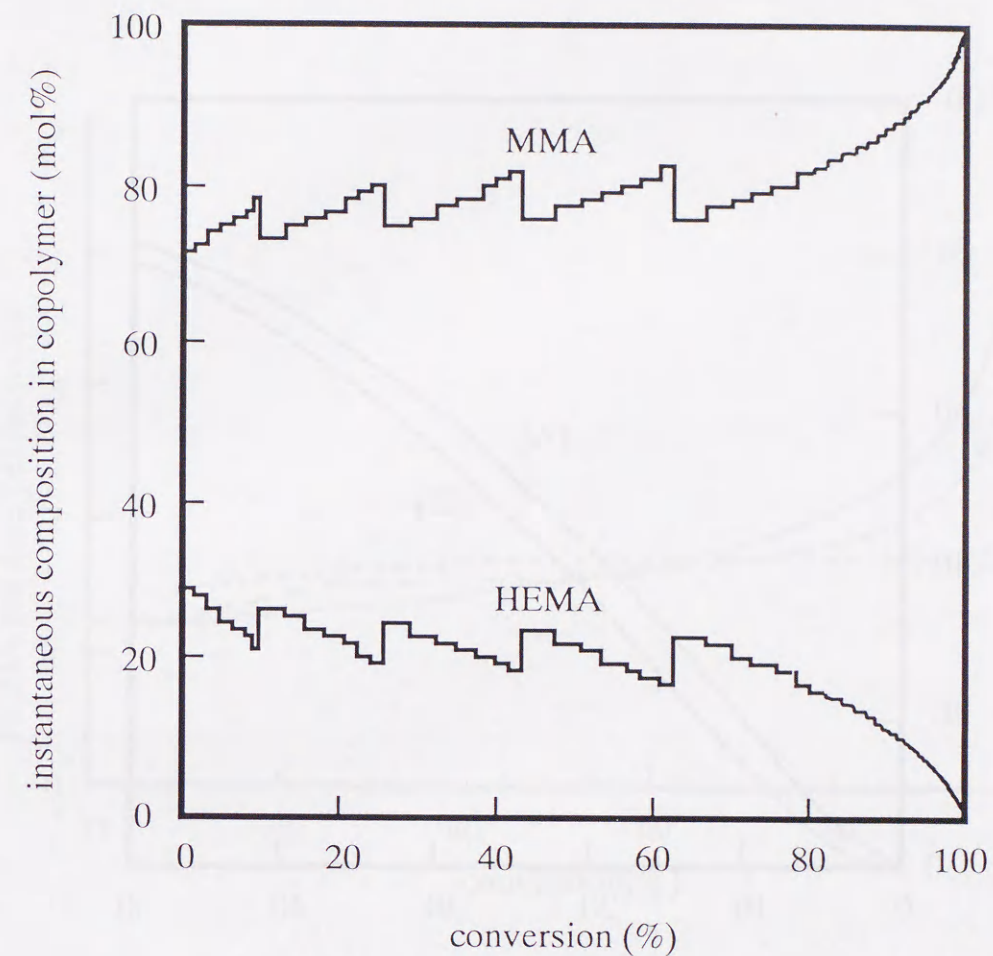


Fig. 1-8 Variation of monomer composition in the residual monomer mixture in the 5-step addition method. Monomer composition and number average molecular weight are the same as in Fig. 1-1.

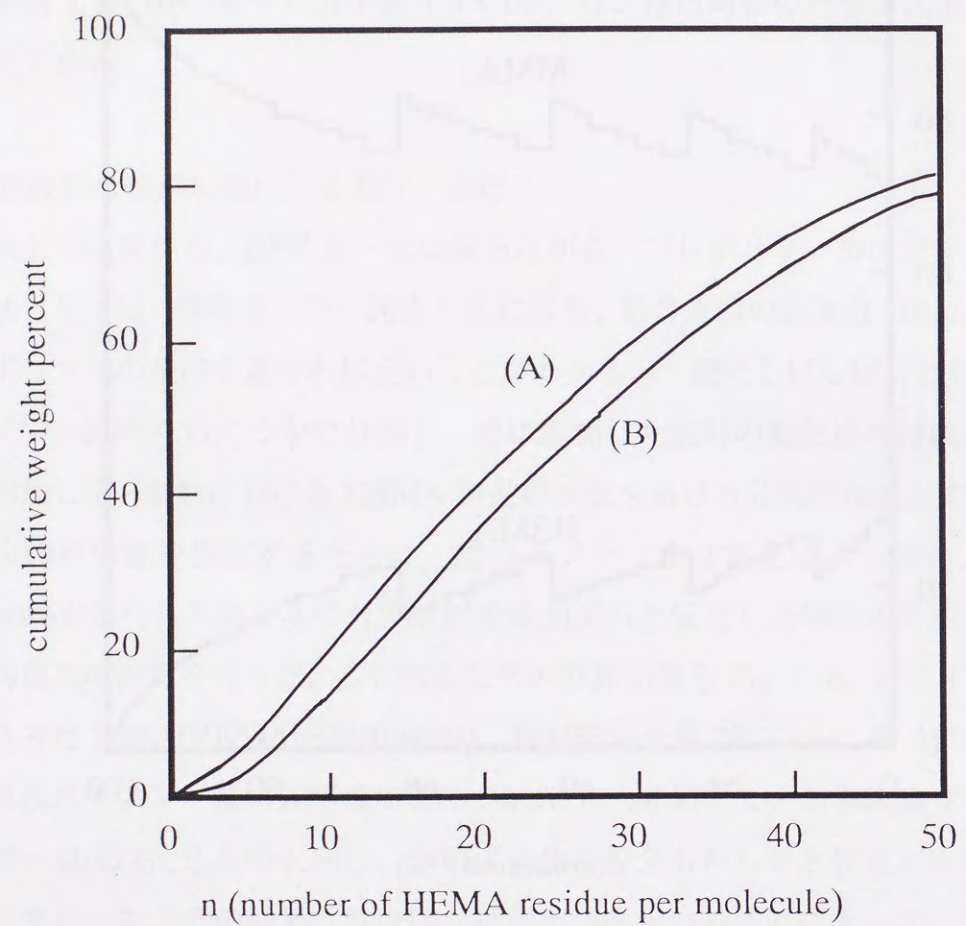


Fig. 1 -9 Cumulative weight percent of n HEMA residues in the 2-step (A) and 5-step (B) polymerizations. Monomer composition and number average molecular weight are the same as in Fig. 1 -1.

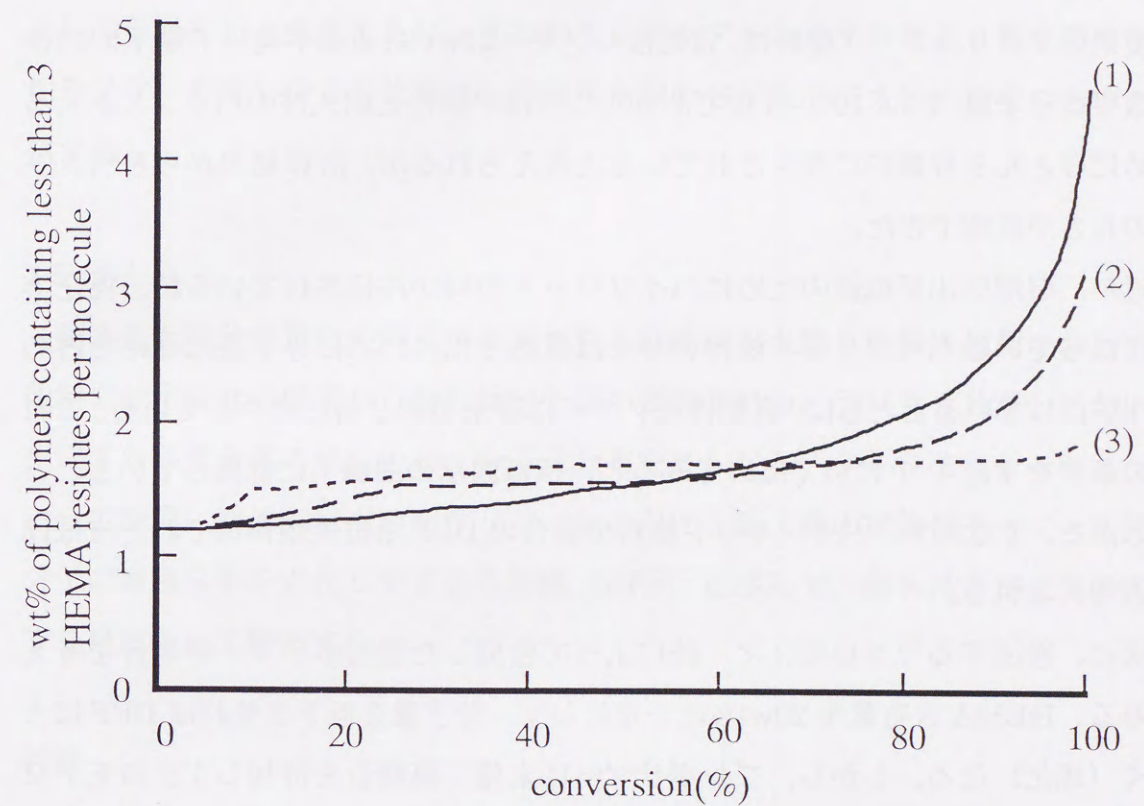


Fig. 1 -10 Content of molecules containing less than 3 HEMA.

- (1) Conventional polymerization (the same as (1) in Fig. 1 -6).
 - (2) 2-step polymerization.
 - (3) 5-step polymerization.
- Monomer composition and number average molecular weight are the same as in Fig. 1 -1.

まで低分子量化できるか、すなわち、 $DFF=4.5$ になる数平均分子量を計算すると、2分割添加法では 5.9×10^3 、5分割添加法では 4.5×10^3 となった。

1-4 考察

従来のアクリルクリア塗料は、官能性モノマー20wt%、重量平均分子量 1.5×10^4 (数平均分子量 7.5×10^3) 程度であり、これは平滑性と耐久性のバランスをとるためにほとんど経験的に設定されていると考えられるが、計算結果からもバランスの良さが確認できた。

近年、溶剤排出量低減のためにハイソリッド塗料が注目されているが、現在実用になっているハイソリッド塗料の多くは低粘度化のために分子量は従来塗料の約 1/2 にしているとともに、官能性モノマーは従来の約 2 倍に増やしている。これらの条件を Fig. 1-7 に当てはめてみると、ほぼ図示の曲線上に位置していることがわかる。すなわち、ハイソリッド塗料の場合の DFF も従来塗料のそれとほぼ同一と考えられる。

次に、後述するマクロモノマー法によって合成した星型ポリマーの場合を考えてみる。HEMA 含有量を 20wt% に一定にして、分子量を低下させれば DFF は大きく (悪化) なる。しかし、プレポリマーに末端二重結合を付加しマクロモノマー化して、これらの分子をラジカル重合させて星型に結合すれば粘度はそれほど増大せずに、 DFF は小さくなるという考え方である。この場合、最も問題となるのはプレポリマーとして使用するマクロモノマーの純度、すなわち、マクロモノマーの末端二重結合率である。マクロモノマーは非常に低分子量に設計するため、末端に二重結合を持たないために星型ポリマーに入れないマクロモノマーが多量に存在すれば、それらは耐久性に悪影響を及ぼすことが懸念される。

今、マクロモノマーの数平均分子量を 2.0×10^3 と仮定し前述の計算を行うと、全マクロモノマー中に HEMA 含有量 3 個未満の分子の割合は約 34% である。従来の塗料の DFF を 4.5 に保つためには、星型化に関与しない HEMA 含有量 3 個未満のマクロモノマー分子を $(0.045/0.34) \times 100 \approx 13\text{wt}\%$ 以下にすれば良いことになる。実際に、数平均分子量 2.0×10^3 、末端二重結合率約 95% のマクロモノマー

を合成し、それを用いて合成した星型ポリマー (この場合、スルフィド結合による耐候劣化を防ぐためにスルホン化処理を行っている) の耐候性試験を行ったところ、塗料用樹脂として非常に良好な耐候性を示すことを確認している。

以上の考察より、我々が初めに仮定した $DFF=4.5$ はアクリル塗料の耐久性指標として妥当な値と考えて良い。すなわち、ポリマー 1 分子当たり 3 個未満の官能性モノマーを持つ分子の比率は、塗料用樹脂の分子設計に大いに役立つものと確信する。

1.5 まとめ

耐久性と低分子量化の両立が要求される自動車用上塗り塗料用樹脂においては、塗料の分子設計の段階から耐久性の予測が要求される。ラジカル共重合において生成する共重合体の組成分布、分子量分布をコンピューターシミュレーションによって計算し理論的に求めたポリマー分子内に 3 個未満の官能性モノマーを持つ分子の重量分率を劣化しやすさの指標 (DFF) と呼んで、耐久性を定量的に表現する尺度として提案する。

付録

『メチルメタクリレート (MMA) ・ 2-ヒドロキシエチルメタクリレート (HEMA) ランダム共重合における反応性比 r_1 、 r_2 の決定』

(1) 重合

Table 1-1 の条件にて、MMA と HEMA の仕込み比を変えた 5 つのサンプルについて共重合を行った。(1-1)式を用いて r_1 、 r_2 を決定するため、常法に従い残存モノマー比の変動が無視できるように、重合を重合率 10% 以下に留めた。重合溶剤は、MMA と HEMA の溶解性が大きく異なるため混合溶媒とし、その選択は溶解性パラメーターを参考にした。

(2) ポリマーの分析

分子量は日本分光(株)製の TWINCE にて、昭和電工(株)製のカラム A804、A80M、A804 を 3 本連結し、溶媒 THF、流速 1ml/min で測定したクロマトグラ

Table I -1 Copolymerization conditions for MMA and HEMA.

No.	1	2	3	4	5
Monomer composition (MMA/HEMA) (mol%)	100/0	90/10	80/20	70/30	60/40
Solvent (mol%)	Toluene	Toluene/methanol (9:1)	Toluene/n-butanol (3:1)	← (7:3)	← (2:1)
Monomer concentration (wt%)	50	←	←	←	←
AIBN(mol% against total monomer content)	2	←	←	←	←
Temperature (°C)	50	←	←	35	35
Time (min)	35	←	40	←	70

ムから標準ポリスチレン換算値として決定した。検出器としては RI 検出器を使用した。

ポリマーの組成は日本電子(株)製の JMN-GX270 による ^1H NMR および ^{13}C NMR 測定から求めた。 ^{13}C NMR 測定は核オーバーハウザー効果を消去したデカップリング法を用いるとともに、各炭素原子の緩和時間の違いによる影響を無くすためにパルス繰り返し時間を長く取り (1.5 秒)、かつ緩和試薬 (鉄アセチルアセテート) を 0.5% 添加して行った。その結果、測定結果が繰り返し時間など測定条件に無関係になることを確認した。

(3)結果

GPC により合成したポリマーの平均分子量が十分に大きいことを確認した。また、 ^1H NMR と ^{13}C NMR から得られた平均組成を Table I-2 に示す。これらの結果から、交点法によって反応性比を以下のように決定した。

$$r_1=0.6, r_2=1.5$$

また、これらの値ならびに Q, e 値から求めた値を用いて得られた (I-1) 式の計算結果を Fig. I-11 に示す。ここで決定した r_1, r_2 の値が実験結果と良く一致することが見られる。

Table 1 -2 Copolymerization results for MMA and HEMA.

No.	1	2	3	4	5
MMA/HEMA ratio in copolymers (mol%)	-	82.6/17.4	70.8/29.2	59.9/40.1	47.1/52.9
¹ HNMR	-	-	-	-	-
¹³ CNMR	-	84.4/15.6	69.9/30.1	60.2/39.8	47.1/52.9

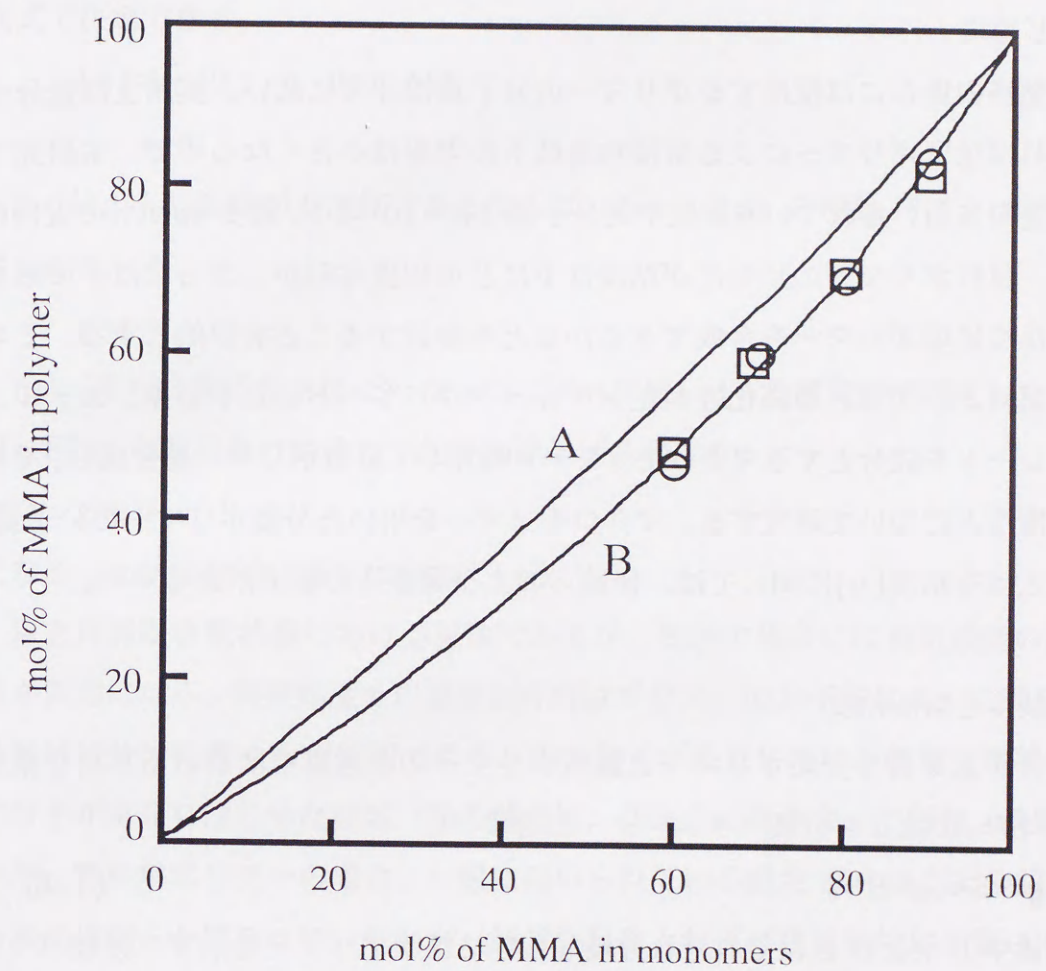


Fig. 1 -11 Relationship between mol% of MMA in the monomer mixture and in the polymer product.

A: Calculated result with the reactivity ratio ($r_1=0.854$, $r_2=1.13$) calculated with values of Q and e.

B: Calculated result with the reactivity ratio ($r_1=0.6$, $r_2=1.5$) determined by the present experiment.

○: Composition determined by ¹³CNMR.

□: Composition determined by ¹HNMR.

第2節 分岐度と溶液粘度

2.1 はじめに

実用塗料の場合には使用するポリマーの分子量は非常に低い。実用上は低分子量になれば星型ポリマーによる溶液粘度低下の効果は小さくなるので、本研究では実用塗料に用いられている重量平均分子量 1.5×10^4 以下、濃度 40wt% の近傍において、試料ポリマーの星型化が粘度低下にどの程度有効か、さらにはその領域で困難なく星型ポリマーを合成できるかなどを検討することを目的とする。そのための試料としては、単純化されたメチルメタクリレートとヒドロキシエチルメタクリレートを成分とするマクロモノマー¹⁰⁾を用い、星型ポリマーを合成し、その溶液粘度などについて研究する。マクロモノマーを用いた分岐ポリマーの分子量、分岐度と固有粘度 $[\eta]$ に関しては、伊藤らおよび塚原らの研究がある^{26,27)}。

2.2 分岐度と溶液粘度

同一分子量を持つ分岐ポリマーと線状ポリマーの θ 溶媒中における平均2乗慣性半径 $\langle S^2 \rangle_0$ の比 g を分岐パラメーターと言う¹¹⁾。

$$g = \langle S^2 \rangle_{0B} / \langle S^2 \rangle_{0L} \quad (I-8)$$

ここで添字 B および L はそれぞれ分岐ならびに線状ポリマーを示す。分岐パラメーター g は分岐ポリマーの分岐特性と関係づけられる。同じ長さの枝でできている星型ポリマーの場合には次の関係が得られている¹²⁾。

$$g = (3f-2)/f^2 \quad (I-9)$$

ここで、 f は星型ポリマーの枝の数である。なお、厳密に言えば、本研究にて合成される分岐ポリマーは1本の幹から複数本の同一分子量の枝が分岐している櫛型ポリマーである。その場合には¹³⁾、

$$g = (1+fr)^{-3} \{1+2fr+(2f+f^2)r^2+(3f^2-2f)r^3\} \quad (I-10)$$

ここで、 f は櫛型ポリマーの枝の数、 r は枝の長さと幹上の分岐点間距離の比を示す。(I-10)式にて $r=\infty$ と置けば(I-9)式に帰着する。

θ 溶媒中における固有粘度 $[\eta]$ に関しても g と同様の比 g' を定義する¹¹⁾。

$$g' = [\eta]_{0B} / [\eta]_{0L} \quad (I-11)$$

ここで、固有粘度 $[\eta]$ は濃度 c (g/mol)の溶液粘度 η 、溶媒粘度 η_0 を測定すれば、次式で決定できる。

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} [(\eta - \eta_0) / \eta_0] / c \quad (I-12)$$

g と g' は、もし溶媒が θ 溶媒であるならば、Zimm-Kilbの理論¹⁴⁾によって関係付けられている。

$$g' = g^{1/2} \quad (I-13)$$

しかし、平均2乗慣性半径 $\langle S^2 \rangle$ ならびに固有粘度 $[\eta]$ を良溶媒中で測定した場合には、Floryの非素抜け流体力学的等価球モデルが成立し、

$$g' = g^{3/2} \quad (I-14)$$

となることが実験的に確かめられている¹⁵⁾。

以上は無限希釈状態における議論であるが、塗料の場合には有限濃度の溶液粘度が問題になる。溶液粘度 η の濃度依存性はポリマーの分子量によって異なるが、3領域に分けて考えると便利である。①各分子が孤立している領域(希薄領域) ②分子が重なりはじめた領域(準希薄領域) ③完全に絡み合った領域(濃厚領域)^{16),17)}。塗料用ポリマーの場合、一般に用いられている濃度40wt%がどの領域にあるのかは明らかになっていないが、通常塗料用としては重量平均分子量 1.5×10^4 以下の低分子量ポリマーが用いられ、しかも良溶媒であることから、多分①の領域であると考えて良い¹⁸⁾。ここで、有限濃度における星型ポリマーと同一分子量の線状ポリマーの溶液粘度の比を g'' と定義する。

$$g'' = \eta_B / \eta_L \quad (I-15)$$

もし①の領域にあるならば(I-14)式より、

$$g'' = g' = g^{1.5} \quad (I-16)$$

となる。また、③の領域にあるならば線状ポリマーの η はほぼ重量平均分子量の3.4乗に比例するので、

$$g'' = g^{3.5} \quad (I-17)$$

となると推定される¹⁸⁾。塗料の場合に、

$$g^a = g^b$$

(I-18)

と表現すれば、 b は 1.5~3.5 の間に入るが、上記のように溶液濃度、分子量が①の領域にあるならば 1.5 に近いと考えられる。

2.3 実験

(1) 試料

星型ポリマー合成に用いられるアクリル系マクロモノマーは東亜合成(株)にて合成された。組成はメチルメタクリレート(MMA)/2-ヒドロキシエチルメタクリレート(HEMA)=80/20(wt%)であり、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によって測定されたポリスチレン換算分子量は $M_n=2020$ 、 $M_w=3360$ である。このマクロモノマーの合成方法は MMA と HEMA の混合物に 3-メルカプトプロピオン酸を連鎖移動剤として加え、アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)にてラジカル重合させ、生成物にグリシジルメタクリレートを作用させ末端二重結合を導入するラジカル連鎖移動法¹⁰⁾である。従って、マクロモノマーの末端はメタクロイル基である。必然的に各分子は1個のイオウ原子を持つが、イオウに関する諸問題については後述する。また、本試料の末端二重結合導入率は後述する¹³CNMR法ならびに共重合法にて、ほぼ80%であることを確認している。なお、末端二重結合導入率が100%でないことは、第1節で説明したように塗膜性能、特に耐久性を論ずる場合には問題になるが、溶液粘度に対する分岐効果の研究には特に支障がないことは後で説明する。

星型ポリマーの合成に用いたモノマー(MMA、スチレン(St))、さらに開始剤(AIBN)、連鎖移動剤(ラウリルメルカプタン)、および溶媒(トルエン、メチルエチルケトン(MEK))はすべてナカライテスク(株)より購入した特級試薬を用い、MMAは5%亜硫酸ナトリウム水溶液、水、5%水酸化ナトリウム水溶液、水、20%塩化ナトリウム水溶液、水の順で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥後、アルゴン気流下にて減圧蒸留したものを、Stは無水硫酸ナトリウムで乾燥後、アルゴン気流下にて減圧蒸留したものを使用した。また、AIBN、ラウリルメルカプタン、トルエン、およびMEKはそのまま使用した。

Table I-3 Polymerization conditions of samples

No.	Star-shaped polymer				Linear polymer as reference				
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Monomer composition	MM ^{a)} /MMA/St = 50/0/50 (mol%)	MM ^{a)} /MMA/St	↓	↓	MM ^{a)} /MMA/St = 5/45/50 (mol%)	↓	MMA/HEMA = 80/20 (wt%)	↓	↓
Initiator content (mol%) ^{b)}	8.4	↓	↓	↓	↓	1.0	8.4	↓	2.0
Chain transfer agent content (mol%) ^{c)}	0	3.5	7.5	15.0	0	0	0	1.0	0.2
Time (h)	8	↓	↓	↓	↓	24	0.2	↓	↓
Temperature (°C)	60	↓	↓	↓	↓	↓	75	50	↓
Concentration (wt%)	20	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓
Solvent	Toluene/MEK = 85/15 (wt%)	↓	↓	↓	↓	↓	Toluene/ <i>i</i> -BuOH ^{d)} = 65/35 (wt%)	↓	↓

^{a)} Macromonomer.

^{b)} AIBN; for total monomer content.

^{c)} 3-Mercaptopropionic acid; for total monomer content.

^{d)} Isobutanol.

(2) 星型ポリマー合成方法

良く知られているように¹⁹⁾、アゼオトロップ組成による共重合では仕込み組成と同一の共重合組成のポリマーを生成する。従って、マクロモノマーを St および MMA と、ほぼアゼオトロップ組成にて共重合することによって、全てのマクロモノマーが星型ポリマーに入り、また、MMA ならびに St の単独あるいは共重合体の生成は無視できると期待して良い。アゼオトロップ組成、すなわち共重合のための MMA と St のモル比 $[MMA]/[St]$ は、MMA および St のモノマー反応性比をそれぞれ r_1 ならびに r_2 とすれば次式で与えられる。

$$[MMA]/[St] = (1 - r_1)/(1 - r_2) \quad (I-19)$$

別に決定した $r_1=0.458$ 、 $r_2=0.517$ を代入すれば、MMA-St 系のアゼオトロップ組成はほぼ MMA/St=50/50(mol%) となる。マクロモノマーの反応性比が MMA と同じであると仮定すれば、マクロモノマーを含む系でもアゼオトロップ組成は (マクロモノマー+MMA)/St=50/50(mol%) と仮定して良いであろう。アゼオトロップ組成における合成条件を Table I-3 に示す。また、粘度比較用にマクロモノマーと全く同一組成 (MMA/HEMA=80/20(wt%)) の線状ポリマーを合成したが、その合成条件も併せて Table I-3 に示す。

また、本研究で合成された試料は、厳密に言えば、1本の幹高分子から枝が出ている櫛型高分子である。これが星型ポリマーと見なせるためには、幹の長さが十分に短いことが必要である。そのために Table I-3 の重合では重合開始剤濃度を十分高くしているが、実際に幹の長さが十分短く、星型ポリマーと見なして良いことを確認するために、マクロモノマーを MMA に変えた以外は試料 No.1 ならびに No.5 と全く同一の条件にて MMA と St の共重合を行った。それらをそれぞれ実験 No.10 ならびに No.11 とする。

(3) キャラクターゼーション

分岐ポリマーの重量平均、数平均分子量は GPC では決定できないので、得られた分岐ポリマーの重量平均分子量 M_w の測定は東ソー(株)製低角度光散乱光度計 LS-8 によって行った。溶媒は MEK とし、25℃で測定した。線状ポリマーの場合

には、分子量測定に東ソー(株)製 GPC システムを使用した。カラムは東ソー(株)の TSK_{gel}GMH_{XL} と TSK_{gel}G2500H_{XL} (どちらも 7.8mm i.d.×30cm) を直列につないで使用した。溶離液はテトラヒドロフランとし、カラム温度は 40℃である。標準として東ソー(株)製の標準ポリスチレンを使用し、線状ポリマーの分子量はポリスチレン換算値として求めた。また、分岐ポリマーの場合にも、未重合成分の有無など重合結果の観察のため、同じ東ソー(株)製 GPC システムによる分子量分布の測定も行った。

(4) 粘度測定

合成したポリマーをアセトンに溶解し、柴田科学器械工業(株)製ウペローデ粘度計 (粘度計定数: 0.439) にて、25.0℃で測定した。

2.4. 結果

(1) 重合結果

合成した分岐ポリマーの M_w の光散乱法による測定結果を Table I-4 に示し、代表的な GPC クロマトグラムを Fig. I-12 に示す。図右側の斜線部分は末端二重結合を持たない不完全なマクロモノマーによるものであり、本研究に用いたマクロモノマーでは常にほぼ 20%であった。さらに、比較のために合成した線状ポリマーの M_w は GPC によって決定したが、その値も Table I-4 に示す。

また、幹の長さが十分に短いことを確認する意味にて行った実験 No.10 および 11 によって得られた MMA と St のランダム共重合体の重量平均分子量も GPC にて決定したが、その値はそれぞれ 2.9×10^3 ならびに 5.0×10^3 であった。

(2) 粘度測定結果

合成した星型ポリマー (未反応マクロモノマーを含む) および線状ポリマーの 40wt% アセトン溶液の粘度測定結果を Fig. I-13 に示す。線状ポリマーの M_w と粘度の関係を求めると、

$$\eta = 2.4 \times 10^{-10} \times M_w^{2.64} \quad (I-20)$$

Table I -4 Molecular weights of star-shaped and linear (reference) polymers (M_w)^{a)}

	←	Star-shaped polymer	→	→	→	→	→	→	→	Linear polymer	→
No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9		
$M_w \times 10^{-4}$	14	3.0	1.9	1.3	1.4	5.6	1.4	2.2	5.6		

^{a)} Measured by low angle laser light scattering for star polymers and by GPC for linear polymers using standard polystyrenes as reference.

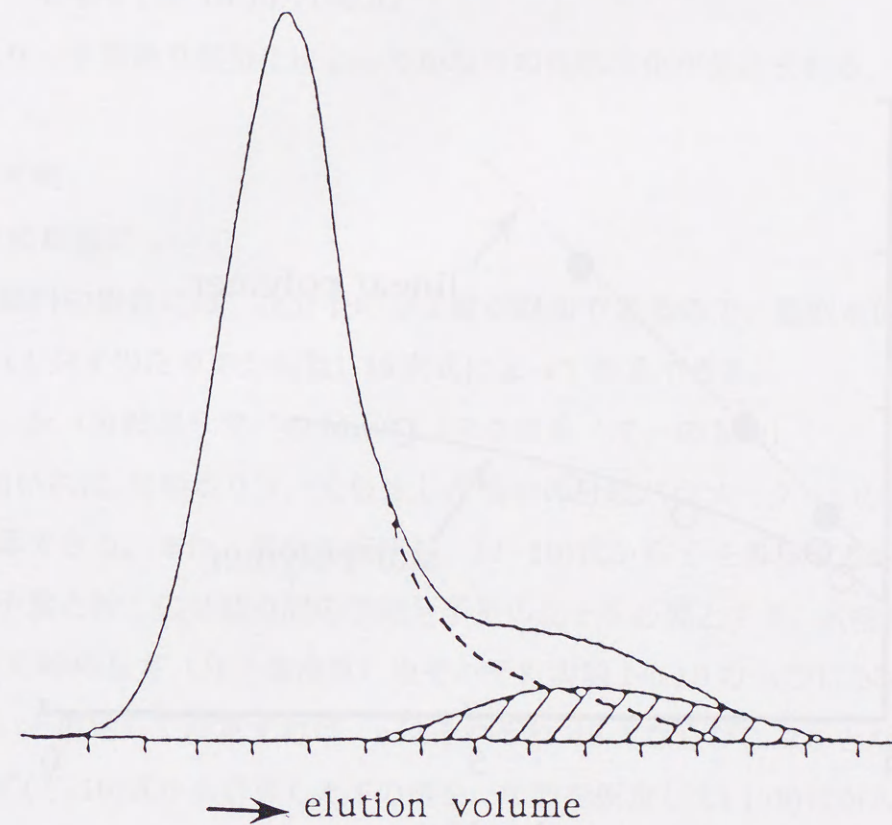


Fig. I -12 An example of GPC chromatogram of star-shaped samples (sample, No.6; carrier, THF at 40 °C; flow rate, 1 mL/sec, conc., 0.1g/gL). Solid line denotes the observed chromatogram. The area under the line is divided into the area for the branched sample (dotted line) and that for the prepolymer having no unsaturated end group (dashed area).

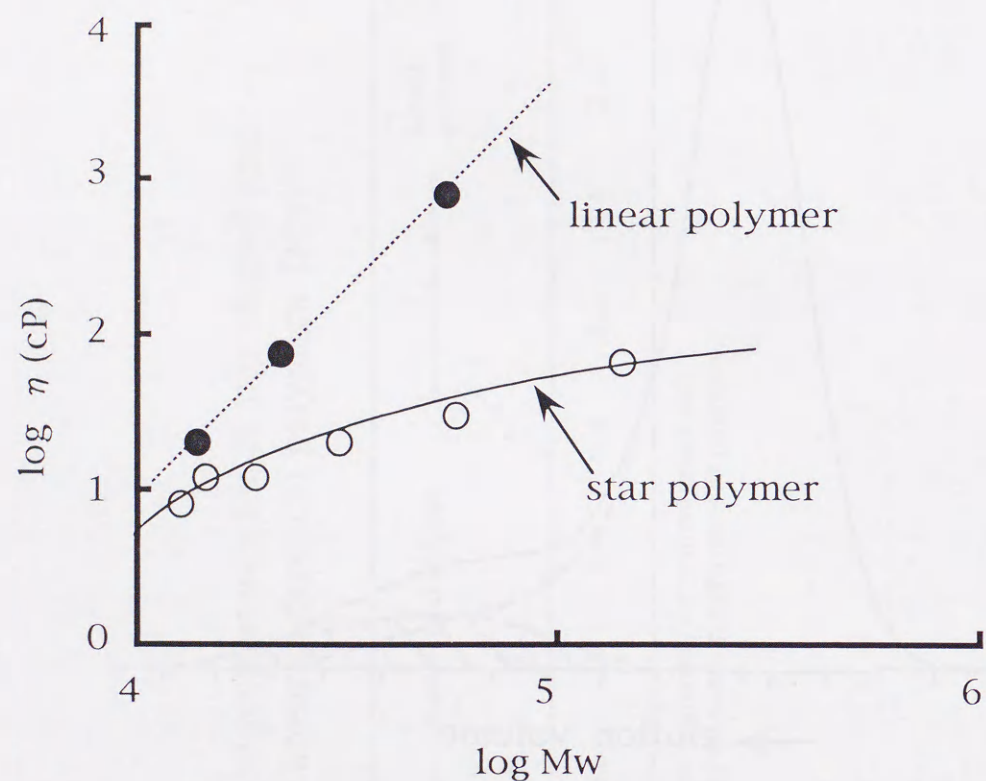


Fig. 1-13 Viscosity and molecular weight relationships of star-shaped and linear polymers at 40wt% concentration, respectively.

となる。一方、星型ポリマーの場合には、 $\log \eta$ を $\log Mw$ に対してプロットすると直線にならない。現在使用されている塗料の分子量に近い No.4 の星型ポリマーの粘度 η_B と同一分子量の線状ポリマー粘度 η_L ((I-20)式より算出) の比を求めると

$$\eta_B / \eta_L = 8.13 / 15.71 = 0.52 \quad (I-21)$$

となり、予想通り星型化によってかなりの低粘度化が見込まれる。

2-5 考察

(1) 分岐形態について

本試料の場合には、枝分子の分子量が既知であるので、星型を仮定すれば分岐度 f (1分子当たりの分岐数) は次式によって計算できる。

$$f = (\text{分岐ポリマーの } Mw) / (\text{マクロモノマーの } Mw) \quad (I-22)$$

f を用いれば、星型ポリマーを仮定した場合の分岐パラメーター g の値を (I-9) 式から計算できる。また、櫛型を仮定し、(I-10) 式から f を計算する場合には枝分子の分子量と幹上の分岐点間の平均分子量の比 r を必要とする。試料 No.1 ならびに No.5 の幹の長さ (分子量換算) をそれぞれ実験 No.10 ならびに No.11 の Mw と等しいと仮定して計算すれば、 r はそれぞれ 48.3 ならびに 2.8 となる。これらを用いて (I-10) 式から計算した f の値を、星型を仮定して (I-9) 式から計算した値と Table I-5 に比較する。両者はほぼ同じ値を示していることから、今回の試料についてはほぼ星型ポリマーと見なして良いと結論できる。

(2) 粘度低下効果について

Table I-5 の g は θ 状態に対する式から計算された値であり、Fig. I-13 から計算する g' ($= \eta_B / \eta_L$) は濃度 40wt% における良溶媒中の値であるが、参考のために得られた g' と g の間における (I-18) 式の関係性を求めれば $b=1.5 \sim 2.0$ になる。

なお、本研究に用いた試料は 20wt% の末端二重結合を持たない成分を含有しているが、もしマクロモノマー合成法が改良されて、これらの分子も末端二重結合を持つようになれば、同一分子量で比較した η_B / η_L は (I-21) 式よりも少しでは

Table 1-5 Branch parameter (g) of star-shaped polymers

No.	1	5
From eq.(2)	0.07	0.60
g	-----	
From eq.(3)	0.07	0.58

あるが、さらに小さくなるであろう。

2-6. 結論

ラジカル重合法のマクロモノマー法にて、分子量、枝の数の異なる種々の星型と見なせる分岐ポリマーを合成できる。これら合成した星型ポリマーの 40wt% 溶液粘度測定結果から、予想通り星型化によって溶液粘度にかなりの低粘度化が見込まれることを確認した。

第3節 マクロモノマーの純度

3.1. はじめに

マクロモノマー法による星型ポリマーの合成において最も重要な課題はマクロモノマーの末端が二重結合を有する比率、すなわち末端二重結合導入率である。すなわち、塗料用星型ポリマーの枝分子の分子量は極めて低く設計しなければならないため、もし末端二重結合を持たない成分、すなわち星型ポリマーに関与しない成分が存在すれば、塗膜物性に決定的な悪影響を及ぼすと考えられるからである。ここでは市販のマクロモノマーを試料として末端二重結合導入率の¹³CNMRによる測定法の確立と末端二重結合導入率の向上について研究した。なお、末端二重結合導入率測定法に関しては塚原、柘植らの熱分解ガスクロマトグラフィー、¹HNMRなどを用いる方法がある²⁰⁾。

3.2. 実験方法

(1) 試料

試料としては東亜合成(株)から提供されたアクリル系マクロモノマーを使用した。内容をTable 1-6に示す。試料No.1はメチルメタクリレート(MMA)、No.2はMMAと2-ヒドロキシエチルメタクリレート(HEMA)の共重合体(80/20(wt%))、No.3および4はスチレン(St)、n-ブチルメタクリレート(BMA)、n-ブチルアクリレート(BA)、2-エチルヘキシルメタクリレート(EHMA)、HEMAの共重合体(30.6/10.2/20.4/20.4/18.4(wt%))である。特に、試料No.4はプレポリマーの段階で溶媒(トルエン/メチルエチルケトン(MEK))を減圧蒸留し、テトラヒドロフラン(THF)/[メタノール+水]系で2回沈澱精製して残留している未反応MPAを除去した後、再びトルエン/MEKに溶解して上記の方法でマクロモノマー化を行った試料である。

(2) 分別精製ならびに分子量測定

東亜合成(株)より提供された試料には未反応モノマーなど低分子量の不純物

Table 1-6 Monomer compositions and molecular weight of the macromonomers

No.	Monomer composition (wt%)	Molecular weight ($\times 10^3$)	
		M_n	M_w
1	MMA	6.6	13.6
2	MMA/HEMA=80/20	2.0	3.4
3	St/BMA/BA/EHMA/HEMA =30.6/10.2/20.4/20.4/18.4	2.2	4.7
4	St/BMA/BA/EHMA/HEMA =30.6/10.2/20.4/20.4/18.4	1.5	2.9

を含む可能性が考えられる。精製には溶解-相分離法が望ましいが、本試料は 50℃ 以上になると重合する可能性がある。そのため、試料を分子量分別法によって分画し、各分画成分の分子量分布の総和と原試料の分子量分布を比較して原試料の分子量分布を確認すると同時に、 ^{13}C NMR 測定用試料の精製を行った。すなわち、試料 No.1 および 2 についてはマクロモノマーをトルエンと MEK の混合溶媒に溶解し、25℃ でヘキサンを滴下し、少量のマクロモノマーを析出させた後、50℃ 以上にならないように注意しながら、35~45℃ に加熱し再溶解させる。50℃ 以上に加熱するとマクロモノマーの熱重合が起こる。さらに、攪拌しながら 25℃ に冷却し、一昼夜以上 25℃ に保持して相分離させる。濃厚相はこれを分離し MEK に溶解し、ヘキサンにて沈澱精製し凍結乾燥して試料とする。上澄み液はさらにヘキサンを滴下し、上記と同様の操作によって次の分子量成分を分離する。同様の操作を繰り返し、11~13 のフラクションに分画した。試料 No.3 および 4 の場合には No.1 および 2 と比較してモノマー組成がかなり異なるために、溶媒をトルエンにし、-1℃ に冷却し相分離させた。

分子量分布測定は東ソー（株）製のゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) システムを使用し、カラムは東ソー（株）製の TSK_{gel}GMH_{XL} と TSK_{gel}G2500H_{XL} (どちらも 7.8mm i.d.×30cm) を直列につないで用い、溶離液には THF を使用した。Table 1-6 に示した重量平均分子量(Mw)ならびに数平均分子量(Mn)は東ソー（株）製の標準ポリスチレンによる検量線を用いた、いわゆるポリスチレン換算分子量である。

(3) 末端二重結合導入率

末端二重結合導入率の測定は ^{13}C NMR 法により行った。NMR 装置は日本電子（株）製の JNM-GX270 を使用し、スペクトルの帰属には STNinternational のデータベース SPECINFO を利用した。なお、 ^{13}C NMR 測定は核オーバーハウザー効果を消去したデカップリング法を用いるとともに、各炭素原子の緩和時間の違いによる影響を無くすためにパルス繰り返し時間を長く取り（15 秒）、かつ緩和試薬（鉄アセチルアセテート）を 0.5% 添加して行った。その結果、測定結果

が繰り返し時間など測定条件に無関係になることを確認した。

また別に、原試料を St および MMA と共重合してマクロモノマー、St、ならびに MMA のランダム共重合体を合成する。その際、できるだけ高分子量になるような重合条件を選択すれば、未反応のマクロモノマー分子は分離したピークとして観測できるから、重合に関与したマクロモノマー分子の比率を GPC により決定できる。この方法の場合には、加えた St あるいは MMA の単独重合体も未反応マクロモノマーに混ざる可能性があるが、マクロモノマーと MMA の St に対する共重合反応性比は同一と考えられるので、アゼオトロピック条件でマクロモノマー、MMA および St 混合物の共重合を行えば、そのような望ましくない生成物の発生は避けられる。試料 No.1 および 2 の末端二重結合導入率はこの方法で決定した。試料 No.3 および 4 の場合には、マクロモノマー自身が St を含有するので、多量の MMA との共重合を行い、マクロモノマー中の St 成分を UV 検出器にて定量すれば、重合に関与したマクロモノマー分子と重合しなかった成分を分離したピークとして観測できる。試料 No.1 および 4 の共重合条件を Table 1-7 に示す。

3.3. 実験結果

(1) 分別精製

試料 No.1~4 を分別精製して得られた各フラクションの分子量分布の重ね合わせ曲線と分別精製前のサンプルの分子量分布の比較をそれぞれ Fig. 1-14(1)~(4) に示す。試料 No.2 以外は重ね合わせ曲線と分別精製前試料の分子量分布曲線との比較は良い一致を示している。このことから原試料は望ましくない、低分子量成分を含まず、また、分別精製の結果も満足できると結論して良い。Fig. 1-14(2) の場合には低分子量領域で不一致が見られるが、これは原試料が低分子量成分を多く含むため精製中に失われたものと考えられる。

(2) NMR 測定

マクロモノマー合成反応中、末端にカルボキシル基を持つプレポリマーと GMA との反応は分子量に無関係に起こると考えられるので、試料 No.1~4 の分別フラ

Table 1-7 Copolymerization conditions for measurements of the content of unsaturated end group

Polymerization condition	Experiment No.			
	1	2	3	4
Monomer composition (mol%) ^{a)}	MM(1)/St/MMA = 5/50/45	MM(2)/St = 50/50	MM(3)/MMA = 1/99	MM(4)/MMA = 1/99
Initiator (AIBN) (mol%) ^{b)}	8.4	8.4	0.67	0.67
Chain transfer agent (laurylmercaptan) (mol%) ^{b)}	—	—	0.55	0.55
Time (h)	8	8	20	20
Temperature (°C)	60	60	60	60
Total concentration of monomers (wt%)	20	20	50	50
Solvent	Toluene	Toluene/MEK	Toluene	Toluene

^{a)} MM(1) denotes the macromonomer of No.1 in Table 1.

^{b)} Mol% of AIBN and laurylmercaptan are given against total monomer content.

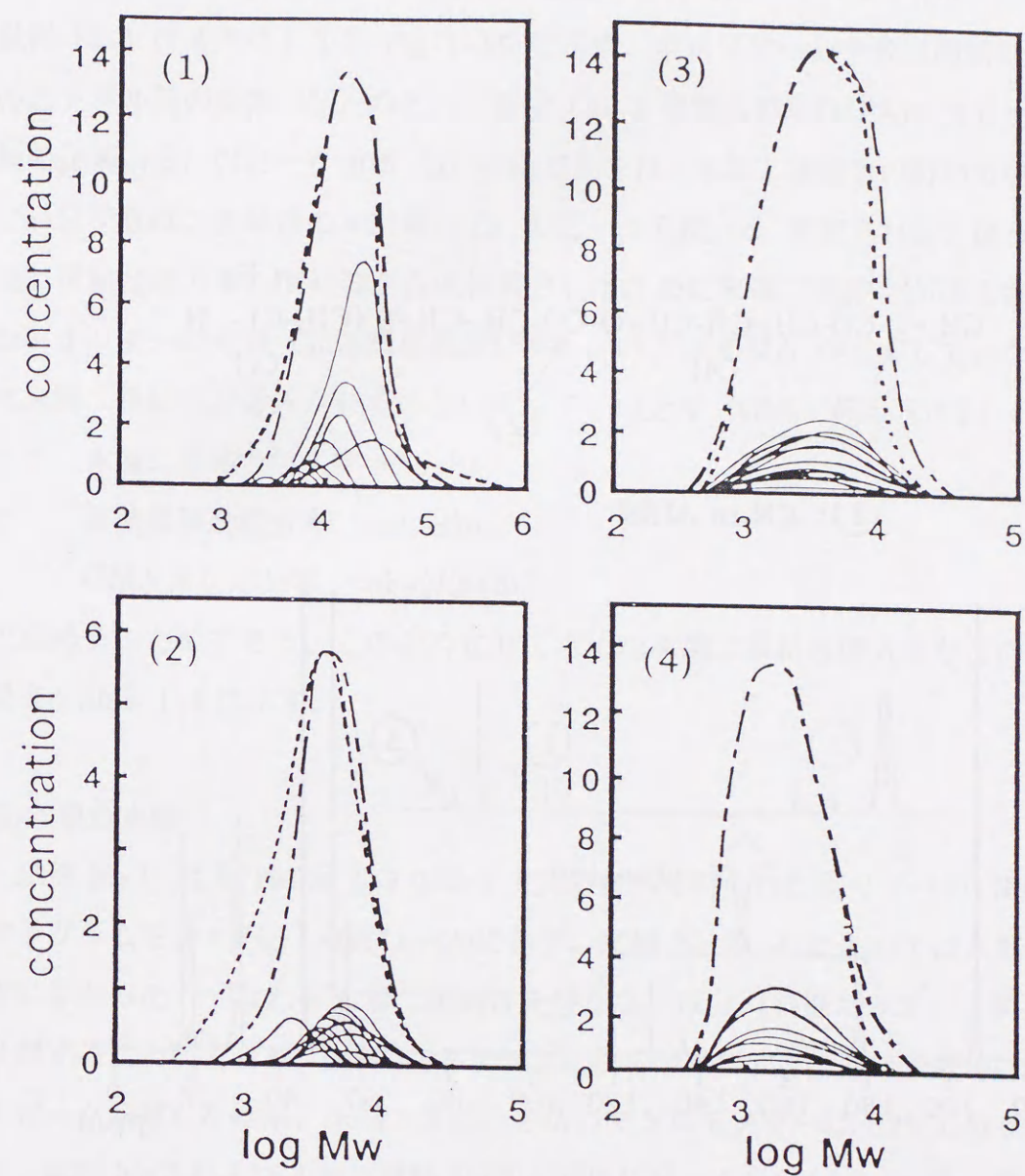


Fig. 1-14 Molecular weight distributions of macromonomers and their fractions separated by successive precipitation fractionation, determined by GPC using standard polystyrenes as reference. (1), (2), (3), and (4) show the data of samples Nos.1, 2, 3, and 4, respectively.

..... : molecular weight distribution of the original macromonomer.
 ——— : molecular weight distribution of each fraction.
 - - - - : sum of molecular weight distributions of the fractions.

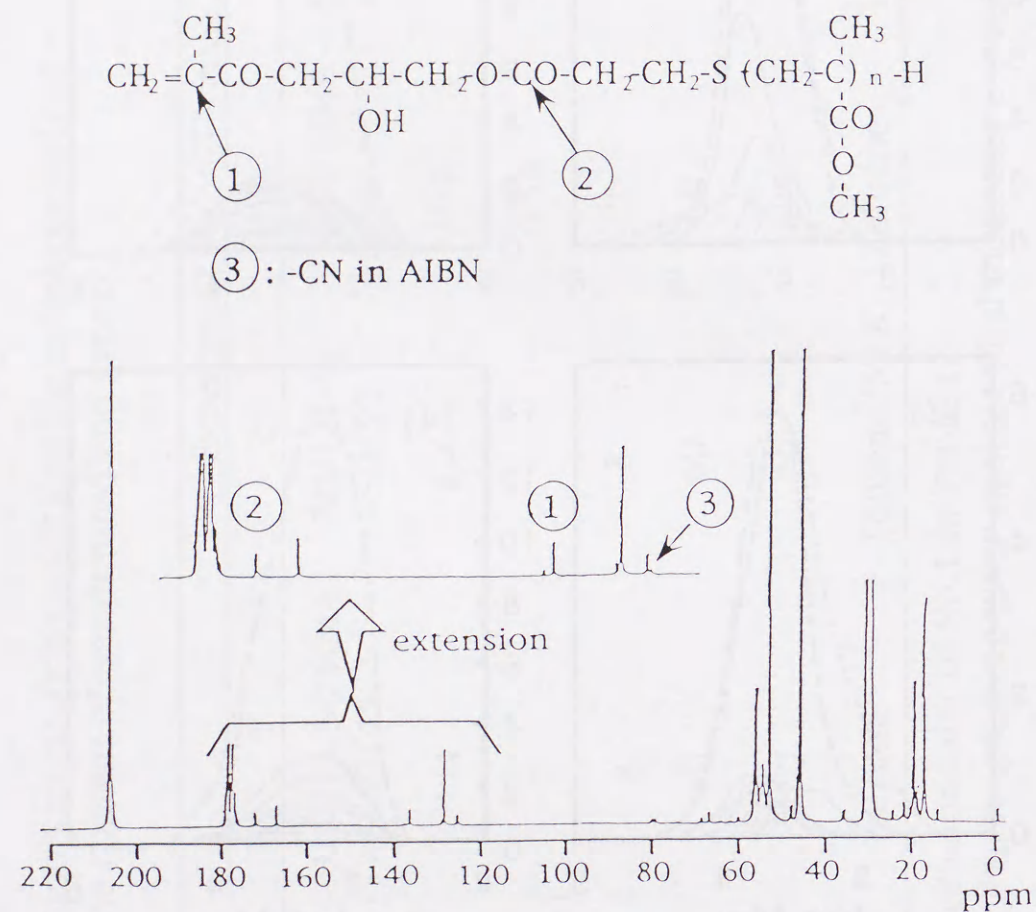


Fig. 1-15 ¹³CNMR spectrum for the central fraction of sample No.1. Assignments were carried out with SPECINFO of STN international.

クシヨンの中央部分を取り、¹³CNMR の測定を行った。スペクトルの一例として試料 No.1 のスペクトルを Fig. 1-15 に示す。全ポリマー分子数は開始剤(AIBN)のニトリル基の炭素 (③) のピーク面積 (a) と連鎖移動剤(MPA)のカルボキシル基の炭素 (②) のピーク面積 (b) の和で表され、末端二重結合の付いているポリマー分子数は二重結合のα炭素 (①) のピーク面積 (c) で表される。従って、末端二重結合導入率、開始剤から直接重合したために末端二重結合が導入されていないポリマーの分率 (非連鎖移動鎖分率)、および GMA が反応していないために末端二重結合が導入されていないポリマーの分率 (GMA 未反応分率) は、

$$\text{末端二重結合導入率} = c/(a+b)$$

$$\text{非連鎖移動鎖分率} = a/(a+b)$$

$$\text{GMA 未反応分率} = (b-c)/(a+b)$$

で求めることができる。このようにして求めた末端二重結合導入率などの測定結果を Table 1-8 に示す。

(3) 共重合実験

試料 No.1~4 を Table 1-7 の条件で共重合して得られたポリマーの GPC クロマトグラムを各々 Fig. 1-16(1)~(4) に示す。試料 No.2~4 においては共重合に関与しなかった、すなわち末端二重結合を持たない成分 (斜線で示す) を明らかに分離することができる。試料 No.2 ではピークの分離は良く、低分子量側に注目してピーク分離した結果、末端二重結合を持つマクロモノマーは 82%であった。また、試料 No.3 および 4 共に試料 No.2 と同様にピーク分離して、末端二重結合を持つマクロモノマーを求めたところ各々 70%、95%となり、いずれの場合も NMR 分析結果との一致は実用上満足できる。また、未反応マクロモノマー成分の GPC 極大値は、いずれの場合にも Fig. 1-14 に示した原試料の値に一致している。このようにして決定した末端二重結合を持つマクロモノマーの重量比を Table 1-8 に示す。試料 No.1 はマクロモノマーの分子量が大きいため未反応のマクロモノマーを明確に分離することができなかったが、ショルダーが現れていることから重合に関与しない、すなわち末端二重結合を持たない成分が含まれていることは確

Table 1 - 8 Content of unsaturated end group (CUE) determined by ^{13}C -NMR spectra and from GPC of copolymerization products

No.	From ^{13}C -NMR spectra			From GPC charts of copolymerization polymers	
	Content of the component unreacted with GMA (wt%)	Content of the components polymerized directly with initiator (wt%)	CUE (wt%)	CUE (wt%)	CUE (wt%)
1	12	13	75	—	—
2	18	0	82	78	78
3	40	0	60	70	70
4	2	0	98	95	95

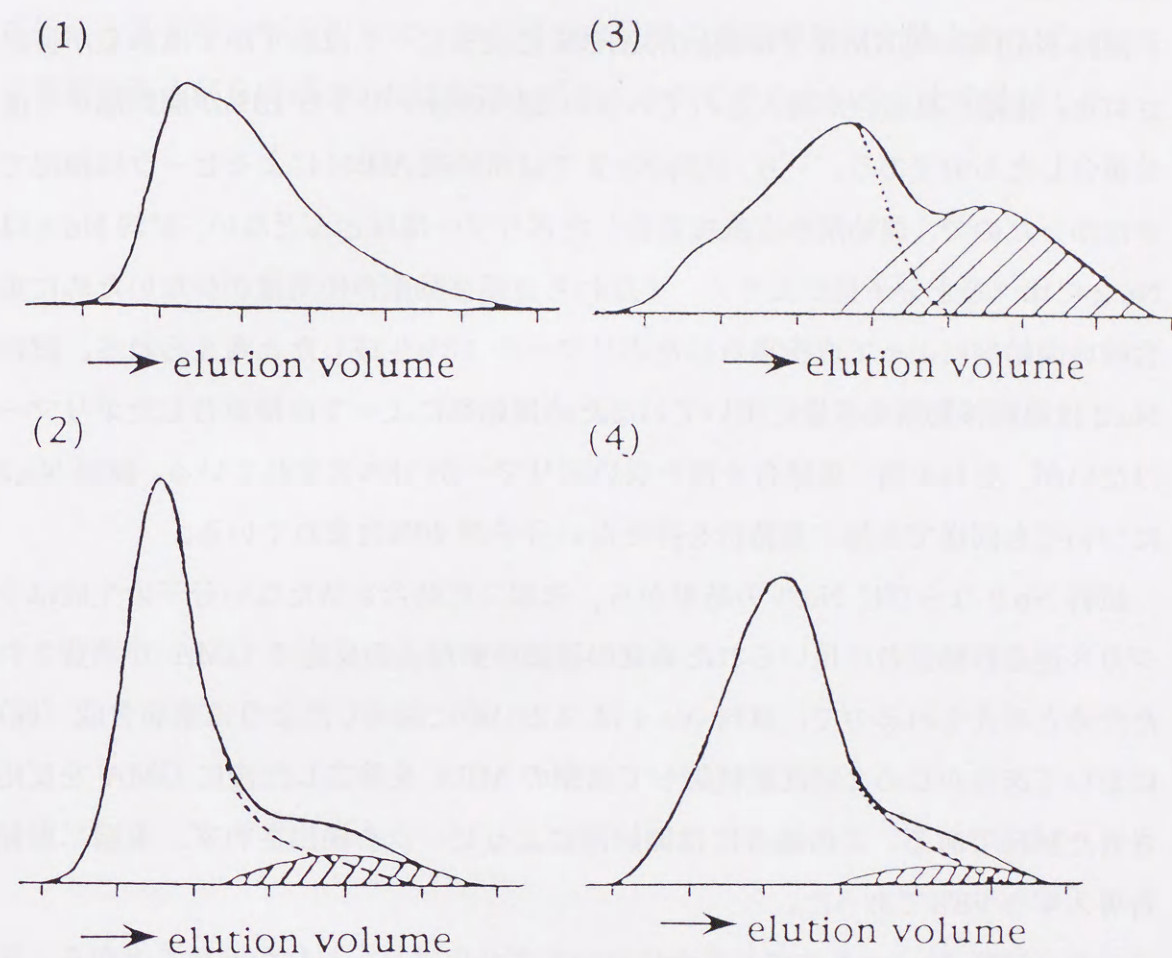


Fig. 1 - 16 GPC chromatograms of copolymerization products obtained by the experiments in Table 2. Molecular weight is lower to the right in each chromatogram. Hatched areas correspond to unreacted macromonomers. (1), (2), (3), and (4) show the data for copolymerization products in Nos. 1, 2, 3, and 4 of Table 2, respectively. (1) and (2) were obtained with an RI detector, whereas (3) and (4) were obtained with a UV detector.

かである。

3.4. 考察

試料 No.1 の ^{13}C NMR では開始剤 AIBN によるピークはわずかではあるが検出された。末端二重結合が導入されていない 25%の分子のうち 13%が開始剤から直接重合したものである。一方、試料 No.2 では開始剤 AIBN によるピークは検出できなかったため、開始剤から直接重合したポリマーはほとんどない。試料 No.1 は No.2 に比べると分子量が大きく、すなわち連鎖移動剤の使用量が少ないために重合時の開始剤によって直接重合したポリマーが 13%生成したと考えられる。試料 No.2 は連鎖移動剤を多量に用いているため開始剤によって直接重合したポリマーはないが、なお末端二重結合を持たないポリマーが 18%含まれている。試料 No.3 についても同様で末端二重結合を持たない分子が 40%含まれている。

試料 No.2 ならびに No.3 の結果から、末端二重結合を持たない分子の生成はラジカル連鎖移動重合に用いられた過剰の連鎖移動剤との反応で GMA が消費されたためと考えられるので、試料 No.4 は 3.2(1)節に説明したように東亜合成(株)においてあらかじめ 2 回沈澱精製して過剰の MPA を除去した後に GMA を反応させた試料である。この場合には開始剤によるピークも検出されず、末端二重結合導入率も 98%であった。

また、試料 No.1~4 共に共重合においてゲル化は見られなかったことから、両末端に二重結合を持つマクロモノマーはほとんどないと考えて良い。

前述の塚原、柘植らの研究では、重合開始剤から直接重合した成分の検出法が論じられ、GMA との未反応成分については研究していないが、彼らの場合には GMA との反応の前に末端カルボキシル基を有するプレポリマーをベンゼン-石油エーテル系で 3~4 回溶解沈澱を繰り返し精製しているため、末端二重結合を持たない成分は全て開始剤から直接重合したものと考えて良いであろう。

3.5. 結論

^{13}C NMR によるマクロモノマーの末端二重結合導入率決定法は、共重合により

合成したポリマーの GPC クロマトグラムから求めた末端二重結合導入率と良い一致を示し、マクロモノマー純度決定に用いることができる。

また、マクロモノマーの合成において GMA との反応の前、すなわち末端カルボキシル基を持つプレポリマーの段階で未反応の連鎖移動剤を除去すれば、末端二重結合導入率をほぼ 100%にまで上げることができることを確認した。

第4節 耐候性

4.1. はじめに

本研究で用いている星型ポリマーの合成法、すなわちメルカプタン系連鎖移動剤を用いて合成したマクロモノマーから星型ポリマーを合成する場合には、スルフィド結合が星型ポリマー中に含まれる。塗料用樹脂の最大課題の一つは耐光性であるが、このスルフィド結合は塗膜の光劣化を引き起こすことが知られている。ここでは、スルフィド結合による光劣化の反応機構を解析し、スルフィド結合を含む星型ポリマーの光劣化はスルフィド結合をスルホン化することによって避けられることを確認した。

4.2. 実験および分子軌道計算

(1) 試料

促進耐候性試験のサンプルとして、以下の4種を用いた。本来、星型ポリマーの耐光性を確保することを目的としているが、ここではスルフィド結合による光劣化の反応機構解析および耐光性に対するスルホン化の効果確認を目的としているので、単純な系である線状ポリマーを主な試料としている。また、スルフィド結合を含む星型ポリマーの場合には光劣化によって顕著な分子量低下が起こるので、光劣化箇所の確認のためにスルホン化していない星型ポリマーも試料として使用した。

試料 No.1 :

メチルメタクリレート(MMA)のホモポリマー。連鎖移動剤として3-メルカプトプロピオン酸を用いた。このポリマーはマクロモノマー化していない。また、以下の試料に用いられているマクロモノマーにも同じ連鎖移動剤を使用している。

試料 No.2

MMAと2-ヒドロキシエチルメタクリレート(HEMA)の2成分系マクロモノマーをスチレン(St)とアゼオトロピック条件にて共重合した星型ポリ

マー。重合条件は第2節と同じである。

試料 No.3

試料 No.1 をスルホン化したポリマー。試料 No.1 を塩化メチレンに溶解し、イオウのモル数の10倍モルのm-クロロ過安息香酸を加え、0℃で1時間攪拌した。反応終了後、溶液を多量のヘキサン中に投じてポリマーを沈澱させた。沈澱したポリマーから真空乾燥にてヘキサンを除去し、テトラヒドロフラン(THF)/水-メタノール混合溶液(水:メタノール=3:7)による沈澱精製を5回繰り返した後、再び真空乾燥したものを試料とした。

試料 No.4

Referenceとして使用した線状ポリマー。試料 No.2 と同じモノマー組成となるようにSt/MMA/HEMA=50/40/10(wt%)とした。

試料 No.1~4 の化学構造ならびに分子量を Table I-9 に示す。

(2) スルホン化度の測定

スルホン化度はイオウに対する α 水素、および β 水素に起因する ^1H NMRのピーク面積の測定ならびにm-クロロ過安息香酸の反応量の経時変化のヨードメトリーによる追跡によって確認した。 ^1H NMR測定には測定装置はJEOL JNM-GSX400(日本電子(株)製)、溶媒は重クロロホルムを用いた。ピークの帰属は既知化合物の化学シフト、ホモスピンドカップリング実験、および緩和時間測定実験により決定した。なお、 ^1H NMRによるスルホン化度の測定は(株)東レリサーチセンターに依頼して行った。

(3) 促進耐候性試験

上記ポリマーサンプルを塗料用シンナーに溶解しガラス板に塗布した後に140℃で30分間焼き付け乾燥させたものを試料とした。促進耐候性試験はスガ試験機(株)製SWMを用い、ブラックパネル温度63℃、1時間当たり12分間の水スプレー条件下で行った。

Table 1-9 Composition and molecular weights of samples

Sample No.	Type	Composition	Molecular weight ($\times 10^3$)	
			M_n	M_w
1	Prepolymer ^{a)}	MMA	6.2	12
2	Star polymer	MM/St=50/50(mol%) (MM:Macromonomer ^{b)} MMA/HEMA=80/20(wt%))	1.3	2.7
3	Sulfonated prepolymer ^{c)}	MMA	6.2	12
4	Reference polymer	St/MMA/HEMA=50/40/10(wt%)	8.2	13

a) Molecular formula, $\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{S-PMMA}$.

b) Molecular formula,



c) Molecular formula, $\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{-PMMA}$.

(4)分子量、分子量分布測定

分子量分布は東ソー(株)製のゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)システムにより、カラム温度 40℃にて測定した。カラムは東ソー(株)製の TSK_{gel}GMH_{XL}と TSK_{gel}G2500H_{XL} (どちらも 7.8mm i.d.×30cm) を直列につないで用いた。また、溶離液には THF を使用した。分子量の値は、標準試料として東ソー(株)製の標準ポリスチレンを用い、ポリスチレン換算分子量として求めた。

(5)分子構造解析

促進耐候性試験によるポリマーの分子構造変化は ¹³CNMR により解析した。測定装置は JEOL JNM-GMX270(日本電子(株)製)、溶媒は重アセトンを用いた。ピークの帰属には STN international のデータベース SPECINFO を利用した。

(6)分子軌道計算

半経験的分子軌道計算プログラムパッケージである MOPAC version 6²¹⁾を用い、ジエチルスルフィドをモデル分子としてスルフィド結合の結合次数およびスルフィド結合解離反応における反応障壁の計算を行った。計算方法として、多価電子系を正しく計算できるように開発された PM3 法を用いた²²⁾。基底状態の計算は、閉殻構造であることから異なるスピンの軌道を一致させる制限型 Hartree-Fock 法により行った。一重項励起状態では電子配置間の相互作用が問題となるため、最高占有軌道と最低非占有軌道における電子配置を考慮した配置間相互作用を適用した。さらに、三重項励起状態の計算では、異なるスピンの軌道を区別した非制限型 Hartree-Fock 法を用いた。反応障壁の計算は、一方のスルフィド結合の結合長のみを固定して構造最適化を行い、最適化された構造における生成熱を、固定したスルフィド結合の結合長に対してプロットすることによって行った。

4.3. 実験結果

(1)スルホン化

Fig. 1-17 に試料 No.1 とそのスルホン化試料 (No.3) の ¹HNMR スペクトルを

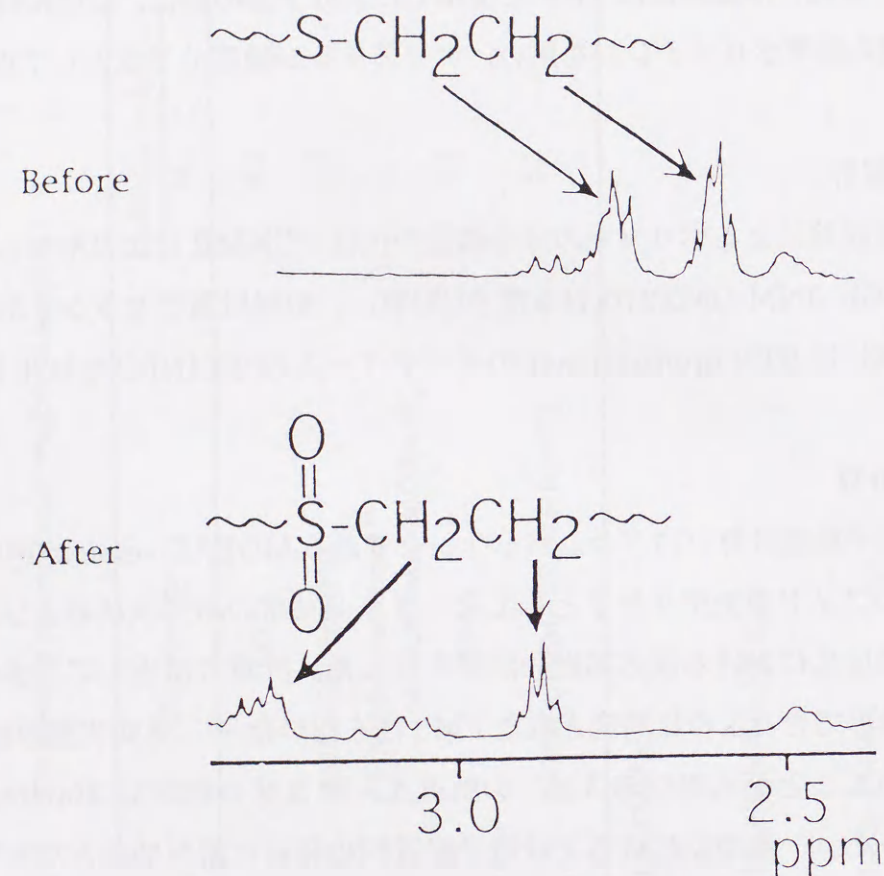


Fig. 1-17 Comparison between $^1\text{H-NMR}$ spectra before and after sulfonation (sample, No.1).

示す。それぞれのピークは図に示すように帰属される。スルホン化試料では 2.6 および 2.7ppm 付近のスルフィドに起因するピークが消滅し、2.9 および 3.3ppm 付近のスルホンに起因するピークのみが現れていることから、試料 No.3 はほぼ完全にスルホン化されていると考えられる。また、プレポリマー（試料 No.1）のスルホン化に際して添加した m-クロロ過安息香酸の反応量の経時変化をヨードメトリーによって追跡した結果を Fig. I-18 に示す。m-クロロ過安息香酸を 13.4 倍モル添加し 0°C で反応させた場合および 8 倍モル添加し室温で反応させた場合では、反応時間 5 分で反応率はほぼ 100% に達している。試料 No.3 は m-クロロ過安息香酸を 10 倍モル添加し 0°C で 1 時間反応させたものであるため、このヨードメトリーの結果からも、この試料がほぼ完全にスルホン化されていると考えられる。

(2)耐光性試験

試料 No.1~4 の各ポリマーの促進耐候性試験前後における目視による外観の変化ならびに GPC による分子量測定結果を Table I-10 に示す。スルフィド結合が存在しない比較試料である試料 No.4 では促進耐候性試験前後において分子量の低下も外観の変化も全く認められなかった。また、マクロモノマー化しておらずスルフィド結合がポリマー末端に存在する試料 No.1 では分子量の変化はほとんど認められなかったが、黄変が観測された。これに対し星型ポリマーの幹と枝を結びつけている位置にスルフィド結合が導入されている試料 No.2 では GPC により極端な分子量低下が観測され、同時に黄変が認められた。しかしながら、スルフィド結合をスルホン化した試料 No.3 は促進耐候性試験時間 400 時間を越えても黄変は見られなかった。試料 No.1 で見られた黄変が試験時間 100 時間までに現れていることと対照的である。

試料 No.2 の促進耐候性試験前後における $^{13}\text{C-NMR}$ スペクトルの変化を Fig. I-19 に示す。試験後に R-CH₂CH(OH)CH₂O₂CCH₂CH₂S-R' 部に関係している 20(-CH₂S-)、34(-CH₂-)、67(-CH₂CH(OH)CH₂-)、173(-CO-)ppm 付近のピーク強度に減少が見られる。また、同様に試料 No.1 でも試験後で HOOCCH₂CH₂S-R 部のピーク強度の減少が見られた。これらの結果は、試料 No.1 および 2 において、

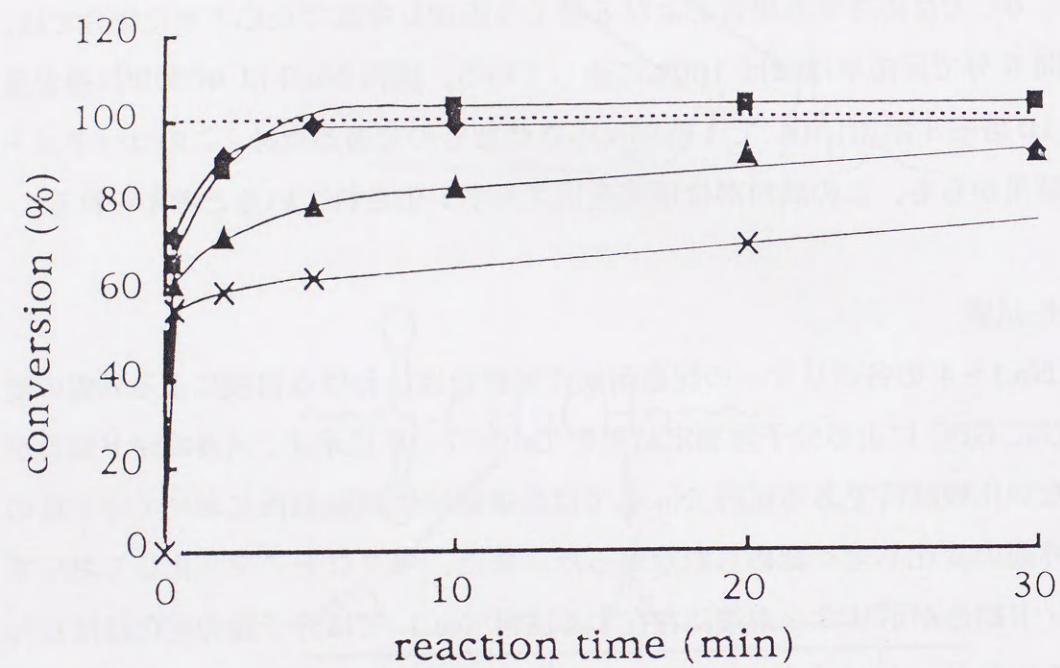


Fig. I -18 Rate of sulfonation reaction of sample No.1.
Mole ratio of m-chloroperbenzoic acid to sulfur atom:
■13.4, ◆8.0, ▲8.0, ×2.6.
Reaction temperature; ■0°C, ◆0°C,
▲room temperature, ×0°C.

Table I -10 Changes in appearance and molecular weights by accelerated weathering test

Sample No.	Test time (h)	Appearance	Molecular weight ($\times 10^3$)	
			M_n	M_w
1	0	Clear	6.7	11
	430	Yellow	6.8	11
2	0	Clear	6.2	40
	500	Yellow	4.0	5.2
3	0	Clear	6.7	11
	400	Clear	—	—
4	0	Clear	8.2	13
	500	Clear	8.3	16

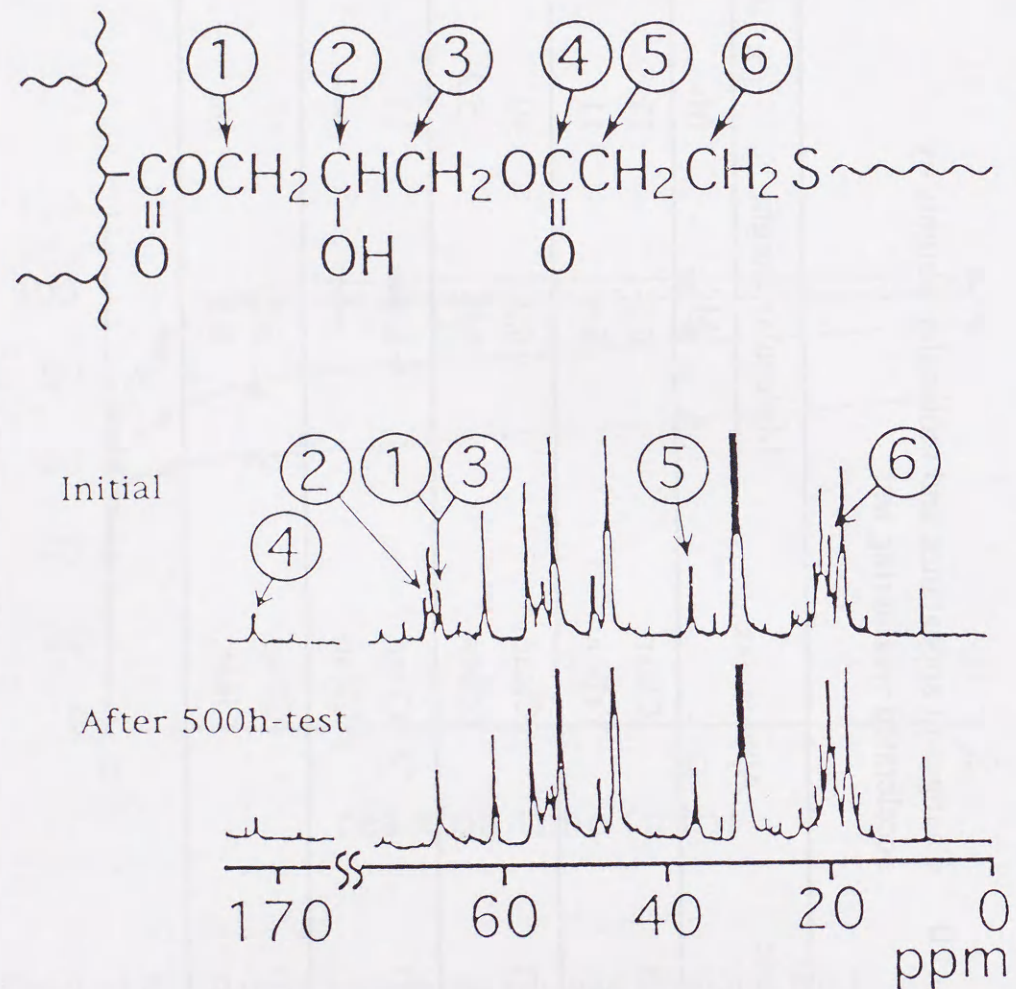


Fig. 1-19 Comparison between ^{13}C -NMR spectra of sample No.2 before and after accelerated weathering tests.

-S-部分に分解、変質が生じていることを示している。なお、試料 No.3 では ^{13}C NMR スペクトルに何ら変化は認められなかった。

4.4. 考察

試料 No.1 および 2 の促進耐候性試験前後における外観、分子量および ^{13}C NMR の変化を総合すると、紫外線照射によってポリマーのスルフィド結合もしくはその周辺で結合の切断が生じていると推定できる。

スルフィド結合の酸化機構については沢木らの研究があるが²³⁾、酸素存在下の光劣化に関する研究はほとんど見当たらないので、分子軌道計算によってスルフィド結合切断の可能性について検討した。Table I-11 に MOPAC によって算出したジエチルスルフィドの結合次数を示した。励起状態における結合次数は検討したいずれの場合においてもほぼ同一の値を示しているが、基底状態で得られた値に比べて有意に小さいことが表から分かる。この結果は、ジエチルスルフィドの励起状態では基底状態に比べてスルフィド結合が弱くなっていることを示している。さらに、Table I-11 には比較のためにジエチルスルフィドのエチル基をカルボン酸およびカルボン酸エステルで修飾した 2 種類の分子についての結合次数の計算結果も示した。いずれの場合にも、基底状態、励起状態で、それぞれ互いにほぼ等しい結合次数を与えていることが分かる。

MOPAC を用いて計算したジエチルスルフィドのスルフィド結合が解離する際の反応障壁を Fig. I-20 に示す。計算では、ジエチルスルフィドに二つあるスルフィド結合の一方を適当な結合長(d)に固定し、その他の座標変数をエネルギーが最小になるように最適化した。このときの生成熱を結合長 d における生成熱とし、d の値を変化させながら、同様の計算を行うことによって反応障壁を求めた。光吸収による電子励起は、基底状態の最適化構造からその構造を変化させずに、垂直に一重項励起状態に遷移すると考えられる(Fig. I-20 の垂直の矢印)。この状態では d の増加に伴って生成熱が増加しており、多光子吸収のような過程で大きなエネルギーが吸収されないかぎり結合解離は起こらないと考えられる。一方、三重項励起状態では $d \sim 2.5 \text{ \AA}$ 付近にポテンシャルの極大があり、これを越えるのに十

Table I -11 C-S bond order of diethyl sulfide and related molecules

Molecular formula	Calculated geometry ^{a)}	Electronic state	Bond order of C-S
(C ₂ H ₅) ₂ S	a	Ground state	0.980
		Singlet state	0.675
		Triplet state	0.675
(C ₂ H ₄ COOH) ₂ S	b	Singlet state	0.671
	c	Triplet state	0.686
		Ground state	0.986
CH ₃ O-CO-C(CH ₃) ₂ -S-C ₂ H ₄ COOH	a	Singlet state	0.666
	c	Triplet state	0.666
		Ground state	0.987
CH ₃ O-CO-C(CH ₃) ₂ -S-C ₂ H ₄ COOH	a	Ground state	I 0.987 II 0.982
	b	Singlet state	0.654
	c	Triplet state	0.654 0.679

^{a)} a : optimized geometry of electronic ground state.
 b : optimized geometry of singlet excited state.
 c : optimized geometry of triplet excited state.

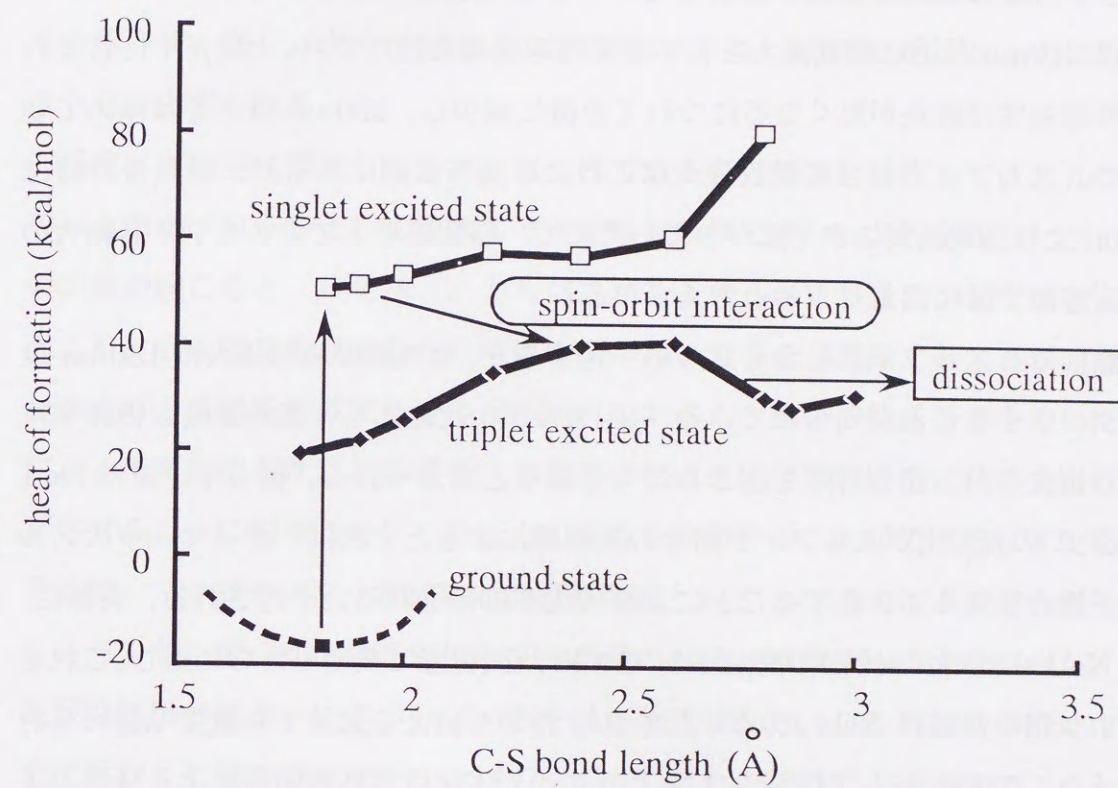


Fig. 1 -20 Relation between heat of formation and C-S bond length by molecular orbital calculation.

分なエネルギーが与えられていれば結合解離が生じると考えられる。基底状態から一重項励起状態への遷移には約 76kcal/mol のエネルギーを要する。これだけのエネルギーを与えられて系が励起された後に、スピン-軌道相互作用によって三重項励起状態へ遷移した場合、系は $d \sim 2.5 \text{ \AA}$ 付近のポテンシャル極大を越えるのに十分なエネルギーを有していると考えられる。このような過程を通じてスルフィド結合が切断されラジカルが発生すれば、このラジカルが酸素と反応してパーオキシラジカルになり、劣化が進行していくことは容易に推定される。スルフィド結合は 210nm 付近に吸収極大を有する紫外線吸収を起こす²⁴⁾。太陽光中に含まれる紫外線強度は波長が短くなるにつれて急激に減少し、290nm 以下では極めて弱くなる。スルフィド結合の吸収極大はこれより短波長側にあるが、吸収帯の裾は 290nm より長波長側にまで広がっているため、自然環境下でのスルフィド結合の解離反応は十分に起こりうると考えられる。

これに対しスルフィド結合をスルホン化すると、紫外線の吸収極大は 180nm 以下にシフトすることが知られている²⁴⁾。スルホン化によって紫外線吸収の確率はかなり抑えられ、結合解離も起こりにくくなると考えられる。従って、試料 No.1 および 2 の光劣化がスルフィド結合の光解離によるとすれば、ポリマー中のスルフィド結合をスルホン化することにより劣化が抑制されると予想される。実際に、試料 No.1 の試料が耐候性試験において 100 時間程度で黄変したのに対し、これをスルホン化した試料 No.4 の試料では 400 時間を越える試験でも黄変は認められなかった。この結果は、試料 No.1 および 2 の光劣化は紫外線吸収によるスルフィド結合の解離が支配的要因であることを強く主張している。同時に、スルフィド結合をスルホン化することによって、光劣化を避けられる可能性が示されたと言える。スルホン化したポリマーの塗料用樹脂としての総合的評価は後で述べる。

光劣化の機構としてスルフィド結合の光解離の他に以下に述べる 2 種の反応の可能性も検討した。すなわち、逆マイケル反応とスルフィドの α 水素のプロトン化である²⁵⁾。これらの反応が共存するならば、劣化機構はかなり複雑になり、対策の困難さも増加すると予想される。試料 No.1 および 2 における逆マイケル反応は $R-O_2C-CH_2-CH_2-S-R'$ が $R-O_2C-CH=CH_2+HS-R'$ へ解離する逆付加反応であり、

生成物における電子吸引基であるカルボニル基とオレフィン部分との共鳴による安定化によって進行すると考えられる。すなわち、この反応の進行には出発物質のイオウ原子とカルボニル基との間に 2 個のメチレン基が存在する必要がある。このメチレン基を 1 個にすると逆マイケル反応は進行しないはずであるため、連鎖移動剤の種類を変えて $R-O_2C-CH_2-S-R'$ の構造を持つ試料ポリマーを合成した。この場合においても促進耐候性試験の結果は、すでに述べたものと変わらず顕著な黄変を示した。紫外線吸収によるスルフィド結合の光解離はこの場合でも起こりうるため、逆マイケル反応はここで問題にしている光劣化の要因からは除外しても良いと思われる。

通常、官能基に隣接した α 水素は活性であることが多い。従って、スルフィドの α 水素がプロトン化して脱離する可能性も無視できない。このようにプロトンの脱離が起こると、後に残ったカルバニオンとカルボニル基との間で縮合反応が起こり、5 員環を形成すると同時に切断が起こりうる。実際、 α 水素が脱離してしまえば 5 員環を形成する縮合反応が可能であることを分子軌道計算を用いた解析によっても確認した。この場合、5 員環の形成を阻害すれば生成物の安定性を低下させることになるため、この反応の進行を抑制することができるはずである。そこで、マクロモノマー合成時の連鎖移動剤として p-メルカプト安息香酸を使用し、ベンゼン環の剛直性を利用して 5 員環の形成を阻害することを試みた。促進耐候性試験の結果、このポリマーもやはり黄変を示し、しかも黄変の時期は本研究で検討した他のポリマーに比べて早まっていた。従って、 α 水素のプロトン化についても、ここで問題にしている光劣化の要因から除外しても良いと思われる。なお、黄変の時期が早まった理由としては、スルフィド自体の光吸収に加えてベンゼン環による光吸収も起こり、ここで得たエネルギーが分子内で移動することによりスルフィド結合の解離を助長していることも考えられる。

4.5. 結論

スルフィド結合を含むポリマーと含まないポリマーの光劣化実験の前後の分子構造の変化を分子量分布測定および ^{13}C NMR により解析し、それらを分子軌道計

算を用いた反応機構の解析結果と総合することによってスルフィド基の光劣化機構について検討した。その結果、使用した連鎖移動剤に起因するスルフィド結合の光吸収による解離反応が劣化に対して支配的であると考えられた。この推定機構に基づいて耐光性の向上手法を考察し、スルフィド結合をスルホン化することにより耐光性が向上することを見いだした。スルホン化のプロセスはそれほど複雑でなく、工業化の容易さという条件に対しても抵触しない範囲のものであると考えている。

文献

- 1) W.H.Stockmayer, *J.Chem.Phys.*, 13, 199(1945).
- 2) S.Teramachi and Y.Katou, *Macromolecules*, 4, 54(1971).
- 3) S.Teramachi, A.Hasegawa, Y.Shima, M.Akatsuka, and M.Nagasawa, *Macromolecules*, 12, 992(1979).
- 4) S.Teramachi, A.Hasegawa, and S.Yoshida, *Polym.J.*, 14, 161(1982).
- 5) S.Teramachi, A.Hasegawa, and S.Yoshida, *Macromolecules*, 16, 542(1983).
- 6) S.Teramachi, A.Hasegawa, F.Sato, and N.Takemoto, *Macromolecules*, 18, 347(1985).
- 7) 大津隆行, “高分子合成の化学”, 化学同人, 京都(1978), p.109.
- 8) 高分子学会編著, “共重合1”, 培風館, 東京(1975), p.5.
- 9) 高分子学会編著, “共重合1”, 培風館, 東京(1975), p.6.
- 10) 山下雄也編著, “マクロモノマーの化学と工業”, アイピーシー, 東京(1989), p.39.
- 11) 高分子学会編, “入門高分子特性解析”, 共立出版, 東京(1984), p.60.
- 12) B.H.Zimm and W.H.Stockmayer, *J.Chem.Phys.*, 17, 1301(1949).
- 13) E.F.Cassasa and G.C.Berry, *J.Polym.Sci., A-2*, 4, 881(1966); E.F.Cassasa and Y.Tagami, *ibid.*, A-2, 6, 63(1968); G.C.Berry, *ibid.*, A-2, 6, 1551(1968).
- 14) B.H.Zimm and R.W.Kilb, *J.Polym.Sci.*, 37, 19(1959).
- 15) I.Noda, T.Horikawa, T.Kato, T.Fujimoto, and M.Nagasawa, *Macromolecules*, 3, 795(1970).
- 16) P.G.de Gennes, “Scaling Concepts in Polymer Physics”, Cornell University Press, Ithaca, N.Y.(1979).
- 17) I.Noda, “Applicability of the Scaling Concepts to Thermodynamic and Viscoelastic Properties of Polymer Solutions” in “Molecular Conformation and Dynamics of Macromolecules in Condensed Systems”, M.Nagasawa, Ed., Elsevier, Amsterdam(1988).
- 18) Y.Takahashi, Y.Isono, I.Noda, and M.Nagasawa, *Macromolecules*, 18,

- 1002(1985).
- 19) 高分子学会編, “共重合 1-反応解析”, 培風館, 東京(1975), p.7.
 - 20) Y.Tsukahara, Y.Nakanishi, Y.Yamashita, H.Ohtani, Y.Nakashima, Y.Fang Luo, T.Ando, and S.Tsuge, *Macromolecules*, 24, 2493(1991).
 - 21) J.J.P.Stewart, MOPAC Ver.6 QCPE#455(1990).
 - 22) J.J.P.Stewart, *J.Comp.Chem.*, 10, 209(1989).
 - 23) Y.Watanabe, N.Kuriki, K.Ishiguro, and Y.Sawaki, *J.Am.Chem.Soc.*, 113, 2677(1991).
 - 24) R.M.Silverstein, “有機化合物のスペクトルによる同定法”, 東京化学同人, 東京(1983), p.160.
 - 25) 大饗茂, “有機イオウ化合物の化学”, 化学同人, 京都(1968), p.105.
 - 26) K.Ito, Y.Tomi, and S.Kawaguchi, *Macromolecules*, 25, 1534(1992).
 - 27) Y.Tsukahara, S.Kohjiya, K.Tsutsumi, and Y.Okamoto, *Macromolecules*, 27, 1662(1994).

第II章 アクリル系星型ポリマーの合成と塗料のハイソリッド化

1. はじめに

マクロモノマーのラジカル重合法により合成した星型ポリマーは、対応する線状ポリマーに比べてかなりの低粘度化が見込まれるとともに、マクロモノマー合成時に導入されるイオウ原子による光劣化の問題もスルホン化によって解決の目処がたった。

そこで、地球環境保護の観点から重要な課題となっている有機溶剤排出量低減¹⁾³⁾のためのハイソリッド塗料への星型ポリマーの適用性検討を目的として、実際の塗料用樹脂に近い組成の星型ポリマーによるハイソリッド化および耐光性に関する研究を行った。

2. 実験方法

2.1. 合成

用いたアクリル系マクロモノマーは、3-メルカプトプロピオン酸を連鎖移動剤とするラジカル連鎖移動法⁴⁾により得たプレポリマーとメタクリル酸グリシジルとの反応により末端二重結合を導入したもので、東亜合成(株)にて合成された。組成はスチレン(St)/n-ブチルメタクリレート(BMA)/2-エチルヘキシルメタクリレート(EHMA)/n-ブチルアクリレート(BA)/2-ヒドロキシエチルメタクリレート(HEMA)/=30.6/10.2/20.4/20.4/18.4(wt%)、分子量は $M_n=1530$ 、 $M_w=2530$ (ゲルパーメーションクロマトグラフィー(GPC)によるポリスチレン換算値)である。合成法の改良により、前述の方法で決定したマクロモノマー率はほぼ 100% と見なして良い。このマクロモノマーをアクリル酸(AA)および BMA と共重合することによって 6 成分系の星型ポリマーを合成した。重合を行う前に生成ポリマーの組成変動をコンピューターシミュレーションにて計算し、ほぼアゼオトロップ組成のポリマーが合成できるように仕込み量を決定した。計算には、マクロモノマーの反応性比は MMA と同じであると過程して、AA、MMA、BMA を順に 1、2、3 とした場合、 $r_{12}=0.81$ 、 $r_{21}=0.38$ 、 $r_{13}=0.24$ 、 $r_{31}=3.53$ 、 $r_{23}=0.79$ 、 $r_{32}=1.27$

という反応性比を用いた⁵⁾。計算方法などについては別の論文で述べることにし、決定した合成条件を Table II-1 に示す (試料 No.1、No.2)。

さらに、粘度比較用として St/BMA/EHMA/BA/HEMA/AA=30/10/20/20/18/2 (wt%)の線状ポリマー (試料 No.3) を合成した。合成条件を同じく Table II-1 に示す。

また、耐光性試験用の星型ポリマーを合成した (試料 No.4)。さらに、耐光性向上のために前述した方法によって試料 No.4 のスルホン化を行った (試料 No.5)。合成条件およびスルホン化条件を Table II-2 に示す。試料 No.4、No.5 の重合条件は No.1、No.2 に近いので、No.4、No.5 の分子量はほぼ No.1、No.2 の分子量に近いと考える。

2.2. 分子量測定および GPC クロマトグラム

重量平均分子量は、東ソー(株)製低角度光散乱光度計 LS-8 を用い、メチルエチルケトン(MEK)を溶媒とし、25℃で測定した。

また、未重合成分の有無など重合結果の観察のために、東ソー(株)製 GPC システムを用いて、GPC クロマトグラム測定を行った。カラムは東ソー(株)製の TSK_{gel}GMH_{XL}と TSK_{gel}G2500H_{XL} (どちらも 7.8mm i.d.×30cm) を直列につないで用い、テトラヒドロフラン(THF)を溶離液として、カラム温度 40℃で測定した。

2.3. 粘度測定

合成したポリマーを混合溶媒トルエン/*m*-ブタノール/スワゾール #1000=5/3/12(wt%)に溶解して濃度 20~50wt%まで 10wt%ごとの溶液とし、その粘度 η を柴田科学器械工業(株)製ウペローデ粘度計 (粘度計定数 : 0.439) を用いて、25.0℃にて測定した。

2.4. 耐光性試験

合成したスルホン化星型ポリマー (試料 No.5)をメラミン (大日本インキ(株)製

Table II-1 Polymerization conditions for star-shaped polymers

Polymerization conditions	Sample No.	
	1	3
Monomer composition (wt%)	Macromonomer/AA/BMA =50/30/20	St/BMA/EHMA/BA/HEMA/AA =30/10/20/20/18/2
Initiator(AIBN) (mol%)	0.34	3.1
Chain transfer agent (laurylmercaptan) (mol%)	70	—
Solvent (wt%)	Toluene/MEK =80/20	↓
Temperature (°C)	90	↓
Time (h)	8	4.5

Table II-2 Polymerization and sulfonation conditions

		Sample No.
		4
Polymerization conditions	Monomer composition (wt%)	5
	Initiator(AIBN) (mol%)	↓
	Solvent (wt%)	↓
	Temperature (°C)	↓
	Time (h)	↓
Sulfonation conditions	Hydrogen peroxide (35%) (wt%; to star-shaped polymer)	47.3
	Temperature (°C)	60
	Time (h)	16

Macromonomer/AA/BMA
=67/3/30

1.6
Toluene/isopropyl alcohol
=80/20

90

5

スーパーベッカミン L-117-60)と固形分重量比 7/3 で混合し、塗料用シンナーで希釈して所定の粘度とした。その溶液を白塗板の上に 200 μ m のアプリケーションで塗布し、140°C で 30 分間の焼き付けにより塗板を作製した。この塗板をスガ試験機(株)製促進耐候性試験機(SWM)にて、ブラックパネル温度 63°C、1 時間当たり 12 分間の水スプレー条件で耐光性試験を行った。また、参考としてメラミンを混合していないスルホン化星型ポリマーおよびスルホン化を行っていない星型ポリマー(試料 No.4)についても同様に試験を行った。

3. 結果と考察

3.1. 重合結果

星型ポリマー(試料 No.1, No.2)ならびに線状ポリマー(試料 No.3)の重量平均分子量を Table II-3 に示す。また、星型ポリマーの GPC クロマトグラムの一例を Fig. II-1 に示す。他の試料でも同様のクロマトグラムが得られた。これらの GPC から重合に関与しないマクロモノマーはほとんど認められなかった。なお、星型ポリマーの合成に用いたマクロモノマーの GPC クロマトグラムはすでに Fig. I-14(4)に示してある。

3.2. 星型ポリマーの分岐度

前述したように本試料は厳密に言えば星型ではないが、枝の分子量が幹の分子量に比べて非常に高いため近似的に星型と見なして差し支えないであろう。そこで、分岐度 f を次式によって求めたが、その結果を Table II-3 に併せて示す。

$$f = (\text{星型ポリマーの } M_w) / (\text{マクロモノマーの } M_w)$$

3.3. 粘度

合成した星型ポリマーおよび線状ポリマーの粘度測定結果を Fig. II-2 に示す。線状ポリマー試料 No.3 の M_w は星型ポリマー No.1 および No.2 の中間にあり、やや No.2 に近い。濃度 40wt%における試料 No.3 の粘度と等しい粘度を示す No.3 と同一分子量の星型ポリマーの濃度を Fig. II-2 の図上で推定すれば、点線で示す

Table II-3 Molecular weights of star-shaped and linear polymers and degrees of branching f of star-shaped polymers

	Sample No.		
	1	2	3
	↖	↗	Linear polymer
		Star-shaped polymer	
$M_w (\times 10^{-4})$	0.63	1.45	1.22
f	2.5	5.7	—

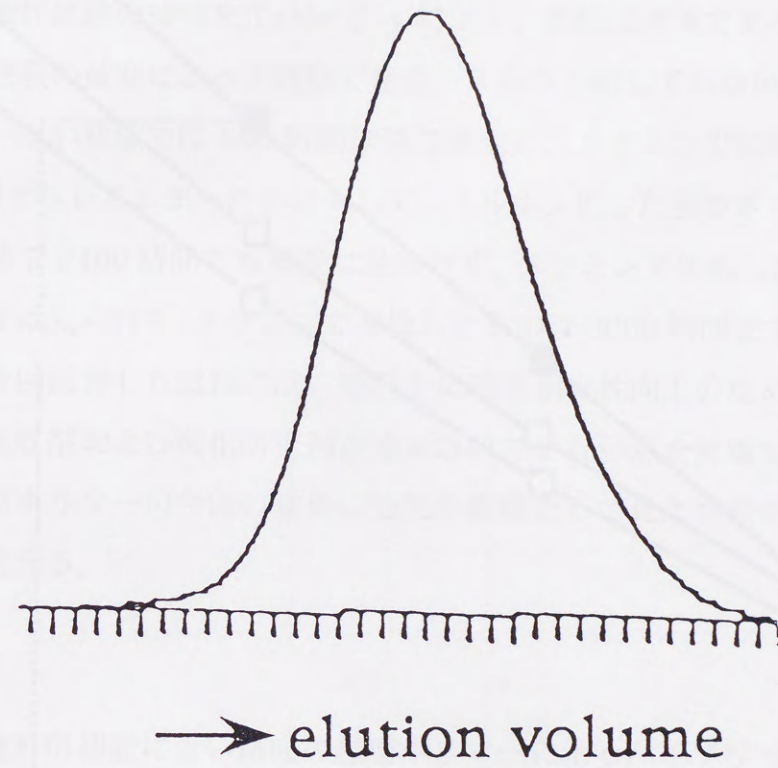


Fig. II-1 GPC chromatogram of sample No.1.

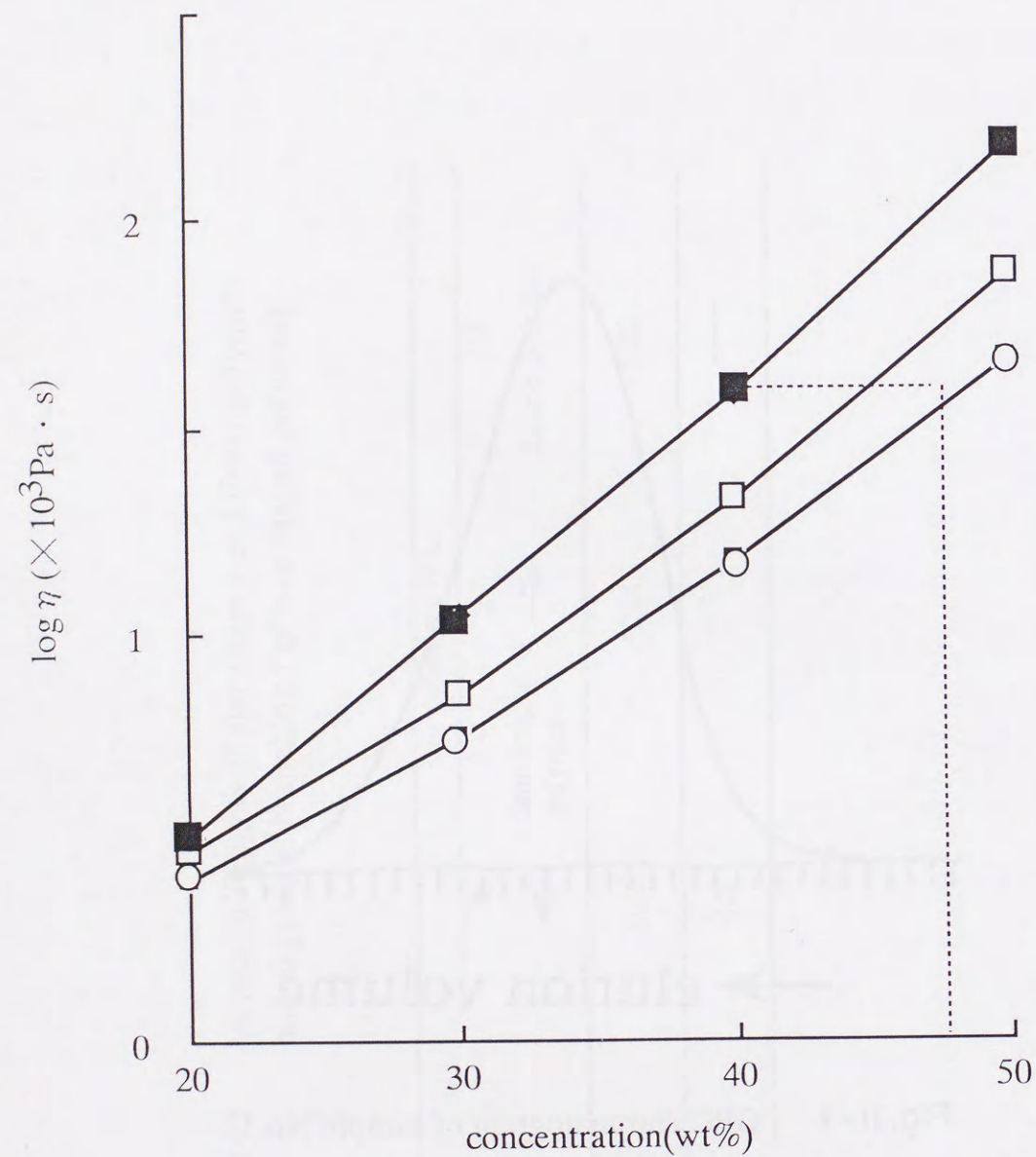


Fig. II-2 Concentration dependence of solution viscosity of synthesized polymers.
Samples; □ No.1, ○ No.2, ■ No.3.

ようにほぼ 48wt%となる。線状ポリマーの代わりに同一分子量の星型ポリマーを用いることによって、その溶液濃度を約 8wt%高くすることが可能であると推定できる。

3.4. 耐光性

促進耐候性試験の結果を Table II-4 に示す。塗膜は透明であるが、その耐光性はワレと塗膜の黄変によって観察できる。スルホン化していない星型ポリマーは、架橋していない状態では 100 時間未満で黄変し、メラミンで架橋したものでも、1700 時間でワレてしまったのに対して、スルホン化した星型ポリマーは架橋していない状態で 3400 時間でも黄変は見られず、メラミンで架橋したものは 3000 時間でも黄変は見られず。メラミンで架橋したものは 3000 時間までワレは見られなかった。今回試験した試料には、塗料中に通常耐光性向上のために添加されている紫外線吸収剤および酸化防止剤が添加されていない点を考慮すると、スルホン化した星型ポリマーの今回の結果は塗料用樹脂として見た場合非常に良好なものであると考える。

4. 結論

実際の塗料用樹脂に近い組成の星型ポリマーによるハイソリッド化および耐光性に関する研究を行い、星型ポリマー化することによって従来の線状ポリマーに比べて約 8wt%のハイソリッド化が可能であることを確認した。さらに、星型ポリマーの耐光性は試料中のスルフィド結合をスルホン化することにより塗料用樹脂として使用可能なレベルまで向上できることを確認した。

Table II-4 Results of accelerated weathering test

	Uncrosslinked	Crosslinked
Sulfonized star-shaped polymer (No.5)	Non-yellowing in 3400h	Non-crack in 3000h (crack in 3400h)
Unsulfonized star-shaped polymer (No.4)	Yellowing in 100h	Crack in 1700h

文献

- 1) 中道敏彦、油化学、37、492(1988).
- 2) 中道敏彦、工業塗装、122、38(1993).
- 3) 戸田紀三夫、色材、66、231(1993).
- 4) 山下雄也編著、“マクロモノマーの化学と工業”、アイピーシー、東京、(1989)、p.39.
- 5) J.Brandrup and E.H.Immergut, Ed., “Polymer Handbook” 3rd ed., John Wiley & Sons, New York, N.Y.(1989).

第1節 イオウを含まないマクロモノマーの合成

1.1.はじめに

イオウを含むマクロモノマーを用いて星型ポリマーを合成して塗料のハイソリッド化を図ることを目的として研究した前章までにおいては、イオウ原子に起因する耐光性悪化はスルフィド結合のスルホン化によって解決することができることを報告した。しかし、マクロモノマーの耐光性向上は他の多くの場合に要望されると思われるので、ここではイオウを含まないマクロモノマーの合成に関する研究について説明する。

イオウを含まないマクロモノマーの合成法もすでにアニオン重合法による方法などいくつかの方法が提案されているが、工業的見地から有望な、ラジカル重合によるイオウを含まないマクロモノマー合成法についての研究は必ずしも多くない。イオウを含まないマクロモノマーを合成するためには、(1)イオウを含まず、しかも官能基(-COOH、-OH、-Clなど)を持つ連鎖移動剤を用いる方法、(2)連鎖移動剤を使用せずカルボキシル基などの官能基を持つ開始剤を用いる方法、の二つの方法が考えられる。

また、工業的に行われているメルカプタン系の連鎖移動剤を用いる場合には各ポリマーはほぼ完全に連鎖移動剤によって重合し、官能基を各ポリマー末端に導入することができるが、高分子量になるにつれて開始剤から直接重合するポリマー、すなわち末端二重結合を持たない成分もかなり発生する。従って、高分子量マクロモノマーの片末端に確実に官能基を導入するためには、官能基を持つ開始剤を用いる研究(2)は必要である。ここではこれら二つの方法を検討した結果について報告する。本研究では塗料への応用を考えて、試料としてはアクリル系モノマーを用いたが、その結果はその他のモノマーについても参考になると考えている。

1.2.実験

(1)モノマー

メチルメタクリレート(MMA)、スチレン(St)、n-ブチルメタクリレート(BMA)、エチルヘキシルメタクリレート(EHMA)、n-ブチルアクリレート(BA)、2-ヒドロキシエチルメタクリレート(HEMA)は、いずれもナカライテスク(株)の市販品をそのまま使用した。

(2)重合

①イオウを含まない連鎖移動剤の探索

工業的に使用されている-COOHを持つメルカプタン系の連鎖移動剤の連鎖移動定数に比較して、一般に、イオウを含まない化合物の連鎖移動定数はかなり小さいが、その中でも比較的連鎖移動定数の大きいと思われるものについて研究を行った²⁾。官能基についてはマクロモノマー化が可能であれば良いので、-COOHだけでなく、-OH、-Clなどについても検討した。検討したサンプルをTable III-1に示す。また、文献²⁾にて既知の連鎖移動定数(C_s/T)も併せて示す。比較のためにアゾビスイソブチロニトリル(AIBN)だけを使用した実験(Ref. Exp. No.11、12)およびAIBNを開始剤、メルカプタン(4-クロロフェニルメタンチオール;ナカライテスク(株))を連鎖移動剤として使用した実験(Ref. Exp. No.13、14)も行ったが、それらの重合条件をTable III-2に示す。連鎖移動剤No.1~17を用いた実験はRef. Exp. No.13と同一の条件で、また連鎖移動剤No.18~30を用いた実験はRef. Exp. No.14と同一の条件で重合を行った。

②官能基を持つ開始剤の検討

重合開始剤として-COOH、-OHなどの官能基を有する物質を使用すれば、直接末端に官能基を導入することができるので、グリシジルメタクリレートなどを反応させることによって容易にマクロモノマーを合成できる。マクロモノマーの分子量は比較的分子量の場合が多いので、連鎖移動剤を使用しない場合には、開始剤を多量に使用しなければならない。従って、官能基を持つ開始剤は重合溶剤

Table III-1 Chain transfer agents and their chain transfer constants (Cs/°C)

No.	Chain transfer agent	Chain transfer constant (Cs × 10 ⁴ /°C)	
		Monomer	
		MMA	St
1	phenol	3/50	14/60
2	1,4-dihydroxybenzene	7/45	3.6/60
3	1,4-di(tert-butyl)-2,5-dihydroxybenzene	—	—
4	4-tert-butyl-1,2-dihydroxybenzene	—	3600/60
5	4-methoxyphenol	0.5/45	260/60
6	2-methoxyphenol	—	43/60
7	2,6-di(tert-butyl)-4-methylphenol	—	—
8	2,4-dimethoxyphenol	—	—
9	4-hydroxybenzoic acid	—	—
10	3-hydroxybenzoic acid	—	—
11	2-hydroxybenzoic acid	—	—
12	2,3-dihydroxybenzoic acid	—	—
13	2-hydroxy-5-sulfobenzoic acid	—	—
14	2-methoxy-4-(2-propenyl)phenol	—	—
15	1,2,3-trihydroxybenzene	—	—
16	2-aminophenol	—	—
17	3-aminophenol	—	—
18	4-aminophenol	—	—
19	2-aminobenzoic acid	—	—
20	1,4-di(N-phenylamino)benzene	—	—
21	1-(N-butylamino)butane	—	—
22	sulfoaniline	—	—
23	phenothiazine	—	—
24	monochloroacetic acid	0.64/60	200/60
25	trichloroacetic acid	1.1/60	70/60
26	iodoacetic acid	—	8000/68
27	carbon tetrachloride	0.92/60	69/60
28	chloroform	0.45/60	0.41/60
29	4-chloro-2-nitrophenol	—	—
30	2-nitrotoluene	—	—

Table III-2 Polymerization conditions in reference experiments

Ref. Exp. No.	11	12	13	14
Chain transfer agent	—	—	(4-Chlorophenyl)methanethiol	↓
Monomer composition (wt%)	MMA	S ₁ /BMA/EHMA/BA/HEMA =30.6/10.2/20.4/20.4/18.4	MMA	S ₁ /BMA/EHMA/BA/HEMA =30.6/10.2/20.4/20.4/18.4
AIBN (mol%) ^{a)}	1.2	↓	↓	↓
Chain transfer agent(mol%)	—	—	4.7	↓
Solvent	MEK	↓	↓	↓
Temperature(°C)	60	↓	↓	↓
Time (day)	2	↓	↓	↓

a) Mol% of AIBN is given against total monomer contents.

に比較的溶解性の良いものを選択する必要がある。-COOH、-OHなどの種々の官能基を持つ開始剤の使用が考えられるが、ここでは最も一般的な -COOH を持つ開始剤 4,4'-アゾビスシアノ吉草酸(ACVA;ナカライテスク(株))およびコハク酸パーオキサイド(SPO;ナカライテスク(株))を選択して研究した。ACVA の場合には、有機溶剤に対する溶解性が低いので、ACVA をテトラブチルアンモニウム塩に変換して溶解性を改良し、重合終了後酸処理によって再び ACVA に戻すという方法も検討した。ACVA、SPO の分解速度定数はアセトン中 70°C にて、ACVA では $k_d=4.58 \times 10^{-5} s^{-1}$ 、SPO では $k_d=2.80 \times 10^{-5} s^{-1}$ であって、AIBN のトルエン中、70°C における値 $k_d=4.0 \times 10^{-5} s^{-1}$ と比較すると、SPO は若干小さいが、ACVA はほぼ同じである²⁾。

ACVA および SPO を使用した場合の重合条件を、それぞれ Table III-3 および Table III-4 に示す。

(3)分子量測定

合成したポリマーの分子量は東ソー(株)製 GPC システムにより、TSH_{gel}G6000H_{XL}、G4000H_{XL}、G3000H_{XL}、G2500H_{XL} の4本のカラムを使用し、カラム温度 38°C、溶離液テトラヒドロフラン(THF)を用いて測定したクロマトグラムから標準ポリスチレン換算値として決定した。検出器としては RI 検出器を使用した。

1.3. 結果と考察

(1)イオウを含まない連鎖移動剤の探索

AIBN を開始剤として、官能基を含有するがイオウを含まない連鎖移動剤を用いる方法の可能性については、生成ポリマーの分子量を測定して検討を行った。Table III-2 の Ref. Exp. No.11~14 の実験結果を Table III-5 の初めに示す。Table III-1 に示す各種の連鎖移動剤を添加して Table III-2 と同じ条件にて重合し、得られたポリマーの分子量を測定した結果を同じく Table III-5 に示す。また、連鎖移動剤 No.5 を用いた場合および Ref. Exp. No.13 で得られたポリマーの GPC クロマ

Table III-3 Polymerization conditions with 4,4'-azobis(4-cyanovaleric acid) (ACVA)

Exp. No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Monomer composition ^{a)} (wt%)	MMA	MMA/HEMA =80/20	MMA	Si/BMA/EHMA/BA/HEMA =30.6/10.2/20.4/20.4/18.4	↓	↓	↓	↓	↓
ACVA (wt%) ^{b)}	3.6	5.0	12.0	17.1	↓	↓	↓	↓	46.0 ^{c)}
Concentration (wt%)	40	↓	10	↓	↓	↓	30	50	10
Temperature (°C)	80	115	80	↓	↓	↓	↓	↓	↓
Solvent ^{a)}	Toluene/IPA =10/90	Butyl acetate	IPA	↓	Toluene	MEK	↓	↓	IPA

a) MMA : methyl methacrylate, HEMA : 2-hydroxyethyl methacrylate, St : styrene, BMA : n-butyl methacrylate, EHMA : ethylhexyl methacrylate, BA : n-butyl acrylate, IPA : isopropyl alcohol, MEK : methyl ethyl ketone.
b) Wt% of ACVA is given against total monomer contents.
c) Tertabutylammonium salt of ACVA, 17.1wt% as ACVA.

Table III-4 Polymerization conditions with succinyl peroxide (SPO)

Exp. No.	10
Monomer composition(wt%)	St/BMA/EHMA/BA/HEMA =30.6/10.2/20.4/20.4/18.4
SPO (wt%) ^{a)}	15
Concentration (wt%)	30
Temperature (°C)	110
Solvent	Cyclohexane

a) Wt% of SAO is given against total monomer contents.

Table III-5 Polymerization results with chain transfer agents

Reference. Exp. No.	Molecular weight ($\times 10^3$)	
	Mn	Mw
11	23	64
12	17	40
13	1.7	3.4
14	1.7	3.4
Chain transfer agent No.		
1	27	63
2	21	56
3	21	56
4	21	60
5	24	62
6	27	63
7	23	63
8	24	62
9	25	67
10	21	67
11	24	66
12	26	67
13	23	70
14	16	41
15	12	32
16	19	47
17	20	49
18	17	39
19	24	66
20	16	37
21	17	41
22	19	63
23	25	65
24	20	49
25	24	72
26	7.1	33
27	17	40
28	19	43
29	—	—
30	15	33

トグラムを例として Fig. III-1 に示す。

4-クロロ-2-ニトロフェノール(No.29)は重合禁止作用を示し、ほとんどの重合は進行しなかったが、その他については確実に重合は進行している。しかし、合成されたポリマーの平均分子量はメルカプタンを添加して重合したポリマー (Ref. Exp. No.13,14)の平均分子量に比べると非常に大きく、アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)だけで合成したポリマー(Ref. Exp. No.11,12)の分子量とほとんど変わらない値であった。従って、いずれも連鎖移動剤としては作用しておらず、マクロモノマー合成には使用できないと言える。クロロ酢酸、クロロホルムなどのハロゲン化合物(No.24~28)は連鎖移動定数が比較的大きいものとして知られているが、今回のように少量の添加ではほとんど効果がなかった。但し、ヨード酢酸(No.26)だけは低分子量側にテーリングが見られ、多少連鎖移動剤として作用していることは確かであるが、その効果は小さく、放置しておくと褐色になるという問題点があり、低分子量プレポリマー合成の場合のみならず、一般的に連鎖移動剤としては不適切であると結論した。

連鎖移動定数 C_s と得られたポリマーの数平均重合度 P_n との間には、次式が成立することが知られている³⁾。

$$1/M_n = 1/M_{n0} + C_s[S]/[M] \quad (\text{III-1})$$

ここで、 M_n は連鎖移動剤が存在しない場合の数平均重合度であり、 $[S]$ 、 $[M]$ はそれぞれ連鎖移動剤、モノマーの濃度である。本研究の場合には、Table III-1 の C_s 値と Table III-2 の分子量を比較すると、明らかに(III-1)式を満足しない。連鎖移動に関する理論は重合初期において連鎖移動剤、モノマー組成が変動しない場合に成立するが、本研究のようにほぼ重合率 100%の結果に対しては、(III-1)式が成立しないのもやむをえない。従って、本研究のような場合には、実験的に確認しつつ進める他はないと判断した。

(2)官能基を持つ開始剤の検討

Table III-6 および III-7 に、それぞれ ACVA および SPO を用いてアクリル系モノマーを重合した結果を示す。また、Table III-6 の ACVA を用いた場合には、モ

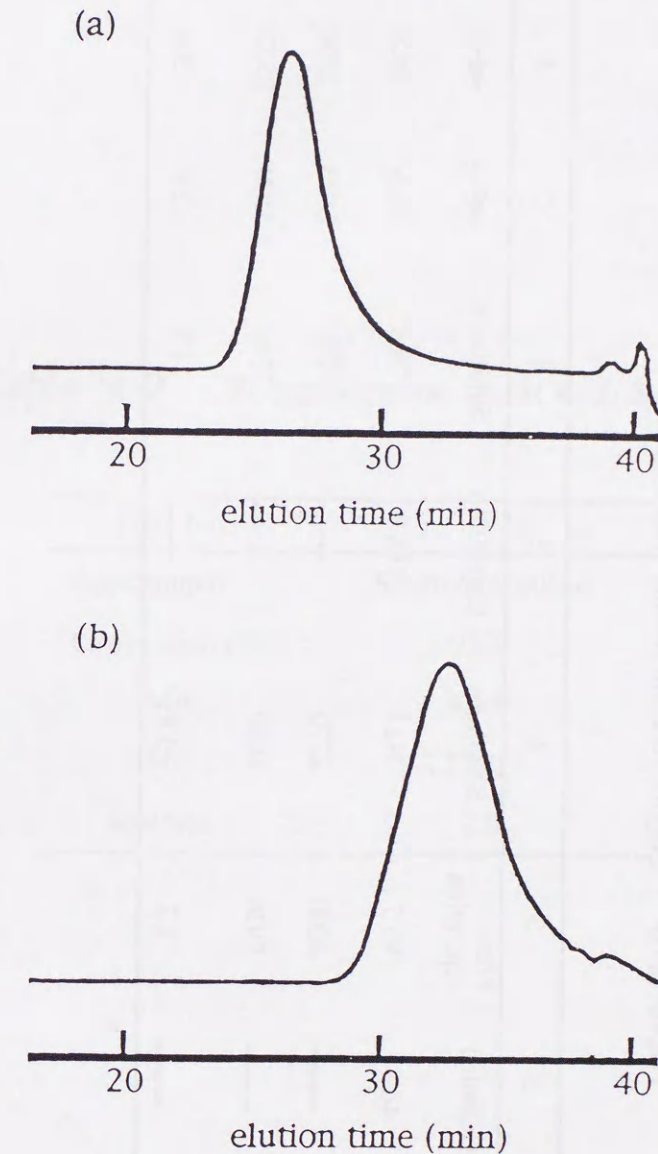


Fig. III-1 GPC chromatograms of (a) polymer obtained with chain transfer agent No.5 and (b) polymer obtained with Ref.Exp. No.13.

Table III-6 Polymerization results with ACVA

Exp. No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Appearance	Clear solution	Gellation	Phase separation	Solution ^{a)}	Deposition	Solution ^{a)}	↓	↓	Clear solution
Conversion (%)	—	46.3	90.5	82.1	68.9	78.8	88.6	94.8	85.4
Mn	10000	—	4000	2770	—	1790	2330	2800	2490
Mw	18000	—	5930	4960	—	3360	5500	9570	4100
Mw/Mn	1.8	—	1.5	1.8	—	1.9	2.4	3.4	1.7

a) A little muddy.

Table III-7 Polymerization result with SAO

Exp. No.	10
Appearance	Slight deposition
Conversion (%)	93.3
Mn	6360
Mw	12700
Mw/Mn	2.0

ノマー重量に対して ACVA 添加量が低いと、重合反応は順調に進行せず、一般に重合率も低く、17wt%程度の多量の ACVA を使用する必要があることが確認された。また、塩のままではマクロモノマー化、すなわちグリシジルメタクリレートとの反応はできないので、マクロモノマー化前に酸処理も必要となるが、この際に着色が見られることも明らかになった。

SPO は ACVA に比べて溶解性が良いが、Table III-7 の結果を濃度 30%の ACVA の結果と比較すると、得られたポリマーの分子量が3倍程度大きくなる。これは SPO の分解速度定数 k_d が AIBN ならびに ACVA に比べて若干小さいためと考えられる。また、ACVA と同様にマクロモノマー化に際して着色が見られ、低分子量マクロモノマー合成を目的とする場合には不適切であると判断した。

以上のように ACVA および SPO のようなカルボキシル基を持つ開始剤を用いる方法では、ハイソリッド塗料用星型ポリマーを目的とする場合のように、極低分子量のマクロモノマーを純度良く合成することは困難である（多量の開始剤を使用し、重合溶液の濃度は低くしなければならないことから、コストの面でも現実性に欠ける）。しかし、比較的分子量の高いマクロモノマーの合成を目的とする場合には使用する開始剤も少量で済み、着色もあまり問題とならないので、この方法は今後さらに検討するに値すると考える。特に、AIBN-メルカプタン-グリシジルメタクリレート法によるマクロモノマー合成では、高分子量になると末端二重結合を持たない成分の発生が認められているが、この方法ではその可能性が全くないので、高分子量マクロモノマーの合成には利点になるであろう。

1.4. まとめ

イオウを含まないマクロモノマーの合成法の研究として、カルボキシル基を持つ開始剤およびイオウを含まない連鎖移動剤の検討を行った。いずれの場合も低分子量のマクロモノマーを合成する方法としては不十分であったが、高分子量のマクロモノマーを合成する場合には、開始剤 ACVA ならびに SPO を用いる方法は可能性があり、末端二重結合を持たない成分が発生する可能性がないという長所を持っている。

第2節 二官能性モノマーを用いたアクリル系塗料用ポリマーの分岐化

2.1. はじめに

塗料用プレポリマーの分岐化には、マクロモノマー法ほどには分子設計通りの分岐ポリマーを合成することはできないが、プレポリマー重合過程にジビニルベンゼンのような二官能性モノマーを加える方法も考えられる。一般に、重合過程で二官能性モノマーを添加すると、ところどころに二官能性モノマーが導入されたプレポリマーが合成され、それらのプレポリマーどうしが反応することによって分岐化が進行し、ミクロ的にはゲルを生成することになるが、実験条件を選んで分子量が非常に小さくなるようにすれば、三次元的架橋まで進行する成分は非常に少なくなると考える。そして、この方法は工業的見地から応用が容易という利点がある。

ここではアクリル系モノマーを代表してメチルメタクリレート(MMA)と2-ヒドロキシエチルメタクリレート(HEMA)を試料とし、線状ポリマーの重合過程に二官能性モノマーとしてエチレングリコールジメタクリレート(EGDM)、1,6-ヘキサジオールジメタクリレート(HDDM)、あるいはジビニルベンゼン(DVB)、を添加することによって、塗料用プレポリマーを分岐ポリマー化する方法について研究を行ったので、その結果について報告する。

2.2. 二官能性モノマー添加によるマイクロゲル生成の条件

重縮合における Flory のゲル化理論⁹⁾によれば、枝分かれ単位が f 個の官能基の場合には、外側に向かって $(f-1)$ 本の鎖が伸び、そのうちの1本が次の枝分かれ単位に到達していれば無限大の分子を生ずることになる。従って、重縮合のように枝分かれ単位の一つの官能基が二官能性の単位からなる鎖を経て他の分岐単位に達する確率を α とすれば、 α が次式で定義できる最低条件を超えれば溶液はゲル化する。

$$\alpha_c = 1/(f-1) \quad (\text{III-2})$$

ビニルモノマーとジビニルモノマーの共重合におけるゲル化については、重縮

合における Flory の理論を拡張して Walling によって論じられた⁵⁾。

今、ビニルモノマーにより生成する線状ポリマーの平均重合度を P とする。ビニルモノマーの一部をジビニルモノマーに換えても、両者のビニル基の反応性比が同一ならば、生成する分岐ポリマーあるいはミクログルの骨格鎖の分子量は変わらない。その際、その骨格鎖の中に含まれるジビニルモノマーのモル比を ρ とすれば、Flory 理論の枝分かれ単位 f は ρP とおくことができ、ゲル化するための最低条件 α_c は次式によって与えられる。

$$\alpha_c = 1/\rho(P-1) \quad (\text{III-3})$$

以上はゲル化の理論であるが、今回の研究の目的は、マクログルは生成させずに、ミクログルをできるだけ多量に生成させることである。このためには、 α_c はできるだけ大きい方が有利である。(III-3)式より、 α_c をできるだけ大きくするためには、 P を小さくすれば良いことがわかる。

生成ミクログルの骨格鎖、すなわち二官能性モノマーを添加しない場合の生成ポリマーの重合度 P を低下させるためには一般に開始剤を多量に用い、高い重合温度にて重合させる方法が用いられる。この場合、発生する重合熱が大きく、重合温度をコントロールできないので、溶媒の沸点近くで重合しなければならない。また、実際の塗料用プレポリマーの重合がそのような条件下で行われていることを考慮して、本研究でも溶媒の沸点近くで重合を行った。別に、メルカプタン系連鎖移動剤を用いれば重合温度をコントロールすることが可能になる。連鎖移動剤はラジカルと反応するのであるから、Flory-Walling の理論は根本的に見直す必要があるが、連鎖移動剤の添加を平均重合度 P 低下の一手段と見なせば、連鎖移動剤を使用して重合開始剤の使用最適温度において低分子量化する方法も考慮に値するかもしれないと考え研究を行った。後述するように、この方法では満足な結果は得られなかったが、初めにその結果について報告する。なお、連鎖移動剤の使用によりプレポリマー中に導入されるイオウに基づく耐候性に対する悪影響を避ける方法は第1章第4節で見いだされている。

2.3. 実験

(1) 試薬

試薬はナカライテスク(株)製の市販品を通常の方法で精製して使用した。

開始剤であるアゾビスイソブチロニトリル(AIBN)、連鎖移動剤として用いたラウリルメルカプタンおよび DVB はナカライテスク(株)製の市販品を、EGDM、HDDM は新中村化学(株)製の市販品をそのまま使用した。

(2) 重合方法

二官能性モノマーの添加は全量を重合開始時に入れる場合(一段添加)、ならびに連続的に添加する場合(連続添加)について研究した。連続添加では二官能性モノマーを溶媒で希釈してペリスタポンプにて連続的に滴下した。

重合条件を Table III-8 に示す。初めに重合開始剤の使用最適温度付近で、連鎖移動剤を用いて骨格ポリマーの平均分子量 P を低下させる重合について研究した。EGDM および HDDM を用いて分岐化する場合の重合条件をそれぞれ Exp. series No.A, B に、DVB を連続添加する場合の重合条件を Exp. series No.C に、DVB を一段添加する場合の重合条件を Exp. series No.D に示す。これらはいずれも不成功であったが、次に、連鎖移動剤を用いず、重合温度を上げ、DVB の添加方法を変えて研究した。その場合の重合条件を Exp. series No.E に示す。

(3) キャラクターゼーション

重合生成物のキャラクターゼーションは主として東ソー(株)製のゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)システムを用いて行った。カラムは東ソー(株)製の TSK_{gel}GMH_{XL} と TSK_{gel}G2500H_{XL} を直列に連結し、溶媒はテトラヒドロフラン、流速 1ml/min、カラム恒温槽温度 40℃で測定した。線状ポリマーの重量平均分子量 M_w および分子量分布指数 M_w/M_n は東ソー(株)製の標準ポリスチレンによるポリスチレン換算分子量として求めた。試料が分岐ポリマーを含む場合には、溶出容積を分子量に換算することができないが、目安として GPC クロマトグラムから線状ポリマーと同じ方法で M_w , M_w/M_n を決定したので、参考のためにそれらを $(M_w)_a$, $(M_w/M_n)_a$ として表示する。そして、定量的議論のためには東ソ

Table III-8 Polymerization conditions

Exp. series no.	A	B	C	D	E
Double functional monomer	EGDM	HDDM	DVB	←	DVB
Double functional monomer content(mol%) ¹⁾	0~5.0 ²⁾	← ²⁾	← ⁵⁾	0~10.0 ²⁾	1.7~10.4 ⁶⁾
Monomer composition(wt%)	MMA/HEMA =80/20	←	←	←	←
Initiator (AIBN)(mol%) ¹⁾	10.4 ³⁾	← ³⁾	← ³⁾	8.4	←
Chain transfer agent (laurylmercaptan) (mol%) ¹⁾	3.0	←	←	←	0
Solvent(wt%)	Toluene/isobutanol =60/40	←	←	←	←
Temperature and time Concentration(wt%)	50°C(6.5hr) ⁴⁾ 20	←	←	50°C(2.5min)	80°C(1hr),100°C(1hr) ⁷⁾

1) Mol% of double functional monomer, initiator, and chain transfer agent are given against total monomer content.

2) Addition at the same time as monomer addition.

3) Initial amount is 8.4mol%. At 100°C,1mol% is added after 0.5hr and 1hr.

4) At 50 °C for 6.5hr and then at 100°C for 1.5hr.

5) Dilution with iso-butanol. Addition until 80% conversion.

6) a. initial 1.7mol%.

b. initial 1.7mol% and additional 1.7mol%.

c. initial 1.7mol% and additional 7.0mol%.

d. initial 3.4mol% and additional 7.0mol%.

e. initial 5.1mol% and additional 3.4mol%.

Initial amount is added at the same time as monomer, and then additional amount is added for 55 minutes.

7) The a,b,d,e of 6) are at 80°C(1hr), the c is at 80°C(1hr) and 100°C(1hr).

一(株)製の低角度光散乱光度計 LS-8 を GPC に付加して(GPC-LS)、M_w および M_w/M_n を決定した。光散乱光度計の校正も東ソー(株)の標準ポリスチレンを用いて行った。

生成ポリマー中に含まれる分岐ポリマーの重量%は GPC クロマトグラムを線状ポリマーのクロマトグラムと比較することによって決定できた。その一例は実験結果のはじめに示す Fig. III-2 に見られる。分岐ポリマーの生成量は特記しない場合 Fig. III-2 に示すような簡便法で推定した。

ポリマー溶液の濃度 40%のアセトン溶液の粘度はウベローデ粘度計(C=0.439)で測定した。

2.4. 結果と考察

(1)連鎖移動剤添加系

① EGDM、HDDM による分岐ポリマーの生成

Table III-8 の Exp. series No.A に示したメルカプタン系連鎖移動剤添加の条件で MMA を EGDM によって分岐化した場合の重合率 100%における GPC クロマトグラムの変化を Fig. III-2 に示す。EGDM の添加量が増加するにつれて分岐ポリマーの生成量(斜線部)が増加していることがわかる。また、その場合の生成ポリマーの(M_w)_a および(M_w/M_n)_a の EGDM 添加量依存性を Table III-9 に示す。しかし、分岐ポリマーの生成率は、5mol%でも 70%程度に過ぎず、同時にかなりの量の線状ポリマーが生成していることが明らかとなった。さらに、EGDM3mol%と 5mol%ではマクロゲルの生成が観察された。また、Table III-8 Exp. series No.B の HDDM の場合も EGDM の場合と全く同じ結果であった。

重合過程における分岐ポリマーの生成状況を見るために、重合途中のサンプルの GPC クロマトグラムの変化を測定した。EGDM 添加量 3mol%の場合の GPC クロマトグラムの変化を Fig. III-3 に示す。Fig. III-3 から重合の進行とともに分岐ポリマーの生成率は上昇していることがわかった。また、その場合の実験結果も同様に Table III-9 に示す。

Fig. III-4 に重合率と分岐ポリマーの生成率の関係を示す。重合率が 100%に達し

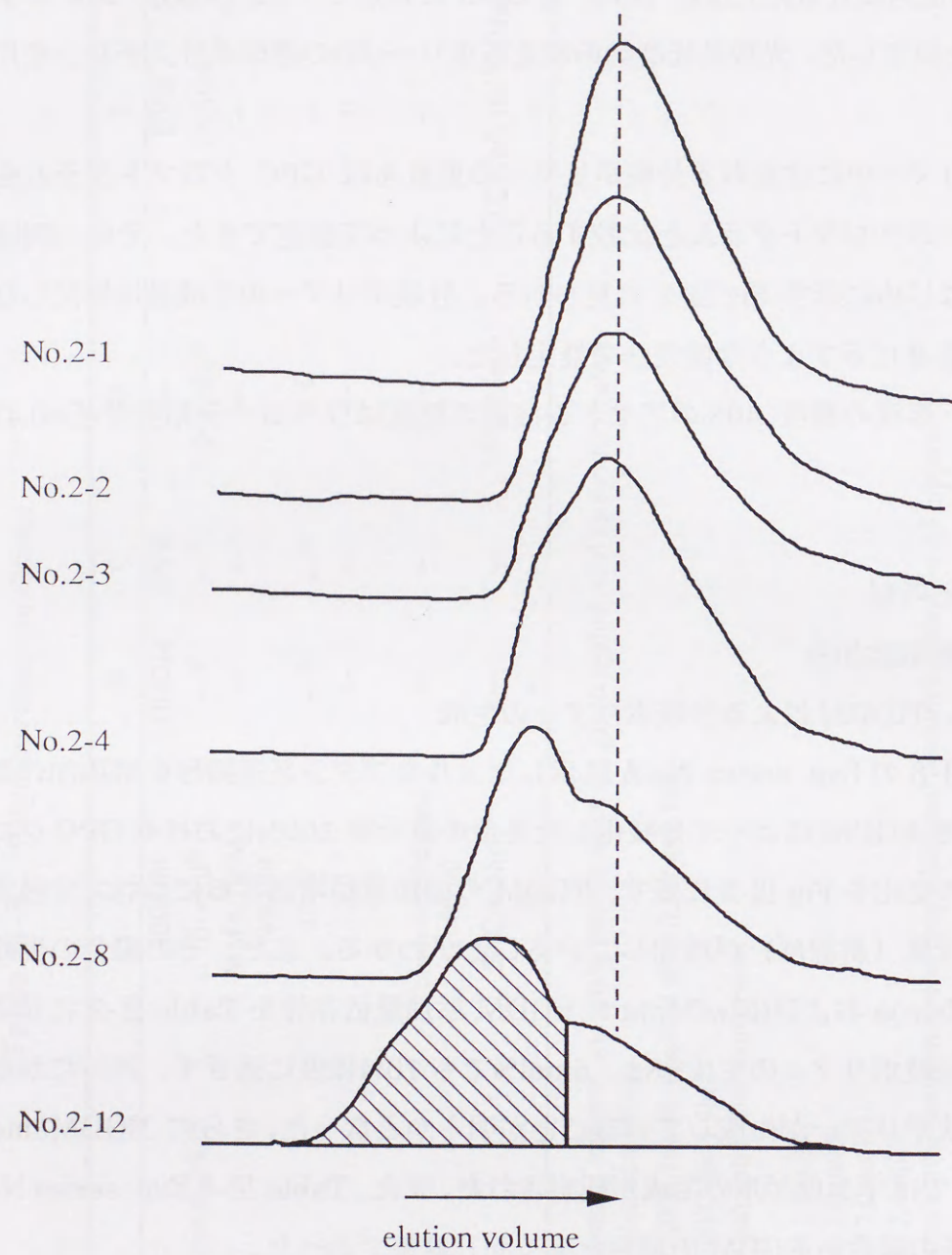


Fig. III-2 Change of GPC chromatograms of polymers with EGDM contents in Exp.series A.
The broken line shows the peak position in chromatogram of linear polymer (No.2-1). The shaded area shows the content of linear polymer.

Table III-9 Polymerization results with EGDM under condition A

No.	EGDM content(mol%)	Conversion(%)	$(M_w)_n \times 10^{-4}$	$(M_w/M_n)_n$
2-1	0	100	0.97	1.8
2-2	0.2	100	1.0	2.1
2-3	0.5	100	1.1	2.5
2-4	1.0	100	1.3	2.2
2-5	3.0	28.9	1.3	2.1
2-6	↑	45.9	2.2	2.5
2-7	↑	60.7	2.8	3.2
2-8	↑	100	3.2	4.0
2-9	5.0	48.6	3.0	2.9
2-10	↑	72.7	6.1	4.5
2-11	↑	87.4	8.3	6.4
2-12	↑	100	15.0	11.4

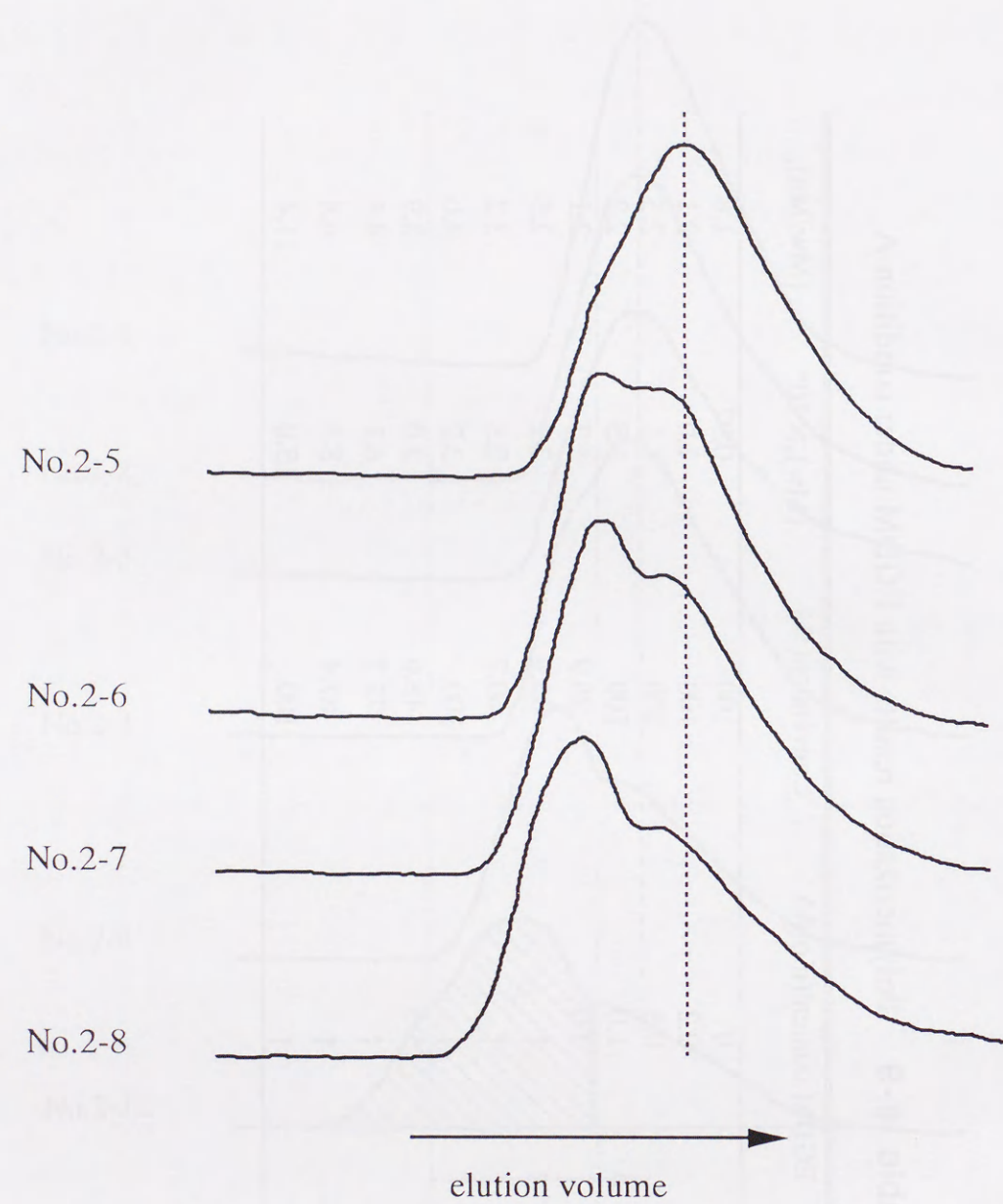


Fig. III -3 Change of GPC chromatograms of polymers with conversion.

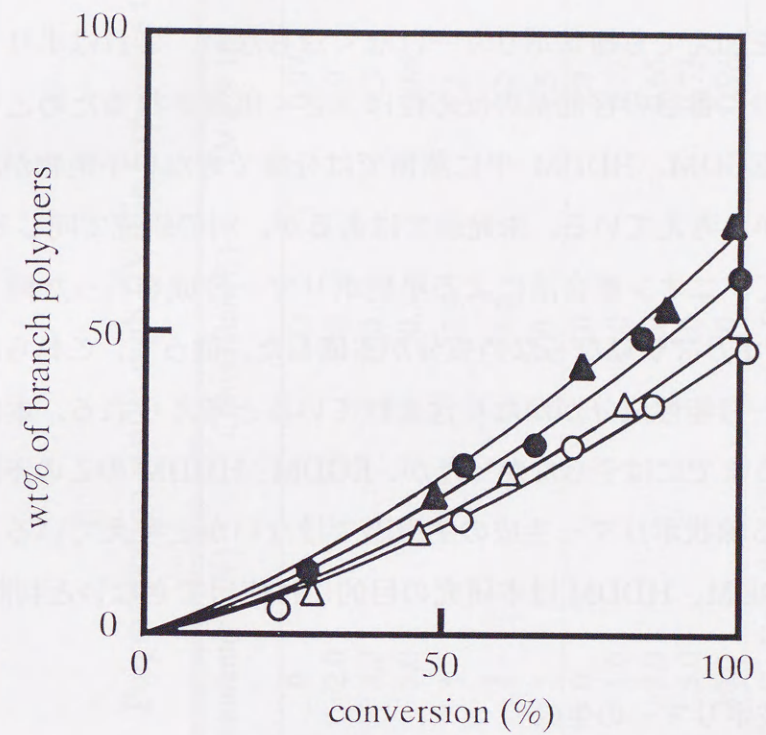


Fig. III -4 Relationships between wt% of branch polymers and conversion.
 \triangle : EGDM 3.0mol%. \blacktriangle : EGDM 5.0mol%.
 \circ : HDDM 3.0mol%. \bullet : HDDM 5.0mol%.

ても 30%以上の線状ポリマーが残存している。この結果から、連鎖移動剤を使用してジメタクリレート系の二官能性モノマーで重合された分岐ポリマーにはかなりの量の線状ポリマーが含まれることは避けられないと結論できる。

もし、二官能性モノマーの二つの官能基の反応性が全く一官能性モノマーと同一ならば、分子量 $M_w=1.5 \times 10^4$ の場合には、最低 $1/70=1.4\text{mol}\%$ の二官能性モノマーを加えれば全生成物が分岐ポリマーになるはずであるが、実際には $5\text{mol}\%$ の二官能性モノマーを加えても線状ポリマーはなくなる。これはポリマー中の二官能性モノマーの二番目の官能基の反応性は大きく阻害されるためとも考えられるが、使用した EGDM、HDDM 中に蒸留では分離できない不純物が混在しているためではないかと考えている。未発表ではあるが、別の研究で同じ EGDM、HDDM を使用してアニオン重合法による星型ポリマー合成を行った時、一定量（ほぼ 30%）の星型ポリマーにならない成分が生成した。従って、これらの二官能性モノマー中には一官能性成分がかなり含まれていると考えられる。本研究ではこの問題を解決するまでには至らなかったが、EGDM、HDDM のこの不純物の影響が本研究における線状ポリマー生成の主原因ではないかと考えている。いずれにせよ現状では EGDM、HDDM は本研究の目的には使用できないと判断した。

② DVB による分岐ポリマーの生成

MMA とジメタクリレート系の二官能性モノマーでは同じ構造を持つため、モノマーの反応性比はほぼ $r_1=r_2=1$ と考えても差し支えない。一方、DVB は電子供与性あるいは吸引力を示す e 値が MMA とは異なる。DVB に対する MMA の反応性比は $r_1=1.3$ 、 $r_2=0.62^{2)}$ であり、生成ポリマー中の DVB モル比は供給モノマー混合体中の値よりも大きくなる。従って、DVB は初期に全量を入れるのではなく、徐々に補給する連続滴下法を用いる必要がある。この実験条件を Table III-8 の Exp. series No.C に示すが、DVB は iso-ブタノールで希釈して、重合率 80%までに全量を連続滴下した。実験結果を Table III-10(No.3-1~7)に示す。Table III-10 の実験結果のうち、重合率 100%で DVB 添加量を変化させた場合の GPC クロマトグラムの変化を Fig. III-5 に示す。DVB 量の増加とともに分岐ポリ

Table III-10 Polymerization results with DVB in Exp. series C and D¹⁾

No.	DVB content(mol%)	Conversion(%)	$M_w \times 10^{-4}$	M_w/M_n
3-1	0	100	0.97	1.8
3-2	2.0	100	1.0	2.5
3-3	3.0	100	1.3	2.6
3-4	5.0	30.3	0.84	1.7
3-5	↑	47.9	1.1	2.0
3-6	↑	58.8	1.5	2.2
3-7	↑	100	1.5	3.2
3-8	0	<10	1.0	1.6
3-9	1.0	<10	0.71	1.5
3-10	3.0	<10	0.65	1.5
3-11	5.0	<10	0.73	1.6
3-12	10.0	<10	0.98	2.0

1) No.3-1~7, Exp. series C; No.3-8~-12, Exp. series D.

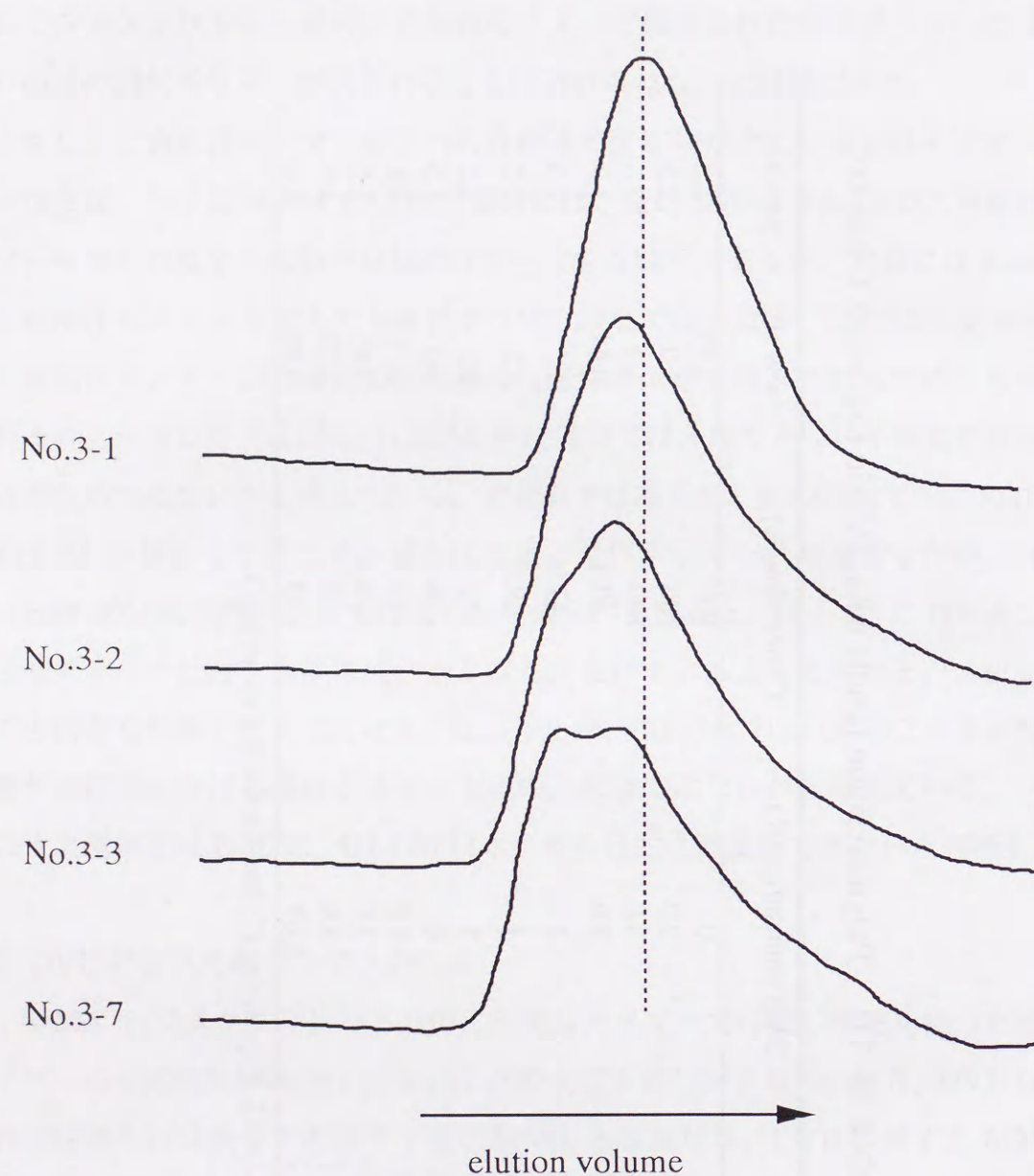


Fig. III-5 Change of GPC chromatograms with different contents of DVB at 100% conversion in Exp. series C. The broken line shows the peak position in chromatograms for the linear polymer (No.3-1).

マーの生成量は増加するが、Fig. III-2 のジメタクリレート系の二官能性モノマーと比較した場合、DVB を用いた方が分岐ポリマーの生成率が小さい結果となった。

その原因を確認するために MMA に対する DVB の添加量を変化させ、組成変動の無視できる重合率 10%以下で重合を停止させて (Table III-8 の Exp. series No.D)、生成ポリマーの分析を行った。その重合結果も Table III-10(No.3-8~12) に示し、クロマトグラムを Fig. III-6 に示す。Fig. III-6 の破線は各クロマトグラムのピーク位置を結んだ線である。ピーク位置は DVB が増えるにつれて低分子量側にシフトする。一方、重量平均分子量も DVB 量 3mol%以下の場合には DVB 量の増加に伴い減少し、3mol%より多い場合には DVB 量の増加に伴い増加している。そして、DVB 量 5mol%と 10mol%では高分子量側に長い裾を引いているのが見られる。

この現象は、MMA よりも DVB のビニル基がポリマー中に入りやすく、しかも DVB へのラウリルメルカプタンの連鎖移動定数が MMA のそれに比べて非常に大きいことを考えると容易に理解できる。

従って、二官能性モノマーとして DVB を用いる場合には、分子量制御に連鎖移動剤を使用できないことがわかった。

(2)連鎖移動剤無添加系

Table III-8 の Exp. series No.E は連鎖移動剤を用いずに、重合温度を上げることにより骨格鎖の平均重合度を低下させることを目的とした場合の実験条件を示している。予備実験の結果から重合温度 80℃、100℃の二点で行うことにした。また、今までに比べ重合温度が高いために、重合速度が速く、Exp. series No.C、D におけるような DVB の単純な連続滴下では滴下量が重合速度が追いつかないため、初期段階に DVB を一定量添加し、その後は連続滴下する添加方法を検討した。重合結果を Table III-11 に示す。Table III-11 の実験結果のうち、80℃で DVB を初期に 1.7mol%添加した後、17.0mol%を滴下した場合の重合率による GPC クロマトグラムの変化を Fig. III-7 に示す。重合率が 10.5%と 27.0%の間、すなわち重合の比較的初期で、線状ポリマーのピーク強度と分岐ポリマーのピーク

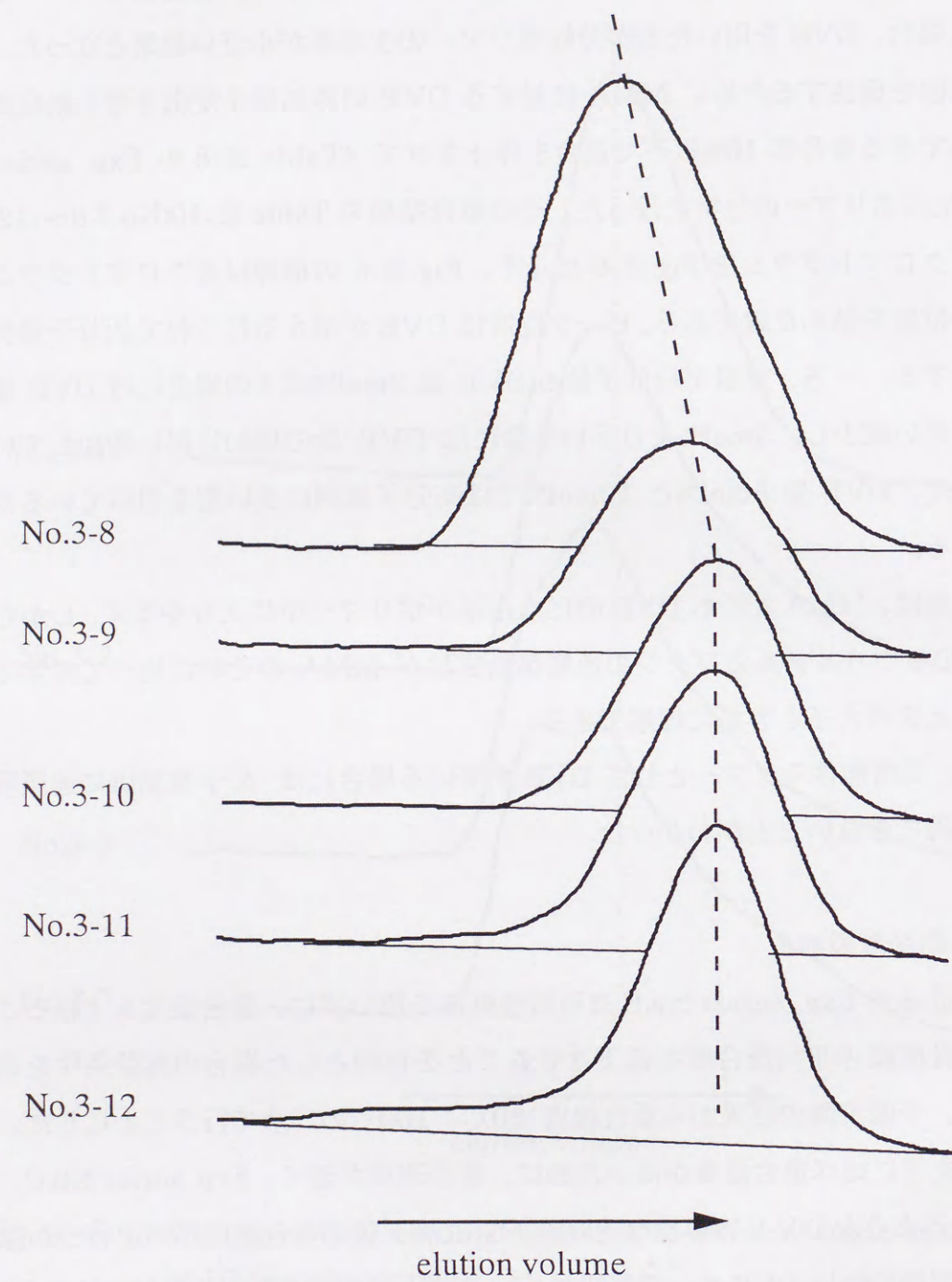


Fig. III -6 Change of GPC chromatograms of polymers prepared using DVB with DVB contents in Exp.series E (conversions are below 10%).

Table III -11 Polymerization results with different DVB contents at high temperatures

No.	Temperature(°C)	DVB content(mol%)	Conversion(%)	Mw × 10 ⁴	Mw/Mn
4-1	80	0	100	1.1	2.0
4-2	↑	1.7	44.4	0.94	2.0
4-3	↑	↑	75.3	1.1	2.3
4-4	↑	↑	94.0	1.5	3.2
4-5	↑	1.7+1.7 ¹⁾	11.6	3.9	2.1
4-6	↑	↑	44.9	2.7	3.1
4-7	↑	↑	87.0	3.0	3.9
4-8	↑	1.7+7.0 ²⁾	10.5	1.2	2.0
4-9	↑	↑	27.0	2.1	2.3
4-10	↑	↑	49.2	2.5	3.0
4-11	↑	↑	80.6	6.1	6.2
4-12	↑	3.4+7.0 ³⁾	gelation		
4-13	↑	5.0+3.4 ⁴⁾	gelation		
4-14	100	0	100	0.45	1.6
4-15	↑	1.7+7.0	33.4	0.73	2.0
4-16	↑	↑	67.3	0.70	2.1
4-17	↑	↑	84.3	0.85	2.4
4-18	↑	↑	97.0	1.5	2.6

1) Initial 1.7mol% and additional 1.7mol%.

2) Initial 1.7mol% and additional 7.0mol%.

3) Initial 3.4mol% and additional 7.0mol%.

4) Initial 5.1mol% and additional 7.0mol%.

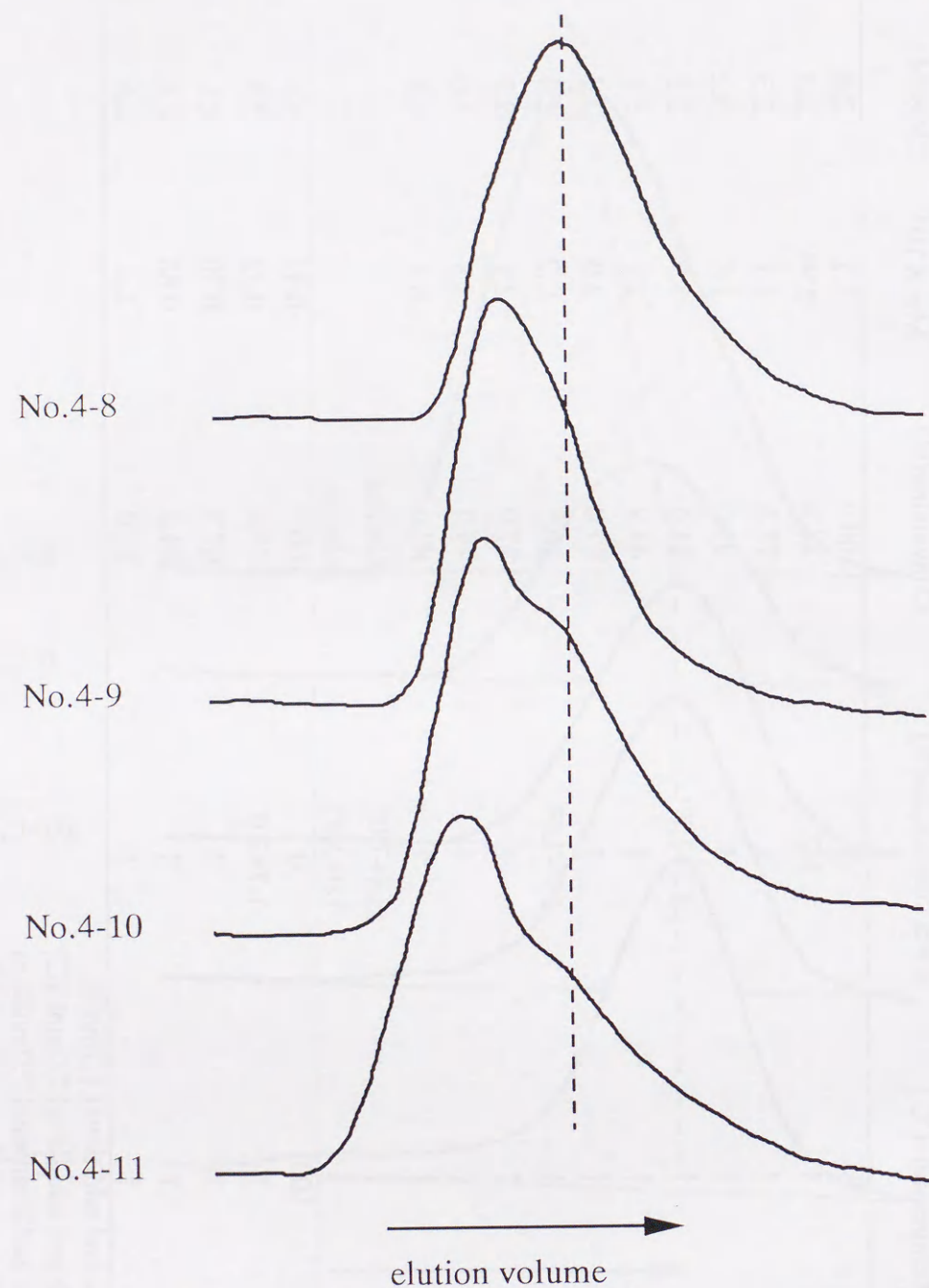


Fig. III-7 Change of GPC chromatograms with conversion in Exp. series E-c (80°C).

強度が逆転しており、分岐ポリマーの生成が比較的順調に進んでいることがわかる。また、80°C、ほぼ重合率 100%の場合において DVB 量を変化させた場合の GPC クロマトグラムの変化を Fig. III-8 に示す。二官能性モノマーの添加量が増大するにつれて、分岐ポリマーの生成量が増加する状況が確認できる。しかし、それ以上二官能性モノマーを増大させるとゲル化が見られた。No. 4-11 における分岐ポリマーの生成率は、線状ポリマー量がかなり少なくショルダーピークとして現れているだけなので、Fig. III-8 に示しているようにピーク分離によって求めた。その結果、分岐ポリマーの生成率は約 90wt%であった。今回の結果では線状ポリマーがある程度残存しているが、これは DVB 滴下速度がまだ重合速度に完全には追従していないためと推察できる。滴下量および滴下方法を検討すれば、分岐ポリマーの生成率をさらに高くすることは十分に可能であると考えられる。

また、当初の目的は重量平均分子量 $M_w = 1.5 \times 10^4$ で重合率 100% の分岐ポリマーを合成することであった。No. 4-18 の重合率は 100% に近い値を示し、GPC クロマトグラムから計算した値は $(M_w)_a = 1.5 \times 10^4$ を示したが、GPC-LS にて決定した M_w はやや大きい値 (2.2×10^4) となった (Table III-12)。この分子量を下げるには温度をさらに上げて重合すれば良い。しかし、重合温度を 100°C 以上にすることは実験の危険性を増し、また装置の改良も必要であるので、本研究では行わなかった。

以上の結果から、通常行われている高温ラジカル重合法による低分子量の線状プレポリマーの重合過程に DVB のような二官能性モノマーを添加することによって高収率で分岐ポリマー化することができると結論して良い。

(3) 重量平均分子量と粘度の関係

DVB を用いて合成した分岐ポリマー No. 4-11 ならびに 4-18 の低角度光散乱法によって測定した重量平均分子量 M_w と 40wt% アセトン溶液の粘度 η を、比較として合成した線状ポリマー [モノマー組成は MMA/HEMA=80/20(wt%)] の結果と併せて Table III-12 および Fig. III-9 に示す。また、Table III-12 にはピーク分離によって求めた分岐ポリマーの生成率も併せて示す。

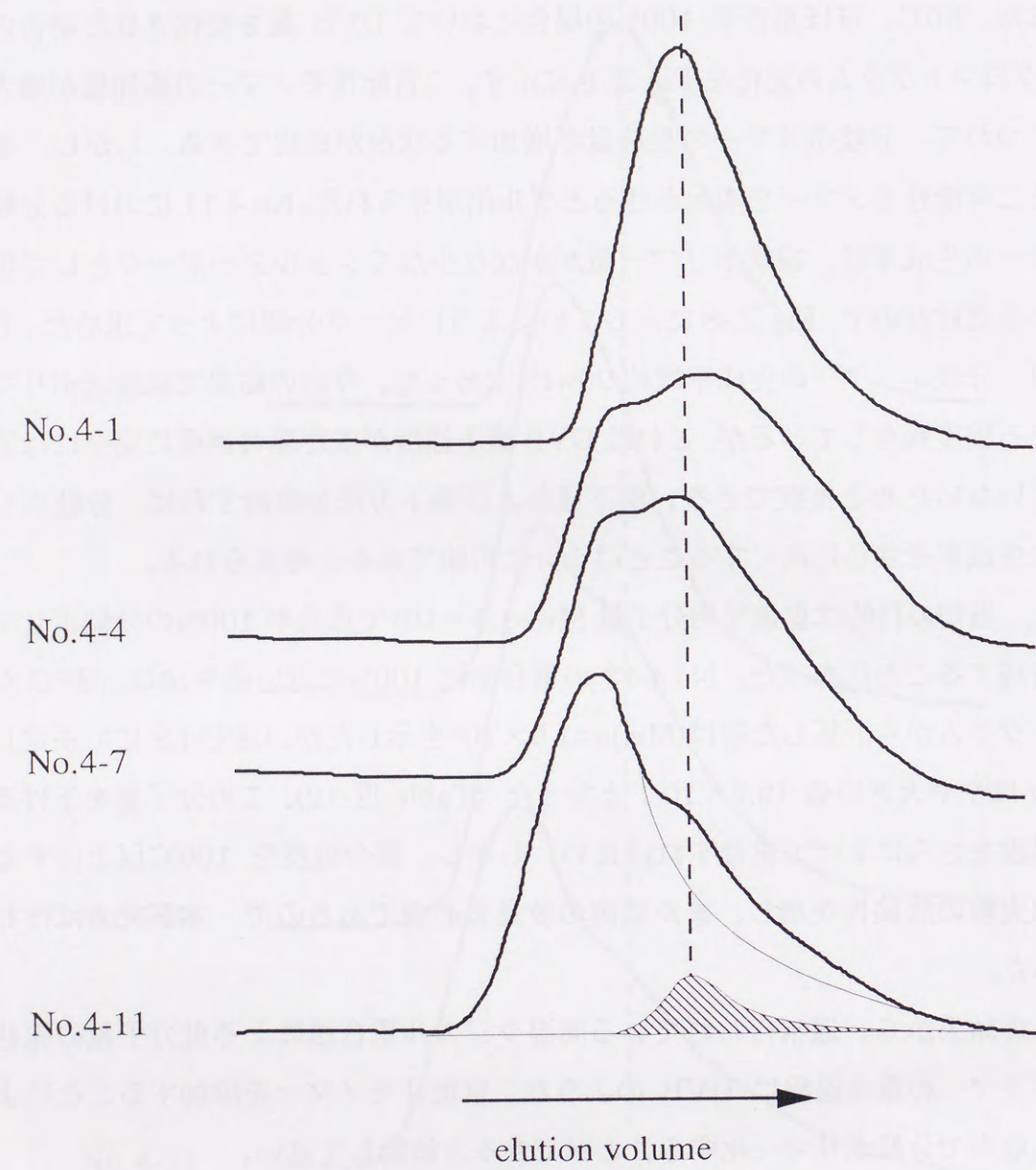


Fig. III-8 Change of GPC chromatograms with different DVB contents in Exp. series E-a (80°C).
The shaded area shows the content of linear polymer.

Table III-12 Relationships between M_w and viscosity of 40% solution in acetone (η)

No.	$M_w \times 10^{-4}$ 1)	Wt% of branched polymer	η (cP)
4-18	2.2	85	14.2
4-11	12.0	90	68.3
Linear polymer	1.4	-	21.2
	2.2	-	96.4
	5.6	-	825

1) Measured by low angle light scattering.

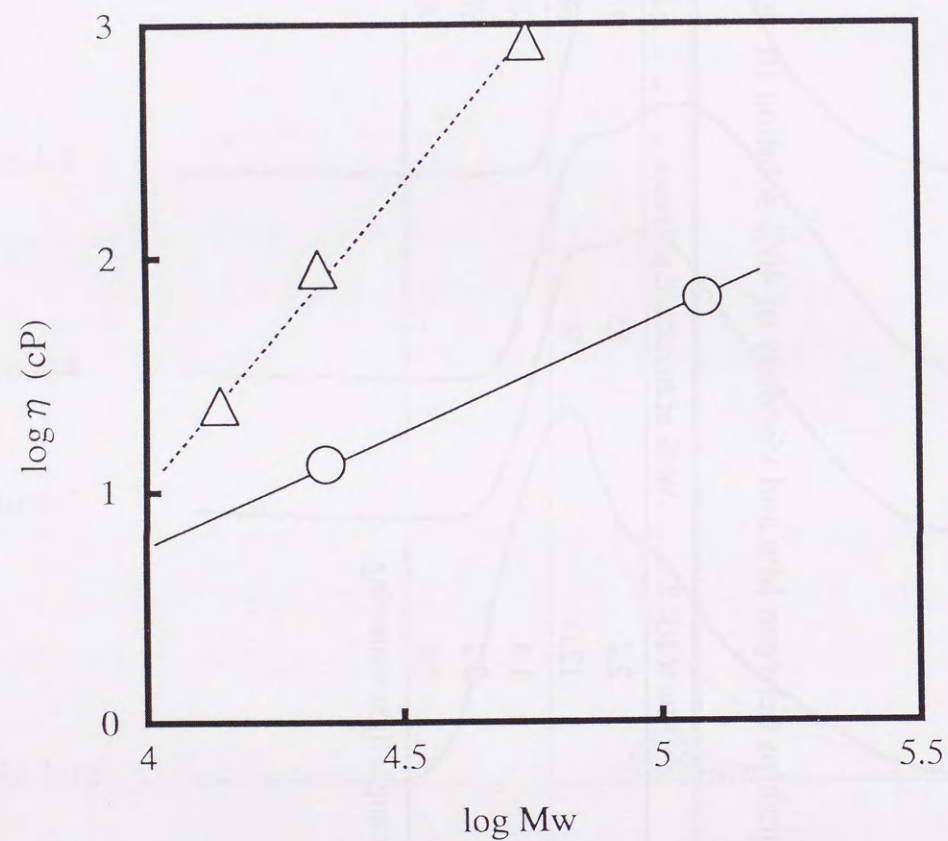


Fig. III-9 Relationship between Mw and viscosity(η).
 ○: Branch polymers prepared with DVB.
 △: Linear polymers.

線状ポリマーに比べて今回合成した分岐ポリマーは同じ Mw で比較した場合、明らかに粘度は低くなっている。従来の塗料用樹脂の分子量である $M_w=1.5 \times 10^4$ で比較すると約 85%粘度が低下している。

2.5. まとめ

ハイソリッド塗料用星型ポリマーの合成法として、通常行われている低分子量の線状プレポリマー合成の過程に EGDM、HDDM、DVB のような二官能性モノマーを添加する方法について研究を行った。その結果、DVB を用いた合成法において、分岐ポリマー化を比較的高収率にて行うことができ、かつ、その分岐ポリマーを用いることにより 40wt%溶液粘度を大幅に減少させることができることを示した。

第3節 自動車塗料における構造粘性付与剤の効果

3.1. はじめに

自動車外板塗料に要求される重要な品質の一つに外観品質がある。外観品質には新しい色彩の導入など多くの要素が含まれているが、塗料樹脂が関与するのは主に塗膜の平滑性であり、平滑性の向上のためには塗膜の厚膜化が必要となる。

塗膜の厚膜化は塗料の粘度と密接な関係がある。すなわち、スプレー時には微粒化のために粘度は低い方が良いが、塗着時に粘度が低いと厚膜化した場合にタレが生ずるので、塗着時には粘度は高い方が良い。このようにスプレー時には粘度が低く塗着すると粘度が高くなるような粘性挙動を塗料に付与する目的のために近年開発されたものが構造粘性付与剤である^{6)~9)}。構造粘性付与剤は水素結合や粒子間力を利用して塗料に弱い構造を持たせるもので、スプレー時（高ずり速度状態）には構造が破壊され粘度は低くなるが、塗着時（低ずり速度状態）には構造が形成されて粘度が高くなると言われている。

実際に構造粘性付与剤の効果は確認され、塗膜の厚膜化に役立っているのであるが、現状ではその効果を現象として捕らえている程度にとどまり、粘性挙動を十分に把握しているとは言いがたい。そこで、塗料の粘性挙動における構造粘性付与剤の効果を明らかにすることを目的として本研究を行った。

3.2. 粘弾性測定装置の設計・製作

本研究の目的のために、新たに粘弾性測定装置を設計・製作した。特徴は高ずり速度から低ずり速度（あるいはその逆）へ瞬時にずり速度を切り換えることができるという点にある。

測定部は円筒型とコーンプレート型の複合型であり、試料部にカバーを付けることによって測定中の溶媒蒸発がほとんどないようにした。

計測システムは Fig. III-10 に示す。測定サンプルは外筒と内筒の間に入れられ、外筒を回転させ発生したずり応力により内筒が回転する。内筒の支持にはエアーパーリング（豊田工機(株)製）を用いた。内筒の回転はトーションバーのねじれに

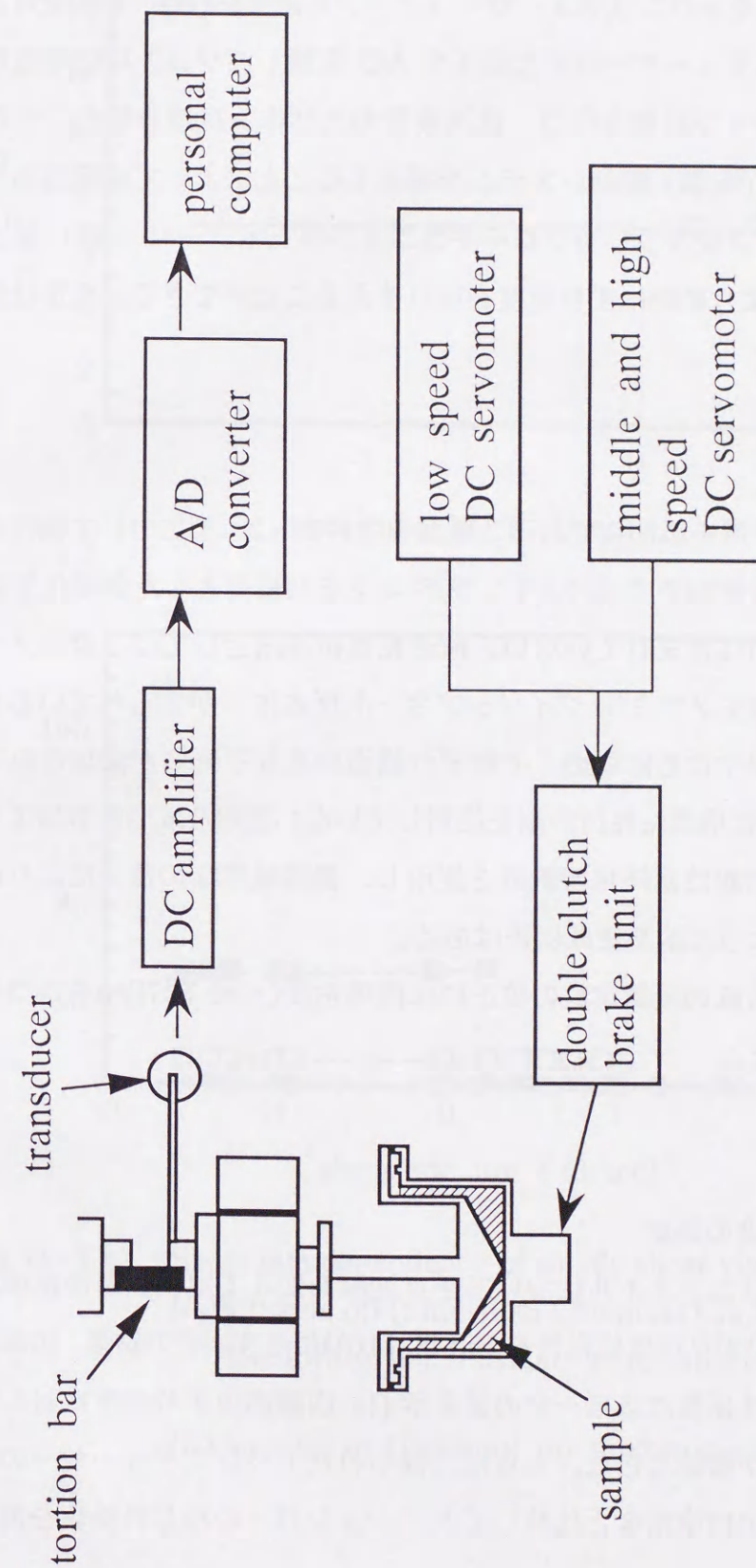


Fig. III-10 Viscometer

変換され、このねじれをトランスデューサー（ノーブル産業(株)製）で回転角として検出する。トランスデューサーの出力電圧を A/D 変換しパソコンに随時取り込むことによってオンライン計測を行う。低速専用および中、高速専用の二つのモーター（三木プーリー(株)製）駆動システムを採用することによって広範囲のずり速度が得られ、また、2段クラッチブレーキユニット（三木プーリー(株)製；動作時間 0.014 秒）により瞬時にずり速度を切り換えることができる。測定は室温にて行った。

3.3. サンプル

異なる構造粘性付与剤を添加してある2種類の塗料(No.2、3)について測定を行った。塗料はアクリル樹脂を主成分とし、メラミンを架橋剤とした熱硬化型のクリア塗料である。顔料は含まれていない。構造粘性付与剤としては一般にマイクロゲル^{6)~8)}、あるいはモノアミン-ジイソシアネート反応体⁹⁾が知られているが、使用した2種類の塗料中にも同様の、それぞれ構造の異なる物質が添加されている。また、比較のために構造粘性付与剤を使用していない塗料(No.1)についても測定を行った。塗料の希釈は塗料用希釈剤を使用し、濃縮は溶媒の蒸発により行った。従って、濃度によって溶剤組成に差はある。

なお、粘弾性測定装置の装置定数の校正には標準粘度($\eta=9.727$ [P])を持つシリコンオイルを使用した。

3.4. 結果と考察

(1)シリコンオイル粘度の測定

標準粘度を持つシリコンオイルについてずり速度を変えて定常剪断流粘度測定を行った。粘性係数のずり速度依存性を Fig. III-11(A)に示す。その結果、広範囲のずり速度に対して粘性係数はほぼ一定の値を示し、広範囲のずり速度に対して測定が可能であることが確認できた。さらに、得られたトランスデューサーの測定値をシリコンオイルの標準粘度と比較してトーションバーのねじれ係数を補正した。

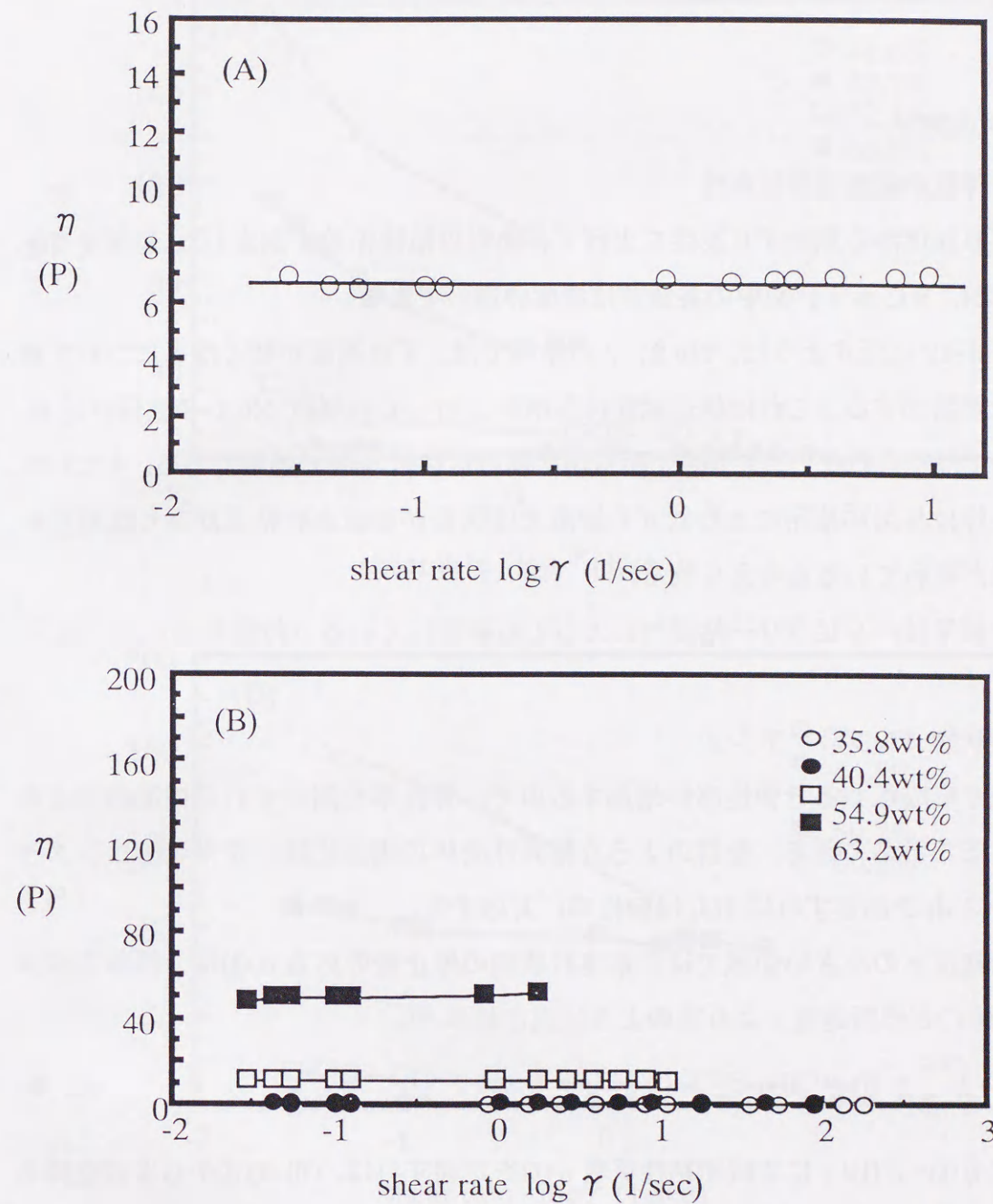


Fig. III-11 Shear rate dependence of steady shear viscosity η
 (A)Silicone oil (Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd. $\eta=9.727$ (P);
 The torsion bar constants were calibrated with η of this
 silicone oil)
 (B)Sample No.1(without any thixotropic agent)

(2)塗料の測定

①粘性係数のずり速度依存性

低ずり速度から順次ずり速度を上げて各塗料の粘性係数を測定した。結果を Fig. III-11(B)、3 に示す。図中の各曲線は濃度の違いである。

Fig. III-12 に示すように、No.2、3 の塗料では、ずり速度が低くなるにつれて粘性係数が増加する。これは構造粘性付与剤を添加していない No.1 の塗料(Fig. III-11(B))では見られないことから、明らかに構造粘性付与剤の効果である。すなわち、構造粘性付与剤の使用により低ずり速度では構造が形成され粘度が高くなるという効果が現れていると考えられる。

この結果はキャピラリー粘度計によっても確認している (付録参照)。

②定常状態コンプライアンス

構造が形成されると弾性率が増加するので、弾性率を測定すれば構造の形成を確認することができる。塗料のような粘弾性流体の場合には、定常状態コンプライアンス J_e を測定すれば $1/J_e$ は弾性率に対応する。

剪断速度 $\dot{\gamma}$ の小さい領域では定常流れ状態の停止後の応力 $\sigma(t)$ は、緩和スペクトル $H(\tau)$ と剪断速度 $\dot{\gamma}$ より次のように表される¹⁰⁾。

$$\sigma(t) = \dot{\gamma} \int_{-\infty}^{\infty} \tau H e^{-t/\tau} d \ln \tau \quad (III-4)$$

さらに $\eta(t) = \sigma(t) / \dot{\gamma}$ にて緩和粘性係数 $\eta(t)$ を定義すれば、(III-4)式から次式を得る¹¹⁾。

$$J_e = \int_{-\infty}^{\infty} \eta(t) dt / \eta_0^2 \quad (III-5)$$

従って、あるずり速度 $\dot{\gamma}$ で定常剪断流粘度測定を行った後、瞬間的にずり速度をゼロにし、その後の応力 $\sigma(t)$ の経時変化を測定する。得られた緩和粘性係数曲線を時間で積分した値を定常剪断流粘度の2乗で割ることによって J_e を求めることができる。厳密には、(III-4)式はずり速度 $\dot{\gamma}$ の小さい線形領域にて成立する式であるが、定性的議論のためには、 $\dot{\gamma}$ の大きい非線形領域に拡張しても差し支えな

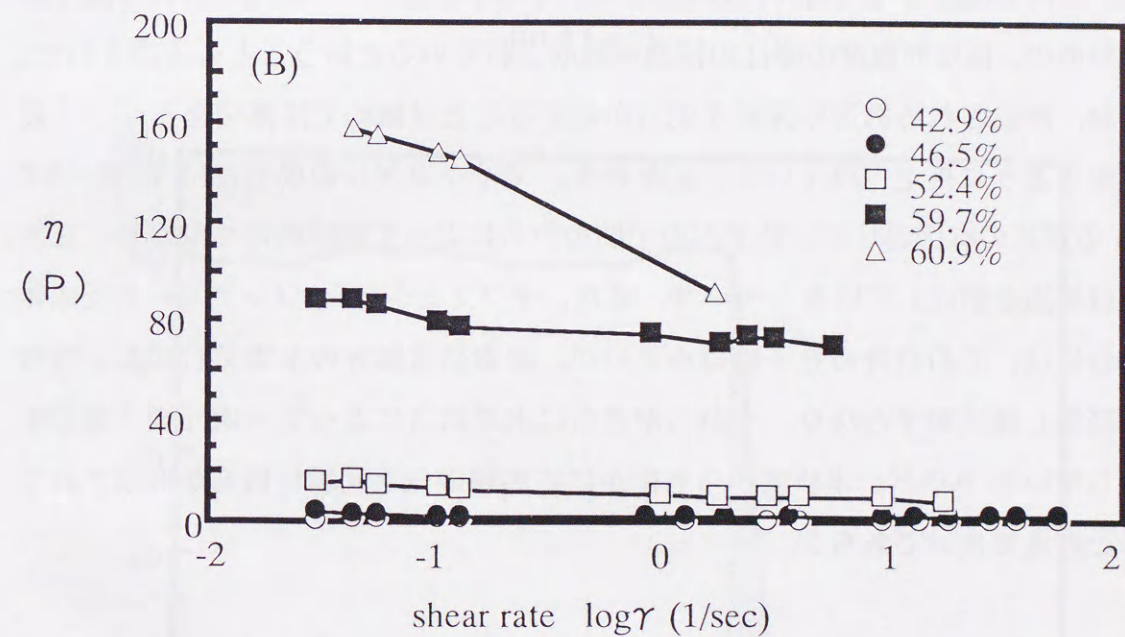
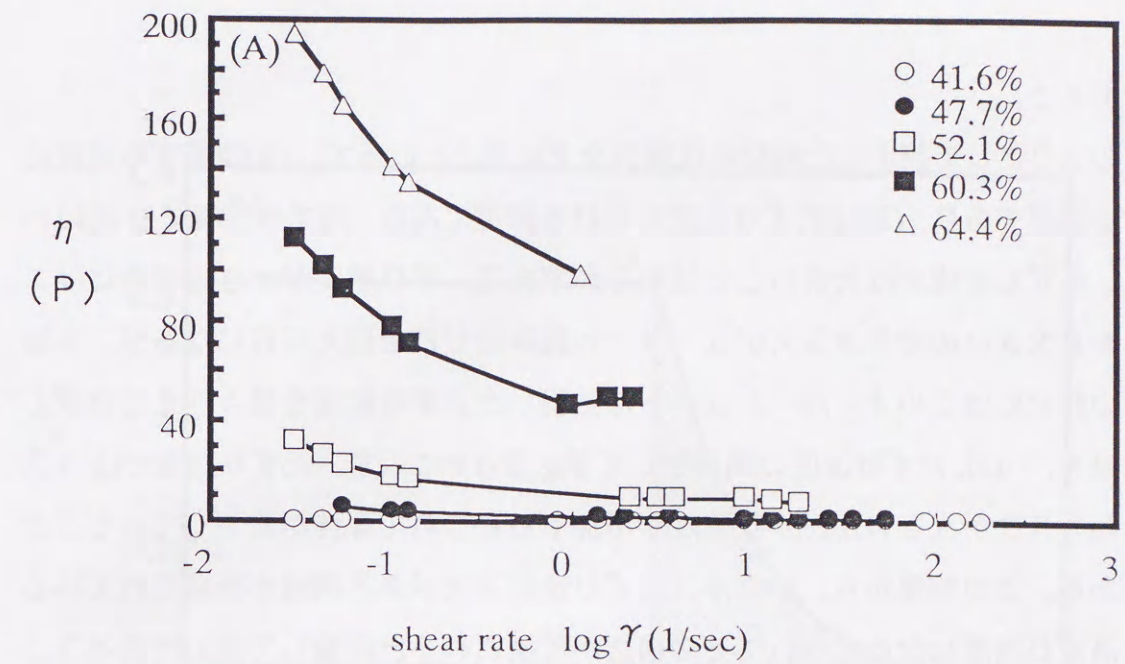


Fig. III-12 Shear rate dependence of steady shear viscosity η
 (A) Sample No. 2
 (B) Sample No. 3

いであろう。

このようにして測定した結果の代表例を Fig. III-13 に示す。(A)は高ずり速度における測定であり、(B)は低ずり速度における測定である。低ずり速度では J_e は小さく、高ずり速度では大きいことは明らかである。ずり速度が小さい場合には、弾性率も大きいのでトランスデューサーの読みはゼロを超えて負になるが、斜線面積の測定にはこのオーバーシュートは無視した。ずり速度を種々変えて測定した結果を、 $1/J_e$ 対ずり速度の関係として Fig. III-14 に示す。低ずり速度では $1/J_e$ すなわち弾性が大きい、ずり速度が増加するにつれて弾性が低下していることがわかる。この結果から、明らかに低ずり速度下ではある構造が形成されているが、高ずり速度になるにつれてその構造が破壊されると結論して良いであろう。また、塗料 No.2、3 で $1/J_e$ の値がほぼ同じであることから、構造粘性付与剤は異なるものの、ほぼ同程度の弾性の構造が形成されているということも確認された。

なお、形成される構造の詳細を明らかにすることは極めて困難であるが、一般には次のように推定されている。すなわち、マイクロゲルの場合には $0.02 \sim 0.5 \mu\text{m}$ の球状の有機ポリマー粒子が粒子間の引力によって連続的につながり、三次元網目構造を形成している^{9)~8),12),13)}。また、モノアミン-ジイソシアネート反応体の場合には、それ自身の分子量は小さいが、尿素結合部分の水素結合によって強固に凝集し棒状粒子となり、それらがさらに水素結合によって三次元網目構造を形成している^{9),13),14)}。本研究からも確かにこの種の三次元網目構造が形成されていると考えて良いであろう。

③ 構造破壊の起きるひずみ量の推定

このように高分子溶液中に形成されている構造の強さあるいは構造形成のエネルギーは停止状態から瞬時に一定ずり速度 $\dot{\gamma}$ を負荷した後の応力の時間変化、いわゆるストレスオーバーシュート実験によって決定できるが¹⁴⁾、本研究において形成された構造は極めて弱くストレスオーバーシュートは観察することができなかった。しかし、次のようにして決定する臨界ひずみ量 γ_c は定性的ではあるが、その強さを表示するかもしれない。

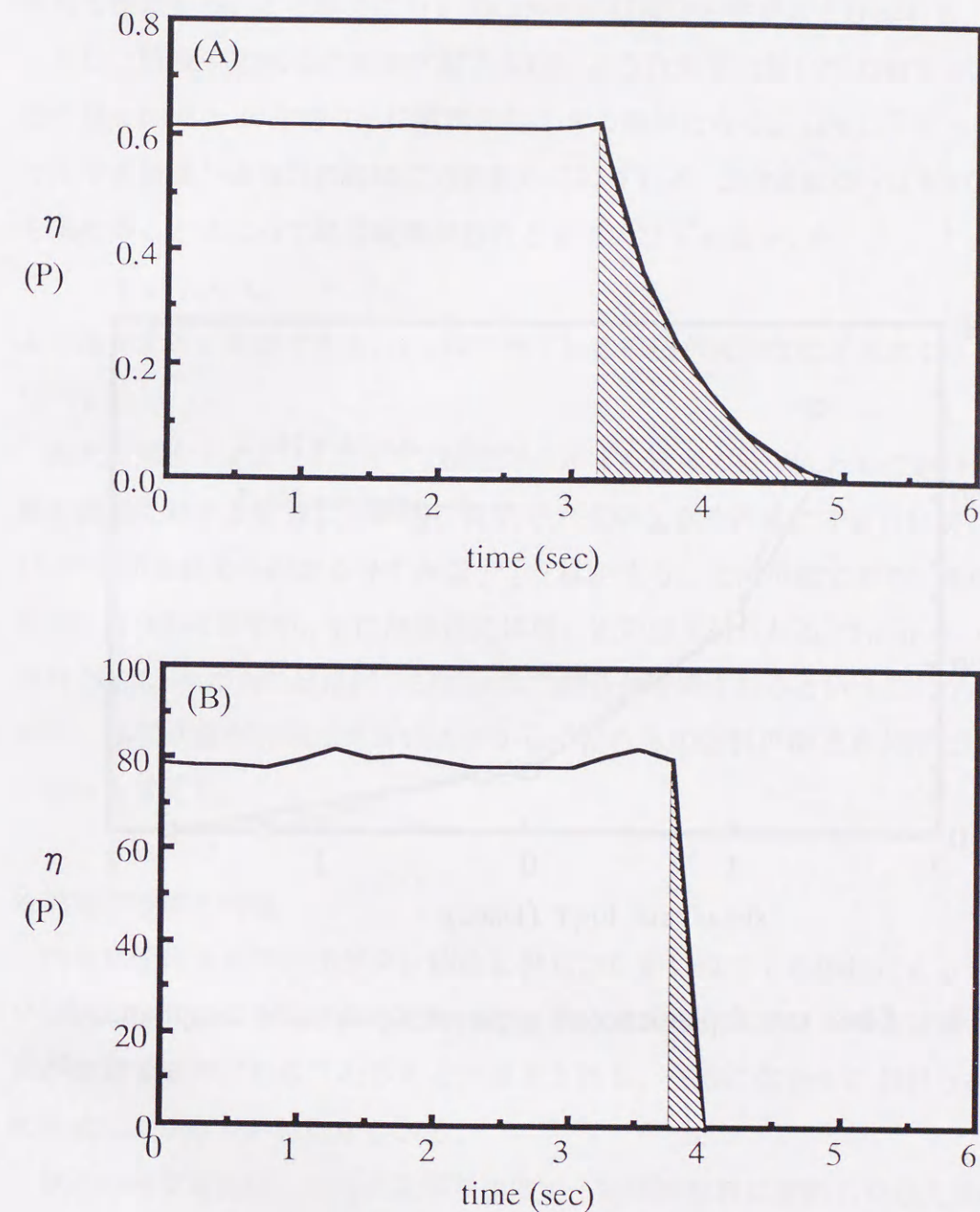


Fig. III-13 Determination of apparent steady state compliance J_e
(A) At a high shear rate
($\log \dot{\gamma} = 1.72(1/\text{sec})$, conc. = 41.6wt%, sample No.2)
(B) At a low shear rate
($\log \dot{\gamma} = -1.0(1/\text{sec})$, conc. = 59.7wt%, sample No.3)

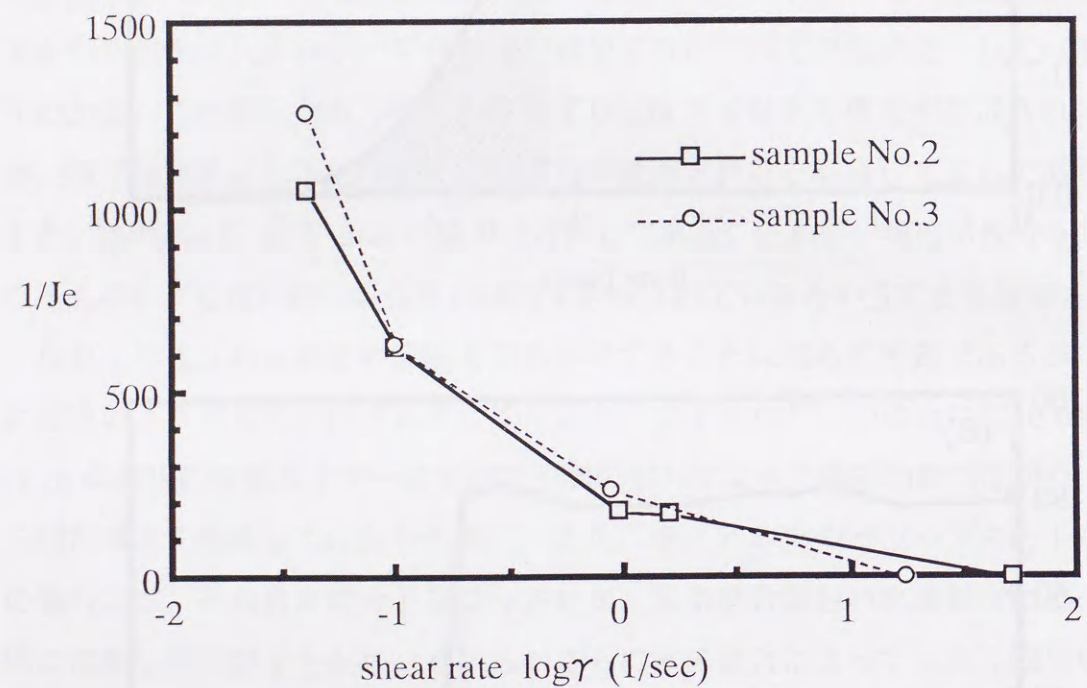


Fig. III-14 Shear rate dependence of apparent steady state compliance J_e

静置状態にある高分子溶液に瞬間的にあるずり速度 γ を与え、ずり応力 $\sigma(t)$ の成長を測定する。この場合にも $\sigma(t)/\gamma = \eta(t)$ は緩和粘性係数と呼ばれる。

もし、溶液中の構造に変化が起こらないような非常に低いずり速度を与えた場合には $\eta(t)$ 対 t の曲線は γ に無関係な 1 本の曲線となる。しかし、ずり速度によってその構造が破壊されればこの曲線からはずれる。この曲線からはずれる時間 t_c を求めることによって構造破壊が起きるまでのひずみ量 γ_c を

$$\gamma_c = \gamma \times t_c$$

より推定することができる。 γ_c はできている構造が強固なほど大きくなるであろう¹⁴⁾。

測定結果を Fig. III-15 に示す。構造形成がずり速度の低下とともに進行するので、線形領域に対する破線は実験的に決定できず単なる外挿値にすぎないが、Fig. III-15 から構造破壊の起きるひずみ量 γ_c を推定することは可能である。その結果を Table III-13 に示すが、 γ に無関係にほぼ一定の値が得られる。Table III-13 から、塗料 No. 2、3 とともにほぼ同じひずみ量で構造が破壊されるということがわかる。また、ひずみ量が非常に小さいことから、どちらの塗料の構造も非常に弱い構造であると言える。

④ 構造の破壊と回復

構造粘性付与剤の添加がタレ防止に役立つためには、その添加によってある弱い構造が塗料内に形成されるだけでは不十分である。スプレー時に破壊された構造が塗着後瞬時に形成されることが要求される。一般に溶液中におけるある構造の形成にはかなりの時間がかかる。

構造の回復速度は、一定の高ずり速度で一定時間塗料に剪断力を与え続けた後、瞬時に低ずり速度に切り換えて粘性係数の経時変化を測定することによって推定できる。あらかじめ測定しておいた低ずり速度での粘度に到達するまでの時間を構造回復に要する時間と考えて良いであろう。結果の例を Fig. III-16 に示す。

いずれの構造粘性付与剤の場合にも粘性係数の回復に 10^3 秒程度かかることが見られる。試料が粘弾性であることによる応力成長速度は Fig. III-15 に見られるよ

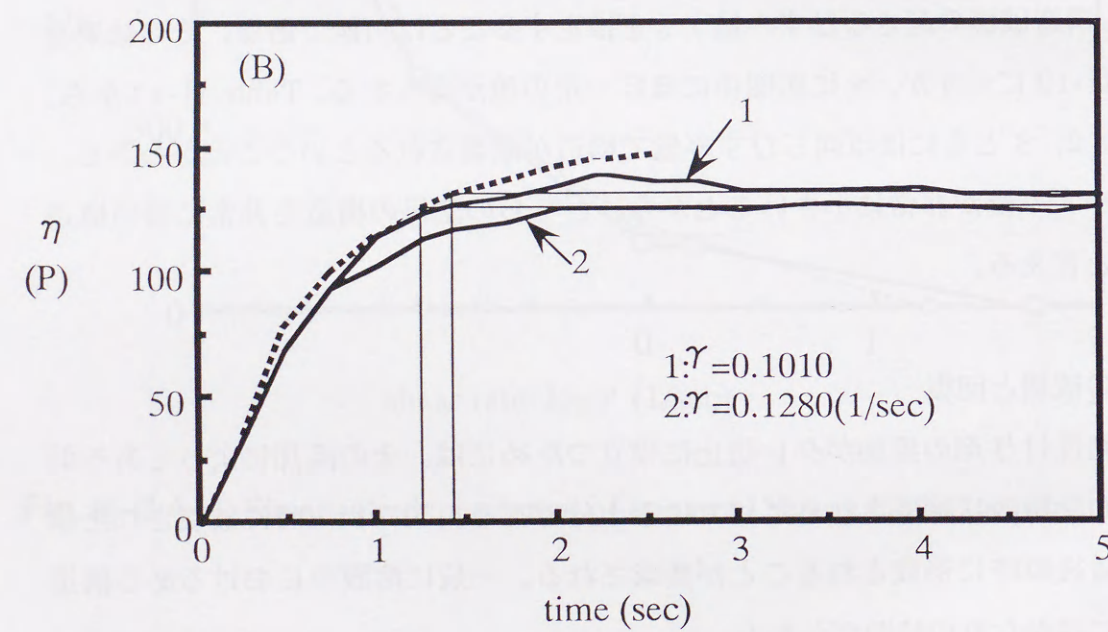
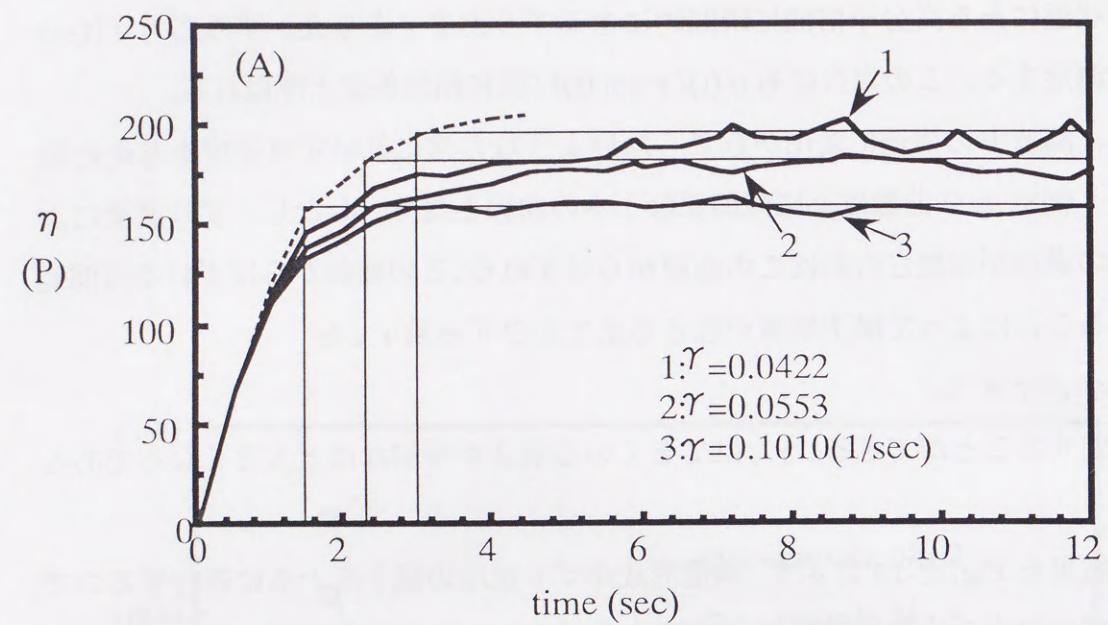


Fig. III - 15 Estimation of shear strains of structure break points
 (A) Sample No. 2, conc. = 64.4wt%
 (B) Sample No. 3, conc. = 62.7wt%

Table III - 13 Critical shear strain at network rupture points.

Sample	Shear rate(1/s)	Critical shear strain
	$\dot{\gamma}$	γ_c
No. 2	0.0422	0.130
	0.0553	0.130
	0.101	0.148
No. 3	0.101	0.145
	0.128	0.162

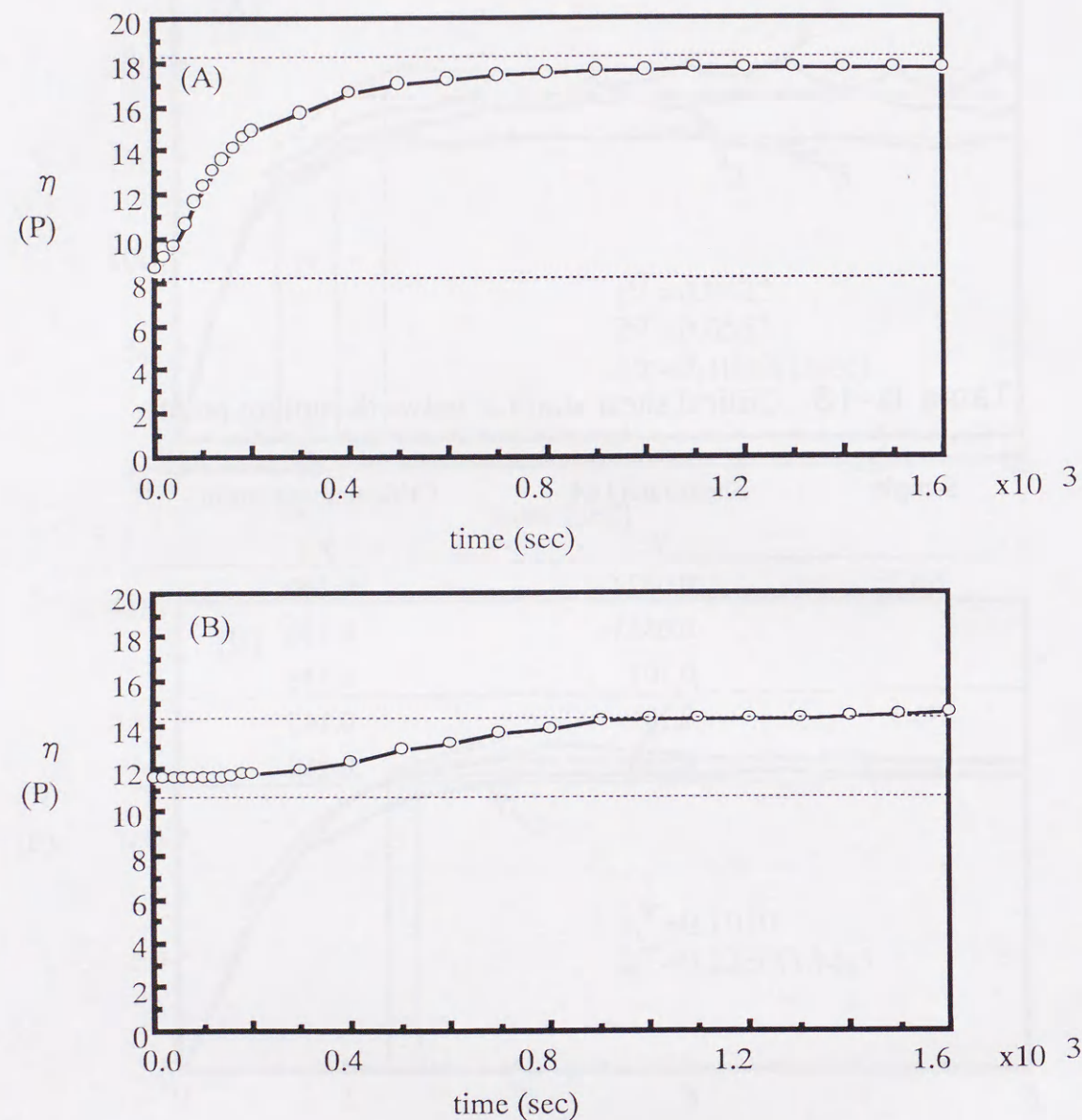


Fig. III-16 Recovery of steady state viscosity η after changing the shear rate from a high value to a low value. The broken lines show the values of η at steady shear rates; lower lines, at high shear rates, upper lines, at low shear rates in both(A) and (B), respectively

うに1秒程度であるから、Fig. III-16の実験データは明らかに構造が回復するまでには数分かかるとことを示している。

3.5 まとめ

以上の実験から、構造粘性付与剤の添加によって低ずり速度下においては弱い構造が形成されていることが明確に確認された。しかし、この構造は、スプレー塗装においては、スプレー時に破壊されている。構造粘性付与剤が塗膜のタレ防止に役立つためには、この破壊された構造が塗着した瞬間に再び形成される必要があるが、本研究結果は塗着後、構造が回復するまでには数分を要することを示している。

構造粘性付与剤は、実際にタレ防止に貢献し塗膜の厚膜化を可能にしているが、その効果は従来考えられているように、単純に塗着後瞬時に構造を形成するためとは結論できない。しかし、塗料はスプレー後塗着時までかなりの溶剤の蒸発があり、それに起因する粘度上昇はずり速度による粘度変化よりはるかに大きい(Fig. III-12)。塗装時の塗料の蒸発過程における構造粘性付与剤の作用については今後の研究を待つ必要がある。

付録

毛細管粘度計による粘性係数のずり速度依存性の確認

Fig. III-17に示すような毛細管粘度計においては、液面差 h は次式に従って変化する。

$$dh/dt = ch/\eta$$

もしシリコンオイルのように η がずり速度に無関係に一定であれば、 $\log \eta$ 対 t は直線となる(Fig. III-18(A))。これに対して構造粘性付与剤を添加した場合のように η がずり速度 $\dot{\gamma}$ によって変化すれば、Fig. III-18(A)に示すような曲線となる。この傾斜はそのずり速度における η を示す。このようにして求めた η のずり速度依存性の一例を Fig. III-18(B)に示す。本研究結果と一致してずり速度が小さくなるにつれて η が増加していることが見られた。

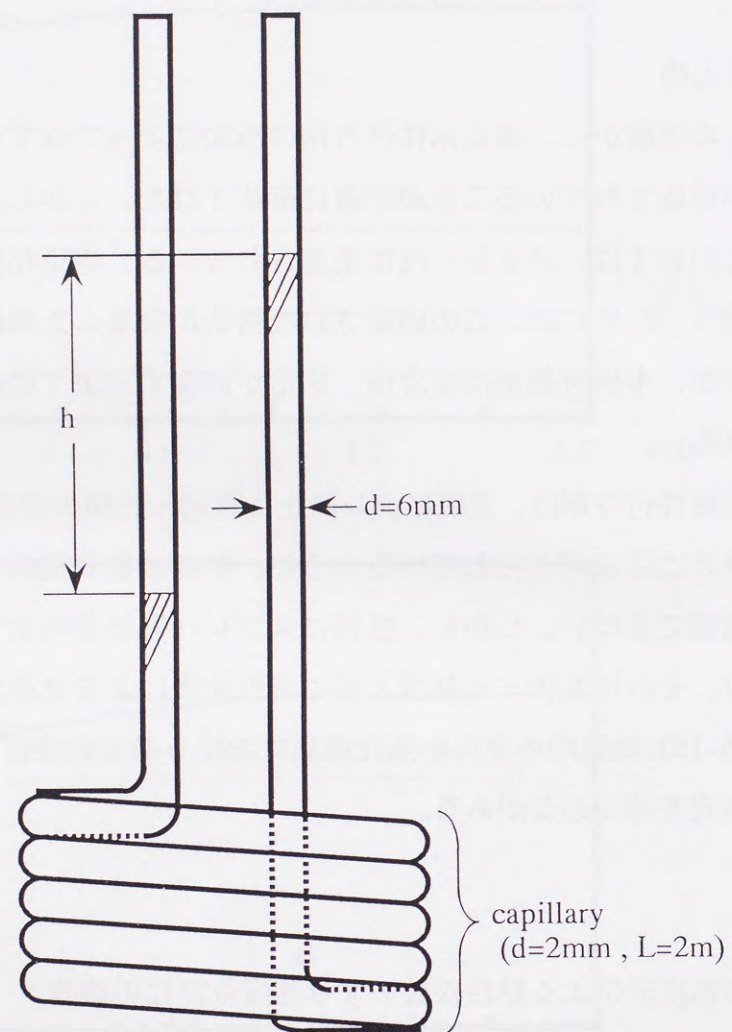


Fig. III-17 Capillary viscometer for measuring the shear rate dependence of η

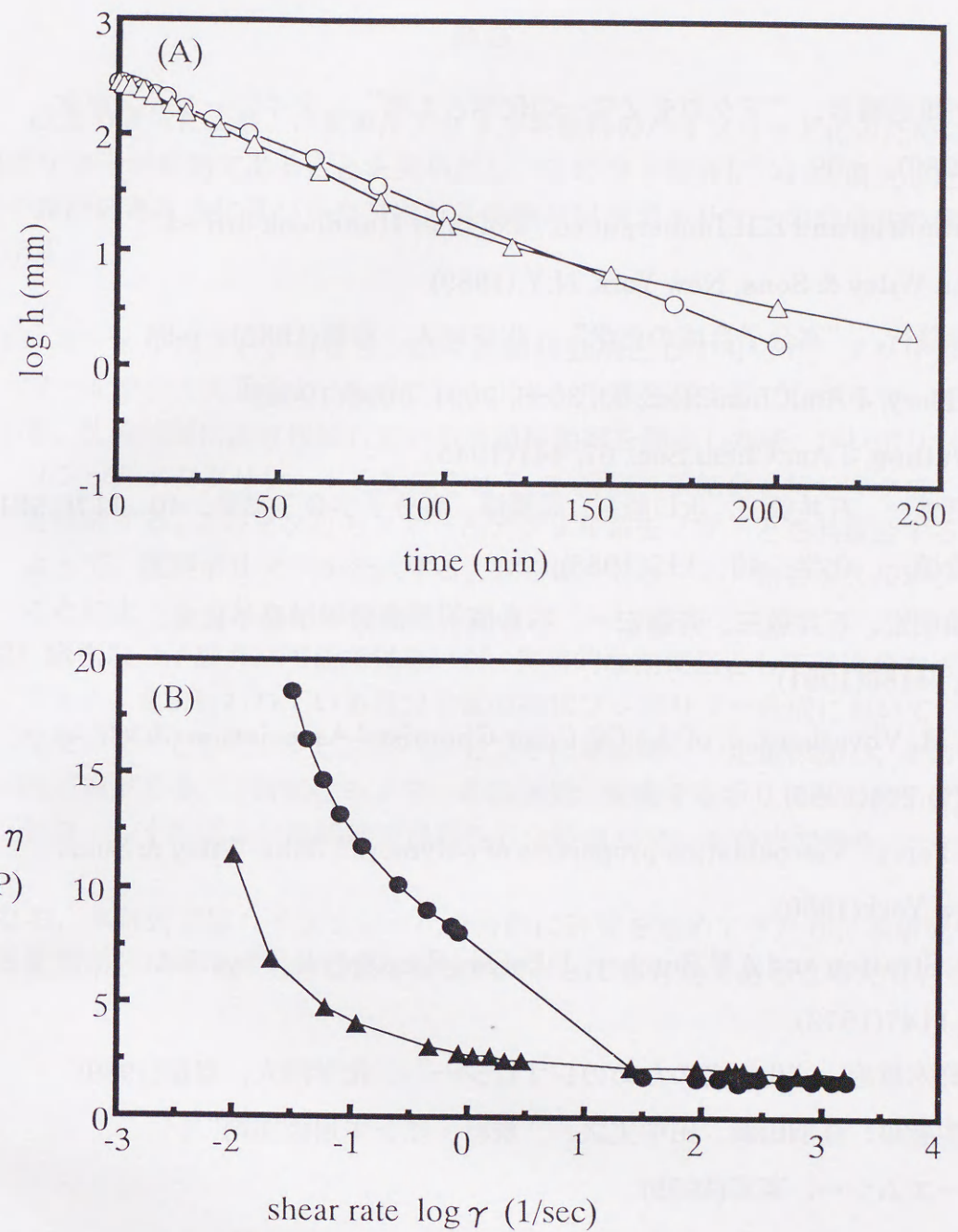


Fig. III-18 Examples of shear rate dependence of η
 (A) Plot of h vs. t at 25.0 °C;
 ○: silicone oil, △: sample No.3 (conc.=46.4wt%)
 (B) Shear rate dependence of η ;
 ●: sample No.2 (conc.=47.4wt%),
 ▲: sample No.3 (conc.=48.0wt%)

文献

- 1) 山下雄也編著, “マクロモノマーの化学と工業”, アイピーシー, 東京, (1989), p.39.
- 2) J.Brandrup and E.H.Immergut ed., “Polymer Handbook 3rd ed.”, John Wiley & Sons, New York, N.Y.(1989).
- 3) 大津隆行, “高分子合成の化学”, 化学同人, 京都(1985), p.94.
- 4) P.J.Flory, J.Am.Chem.Soc., 63, 3083, 3091, 3096(1941).
- 5) C.Walling, J.Am.Chem.Soc., 67, 441(1945).
- 6) 石倉慎一, 石井敬三, 水口隆三, 高橋淳, 高分子学会予稿集, 40, 117(1991).
- 7) 石倉慎一, 化学, 43, 112(1988).
- 8) 小嶋明宏, 石井敬三, 斉藤宏一, 石倉慎一, 高分子学会予稿集, 40, 4186(1991).
- 9) C.A.M. Vijverberg, J. of the Oil Color Chemists' Association (JOCCA), 71(7), 204(1988).
- 10) J.D.Ferry, “Viscoelastic properties of polymers”, John Wiley & Sons, New York(1980).
- 11) R.A.Stratton and A.F.Butcher, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 11, 1147(1973).
- 12) 小野木重治, “化学者のためのレオロジー”, 化学同人, 京都(1989).
- 13) 桐生春雄, 鳥羽山満, 田中丈之, “塗料・インキ用添加剤”, シーエムシー, 東京(1989).
- 14) Y.Isono and M.Nagasawa, Macromolecules, 13 862(1980); 永澤満, 日本レオロジー学会誌, 17, 171(1989).

結言

以上の研究により、自動車用アクリル系塗料のハイソリッド化のためには、星型ポリマーが有効であることを見だし、その分子設計について研究した。その分子設計の考え方に基づいたアクリル系塗料用星型ポリマーの合成法の例を以下に示す。

- (1) 3-メルカプトプロピオン酸を連鎖移動剤として用いて、アクリル系モノマーをラジカル重合し、末端にカルボキシル基を有するプレポリマーを合成する。沈殿精製により残留している連鎖移動剤を除去した後、プレポリマーにグリシジルメタクリレートと反応させて、末端に二重結合を持つマクロモノマーを合成する。このマクロモノマーとアクリル系モノマーとを共重合することによって、星型ポリマーを合成する。さらに、スルフィド結合をスルホン化することによって十分な耐候性を確保する。
- (2) 厳密な分子設計は可能ではないが、実用的な簡便法としては次の方法が有効である。通常行われている低分子量の線状プレポリマー合成において、二官能性モノマーとして、ジビニルベンゼンを初期段階に一定量添加し、その後連続的に滴下する。二官能性モノマーの添加量、生成するポリマーの分子量をコントロールすれば十分高純度で可溶性の分岐ポリマーを合成できる。

なお、本研究ではハイソリッド化を目的に研究を進めてきたが、本研究で提案する星型ポリマーは将来的に無溶媒塗料に対しても有効であると考えている。

謝辞

本研究の遂行および本論文に関連した論文をまとめるにあたり、終始ご指導およびご鞭撻を賜りました豊田工業大学 永澤満教授に厚くお礼申し上げます。また、本研究を進めるにあたり貴重なご助言を頂きました名古屋大学名誉教授 山下雄也先生、名古屋大学 山本尚教授、澤木泰彦教授、工学院大学 寺町信哉教授に深く感謝致します。さらに、マクロモノマー試料の提供、特に高純度マクロモノマー合成において多大な貢献を頂きました東亜合成(株)、¹³CNMRによる末端二重結合導入率の測定など分析における全面的なご協力を頂きましたトヨタ自動車(株)第1材料技術部材料解析室、分子軌道法を用いた計算において、ご協力頂きました(株)豊田中央研究所ならびに粘弾性測定装置を製作して頂きました豊田工機(株)、トランデューサーに関してご教示頂きました豊田工業大学 芥田教授に厚くお礼申し上げます。

本論文を作成するにあたり終始親切なご指導およびご鞭撻を賜りました豊橋技術科学大学物質工学系 伊藤浩一教授に心からお礼申し上げます。また、本論文を完成させるにあたり親切なご助言を頂きました豊橋技術科学大学物質工学系 西山久雄先生、竹市力先生、ならびに京都工芸繊維大学工芸学部物質工学科 塚原安久先生に深く感謝致します。

本論文をまとめる貴重な機会を与えて頂き、終始変わらぬご激励を賜りましたトヨタ自動車株式会社 石川秀雄部長、鈴木茂樹室長に深く感謝致します。

終わりに、本研究を進めるにあたり、ご協力頂きました豊田工業大学永澤研究室のみなさん、ならびに本論文をまとめるにあたり、ご支援頂きましたトヨタ自動車(株)第2材料技術部塗装設計室、第3材料技術部のみなさんに心から感謝致します。

本研究に関する業績

I. 本論文に採録した研究論文

- (1) 自動車塗料における構造粘性付与剤の効果
桑野一幸、山崎米寿、大坪進一、長谷川伸司、永澤 満、
高分子論文集、51、93、1994
- (2) マクロモノマー法による塗料用星型ポリマーの合成とマクロモノマーの純度
桑野一幸、西山高司、永田勝也、永澤 満、
高分子論文集、53、85、1996
- (3) マクロモノマー法によるアクリル系星型ポリマーの合成
桑野一幸、西山高司、岩田直樹、永澤 満、
高分子論文集、53、91、1996
- (4) マクロモノマー法による塗料用星型ポリマーの耐光性
桑野一幸、永澤 満、日比野 浩、土森正昭、兵頭志明、
高分子論文集、53、159、1996
- (5) マクロモノマー法による塗料用星型ポリマーの塗料用樹脂への適用
桑野一幸、永田勝也、永澤 満、日比野 浩、
高分子論文集、53、165、1996
- (6) イオウを含まないマクロモノマーの合成法
日比野 浩、桑野一幸、
高分子論文集、54、421、1997
- (7) 塗料用樹脂の分子設計
桑野一幸、村松正隆、児野 智、永澤 満、
高分子論文集、54、512、1997
- (8) 二官能性モノマーを用いたアクリル系塗料用ポリマーの分岐化
桑野一幸、村松正隆、岩田直樹、永澤 満、
高分子論文集、55、393、1998

II. 本研究に関する特許

- (1) 特願平4-23973号
耐候性に優れるマクロモノマーおよびグラフトポリマーの製造方法
- (2) 特開平6-41257号 (特願平4-75541号)
架橋性塗料用樹脂
- (3) 特開平5-287013号 (特願平4-303825号)
耐候性に優れた重合体、マクロモノマーおよびグラフトポリマーの製造方法
- (4) 特開平6-184225号 (特願平4-357201号)
多分岐状ポリマーの製造方法及び該多分岐状ポリマーからなる被覆用組成物
- (5) 特開平7-33819号 (特願平5-179028号)
耐候性に優れた塗料用重合体及びグラフトポリマーの製造方法
- (6) 特開平7-53629号 (特願平5-227929号)
耐候性に優れるマクロモノマーの製造方法
- (7) 特願平10-214519号
塗料用グラフトポリマーの製造方法

III. 学会発表

- (1) 星型ポリマーによる塗料の高固形分化の研究、
桑野一幸、杉浦 護、河上 毅、日比野 浩、児島史郎、永澤 満、
塗料・塗装研究発表会、1994

IV. 講演

- (1) 星型ポリマー塗料、
桑野一幸、高分子可能性講座、1998
- (2) 星型ポリマーを用いたハイソリッド塗料
桑野一幸、高分子同友会勉強会、1998

V. 執筆

- (1) 星型ポリマーを用いたハイソリッド塗料、
桑野一幸、高分子、45、262、1996
- (2) 塗料用樹脂の分子設計、
桑野一幸、高分子加工、47、29、1998
- (3) 星型ポリマーを用いたハイソリッド塗料、
桑野一幸、“架橋システムの開発と応用技術”、情報技術協会、
東京(1998)、p249
- (4) 星型ポリマー塗料、
桑野一幸、“機能性超分子の設計と将来展望”、シーエムシー、
東京(1998)、p147
- (5) 星型ポリマー塗料、
桑野一幸、“新しい自己組織化ポリマー表面の解析および機能設計(仮)”、
シーエムシー、東京(印刷中)

