

マクロモノマーによる界面制御と塗料の改質

新材料研究所第一研究グループ 森 嘉男・児島 史郎

1 序 論

マクロモノマー (MM) とは、重合可能な官能基を持つ高分子量モノマーのことで、他のモノマーと共重合することにより、グラフトポリマー (GP) を容易に合成することができる。この方法により、物性の異なる樹脂を枝と幹に別々にしかも簡便且つ純度良く組み込むことができるため、塗料分野、成形材料分野、粘接着剤分野等において、MMを使用した機能性材料として実用化されてきている。

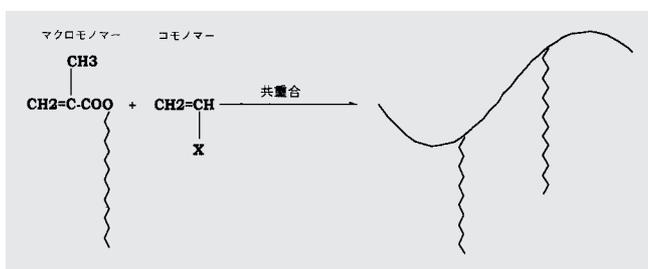


図1.MMによるGPの合成

一方最近では、環境保護、溶剤規制が叫ばれるようになってきており、塗料業界では、自動車、建築等の各種塗料における消費者の厳しい要求性能を充たしながら、溶剤の減少または無溶剤化、水系化、あるいは耐酸性雨塗料等の研究開発が盛んに行われている。このような分野に対する新材料として、MMが期待されているため、本稿ではMMを使用した塗料、コーティング材料の改質効果の最近の具体例を紹介する。詳しい成書も出ているため参考にして戴きたい¹⁾。

2 MMの製造方法

MMはイオン重合法やラジカル重合法で製造できる。しかしアクリル系骨格のマクロモノマーについてみると、工業的な製造方法としては、多種類のモノマーが使用できること、共重合も可能であること、製造方法や装置が簡単であること等により、ラジカル重合法が好ましい製造法として実施されている。骨格成分として、ポリメタクリル酸メチル (MMA)、ポリスチレン (St)、ポリ (アクリロニトリル (AN) / St)、ポリ (メタクリル酸2-ヒドロキシエチル (HEMA) / MMA)、ポリ (HEMA / メタクリル酸ブチル (BMA))、シリコーン等のMMが数多く市販されているため (表1) 利用することもできる²⁾。

3 MMの樹脂改質効果

MMを共重合して得られるGPの代表的な特長としては、以下が挙げられる。

- a. 樹脂のミクロ相分離
- b. 樹脂表面の改質
- c. 分散性の改良

aは、GPが一分子中に異種性能で非相容の樹脂をそれぞれ幹、枝に同時に有していることから引き起こされる効果である。これがGPの特長を発現する大きな原因であり、それぞれの樹脂の選択により、b、cの効果としても発現させることが出来る。

例えば、ポリMMA系MMの様な高Tgで比較的凝集力の強い樹脂をグラフトした場合には、幹が分散相として‘海’を、枝であるポリMMAは‘島’のミクロ相分離構造が形成される (aの効果)。一方ポリジメチルシロキサンの様な低Tgで表面張力の低いMMの場合は、‘海-島’構造を取らず樹脂表面に層状に配向する (bの効果)。

又、特定の溶剤に対して溶解しない樹脂を、溶解性の良好なMMで変性することにより、本来の樹脂物性を維持しながら可溶化させることが出来たり、顔料等の無機物を効率的に分散させることが可能になる (cの効果)。

表1 市販マクロモノマー

グレード	主成分	用途	性能・特長
AA-6	MMA	自補修塗料、プラスチック塗料	メタリック分散、乾燥性、硬度/加工性、レベリング性
AA-714	MMA/HEMA(86/14)	アクリルウレタン塗料	ハードコート
AB-6	BA	NAD塗料	弱溶剤可溶化
AJ-7	EHA	NAD塗料	弱溶剤可溶化
AK-30	シリコーン	感熱紙やフィルムの潤滑剤	潤滑性
AK-32	シリコーン	耐汚染塗料、落書き防止塗料	耐候性、潤滑性
AK-5	シリコーン	UV硬化型潤滑剤	UV硬化性、潤滑性
AN-6	St/AN(75/25)	UV硬化塗料、トナー用バインダー	凝集力、強靱性、ブロッキング防止
AS-6	St	顔料や磁性粉バインダー、UV硬化インキ	顔料分散性、溶融粘度調整
AW-6	IBMA	NAD塗料	弱溶剤可溶化
AX-714	BMA/HEMA(86/14)	水系PCM塗料	耐水性、柔軟性、耐レトルト性
AY-707	EHMA/HEMA(93/7)	水系PCM塗料	耐水性、柔軟性、耐レトルト性
AY-714	EHMA/HEMA(86/14)	水系PCM塗料	耐水性、柔軟性、耐レトルト性
AZ-8	SMA	NAD塗料	弱溶剤可溶化
HA-6	MMA	ウレタンメラミン塗料 (PCM塗料)	硬度/加工性、レベリング性
HK-20	シリコーン	ウレタン塗料	潤滑性、
HN-6	St/AN(75/25)	PU系磁性粉バインダー	乾燥性、強靱性、レベリング性
HS-6	St	厚膜ウレタン塗料	レオロジーコントロール

以上の効果を利用することにより、流動性、粘性、分散性の改良、撥水性、離型性、潤滑性、光沢、硬度等の表面改質が可能となり、これらの機能性樹脂が実用化されている。以下、それらについて具体的に説明する。

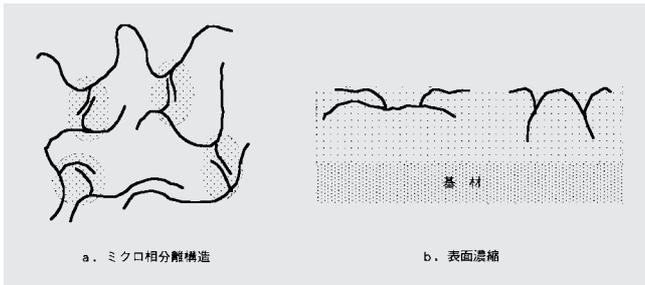


図2.GPの効果

4 有機溶剤系塗料の改質

有機溶剤を用いてMMが合成されること、GPが引き続き容易に合成出来ること、分析が容易なこと等のため、最も研究が進んでいる分野であり、工業的にも多く使用されている分野である。このため、以下のような数多くの特長が見ついている。

4.1 ウレタン塗料の速乾性、強度、伸びの改良

ポリMMA系MMとして弊社市販のAA-6をSt、アクリル酸ブチル(BA)、メタクリル酸(MAA)、HEMAと共重合し、ポリイソシアネートで硬化塗膜を作成後、そのフィルム物性(表2、図3)の測定と、TEM観察を行った(図4)。

表2 樹脂組成と速乾性、フィルム物性

	GPX-1	RPX-1	RPX-2 70% をpMMAと ブレンド
MMA	0.0	30.0	0.0
St	15.5	15.5	15.5
BA	30.0	30.0	30.0
MAA	1.3	1.3	1.3
HEMA	23.2	23.2	23.2
AA-6	30.0	0.0	0.0
pMMA	0.0	0.0	30.0
合計	100.0	100.0	100.0
OHV	100	100	100
AV	8	8	8
Mn	12000	10000	
Mw	35100	21600	
Tg(幹、)	4	28	
Tg(全、)	28	28	
速乾性(40 オープン)			
5分	x	x	x
10		x	x
15		x	x
20			
30			
塗膜物性(アルサーフ1000処理A-5052材)			
塗膜外観	無色透明	無色透明	青白く濁り
フィルム強度(kg/cm ²)	635.7	574.3	500.0
伸び率(%)	6.0	4.8	5.6

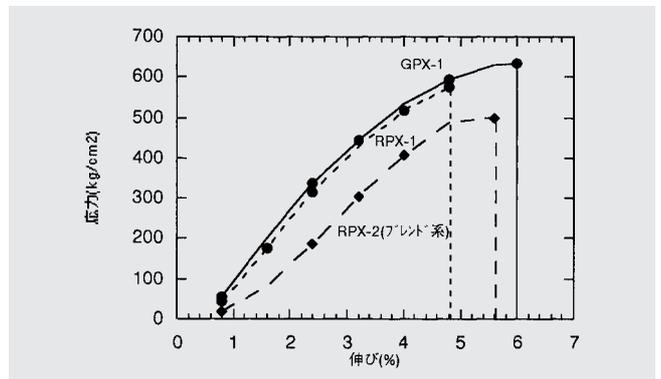


図3.ウレタン硬化塗膜におけるAA-6の効果

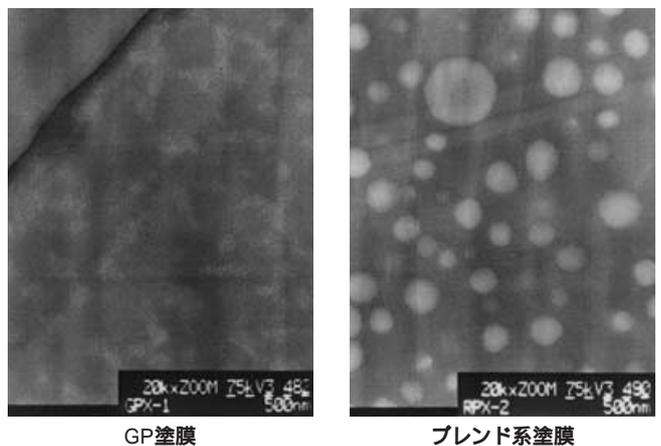


図4.塗膜のTEM像

AA-6をグラフトした樹脂GPX-1による塗膜は、それに相当する同組成の直鎖状ランダム共重合体樹脂RPX-1や、AA-6を単にブレンドしたRPX-2のものに比較して速乾性(塗膜が速く乾燥、硬化する性能)に優れていた。

又、GPX-1による硬化フィルムの強度、伸びが共に優れていた。一般に樹脂強度を上げると伸びが低下し、逆に伸びの良い樹脂は強度が低下するため、両物性を同時に向上させることは極めて困難と言われており、実際、土木、建築用塗料を想定した場合、季節変動による基材の伸び、収縮の追従性と表面硬度の両立が要求されている。この例はこの矛盾を見事に解決している。

TEM観察からは、GPX-1系塗膜は、微細なマイクロ相分離構造を形成しているのに対し、ブレンド系のRPX-2はAA-6による巨大な「島」が形成されており、このフィルムは青白い外観を呈していた。

これらの結果は以下のように考察できる。

GPX-1には幹側にTg=4のアクリルポリオールが、枝側にTg=100のポリMMAが分子レベルで共存している。そのためこれらの両性能、すなわち、幹の柔軟性と、枝の硬度が同時に発現したことになる。一方RPX-1は上記、幹と枝の性能がいわば中和された形となり、Tg的に伸びの乏しい物性となり、RPX-2では、伸びに有利な樹脂に高硬度のAA-6が相容せず、両者の性能が打ち消されたものと考えられる。

又、GPX-1の塗膜は、枝ポリMMAの島と、-OH基のある幹の海からなるミクロ相分離構造が形成されている。硬化剤は、-NCO基を有するため、極性の高い幹の-OH基側（海側）に配向する。そのため、両架橋性官能基が物理的に高濃度化し、反応速度が上がって、速乾性向上をもたらしたと予想される（図5）³⁾。

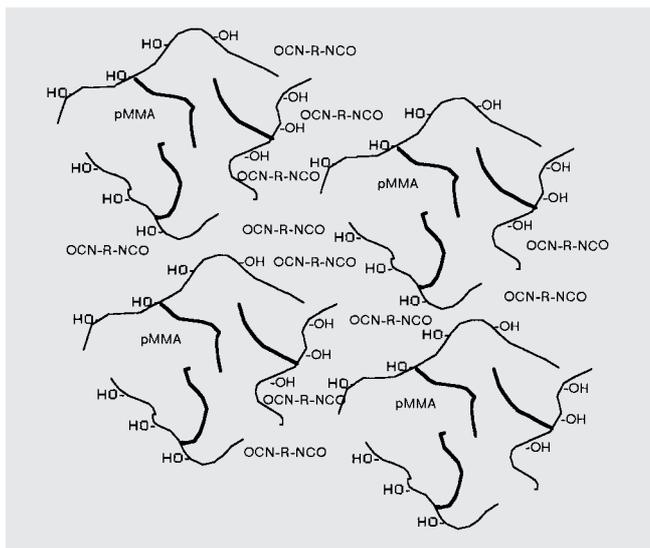


図5. AA-6変性樹脂のウレタン硬化塗膜のミクロ相分離構造

同様なことは、ポリエステル系GPにおいても示されている⁴⁾。テレフタル酸、イソフタル酸、アジピン酸、エチレングリコール (EG) 等を縮重合後、片末端ジヒドロキシポリMMA系MMとイソシアネートでウレタン化して、更にその後メラミンで硬化して塗膜を得ている。その加工性と鉛筆硬度は、単なるポリエステル系が4T、HBであるのに対して、ポリMMAをグラフトしたポリエステルは2T、Hとなり、何れも向上している。具体的には、食缶や家電用のPCM塗料等への応用が考えられる。

4.2 粘性の改良

有機溶剤規制に対応するために、低粘度の塗料、いわゆるハイソリッド塗料が求められている。一般に塗膜性能を十分に引き出すには、より高分子量の樹脂が有利であるが、その場合、作業性を維持するために多量の溶剤で希釈しなければならない。この矛盾を解決する方法として、物性すなわち分子量を低下させずに粘度を下げるために、ポリマー自体に糸鞠構造を持たせれば良いとの考え方がある。

特開平6-199952号公報によれば、3官能以上のチオール存在下でアクリルを共重合することにより、スターポリマーを合成して低粘度化を実現している。

一方、構造を規則的に制御したスターポリマーの合成法としては、MMを利用した方法がある⁵⁾。

数平均分子量約2000のMMA/HEMA共重合系MMとSt、MMAを共重合してスターポリマーを得、相当する直鎖状ポリマーとのアセトン溶液粘度を比較した。尚、分子量測定は、

光散乱法（東ソー（株）製GPC-Low Angle Laser Light Scattering装置）により測定した。

表3 スターポリマー樹脂組成と分析結果

	ST-1	ST-2	ST-3	ST-4	ST-5	RP-6	RP-7	RP-8
MM	95.1				51.0	0.0		
MMA	0.0				22.7	80.0		
St	4.9				26.3	0.0		
HEMA	0.0				0.0	20.0		
AIBN	1.3				0.8	13.0		6.5
n-ラウリルメルカプタン	0.0	0.7	1.4	2.9	0.0		1.9	1.0
重合時間 (h)	8				24	0.2		
重合温度 (°C)	60					75		
固形分濃度 (wt%)	20							
分子量 (×1万)	14.10	2.99	1.89	1.25	5.61	1.40	2.20	2.90
粘度 (cps)	56.61	17.16	11.36	8.13	30.12	21.20	70.30	161.00

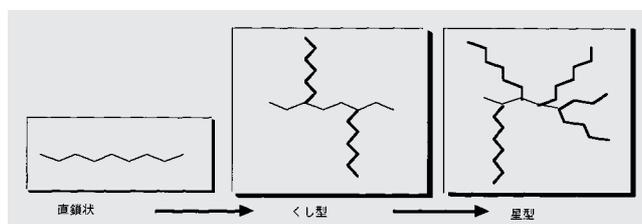


図6. MMによるスターポリマー化

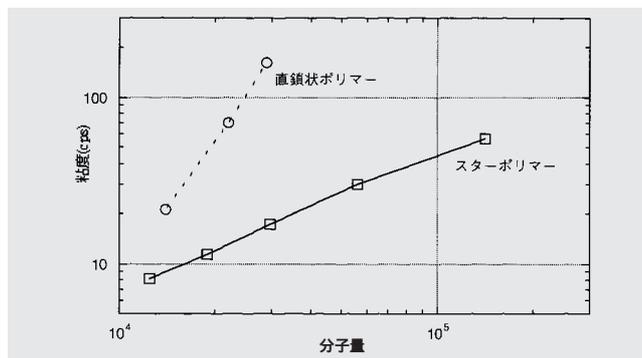


図7. スターポリマーと直鎖状ポリマーの粘度 / 分子量相関図

直鎖状ポリマーは、図7より明らかに直線関係が成り立っており、以下の(1)式が導かれる。

$$(1) \quad \eta = 5.85 \times 10^{-11} \times Mw^{2.788}$$

一方、スターポリマーは直線関係にはならないが、分子量1万~10万付近では、おおよそ直線関係にあるものと仮定すると、以下の(2)式になる。

$$(2) \quad \eta = 2.15 \times 10^{-3} \times Mw^{0.873}$$

上式を用いて、一般的な架橋型アクリルポリオールを想定しMw=15000の時の粘度を求めると、従来からの直鎖状ポリマーでは $\eta = 25.7$ になるのに比べスターポリマーの粘度は $\eta = 9.5$ となり、粘度が1/4に低下することが分かる。以上の結果は、MMによる樹脂のスターポリマー化でハイソリッド化が可能となることを示唆している。

4.3 界面活性型MMでの塗膜表面改質

4.3.1 シリコンMMによる表面改質

シリコンMMでアクリル樹脂を変性すると、その塗膜表

面を容易に改質することが出来、撥水性、潤滑性、耐候性等を付与することが出来る。ポイントとなるのは、塗膜としての機械的な性能を低下させない程度の少量のMMで十分な効果が得られることである。この場合はMMに100%表面改質を担わせた例と言える。

表4 シリコン系グラフトポリマーの塗膜物性比較表(ウレタン硬化系)

	シリコンGP	汎用アクリル
折り曲げ	3T	3T
鉛筆硬度(傷ノはがれ)	F/3H	F/2H
デュボン衝撃(1/2In.-500g.cm)	50	50
水接触角(度)	100	84
n-ヘキサデカン接触角(度)	34	5>
耐マジック汚染性 赤(乾拭き)		x
青		x
黒		x
耐カーボン汚染性 油(乾拭き)		x
水		x

シリコン系MMを導入したGPのウレタン硬化塗膜は、相当するMMを用いない樹脂の機械的物性を維持しながら、撥水性、撥油性、耐汚染性が付与されていることが判る。

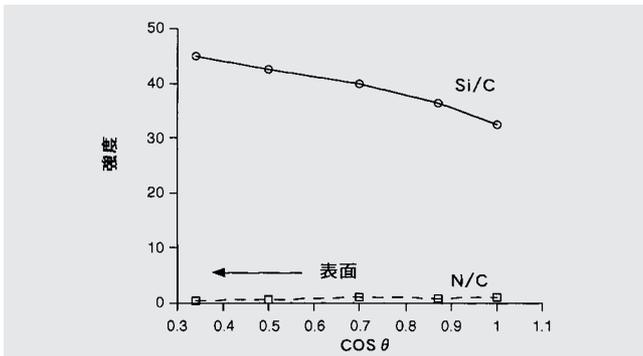


図8.シリコンGPのXPS解析結果

図8は、シリコン系GP塗膜のXPS解析結果である。塗膜表面に選択的にシリコンが濃化していることが判り、塗膜は表層からシリコン層、アクリル層の層状構造となっていることが予想される(図9)。この様な層構造は、単にシリコン樹脂をブレンドすることでも可能であるが、塗料溶液が白濁相分離を起こしやすく、塗膜表面性能の持続性が劣るため、実用的ではない。

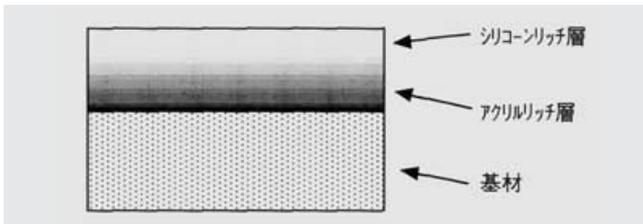


図9.シリコンGP塗膜の断面模式予想図

4.3.2 シリコン系GPの溶解形態

シリコン系GPは、幹と枝成分がほとんど相容しないために、一定の溶媒に溶かすと、分子溶解せずに、ミセルを形成し可溶化する。

¹H-NMR測定によりミセル構造を解析した(図10)。アセトン溶液からシクロヘキサン溶液に変わるにつれ、シリコンに基づくピークに対するエステルや芳香環のピークの相対強度が低下していることが分かる。つまりアセトン中では、シリコンが内核のミセルを形成するのに対し、シリコンに対し良溶媒のシクロヘキサン中では、転相して、分散相にシリコンが配向していると解釈できる。試料の外観はアセトン溶液が透明で、シクロヘキサン溶液は青白いミセル溶液であった。

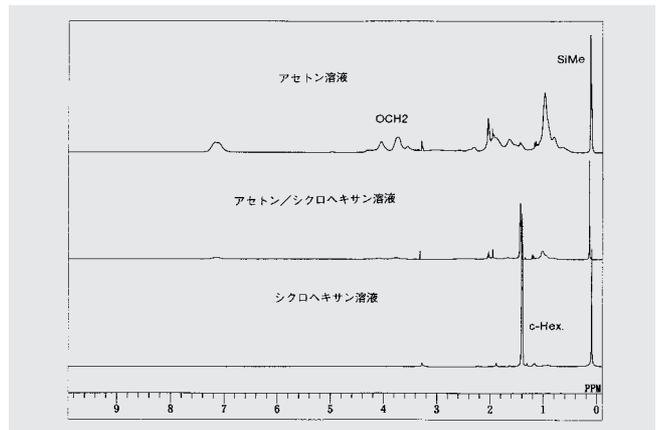


図10.シリコンGPの1-HNMRチャート

上記ではシリコンGPがシクロヘキサンの様な弱溶剤へも溶解することが判ったが、低濃度でないと安定なミセルを形成できなかった。意識的に弱溶剤への溶解力の高い別種のMMをシリコンMMに加えグラフトした耐汚染性塗料用樹脂も合成することが出来る。この特長としては、主成分の樹脂中に多くの架橋性-OH基等を導入することが出来、ウレタン塗料として使用した場合、硬化性が極めて良好であるという特長がある。その理由は、硬化部がミセル内核に局在化するためと想像している(図11)。

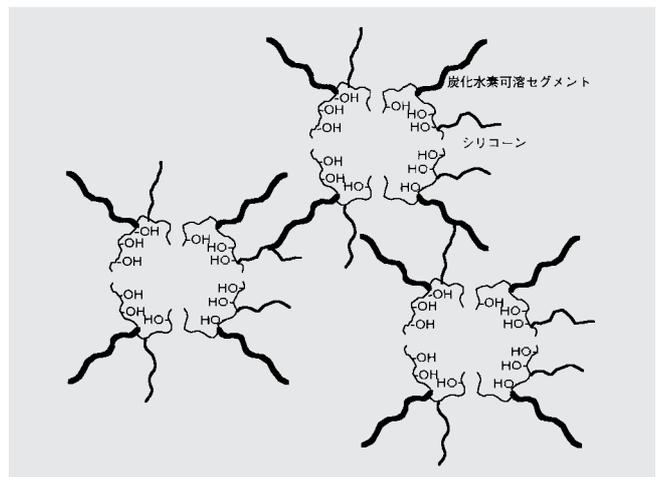


図11.弱溶剤中のミセル溶解模式図

4.3.3 フッ素系MMによる表面改質

フッ素系のアクリルモノマーとその他のアクリルモノマーの共重合体を骨格とするMMを用いて、アクリル樹脂を変性

しても、その塗膜表面を容易に改質することが出来、撥油性、撥水性、耐薬品性等を付与することが出来る。表5にフッ素系MM導入量とそのウレタン硬化塗膜物性の関係を示した。

表5 F系グラフトポリマーの塗膜物性

	GF-1	GF-2	GF-3	直鎖ポリマー
Fモノマー (wt%)	0.0	0.0	0.0	12.0
F系MM (wt%)	2.5	5.0	10.0	0.0
イソシアネート硬化塗膜				
鉛筆硬度	2H	2H	2H	2H
耐屈曲性 (0.6アルミ)	2T	2T	2T	2T
接触角 (°)				
n-ヘキサデカン	64	64	64	50
水	108	109	108	98
密着性 (%)	100	100	100	100
メラミン硬化塗膜				
鉛筆硬度	3H	3H	3H	3H
耐屈曲性	6	2	2	10
接触角 (°)				
n-ヘキサデカン	64	64	62	48
水	107	108	109	98
密着性	100	100	100	100
全樹脂組成: FEモノマー/EHMA/St/BA/HEMA/AA/BMA=上記/12/30/18/2/残り				
Mn;7000, Mw;15000~18000				
硬化条件;ピュレットタイプNCO(24A-100)、NCO/OH=1.1、60 x1hr				
;プトキシメトキシメラミン(サイメル202)=15%、130 x25分				

フッ素系MM導入量を2.5~10wt%まで変化させても、そのウレタン硬化塗膜のn-ヘキサデカン接触角が60~65度、水接触角が108度とほぼ一定であった。一方、直鎖状ポリマー系塗膜では、フッ素モノマーを12wt%用いても、GP塗膜の接触角には及ばなかった。つまり樹脂構造をGP化することで、フッ素モノマーによる改質効果を、より効率的に引き出すことが可能となり、少量のフッ素モノマーで十分な効果が得られたと言える。実際、塗膜表面のXPS解析によればGPのフッ素表面濃縮率が直鎖状ポリマーに比べ大きいことが確認された(図12)。

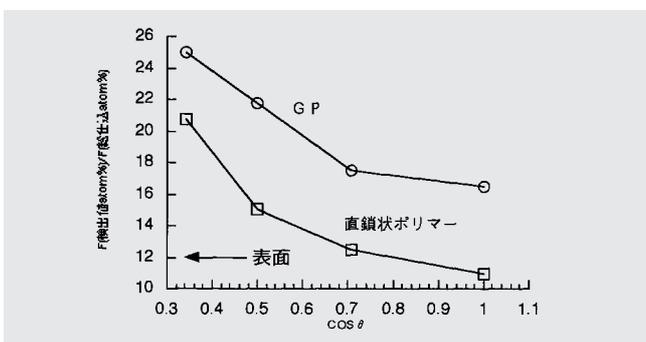


図12. フッ素系GPと相当する直鎖状ポリマーのXPS分析結果

4.4 耐酸性の改良

最近、酸性雨による自動車塗膜の被害が深刻化している。これはメラミン架橋部分が酸により分解されるためとされており、各塗料メカでは、新硬化系塗料の開発がさかに行われている。

これまで見てきた様に、MMの効果の内、表面改質能を上手く応用して、耐酸性の優れたアクリル樹脂を塗膜表面に濃縮させれば、塗膜内部のメラミン架橋部分を酸侵食から保護できるとの考え方で、各種MMを評価した。使用したMMは、ポリアクリル酸ブチル(BA)型、ポリメタクリル酸ブチル(BMA)型、ポリメタクリル酸2-エチルヘキシル(EHMA)型であり、GP全体の組成は一定にして、他の影響を極力少なくした。

耐酸性の評価はカオリン-硫酸水溶液法⁶⁾を用いた。例えば、この例で基準サンプルとなる直鎖状ポリマー(RP)の耐酸性は、55以上の雰囲気に放置すると硫酸スポットによる浸食が現れることを示している。

表6 塗膜の耐酸性試験

	RP		GP			
	なし	BA	BA	BMA	EHMA	EHMA
枝; MM	なし	BA	BA	BMA	EHMA	EHMA
共重合量 (wt%)	-	10	20	10	10	20
外観	透明	透明	透明	透明	乳白色	乳白色
耐酸性 ()	55	75	70	60	75	75
硬度	3H	2H	F	2H	H	F
デュボン衝撃	20	25	10	20	5	5

表6から、RPの耐酸性の限界温度が55に対して、いずれのGPでもこれ以上の耐酸性を有していることがわかる。特に、ポリBAとポリEHMA骨格のMMを用いたものの方が、耐酸性に有利であった。これは、冒頭で述べた様に、樹脂のTgが低く且つ、表面張力が低いことから、表面に濃化した方がエネルギー的に安定であるために、塗膜表層を覆い易いからと予想される。

それに対して、この塗膜強度と耐酸性のバランスをとった例が、HEMA共重合型MMの例である(表7)。HEMA/BA共重合系MM、HEMA/BMA系MM、HEMA/EHMA系MMの中で、特にHEMA/BMA系MMは限界温度が80と非常に良好である。全体的に塗膜物性もバランスがとれている。

表7の結果は以下の様に解釈できる。枝側骨格が(メタ)アクリルのホモポリマーの場合(表6)に比べ、HEMAが共重合されることにより、幹側と枝側とのSP値差が小さくなり、適度な相分離構造が形成される。塗膜物性がバランスした原因としては、枝側にも架橋点(-OH基)が導入されたことで、塗膜全体の架橋構造が変化したためと考えられる。

表7 塗膜の耐酸性試験(枝側水酸基含有系)

	RP		GP			
	なし	BA/HEMA	BA/HEMA	BMA/HEMA	EHMA/HEMA	EHMA/HEMA
枝; MM	なし	BA/HEMA	BA/HEMA	BMA/HEMA	EHMA/HEMA	EHMA/HEMA
共重合量 (wt%)	-	10	20	10	10	20
外観	透明	透明	透明	透明	透明	透明
耐酸性 ()	55	70	70	80	65	70
硬度	3H	2H	3H	2H	3H	2H
デュボン衝撃	20	20	15	10	15	20

図13はXPS解析結果である。GP、RP共に構成原子はC、H、Oであるため、メラミンのNに注目して、N/Cの比を追跡した。その結果、焼き付け硬化時のメラミン仕込み量から算出したN/Cは約7~8%であり、RPは表面から約0.007 μ mの深さで、既にN/Cが約7%に達していることが分かる。一方、GPは、0.01 μ mの深さにおいても、N/Cが1%程度と極めて少なく、表面にメラミンに由来するN分が少ないことが分かる。この結果より、最初に予想したとおり表面にアクリル層が濃縮しており、酸に弱いメラミンを保護しているものと推定される。

一方、枝側にHEMAを含むGPのN/Cは、RPと比べると小さいが、HEMAを含まない、すなわちメラミンと反応しないMMによるGPよりは大きいことが分かる。しかし、本試験は耐酸性試験で悪化するに至っておらず、むしろ塗膜の架橋が促進されたため、物性の向上に寄与したと思われる。モデル的には図14が考えられる。

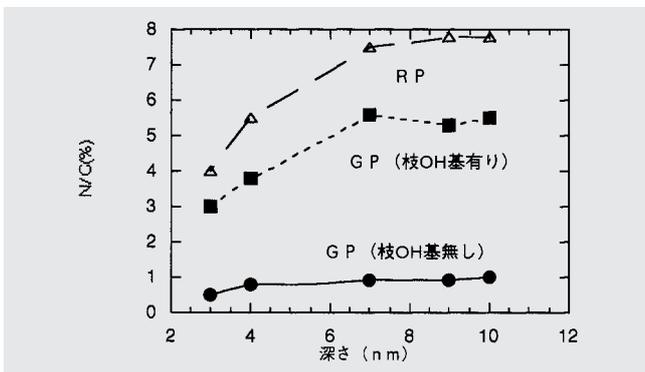


図13.塗膜のXPS解析結果

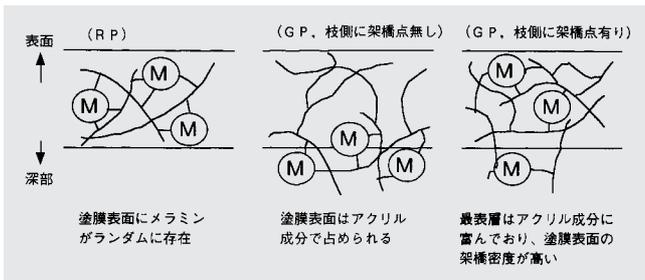


図14.溶剤型メラミン硬化塗膜の構造模式図

5 水系塗料の改質効果

環境保護の観点から、最近では塗料の水性化、無溶剤化が盛んに研究されている。しかし一般には、ポリマ - を水性化すると、塗膜物性、特に耐水性や強靭性が低下する傾向がある。このため新材料や新技術が求められている。

一方最近では、要求ニーズが厳しくなり、水性で、125~130 $^{\circ}$ Cスチーム殺菌処理(レトルト処理)にも耐え得る高度な耐水性を要求しているような飲料、食料缶分野も顕在化しつつある。

5.1 耐水性、耐レトルト性、硬度の改良

上記のHEMA系MMを水系樹脂に応用し、同組成の直鎖状ポリマ - との実用物性を比較した(表8)

得られるGPの計算Tgを約10 に統一して、塗膜性能に対する影響を最小限にするようにしている。

その結果、EHMA系の枝を導入したGP-1はRP-1に比較して、硬度をほぼ一定に保ったまま、レトルト処理後の衝撃強度が改良されている。レトルト処理は高度な耐水性試験と見なすことができる。したがって上記の結果は、疎水性の枝のEHMA鎖が耐レトルト性を発現し、同時に、MM自身の柔軟性が衝撃強度向上をもたらしたものと解釈できる。n-BMA系の枝を導入したGP-2は、RP-2に比べ、レトルト処理後の湯中鉛筆硬度が向上している。この結果も、疎水性のBMA鎖が耐レトルト性を発現し、同時に自身の強靭性が樹脂に付与されたものと解釈できる。

一方、Tgの高いポリ(HEMA/MMA)系MMを使用したGP-4では、RP-3に比較して、鉛筆硬度が向上している。これはMMの硬度と架橋がもたらした結果と解釈できる。

HEMAを含まないポリMMA系MMを使用したGP-3は、幹成分との相溶性が悪いため、塗料が白濁してしまい、使用できないことが分かる。このことは、樹脂の水性化において、枝側のOH基が物性改良のみならず、水溶性(相溶性)にも影響を及ぼしていることを意味している。

表8 水系GPにおける枝側水酸基導入の効果

	RP-1	GP-1	RP-2	GP-2	RP-3	GP-3	GP-3'
<Trunk>							
MMA	0.0	0.0	11.6	11.6	22.8	2.8	5.5
BMA	0.8	0.8	18.6	0.0	0.0	0.0	0.0
EHMA	18.6	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
St	30.0	30.0	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0
BA	31.5	31.5	36.2	36.1	43.4	43.4	43.4
AA	7.1	7.1	5.8	5.8	5.8	5.8	5.8
HEMA	12.0	10.6	12.0	10.5	12.0	12.0	12.0
Tg ()	11	15	11	7	10	-6	-5
<Branch>							
MMA	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	20.0	17.2
BMA	0.0	0.0	0.0	18.6	0.0	0.0	0.0
EHMA	0.0	18.6	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
HEMA	0.0	1.4	0.0	1.4	0.0	0.0	2.8
Tg ()		-6		22		105	101
<Total>	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
Film Properties (Before After Steam(125 x 30min.)Treatment							
Appearance							x Cloudy
Hardness							
25	2H	2H	2H	2H	2H	2H	4H
80	Water	HB	B	H	B	F	6B
Impact ^a							
Direct	30	10	45	50	30	< 10	30
Reverse	35	0	35	45		25	10
Crosshatch	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
a : 500g x 1/2inch							

5.2 水系塗料の耐酸性の改良

先の有機溶剤系樹脂と同様、水系に於いてもMMの耐酸性付与効果について検討した。MMとして耐酸性の高いポリAN/St共重合体骨格を有する弊社市販のマクロモノマ-AN-6と、MMA、St、アクリル酸エチル(EA)、BA、HEMA、アクリル酸(AA)からなるGPのメラミン硬化塗膜を得、続いてクロム酸混液にてエッチング処理を行った。エッチング条件は60の湯浴上で重クロム酸カリ/水/硫酸溶液に一定時間浸漬、水洗後SEM観察を行った。

その結果、相当する直鎖状ポリマー塗膜は、浸漬2時間後に完全に塗膜が浸食されているのに対し、GP塗膜は浸漬5時間でも白化したものの原型をとどめていた。又GP塗膜には、繭状の海島構造が確認された(図15)

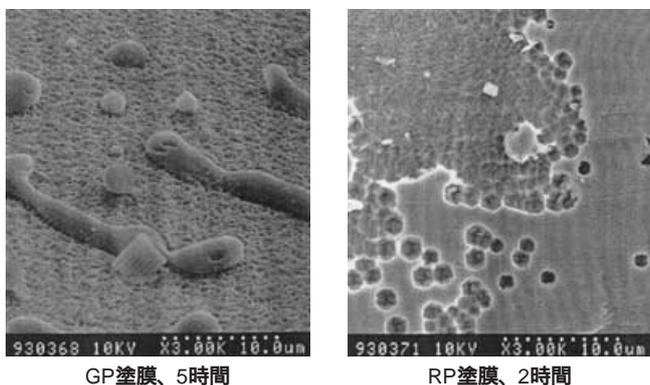
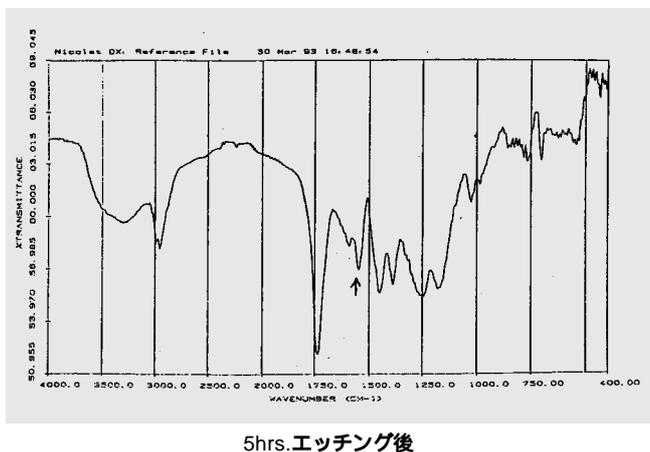
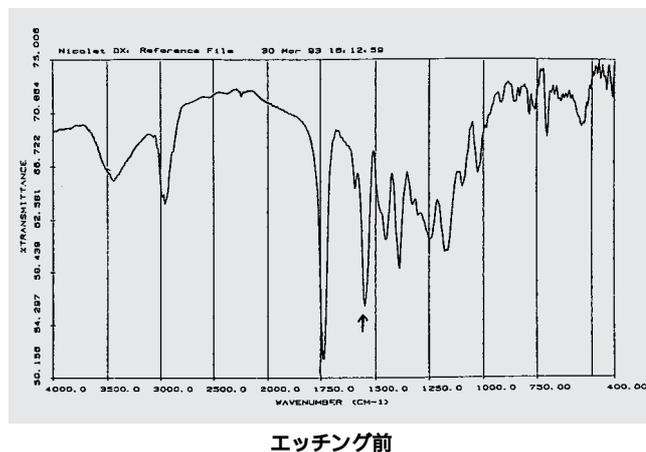


図15.エッチング後塗膜のSEM像

そのGP塗膜について、表面IR分析をした結果、エッチングが進行するにつれ、トリアジン環に由来する 1546cm^{-1} のピークが減少しており、SEMで観察された繭状の島部分は、GP樹脂に由来すると推測された(図16)、つまりGP構造の耐酸性に強い枝部が酸の浸食をブロックしていると解釈できる。



5hrs.エッチング後



エッチング前

図16.エッチング塗膜の表面IR解析結果

6 まとめ

以上MMの性能について、塗料、コーティング剤分野に限って紹介した。各塗料メーカーでは、耐酸性雨対策用の新架橋法による塗料や、環境保護のために有機溶剤を使用しない、水系塗料、粉体塗料等を鋭意研究開発中であるが、これらの用途に応じて、Tg、疎水度、導入する官能基の種類等を、幹成分、枝成分に配分して分子設計すれば、これらの厳しい要求性能を満足させることが可能になると考えられる。また、接着剤、分散剤、成形材料等の分野においても、MMが数多く実用化されつつあり、今後の技術動向に注目して行きたい。

引用文献

- 1)「マクロマーの化学と工業」,ア化社出版部.
- 2)東亜合成カタログ.
- 3)奴間伸茂,日ゴム協誌, 65, 614(1992).
- 4)特開平4-57,869号公報.
- 5)特開平4-103,610号公報.
- 6)奥出芳隆, JETI, 41, 55(1993).