

# 水性シリコーン系グラフトポリマーの溶液挙動と塗膜物性

製品研究所第一研究グループ 前田佳治

シリコーンマクロモノマーとメタクリル酸メチルおよびメタクリル酸のラジカル共重合を行い、グラフトポリマーを合成した。次に、グラフトポリマーを水酸化ナトリウムで中和し、水可溶性の水性シリコーン系グラフトポリマーを合成した。水性シリコーン系グラフトポリマーの水溶液中の挙動として臨界ミセル濃度を測定したところ、シリコーンの導入により、臨界ミセル濃度が低濃度化し、かつ、アソベンゼンの可溶化量は5倍以上増加した。(水・アセトン)系での溶解性の変化を<sup>1</sup>H NMRにより検討したところ、アセトン量の増加によりMMAに対するシリコーンのピーク面積比が大きくなる現象が見られ、ミセル状態の変化が示唆された。また、水性シリコーン系グラフトポリマーの塗膜表面物性を測定したところ、臨界表面張力はシリコーンの導入によって減少し、動摩擦係数は、分子量の比較的大きいシリコーンマクロモノマーの導入により減少が見られた。

## 1 緒言

ブロック・グラフト共重合体は、ランダムポリマーと比べて同組成でも各セグメントがそれぞれ独立した挙動を示すので、ランダムポリマーとは塗膜物性などにおいて異なった性質を有することは良く知られている。<sup>1)2)</sup>しかし、各種ブロック・グラフト共重合体において、合成および構造解析と、塗膜物性との相関性に関する報告は少ない<sup>3)</sup>。

マクロモノマーは、グラフト鎖の導入が簡便であり、導入率も高いことから、分子構造の制御されたグラフトポリマーの設計に利用されている。マクロモノマー法により、従来では検討できなかった、高分子構造と物性の詳細な相関が次第に明らかにされつつある<sup>4)</sup>。

当社では、マクロモノマーの製造及びマクロモノマーを利用したグラフトポリマー(商品名サイマック、レゼダ)を製造し、各種用途向けに製造販売を行っている。

今回は、その中でもシリコーンマクロモノマーを利用して、ポリ(ソジウムメタクリレート-g-シリコーン)を合成し、その溶液挙動や塗膜の表面物性の傾向について検討を行った。

## 2 実験方法

### 2.1 原料

メタクリル酸メチル(MMA)、メタクリル酸(MAA)およびテトラヒドロフラン(THF)は、常法により蒸留精製して用いた。開始剤の2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)(ADVN)は、市販のものをそのまま用いた。

シリコーンマクロモノマーは、片末端にメタクリル基を有する分子量1000と10000のもの(チッソ(株)製)をそのまま用いた。なお、今後グラフト部分のシリコーンはPDMS(ポリジメチルシロキサン)と略す。

### 2.2 グラフトポリマーの合成

#### 2.2.1 重合(PMAA-g-PDMSの合成)

四つ口フラスコを用い、環流冷却管・温度計・攪拌装置を備えたものに、シリコーンマクロモノマー、MMA、MAAを各割合で仕込み、窒素雰囲気下ADVNを開始剤とし、THF中60で6時間反応させた。重合後、n-ヘキサンに沈殿させ、グラフトポリマーを分離後、(THF/n-ヘキサン)系で再沈精製した。また、ブランクとして、シリコーンを含まないIMMAとMAAの共重合体を3種類合成した。これらの合成結果をTable 1に示す。なお、今後このようにして合成したグラフトポリマーをPMAA-g-PDMSと略す。

Table 1. Preparation of PMAA-g-PDMS<sup>a)</sup>

Polymer No.	Composition, Si-MH <sup>b)</sup> / MMA / MAA			Silicone contents <sup>c)</sup> (wt%)	Mn <sup>e)</sup>	Mw <sup>e)</sup>	Mw/Mn <sup>e)</sup>
	Feed (wt%)	Copolymer <sup>c)</sup> (wt%)					
GP110	10 <sup>d)</sup> / 80 / 10	8.2 / 83.1 / 8.9	—	—	20000	23300	1.17
GP130	10 <sup>d)</sup> / 60 / 30	10.2 / 64.5 / 25.3	—	—	22700	24600	1.08
GP310	30 <sup>d)</sup> / 60 / 10	25.1 / 47.3 / 8.6	—	—	20400	27100	1.33
GP330	30 <sup>d)</sup> / 40 / 30	23.9 / 47.3 / 28.9	—	—	22200	26500	1.18
GP1010	10 <sup>d)</sup> / 80 / 10	5.1 / 86.0 / 8.9	6.2	—	36100	46000	1.28
GP1020	10 <sup>d)</sup> / 70 / 20	6.8 / 74.7 / 18.5	—	—	20200	34700	1.72
GP1030	10 <sup>d)</sup> / 60 / 30	8.7 / 66.4 / 24.9	9.1	—	28200	31600	1.20
GP2010	20 <sup>d)</sup> / 70 / 10	8.0 / 81.9 / 10.1	—	—	24400	30900	1.27
GP2020	20 <sup>d)</sup> / 60 / 20	8.7 / 70.1 / 21.2	—	—	20100	31500	1.56
GP2030	20 <sup>d)</sup> / 50 / 30	10.2 / 59.1 / 30.7	—	—	27500	37100	1.34
GP3010	30 <sup>d)</sup> / 60 / 10	18.0 / 71.0 / 11.0	17.0	—	21100	34600	1.64
GP3020	30 <sup>d)</sup> / 50 / 20	14.1 / 63.9 / 22.0	—	—	24900	39900	1.61
GP3030	30 <sup>d)</sup> / 40 / 30	13.6 / 54.1 / 32.3	12.4	—	30100	37700	1.25
P10	0 / 90 / 10	0 / 92.0 / 8.0	—	—	24200	33500	1.38
P20	0 / 80 / 20	0 / 83.8 / 8.0	—	—	31300	46000	1.47
P30	0 / 70 / 30	0 / 74.5 / 25.5	—	—	36000	55800	1.55

<sup>a)</sup> Polymerization condition: temperature, 60°C; time, 6h; in THF solution.

<sup>b)</sup> Silicone macromonomer.

<sup>c)</sup> The ratios of Si-MH, MMA, and MAA were calculated from <sup>1</sup>H NMR in acetone-d<sub>6</sub> and acid-base titration results.

<sup>d)</sup> Silicone contents were measured by the burning method.

<sup>e)</sup> GPC-LALLS method in THF solution.

<sup>f)</sup> Mn=1330, Mw=1540, Mw/Mn=1.16.

<sup>g)</sup> Mn=9970, Mw=11400, Mw/Mn=1.14.

#### 2.2.2 水性化(PMAANa-g-PDMSの合成)

重合で得たグラフトポリマーをアセトンに溶解した後、水酸化ナトリウム水溶液を添加し、生成した沈殿物を濾過し、イソプロパノールで洗浄し、濾過、真空乾燥して精製した。なお、今後このようにして得られたグラフトポリマーの水性化物物をPMAANa-g-PDMSと略す。

### 2.3 グラフトポリマーのキャラクタリゼーション

グラフトポリマーの分子量は、GPC低角度光散乱 (GPC-LALLS) により絶対分子量を求めた。

シリコン含量は、<sup>1</sup>H NMRにより、溶媒に重アセトンを用いて測定したジメチルシリル基のプロトンとMMAのメトキシ基のプロトンの比を基に、酸価測定により得られたMAA量を除いた量から計算した。また、硫酸による湿式焼成法によって、SiO<sub>2</sub>の定量分析でのシリコン量の測定を行い、<sup>1</sup>H NMRの値との比較を行った。

酸価は、0.1N-KOHのエタノール溶液を用いて酸-塩基滴定を行い求めた。指示薬はプロモチモールブルーを使用した。

### 2.4 臨界ミセル濃度の測定

臨界ミセル濃度は、色素可溶化法により測定した。色素はアゾベンゼンを使用した。検量線は、水/エタノールの等量混合液に各濃度のアゾベンゼンを溶解し、可視吸収スペクトルの最大吸収波長での吸光度を測定し、濃度との関係をプロットして作成した。

測定は、グラフトポリマーを各濃度に調整した水溶液にアゾベンゼンを添加し、60 5日間放置後の溶解量を、上記検量線を用いて測定した。溶解量を測定すると、ある濃度を超えると可溶化量が急激に増加する点が見いだされる。その点(濃度)を臨界ミセル濃度として測定した。

### 2.5 塗膜調整方法

塗膜は、中和前のグラフトポリマーはMEK、中和後はメタノールに、15重量%の溶液に調整後、ガラス上またはポリエステルフィルム上に膜厚約1 μmとなるようにパーコーターを用いて塗装した。塗膜は80 10秒間で乾燥し、恒温恒湿(23 ±2、50%湿度)状態で24時間以上保存した。

### 2.6 分析機器

<sup>1</sup>H NMRは、日本電子(株)製JEOL FX100 (100MHz)を使用した。溶媒に重アセトンおよび重水を用いて測定した。

GPC低角度光散乱 (GPC-LALLS) は、東ソー(株)製LS-8000を使用した。溶媒としてTHFを用い、RIとLALLSの測定結果より絶対分子量を測定した。

可視吸光スペクトルは、(株)日立製作所製Hitachi200-0210型ダブルビーム型分光光度計を使用した。測定は、光路長10mmの石英セルを用いて20 °Cで行った。

接触角は、ゴニオメーター (エルマ光学(株)製)を用い、スライドガラス上にキャストした塗膜と各溶媒との空気接触面を恒温恒湿(23 ±2、50%湿度)状態で測定を行った。

動摩擦係数は、表面性試験機 (新東科学工業(株)製HEIDON-14D) を使用し、ポリエステルフィルム上にキャストした塗膜上を測定した。塗膜への接触子として

直径10mmのステンレス製球、走行速度150mm/min、荷重は100gの条件下、恒温恒湿(23 ±2、50%湿度)状態で測定を行った。

## 3 結果と考察

### 3.1 グラフトポリマー (PMAA-g-PDMS) の合成

シリコンマクロモノマー、MMA、MAAの共重合によるグラフトポリマーの合成結果をTable 1に示す。n-ヘキサンにて再沈精製したグラフト共重合体の組成分析を<sup>1</sup>H NMRにより行ったところ、シリコンの導入率は仕込量の45~87%であった。導入率が低かった原因として、重合時に親水性のMAAが存在するため、シリコンマクロモノマーがポリマー鎖に導入されにくいこと、また、グラフトポリマーであっても相対的にシリコンが多い組成の部分がn-ヘキサンへの再沈精製の時に溶解したためと思われる。

各グラフトポリマーの各溶媒に対する溶解性をTable 2に示す。MAA量が増加するとアルコール系溶剤への溶解性が高くなり、ケトン系溶剤、酢酸エチル、クロロホルムへの溶解性が低下する傾向が見られる。また、シリコン量の増加によってもMAA量の増加と同様にアルコール系溶媒への溶解性の増加が見られ、酢酸エチル、クロロホルムに対しては若干溶解性の低下が見られる。これらの溶解性の傾向は、単にグラフトポリマーの枝成分、幹成分それぞれの溶解性に当てはめても説明できない。特に、シリコンの増加による溶解性の傾向は、アルコール系溶媒に不溶で酢酸エチルおよびクロロホルムに可溶性シリコン単独の溶解性とは非常に異なった挙動を示している。通常は溶解性はセルの性能(モノマー組成や中和度)によって決まることが多いのに対して、今回のグラフトポリマーの溶解挙動は特異である。この理由として、次のように推定する。グラフトポリマーが各種溶媒中でミセル形成をする結果、シリコン部分がコアに凝集し、シリコン部分の増加により、親水性の部分との境界が明確になるため、親水性基が溶媒和しやすくなる傾向が、シリコン部分の増加と共に、より顕著になるためと思われる。

Table 2. Solubility of PMAA-g-PDMS<sup>a)</sup>

Solvents <sup>b)</sup>	Polymer											
	GP1010	GP1020	GP1030	GP2010	GP2020	GP2030	GP3010	GP3020	GP3030	P10	P20	P30
Water	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Methanol	-	-	+	-	+	+	-	+	+	-	+	+
Ethanol	-	-	+	-	+	+	-	+	+	-	+	+
IPA	-	-	+	-	+	+	-	+	+	-	+	+
MC	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Aceton	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
MEK	+	+	+	+	+	-	+	+	-	+	+	+
MIBK	+	-	-	+	-	-	+	-	-	+	-	-
THF	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
DOx	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Ether	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Benzene	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
n-Hexane	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
DMF	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
DMSO	-	-	-	+	-	-	-	+	+	-	-	+
EtAc	+	+	-	+	-	-	+	-	-	+	+	+
Chloroform	+	+	-	+	-	-	+	-	-	+	+	+

<sup>a)</sup> 5 wt% solution at room temperature; (+), transparent solution; (+), turbid solution; (-), insoluble.  
<sup>b)</sup> IPA, isopropyl alcohol; MC, methyl cellosolve; MEK, methyl ethyl ketone; MIBK, methyl isobutyl ketone; THF, tetrahydrofuran; DOx, 1,4-dioxane; DMF, dimethylformamide; DMSO, dimethyl sulfoxide; EtAc, ethyl acetate.

3.2 グラフトポリマー中和品 (PMAANa-g-PDMS) の合成  
 合成したグラフトポリマー中の-COOH基を水酸化ナトリウム水溶液で-COONa基へ中和したグラフトポリマー中和品の合成結果をTable 3に示す。水酸化ナトリウム水溶液をほぼグラフトポリマーの酸価と当量加えると中和は室温中数分で完了した。中和時にシリコン量の変化がほとんどないことを、湿式焼成法によるシリコンの分析により、中和前後でシリコン量の変化がほとんど無い事から確認した。

Table 3. Preparation of PMAANa-g-PDMS

Polymer	[Polymer] (mmol)	[AV <sup>a)</sup> ] (mmol)	[NaOH] (mmol)	[NaOH/AV]	Silicone contents <sup>b)</sup> (wt%)
GP1010	0.282	10.5	10.8	1.03	6.5 (6.2)
GP1020	0.503	21.8	22.6	1.04	—
GP1030	0.428	30.1	30.7	1.02	9.4 (9.1)
GP2010	0.418	12.4	12.8	1.03	—
GP2020	0.507	25.1	26.0	1.04	—
GP2030	0.378	37.0	38.6	1.04	—
GP3010	0.485	13.1	13.7	1.04	17.3 (17.0)
GP3020	0.409	25.9	26.8	1.03	—
GP3030	0.337	37.9	38.3	1.01	12.8 (12.4)
P10	0.482	10.8	10.9	1.01	—
P20	0.374	21.9	22.0	1.00	—
P30	0.301	32.0	32.3	1.01	—

<sup>a)</sup> Acid value.  
<sup>b)</sup> Silicone contents were measured by the burning method after neutralization. ( ): before neutralization.

Table 4. Solubility of PMAANa-g-PDMS<sup>a)</sup>

Solvents <sup>b)</sup>	Polymer											
	GP1010	GP1020	GP1030	GP2010	GP2020	GP2030	GP3010	GP3020	GP3030	P10	P20	P30
Water	-	+	-	+	+	-	+	+	#	-	#	#
Methanol	+	+	+	#	+	-	+	+	#	#	#	#
Ethanol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
IPA	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
MC	-	#	#	#	#	-	#	#	-	#	#	#
Acetone	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
MEK	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
MIBK	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
THF	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
DOx	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ether	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Benzene	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
n-Hexane	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
DMF	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-
DMSO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
EtAc	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Chloroform	#	-	-	#	-	-	#	-	-	#	-	-

<sup>a)</sup> 5 wt% solution at room temperature; (+), transparent solution; (-), turbid solution; (#), insoluble.  
<sup>b)</sup> IPA, isopropyl alcohol; MC, methyl cellosolve; MEK, methyl ethyl ketone; MIBK, methyl isobutyl ketone; THF, tetrahydrofuran; DOx, 1,4-dioxane; DMF, dimethylformamide; DMSO, dimethyl sulfoxide; EtAc, ethyl acetate.

各グラフトポリマー中和品の各種溶媒に対する溶解性をTable 4に示す。中和前の溶解性 (Table 2) と比較すると、水、メタノールへの溶解性が増加しているのに対して、アセトン、THF、ジオキサンへの溶解性が低下していることがわかる。このことから、ナトリウム中和によりグラフトポリマーが非常に親水性に変化していることがわかる。また、-COONa基の量の変化による溶解性を比較すると、-COONa基の量が増加するに従い、水への溶解性が増加していき、その他の溶解性がますます低下していくことから、-COONa基量の増加により、グラフトポリマー中和品の親水性がより強くなっていることが示唆される。シリコン量の増加による溶解性の変化については、あまり顕著な傾向は見られなかったが、水、メタノールに対する溶解性がシリコン量の増加とともに若干良くなる傾向を示す。また、シリコンを含まないP10~P30の水酸化ナトリウム中和物の溶解性を、グラフトポリマー中和品の溶解性と比較すると、水、メタノールに対する溶解性が、水酸化

ナトリウムで中和したP20, P30の場合は完全に溶解するのに対して、GP1020, GP1030, GP2020, GP2030, GP3020は溶液に少し濁りが見られ、GP3030では透明な溶液となる。この現象は、水、メタノール中に溶解させた時のミセルの大きさに起因するものと思われる。

### 3.3 臨界ミセル濃度

アゾベンゼンを用いた色素可溶化法により、臨界ミセル濃度を測定した。含有MAA量がほぼ同じ (約30wt%) グラフトポリマー中和品 (PMAANa-g-PDMS) の水溶液濃度に対するアゾベンゼンの溶解量をプロットした結果をFig. 1に示す。また、含有MAA量が約30wt%で、シリコンを含有しないPMMAとMAAの共重合体の水酸化ナトリウム中和物 (PMMA-co-PMAANa) も併せてFig. 1に示した。

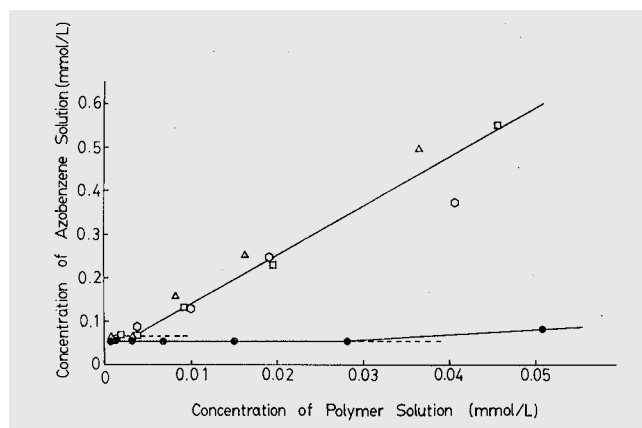


Fig. 1. Concentration dependence of the solubility of azobenzene in aqueous PMAANa-g-PDMS solution (GP1030,  $\square$ ; GP2030,  $\square$ ; GP3030,  $\triangle$ ) and aqueous PMMA-co-PMAANa solution (P30,  $\bullet$ ).

その結果、PMMA-co-PMAANaの場合、 $3 \times 10^{-2}$  mmol/Lで緩やかな可溶化量の増加が見られるのに対して、PMAANa-g-PDMSでは $4 \times 10^{-3}$  mmol/Lから急激な可溶化量の増加がみられる。また、アゾベンゼンの可溶化量を比較すると、シリコンを含有しないPMMA-co-PMAANaと比べて、PMAANa-g-PDMSは5倍以上のアゾベンゼンを可溶化している。しかし、可溶化量の増加は、シリコン量の多少に関わらず大きな変化はなく、比較的少量 (10wt%以上) のシリコンがグラフトポリマー中に存在すれば、急激な可溶化量の増加が起こることを示している。

このことから、シリコンが導入されることにより、ミセル的挙動がより低濃度で示されるだけでなく、油性物質であるアゾベンゼンを5倍以上を可溶化する機能をPMAANa-g-PDMSは有していることを示す。

これらの臨界ミセル濃度および可溶化量の違いは、PMAANa-g-PDMSは水溶液中ではシリコン、MMAの疎水性成分が凝集してミセルを形成し、その疎水性成分中にシリコンという非常に疎水性の成分を含有しているため、シリコーン



ンを含有していないミセル系と比較して、疎水性成分の疎水性度が大きくなり、ミセルがアゾベンゼンとの親和性を高めた結果、可溶化量が大幅に増加したと思われる。

### 3.4 PMAANa-g-PDMSの溶液挙動

PMAANa-g-PDMSの溶液中での挙動を調べるために、重アセトン/重水混合溶液中での<sup>1</sup>H NMRによるピーク変化を測定した。結果をFig. 2およびFig. 3に示す。

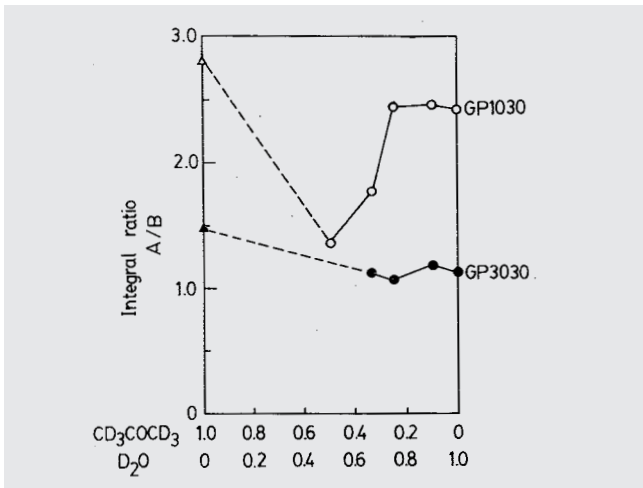


Fig. 2. Integral ratios of carbomethoxy protons (A) to dimethylsiloxane protons (B) in the <sup>1</sup>H NMR spectra for PMAANa-g-PDMS (GP1030, ○; GP3030, ●) and PMAA-g-PDMS (GP1030, Δ; GP3030, ▲) versus composition of the solvent.

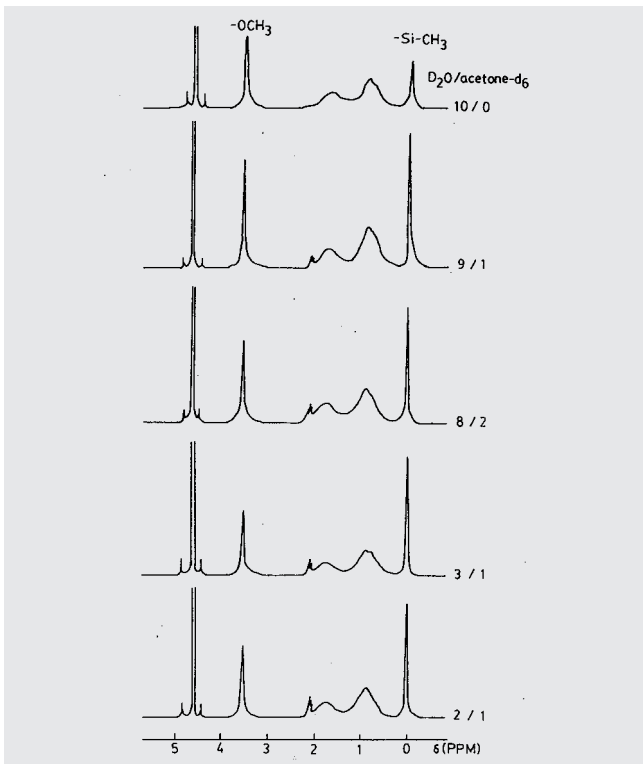


Fig. 3. <sup>1</sup>H NMR spectra of PMAANa-g-PDMS (GP3030) in D<sub>2</sub>O and acetone-d<sub>6</sub> of various compositions.

Fig. 2のピーク面積比の変化から、シリコン量の比較的少ないIGP1030では、重アセトン量が33vol%から50vol%になるとPMMAのメトキシ基のピーク面積に対してシリコンのジメチルシリル基のプロトン面積が増加していく傾向を示す。これらの結果は、中条らのポリ(DMS-g-MMA)のNMR測定結果<sup>4)</sup>の、PMMA成分のメトキシ基のピーク面積とシリコン成分のジメチルシリル基のプロトン面積(中条らはアセトン/シクロヘキサン系で実施)の変化と一致する。この傾向は、重アセトン量の増加によりシリコン成分の分子運動がPMMA成分より相対的に活発になり、ミセルcore中から外側へ広がるため、PMMA成分よりも相対的なピーク面積が大きくなると思われる。また、シリコン量の比較的多いIGP3030では、重アセトン量の増加によるピーク面積の変化は見られなかった。GP3030の場合、重アセトン量を33wt%以上加えると沈殿が析出することから、重アセトンの添加によりミセルcore中のシリコン成分は広がるが、元々シリコン量が多いため、シリコンが拡散する際シリコン成分が広がりすぎてグラフトポリマー自身が溶液中に溶解できなくなり沈殿してしまうため、GP1030のようなピーク面積比の変化が起こらなかったと思われる。しかし、Fig. 3から、GP3030はメトキシ基に対するシリコンのピーク強度は重アセトンの添加によりピークがシャープになっており、ピーク面積比は変化しなくても、重アセトンの相対量が増加することにより、シリコンの分子運動が活発になっていることが示唆される。

### 3.5 臨界面張力

ブロック・グラフトポリマーでは、系の表面エネルギーを低くするために、低表面エネルギー部分が塗膜表面に集積する<sup>5)</sup>。シリコン含有グラフトポリマーの場合、シリコン部分が表面に集積するが、その集積程度が疎水性グラフトポリマーと親水性グラフトポリマーにおいて、どちらが大きいかが非常に興味深い。グラフトポリマーの親水化により表面状態がどのように変化するかは、接触角により評価することができる。

各グラフトポリマーに対して溶解力のない既知の表面張力の液体を使用し、接触角を測定し、各グラフトポリマーの臨界面張力(c)を求めた。結果をTable 5, 6, 7, 8に示す。

Table 5. The contact angles (cos θ) of PMAA-g-PDMS<sup>a)</sup>

Solvents	Polymer								
	GP110	GP130	GP310	GP330	GP1010	GP1030	GP3010	GP3030	P30
Water	-0.052	-0.017	-0.113	-0.035	-0.309	-0.208	-0.197	-0.225	0.417
Formamide	0.303	0.391	0.208	0.459	0.052	—	0.023	—	—
Methylene iodide	0.490	0.505	0.469	0.412	0.469	0.342	0.417	0.454	0.777
Ethylene glycol	—	—	—	—	0.191	0.417	0.151	—	0.719
Tetrabromoethane	—	—	—	—	—	—	—	-0.652	—
PEG#200 <sup>b)</sup>	—	—	—	—	0.438	—	—	—	0.835
Dipropylene glycol	—	—	—	—	0.719	—	—	—	0.974
Decan	0.961	0.970	0.982	0.979	0.982	0.982	0.988	0.951	—
Hexadecan	0.842	0.866	0.866	0.829	0.911	0.916	0.894	0.866	—

<sup>a)</sup> Contact angle (cos θ) toward each solvent on the air side surface.

<sup>b)</sup> Polyethylene glycol (molecular weight is 200).

Table 6. The contact angles ( $\cos \theta$ ) of PMAANa-g-PDMS<sup>a)</sup>

Solvents	Polymer								
	GP110Na	GP130Na	GP310Na	GP330Na	GP1010Na	GP1030Na	GP3010Na	GP3030Na	P30Na
Water	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Formamide	—	—	—	—	—	—	—	—	—
MeI <sup>b)</sup>	—	—	—	0.309	0.464	—	0.574	—	—
EG <sup>c)</sup>	—	—	—	—	—	—	—	—	—
TBE <sup>d)</sup>	—	—	—	0.550	—	0.669	—	0.877	0.918
PEG#200 <sup>b)</sup>	0.320	0.743	0.253	0.276	0.629	0.739	0.819	0.891	0.944
DPG <sup>d)</sup>	0.564	0.826	0.602	0.515	0.799	0.886	0.875	0.937	0.993
Decan	0.940	0.940	0.940	0.951	0.969	0.979	0.973	0.977	—
Hexadecan	0.839	0.866	0.826	0.819	0.934	0.914	0.972	0.956	—

<sup>a)</sup> Contact angle ( $\cos \theta$ ) toward each solvent on the air side surface.<sup>b)</sup> Methylene iodide. <sup>c)</sup> Ethylene glycol. <sup>d)</sup> Tetrabromoethane.<sup>e)</sup> Polyethylene glycol (molecular weight is 200). <sup>f)</sup> Dipropylene glycol.Table 7. The critical surface tensions ( $\gamma_c$ ) of PMAA-g-PDMS

Polymer	$\gamma_c$ <sup>a)</sup>	Coefficient of variation <sup>b)</sup>
GP110	22.0	0.99
GP130	22.9	0.98
GP310	23.2	0.99
GP330	22.7	0.95
GP1010	24.4	0.95
GP1030	23.8	1.00
GP3010	23.6	0.94
GP3030	25.8	0.94
P30	32.2	0.97

<sup>a)</sup> The critical surface tension is estimated by extrapolation to  $\cos \theta = 1$ .<sup>b)</sup> In the first approximation.Table 8. The critical surface tensions ( $\gamma_c$ ) of PMAANa-g-PDMS

Polymer	$\gamma_c$ <sup>a)</sup>	Coefficient of variation <sup>b)</sup>
GP110Na	22.1	0.99
GP130Na	16.2	0.96
GP310Na	22.5	1.00
GP330Na	22.2	0.98
GP1010Na	23.3	1.00
GP1030Na	22.7	0.98
GP3010Na	23.6	0.94
GP3030Na	18.1	1.00
P30Na	32.8	1.00

<sup>a)</sup> The critical surface tension is estimated by extrapolation to  $\cos \theta = 1$ .<sup>b)</sup> In the first approximation.

臨界面張力 ( $\gamma_c$ ) は、各液体の表面張力と接触角 ( $\cos \theta$ ) をプロットし、直線近似し、 $\cos \theta = 1$ となる表面張力値を外挿して求めた。Table 7, 8から、いずれのグラフトポリマーも相関係数0.94以上という高い相関で近似された。また、いずれのグラフトポリマーも、シリコンの導入によって  $\gamma_c$  が減少していることがわかる。親水化前後 (Table 7, 8) において比較すると  $\gamma_c$  は親水化によってほぼ同じまたは少し減少する傾向が認められる。これは、親水化によってシリコン部分とのミクロ相分離がより進行するためと思われる。

### 3.6 動摩擦係数

著者らは、ポリ(MMA-g-ジメチルシロキサン)を合成し、同量のシリコン組成を有するグラフトポリマーにおいても、シリコンの枝分子量の増加により動摩擦係数が減少することを別の論文<sup>6)</sup>にて報告した。今回は、グラフトポリマーの親水化による動摩擦係数の変化について検討した。結果をFig. 4に示す。

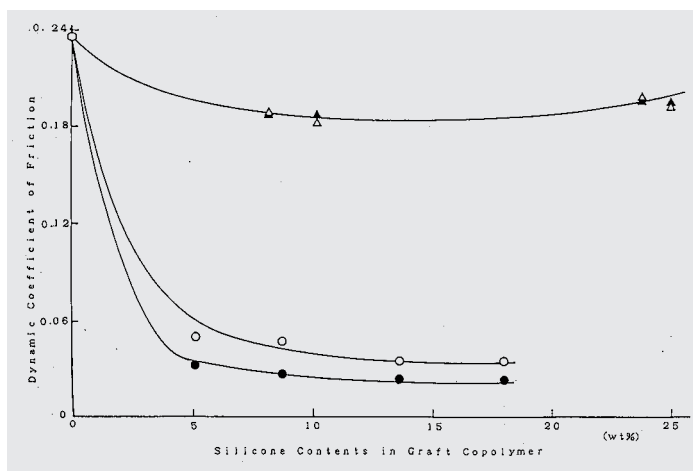


Fig 4. Dynamic coefficient of friction of coating films of graft copolymers for PMAA-g-PDMS (molecular weight of silicone is 1000, (■); molecular weight of silicone is 10000, (○)) and PMAANa-g-PDMS (molecular weight of silicone is 1000, (△); molecular weight of silicone is 10000, (○)).

分子量約1000のシリコンの枝を有するグラフトポリマーの場合、親水化による動摩擦係数に大きな変化は見られなかった。これに対して、分子量10000のシリコンの枝を有するグラフトポリマーの場合、親水化により、動摩擦係数の減少が見られる。この現象は、臨界面張力の結果から推定されたように、親水化によってシリコン部分がより表面に配向していることを示している。

## 4 結論

シリコン系マクロモノマーを用いて、親水性のシリコン含有グラフトポリマーを合成し、各種物性を測定したところ、次のような知見を得た。

- (1) シリコンマクロモノマー, MMA, MAAのグラフト共重合体 (PMAA-g-PDMS) を、シリコン量およびMAA量を変化させて合成したところ、シリコン量の増加によってアルコール溶媒への溶解性の向上が見られるなど、単にグラフトポリマーの幹部分と枝部分の溶解性を別々にして予想した結果とは異なり、PMAA-g-PDMS特有の溶解性を示している。
- (2) PMAA-g-PDMSをナトリウム化したPMAANa-g-PDMSは、水およびメタノールへの溶解性が向上しているのに対して、アセトン, THFおよびジオキサンなどへの溶解性が低下しており、PMAA-g-PDMSと比べて非常に親水性に変化している。
- (3) PMAANa-g-PDMSの臨界ミセル濃度を色素可溶化法により測定したところ、 $4 \times 10^{-3}$  mmol/Lであった。この値は、シリコンを含有しないPMMA-co-PMAANaの $3 \times 10^{-2}$  mmol/Lと比較して1/7~1/8の低濃度であり、シリコンの導入による臨界ミセル濃度の大幅な低下が見られた。また、ポリマー濃度  $3 \times 10^{-2}$  mmol/L以上では、PMAANa-g-PDMSのアゾベンゼン可溶化量は

---

PMMA-co-PMAANaの5倍以上にもなり、シリコーンの導入によって、急激な可溶化量の増加が起こる。

(4) PMAANa-g-PDMSの溶液中での挙動を<sup>1</sup>H NMRで測定したところ、重水/重アセトン系で重アセトン量が多くなるとPMMAに対してシリコーンのピーク面積比が増加していく傾向がみられ、アセトン量の増加により、相対的にシリコーンセグメントがcore中から外へ広がろうとする変化を示した。しかし、シリコーン含量が多い場合は、ピーク強度は変化してもピーク面積比は変わらず、溶解性によるシリコーン拡散の抑制を示唆した。

(5) 臨界面張力 ( $\gamma_c$ ) は、測定した全ての液体に対して高い直線近似が得られ、シリコーンを含有することにより  $\gamma_c$  は 32dyn/cmから24dyn/cm以下に減少する。また、親水化によって若干  $\gamma_c$  が減少する傾向が認められ、親水化によって表面のシリコーン化がより進行していることを示唆した。

(6) 動摩擦係数は、分子量10000のシリコーンの枝を有するグラフトポリマーの場合、親水化によって動摩擦係数の減少が見られ、親水化によって表面のシリコーン化がより進行していることを示唆した。

#### 参考文献

- 1) R. Milcovich, Chiang, U. S. P. 3, 786, 116(1974); P.F.Rempp, E. Franta, *Adv. Polym. Sci.*, 58, 1(1985).
- 2) K. Ito, Y. Masuda, T. Shintani, T. Kitano, Y. Yamashita, *Polym. J.*, 15, 443(1983).
- 3) Y. Chujo, T. Shishino, T. Tsukahara, Y. Yamashita, *Polym. J.*, 17, 133(1985).
- 4) Y. Chujo, H. Samukawa, Y. Yamashita, *J. Polym. Sci., A, Polym. Chem., Ed.*, 27, 1907(1989).
- 5) N. M. Patel, D. W. Dwight, J. L. Hedrick, W. C. Webster, J. E. McGrath, *Macromolecules*, 21, 2689(1972).
- 6) 前田佳治, 結城康夫, 高分子論文集, 48, 541(1991).