

有機/無機ナノハイブリッド型防湿コーティング剤

高分子材料研究所 栗田 秀樹

1 開発背景

地球資源の有効利用の観点から、各種材料の耐久性を向上させる技術の開発が急務である。材料を劣化させる環境因子として、光、水、熱以外にも、湿度の影響が大きいことは周知の事実である。例えば木質材料は、吸湿により変形や強度低下を起こし、コンクリート等の水硬性無機材料は、吸湿した水分が材中で結露凍結すると体積膨張によりひび割れやクラック等を起こす。また、最近ではリサイクル材料の利用が積極的に試みられているが、パーシブ材料よりも一般に湿気に対する耐性は低下する。

こういった課題に対し、現行の防湿材料としてポリエチレンや塩化ビニル樹脂、パラフィンワックス等が市販されている。しかしこれらはフィルム形態でしか提供されていない為、簡便性と美観性に劣っていたり、塩素を含んでいて環境面で問題を生じたり、耐熱性が低く経時で防湿性が低下するものであった。

当社は、粘土鉱物というシート状の無機材と有機ポリマーをナノオーダーで複合化したナノハイブリッド化技術に注目し、優れた防湿機能を有する新規コーティング剤を上市した。

2 防湿性の発現機構

水蒸気だけでなく、気体分子が高分子フィルムを透過する現象は溶解拡散理論で説明されている¹⁾。これはフィルムとの界面で気体が溶解し、溶解した分子による濃度勾配を駆動力として高分子鎖間隙を拡散し、フィルムの他の界面から脱溶解していくとの考えで、透過係数(P)は溶解度係数(S)と拡散係数(D)の積であらわされる。

$$P = D \cdot S$$

本理論では透過係数の2因子である溶解度(S)と拡散係数(D)が小さい程、バリアー性が高いわけであるが、高分子の化学構造が異なっても溶解度係数はそれほど変わらず、せいぜい1桁程度である。しかし、拡散係数は、高分子セグメントの運動性と密接に関係し、運動性が小さいほど拡散係数が小さく、その違いは数桁に及ぶ。工業的に生産されている高分子膜の水蒸気透過性をJ.MembraneScience²⁾より引用して次ページ表1に示した。

高分子セグメント運動を束縛する因子は、側鎖基による高分子鎖間隙の充填、結晶性、水素結合のような架橋構造である。

防湿機能を高めるには、水素結合は、吸湿により極端に低下するため、ポリ塩化ビニル樹脂のようにを根拠にした設計が必要である。しかし、高分子の構造自体が防湿性を制御する必須

因子である為、コーティング剤として必要な他の機能とのバランス設計が非常に難しくなる。

当社ではガス不透過性を有する結晶性のシート状粘土鉱物に着目し、これと有機高分子のナノハイブリッド化により防湿機能を実現した。これは、図1に示した様に、樹脂中に分散した結晶性の粘土鉱物をガス分子が迂回することにより、行路長が長くなり、結果、拡散係数を小さくする為と考えられる。

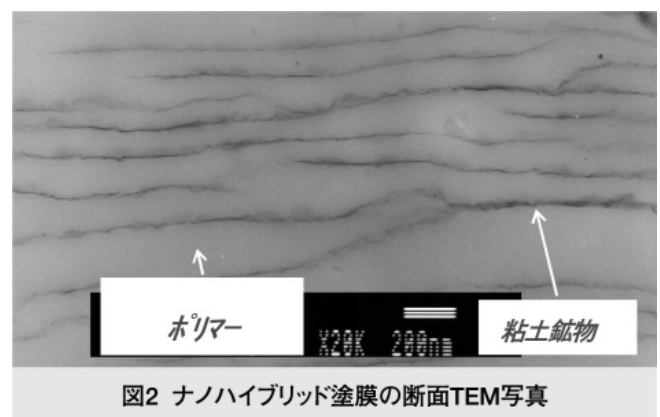
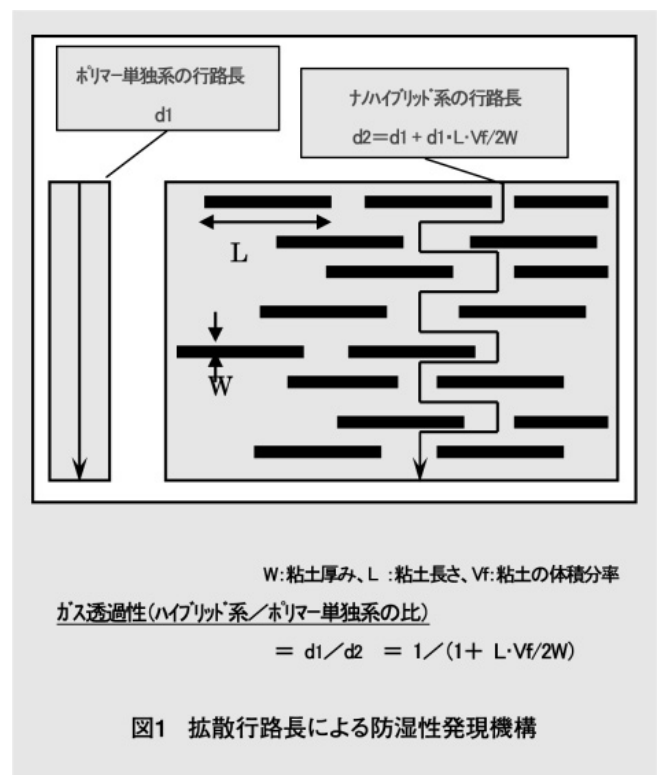


表1. 工業的に生産されている高分子の水蒸気透過性

NO	フィルム	P(H ₂ O) × 10 ¹¹
1	ポリ塩化ビニリデン	1
2	ポリエチレン(密度0.964)	12
3	テフロン	33
4	ポリプロピレン(密度0.907)	65
5	ポリエチレン(密度0.922)	90
6	ブチルゴム	120
7	ポリエチレンテレフタレート	175
8	ナイロン6	275
9	ポリ塩化ビニル(無可塑)	275
10	ポリアクリロニトリル	300
11	Lopac (Monsanto co)a)	340
12	ポリメタクリロニトリル	410
13	Barex (Sohio co)a)	660
14	ネオプレン	910
15	ポリスチレン	1200
16	ポリカーボネート	1400
17	天然ゴム	2600
18	ポリ(2,6-ジメチルフェニレンオキシド)	4060
19	酢酸セルロース	6800
20	ポリジメチルシロキサン	40000

単位: cm³(STP)・cm / cm²・sec・cmHg

図2に、本ハイブリッド材料の塗工層の断面TEM写真を示した。図1で示したモデル構造と同様、黒い線状でしか見えないナノオーダーの厚みを有する粘土鉱物が樹脂中に均一に分散していることが分かる。

3 有機/無機ナノハイブリッドとは

異質な材料として見られていた有機と無機材料、この相違なる性質を有する成分を、ナノスケールで構造制御して得られた複合材料が有機・無機ナノハイブリッドである。一般にファイバーといわれている無機材料はミクロンサイズであり、高分子1分子から見れば、巨大である為、複合化すると無機と有機の欠点から増幅され易い。一方、無機材料を極限まで超微細化して"分子サイズ"で複合化させれば界面剥離等の弊害も発生せず、両者の長所が増幅されると考えられる。近年開発が進んでいる材料として、主にゾルゲル法を利用したもの、インターカレーション技術を利用したものが挙げられ、前者し中條、今井、Novak^{5)~6)}、後者には白杵らによるナイロンと粘土鉱物のハイブリッド⁶⁾が代表例として挙げられる。本商品は後者と同様、シート状の粘土鉱物と高分子のナノハイブリッドである。

粘土鉱物とは一定の結晶構造を有するケイ酸塩化合物のことをいう⁷⁾。代表例であるモンモリロナイトは、図3に示した様に、シリカ4面体層/アルミナ8面体層/シリカ4面体層からなる基本単位層が積層している。この基本単位層が粘土層1層に相当し、厚さ約1nm、

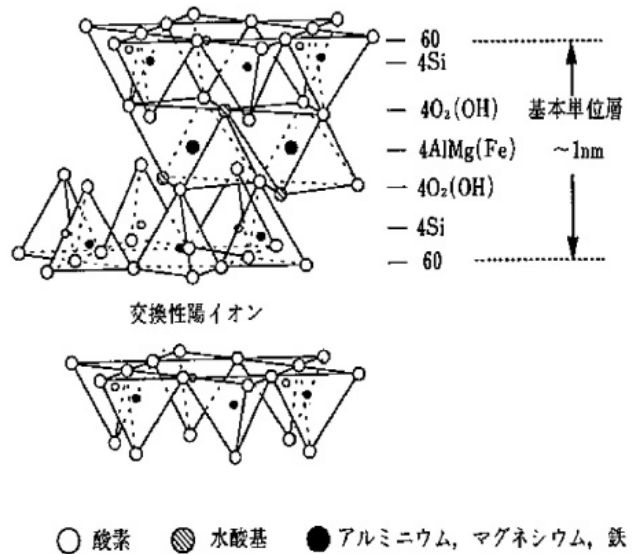


図3 モンモリロナイト(粘土鉱物)の構造

表2 モンモリロナイト粘土層とガラス繊維の大きさ比較

		モンモリロナイト	ガラス繊維
厚み	nm	1	13000
長さ	nm	100	300000

1辺の長さが100nm以上のシート状をした分子サイズのファイバーとみることができる。表2に示した様に、ガラス繊維1本と比較すると、厚さで約10⁴の1、長さで約10³の1と非常に小さい。本ナノハイブリッドは、交換性陽イオンが存在する層間にポリマーをインターカレーションすることにより、ポリマー中に粘土を1層ずつ分散させている。

4 新規防湿コーティング剤の特徴

表3にナノハイブリッド型防湿コーティング剤の特徴を他の防湿材料と比較して示した。汎用アクリルエマルションと同様、簡単に塗工でき、高温時の防湿性劣化が無く、非塩素系である為、燃焼時の環境問題も発生しない。

標準グレードのJK210、窯業ボード等の防湿シーラー用JK300、コンクリートの被覆養生を目的としたCA200の3グレードを表4に示した。

表3 ナノハイブリッド型防湿コーティング剤の特徴

	塗工性	防湿性		湿度透過性 コントロール	非塩素
		常温	60℃		
ナノハイブリッド	○	◎	◎	◎	○
塩化ビニリデン	○	○	△	○	×
パラフィンワックス	○	◎	×	×	○
ポリエチレン	×	○	○	○	○

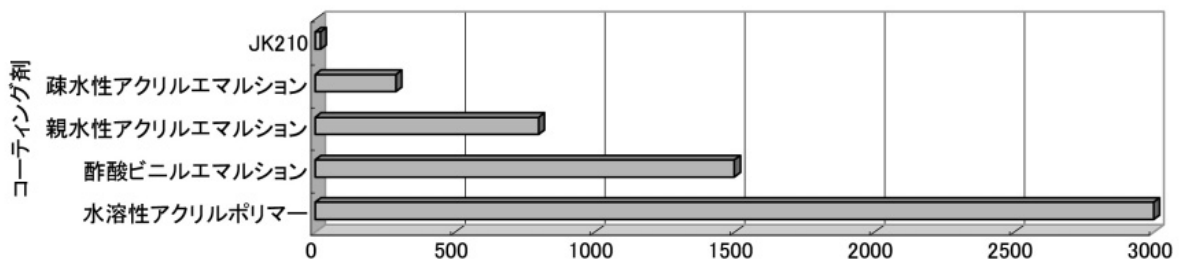


図4 水系コーティング剤の防湿性比較 40°C/90%RH (JIS Z0208カップ法)
単位: g/m²・day (膜厚15g/m²)

4.1 防湿性

塗料用・接着用として一般に使用されている水系アクリルエマルジョン樹脂や酢酸ビニルエマルジョンと比較した防湿度を図4に示した。ナノハイブリッド系のJK210の防湿性は汎用コーティング剤に比べて10~150倍の高い防湿性を実現している。

4.2 高温時の防湿性

図5に80 高温下で保管したコーティング品の防湿度の経時変化を示す。パラフィンワックス系が、膜表面のワックスが溶解・揮散し、防湿性が大きく低下するのに対し、ナノハイブリッド系のJK210は経時による防湿性劣化は全くみられない。

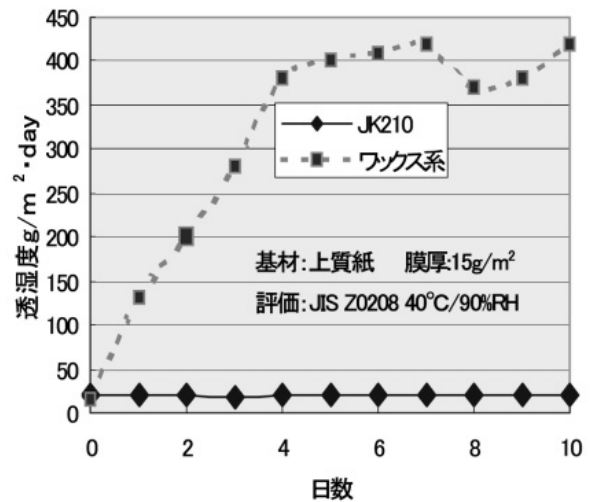


図5 60°C防湿性経時変化

4.3 湿度透過性コントロール機能

水蒸気の透過性は本コーティング剤の特徴として、複合材料全体で防湿性を有する為、塗工膜厚を変えて基材への水蒸気透過率を制御することが可能である(図6)。パラフィンワックス系は、塗膜の極表面にブリードする薄いワックス層で防湿性を出す為、コントロールが難しい。

グレード名	JK210	JK300	CA200
用途	一般 グレード*	防湿 シーラー	コンクリート 養生
塗工量 (dry-g/m ²)	15	15	15
防湿性 (g/m ² ・day)	20	20	30
固形分 (%)	36-38	40-42	33-37
粘度 (mPa・s)	<1000	<1000	<1000
MFT (°C)	35	50	20
pH	9-11	9-11	8-10

5 新規防湿コーティング剤の応用例

5.1 木質材用塗料

住宅材、家具材として広く用いられている木材は、そりや割れが生じたり、強度が低下することはよく知られている。この理由は、種々

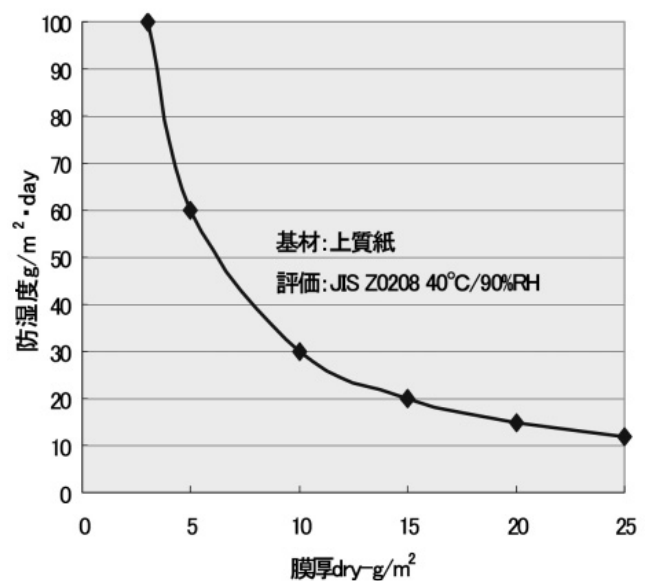


図6 JK210膜厚と防湿度の関係

考えられるが、最も大きな要因は、組み立て後の季節間、昼夜間の温湿度変化により、吸脱湿による含水率の変動によるものが最も大きい。木材中から湿気が放出される場合、表面付近の水分がまず蒸発するが、木材の中心においては依然として高い水分が存在することで、中心部と表面部で応力が生じ、そりや割れを生じさせる。JK210は塗工により、含水率変化を抑え、木質材料の変形を抑えることが可能である(図7)。プラスチックフィルムを貼る場合に比べ、木材本来の質感を維持でき、また、コーティング剤である為、微妙な凹凸に対しても容易に追従可能である。

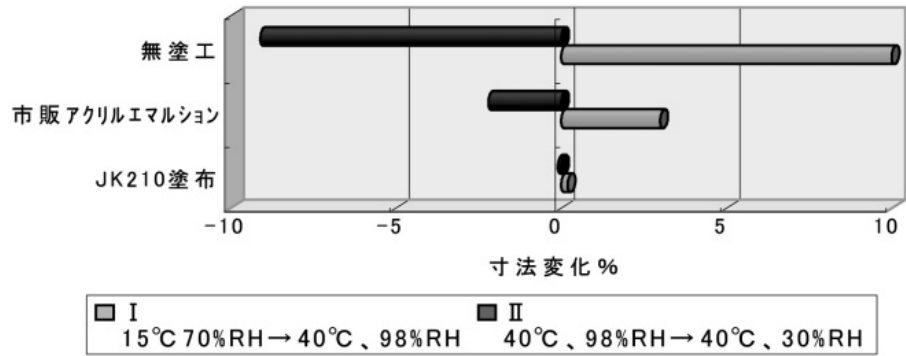


図7 木質基材の反り制御検討
基材：ラワン合材膜厚100g/m²

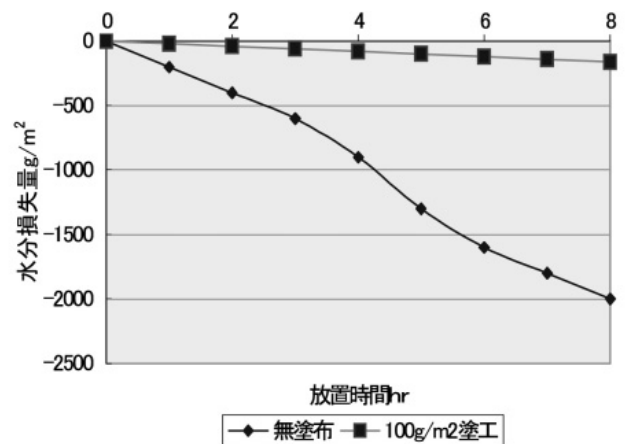


図8 保水性試験
基材表面温度40°C

5.2 コンクリート被覆養生剤

コンクリートやモルタル等は本来備えもつ性能(強度、耐久性)を発揮する為、水硬反応を進める養生工程が重要である。一般的には乾燥防止の観点から、散水やシート覆いによる養生が主として行われる。しかし、近年開発された工期短縮を目的とした工法においては、給水・散水が困難なものや、制約条件により養生水の供給が出来ない場合が生じている。このような状況の中、構造物の養生方法として、コンクリート表面に油脂や樹脂系の皮膜を形成することにより、水和反応に必要な水分の蒸発を抑制する方法が適用されている。CA200は、図8に示した様に、コンクリートに必要な水分の揮散を抑え、図9に示した様に水中養生に匹敵する圧縮強度を得ることができる。

さらにワックス系と異なり水系の上塗り塗料の塗工が可能で、塩化ビニル系エマルジョンのようにコンクリート中の強アルカリにより黒色に変色したり、経時で防湿性が低下したりすることもない。

5.3 窯業系外壁材用防湿シーラー

窯業系外壁材には、基材劣化抑制を目的に防湿シーラーを塗る場合がある。現在は、塩化ビニル・酢酸ビニルコポリマーをトルエン等の有機溶剤に溶解した上で塗布されている。しかし、溶剤系である為、VOC規制上好ましくなく、さらに塩素を含有する為、廃棄燃焼時に有毒ガスを発生する問題がある。脱塩素化の要求が強いものの、代替可能な防湿性の高い水系コーティング剤は従来には無かった。JK300はワックス系エマルジョンと異なり、上塗り塗料の塗装性も良好であり、さらに塩化ビニル・酢酸ビニルコポリマーの3倍以上の防湿性を有する。基材に対する密着性、耐温水密着性、耐透水性も良好である。(表5)。

「住宅の品質確保促進等に関する法律(品確法)の施行により、

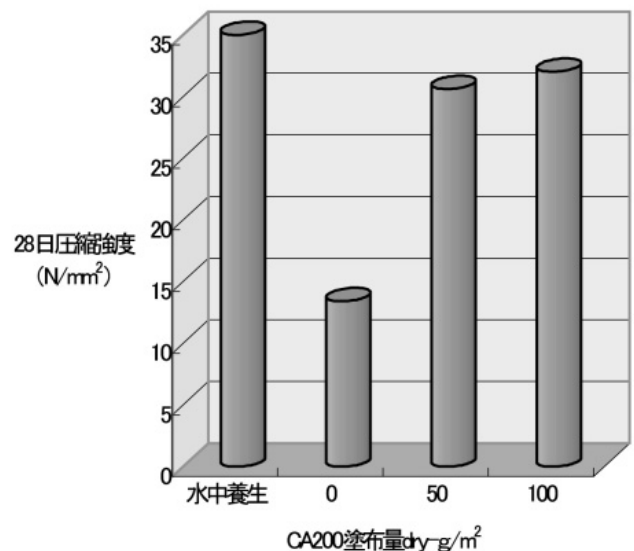


図9 養生効果確認試験

窯業系外壁材は、より高い耐久性が要求されている。また、環境面でも溶剤系シーラーの水系化も進められている。新規水系コーティング剤により、湿度の基材への出入り速度を極小に抑えることにより、これらの要求に答えられるものとする。

表5. 防湿シーラーJK300評価

評価		JK300	塩ビ酢ビ樹脂
防湿性	g/m ² ・day	10	36
常態密着性	剥離残面積%	90/100	90/100
耐温水密着性	剥離残面積%	90/100	90/100
耐透水性	cc/24時間	<1	<1

防湿性: 塗工量50g/m²、JIS Z0208

常態密着性: 塗工量50g/m²、基盤目セロテープ剥離

耐温水性: 塗工量50g/m²、60°C/7日、基盤目セロテープ剥離

耐透水性 塗工量50g/m²、JIS K5400ロート法

6 おわりに

有機/無機ナノハイブリッド型防湿コーティング剤について紹介した。従来にない高度な防湿性を有する本商品は、更に高性能化を進め用途拡大をはかりたい。

また、有機/無機ナノハイブリッド技術は防湿機能にとまらず、さらに多くの新規機能の創出が可能と考える。有機/無機それぞれの特長を兼備した材だけでなく、全く新規な機能の発現を持った製品の開発も進めていきたい。

引用文献

- 1) T.Nakamichi; 工業塗装, 70, 143(1997)
- 2) S.M.Allen, M.Fujii, V.Stanntt, H.B.Hopfenberg and J.L. Williams; J.MembraneSci., 2, 153(1977)
- 3) 中條善樹; 高分子加工, 42, 158(1993)
- 4) 今井淑夫, 柿本雅明; 高分子加工, 39, 438(1990)
- 5) B, M, Novak; Adv., Master, 5, 422(1993)
- 6) 白杵有光; 高分子, 48, 248(1999)
- 7) 前野昌弘; 粘土の化学, 日刊工業新聞社(1993)