

## 反応性不飽和ポリエステルコロイドの材料物性

Chemical and Physical Properties of Reactive Colloidal Particles of Unsaturated Polyesters

熊野 裕 従\*

Ju KUMANOTANI

3次元構造を有している高分子は塗料、接着剤、複合材料として多く用いられている。省資源的に考えると、低温硬化、材料欠陥の制御などが重要なテーマである。3次元構造の高分子の欠陥の制御についての研究の中で、天然うるしの組織は一般の合成高分子と比べて大きい粒子系からできていることを見出した。この大きさの粒子は一般合成高分子でも合成が容易と考えられ、反応性コロイドを合成することを目的として研究を進めてきた。その結果、実用的にも十分使用できる反応性ポリエステルの合成に成功した。この研究は低温反応型材料合成の一つの新しい方法を与えるものと考えられる。

一般に3次元構造を有している高分子は数百～900 Åの径の粒子系から成り立っていることが明らかになっている。その生成はすでに解説したように<sup>1)</sup> 低分子から分子が成長し、ある大きさになるとミセルを形成し、マイクロゲルを(～40 Å)作り、ゲル化の過程を経てより大きい粒子系に成長してゆくものと考えられている。

著者は3次元構造を有している高分子の生成反応や、その構造と性質について研究を行っているが、とくに天然漆の耐久性と構造の関係を明らかにする過程で、従来の3次元構造を有している合成高分子の粒子系と異なり天然漆の固体膜は0.1～1 μmの比較的大きい粒子径から作られていることを見出した<sup>2)</sup>

「石油危機」以来、3次元構造を有している高分子の分野では省資源、省エネルギーの立場から多くの研究が行われている。脱石油型塗料—石油から作られる溶剤をできるだけ少量用いて、流動性などにみられる塗装性を満足した塗料、接着剤の開発、より低温で反応させることができるプロセスや材料の開発などである。

従来3次元構造を有している網目高分子の合成では、比較的小さい分子から出発して大きい分子に組み立てる方法が用いられている。この方法には省エネルギー、材料欠陥生成の立場から、いろいろな問題がある。これに対して網目高分子生成の過程で作られるマイクロゲルを比較的低温で合成して、これを前駆体として用いる方法がある<sup>3)</sup>。しかし、この方法は製造法として複雑で工業化は難しい。著者は先に述べたように天然漆の構成単位胞の大きさが0.1～1 μmであることに着目し、これを網目高分子生成の前駆体として用いる方法について研究した。このような粒子系の大きさはコロイドの大きさで、反応系を選択すれば比較的低温で合成できるものと考えられ

る。

この粒子系に反応性を与えれば、低温あるいは比較的高温—短時間で反応を行うことにより目的とする樹脂を合成することは可能である。

著者らは先に不飽和ポリエステルの合成過程で多量のマイクロゲルが容易に生成することを報告した<sup>4)</sup>。その後の研究により、この種の樹脂がマイクロゲルばかりでなく、むしろコロイドの大きさの粒子を多量に含み、実用的にも興味ある材料物性を示すことを明らかにすることができた。

また網目高分子を形成しているマトリックスの粒子の大きさを電子顕微鏡—イオンエッチング法の組み合わせで評価する方法を検討し、粒子の大きさの新しい制御法を見出した<sup>5)</sup>。この報告では不飽和ポリエステル反応性コロイドの合成と性質について述べる<sup>6)</sup>。

表—1にポリエステル合成の原料、組成を示した。反応は窒素雰囲気中でかくはん下に行ったが、その際の加熱経路を図—1に示した。試料B、Aは最終温度230℃および240℃でそれぞれ2 hr および3 hr 反応させて作った。試料Aが大きさ10 μm程度の光学的異方性を示す粒子集団を含むことはすでに述べた<sup>1)</sup>。今回試料A、Bについて、分散しているマイクロゲルの検出を目的として、東洋ソーダ K.K. の光散乱検出器 (Toyo Soda LS-8)

表—1 ポリエステル原料の組成(水酸基過剰率15%)

大豆油脂肪酸	0.668	モル
サフラワ脂脂肪酸	0.222	
グリセリン	0.500	
ペンタエリスリトール	0.565	
P—第3ブチル安息香酸	0.164	
フタル酸無水物	0.110	

\*東京大学生産技術研究所 第4部

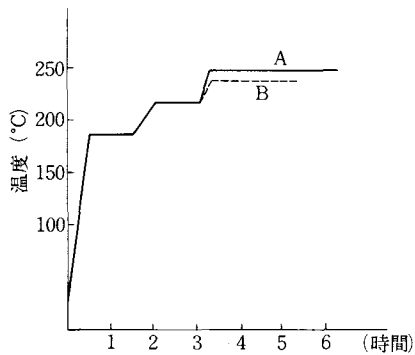


図-1 ポリエステルのクッキングスケジュール

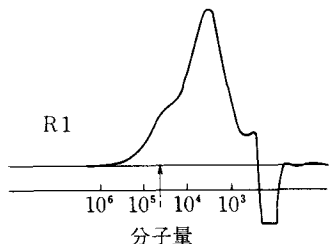
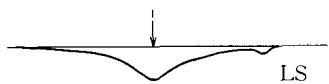


図-2 樹脂BのGPC; LS, 光散乱; RI, 示差屈折計

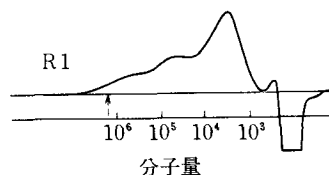
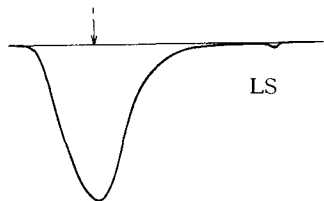


図-3 樹脂AのGPC; LS, 光散乱; RI, 示差屈折計

を備えたHLC-802 URを用いてGPCを行った(図-2および3)。その結果を示差屈折計(RI)を検出器として用いたクロマトグラムと比較し著しい相異を見出した。

(1) RIを用いた例では、より分子量の大きい樹脂の溶出域では、溶出量と検出量とは比例している。しか

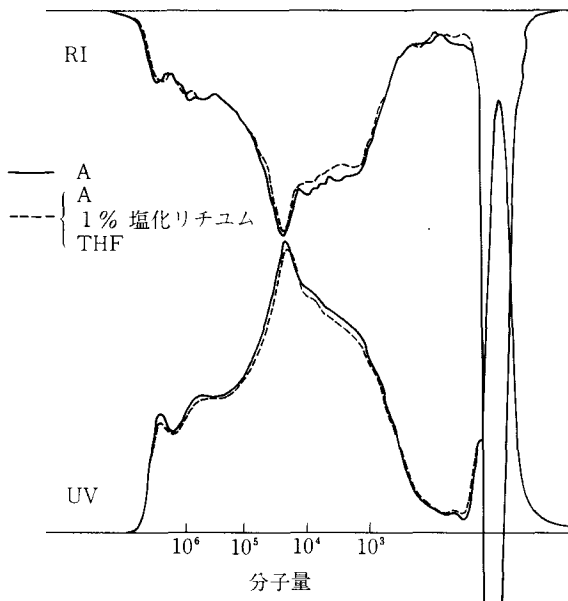


図-4 樹脂AのGPCの塩化リチウム添加効果

し光散乱検出器を用いると、この領域では他の領域と比べ著しく大きい。すなわち試料AはBに比しより多量の粒子を含んでいると結論される。

(2) 試料Bでは、Aと比べ散乱光は弱い、Aと同じように粒子を含有していることが分かる。一般にアルキド樹脂として用いられている不飽和ポリエステルクロマトグラムはBと類似している。したがって一般のアルキド樹脂でもコロイド粒子を微量含んでいるものと理解される。

このような樹脂中に含まれている粒子は1次結合により作られているのか? 水素結合などの2次結合により凝集しているのか? 水素結合の切断剤として知られている塩化リチウムを溶出溶剤THFに1, 2%添加した場合と無添加の場合のクロマトグラムを比較した(図-4)。両者が全く同一のクロマトグラムを示したので、これらの粒子系は分子の会合によるものでないことが分かった。

つづいてこれらの粒子系を含む試料Aについてキシレン中で光散乱の測定を行いZimmプロットを行った結果を図-5に示した。このデータに基づいて粒子の大きさ、分子量を求めると次のようになる。

$$M_w = 2.7 \times 10^9 \quad \langle S^2 \rangle = 1.87 \times 10^4 \text{ \AA}^2$$

粒子の大きさは使用光源がHeレーザー光であることから2次散乱の補正が必要であるが、この大きさはマイクロゲルというよりコロイド粒子(500~1μm)の大きさである。

コロイド粒子が生成する機構については検討中であるが、ポリエステル生成過程における分子内環化反応が大きい役割を果たしていることは、図-6に示した。ポリ

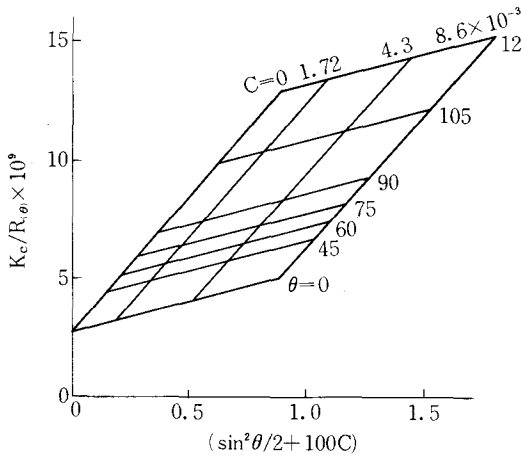


図-5 樹脂Aのジンプロット

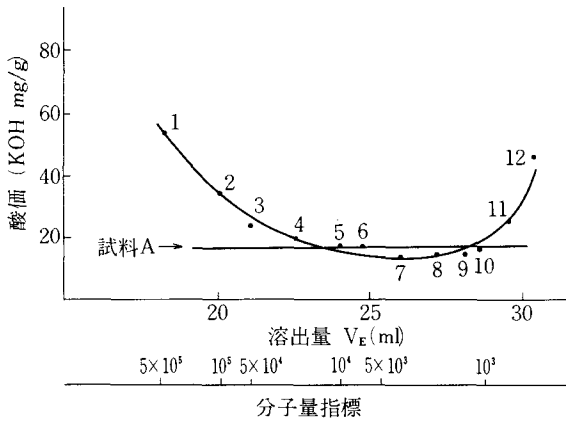


図-6 樹脂AのGPC各フラクションと酸価

エステル各フラクションと酸価の関係がFloryのゲル化における分子成長の理論から予測されるそれとは異なっていることから理解できる。

コロイド粒子は分散系の溶媒の極性により、膨潤度を異にし、したがって、反応性を異にすることが推測できる。図-7に極性を異にする溶媒系—キシレン、ミネラルターベンおよびジメチルホルムアミド中での反応性をn-ブチルイソシアネートに対して調べた結果を示した。その結果は次の点に要約できる。

(1) BはAに比して使用溶剤に関係なく反応性が大きい。

(2) 特にBの反応性が非極性溶剤中(MT, X)で大きく、極性溶剤中で小さい。

これらの結果はこのポリエステルと他の材料を反応させて合成する3次元構造を有している固体高分子の性質にも現われることが十分予測できる。不飽和ポリエステルに空気乾燥剤を添加し、あるいはメトキシメラミン樹脂を添加後反応させて作った塗膜について膨潤度および塗膜の粘弾性を測定し塗膜形成における反応性を検討し

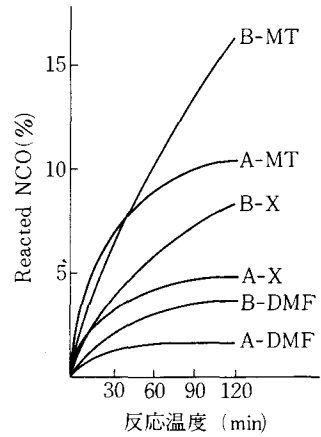


図-7 樹脂A, Bの溶媒中でのn-ブチルイソシアネートとの反応性: DMF, ジメチルホルムアミド; X, キシレン; MT, ミネラルターベン

表-2 プチル化メラミン樹脂で硬化したアルキド樹脂の塗膜の性質

性質	用いた溶剤			
	DMF	キシレン	ミネラルターペンテン	樹脂
ガラス転移点	86.6	85.5	81.8	B
Tg(°C), 110 Hz	81.4	81.8	83.9	A
125°Cにおける弾性率	$7.6 \times 10^8$	$7 \times 10^8$	$1.4 \times 10^9$	B
E'h (dyn/cm <sup>2</sup> )	$4.8 \times 10^8$	$5.8 \times 10^8$	$6.0 \times 10^8$	A
アセトン中の膨潤 (%)	15.1	16.6	14.1	B
	14.1	13.6	13.1	A

た。得られた結果の要点を表-2にまとめた。

ここで用いたメラミン樹脂の分子量は図-8に示したGPCからも分かるように、かなり大きく分布が広い。図中に示した反応前後のGPCを比較すると、分子量の大きいメラミン樹脂が小さいそれより優先して反応していることが分かる。

一般に高分子—高分子系の分子混合は困難である。コロイド粒子—高分子系の均一混合ももちろん困難であり、ここで用いたポリエステルコロイド—メラミン樹脂(以下同じ)の反応では、低分子量のメラミン樹脂はコロイドの良溶媒中ではコロイド内部に拡散して加熱時に反応することが考えられるが、高分子量のメラミン樹脂は、ポリエステルコロイドの周辺に凝集し、加熱時に反応して粒子系を結びつける役割りを果たしていることが考えられる。すなわち典型的な不均一構造である。

図9に示した粘弾性測定の結果は、このような構造を裏づけている。すなわちコロイド粒子系を多く含んでいるアルキド樹脂ではコロイド粒子を少量含む系に比して高温弾性率に現れる橋かけ密度は小さい。また、力学的

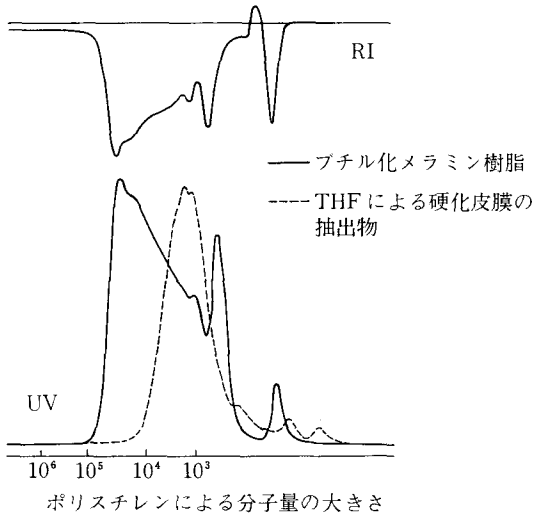


図-8 メラミン樹脂およびメラミン樹脂-アルキド樹脂A硬化フィルムの THF 抽出物の GPC

損失  $\tan\delta$  の温度分散も前者は後者に比して鋭い。

この種の不飽和ポリエステル塗膜の合成は、従来  $160^\circ$  以上で行われているが、この系では  $130^\circ\text{C}$ 、20分で行うことができる。酸化チタンを混入したチタンについての試験結果から総合的にBよりAの方が良い結果を与えた。この事実は、この種の不均一構造をもった塗膜が、実用的性質を十分持ちうることを示すもので興味ある結果である。

む す び

ここで扱った試料Aは、従来知られているマイクロゲルよりは、マクロゲルすなわちコロイドの大きさの粒子系を多量に含んでいることが明らかになった。アルキド樹脂の溶剤に対する溶解性挙動が異常であることが古くから指摘されているが、<sup>7)</sup>その原因はコロイド粒子の生成に基づくものと考えられる。ここで合成した樹脂の実用化はすでに行われているが、反応性コロイドの工業材料としての応用の基礎研究は今後における問題である。

(1981年3月9日受理)

文 献

- 1) 熊野谿従生産研究 31, 163 (1979)
- 2) J. Kumanotani, Gordon Research Conference, The Chemistry and Physics of Coatings and Films (Aug. 10-15, 1980), Plymouth; 熊野谿従, 阿知和宗男, 大島隆一 高分子討論会 (1980)
- 3) W. Funke, J. Oil Col. Chem. Assoc., 60, 438 (1977)
- 4) H. Hata, T. Tomita and J. Kumanotani, Fatipiec XIV 356-362 (Butapest, 1978)
- 5) 阿知和宗男, 熊野谿従 熱硬化性樹脂討論講演会要旨集 (1979)
- 6) H. Hata, H. Tomita and J. Kumanotani, Fatipiec XV III 485-509 (Amsterdam, 1980)
- 7) 増田初蔵, 桐生春雄, 佐藤弘三, 色材 28, 288 (昭和30)

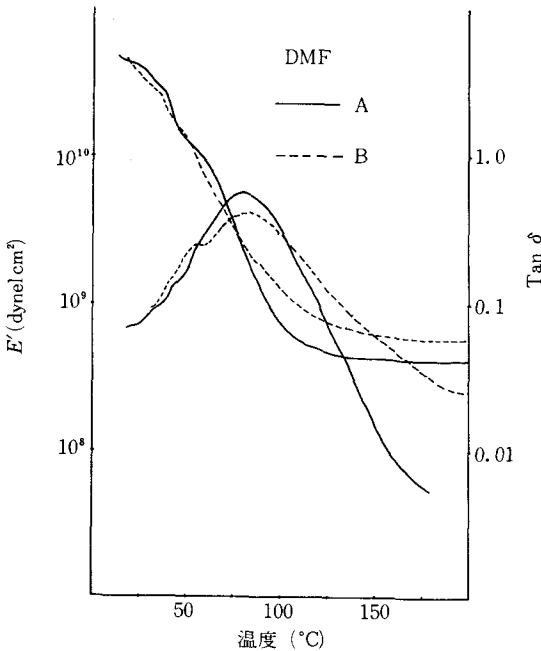


図-9 樹脂A, Bのメラミン樹脂で硬化したフィルムの粘弾性: DMFを溶剤に用いた.  $E'$ , 貯蔵弾性率;  $\tan\delta$ , 力学的損失