



Studies on Preparation of Polymer Particles Containing Ethyleneurea Ring and Their Applications

松田, 光夫

(Degree)

博士 (工学)

(Date of Degree)

2002-03-31

(Date of Publication)

2010-02-03

(Resource Type)

doctoral thesis

(Report Number)

甲2613

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/D1002613>

※ 当コンテンツは神戸大学の学術成果です。無断複製・不正使用等を禁じます。著作権法で認められている範囲内で、適切にご利用ください。



【326】

氏 名・(本 籍) 松田 光夫 (福井県)

博士の専攻分野の名称 博 士 (工学)

学 位 記 番 号 博い第263号

学位授与の 要 件 学位規則第4条第1項該当

学位授与の 日 付 平成14年3月31日

【学位論文題目】

**Studies on Preparation of Polymer Particles Containing
Ethyleneurea Ring and Their Applications**

(エチレンウレア環を有する高分子微粒子の合成と
その応用に関する研究)

審 査 委 員

主査 教授 大久保 政芳

教授 筏 英之

教授 竹内 寛

(氏名：松田 光夫 NO. 1)

近年、人口の急激な増加や経済活動の進展によって人間の活動そのものが地球上の環境に与えるダメージが極めて重大な問題となっている。資源枯渇の問題に加えて、自然環境の破壊の問題がクローズアップされ、その対策は急務となった。こうした問題のひとつとして大気中に放出される揮発性有機化学物質があり、光化学オキシダントの発生や長期間の曝露による健康への影響の懸念から総量規制(VOC規制)も講じられようとしている。溶剤系のコーティングを水系のものに代替することは有力な対策と考えられるが、物性面、特に耐水性が劣るためにそれもスムーズには進んでいないのが実状である。

この水系塗料の耐水性を改善する目的で、欧米では Wet Adhesion Promoter が高分子エマルションのコモノマーとして使用されている。その中でも特に効果があるとされるメタクリルアミドエチルエチレン尿素は、1950年代にアメリカ合衆国で多目的の工業用中間体として開発された化合物で、1970年代から水系の塗料に広く利用されるようになった。この用途においては少量の添加で顕著な湿潤密着性の向上効果が認められているが、学術論文はほとんどなくその作用機序についてはこれまで十分な解析がなされていなかった。

本研究では全体を二編に分け、その第1編では、メタクリルアミドエチルエチレン尿素を含有する高分子エマルションの性質について、これまでの湿潤密着性向上剤に関する知見をもとに調査総括を実施し、水系塗料に応用した場合の効果とその作用機序についての検討を行った。第2編では、エチレンウレア環を有する高分子溶液、高分子微粒子を種々の条件で合成し、その特性を検討することにより第1編で提起されたメカニズムの妥当性についてさらなる考察を行った。これらの検討を通してエチレンウレア環を有する高分子微粒子の機能化と、新規な応用展開に関わる基本概念の構築を目指している。

第1章では、水性塗料に用いられる湿潤密着性向上剤の現状について調査研究を行った。湿潤密着性の概念とその試験方法・湿潤密着性の向上方法を総括した。湿潤密着性の向上効果が顕著であるメタクリルアミドエチレン尿素について、従来の仮説に加えて、分子間で形成される複数の水素結合、互変異性体によるエチレンウレア環のカチオン化によるクーロン力の寄与を、新たに効果発現のメカニズムとして提起した。

第2章では、アクリル酸ブチル/メタクリル酸メチルの乳化重合系に機能性モノマーを添加し、得られた高分子エマルションから調製した水系塗料について、アルキド樹脂表面に塗布した際の湿潤密着性を調べた。メタクリルアミドエチ

(氏名：松田 光夫 NO. 2)

ルエチレン尿素を少量添加した高分子エマルションは極めて優れた密着性を示した。このような興味深い特性は、反応性のモノマーであるN-メチロールメタクリルアミドやグリシジルメタクリレートを添加した高分子エマルションを合成し同様に調製した塗料においては全く観察されないものであり、従ってそれが基材樹脂被膜との単純な架橋反応に基づくものではないことを確認した。エチレンウレア環を有する高分子微粒子の効果が特異的であること、さらに非架橋性高分子エマルションへのブレンドにおいても十分効果を発揮することが示された。

第3章では、エチレンウレア環とカルボン酸基との相互作用を明らかにするために、2-プロパノール/水系での溶液重合を行い、その特性を検討した。得られたメタクリルアミドエチルエチレン尿素とメタクリル酸の共重合体のアルカリ中和物は、高度に架橋した高吸水性ゲル様の性質を示した。また、カルボン酸基を導入したアクリル酸ブチル/メタクリル酸メチルの高分子微粒子と、メタクリルアミドエチルエチレン尿素を導入したアクリル酸ブチル/メタクリル酸メチルの高分子微粒子のブレンドからなるフィルムは、両官能基の等モル近辺で最も耐溶剤性が高いことがわかった。いずれの場合もエチレンウレア環とカルボキシル基は、一種の架橋反応を形成しており強い相互作用を有することが示唆された。

第4章では、エチレンウレア環を有するモノマーの湿潤密着性向上効果の作用機構を明らかにするために、無乳化剤乳化重合の手法を用いてクリーンな表面を有する高分子微粒子を作製した。また微粒子表面の配向性が物性に与える影響を確認するために、無乳化剤シード乳化重合の手法を用いて複合粒子を作製した。n-ブチルメタクリレートとメタクリルアミドエチルエチレン尿素との共重合系の無乳化剤乳化重合及び無乳化剤シード乳化重合を行い、得られたそれぞれのエマルションからフィルムを作製して、エチレンウレア環が湿潤密着性に与える影響を調べた。元素分析による定量から、エチレンウレア環が共重合体粒子中に仕込量の約30%導入されていることが明らかになった。フィルムの基盤目試験の結果から、エチレンウレア環の導入量が増えるに従い湿潤密着性が向上することを確認した。無乳化剤で重合を行うことがより良い湿潤密着性を得るために効果的であることが明らかになった。また、シード乳化重合で得られた複合粒子の方がエチレンウレア環の導入量が少ないにも拘わらず、単純な共重合体粒子よりも湿潤密着性に優れるという興味深い結果が得られた。ゼータ電位の測定結果から、これはエチレンウレア環をより粒子表面に配向させた効果によるものと推察された。また、高分子エマルションの最低成膜温度

(氏名：松田 光夫 NO. 3)

の測定結果もメタクリルアミドエチレン尿素が、高分子微粒子の表面により配向しやすいことを支持する結果であった。

第5章では、前章で検討したエチレンウレア環の粒子表面への局在化をさらに発展させることを目的に、モノマーを常に枯渇状態で添加する Starved-Fed 法を用いて複合粒子を作製した。得られた高分子微粒子は 0.25 mol% というごく少量のメタクリルアミドエチレン尿素の添加量でも極めて優れた湿潤密着性を有していた。また粒子表面にエチレンウレア環を局在化させたこれらの複合粒子のエマルジョン中にグリオキザールを添加することにより、成膜時にエチレンウレアのアミド基とアルデヒド基との付加反応が進行して、湿潤密着性と引張り強度が向上することを見出した。基材としてステンレススチール板を使用した場合でも、こうした表面制御と架橋反応を組み合わせることによって強力な湿潤密着性が発現することを確認した。この反応系は、粒子表面の機能成分と水相の架橋剤成分による常温架橋が可能で、水系塗料の弱点である耐水性と塗膜の機械的強度を改善し、溶剤系塗料の代替に好適な物性を付与することが期待できる。

以上のように本研究は、高分子微粒子の作製における湿潤密着性の付与という実用的な応用分野に関して、より高度な機能性を発現するための工業的に重要な情報を与えるとともに、その作用機序の解明と微粒子設計の制御といった学術的にも興味深い知見を提供するものである。それらを「エチレンウレア環を有する高分子微粒子の合成とその応用に関する研究」の題目の下にまとめて、本論文において報告する。

(別紙1)

論文審査の結果の要旨

氏名	松田 光夫		
論文 題目	Studies on Preparation of Polymer Particles Containing Ethyleneurea Ring and Their Applications (エチレンウレア環を有する高分子微粒子の合成とその応用に関する研究)		
審査 委員	区 分	職 名	氏 名
	主 査	教 授	大久保 政芳
	副 査	教 授	筏 英之
	副 査	教 授	竹内 寛
	副 査		
	副 査		
印			
要 旨			
本論文は、特異な機能性を付与するモノマーを用いた高分子微粒子の作製と応用に関するものである。ここで使用されるメタクリルアミドエチレン尿素は、高分子エマルジョンに共重成分として少量導入することで、乾燥後形成されるフィルムの湿潤密着性を大きく改善する。工業分野で実用的な水系塗料の改質剤として広く利用されているものでありながら、その作用機構については、わずかな仮説が提案されているのみで学術的な検討はほとんどなされていない。 本論文は、エチレン尿素環を有する高分子微粒子の作製を通して湿潤密着性の機能発現の基礎的な考察とそれに基づく新たな応用展開の構築を目指しており、二編五章から構成されている。第一編では湿潤密着性向上剤の技術的な進展を総括するとともにメタクリルアミドエチレン尿素を共重成分として導入した高分子微粒子の特性について調べ、その作用機構について新たな提起を行っている。さらに第二編では、このエチレン尿素環を導入した種々の高分子微粒子の作製を通して、いくつかの観点からその特異的な湿潤密着性の発現のメカニズムを明らかにする事を目的としている。その検討から得られた知見は機能をより高度に発現する高分子微粒子設計に応用することが期待できるものである。 第一章では、従来系統的に取り上げることがほとんどなかった湿潤密着性向上剤の種類、研究開発、評価方法、作用機序について調査研究を行っている。その結果として総括を行った従来の仮説に加えて、分子間で形成される複数の水素結合、互変異性体によるエチレン尿素環のカチオン化によるクーロン力の寄与を新たに効果発現のメカニズムとして提起している。 第二章では、アクリル酸ブチル/メタクリル酸メチルの乳化重合系に少量のメタクリルアミドエチレン尿素を共重合した高分子エマルジョンから実用的な水系塗料を作製し、湿潤密着性に与える影響について考察している。ここで確認された特性は反応性のモノマーであるN-メチロールメタクリルアミドやグリシジルメタクリレートでは全く観察されないものであり、基材樹脂被膜との単純な架橋反応に基づくものではないことを確認している。エチレン尿素環を有する高分子微粒子の効果が特異であること、さらにそれが非架橋性高分子エマルジョンへのブレンドにおいても十分効果があることが明らかとなっている。			

氏名	松田 光夫
----	-------

第三章では、エチレン尿素環とカルボン酸基との相互作用を明らかにするために、溶液重合を行いその特性を検討している。得られたメタクリルアミドエチルエチレン尿素とメタクリル酸の共重合物のアルカリ中和物は、高度に架橋した高吸水性ゲル様の性質を示すという興味深い結果が得られている。また、カルボン酸基を導入した高分子微粒子と、メタクリルアミドエチルエチレン尿素を導入した高分子微粒子のブレンドからなるフィルムでは、両官能基の等モル近辺で最も耐溶剤性が高いことが示されている。いずれもエチレン尿素環とカルボキシル基は、一種の架橋を形成しており強い相互作用を有することを示唆するものである。

第四章では、神戸大学の久保らにより提起されている無乳化剤乳化重合および無乳化剤シード乳化重合の手法を用いてエチレン尿素環を有する複合粒子を作製し、微粒子表面の配向性が物性、とくに湿潤密着性の向上に与える影響について検討している。フィルムの基盤目試験の結果から、エチレン尿素環の導入が増加とともに湿潤密着性が向上することと、無乳化剤で重合を行うことがより良い湿潤密着性を得るために効果的であることを確認している。また、シード乳化重合で得られた複合粒子はエチレン尿素環の導入量が少ないにも関わらず、単純な共重合体粒子よりも湿潤密着性に優れるという興味深い結果が得られている。ゼータ電位の測定結果から、これはエチレン尿素環をより粒子表面に配向させた効果によるものであることが明らかになっている。また、高分子エマルションの最低成膜温度の測定結果もこの事実を支持している。これらの結果は第一章で提起したカチオン化によるクーロン力の寄与の妥当性を示唆するものである。

第五章では、前章で検討したエチレン尿素環の粒子表面への局在化をさらに発展させることを目的に、Starved-Fed 法を用いて複合粒子を作製している。得られた高分子微粒子はもっと少量のメタクリルアミドエチレン尿素の添加量でも極めて優れた湿潤密着性を有することを確認している。また粒子表面にエチレン尿素環を局在化させたこれらの複合粒子のエマルション中にグリオキザールを添加することにより、成膜時に付加反応が進行して、湿潤密着性と引張り強度が向上することを見出している。基材としてステンレススチールを使用した場合でも、こうした表面制御と架橋反応を組み合わせることによって強力な湿潤密着性が発現することを確認している。この反応系は、粒子表面の機能成分と水相の架橋剤成分による常温架橋が可能で、水系塗料の弱点である塗膜の機械的強度と耐水性を改善し、溶剤系塗料の代替にも好適な物性を付与することが期待できる。

以上のように、本研究は工業的に有用な湿潤密着性の改質モノマーの作用機構についてその学術的な解明を研究したものであり、より高度な機能の発現を目指す高分子微粒子の設計において重要な知見を得たものとして価値ある集積であると認める。よって学位申請者の松田光夫は、博士（工学）の学位を得る資格あるものと認める。