

NMRを用いた塗料用材料の高分子ダイナミクス

桑原和弘*†

*関西ペイント(株) 神奈川県平塚市東八幡4-17-1 (〒254-8562)

† Corresponding Author, E-mail: kuwaba04@als.kansai.co.jp

(2018年6月19日受付, 2018年7月11日受理)

要 旨

NMRは化学シフトから化学構造を決定する手法としてよく用いられているが、緩和時間や高分解能NMRスペクトルの線幅から分子運動性を評価する手法としても有用である。本稿では筆者らが、水性塗料用の顔料分散ペースト中における分散樹脂の吸着状態、および水中における増粘剤(レオロジーコントロール剤)の会合状態をパルスNMRと高分解能NMRより解析した例を述べる。樹脂(高分子)の分子運動性を評価することより、顔料への吸着が強い成分と弱い成分、樹脂同士の会合の強い成分と弱い成分を評価できる。樹脂中のモノマー連鎖の違いが顔料表面への吸着挙動に与える影響などを解析した。

キーワード：高分子, NMR, 緩和時間, 顔料分散, 増粘剤

1. はじめに

通常の塗料は顔料と基体樹脂と溶剤, および添加剤から構成される。これらのうち, いくつかの添加剤は顔料の凝集を抑制する(顔料を分散させる), あるいは塗料の粘性を制御することで塗膜の外観や作業性の向上に重要な役割を果たす¹⁾。

顔料分散剤は, 塗料中において固体粒子である顔料のコロイド安定性を確保するため, 顔料表面に吸着することで顔料が凝集するのを防ぐ添加剤である。樹脂中の高分子鎖間の立体反発と静電的斥力によって安定化された顔料コロイド粒子は, 塗料の流動特性, 貯蔵安定性や発色性など諸性能に影響を与える。

顔料表面上への樹脂の吸着量は, 顔料分散液を遠心分離し, 上澄み層中の未吸着成分と沈殿中の吸着成分の比から求める方法が一般的である。しかし顔料コロイド安定性を詳細に解析するには樹脂の吸着量だけでなく, 官能基などの吸着部位を評価する必要があると考えられる。

増粘剤(レオロジーコントロール剤)は塗料に対して適切な粘性挙動を付与する役割を果たす。塗料の塗布前は作業性や平滑性の点から粘度が低いほうが望ましいが, 塗布後はタレ防止のために粘度が高いほうが望ましい。適正な粘性を付与するために今日までさまざまな増粘剤が開発されているが, 増粘剤の

分子設計には粘弾性測定のようなマクロな物性情報だけでなく物性発現の鍵となる分子レベルでのダイナミクスと会合状態の情報も重要である。

上記のように顔料分散性や塗料の粘性は, 高分子の吸着あるいは高分子の会合と関連している。われわれは高分子の分子運動性を通じて吸着挙動や会合状態を明らかにするためNMR(パルスNMRおよび高分解能NMR)を用いた研究に着手した。本稿で示すようなダイナミクスの解析手法をさまざまな塗料用高分子に適用することは, 理想的な添加剤あるいは基体樹脂の分子設計をするうえで有用と考える。

2. 試 料

2.1 顔料分散ペースト

顔料として塗料用カーボンブラックを用いた。顔料分散樹脂として, ランダム共重合アクリル樹脂とポリエーテルポリオール系ポリウレタンの二種類を用いた。顔料分散樹脂で顔料を所定時間ビーズ分散し, ペーストを得た。

図-1には, 各顔料分散樹脂の分子構造と予想される顔料への吸着状態の模式図を示す。

ランダム共重合アクリル樹脂は吸着点が生鎖中にランダムに多く存在し, 吸着点間の距離が短い。顔料分散ペーストにおいては, 分子鎖の多くが顔料近くに存在すると予想される。

ポリエーテルポリオール系ポリウレタンはブロック共重合体であり, 吸着点間の距離が長い。顔料分散ペーストにおいては, 分子鎖の多くが顔料から離れた緩やかな吸着状態にあると予想される。なお, ポリエーテルポリオール系ポリウレタンを用いた顔料分散ペーストおよび塗料は安定性に優れていた。

パルスNMR測定の前処理として, 溶媒である水の影響を除くため溶媒を除去したものを試料とした(重水素化溶媒(重水)にも¹H溶媒(軽水)が含まれ, パルスNMRでは軽水と樹脂を分離できないので, 乾燥させた試料を測定した)。高分解

【図表について】本誌では白黒で掲載された図版も, 論文公開サイト「J-STAGE」ではカラーでご覧いただけます。ぜひともご利用ください。
www.jstage.jst.go.jp/browse/shikizai/-char/ja/



〔氏名〕 くわばら かずひろ
〔現職〕 関西ペイント(株)R&D本部分析センター第1部
〔趣味〕 ジョギング, 旅行
〔経歴〕 2000年京都大学大学院工学研究科博士課程修了。理化学研究所を経て2003年に関西ペイント入社。