

塗料への低汚染機能の付与を目的とした コロイダルシリカ/アクリル複合エマルジョン粒子の調製

Preparation of Polyacrylate/SiO₂
Nanocomposite Polymer Emulsion Using
Colloidal Silica as an Emulsifier for Their
Applications to Low Stain Paint

技術開発部門 研究部 研究第二グループ
Technology Division Basic Research Dept.
Basic Research Group No.2



堀江 美也子
Miyako HORIE



坂口 真哉
Shinya SAKAGUCHI



青木 隆一
Ryuichi AOKI

要 旨

塗料への低汚染機能付与を目的として、コロイダルシリカ/アクリル複合エマルジョンの調製について検討した。コロイダルシリカをアクリル粒子表面に繋ぐ連結コモノマーを用いることによって、コロイダルシリカが粒子表面に吸着されたアクリルポリマー粒子を調製した。アミド基、アミノ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基を有する様々なモノマーを、連結コモノマーとして利用できることを見出した。得られた複合粒子は、コロイダルシリカ/アクリル=0.8のときに透明な連続膜を形成した。塗膜に対する水の接触角はコロイダルシリカ粒子径に依存し、8~11nmのときに最も低い値を示した。モデル汚染液を使用した耐汚染性試験において、優れた汚染除去性が実証された。

Abstract

Preparation of polyacrylate/SiO₂ nanocomposite emulsions was studied for the purpose of preventing rain-streaky stain on their paint films. The stable composite emulsions were successfully obtained through emulsion polymerization in the presence of some comonomers having functional groups such as amide, amino, hydroxyl, and carboxyl groups which work as units intervening between silica and polymer particles from main monomers. The emulsions, prepared using silica particles of 8 to 11 nm at weight ratio of silica/main monomer of 0.8, formed clear films with low contact angles and good wettabilities. Excellent ability to remove stains from the films was confirmed by anti-stain test using carbon dispersions.

1. はじめに

近年の建築物は高層化、高意匠化が進んでおり、汚染が目立ち易く塗り替えが困難なものが多い。特に壁面部は、付着した汚染物質が雨水流下に伴って形成される雨筋汚染が発生し易く、美観が損なわれることが問題になっている。そこで、雨筋汚染が発生しにくく、長期間にわたって建築物の美観を維持可能な低汚染塗料に対する需要が高まっている。低汚染性を発現させる方法には、光触媒のような塗膜表面での汚染物質の分解や、塗膜の帯電防止による汚染物質の付着低減、架橋形成による塗膜内部への汚染物質の浸透防止等種々あるが、近年注目されている方法の一つに塗膜表面の親水化がある。これは、建築物の表面を親水化させることによって疎水性の高い汚染物質の付着を防止し、かつ雨水が表面に濡れ広がることによって汚染物質を流去しやすくするといった手法である。著者らは、この表面親水化を実現可能なエマルジョンの調製について検討を行った。

無機の固体粒子を分散安定剤として利用したO/WエマルジョンやW/Oエマルジョンの調製がPickeringによって報告されて以来、多くの研究がなされている^{1,2)}。Armesらは水相で固体粒子としてコロイダルシリカを用い、さらにコロイダルシリカと酸・塩基相互作用によって吸着可能な4-ビニルピリジン(以下、4-VPと略す)を、コロイダルシリカを粒子表面に繋ぐ連結コモノマーとすることによって、コロイダルシリカを複合したポリマー粒子が得られることを示した³⁾。

コロイダルシリカによって表面が覆われたポリマー粒子は塗膜を形成する時、親水性に富んだ塗膜を形成すると考えられる。そこで本報では、この考えを基に表面親水性の高い塗膜形成を目的として、コロイダルシリカとアクリルポリマーの複合エマルジョンの合成について検討した結果を報告する。

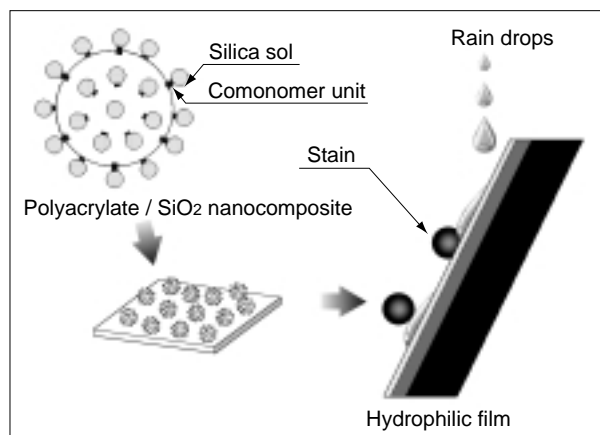


図1 低汚染性発現の模式図

2. 実験

2.1 調製方法

1Lフラスコにコロイダルシリカの水分散液、イオン交換水、モノマーを加え、攪拌しながら80℃に昇温した。温度一定にした後に開始剤として過硫酸アンモニウム水溶液を加え、80℃、6時間バッチ重合を行った。得られたエマルジョンの粒子径は動的光散乱法(日機装(株)製: Particle Size Analyzer, Ver: 10.1.2-018ED)で測定した。コロイダルシリカ、モノマー、開始剤は全て市販品を精製せずに使用した。

重合後の粒子観察はFE-SEM(日立(株)製: SE-70)を使用した。コロイダルシリカの粒子表面吸着を確認するために、一部のサンプルは遠心分離にて、ポリマー粒子の表面に吸着されずに水相中に分散しているコロイダルシリカを除去した。遠心分離は、200%希釈後8000rpm×10minの条件で分離させた後、上澄み液を除去し、イオン交換水に再分散させる工程を3回行った。

2.2 塗膜評価

得られたエマルジョン分散液を4milアプリケーションナーでガラス板上に塗布し、60℃で1時間乾燥後、塗膜の水に対する接触角測定、濡れ性試験、耐汚染性試験を行った。

2.2.1 接触角測定

塗膜表面の静的接触角は、協和界面科学(株)製 CA-Xで測定した。22Gの針(内径0.4mm、外径0.7mm)を使用して1.4 μ Lの水滴を形成し、塗膜に付着させて60秒後の接触角を5点測定し、その平均値を算出した。

2.2.2 濡れ性試験

塗膜の濡れ性は、垂直に立てかけた塗膜に霧吹きで水を吹きかけ、水滴の広がり易さを目視評価した。

2.2.3 耐汚染性試験

塗膜に下記の内容で調製したモデル汚染液を付着させ、その後霧吹きで水を吹きかけた時の汚れの落ち易さで耐汚染性を評価した。

<モデル汚染液>

カーボンブラック	17.0%
焼成関東ローム(試験用ダスト8種 JIS Z 8901)	70.0%
タール(中ピッチJIS K 2439)	13.0%

上記成分を0.5g / Lに脱イオン水で希釈したものをモデル汚染液として使用した。

3. 結果と考察

3.1 複合エマルションの調製検討

表面処理の異なる3種類のコロイダルシリカ(ナトリウム安定化タイプ、アンモニア安定化タイプ、表面アルミナ処理タイプ)を使用した合成結果を表1に示す。アンモニア安定化タイプ、表面アルミナ処理タイプを用いた場合には粒子が生成せず、ナトリウム安定化タイプを用いた場合にのみ粒子形成が確認された。図2に反応温度80で調製したPE-3の反応時間と重合率、粒子径の関係を示した。粒子径が反応時間とともに成長していることから、反応初期に水相内で形成された粒子核にモノマーが徐々に取り込まれ、重合が進行していると考えられる。重合速度は反応温度に大きく依存し、反応温度80では反応開始1時間で重合率がほぼ100%に達した。

表1 表面処理の異なるコロイダルシリカを使用したエマルションの合成

サンプル	PE-1	PE-2	PE-3
表面処理状態	表面Al処理	アンモニア安定化	Na安定化
SiO ₂	20%	20%	20%
粒子径	10~20nm	10~20nm	10~20nm
pH	8.5~9.0	9.0~10.0	9.5~10.0
調製条件	コロイダルシリカ/BMA/4-VP/過硫酸アンモニウム=80/7.11/2.08/0.092		
生成粒子径	- *1)	- *1)	84nm

*1) ポリマー粒子が得られず。

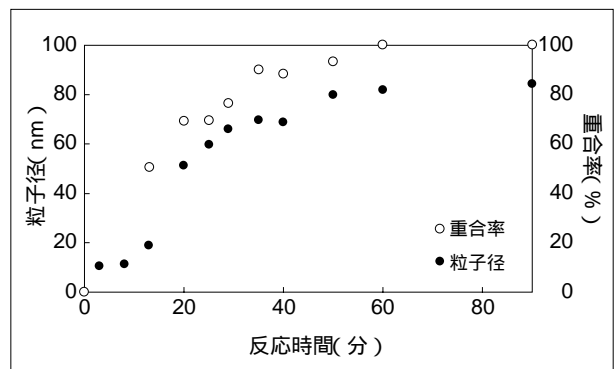


図2 PE-3における反応時間と重合率、生成粒子径の関係

3.2 複合エマルションの塗膜形成の検討

複合エマルションを用いて塗膜形成を検討した結果を表2に示した。3.1で得たコロイダルシリカ/アクリル(Si / Ac)=1.7のPE-3では連続膜が得られなかった。コロイダルシリカ量が多いことが原因と考えられたことから、アクリルモノマーの配合割合を増加したところ、Si/ Ac=0.8のPE-5で連続膜が形成された。塗膜の静的接触角は58°、粒子径は130nmであった。塗膜に十分な濡れ性

を持たせるためには、接触角50°以下が望まれる。そこで、コロイダルシリカの粒子径を変化させたところ、8~11nmで接触角23°を示す、濡れ性の良好な塗膜が得られた。Si/ Ac比を一定にした場合のコロイダルシリカ粒子径と塗膜の接触角、生成粒子径の関係を図3に示した。生成粒子径はSi/ Ac比に、接触角はコロイダルシリカ粒子径に依存することが分かった。

表2 コロイダルシリカの粒子径、配合量と複合ポリマー粒子径、接触角の関係

サンプル	調製条件 ^{*1)}		結果		
	コロイダルシリカ粒子径	コロイダルシリカ/モノマー	重合安定性	粒子径(nm)	接触角(°)
PE-10	4 ~ 6nm	0.8		146.9	29.5
PE-7	8 ~ 11nm	1		136.6	29.7
PE-8		0.8		134.2	23.1
PE-9		0.5	-	173.5	36.6
PE-3		1.7		84.0	- ^{*2)}
PE-4	10 ~ 20nm	1		106.0	- ^{*2)}
PE-5		0.8		129.5	57.7
PE-6		0.5	-	121.0	72.3
PE-11		40 ~ 50nm	0.8		139.7

^{*1)} コロイダルシリカ, Na安定化タイプ; BMA/4VP=10/1

^{*2)} 連続膜を形成しなかった。

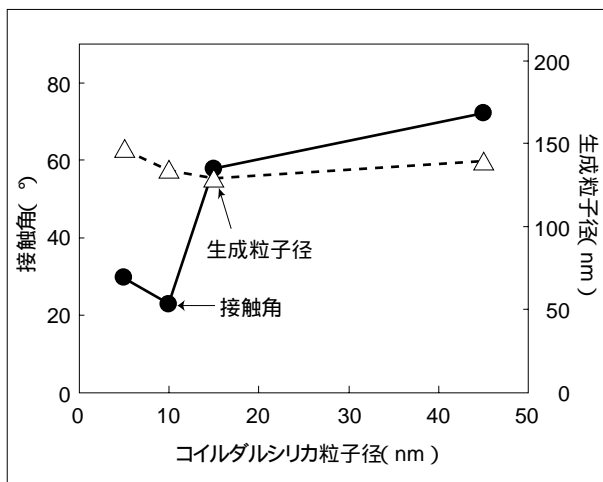


図3 コロイダルシリカ粒子径と生成エマルション粒子径、塗膜接触角の関係

3.3 連結モノマーの検討

3.3.1 連結モノマーの必要性

これまでの検討では、コロイダルシリカをアクリル粒子に吸着させる連結モノマーとして4-VPを使用した。臭気・毒性を有することから塗料用原料としては好ましくない。そこで、連結モノマーの必要性を検討した結果を図4に示した。4-VP未配合の場合にもエマルジョン粒子は得られるが、コロイダルシリカが表面にほとんど吸着しておらず、塗膜の接触角も一般的なアクリルエマルジョンの場合と同程度で高かった。4-VP不在下で生成した粒子の粒子径は4-VP存在下で生成した粒子のそれに比べて大きくなっており、ソープフリー乳化重合により粒子が生成したと考えられる。コロイダルシリカは親水性分散体であるため、エマルジョンにブレンドしただけでは塗膜の表面に出にくい。エマルジョン粒子に複合化させるためには間を繋ぐモノマーが必要なことが確認された。

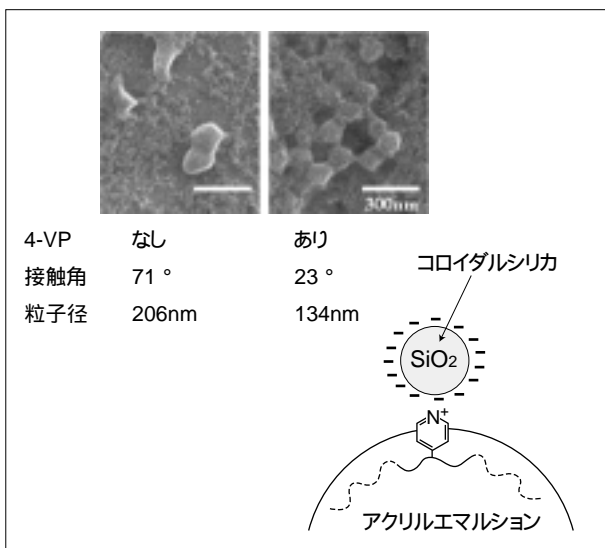


図4 4-VP有無によるエマルジョン粒子径と塗膜の接触角

3.3.2 連結モノマーの検討

連結モノマーの検討結果を表3に示した。アミド基は水素結合により、コロイダルシリカとの吸着性が高いことが知られている⁴⁾。そこで、アミド基を有する各種モノマーを検討した結果、コロイダルシリカが表面に吸着した複合粒子が得られ、連結モノマーとしての挙動を示すことが確認できた。アミド基含有モノマーを用いた系の重合安定性を比較した場合、アクリルアミドよりN,N-ジメチルアクリルアミド、N,N-ジエチルアクリルアミドが優れていた。連結モノマーは、コロイダルシリカとアクリルポリマーの間の媒体となるためにある程度の親水性が望まれる。しかしながら、親水性が高すぎる場合には水相でのホモポリマー化が起こり、エマルジョン形成を阻害するものと考えられる。アミド基以外にも、アミノ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基を有する様々なモノマーが連結モノマーとして利用可能なことがわかった。アミド基同様、水素結合を介してコロイダルシリカを粒子表面に吸着するためと考えられる。今回検討したモノマーの中では、N-ビニルカプロラクタムが重合安定性、塗膜の濡れ性ともに良く、毒性も無く最も適した連結モノマーであった。N-ビニルカプロラクタムの作用機構を模式的に図5に示した。

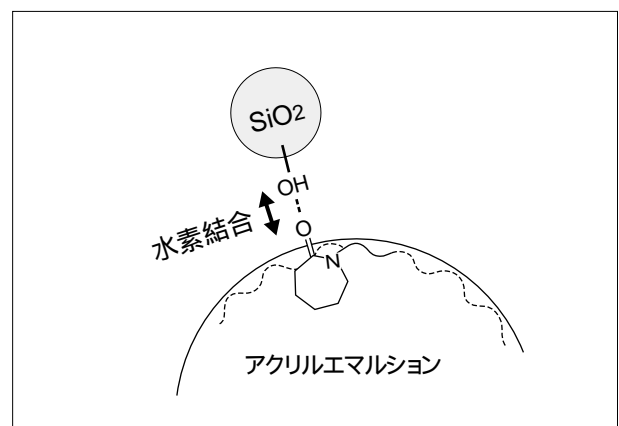

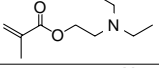
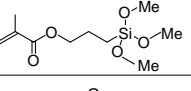




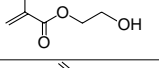

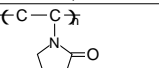



図5 N-ビニルカプロラクタムを連結モノマーとした場合の複合粒子の生成機構

表3 種々の連結モノマー存在下での重合^{*1)}

サンプル	連結モノマー		重合安定性 ^{*2)}	粒子径 (nm)	接触角 (°)	濡れ性 ^{*3)}
PE-9	4-VP	4-Vinyl pyridine		134	23	
PE-12	DE	Diethyl aminoethyl methacrylate		211	43	
PE-13	KBM503	Methacryloxy propyltri methoxysilane		x	-	-
PE-14	AAm	Acrylamide		255	37	
PE-15	DMAA	N,N-Dimethyl acrylamide		377	24	
PE-16	DEAA	N,N-Diethyl acrylamide		190	31	
PE-17	AA	Acrylic acid		322	62	
PE-18	HEMA	2-Hydroxyethyl methacrylate		114	39	
PE-19	N-VP	N-Vinyl pyrrolidone		125.4	25	
PE-20	poly-VP	Polyvinyl pyrrolidone		102	53	
PE-21	N-VCL	N-Vinyl caprolactam		110	28	
EM	乳化剤を用いて合成した一般のエマルジョン			100nm前後	70 ~ 100	x

^{*1)} 主モノマー = BMA、コロイダルシリカ粒子径 = 8 ~ 11nm、連結モノマー/主モノマー/コロイダルシリカ = 10/90/80

^{*2)} 重合安定性: = 良好、 = 凝集物0.5 ~ 3%、 = 凝集物3%以上、x = 全体的に凝集

^{*3)} 濡れ性: = 良好; 乾燥まで濡れ拡がった状態を維持、 = 濡れるが乾燥過程で収束、 = 濡れ拡がった後すぐに収束、x = 全く濡れず水滴状に付着

3.4 モノマー種の検討

これまでの検討は全て主モノマーとしてn-ブチルメタクリレート (BMA) を用いてエマルジョンを調製したが、塗料用樹脂として利用するには他のモノマーとの組み合わせにおいても調製可能なことが望まれる。アクリルエマルジョンに利用される代表的なモノマーとして、メチルメタクリレート (MMA)、ブチルアクリレート (BA)、2-エチルヘキシルアクリレート (EHA)、スチレン (ST) を用いた場合の調製結果を表4に示した。MMA、BA、STは分散安定性が良好なエマルジョン粒子を形成したが、

EHAではエマルジョンが得られなかった。また、重合速度はMMAで最も速く、他のモノマーでは同程度であった。ガラス転移点の高いIMMA、STで調製したエマルジョンのSEM写真を図6に示した。ポリIMMA (PMMA) 粒子はポリST (PST) 粒子に比べて、コロイダルシリカがより粒子表面に密に吸着されている様子が確認できる。粒子核は水相で形成されることから、親水性の高いIMMAは疎水性の高いSTより水相に溶解している量が多いために粒子形成が速くなったと考えられる。この傾向は重合後のpHからも示された。コロイダルシリカのpHは9

~10であるが、MMAを用いて合成したエマルジョンのpHは7.8、STを用いて合成したエマルジョンのpHは9.5となり、PMMAはコロイダルシリカを粒子内及び粒子表面により多く取り込んでいることが推察できる。以上の結果から、コロイダルシリカのポリマー粒子表面への吸着性は主となるモノマーの種類にも依存することがわかった。

次に、2種類の主モノマーを同時に使用してバッチ重合を行った結果を表5に示した。ST/EHA系では安定なエマルジョンが調製され、一方BA/MMA系では凝集した。EHA単独系は粒子の形成が困難であったが、他のモノマーと共重合することによって粒子形成が可能となった。MMA単独で調製したシード粒子にBAをフィードした場合、またBA単独で調製したシード粒子にMMAをフィードした場合には分散安定性の良いエマルジョン

が得られた。重合初期に安定なエマルジョン核を形成させることによって、様々なモノマーを用いたシード重合系にも適用が可能となり、粒子の組成デザインの自由度が向上した。

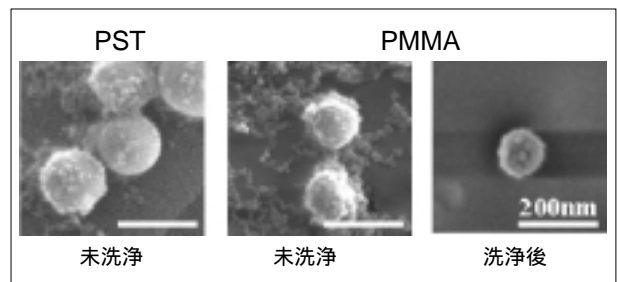


図6 DEAAを連結モノマーとして調製した複合PSTおよびPMMA粒子のFE-SEM写真

表4 様々な主モノマーを用いた重合^{*1)}

サンプル	主モノマー			ガラス転移点 (°C)	重合安定性	pH	粒子径 (nm)
PE-22	BA	Butyl acrylate	<chem>CCCCOC(=O)C=C</chem>	-54		8.2	93
PE-9	BMA	Butyl methacrylate	<chem>CCCCOC(=O)C(C)=C</chem>	20		9.1	144
PE-23	MMA	Methyl methacrylate	<chem>COC(=O)C(C)=C</chem>	105		7.8	114
PE-24	ST	Styrene	<chem>C=Cc1ccccc1</chem>	100		9.5	135
PE-25	EHA	2-Ethylhexyl acrylate	<chem>CCCCC(CC)COC(=O)C=C</chem>	-85	×	-	-

*1) 連結モノマー=4-VP、コロイダルシリカ粒子径=8~11nm、連結モノマー/主モノマー/コロイダルシリカ=10/90/80

表5 複数のモノマーを使用した系での共重合^{*1)}

サンプル	重合方法	バッチモノマー	フィードモノマー	重合安定性	粒子径(nm)	pH	接触角(°)	濡れ性
PE-26	バッチ重合	BA/MMA/4-VP	-	×	-	-	-	-
PE-27		ST/EHA/4-VP	-		135	9.2	39	
PE-28	バッチ重合 + フィード重合	MMA/DEAA	BA		259	7.8	57	
PE-29		BMA/DEAA	BA		196	8.2	36	
PE-30		BA/DEAA	MMA		262	7.4	61	

*1) 連結モノマー=4-VP、コロイダルシリカ粒子径=8~11nm、連結モノマー/複数モノマー/コロイダルシリカ=10/90/80、バッチモノマー/フィードモノマー=50/50

3.5 耐汚染性試験

耐汚染性試験の結果を図7に示した。一般的なアクリルエマルジョンは、付着した汚染物質に水を吹きかけると汚染面積が広がり、汚染状態が悪化していく様子が

確認された。これに対して、調製した複合エマルジョンで形成した塗膜は、付着した汚染物質の下に水が入り込んで徐々に流去されていく様子が確認された。汚染物質は水噴霧60回で完全に除去された。

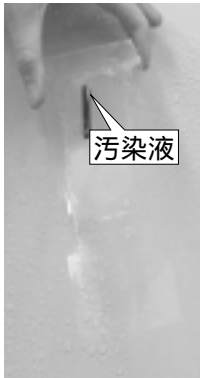









水吹きかけ回数	0回	10回	20回	30回	40回
PE-21					
一般的なアクリルエマルジョン					

図7 耐汚染性試験の結果

4. まとめ

一般的な界面活性剤を使用せずに、コロイダルシリカを乳化安定剤としてコロイダルシリカ/アクリル複合エマルジョン粒子を調製した。重合性二重結合を有し、コロイダルシリカに吸着可能な連結モノマーを共重合することによって、アクリルエマルジョンの表面にコロイダルシリカが吸着した複合エマルジョンが得られた。この複合エマルジョンから成る塗膜は、水の接触角が $20 \sim 30$ の良好な濡れ性を示し、汚染液を用いた耐汚染性試験でも、高い汚染除去性が確認された。

本研究にて開発されたエマルジョンは、汚染除去性を有する建築物の塗料用エマルジョンや低汚染化剤としての利用が期待される。

参考文献

- 1) S. U. Pickering, J. Chem. Soc., 91, 2001 (1907).
 - 2) Bernard P. Binks, Colloidal Particles at Liquid Interfaces, Cambridge University Press, Cambridge, 2006, §1.
 - 3) M. J. Percy, C. Barthet, C. Lobb, M. A. Khan, S. F. Lascelles, M. Vamvakaki, and S. P. Armes, Langmuir, 16, 6913(2000).
 - 4) Kuraoka, K., Chujo, Y., Yazawa, T. A Chemical Communications, 24, 2477(2000).
-