

極性基含有水性ポリエステル的合成と その物性に関する研究

1 9 9 2

小 寺 宣 一

博 士 論 文

氏 名 こてらのぶかず
 小 寺 宣 一

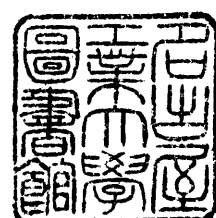
本 籍 地 京都府

専攻（世話専攻） 物 質 工 学 専 攻

審 査 員 高 橋 憲 助 教 授 （主査）
 横 田 健 二 教 授
 高 木 幹 夫 教 授

学位授与年月日 平成4年6月4日

学 位 記 番 号 博第91号



極性基含有水性ポリエステルの合成と その物性に関する研究

目 次

第1章 緒 論	1
1. 1 はじめに	1
1. 2 本研究の背景	1
1. 3 本研究の内容	1
1. 3. 1 ポリエステルの水性化	5
1. 3. 2 水系ディスパージョンの特性	6
1. 3. 3 水系ディスパージョンから得られる皮膜の特性	7
1. 4 文 献	7
第2章 極性基含有非晶性ポリエステルの合成と その水系ディスパージョン	9
2. 1 緒 言	10
2. 2 実験	11
2. 2. 1 ポリエステルの合成	11
2. 2. 2 ポリエステルの水性化	12
2. 2. 3 粒径、粘度、ポリマー濃度の測定	14
2. 3 結果と考察	14
2. 3. 1 ポリエステルの親水性	14
2. 3. 2 ポリエステルの水に対する溶解性	15
2. 3. 3 水溶性有機化合物の併用効果	18
2. 3. 4 SO ₃ Na 基含量と水系ディスパージョンの 粒径分布や粘度との関係	20
2. 4 文 献	26
第3章 極性基含有非晶性ポリエステルディスパージョンの 生成機構	27
3. 1 緒 言	28
3. 2 実 験	30
3. 2. 1 ポリエステルの合成	30
3. 2. 2 ポリエステルの水分散化	33
3. 2. 3 粒径、粘度、ポリマー濃度の測定	33
3. 3 結果と考察	36
3. 3. 1 ポリエステルの親水性	36

3. 3. 2 非晶性ポリエステル水系ディスパージョン	37
3. 3. 2. 1 水溶性有機化合物溶液からの 水系ディスパージョン	37
3. 3. 2. 2 SO ₃ Na 基含量と共溶媒濃度の効果	40
3. 4 結 言	46
3. 5 文 献	47
第4章 極性基含有結晶性ポリエステルの合成と そのディスパージョンの調製	49
4. 1 緒 言	50
4. 2 実 験	51
4. 2. 1 ポリエステルの合成	51
4. 2. 2 ポリエステルの水分散化	52
4. 2. 3 粒径、粘度、ポリマー濃度、及び ゼータ電位の測定	55
4. 3 結果と考察	56
4. 3. 1 ポリエステルの親水性	56
4. 3. 2 ポリエステルの熱特性	57
4. 3. 3 ポリエステル水系ディスパージョン	60
4. 3. 3. 1 結晶性ポリエステルの水分散性	60
4. 3. 3. 2 結晶性ポリエステルの分散安定性	63
4. 4 結 言	67
4. 5 文 献	67
第5章 極性基含有ポリエステルから得られる ディスパージョンの特性	69
5. 1 緒 言	70
5. 2 実 験	71
5. 2. 1 ポリエステルの合成	71
5. 2. 2 ポリエステルの水分散化	72
5. 2. 3 水系ディスパージョン中に存在する 2-ブトキシエタノールの濃度測定	74
5. 3 結果と考察	76
5. 3. 1 ポリエステルの特性	76
5. 3. 2 ポリエステルの水中分散性	76
5. 3. 3 水系ディスパージョンの安定性	77
5. 3. 4 水系ディスパージョン中の2-ブトキシ エタノールの濃度分布	79
5. 4 結 言	85
5. 5 文 献	86
第6章 極性基含有ポリエステルのディスパージョンから 得られる皮膜の特性	87

6. 1 緒 言	8 8
6. 2 実 験	8 9
6. 2. 1 ポリエステルの合成	8 9
6. 2. 2 ポリエステルの分散および溶解による コーティング液の調製	9 1
6. 2. 3 皮膜の調製	9 3
6. 2. 4 物理特性の測定	9 3
6. 2. 5 皮膜の表面組成分析	9 6
6. 3 結果と考察	9 6
6. 3. 1 ポリエステルの組成と特性	9 6
6. 3. 2 コーティング液の特性	9 8
6. 3. 3 未架橋ポリエステル皮膜の表面特性と表面組成	9 8
6. 3. 4 架橋ポリエステル皮膜の表面特性と表面組成	9 9
6. 4 結 言	1 0 0
6. 5 文 献	1 0 1
第7章 結 論	1 0 3
謝辞	1 0 6
投稿論文リスト	1 0 7

第1章 緒 論

1. 1 はじめに

本研究でこれから取り上げようとするポリマーの水性化とは、ポリマーを何らかの方法で水になじませることにより、一様な液体にするという意味で使用し、溶解、乳化、分散、懸濁等の概念を包含する。このような水性化により得られる水性ポリマーでは水が主たる溶媒または分散媒として用いられ、透明なポリマー水溶液と不透明なコロイド状微粒子分散体（エマルション、ディスパーション及びサスペンション）とに大別される。ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキシド、タンパク質、セルロース等の高度に親水性のポリマーからはポリマー水溶液が得られ、塩化ビニル系、アクリル系、ゴム系等の疎水性ポリマーからはディスパーション及びサスペンションが、さらに疎水性ポリマーと界面活性剤との組合せからはエマルションが得られる¹⁾。これらのベースポリマーにはアニオン性、カチオン性及びノニオン性の親水性基が含まれるが、これらの親水性基の種類や含量はポリマーと水との親和性を決定する。この親和性は微粒子分散体の粘度や安定性に、さらにはそれらの水性ポリマーから得られた乾燥皮膜の耐水性にも大きな影響¹⁾を与える。

1. 2 本研究の背景

接着剤、塗料、塗料用バインダ、各種加工剤等の分野でビニル系、アクリル系、オレフィン系、エポキシ系、アミド系、ウレタン系等、種々のポリマーが広く用いられている^{1,2)}。これらのポリマーが皮膜として使用される場合にはポリマーを有機溶剤に溶解させた後、皮膜を形成させるのが一般的である。しかし近年、安全性と自然環境保護の観点から有機溶剤の使用を減らし、水性ポリマーへの転換を要望する声が高くなってきている。これらの水性ポリマーを得るために、種々の方法¹⁾がとられている。すなわち、ビニル系モノマーの重合方法で代表されるように、水性媒体中でモノマーを重合させる方法と天然ゴムやポリウレタンのように重合が終わった後、得られたポリマーを強制的に水性化させる方法とに大別される。ポリエステルの場合、重合温度が 200℃以上の高温であり、水性媒体中で重合させることが困難なため、一般には後者の方法が取られている。水性ポリエステルとしては、(1) 5 - スルホイソフタル酸モノナトリウムとジエチレングリコールまたはポリエチレングリコールを共重合させた高親水性ポリエステルを水中で加熱溶解する³⁾、(2) 比較的分子量が低く、分子鎖末端にカルボキシル基を導入した分岐型ポリエステルを、一旦、2 - ブトキシエタノールのような溶媒に溶解した後、アミンのようなアルカリ性物質

を含む水溶液を加えながら中和し水性化する^{4,5)}、(3)ノニオン系界面活性剤を配合し、水との親和性を増加させて水性化させる等の方法^{6,7)}が知られている。しかしながら、これらのポリマーからは耐水性皮膜が得られなかったり、耐水性皮膜を得るには、乾燥後高温による焼付けが必要であったりする。すなわち、ポリエステルを水性化と皮膜の耐水性の両方を満足させることが大きな技術課題となっている。従って、ポリマーが本来持っている特性、特に、耐水性などの耐久性を損うことなく水性化させる必要がある。ポリエステル以外のポリマーでこの課題を解決した一つの例としては、例えば、アクリル系において親水性成分を少量共重合させた疎水性ポリマーと、共溶媒と水とを併用して得られるコロイド状微粒子分散体から、高い耐水性皮膜が得られている^{8,9)}。また、結晶性ポリマーの皮膜は成型後直ちに結晶固化が進み、特別に熱を加えて架橋させたりしなくても耐水性に優れているため、耐水性皮膜を得るには結晶性を付与することが有効^{10~12)}だとされている。しかし、疎水性ポリエステルを安定なコロイド状微粒子に分散させる方法に関する研究は、ほとんど報告されていないばかりか、結晶性で安定な水性ポリエステルについての報告もほとんど知られていない。一方、有機溶媒に溶解したポリエステルに架橋剤を併用し、ポリエステルの架橋させることにより皮膜の耐溶剤性や耐水性を一層向上させる方法¹³⁾がしばしばとられる。また、水系ディ

パーションにおいても水に溶解するメラミンポリマーのような架橋剤を併用してポリエステルを架橋することも可能である¹⁴⁾。

先の例で示したように、水溶性共溶媒を含む水系ディスパーションとして種々のものが知られている。例えば、カルボキシル基等の酸性基を有するアクリル系樹脂を水溶性共溶媒の存在下で、アミンのような塩基で中和することにより 1000nm 以下のコロイド状ディスパーションが得られる。また、親水性ポリエステルでは 1 - プロパノールを含有する水性媒体中に分散させる⁵⁾ こともできる。この水系ディスパーション中のポリマー層の密度は水系ディスパーションの粘度から評価され、1 - プロパノールの濃度や親水基含量によって大きく影響を受けるが、疎水性基の特性には依存しないと報告されている¹⁵⁾。しかし、これらの研究においては水系ディスパーション中の水溶性共溶媒の挙動について論じたものはなく不明確なままである。

従来、アクリル系や酢酸ビニル系のエマルションでは架橋前に架橋剤がポリマー粒子内にあるか粒子外にあるかにより、得られた架橋皮膜に粒子内架橋と粒子間架橋との差がでるとされている^{16, 17)}。一方、このような粒子や皮膜の表面組成を分析する技術は最近の分析機器の発達にともなって大変進歩した。例えば、乳化重合時に用いられる界面活性剤は皮膜形成過程で空気界面に移行し偏在することや、その濃度が経時変化することが X 線光電子分光法 (ESCA) や二次イオン質量分析法 (SIMS)

を用いて明らかにされている^{18,19)}。本研究では、水系ディスパーションの粒子構造や架橋剤を併用した場合の粒子構造の変化や、さらには造膜過程での架橋機構を解明する。

1. 3 本研究の内容

前記の技術課題を解決することを目的として、ポリエステルの水溶性について検討する。さらに、2-ブトキシエタノールのような水溶性共溶媒の役割を明確にするために水系ディスパーションの特性を評価すると同時に、粒子構造及び造膜機構を明らかにする目的で水系ディスパーションから得られる皮膜の特性も評価する。

1. 3. 1 ポリエステルの水溶性

少量の5-スルホイソフタル酸モノナトリウムを親水性成分として、その他の疎水性成分と共重合させて得られる疎水性ポリエステルを、安定なコロイド状微粒子に分散させる方法について研究する。まず、非晶性ポリエステルの水溶性有機化合物を含有する水性媒体中での分散性について、 SO_3Na 基含量や水溶性有機化合物の種類等の効果を検討する。つづいて、非晶性ポリエステルの2-ブトキシエタノールのような水溶性有機化

合物に溶解させた後、この溶液に水を添加した場合の均一系から分散系へと状態が変化していく様子について、 SO_3Na 基含量や 2-ブトキシエタノールの濃度等の影響について検討する。さらに、結晶性の疎水性ポリエステルを 2-ブトキシエタノールのような水溶性有機化合物に溶解させた後、この溶液に水を添加した場合、ポリエステルの結晶性と分散性や安定性との関係等について考察する。

1. 3. 2 水系ディスパージョンの特性

水系ディスパージョンの特性を支配する因子として、2-ブトキシエタノールの役割が重要であると思われるので、超遠心機を用いて水系ディスパージョンをポリマー粒子層と上澄液層とに分離し、各層中の 2-ブトキシエタノールの濃度を測定する。その結果に基づいていくつかの水系ディスパージョンのモデルを提案する。さらに、水系ディスパージョンの粘度や平均粒径に対するポリエステルの結晶性や温度などの影響を調べ、水系ディスパージョンの特性と 2-ブトキシエタノールの挙動についても考察する。

1. 3. 3 水系ディスパージョンから得られる皮膜の特性

均一な溶液及び不均一な水系ディスパージョンから得られる皮膜の表面特性評価及び表面組成分析を行い、両皮膜を比較考察する。また、メラミンポリマーの配合前後におけるポリマー鎖の会合状態及び造膜過程を調べ、その相違を明らかにする。。

1. 4 文 献

- 1) 界面化学研究会、“水溶性高分子水分散型樹脂、
総合技術資料集”、経営開発センター出版部、東京
(1981)、P. 3～493.
- 2) 青木良栄、接着、12、No. 6、427 (1968).
- 3) Eastman Chem. Co., LTD., U.S. Patent 3546008.
- 4) Y.-Ch. Yu and W. Funke, *Angew. Makromol Chem.*,
103, 203 (1982).
- 5) H. Baumann, B. Joos and W. Funke, *Makromol Chem.*,
187, 2933 (1986).
- 6) H. Baumann, B. Joos, and W. Funke, *Makromol Chem.*,
190, 83 (1989).
- 7) 福崎弘、仁木政夫、横田行永、日本公告特許公報、
昭和 53-4092.

- 8) Du Pont, BP 1114133.
- 9) Du Pont, BP 1109656.
- 10) 鹿島俊弘、江藤国臣、高分子論文集、39、799 (1982).
- 11) 井本三郎、浮田純三、高分子化学、16、340 (1959).
- 12) 村橋俊介、野桜俊一、鷺見正雄、結城平明、畑田耕一、
高分子化学、23、605 (1966).
- 13) 新浪義治、工業材料、25、No. 11、101 (1977).
- 14) N. Kotera, Y. Mizumura, and H. Miyake, Toyo Boseki
Co., LTD, U.S. Patent 4340519.
- 15) Peter W. Raynolds, Water-Borne and High-Solids Coatings
Symposium February 21-23, 1990, New Orleans, LA, USA,
Preprint, p. 121.
- 16) 石倉慎一、石井敬三、色材、63、No. 3、143 (1990).
- 17) T. Matumoto and M. Okubo, *Memoirs of Faculty of
Engineering, Kobe University*, 20, 229 (1974).
- 18) 大久保政芳、一角泰彦、松本恒隆、日本接着協会誌、
17、185 (1981).
- 19) C. L. Zhao, F. Dobler, T. Pith, Y. Holl, and M. Lambla ,
J. Colloid Interface Sci., 128, 437 (1989).

第2章 極性基含有非晶性ポリエステル合成と

その水系ディスパージョン※

要旨 ポリマーに導入する親水基の含量を極力、低く規制した疎水性ポリエステルの水溶液中に分散させることを検討した。親水性成分として5-スルホイソフタル酸モノナトリウムを全酸性成分に対して2mol%用いて疎水性ポリエステルの合成を行った。このポリエステルは2-ブトキシエタノール、2-プロパノール、N,N-ジメチルホルムアミド等の水溶性有機化合物の共存下で、水によく分散し、粒径1000nm以下の安定なコロイド状微粒子分散体になることを明らかにした。

※ この章は *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 63, 2288 (1990) に発表された。

2. 1 緒 言

接着剤、塗料用バインダ、各種加工剤等の分野では種々のポリマーが広く用いられている¹⁾。非晶性ポリエステルも一旦、有機溶剤に溶解させた後、0.1mm 以下の皮膜を形成させ使用されることが多い^{2,3)}。しかし近年、安全性、自然環境保護の観点から、有機溶剤の使用を減らすため、水性ポリマーへの転換が重要な研究課題となっている。これらの水性ポリマーでは水が主たる溶媒または分散媒として用いられ、ポリマー水溶液とコロイド状微粒子分散体とに大別される。ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキシド、タンパク質、澱粉、セルロース等の高度に親水性のポリマーからは透明なポリマー水溶液が得られ、アクリル系等の疎水性ポリマーからは不透明なコロイド状微粒子分散体（エマルション及びデイスパーション）が得られる¹⁾。そして、これらのベースポリマーにはアニオン性、カチオン性及びノニオン性の親水性基が含まれ、これら親水性基の含量はポリマーと水との親和性に大きな影響を与える¹⁾。ポリエステルはノニオン系界面活性剤を配合して、水との親和性を向上させると水性化される^{4,5)}。しかし、これらの水性ポリマーから形成される皮膜は、水または温水に浸漬すると白く濁ったり溶出したりするので、耐水性皮膜とはいえない。ポリマーの疎水性

を維持しながら水性化を行うことが重要な技術課題となっている。この課題を解決した一つの例として、ポリエステル以外のポリマーではあるが、親水性モノマーを少量共重合させたアクリル系ポリマーから共溶媒と水とを併用して得られるコロイド状微粒子分散体を挙げるができる^{6,7)}。そこで、著者は耐水性の高い可撓性皮膜を形成するポリエステルを得るために、疎水性ポリエステルを安定なコロイド状微粒子に分散させる方法について研究を進めていた。本章では親水性成分として 5 - スルホイソフタル酸モノナトリウムを疎水性成分のテレフタル酸やイソフタル酸と共重合させ、得られた非晶性ポリエステルの水中分散性に対する SO_3Na 基含量の影響及び水溶性有機化合物併用の効果について考察する。

2. 2 実験

2. 2. 1 ポリエステルの合成

ポリマー組成のうち所定量のテレフタル酸 (TP)、イソフタル酸 (IP)、5 - スルホイソフタル酸モノナトリウム (IS) 及びエチレングリコール (EG)、2, 2 - ジメチル-1, 3 - プロパンジオール (DPD)、ジエチレングリコール (DEG) ならびに酢酸亜鉛、三酸化アンチモンなどの触媒を反応容器に仕込み、140℃ から 240℃ の温度で 3 時間かけてエステル化反応を行った。ついで、こ

の混合物を 240℃から 270℃の温度、0.1mmHg の減圧下で 2時間かけて重縮合反応をさせた。得られたポリマーの組成および物性値を Table 2.1 に示す。ここにおいて数平均分子量 (\overline{M}_n) は GPC により求め、カルボキシル基含量 (CN) はポリマーのクロホルム溶液を N/10 -カリウムエタノール溶液を用いて、滴定し求めた。ポリマー中の水分率は厚さ 0.5mm、10mm 角のシートを作製し、このシートを温度 40℃、湿度 80% の恒温恒湿器の中に保持した後、シートの重量変化より求めた。

2. 2. 2 ポリエステルの水性化

Table 2.1 に示すポリマー 300g (30wt%)、水溶性有機化合物 0g (0wt%) または 150g (15wt%)、水 700g (70wt%) または 550g (55wt%) となるように反応容器に仕込み、70℃ の温度で 6 時間攪拌し、室温に冷却後、200 メッシュのステンレスフィルターで濾過して未分散物を除去した。ポリエステルの未分散率は重量法により求めた。得られた試料の組成および物性を Table 2.2 に示す。水溶性有機化合物として 2 - ブトキシエタノール (BEA)、3 - プロポキシ - 1, 2 - プロパンジオール (PPA)、2 - プロパノール (IPA)、N, N - ジメチルホルムアミド (DMF)、トルエン (TOL)を用いた。これらの有機化合物は市販特級品 (半井化学薬品 (株) 製) を、水はイオン交換水を使用した。

Table 2.1 Characteristics of copolyesters

Component ^{a)}	E-1	E-2	E-3	E-4
TP	50	50	50	50
IP	50	48	42	42
IS	0	2	8	8
EG	50	50	50	0
DPD	50	50	50	0
DEG	0	0	0	100
Properties ^{a)}				
\overline{M}_n (X10 ⁻⁴)	1.10	1.20	1.21	1.25
CN (eq / 10 ⁶ g)	12	13	20	20

a) Abbreviations are given in the text.

2. 2. 3 粒径、粘度、ポリマー濃度の測定

水系ディスパージョンの粒径は、試料をイオン交換水だけを用いて固形分濃度 0.1wt% に調節し、粒度分布計 (Coulter社製モデル N 4) により 25℃で測定した。水系ディスパージョンの粘度は回転粘度計 (東京計器(株)製、EM 型) を用い、25℃、回転数 10rpm で測定した。水系ディスパージョンのポリマー濃度は試料 10.0gをテフロンシートで作製したボートに取り 0.1mmHg の真空下、100℃で 4 時間及び 150℃で 4 時間乾燥した後、試料の重量変化より求めた。

2. 3 結果と考察

2. 3. 1 ポリエステルの親水性

ポリエステル組成と物性値を Table 2.1 に示す。E-1、E-2 及び E-3 は各々イソフタル酸の一部分を親水性成分 5 - スルホイソフタル酸モノナトリウムで全酸性成分に対して 0、2、8mol% 置き換える以外は全く同じ組成のポリマーである。一方、E-4 はグリコール成分が親水性成分ジエチレングリコール 100mol% からなり、E-1、E-2 及びE-3 のポリマーと大きく異なる。E-1、E-2、E-3 及び E-4 における平均分子量及びカルボ

キシル基含量などのポリマー特性はほぼ同じと見なすことができ、いずれも非晶性ポリマーである。これら 4 種のポリエステルのうち E-1、E-2 及び E-3 は 40℃、80% の恒温恒湿下に保持しても 48 時間後での外観変化は全くみられなかった。これに対して、E-4 は 12 時間後に白濁が生じ不透明化し、48 時間後にはポリマーの表面が軟化すると同時に部分的に溶出した。これらポリマーの吸湿量変化を Fig. 2.1 に示す。E-4 は高い吸湿量を示し、48 時間後でも平衡状態に達する様子は認められず、高い 5 - スルホイソフタル酸モノナトリウム含量やジエチレングリコール含量の影響で高親水性ポリマーになっている。E-1、E-2 及び E-3 は 0.5wt% 以下のわずかな変化でほぼ平衡状態に達する傾向にあり、E-1、E-2、E-3 の順で吸湿量が少し多くなる。これら 3 種のポリマー間で 5 - スルホイソフタル酸モノナトリウム含量の影響が認められるが、3 種類のポリマーは共に疎水性であり、親水性成分が多くとり込まれた高親水性ポリマー E-4 とは水に対して大変異なった挙動を示す。

2. 3. 2 ポリエステルの水に対する溶解性

E-1、E-2、E-3 及び E-4 の各々のポリマーを水中に入れ、70℃の温度で 6 時間、攪拌した場合の結果を Table 2.2 に示す。E-4 は水に良く溶解し、青白色半透明の均一で粘調な水系ディ

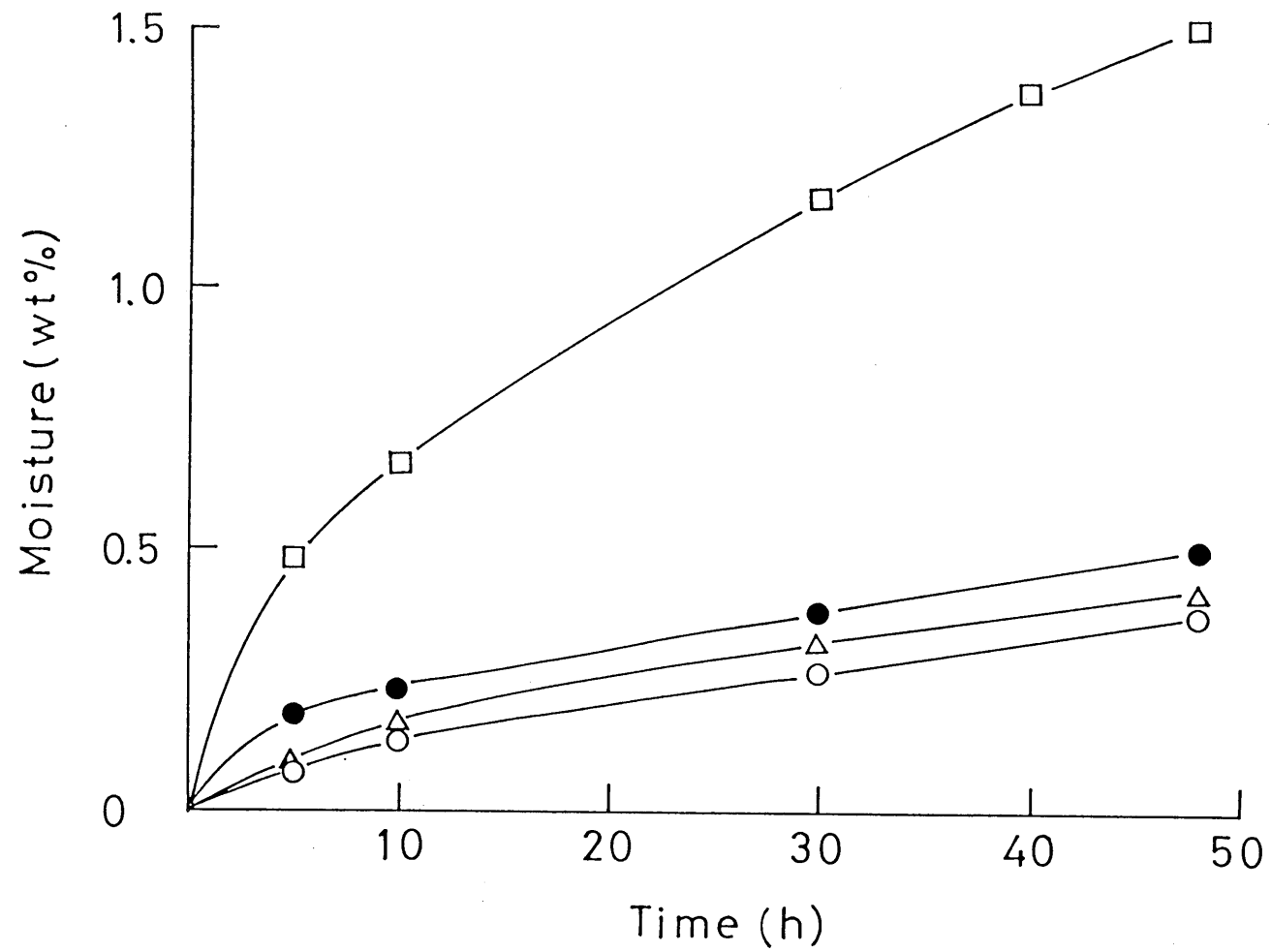


Fig. 2.1 Moisture absorption against to time for E-1(O), E-2(Δ), E-3(\bullet), and E-4(\square) respectively, when they are settled at 40°C and relative humidity of 80 % .

Table 2.2 Characteristics of water-dispersed copolyesters

Water-dispersed copolyesters ^{a)}	D-1	D-2	D-3	D-4
Copolyesters	E-1	E-2	E-3	E-4
Characteristics				
Undispersed copolyester (wt%)	100	100	100	0
Appearance	No change	No change	No change	Translucent
Mean particle size (nm)	---	---	---	55
Viscosity (cps)	---	---	---	2000

a) Copolyester / Water : 30 / 70 (by weight)

スパーション D-4 になった。一方、E-1、E-2 及び E-3 は水中に入れた直後の状態を維持し、外観変化がみられなかった。即ち、親水性成分として 5 - スルホイソフタル酸モノナトリウムとジエチレングリコールを多く共重合させた高親水性ポリマー E-4 のみ外観上、水に溶かすことが可能 (粒径 55nm) で、5 - スルホイソフタル酸モノナトリウム成分の少ない疎水性ポリマー E-1、E-2 及び E-3 は水に溶かすことができなかった。

2. 3. 3 水溶性有機化合物の併用効果

上記の通り疎水性ポリマー E-3 は、水に溶解しなかったが、一定量の水溶性有機化合物を共溶媒として水と併用した水性媒体中に、70℃で 6 時間攪拌すると良く分散した。これらの結果を Table 2.3 に示す。2 - ブトキシエタノール、3 - プロポキシ - 1, 2 - プロパンジオール、2 - プロパノール、N、N - ジメチルホルムアミドなどの水溶性有機化合物と水との混合物中では E-3 は淡黄白色半透明または青白色不透明なデイスパーションとなった。特に、2 - ブトキシエタノール、3 - プロポキシ - 1, 2 - プロパンジオール、2 - プロパノール、N、N - ジメチルホルムアミドの効果は大きく、小さな平均粒径を有する粘調な水系デイスパーション D-5、D-6、D-7 及び D-8 を生成した。これに対して水への溶解性が乏しいトルエンの併用効果は全く認め

Table 2.3 Characteristics of water-dispersed copolyesters using copolyester E-3, cosolvent, and water^{a)}

Water-dispersed copolyesters	D-5	D-6	D-7	D-8	D-9
Cosolvents	BEA ^{b)}	PPA	IPA	DMF	TOL
Cosolvent properties					
Solubility parameter	9.2	8.8	11.5	11.5	8.9
Solubility (wt% in water)	100	100	100	100	0
Characteristics of dispersions					
Undispersed copolyester (wt%)	0	0	0	0	100
Appearance	Translucent	Translucent	Opaque	Opaque	No change
Mean particle size (nm) ^{c)}	5.1(5.1)	8.6(8.6)	23(23)	18(18)	---
Viscosity (cps)	700	750	300	400	---

a) Copolyester E-3 / Cosolvent / Water : 30 / 15 / 55 (by weight)

b) Abbreviation are given in the text.

c) The values were measured at 24 h after preparing the dispersion. Those in parentheses are measured at 720 h.

られず、水性化ができなかった。これらの事実より、親水性成分として 5 - スルホイソフタル酸モノナトリウムを少量共重合させた疎水性ポリマーを使用すれば、適正な溶解性パラメーター (Table 2.3 に示す) を有する水溶性共溶媒と水とを組合せることで、安定な水系ディスパージョンを調製でき、耐水性の高い皮膜を得ることが可能といえる。

2. 3. 4 SO_3Na 基含量と水系ディスパージョンの 粒径分布や粘度との関係

ポリマー中の SO_3Na 基含量が異なる 3 種の疎水性ポリマー E-1、E-2 及び E-3 を 2 - ブトキシエタノールを含む水性媒体中へ分散させることを試みた。その結果を Table 2.4 に示す。ポリマー中に SO_3Na 基を含まない E-1 に対して、2 - ブトキシエタノールと水との混合物中で分散化を試みた。しかし、E-3 の結果とは異なり 2 - ブトキシエタノール併用の効果は全く認められず、水系ディスパージョンは得られなかった。一方、全酸性成分に対してわずか 2mol% の SO_3Na 基を含む疎水性ポリマー E-2 は 2 - ブトキシエタノールと水との併用で、E-3 と同様に均一で微小な粒径の水系ディスパージョン D-11 を与えた。得られた水系ディスパージョン D-11 の外観は乳白色不透明で、平均粒径は少し大きくなる点が D-5 と異なる。これはポリエステ

Table 2.4 Influence of IS concentration on dispersion of copolyesters^{a)}

Water-dispersed copolyesters	D-10	D-11	D-5
Copolyesters	E-1	E-2	E-3
Cosolvents	BEA ^{b)}	BEA	BEA
Characteristics			
Undispersed copolyester (wt%)	100	0	0
Appearance	No change	Opaque	Translucent
Mean particle size (nm)	---	74	5
Viscosity (cps)	---	1200	700

a) Copolyester / Cosolvent / Water : 30 / 15 / 55 (by weight)

b) Abbreviations are given in the text.

ル中の SO_3Na 基含量の違いによりポリマーに生じるわずかな親水性の差が大きく影響したためと考えられる。次に、水系ディスパージョン D-5 及び D-11 の粒径分布を Fig. 2.2 と Fig. 2.3 に示す。D-5 と D-11 は共に小さな分散度を示すが、D-5 は粒径が小さくて透明性も高く、より均一な溶液に近い挙動を示している。次に、E-3 を分散させた水系ディスパージョン D-5 及び E-2 を分散させた D-11 の粘度とポリマー濃度との関係を Fig. 2.4 に示す。両水系ディスパージョンの粘度は共にポリマー濃度の増加につれて増大するが、それらの濃度依存性は異なる。均一性の高い D-5 は水溶液系に近い特性⁸⁾を示すのに対して、均一性の低い D-11 は水系ディスパージョンで良くみられるパターン⁸⁾を示す。

E-2 と E-3 は Table 2.1 から明らかなように疎水性のポリマー骨格を有する。しかもポリマー中に含まれる SO_3Na 基の含量は非常に低い。疎水部のポリマー鎖は相互間の疎水性結合により会合するのに対し、ポリマー鎖中の SO_3Na 基は共溶媒と水との混合物よりなる水性媒体と接するように配向する傾向が強いと推測される。E-3 は E-2 より SO_3Na 基含量が高いため、水性媒体との親和性がより大きく、ポリマー鎖相互の会合が E-2 より少ないと推測される。それゆえに、会合してできるポリマーの平均粒径は、E-3 を分散させた D-5 の方が E-2 を分散させた D-11 よりも小さく、透明性はより高くなると考えられる。

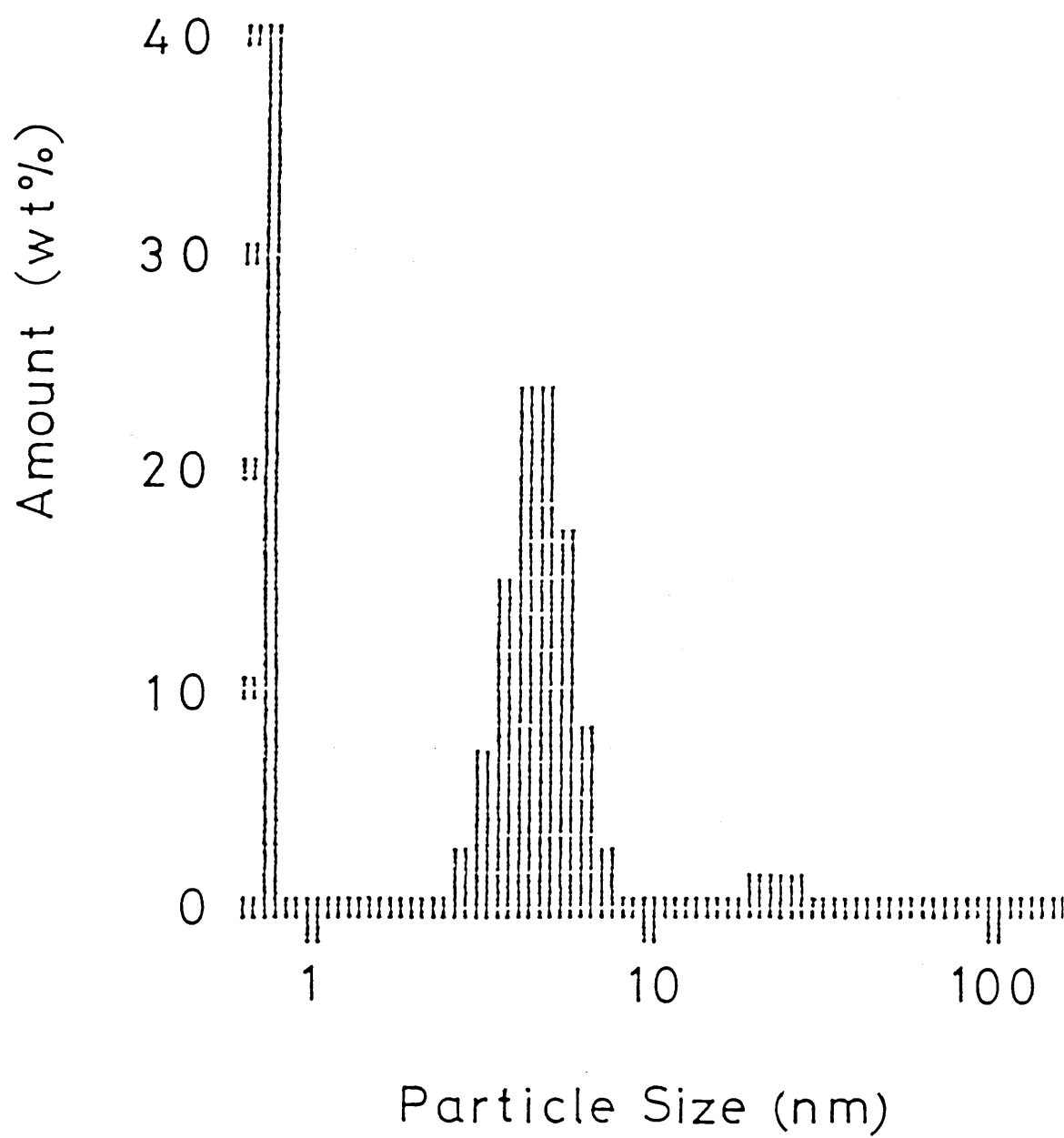


Fig. 2.2 Relative distribution of the particle size of D-5.

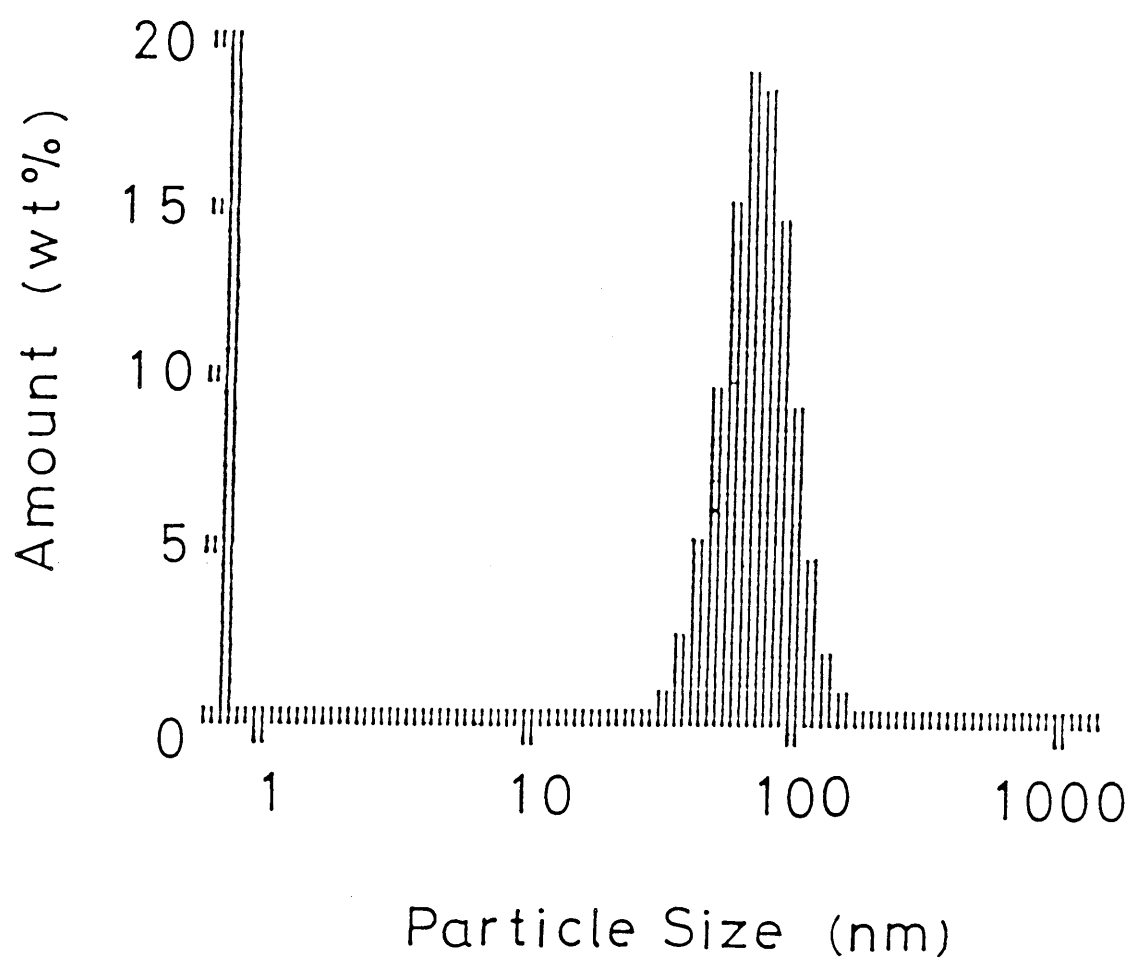


Fig. 2.3 Relative distribution of the particle size of D-11.

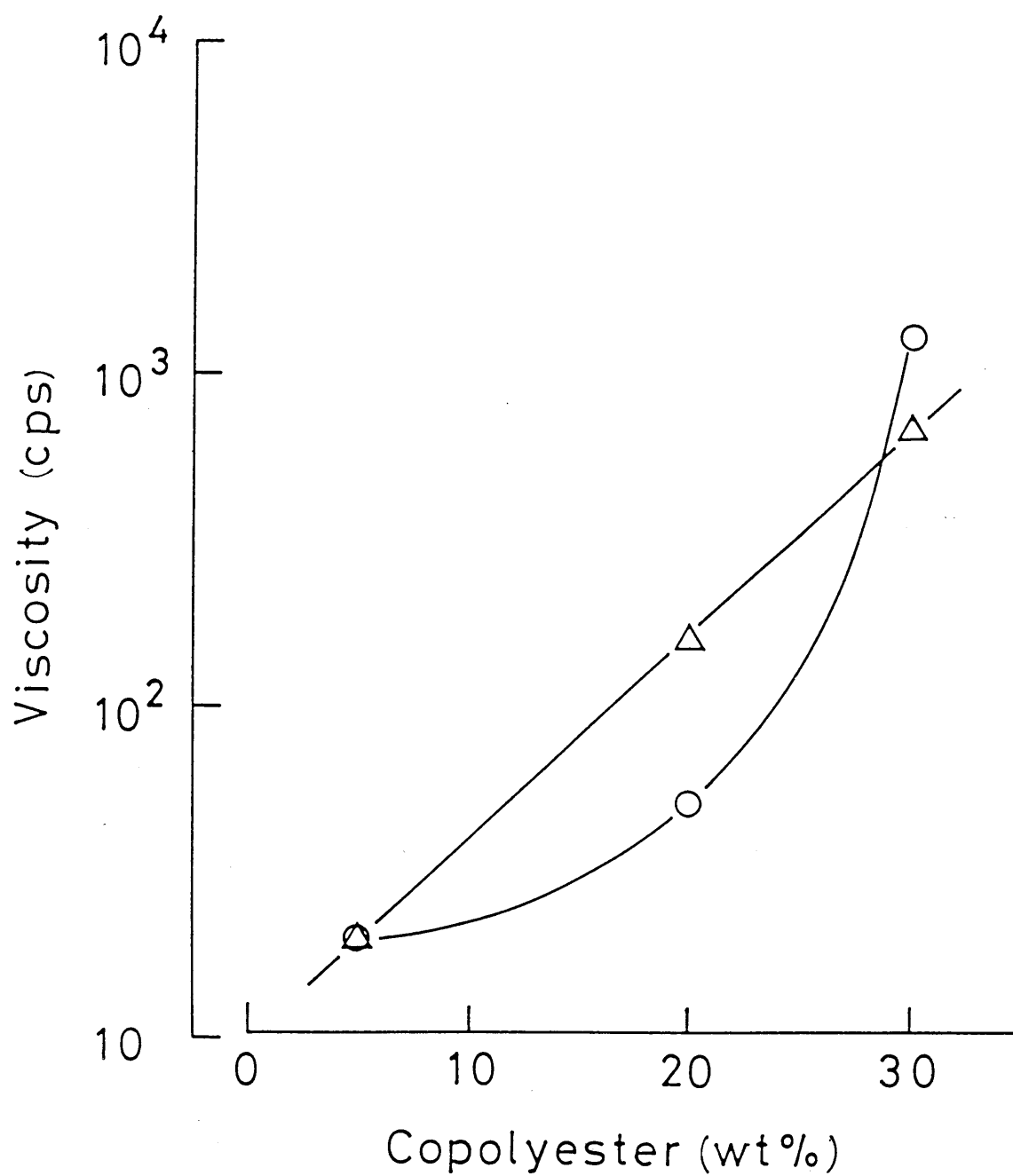


Fig. 2.4 Viscosity of the copolyesters, E-2(○), and E-3(Δ), dispersed in water against to the amount of E-2 and E-3 with 2-butoxyethanol (15wt%).

2. 4 文 献

- 1) 界面化学研究会、“水溶性高分子水分散型樹脂、
総合技術資料集”、経営開発センター出版部、東京
(1981), pp.3-493.
- 2) 青木良栄、接着、12、No. 6、427 (1968).
- 3) 水村裕、日本接着協会誌、13、No. 5、180 (1977).
- 4) H. Baumann, B. Joos, and W. Funke, *Makromol Chem.*,
190, 83 (1989).
- 5) 福崎弘、仁木政夫、横田行永、日本公告特許公報、
昭和 53-4092.
- 6) Du Pont, BP 1114133.
- 7) Du Pont, BP 1109656.
- 8) W. H. Brendley, Jr. and E.C. Karl, *Paint and Varnish
Production*, 63, 23 (1973).

第3章 極性基含有非晶性ポリエステルディスパーションの 生成機構※

要旨 ポリマーに導入する親水基の含量を極力低く規制した非晶性ポリエステルから水系ディスパーションを得る方法を検討した。5 - スルホイソフタル酸モノナトリウムを全酸性成分に対し 2mol% 共重合させた非晶性ポリマーを 2 - ブトキシエタノール等の水溶性有機化合物に溶解させた後、この溶液に水を添加すると 1000nm 以下の粒径を有する、安定なコロイド状微粒子分散体を得られる。ポリマー中の 5 - スルホイソフタル酸モノナトリウム含量及び 2 - ブトキシエタノールの添加濃度が増加すると粒径が減少する。また、このポリマー溶液に水を添加していく過程で、大きな粘度低下が 2 度認められる。これは、ポリマー鎖の会合状態の変化に対応している。

※ この章は、高分子論文集、48、145 (1991) に発表された。

3. 1 緒 言

ビニル系、オレフィン系、エポキシ系、エステル系、アミド系、ウレタン系等、種々のポリマーが皮膜として利用されているが、これらのポリマーで皮膜を形成させる場合、ポリマーを一旦、有機溶剤に溶解させ、その溶液を塗布、吹き付けあるいはキャストイング等をした後、有機溶剤を揮発させ耐水性皮膜を形成させるのが一般的方法である。しかし近年、安全性と自然環境保護の観点から、有機溶剤の使用量を減らす意図で、水性ポリマーを要望する声が高くなってきている。

水性ポリマーを得るための方法として種々のものが知られている¹⁾。すなわち、ビニル系モノマーの重合方法で代表されるように、水性媒体中でモノマーを重合させる方法と天然ゴムやポリウレタン²⁾のように重合が終わった後、得られたポリマーを強制的に水性化させる方法とに大別される。ポリエステルの場合、重合温度が 200℃以上の高温であり、水性媒体中で重合させることが困難なため、一般には後者の方法が採られている。水性ポリエステルとしては(1) 5 - スルホイソフタル酸モノナトリウムとジエチレングリコールまたはポリエチレングリコールを共重合させた高親水性ポリエステルを水中で加熱溶解する³⁾、(2) 比較的分子量が低く、分子鎖末端にカルボキシル基を導入した分岐型ポリエステルを一旦、2 - ブトキシエタノールの

ような溶媒に溶解させた後、アミンのようなアルカリ性物質を含む水溶液を加えながら中和し水性化する方法^{4, 5)}等が知られている。しかしながら、これらのポリマーからは耐水性皮膜が得られなかったり、耐水性硬化皮膜を得るには、乾燥後高温による焼付けが必要であるという問題がある。

これに対して著者は、耐水性の高い可撓性皮膜を形成できるポリエステルを得るという目的で、少量の 5 - スルホイソフタル酸モノナトリウムを親水性成分として共重合させた疎水性ポリエステルを、安定なコロイド状微粒子に分散させる方法について研究してきた。第 2 章ではこれらの疎水性ポリマーを 2 - ブトキシエタノールのような水溶性有機化合物を含有する水性媒体中で攪拌しながら加熱すると、固体の疎水性ポリエステルがこの水性媒体中に良く分散し、安定なコロイド状微粒子分散体を得られることを述べた⁶⁾。

本章では第 2 章とは異なり、疎水性ポリエステルを 2 - ブトキシエタノールのような水溶性有機化合物に溶解させて得られるポリマー溶液に水を添加して分散系を得る方法について検討する。また、これら分散系の状態変化の様子を調べる。さらに、ポリマー中の SO_3Na 基含量や 2 - ブトキシエタノール濃度と分散性との関係などについても検討する。

3. 2 実 験

3. 2. 1 ポリエステルの合成

いろいろな組成のポリエステルを得るために、所定量のテレフタル酸 (TP)、イソフタル酸 (IP)、5 - スルホイソフタル酸モノナトリウム (IS) 等のジカルボン酸及び1,2 - エタンジオール (ED)、2,2 - ジメチル - 1,3 - プロパンジオール (DPD) 等のグリコールならびに三酸化アンチモンの触媒を反応容器に仕込み140℃から 240℃の温度で3時間かけて水を留去しながらエステル化反応を行った。ついで、240℃から 270℃の温度0.1mmHg の減圧下で2時間かけて重縮合反応を行った。得られたポリマー (A-1～A-3) の組成及び吸湿特性を Table 3.1、Fig.3.1 に示す。ここにおいて数平均分子量 (\overline{M}_n) は GPC により求め、カルボキシル基含量 (CN) はポリマーのクロロホルム溶液を N/10 - カリウムエタノール溶液を用いて滴定して求めた。ポリマー中の吸湿率はポリマーから作製された厚さ 0.5mm、10mm 角のシートを温度 40℃、湿度80% の恒温恒湿器のなかに所定時間保持して、シートの重量変化より求めた (Fig. 3.1)。

Table 3.1 Characteristics of copolyesters

Component ^{a)}	A-1	A-2	A-3
TP	50	50	50
IP	50	48	42
IS	0	2	8
ED	50	50	50
DPD	50	50	50
Properties ^{a)}			
\overline{M}_n ($\times 10^{-4}$)	1.10	1.20	1.21
CN (eq / 10^6 g)	12	13	20

a) Abbreviations are given in the text.

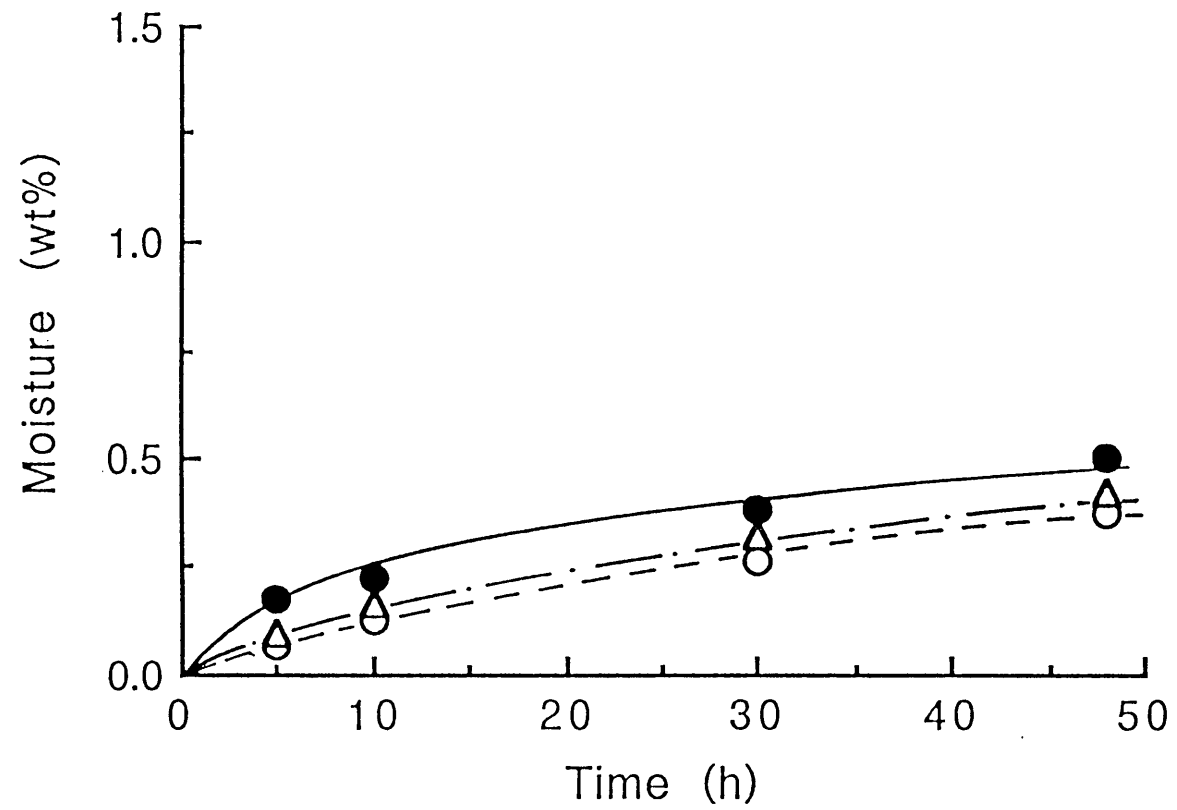


Fig. 3.1 Moisture absorption as a function of time for A-1(\circ), A-2(Δ), and A-3(\bullet), at 40 °C and at a relative humidity of 80 % .

3. 2. 2 ポリエステルの水分散化

ポリエステル (A-2) 300g (30wt%) を 2 - ブトキシエタノール (BEA) 150g (15wt%) 中で 135℃で 2 時間溶解し、この溶液に水 550g (55wt%) を徐々に加えながら 90℃で 2 時間、攪拌した。その間に、攪拌機にかかる負荷電流の変化を回転数 50rpm と 100rpm で測定した (Fig. 3.2)。さらに Table 3.1 に示すポリマー (A-1～A-3) 300g (30wt%) を水溶性有機化合物 2 - ブトキシエタノールまたは 3 - プロポキシ - 1, 2 - プロパンジオール (PPA) 150g (15wt%) 中で 135℃で 2 時間かけて溶解し、次に、上述の方法と同様にして水 550g (55wt%) を加えた。得られた水系ディスパージョンを室温まで冷却した後、200 メッシュのステンレスフィルターで濾過して未分散物を除去した。ポリエステルの未分散率は重量法により求めた。得られた水系ディスパージョンの組成及び物性を Table 3.2 に示す。水溶性有機化合物として用いた 2 - ブトキシエタノール、3 - プロポキシ - 1, 2 - プロパンジオールは市販特級品（半井化学薬品（株）製）を、水はイオン交換水を使用した。

3. 2. 3 粒径、粘度、ポリマー濃度の測定

水系ディスパージョンの粒径は、試料をイオン交換水だけを

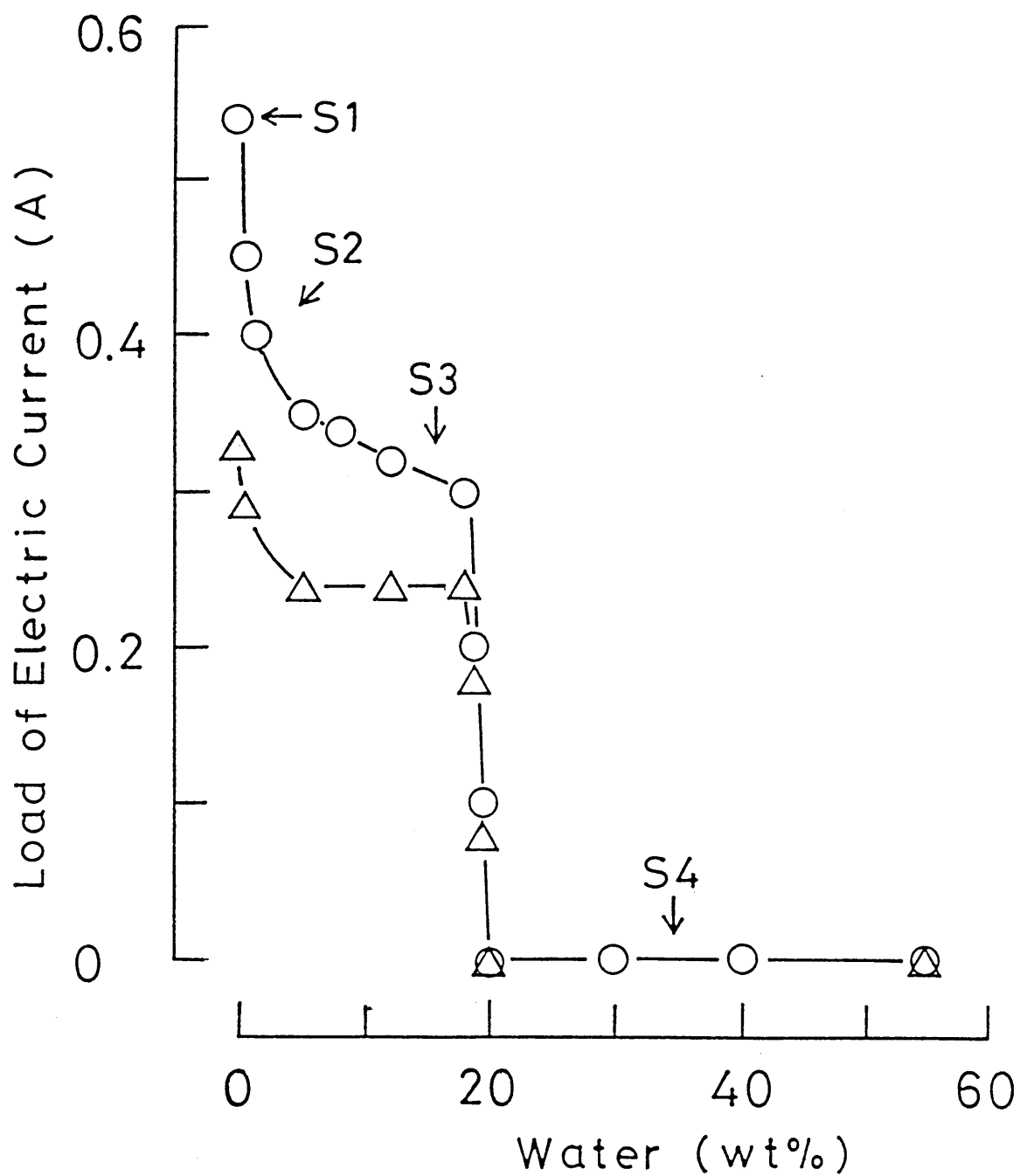


Fig. 3.2 Load of electric current for agitation of a copolyester(A-2) dispersion at 100 (○) and 50 (△) rpm as a function of the amount of water added. S1 to S4 are corresponding to those given in Fig. 3.3.

Table 3.2 Influence of IS concentration on dispersion of copolyesters^{a)}

Water-dispersed copolyesters	D-1	D-2	D-3	D-4
Copolyesters	A-1	A-2	A-3	A-3
Cosolvents	BEA ^{b)}	BEA	BEA	PPA ^{c)}
Characteristics				
Undispersed polyester (wt%)	100	0	0	0
Appearance	---	Translucent	Translucent	Translucent
Mean particle size (nm)	---	48	5	8
Viscosity (cps)	---	1350	750	800

a) Copolyester / Cosolvent / Water : 30 / 15 / 55 (by weight).

b) 2 - Butoxyethanol.

c) 3 - Propoxy -1,2- propanediol.

用いて固形分濃度 0.1 wt% に調節し、粒度分布計 (Coulter社製、Coulter モデル N4) により 25℃で測定した。水系ディスパージョンの粘度は回転粘度計 (東京計器 (株) 製、EM型) を用い、25℃、回転数 10rpm で測定した。水系ディスパージョンの固形分濃度は、試料10.0g をテフロンシートで作製したボートに取り、0.1 mmHg の真空下、100℃で 4 時間および 150℃で 4 時間乾燥した後、試料の重量変化より求めた。

3. 3 結果と考察

3. 3. 1 ポリエステルの親水性

合成したポリエステルの組成と物性値を Table 3.1 に示す。A-2 及び A-3 は各々の成分のうちイソフタル酸の一部を親水性成分 5 - スルホイソフタル酸モノナトリウムで全酸性成分に対してそれぞれ 2 及び 8mol% 置き換えた以外は A-1 と全く同じ組成のポリマーである。A-1、A-2 及び A-3 における分子量及びカルボキシル基含量等のポリマー特性はほぼ同じと見なすことができ、いずれも非晶性ポリマーである。これら 3 種のポリエステルを 40℃、80% の恒温恒湿下に保持した。一般に、親水性が強いポリマーはこのような環境下では軟化したり、部分的に溶出したりするが、A-1、A-2 及び A-3 はいずれも 48 時

間後においてもその外観は全く変化しなかった。次に、これらポリマーの吸湿量変化を Fig. 3.1 に示す。高親水性ポリマーの吸湿量は 48 時間後でも平衡状態に達する様子は認められないことが多いが、A-1、A-2 及び A-3 は 0.5wt% 以下のわずかな変化では平衡状態に達しており、A-1、A-2、A-3 の順で吸湿量が少し多くなった。これら 3 種のポリマー間で 5 - スルホイソフタル酸モノナトリウムの含量の影響が読み取れるが、それらの吸湿特性から判断して 3 種類共に疎水性ポリマーであると結論される。

3. 3. 2 非晶性ポリエステルのディスパージョン

3. 3. 2. 1 水溶性有機化合物溶液からの 水系ディスパージョン

ポリエステル A-2 は水溶性有機化合物に 135℃でよく溶解し、透明で粘調な溶液となった。この溶液を 90℃に冷却すると粘度が上昇するが、その他の変化は認められなかった。この状態を S-1 と呼ぶ。ついで温水を少しずつ徐々に加えながら攪拌すると比較的大きな粘度の低下が起こる (S-1→S-2)。これらの変化の状況を 4 段階 S-1～S-4 の状態に分けて記述することができ、Fig.3.2 に攪拌に要する電流負荷の変化として示した。

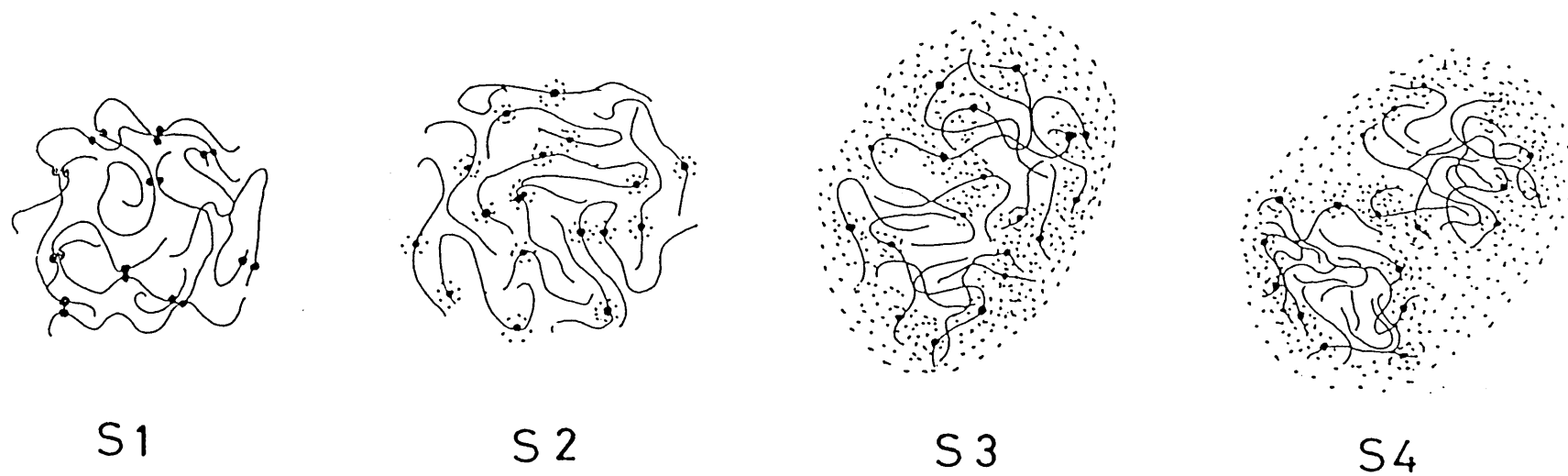


Fig. 3.3 Schematic diagrams of four association states of the polyester chains supposed in the process of adding water to a polymer solution. Black large and small points denote polar groups in the copolyester and water molecules respectively.

すなわち、さらに温水を加えてもしばらくは少しずつ粘度が減少するものの大きな粘度変化は認められず、外観も透明で水飴状の液体のままである (S-3)。さらに温水を加えて行くと第二の大きな粘度変化が急激に起こり (S-3→S-4)、外観もやや青みを帯びた半透明なペースト状に変化する (S-4)。このようにして得られた水系ディスパージョンは1000nm 以下の粒径を有し半透明で安定性に優れている。この水系ディスパージョンの生成過程におけるポリマー鎖の会合状態について考えられる変化 (S-1→S-4) を Fig. 3.3 に示した。最初の比較的大きな粘度変化 (S-1→S-2) は微量の水によりポリマー鎖中に含有される極性基 (SO_3Na 基) 間の会合が解けて、局部的に強い特定のポリマー鎖間相互作用が減少したことが原因と推測される。次の連続的に起こるわずかな粘度減少 (S-2→S-3) はポリマー鎖間に浸透しようとする水分子により疎水性ポリマー鎖相互の会合が促進されるために生じたものと推察される。さらに温水を加えて行くことにより分散相が急激に生成し、相転移 (S-3→S-4) が起こっている。このことは上述の第二の大きな粘度低下が起こされるとともに、半透明なペースト状に外観が変化することからも示唆される。

3. 3. 2. 2 SO₃Na 基含量と共溶媒濃度の効果

ポリマー中の SO₃Na 基含量が異なる 3 種の疎水性ポリマー A-1、A-2 及び A-3 の 2 - ブトキシエタノール溶液に水を加えていった場合の分散性を調べ、その結果を Table 3.2 に示した。ポリマー中に SO₃Na 基を含まない A-1 は A-2 や A-3 とは異なり、水系ディスパージョンを与えなかった。一方、全酸性成分に対してわずか 2mol% の SO₃Na 基を含む疎水性ポリマー A-2 では A-3 と同様に均一で微小な粒径の水系ディスパージョン D-2 を生成させた。水系ディスパージョン D-2、D-3 の粒径分布を Fig. 3.4 と Fig. 3.5 に示す。得られた水系ディスパージョン D-2 の外観は乳白色半透明であり、平均粒径は D-3 より大きくなっている。D-2 と D-3 は共に狭い分散度を示すが、D-3 は粒径が小さく透明性も高く、より均一な溶液に近い挙動を示している。これはポリエステルに含まれる SO₃Na 基含量の違いによりポリマーに生じるわずかな親水性の差が大きく影響したためと考えられる。D-3 の 2 - ブトキシエタノールを 3 - プロポキシ - 1, 2 - プロパンジオールに代えただけの D-4 においても安定な水系ディスパージョンが得られた。この方法からは第 2 章で示した 2 - ブトキシエタノールや 3 - プロポキシ - 1, 2 - プロパンジオールを含有する水性媒体中にポリマーを分散させる方法と比べると平均粒径が少し小さくなるが、ほぼ似た特性を

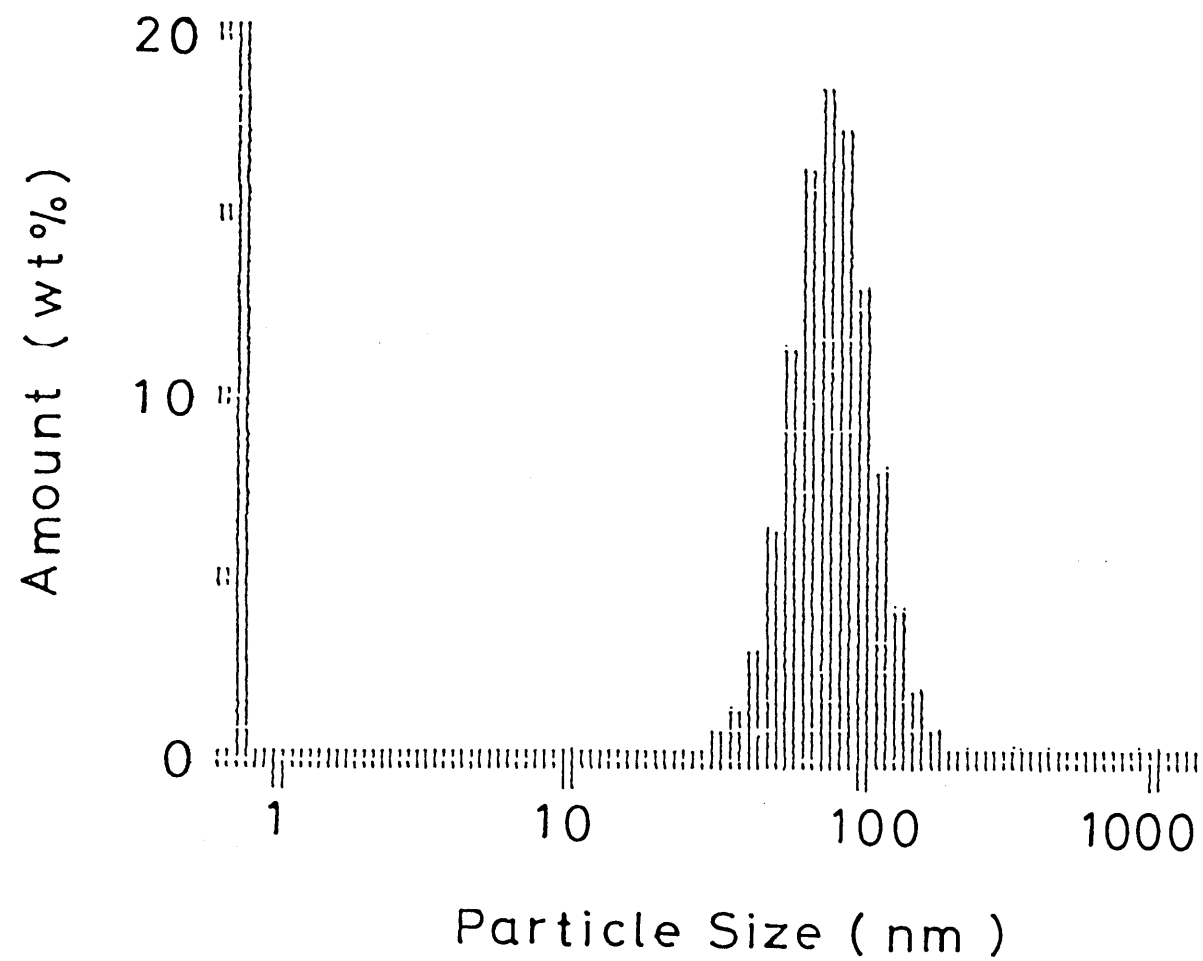


Fig. 3.4 Relative distribution of the particle size of D-2.

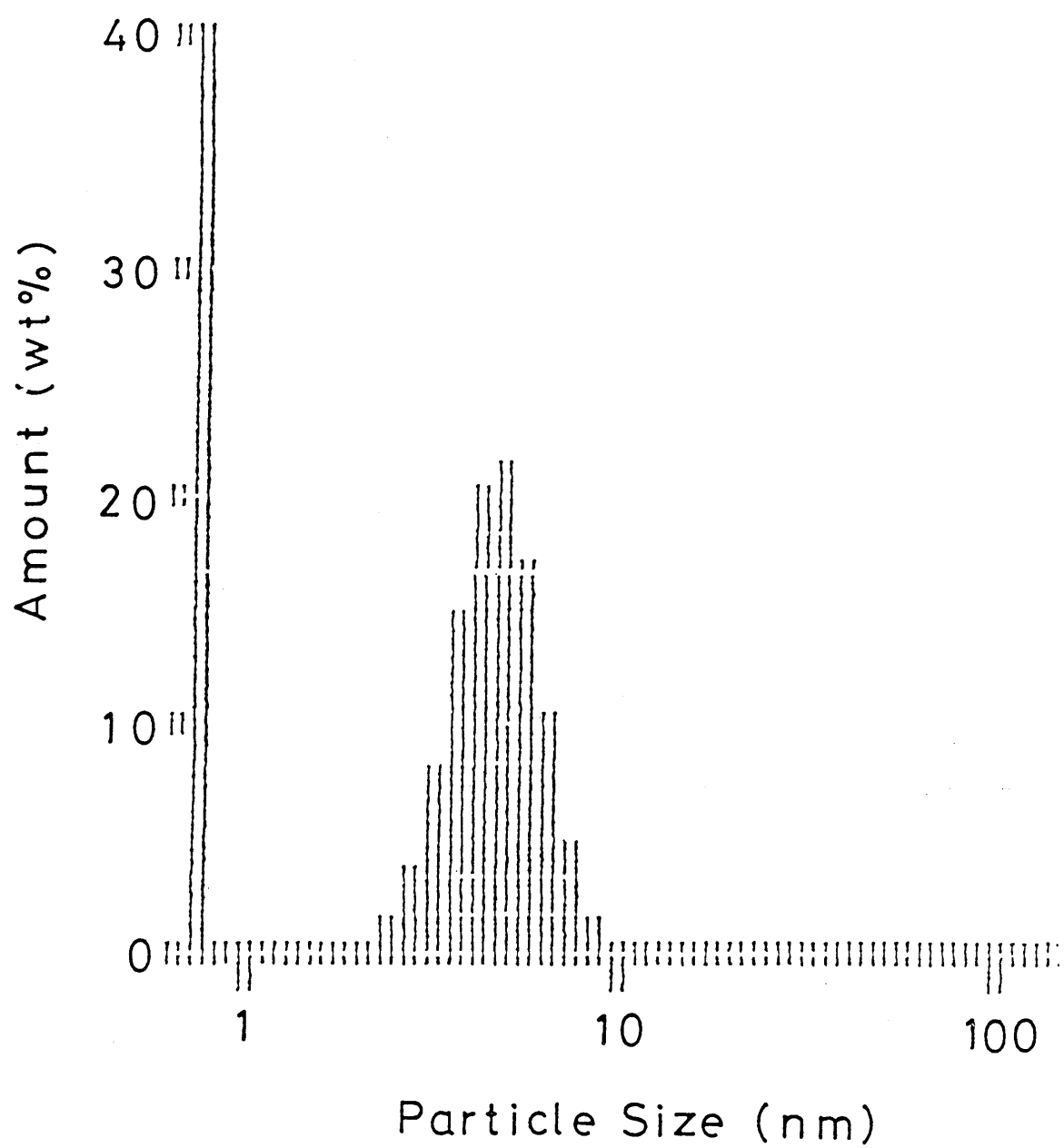


Fig. 3.5 Relative distribution of the particle size of D-3.

有する水系ディスパージョンが得られることが確認された。

次に、疎水性ポリマー A-2、A-3 を溶解する 2 - ブトキシエタノールの濃度を変えた時に得られる水系ディスパージョンの外観と粒径とを Table 3.3 と Fig. 3.6 に示した。2 - ブトキシエタノール濃度が高くなると透明性が向上し粒径が小さくなることがよく対応している。2 - ブトキシエタノール濃度が高いとポリマーの溶解性がよく局所的に偏在した分散相の生成が少ないためだと考えられる。つまり、疎水性骨格を有すると思われる A-2 及び A-3 は両親媒性を有する共溶媒の助けを借り、ポリマー鎖中の SO_3Na 基が共溶媒と水との混合物よりなる水性媒体と接するように配向し、また一方、疎水部のポリマー鎖は互いに会合し安定化するような構造をとり、ポリマー鎖全体で粒子化していると推察される。したがって、A-3 のように A-2 より SO_3Na 基含量が高くなるにつれてポリマー鎖全体と周囲の水性媒体との親和性が増すことで、ポリマー鎖の溶解性が増大するであろう。また、ポリマー鎖相互の会合が少なくなることで、平均粒径はより小さく、透明性はより高くなるものと思われる。

Table 3.3 Influence of cosolvent concentration on dispersion of copolyesters

Water-dispersed copolyesters	D-5	D-6	D-7	D-8
Copolyesters ^{a)}	A-2	A-2	A-3	A-3
	30	30	30	30
Cosolvents ^{a)}	BEA ^{b)}	BEA	BEA	BEA
	9	12	9	12
Water ^{a)}	58	52	58	52
Characteristics				
Undispersed copolyester (wt%)	0	0	0	0
Appearance	Opaque	Translucent	Opaque	Translucent
Mean particle size (nm)	91	51	30	13
Viscosity (cps)	1000	1250	300	550

a) By weight.

b) 2 - Butoxyethanol.

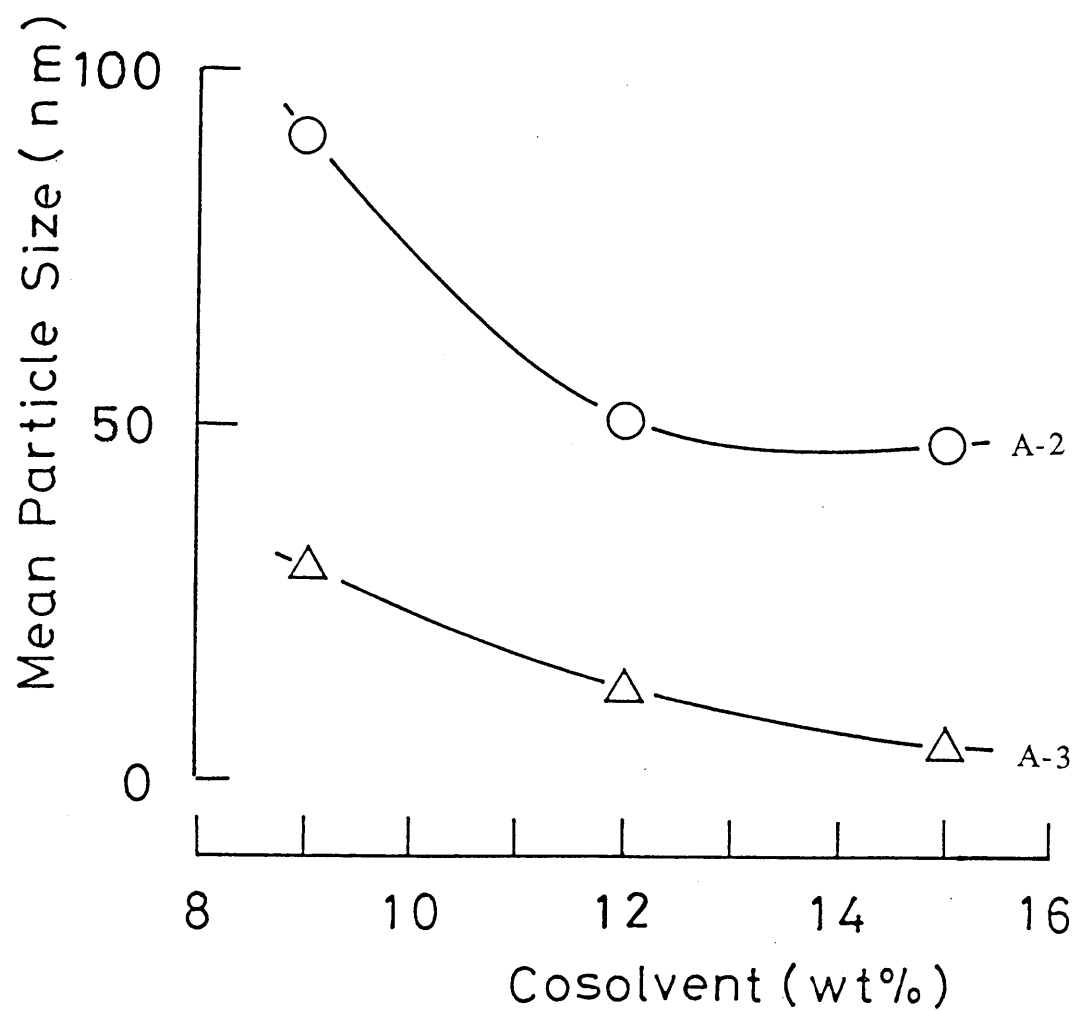


Fig. 3.6 Mean particle size of water-dispersed copolyesters (○, A-2; △, A-3, 30wt%) as a function of the amount of cosolvent (2 - butoxyethanol).

3. 4 結 言

ポリエステルの水溶性化法として本章の水分散化法は第 2 章の方法より以下の点で優れている。

- (1) 水分散化法は均一な非水溶液に水を加え徐々にコロイド系へと導く。その結果、分散の再現性が良く、粒径も少し小さくなる。
- (2) 水溶化法は時間の経過と共に系の粘度が増し、収量が低下するのに対して、水分散化法では高ポリマー濃度のものが容易に得られる。
- (3) 分散体の調製時間が短く、ポリマーのダメージが少ない。
- (4) 水に対する溶解性がさらに乏しい結晶性ポリエステルへの展開が期待できる。

3. 5 文 献

- 1) 界面化学研究会、“水溶性高分子水分散型樹脂、
総合技術資料集”、経営開発センター出版部、東京
(1981), pp.265-370.
- 2) W.-C.Chan and S.-A.Chen, *Angew. Makromol. Chem.*
163, 77 (1988).
- 3) Eastman Chem. Co., LTD., U.S. Patent 3546008.
- 4) Y.-Ch. Yu and W. Funke, *Angew. Makromol. Chem.*,
103, 203 (1982).
- 5) H.Baumann, B. Joos, and W. Funke, *Makromol. Chem.*,
187, 2933 (1986).
- 6) N. Kotera and K.Takahashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*,
63, 2288 (1990).

第4章 極性基含有結晶性ポリエステルの合成と

そのディスパージョンの調製※

要旨 ポリマーに導入する親水基の含量を極力低く規制した結晶性ポリエステルから水性ポリエステルを得る方法を検討した。親水性成分として5-スルホイソフタル酸モノナトリウムを全酸性成分に対して2 mol% 共重合した結晶性ポリマー（結晶融点 < 200℃）を2-ブトキシエタノールのような水溶性有機化合物に溶解後、水を添加すると1000nm以下のコロイド状ディスパージョンが得られる。これらの平均粒径は非晶性ポリマーから得られるものと比べてやや大きく、水系ディスパージョンの粘度は低めであった。また、結晶融解熱が400cal/unit程度までであれば安定性にも優れている。すなわち結晶性があまり強くなく、ポリマー鎖間の相互作用が弱くなるに従って分散性と安定性が共に向上する。

※ この章は、高分子論文集、48、431 (1991)に発表された。

4. 1 緒 言

結晶性ポリエステルは優れた機械的、電氣的性質、耐薬品性、耐水性を有し、繊維、フィルム、接着剤、塗料用バインダ等に広く用いられている。結晶性ポリエステルの皮膜利用の場合、通常それを溶融させた後成型し皮膜が形成される¹⁾。この方法は 0.1 mm 以下の薄い皮膜の形成には不向きなため、その場合は一旦、有機溶剤に溶かした後 0.1 mm 以下の皮膜を形成させ、種々の用途分野で耐水性皮膜として使用することが一般的である²⁾。一方、非晶性ポリエステルのベースとする水性ポリマーを得るには第 2 章及び第 3 章で述べたような方法が知られている^{3~5)}。しかしながら、これらから耐水性皮膜を得るには、乾燥後高温による焼付けが必要であったり、これらのポリマーから形成される皮膜は水または温水に浸漬すると白く濁ったり溶出したりして、耐水性皮膜が得られないという問題がある。一般に、結晶性ポリマーは皮膜の形成後直ちに結晶固化が進み、疎水性骨格を選んだり、特別に熱を加えて架橋させたりしなくても耐水性、耐溶剤性等の優れた物性が得られる。このようにして耐水性皮膜を得るために結晶性を付与することが有効なことも知られているが^{7, 8)}、結晶性ポリエステルから安定な水性ポリエステルが得られるという報告はほとんど知られていない。これに対し、非晶性の疎水性ポリエステルの安定なコロイド状

微粒子に分散させ、耐水性の高い可撓性皮膜を形成できる方法については、すでに第2章と第3章において記述した^{9, 10)}。特に、第3章では親水性成分としての少量の5-スルホイソフタル酸モノナトリウムとその他の疎水性成分との共重合で得た非晶性の疎水性ポリエステルを水溶性有機化合物に溶解させた後、この溶液に水を加えて行くと、よく分散して安定なコロイド状微粒子分散体を得られることを述べた。本章では親水性成分として5-スルホイソフタル酸モノナトリウムを共重合した結晶性の疎水性ポリエステルを2-ブトキシエタノールのような水溶性有機化合物に溶解させた後、この溶液に水を添加した場合の分散性や安定性に及ぼすポリエステルの結晶性の影響について検討する。

4. 2 実 験

4. 2. 1 ポリエステルの合成

いろいろな組成のポリエステルを得るため、所定量のテレフタル酸 (TP)、イソフタル酸 (IP)、5-スルホイソフタル酸モノナトリウム (IS)、アジピン酸 (AA) 等のジカルボン酸及び 1, 2-エタンジオール (ED)、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール (DPD)、1, 4-ブタンジオール (BD)、あるいは、1, 6-ヘキサ

ンジオール (HD) のグリコールならびにシユウ酸チタン酸カリウムなどの触媒を反応容器に仕込み、140℃ から 240℃ の温度で 3 時間かけて水を留去させながらエステル化反応を行った。ついで、240℃ から 270℃ の温度、0.1mmHg の減圧下で 2 時間かけて重縮合反応を行った。得られたポリマー組成及び物性値の代表的な例を Table 4.1 と Table 4.2 に示す。ここにおいて数平均分子量 (\overline{M}_n) は GPC により求め、カルボキシル基含量 (CN) はポリマーのクロロホルム溶液を N/10 - カリウムエタノール溶液を用いて滴定し求めた。軟化点 (T_g) はリングアンドボール法により求め、結晶熔点 (T_m) と結晶融解熱は 7 シリーズ熱分析システム (Perkin - Elmer 社製) により 20℃/分の昇温条件で測定した。密度は ASTM D792 に従い、25 °C で測定した。ポリマー中の吸湿率は厚さ 0.5mm、10mm 角のシートを作製し、このシートを温度 40℃、湿度 80 % の恒温恒湿器の中に保持した後、シートの重量変化より求めた (Fig. 4.1)。

4. 2. 2 ポリエステルの水分散化

ポリエステル 300g (ディスパーションに対して 30wt%) を水溶性有機化合物 2 - ブトキシエタノール (BEA) 150g (ディスパーションに対して 15wt%) 中に 135 °C で 2 時間溶解した後、この溶液に水 550g (ディスパーションに対して 55wt%) を徐々

Table 4.1 Characteristics of copolyesters

Copolyesters ^{a)}	C-1	C-2	C-3	C-4	A-1
TP	98	70	60	50	50
IP	0	8	38	8	48
IS	2	2	2	2	2
AA	0	20	0	40	0
ED	100	35	0	35	50
DPD	0	0	0	0	50
BD	0	65	50	65	0
HD	0	0	50	0	0
Properties					
$\overline{M}_n (\times 10^{-4})$	2.10	1.72	1.60	1.80	1.20
CN (eq / 10^6 g)	5	11	15	13	13

a) Abbreviations are given in the text.

Table 4.2 Thermal properties of copolyesters

Copolyesters	C-1	C-2	C-3	C-4	C-4/A-1	C-4/A-1	A-1
Composition							
(by weight)	100	100	100	100	85/15	50/50	100
Characteristics							
T_m^a (°C)	255	155	129	105	105	104	---
T_s^a (°C)	---	---	---	---	---	---	125
Heat of fusion ^{a)} (cal / unit)	1700	695	405	363	319	99	---
Density (g / cm ³)	1.334	1.306	1.265	1.257	---	---	1.250

a) Abbreviations are given in the text.

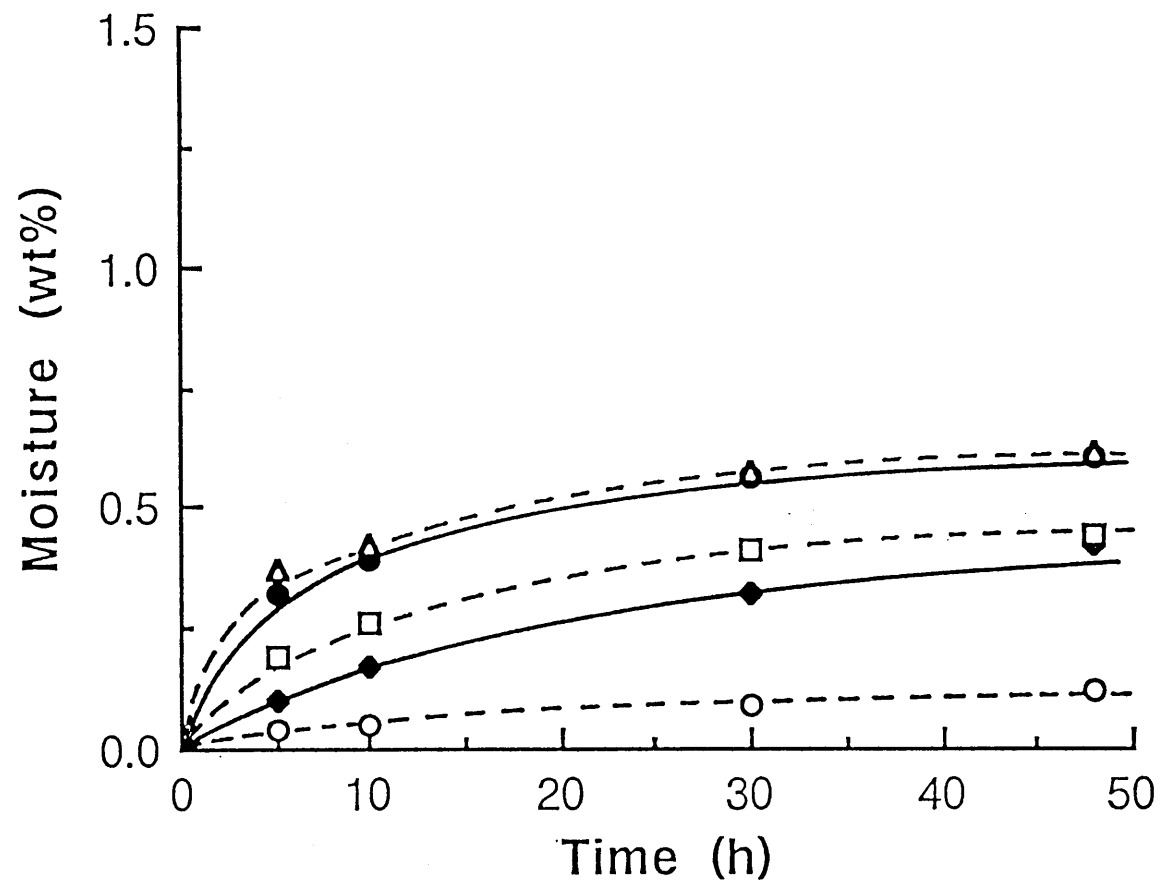


Fig. 4.1 Moisture absorption against to time for C-1 (O), C-2 (□), C-3 (●), C-4 (Δ), and A-1 (◆), at 40°C and a relative humidity of 80 % .

に加えながら 70℃で 2 時間一定の回転速度 (50rpm) で攪拌した。ついで、室温に冷却後、200 メッシュのステンレスフィルターで濾過して未分散物を除去した。ポリエステル未分散率は重量法により求めた。水溶性有機化合物としての 2-ブトキシエタノールは市販特級品 (半井化学薬品 (株) 製) を、また、水はイオン交換水を使用した。

4. 2. 3 粒径、粘度、ポリマー濃度、及び

ゼータ電位の測定

水系ディスパージョンの粒径は試料をイオン交換水だけを用いてポリマー濃度 0.1wt% に調節し、粒度分布計 (Coulter社製モデル N 4) により 25℃で測定した。水系ディスパージョンの粘度は回転粘度計 (東京計器(株)製、EM 型) を用い、温度 25℃、回転数 10rpm の条件で測定した。水系ディスパージョンのポリマー濃度は試料 10.0g をテフロンシートで作製したボートに取り、0.1mmHg の真空下、100℃で 4 時間および 150℃で 4 時間乾燥した後、試料の重量変化より求めた。水系ディスパージョンのゼータ電位は試料をイオン交換水だけ用いてポリマー濃度 0.15 wt% とし、電気泳動装置 (PEN KEM 社製 Lazer Zee Model 501) を用いて測定した。

4. 3 結果と考察

4. 3. 1 ポリエステルの親水性

代表的なポリエステルの組成と物性値を Table 4.1 に示す。A-1、C-1、C-2、C-3 及び C-4 はポリマー組成は異なるものの、いずれのポリマーも親水性成分として 5 - スルホイソフタル酸モノナトリウムを全酸性成分に対してわずか 2mol% 共重合した疎水性のポリマーである。A-1、C-1、C-2、C-3 及び C-4 における数平均分子量及びカルボキシル基含量等のポリマー特性は、ほぼ同じと見なすことができる。A-1 は非晶性ポリマーであるのに対して、C-1、C-2、C-3 及び C-4 はいずれも結晶性ポリマーである。これら 5 種のポリエステルを 40℃、80% の恒温恒湿下に保持した。親水性が強いポリマーはこのような環境下では軟化したり、部分的に溶出したりするが、A-1、C-1、C-2、C-3、C-4 は何れも 48 時間後においても外観変化は全く見られなかった。次に、これらポリマーの吸湿量変化を Fig. 4.1 に示した。高親水性ポリマーの吸湿量は 48 時間経過後、平衡状態に達する様子は認められないことが多いが、A-1 は 0.5wt% 以下のわずかな変化でほぼ平衡状態に達する傾向を持ち、疎水性の非晶性ポリマーである。一方、C-1、C-2、C-3 及び C-4 もわずかな吸湿量で平衡状態に達し、C-1、C-2、C-3、C-4 の順に

吸湿量が多くなる。これら 4 種のポリマー間で結晶性の高い方が吸湿量が少ない傾向にあり、4 種類とも疎水性の結晶性ポリマーといえる。

4. 3. 2 ポリエステルの熱特性

ポリエステル C-1、C-2、C-3、C-4、C-4/A-1 ブレンド系と A-1 の熱特性を Table 4.2 と Fig. 4.2 に示した。A-1 は非晶性で 125℃の軟化点を有する。C-1、C-2、C-3 及び C-4 共に 100℃以上の結晶融点を有し、それらの結晶融点及び結晶融解熱の比較では C-1 が最も大きく C-1、C-2、C-3、C-4 の順に小さくなる。これらの結晶性の傾向は Table 4.2 に示したポリエステルの密度からも確認される。結晶性ポリマー (C-4) に非晶性ポリマー (A-1) を混合すると結晶融点の変化は少ないが、A-1 の混合比が増すに従って結晶融解熱は減少し、また結晶性は低下した。特に、A-1 を 50wt% まで混合したブレンドポリマーでは、ほとんど A-1 と似かよった DSC カーブを示すようになり、その結晶性が極端に抑制され、非晶性に近い特性を示すことが分かった。

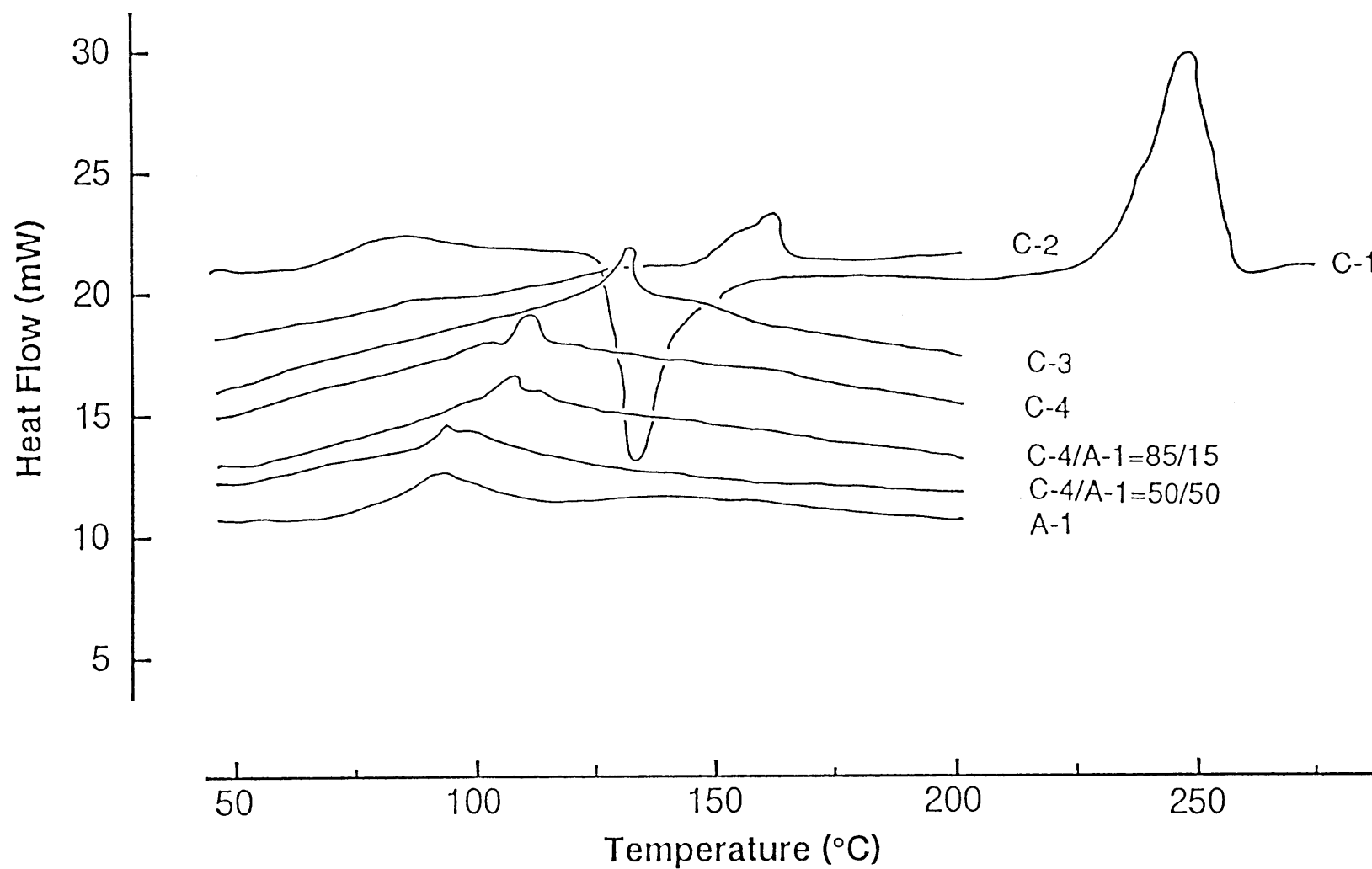


Fig. 4.2 DSC curves for the copolyesters, C-1, C-2, C-3, C-4, C-4/A-1, and A-1.

4. 3. 3 ポリエステルの水系ディスパージョン

4. 3. 3. 1 結晶性ポリエステルの水分散性

ポリエステル C-1～C-4、C-4/ A-1 ブレンド系と A-1を上記の方法により水分散化して得られた水系ディスパージョンの特性を Table 4.3 と Fig. 4.3 に示した。A-1 は第 3 章で示したように 2 - ブトキシエタノールに良く溶解し、水を添加した後も半透明で 75nm の平均粒径を有する水系ディスパージョン D-7 を与える。これに対し、融点が 255℃、結晶融解熱 1700 cal / unit で高結晶性の C-1 は 2 - ブトキシエタノールに 135℃で溶解せず、水を加えても全く分散現象は認められなかった。C-2 は 2 - ブトキシエタノールに多少溶解するが、水を加えても大きな変化は認められなかった。一方、C-3 と C-4 は A-1 と同様に 2 - ブトキシエタノールに 135℃で良く溶解し、水を加えると各々が 160nm と 110nm の平均粒径を有する半透明な水系ディスパージョン D-3 と D-4 を形成する。D-3 と D-4 は D-7 より透明性が低く、粒径も大きかった。また粘度はいずれも D-7 より低かった。次に、C-4 と A-1 とのブレンド系からは水系ディスパージョン D-5、D-6 が得られ、非晶性ポリエステルの A-1 が増加するに従って、透明性は少しずつ向上し、粒径は小さく、粘度は増加する傾向にあり、いずれの特性も D-7 に近

Table 4.3 Characteristics of water- dispersed copolyesters using copolyesters, cosolvents, and water.^{a)}

Water-dispersed copolyesters	D-1	D-2	D-3	D-4	D-5	D-6	D-7
Copolyesters	C-1	C-2	C-3	C-4	C-4/A-1	C-4/A-1	A-1
(by weight)	100	100	100	100	85/15	50/50	100
Characteristics							
Undispersed part (by weight)	100	95	0	0	0	0	0
Appearance	No change	No change	Opaque	Opaque	Opaque	Translucent	Translucent
Particle size (nm)	---	---	160	110	101	95	75
Viscosity (cps)	---	---	140	150	250	800	1220

a) Copolyester / 2 - Butoxyethanol / Water : 30 / 15 / 55 (by weight)

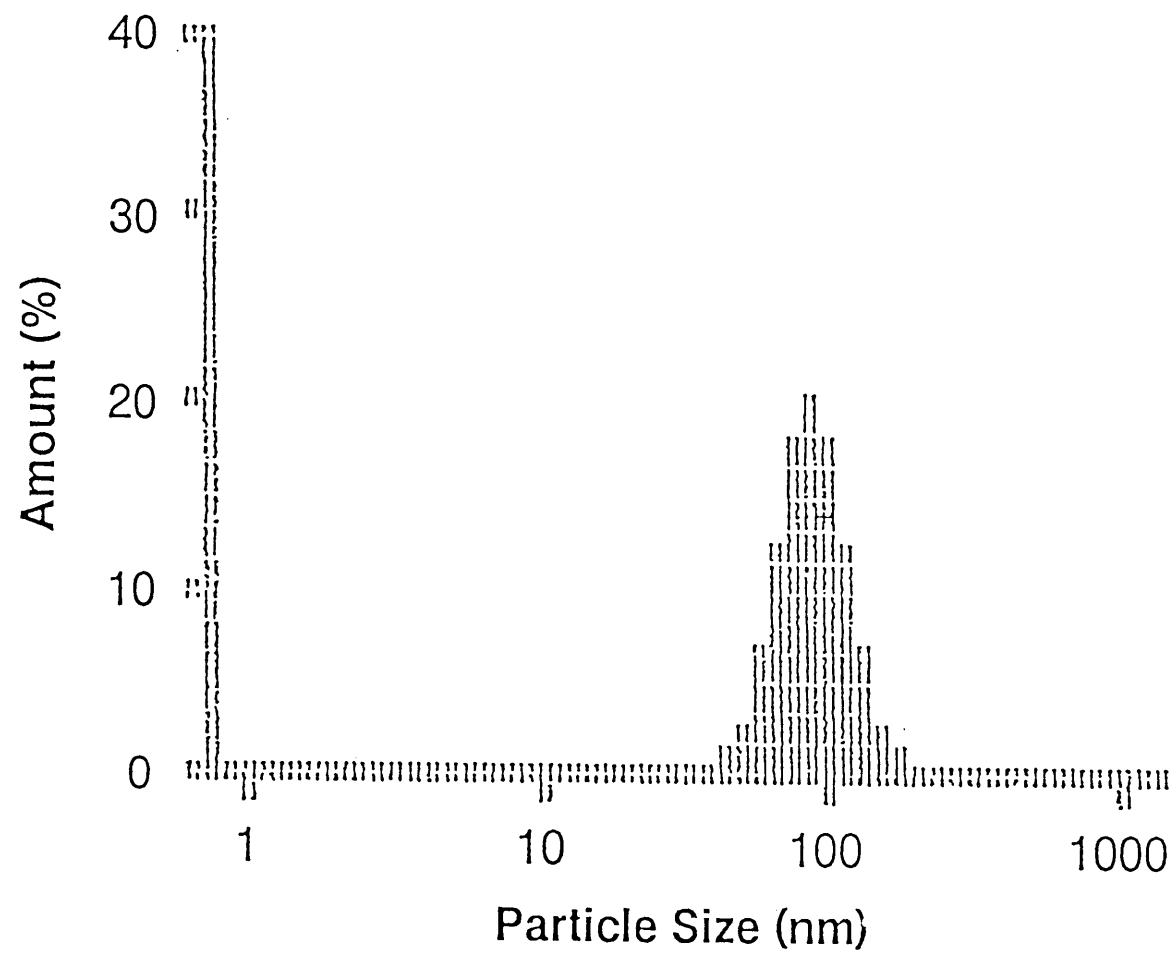


Fig. 4.3 Relative distribution of the particle size of D-5.

いものとなった。結晶融点が 200℃を越えるポリエステルは 2 - ブトキシエタノールに溶解しない。一方、結晶融点が 150℃未満のポリエステルは 2 - ブトキシエタノールと加熱すると溶解し、結晶融点がさらに低下するにつれて分散も可能となる。また、C-4 に A-1をブレンドさせて、結晶性が低下するにつれて分散させやすくなる。高結晶融点の結晶性ポリマーでは 2 - ブトキシエタノールに対する溶解性が十分ではなく、ポリエステルの組成は C-1 から C-4 までと C-4 / A-1 ブレンド系とで異なるが、Table 4.2 と Fig. 4.2 に示した結晶性に関するポリマー特性はいずれも連続的な変化を示している。また、D-3 から D-7 のように粒径が小さくなるにつれて粘度が高くなるという関係がある。これらのことからポリエステルの結晶性と分散性との間には密切な関係があると言える。

4. 3. 3. 2 結晶性ポリエステルの分散安定性

水系ディスパージョン D-3 から D-7 を 20℃で 24 時間から 720 時間まで保持した後の安定性を Table 4.4 に示した。D-3 は 24 時間後にポリマーが分離し凝固する非常に不安定な水系ディスパージョンであった。D-4 は D-3 に比べ安定性は多少良好だが 360 時間後には粒径の増大と粘度の低下が認められ720 時間後にポリマーが分離し凝固した。一方、D-5、D-6 はD-7 と

Table 4.4 Storage stability of water-dispersed copolyesters

Water-dispersed copolyesters		D-3	D-4	D-5	D-6	D-7
	SP ^{a)}					
64	Appearance	24	Separation	No change	No change	No change
		360	---	No change	No change	No change
		720	---	Separation	No change	No change
	Mean particle size (nm)	360	---	300	100	95
	Viscosity (cps)	360	---	230	250	810
						1210

a) SP, Storage period (h) at 20 °C.

同様に外観、平均粒径と粘度はほとんど変化がなく非常に安定であった。さらに水系ディスパージョン D-3 から D-7 を 20 ℃ で 0 時間から 360 時間まで保持した後のゼータ電位を Table 4.5 に示した。水系ディスパージョンの調製直後は D-3 を除き D-4 から D-7 までほぼ一定のゼータ電位を示していることから、これらの水系ディスパージョンが非常に安定であることがわかる。360 時間後には D-4 と D-5 はゼータ電位の絶対値が減少し不安定になる傾向がある。一方、D-6 と D-7 はゼータ電位の絶対値が増大する傾向にある。いずれにしても D-3 から D-7 に向かって安定性が増大している。従って、結晶性ポリエステルの水系ディスパージョンの安定性は分散性と同じくポリマーの結晶性と密切な関係にあると言える。

本研究における C-3、C-4 と C-4 / A-1 ブレンド系のポリマー骨格は疎水性であり、ポリマー中に含まれる SO_3Na 基の含量は非常に低い。これらの疎水性骨格を有するポリマーの粒子化は次の様にして起こるものと推定される。つまり親水基であるポリマー鎖中の SO_3Na 基は両親媒性を有する共溶媒の助けを借り、共溶媒と水との混合物よりなる水性媒体と接するように配向し、一方、疎水部のポリマー鎖は互いに会合し安定化するような球状構造をとることによって粒子化するのであろう。しかもこれらのポリマーが結晶性であるためにポリマー鎖が互いに会合し安定化する際に、大きな力で会合するため、非晶性

Table 4.5 Zeta potential of water-dispersed copolyesters

Water dispersed copolyesters		D-3	D-4	D-5	D-6	D-7
SP ^{a)}						
Zeta potential						
(mV)	0	-35	-62	-63	-64	-66
	360	---	-48	-51	-66	-73

a) SP, Storage period (h) at 20 °C.

と比べてゼータ電位の絶対値が小さい。このため粒径が大きくなり、透明性が低くなったり、凝集してポリマーが分離したりしやすい。またいったん、得られた水系ディスパージョンも粒子間でポリマー鎖の会合が起こりやすく、経時的に粒径が変化しやすいものと考えられる。

4. 4 結 言

結晶性が適正な範囲にあって 2-ブトキシエタノールに対する溶解性が確保された結晶性ポリエステルにおいて、5-スルホイソフタル酸モノナトリウムを 2mol% 共重合すると、非晶性ポリエステルと同様に、その結晶性ポリエステルの 2-ブトキシエタノール溶液に水を加えることにより、1000nm 以下の微小な粒径の水系ディスパージョンが得られる。

本章で得られる結晶性ポリエステルの水系ディスパージョンでは前章のものと比べて以下の利用方法がある。

- (1) 表面の粘着性がなく、かつ耐水性にも優れた結晶性表面処理剤として利用される。
- (2) 結晶性であることをいかして薄膜状のホットメルト接着剤として利用される。

4. 5 文 献

- 1) 鹿島俊弘、江藤國臣、高分子論文集、39、799 (1982).
- 2) 水村裕、日本接着協会誌、13、No. 5、180 (1977).
- 3) H. Baumann, B. Joos, and W. Funke, *Makromol. Chem.*,
187, 2933 (1986).
- 4) Eastman Chemical Co., LTD, U. S. Patent 3546008.
- 5) H. Baumann, B. Joos, and W. Funke, *Makromol. Chem.*,
190, 83 (1989).
- 6) 福崎弘、仁木政夫、横田行永、日本公告特許公報、
昭和 53-4092.
- 7) 井本三郎、浮田純三、高分子化学、16、340 (1959).
- 8) 村橋俊介、野桜俊一、鷺見正雄、結城平明、畑田耕一、
高分子化学、23、605 (1966).
- 9) N. Kotera and K. Takahashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*
63, 2288 (1990).
- 10) 小寺宣一、高木幹夫、高分子論文集、48、145 (1991).

第5章 極性基含有ポリエステルから得られる

デイスパージョンの特性※

要旨 親水性成分として5-スルホイソフタル酸モノナトリウムを全酸性成分に対して2mol% 共重合したポリエステルの水系デイスパージョンにおいて共溶媒として2-ブトキシエタノールの挙動を検討した。この水系デイスパージョンをポリマー粒子層と上澄液層とに分離したところ、共溶媒は両方の層に存在しかつ、両層間を移動できることが分かった。ポリマー粒子層中の共溶媒濃度はポリマー鎖の共溶媒に対する溶解性に大きく影響され、結晶性ポリエステルの場合は非晶性ポリエステルの場合より低くなる。またポリマー粒子層中の共溶媒の濃度は水系デイスパージョンの粘度及び粒子間相互作用に大きな影響を与えることも分かった。

※ この章は *Polym. Bull.* に印刷中である。

5. 1 緒 言

これまで、著者は耐水性の高い可撓性皮膜を形成できる水性ポリエステルを得るために、できるだけ疎水性の高い非晶性ポリエステルまたは結晶性ポリエステルの水系でコロイド状微粒子として分散させる方法について研究してきた。第2章～第4章において記述したように、親水性成分として少量の5-スルホイソフタル酸モノナトリウムとその他の疎水性成分とを共重合させて得られる疎水性ポリエステルは2-ブトキシエタノールのような水溶性共溶媒の存在下で、安定な水系ディスパージョンとすることができ、この水系ディスパージョンから耐水性皮膜が得られている¹⁻³⁾。この他にも水溶性共溶媒を含む水系ディスパージョンには種々のものが知られている。例えば、カルボキシル基等の酸性基を有するアクリル系ポリマーを水溶性共溶媒の存在下で、アミンのような塩基で中和することにより1000nm以下のコロイド状ディスパージョンが得られる⁴⁾。また、親水性ポリエステルは1-プロパノールを含有する水性媒体中に分散させることができる⁵⁾。この水系ディスパージョンにおいて、ポリマー層の密度は水系ディスパージョンの粘度から評価され、1-プロパノールの濃度や親水基含量によって大きく影響を受けるが、疎水性基の特性には依存しないと報告されている⁶⁾。しかし、これらの研究において水系ディスパー

ジョン中の水溶性共溶媒の挙動について論じたものではなく不明確なままである。本章では 2 - ブトキシエタノールのような水溶性共溶媒の役割を明確にするために超遠心機を用いて水系ディスパージョンをポリマー粒子層と上澄液層とに分離し、各層中の 2 - ブトキシエタノール濃度を測定した。その結果に基づいていくつかの水系ディスパージョンのモデルを提案する。さらに水系ディスパージョンの粘度や平均粒径に及ぼすポリエステルの結晶性や温度等の影響を調べ、水系ディスパージョンにおける 2 - ブトキシエタノールの挙動について考察する。

5. 2 実 験

5. 2. 1 ポリエステルの合成

ポリエステルは第 2 章の方法で合成した¹⁾。その合成例としては以下のようなものである。ポリマー組成のうち所定量のテレフタル酸 (TP)、イソフタル酸 (IP)、5 - スルホイソフタル酸モノナトリウム (IS)、アジピン酸 (AA) 等のジカルボン酸及び 1, 2 - エタンジオール (ED)、2, 2 - ジメチル- 1, 3 - プロパンジオール (DPD)、1, 4 - ブタンジオール (BD)、1, 6 - ヘキサンジオール (HD) などのグリコールならびにシユウ酸チタン酸カリウムなどの触媒を反応容器に仕込み 140℃ から 240℃ の温度で 3 時間か

けて水を留去しながらエステル化反応を行った。次いで、240℃ から 270℃ の温度、0.1mmHg の減圧下で 2 時間かけて重縮合反応を行った。得られたポリマー組成および物性値を Table 5.1 に示した。ここにおいて数平均分子量 (\overline{M}_n) は GPC により求め、カルボキシル基含量 (CN) はポリマーのクロロホルム溶液を N/10 - カリウムエタノール溶液を用いて滴定し求めた。結晶融点 (T_m) と結晶融解熱は 7 シリーズ熱分析システム (Perkin - Elmer 社製) により 20℃/分の昇温条件で測定し、軟化点 (T_g) はリングアンドボール法により求めた。A-1 の元素分析結果は C、63.68；H、5.23；S、0.29；Na、0.21 (Table 5.1 からの計算値は C、64.46；H、5.13；O、29.90；S、0.30；Na、0.21) であった。また C-1 の元素分析結果は C、60.18；H、6.10；S、0.28；Na、0.24 (Table 5.1 からの計算値は C、61.86；H、6.02；O、31.59；S、0.31；Na、0.22) であった。

5. 2. 2 ポリエステルの水分散化

Table 5.1 のポリエステル 300g (30wt%) を 2 - ブトキシエタノール 150 または 100g (15 または 10wt%) 中へ 135℃ で 2 時間かけて溶解させた。この溶液に水 550 または 600g (55 または 60wt%) を徐々に加え 70℃ で 2 時間攪拌した後、室温に冷却

Table 5.1 Characteristics of copolyesters

Copolyesters ^{a)}	C-1	A-1
TP	50	50
IP	8	48
IS	2	2
AA	40	0
ED	30	50
DPD	0	50
BD	70	0
Properties ^{a)}		
\overline{M}_n ($\times 10^{-4}$)	1.8	1.2
CN (eq / 10^6 g)	13	13
T_m ($^{\circ}\text{C}$)	105	---
T_s ($^{\circ}\text{C}$)	---	125

a) Abbreviations are given in the text.

した。このようにして得られた水系ディスパージョンの特性値を Table 5.2 に示した。2 - ブトキシエタノールは市販特級品（半井化学薬品（株）製）を、水はイオン交換水を使用した。

5. 2. 3 水系ディスパージョン中に存在する

2 - ブトキシエタノールの濃度測定

超遠心機を用いて水系ディスパージョンをポリマー粒子層と上澄液層の 2 層に分離した。この分離操作は日立分離用超遠心機（日立工機社製）により、温度 25℃あるいは 40℃、回転数 4.5×10^4 rpm で 3 時間かけて行った。分離した上澄液をカラム Shim-Pack CLC-ODS（昭和電工社製）を装着した高速液体クロマトグラフィー LC - 6A（島津製作所製）にかけ、ポリスチレンを標準サンプルとして予め作成した検量線を用いて 2 - ブトキシエタノールの濃度を決定した。なお高速液体クロマトグラフィーの測定は流動層に THF（流速 0.5 ml/min）を使用し、検出器に RI を用いて行った。さらにポリマー粒子層中の 2 - ブトキシエタノール濃度は仕込み濃度と上澄液層中の 2 - ブトキシエタノール濃度との差から求めた。ディスパージョンの粒径は試料をイオン交換水だけを用いてポリマー濃度 0.1wt% に調節し、粒度分布計 Model N4 (Coulter 社製) により 25℃で測定した。水系ディスパージョンの粘度は回転粘度計（東京計器（株）

Table 5.2 Characteristics of water- dispersed copolyesters

Water-dispersed copolyesters	D-1	D-2	D-3
Copolyesters ^{a)}	C-1	A-1	A-1
	30	30	30
2 - Butoxyethanol	15	15	10
Water	55	55	60
Characteristics			
Undispersed copolyester ^{a)}	0	0	0
Appearance	Opaque	Translucent	Translucent
Mean particle size (nm)	110	75	90
Viscosity (cps) ^{b)}	100	1400	1100

a) By weight.

b) Measured at 25 °C.

製、EM 型) を用い、25℃、回転数 10rpm で測定した。水系
ディスパーションのポリマー濃度は試料 10.0g をテフロンシー
トで作製したボートに取り、0.1mmHg の真空下、100℃ で 4
時間、さらに 150℃ で 4 時間乾燥した後、試料の重量変化より
求めた。

5. 3 結果と考察

5. 3. 1 ポリエステルの特性

調製したポリエステル組成と特性値を Table 5.1 に示した。
C-1 と A-1 はポリマー組成は異なるものの何れのポリマーも親
水性成分 5 - スルホイソフタル酸モノナトリウムを全酸性成分
に対してわずか 2mol% 共重合した疎水性のポリマーである。
また、C-1 と A-1 における数平均分子量及びカルボキシル基含
量などの値はほぼ同じとみなすことができる。しかし、A-1 は
非晶性で 125℃ の軟化点を有するが、C-1 は 105℃ の結晶融点
を有する。

5. 3. 2 ポリエステルの水中分散性

ポリエステル C-1 と A-1 を用いて、実験の項で示した方法に

より得られた水系ディスパージョンの組成と特性値を Table 5.2 に示した。C-1 (300g) は 2 - ブトキシエタノール (150g) に 40℃ 以下では溶解しないが 135℃では良く溶解し、これに水 (550g) を加えると 110nm の平均粒径を有する不透明な水系ディスパージョン D-1 が得られる。A-1 (300g) は 40℃以上で 2 - ブトキシエタノール (150g) に溶解し、この共溶媒の濃度を 100g に減少させても 135℃では良く溶解した。これに水 (550 または 600g) を添加すると半透明で各々 75nm、90nm の平均粒径を有する水系ディスパージョン D-2、D-3 が得られた。D-2、D-3 は D-1 より透明性が高く、粒径も小さかった。また粘度はいずれも D-1 より高く、D-2 の粘度が最も高かった。Table 5.2 から分かるように 2 - ブトキシエタノールの濃度は水系ディスパージョンの特性に大きな影響を与え、特に、粘度において顕著である。さらにポリエステルの結晶性も水系ディスパージョンの特性に影響を与える。

5. 3. 3 水系ディスパージョンの安定性

水系ディスパージョン D-1 から D-3 を 40℃で 240 時間保持した後の安定性を Table 5.3 に示した。D-1 とD-2では外観、粘度共にほとんど変化がなく非常に安定であった。一方、D-3 は外観上の変化はほとんどなかったが、著しい粘度の上昇が認めら

Table 5.3 Storage stability of water-dispersed copolyesters

Water-dispersed copolyesters	D-1	D-2	D-3
Appearance ^{a)}	No change	No change	No change
Viscosity ^{b)} (cps)	60	200	16000

a) After being kept at 40 °C for 240 h.

b) Measured at 40 °C.

れ、しかも D-3 は D-2 よりゆっくりと平衡状態に到達する。しかし、これらの水系ディスパージョンにおいては、ただ共溶媒濃度が違うだけである。したがって、この現象を理解するには水系ディスパージョン中の共溶媒分子の挙動を把握する必要がある。超遠心機を用いて水系ディスパージョンを 2 層に分離し、各々の層における共溶媒濃度を測定した。

5. 3. 4 水系ディスパージョン中の 2 - ブトキシエタノールの濃度分布

D-1 から D-3 の水系ディスパージョンについては調製直後及び 40℃で 240 時間保持後、超遠心機を用いて上澄液層とポリマー粒子層とに分離した。D-1、D-2 及び D-3 について 2 層に分離した各層中の 2 - ブトキシエタノール濃度を Table 5.4 に示した。D-1 では 25℃ 及び 40℃ 共に上澄液層の 2 - ブトキシエタノール濃度が非常に高く、ポリマー粒子層中の濃度は非常に低い。しかし、D-2 では 2 - ブトキシエタノール濃度が D-1 の場合と異なり、特にポリマー粒子層中で大きく異なる。仕込んだ 2 - ブトキシエタノール全量の 1/3 が D-2 のポリマー粒子層中に存在した。この 2 - ブトキシエタノールの分布を支配している因子は何であろうか。D-1 及び D-2 の最初の仕込み組成比は同じであるから、まさにこの原因はポリエステルの特性の違い

Table 5.4 Distributions of 2 - butoxyethanol (BEA) in dispersions D-1, D-2, and D-3

Dispersions	Temp. (°C)	Amount of BEA ^{a)} (g)		
		Charged	Supernatant layer	Polymer layer
D-1	25	15	14.1	0.9
D-1	40	15	12.9	2.1
D-2	25	15	10.4	4.6
D-2	40	15	10.5	4.5
D-3	25	10	7.6	2.4
D-3	40	10	5.5	4.5

a) Amount of BEA per 100 g of the dispersion.

いに起因するものと考えられる。D-1 のポリエステルは結晶性であるのに対して D-2 のポリエステルは非晶性である。強い分子間力によって D-1 のポリマー鎖は結晶化することで密度がより高くなり、共溶媒分子は容易に侵入できないと思われる。

しかし、D-2 のポリマーは非晶性であるので連鎖間の相互作用は D-1 より弱い。したがって、共溶媒分子は D-2 ポリマー鎖の集合体中に容易に侵入することが出来る。これらのことは Table 5.4 に示した 2 - ブトキシエタノール濃度と良く符合する。

しかし、D-3 の場合には 2 - ブトキシエタノールの仕込量が少なく、25℃ではポリマー粒子層中の 2 - ブトキシエタノール濃度に大きく影響しているが、40℃では D-2 のポリマー粒子層中の濃度と同じレベルに達している。このような温度効果は D-2 では認められなかった。この事実より 2 - ブトキシエタノールは温度や 2 - ブトキシエタノールの仕込量に依存して、一方の層から他方の層へと平衡に達するまで移動することができるといえる。それ故、2 - ブトキシエタノールの仕込量はこれらの水系ディスパージョンの性質に顕著な影響を及ぼす。

Table 5.2 及び Table 5.3 に示したように、D-2 と D-3 の粘度は温度によって可逆的に変化することは注目に値する。この温度による可逆性は Table 5.4 に示すように、D-3 の 2 - ブトキシエタノール量においても見られる。これらの結果から粘度に見られる温度効果の原因は水系ディスパージョン中の 2 - ブトキ

シエタノール量によるものであることが結論できる。このような水系ディスパージョンの奇妙な挙動を理解するために水系ディスパージョン中に存在するコロイド粒子が取り得るであろう粒子構造モデルをFig. 5.1 に示す。各々のポリマー粒子は多くの水と少しの共溶媒からなる媒体Bに取り囲まれているであろう。これらの粒子の内部にはごくわずかな水と多くの共溶媒からなる媒体Aがあり、その中にポリマー分子はその極性基をポリマー粒子の外側に向けて存在しているであろう。そのためポリマー粒子は水和層によって取り囲まれていることがイメージされる。また、ポリマー粒子内部は比較的疎水性であるから、水分子は容易に侵入できないと思われる。さらに、D-1、D-2 及び D-3 の3 種のコロイド粒子について可能性のある4つのモデルを Fig.5.2 に示した。D-3 の温度効果は左のモデルから右のモデルへの変化により理解できる。すなわち、2 - ブトキシシエタノール分子はポリマー粒子を取り巻いている媒体Bから粒子内部へとゆっくり移動することができる。そこで移動した2 - ブトキシシエタノールは粒子の膨潤を引き起こす。D-3 の粒子中の2 - ブトキシシエタノール濃度はD-2 のそれに近づくが、ポリマー粒子の外側の濃度はD-2 より極端に低くなる。そのため粒径はD-2 よりD-3の方が大きくなる。D-2 及びD-3 の粒径は媒体A及びBの2 - ブトキシシエタノール濃度に依存しているであろう。D-3における粒子間相互作用は温度の上昇と共

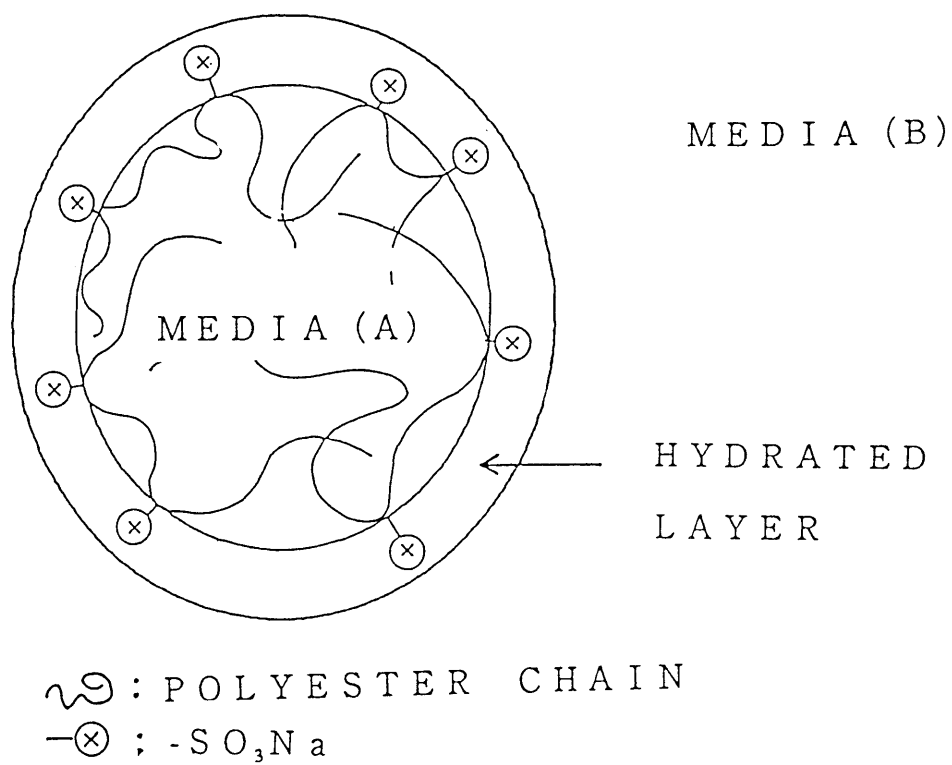


Fig. 5.1 Schematic model for a colloid particle in the dispersion.

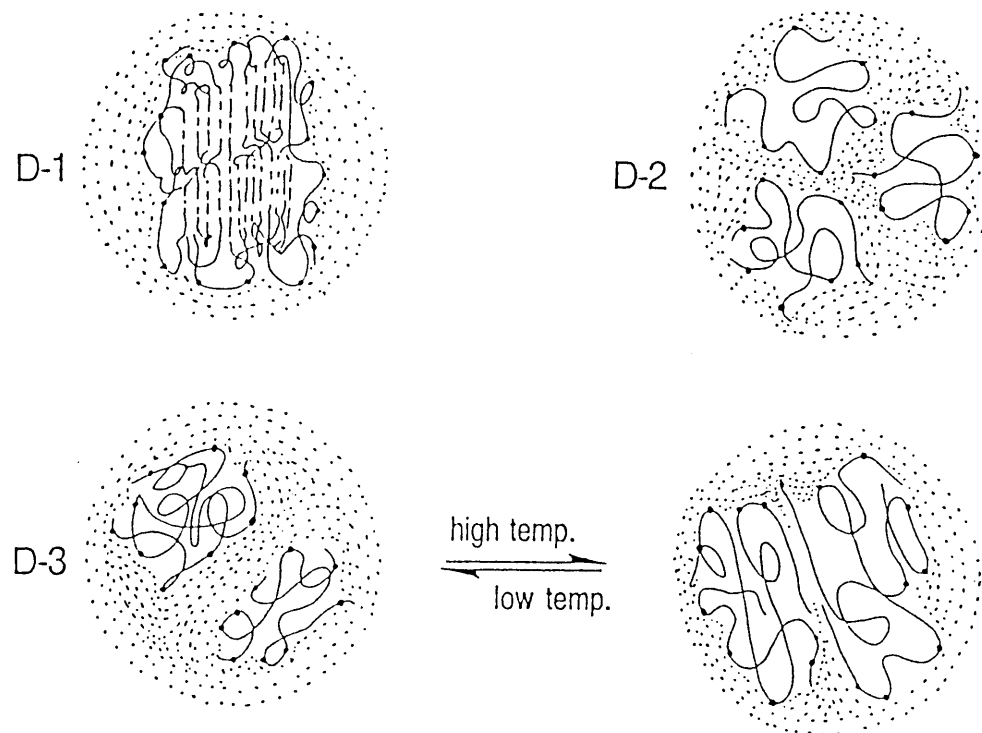


Fig. 5.2 Schematic models for dispersions D-1, D-2, and D-3. Black large and small points denote polar groups in the copolyester and water or 2 - butoxyethanol molecules, respectively. See the text.

により強くなるであろう。これは実際の粘度の変化とも良く対応しているといえる。最も興味深い事実は D-3 の粘度が温度の上昇と共に大きく増大することである。このような奇妙な粘度変化に関しての報告はこれまでには見当たらない。この現象では媒体 A 及び B 中の 2 - ブトキシエタノールの濃度分布が水系ディスパージョンの粘度に著しい影響を与え、かつそれが温度に依存するためであると考ええる。

5. 4 結 言

結論として次の 3 点を挙げることができる。まず、水系ディスパージョン中の共溶媒は上澄液層及びポリマー粒子層の両方に存在する。次に、2 - ブトキシエタノールの濃度が低い D-3 において示したように温度上昇につれて共溶媒は上澄液層からポリマー粒子層へとゆっくり移動する。この共溶媒の移動は水系ディスパージョンの粘度の上昇を伴い、ポリマー粒子間の相互作用が増大することを示唆している。それ故、水系ディスパージョンの性質は共溶媒の濃度に強く依存する。最後に、結晶性ポリエステルの水系ディスパージョンの場合その結晶性からも予想されるように、共溶媒はポリマー粒子中にほとんど存在しないことを挙げ得る。

5. 5 文 献

- 1) N. Kotera and K. Takahashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*,
63, 2288 (1990).
- 2) 小寺宣一、高木幹夫、高分子論文集、48、No. 7、145
(1991).
- 3) 小寺宣一、大橋英之、山本晋平、高木幹夫、高分子論文集、
48、No. 7、431 (1991).
- 4) Du Pont, BP 1114133, and BP 1109656.
- 5) Eastman Chem. Co., LTD, U.S. Patent 3546008.
- 6) Peter W. Raynolds, Water-Borne and High-Solids Coatings
Symposium, February 21-23, 1990, New Orleans, LA, USA.
Preprint p.121.

第6章 極性基含有ポリエステルディスパージョン

から得られる皮膜の特性※

要旨 5 - スルホイソフタル酸モノナトリウムを親水性成分として少量共重合したポリエステルから粒径 1000nm 以下の不透明な水系ディスパージョン A と、有機溶媒に溶解して得られる透明な均一溶液 B を調製した。それぞれにメラミンポリマーを架橋剤として配合し、これらを亜鉛メッキ鋼板上に塗布した後、乾燥させた。得られたそれぞれの皮膜について表面接触角測定や ESCA による表面元素分布測定を行い、その結果を比較した。水の接触角では皮膜 A と皮膜 B の間で大きな差は認められなかった。一方、ESCA による表面元素分布測定結果から、メラミンポリマーは、水系ディスパージョンによる皮膜 A で皮膜表面に偏在し、均一溶液による皮膜 B では皮膜層中に均一に分布している。これらの事実より、メラミンポリマーは、水系ディスパージョン粒子表面に局在しているのに対し、均一溶液系ではポリエステルと良く相溶していることが分かった。

※ この章は、*Polym. J.* に印刷中である。

6. 1 緒 言

一般に、ポリエステル皮膜の形成は、ポリエステルの有機溶剤に溶解した後、塗布、乾燥させることによって行なっているが^{1~3)}、皮膜の耐溶剤性や耐水性を一層向上させる目的で架橋剤を併用し、ポリエステルの架橋させることがしばしば行われている⁴⁾。一方、第2～4章において述べたように、疎水性ポリエステルは水中にコロイド状微粒子として分散させることができ^{5~7)}、これらにメラミンポリマーのような架橋剤を併用してポリエステルの架橋させることもできる⁸⁾。これらのポリエステルにおいて可撓性皮膜が形成される造膜過程や架橋剤を併用した場合の架橋機構さらには、水系ディスパーションの粒子構造等は興味深い問題である。これらの問題については、アクリル系及び酢酸ビニル系エマルションについて良く研究されている。架橋剤が架橋前にエマルションの粒子内にあるか粒子外にあるかによって、得られた架橋皮膜に粒子内架橋と粒子間架橋の差がでるとされている^{9, 10)}。一方、このような粒子や皮膜の表面組成を分析する技術は最近の分析機器の発達にともなって大変進歩した。例えば、乳化重合時に用いられる界面活性剤は皮膜形成過程で空気界面に移行し偏在することやその濃度が経時変化することがX線光電子分光法(ESCA)や二次イオン質量分析法(SIMS)を用いて明らかにされている^{11, 12)}。この章では

均一な溶液及び不均一な水系ディスパーションの両系において有機溶媒にも水にも溶解するメラミンポリマーを配合して架橋皮膜を作製し、それらの表面特性の評価及び表面組成分析を行い、その結果に基づいて均一溶液と水系ディスパーションによる造膜過程について考察する。さらに、メラミンポリマーを配合した溶液系と水系ディスパーションの状態の違いについても考察する。

6. 2 実 験

6. 2. 1 ポリエステルの合成

ポリマー組成のうち所定量のテレフタル酸 (TP)、イソフタル酸 (IP)、5 - スルホイソフタル酸モノナトリウム (IS) のジカルボン酸および 1, 2 - エタンジオール (ED)、2, 2 - ジメチル- 1, 3 - プロパンジオール (DPD) のグリコールならびにシユウ酸チタン酸カリウムの触媒を反応容器に仕込み 140℃ から 240℃ の温度で 3 時間かけて水を留去しながらエステル化反応を行った。次いで、240℃ から 270℃ の温度、0.1mmHg の減圧下で 2 時間かけて重縮合反応を行った。得られたポリマー組成および物性値を Table 6.1 に示した。ここにおいて数平均分子量 (\overline{M}_n) は GPC により求め、カルボキシル基含量 (CN) はポリマーのクロ

Table 6.1 Characteristics of copolyesters

Copolyesters ^{a)}	A-1	A-2
TP	50	50
IP	48	42
IS	2	8
ED	50	50
DPD	50	50
Properties ^{a)}		
\overline{M}_n ($\times 10^{-4}$)	1.2	1.0
CN (eq / 10^6 g)	13	18

a) Abbreviations are given in the text.

ロホルム溶液を N/10 - カリウムエタノール溶液を用いて滴定して求めた。軟化点 (T_g) はリングアンドボール法により求めた。

6. 2. 2 ポリエステルの分散および溶解による

コーティング液の調製

ポリエステル A-1 または A-2 300g を水溶性有機化合物 2 - ブトキシエタノール (BEA) 150g 中に 135℃ の温度で 2 時間溶解させた。この溶液に水 550g を少しずつ加へ 70℃ で 2 時間攪拌し、さらにこれらを室温に冷却して水系ディスパージョン D-1、D-2 を得た。さらにポリエステル A-1 300g をトルエン (TOL) 700g 中に 100℃ で 1 時間かけて溶解し、透明で均一な溶液 S-1 を得た。100g の D-1 または S-1 とヘキサメトキシメチロールメラミン (サイメル 303、アメリカンシアナミド社製) 7g を 200ml のプラスチックビーカーに入れ室温で 30 分間良く攪拌し、コーティング液 D-3 および S-3 を得た。これらのコーティング液の特性を Table 6.2 に示す。使用した 2 - ブトキシエタノールおよびトルエンは市販特級品 (半井化学薬品 (株) 製) を水はイオン交換水を使用した。

Table 6.2 Characteristics of dispersions and solutions

	D-1	D-2	D-3	S-1	S-2	S-3
Composition						
Copolyesters (g)						
A-1	30	---	---	30	---	---
A-2	---	30	---	---	30	---
BEA (g)	15	15	---	---	---	---
TOL (g)	---	---	---	70	70	---
Water (g)	55	55	---	---	---	---
Dispersion (g)						
D-1	---	---	100	---	---	---
Solution (g)						
S-1	---	---	---	---	---	100
Melamine (g)	---	---	7	---	---	7
Characteristics						
Appearance	Translucent	Translucent	Translucent	Clear	Insoluble	Clear
Solid (wt%)	30	30	34	30	---	34
Viscosity (cps)	1350	760	1300	3200	---	3100

6. 2. 3 皮膜の調製

試料の水系ディスパーション (D-1～D-3) または溶液 (S-1またはS-3) を亜鉛メッキ鋼板上にワイヤーバー #25 を用いて塗布した後、一定の条件で乾燥または架橋し、皮膜 F-1～F-5 を得た。これらの乾燥条件および架橋条件を Table 6.3 に示す。

6. 2. 4 物理特性の測定

水系ディスパーションおよび溶液の粘度は回転粘度計（東京計器（株）製、EM 型）を用い、25℃で測定した。水系ディスパーションおよび溶液のポリマー濃度は各々 10.0g をテフロンシートで作製したボートに取り、0.1 mmHg の真空下、100℃で4時間さらに150℃で4時間乾燥した後、試料の重量変化より求めた。これらの物性値を Table 6.2 に示した。皮膜の接触角は静置液滴法により温度 20 ± 2 °C、湿度 50% でエルマ光学（株）製接触角測定装置（ゴニオメーター式：エルマ G-1 型）を用いて測定された。静置液滴として水、ヨウ化メチレンの2種を用いた。各々の接触角を Table 6.4 に示す。

Table 6.3 Coated films from dispersions or solutions

Coated films	Dispersion or solution used	Drying ^{a)}			Curing	
			temp. (°C)	period (h)	temp. (°C)	period (h)
F-1	D-1	1st	20	120	---	---
		2nd	70	48	---	---
F-2	D-2	1st	20	120	---	---
		2nd	70	48	---	---
F-3	S-1	1st	20	120	---	---
		2nd	70	48	---	---
F-4	D-3	1st	20	120	---	---
		2nd	70	48	200	0.5
F-5	S-3	1st	20	120	---	---
		2nd	70	48	200	0.5

a) First step / under atmospheric pressure; 2nd step / under 0.3 mmHg.

Table 6.4 Contact angles of coated films

Film	Contact angle (deg)	
	H ₂ O	CH ₂ I ₂
F-1	52 ± 2	20 ± 4
F-2	40 ± 4	21 ± 4
F-3	53 ± 2	20 ± 4
F-4	49 ± 2	20 ± 4
F-5	53 ± 2	25 ± 4

6. 2. 5 皮膜の表面組成分析

皮膜の表面組成分析を X 線光電子分析装置 (ESCA, 島津製作所製 850 型) により、励起 X 線として Mg K α 線 (1253.6 eV) を用いて 10^{-6} pa 以下の真空下において測定した。X 線源の電圧を 8KV、電流を 30mA とし得られた C、N、S、Na の元素分析を行った。各々の表面元素分布を Table 6.5 に示す。

6. 3 結果と考察

6. 3. 1 ポリエステルの組成と特性

ポリエステル組成と特性値を Table 6.1 に示した。A-1、A-2 は親水性成分 5 - スルホイソフタル酸モノナトリウムを全酸性成分に対してわずか 2mol% または 8mol% 含有し、イソフタル酸が 6mol% 違う以外はポリマー組成はほぼ同じであり、疎水性のポリマーである。次に、A-1 と A-2 における数平均分子量及びカルボキシル基含量などのポリマー特性はほぼ同じと見なすことができる。

Table 6.5 Surface compositions of coated films by ESCA

Film	Intensities of elements (-)						
	C	N	S	Na	S / C	Na / C	N / C
F-1	63520	---	222	673	0.004	0.011	---
F-2	74513	---	1100	2252	0.015	0.030	---
F-3	76082	---	216	512	0.003	0.007	---
F-4	51690	25044	75	196	0.001	0.004	0.485
F-5	65912	5968	163	357	0.002	0.005	0.091

6. 3. 2 コーティング液の特性

Table 6.2 にコーティング液 D-1～D-3、S-1～S-3 の特性を示した。D-1～D-3 は不均一な水系ディスパージョンで、S-1 と S-3 は均一な溶液である。しかし、ポリエステル A-2 は極性が高くトルエンには溶解せず、溶液として得られなかった (S-2)。D-3 と S-3 は D-1 と S-1 の各々にメラミンポリマーを配合したものであるが、ポリマー濃度は 34wt% に上昇したものの外観上の変化はほとんどみられなかった。

6. 3. 3 未架橋ポリエステル皮膜の表面特性と表面組成

Table 6.4 に示した水の接触角は F-3、F-1、F-2 の順に小さくなるが、何れもわずかな差である。また、ヨウ化メチレンに対する F-2 の接触角は F-1 や F-3 よりも少し大きいがほとんど差はない。一方、Table 6.5 の ESCA による表面元素分布分析結果では、S/C 及び Na/C が F-3 より F-1 でわずかに大きな値を示し、F-2 で最も大きな値を示していることが分かる。これは F-3、F-1、F-2 の順で皮膜表面に親水基が多く存在することを示唆し、皮膜中の親水基 (SO_3Na) 含量は F-1 や F-3 より F-2 の方が多くなっていることが予想される。皮膜中の親水基濃度として F-2 が最も高い値を示すことは Table 6.1 に示した組成

比からも容易に理解できる。一方、同じポリエステル A-1 を使っているにもかかわらず F-1 と F-3 との間のわずかな差はコーティング液の特性上の違いが原因と考えられる。水系ディスパーションでは疎水性のポリマー鎖同士が会合し、粒子を形成し、その表面に SO_3Na 基を配向させている粒子モデル¹³⁾ が考えられる。これに対し、均一な溶液 (S-1) では疎水性ポリマー鎖はトルエンにより溶媒和され、十分な広がりを持ちながらわずかに存在する親水基により部分的に会合しているような溶媒和モデルが考えられる。このようなコーティング液が塗布された後造膜される過程で、これらの会合モデルがそのまま維持され、会合モデルに似た表面が皮膜上に形成される可能性がある。F-1 と F-3 の間のわずかな差はこのようなものであると思われる。F-2 の特性は Table 6.4 と Table 6.5 の結果より明らかであり、何れも 5 - スルホイソフタル酸モノナトリウム含量の多いことによるものである。

6. 3. 4 架橋ポリエステル皮膜の表面特性と表面組成

F-4 と F-5 はメラミンポリマーで架橋された皮膜である。Table 6.4 に示したように F-4 の水接触角の値は F-1 に比べ少し小さく、水の濡れがよくなっている。これはメラミンポリマーによるものである。しかし、F-5 ではほとんど変化は見ら

れない。さらに、F-4、F-5 両膜の接触角を比較すると水、ヨウ化メチレン共に F-4 の方が小さな値を示す傾向がある。次に、Table 6.5 に示した ESCA による表面元素の存在比では N/C の値が F-4 と F-5 との間で大変大きな差が認められる。窒素元素はメラミンポリマーに由来するものであるが、F-4 では N/C が 0.50 に近い大きな値を示していることより、メラミンポリマーが皮膜表面近くに偏在していることが予想される。一方、F-5 では F-4 の場合の約 20% のメラミンポリマーしか皮膜表面に存在せず、皮膜表面だけではなく皮膜中に均一に分布していることが予測される。さらに、 SO_3Na 基に由来する S/C 及び Na/C の値は F-4、F-5 共にメラミンポリマー配合により少し値が小さくなる。F-4 の方が F-5 よりも小さな値を示す。すなわち、F-4 においては皮膜表面にメラミンポリマーが偏在し、 SO_3Na 基を含有するポリエステルは皮膜の表面から遠ざかるように分布していることを示している。一方、F-5 ではメラミンポリマー、ポリエステル共に相溶し、均一に分布していることを示唆している。

6. 4 結 言

本研究の水系ディスパージョンでは水と 2 - ブトキシエタノールの混合溶液中でポリエステルの疎水鎖が相互に会合するこ

とにより粒子が形成される。その粒子表面には親水性の SO_3Na 基が局在している。これにメラミンポリマーが配合されるとメラミンポリマーは水溶性のため混合溶液に溶解し、水系ディスパーション粒子の表面を覆うように分布する。一方、均一な溶液系ではポリエステルが良く溶解するだけでなく、メラミンポリマーもトルエンに良く溶解し、ポリエステルとも良く相溶している。これらの溶液中では水系ディスパーション中とは異なり SO_3Na 基もメラミンポリマーも皮膜中に均一に分布している。

6. 5 文 献

- 1) 青木良栄、接着、12、No.6、427 (1968).
- 2) 八星浮、高分子、25、312 (1976).
- 3) 水村裕、日本接着協会誌、13、No.5、180 (1977).
- 4) 新浪義治、工業材料、25、No.11、101 (1977).
- 5) N. Kotera and K. Takahashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 63, No.8, 2288 (1990).
- 6) 小寺宣一、高木幹夫、高分子論文集、48、No.3、145 (1991).
- 7) 小寺宣一、大橋英之、山本晋平、高木幹夫、
高分子論文集、48、No.7、431 (1991).

- 8) N. Kotera, Y. Mizumura, and H. Miyake, Toyo Boseki Co., LTD, U.S. Patent 4340519.
- 9) 石倉慎一、石井敬三、色材、63, No.3, 143 (1990).
- 10) T. Matumoto and M. Okubo, *Memoirs of Faculty of Engineering, Kobe University*, 20, 229 (1974).
- 11) 大久保政芳、一角泰彦、松本恒隆、日本接着協会誌、17, 185 (1981).
- 12) C. L. Zhao, F. Dobler, T. Pith, Y. Holl and M. Lambla, *J. Colloid Interface Sci.*, 128, 437 (1989).
- 13) 界面化学研究会、“水溶性高分子水分散型樹脂、総合技術資料集”、経営開発センター出版部、東京 (1981), pp. 373 - 380.

第 7 章 結論

この研究では、従来水性化が不可能とされていた疎水性ポリエステルを水性化することが出来た。すなわち、ジエチレングリコールを含まないばかりか 5 - スルホイソフタル酸モノナトリウムの濃度も 2mol% と極端に低い疎水性ポリエステルは水には溶解しないが、2 - ブトキシエタノールのような共溶媒の存在する水性媒体中では青白色の粒子状に分散し、粒径 1000nm 以下で粒径分布の狭い新規で安定な水系ディスパージョンが得られることが明らかになった。ついで、非晶性ポリエステルを 2 - ブトキシエタノールのような共溶媒に一旦溶解した後、この溶液に水を添加して水系ディスパージョンを得る方法を試みた。ポリエステルの 2 - ブトキシエタノール溶液に水を添加していく過程で溶液粘度が大きく低下すると同時に溶液が白濁し粒子を形成する。この方法によっても 1000nm 以下の粒径を有する微少で安定な水系ディスパージョンが得られた。これらの現象はポリマー鎖の会合状態の変化と対応している。すなわち、水を加える過程で親水基の会合が解け、ポリマーの疎水鎖会合へと変化しながら粒子を形成する。さらにポリマー鎖中の親水基への水和により安定化する水系ディスパージョンの生成機構及び粒子内ではポリエステルの疎水鎖が会合し、親水基が粒子表面に局在し、水相と接する粒子構造モデルを提案

した。これと同じ分散方法を用いて結晶性ポリエステルの水性ポリエステルを得ることも試みた。すなわち、親水性成分として5-スルホイソフタル酸モノナトリウムを全酸性成分に対して2mol% 共重合した結晶融点が200℃以下のポリエステルを2-ブトキシエタノールのような共溶媒に溶解後、水を添加した。結晶性が強くポリマー鎖間の相互作用が強い場合、分散性や安定性は低下するが、結晶融解熱が400 cal/ unit 程度までであれば安定性にも優れ、非晶性ポリエステルと同様に粒径1000nm 以下の水系ディスパージョンが得られることが明らかになった。ポリエステルが2-ブトキシエタノールに良く溶解すること及び結晶性が強過ぎず粒子間で再凝集を起こさない範囲にあることが安定な水系ディスパージョンを得るために重要である。さらに、このようにして得られた水系ディスパージョンにおいて2-ブトキシエタノールの挙動を調べ、その役割を検討した。水系ディスパージョンを遠心分離装置を用いポリマー粒子層と上澄液層とに分離したところ、2-ブトキシエタノールは両方の層に存在し、粒子中のその濃度は系の温度が上昇すると増大した。2-ブトキシエタノールは両層間を移動することが可能であり、この変化に対応して水系ディスパージョンの粘度も変化する。結晶性ポリエステルから得られる水系ディスパージョンでは粒子中の2-ブトキシエタノール濃度は非晶性ポリエステルの場合より低い。ポリエステルの2-ブトキ

シエタノールに対する溶解性が分散安定性、粒径、及び溶液粘度などに関係が深く、粒子内のポリマー鎖の広がりや粒子間相互作用に大きな影響を与えている。最後に水系ディスパージョン及び同じ疎水性ポリエステルを有機溶媒に溶解して得られる均一溶液を作製し、これらに両親媒性であるメラミンポリマーを配合した溶液などから得られる皮膜について ESCA による表面元素分布測定を行い、比較したところ、メラミンポリマーを混合した架橋皮膜の表面組成に大きな差を見いだした。すなわち、水系ディスパージョンではメラミンポリマーが皮膜表面に局在しているのに対し、均一溶液では皮膜中に均一に分布している。

これらの研究の総括として疎水性ポリエステルを水中に分散させポリエステルディスパージョンを得る方法を見出し、この水系ディスパージョンの生成機構を明らかにすると同時に本研究の水系ディスパージョンがミセル型の粒子構造をとり安定化していることを明らかにした。

謝 辞

本論文を起稿するにあたり御親切なる御指導を賜った
名古屋工業大学工学部高橋憲助 教授、同横田健二 教授、
ならびに高木幹夫 教授に深く御礼申し上げます。

また、終始御鞭撻を賜り、本研究の発表を許可された研
究総括部江藤國臣取締役、総合研究所松井敏美所長、鎌谷
博善主幹、三宅英男主幹、ならびに水村裕主幹に深くお礼
申し上げます。なおまた、実験に協力された山本晋平、
大橋英之、多喜博、竹内浩司各氏に厚く感謝致します。

投稿論文リスト

1. Water-Dispersed Polyesters Containing Polar Groups.
N. Kotera and K. Takahasi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*,
63, 2288-2291 (1990).
2. 極性基含有非晶性ポリエステルのデイスパーション
小寺 宣一、 高木 幹夫、 高分子論文集、
48, 145-149 (1991).
3. 極性基含有結晶性ポリエステルのデイスパーション
小寺 宣一、 大橋 英之、 山本 晋平、 高木 幹夫、
高分子論文集、48, 431-435 (1991).
4. Characteristics of Water-Dispersed Polyesters Containing
Polar Groups.
N. Kotera, H Taki, M. Takaki, and K. Takahashi,
Polym. Bull., in press.
5. Characteristics of Films Formed from Polyesters
Containing Polar Groups.
N. Kotera, H. Taki, T. Harima, H. Ubara, M. Takaki,
and K. Takahashi, *Polym. J.* , in press.