

1999年 6月25日

機能材料工学専攻		紹介教官氏名	伊藤浩一
申請者氏名	桑野一幸		

論文要旨 (博士)

論文題目	アクリル系塗料用星型ポリマーの合成並びにその性質に関する研究
------	--------------------------------

本論文は、自動車用アクリル系塗料の低粘度化あるいはハイソリッド化に有効な星型ポリマーの合成法およびその性質に関する研究についてまとめたものである。

第I章では塗料用の星型ポリマーの分子設計に関する著者の考えをまとめた。塗膜の劣化を考える場合には三次元網目構造を維持できるかどうかの問題となるので、塗膜の耐久性に関する目安として、架橋密度だけではなくプレポリマー1分子当たりの架橋点の数が重要であると考えられる。すなわち、三次元網目構造を形成するためにはプレポリマー分子は最低3個の官能基を持つ必要がある。ラジカル重合における分子量分布、組成分布に関するStockmayerの理論に基づき、プレポリマー1分子当たり3個未満の官能性モノマーを持つ分子の重量分率を計算し、劣化し易さの指標 (Degradation feasibility factor ; DFF) として提案する。従来長く用いられてきた塗料および現状のハイソリッド塗料におけるDFFの計算結果から、DFF=4.5は実用塗料の塗膜耐久性に関する一つの目安と考えて良い。

同一の塗料濃度で粘度を低下させるためには、プレポリマーを低分子量化すれば良いが、それではDFFが低下する。DFFを低下させずに低粘度化するための方法として、本研究ではプレポリマーの星型化を提案する。

星型ポリマーの合成法としては、工業化が容易であること、および枝の数、分子量を制御し易いという点から、マクロモノマーを用いる方法を選択した。しかし、市販のマクロモノマーはしばしば末端に二重結合を持たない分子を含有する。これらは分岐ポリマーの中に入らないので、このような分子の存在はDFFの悪化の原因となる。マクロモノマーの純度 (末端二重結合導入率) は、プレポリマーとグリシジルメタクリレートとの反応の前に過剰の連鎖移動剤を除去することによって、ほぼ100%にできることを見いだした。

また、本研究で用いた星型ポリマーはマクロモノマー合成時に使用した連鎖移動剤に起因するイオウを含有するため、耐光劣化を生じる。現象解析および分子軌道法を用いた計算結果から、スルフィド結合の光吸収による解離反応が主要因であると結論し、スルフィド結合をスルホン化することで耐光性を向上できることを見いだした。

第II章ではハイソリッド塗料への星型ポリマーの適用性検討についてまとめた。実際の塗料用樹脂に近い組成、分子量の星型ポリマーを合成して、そのハイソリッド効果の測定および耐光性試験により、第I章の分子設計の考え方が正しいことを確認した。

第III章では関連して行ったその他の研究についてまとめた。まず、イオウを含まないマクロモノマーの合成に関する研究に加えて、簡便な擬星型ポリマーの合成法として、二官能性モノマーを用いる合成法に関する研究についてまとめた。

最後に自動車用塗料における構造粘性付与剤の効果に関する研究についてまとめた。本研究では瞬時にずり速度を切り換えることができる粘弾性測定装置を製作し、ずり速度変化に伴う粘性挙動における構造粘性付与剤の効果について研究した。その結果、低ずり速度領域においては非常に弱い構造が形成されることによって粘度が増加し、ずり速度が高くなるとその構造が破壊されて粘度低下が起こることが確認できた。