図3 推進剤線燃速と燃焼圧力との関係

(I): $r_1 = k_1 P^{n_1}$, $n_1 = 0.400$, (II): $r_2 = k_2 P^{n_2}$, $n_2 = 0.462$

希釈剤としてクマロン CL の添加をこころみたが有効であることを認めた。この場合、クマロン CL は非反応性であると推論できる。

生成した弾性体網目構造の弾性鎖の鎖長は、通常の加リウゴムに比較して非常に短いため、応力-ひずみの関係はゴム弾性の式から偏奇し、また組成によって物性値の変化する方向もまちまちである。

クマロン CL を添加して粘結剤の粘度を低下させ、注型法によって推進剤を製造することが可能であるが、本研究で採用した、粘結剤を使用した推進剤はポリブタジエン系推進剤として比重が高いのは一つの特長であろう。

原料ポリブタジエンの分子量の測定に御協力を賜った、工業技術院電気試験所、小沢丈夫氏に感謝致します。

ポリ酢酸ビニルよりのキレート架橋塗料^{*1}

(昭和40年4月26日受理)

竹下 寿雄・宮内 徳之・今井 玲子^{*2}

酢酸ビニルおよび酢酸ビニルにアクリル酸エチルを配合したモノマー成分に 9:1 モル比ないし 39:1 モル比のアセト酢酸アリルを加えて共重合させ線状構造ポリマーを作った。その溶液に当量のアルミニウムトリス(アセト酢酸エチル)およびジブトキシチタンビス(アセト酢酸エチル)などを加えてクリヤワニスとし塗布後 150°C で 30 分焼付けると、キレート交換反応を起し強固なキレート架橋結合による三次元構造塗膜を得ることができた。得られた塗膜のうちすぐれたものは塗膜スオード硬度 40、鉛筆硬度 3H、耐熱湯性 30 分異常なし、耐キシレン性、耐酸性 (10% 硫酸) 3 日異常なし、耐アルカリ性 (5% カセイソーダ) 3 日後少し白化というような性質を示した。

1 緒 言

ポリ酢酸ビニルは塗料としては屋内用エマルジョン塗料の形で用いられているが、ラッカーとか焼付塗料としては耐候性、耐溶剤性など悪く用いられていない。これは主としてその一次元構造に原因があると思われるので、もし塗布後その鎖状ポリマーに何らかの方法で架橋を起すことができればその塗膜物性を改善し溶液型塗料として用い得る可能性がある。

著者らは塗料へ金属を導入することによって種々塗膜の物性を改善し得ることを見出したが^{1,2)}、Me-O-C 結合 (Me は金属) は必ずしも化学的抵抗力がすぐれていないために耐アルカリ性などの点で満足なものではなかった。しかし金属キレート結合は Me-O-C 結合よりも化学的に強くこの結合で架橋をすれば相当丈夫な塗膜を得ることが期待される。

キレート結合によってポリマーを作る、すなわちキレートポリマーの考えはアルミニウムの場合 Patterson ら³⁾がジイソプロポ

キシアルミニウムモノ (アセチルアセトン) とエチレンビスアセト酢酸エステルの反応などで試みたが、分子量 2000 以下のものしか得られなかった。また同じ報告で Patterson らはアルミニウムキレートに他のキレート化剤を加えて加熱することによりキレート交換反応を起こすことができることを見出した。

著者らはこれらの考えに基づき、まず酢酸ビニルにキレート化能力と重合能力を持ったモノマーたとえばアセト酢酸アリルを少量配合して重合させ式 I の線状ポリマーをつくり、これにキレ

ト化部と当量のアルミニウムおよびチタンキレート類を添加してワニスを作り、塗布後焼付けてキレート交換反応またはキレート化反応で架橋を起し三次元構造の不溶性塗膜を得ようとした。たとえば式 I の鎖状ポリマーにアルミニウムトリス(アセト酢酸エチル)^{*3}を加えて焼付けたときの反応はキレート交換反応

3) T. R. Patterson, F. J. Pavlik, A. A. Baldoni, R. L. Frank, *J. Am. Chem. Soc.*, 81, 4213 (1959).

*3 以下 Al(EtAc)₃ と略記する。

*1 この研究を「金属樹脂に関する研究 (第3報)」とする。

*2 Toshio TAKESHITA, Noriyuki MIYAUCHI, Reiko IMAI
鹿児島大学工学部応用化学教室：鹿児島市鴨池町。

1) 竹下, 宮内, 今井, 工化, 68, 1594 (1965).

2) 竹下, 宮内, 工化, 68, 1721 (1965).

mol) にアセト酢酸エチル 65 g (0.5 mol) を加え 70°C 以下で発生するブタノールを減圧留去して製造した。

黄色液体で Ti 含量 11.8% (理論値は 12.1%), n_D^{20} 1.4874 であった。赤外吸収スペクトルを TBT とともに図2に示す。TBT の吸収と $(\text{BuO})_3\text{Ti}(\text{EtAc})$ 吸収との主な違いを山本ら⁹⁾, Mecke ら¹²⁾, 南ら¹³⁾の文献を参照して調べれば

790 cm^{-1} : γ (C-H)

1167 cm^{-1} : ν (C-O) (Et-O)

1278 cm^{-1} : ν (C-O) (O=C-O)

1525 cm^{-1} : ω (C=C), 1608, 1638 cm^{-1} : ω (C=O)

によるものと思われる。ただし γ はキレート環面外変角振動による吸収を示す。

図2 チタン化合物の赤外吸収スペクトル

A: $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$, B: $\text{Ti}(\text{OBu})_4$, C: $(\text{BuO})_3\text{Ti}(\text{EtAc})$, D: $(\text{BuO})_2\text{Ti}(\text{EtAc})_2$

2.1.4 ジブトキシチタンビス (アセト酢酸エチル)^{*6} 山本らの方法¹¹⁾を参考にし TBT 170 g とアセト酢酸エチル 130 g から $(\text{BuO})_3\text{Ti}(\text{EtAc})$ の場合と同様にしてつくった。黄色液体で n_D^{20} 1.4900, Ti 含量 10.28% (理論値は 10.60%) であった。赤外吸収スペクトルは図2に示したが, $(\text{BuO})_3\text{Ti}(\text{EtAc})$ とあまり変らない。

2.2 酢酸ビニルコポリマーの製造

市販品を蒸留した酢酸ビニルを少量のアセト酢酸アリルと共重合させてキレート化剤を含んだ酢酸ビニルポリマーを調製した。

2.2.1 アセト酢酸アリルの製造 アセト酢酸エチル 100 g とアリルアルコール 200 g, 1N エタノールカリ 10 ml を 500 ml 三ツ口フラスコで還流反応させ, 生成したエタノール, アリルアルコールを留去した後, 減圧 (7~8 mmHg) で蒸留し 76°C の留分を取った。収量 96.7 g でヨウ素価で分析したところアセト酢酸アリル濃度は 57.1% であった。残りは未反応アセト酢酸エチルと思われる。アセト酢酸エチルは存在しても溶液重合にはあまり影響がないのでそのまま使用した。

12) R. Mecke, E. Funck, Z. Electrochem. 60, 1124 (1956).

13) 南, 高野, 石野, 工化, 60, 1406 (1957).

*6 以下 $(\text{BuO})_2\text{Ti}(\text{EtAc})_2$ と略記する。

2.2.2 酢酸ビニルとアセト酢酸アリルの共重合 酢酸ビニルにアセト酢酸アリルを混合して共重合させてみた。まず酢酸ビニルとアセト酢酸アリルを9対1モルの割合に混合し, アセト酢酸アリルに伴うアセト酢酸エチルを考えに入れて不足分だけトルエンを加えてモノマーの 80% 溶液とし, これにモノマーの 0.5% の過酸化ベンゾイルを加え, 2 g ずつの封管とし 80°C の油浴に浸して重合させて一定時間ごとに1本ずつ取り出しトルエンで希釈しヘキサン中に注いでポリマーの沈殿をつくり重合率曲線を求めた。図3にその曲線を示す。

図3 重合率曲線

大体 10 時間で 70%, 24 時間で 80% 近い重合率を示している。つぎに共重合しているか否か 24 時間後のポリマーの赤外吸収スペクトルを測定して酢酸ビニル, アセト酢酸アリル各単独ポリマーの赤外吸収スペクトルと比較した。図4に示すがコポリマー中には酢酸ビニルはなく, ポリアセト酢酸アリルのみにある 1315 cm^{-1} のエノール形の C-O 伸縮振動吸収⁸⁾と 1650 cm^{-1} の水素結合した C=O の伸縮振動⁸⁾吸収が現われており, 明らかに共重合していることを示している。

つぎにこの 24 時間コポリマーをアセトンを溶剤にして極限粘度を測定したところ 0.195 であった。かりにポリ酢酸ビニルの場合の桜田の式¹⁴⁾ $[\eta] = 7.15 \times 10^{-4} \times M^{0.62}$ を適用して平均分子量を計算すると約 8500 になる。

図4 ポリマーの赤外吸収スペクトル

A: ポリ酢酸ビニル, B: ポリアセト酢酸アリル, C: コポリマー

14) 桜田, 千葉, 工化, 47, 135 (1944).

表 2 塗 膜 試 験

番 号	コポリマー	キ レ ー ト	焼付温度 (°C)	塗膜状態	硬 度		光 沢	屈 曲	耐熱湯性	耐 酸 性	耐アルカリ性	耐溶剤性
					スオード	鉛 筆						
1	A 1	な し				2 H		不	塗膜破壊	は ぐ り	溶 解	溶 解
2	"	Al(OPr) ₂ (EtAc)			ゲ			ル		化		
3	"	Al(EtAc) ₃	150	無色透明	40	3 H	93	不	少し白化	変化なし	1日はぐり	変化なし
4	"	"	120	"	36	2 H		不	ふくれ10F	1日はぐり	1日溶解	"
5	A 2	"	150	"	46	3 H	92.5	不	ふくれ7D	変化なし	1日ふくれ3M	"
6	"	"	120	"	34	2 H	92.5	不	ふくれ8D	1日はぐり	1hr はぐり	"
7	A 3	"	150	"	36	3 H	91.5	不	ふくれ7D	変化なし	2日はぐり	"
8	"	"	120	"	34	2 H	92.0	不	ふくれ7D	3hr はぐり	10min はぐり	"
9	B	"	150	"	34	2 H	93	合 格	2min 白化	変化なし	は ぐ り	"
10	A 1	(BuO) ₂ Ti(EtAc)	150	やや曇り	44	3 H	89	不	変化なし	ふくれ9F	ふくれ5M	"
11	"	(BuO) ₂ Ti(EtAc) ₂	150	うす茶色透明	40	3 H	91	不	変化なし	変化なし	少し白化	"
12	"	"	120	"	34	2 H	90	不	ふくれ10D	3hr はぐり	3hr はぐり	"
13	A 2	"	150	"	42	3 H	92	不	変化なし	変化なし	2日はぐり	"
14	"	"	120	"	30	2 H	91	不	ふくれ7F	1日はぐり	3hr はぐり	"
15	A 3	"	150	"	44	3 H	92.5	不	変化なし	変化なし	ふくれ5M	"
16	"	"	120	"	26	2 H	91	不	ふくれ8F	"	1日溶解	"
17	B	"	150	"	46	3 H	98	合 格	変化なし	"	3日溶解	"

2・2・3 ワニス用コポリマーの製造 つぎにワニス製造用のコポリマーを製造したが、製造条件その他を表1に示す。

表1 酢酸ビニル、アセト酢酸アリルコポリマーの製造

コポリマー 名称	酢酸ビニル (g)	共 重 合 成 分	同 重 量 (g)	同モル比	反応時間 (hr)
A 1	77.4	アセト酢酸アリル	14.2	9:1	24
A 2	81.7	同 上	7.1	19:1	15
A 3	83.9	同 上	3.6	39:1	10
B	60.2	アクリル酸エチル アセト酢酸アリル	25.0 7.1	7:2.5 :0.5	10

表1記載のモノマーを三口フラスコにとりトルエンを加えアセト酢酸アリルに伴うアセト酢酸エチルとトルエンを溶剤にし、80% 溶液にして過酸化ベンゾイルをモノマーの0.5% 加え100°Cの油浴に浸し、窒素ガスを表面に送りながら重合させた。表に示す反応時間で中止し、減圧で未反応の酢酸ビニルや溶剤を留去したのち、再びトルエンを加え50% 溶液にしてワニス用に供した。コポリマーBは塗膜可撓性改善の目的のためにアクリル酸エチルを共重合させたものである。

2・3 塗膜試験

2・2 でつくった各コポリマーに2・1のキレートを配合してクリヤワニスをつくって焼付け試験した。配合割合はたとえば酢酸ビニル、アセト酢酸アリルコポリマーの場合は、そのポリマー中のアセト酢酸アリル1モルに対し金属キレート1/2molの割合に配合し焼付けして丁度過不足なく橋架けできるようにした。ワニスはすべて50% トルエン溶液の形で厚さ2ミルのドクターブレードで8×11cmのガラス板2枚と5×15×0.03cmのブリキ板1枚に塗装し表2の条件で焼付け、23°C、50% 湿度の恒温恒湿室中に2日放置したのち塗膜の各性質を測定した。塗膜硬度はスオード硬度と鉛筆硬度を調べ光沢は東芝CGS-3型光電色沢計でガラス板を100として測り、屈曲試験は3mmの心棒を中心にして曲げ試験を行ない、180度曲げて塗膜に亀裂の入らなかったものを合格とし亀裂の入ったものは不合格として表中不と記した。

一方、ガラス板を4枚に切りその一枚ずつを用いて化学試験を行なった。耐アルカリ性は5% 水酸化ナトリウム水溶液、耐酸性は10% 硫酸、耐溶剤性はキシレンを入れたビーカー中に塗膜の約60%を浸し3日間放置し途中で変化の現われたものは現われた時間と状態を調べ、他のものは3日後の状態を記録した。耐熱湯性は静かに沸騰する水に浸し、30分後の状態を記録した。結果を表2に示す。

3 考 察

表2の番号1すなわちキレートを加えないまま溶剤のみを追いつ出してつくった塗膜は常温では硬いフィルムになるが、一次元構造であるために耐溶剤性その他は全然悪い。キレートを添加するとこれらの性質が非常に改善される。ただし番号2のAl(OPr)₂(EtAc)を橋架け剤に用いた場合は反応が激しすぎて混合しただけでゲル化してしまう。他の場合はゲル化せず硬いフィルムが得られた。(BuO)₂Ti(EtAc)の場合は塗膜の抵抗力はよかったが塗膜がやや曇っていた。Al(EtAc)₃、(BuO)₂Ti(EtAc)₂を橋架け剤に用いた場合は透明な強い塗膜が得られた。焼付け温度は150°Cの方がよく120°Cでは硬化が不十分である。150°C、30min 焼付けると十分硬化し硬度は鉛筆で3Hに達する。光沢もよいが可燃性はアクリル酸エチルを少し配合した方がよく、光沢もその方がよいようである。耐酸性、耐溶剤性は上記2種のキレートいずれの場合も良いが、耐熱湯性、耐アルカリ性の点で(BuO)₂Ti(EtAc)₂を用いた方がよい塗膜が得られる。コポリマー中のキレート化ポイントは39:1モル比でアセト酢酸アリルを用いた場合でもほとんど耐化学抵抗力に差はない。なお表記していないが塗膜の付着性は非常によい。

以上の結果からみると予想通りキレート交換による橋架けが走ったものと推定される。

(昭和40年4月、日本化学会第18年会発表)