論 文

Rheological Behavior of PMMA Powder/ Associating Polymer Suspensions

Misao HORIGOME^{*1}, Makoto YADA^{*1}, and Takenobu ISODA^{*2}^{*1}Central Research Laboratories, Dainippon Ink and Chemicals Inc.,

631 Sakado, Sakura, Chiba, 285-0078, Japan

Kawamura Institute of Chemical Research, 631 Sakado, Sakura, Chiba, 285-0078, Japan

Rheological behavior was examined for suspensions of PMMA powder/associating polymer solution. Hydrophobically modified ethoxylated urethane (HEUR) was used as the associating polymer. Suspensions showed non-Newtonian flow at lower HEUR concentrations. Flocculation and sedimentation of PMMA powder was induced by the addition of HEUR polymer in this concentration range, suggesting that associating thickeners also act as flocculant. Suspensions showed Newtonian flow at higher HEUR concentrations. In this concentration range, aqueous solutions of HEUR showed linear viscoelastic behavior which was caused by networks of hydrophobically associated HEUR polymers. Frequency dependence of the storage modulus and the loss modulus of HEUR solutions and PMMA/HEUR suspensions showed almost straight lines with slopes of 2 and 1, respectively. The relaxation time of HEUR aqueous solutions estimated from master curves was independent of the polymer concentration. The relaxation time of PMMA/HEUR suspensions was almost the same as that of HEUR aqueous solutions. These results imply that the dispersed particle does not affect the lifetime of intermolecular junction. Viscosity and relaxation time of HEUR aqueous solutions showed Arrhenius type of dependence on temperature, but a deviation occurred above a certain critical temperature. Flow curves of suspensions changed from Newtonian to non-Newtonian and frequency dependence of moduli yielded a shoulder at this critical temperature even in the higher HEUR concentration range. It is deduced that the association of hydrophobic groups was destroyed by increasing temperature, and resulted in the flocculation of the particles. This temperature-induced flocculation was thermoreversible, because the shoulder in frequency dependency of moduli disappeared with decreasing temperature.

Key words: Associating polymer/ HEUR thickener/ Poly(methyl methacrylate)/ Dynamic viscoelasticity/ Thermoreversible flocculation

PMMA/会合性ポリマー系サスペンションのレオロジー

堀米 操^{*1}, 矢田 真^{*1}, 磯田 武信^{*2}

(原稿受理: 1998年1月12日)

1. 緒 言

近年, 地球環境保全の観点から有機溶剤排出量を削減すべく溶剤系塗料から水系塗料への転換が求められている。しかしながら, 塗料の主流は依然として溶剤系であり, 完全な転換は未だに出来ないでいるのが現状である。一つには水系塗料の方が価格面で不利であること, そしてもう一つには水系塗料が性能面で溶剤系塗料に追いついていない点にある。水溶性樹脂を用いた塗料は塗布適性の面では従来の溶剤系塗料とほぼ同等の性能を得ることが可能であるものの, 用いる樹脂がかなり限定されてしまうために塗膜として要求される性能を十分満足することが出来ない場合が多い。ラテックスに代表されるような水分散型の樹脂を用いることにより使用可能な樹脂の種類が増え, 塗膜の性能の向上が図れる。従って水系塗料の中でも今後は水分散型の樹脂を用いた塗料が増えるものと予想される。水分散型樹脂を用いた場合の問題は, 塗料のレオロジー特性が分散系特有の複雑な挙動を示すこと, そ

してこれにより塗布の際にトラブルを生じやすくなることである。水分散型塗料の開発設計にあたっては, そのレオロジー特性を良く把握することがこれまでの溶剤系以上に重要なポイントとなる。水分散型塗料の場合は分散媒である水が低粘度であるためにシックナー (増粘剤) 等のレオロジーコントロール剤が用いられることが多い。中でもそのユニークな特性ゆえに近年注目を集めているのが会合性ポリマーである。会合性ポリマーのシックナーとしての特徴は, 疎水基の分子間会合によるネットワーク構造が生じることにより系の粘度が上昇し, また粘弾性的な性質も付与することが可能であり, なおかつ非ニュートン性をあまり示さない点, また, さらに分散粒子とポリマーの疎水基との会合も生じてサスペンションを安定化させる点にあると言われている。

会合性ポリマーに関してはこれまでも多くの研究がなされている。特に主鎖が親水性で両末端に疎水基を有するタイプのポリマーに関しては, ビレン等をプローブとした蛍光スペクトルによる会合状態の研究や,^{1,2)} 会合性ポリマー水溶液の流動挙動や粘弾性挙動に関する研究^{3,4)}がある。また, transient network theory に基づく理論的検討が田中らによってなされ,⁵⁻⁷⁾ 粘弾性挙動と理論との対応についてはAnnableらの報告が詳しい。⁸⁾ また, 最近では会合状態に界面活性剤が与える影響についての研究^{9,10)}等がある。

^{*1} 大日本インキ化学工業 (株) 総合研究所

〒285-0078千葉県佐倉市坂戸631

^{*2} (財) 川村理化学研究所

〒285-0078千葉県佐倉市坂戸631

側鎖に疎水基を有するポリマーの自己組織化に関しても、NMRの緩和時間からの運動性の変化の観測や、^{11), 12)} 種々のラベル化を行ってESRスペクトル¹³⁾や蛍光スペクトル¹⁴⁾を観測した微視的な運動性の評価などがなされている。巨視的な視点からの検討については、光散乱を用いたもの、¹²⁾ レオロジー的な手法を用いたもの等がある。¹⁵⁾

われわれは、水分散型樹脂のモデルとしてPMMA微粒子を用い、これと会合性ポリマーからなる分散系のレオロジーについての検討を行った。会合性ポリマーは、水溶性のポリエチレンオキシドウレタンポリマーの両末端を疎水基でエンドキャップした hydrophobically modified ethoxylated urethane (HEUR) ポリマーを用いた。本報告ではPMMA/HEUR系サスペンションについて、ポリマー濃度や温度がレオロジー特性に与える影響について報告する。

2. 実験

会合性ポリマーはRohm and HaasのPrimal RM-825を用いた。RM-825は前述のように両末端に疎水基を有するテレリックポリマーのひとつ、Hydrophobically modified Ethoxylated Urethane (HEUR) ポリマーで、通常 HEUR と略称されるタイプのものである。その骨格をFig.1に示した。

Fig.1 Molecular formula of HEUR.

重量平均分子量は約2.5万であり、末端のアルキル鎖長は炭素数10程度である。RM-825は固形分 (HEUR) 25wt%のブチルカルビトール/水=25/75の水溶液の状態では供給されており、今回はこれをシックナーとしてそのまま用いた。水分散型樹脂のモデル物質としては綜研化学製の平均粒径250nmのポリメチルメタクリレート微粒子MP-1450を用いた。

PMMA粒子を高速ミキサーを用いて水に分散させ (6000rpm, 5min), さらに超音波分散を15分間行った後に減圧脱泡した。PMMA粒子の濃度は10および20vol%である。この分散液に分散媒中のHEUR濃度が1.1, 3.3および5.5wt%になるようにRM-825を添加し試料とした。レオロジー測定は試料調整1日後に行った。また、別途HEUR濃度1.1, 3.3および5.5wt%のHEUR水溶液を調製しサスペンションと同様の測定を行った。

調製したサスペンションの粒度分布は動的光散乱法により測定した。用いた装置は日機装 (株) 製のMICROTRAC UPA-150である。

粘弾性測定はRheometrics社製のRFS-IIを用い、Couette型のジオメトリーで、また流動挙動の測定はCarri-Med社製のCSL-100を用い、コンプレート型のジオメトリーで行った。温度を1~85℃の範囲で変化させて粘弾性挙動と流動挙動の変化を観察した。粘弾性測定にあたってはサンプルが線形性を示す領域のひずみ (10~100%) を用い、常にオシロスコープあるいはレコーダーでリサージュ図形を確認しながら測定を行った。

3. 結果と考察

3・1 HEUR濃度の影響

3・1・1 HEUR濃度が流動挙動に与える影響

Fig.2にPMMA濃度10vol%のサスペンションの粒径分布を示し

た。数平均粒径が280nmで体積平均粒径/数平均粒径が1.09と平均粒径が一次粒子の粒径に近く、粒径分布も狭いことから非常に良好な分散状態が得られていることが判る。PMMA濃度20vol%の場合にも体積平均粒径/数平均粒径が1.26と若干分布はブロードになるものの比較的良好な分散状態のサスペンションが得られた。これらのサスペンションにHEURを添加してその濃度の影響をみた。

Fig.2 Particle size distribution of PMMA 10 vol% suspension.

Fig.3 Effect of HEUR concentration on flow curve of PMMA/HEUR suspensions. PMMA concentration is 10 vol%.

Fig.3にPMMA濃度10vol%のサスペンションにHEURを添加した系の流動挙動を示した。HEURを添加しない系とHEUR濃度3.3%および5.5%の系ではほとんど剪断速度依存性を示していない。それに対してHEUR濃度1.1wt%の系では比較強い剪断速度依存性を示している。またHEURを添加しない系とHEUR濃度3.3%および5.5%の系は安定した分散状態を保っていたが、HEUR濃度1.1wt%の系は数日程度でPMMA粒子が凝集して沈降が起きた。PMMA濃度を20vol%にするとこの傾向はさらに顕著になり、HEURの添加濃度1.1wt%においてポリマー添加後数分で凝集沈降が起きた。Fig.4にPMMA濃度10vol%, HEUR濃度1.1wt%の系の

粒径分布を示した。HEUR無添加のサスペンションに比較して、数百nm付近の分布がブロードになり、さらに2 μ m以上の大きな凝集構造体が形成されている。HEUR添加により形成された凝集構造体が流動挙動に影響を与えていることがわかる。いったん形成された凝集構造体は超音波分散等を再度行っても再分散が難しく、強い相互作用による凝集構造であることが示唆される。

Fig.4 Particle size distribution of PMMA/HEUR suspension. Concentrations of PMMA and HEUR are 10 vol% and 1.1 wt%, respectively.

3・1・2 HEUR濃度が粘弾性挙動に与える影響

Fig.5にHEUR水溶液の動的粘弾性に与えるポリマー濃度の影響を示した。HEUR濃度は1.1, 3.3および5.5wt%である。1~25℃の範囲における周波数分散のデータから25℃を基準として得たマスターカーブである。なお、本報告中のマスターカーブは全て時間軸方向にのみシフトすることで得られたものである。田中らにより、テレケリックポリマーの場合にはMaxwellモデルに従うような単一緩和の粘弾性を示し、その緩和時間は架橋寿命を、そして緩和強度は弾性に有効に寄与する鎖の数を表すことが示されている。高周波数側の観測が不十分なためにFig.5の結果では G'' のピークが観測出来ていないが、低周波数領域において G' は傾き2、 G'' は傾き1の直線を示しており、実線で示したMaxwellモデルを測定データにカーブフィットした結果と良く一致している。本来であれば G'' にピークを生じ、 G' が平坦になる領域まで観測した後、これにカーブフィットすることにより得られたMaxwellモデルの緩和時間 τ_m 、およびその強度 G で議論すべきであろう。しかしながら装置上の測定周波数の制約や水系であること故の測定可能温度範囲の制約等から、これ以上の高周波数領域での測定は現状では不可能である。低周波数領域の G' および G'' から平均緩和時間および定常状態コンプライアンスを求めると τ_m および G の逆数と一致するが、サスペンションの場合に低周波数側で G' および G'' が直線からずれるケースがあるため決定が難しくなる。そこで本報告ではデータにカーブフィットして得られた τ_m 、 G を用いることにする。ただし、今回報告する粘弾性データのみでこの系が単一緩和であるとみなしているわけではなく、測定可能だった範囲内に存在する、ある一つの特定の緩和機構についての情報とみなして議論をする。

Fig.5 Master curves of HEUR aqueous solutions. $T_r=25^\circ\text{C}$. Solid lines are best fit to Maxwell model.

Fig.5から求めた τ_m はHEUR濃度1.1, 3.3, 5.5wt%について、それぞれ0.9, 1.5, 1.5msとほとんど1ms程度の値を取っている。田中らの理論によれば、これが疎水基による会合の寿命になる。 τ_m が変化しないのに対し G はそれぞれ60, 1,500, 4,000PaでありHEUR濃度1.1wt%の場合、他の2つの濃度に比較して非常に小さな値となっている。この理由は以下のように考えることができる。疎水基の会合は分子内、分子間いずれにおいても形成しうるが、ポリマー濃度が低い場合は主に分子内の会合の比率が多く、ネットワーク構造が十分に発達しないことが予想される。この場合は系の緩和強度は小さいものとなり、 G' 、 G'' は小さい値しか示さない。HEUR濃度1.1wt%の水溶液中においては、ポリマー濃度が低いためにネットワーク構造が十分に形成されていないことが考えられる。

ここまでのHEUR水溶液の動的粘弾性の結果と、前項のサスペンションの流動挙動や粒径分布に与えるHEUR濃度の影響とを考慮すると、HEUR添加時にサスペンションが安定した状態を保つには、疎水基の分子間会合によるネットワークが十分に発達しうる濃度以上の添加量が必要で有ることが判る。会合性ポリマーを増粘剤として用いる際にポリマー添加量が不足すると凝集構造を形成してしまうケースが有るということは工業的には大きな問題となる可能性があり、凝集構造形成のメカニズムの解明が重要である。凝集構造が形成される原因は不明であるが、HEUR無添加の系が安定な分散状態を保っていることやHEUR添加濃度が低い際に凝集が形成されること、形成する凝集構造が強固なものであること等から、HEURが一種の高分子凝集剤としても機能することが考えられる。今後、この凝集構造形成のメカニズムの解明のためにはポリマーの疎水基間の相互作用のみならず、ポリマーの疎水基一分散粒子間の相互作用まで考慮に含め、サスペンションにおけるHEURの会合状態や粒子表面への吸着状態についての検討が必要である。

次いで、PMMA微粒子/HEUR溶液系サスペンションについて動的粘弾性を調べた。PMMA濃度10vol%に調製したサスペンションに対してHEURを添加した結果をFig.6に示す。分散媒中のHEUR濃度は3.3wt%あるいは5.5wt%である。いずれも、5~25℃の範囲における周波数分散のデータから25℃を基準として求めたマスターカーブであり、プロットが測定データで実線はMaxwellモデルにカーブフィットした結果である。なお、HEUR添加濃度

1.1wt%のサスペンションは凝集構造形成による非線形性が著しく、リサージュ図形が楕円にならなかったため考察から除外した。いずれの濃度においてもHEUR水溶液の場合と同様に、低周波数領域において G' は傾き2、 G'' は傾き1の直線を示し、実線で示したMaxwellモデルを測定データにカーブフィットした結果と良く一致している。カーブフィットより求めた τ_m はHEUR濃度3.3wt%、5.5wt%についてそれぞれ1.0、1.2msであり、 G はそれぞれ1,800、3,800Paである。これらの値はいずれも分散媒であるHEUR水溶液の値と大差無い。すなわち、この程度の粒子濃度ではサスペンションの状態でも疎水基の会合寿命には変化がなく、弾性に有効に寄与するポリマー鎖の数も大きく変化しないことがわかる。ただし、今回求めた τ_m を会合寿命とみなして良いかどうかは、今後さらに高周波数側での測定を行ってHEUR水溶液やHEURを用いたサスペンションがMaxwellモデルに従うことの確認や、NMR等の他の手段からの検証が必要となる。

Fig. 6 Master curves of PMMA/HEUR suspensions. $T_r = 25^\circ\text{C}$. Concentration of PMMA is 10 vol%. Solid lines are best fit to the Maxwell model.

3・2 温度の影響

温度によるポリマーの会合状態の変化と、この変化がサスペンションのレオロジー的性質にどう影響するかを調べた。最初にHEUR水溶液について温度の影響を確認した。

Figs. 7, 8はそれぞれHEUR濃度3.3, 5.5wt%についての結果である。高温側の測定時に G' が小さくてほとんど検出不可能になるため、ここでは η^* を示した。HEUR濃度5.5wt%では5-65°Cの範囲で、3.3wt%では5-55°Cの範囲で η^* は周波数によらないほぼ一定の値を示し、温度とともにArrhenius型の変化を示す。それ以上の温度になるといずれのHEUR濃度でも η^* の周波数依存性が乱れ、かつ温度依存性がArrhenius型に従わなくなる。これは、ポリマーの熱運動が活発になり疎水基による会合を保てなくなったことによると思われる。疎水基の会合が切れる温度が濃度によって異なるのは、会合の周囲のポリマーの濃度が異なるためであろう。

Figs. 7, 8の高温域において η^* が低周波数側で大きくなっており、何らかの構造の形成がみられている。一般にポリエチレンオキドは主鎖中のエーテル酸素と水との水素結合によって水溶化するが、水の沸点近くではこの水素結合が切断されるために不溶化する。ここで用いた系は、 η^* がArrhenius型の変化を示す低温域では若干の真珠光沢を有するやや白濁した状態であり、高温域では透

明な液体となる。このことからFigs. 7, 8の高温域においてはHEURの末端疎水基の会合は切断されているが、エチレンオキド部のエーテル酸素と水との水素結合は切断されていないことが予想される。したがって、Figs. 7, 8の高温域における構造形成の原因は現段階では不明である。

Fig. 7 Effect of temperature on complex viscosity of HEUR 3.3wt% aqueous solution.

Fig. 8 Effect of temperature on complex viscosity of HEUR 5.5wt% aqueous solution.

次いでPMMA微粒子/HEUR溶液系サスペンションの粘弾性に与える温度の影響をみた。温度範囲25-65°Cにおける G'' の周波数依存性をFigs. 9, 10に示した。Fig. 9はPMMA濃度10vol%, HEUR濃度3.3wt%の結果であり、Fig. 10はPMMA濃度10vol%, HEUR濃度5.5wt%についての結果である。HEUR濃度3.3wt%の場合は25-55°Cの範囲において、HEUR濃度5.5wt%の場合は25-65°Cの範囲において G'' は傾き1の直線となり、その温度変化もArrhenius型を示す。さらに温度を上げ、それぞれの分散媒であるHEUR水溶液の周波数依存性に乱れが生じ、Arrhenius型に従わなくなる温度領域にな

Fig.9 Effect of temperature on loss modulus G'' of PMMA/HEUR suspension in the range from 25 to 65°C. Concentrations of PMMA and HEUR are 10 vol% and 3.3 wt%, respectively.

Fig.11 Effect of temperature on loss modulus G'' of PMMA/HEUR suspension in the range from 65 to 85°C. Concentrations of PMMA and HEUR are 10 vol% and 3.3 wt%, respectively.

Fig.10 Effect of temperature on loss modulus G'' of PMMA/HEUR suspension in the range from 25 to 75°C. Concentrations of PMMA and HEUR are 10 vol% and 5.5 wt%, respectively.

Fig.12 Effect of temperature on loss modulus G'' of PMMA/HEUR suspension in the range from 75 to 85°C. Concentrations of PMMA and HEUR are 10 vol% and 5.5 wt%, respectively.

ると G' , G'' とともに、それらの周波数依存性曲線にショルダーを示すようになり、高温ほど高い弾性率を示すようになる (Figs.11, 12)。

同様の变化は流動挙動においても観察される。Fig.13にPMMA濃度10vol%, HEUR濃度5.5wt%のサスペンションの流動曲線に対する温度の影響を示した。低温域ではほとんどニュートン流動を示しているが、動的粘弾性の場合と同様に75°C以上では顕著な非ニュートン性を示すようになる。この温度領域では、分散媒であるHEUR水溶液においても若干の構造形成が見られたが、PMMA微粒子を分散質とするサスペンションにおける構造形成の程度はHEUR水溶液よりもはるかに大きい (弾性率の上昇が著しい)。したがって、ポリマーの会合が崩れるような高温領域ではPMMA粒子が凝集構造を形成していると考えられる。

温度による凝集状態の変化が可逆か不可逆かを確認した結果がFig.14である。25°Cから85°Cまで昇温しながら動的粘弾性の測定を行った後、同じサンプルを25°Cまで降温しながら測定し、昇温時と降温時に35°Cと55°Cで測定したデータを比較したものである。昇温時と降温時とで比較的良好に一致していることから、凝集一分散の変化が可逆的であり、高温領域で凝集した粒子が温度の低下により再分散することがわかる。Figs.7, 8に示したポリマー水溶液の場合もその挙動が温度によって可逆的に変化することを確認しており、PMMA粒子の凝集一分散の変化はポリマーの会合状態の変化に対応して起きている。疎水基の分子間会合によるネットワーク構造の発達が不十分な時に粒子が凝集を起こすと考えられるが、温度の低下で容易に再分散することから、凝集一分散のエ

Fig.13 Effect of temperature on flow curves of PMMA/HEUR suspension in the range from 25 to 85°C. Concentrations of PMMA and HEUR are 10 vol% and 5.5 wt%, respectively.

Fig.14 Comparison between the moduli in heating process and moduli in cooling process. Temperature was increased from 25 to 85°C, and then decreased to 25°C. Moduli at 35 and 55°C are shown in the figure. Concentrations of PMMA and HEUR are 10 vol% and 5.5 wt%, respectively.

エネルギー障壁が kT にほぼ等しいような非常に小さい相互作用による凝集と思われる。Figs.3, 4 で示したように、低いHEUR濃度においても凝集構造が形成されるが、この場合の凝集は再分散が困難であったことを考えあわせると、高温領域で生じている凝集と

HEUR濃度が低い際に生じている凝集とは、凝集構造形成のメカニズムは異なると予測される。

4. 結 言

会合性ポリマーであるHEURの水溶液、およびこれを分散媒とするサスペンションについてそのレオロジー的性質を調べた。ポリマーが会合状態を保っている場合はサスペンションはニュートン流動を示し、またMaxwellモデルが低周波数領域で示すような動的粘弾性を示す。その一方でHEURの濃度によっては強固な凝集構造を形成する場合があります、工業的に使用するには注意が必要であることが示された。この凝集構造形成のメカニズムを理解するにはポリマー間の疎水基による相互作用だけでなく、ポリマーと分散粒子間の相互作用についても視野に含めた検討が必要である。

また、温度を上げることによりポリマーの疎水基の会合が切断されると非常に低エネルギーレベルの凝集構造が形成されることが判った。

これらの情報は、会合性ポリマーの分子設計の上で、またシックナーとしてこの種のポリマーを用いる際の指針を見いだす上で非常に重要なものであると考える。

参 考 文 献

- 1) Wang Y, Winnik M A, Langmuir, **6**, 1437 (1990).
- 2) Richey B, Kirk A B, Einsenhardt E K, Fitzwater S, Hook J, J Coat Technol, **63**, 31 (1991).
- 3) Lundberg D J, Glass J E, Eley R R, J Rheol, **35**, 1255 (1991).
- 4) Aubry T, Moan M, J Rheol, **38**, 1681 (1994).
- 5) Tanaka F, Edwards S F, J Non-Newtonian Fluid Mech, **43**, 247 (1992).
- 6) Tanaka F, Edwards S F, J Non-Newtonian Fluid Mech, **43**, 273 (1992).
- 7) Tanaka F, Edwards S F, J Non-Newtonian Fluid Mech, **43**, 289 (1992).
- 8) Annable T, Buscall R, Ettelaie R, Whittlestone D, J Rheol, **37**, 695 (1993).
- 9) Annable T, Buscall R, Ettelaie R, Shepherd P, Whittlestone D, Langmuir, **10**, 1060 (1994).
- 10) Zhang K, Xu B, Winnik M A, Macdonald M, J Phys Chem, **100**, 9831 (1996).
- 11) Morishima Y, Tominaga Y, Kamachi M, Macromolecules, **25**, 861 (1992).
- 12) Seki M, Morishima Y, Kamachi M, Macromolecules, **25**, 6540 (1992).
- 13) Winnik F M, Ottaviani M F, Bossmann S H, Garcia-Garibay M, Turro N J, Macromolecules, **25**, 6007 (1992).
- 14) Morishima Y, Tsuji M, Kamachi M, Macromolecules, **26**, 3299 (1993).
- 15) English R J, Gulati H S, Jenkins R D, Khan S A, J Rheol, **41**, 427 (1997).