

# TEMによる NAD粒子分散 安定剤層の観察

Observation of Dispersant Layer on  
NAD Particle by TEM



技術研究所  
第2部  
坂野珠江  
Tamae  
SAKANO



技術研究所  
第1部  
奴間伸茂  
Nobushige  
NUMA



技術研究所  
第2部  
藤谷俊英  
Toshihide  
FUJITANI

## Summary

In a coating material modified with a NAD, the state of dispersed particles in it effects not only rheological properties of the coating but also physical properties of the coating film derived from it. It is said that the state is decided by dispersion stabilizer layer thickness and size of the particles. Therefore, it is important to observe and evaluate the change of them throughout a NAD preparation.

In this paper, particles formation and growth in a NAD prepared from dispersion polymerization of acrylic monomers with a chlorotrifluoroethylene/vinylester copolymer as dispersion stabilizer were observed by TEM and some other methods at several monomer conversion ratios.

The processes of particles formation and growth in the NAD were well explained from the changes of the dispersion stabilizer layer thickness, molecular weight distribution and fractal coefficients of the particles during the NAD preparation.

As the conclusion, it was found that dispersion stabilizer layer thickness of particles in a NAD strongly influenced to the stability of it.

## 要 旨

NAD粒子を含有する塗料において、粒子の分散状態は塗液のレオロジーを左右し、得られた塗膜の物性にも影響を与える。この分散状態を決定するのは分散安定層の厚さや粒子径であると言われている。従って、NAD粒子成長過程での分散安定剤層の厚さや粒子径の変化を観察し定量化する事は重要である。

本報では、クロロトリフロロエチレンとビニルエステルの共重合体を分散安定剤としてアクリルモノマーを分散重合してNAD粒子を合成し、その重合初期から重合完結に至る間の重合率の異なる幾つかのサンプルについてTEM観測した。この測定から得た分散安定剤層の厚さ・粒子径の変化と、同サンプルの分子量分布およびフラクタル係数の変化からNAD粒子の形成・成長過程を説明した。その結果、分散安定剤層の厚さの増加と分散安定性が密接な関係にあることがわかった。

## 1. 緒 言

NAD粒子を含有する塗料において、NAD粒子の分散状態は塗液のレオロジーを左右し、得られた塗膜物性にも影響を与えるが、NAD粒子の分散状態は分散安定剤の厚さや粒子径等によって決定される。従って、NAD粒子の形成過程を観察し分散層の厚さや粒子径の成長を明らかにすることは重要である。

フッ素樹脂を分散安定剤層にもつNAD粒子の合成はフッ素樹脂を溶解した分散媒中に分散媒に不溶な粒子を形成するモノマーを一定時間をかけて供給するモノマーフィード法(以下モノマー滴下法と記す)で行われ、得られた粒子は真球状で粒子径分布は狭い事がわかっている<sup>1)</sup>。しかしながら、粒子の成長過程および分散安定剤層の形成過程を合成の段階を追って観察した報告はこれまでみられていない。

本報告ではTEM観察にリンタングステン酸染色や2重染色法を応用して、粒子の生成・成長過程および分散安定剤層の形成過程を明らかにした結果について述べる。

## 2. 実験

### 2.1 試料の作成

#### 2.1.1 NADの合成

NADは表1に示した方法で合成した。モノマーには非官能性のアクリル1モノマーと水酸基を含有するアクリル2モノマーの2種類のアクリルモノマーを使用した。分散安定剤にはクロロトリフロロエチレンービニルエステル共重合体 (FEVES・セントラル硝子社製) を使用した。重合はアクリルモノマーおよび重合開始剤を一定時間で供給するモノマー滴下法により行った。

#### 2.1.2 試料

本検討で用いたと同じNADの粒子数、および粒子体積について、動的散乱光測定 (DSL) およびTEM観察結果より図1の関係があることを既に報告している<sup>2,3)</sup>。図1に見られる様な粒子の数が非常に多い重合開始直後、粒子数が減少する重合初期、粒子数が一定となる重合中期及び重合終期の各段階の溶液をフラスコ内から採取し試料とした。

#### 2.2 TEM観察用試料の調整

粒子生成過程のTEM観察は未硬化状態で実施した。また、分散安定剤層のTEM観察には硬化した系を使用し

た。上記分散液にFEVESとポリイソシアネートを加えて硬化させ、架橋膜とした。その模式図を図2に示す。

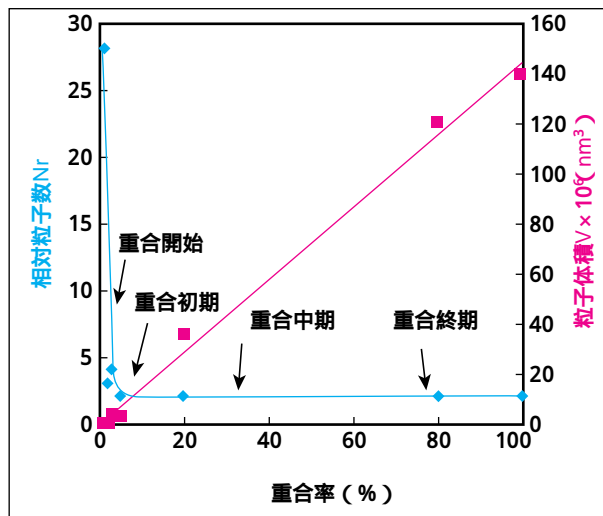


図1 各重合率での粒子体積と粒子数の関係

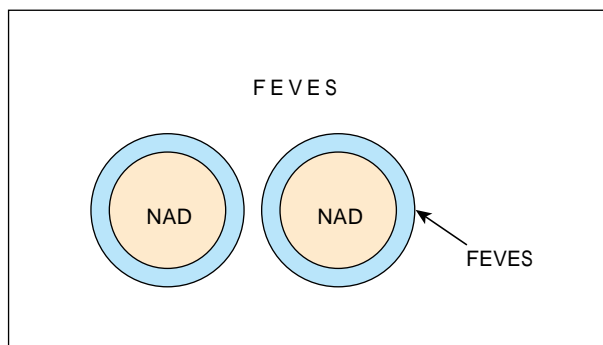


図2 分散安定剤層観察用硬化膜膜式図

表1 NAD粒子の合成

	材 質	重 量	備 考
反 応 容 器	分散安定剤溶液 (60%FEVES溶液)	57.0	重合温度: 還流温度 90
	酢酸エチル	8.0	
	ヘプタン	80.0	
モノマー 滴下槽	混合モノマー (アクリル1モノマー・アクリル2モノマー)	100.0	3時間かけ均一速度で 滴下重合
	分散安定剤溶液	54.1	
	ヘプタン	22.0	
	開始剤	1.5	
追 加 開始剤	酢酸エチル	11.0	
	開始剤	0.15	

分散剤 / アクリルモノマー: 40 / 60 重量比  
分散剤のSP: 8.8、アクリルモノマーのSP: 9.8

粒子生成過程の粒子状態を見るための試料は染色した溶液をエポキシ板に塗布し凍結乾燥し、さらにプラズマ重合膜で表面を保護し<sup>3)</sup>硬度を付与して調整した。

分散安定剤の状態を観察する試料は、上記の各重合率で採取した溶液にFEVES溶液、ポリイソシアネートを加え、アプリケーションでプリキ板に塗布し架橋皮膜とした後、水銀剥離して遊離塗膜を作成し、TEM観察で通常使用されるQuetol-812系エポキシ樹脂にLuft法にて包埋した。その後、この試験片を超薄膜に切断し、2重染色法で染色して観察を行った。

観察は透過型電子顕微鏡JEM100SX(日本電子社製)を使用し、加速電圧は100KVと80KVで行った。

### 2.2.1 粒子のTEM観察のための染色度の検討

本検討で使用した粒子構成成分の各ホモポリマーに対する染色剤リンタングステン酸(PTA)の染色度をIRを用いて調査した。

IR測定用試料は各ホモポリマーをキャストし、PTA溶液に浸漬し洗浄後乾燥したものを利用した。この試料をIRで測定し各ポリマーのエステルの吸収  $\nu_{C=O}$ (約1710 $cm^{-1}$ )と染色剤PTAの特有吸収(824 $cm^{-1}$ )の吸光度比を取り、染色前の吸光度比に対する染色後の吸光度比の変化を染色時間に対し調査し、粒子の染色に適正な染色時間を設定した。

### 2.2.2 TEM観察のための染色法の検討

用いたNADは分散安定剤層と連続層の成分が同じであるため、濃度が異なるにも関わらず従来の染色法では層間のコントラストが乏しい。従来の染色法では官能基に対し一つの重金属しか作用できないためである。この欠点を解消する為に図3に示したFEVES樹脂中のカルボキシル基に重金属を含有したアミノ基を作用させ、そのアミノ基に対しさらに $O_5O_4$ を作用させる2重染色法を開発した。

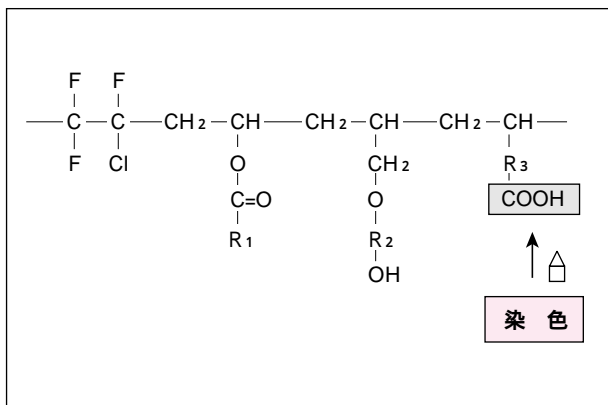


図3 2重染色法分散安定剤FEVESと染色剤作用位置  
△: 重金属含有アミノ基 □:  $O_5O_4$

### 2.3 分子量分布の測定

粒子の生成過程(重合初期・終期・完了時)を評価する試料は、各時点の試料について遠心分離により分離したNAD粒子をテトラヒドロフランに溶解してGPC測定を行い、ポリスチレン換算分子量で示した。

### 2.4 粒子分散評価

粒子分散評価の手法として、フラクタル解析<sup>3,4)</sup>を行った。粒子の分散状態を示す指数(D;フラクタル次数)は以下の式で定義される。

$$M(r) \propto r^D \quad (1)$$

ここでrは評価対象とした半径、M(r)はその円内に含まれる粒子数である。Dはフラクタル次数\*と呼ばれ2次元では1.0~2.0の値となりDに近いほど凝集のない安定な分散状態を示す。

\*フラクタル次数(D);自己相似性を有するものは、部分と全体の構造が相似なため、部分を拡大すると全体と同じ構造になる。その次数をDで表わす。

## 3. 結果

### 3.1 粒子体積と粒子数

図1に動的散乱光測定(DLS)及びTEM観察で調べたNAD粒子数、粒子体積の結果を示した<sup>3)</sup>。図1からわかるように反応初期では粒子数は多く粒子体積は小さいことから、無数の微小粒子が生成していることがわかる。反応が5%付近まで進むと粒子数は減少しその後一定となる。粒子体積は粒子数が一定となったところより、反応率に比例して増加する。

### 3.2 PTAによるポリマーの染色条件の決定

PTAと各ポリマーの相互作用の程度をIRで評価した。例として水酸基含有アクリル2ホモポリマーのIR単独スペクトルを図4に、PTA単独のIRスペクトルを図5に示す。またPTAで染色した後のアクリル2ホモポリマーのIRスペクトルを図6に示す。染色前のIRスペクトル図4と染色後のIRスペクトル図6を比較すると、1725 $cm^{-1}$ 付近に見られるエステル結合の  $\nu_{C=O}$ が約7 $cm^{-1}$ シフトしている。また染色後のIRスペクトル図6には図5のPTA特有の吸収824 $cm^{-1}$ と同等と考えられる吸収が検出されている。つまり染色後のアクリル2ホモポリマーはPTAの染色によりエステル結合の吸収がシフトしていることから、相互作用が確認されPTAが吸着することがわかった。

次に各ホモポリマーのPTA染色度の時間変化、即ち、

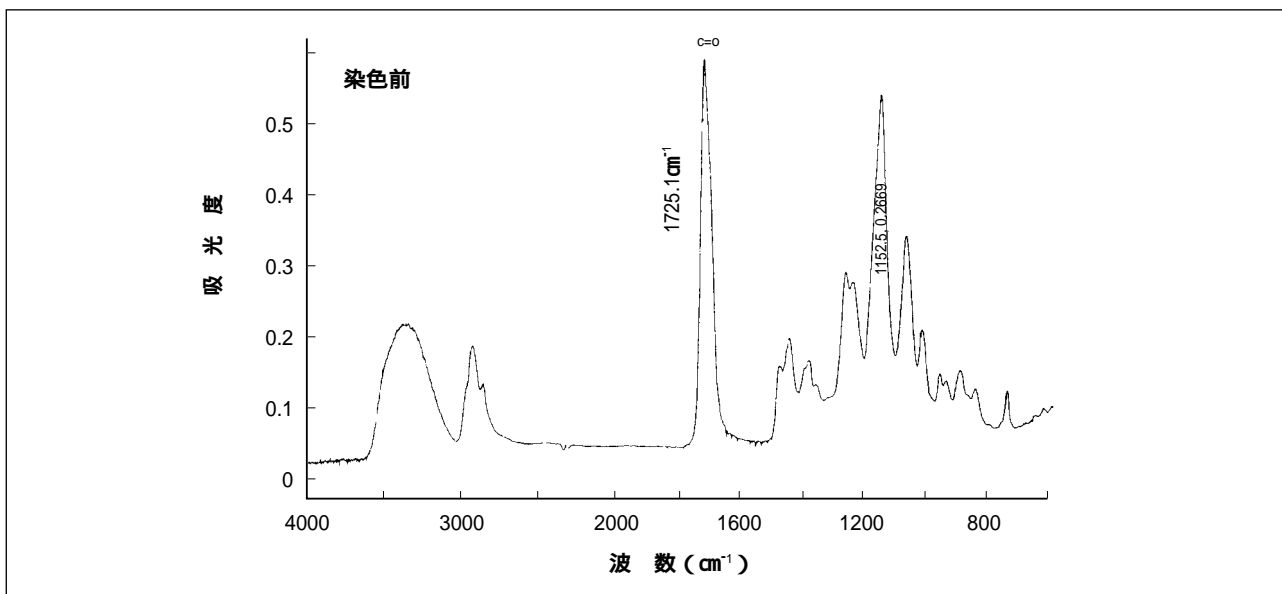


図4 アクリル2ホモポリマーのIRスペクトル

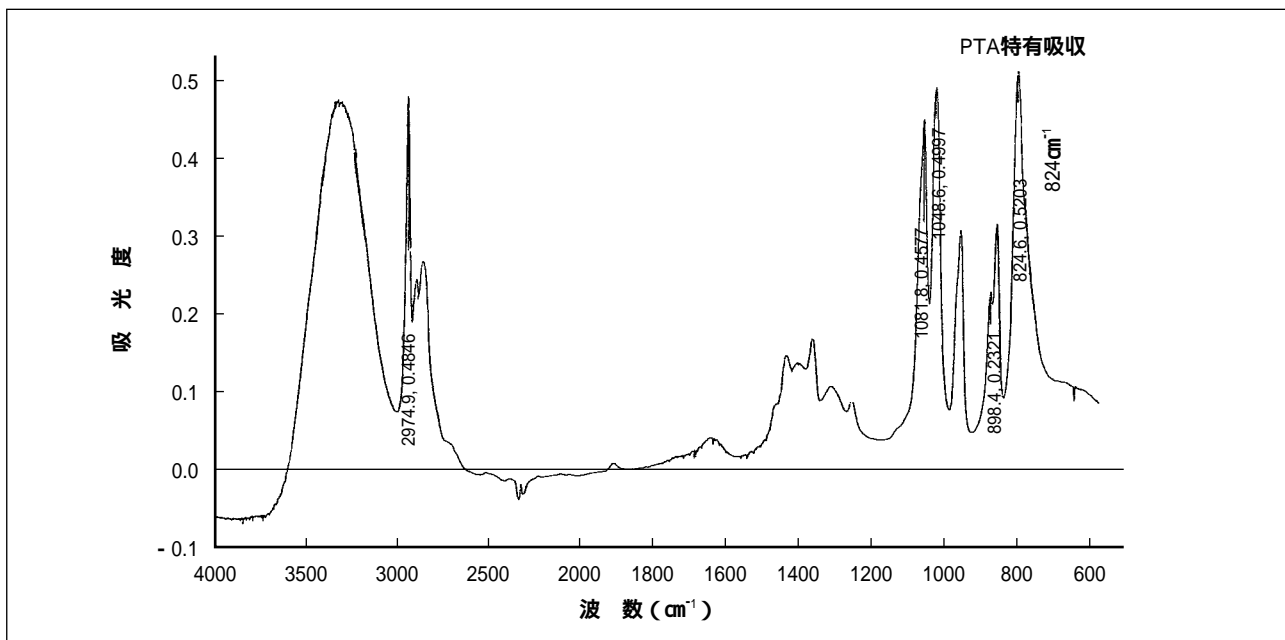


図5 PTAのIRスペクトル

エステル結合吸収強度を基準とした染色特有吸収の強度の染色時間による変化を図7に示す。

FEVESおよびアクリル2ホモポリマーでは約1.2時間でほぼ一定値に達する。一方、FEVESおよびアクリル1ホモポリマーでは吸着速度は遅いが3時間で前者とほぼ同じ吸光度比に達した。同一吸光度比となる3時間が粒子成分を均一に染色する最適時間と判断した。

### 3.3 粒子観察結果

写真1に重合初期・中期・終期の粒子の写真を示す。重合初期粒子は黒く均一に染色され、微小粒子が観察される。重合中期では粒子が成長し重合初期の粒子に比較し

大きくなっている。重合終期では、母粒子に融着する前の微小粒子が母粒子周囲を取り囲む様が観察される。また、母粒子内部には黒と白の海・島構造が観察された。

### 3.4 分子量分布測定結果

分子量分布の測定結果を図8に示す。重合初期では分子量分布はモノピークである。重合終期では分子量分布幅は高分子量側に広がり、また複数の肩が高分子量側に観察される。重合完了時ではさらに高分子量化が進行し、複数のピークが観察された。重合終期以降はさまざまなピーク分子量を持つ粒子ポリマーが混在していることが確認できた。

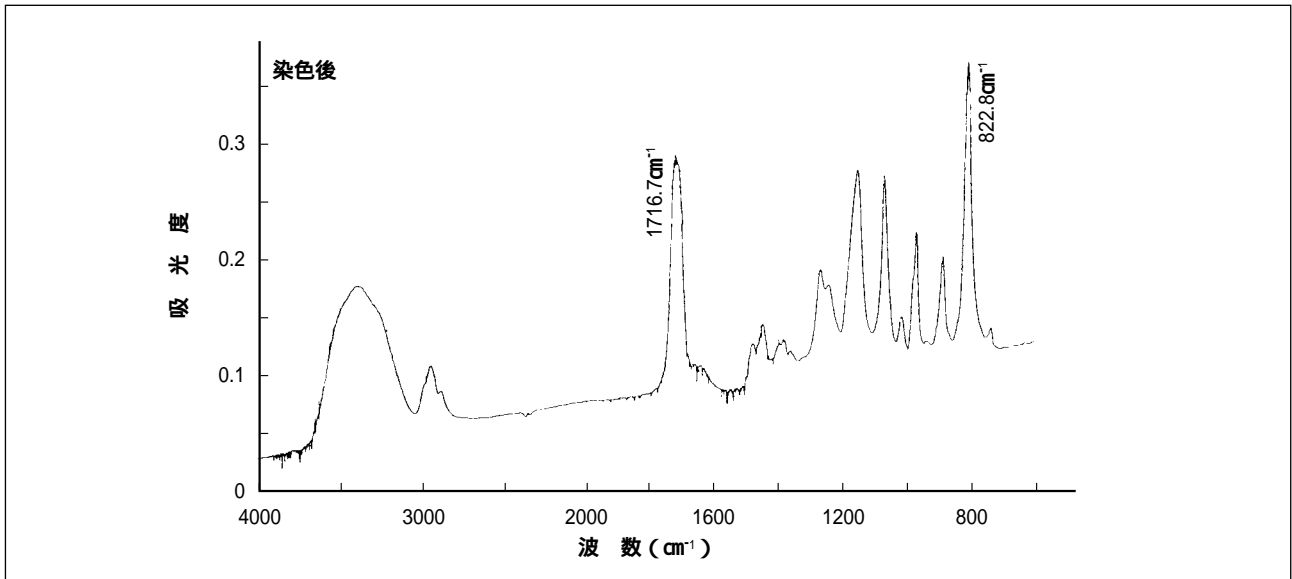


図6 PTA染色後のアクリル2ホモポリマーのIRスペクトル

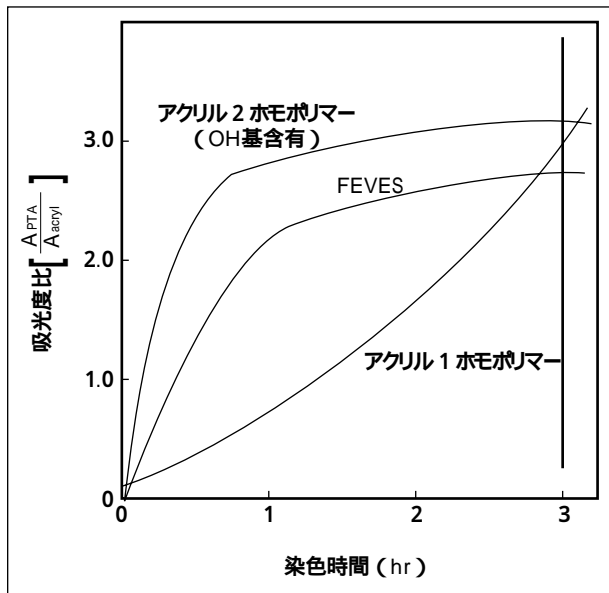


図7 染色時間と各ホモポリマーのPTA吸光度比の関係  
棒線：各ホモポリマーの吸光度比がほぼ一致する時間  
(均一に粒子が染色される時間)

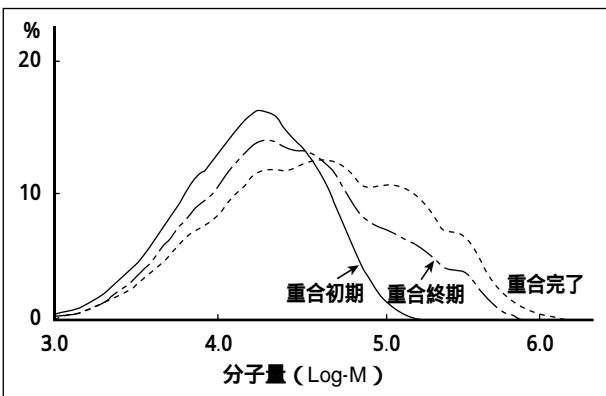


図8 分子量分布

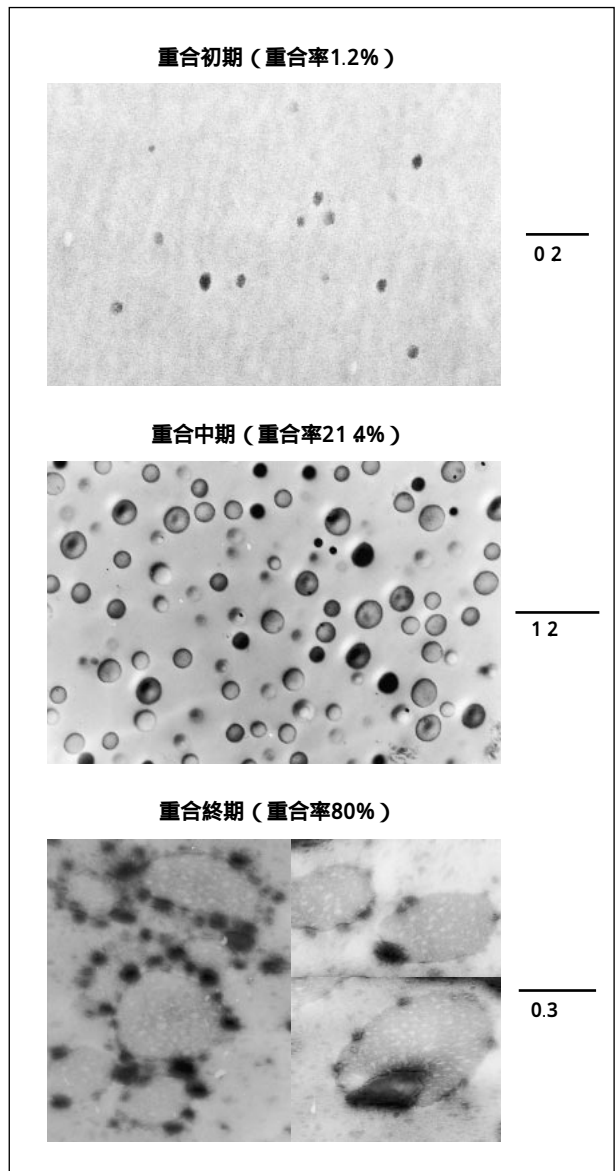


写真1 NAD粒子生成状態のTEM写真



### 3.5.2 重染色法で試料を観察した結果

2重染色法で観察した粒子の全体像を写真2に示す。また、重合初期の粒子表面と全体像を写真3に、中期・終期・完了時のそれらを写真4に示す。これらの写真より、分散安定剤層の厚さを計測すると分散安定剤層の厚さは重合率2.2%では観察されないが、重合率3.4%以降では分散安定剤層は徐々に厚くなっていき、重合完了時の分散安定剤層は厚く、約15nmであった。観察した分散安定剤層の厚さと重合率、粒子径との関係を図9、表2に示す。重合初期の重合率5.3%のところまで粒子の融合が優先され、その後安定な分散安定剤層が形成される。

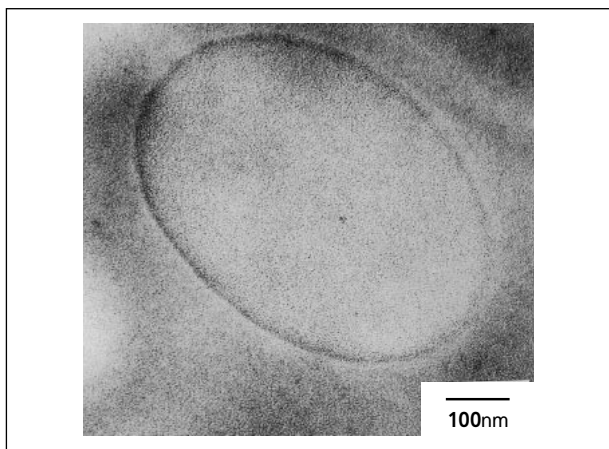


写真2 2重染色法による粒子分散安定剤層の観察

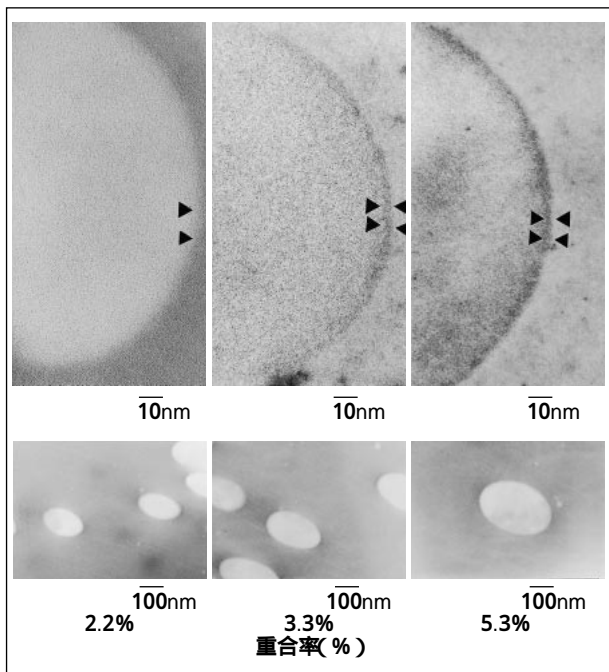


写真3 初期重合率での分散安定剤層の観察  
(上)重合率2.2%から5.3%時の粒子分散安定剤層(矢印)  
(下)粒子全体像

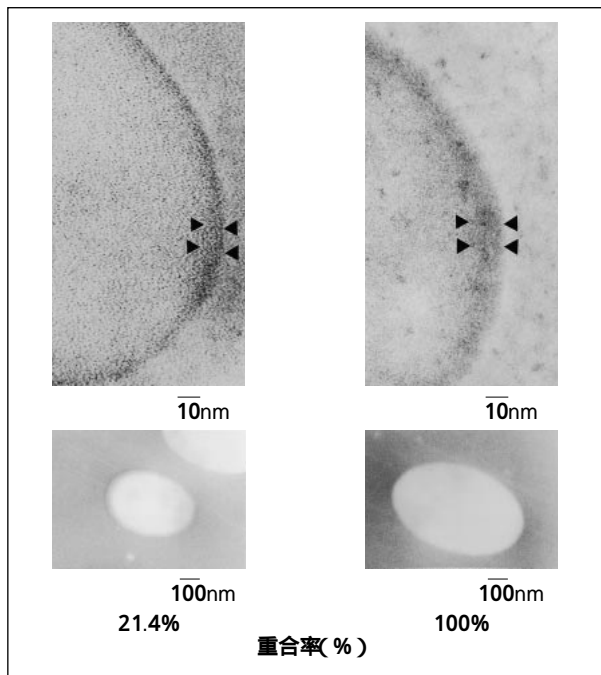


写真4 重合率と分散安定剤層の観察  
(上)重合率21.4%から100%時の粒子分散安定剤層(矢印)  
(下)粒子全体像

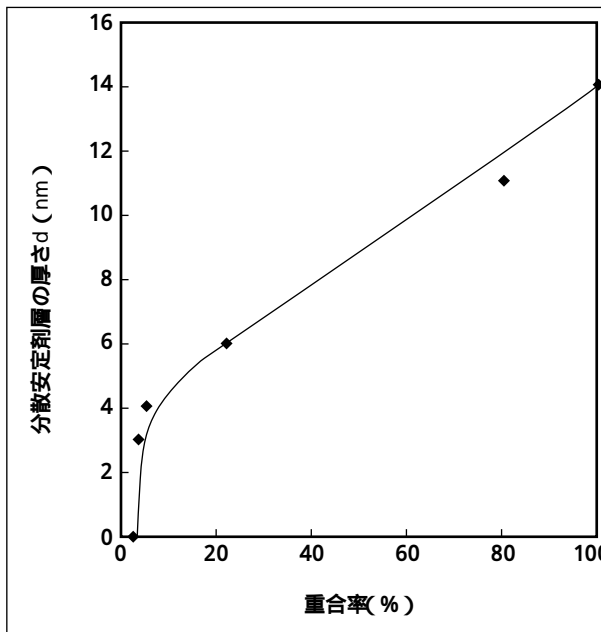


図9 各重合率における分散安定剤層の厚さ

表2 各重合率による粒子径と分散安定剤層の厚さ変化

重合率 (%)	2.2	3.3	5.3	21.4	100
分散安定剤層の厚さ (nm)	認められない	3	4	6	15
粒子直径 (nm)	250	300	350	420	620

### 3.6 フラクタル解析結果

重合率の異なる試料のフラクタル解析を行った。重合率に対するフラクタル解析結果を表3に示す。各重合率に対する分散安定剤層の厚さも併記した。

重合率の上昇とともに、分散粒子の分散状態を示すフラクタル指数は高くなり2.0に近づいていった。分散安定剤層が観察されなかった重合率2.2%の試料では、フラクタル次数が1.1と小さな値を示し、粒子は凝集している。一方、重合率が100%で15nmの分散安定剤層を形成している系では、フラクタル次数は2.0となり凝集のない安定な分散状態を示した。

表3 各重合率におけるフラクタル次数

重合率 (%)	2.2	3.3	5.3	21.4	100
フラクタル次数(D)	1.1	1.4	1.5	1.8	2.0
分散安定剤層の厚さ(nm)	認められない	3	4	6	15
安定性	不安定			安定	

## 4. 考察

### 1) 粒子成長過程の観察

図1の重合過程における粒子数・粒子体積の変化とその各重合率における粒子のTEM観察から推定した粒子成長過程を模式化して図10に示す。

重合初期はモノマーの重合で生じたポリマーが寄り集まって形成される粒子は小さくて数が多い。この状態がTEMで確認できた。重合が進むにつれて粒子数が減少し、重合

率5.3%では粒子数は一定となる。さらに重合率が高くなると粒子数は増加せず、粒子が成長する(母粒子の形成と成長)。即ち、図10のような成長過程がTEMで確認できた。

### 2) 形成粒子内部の重合度

また図7に示したように、NAD構成成分の3種類のホモポリマー吸光度比は3時間でほぼ一致し、適当な染色時間をとればポリマー種による染色度の違いは起こらない。

TEM像を見ると、重合中期までの粒子はPTAで黒く均一に染色された。即ち、重合のこの段階までは芯アクリル樹脂も分散安定剤層も同じ染色度であることがわかる。重合終期では粒子周囲をとり囲む微小粒子が観察され、また、粒子中に海・島構造が生じ染色されにくい部分が生じている。濃く染色されたのは微小粒子、染色されにくかったのは粒子内部の島部分で白く見える。

上に述べた染色に適切な時間をかければ、ポリマー種によって染色度に差が起きないという結果に反して、染色されにくい部分が生じた理由としては、(1)PTAに染色されない組成に化学変化した、(2)高分子量化して樹脂密度が非常に高くなり、染色剤が浸透しにくくなった部分が生じた、の2つの理由が考えられるが、重合中同一の混合モノマーを滴下しているため組成変化が起こることは考えられない。従って高分子量化が非常に進行した事が原因と考えられる。

GPCによる分子量分布(図8)を見ると、重合初期では分子量分布は1万近くの単一ピークであるが、重合が進むにつれ、分子量分布には複数の肩が高分子量側に観察されるようになる。モノマーの滴下中その都度溶液重合で生じる微小粒子は比較的分子量であるが、重合が進んだ段階では、モノマーが母粒子中に吸収されその後重合した場合には、母粒子内に吸収されたモノマーの重合はバルク重

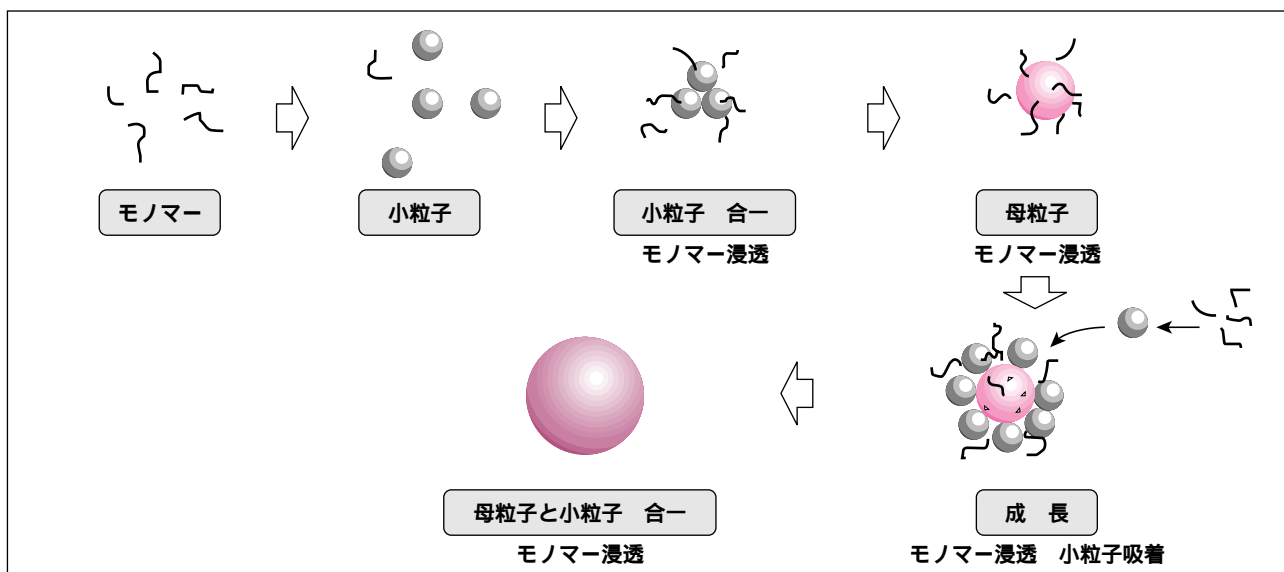


図10 粒子成長過程の模式図

合に近く、非常に高分子量化するものと考えられる。従って重合終期の粒子内部には、高分子量化による樹脂密度が高い部分が存在し、染色剤が浸透しにくく、白い島状になったと推定される。

重合終期の粒子内部は、成長の核を形成してきた重合初期から徐々に高分子量化された分子量を有する部分と、モノマー滴下でその都度生じる様々な分子量を有する微小粒子が融着して出来た部分が混在し、これらの分子量の差が染色剤の浸透性に差を生じるほど大きくなり、その結果海・島構造が生成、観察されたと考えられる。

### 3) 分散剤層の厚さと分散安定性

粒子分散安定剤層の厚さは分散性を左右する。今回、TEM観察から確認した分散安定剤層の厚さは、重合率が高くなるにつれ厚くなるのがわかった。Crowl等<sup>(6)7)</sup>は2粒子間の接近を抑制するのに十分な分散安定剤層の厚さを提唱しているが、今回得られた分散安定剤層の厚さをCrowl等の結果と比較し、図11に示す。

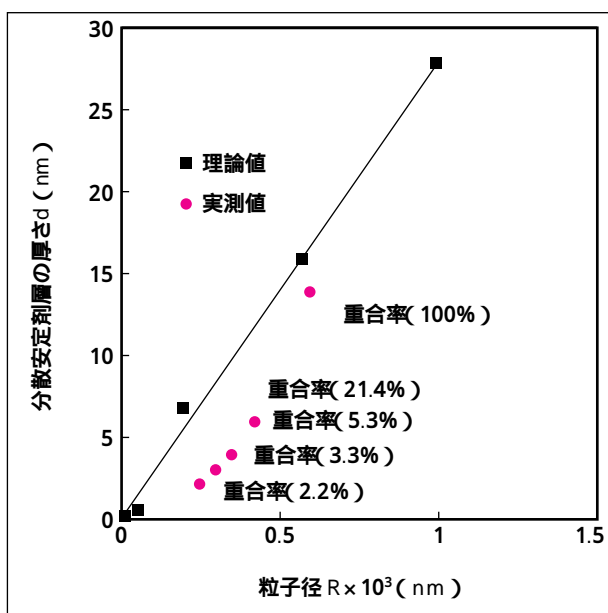


図11 安定化に必要な分散安定剤層の厚さ  
 ■: Crowl、Voldらによる理論値  
 ●: 各反応率における粒子径と分散安定剤層の厚さの実測値

重合初期の重合率2%では分散安定剤層が観察されなかった。フラクタル次数が1.1と低く、粒子が凝集傾向にあることを示している。分散媒中で溶液重合により生じたポリマー微粒子の分散安定剤層の形成が不十分なため、粒子の凝集融着が起こることがわかる。分散安定剤層の厚さはCrowlらの値ともかけ離れており粒子は不安定である。分散安定剤層の厚さが急速に増す5%程度までこの融着は進行する。

重合率5%以降、分散安定剤層が立体反発層としての役割を果たし始め、フラクタル次数も大きくなり、粒子は準安定状態となる(母粒子の生成)。

それ以降は1)母粒子に吸収されたモノマーの重合、および、2)溶液重合により依然生成し続けているポリマーの集合体である微粒子の母粒子への吸収、といった2つの機構により母粒子は成長していく。2)の微粒子の吸収に引き続いて分散安定剤層は十分に補強されて安定なNAD粒子を形成する。

重合中期も観察された分散安定剤層の厚さは、Crowlらの提唱する粒子安定性に必要な分散安定剤層の厚さより小さく、フラクタル次数も小さい。しかし、分散安定剤層は重合率とともに厚くなり、重合完了時の分散安定剤層の厚さは15nmでCrowl等の理論的厚さ17nmとほぼ一致する。フラクタル次数も2.0と分散安定状態を示した。ここで得られた分散安定剤の厚さと粒子分散安定性はよく一致した。

## 5. 結論

NAD粒子生成過程及び分散安定剤層の形成過程を観察する技術を確認した。この手法を用い以下のことが明らかとなった。

- 1)重合初期では分散安定剤層が形成されていないため生じた微粒子は融着する。
- 2)分散安定剤層が急激に増加する重合率5.3%までこの融着は進行し、その後、微粒子は安定となり、粒子数が一定となる。
- 3)それ以降、粒子は滴下されたモノマーが集まった微粒子を吸収して大きくなる。粒子界面では微粒子とモノマーの吸収が先に起こり十分な厚さの分散安定剤層は徐々に形成されていく。

## 6. 参考文献

- 1) 奴間伸茂、殿村浩規、神長珠江、富永章: Polymer Preprints Japan 42[ 11 ]
- 2) Christopher K Ober: Macromol.Chem. Macromol. Symp 35/36 p.87( 1990 )
- 3) 神長珠江、奴間伸茂、殿村浩規、坪内健治郎: 93年度色材研究発表会
- 4) 高安秀樹: フラクタル、朝倉書店
- 5) 神長珠江、山本陽一郎、根本典子、宮沢七郎: 91年度色材研究発表会
- 6) V.T Crowl, M.Malatai: Discuss.Faraday Soc. 42,p.301 ( 1966 )
- 7) M.J.Vold: J.Colloid Sci.,16,p.1( 1961 )