

アクリルモノマーのアンモニア水溶液中における化学的安定性

松原秀樹*¹ 福田徳生*¹

The chemical stability of acrylic ester monomer in aqueous ammonia

Hideki MATSUBARA and Norio FUKUDA

2-ヒドロキシエチルアクリレートと無水メチルヘキサヒドロフタル酸より合成したアクリルモノマーをモデルとして、アンモニア水中でのアクリルモノマーの化学的安定性を考察した。保存初期の段階では、UV硬化性や硬化物の不溶分率に変化は見られなかった。長期保存により、アクリロイル基の2重結合の減少が観測され、緩やかにアンモニアの活性水素付加が進行すると考えられた。同時に、このモデルモノマーではエステル基の加水分解反応が進みやすいことが認められた。

1. はじめに

塗料や粘・接着剤は主成分である様々な高分子と流動性を調節するための溶剤で構成されている。溶剤は高分子の溶解性、乾燥速度、基材との濡れ性等の点から有機溶剤が多用されている。しかし、有機溶剤は労働安全衛生性上の問題や引火爆発の危険性があり、以前より様々な法規制が行われている。さらに、大気汚染問題、PRTR法の施行や企業の国際標準化機構管理・監査システム (ISO14001) の取得指向により、代表的な揮発性有機化合物 (VOC) である有機溶剤の削減は早急な対策を迫られている¹⁾。有機溶剤削減の手段として、水性化が以前より検討されているが、現状では、塗料などを中心に有機溶剤を使用した製品の使用比率が圧倒的に高く、水性化は進んでいない²⁾。

一方、紫外線 (UV) を照射することで、重合・硬化するUV硬化型樹脂は、プレポリマー、モノマー、光重合開始剤を基本成分とし、有機溶剤を含まない製品設計が可能のため、プラスチックや光ディスクなどコーティング材として用いられている³⁾。また硬化に必要とするエネルギーが少なく、多様な分子設計が可能のため、塗料、印刷インクをはじめレジスト材料や歯科材料等多方面で使用されている⁴⁾。しかし粘性の高いプレポリマーを配合するUV硬化型樹脂塗料や印刷インク等においては、粘度調節のため有機溶剤が使用されている場合が少なくない。UV硬化型樹脂においても、水性化することにより無公害型の塗料や粘・接着剤を

開発する試みは以前より行われているが⁵⁾⁶⁾、実用的な水準にはまだ到達していない。水性化の手段としては、乳化、分子骨格の親水化、3級アミンなど分子内へのイオン基の導入が行われている。カルボキシル基のアンモニア中和による水性化も一つの手法であるが、実的には安定性に関する問題が多いため、十分な検討はなされていない。そこで本研究では、モデル化合物としてカルボキシル基を有するアクリル酸エステルを合成し、アンモニアによりイオン化した場合の化学的安定性について検討、考察を行った。

2 実験方法

2.1 モデルモノマーの合成と水溶性化

図1にアンモニア水溶液中での安定性を調べるために使用したモノマーの合成スキームを示す。最初に、ベンジルジメチルアミンを触媒として無水メチルヘキサヒドロフタル酸 (MHHPA) に 2-ヒドロキシエチルアクリレート (HEA) を開環付加させたモデルモノマー () を合成した。合成後、核磁気共鳴吸収法 (¹H-NMR)、ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC)、フーリエ変換赤外分光分析法 (FT-IR) で生成物の構造を確認した。

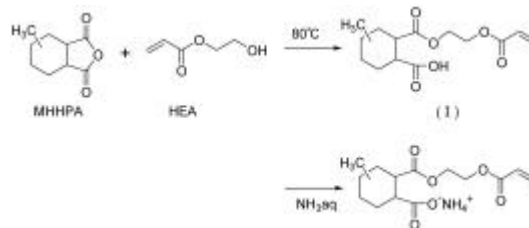


図1 モデルモノマー () の合成スキーム

*1 材料部

さらに、合成したモデルモノマー () に水を加えた後、攪拌しながらモノマーと等モル量のアンモニア水 (28重量%) を滴下することによりモデルモノマー () のアンモニア水溶液を調製した。

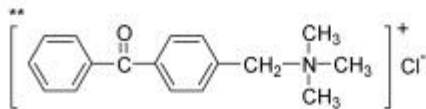
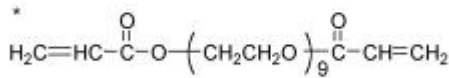
2.2 安定性の評価

2.2.1 UV硬化性・不溶分率の評価

モデルモノマー () のアンモニア水溶液を室温 (23) で放置し、その後UV硬化性および硬化物の不溶分率を測定することにより安定性を評価した。UV硬化性および不溶分率の測定に用いた配合物の組成を表1に示す。架橋剤としてポリエチレングリコール400 ジアクリレート (PEG400DA) を使用し、また光重合開始剤として水溶性の (4-ベンゾイルベンジル) 塩化トリメチルアンモニウム (BTC) を樹脂分に対し3wt%添加した。

表1 配合物の組成

試料名	配合量 (部)	備考
モデルモノマー (I)	24	固形分25%
PEG400DA *	4	架橋剤
BTC **	0.3	光重合開始剤



UV照射装置は、80W/cm (有効照射幅 25cm、総出力 2kW) のオゾンレス超高圧水銀灯を備着したコンベア型の紫外線照射装置を使用した。図2に装置の概略を示す。

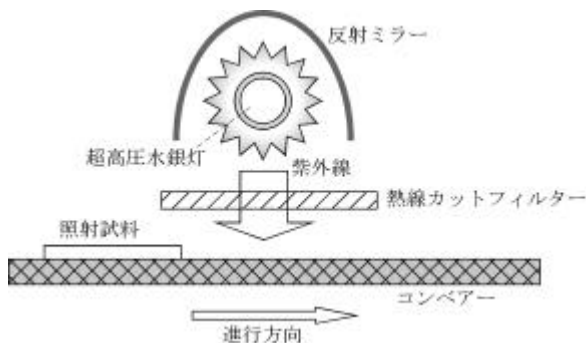


図2 紫外線照射装置の概略

UV硬化性の測定は、表1の配合物をガラス板にバーコーターを用いて塗布し、120 で1分間乾燥した後、コンベア速度 10m/min で表面が硬化するまで照射を繰り返し、硬化に必要なエネルギー量を求めた。

不溶分率の測定には、厚さ 1mm のゴム枠を張り付けたガラス板に配合試料を流し込み、120 で3分間乾燥した後、コンベア速度 2m/min で表側および裏側 (ガラス板側) よりそれぞれ5回照射を繰り返すことにより作成した硬化試料を使用した。この硬化試料を試験管にとり、アセトンおよび水を抽出溶媒とし、15分間超音波で抽出を行い、抽出前後の重量から不溶分率を求めた。

2.2.2 反応機構の考察

アンモニア水溶液中でのモデルモノマー () の化学変化は、FT-IR、GPC、ガスクロマトグラフ/質量分析法 (GC-MS) を行うことにより考察した。

3. 結果と考察

3.1 モデルモノマーの合成

図3に合成したモデルモノマー () の ¹H-NMR スペクトルを示す。また、図4に出発原料とモデルモノマー () の GPC によるクロマトグラムを示す。図3、図4から目的とするモノマーが生成していることが分かる。

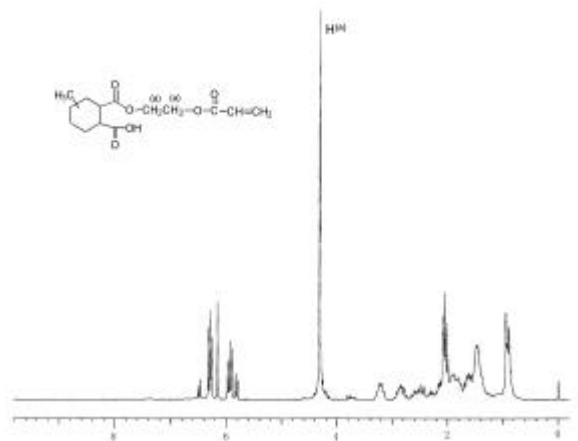


図3 モデルモノマー () の ¹H-NMR スペクトル

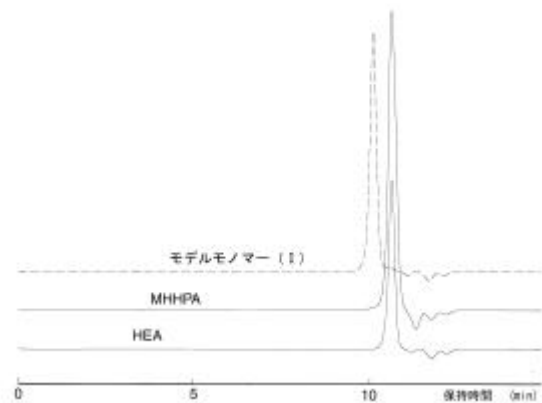


図4 モデルモノマー () および原料のクロマトグラム; カラム: shodex KF-803L, 移動相: THF (1ml/min), 検出器: UV 検出器 (254nm)

3.2 中和直後の安定性

合成したモデルモノマー()にアンモニア水を添加していくと、分散状態を経て透明な水溶液となる。しかしながら室温放置3日後には、透明な液状沈殿物が容器の底に認められた。図5に中和前後および透明沈殿物のFT-IRスペクトルを、図6には中和前後のGPCクロマトグラムを示す。

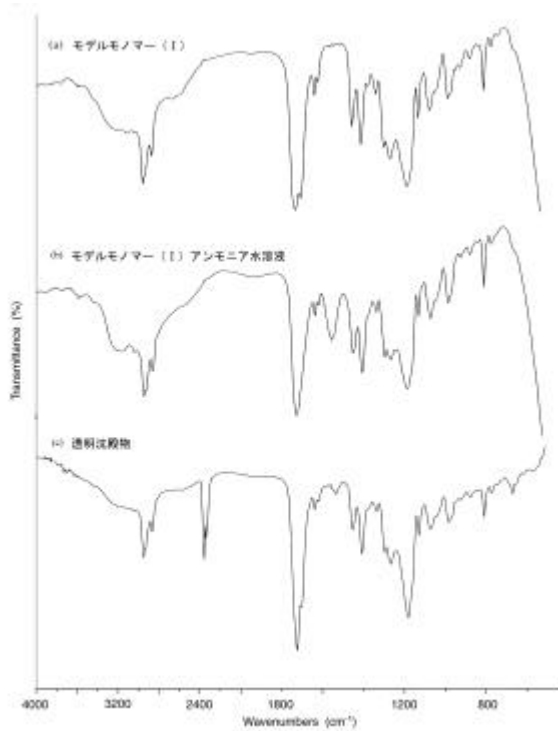


図5 FT-IR スペクトル; (a):モデルモノマー(), (b):モデルモノマー()アンモニア水溶液、(c):透明沈殿物

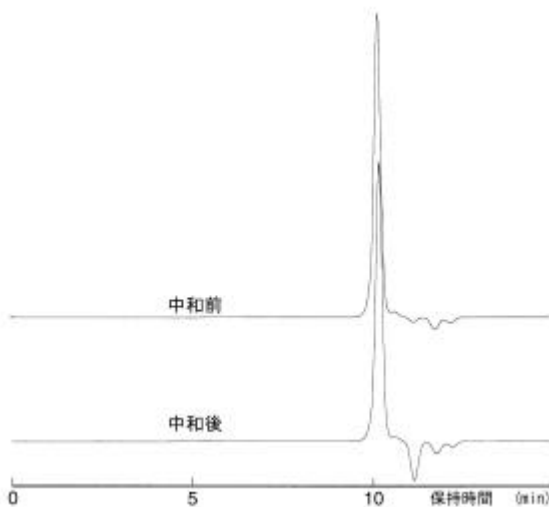
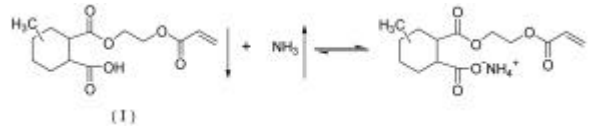


図6 モデルモノマー()のアンモニア中和前後のクロマトグラム

図5(a)と(b)から、アンモニア添加によるアクリロイル基の2重結合(1600 cm^{-1} 付近)の顕著な減少は認められないことが分かる。また、カルボニル基の吸収(1750 cm^{-1} 付近)が変化し、(b)ではカルボニル陰イオンに基づくと考えられる吸収(1530 cm^{-1} 付近)が強く現れている。それに対し、(c)の透明沈殿物ではカルボニル陰イオンによる吸収はほとんど認められない。これは下に示すような平衡が成り立っており、アンモニアの揮発によりモデルモノマー()が沈殿してくるためと考えられる。



一方、図6からアンモニア中和前後で分子量増加が観測されないため、モデルモノマー()の2量化反応は進んでいないことが分かる。表2に保存初期における、UV硬化性および不溶分率の測定結果を示す。UV硬化性および不溶分率ともほとんど変化が見られず、図5(b)および図6の結果と同様に、アクリロイル基の2重結合とアンモニアの活性水素間との反応が比較的進みにくいことを示唆している。

表2 UV硬化性および不溶分率の経時変化

保存時間(日)	UV硬化性 (mJ/cm^2)	不溶分率(%)	
		アセトン	水
3	192	88.4	89.2
5	192	89.7	90.6
7	192	89.2	89.8

3.3 長期安定性

図7に3ヶ月経過後のモデルモノマー()アンモニア水溶液のGPCクロマトグラムを示す。アンモニア水溶液から得られた固形分には、THFに不溶な成分が認められた。図4と比較すると、THF可溶分については高分子量化はほとんど認められず、むしろ加水分解が優先して進行していることが解る。GC-MS分析からもHEAが検出されており、このことを裏付けている。

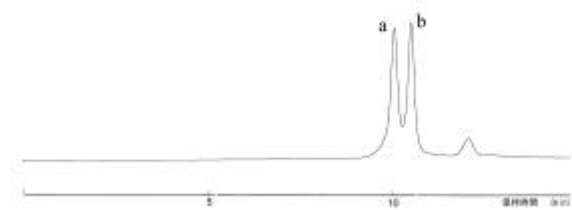


図7 3ヶ月経過後のモデルモノマー()アンモニア水溶液のクロマトグラム; a:モデルモノマー() b:原料

一方、THF 不溶分は時間経過とともに多くなり、モデルモノマー()アンモニア水溶液から析出してくる。

図8に3ヶ月経過後のモデルモノマー()アンモニア水溶液および9ヶ月経過後に得られた白色析出物のIRスペクトルを示す。図8(a)には、アクリロイル基の2重結合が認められるが、その強度は極めて小さく、加水分解と並行してアクリロイル基への活性水素の付加が起こっていることを示唆している。また、図8(b)では 1530 cm^{-1} 付近の吸収が元のカルボニルの吸収より強く観測され、アミドの生成を示唆している。白色析出物の構造が明らかでないため、詳細な反応機構は不明であるが、エステルの加水分解と並行してアシルアミドが生成し、アミドの活性水素がアクリル2重結合に付加するのではないかと考えられる。

参考文献

- 1) 工業材料, 48(3), 28(2000)
- 2) 井上裕: 工業材料, 48(3), 31(2000)
- 3) A.V. Rao, D.S. Kantikar, A.K. Parab: Progress in Organic Coatings, 25, 221(1995)
- 4) J.L. Garnett: Radiat. Phys. Chem., 46, 925(1995)
- 5) F. Masson, C. Decker, T. Jaworek, R. Schwalm: Progress in Organic Coatings, 39, 115(2000)
- 6) M. Visconti, M. Cattaneo: Progress in Organic Coatings, 40, 243(2000)

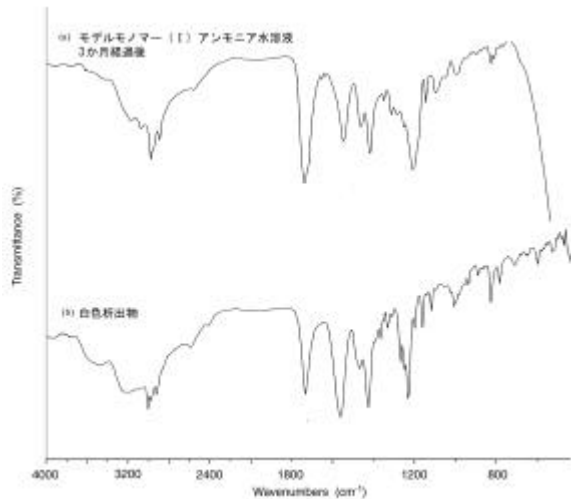


図8 FT-IR スペクトル ; (a) : 3ヶ月経過後のモデルモノマー()アンモニア水溶液 (b) : 9ヶ月経過後に得られた白色析出物。