

粉体塗料の溶融過程におけるレオロジー

Rheology of Thermosetting Acrylic Powder Coatings
in Melting and Curing Process

技術本部 基礎研究第 1 部
Fundamental Research Laboratory



石原 眞興
Masaaki ISHIHARA



佐野 秀二
Shuji SANO

要 旨

エポキシ基を含有するアクリル樹脂と1,10-デカンジカルボン酸からなる熱硬化形粉体塗料の溶融および硬化過程における動的粘弾性挙動について解析した。

その結果、定常流測定から得られた溶融過程における粘度挙動はアンドレイドの粘度式で近似できることが分かった。また、硬化過程における貯蔵弾性率の実測値と熱分析から得られた反応率を用いてパ-コレ-シオン理論に基づくスケ-リング則から算出した理論値との間に相関性が認められた。

Abstract

We examined dynamic viscoelastic behavior of thermosetting powder coatings consisting of acrylic resins with various amount of epoxy group and 1,10-decanedicarboxylic acid in melting and curing process.

It was proven that the dynamic viscosity could be applied in Andrade's viscosity equation instead of viscosity obtained from steady flow measurement in the melting process.

Scaling rule based on percolation theory was applied to the storage modulus change in the curing process. It was found that there was the good correlation between the measured value and theoretical value calculated using reaction ratio, which was measured by thermal analysis.

1. 緒言

地球環境保護対応や資源の有効利用などの動きが世界的規模で進んでいる。この動きに対し、塗料や塗装の分野でも環境対応型塗料に代表される粉体塗料は水系塗料や無溶剤形塗料等とともに応えるものである。

粉体塗料は、通常粒子を帯電させて被塗物表面に塗着させ、加熱して塗膜を形成させる。粘度及び弾性率は温度が上昇するにつれて溶融による低下と反応の進行による上昇が見られるが、この溶融硬化過程における構造変化がもたらす力学的特性は非常に複雑である。しかしながら、薄膜美装の要求を満足できる粉体塗料の開発には溶融硬化過程における力学特性を把握することが重要となる。

本報は、エポキシ基含有アクリル樹脂 / 二塩基酸の熱硬化形粉体塗料における溶融硬化過程での力学特性について検討した。

2. 実験

2-1 試料

表1に示したようにメタクリル酸メチル (MMA) とアクリル酸ブチル (BA) およびエポキシ基を含有するメタクリル酸グリシジル (GMA) から、エポキシ基濃度の異なる4種類のアクリルモデルポリマ - を合成した。このとき、ガラス転移温度 (Tg)、重量平均分子量 (Mw) および数平均分子量 (Mn) が一定になるように設計した。

表1 モデルポリマーの組成、特性値

モデルポリマ - 名		MP1	MP3	MP4	MP5
構成比 (mol%)	MMA	100.0	82.4	72.8	67.7
	BA				
特性値	GMA	0.0	17.6	27.2	32.3
	Tg ()	43.3	45.4	43.4	41.7
	Mw	5070	4940	5000	4860
	Mn	2700	2620	2680	2630

表2には粉体塗料の配合を示した。1,10 - デカンジカルボン酸 (DDA) を硬化剤として、各モデルポリマ - 中のエポキシ官能基に対してモル比1:1になるように配合し、乳鉢で混合した。

表2 粉体塗料の配合

粉体塗料名	S1	S3	S4	S5	
配合 ()	モデルポリマ -	(MP1) 100.0	(MP3) 100.0	(MP4) 100.0	(MP5) 100.0
	DDA	0.0	18.5	27.7	32.4

2-2 昇温過程における示差走査熱量測定

示差走査熱量計 (セイコ - 電子工業社製 DSC220C) を用いて、0 ~ 250 の範囲を昇温速度5および10 / minで測定した (以下、DSC測定と呼ぶ)。

2-3 昇温過程における動的粘弾性測定

動的粘弾性測定装置 (レオメトリクス社製 ARES) を用いて、115 ~ 250 の範囲を昇温速度5 / minおよび10 / minのもとでの昇温過程における溶融と硬化について動的粘弾性 (G', G'', *) を測定した。測定には半径25.0mmの平行プレートを用い、プレート間距離を1mmとし、周波数9.42rad/sec、ひずみ1%とした。

3. 結果と考察

3-1 昇温過程におけるDSC測定結果

昇温速度10 / minにおける粉体塗料S5のDSC測定結果を図1に示した。その結果、モデルポリマ - MP5の溶融と硬化剤DDAの溶融に伴う吸熱が、各々61、114 に、また、GMAのエポキシ基とDDAのカルボン基の硬化反応に伴う発熱が133 ~ 220 の間に見られた。全発熱量と各温度における発熱量の割合から反応率を算出した。

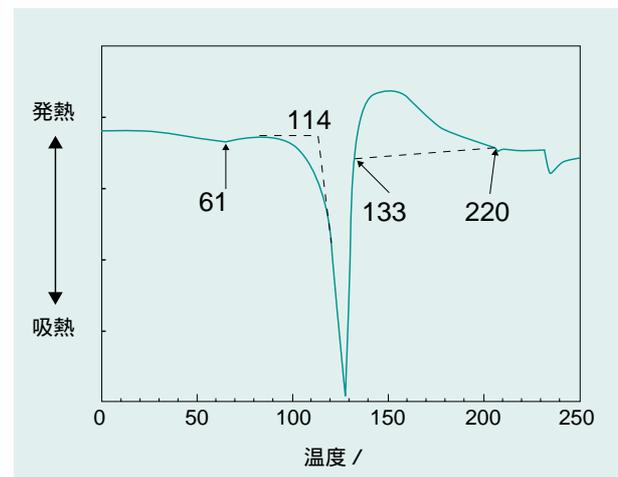


図1 粉体塗料 S5のDSC測定結果 (10 / min)

図2には、昇温速度10 / minにおけるS3 ~ 5および5 / minにおけるS5の反応率変化を示した。

温度に対する反応速度 (反応率変化の傾き) は、同じ昇温速度ではGMAのモル濃度が高いものほど速くなる

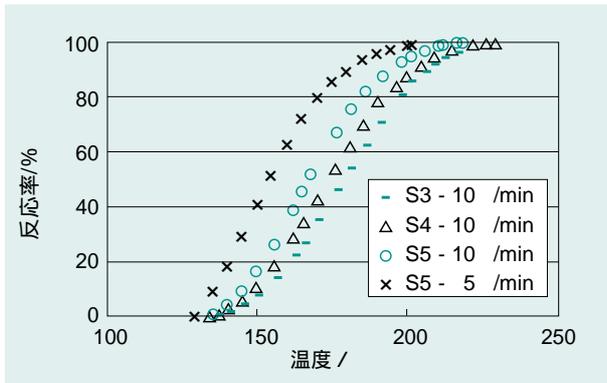


図2 DSC測定の結果から求めた反応率

傾向にあった。これは、反応に関与するエポキシ基とカルボン酸の濃度が高いために衝突頻度が高くなったためと考えられる。また、同じ試料では昇温速度の遅い方が温度に対する反応速度は速くなる傾向にあった。昇温速度が速い場合には、反応がその温度に追従できなかったためと考えられる。

3-2 昇温過程における動的粘弾性測定結果

昇温速度10 /minでのS3~5および5 /minでのS5の貯蔵弾性率Gの変化を図3に示した。

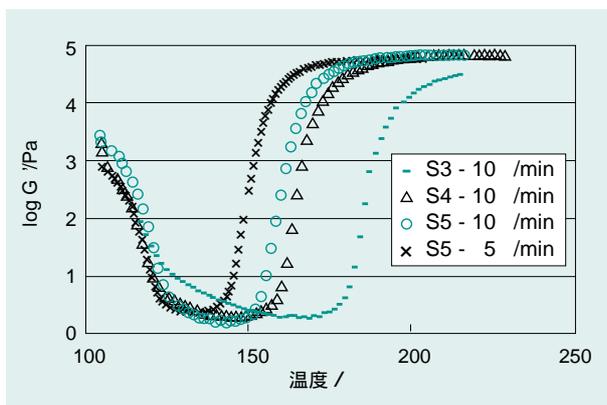


図3 等速昇温硬化過程における貯蔵弾性率の変化

その結果、同じ昇温速度では、GMA濃度が高い、すなわちDDA配合量が多いものほど硬化反応に伴う貯蔵弾性率の上昇は低温側で認められる傾向にあった。

また、昇温速度が速くなると弾性率が上昇し始める温度や同じ値を示す温度は高くなる傾向にあった。これは温度上昇に対して溶融に伴う粘度低下が追従できず、硬化反応の開始を遅延させたこと、さらに速い昇温の

ことで試料の温度上昇が追従できていないことが考えられる。

3-3 溶融過程へのAndradeの粘度式の適用

本研究では、溶融硬化過程における塗料の状態変化に追従させるために動的粘弾性測定を行ってきた。

一般的に定常流測定から得られる粘度に対して式(1)に示すAndradeの粘度式¹⁾²⁾³⁾が適用されるが、動的粘弾性測定から得られた動的粘度 * に対して式(1)の適用が可能かどうかを検討した。

$$\exp(E/RT) \dots \dots \dots (1)$$

ここで、Eは流動の活性化エネルギー、Rは気体定数、Tは絶対温度を表している。

流動の活性化エネルギー-EはGMAを含まないS1の温度に対する動的粘度 * の変化からアレニウスプロットを用いて、その傾きから求めた。

昇温速度5 /minでのS5の溶融過程を例に、* 実測値と式(1)を適用した理論値を重ねて図4に示した。

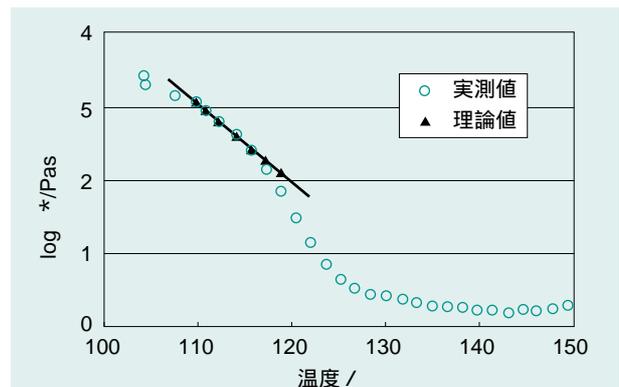


図4 S5の等速昇温硬化過程5 /minにおける粘度実測値と理論値

その結果、全ての試料について実測値と理論値は相関係数 $R^2 > 0.9$ で近似することが分かった。ただし、115

付近以上では実測値と理論値の間に相違が認められた。理論式には、DDAが配合されていないS1の溶融から求めた活性化エネルギー-Eを代入しているため、S3~5に含まれるDDAの溶融により活性化エネルギー-Eにずれが生じ、実測値と理論式に相違が生じたものと考えられる。

以上のことから、粉体塗料の溶融過程において動的粘弾性測定から得られる動的粘度 * に対してもAndrade

の粘度式が適用可能であることがわかった。さらに、DDAを含む流動の活性化エネルギーを求めれば、この系の溶融過程における粘度の予測が可能であるものと考えられる。

3-4 硬化過程へのパ - コレ - ション理論の適用

粉体塗料は溶融過程で液体状となり硬化過程で反応を伴い固体状態へ変化することから、硬化過程はゲル化過程と見なすことができる。そこで、S3~5のゲル化点近傍における貯蔵弾性率 G' の変化をパーコレーション理論⁴⁾⁵⁾に基づくスケーリング則⁵⁾での近似を試みた。

$$G' \sim (P - P_c)^n \dots \dots \dots (2)$$

ここで、 G' は貯蔵弾性率、 P は反応率、 P_c は硬化が始まる反応率(ゲル化点における反応率)、 n は臨界指数を表している。本研究においては、 P および P_c はDSC測定から得られた反応率を用いて、弾性率の実測値と式(2)を適用した理論値が近似するように n の値を求めた。また、便宜上、 P_c は貯蔵弾性率 G' と損失弾性率 G'' が交差する温度における反応率とした。

図5にはS3の等速硬化過程5 /minにおける弾性率の実測値に対し、式(2)を適用した理論値を重ねたも

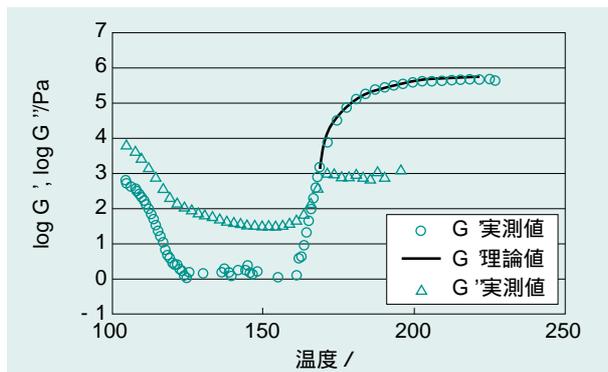


図5 S3の等速昇温(5 /min)における貯蔵弾性率と損失弾性率の実測値と理論値

のである。このようにして各試料において実測値と理論値が近似するように n を決定した。その結果、 n の値はモデルポリマ - 中のGMAモル濃度や昇温速度に大きく左右されず、2.2という値が得られた。この値は一般的に弾性的な力の伝達が等方的に伝わっているときの値といわれており、本研究に用いた試料も三次元架橋構造にお

ける力の伝達が等方的に伝わっているものと考えられる。

4. まとめ

GMA濃度(エポキシ基濃度)が異なるアクリルモデルポリマ - に二塩基酸を加えた熱硬化型粉体塗料の溶融硬化過程における力学特性について検討した結果、以下のことがわかった。

- 1)等速硬化過程で硬化に伴う弾性率の上昇は、GMA濃度が高く昇温速度が遅いものほど低温側に認められた。
- 2)溶融時の粘度の変化は、Andradeの粘度式で近似され、硬化時の弾性率の変化はスケ - リング則で近似されることが半定量的に示された。

参考文献

- 1)中川鶴太郎、神戸博太郎：レオロジ - みすず書房(1959)
- 2)小野木重治：化学者のためのレオロジ - 化学同人(1982)
- 3)中道敏彦：塗料の流動と塗膜形成技報堂出版(1995)
- 4)小田垣孝：パ - コレ - ションの科学 裳華房(1997)
- 5)甘利武司 編著：色材物性工学 丸善(1997)