

塗膜における成分・機能傾斜構造の発現と制御に関する研究

Compositional Gradient in Acrylic/Epoxy Blended Film :
Development and Control



AT 研究所
木下奈央
Nao
Kinoshita



AT 研究所
荻野晋一
Shinichi
Ogino

Summary

Compositional gradient developed in casting film from polymer-blended solution has been found to be promising to materialize different functions at the top and the bottom of the film by one coating application. In this work, the compositional gradient from acrylic/epoxy blended solution was studied, aiming at producing a film that the concentration of acrylic resin decreases gradually from the top to the bottom of the film. Compositional gradient was estimated with ATR-FTIR, observed with a confocal laser-scanning microscope and was calculated by computer simulation.

要 旨

アクリル/エポキシ樹脂の混合溶液から、一回の塗装によって、塗膜表面でアクリル樹脂濃度が高く、基材界面でエポキシ樹脂濃度が高いような成分傾斜構造を得ることができた。この成分傾斜構造は樹脂間のSP値差や併用する溶媒種の選定によって変化させることができ、塗膜表裏面における成分濃度差も制御可能であることがわかった。成分傾斜構造はATR-FTIRおよび共焦点レーザー顕微鏡によって評価し、計算科学を利用した予測・解析についても検討した。

1. はじめに

塗料は、下塗り・上塗りなど機能分担させた塗料を重ね塗りすることによって目的とする性能（仕上がり・耐候性・意匠・付着・防食など）を発現させるのが一般的であるが、一回の塗装でこれらの機能を同時に発現させようとする試みが行われてきた。特に、樹脂成分の組成が深さ方向に対して任意の傾斜構造を有するように制御できれば、ブレンドした各樹脂の性質を最大限に生かした機能が発現すると期待できる。アクリル/エポキシ樹脂系の場合、耐候性に優れたアクリル樹脂を表面に、防食性に優れたエポキシ樹脂を基材界面に配向させることができれば、一回の塗装で耐候性と防食性を兼ね備えた塗膜が得られる。しかし、高分子ブレンド溶液の安定性と成膜時に傾斜構造を発現させることを両立させることは一般に困難であるとされてきた。今回、アクリル/エポキシ樹脂系をモデルとして、透明均一なブレンド溶液から、常温乾燥条件下で成分傾斜構造を発現・制御する技術および成分傾斜構造の観察・解析方法を開発した。

ひとつの材料の中で組成や機能が連続的または段階的

に変化している「傾斜機能材料」の概念は主にセラミックスなどの材料分野でみられる。傾斜機能材料は1984-85年頃、スペースシャトルに対して、組成を徐々に変化（傾斜）させて熱に強くかつ機械的強さも併せ持つ傾斜機能材料の概念が考え出された¹⁾。このような傾斜機能材料は航空宇宙分野の他に、工業材料（例 耐磨耗性/靱性）、オプトエレクトロニクス（例 屈折率傾斜型フィルタ；光の進行方向に対する膜の屈折率を光波の周期にあわせて連続的に変化させた構造）、エネルギー材料、生体材料等々で利用されている¹⁾。ポリマーブレンド系では、アクリル系ポリマー/フッ素系ポリマーのブレンドが傾斜ドメイン構造を形成し、基材レス粘着テープとしての応用が期待されている²⁾。また、ポリマーブレンド（ポリエチレンオキサライド/ポリメチルメタクリレート）の上面と下面に温度差を与えてアニーリングすると、アニーリング時間によって海島構造から傾斜・ステップ構造へと変化することも示されている³⁾。傾斜構造塗膜としては、プレコート鋼板において、水酸基価の小さいポリエステル樹脂、メチル化度の高いメラミン樹脂、アミンで中和した酸触媒を組み合わせた焼付塗膜でメラミン樹脂濃度が塗膜表面から内部

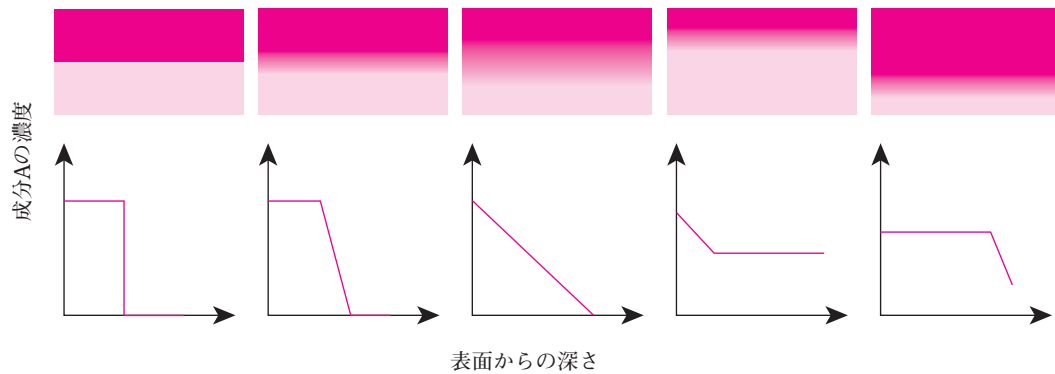


図1 A、B二成分からなる様々な傾斜構造の形態

に向かって小さくなるように制御できることが示されている⁴⁾。他に溶液拡散法によってブレンド傾斜機能フィルムを形成する方法があり、ポリ塩化ビニル/ポリメタクリル酸エステルブレンド傾斜機能フィルムの報告⁵⁾や、マクロアゾ開始剤膜を用いるポリエチレンオキサライド/ポリブチルメタクリレート系傾斜機能ブレンドについての報告⁶⁾がなされている。

A、B二成分よりなる傾斜構造は、図1に示すような種々の

形態をとり得る。その発現および制御の要因は、組成的要因（樹脂の相溶性、溶媒組成、硬化剤や相溶化剤等の添加剤）と成膜条件（膜厚、基材種、乾燥温度）に大別できる。本報では、アクリル/エポキシ樹脂系をモデルとし、常温乾燥条件下における成分傾斜構造の発現および制御に関する研究のうち、組成的要因の検討結果を中心に報告する。

2. 実験

2.1 試料

2.1.1 樹脂

アクリル樹脂としてMw≒11万、SP値=8.08のアクリル樹脂を合成した。エポキシ樹脂としてエピコート828（以下E828、ジャパンエポキシレジン社製）、E828の両末端にパラ-*t*-ブチルフェノールを付加したE828ptbp、さらにエピコート1001（以下E1001、ジャパンエポキシレジン社製）を用いた。今回実験に用いた樹脂の諸性状と代表的構造を表1および図2に

示す。表中、各樹脂のSP値（溶解性パラメーター；分子の凝集力をもとに決められた因子であり、一般的にSP値が近い樹脂と溶媒とは溶解しやすく、樹脂同士では相溶しやすい）はアセトン溶液からの水-ヘキサントレランス法によって求めたものである。

また、各樹脂成分の膜中での分布を把握するため、蛍光プローブ（特定波長を照射すると蛍光を発する物質）を樹脂に導

表1 樹脂一覧

	Mw	SP値	表面張力 (dyn/cm)
アクリル樹脂	114,500	8.08	32.3
E828	450	10.58	30.8
E828ptbp	880	9.73	43.8
E1001	2,320	9.99	46.9

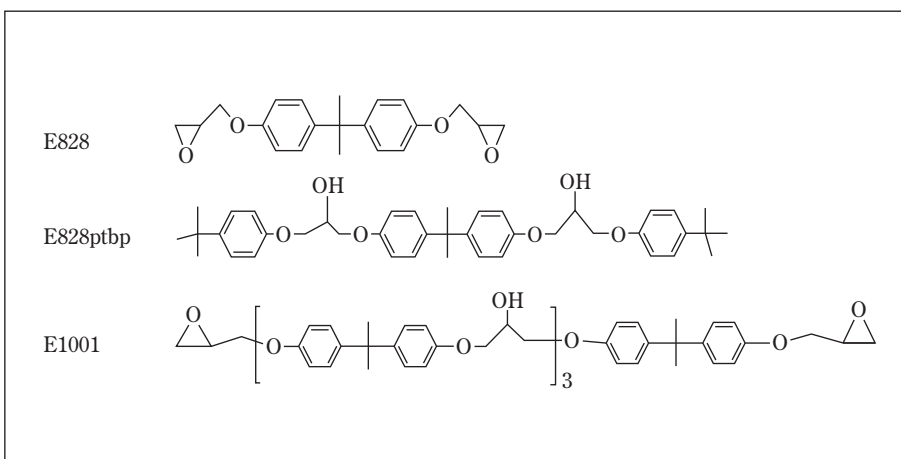


図2 検討に用いたエポキシ樹脂

表2 溶媒一覧

	メチルイソブチルケトン	酢酸ブチル	キシレン	スワゾール 1000(*)	メチルエチルケトン	プロピレングリコール モノメチルエーテル
SP値	8.58	8.69	8.89	9.02	9.30	10.42
90%蒸発時間(sec)	282	458	770	5700	121	750

(*) C₉芳香族系溶媒

入することで共焦点レーザー蛍光顕微鏡 (2.2.2参照)、あるいは蛍光顕微鏡での観察を可能とした。エポキシ樹脂に対しては9-アントラセンカルボン酸を120℃で反応させることで、アクリル樹脂には9-アントラセニルメチルメタクリレートと共重合することでそれぞれ蛍光プローブの導入が可能であった。

2.1.2 溶媒

表2に、検討に用いた溶媒一覧を示す。ここで各溶媒のSP値は、Fedorsの式から算出した計算SP値である。表中の蒸発時間は、溶媒が90%蒸発するのに要する時間(秒)であり、ASTM D3539に定められた方法で測定した値である。

2.1.3 傾斜構造塗膜の作製

アクリル樹脂およびエポキシ樹脂(アクリル樹脂/エポキシ樹脂=70/30(重量比))を、各種溶媒で40%に希釈してブレンド溶液とした。ブレンド溶液をガラス板にアプリケーション(ウェット膜厚250 μm を標準とした)で塗布し、40℃の恒温槽で3日間乾燥させ、塗膜を得た。ここで、樹脂や溶媒等の組成比はすべて重量比である。

2.2 成分傾斜構造の評価と解析

2.2.1 傾斜ATR法

塗膜を、紙やすり(#2000)によって傾斜的に削り出し(斜面切り出し)、削り出した面のATR-FTIR測定(フーリエ変換赤外分光減衰全反射法、JASCO製FT/IR-420)を行い、塗膜深さ方向における成分組成比の変化を追跡した。一つの塗膜斜面について、表面からの深さが異なる5~6ヶ所を測定し、各測定点におけるアクリル樹脂およびエポキシ樹脂由来のピーク面積比(それぞれ1720 cm^{-1} (>C=O伸縮振動)、1508 cm^{-1} (芳香環C=C伸縮振動))で評価した。さらに得られたアクリル/エポキシピーク面積比から検量線を用いて、各測定点におけるアクリル樹脂濃度を算出した。以下、各図表中のアクリル樹脂濃度はこの値を用いている。

2.2.2 共焦点レーザー蛍光顕微鏡 (Confocal Laser Scanning Microscope : CLSM)

共焦点位置のピンホールによって焦点面以外の情報を排除できるため、非常に浅い焦点深度での観察が可能であり、非破壊・非接触で塗膜のスライス画像が得られる。蛍光プローブを併用することで、深さ方向の樹脂分布も観察可能である。今回は、エポキシ樹脂に蛍光プローブを付加したアクリル/エポキシブレンド系塗膜の観察を行った。観察される蛍光強度を数値化し、アクリル/エポキシ傾斜構造の形態を定性的に評価した。測定は、Carl Zeiss製LSM-410を使用し、励起波長368nm(UV)で観察した。

2.2.3 光学・蛍光顕微鏡

塗膜が海島構造などのマクロ相分離を形成している場合、一方の樹脂に蛍光プローブを導入していれば、海もしくは島となる樹脂を蛍光顕微鏡によって観察できる。ここでは

エポキシ樹脂に蛍光プローブを付加したアクリル/エポキシ系塗膜を、OLYMPUS製BX51を用いて観察した。同時に、光学顕微鏡での観察も行った。

3. 結果および考察

3.1 溶媒の効果

溶媒の効果は、エポキシ樹脂としてE1001を用いて検討を行った。

相溶性が不良であるアクリル樹脂とエポキシ樹脂(E1001)のブレンド溶液を透明均一に保つために、異なる2種の混合溶媒系で検討を行った。各種パラメーターの異なる混合溶媒系とすることで、塗膜内の樹脂の分離(偏在化)の促進も期待される。溶媒の混合比は全て50/50(重量比)である。

3.1.1 塗膜表裏面の樹脂濃度差

図3に、異なる3種の溶媒系(I:メチルイソブチルケトン/プロピレングリコールモノメチルエーテル、II:ミネラルスピリット/プロピレングリコールモノメチルエーテル、III:メチルイソブチルケトン)から得られた塗膜表裏面のアクリル樹脂濃度を示す。いずれの系から得られた塗膜も、表裏面で大きなアクリル樹脂濃度差を有していることがわかった。しかし、系II、IIIでは溶液状態で白濁しており、さらに系IIから得られた塗膜の表面は非常に粗く、光沢の無いものであった。これに対し、系Iは透明均一な塗液であり、得られた塗膜は光沢のある半透明膜であった。これより、相溶性の乏しい樹脂のブレンドであっても、溶媒の選択によって塗液を透明均一とし、表面が平滑であり、かつ表裏面で樹脂組成比が異なる塗膜を形成し得ることがわかった。

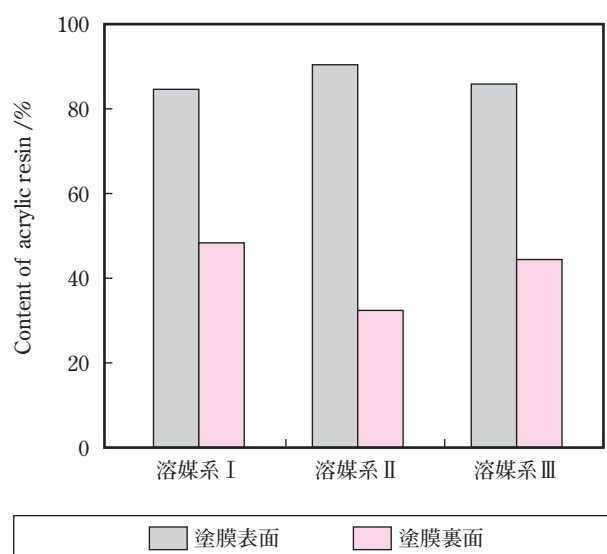


図3 塗膜表裏面のアクリル樹脂濃度

また、さらに塗膜表裏面におけるアクリル樹脂濃度差を拡大させるために、エポキシ樹脂の良溶媒（溶媒B）をプロピレングリコールモノメチルエーテルに固定し、アクリル樹脂の良溶媒（溶媒A）の蒸発速度および極性を変化させた溶媒系（Ⅳ：メチルエチルケトン、Ⅴ：酢酸ブチル、Ⅵ：キシレン、Ⅶ：スワゾール1000；溶媒A／溶媒B=50/50）で同様の検討を行った（図4）。溶媒系の違いによって塗膜表裏面のアクリル樹脂濃度差が40%未満のグループ a（溶媒系Ⅰ、Ⅵ、Ⅴ）と70%以上のグループ b（溶媒系Ⅶ、Ⅶ）とに分かれることがわかった。グループ a と b との最大の違いは、溶媒Aの極性であり、エポキシ樹脂との親和性に強く影響を与えた。グループ b の溶媒Aはエポキシ樹脂との親和性が悪く、蒸発に伴って樹脂間の分離を促進するものと考えられる。またグループ b 内の溶媒系ⅥとⅦとの違いは主として溶媒の蒸発速度であり、系の乾燥時間である。溶媒系Ⅶを用いた方が系の乾燥時間は長くなり、樹脂間の分離が可能な状態である時間も長くなるため、溶媒系Ⅵを用いた場合よりも表裏面のアクリル樹脂濃度差が大きな塗膜が得られたと考えられる。

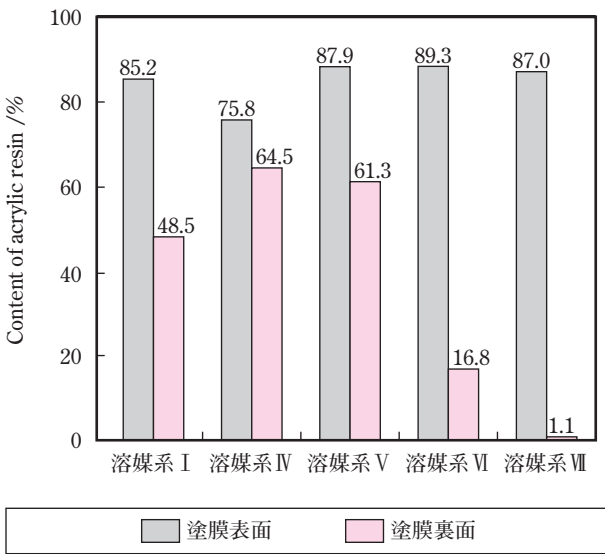


図4 塗膜表裏面のアクリル樹脂濃度

3.1.2 塗膜内部の樹脂組成変化

溶媒系ⅠおよびⅥ、Ⅶから得られた塗膜内部の樹脂組成変化をそれぞれ図5a、bに示す。図5aより、溶媒系Ⅰから得られた塗膜は、塗膜表面から基材界面にかけてアクリル樹脂濃度が連続的に減少するような均一傾斜構造となることがわかる。溶媒系Ⅳ、Ⅴから得られた塗膜も同様の構造を形成することを確認している。一方、溶媒系Ⅵ、Ⅶから得られた塗膜（図5b）は、塗膜表面から塗膜中央部ではアクリル樹脂濃度が高く、基材界面近傍でアクリル樹脂濃度が急激に減少する構造であることがわかった（基材界面配向型）。図6の上部5枚は溶媒系Ⅶから得られた塗膜について、表面から各々の深さにおけるx-y方向CLSM画像であり、白い発光部がエポキシ樹脂の存在部位を示している。

この図からもエポキシ樹脂が、塗膜表面近傍にはほとんど存在せず基材界面に配向していることが確認できる。この結果より、溶媒系の変更によって表裏面の成分濃度差だけではなく、成分傾斜構造も制御可能であることがわかった。

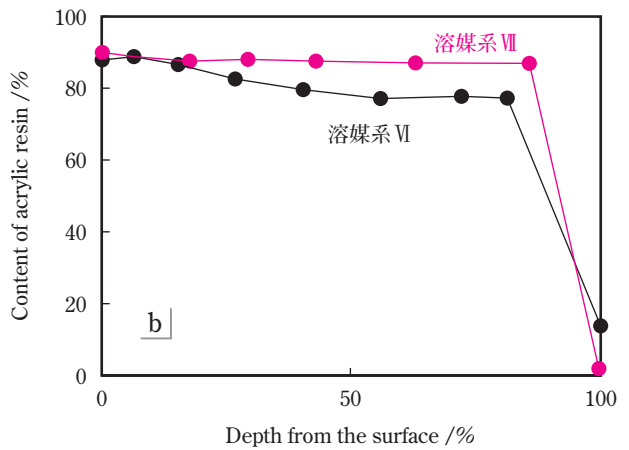
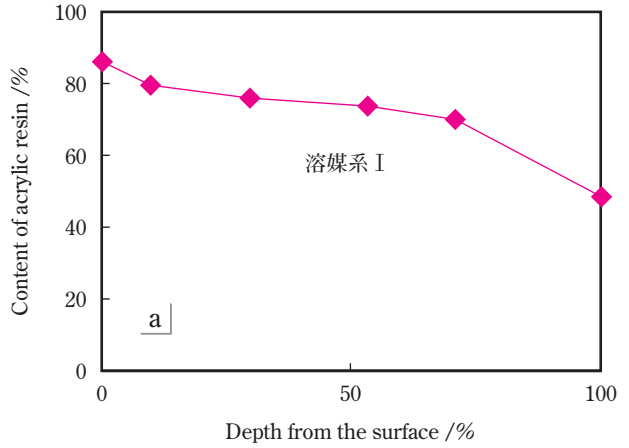


図5 塗膜内部の組成変化

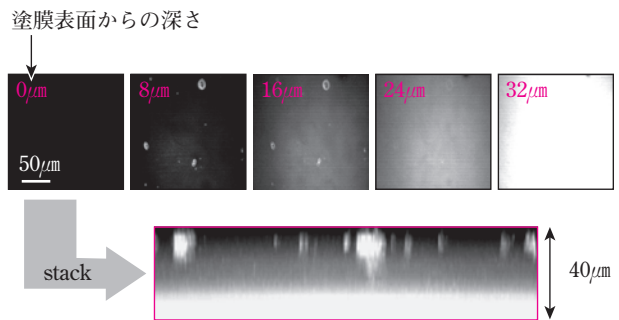


図6 CLSM観察結果

3.1.3 塗膜状態

図7に、溶媒系Ⅱから得られた塗膜（光沢のない白濁膜）表面の光学顕微鏡像および蛍光顕微鏡像を示す。エポキシ樹脂に蛍光プローブを付加しているため、蛍光顕微鏡像では発光部がエポキシ樹脂存在部位である。これらの図より、塗膜中には大小さまざまなエポキシ樹脂のドメインが存在

し、樹脂間でマクロ相分離を生じていることがわかる。これに対し、溶媒系Ⅰから得られた塗膜（光沢のある白濁半透明膜）表面の光学顕微鏡像を図8に示す。本系では図7で見られたような不均一なドメイン構造はなく、共連続構造をとっている。溶媒系Ⅳから得られた塗膜表面も図8のような構造が見られ（一部少々大きなエポキシドメインが存在する箇所がある）、やはり光沢のある白濁半透明膜であった。

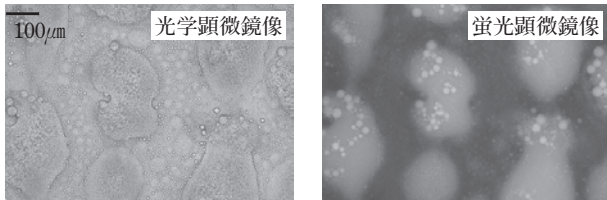


図7 溶媒系Ⅱの塗膜状態

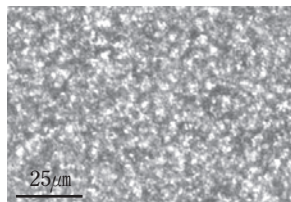


図8 溶媒系Ⅰの塗膜状態

3.2 樹脂の効果

樹脂の相溶性が成分傾斜構造に与える影響について、エポキシ樹脂E828およびE828ptbpを用いて検討した。溶媒はメチルイソブチルケトン/プロピレングリコールモノメチルエーテル混合溶媒（混合比50/50）とした。E828、E828ptbpは、どちらもE1001と比較すると分子量が小さく、アクリル樹脂との相溶性が良好であり、塗膜表裏面における成分組成比差は小さくすると予想され、実際そのような結果が得られた（図9）。また、エポキシ樹脂としてE828ptbpを用いた場合の塗膜内部の成分組成比変化を、E1001を用い

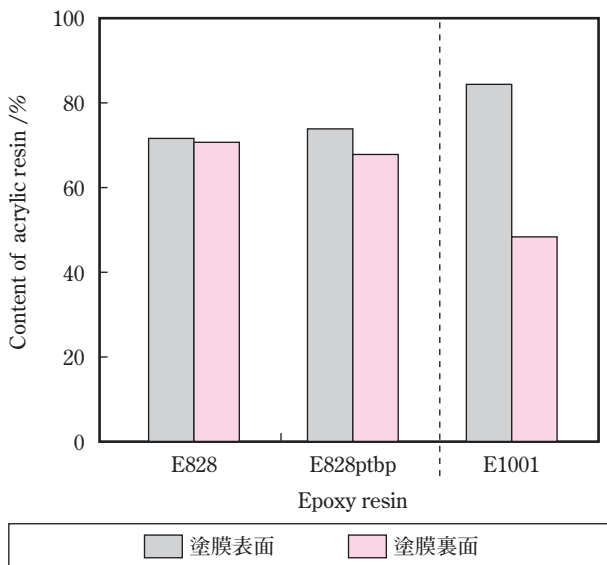


図9 塗膜表裏面のアクリル樹脂濃度（樹脂変更の効果）

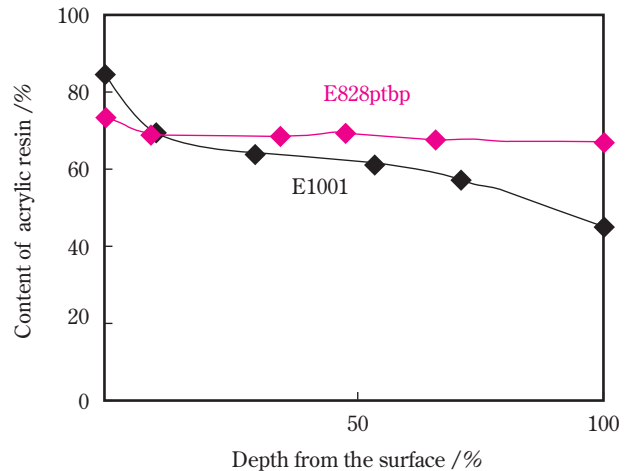


図10 塗膜内部の組成変化（樹脂変更の効果）

た場合と併せて図10に示す。E1001を用いた場合は塗膜表面から基材界面にかけて傾斜的にアクリル樹脂濃度が減少するような均一傾斜構造をとるが、E828ptbpを用いた場合は塗膜内部ではほぼ均一組成であり、塗膜表面にアクリル樹脂が配向した表面配向型構造をとることがわかった。

このように、相溶性が比較的良好な樹脂系の場合、低表面張力成分が塗膜表面に配向することによって塗膜表裏面にわずかな成分濃度差があらわれるが、数十%程度の大きな成分濃度差を得ることは、本実験のような常乾条件下では難しいと思われる。これに対し、非相溶性樹脂系（今回のアクリル樹脂とE1001のような系）の場合、樹脂同士が分離しようとする力が大きいので、溶媒を最適化することによって、また、相溶化剤を利用することによって約10~80%程度の成分濃度差を得ることができる。

3.3 シミュレーションによる傾斜構造形成の予測

OCTAの多相流体シミュレーターを用いて、成分傾斜構造形成の予測を試みた。OCTAは経済産業省の産学連携プロジェクトで開発されたソフトマテリアル（高分子、コロイド、界面活性剤など）に対する統合的なシミュレーターである。多相流体シミュレーターは、多相高分子流体のダイナミクスを、流体力学とFlory-Huggins理論を含めてシミュレーションするものである⁷⁾。パラメーターとしては、樹脂、溶媒、温度、被塗物の種類などが挙げられる。具体的には、 χ パラメーター（異種セグメント間の相互作用パラメーター）、溶媒の蒸発速度、粘度、基材の濡れ性と組成などを入力する。塗装直後の均一状態から、溶媒が蒸発し、塗膜となるまでを、表1のアクリル樹脂（分子量≒10万）、E1001（組成比：70/30）およびメチルイソブチルケトン（固形分40%）のブレンド系について計算した。その結果、塗装直後（塗液状態）は塗膜深さ方向について均一組成であるが、時間の経過（溶媒の蒸発）に伴って深さ方向における樹脂の体積分率が変化し、最終的にはアクリル樹脂が塗膜表面から基材界面にかけて傾斜的に減少変化するような成分傾斜構造を形成する結果となった（図11）。これは実験結果と良く一致する。この計算過程を詳細に検証することによって、各樹脂が

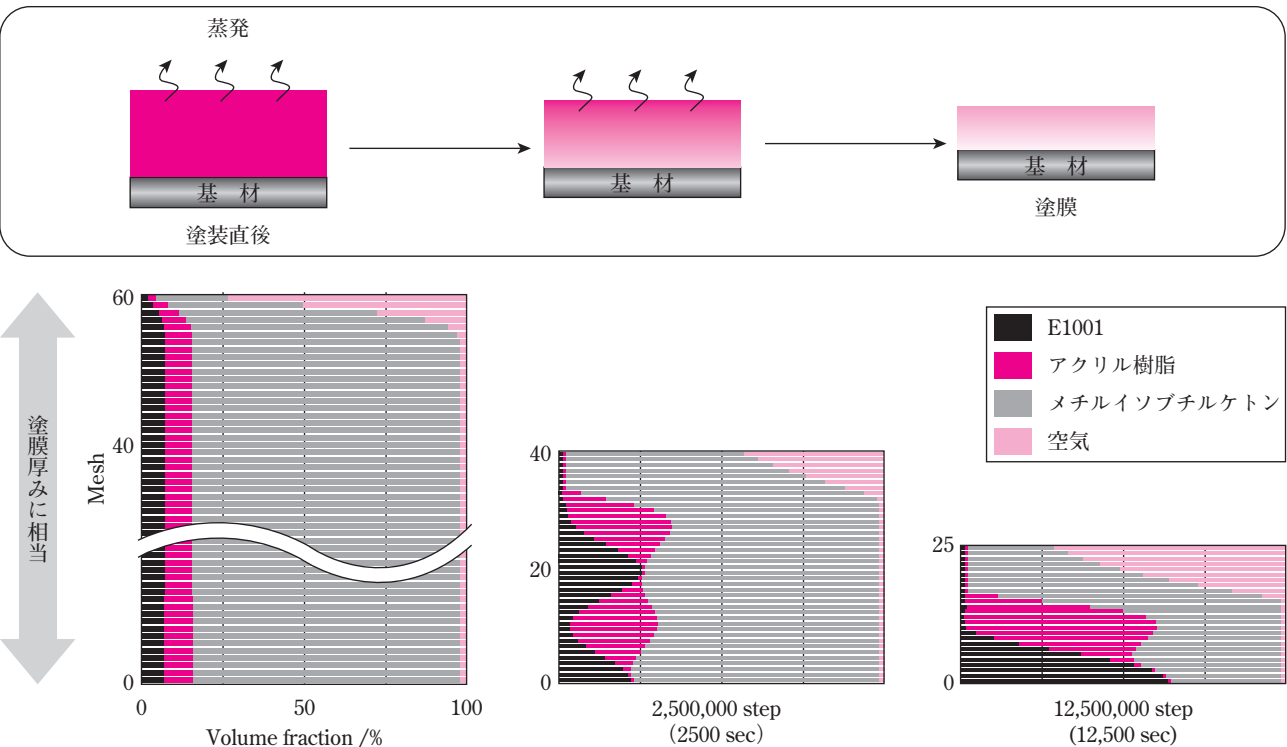


図11 シミュレーション結果
using OCTA (<<http://octa.jp>>)

溶媒の影響を強く受けながら徐々に成分傾斜構造を形成していくことがわかった。

また、種々の系に対して、上記シミュレーションにより成分傾斜構造形成の予測が可能であり、その形成過程の推定に有効であると考えられる。

4. 結 論

アクリル樹脂/エポキシ樹脂ブレンド系において、様々な形態の成分傾斜構造を得る技術を確認した。成分傾斜構造は、「樹脂」、「溶媒（組成）」、「相溶化剤」を組み合わせることによって制御することができる。このうち、「樹脂」と「溶媒（組成）」によって塗液の状態や成分傾斜構造の形態が制御でき、「溶媒（組成）」と「相溶化剤」によって塗膜状態（ドメインサイズ）が制御できると考えられる。また、塗液状態で相溶な系から得られた塗膜は、低表面張力成分（今回はアクリル樹脂）が空気界面に多く存在するような成分傾斜構造をとり、塗液状態で比較的非相溶な系から得られた塗膜は塗膜の深さ方向全体で成分組成比が変化するような成分傾斜構造をとる。塗膜表裏面でのアクリル樹脂濃度差は、非相溶系から得られた塗膜の方が、相溶な系から得られた塗膜より大きくなる。

また、硬化剤の添加は、形成される成分傾斜構造形成を妨げないことがわかった。しかし、硬化剤の相溶化剤の働きによって系が相溶となることが考えられ、これによって成分傾斜構造の形態が変化したり、塗膜表裏面の樹脂濃度差が小さくなる場合がある。

今回は基材としてガラス板を用いたが、基材を変更することによって各樹脂と基材との界面張力差が変化するため、成分傾斜構造が変化することは十分に考えられる。

謝 辞

共焦点レーザー蛍光顕微鏡による観察において協力いただきました、京都工芸繊維大学繊維学部の陣内浩司助教授に感謝いたします。

参考文献

- 1) 傾斜機能材料データベース (FGMs DataBase), <http://fgmdb.kakuda.jaxa.jp/default.htm>
- 2) 加納義久、秋山三郎、日本接着学会誌、26,174 (1990)
- 3) 折原勝男、高野哲、青木勝博、高分子論文集、59, 713 (2002)
- 4) T.Hamada, H.Kanai, T.Koike, M.Fuda, Prog. Org. Coat., 30, 271 (1997)
- 5) Y.Agari, M.Shimada, A.Ueda, Macromol.Chem.Phys., 197, 2017 (1996)
- 6) 大石浩司、上利泰幸、島田雅之、野村良紀、高分子学会予稿集、51, 647 (2002)
- 7) <http://octa.jp>