

アクリル／エポキシ成分 傾斜構造膜に関するコンピュータ シミュレーションの研究

Compositional Gradients in Acrylic/Epoxy Blended Film:
Computer Simulation



AT 研究所
第2研究部
岡本好広
Yoshihiro
Okamoto



AT 研究所
第1研究部
萩野晋一
Shinichi
Ogino

Summary

By applying only one coat, compositional gradients developed in casting films from a series of acrylic/epoxy polymer-blend solutions were found promising for many uses. The compositional gradients from a series of acrylic/epoxy blended solutions were studied, producing a film where the concentration of acrylic resins decreases gradually from the top to the bottom of the film. Computer simulations were made to estimate the change in the compositional gradient by altering ingredients and application conditions. It was shown that the simulations had a satisfactory correlation with results obtained by experimental observation.

要 旨

一回の塗装で多機能を有する塗料の開発に当たり、上下で各々異なる機能の発現が期待できる塗膜の成分傾斜構造について解析を行い、アクリル樹脂/エポキシ樹脂のブレンド系において、樹脂の相溶性や溶媒組成を組み合わせることで、様々な形態の成分傾斜構造を得る手法を確立してきた。一方、コンピュータシミュレーションでは、実験だけでは見出しにくい現象の詳細な解析や予測が期待できる。そこで成分傾斜構造膜に対応したコンピュータシミュレーションを確立するべく、実験との比較によってその妥当性を検討した。シミュレーション計算結果は実験結果と相対的に一致しており、種々の樹脂系に対しても、本コンピュータシミュレーションによる成分傾斜構造形成の予測が可能と考えられる。

1. 緒 言

一般に塗料は、下塗りに防食性や付着性、上塗りに耐候性や意匠性というように各機能を分担させ、重ね塗りで塗膜としての性能を発揮している。この下塗りと上塗りの2工程で得られる機能を一回の塗装で得ることを目的に、ブレンドした一塗液において樹脂成分の比率が深さ方向に制御された成分傾斜構造を成し、塗膜の上下で各々異なる機能を発現させる検討がなされた。その結果、アクリル樹脂/エポキシ樹脂のブレンド溶液において透明均一溶液が常温乾燥条件下で成分傾斜構造となることを見出し、一回の塗装により耐候性に優れたアクリル樹脂をより多く表面に存在させ、防食性と付着性に優れたエポキシ樹脂を基材界面により多く存在させる事が出来た。(図1) また、この成分傾斜構造の発現は、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)に大別できることを明らかにした。(図2) これら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における、組成的要因の検討結果とその考察についてはこれまでに報告されている。⁴⁾

一方、コンピュータシミュレーションは、実験のみからでは見出しにくい現象の詳細な解析及び予測を行なう有効な手法として用いられており、当社でも分子軌道法や有限要素法等の手法を用いた解析や予測を行なっている。今回の高分子ブレンド溶液による塗膜構造においても、コンピュータシミュレーションによる予測と解析を通じ、傾斜構造塗膜の開発への一翼を担うことが期待できる。(図2) このため、アクリル樹脂/エポキシ樹脂のブレンド系に関し、流体力学とFlory-Huggins理論に基づく溶媒蒸発を伴う多相高分子流体のダイナミクスを用いることにより、ブレンド溶液の組成的要因や成膜条件における傾斜構造の詳細な解析を試みた。

本報告では、アクリル/エポキシ成分傾斜構造膜に関するコンピュータシミュレーションにおいてシミュレーション結果と実験結果との比較による妥当性について述べる。

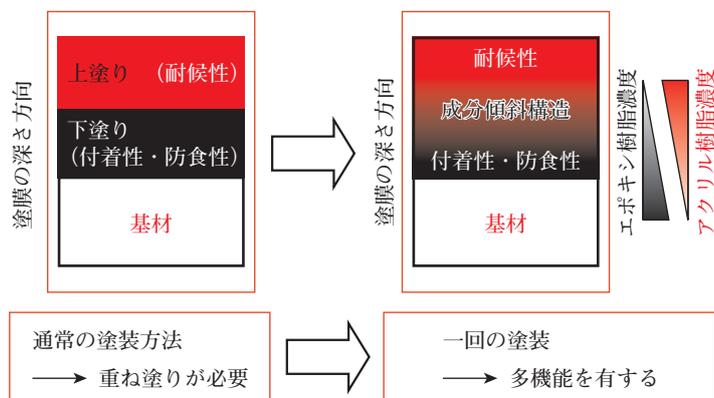


図1 成分傾斜構造塗膜の概念図

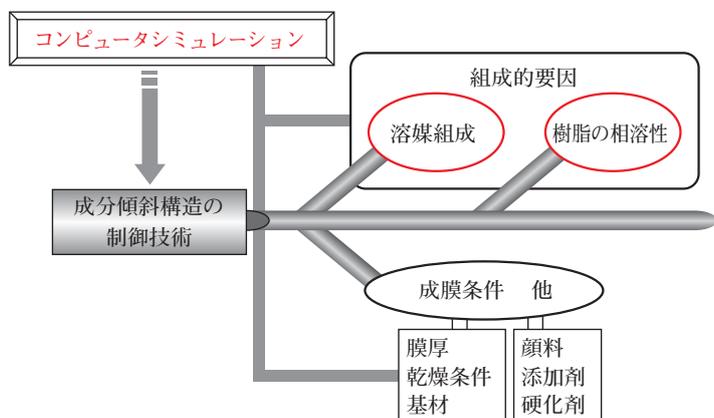


図2 開発のコンセプト

2. 実験

2.1 試料

使用したスチレンアクリル樹脂 (以下Acと略) とエポキシ樹脂について以下に記す。また、図3に樹脂の諸性状と代表的な構造を示す。なお、Acは当社で合成を行ない、エポキシ樹脂は次の3種を用いた。

- 1) エピコート828 (以下E828と略、ジャパンエポキシレジン社製)
- 2) E828ptbp (E828の両末端にパラ-t-ブチルフェノールを付加)
- 3) エピコート1001 (以下E1001と略、ジャパンエポキシレジン社製)

2.2 塗膜の作製と解析の方法について

ブレンド溶液は、Ac、エポキシ樹脂および溶媒からなり、40%希釈でAc/エポキシ樹脂の重量比70/30に調整した。塗膜は、このブレンド溶液をアプリケーションター (隙間間隔250 μ mを標準) によりガラス板へ塗布し、40 $^{\circ}$ Cの恒温室で3日間乾燥して作製した。得られた塗膜は、傾斜ATR法^{*1}や共焦点レーザー蛍光顕微鏡^{*2}によりその傾斜構造の解析を行った。

*1: 塗膜を、紙やすり等によって傾斜的に削り出す。次に削り出した面のATR-FTIR測定 (フーリエ変換赤外分光減衰全反射法) を行なうことで、塗膜深さ方向における成分組成比の変化を追跡した。

	重量平均分子量	SP値 [J ^{1/2} /cm ^{3/2}]	表面張力 [mN/m]
Ac	114,500	16.6	32.3
E828	450	21.6	30.8
E828ptbp	880	19.9	43.8
E1001	2,320	20.4	46.9

SP値: 溶解性パラメーター

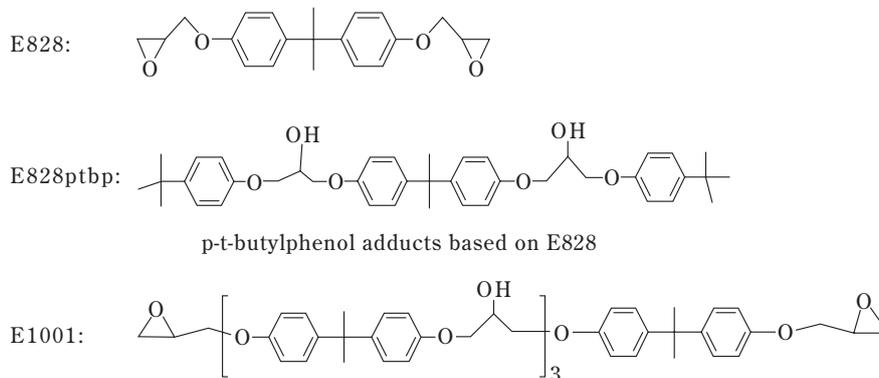


図3 各樹脂の特数値と構造

*2: 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。本手法により傾斜構造の形態を定性的に評価した。

2.3 コンピュータシミュレーション

成分傾斜構造形成に用いたシミュレータの概念を図4に示す。実際系が塗装直後の均一な塗液から時間の経過により溶媒を蒸発させ、傾斜構造を有する塗膜を形成する過程と同様に蒸発を考慮しステップを進める(時間を経過させる)ことで塗液から塗膜形成に到るコンピュータシミュレーションを行なった。今回用いたシミュレータは、OCTA^{*3,1)}に含まれる多相流体シミュレータphase-separationで、有限差

分法とFlory-Hugginsの式を利用した。なお、計算場は、化学ポテンシャル場、体積分率場と流速場である。

また、今回のシミュレーションは、図5に示す2次元メッシュ(X-Z軸、各64メッシュ)を用いた。X軸方向は、左から右へ0から63番目までメッシュに区切り塗膜の幅を、Z軸方向は、下から上へ0から63番目までメッシュに区切り塗膜の深度(深さ方向)を示す。なお、X軸方向は、周期境界条件で計算した。

ここで基材は、Z軸の底面に基材界面(組成や濡れ性等)を加味することで表し、蒸発は、Z軸の最上部となる63番目のメッシュ中の溶媒を一定率ポイドへ置換することでシミュレートした。また、入力項目は、 χ パラメーター、体積分率、粘度、重合度、乾燥温度、溶媒の蒸発速度や基材との濡れ性である。

また、パラメーターは、以下のように設定した。

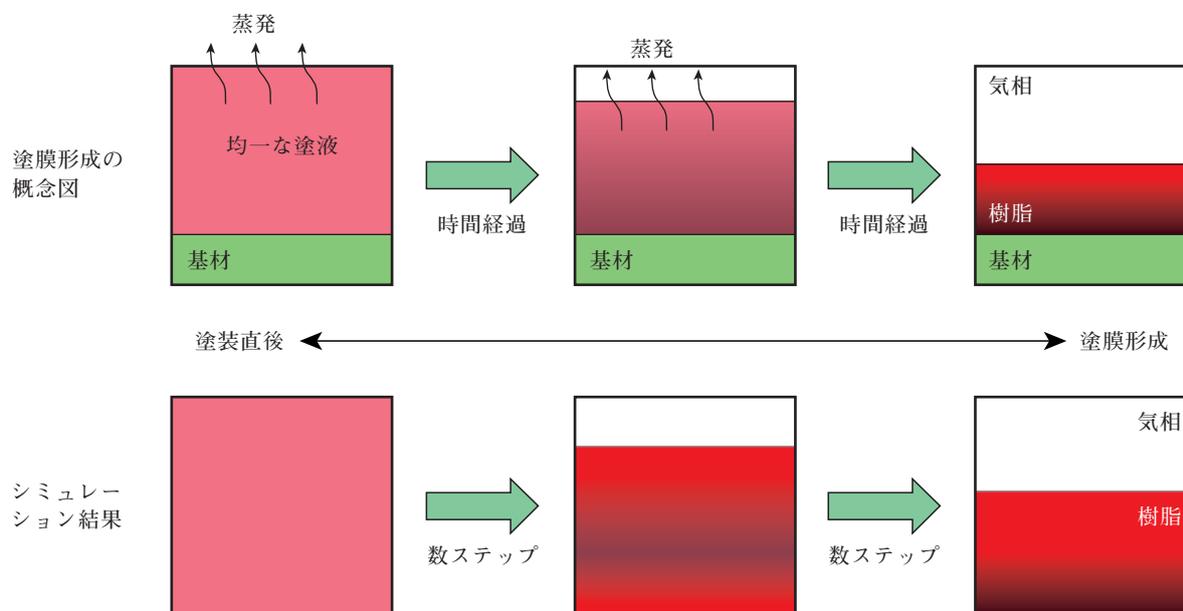


図4 コンピュータシミュレーションの概念図

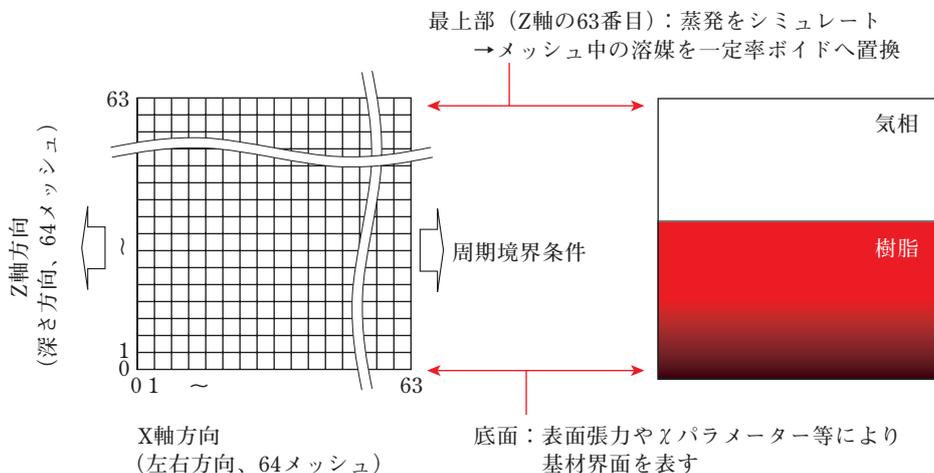


図5 シミュレーションに用いた2次元メッシュの模式図と計算結果の例

1) χ (カイ) パラメーター^{*4} :

χ パラメーター (χ^{AB}) は、セグメントのSP値 (SP_n) を用いた次の式より求めた。

ここでのセグメントとは、樹脂を構成するモノマーや溶媒などを指している。

$$\chi^{AB} = (V_s / kT) (SP_A - SP_B)^2 + E$$

V_s : セグメントのモル体積 k : ボルツマン定数

T : 温度

E : エンタルピー効果以外の寄与値

なお、SP値は、実験値を元に値を決め、セグメントのモル体積には、樹脂中の最も小さいモノマーの値を用いた。

2) 重合度

ここでの重合度とは、(ポリマーの体積) / (セグメントのモル体積) のことである。

3) 溶媒の蒸発速度

溶媒の蒸発速度は、実験値を用いた。

*3 : 経済産業省の産学連携プロジェクト (高機能材料設計プラットフォームの研究開発プロジェクト) で開発されたソフトマテリアルに対する統合的なシミュレータ

*4 : 異種セグメント間の相互作用パラメーターのこと

3. 結果と考察

3.1 実験

成分傾斜構造膜を得る上で、ブレンド溶液の安定性と、成膜時における成分傾斜構造が発現することの両立が重要である。そこで組成的要因や成膜条件が及ぼす影響や効果について調べた。この内、溶媒の効果については、相溶性が不良であるアクリル樹脂とエポキシ樹脂とのブレンド溶液を用い検討を行なった。その結果、適切な溶媒を選択することにより、透明均一なブレンド溶液と表面が平滑で光沢があり、かつ表面と裏面で樹脂組成比が異なる塗膜が得られた。なお、適切でない溶媒の場合、ブレンド溶液は白濁し、塗膜にはエポキシ樹脂のドメインが存在し、光沢が無かった。

○樹脂の影響

樹脂の相溶性が成分傾斜構造に与える影響について、アクリル樹脂Acとエポキシ樹脂E1001、E828およびE828ptbpを用い検討を行なった。溶媒に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 (重量比50/50) を使用した。

1) 塗膜表裏面における成分組成比差

エポキシ樹脂にE1001、E828とE828ptbp各々を使用した

場合の結果を図6に示す。なお、成分組成比はアクリル樹脂濃度で示している。塗膜表裏面における成分組成比差はE828とE828ptbpいずれもE1001より小さかった。これは、E828とE828ptbpのどちらもE1001より分子量が小さく、Acとの相溶性が良好であるためと考えられる。

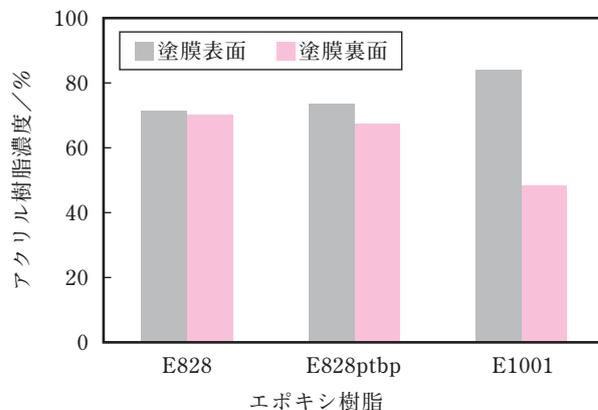


図6 塗膜表裏面におけるアクリル樹脂濃度 (エポキシ樹脂を変更)

2) 塗膜内部の成分組成比変化

エポキシ樹脂にE1001またはE828ptbpを使用した場合の塗膜内部の成分組成比変化を、図7に示す。E1001を用いた場合、塗膜表面から基材界面にかけて単調にAcの濃度が減少する傾斜構造が得られるのに対し、E828ptbpを用いた場合、塗膜内部はほぼ均一組成で、塗膜表面においてAcがより多く存在する構造となった。

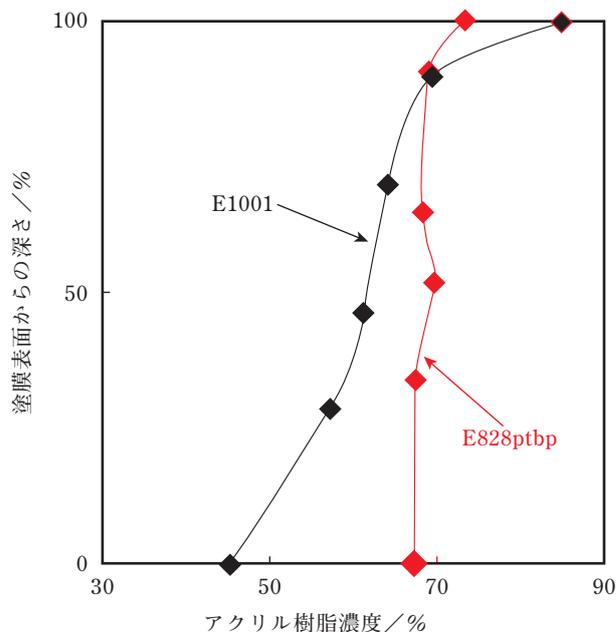


図7 深さ方向でのアクリル樹脂濃度変化

以上より、相溶性が比較的良好な樹脂同士を組み合わせた系 (AcとE828やE828ptbpのような系) の場合、塗膜表裏面にわずかな成分濃度差で現れるが、数十%程度の大きな成分濃度差を得ることは、今回のような常乾条件下では困難と思われる。これに対し、非相溶性樹脂同士を組み合わせた系 (AcとE1001のような系) の場合、樹脂同士の分離分配能が大きいいため、適切な溶媒や相溶化剤を利用することによって約10~80%程度の成分濃度差が得られると考えられる。

3.2 コンピュータシミュレーション

相溶や相分離が起きる代表的な樹脂系を用い本シミュレーションの妥当性を検討した。

3.2.1 塗膜構造における形成状態の解析

コンピュータシミュレーションの検討は、実験で用いたAc、エポキシ樹脂 (E1001やE828ptbp) およびメチルイソブチルケトンのブレンド系 (固形分40%) で行なった。本シミュレーションでの各ステップ数における塗膜形成状態の例を、**図8**に示す。塗装直後 (0 ステップ) は塗膜深さ方向について均一組成であるが、ステップ数が増える (時間の経過) に従い溶媒が蒸発し、深さ方向における樹脂の体積分率が変化し、途中の形成状態 (2,500,000 ステップ) を経過し、最終的 (12,500,000 ステップ) にはAcが塗膜表面から基材界面にかけて傾斜的に変化するような成分傾斜構造の塗膜を形成する結果となった。

1) Ac、E828ptbp、メチルイソブチルケトンのブレンド系

Acと相溶性が比較的良好なE828ptbpとによる成分傾斜構造が顕著でない系のシミュレーション検討を行なった。入力項目を**表1**に、溶媒の蒸発がほぼ収ま

り一定の組成となった20,000,000 ステップでの計算結果を**図9**に示す。

表面または基材界面におけるAcの比率は、表面で57.7% (実験値57.8%)、基材界面で54.6% (実験値53.1%)、その差が3.1% (実験値4.7%) といずれも実験値とよく一致した。

2) Ac、E1001、E828ptbp、メチルイソブチルケトンのブレンド系

次にAcと非相溶性E1001に、相溶化剤としてE828ptbpを用いることにより良好な成分傾斜構造が得られる系のシミュレーション検討を行なった。入力項目を**表2**に、溶媒の蒸発がほぼ収まり一定の組成となった20,000,000 ステップでの計算結果を**図10**に示す。

表面または基材界面におけるAcの比率は、表面で66.0% (実験値64.6%)、基材界面で52.6% (実験値47.4%)、その差が13.4% (実験値17.2%) と上記1)での結果と同様にAcの比率及び表面-基材界面間の差はいずれも実験値とよく一致した。

以上より、表面-基材界面間における樹脂比率の差や成分傾斜構造のシミュレーション結果は、実験結果と相対的に一致したことから、本シミュレーションの適性が確認できた。

4. 結論

時間の経過 (溶剤蒸発) に伴って塗膜の深度方向の体積分率が変化し成分傾斜構造となる様子をシミュレートし、実際の塗膜構造解析結果と良く一致した。このコンピュータシミュレーションによる成分傾斜構造形成の予測は他の種々な樹脂系においても可能と考えられる。

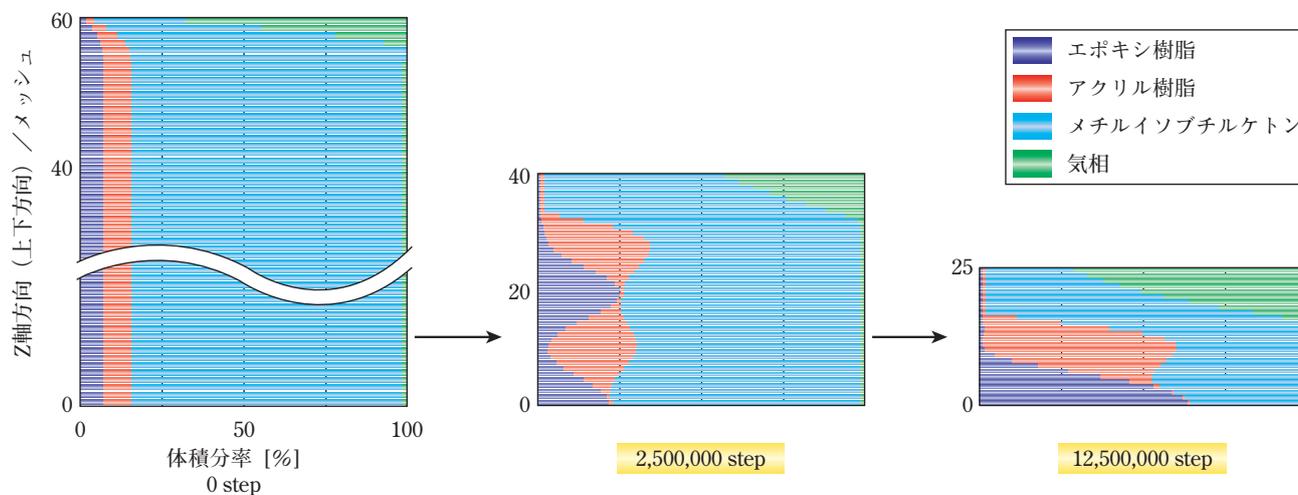


図8 コンピュータシミュレーション結果の例

表1 Ac, E828ptbp, メチルイソブチルケトンのブレンド系での入力項目

λパラメーター:

MIK - Ac	:0.00334	MIK - E828ptbp	:0.04582
Ac - E828ptbp	:0.07390		

	MIK	: Ac	: E828ptbp	: 気相
重 合 度	1	: 653	: 4	: 1
初期体積分率	0.8419	: 0.0872	: 0.0708	: 0.0001
溶媒の蒸発速度	0.00007	:	:	:

MIK: メチルイソブチルケトン

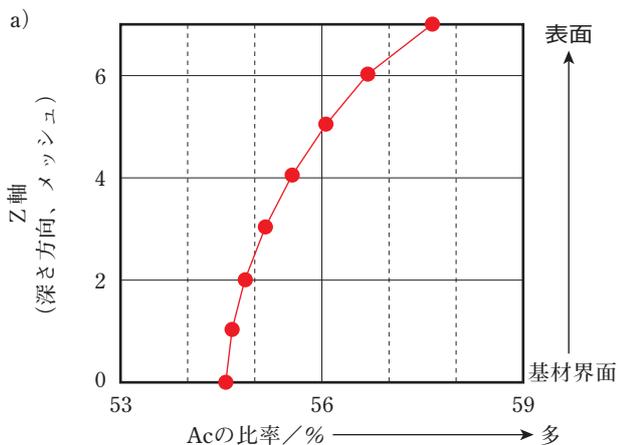
表2 Ac, E1001, E828ptbp, メチルイソブチルケトンのブレンド系での入力項目

λパラメーター:

MIK - Ac	:0.0108	MIK - E828ptbp	:0.0467
MIK - E1001	:0.0928	Ac - E828ptbp	:0.1023
Ac - E1001	:0.1688	E828ptbp - E1001	:0.0078

	MIK	: Ac	: E1001	: E828ptbp	: 気相
重 合 度	1	: 653	: 12	: 4	: 1
初期体積分率	0.8489	: 0.0850	: 0.0547	: 0.0113	: 0.0001
溶媒の蒸発速度	0.00007	:	:	:	:

MIK: メチルイソブチルケトン



b)

	表面	基材界面	差
実 験	57.8	53.1	4.7
シミュレーション	57.7	54.6	3.1

図9 深さ方向でのAcの比率変化(a)と表面や基材界面におけるAcの比率(b)

参考文献

- 1) Using OCTA (<<http://octa.jp>>)
- 2) N. Kinoshita, S. Ogino, Polymer Preprints, Japan 53, No. 1 1276 (2004)
- 3) N. Kinoshita, S. Ogino, 53th Symposium on Macromolecules, 53 2 Disk1 1M20 (2004)
- 4) 木下奈央, 荻野晋一, 塗料の研究, **143**, 28-33 (2005)
- 5) Y. OKAMOTO, N. KINOSHITA, S. OGINO, T. MURAMATSU, XXVIIIth FATIPEC Congress Book of abstracts, 46 (2006)

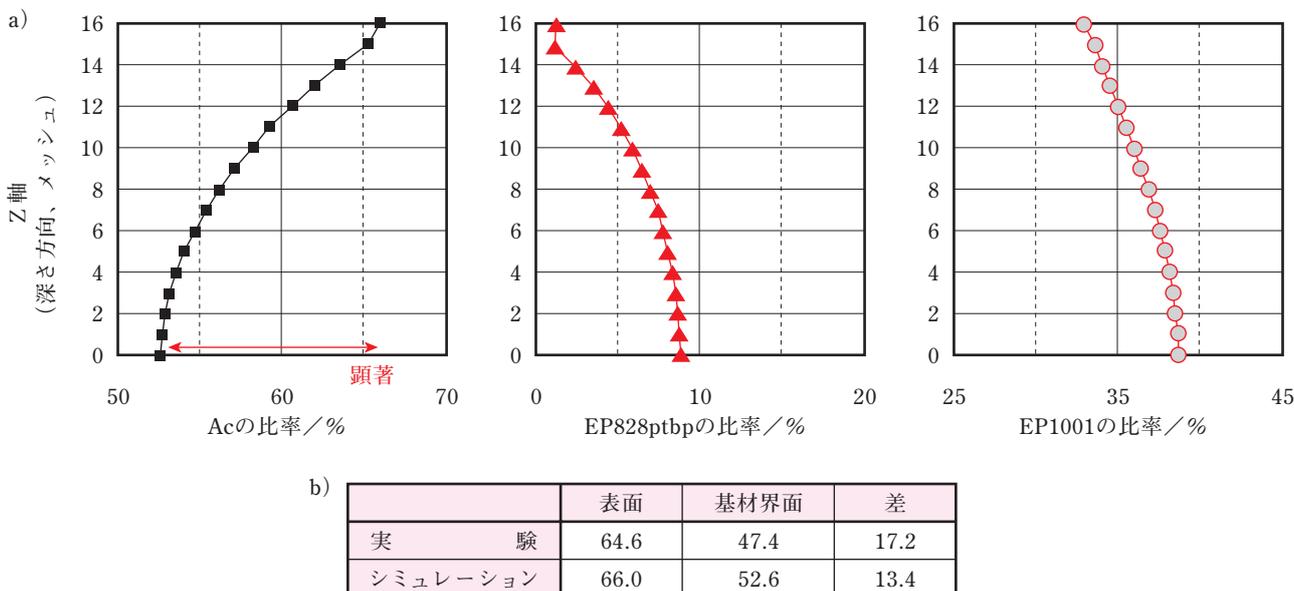


図10 深さ方向での各樹脂の比率変化(a)と表面や基材界面におけるAcの比率(b)