

塗膜の硬化速度解析 —触媒添加したMEKOブロックイソシアネート系での律速過程—

森 寛爾^{*,†}*^{*}豊田中央研究所 愛知県長久手市横道41-1 (〒480-1192)

† Corresponding Author, E-mail: kmori@mosk.tytlabs.co.jp

(2015年9月23日受付, 2016年3月31日受理)

要 旨

2-ブタノンオキシム (MEKO) をブロック剤としたブロックイソシアネート硬化塗料に種々の濃度で硬化触媒を添加し、振り子式粘弾性測定装置によって150℃での硬化にともなう貯蔵弾性率変化を解析した。貯蔵弾性率変化を一次反応速度式に当てはめて得られる速度定数 k は、膜厚に対して触媒添加量0.01 PHRでは一定であり、0.05~0.4 PHRでは触媒添加量によらず1本の単調減少曲線となり、0.02 PHRの場合はこれらの中間となった。硬化速度が膜厚依存性をもつことと、ブロックイソシアネートのみを熱重量分析するといずれの塗膜よりも速い時定数で減量することから、触媒添加量0.02 PHR以上では塗膜内でのMEKOの拡散が硬化速度を制限していると推定された。ブロック硬化剤を用いた塗料の硬化速度の上限は、ブロック剤の解離温度だけではなく、ブロック剤の拡散速度にも依存すると推定された。

キーワード：粘弾性測定, ブロックイソシアネート, 硬化触媒, 硬化速度, 律速過程

1. 緒 言

イソシアネート硬化塗料は外観や耐久性に優れた塗膜を得ることができ、自動車塗装の最上層に多く用いられるようになったが、従来のメラミン硬化塗料や酸エポキシ硬化塗料のように1液型塗料ではなく、主剤と硬化剤とを塗装の直前に混合する2液型として使用されることが多い。これはイソシアネート基と水酸基との反応性が高いためであり、貯蔵性や作業性で有利な1液型塗料とするにはブロック剤でイソシアネート基を封鎖する必要がある。ブロック剤としてはイソシアネート基と可逆的に反応する種々の物質が用いられるが、代表的なブロック剤としてFig. 1に示すケトオキシムを挙げることができる。ブロックイソシアネート硬化剤を用いた塗料は、一般に非ブロック硬化剤による2液型塗料に比べて高い焼付け温度と硬化触媒を必要とする。この焼付け温度は、CO₂排出量を抑制する観点から低減することが望まれるが、それには硬化反応速度を制限している現象を明らかにする必要がある。

焼付け中の塗膜はゴム弾性体として振る舞い、一定温度の場合は弾性率が架橋密度に比例することが期待できる¹⁾。そこで、溶剤や低分子反応物の揮発を妨げずに試料膜の硬化にともなう弾性率変化を追跡できる振り子式粘弾性測定装置²⁾を用いることによって塗膜の硬化解析が可能³⁾である。既報⁴⁾で

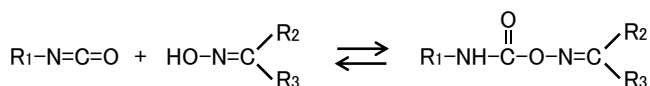


Fig. 1 Reversible reaction of blocking isocyanate by ketoxime. As for MEKO, R₂ and R₃ are methyl and ethyl groups respectively.

は、一定温度での塗膜の硬化にともなう貯蔵弾性率の変化が架橋密度の増加に比例し、一次反応速度式と同じ形式の実験式で表現可能なことが明らかになった。この方法で得られる時定数はゲル化以降の架橋反応についての反応速度定数と同じ意味をもつ。そこで触媒を添加したブロックイソシアネート硬化塗料に対して上記の硬化解析手法を適用し、硬化の律速過程を明らかにする。

2. 実 験

本報ではブロック剤が2-ブタノンオキシム (メチルエチルケトオキシム, 以下MEKO) であるブロックイソシアネートを用い、種々の触媒添加量で調製した塗料の硬化速度定数を、振り子式粘弾性測定装置を用いて測定した。塗料は、水酸基含有アクリル樹脂 (東亜合成製ARUFON UH-2900; OHV 94, 50 wt%酢酸エチル溶液), MEKOでブロックしたヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート (旭化成ケミカルズ製デュラネートTPAB80E, 80 wt%酢酸エチル溶液) および触媒を混合して調製した。アクリル樹脂と硬化剤の配合比は、アクリル樹脂の水酸基とイソシアネート基が等モルとなるようにした。触媒はジラウリン酸ジブチルスズ (和光純薬製試薬) の1あるいは0.1 wt%キシレン溶液を調製して用いた。塗料への触媒添加量は0.01, 0.02, 0.05, 0.1, 0.2および0.4 PHRとした。ここでPHRはアクリル樹脂と硬化剤の合計固形分に対する重量百分率を示す。また、参考のため触媒を添加しないものも調製した。振り子式粘弾性測定装置による硬化特性測定は自製装置 (機能・性能はエー・アンド・デイ製RPT-5000型相当) を用い、ナイフエッジ刃先角40°, 慣性モーメント500 g·cm²の振り子を用いて20 K/minで昇温後150℃に保持する温度プログ