

FTIRを用いた自動車用塗料の熱硬化反応におけるリアルタイム測定

丸山 かれん、顔 旭

ユーザーベネフィット

- ◆ 塗料の熱硬化反応をリアルタイム測定することで、CO₂削減に効果的な硬化条件を決定することができます。
- ◆ 今回測定に用いた加熱ATR付属装置では、室温から130℃までの温度帯で測定することができます。
- ◆ 1回反射ATR法ではプリズムが小さいため、1滴の試料で測定可能です。

■はじめに

様々な国と地域において、2050年までにカーボンニュートラルの実現を目指し、再生可能エネルギーの導入やCO₂排出量削減に向けた様々な取り組みが行われています（中国政府は2060年までにゼロを実現予定）。特にCO₂排出量の多い自動車業界に注目すると、製造工程におけるCO₂排出量の約25%が塗料の塗膜化工程から発生するとされており¹⁾、自動車メーカーおよび塗料メーカーは同工程でのCO₂削減に向けた新規塗料開発を進めています。塗膜化工程では塗料を塗布後、高温で焼き付け乾燥を行い、塗料を熱硬化させますが、硬化時間の短縮と低温での硬化が、CO₂排出を削減することに効果的であると言われています。

本稿ではFTIRと加熱ATR付属装置を用いて、塗料の熱硬化反応をリアルタイムで測定しました。塗料の熱硬化反応では、塗料の構造が一部変化しますが、この変化する構造に由来した官能基のピークに注目することで、最適な硬化条件を決定することができます。今回は、自動車に使われるアクリルウレタン塗料を測定しました。

■アクリルウレタン塗料の硬化反応

自動車に使われる塗料の一つとして、アクリルウレタン塗料があります。この塗料はアクリルポリオールを主剤とし、硬化剤として脂肪族系のポリイソシアネートが使用されます。そして、これら2液を混合すると重合反応が開始し、ウレタン結合が形成されます。反応式を図1に示します。アクリルウレタン塗料は耐候性や耐ガソリン性を持つ強靭な塗料です。他のラッカー塗料と比べると乾燥までに時間がかかりますが、熱を加えることで乾燥時間を短縮することができます。

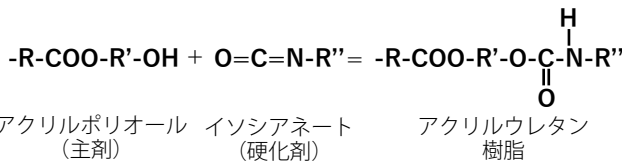


図1 アクリルウレタン樹脂の反応式

■分析条件

フーリエ変換赤外分光光度計IRTracer-100と加熱型の1回反射型全反射測定装置MicromATRを用いて測定しました。装置の外観を図2に、測定条件を表1に示しました。MicromATRでは加熱ディスクを用い、加熱しながら測定しました。今回使用したMicromATRの加熱ディスクでは、室温から130℃までの温度帯で測定することができます。



図2 装置の外観図

表1 測定条件

装置	: IRTracer-100 MicromATR (ダイヤモンド1回反射加熱ディスク 温度コントローラー付)
分解	: 4 cm ⁻¹
積算回数	: 20
波数範囲	: 4000~400 cm ⁻¹
アポダイズ関数	: Happ-Genzel
検出器	: DLATGS

■試料調製

測定には市販のアクリルウレタン塗料を用いました。主剤と硬化剤を10：1の割合で混合し、よく攪拌した後、ATRのプリズム上に塗料を1滴垂らして測定しました。

■硬化前後のスペクトルの変化

主剤と硬化剤を混合した直後に測定した硬化前のスペクトルと、混合後に3日間常温で放置し、完全に硬化させた後に測定したスペクトルの重ね書きを図3に示しました。

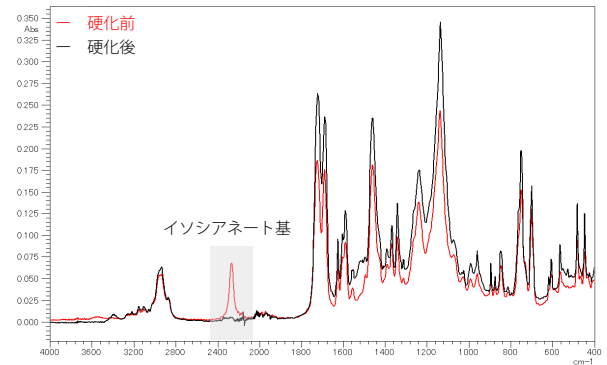


図3 塗料硬化前後のスペクトル

硬化前のスペクトルには硬化剤に含まれるイソシアネート基が2270 cm⁻¹付近に確認できますが、硬化後にはイソシアネート基が見られないことから、イソシアネート基に注目することで、硬化に関する情報を得ることができることがわかります。

■ 塗料硬化反応におけるタイムコース測定

塗料の主剤と硬化剤を混合後、各一定温度で2時間のタイムコース測定を行い、得られたスペクトルから反応率 D_R を計算しました。ここで、反応率 D_R は熱硬化前後で変化しない 2940 cm^{-1} 付近のメチル基由来のピーク強度 (A_{CH_3}) を基準に、 2270 cm^{-1} 付近のイソシアネート基由来のピーク強度を算出し、以下の数式から計算しました (図4参照)²⁾。

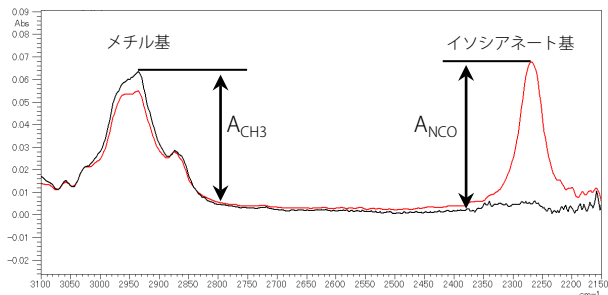


図4 図3の $3100\sim 2150\text{ cm}^{-1}$ における拡大図

$$R(t) = A_{\text{NCO}}(t)/A_{\text{CH}_3}(t)$$

$$D_R = 1 - R(t)/R(0)$$

t : 熱硬化時間
 $A_{\text{NCO}}(t)$: 熱硬化時間 t における 2270 cm^{-1} 付近のピーク強度
 $A_{\text{CH}_3}(t)$: 熱硬化時間 t における 2940 cm^{-1} 付近のピーク強度
 $R(t)$: 熱硬化時間 t におけるイソシアネート基とメチル基のピーク強度比
 D_R : 重合反応の反応率

計算された反応率 D_R と熱硬化時間 t をプロットした図5に示します。なお、反応率 D_R は熱硬化が進むと1に近づくため、図5より、塗料の熱硬化反応において、効果的な条件を推測することが可能です。

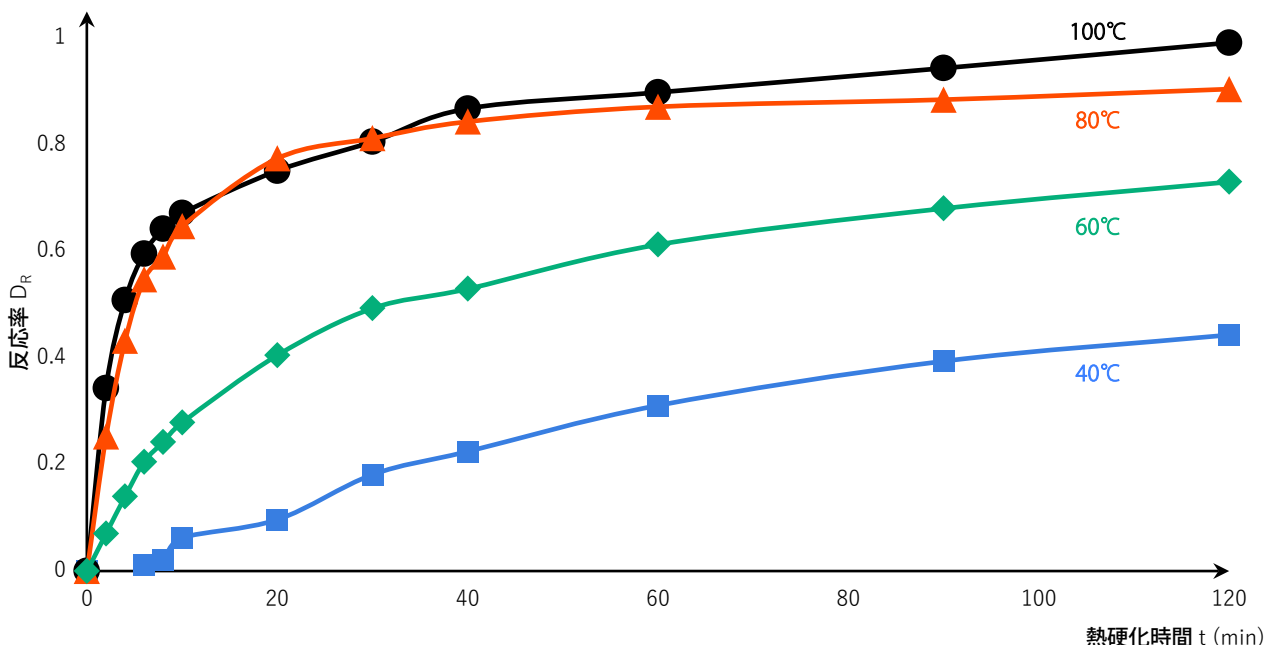


図5 各一定温度における反応率と熱硬化時間の関係

図5を見ると、設定温度が 80°C と 100°C では、硬化開始後30分で反応率0.8程度と急速に熱硬化が進行していることがわかります。なお、 CO_2 削減の観点から、熱硬化温度は 100°C よりも 80°C が適していると言えます。参考までに、設定温度が 60°C と 40°C では、2時間経過しても反応率は0.7以下であり、完全に硬化するにはさらに時間が必要であることもわかりました。

■ まとめ

FTIRと加熱ATR付属装置を用いて、塗料の熱硬化反応をリアルタイムで測定しました。アクリルウレタン塗料では温度上昇とともに熱硬化が進み、 80°C 以上では熱硬化反応速度に変化が見られなかったことから、熱硬化温度は 80°C が適していると推測されます。

熱硬化反応をリアルタイムに追跡することで、最適な熱硬化温度と時間の推測が可能となります。

本アプリケーションの作成にあたり、東北大学大学院理学研究科化学専攻の成田在弘様にご協力をいただきました。厚く御礼申し上げます。

<参考文献>

- 1) 日産車体株式会社, [日産車体環境・社会報告書2020](#), (参照 2024年2月15日)
- 2) K. Mori, "Method for Estimating Crosslink Density in Curing Process of Coatings Films – Proportionality between Storage Modulus and Crosslink Density", J. Jpn. Soc. Colour Mater., 86 [4], 123-127. 2013.

IRTracerは、株式会社島津製作所またはその関係会社の日本およびその他の国における商標です。

株式会社 島津製作所 分析計測事業部
<https://www.an.shimadzu.co.jp/>

01-00690-JP 初版発行：2024年 4月

島津コールセンター ☎ 0120-131691

本資料は発行時の情報に基づいて作成されており、予告なく改訂することがあります。本文中に記載されている会社名、製品名、サービスマークおよびロゴは、各社の商標および登録商標です。本文中では「TM」、「®」を明記していません。