好適極性度のところに極大を生ずる。

(2) 2 成分混合溶媒のメタノール-ベンゼン系では、油変性度による樹脂の極性の変化に対応して、混合溶媒組成の中間に膨潤溶解性の極大が現われるが、リグロイン-ベンゼン系では、リグロイン濃度の増加により膨潤溶解性を減少する。

(3) ひまし油アルキッドでは、その変性剤のリシノレイン酸の影響が膨潤溶解性に明瞭に認められる。

(4) アルキッド樹脂のゲル化物はかなりの低分子量物を含み、アセトン可溶性フラクションは 40% にも達する。一方不溶物の網状構造はかなりの程度のもものとみられ、膨潤度は最高 4~5 位である。

(5) 油変性アルキッドの膨潤溶解性は高温早溶、易膨潤性である。

付記 本研究において深い御理解と御援助を賜った小川洋正専務取締役ならびに実験に協力された和地ケイ子、古屋幸子両嬢に厚く御礼申し上げます。

文献および注

- 1) P. J. Flory: J. Am. Chem. Soc., 63, 3083, 3091 (1941)
- 2) 例えば無水フタル酸 5 モル, グリセリン 4 モル, 脂肪酸 2 モル (油長 37, 8%) の場合 branching coefficient 0, 5, ゲル化点の反応度 0, 79 である
- 3) C. E. H. Bawn: The Chemistry of High Polymer, p. 134 (1948)
- 4) 秋田 務: ポリエステル樹脂工業, p. 44 (昭 25)
- 5) 金丸 競: 高分子材料, p. 80 (昭 26)
井上幸彦: 繊維学会誌, 1, 618 (昭 19)

667.613.754

塗膜の白亜化に関する研究 (第 2 報)

Studies on Chalking of Paintfilms (2)

Some Aspects on Chalking properties of White pigments,
Extenders and Vehicles

奥住謙一*・伊丹慶輔*・金子泰三*

By Kenichi Okuzumi, Keisuke Itami, Taizo Kaneko

1. 緒 言

第 1 報に報告せる重量法を用い、チタン白ルチル型と亜鉛華系、チタン白ルチル型と鉛白系、鉛白と亜鉛華系の各種混合顔料組成のペイント塗膜の耐白亜化性を調べ且体質顔料の質と量の耐白亜化性に及ぼす影響につき解明する。チタン白に重量比約 20% 前後亜鉛華を混入する事により耐白亜化性が改良される事は多くの文献に散見するところであるが、著者等の実験に於てもこの耐白亜化性最良の混合比率点が存在する事を数値的に再確認し得た。又重量法によりチタン白ルチル型の品質の検定及び展色剤と白亜化の関係につき実験を試みたのであわせて報告する。

2. 実験の部 (1)

“Atlas” Weather-0-meter を用い、測定法は重

量法による。

2-1. チタン白ルチル型の品質検定

国内で市販されているチタン白ルチル型の代表的なもの国産品 J₁, J₂ の 2 種。米国品 Titanox RANC. Zopaque R-88 の 4 種類をそれぞれ煮亜麻仁油にて練合試験塗料とし、その塗膜を “Atlas” Weather-0-meter を用い第 1 報に報告せる促進暴露条件にて白亜化の進行を測定する。横軸に促進暴露時間、縦軸に塗膜減量をとり、その結果を纏めると第 1 図のよう

第 1 図 チタン白ルチル型白亜化の比較

* 大日本塗料株式会社
(昭和 31.2.1. 受理)

第2図 展色剤と白亜化の関係

になる。

この図より国産品 J₂ は RANC と比較し耐白亜化性のみの点では同等の性能があるものと考えられる。

2-2. 展色剤の種類と耐白亜化性

一般に用いられている展色剤中煮亜麻に油と酸化型長油性フタル酸樹脂ワニスの耐白亜化性を比較し、その結果を横軸に促進曝露時間、縦軸に塗膜減失量をとつてまとめると第2図の如く成る。

・L₁ 実線は空気吹込煮亜麻仁油 120°C, 3 時間処理。

・L₂ 点線は生亜麻仁油に約 30 ポイズのスタン D 亜麻仁油を 10% 混入した油。

・A 端線はグリセリンでエステル化した亜麻仁油変態長油性フタル酸樹脂ワニスをういた塗料の曲線である。

第2図から長油性フタル酸樹脂ワニスは従来のボイル油に比し耐白亜化性能がすぐれて居る事が数値的にも明白である。

展色剤と耐白亜化性能の関係はその種類による以外にその乾燥剤添加量に大きく支配され、又他の補助添加剤にも左右されると同時に顔料と展色剤比率とも密接な関係がある筈である。

前述の長油性フタル酸樹脂ワニスを展色剤として(第1報)にひきつづき実用上の顔料組成を中心にその耐白亜化性能との関係を重量法を用い実測せる結果につき報告する。

3. 実験の部 (2)

白及び淡彩色ペイントの実用顔料組成と耐白亜化性との関係。測定方法は重量法を用い一定面積の塗膜の減失量から白亜化進行状態を示す数値を記録する。

暴露条件は茅ヶ崎海岸南面 45 度, 4 月より 10 月迄 6 ケ月間屋外暴露。

供試塗料は下記配合を基準とする。

顔料	55%
展色剤不揮発分	33%
シンナー, 乾燥剤, その他	12%
	100%

3-1. チタン白ルチル型・亜鉛華の混合顔料組成変化と白亜化の関係

次に示す第3図はその顔料比率と耐白亜化性を示す図表で横軸に顔料チタン白ルチル型・亜鉛華の比率。縦軸に塗膜減失量をとる。

チタン白ルチル型に少量の亜鉛華を混入すると塗膜減失量は急速に減少して行き、重量比率 20% 前後混入したとき耐白亜化性最良の混合比率点があり、この点はチタン白ルチル型単独塗料より約 50% (6 ケ月暴露) 耐白亜化性が優れている。

この 20% の混合率がどの様に他の混合比率と相異なるかについては暴露期間を変化しこのような実験を数多くまとめる事により一層明確に把握出来ると思われる。

3-2. チタン白ルチル型・鉛白混合顔料変化と白亜化の関係

次に示す第4図はその顔料比率と耐白亜化性を示す図表で横軸に顔料比率、縦軸塗膜減失量をとる。

チタン白・鉛白系は前述チタン白・亜鉛華系の如き顕著で明白な変化を示さないが混合比率を変える事に

第3図 チタン白・亜鉛華系混合顔料の白亜化

第4図 チタン白・鉛白系混合顔料と白亜化 [亜鉛華・鉛白系]

第5図 体質顔料と白亜化

より一つの傾向を示す。

このチタン白・鉛白の二顔料混合のみでは耐白亜化性の秀れた塗料は期待出来ないものと考えられる。

3-3. 鉛白・亜鉛華混合顔料変化と白亜化性の関係

第4図点線はその顔料比率と耐白亜化性の関係を示す図表で横軸〔 〕内に顔料比率、縦軸に塗膜減失量をとる。鉛白・亜鉛華系も3-2.と同じくチタン白・亜鉛華系の如き著しい特徴を示さないが一つの傾向を示して居る。この二顔料混合の塗料も亦耐白亜化性の秀れた塗料は期待出来ないものと考えられる。

次に一般市販塗料には多くの場合通常適量の体質顔料を含む。この体質顔料添加がどの程度白及び淡彩色ペイント塗膜の白亜化に影響を及ぼすかを重量法により実測した結果につき報告する。

3-4. 体質顔料と塗膜白亜化の関係

チタン白・鉛白・亜鉛華混合顔料の10%を炭酸カルシウムと置換した塗料塗膜の減失量を横軸に着色顔料組成、縦軸に塗膜減失量を取り、第5図に示す。

これを第3図と比較すると平均にわずかつ塗膜は白亜化し易く成つて来る事が判る。

3-5. 体質顔料の量と塗膜白亜化の関係

体質顔料炭酸カルシウムの量を変化すると第6図の如くなる。

第6図 体質(炭酸カルシウム)含有量と白亜化

チタン白・鉛白型・亜鉛華の混合率を一定とし炭酸カルシウムの重量%を次第に増加し着色顔料と置換すると、塗膜の白亜化は炭酸カルシウムの量に比例し次第に増加する。横軸に炭酸カルシウムの含有量縦軸に塗膜減失量をとる。

ここで体質顔料の質が問題となる。

3-6. 体質顔料の質と塗膜白亜化の関係

一般に使用されて居る体質顔料として炭酸カルシウム、硫酸バリウム・タルクを比較すると次表のようになる。

体質の種類と白亜化		
体質名	含有量	塗膜減失量 ×100
炭酸カルシウム	2a%	6.6
(沈) 硫酸バリウム	2a%	7.2
(水) 硫酸バリウム	2a%	5.8
炭酸カルシウム	a%	5.8
タルク	a%	5.0

チタン白・鉛白型と亜鉛華の比率を一定とし着色顔料の半量を硫酸バリウムに置換した場合。

着色顔料の1/4量をタルクと置換した場合をそれぞれ炭酸カルシウムの場合と比較すると、タルクが最も白亜化し難く、硫酸バリウム、炭酸カルシウムの順に白亜化し易くなる。この結果は第1報で単独顔料の耐白亜化性を実測した場合、単独ではタルクが最も白亜化し易く、次に炭酸カルシウム、硫酸バリウムの順であつた結果と抵触する。これは顔料単独で作つた塗料塗膜の耐白亜化性のみから混合顔料の耐白亜化性を推測する事の危険性を示すものである。

4. 考 察

実験の部(1)より

チタン白・鉛白型国産品中に耐白亜化性のみの点では輸入品に匹敵する市販品がある。

展色剤としてフタル酸樹脂ワニス従来はボイル油に比し耐白化性は著しく秀れている。

実験の部(2)より

チタン白・鉛白型には重量比率20%前後の亜鉛華を混合使用する事によりチタン白・鉛白型単独塗料塗膜より耐白亜化性良好な塗料を作る事が出来る。

チタン白・亜鉛華・鉛白三顔料混合使用により耐白亜化性最良のペイント顔料混合比率の1点が存在する事が予測出来る。

塗料中の体質顔料の質と量は塗膜白亜化と密接な関

係があり、耐白亜化性能のみから見るとタルク、硫酸バリウムは実用上良好な体質顔料であるが、炭酸カルシウム添加は塗膜の耐白亜化性を劣化する。

5. 結 言

塗膜耐白亜化性は塗料顔料と展色剤比率、補助顔料、塗料補助剤等多数の素因について考えられると同時に白及び淡彩色以外の塗料各色についても顔料組成と塗面粉化の諸問題が重量法により数値的に明になし得ると考える。

現行日本工業規格調合ペイント白及び淡彩色の規定

顔料は亜鉛華・鉛白の二顔料のみで

チタン白ルチル型を含む油性塗料の規格。チタン白ルチル型・鉛白・亜鉛華の混合顔料の塗料規格は規定されて居ない。

現在までの実験を通じ著者は米国聯邦規格の如く日本工業規格中にチタン白ルチル型使用の外部用ノンチョーキング型調合ペイント白及び淡彩色塗料の品種追加の必要性を痛感する次第である。

本研究は当社阿部研究部長の指導により行つたもので、ここに記し厚く感謝の意を表し第2報を終る。

620.198.013 : 667.622
667.637.27

錆止顔料の電気化学的防蝕作用の研究

Study on Electrochemical Anticorrosive Action of Pigments

岡田辰三*・吉沢四郎*・日根文男*

根岸信**・脇本三郎***

By Tatsuzō Okada, Shirō Yoshizawa, Fumio Hine,
Makoto Negishi, Saburo Wakimoto.

1. 緒 論

錆止塗料に使用されている錆止顔料としては、今日鉛丹、白鉛、亜酸化鉛粉等の鉛系顔料およびジクロロメート、弁柄、酸化鉄粉、亜鉛華、亜鉛末等多種多様に亘っている。中でも鉛系顔料を使用した錆止塗料は、古くから広く利用され優れた性能を発揮してきた実績は周知の事実である。所がこれ等錆止顔料の防蝕作用機構に関しては、未だ適確な研究もなく、ただ色々と類推していたのに過ぎなかつた。一方金属の腐蝕が殆んど凡ての場合、電気化学的に説明出来ることが解つてくるに従い、錆止顔料の防蝕作用も電気化学的に説明する必要を生じ、単に金属のイオン化列のみから臆測して一部鉛系顔料の効力を疑問視する傾向が現われ、実績と矛盾しながらも誤認されつつある。

本実験は、これ等鉛系顔料を主とした錆止顔料の電気化学的防蝕作用機構を比較検討する為、同一条件で各種錆止顔料塗布鋼板の分極特性を測定した。

2. 実験の原理および実験装置

金属の腐蝕が電気化学的に解明される様になるに従い、逆にこの現象を電気化学的方法によつて観察しようとする研究が行われる様になつてきた。即ち金属の腐蝕現象を調べるのに、その金属材料を電解液に浸漬して外部から或電圧を加え、陽または陰に分極させた場合の特性を測定する方法である。この方法は理論的にも十分詳細に検討され、既に分極特性を用いて防蝕効果を究明する腐蝕の研究も、最近非常に数多く発表されており、その測定方法についても数多くの綜説や諸文献⁽¹⁻⁵⁾に詳述されているので参照されたい。実験装置の概要は第1図の通りである。

電極支持用型枠は、試験板および黒鉛板を挿入する

第1図 実験装置

- A : マイクロアンメーター
- P : 電位差計
- C : 飽和甘汞電極
- R : 摺動抵抗 (通信器用ボリウム)
- S : 切替スイッチ
- T : 試験板
- G : 黒鉛板
- E : 電極支持用型枠
- B : 電解槽
- L : Luggin Capillary

* 京都大学工学部

** 大日本塗料株式会社

(昭和30年11月24日受理)