色 材 協 会 誌

第 30 卷 第 6 号 昭和 32 年

報 文

667.613.2

667.633.263.3 : 678.674

アルキド樹脂塗料皮膜の耐老化性[†]

Durability of Alkyd Resin Paint Films

今 井 丈 夫*

Takeo IMAI

〔1〕 緒 言

塗膜劣化の問題は塗料研究における基本的問題であるにもかかわらず、適確有効な研究手段が見当たらないため従来これに関する研究は極めて少ないように見うけられる。塗膜の劣化は、その原因となる各種要因の影響をうけて、塗膜分子の化学構造に変化を生じ、その結果各種の外見的もしくは物理的の諸性能が低下することによって生じるものと考えられている。劣化の際に生起する塗膜内の化学変化は、赤外線スペクトルを利用してある程度推測することは不可能ではないが¹⁾、塗膜劣化の主反応は膜内分子の重合と分解の二反応と考えられるので、筆者は機械的性質の推移から上記二反応の進行状況に対する推察、実用的意味における劣化度の規定およびそれと関連して自然耐候試験と促進耐候試験との関係等を解明することを目的として本研究を行った。

〔2〕 塗膜の機械的性質

塗膜の機械的性質を論じる場合は、塗膜が粘弾性体的性質を持っていることからして当然レオロジー的な取扱が要求される。この際比較的取扱の容易なのは引張試験による応力-ヒズミ曲線の測定であるが、試験の際に引張速度を一定にしておかないと、後でデータを検討、解析するのに都合が悪い。筆者は抵抗線ヒズミ計を使用した第1図のような試験器を試作し、引張

速度一定の条件で実験を行うことに成功した。本試験器は実荷重最大 800 g まで測定ができ、その際の感量は約 5 g、また特に低荷重の測定を必要とするときは 0.2 g まで感量を小さくすることができる。引張速度は 10 mm/分、30 mm/分、100 mm/分の3段階に変えることができ、また試験片の大きさを適当に選べは各種の変形速度が得られるが、本研究ではすべて 10mm/分(変形速度 0.2/分)の条件で実験を行った。

第1図 塗膜引張試験器

上記のようにして各試料に特性的な応力ヒズミ曲線¹⁾が得られるが、線図のままではデータの取扱いに不便²⁾なので、各曲線を規定する特性的な数値を求める必要³⁾がある。そのため筆者は便宜的につぎのような方法をとった。すなわち塗膜はエネルギーおよびゴム状弾性領域にわたる広い緩和もしくは遅延時間分布をもっており、したがって本質的にはその分布状態を求めることが必要となるが、取扱いを容易にするため塗膜応力-ヒズミ曲線から求めた降伏点以前の弾性率と、降

[†] 本報を「塗膜性能の研究(第3報)」とする。

* 鉄道技術研究所 (昭 32.8.16 受付)

伏点以降の弾性率について考えれば、大ざっぱにいうと前者はエネルギー弾性率(G_1)を、後者はゴム状弾性率(G_2)を現わしていると考えることができる。前者は原点における曲線の傾斜から、後者は降伏点以降の曲線の傾斜から求めることができる。またこの傾斜が縦軸を初る位置から前者に対応する固体粘性(η)を求めることができる。このような操作を行うことは、第2図に示したような粘弾性モデルを使用して塗膜の機械的性質を近似させたことにほかならない。筆者はこれら G_1 , G_2 および η の三つの特性的数値を使用して、応力-ひずみ曲線を代表させることにしたが、第2図のモデルは応力-ひずみ曲線の全域にわたっては良好な近似を与えない。これは使用したモデルの要素数が

第2図 粘弾性モデル

過少であるということも一つの理由と考えられるが、そのほか伸長により膜内分子構造に結晶化等の配列変換が生じるためと思われる。なおここで降伏点以降の弾性をゴム状弾性と仮定し永久変形の生じる余地を無いことにしたが、これは前報²⁾に報告した結果からアル

キド樹脂塗料では、マクロブラウン運動に起因する分子相互の変位は生じないと認められたことによる。第2図のモデルを使用した場合の応力(S)と、ひずみ(γ)との関係は次式で現わすことができる。(ただし α は変形速度)

$$S = \alpha \cdot \eta (1 - e^{-\gamma / \alpha \cdot G_1 \cdot \eta}) + G_2 \cdot \gamma$$

〔3〕 試 料

試料には現在塗料用として最も広く使用されているアルキド樹脂を取上げ、組成の異なる種類の樹脂を選んで使用した。すなわち樹脂Aはアマニ油変性短油形アルキド樹脂、樹脂Bは大豆油変性長油形アルキド樹脂で、多価アルコールにはいずれもグリセリンを使用したもの、樹脂Cは樹脂Bと同組成であるが、グリセリンの一部をペンタエリスリットでおきかえたものである。これら樹脂はいずれも日本ライヒホール化学工業株式会社より提供を受けたもので、同社のカタログ番号で示せば、Beckosol 1313, 同 P-296, 同 P-470 である。AとBとは組成、性能ともに対照的性格を有していて、アルキド樹脂中の両極端に位置するものと考えてよい。

上記3種類の樹脂を使用してクリアーおよびエナメル塗膜をブリキ板上に作製した。エナメルはルチル形チタン白を樹脂固形分に対して重量で2対3の割合になるように加えて調製した。ドライヤーはクリアー、エナメルとも樹脂固形分100に対しCoが0.06、Pbが0.24となるように加えた。塗装はペーカアプリーケーターを使用して行い、室内で約1ヶ月間乾燥した後、老化を行わせた。老化は屋外耐候試験、ウェザオメーター試験および加熱の3条件を使用し、屋外では3, 6, 9, 12, 18ヶ月、ウェザオメーターでは160および320時間、加熱は160時間、かかつてそれぞれ老化させたものを引張試験用の試験片とした。ウェザオメーターの運転条件は108分おきに12分づつ霧を吹かけ、温度は60~65°C、加熱老化も温度60~65°Cで行い、屋外耐候試験は鉄道技術研究所屋上南面35°の状態、昭和30年12月1日から昭和32年6月4日にわたって行った。引張試験を行うためには、塗膜を単離する必要があるため、塗装板にはブリキ板を使用し、必要なときいつでも遊離塗膜が得られるようにした。ブリキ板から塗膜を単離するには水銀アマルガム法によった。

〔4〕 引張試験結果

第3図 樹脂A(1313)クリアー

第4図 樹脂 B (1313)
エナメル

第5図 樹脂 B (P-296) クリヤー

第6図
樹脂 B
(P-296)
エナメル

上記で得た試料塗膜を幅5.0mm, 長さ50.0mmに成形し, 引張試験用の試験片とした。なお膜の厚さは0.03~0.05mmの範囲内にあった。引張試験は第1図の試験器を使用して行い, 0.2/分の変形速度で, 温度 $20 \pm 0.5^\circ\text{C}$, 相対湿度60~65%に保たれた恒温恒湿室内で実験を行った。

得られた応力-ヒズミ曲線の形状を第3~8図に示した。試験片の断面積は伸

第7図 樹脂 C (P-470) クリヤー

第8図 樹脂 C (P-470) エナメル

長により縮少するので, それに対する応力の補正をする必要がある。第3~8図には伸長による体積変化が生じないという前提で補正した結果を図示してある。

〔記号説明〕

図の中のC, N, W, H, のローマ字はそれぞれ無処理, 屋外耐候試験, 促進耐候試験, 加熱等の

老化条件を表わし, 数字3, 6, 9, 12, 18は老化月数, 160, 320は老化時間数を表わすものとする。

第3~8図の各曲線を前項で述べた方式にしたがって整理し, 第1表にまとめた。

〔5〕 考 察

第1表の結果から塗膜の劣化過程について考察を行うとつぎのようになる。すなわち, いずれの塗膜にあ

第 1 表

試料	老 化 件 件	G_1 $\times 10^{-9}$ dyne/ cm ²	G_2 $\times 10^{-9}$ dyne/ cm ²	η $\times 10^{-9}$ ポイズ	破 壊 ヒ ズ ミ %	破壊強度 kg/cm ²
樹脂 A: クリヤー	C	4.4	0.06	21	100	215
	N-3	5.2	—	57	60	215
	N-6	(10)	—	70	40	235
	N-9	(10)	—	—	3	240
	N-12	(10)	—	—	2	130
	N-18	(10)	—	—	2	200
	W-160	(10)	—	—	4	345
	W-320	(10)	—	—	3	295
樹脂 A: エナメル	C	4.5	0.20	25	50	205
	N-6	8.3	0.12	42	50	230
	N-12	(10)	—	—	2	265
	N-18	(10)	—	—	2	185
	W-160	(10)	0.24	71	10	265
樹脂 B: クリヤー	C	0.2	0.02	0.5	120	60
	N-3	0.5	0.03	1.0	110	55
	N-6	1.2	0.05	4.7	110	90
	N-9	5.1	0.08	18	90	160
	N-12	8.1	0.18	32	12	130
	N-18	8.1	—	—	3	110
	W-160	1.7	0.05	5.2	80	80
	W-320	8.1	—	—	5	90
	H-160	0.3	0.02	0.7	110	65
樹脂 B: エナメル	C	0.2	0.08	0.3	80	100
	N-6	2.4	0.13	4.8	70	155
	N-12	3.3	0.17	7.0	55	140
	N-18	3.3	0.18	8.1	50	135
	W-160	3.3	0.13	7.0	70	160
樹脂 C: クリヤー	C	1.1	0.10	6.0	100	230
	N-3	1.1	0.10	6.0	100	230
	N-6	4.2	0.12	25	80	230
	N-9	(10)	—	—	8	210
	N-12	(10)	—	—	4	245
	N-18	(10)	—	—	7	230
	W-160	4.2	—	—	10	220
	W-320	4.2	—	—	8	195
	H-190	2.5	0.12	18	70	190
樹脂 C: エナメル	C	1.9	0.25	9.3	60	250
	N-6	3.8	0.32	19	45	245
	N-12	7.2	0.32	29	40	240
	N-18	7.2	0.32	29	25	175
	W-160	7.2	0.32	29	40	240

っても老化の進行につれて弾性率 (G_1) および固体粘性 (η) は増大し、破壊ヒズミの量は低下する。これらの値の増大速度もしくは低下速度は樹脂の種類によって差異がある。これは塗膜中の分子の重合による巨大化および架橋による網状化の速度が樹脂の組成、とくにその中に含まれている乾性油の種類によって異なるために生じたものと考えてよい。普通大豆油変性のアルキドはアマニ油変性のものに比べて耐候性が勝っているといわれている。これは大豆油主成分のリノール酸がアマニ油主成分のリノレイン酸に比べて、不飽和結

合が一つ少いことが原因とされていて、第1表に示した結果からも、樹脂Bが樹脂Aに比して塗膜分子の網状巨大化の速度が著しく遅く、その結果としてかなり長期間にわたってタワミ性を保持していることが認められる。特に樹脂Aは単に熱を加えることのみによっても、老化の速度が著しく促進されることが加熱老化の実験結果から推察でき、大豆油変性アルキドがアマニ油変性アルキドよりも耐老化性がすぐれているという従来の考え方は、本実験の結果によって一応定量的な裏付けができたと考えてよい。しかしながら塗膜の老化過程では、塗膜分子の重合網状化のほかに、分子の切断解離に基づく強度の低下も生じ、これら両反応は塗料が塗装されると同時に、並起して進行を開始するものと思われ、劣化を取扱う場合はこれら両反応を総合して考察を行う必要が生じてくる。分子の重合網状化の速度は最終的には飽和する性質のものであるが、分解速度にはそのようなことはまずないと考えてよく、したがって塗装初期では重合速度が分解速度をはるかに上廻っているが、時間の経過と共に両者の差は次第に縮小してついには後者が前者を上まわるようになる、塗膜の破壊強度、弾性率等の低下を生じ、劣化の明りような様相が示されるようになる。第3～8図の結果を見ると、屋外耐候試験9ヶ月附近を境にして、いずれの試料も破壊強度は低下し始めており、この間の事情を物語っているものと考えられる。したがって破壊強度が最大に達する時期をもって劣化開始期とするならば、アルキド樹脂塗料は屋外耐候試験9ヶ月頃から劣化が始まり、樹脂の組成が異っていても大きな差は生じていない。ただし樹脂Aでは分子の網状化が完了してゴム状弾性を完全に示さなくなってから劣化が始まるのに対し、樹脂Bは網状化未完のうちに劣化が開始する点が異っている。結局、最終的な塗膜の耐老化性を規定するものは、劣化開始後における塗膜分子の分解速度の大小ということになり、これについてのデータが無いので推論するよりほかに方法がないが、樹脂Bは劣化開始期において網状化が完了していない、すなわち重合する余地が残されている。したがってその分だけ塗膜分子の分解が相殺されることになり、樹脂Aに比べより長く耐久性を発揮するのではないかと考える。また顔料の添加は塗装初期の塗膜の弾性率を増大させるが、老化進行後においてはゴム状弾性を保有させる期間を延長させる効果を持っており、紫外線の塗膜内部への浸透を防ぐことによって塗膜の耐久性を高めている。

以上アルキド樹脂塗料の耐老化性について、応力一

ヒズミ曲線測定の結果から論じた。ここでは耐候性の差異は主として変性用乾性油の相違に基づくものとして考えたが、それぞれの樹脂の分子量を調べてみると、樹脂の種類によって大きな差異のあることが認められ⁸⁾、また油長、縮合用アルコール等の影響も当然あると考えなければならず、今後これらを総合した反応論の見地に立った研究を行うことにより、塗膜劣化の様相が解明されるものと考えている。最後に促進耐候試験と天然耐候試験との異同であるが、前者の実験数が少いため確言はできないが、著者の取扱った範囲ではアルキド塗料に関する限り両者間にはあまり大きな差異はないようである。特にエナメル塗膜については応力-ヒズミ曲線の形状はよく似ていて、塗膜に対する老化効果についていえば促進耐候試験 160 時間は、屋外の天然耐候試験 (6)~12 箇月に相当するといえることができる。したがって促進老化試験を塗膜性能制定の目的で行うことは意義のないことではない。

〔6〕 総 括

塗膜の耐老化性を機械的性質の面から解明することを試み、アルキド樹脂塗料について実験を行った結果、つぎのことを明かにすることができた。

- 1) 老化の進行につれて、いずれの塗膜にあっても弾性率、固体粘性は増大し、破壊ヒズミ量は減少す

る。破壊強度は最大値を有する。

- 2) 上記のことから塗装初期では塗膜の重合網状化反応が、切断解離反応より優勢であるが、塗装後 9 箇月附近より後者の反応が優勢となり、劣化が始まることが推定できる。

- 3) 塗膜の耐老化性は、タワミ性を長期間保持している点からいって、樹脂 B は樹脂 A にまさり、樹脂 C は両者の中間に位する。

- 4) 顔料の添加は上と同様な意味で塗膜の耐老化性を向上させる。

- 5) この実験の範囲ではアルキド樹脂塗料では、促進耐候試験と天然耐候試験とは老化状況に類似性が有り、ウェザオメーターの使用に意義が考えられる。

本研究を行うにあたって、種々便宜をはかっていただいた日本ライヒホルド化学工業株式会社植木憲二氏に対し厚く感謝します。

文 献

- 1) E. B. FitzGerald, A. S. T. M. Bulletin July 1955, TP 137
- 2) 今井, 工化 58, 688 (1955)
- 3) 今井, 未発表
(昭和 31 年 4 月, 日化第 9 年会, および昭和 32 年 4 月日化第 10 年会講演)

667.633.263.3 : 678.632.2'362'283'275
667.613:539.3

エポキシ樹脂皮膜の粘弾性

Visco-elastic Properties of Epoxy Resin Films

佐藤 弘三*・井上 幸彦**

Kōzō SATŌ, Yukihiko INOUE

要 旨

ポリアミド樹脂およびポリアミンを硬化剤としたエポキシ樹脂硬化皮膜の粘弾性的性質の温度依存性を自由ねじり振動法により追跡し、硬化剤の添加量が皮膜の架橋度や 2 次転移点 T_m におよぼす影響を検討した。

- (1) エピコート #1004(エポキシ樹脂)-バーサミ

* 日本自動車(株)国立化学工場

** 東京工業大学 (昭 32.8.19 受付)

ド #115(ポリアミド樹脂) 2 成分系ではポリアミド樹脂含量の増加により T_m を低下し、対数減衰率・温度曲線は転移点附近で鋭く変化する。またガラス状およびゴム状領域の弾性率はともにポリアミド樹脂量 20% で極大となる。ただし高温ゴム状弾性率(剛性率)は比較的 low 2×10^7 dyne/cm² 以下である。

(2) アミン硬化エポキシ樹脂皮膜の対数減衰率・温度曲線も転移点附近で鋭く変化するが、 T_m はアミン添加量とともに増大し、アミン量が官能基当量以上になるとほとんど変化しなくなる。また高温部弾性率