第5図より、共重合体量がニトロセルロース量より多くなると P の極大が 40°C 付近に現われ、この付近では比較的界面ハガレの割合が多いにも拘らず P の大きいこと、および接着強度に関する好適組成範囲のあることが知られる。本系塗膜の一般的物性がよく調べられていないので詳しい議論はできないが、ニトロセルロースの多い側では、第2図のニトロセルロース・可塑剤系に、ニトロセルロースの少い側では第4図のニトロセルロース・PVAc系に似た傾向がみられる。

本研究の要旨は昭和31年11月3日化学関係協会連合秋季研究発表大会で講演した。

本研究を「塗料接着剤の研究(第7報)」とする。

文 献

- 1) 井上, 工化 55, 578 (1952).
- 2) 井上, 神村, 小林, 纖維素工業 19, 60(1943).
井上, 工化 51, 161 (1948).
- 3) W. M. Bright, Adhesion and Adhesives, Fundamentals and Practice, 1954(New York).

顔 料 容 積 濃 度 の 研 究 (第2報)

Studies on the Pigment Volume Concentration II

667.622 : 531.755
667.613 : 535.631.21
667.621 : 535.668.1

各種合成樹脂エナメル之光沢におよぼす顔料濃度の影響

The effect of Pigment Concentration on the Gloss of Some Synthetic Resin Enamels.

桐生春雄*・佐藤弘三*

Haruo KIRIU, Kôzô SATO

要 旨

自然乾燥型および焼付乾燥型の合成樹脂エナメルの乾燥皮膜之光沢度と湿潤皮膜の陰蔽力を測定し、顔料濃度やベヒクル組成の変化がこれらにおよぼす影響を検討した。

(1) ニトロセルロースアルキド樹脂塗料ではニトロセルロース単独の場合に比してアルキド樹脂を混入した方が光沢も優れ、その保持性も良好であるが、アルキド樹脂の種類によりその程度は異なる。アルキド樹脂としては油変性アルキド樹脂より天然樹脂変性マレイン酸樹脂の方がニトロセルロースとの相容性が優れている。バインダー中のニトロセルロースとアルキド樹脂の比率による光沢の変化はアルキド樹脂量が多いほど光沢は良好となる。塗料中の溶剤組成は乾燥塗膜之光沢には余り影響しないが、湿潤皮膜の陰蔽力は良溶剤の場合大きい。

(2) ビニル樹脂塗料之光沢は不良であり、顔料濃度の増加による光沢の減少も大きい。ビニル樹脂塗料へニトロセルロースを混入すると光沢およびその保持

性は悪くなる。

(3) メラミンアルキド樹脂塗料之光沢は良好であり、ニトロセルロースアルキド樹脂およびビニル樹脂塗料が顔料濃度 10~15% で光沢を急減するのに対して本系塗料之光沢は顔料濃度 30~40% まで余り変化なく、光沢の保持性も良好である。メラミン樹脂とアルキド樹脂の比率の影響については、がいしてアルキド樹脂の多い方が良好であり、またアルキド樹脂量 66% 以上ではほぼ一定となる。ルチル型タタン白と黄鉛では前者を含む塗料の方が光沢および陰蔽力とも優れている。

1. 緒 言

塗料工業では光沢は最も重要な問題の一つであるにもかかわらず、未だにその物理的意義や他の物性との因果関係は十分に把握されておらず、不明の点が多い。塗膜光沢の保持にはベヒクル同志が相容性があり、顔料の塗料中への分散が良く、顔料濃度が限界顔料容積濃度(CPVC)を越えないことが必要であるが、さらに塗膜形成方法や塗膜固化の最終過程に至るまでの塗料の流展性の程度等も関係し、複雑である。筆者らは比較的光沢のでにくい極性顔料の黄鉛を含む合成樹脂

* 日本自動車株式会社国立化学工場
(昭 32.8.28 受付)

第1表 使用樹脂の性質

試料記号	種 類	油長またはホルマリンモル比	変性剤または重合度	溶 剤	製 造 会 社
NC	1/2 秒ニトロセルロース	—	—	—	旭 化 成
B-1111	ロジン変性マレイン酸樹脂	—	ロ ジ ン	キシロール	日本ライヒホルド
B-1307	油変性フタル酸樹脂	41%	大 豆 油	キシロール	日本ライヒホルド
B-1308	油変性フタル酸樹脂	44%	ひまし油	トルオール	日本ライヒホルド
CG-4	油変性フタル酸樹脂	56%	ひまし油	キシロール	試 作 品
CG-5	油変性フタル酸樹脂	44%	ひまし油	キシロール	試 作 品
CG-7	油変性フタル酸樹脂	33%	ひまし油	ブタノール-キシロール	試 作 品
M-5	ブチル化メラミン樹脂	5 モル	ブタノール	ブタノール	試 作 品
PVAc	酢酸ビニル樹脂	—	$\bar{P}=500$	酢酸エチル	積 水 化 学
PVC	塩化ビニル・酢酸ビニル共重合体樹脂	—	$\bar{P}=300$	酢酸ブチル	電 気 化 学

(註) ニトロセルロースは酢酸エチル 20%, 酢酸ブチル 20%, ブタノール 10%, キシロール 50% の混合溶剤に溶解し, 20% 溶液として使用した。

PVC を除いた樹脂溶液は 50% 溶液, PVC は 40% 溶液として使用した。

エナメルを中心として, そのベヒクル組成や顔料濃度が塗膜光沢に与える影響について検討した。

2. 試料および実験

試料 バインダーとしては第1表に示すものを使用し, また顔料は黄鉛 10 G (日本無機化学製品) とルチル型チタン白 RANC (米国チタノックス社製品) を使った。まず顔料濃度最大の組合せで各ワニスと顔料をロールミルで練磨して顔料原液を調製し, これに計算量のワニスを添加して, 順次顔料濃度の異なる試料を作った。実験結果の表示は固形分中の顔料濃度 (容積分率) $V\%$ で示した。

図中の数字は顔料濃度 $V\%$ を表わす
 第1図 NC-CG-5 系黄鉛 10 G エナメルの
 光沢度と乾燥日数の関係
 ニトロセルロース/樹脂=1/2, 不揮発分 35%

(1) 陰蔽力の測定¹⁾ 湿潤皮膜についてフンドのクリプトメーターにより黒板について測定した。

(2) 光沢の測定 ガラス板上に厚さ 0.075 mm のアプリケーターを用いて塗膜を作り, 一定時間乾燥後ハンター式光沢計で正反射光沢 (60°) を測定した。ニトロセルロース系塗料では第1図に一例を示すように塗膜乾燥日数が 1~10 日ではその光沢に殆んど変化が認められず, 試料は 48 時間乾燥後に測定した。またメラミン-アルキッド樹脂焼付塗料では焼過ぎによる光沢減少を考慮して赤外線 で 15 分焼付けした塗膜の光沢を測定した。

3. 実験結果

(1) ニトロセルロースアルキッド樹脂塗料

ニトロセルロース-ひまし油変性アルキッド樹脂の黄鉛エナメルの光沢度-顔料濃度関係を第2図に, 陰蔽力-顔料濃度関係を第3図に示す。光沢は顔料濃度の増加により減少し, 陰蔽力は顔料濃度とともに増してある濃度以上で飽和する²⁾。光沢, 陰蔽力とも混合するアルキッド樹脂の油長により相違があり, 油長は長くても短くても不適當で本実験の結果では中間の 44% 油長程度が最も良好であつた。なお比較のためにロジン変性マレイン酸樹脂を混合したエナメルと, ニトロセルロース単独エナメルの結果も示しておいたが, ニトロセルロース単独塗料では不揮発分濃度の低いことにもよるが, その相違を考慮しても光沢, 陰蔽力とも ニトロセルロース-アルキッド樹脂塗料に比して不良である。マレイン酸樹脂はフタル酸樹脂よりもそのエナメルの光沢は良いが³⁾, ニトロセルロースとの

- NC-B-1111-黄鉛 10 G ○ NC-CG-4-黄鉛 10 G
 △ NC-CG-5-黄鉛 10 G × NC-CG-7黄鉛 10 G
 ▲ NC-黄鉛 10 G

NC 単独系の不揮発分 20%, それ
 以外の塗料は不揮発分 35%,
 第 3, 4 図もエナメル組成, 記号は同様である。

第 2 図 ニトロセルロースアルキド樹脂
 塗料の光沢度-顔料濃度関係

第 3 図 ニトロセルロースアルキド樹脂
 塗料の陰蔽力-顔料濃度関係

相容性もフタル酸樹脂より良好のためか陰蔽力は大きく、光沢も優れている。塗料には光沢が良く、陰蔽力も大きいことが望ましく、そこで直接的な関係はないが乾燥皮膜の光沢度と湿潤皮膜の陰蔽力との関係を図示すると第 4 図のようになり、各塗料の相違が明瞭になる。すなわち各順位は

第 4 図 ニトロセルロースアルキド樹脂塗料
 の光沢度-陰蔽力関係

試料: NC-CG-5-黄鉛 10 G
 顔料量は固形分中の 14.6% (重量比) である
 不揮発分 40%

第 5 図 ニトロセルロースと樹脂の比率
 による光沢の変化

ニトロセルロース-マレイン酸樹脂系>ニトロセルロース-フタル酸樹脂系>ニトロセルロース単独系でニトロセルロース・マレイン酸樹脂系では陰蔽力をましても光沢は割合に減少せず、ニトロセルロース単独系は陰蔽力の増加により急激に光沢を減少することが知られる。第 5 図は顔料含有量一定のときニトロセルロースとアルキド樹脂との成分比 (重量比) による光沢の変化を示すが、光沢は樹脂量をますにつれてがいて良好となることが知られる。塗料の光沢は顔料の分散性や塗膜の平滑度に影響され、これらの因子はまたその塗料のバインダー成分以外の溶剤組成によっても左右されることがある³⁾。それでニトロセルロース-ひまし油変性フタル酸樹脂系について溶剤組成の影響を検討した。この場合ニトロセルロース溶液の溶剤組成はそのままにして置き、フタル酸樹脂溶液の溶剤組成をキシロール単独のもの (X 型) とニトロセルロース溶液の溶剤組成と同じにしたもの (M 型) を

→ 顔料濃度 V (%)

試料: NC-CG-5-黄鉛 10 G

ニトロセルロース/樹脂=1/3, 不揮発分 35%

○ M 型組成, △ X 型組成

第 7, 8 図もエナメル組成, 記号は同じである

第 6 図 溶剤組成の塗膜光沢に及ぼす影響

→ 顔料濃度 V (%)

第 7 図 溶剤組成の陰蔽力におよぼす影響

作り, 各塗料を作った。第 6, 7, 8 図はその結果を示す。試料の樹脂量が多いため乾燥塗膜の光沢度には殆んど差がみられないが, 湿潤皮膜の陰蔽力は良溶剤組成の方が大きくなり, 第 8 図の光沢度-陰蔽力関係ではこの様子が明瞭に示され, 良溶剤の方が陰蔽力を増加するわりには光沢度の減少は小さく, 良結果を示している, しかし実際の塗装においては塗料をある程度貧溶媒組成にしてチクソトロピックな性質を持たせることも必要で, 余り良溶媒組成にして流動性を有せしめると塗装物の鋭い縁や角などがすけやすくなることもある。

(2) ビニル樹脂系およびニトロセルロースビニル

第 8 図 溶剤組成の異なる試料の光沢度と陰蔽力との関係

→ 顔料濃度 V (%)

ニトロセルロース/樹脂=1/2

○ NC-RVAc-黄鉛 10 G (不揮発分 35%)

△ NC-PVC-黄鉛 10 G (" 35%)

× PVAc-黄鉛 10 G (" 50%)

● PVC-黄鉛 10 G (" 40%)

第 10 図もエナメル組成, 記号は同じである

第 9 図 ビニル樹脂系塗料の光沢度と顔料濃度の関係

樹脂系塗料

第 9 図は酢酸ビニル樹脂, 塩化ビニル・酢酸ビニル共重合体樹脂 (以下塩酢共重合体という) およびそれらとニトロセルロースとの混合塗料の光沢度-顔料濃度関係を, 第 10 図は光沢度-陰蔽力関係を示す。ビニル樹脂は顔料との湿潤がいはして不良で, したがってその塗料中への分散は悪く, 顔料濃度の増加による光沢の減少は大きい, このビニル樹脂へのニトロセ

第10図 ビニル樹脂系塗料の光沢度と陰蔽力の関係

第11図 メラミン-アルキド樹脂塗料の光沢度と顔料の濃度の関係

試料：
○ M-5-CG-5-黄鉛10G △ M-5-CG-7-黄鉛 10G
× M-5-B-1307-黄鉛 10G ● M-5-B-1303-黄鉛 10G

第12図もエナメル組成，記号は同じである

第12図 メラミン-アルキド樹脂塗料の光沢度と陰蔽力との関係

ルロースの混入は塗膜光沢をさらに悪化させるように作用する。ビニル樹脂もニトロセルロースも塗料用バインダーとしては高分子量物に属し，乾燥過程におけるゲル化は早い。ニトロセルロースの混入はビニル樹脂単独の場合よりゲル化を速めるためであろう。酢酸ビニル樹脂も塩酢共重合体もそれぞれ単独バインダーでは光沢には大差がなく，高顔料濃度ではむしろ前者が後者より悪く，第10図ではその様子がはつきりと示されているが，これは恐らく両者の重合度の相違によるものであろう。しかしニトロセルロースの混合は塩酢共重合体塗膜の光沢を酢酸ビニル樹脂ニトロセルロース混合系より悪くする。塩酢共重合体はニトロセルロースと，相容性のあるものを選んだのであるが，やはりニトロセルロースとの相容性は酢酸ビニル樹脂の方が良いためであろう。

(3) メラミンアルキド樹脂塗料

メラミンアルキド樹脂塗料の光沢度-顔料濃度関係を第11図に，光沢度-陰蔽力関係を第12図に示す。メラミンアルキド樹脂塗料はニトロセルロースアルキド樹脂系やニトロセルロースビニル樹脂系と比較すると顔料濃度の増加による光沢の保持性は良好で顔料濃度30%程度まで顔料量の増加による光沢の低下は殆んどみられない。しかし各樹脂についてみるとメラミン樹脂が一定でも組合せるフタル酸樹脂により光沢の保持性は異なり，その良否は第12図により明瞭に認められ，

$$B-1308 > B-1307 > CG-5 > CG-7$$

の順であることが知られる。したがって単に変性油の種類や油長だけで，光沢の良否を予想することはできず，実際の塗料について測定しなければ各樹脂の相容性の良否は決定できない。メラミン樹脂とアルキド樹脂の成分比による光沢と陰蔽力の変化は第13図の通りで，湿润皮膜の陰蔽力は各顔料濃度においてメラミン-アルキド樹脂比によつては殆んど変化を示さない

第13図 メラミン樹脂とアルキド樹脂の比率による光沢と陰蔽力の変化

試料：M-5-CG-5-黄鉛
10G (不揮発分50%)

メラミン樹脂アルキド樹脂=33:67
 第15図もエナメル組成, 記号は同じである
 第14図 顔料の種類と光沢の関係

第15図 顔料の種類と陰蔽力との関係

が, 乾燥塗膜の光沢度はアルキド樹脂量が多くなるほど上昇し, アルキド樹脂量 66% 以上ではほぼ一定となる。実用組成はメラミン樹脂量 20~30% であるから安定した領域で多少のメラミン樹脂量の変化によつては光沢は変化しない。メラミン樹脂とアルキド樹脂とは同じ程度の分子量であり, 顔料との親和性も両者とも適度に極性基を有しておることより大差があるとは考えられず, メラミン樹脂量の過剰による光沢の減少は, 焼付硬化過程において収縮が大きい⁴⁾ため塗面の平滑度が失われ易いためであろう。

同一バインダーでも顔料の種類により光沢や陰蔽力⁵⁾は異なるが, ルチル型チタン白と黄鉛 10G について検討した結果を第 14, 15 図に示す。チタン白含有塗料は黄鉛含有塗料よりその陰蔽力, 飽和顔料濃度は大きく, 光沢度は優れ, その保持性もよい。

4. 考 察

塗膜光沢が優れているためにはバインダー成分同志の相容性や顔料の湿潤分散性がよく, さらに塗膜固化の最終過程までのベヒクルの流動性の良いことが必要である。各種塗料の光沢度-顔料濃度関係の 2, 3 の例を示すと第 16 図の通りで, 光沢の順位は

メラミン-アルキド樹脂塗料 > ニトロセルロース-アルキド樹脂塗料 > ビニル樹脂塗料 > ニトロセルロース塗料 > ニトロセルロース-ビニル樹脂塗料

で低分子量樹脂塗料ほど光沢はよく, 高分子量樹脂を組合せたものが最も悪い。ラッカーやビニル樹脂塗料が速乾性であるのは塗料中の高分子量バインダーが塗膜固化過程において早期にゲル状態に達することにあるが, これは同時に塗膜の“後収せ”を生じて塗面の平滑性が失われ易く光沢消失の原因となる。この点低分子量樹脂塗料は溶剤の揮発や焼付硬化中において相当程度まで流動性を有しており, 塗面の平滑性が得られ易く, 光沢は出やすいわけである。なおこの“後収せ”現象による説明のほか⁶⁾に Florus, Hamann⁶⁾ はニトロセルロースアルキド樹脂塗料がニトロセルロース塗料に比して良光沢を得る理由を顔料の荷電の相違

第16図 各種黄鉛エナメルの光沢度と顔料濃度との関係

に帰している。すなわちアルキド樹脂のカルボキシル基は系のポテンシャルを支配して湿潤剤と同様に作用し、塗料中の顔料の分散をよくし、そのため光沢に好影響を与えるという。この考えはメラミン-アルキド樹脂塗料でアルキド樹脂量が多くなると光沢がよくなることやニトロセルロース-アルキド樹脂塗料の顔料許容量が大きくなることも説明できる。

また第 16 図より樹脂塗料はある顔料濃度で急激に光沢を減少するが、ニトロセルロースまたはニトロセルロース含有樹脂塗料は光沢の減少がゆるやかであることが知られる。これはおそらく顔料がニトロセルロースと湿潤してニトロセルロースバインダー中でよく分散し、集疑を起したりなどしないことによるのであろう。このことはいわゆるコーカラーとしてニトロセルロース中に顔料を分散させたものが市販されていることから推測される。

なお同系塗料でも塗膜固化過程でバインダー中の異種樹脂間の相容性が失われると、塗膜光沢は消失する。第 16 図で M-5-B-1308 と M-5-CG-5 は同じメラミン樹脂と同油長のひまし油変性フタル酸樹脂とよくなる塗料であるが、両者が光沢度や顔料許容量に著しい相違があるのはこのためである。

附記 本研究において終始御指導と御鞭達を賜った東京工業大学教授井上幸彦博士、実験に熱心に協力された古屋幸子嬢ならびに発表を許可された小川洋正社長に深謝いたします。

文 献

- 1) 石橋正樹, 塗料工業実験法, p. 135 (昭 18)
- 2) 桐生, 増田, 佐藤, 色材 28, 1 (昭 30)
- 3) 植木, 池田, 色材 30, 49 (昭 32)
- 4) 井上, 工化 59, 124 (1956)
- 5) G. Florus, K. Hamann, Farbe und Lack 62, Heft 7 (1956)

引張りをうけるエラストマー・シートの 切欠ぎ部における応力集中

539.31 : 678.074

Stress Concentration around The Notch of Elastomeric Sheets under Tension.

伊藤 行雄*・井上 幸彦**

Yukio ITO, Yukihiko INOUE

要 旨

高分子材料の磨耗や引裂抵抗の解析に局部集中応力の拡散に関する知見を必要としたので、予備実験的に加硫ゴムおよび可塑化ビニルシートについて切欠部での応力集中度を直接顕微鏡下で観察した。3 次元網状構造をもつ加硫ゴムでは応力集中率は計算値とよく一致したが、線状重合体で遅れ弾性変形能の大きいビニルシートでは著しい応力の拡散が認められた。

1. 緒 言

高分子材料の疲労、磨耗や引裂の抵抗が弾性変形能や集中応力の緩和現象と深い関連をもつであろうことに着目し、まず予備実験的に測定容易なエラストマー

について切欠底部の異常歪を読取顕微鏡で測定してみた。弾性変形能の小さいプラスチックではもつと精度の高い測定法が必要があり、光弾性実験によるべきである。切欠底部の応力値が弾性限内にあるような小さい変形では応力集中率は計算と実測とが一致すべきであるが、高分子材料の変形は多分に粘弾性的であり時間と共に集中応力が緩和するであろうことが予想される。

2. 実験方法

使用したシートは厚み 0.7~0.8 mm の市販軟質加硫ゴムおよび可塑化した塩化ビニル(80%), 酢酸ビニル(20%) 共重合物の 2 種である。これらから巾 120 mm, 長さ 300 mm のとき長方形の試料を切り取り、その長辺片側の中央に第 2 図に示すような双曲線状の比較的浅い切欠を与えた。切欠底部には歪観測用の間

* 産業工芸試験所

** 東京工業大学 (昭 32.8.20 受付)