振桿法により測定した塗膜の粘弾性

667.613 : 539.3 :

Visco-elastic Properties of Coated Films measured by Pendulum Method

620.178.152.5

佐藤弘三*, 桐生春雄*, 井上幸彦**

SATŌ Kôzô, KIRIU Haruo and INOUE Yukihiro

1. 緒 言

振桿法により塗膜のガラス転移点を測定すると、塗膜の硬さによつて圧子のめり込み程度と応力作用圏が異なるため、得られる転移点が単離皮膜のねじり振動法によつて得られる転移点より常に高い¹⁾という欠点がある。例えば第1, 2図に示すように振桿法によるガラス転移点はねじり振動法による場合より5~30°C高い値となり、塗膜が硬くなるほど両法の転移温度の

第1図 振桿硬度計の圧子の形状と転移温度との関係
試料, メラミン-アルキッド樹脂塗膜

第2図 振桿硬度計の圧子の形状による減衰能・温度曲線の変化
試料, メラミン樹脂: フタル酸樹脂=3:7

差は大きい。また振桿硬度計の圧子は円錐形であるより球形である方が高い転移温度を与え、減衰能・温度曲線は径の大きい球形圧子となるほど高温側に移動する。しかし振桿法では他の測定法に比して試料が作り易く、測定法が簡易であるという捨てがたい特長がある。さらに振桿硬度計の圧子の形状や膜厚を一定にして実験を行うならば、少くとも同一系列の試料塗膜については粘弾性の相対的变化を十分な精度をもつて測定することができる。従つて振桿法の欠点は致命的なものではなく、得られた結果の相対値としての意義に注目すれば塗膜の粘弾性的挙動を誤なく判断することが可能であろうと考えられる。本報では焼付塗料および自然乾燥性塗料について振桿法によりそれらの塗膜の粘弾性の温度による変化を追跡し、転移点と振桿硬度との関連性を求めるなど振桿法の応用例を示し、実験的価値を強調した。

2. 実 験

電気恒温槽中に可検塗膜を入れ、振桿硬度計により対数減衰率 λ と振桿硬度数 H_P (標準ガラス板を100とした値)を測定した²⁾。使用した振桿硬度計は質量42g, 両脚の開き315mm, 圧子の鋼球の径3mmのものである。また可検塗膜はガラス板上に作り、膜厚は約0.25~0.30mmである。

3. 実験結果と考察

(1) メラミン-アルキッド樹脂塗料における焼付時間の影響

試料 N社製メラミン樹脂塗料(青色)

メラミン樹脂: フタル酸樹脂=30:70(重量比)

本試料を赤外線照射炉(赤外線強度4.5kW/m², 赤外線ランプより試料までの距離550mm)および電気乾燥器中(120°C)で焼付けたときの焼付時間による減衰能・温度曲線(以下 λ 曲線という)を第3, 4図に示す。赤外線焼付の場合5, 10分程度の焼付では不十分でガラス転移点 T_m は低く, λ は極めて大きく、とくに5分焼付では温度上昇による減衰能の減少はみ

* 日本自動車株式会社国立工場

** 東京工業大学 (昭32.12.18受理)

第3図 赤外線炉焼付による場合の λ 曲線
図中の数字は照射時間(分)を示す

第4図 電気炉(120°C)焼付の場合の λ 曲線
図中の数字は焼付時間(分)を示す

られない。赤外線焼付では一般に塗膜表面の硬化が速やかで、内部の硬化は遅れがちになる傾向があるようで、電気炉焼付では塗膜表面、内部共に比較的均一に硬化が進むように考えられる。事実塗膜の硬化状態は第1表に示す λ の最大値 $\lambda_{\max}$ 、 T_m および H_P より判断して電気炉焼付による場合の方が赤外線焼付によるより良好であるといえる。なお、これらの数値より焼付時間として電気炉の30分は赤外線の20分に相当し、電気炉の45分は赤外線の30分に相当することが知られる。実用上炉での熱風による焼付は120°C、

第1表 焼付時間による T_m 、 $\lambda_{\max}$ および H_P

焼付条件		T_m (°C)	$\lambda_{\max}$	H_P (15°C)
赤外線	5分	28	—	6.0
	10分	43	1.730	13.4
	15分	58	0.495	24.4
	20分	68	0.346	33.3
	30分	73	0.288	37.4
電気炉 120°C	30分	63	0.346	34.7
	45分	70	0.288	38.7
	60分	83	0.204	51.3
	120分	95	0.173	56.0
	180分	98	0.138	57.9

第2表 赤外線焼付塗膜の性質

赤外線照射時間(分)	5	10	15	20	30	被塗装片
屈曲試験	○	△	×	×	×	鉄板
方眼密着試験	100/100	100/100	98/100	98/100	50/100	鉄板
衝撃試験	○	○	○	○	△	ブリキ板

注 ○優, △良, ×可の試験結果を示す。

屈曲試験は 6 mm 丸棒屈曲によるもの (15°C)

方眼試験の方眼目の面積は 4 mm²

衝撃試験は重さ 500 g の鋼球を 0.5 m の高さより落下す

いずれも平均膜厚は 0.08 mm

30~40 分行われるが、赤外線焼付は 15~20 分程度が普通であり、30分焼付を行うことは第2表のように塗膜の他の性質に悪影響をおよぼし、適当でない。従つて実際上では赤外線焼付による塗膜は熱風炉焼付によるものより常に不完全硬化の状態におかれているものと考えられる。

(2) メラミン-フェノール変性油アルキッド樹脂 2成分系塗膜の粘弾性

試料 M-77: プチル化メラミン樹脂 1M6F 試作品

ベツコゾール 1341*: フェノール変性油アルキッド樹脂 あまに油変性 油長 28%
無水フタル酸含有率 27% 酸価 12

* 日本ライヒホルド化学工業(株)製品

可検塗膜はガラス板に刷毛塗りして、120°C、3時間焼付けた。

M-77-B-1341 系塗膜のメラミン樹脂含有量による λ 曲線の変化を第5図に、 T_m 、 $\lambda_{\max}$ および H_P の

第5図 メラミン-フェノール変性油アルキッド樹脂塗膜の λ 曲線
図中の数字はメラミン樹脂量(%)を示す

第6図 メラミン樹脂量と T_m , λ_{max} および H_P との関係

変化を第6図に示す。メラミン-油変性アルキッド樹脂系塗膜の λ 曲線の変化¹⁾と同様にメラミン樹脂量の増加により T_m を上昇し, λ_{max} を減じ, H_P はメラミン樹脂量 40% 附近よりほぼ平衡に達する。しかしスーパーベッカミン J-820-ベツコゾール 1307 系¹⁾に比して同一メラミン樹脂量では H_P の大きいわりに T_m は低く, λ_{max} は大きい。B-1341 は B-1307 (大豆油変性, 油長 41%, 無水フタル酸含有率 42%) より無水フタル酸含有率は少なく, 短油長の割には樹脂中の官能基濃度は小さく, 常温附近の H_P の高いのは架橋度の増加によると言うよりは, 樹脂の分子構造中のフェノール核の剛直性にもとずくところが大いと考えられる。また第7図に示すように前報¹⁾で指摘した H_P - T_m 関係

第7図 H_P - T_m 関係

$$T_m = aH_P + b$$

(1)

はメラミン樹脂量が 70% 以上になると成立しなくなる。これは振棒硬度計の圧子が球形であるため, 塗膜がある程度以上の硬さになると H_P に差がなくなるため²⁾と考えられ, メラミン樹脂量 60 以上では H_P - T_m

関係は縦軸に平行な直線となる。

(3) ニトロセルローズ系塗膜の粘弾性

試料 1/2 秒ニトロセルローズ: 塗料用硝化綿
旭化成工業(株)製品
ユーバン 20: プチル化メラミン樹脂 東
洋高圧(株)製品
C-500: ひまし油変性グリセリン・フタ
ル酸樹脂 油長 44% 酸価 12 試作品
可検塗膜はガラス板に刷毛塗りし, 3 箇月常温で
風乾したものである。

第8図はニトロセルローズ-ユーバン 20-C-500 3 成分系塗膜の λ 曲線の一例を, 第9図はニトロセルローズ-デブチルフタレート (DBP) 2 成分系塗膜の λ 曲線を示す。いずれも λ 曲線は転移点附近で急増して平行移動により重り合う相似的な形を示し, T_m を越えると振子は停止した。ニトロセルローズ-可塑剤系

第8図 ニトロセルローズ-ユーバン 20-C-500 系の λ 曲線

ニトロセルローズ: 樹脂=50:50(重量比)

図中の数字は樹脂中のメラミン樹脂量(%)を示す

第9図 ニトロセルローズ-DBP 系の λ 曲線
図中の数字はニトロセルローズ 100 に対する DBP の添加量(重量比)を示す

第 10 図 メラミン樹脂量と転移温度との関係
(ニトロセルローズ-ユーバン 20-C-500 系)

ではニトロセルローズ含有量の多いほど、またニトロセルローズ-合成樹脂系では第 10 図のようにニトロセルローズ量が多く、メラミン樹脂含有量の多いほど T_m は高い。合成樹脂中でもひまし油変性アルキッド樹脂はニトロセルローズに対して可塑化作用を行うが、メラミン樹脂は可塑化作用はないように考えられる。転移点が常温以下にあると考えられるひまし油変性アルキッド樹脂はニトロセルローズの添加により凍結され、その添加量に応じて T_m を上昇するが、常温で硬脆でアルキッド樹脂と反応性のあるメラミン樹脂の添加はアルキッド樹脂量の多い場合には効果的に作用するが、それ自身転移点の高いニトロセルローズの量が多く、塗膜自体の転移点が高くなるとメラミン樹脂も熱軟化して T_m の上昇への寄与は小さくなるようである。

ニトロセルローズ-アルキッド樹脂系にメラミン樹脂を添加すると常温下の硬度をますことは知られているが、いま H_P (at 25°C) と T_m との関係を図示すると第 11 図のようになり、メラミン-アルキッド樹

第 11 図 転移温度と振棒硬度数との関係
(ニトロセルローズ-ユーバン 20-C-500 系)

第 12 図 T_m - H_P の対数関係

○ ニトロセルローズ-ユーバン 20-C-500 系
△ ニトロセルローズ-DBP 系

脂塗膜の場合のような直線関係は示さない。そこで両対数をとって表示すると第 12 図のように直線となり次式が成立する。

ニトロセルローズ-ユーバン 20-C-500 系

$$\log T_m = 0.90 + 0.6 \log H_P$$

$$\therefore T_m = 8 H_P^{0.6} \quad (2)$$

ニトロセルローズ-DBP 系

$$\log T_m = 0.34 + \log H_P$$

$$\therefore T_m = 2.2 H_P \quad (3)$$

したがって一般的には実験式として

$$T_m = a' H_P^n \quad (4)$$

ただし a' , n は定数で材料の系列により異なるが成立し、同系塗膜では常温の H_P より振棒法の T_m を大体推測し得ることになる。

なお本系塗膜は T_m を越えると振子はほとんど振動を示さなくなつたが、メラミン樹脂含有塗膜は 110°C 以上の高温で再び振動数をまし始め、これはゴム弾性の発現のためと言うよりはむしろメラミン樹脂とアルキッド樹脂との反応による塗膜硬化の結果と考えられる。事実恒温槽より取り出した塗膜の H_P は入れる前より増加していることが認められた。

4. 総 括

振棒法は簡易な粘弾性測定法であるが、同時に本質的な欠点を有している。しかしその特性をよく知つて使用すれば塗料の研究の有用な手段として利用し得ることを指摘し、各種塗料の研究に応用した例を示した。

(1) 普通の実用焼付条件では赤外線照射焼付の塗膜は熱風炉焼付のものに比して不均一かつ不完全な硬化状態になり易い。

(2) 常温の振棒硬度から硬化状態を推測することは難しいが、転移曲線の測定を併用することによりあ

る程度それを可能にする。また塗膜がある程度以上硬くなると H_P-T_m の直線関係が成立しなくなる。

(3) ニトロセルローズ-合成樹脂塗膜ではメラミン樹脂含有量をますと H_P, T_m は高くなるが、アルキッド樹脂含有量をますと H_P, T_m もも低くなる。ニトロセルローズ系塗膜では H_P-T_m 関係の実験式として次式が成立する。

$$T_m = a' H_P^n$$

ただし a', n は定数で材料の系列により異

なる。

本報を「塗料, 接着剤の研究(第9報)」とする。

文 献

- 1) 佐藤, 井上: 高分子化学 (投稿中)
- 2) 井上, 池田, 笠原: 高分子化学 11, 409(1954)
- 3) 井上: 繊維学会誌 6, 150(昭25)
- 4) H. L. Henry; Official Digest 29, Aug 35, (1956)

酸化チタン顔料の光学的考察

Physical optics on the titanium dioxide pigments.

河 根 誠*

KAWANE Makoto

端 野 朝 康**

HASINO Tomoyasu

§ 1 はじめに

酸化チタンは最も高い隠蔽力と着色力を持つた白色顔料として、近年益々注目されつつある。隠蔽力、被覆力、着色力等と呼ばれる顔料特性は、その顔料の opacifier としての性質をその利用に直接結びつく様な測定法夫々の値で表現したものである。酸化チタンは、塗料、プラスチック等に極めて多量使用されている外、化学繊維の艶消剤としても相当量使用されている。之等の応用の基礎となる opacity に対する光学的考察を試みた。本考察は既に数年前に行つたものであるが、発表されたこの種の報告を見ないので、専門の方々の御批判を得たく、旧聞には属するが公表することにした。尚本研究は問題を光散乱 (Light Scattering) 理論の立場から解明せんとしたものである。

Light Scattering の理論は Mie¹⁾, Debye²⁾等が、今世紀初頭定量化し、第二大戦中 LaMer³⁾,⁴⁾等が戦時研究の一つとして実用化の域にまで発展せしめた。我々はこれらの理論を根拠として、実際の顔料の粒度分布測定、散乱係数、粒度等と隠蔽力や化繊の艶消効果との関係に就いて論じ、それに関して行つた二三の実験を報告する。又 Anatase 型 TiO_2 顔料を考察の対象とした。

§ 2 酸化チタン顔料

酸化チタンは比較的自由にその粒度を変え得る上

* 帝国化工株式会社

** 京都大学工学研究所

に、化学的に不活性で、而もその屈折率が極めて大である事に特徴がある。屈折率 n_0 なる媒質中に屈折率 n なる物質があるとき、その境界面の反射率 R は Fresnell の法則により次の如く表わされる。

$$R = \left(\frac{n - n_0}{n + n_0} \right)^2 \times 100\% = \left(\frac{m - 1}{m + 1} \right)^2 \times 100\%$$

但し $m = n/n_0$

Fig. 1 Fresnel Reflection