低顔料濃度域における塗膜の剛性率に およぼす顔料の質の影響

667.613
:667.622
:539.4

Effect of pigment on rigidity modulus of coating films
in a low pigment concentration range.

佐 藤 弘 三*
SATOO Kôzô

要 旨

自然乾燥および焼付乾燥した顔料含有塗料用樹脂皮膜の低顔料濃度領域の弾性率を自由ねじり振動法により測定した。

(1) ルチル形チタン白または亜鉛華含有ニトロセルロース皮膜の剛性率 G については顔料濃度 0~10% の範囲で次の実験式が成立する。

$$G = G_0(1 + 3.5 V) \quad (\text{at } 15 \sim 20^\circ\text{C})$$

ここで G_0 ; 顔料濃度 0% のときの剛性率
 V ; 顔料濃度 (容積分率)

(2) メラミン・アルキド樹脂, アミン硬化エポキシ樹脂および塩化ビニル酢酸ビニル共重合体樹脂 VYHH のルチル形チタン白含有皮膜の G については顔料濃度 0~15% の範囲で次の実験式が成立する。

$$G = G_0(1 + 7 V) \quad (\text{at } 20^\circ\text{C})$$

$$G = G_0(1 + 9 V) \quad (\text{at } 120 \sim 140^\circ\text{C})$$

1. 緒 言

塗膜に顔料を配合する主目的は色彩をあたえ、耐候性を向上させることにあるが、同時に顔料は塗膜の力学的性質にも重大な影響をあたえる。すなわち顔料添加により塗膜は硬くなり、かつジーン性を低下する。同じ固体分散系でもゴム-顔料系は古くより研究されており、その顔料効果の式としての Guth の式¹⁾

$$G = G_0(1 + 2.5 V + 14.1 V^2) \quad (1)$$

はよく知られているものの一つである。しかし筆者の経験では塗料用樹脂皮膜では (1) 式に適合する例は極めて少なく、多くは (1) 式で示される値より大きく偏する傾向を有している。それで顔料粒子同志の相互作用の比較の少ないと考えられる顔料濃度 10% 以下の低顔料濃度領域 (この領域は実用上は上塗塗料の

顔料濃度範囲である点で重要である) の剛性率を自由ねじり振動法により測定し、皮膜の粘弾性におよぼす顔料の影響を検討した。

2. 試料および実験

試 料

2.1. ニトロセルロース皮膜

塗料用 20 秒硝化綿**を MIBK, 酢酸エチル, ブタノール, トルオール系混合溶剤に溶解し, これにニトロセルロース 100 部に対しジオクチルフタレート (DOP) を 30 部加えたものとルチル形チタン白 RANC を 3 本ロールミルで練摩して所定の顔料濃度の溶液を作った。これをガラス板上に多数回刷毛塗りして 1 週間乾燥したのち, ガラス板上よりハガし, 単離皮膜の状態赤外線乾燥器中 (約 40~35°C) で約 3 ヶ月半乾燥し, さらに 105~110°C の電気乾燥器中で 8 時間熱した。

2.2. アミン硬化エポキシ樹脂皮膜

エピコート # 828-MIBK 溶液でチタン白 RANC を練摩し, これに計算量の樹脂溶液とジエチレントリアミン (樹脂 100 g に対して 10 g) を加えて試料溶液を作り, ガラス板上に刷毛塗りして 150°C で 2 時間焼付けた後ハガして試料皮膜とした。

実験 電気恒温槽中に皮膜を吊して自由なねじり振動²⁾を行わせ, 剛性率 G と対数減衰率 λ を測定した。

3. 実験結果

3.1. チタン白含有ニトロセルロース皮膜

チタン白含有ニトロセルロース皮膜の剛性率-温度曲線を第 1 図に, 対数減衰率-温度曲線を第 2 図に示す。両曲線より典型的な転移域に入るのは 90°C 以上であることが分るが, 対数減衰率-温度曲線では 45~50°C に対数減衰率の増加があり, いま一つの転移が認められる。第 3 図に剛性率-顔料濃度関係を示し, この

* 日本自動車 (株) 国立化学工場
昭 33.6.30 受理

** 旭化成工業 KK 製品

第1図 チタン白含有ニトロセルロース皮膜の剛性率-温度曲線

第2図 チタン白含有ニトロセルロース皮膜の対数減衰率-濃度曲線

第3図 チタン白含有ニトロセルロース皮膜の剛性率顔料-濃度曲線

場合の弾性率増加は次の実験式で示される。

$$G = G_0(1 + 3.5V) \quad (\text{at } 20^\circ\text{C}) \quad (2)$$

3.2. チタン白含有エポキシ樹脂皮膜

チタン白含有エポキシ樹脂皮膜の剛性率-温度曲線を第4図に、対数減衰率-温度曲線を第5図に示す。剛性率-温度曲線は典型的な逆S字曲線を描き、明瞭なブ

第4図 チタン白含有エポキシ樹脂皮膜の剛性率-温度曲線

第5図 チタン白含有エポキシ樹脂皮膜の対数減衰率-温度曲線

ラト領域が認められる。凍結域およびゴム弾性域における線効効果を第6, 7図に示し、いずれも直線関係となり、次の実験式が成立する。

$$G = G_0(1 + 7V) \quad (\text{at } 20^\circ\text{C}) \quad (3)$$

$$G = G_0(1 + 9V) \quad (\text{at } 140^\circ\text{C}) \quad (4)$$

高温域では低温域より大きい増強作用がみられ、メラミン・アルキド樹脂皮膜³⁾の場合と同様であり、これは温度上昇によるポアソン比と固体粘性の増加によるためであろう。

4. 考 察

前述のように固体分散系の弾性的性質はゴム状物質

第6図 チタン白含有エポキシ樹脂皮膜の剛性率-顔料濃度関係

第7図 チタン白含有エポキシ樹脂皮膜の剛性率-顔料濃度関係

第8図 亜鉛華含有セルロイド・ラッカー皮膜の剛性率-顔料濃度関係

第9図 チタン白含有 VYHH 皮膜の剛性率-顔料濃度曲線

については比較的良好に研究されており、Smallwood⁴⁾は歪エネルギーの計算から次式

$$G = G_0(1 + 2.5 V) \quad (5)$$

の結果を得、野原⁵⁾はゴム-カーボンブラック系で次式の成立することを示している。

$$\log E = \log E_0 + \alpha V \quad (6)$$

ここで $\alpha = 2.8$ E ; ヤング率

E_0 ; 顔料濃度0のときのヤング率

本実験で得られた結果は(5)式で示される値より大きい増強作用を示している。また小島、井上⁶⁾の計算結果によると顔料による弾性増強は(2)式で示されるものと同じ形となるが、(2)式に従うのはニトロセルロース皮膜でエポキシ樹脂皮膜でははるかに大きい値を示している。そこで他の樹脂皮膜の場合について以前の実験結果を整理して上記の実験式の適合性について検討してみた。第8図は亜鉛華含有セルロイド・ラッカー皮膜⁷⁾の場合であるが、顔料濃度0~10%の範囲で(2)式が成立する。一方第9図はチタン白含有 VYHH 皮膜⁸⁾の例で、顔料濃度0~15%の範囲で(3)式が成立し、また田沢、佐藤⁹⁾はフタロシアニブルー含有メラミン・アルキド樹脂皮膜が高温域で(4)式の成立することを示している。メラミン・アルキド樹脂の無機顔料含有皮膜は熱硬化の際顔料による酸性成分吸着の結果硬化遅れをおこすが、いま酸触媒効果のない透明皮膜の剛性率を仮定し、上記の例にならってメラミン・アルキド樹脂-無機顔料系⁹⁾の剛性率-顔料濃度関係を吟味してみると、第10、11図のようになり、低温および高温域で顔料濃度0~15%の

第 10 図 無機顔料含有メラミン・アルキド樹脂皮膜の剛性率-顔料濃度関係

第 11 図 無機顔料含有メラミン・アルキド樹脂皮膜の剛性率-顔料濃度関係

範囲ではチタン白含有皮膜について (3), (4) 式が成立する。

上述のことからいちおう次のようなことが言える。

(1) 常温 (15~20°C) および高温 (120~140°C) において塗料用樹脂皮膜の顔料添加による弾性率の増加は Guth の式に従わない。

(2) ニトロセルロース皮膜では常温附近で (2) 式が成立する。

(3) アミン硬化エポキシ樹脂, メラミン・アルキド樹脂および VYHH 皮膜では常温附近で (3) 式が, また高温域で (4) 式が成立する。

顔料添加による弾性率の上昇は主として顔料粒子が入ることによって外力下に発生する内力およびヒズミの分布が攪乱され, 不均一になるため, 一定のヒズミに対応する弾性変形エネルギーを増大することより説明されるが, ニトロセルロース皮膜がほぼ理論式に近似した値を示すのに比して, がいて低分子量の塗料用樹脂皮膜の顔料効果が理論式より大きくそれるのは特徴的である。ニトロセルロースは比較的分子が剛直で高分子量であり, かつ転移温度も高いので常温附近では凍結域として安定しているのに対して, 塗料用樹脂皮膜は数値を比較した温度が転移点に近く, 弾性率が温度の影響を受け易いためとも考えられるが, 20°C 附近では余りけんちよな影響を受けているようにみられないエポキシ樹脂皮膜も大きな増強作用がみられるからこのことが理由とは思われない。縮合型樹脂は硬化前の分子量ははなはだ低く, 架橋生長した硬化後においても短小分子を相当含んでいるであろうし, また塗料用ビニル樹脂はその平均重合度が低く, 低重合度フラクションを含んでいる可能性がある。このような低分子フラクションは顔料添加によってゆるい構造が作られるようになると, 構造の間隙に入って変形現象を粘弾性的に挙動せしめて変形の時間依存性を大きくして純弾性効果以上に表現することが考えられる。このような場合にはその見掛けの弾性率は過大にあらわれることが考えられ, これには粘弾性モデルの解析によって純弾性寄与を評価し, それらを吟味することが望ましい。このような粘弾性機構の影響については目下検討中である。

付記 本研究において御指導と後鞭達を賜った東京工業大学井上幸彦教授に深謝いたします。

文 献

- 1) E. Guth, J. Applied, Phys., 16, 20 (1945)
- 2) 井上, 高分子化学, 10, 140 (1953)
- 3) 佐藤, 井上, 工化, 60, 1179 (1957)
- 4) Smallwood, J. Applied, Phys., 15, 758 (1944)
- 5) 野原, 高分子化学, 12, 534 (1955)
- 6) 私信による
- 7) 井上, 高分子化学, 10, 247 (1953)
- 8) 田沢, 佐藤, 色材, 31, 206 (1958)