色 材 協 会 誌

第 32 卷 第 2 号 昭和 34 年 2 月

報 文

678.643-13 : 678.74

ビニル化エポキシ樹脂エステル塗料の研究 (第 3 報)

塗料の酸価と塗膜の電気絶縁性との関係

Studies on the vinylated epoxide resin ester varnishes (III)
Relation between the acid value of styrenated epoxide resin ester
varnishes and the electrical resistance of its coated films

秋 山 光 雄*

AKIYAMA Mituo

要 旨

表題の塗料の乾燥塗膜の電気絶縁性はビニル成分含有量 20~30%, ビニル成分/脂肪酸成分(重量比) 0.6~1.5 の組成のものが良好な結果を与えることを報告した⁽¹⁾。その際脂肪酸成分の多いものは酸価も多くなりがちであって、絶縁性を支配する因子としては脂肪酸成分の量の多少によるのか、酸価によるものなのかが明確でないうらみがあった。そこで本報告ではこれらの関係を明らかにするために次のような実験を行った。

上記の重量比 0.6, 1.0, 1.5 の 3 種の組成を有する。スチレン化 Epikote 1001 シナキリ油脂脂肪酸エステルを作り、それぞれにシナキリ油脂脂肪酸の既知量を添加して酸価の異なる供試塗料を得た。塗膜の乾燥試験を室温で銅板上で行い、塗膜の硬度と体積固有抵抗とを測定した。その結果、体積固有抵抗は乾燥時間の経過とともに上昇し、それぞれの塗料についての硬度の一定値となる時期において(約 7 日)酸価の大小とは無関係に重量比 0.6, 1.0, 1.5 の組成についてほぼ一定の値を示した。これらの点について考察した結果を述べた。

I. 緒 言

さきの報告では⁽¹⁾、スチレン化エポキシ樹脂キリ油脂

脂肪酸エステル塗膜の諸性質とくに電気絶縁性を検討した結果、スチレン含有量 20~30%, スチレン含有量/脂肪酸含有量(S/A 比)が、0.6~1.5 の範囲の組成が良好な結果を与えることを述べた。その際とくに S/A 比の小さなもの、すなわち脂肪酸成分含有量の大なる試料は絶縁性の点からは好ましくなかった。この原因は結合脂肪酸の量の大なるためによるのか、たまたまその試料の遊離脂肪酸が多かったためかを分離して考察することができなかった。しかし塗料の遊離脂肪酸の極端に多くない範囲ではその塗膜の絶縁性は遊離脂肪酸には関係なく、結合脂肪酸の量に依存するものであると考えた。さらに第 2 期⁽²⁾においても脱水ヒマン油脂脂肪酸を用いたビニル化エポキシ樹脂エステル塗料の塗膜の絶縁性は、アミノ脂肪酸を用いたそれよりもわずかではあるがすぐれており、また塗料の酸価は脱水ヒマン油脂脂肪酸を用いた方が大であるという結果であった。そしてこの実験においてはビニル含有率や、ビニル含有量脂肪酸/含有量をほぼ一定にしているの、塗膜の絶縁性は脂肪酸の種類にのみ依存していて、遊離脂肪酸に影響されないものと考えられた。

以上のように塗料の酸価は乾燥塗膜の電気絶縁性を決定的なものとするほどの影響をおよぼさないように思われたので、本報告ではこれらの関係を明らかにする目的で実験を行い、若干の結果を得たので報告する。ただし本報告では上述の遊離脂肪酸が示す影響を完全には解決し

* 日本電信電話公社 電気通信研究所
昭. 33. 12. 16 受理

ていないが、大約の目安は与えられたものと思っている。

本報告で述べる実験の概要についていうと、まず結合脂肪酸量の異なるスチレン化エポキシ樹脂キリ油脂脂肪酸エステル、すなわちスチレン含有率を 20~30% の範囲に止めた S/A 比が 0.6, 1.0, 1.0, 1.5 になる 3 種の塗料を作り、これにそれぞれキリ油脂脂肪酸の既知量を添加して酸価の異なる供試塗料を作成し、これを銅板上塗布し、乾燥状態と乾燥にともなう絶縁抵抗の変化とを測定した。S/A 比を 0.6~1.5 の範囲に限定して実験を行ったが、0.6 以下の結合脂肪酸量の多い塗料についてはその塗膜は電気絶縁性ばかりでなく、他の特性にも種々の欠点を有しており、実用上からは好ましいものでないので、この報告では実験していない。したがって第1報での問題点を直接解決してはいないが遊離脂肪酸が、塗膜の絶縁性にどんな影響をおよぼしているかを知るためにはほぼ十分なものと考える。

II. 実験方法

II-1. スチレン化エポキシ樹脂エステル塗料

スチレン化エポキシ樹脂キリ油脂脂肪酸エステルはさきに報告した方法に準じて合成した。まず表1に記した配合でエステルを作り、これをトルエンに溶かし、所定量のスチレンモノマー、B.P.Oを加え、そのフラスコ内容物が reflux する温度 (130~135°C) に加熱し、所定の S/A 比を満足させるようなスチレン反応率に達するまでスチレン化反応を行った。しかるのちフラスコ内容物を 50~60°C、約 10 mmHg の条件で未反応のスチレンモノマー、トルエンをできるだけ留去し、あらためてトルエンをもって溶解し、所定の不揮発分量となして塗料を得た。スチレン化反応に際してはスチレン化物中のスチレン含有量を 20~30% に留める様に配慮し、S/A 比が 0.6, 1.5, 1.5 の 3 種のスチレン化物を作った。

II-2. 酸価の異なる塗料の作成

上述の S/A 比の異なる 3 種の塗料についてそれぞれキリ油脂脂肪酸 (A.V. 190 I.V. 160~170) の添加量を段

階に変えて酸価を変化させ、一つの塗料から計 4 種の酸価の異なる供試塗料を作った。すなわち、S/A 比の異なる 3 種の塗料の所定量 (不揮発分にして 20g になる量) に対して、キリ油脂脂肪酸 25g を 100 cc のアセトンに溶解した溶液をそれぞれ 0, 20, 40, 60 cc 添加し、表 2 に示したような酸価を有する供試塗料 12 種を作った。

表 2

製造番号	もとの塗料		キリ油脂脂肪酸添加後の酸価			
	不揮発分 (%)	供試量* (g)	キリ油脂脂肪酸溶液の添加量 (cc)			
			0	2.0	4.0	6.0
I	50.5	40	0.15	5.0	9.7	14.1
II	36.0	55	3.0	7.8	12.4	16.7
III	39.0	50	2.2	7.3	11.6	16.0

* 不揮発分として 20 g に相当する塗料の採取量

(実験番号の付け方:

各製造番号についてそれぞれ、酸価の多くなる順に I-0, I-1, I-2, I-3 のごとく記す。)

II-3. 膜の硬度、絶縁抵抗の測定

塗料を銅板 (60×100×0.5 mm) に流し塗りし、これを室内 (12.5~16.0°C, 40~58% R.H) に放置して、乾燥日数の経過とともに硬度はスオード硬度計で塗膜中央部 (塗膜厚 0.05~0.08 mm) を測定し、絶縁抵抗は室内 (12.5~16°C, 40~60% R.H) で検流計法を用い行い、D.C. 100 V の測定電圧を印加し、印加後 1 分の値を取り、体積固有抵抗で表わした、

III. 実験結果と考察

まず表2にしたがって作成した 12 種の塗料の銅板上における塗膜の硬度をスオード硬度計で測定した結果は図 1~3 であって、いずれの S/A 比の場合についても大約 6~7 日間の乾燥で硬度は飽和値に達した。

この結果を前報⁽¹⁾の結果と比較すると、前報の場合で

表 1

製造番号	エステル化反応				スチレン化反応								スチレン化生成物の組成		
	エポキシ 1001 (g)	キリ油脂脂肪酸 (g)	エステル化温度 (°C) (エステル化時間分)	エステルの酸価	エステル (g)	スチレンモノマー (g)	B.P.O (g)	トルエン (g)	スチレン化温度 (°C)	スチレン化時間 (h)	スチレン反応率 (%)	スチレン化生成物の酸価	スチレン含有量 (%)	脂肪酸含有量 (%)	S/A
I	50	20	200 (30)	0.18	100	75	0.75	75	130~135	15.5	58.2	0.15	30.4	19.9	1.5
II	50	30	200 (45)	7.50	79	45	0.45	45	130~135	22.5	65.8	3.0	27.3	27.3	1.0
III	50	40	200 (90)	3.70	90	90	0.50	50	130	12.5	47.7	2.2	20.9	35.1	0.6

は約3日の乾燥で、硬度 40~45 の値を与えているに反して 30 以下の値 (大部分は 20~20) を示し、あきらかに乾燥速度がおそくなっている。この原因については明確ではないが、前報ではスチレン化合物は mass method

図 1

図 2

図 3

で作っており、かつ塗膜の硬度はガラス板上で測定し、塗膜の厚みは 0.02~0.05 mm という条件で測定が行われており、本報におけを条件と異っているためかとも思われる。

一方、塗膜の乾燥による体積固有抵抗の変化は図 4~6 にそれぞれ S/A 比 0.6, 1.6, 1.5 の場合について酸価の相異による影響を示したが、これらの図からわかるように実験番号 III-2 の場合を除いていずれの場合に

図 4

図 5

図 6

についてもつぎのような結果を得た。

すなわち、(A) 乾燥日数の増加するにしたがって体積固有抵抗は当然上昇するが、その際各塗膜について硬度がほぼ飽和する時期 (6~7 日) において体積固有抵抗も同様に飽和値を示すようになる。しかしその飽和値は、最初の塗料の酸価の如何によらず、各 S/A 比について一定の値を示す。(B) 乾燥初期から中期 (大約 5 日以内) にかけてはその塗膜の体積固有抵抗は塗料の酸価の相異によって顕著に差異を生じ、概して高酸価の場合ほど低い体積固有抵抗を示している。これらの結果を一層明確にするために、各 S/A 比の塗膜の体積固有抵抗値の

図 7

バラツキ具合を乾燥日数の異なる場合について示し、図 7 にまとめた。

元来、遊離脂肪酸のような電解質性不純物の存在はその塗膜の絶縁低下をもたらすものであるが、それはこの不純物の解離とそのイオンの移動度によって左右される。したがって、各 S/A 比によって定まる一定組成の塗膜について考えれば、そのイオンは塗膜の硬度の上昇すること、すなわちその塗膜の粘性係数の増加することによって移動度が急激に低下し、その結果体積固有抵抗値は上昇して塗膜の硬度がほぼ飽和値を示すような乾燥時間に達すると移動度は極めて小さくなり、遊離脂肪酸の影響は少なくなって、その塗膜の体積固有抵抗は各 S/A 比によって定まる固有の値に収斂するものと考えられる。そして、この実験においてはその体積固有抵抗の一定値が比によってあまり差異を生じていなかったが、これは S/A が前報で述べたように良好な絶縁性を与える 0.6~1.5 という比較的せまい範囲であるためである。

また乾燥中期における塗膜の体積固有抵抗値のバラツキをさらに検討してみると、概して高酸価の塗膜は低い体積固有抵抗値を与えてはいるが、かならずしも両者の大小関係は一致していないことがわかる。そこで乾燥 3 日と 7 日における各 S/A 比の塗膜についての体積固有抵抗値と硬度との関係を図 1~6 を用いて作成した図 8 にまとめてみると、体積固有抵抗値の大小関係は明確に硬度のそれと一致し、各 S/A 比について体積固有抵抗の対数はほぼ硬度に比例して増加している。また乾燥 7 日の塗膜では硬度に依らず大体一定の値を与えていること

図 8

注 乾燥 3 日の X 印は実験番号Ⅱ-0 の値を推定して計算に加えた。
また乾燥 7 日の S/A 比 0.6 に対する値はⅢ-2 の値を除外した。

がわかる。このように乾燥中期における塗膜の絶縁性に影響をおよぼす要因は、もちろん直接には遊離脂肪酸であるが、十分硬度が高くなっていないので、移動度はある程度の大きさを有し、塗膜硬度が遊離脂肪酸の挙動を支配するので、硬度がより重要な要因となっている。

IV. む す び

スチレン化エポキシ樹脂桐油脂肪酸エステル塗料の酸価と、その塗膜の電気絶縁性との関係を検討した結果、塗膜が十分乾燥された状態での電気絶縁性はその組成に

よって定まるもので、遊離脂肪酸が極度に大きくない範囲すなわち酸価として大体 20 以下の範囲では塗料の酸価によらないことがわかった。

本研究を行うに当り種々御指導下さった当所化学研究室々長白松氏にふかく感謝いたします。

(本研究は昭和 33 年 11 月、化学関係学会連合秋季研究発表大会において講演された。)

引用文献

- (1) 秋山, 色材, 31, 4, 164 (1958)
- (2) 秋山, 色材, 31, 4, 169 (1958)

業 界 ニ ュ ー ス

061.22.053 : 535.6

第 1 回色彩科学協同関東支部研究発表

昭和 33 年 11 月 29 日 東京医大病院講堂で、講演要旨は同協会のニュースに載るはず。

1. 色刺激面積と純度差弁別 金子隆芳
6. 表面色の白色度について 日置隆一ら
7. OF 図式計算方法の拡充 森 礼於
8. 旋光フィルターを用いた色度計 久保田広ら
10. CIE 表色系のフーリエ解析 山口昌一郎
11. UCS 空間の一例 田口 湧三郎 (H-S)

061.22.053 (52) : 665

661.85

会界面活性剤に関する講演会 日本油脂化学協会

1958 年 12 月 3 日 神田：学士会館で、研究発表のうち、1) 顔料のフラッシングに及ぼす界面活性剤の影響 池田和夫ら

061.6.053

科学研究所学術講演会 第 54 回 1958 年 10 月 26 日

14, 15. 可逆性および不可逆性示温塗料 舟山勉ら

80. 円錐-平板形粘度計による高分子レオロジー

岩柳ら

81. 回転粘弾性計によるシリコン油の測定 中根ら

83. 線型粘弾性流体の力学 岡野光治

102.103. 螢光体の電場発光 菅義夫ら

113.114. 標準粉体の試作 (第 1~2 次) 沢島恭ら

115. 水蒸気のゴム膜透過 池田正雄

171. 新型しめり計 青柳靖ら

172.173. しめり計用感湿子の量産 渡弘ら

186. 炭素-樹脂塗膜型抵抗器の試作 島宗正次

187. 絶縁ワニス塗膜の耐湿特性におよぼすキューア条件の影響 島宗正次 (H-S)

1 月 度 塗 料 関 係 会 議 (昭和 34 年)

	会 議 名	内 容	月 日	場 所
工 業 技 術 院	船舶用塗料 JIS 専門委員会	船舶用塗料 JIS について	1. 21	日 塗 工
工 業 技 術 院	チタン白(顔料) JIS 専門委員会	チタン白 JIS について	1. 22	日 工 業
工 業 技 術 院	無機顔料 JIS 専門委員会	鉛顔料の審議	1. 22	日 工 業
日本塗料工業会	JIS ニトロセルロース塗料原案作成委員会	JES K 5530~5541 改正原案の審議	1. 23	霞山会館
工 業 技 術 院	光沢 JIS 専門委員会	光沢測定方法の審議	1. 23	工 技 院
日本塗料工業会	東部技術協議会	1. 34 年度生産計画 2. 34 溶剤に関する件 3. チタン白試験報告 4. 鉛丹ペイント JIS 改正の件		