脱水ヒマシ油—エポキシ樹脂エステル塗料の耐熱性

UDC
667.61:536.495
667.633.263.3
:678.643-951.32
:665.335.5.093.6

Thermal stability of the coating film of dehydrated castor oil fatty acid-epoxy resin ester

三 原 一 幸*・長 倉 稔**

MIHARA Kazuyuki NAGAKURA Minoru

要 旨

脱水ヒマシ油酸とエポキシ樹脂のエステルを、160℃および200℃に50時間加熱した場合の化学的な変化と、これにブチル化メラミン樹脂を硬化剤として配合した塗料の200℃における耐熱性をヒマシ油、ヤシ油脂肪酸のそれと比較検討し、(1)エステルは加熱により主としてエポキシ樹脂中の-OH基の脱水、 $>C=O$ 基への酸化と共に2重結合へのHydroperoxideがなされつつ網状化する。(2)メラミン樹脂を硬化剤として得た硬化塗膜は、200℃の加熱により黄変するが、硬度、付着、屈曲、衝撃などはヒマシ油、ヤシ油のものよりはいずれも良い。しかし光沢はヤシ油のものよりやや悪く、ヒマシ油のものよりは良かった。

1. 緒 言

Park ら¹⁾はエポキシ樹脂のリン酸硬化による塗膜について、空気中で150℃、200℃の温度での劣化を、その塗膜を作るときの乾燥時間、焼付け温度、膜厚およびエポキシ樹脂の分子量などの影響について赤外吸収スペクトルの変化と共に研究を行なっている。

塗料としてはエポキシ樹脂は脂肪酸によりエステル変性するか、アルキド樹脂の変性剤として使用されるので、現在広く用いられている脱水ヒマシ油酸のエステルについて、160℃および200℃で50時間加熱した場合の変化並びにブチル化メラミン樹脂を硬化剤とした塗料塗膜の200℃における耐熱性についてヒマシ油、ヤシ油脂肪酸のそれと比較検討を行なった。

2. 実験および考察

2-1. 原 料

(脱水ヒマシ油脂肪酸) 一市販品(綜研化学社製)を

昭36.10.9受理

* 武蔵工業大学

** 日清製油(株)研究所

そのまま用いた。ヨウ素価=138.0, 中和価 203.2 ヒドロキシル価=10.04

(エポキシ樹脂) —エピコート #1004 (シエル石油社製), m. p. 95~105℃, エポキシ価=(当量/100g) 0.11 ヒドロキシル価=(当量/100g) 0.32, 平均分子量=1400

2-2. エポキシ樹脂—脂肪酸エステルの合成

Robert ら²⁾の方法により脱水ヒマシ油酸 150g と、エポキシ樹脂 350g とを、温度計、カキマゼ機、ガス導入管をつけた 1l 容四ツ口フラスコに入れ、窒素ガスを通じながら加熱した。130~140℃でエポキシ樹脂は融解する。230±10℃の温度に保ちながら加熱カキマゼを行なってエステル化した。4時間後酸価が2.3になったので加熱をやめ、放冷し120℃に温度が下がったときトルオールを加え、約50%固形分含有ワニス液とした。樹脂エステルの酸価=2.3, ケン化価=56.6, ヨウ素価=60.4, ヒドロキシル価=150.7

2-3. エステルの耐熱試験法

こうして得られたワニス液を径12cmのシャーレー中にとり、120℃で3時間乾燥後さらに2時間真空乾燥を行なってトルオールを完全に除去した試料を各10gづつとり、電気空気浴中で160℃、および200℃に一定時間加熱した。加熱による重量、酸価、ヒドロキシル価の変化は図1~4, にヨウ素価を表1に示す。

またエーテル溶液での紫外吸収スペクトルを図5に、KBr錠剤法による赤外吸収スペクトルを図6, 7に示す。

2-4. 耐熱試験結果および考察

重量変化(図1)は160℃, 200℃のいずれの場合もはじめの5時間位までは著しい減少が見られるが、10時間後にはほぼ一定になる。そしてこれらの減少は160℃で約7%, 200℃で16.5%を示した。

この減少は初期のものはSmith ら³⁾のいう低重合物あるいは低級脂肪酸の揮発であり、その後は樹脂エステルの化学変化によるものと思われる。

酸価も同様に減少するが、その減少は小さく重量減と

図1 重量変化

図3 ケン化価

図2 酸価

図4 水酸基価

同様に初期の5時間の間に主として減少する。すなわち加熱により遊離脂肪酸は低級のは揮発および高級のものはエステル化されるものと考えられる。

ケン化価は時間の経過と共に上昇した。加熱により酸化および熱分解を起し、低分子量のものになることが推察できる。

つぎにヒドロキシル価は160°Cの温度では変化が見られないが、200°Cでは次第に小さくなった。50時間加熱による減少値は約20で-OH基の消失が見られる。ヨウ素価は初期の5時間の間にいずれも上昇し以後は減少した。その最高増加量は約8で160°Cでは約4であった。

紫外吸収スペクトルを測定したところ、200°Cの加熱の場合271 m μ 部の吸収が時間の経過と共に増加した。Park ら¹⁾はリン酸硬化エポキシ樹脂塗膜は空气中200°Cの加熱により含まれる-OH基が>C=O基になると述べている。したがってこの場合もケトン類が270~285 m μ 部に吸収を示すこと⁴⁾および図4におけるヒドロキシル価の減少から、残存するエポキシ樹脂部の2級

図 5

アルコール基が酸化されてケトン基が生成することは当然考えられる。またケン化価の上昇から加熱分解生成物に基因することも推定できる。しかしケトン基については、図6における赤外吸収スペクトルではエステル基の吸収(5.8~5.9 μ)と重なり明確な差異を示さなかった。

OH 基の減少は脱水による2重結合あるいは2分子間の-O-結合の生成と、前述の $>C=O$ 基への酸化が考えられる。また-OH 基は事実上はさらに多くの量が減少したが、加熱中に空気中の酸素による2重結合へのHydroperoxideの生成のため、見かけ上の減少が少なかったとも解釈できる。

理論上-OH 1ケの消失は(脱水, エーテル化, ケトン化), ヒドロキシル価で約26~28の減少であり, ヨウ素価では脱水で約13の増加, エーテル化, ケトン化ではほとんど差は生じない。実験結果によるヒドロキシル価とヨウ素価との経時変化の関係をみると, 200 $^{\circ}C$ の場合5時間まではヨウ素価の増加とヒドロキシル価の減少は比例関係にあるが, それ以後はいずれも減少している。したがってこの間の-OH 基の消失は, 初期では主として脱水による2重結合の生成でありまた紫外吸収スペクトルから1部ケトン化がなされ, 以後は2重結合の酸化および重合による網状化と考えることができる。160 $^{\circ}C$ ではヒドロキシル価は変化しないにもかかわらず, ヨウ素価はわずかに増加している。このことは脱水による2重結合の生成と, 2重結合へのHydroperoxideの生成がなされているためであり, その平衡関係がわず

図 6 赤外線吸収スペクトル図 (200 $^{\circ}C$ 加熱後) 図 7 赤外線吸収スペクトル図 (160 $^{\circ}C$ 加熱後)

かに脱水の方が大きいことによると考えられる。したがってこのことは当然200 $^{\circ}C$ の場合にも適合されることであり, 高温によりHydroperoxideの生成よりも脱水反応が160 $^{\circ}C$ の場合よりも大きかった結果, ヒドロキシル価の見かけ上の値が減少して行ったものと推察できる。もちろんこのことは主反応のことであり, その他エーテル化などもなされるものと思われる。

赤外吸収スペクトルの結果は160 $^{\circ}C$, 200 $^{\circ}C$ のいずれの場合もほとんど大きい変化は見られない。

2-5. 塗料としての耐熱性

つぎにアミノ樹脂を硬化剤とする表2のような組成の塗料を調製し, その塗膜についての耐熱性をヒマシ油およびヤシ油脂肪酸のそれと比較検討をした。

アミノ樹脂としては, メラミン樹脂の方が尿素樹脂よりも耐熱性がよいので^{7),8)} プチル化メラミン樹脂(東洋

表 1 ヨウ素価*の変化

加熱時間	160 °C	200 °C
0 (時)	60.37	60.37
1	61.50	64.16
3	62.62	66.85
5	63.87	67.91
10	63.85	66.41
50	61.47	50.24

* Rosemund-Kuhnen 法⁶⁾

表 2 塗料の組成

エポキシ樹脂—脂肪酸エステルワニス*	72 %
ブチル化メラミン樹脂液**	8 %
酸化チタン (ルチル形)	20 %
アミノ樹脂/ビヒクル=12.6 %	
酸化チタン/塗膜 =32.7 %	

注 * トルオール 50 % 溶液, (脱水ヒマシ油, ヤシ油, ヒマシ油の各脂肪酸エステル)

** 樹脂分 65 %, ブタノール溶液

表 3 エポキシ樹脂—脂肪酸エステルワニス

	脱水ヒマシ油 エステル	ヤシ油酸 エステル	ヒマシ油酸 エステル
粘度*	Z ₂	V-W	V-W
色**	5	2	3
酸価	1.2	1.5	1.7

* 東芝アワ粘度計(15°C) ** Gardner 比色計(1953年)

高圧工業株式会社製, ユーバン 20-S) を用いた。

またヤシ油脂肪酸 (中和価=280.0, ヨウ素価=8.2) ヒマシ油脂肪酸 (中和価=187.6, ヨウ素価=88.7, ヒドロキシル価=168.3) の各エポキシ樹脂エステルは (2) における脱水ヒマシ油脂肪酸の場合と同様に合成した。

(試験片の作製と試験方法)

厚さ 0.3 mm の摩き鉄板上に表 2 に示した組成の白エナメルをスプレーで塗装し, 空気中で 30 分乾燥後さらに 150 °C で 30 分焼き付けて膜厚 20 μ の試験片を作った。この試験片を 200 °C に保った電熱加温器中で一定時間加熱したのちその塗膜の性状を調べた。

3. 試験結果

3-1. 光沢, 着色について

光電色沢計 (東芝, CG-3 A 形) を用いて塗膜の光沢を (45-45° 鏡面反射率), ついで視感度用フィルター (L) で視感反射率から着色度を調べた。結果を図 8, 9 に

図 8 光沢の変化

図 9 着色度

示す。

その結果時間の経過と共に徐々に光沢を失っていき、3 種のうちではヒマシ油脂肪酸によるものが悪く、黄変は脱水ヒマシ油脂肪酸によるものが一番悪かった。

3-2. 硬 度

図 10 硬 度

表 4

加熱時間 (時)	蓄 針 試 験			描 画 試 験		
	脱水ヒ マシ油 酸	ヒマシ 油 酸	ヤ 油 酸	脱水ヒ マシ油 酸	ヒマシ 油 酸	ヤシ 油 酸
0	100/100	100/100	100/100	○	○	○
1	"	"	"	○	○	○
3	"	"	"	○	○	○
5	"	"	"	○	○	○
10	"	"	"	○	△	△

注 100/100 は 1 平方 mm のもの 100 ケ中の、ハガレ
ないケ数を示す

○=良, △=やや良を示す

Sward Rocker 硬度を 図 10 に示す。ヤシ油脂肪酸、ヒマシ油脂肪酸によるものは硬度変化が少ないが、脱水ヒマシ油脂肪酸の場合は加熱時間と共に著しく硬度を増した。

3-3. 付 着 性

試験結果を表 4 に示す。

脱水ヒマシ油酸によるものは付着がよい。

表 5

加熱時間 (時)	屈 曲 試 験 (2mmφ)			衝 撃 試 験* (500 g)		
	脱水ヒ マシ油 酸	ヒマシ 油 酸	ヤシ 油 酸	脱水ヒマ シ油酸	ヒマシ 油 酸	ヤシ 油 酸
0	○	○	○	50cm以上	50cm以上	40 cm
1	○	○	○	"	"	10 cm
3	○	○	○	"	"	"
5	○	○	○	"	"	"
10	○	○	○	40 cm	"	"

注 * 500 g の錘を落下させた時、塗膜がハガレる高さを示す (デュボン形衝撃試験機)

3-4. 屈曲, 衝撃試験

結果は表 5 のとおりである。

屈曲試験はいずれも良いが、衝撃試験ではヒマシ油酸のものが最も良く、脱水ヒマシ油酸は 10 時間後にやや弱くなる。ヤシ油酸によるものは最も悪かった。

(昭35.9.22 日本化学会東北地方大会東北大学において講演)

文 献

- 1) W. R. R. Park, et al., Ind. Eng. Chem., 49, 1897 (1957)
- 2) E. Robert, et al., "Analytical Chemistry of Polymers" p. 123, Interscience Publishers Ltd., (London), 1957.
- 3) A. L. Smith, et al., Ind. Eng. Chem., 49, 1903 (1957)
- 4) A. E. Gillan, et al., "An Introduction to Electronic Absorption Spectroscopy in Organic Chemistry" p. 47 (1955), Edward Arnold Ltd., (London).
- 5) H. P. Kaufman, et al., Fett Seifen Anstrichmittel, 61, 547 (1959); O. D. Shreue, et al., Anal. Chem., 23, 277 (1951)
- 6) L. Klee, et al., J. Am. Oil Chemist's Soc., 27, 130 (1950)
- 7) T. S. Hodgins, Ind. Eng. Chem., 33, 769 (1941)
- 8) 関根吉郎, 工化, 63, 1657 (1960).