本研究においてはビヒクルとの化学反応の問題を除外したが、この種の顔料は油性ビヒクルと反応して金属石ケンを生成し、その結果塗膜の透過性を減ずる効果のあることも見出されている⁹⁾。また、顔料と脂肪酸との反応生成物の抽出液が腐食抑制作用を有することも報告されている¹²⁾。

ジンクロメートは抽出液、塗膜中とも pH3 よりアルカリ側の領域で腐食抑制剤として作用した。したがって、軟鋼面が酸性になっても、この範囲では防食効果が期待される。ただし、他の塩類の存在はこの効果を減少させる。ジンクテトラオキシクロメートは抽出液では全く効果がないが、塗膜に加えた場合には pH4 および 5 の液中で電位上昇が認められた。これはこの顔料の可溶分が少ないため¹⁰⁾、本実験の抽出液では蒸留水に対する顔料の比率が小さく、防食に十分な量のクロム酸イオンが存在しなかったのに対し、塗膜においては侵入水分に対する顔料の割合が大きく、クロム酸イオンの濃度が高くなったためと考えられる。硫酸ナトリウムの存在によって、電位上昇が阻害されることはジンクロメートの場合と同様である。

本研究において試料の X 線解析には当研究所青山芳夫

氏をわづらわせた。ここに厚く謝意を表する。

文 献

- 1) A. M. Pears, U. R. Evans: *J. Chem. Soc.* (1953) 1093.
- 2) 佐藤 靖: 電気化学 26, 646 (1958)
- 3) J. D. Neves, W. Rieman: *J. Amer. chem. Soc.* 56, 2238 (1934)
- 4) R. A. Powers, N. Haekermann: *J. Electrochem. Soc.* 100, 314 (1953)
- 5) M. J. Pryor: *ibid.* 101, 141 (1954)
- 6) J. E. O. Mayne, J. W. Menter: *J. Chem. Soc.* (1954) 99
- 7) F. Womwell, D. M. Brasher: *J. Iron Steel Inst.* 162, 129 (1949)
- 8) R. M. Burns, H. E. Haring: *Trans. Electrochem. Soc.* 69 169 (1936)
H. E. Haring, R. B. Gibney: *ibid.* 76, 287 (1939)
- 9) 佐藤 靖: 電気化学 28, 538 (1960)
- 10) W. W. Kittelberger: *Ind. Eng. Chem.* 34, 363 (1942)
- 11) J. W. Mellor: *A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry* VII p. 678
- 12) J. E. O. Mayne, D. van Rooyen: *J. Appl. Chem.* 4, 384 (1954)

(391 ページからつづく)

図 8 熱硬化塗膜の転移温度

ート量との関係を示し、転移温度はイソシアナート量の

多いほど高い。なお熱硬化塗膜において最大架橋点がイソシアナート量 55 wt % であるのに、残留応力がイソシアナート量の増加によりますのは、塗膜の分子構造の影響を受けるガラス転移温度が高くなるため、発生する熱ヒズミが大きくなることによると考えられる。

付記 本研究においてご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。

文献および注

- 1) 田沢, 佐藤: 色材 34, 62 (1961)
- 2) 佐藤, 井上: 色材 32, 394 (1959)
- 3) 使用した試料の NCO 価と OH 価は
デスモデュール L NCO 価 4.25 meq/gr
デスモフェン #800 OH 価 290
であるから、計算当量比は
デスモフェン #800/デスモデュール L=45/55
となり、計算値と実験値が一致している。

合成樹脂塗膜の力学的性質 (第3報)^{UCD} 667. 613: 539. 4: 667. 633. 263. 3: 678. 664

ポリウレタン樹脂塗膜の常温付近の力学的性質

Mechanical properties of synthetic resin coating films III.

Mechanical properties of polyurethane resin coating films at room temperature.

佐 藤 弘 三*
SATŌ Kōzō

要 旨

デスマフェン #800 とデスマデュールLを配合したポリウレタン樹脂塗料を焼付けまたは常温硬化させて得られた塗膜の常温付近のヤング率、残留応力および振かん硬度を測定し、さらに振かん法による対数減衰率も測定した。

(1) 塗膜の静的ヤング率は常温硬化のはイソシアナート量の増加によりまし、イソシアナート量 65 wt %以上で一定となり、その最大値は 630 kg/mm² である。一方熱硬化塗膜の最大ヤング率は 870 kg/mm² でイソシアナート量 55 wt %にあり、全般的に常温硬化塗膜のヤング率より大きい。

(2) 残留応力はイソシアナート量の増加によりまし、また熱硬化塗膜では焼付け後大気中に 10 日間放置しておくと、焼付け直後の 1/2~1/4 値の程度に減少する。

(3) 熱硬化塗膜の振かん硬度数はヤング率の場合と同様にイソシアナート量 55 wt %に最大値を有する曲線となり、また実験範囲内では振かん硬度数はヤング率と比例関係にある。

(4) ポリウレタン樹脂塗膜は常温付近では硬いが、ガラス転移温度付近での粘弾性変化は鋭い。

1. 緒 言

第2次大戦後2液混合による常温硬化型塗料が、数種現われたが、ポリウレタン樹脂塗料もその1つで、まだ比較的新しい部類に属する。いうまでもなくポリウレタ

ン樹脂塗料ではイソシアナート基と水酸基との間にかかる橋かけ反応を利用して不溶不融の膜を作らせるわけであるが、芳香族イソシアナートの使用により剛直性を、ポリエステルを使用して柔軟性を与えて塗膜に調和した性能を与えるようにしてある。本報ではポリイソシアナートとしてデスマデュールLを、ポリエステルとしてデスマフェン #800 を選び、両者の配合比あるいは硬化条件によって、塗膜の実用的性能に直接関連する常温付近の力学的性質がどのように変化するか検討した。

2. 試作および実験

(1) 試料の作製 デスマフェン #800 とデスマデュールLをそれぞれメチルエチルケトンおよび酢酸エチルに溶解して配合し、この樹脂溶液を幅 15 mm、長さ 160 mm、厚さ 0.15 mm のアルミニウム板にハケ塗りして、120°C で 3 時間焼付けた。また、焼付けないものはそのまま常温常湿中に放置した。また別にガラス板にハケ塗りして 120°C で 3 時間焼付けた試料も作った。

(2) 実験 静的ヤング率Eと残留応力Pは塗装アルミニウム帯片により、また振かん硬度数Hpと対数減衰率λはガラス板試料により前報¹⁾と同様にして測定した。なお熱硬化塗膜のヤング率と残留応力は焼付け後塩化カルシウム入りデシケーター中に 2 時間静置してから測定し、その後試験片を室温で大気中に 10 日間放置した後再び測定した。

塗膜の膨潤溶解性は弾性率を測定したアルミニウム塗装片より塗膜をハクリして 1.5~2.5 g(W₀) とり、これをメチルエチルケトン 50 : 酢酸エチル 50 (重量比) 混液中に入れ、15°C で 48 時間浸した後、注意して溶媒を除き膠化物を秤量(W_s)し、さらにその後 100°C の乾燥器中で恒量となるまで蒸発乾固し、秤量(W)した。W₀,

昭 36. 2. 18 受理

第2報 本誌 34 [2] 62~65 (1961)

* 日本自動車株式会社国立工場

W_s および W より膨潤度 W_s/W , 溶解度 $W_0 - W/W_0$ を求めた。

3. 実験結果と考察

図1に常温硬化(10日間)した塗膜の力学的性質を示す。静的ヤング率 E , 残留応力 P および残留ヒズミ P/E のいずれもイソシアナート量の増加によりましてS字曲線となり, イソシアナート量65wt%以上ではほぼ一定の値に落着く。図2は熱硬化塗膜の力学的性質とイソシアナート量との関係を示し, 残留応力と残留ヒズミは常温硬化塗膜と同様な傾向がみられるが, ヤング率は常温硬化塗膜の場合と異なり, イソシアナート量55wt%の所に極大を有する曲線となる。また常温硬化塗膜の最大ヤング率は630 kg/mm²であるのに対して, 熱硬化塗膜のヤング率の最大値は870 kg/mm²ではるかに大きい。このような傾向は常温硬化した塗膜を加熱する場合にも全く同様に認められ, たとえば図3に示すように10日間常温硬化した塗膜を120°Cで3時間加熱することにより, 図2の熱硬化塗膜とほぼ同じ物性値を有することになることよりも知られる。このことは硬化過程のいかんにかかわらず, 最高の硬化条件によって塗膜の架橋構造が決定され, また常温硬化では十分な硬化状態に達していないことを示すものと考えられる。ただ一旦常温硬化したものを, さらに熱硬化すると, 塗膜は硬化時の容積変化や熱ヒズミに対応できず, 最切から熱硬化したものと

図1 常温硬化(10日間)塗膜の力学的性質

図2 熱硬化塗膜の力学的性質

○ 焼付後2時間目の値

× 焼付後大気中に10日放置した後の値

図3 常温硬化(10日)後さらに熱硬化した塗膜の力学的性質

● 焼付前の値 ○ 焼付後10日目の値

× 焼付直後の値

よりハクリしやすくなる傾向がある。また図 2, 3 からわかるように、熱硬化した塗膜の残留応力および残留ヒズミは極めて大きい(たとえばイソシアナート量 60 wt % では $P=0.97 \text{ kg/mm}^2$)、常温常湿下に放置すると吸湿して応力緩和が起る²⁾。たとえば残留応力の場合には、10 日間の放置後では焼付直後の $1/2 \sim 1/4$ 程度(イソシアナート量 60 wt % で $P=0.2 \text{ kg/mm}^2$)に減少し、常温硬化塗膜とほとんど同程度の小さな値に落ち着くようになる。なおヤング率は吸湿によってもごくわずかしき減少しない。

図 4 は熱硬化塗膜の振かん硬度数 H_p とイソシアナート量との関係を示す。 H_p は熱硬化塗膜のヤング率の曲線の形と同様になりイソシアナート量 55 wt % に最大値を有する。このことから E と H_p との間に比例関係のあることが、考えられるが図 5 のように両者は直線関係となる。

上述のようにポリウレタン樹脂塗膜の硬化が、硬化条件とイソシアナート量により支配されるものとすれば、本実験の場合熱硬化塗膜における最大架橋点はイソシアナート量 55 wt % となる³⁾。このことを確かめるために熱硬化塗膜の膨潤溶解性を測定した。その結果を図 6 に

図 4 熱硬化塗膜の振かん硬度

図 5 熱硬化塗膜のヤング率と振かん硬度との関係

図 6 熱硬化塗膜の膨潤溶解性

図 7 熱硬化塗膜の対数減衰率・温度曲線

示す。塗膜の膨潤溶解性はイソシアナート量の増加により力学的性質に対応して減少し、イソシアナート量 60 wt % 以上ではほぼ一定となり、上述の仮定を裏付けている。たとえばイソシアナート量 37 wt % では膨潤度 2, 溶解度 23 % で網目はゆるく、かなりの未反応フラクションの残留があり、一方イソシアナート量 60 wt % では膨潤度 1, 2, 溶解度 4 % で膨潤溶解性は小さく、架橋構造は相当程度に進んでいるものと推測される。

図 7 は熱硬化塗膜の振かん法による対数減衰率・温度曲線を示す。いずれも常温付近では λ の値は低く、粘弾性変化は小さいが、ガラス転移温度付近では鋭い変化と大きな λ 値を示して、その粘弾性的性質の急変することを示している。図 8 は振子の停止した温度とイソシアナ

(383 ページへつづく)