メラミン・アルキド皮膜の架橋と力学的性質

Crosslinking and Dynamic properties of Melamine
Alkyd Coating Film野村 幸雄* 吉田 豊彦* 故井 上 幸彦**
NOMURA Yukio YOSIDA Toyohiko INOUE Yukihiko

要 旨

メラミン・アルキド皮膜についてアルキドの脂肪酸の種類を変えることにより、その架橋構造と力学的性質の関連性について検討した。

(1) 皮膜の剛性率測定の結果、ラウリン酸、ステアリン酸<オレイン酸<リノール酸の順に高温剛性率が高く、二重結合による架橋密度の増大が認められた。

(2) 皮膜の平衡膨潤量、膨潤膜の剛性率測定結果からも、(1)と同じ傾向が認められた。

(3) 膨潤皮膜について、ゴム域における静的ひっぱり応力-ヒズミ関係のヒステリシス曲線を描いた場合、ラウリン酸、ステアリン酸使用のものは、荷重 1.8 kg/cm^2 を加え、次に除重しても永久変形が認められ、オレイン酸使用のものはわずかに永久変形が認められたが、リノール酸使用のものは同一荷重における変形量が小さく、しかも 3.1 kg/cm^2 の荷重を加え、次に除重した場合も永久変形を示さなかつた。

1. 緒 言

リン・脂肪酸変性アルキドを合成して用いた。

表-1 アルキド樹脂

試料	脂 肪 酸 類	油 長 (%)	水 酸 基 過 剰 率 (%)	樹 脂 酸 価	ワニス 加 熱 残 分 (%)	粘 度 (G-H)
a	ラウリン	33.9	20	9.3	51.2	T
b	リノール	35.6	25	10.3	51.6	Y
c	オレイン	35.6	25	10.3	51.6	V~W
d	ステアリン	35.6	25	9.6	50.6	Z ₃

メラミン・アルキド系皮膜中のアルキドの脂肪酸としてヤシ油脂脂肪酸を用いた皮膜は、大豆油脂脂肪酸を用いたものに比べてジシ性が出ないということはしばしば経験することである。そこでこのジシ性等の機械的性質と皮膜の架橋構造との関連性を検討するため、アルキドの脂肪酸としてラウリン酸、リノール酸、オレイン酸、およびステアリン酸を用いたメラミン・アルキド皮膜について粘弾性の測定、皮膜の膨潤、さらに膨潤皮膜の引張り試験を行なった。

2. 実 験

2.1 実験試料

メラミン樹脂；加熱残分 56.3%，粘度 U（アワ粘度計），色数<1（ヘリゲ比色計）の焼付塗料用ブチルエーテル化メラミン樹脂を用いた。

アルキド樹脂；表-1 のような無水フタル酸・グリセ

合成法は溶剤法を用い、30 分で 180°C まで温度を上げ、後徐々に温度を上げ約 2 時間で 230°C として、後 230°C に保ち酸価 10 前後に達したとき 50% キシロール溶液とした。

このアルキドとメラミン樹脂を固型分比で 7:3 の比に混合し、ガラス板上にはけぬりまたはスプレーにて 3~4 回ぬりかさね、毎回 120°C 、30 分焼付け、最終回の焼付けが終つた後、 120°C 、3 時間焼付け、皮膜を温水中ではがし、さらに 150°C 、30 分間で焼きなまし、膜厚約 0.3~0.5 mm の皮膜として用いた。

2.2 実験方法

乾燥皮膜の高温剛性率 G_h および膨潤皮膜の剛性率 G 、

昭 38. 10. 8 受理

* 日本油脂株式会社塗料研究所

** 東京工業大学

対数減衰率 λ は自由ねじり振動法¹⁾で測定した。

皮膜の膨潤度の測定は、大きさ $20\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times (0.3 \sim 0.5\text{ mm})$ の皮膜をとり (重量を $W_0\text{ g}$ とする), これを膨潤剤 (リン酸トリブチル) 約 55 cc を入れた容器 (大きさ直径 5 cm , 高さ 12 cm の円筒) に投入し, 一定温度で一定時間放置後, 皮膜をとりだし, ㇏紙で表面をぬぐって重量をはかる (その時の重量を $W_s\text{ g}$ とする)。この場合の膨潤度は

$$\text{膨潤度}(\%) = \frac{W_s - W_0}{W_0} \times 100$$

とした。(この場合乾燥皮膜から膨潤剤中への溶出物はないと仮定している)。

膨潤体中のポリマーの容積分率 (V_r) は, 膨潤が全く等方的であるとして次式から求めた。皮膜の密度は小さな試片を塩化カルシウム水溶液に投入し浮沈法により測定した。

$$V_r = \frac{1}{1 + \frac{d_1}{d_2} \cdot \frac{W}{W_0}}$$

d_1, d_2 ; それぞれ乾燥皮膜および膨潤剤の密度

W_0, W ; それぞれ乾燥皮膜および膨潤剤の重量

膨潤皮膜の引張り試験は図-1 に示されるような引張り試験機を用い, 膨潤平衡に達せしめた皮膜について, ゴム域における静的ひっぱり応力-ヒズミ性を測定し, そのヒステリシス曲線を描いた。すなわち秤桿⑤に接続する

図-1 膨潤皮膜の応力-ヒズミ性測定装置

チャック②に膨潤膜を装着し, その膜を膨潤剤に浸し, 下から容器を加熱することにより膜の温度を一定に保つ。反対端の鎖荷重⑦を移動して試料に荷重する。その時の変形を桿の末端に拡大し読取り顕微鏡⑧で観測する。試片の大きさは $70\text{ mm} \times 3\text{ mm} \times (0.3 \sim 0.5\text{ mm})$, チャック間の有効長さ 50 mm 。鎖荷重としては $0 \sim 25\text{ g}$ の範囲で行なった。測定温度 $100 \pm 1^\circ\text{C}$ 。測定は加重および除重して3分間放置後に行なった。

3. 実験結果および考察

乾燥皮膜の温度と剛性率との関係を図-2 に示す。

図-2 高温部における温度と G の関係

高温剛性率はリノール酸使用の場合が一番高く, リノール酸の二重結合による架橋密度の増大が考えられる。飽和脂肪酸であるラウリン酸, ステアリン酸の場合は二重結合による架橋は考えられないので高温剛性率も低く, しかも大体同じ値を得た。オレイン酸の場合はリノール酸とラウリン酸, ステアリン酸の中間の高温剛性率を示し, 本実験の焼付け条件で, 架橋密度がいくらか増大することが認められた。

膨潤剤として数種の可塑剤を比べてみると, フタル酸エステル系可塑剤 (フタル酸ジブチル, フタル酸ジオクチル) よりもリン酸エステル系可塑剤 (リン酸トリブチル, リン酸トリクレジル) の方が膨潤度が大きく, TBP と TCP とでは TBP の方が大きいことを認めた。TBP で膨潤させた場合の膨潤度と膨潤時間の関係を図-3, 図-4 に示す。平衡膨潤量がリノール酸 < オレイン酸 < ラウリン酸, ステアリン酸の順に大きいことから, 逆にラウリン酸, ステアリン酸 < オレイン酸 < リノール酸の順に架橋密度の増大が考えられる。TBP により 90°C で膨潤させた場合, 図-3 にみられるようにいずれの皮膜も $19 \sim 24$ 時間で膨潤平衡に達している。乾燥皮膜の密度および TBP で 24 時間膨潤させた場合のポリマーの容積分率 (V_r) を表-2 に示す。

TBP で 90°C , 24 時間膨潤させ, 膨潤平衡に達せしめた皮膜の剛性率および対数減衰率と温度の関係を図-5 に示す。曲線から 70°C 以上の温度ではすでにフラットな部分があらわれ, λ 曲線から二次転移点は常温以下であることがわかる。フラットな部分の剛性率の大きさを

図-3 膨潤剤として TBP を用いた場合の膨潤時間と膨潤度との関係 (測定温度 90°C)

図-4 膨潤剤として TBP を用いた場合の膨潤時間と膨潤度との関係 (測定温度 60°C)

表-2 皮膜密度および容積膨潤率

皮膜種類	a	b	c	d
皮膜の密度 (g/cm ³)	1.227	1.244	1.226	1.224
容積膨潤率 V_r	0.705	0.728	0.725	0.705

ら、やはりラウリン酸、ステアリン酸<オリイン酸<リノール酸の順に架橋密度の増大が認められる。

TBP で 90°C, 24 時間膨潤させ、膨潤平衡に達せしめた皮膜のゴム域における静的ひっぱり応力-ヒズミ関係のヒステリシス曲線を図-6, 図-7, 図-8, 図-9 に示す。図-6, 図-9 のラウリン酸、ステアリン酸の場合は、荷重 1.8kg/cm² を加え、次に除重して荷重ゼロにしても永久変形が認められ、これをくり返すことによりさらに永久変形が増加する。一方図-7 のリノール酸の場合は、同一荷重における変形量が小さく、しかも 3.1kg/cm² の荷重を加えてから除重しても永久変形を示さず、これをくり返しても永久変形は認められない。飽和脂肪酸変性アルキドの場合永久変形が生じたのは、一次結合が切

図-5 膨潤皮膜の温度と G' および λ の関係

図-6 膨潤皮膜の応力-ヒズミ関係 (皮膜④の場合)

図-7 膨潤皮膜の応力-ヒズミ関係 (皮膜⑥の場合)

図-8 膨潤皮膜の応力-ヒズミ関係 (皮膜③の場合)

れたためなのか、分子のからみ合いがほぐれたためなのかは不明である。リノール酸の場合もこれらの切断またはほぐれはおきると予想されるが、不飽和脂肪酸の比較的長い炭素連鎖間の架橋があるので、これが弾性に寄与し永久変形が認められなかったと考えられる。これは少なくとも飽和脂肪酸の場合に比べ膜の抗張力が大きく、ジーン性をもつことを示すものと考えられる。オレイン酸の場合も架橋密度がいくらか増大するので図-8 にみら

図-9 膨潤皮膜の応力-ヒズミ関係 (皮膜④の場合)

れるようにわずかの永久変形を示す。

付記：膨潤引張り試験機をお貸し下さった植木憲二氏 (大日本インキ化学工業株式会社) に深謝の意を表わします。

文 献

- 1) 井上幸彦；高分子化学, 10, 140 (1953)
(38. 11. 2 学協会連合秋季研究発表会にて発表)

色 材 協 会 誌 第 37 卷 第 1 号 (予 告)

巻 頭 言	桑 田 勉 (色材協会会長)
報 文	
塩化ビニルプラスチックの貯蔵中の粘度上昇比およびゲル化温度と可塑剤の溶解性助変数との関係	近藤泰蔵, 稲村恵三, 岡田 章 (関西ペイント(株))
総 説	
白顔料の隠ぺイ力に関する最近の進歩	吉川克爾 (帝国化工(株))
資 料	
顔料の荷電について	北原文雄 (東京理科大学)
木材塗装の基礎的諸問題	中戸莞二 (京都大学農学部)
顔料分散系の物性測定	高木登志男 (東洋インキ製造(株))
塗 装 欄	
塗装作業の安全	田口 昇 (労働省産業安全研究所)
最近の木工塗装機器	剣持雄治 (岩田塗装機工業(株))
座 談 会	
色材のあり方について	