Alkyd resin film networks

UDC
667.633.263.3'13:678.674
:541.64

TAKAHASHI Seiichi

*Dainippon Ink and Chemicals Inc. Co., Ltd.**

Abstract

On the drying oil-modified alkyd resin, the residual radical of polyol constitutes the branch unit, and the cross-linking reaction takes place by the unsaturated bond of side chain fatty acid. The networks thus built up exhibit rubber-elasticity at temperature more than the glass-transition temperature in the case of the cross linking density is comparatively low, and the elasticity increases with increase in temperature indicating well agreement with theory. This experiment was carried out in order to obtain clarified relationship between the composition of alkyd resin and the networks of cured film by applying the rubber elasticity theory.

Author synthesized a series of pentaerythritol alkyd resins containing 60 percent fatty acids of which the degree of unsaturation was varied by changing the ratio of linseed oil fatty acid to oleic acid. Of these cured resin films, the author measured the temperature-dependency of rigidity and of logarithmic decrement by means of torsional oscillation method.

Similar measurements were also made and were analyzed for various resin films, already published as references, including ; alkyd resin of 50 percent oil length, polymerized linseed oil, urethanated alkyd resin of different molecular weight, tall oil fatty acid-modified and dehydrated castor oil fatty acid-modified epoxy ester resins.

In order to find the necessary number (n) of double bond for making one bridge, the author derived the following equation wherein F is the concentration of functional group, M_c is the molecular weight between crosslinks, and $\bar{M}_n$ is the number average molecular weight of prepolymer.

$$M_c = n \cdot \bar{M}_n / (F \cdot \bar{M}_n - n) \quad \dots\dots\dots (1)$$

From the statistical theory of rubber-elasticity, M_c can be also expressed by the following equation ;

$$M_c = \rho \cdot R \cdot T / Gh \quad \dots\dots\dots (2)$$

where Gh is the rigidity at high temperature, ρ is the density, R is the gas constant and T is the absolute temperature.

M_c found in the equation (2) was substituted into equation (1) to calculate n , and therewith the author analyzed the cured condition of various oil-modified resins, obtaining the following results :

1) In the same oil length, the higher concentration of functional group in the alkyd resin gives a film having decreased M_c and more compact network, and the glass-transition temperature (T_g) is high. In accordance with increase in the oil length, the concentration of functional group increases, indicating similar tendency with the above. The T_g of pentaerythritol alkyd resin of 60 percent oil length ranges between 65 and 80°C.

2) The n varies with the degree of branching, accordingly $n=2.0-2.5$ for the alkyd resin of glycerin type and $n=1.1-1.5$ for that of pentaerythritol type.

3) On the urethanated alkyd resin, n increases according with increase in the TDI content of the resin, with parallel increase in cross linkage which is effectless on rubber-elasticity.

4) On epoxy ester resins, n is nearly constant for the variation in the oil length and in molecular weight of epoxy resin used, this is also held in case p-tert-butyl benzoic acid is concurrently

* Ichihara-city, Chiba-pref. Japan.

used. Cross linking effect is higher for the dehydrated castor oil fatty acid containing conjugated double bond, as compared with tall oil fatty acid. The epoxy ester resin of the former acid indicates $n=1.2-1.5$ while that of the latter acid indicates $n=1.7-2.3$.

5) Polymerized linseed oil, being $n=4.64$, is presumed as that there occurred uneffective of cross linkage which comes from steric hindrance and or innermolecular cyclization, etc, at time of the resin synthesis and the film formations.

アルキド樹脂皮膜の網目構造

UDC
667.633.263.3'13:678.674
:541.64.

高 橋 誠 —*

要 旨

アルキド樹脂の組成とその硬化皮膜の網目構造との関連性を明らかにする目的で実験を行なった。

官能基濃度（脂肪酸の不飽和度）の異なるアルキド樹脂を合成し、その硬化皮膜について、ねじり振動法により剛性率・対数減衰率の温度依存性を測定した。そしてゴム弾性の式から橋かけ間分子量 (M_c) を求めた。また二三の仮定を設け、 $M_c=n \cdot \bar{M}_n / (F \cdot \bar{M}_n - n)$ (F : 官能基濃度, $\bar{M}_n$: プレポリマーの数平均分子量, n : 橋かけ1個を作るために必要な二重結合の数) を誘導し、これから n を求めた。以上の測定からつぎの結果を得た。

(1) 同一油長では官能基濃度の高いアルキド樹脂ほど M_c の小さい密な網目構造を有する皮膜が得られ、 T_g は高い。また油長の増大にともない官能基濃度が増加し同様の傾向を示す。(2) n はグリセリン形アルキド樹脂に関しては2~2.5, 分岐度の高いペンタエリトリット形のアルキド樹脂では1.1~1.5である。また共役二重結合を含む脱水ヒマシ油脂肪酸変性エポキシエステル樹脂では n は小さく、1.2~1.5の範囲である。重合アミノ油は $n=4.64$ で無効な橋かけが多いことがうかがわれる。

1. 緒 言

乾性油変性アルキド樹脂は多価アルコールのアルコール残基を分岐単位とし、橋かけ反応は側鎖の脂肪酸の二重結合で行なわれる。このようにして生成した網目構造は、橋かけ密度が比較的低ければ、ガラス転移温度以上でゴム弾性を現わすので、ゴム弾性の式が適用できる。

本実験では脂肪酸含有量 60% でアミノ脂肪酸とオレイン酸の比率により不飽和度をかえた一連のペンタエリトリットアルキド樹脂を合成し、その硬化皮膜の粘弾性実験から橋かけ間分子量 (以下 M_c という) を求めた。また二三の文献値^{1,2)}を整理し、脂肪酸の種類およびアルキド樹脂の構造が硬化状態に及ぼす影響などを検討した。

表-1

試料番号	I-1	I-2	I-3	I-4	I-5	I-5
組成(重量比)						
アミノ脂肪酸		12	24	36	48	60
オレイン酸	60	48	36	24	12	
無水フタル酸	21	21	21	21	21	21
ペンタエリトリット	19	19	19	19	19	19
不揮発分%	60.1	59.5	60.8	59.3	60.9	60.7
溶剤の種類	ミネラルターベン					
粘度(ガードナー)	D-E	D-E	D-E	F	F-G	I
酸価(固形分)	6.7	6.5	7.6	7.8	6.4	7.7
色数(ガードナー)	8	7-8	8	8-9	9	10-11

2. 試料の合成

核構造因子を除くために脂肪酸含有量一定(60%)で、アミノ脂肪酸とオレイン酸の比率により不飽和度を変化させた一連のペンタエリトリットアルキド樹脂を合成

昭 40. 9. 24 受理

* 大日本インキ化学工業(株)千葉工場
市原市八幡通 12-1

した。

使用原料—アミノ油脂脂肪酸：市販品・酸価 199・ヨウ素価 (wijs 法), オレイン酸：市販品・酸価 217・ヨウ素価 (wijs 法) 94・沸点範囲 210~218°C/10mm Hg, ペンタエリトリット：市販品・純度 98%, 無水フタル酸：市販品・純度 99%。

製法—温度計・カキマゼ機・炭酸ガス導入管を付けた 1000 cc 容四つ口 フラスコに脂肪酸・無水フタル酸・ペンタエリトリットを加え, 炭酸ガスを徐々に吹込みながら 3 時間を要して 220°C まで昇温した。220°C に保ちながら酸価が 8 以下になるまで反応を続けた。各試料の組成および生成樹脂の分析値を表-1 に示す。

3. 試片の調製

合成した各試料をそれぞれ清浄なブリキ板に 10~15 回ハケ塗りし各塗装ごと 150°C/30 分間, 最後に 150°C/8 時間加熱乾燥して橋かけ反応を十分行なった。塗膜はアマルガム法により単離した。自由ねじり振動実験には厚み 0.39~0.47 mm, 幅 10 mm, 長さ 150 mm の帯片を, 密度の測定には厚み 0.39~0.47 mm, 幅約 5 mm, 長さ約 5 mm の小片を用いた。

4. 測定法

剛性率および対数減衰率の温度依存性は自由ねじり振動法^{3,4)}により, 密度は塩化カルシウム水溶液を用い浮沈法により, 分子量はラスト法⁵⁾により測定した。

5. 実験結果および考察

5.1 粘弾性

図-1 に 1 連のアルキド樹脂皮膜の剛性率—温度関係

図-1 アルキド樹脂 (脂肪酸含有量 60%) に関する剛性率の温度依存性

図-2 アルキド樹脂 (脂肪酸含有量 60%) に関する対数減衰率の温度依存性

図-3 アルキド樹脂 (脂肪酸含有量 60%) の不飽和度とガラス転移温度との関係

(以下 G 曲線という) を示す。G 曲線は高温において水平またはわずかながら上昇しておりエントロピー弾性が現われている。そしてゴム状態たとえば 160°C の剛性率を比較するとアルキド樹脂の不飽和度が高いほど大きく, ち密な橋かけ構造をつくっていることがわかる。逆に凍結域たとえば 30°C の剛性率を比較すると, 概してアミノ油脂脂肪酸の含有量の多い試料ほど剛性率が小さい傾向にある。

図-2 に対数減衰率 λ -温度関係 (以下 λ 曲線という) を示し, 図-3 にアルキド樹脂の脂肪酸基による不飽和度 (ヨウ素価よりの計算値) と λ 曲線のピークに対応する温度すなわちガラス転移温度 (以下 T_g という) との関係を示す。脂肪酸含有量 60% の本試料は脂肪酸含有量 50% の同系列試料¹⁾に比べて T_g は約 50°C 高い。またオレイン酸単独の I-1 試料の T_g は他に比べてやや高いがこれを除けばヨウ素価が約 80 までは T_g の上昇はゆるやかで, それ以上にヨウ素価が上昇すると T_g は急激に上昇する。重合体主鎖中の二重結合は鎖をこわす

表-2 長油性ペンタエリトリットアルキド樹脂（脂肪酸含有量 60%）
焼付け皮膜の橋かけ間分子量

試料番号		I-1	I-2	I-3	I-4	I-5	I-6
脂肪酸組成 (%)	アマニ油脂肪酸	0	20	40	60	80	100
	オレイン酸	100	80	60	40	20	0
官能基濃度 $F(\text{mol}/1000\text{g})$		2.21	2.58	2.93	3.29	3.66	4.03
平均分子量, $\bar{M}_n$ (ラスト法)		2900	3300	3200	3400	3500	3800
焼付け皮膜の性質 ;							
密度, $\rho (\text{gr}/\text{cm}^3)$		1.180	1.189	1.190	1.192	1.197	1.199
160°C剛性率, $Gh(\text{dyne}/\text{cm}^2)$		7.8×10^7	8.6×10^7	9.4×10^7	1.1×10^8	1.3×10^8	1.4×10^8
橋かけ間分子量, M_c		590	497	455	390	331	307
n		1.08	1.12	1.16	1.15	1.11	1.14

るように思われるが、ポリイソプレンは相当する飽和重合体より低い温度で融解する事例⁶⁾も知られており、実際には二重結合は隣接セグメントをたわみやすくするようである。アルキド樹脂は不飽和度が増すにつれて、構造的には鎖の柔軟性を増す。反面橋かけ密度の上昇によりこわさを増す。 T_g は両効果の総合として現われるので図-3 からわかるように T_g の不飽和度依存性は複雑である。

5.2 網目くさり分子量

ゴム弾性の統計理論から M_c は近似的に次式で示される⁷⁾。

$$M_c = \frac{\rho \cdot R \cdot T}{G_h} \quad (1)$$

ここに G_h は高温剛性率、 ρ は密度、 R は気体定数、 T は絶対温度である。式(1)から求めた M_c の値を表-2 に示す。予想通り不飽和度の増加につれて $\rho \cdot G_h$ は増大、 M_c は低下する。 M_c は 600~300 の範囲にある。これはかなり小さな値であり物理的な橋かけもかなりあると

表-3 中油性グリセリンアルキド樹脂（脂肪酸含有量 50%）焼付け皮膜の橋かけ間分子量

試料番号		II-1	II-2	II-3	II-4
脂肪酸組成 (%)	アマニ油脂肪酸	0	33.4	66.6	100
	オレイン酸	100	66.6	33.4	0
官能基濃度, $F(\text{mol}/1000\text{g})$		1.84	2.22	2.60	3.35
平均分子量, $\bar{M}_n$ (ラスト法)		2500	2380	2120	2051
焼付け皮膜の性質 ;					
密度, $\rho (\text{gr}/\text{cm}^3)$		1.215	1.201	1.197	1.198
70°C剛性率, $Gh(\text{dyne}/\text{cm}^2)$		1.6×10^7	1.7×10^7	20.5×10^7	3.05×10^7
橋かけ間分子量, M_c		2100	1950	1620	1090
n		2.10	2.38	2.39	2.39

考えられる。

プレポリマーの官能基濃度を $F(\text{mol}/\text{gr})$ 、数平均分子量を $\bar{M}_n$ とすれば、1 分子内に含まれる官能基数は $F \cdot \bar{M}_n$ 個である。橋かけ1個を作るために必要な二重結合の数（立体障害、分子内環化などで無効になるものも含む）を n とすれば、1 分子当りでは $(F \cdot \bar{M}_n/n)$ 個の結合ができる。この中1個は橋かけ反応に

あずからず分子生長反応に消費されるから、 $\bar{M}_n \text{gr}$ 中で橋かけ反応に有効に使用される橋かけ点の数は $[(F \cdot \bar{M}_n/n) - 1]$ 個であるから M_c は次式で示される。

$$M_c = n \cdot \bar{M}_n / (F \cdot \bar{M}_n - n) \quad (2)$$

実測の M_c , $\bar{M}_n$, ヨウ素価から計算した F をそれぞれ式(2)に代入し n の値を求めた。その結果も表-2 に示す。 n は 1.08~1.16 の範囲にある。 n は官能基の橋かけ効率と関連しており、 n が大きいことは無効な橋かけが多いと解釈される。

脂肪酸含有量 50% の不飽和度の変化するグリセリン形アルキド樹脂（系列 II¹⁾）、分子量の異なるウレタン化アルキド樹脂（系列 III）、脱水ヒマニ油脂肪酸変性エポキシエステル樹脂（系列 IV²⁾）、トール油脂肪酸変性エポキシエステル樹脂（系列 V²⁾）に関する粘弾性実験から G_h が知られているので、 $\bar{M}_n \cdot \rho$ を実測し F の計算値から $M_c \cdot n$ を求めた。結果を表-3 表-4、表-5、表-6 に示す。乾性油形アルキド樹脂およびエポキシエステル樹脂の橋かけ反応は側鎖の脂肪酸基中の二重結合が反応基として

表-4 ウレタン化アルキド樹脂および重合アマニ油焼付け皮膜の橋かけ間分子量

試料番号		III-0	III-1	III-2	III-3
アミノ油脂肪酸含有量 (%)		100	56	55	55
	結合単位 (TDI モル数)		2(1)	3(2)	4(3)
官能基濃度, $F(\text{mol}/1000\text{g})$		6.70	3.76	3.68	3.63
平均分子量, $\bar{M}_n$ (ラスト法)		1600	1230	1990	3370
焼付け皮膜の性質 ;					
密度, $\rho (\text{gr}/\text{cm}^3)$		1.105	1.166	1.155	1.162
100°C剛性率, $Gh(\text{dyne}/\text{cm}^2)$		3.18×10^7	2.25×10^7	1.80×10^7	2.00×10^7
橋かけ間分子量, M_c		1220	1720	2150	1940
n		4.64	2.70	3.80	4.50

表-5 脱水ヒマシ油脂脂肪酸変性エポキシエステル樹脂 焼付け皮膜の橋かけ間分子量

試料番号		IV-1	IV-2	IV-3	IV-4	IV-5	IV-6
組成 (重量比)	脱水ヒマシ油脂脂肪酸	33	44	55	33	44	44
	pt-ブチル安息香酸				16.5		
	エピコート 828					56	
	1001	67	56	45	50.5		
	1004						56
官能基濃度, $F(\text{mol}/1000\text{g})$		2.02	2.70	3.36	2.02	2.70	2.70
平均分子量, $\bar{M}_n$ (ラスト法)		1100	1350	1370	1250	710	1690
焼付け皮膜の性質;							
密度, $\rho(\text{gr}/\text{cm}^3)$		1.154	1.146	1.137	1.140	1.148	1.135
100°C 剛性率, $Gh(\text{dyne}/\text{cm}^2)$		2.3×10^7	3.8×10^7	7.9×10^7	2.3×10^7	2.5×10^7	6.0×10^7
橋かけ間分子量, M_c		1550	932	445	1540	1410	585
n		1.30	1.50	1.13	1.39	1.27	1.17

表-6 トール油脂脂肪酸変性エポキシエステル樹脂 焼付け皮膜の橋かけ間分子量

試料番号		V-1	V-2	V-3	V-4	V-5
組成 (重量比)	Crofatol	33	44	55	33	44
	pt-ブチル安息香酸				16.5	
	エピコート 828					
	1001	67	56	45	50.5	
	1004					56
官能基濃度, $F(\text{mol}/1000\text{g})$		1.89	2.52	3.15	1.89	2.52
平均分子量, $\bar{M}_n$ (ラスト法)		940	1050	1330	1130	1630
焼付け皮膜の性質;						
密度, $\rho(\text{gr}/\text{cm}^3)$		1.137	1.127	1.111	1.123	1.115
100°C 剛性率, $Gh(\text{dyne}/\text{cm}^2)$		1.48×10^6	1.20×10^7	2.05×10^7	5.7×10^6	1.66×10^7
橋かけ間分子量, M_c		24000	2860	1680	6100	2080
n		1.71	1.99	2.34	1.80	2.30

働くから、変性脂肪酸の種類が等しければ n は等しくなるはずである。系列Ⅰの $M_c(600 \sim 300)$ は系列Ⅱの $M_c(2000 \sim 1000)$ より小さいのは脂肪酸含有量増大による官能基濃度の増加によるが、系列Ⅰの $n(1.08 \sim 1.16)$ が系列Ⅱの $n(2.10 \sim 2.39)$ より小さいのはグリセリン形とペンタエリトリット形との分岐度の差異が橋かけ効果に影響しているものと考えられる。ウレタン化アルキド樹脂はウレタン含有量が増加するにつれて n は増加する。系列Ⅳの n は $1.13 \sim 1.50$ 、系列Ⅴの n は $1.71 \sim 2.34$ である。脱水ヒマシ油脂脂肪酸はトール油脂脂肪酸に比べて n は小さく、橋かけ効率良好である。これは共役二重結合が非共役二重結合より反応性が高いことおよび分子鎖を非常にこわくする効果をもっているためである。トール油脂脂肪酸・アマニ油脂脂肪酸・オレイン酸では n は $2.0 \sim 2.5$ である。また重合アマニ油の n は 4.64

でかなり大きな値である。これはプレポリマーの生成に当り熱重合のため官能基が消費されたばかりではなく、皮膜の硬化時にも無効な橋かけ(たとえば環化)がかなり起きているためと思われる。

本研究に際し終始ご指導いただいた植木憲二博士ならびに実験に協力していただいた高橋信夫君に深謝する。

文 献

- 1) 植木, 工化, 65, 137 (1962).
- 2) 植木, 工化, 64, 1427 (1961).
- 3) 井上, 小島, 工化, 62, 1138 (1959).
- 4) 井上, 色材, 31, 451 (1958).
- 5) 高橋, 色材, 36, 429 (1963).
- 6) Bunn, C. W., J. Polymer Sci., 16, 323 (1955).
- 7) 高橋, 色材, 37, 155 (1964).

(昭和40年9月14日, 第83回塗料物性研究会講演)