Viscoelastic investigation on the cure of unsaturated polyester coatings

UDC
667.633.263.3'12.82
:678.674'428'42
:532.135

IMAI Takeo and ÔKAWA Toshio
*Railway Technical Research Institute, J. N. R.**

Abstract

The curing process of unsaturated polyesters has been investigated chemically or electrically, whilst the changes of physical properties with time during the cure have not been dealt with because of experimental difficulty. Previously, authors reported that it is possible to obtain the complex moduli of attached paint films using a vibrometric technique, and this technique may be considered to be applicable for the aim described above. In this study, the differences in the rate of polymerization and physical properties were determined viscoelastically with polyester films which had been formed under different drying conditions.

The experimental method employed was the same reported in the previous paper, but unsaturated polyesters were coated on to the one side of substrate steel panels. The polyester resin used was prepared from phthalic anhydride, maleic anhydride, diethylene glycol and propylene glycol, the molar ratio of which was 5:2:2:5, and 70 parts of the resin prepared were dissolved in 30 parts of styrene monomer. Methyleneethylketone peroxide solution (60% dimethylphthalate soln.) and cobalt naphthenate solution (1.2% metal content) were used as a radical initiator and an accelerator respectively. The drying schedule employed in this experiment is shown in Table 1.

Table 1 Drying schedule of unsaturated polyester coatings

Sample	Component ratio			Drying temp. °C		
	polyester soln.	initiator soln.	accelerator soln.			
A	100	1	1	20,	30,	40
B	100	2	2	" ,	" ,	"
C	100	5	5	" ,	" ,	"

Immediately after coating, the panels to be tested were mounted on the vibrometric apparatus as illustrated previously, and the progress of polymerization of the coated polyesters was followed by the measurements of natural resonance frequency and band width under forced oscillation. From the result of experiments, it is obtained that the dynamic modulus (E) increases with time, while the loss modulus (E') decrease after reaching its maximum value. The temperature ($T_{E'}$) for which loss modulus takes a maximum value has been considered to relate with the glass transition temperature, which rises with the development of crosslinkage in polymer. Since the time ($t_{E'}$) required for the arrival of the maximum E' may be assumed to be inversely proportional to polymerization rate, we can evaluate the rate of dry by means of the determination of $t_{E'}$. In this experiment, the rate of polymerization indicated by the reciprocal of $t_{E'}$ seemed to be nearly proportional to the amount of the initiator incorporated, though a

* P. O. Box No. 9, Kunitachi, Tokyo, Japan.

little discrepancy had been recognized. For the heat treated films at 120°C for 4 hours, in spite of the decrease of E with increasing initiator, the rise of T_E' has been observed. This, the reason for which has not been explained, is assumed to indicate the change of chemical compositions caused by the variation of drying schedule.

不飽和ポリエステル樹脂の硬化について

UDC
667.633.263.3/12.82
:678.674'428/42
:532.135

今井 丈夫*・大川 敏 夫*

要 旨

塗料用不飽和ポリエステル樹脂について片面塗装の試験片を使用して、共振振動法により塗膜硬化過程の追跡および硬化塗膜の動的粘弾性の測定を行なった。塗膜の硬化が進行するにつれて動的ヤング率は増大し、損失ヤング率は低下するが、損失ヤング率は極大値を持つことが認められ、この極大値を示す時点において塗膜は凍結域に入るものと推察された。塗膜の硬化速度は使用した硬化剤の量および硬化時の温度により大きく影響されるが、低温で硬化剤の少ない場合の硬化機構は他の場合と幾分相異があるように認められた。硬化塗膜の動的粘弾性の測定結果については本実験の範囲内では特に大きな差は認められなかったが、硬化剤を多く使用した塗膜は少なく使用した塗膜に比べて、動的ヤング率の値は低いにもかかわらず、損失ヤング率が極大となる温度が高温側に存在するような傾向が認められた。

1. ま え が き

前報¹⁾において、共振振動法により不飽和ポリエステル樹脂パテの動的粘弾性を測定した結果、樹脂に対する硬化剤の配合割合を変化させることにより、塗膜の硬化速度および複素弾性率の値に差異を生じることゝ認められた。しかし前報の実験では市販塗料を試料として用いたため、組成的面からの結果についての検討を十分行なうことができなかった。また測定技術の面でも試験片として両面塗装鋼板を使用していたため、塗装直後の乾燥初期段階における粘弾性の変化を測定することが不可能であった。以上に述べたような不備を除き、不飽和ポリエステル樹脂の硬化機構および硬化塗膜の動的粘弾性をより明確に解明する目的で以下に報告する研究を行なった。

2. 動的粘弾性の測定方法

測定装置は前報で使用了ものと同じ装置を用いた。ただし測定用試験片は前報では長さ 250 mm のものを用

いたが、本実験では 200 mm のものを使用した(厚さおよび幅は前報と同じでそれぞれ 0.4 および 20 mm)。理論的にいって試験片は両面塗装されている方が望ましいが、塗膜の硬化を追跡する実験の場合は塗装上および測定上の理由で両面塗装の試験片では具合が悪い。また塗膜を屋外あるいは老化促進試験機などで劣化させ、動的粘弾性の変化を調べるような実験に際しても片面塗装試験片の方が取扱いが容易である。以上に述べた理由で片面塗装試験片の使用ができればきわめて便利であるのでこの点について検討を行なった。

片面塗装した場合の問題点は断面 2 次モーメントの算出の基準になる塗装片中立軸の位置であって、両面塗装の場合は塗装片の中立軸は下地鋼板の中立軸と一致している。片面塗装の場合は塗装片の中立軸と下地鋼板の中立軸とが一致しなくなり、しかもそのズレの程度は塗膜の厚さおよびヤング率の値によって変化するので、取扱いが複雑になってくる。しかし塗膜のヤング率と鋼板のそれとの差はかなり大きいので、片面塗装した試験片の場合も中立軸は下地鋼板の中立軸と一致していると仮定しても、普通は大きな誤差を生じない。表-1 は不飽和ポリエステル樹脂パテについて両面塗装した場合と片面

昭 41. 3. 25 受理

* 鉄道技術研究所
国分寺市光町

表-1 塗装法が相異した場合の弾性率測定結果の差

温度 (°C)	両面塗装板				片面塗装板			
	ν_r	$E \times 10^{-9}$ dyne/cm ²	$\Delta\nu$	$E' \times 10^{-9}$ dyne/cm ²	ν_r	$E \times 10^{-9}$ dyne/cm ²	$\Delta\nu$	$E' \times 10^{-9}$ dyne/cm ²
20	554.3	133	6.1	3.5	531.3	119(134)	5.1	3.9
30	547.6	126	7.2	4.1	526.9	113(126)	5.8	4.4
40	539.7	117	8.5	4.9	520.8	104(115)	6.5	4.9
50	529.1	105	9.8	5.5	513.1	92(101)	7.6	5.7
60	516.5	91	11.2	6.2	507.9	85(92)	7.8	5.8
70	505.6	79	11.9	6.6	502.6	78(83)	8.1	6.0
80	493.6	67	12.4	6.6	494.9	66(70)	8.6	6.3
90	484.4	57	12.2	6.4	490.0	60(63)	8.6	6.2
100	476.9	50	12.1	6.3	482.9	50(52)	8.5	6.1
110	469.8	43	11.8	6.0	477.2	42(43)	8.2	5.8
120	461.5	35	11.1	5.6	471.7	34(35)	7.8	5.4

ただし $\nu_1(20^\circ\text{C})$: 489.2, h_1 : 0.396mm, h_2 (両面塗装): 0.488mm,
 h_2 (片面塗装): 0.279mm, ()内は中立軸移動を補正した値

塗装した場合について、第3次高調波における動的ヤング率と損失ヤング率とを測定比較した結果である。動的ヤング率の値について見ると、低温では両者の測定結果に幾分の不一致が見られるが、高温ではかなり良く一致している。損失ヤング率も低温・高温を通じてかなり近い値が得られており、測定の精度を考慮すれば両面塗装と片面塗装との差は少ないと考えてよい。低温において動的ヤング率の値の不一致の大きい理由は、動的ヤング率の値そのものがかなり大きいこと、中立軸の移動を無視できなくなったことによると考えられる。中立軸の移動を考慮に入れて補正した結果も表-1に合せて示しておいたが、補正した値は両面塗装片を使用して得た値と良好な一致を示している。しかし中立軸移動に対する補正はかなり面倒であって、表-1にも見られるように補正しない場合との誤差が目立つようになるのは、動的ヤング率の値が 5×10^{10} dyne/cm² 以上の範囲であるが、本実験で取扱った不飽和ポリエステル樹脂の動的ヤング率は大部分が 5×10^{10} dyne/cm² 以下であったので中立軸移動に対する補正は行っていない。この場合の塗膜の動的ヤング率 (E_2) および損失ヤング率 (E_2') はそれぞれ (1) および (2) 式によって求めることができる。

$$E_2 = \frac{\left\{ \left(1 + \frac{\rho_2 h_2}{\rho_1 h_1} \right) \left(\frac{\nu}{\nu_1} \right)^2 - 1 \right\} E_1}{\frac{1}{2} \left\{ \left(1 + \frac{2h_2}{h_1} \right)^3 - 1 \right\}} \quad (1)$$

$$E_2' = \frac{\left\{ \left(1 + \frac{\rho_2 h_2}{\rho_1 h_1} \right) \left(\frac{\nu}{\nu_1} \right)^2 \tan \delta - \tan \delta_1 \right\} E_1}{\frac{1}{2} \left\{ \left(1 + \frac{2h_2}{h_1} \right)^3 - 1 \right\}} \quad (2)$$

ただし h_2 は片面に塗られた塗膜の厚さである。その他の記号の意味は前報と同様である。

前報の硬化塗膜に対する粘弾性の測定は温度および共振次数を変化させて行なったが、この方法は試料相互の粘弾性を比較するには必ずしも便利な方法でなく、実験的にもかなりの手間を必要とする。一般にレオロジカルな性質を論じる場合は、一定温度における周波数依存性か、一定周波数での温度依存性を明らかにする必要がある。普通、実験が容易であるという理由で後者の方法が使用される場合が多いが、共振振動法を用いる場合は後者の方法の適用は原

理的にいて困難がある。しかし本研究のように試料が塗膜単独ではなく、鋼板で裏打ちされている場合は、塗膜の粘弾性が大幅に変化しても塗装片全体としての共振振動数はそれほど大きく変化しない。表-1の例に示されているように両面塗装のときの ν_r の変化の範囲は、下地鋼板の共振振動数の2割以下であり、塗膜の厚さが薄くなると(片面塗装の場合)変化の範囲は一層小さくなっている。この程度の振動数の変化ならば振動数一定の条件を満足していると考えてもそれほど大きな誤差は生じないので、本研究では共振の次数を固定して動的ヤング率 E_2 、および損失ヤング率 E_2' の温度依存性を調べることにした。

3. 試料用樹脂および試験片の作成

試料用の不飽和ポリエステル樹脂には大日本インキ化学工業株式会社より提供を受けた下記の組成の樹脂を使用した。

表-2 不飽和ポリエステル樹脂の原料組成

無水マレイン酸	2 モル
無水フタル酸	5 "
プロピレングリコール	5 "
ジエチレングリコール	2 "

表-2の配合を加熱して得られる反応生成物70部に対して、スチレンモノマー30部を加えて塗料用樹脂とする。硬化剤すなわち連鎖開始剤にはメチルエチルケトンペルオキシドの60%ジメチルフタレート溶液を、また促進剤にはナフテン酸コバルトの1.2%溶液(金属コバ

表-3 硬化剤溶液および促進剤溶液の配合量

試料記号	樹脂	硬化剤	促進剤
A	100 部	1 部	1 部
B	100 "	2 "	2 "
C	100 "	3 "	5 "

図-1 試験片塗装用器具

ルト含有量 1.2%, 溶剤はミネラルスピリット-キシレン混合溶剤)を使用した。硬化剤溶液および促進剤溶液の樹脂に対する配合量は表-3 に示した3種類を使用した。

試験片の塗装は図-1 に示した塗装用具を準備して、塗膜厚さが一樣になるようにして行なった。後述するように樹脂硬化過程の追跡は 20, 30, 40°C の3種類の温度で実験した。したがって塗装に際してもそれぞれの温度にあらかじめ樹脂塗装, 用具などを保持しておいて使用した。塗装を終了した試験片は重量測定を行なった後, たちちに粘弾性測定装置に取り付け, 以下に述べる実験に使用した。

4. 不飽和ポリエステル樹脂の硬化機構

図-2~4 に各試料の硬化過程における第3次高調波での E_2 , および E_2' の変化を図示した。本測定法の特徴であるが, 弾性率の値が 10^9 dyne/cm^2 以下になると測定値は不正確となり, 10^8 dyne/cm^2 以下では測定は不可能になる。したがって塗装直後の粘弾性特性の変化は得られてないが, それでも各試料の硬化特性の差をきわめて明らかに知ることができる。すなわち硬化時の温度が高いときほど, また硬化剤の配合量が多いときほど, E_2 の値の増大がすみやかであることは容易に知ることができる。硬化の進行に伴って E_2 の増大することはきわめて当然であるが, E_2' の減少する過程において極大の存在を確認したことは, 塗料の乾燥過程を考察する上で重要な意義を持つものと考え。 E_2' は塗膜が外力を受けた場合の内部摩擦あるいは動的粘性率に対応するもので, 液状の塗料が乾燥が進むにつれて粘ちょうとなり, E_2' の値は次第に大となるが, 乾燥がさらに進んで塗膜分子の運動が制限を受けるようになると, E_2' は減少に

図-5 硬化時における弾性率の変化

図-3 硬化時における弾性率の変化 (試料B)

図-4 硬化時における弾性率の変化 (試料C)

転じると定性的に解釈することができる。すなわち E_2' に現われる極大は塗膜が凍結域に入る時点を示していると考えることができる。塗装後 E_2' が極大に達するまで

の時間を $t_{E'}$ で表わすことにして、 $t_{E'}$ における E_2 の値を比較して見ると、各試料とも約 1.5×10^{10} dyne/cm² 程度を示していて、 E_2 がこの程度の大きさになると分子運動が束縛を受けるようになると考えられる。樹脂の硬化は $t_{E'}$ を過ぎた後も進行を続けるが、 $t_{E'}$ 以後の E_2 の変化は比較的少ないのに比べて、 E_2' の方はかなり大幅に変化するのが見られ、塗膜の硬化過程を解明するには E_2 よりも E_2' に着目した方が有利でないと考えられた。また $t_{E'}$ が硬化の第1段階の終了する時期を示すとすれば $t_{E'}$ の逆数は樹脂の硬化速度に比例していると考えられる。図-5 は $t_{E'}$ の逆数の対数を縦軸に、乾燥時の温度を絶対温度で表わしてその逆数を横軸にとって、乾燥速度と温度との関係を図示したものがある。図-5 では A, B, C の3種類の試料の間に平行関係が得られておらず、この理由は明らかではないが、乾燥のおそい試料は空中の酸素の禁止剤的作用を余計に受ける、あるいは後述するように硬化途次におけるスチレンの揮発量が多いなどの理由のために、硬化の機構が他の場合に比べて幾分変化しているためでないと想像される。

図-5 不飽和ポリエステル樹脂の硬化速度

ラジカル機構による重合反応では反応速度は硬化剤濃度の $1/2$ 乗に比例するといわれているが、図-5 に示した結果からは、 $1/t_{E'}$ は硬化剤濃度に対し $1/2$ より大きなべきで比例しているように思われ、同時に使用した促進剤の量の影響も考慮すると、ゲル化後における不飽和ポリエステル樹脂の硬化速度は硬化剤使用量に比例していると想像される。なお、いわゆるゲル化、あるいは JIS などの塗料試験法の中の指触・半硬化・硬化乾燥などが本測定結果のどの時点に対応しているかを調べて見たが、明確な相関関係は認められなかった。ゲル化の時点を検出するには本測定法で測定可能な弾性率の下限をさらに低い方に広げ必要があるが、ある程度の改良を加えることにより不可能ではないと思われる。また JIS

という半硬化乾燥は $t_{E'}$ のしばらく前、すなわち E_2 が 10^{10} dyne/cm² 程度の値を示す時点に対応するように思われた。不飽和ポリエステル樹脂は内部が硬化しても表面はべとつくことがあるので、これらの関連を調べる目的には他の樹脂を使用した方がよい。

5. 硬化塗膜の動的粘弾性

4 の測定を終了した試験片を 120°C で4時間加熱して塗膜を完全に硬化させたものについて、第3次高調波での E_2 、および E_2' の温度依存性を測定した。測定結果は図-6 および図-7 に示したとおりである。 $20 \sim 40^\circ\text{C}$ で硬化させたときの塗膜の粘弾性と、加熱後のそれとを同じ温度で比較すると、 E_2 の値に幾分の増加は見られるが、その程度は大きくなく、特にCの試料での増加は少なくなったり、硬化剤使用量が多い場合は比較的短い時間のうちに最終弾性率の値に近づくことが推察される。一方 E_2' の方は加熱によりいずれの試料もかなり小さな値を示すように変化していることが顕著に認められる。

図-6 硬化不飽和ポリエステル樹脂の動的ヤング率

図-7 硬化不飽和ポリエステル樹脂の損失ヤング率

塗膜の粘弾性におよぼす硬化条件の影響に関しては、本実験の範囲内では大きな差異は認められなかったが、図-6, 7 より判断すると温度よりも硬化剤の方が影響が大きいように感じられた。硬化塗膜の E_2 は高温 (120

°C) 時, 低温 (20°C) 時とも A が大で B, C の順に小さくなっており, また E_2' が極大を示す温度は A が最も低く (約 65°C), B (約 70°C), C (約 75°C) と順に高くなっているのが認められた。他方, 硬化時の温度は, 高いときほど E_2 の高い塗膜を与えるような傾向が見られるがデータがばらついているので断定はできない。前述したように C は A に比べて E_2' が極大になる温度が高いにもかかわらず, E_2 が逆に A よりも低くなっている事実は一見奇異に感じられる。この点については今後研究を進める予定でいるが, 現在, 本実験で使用した硬化塗膜の組成についてつぎの二つの問題のあることが判明している。その第一は不飽和ポリエステル樹脂の硬化の際に幾分の重量減少を生じるという事実で, 減少の程度は硬化剤の配合量が少ないときほど大である (図-8 参照)。この重量減少は樹脂組成中のスチレンモノマーの空中への散逸を示すものであり, したが

図-8 不飽和ポリエステル樹脂の硬化時におけるヤング率

ってここで見られた塗膜間の性質の差異はスチレン含有量の差によるとも考えられる²⁾。問題の第二番目は硬化剤および促進剤を溶かすのに使用した溶剤の影響である。すなわち C は A に比較して当然これらの溶剤を多く含んでいる訳で, 促進剤用の溶剤 (ミネラルスピリット + キシレン) は硬化途中で失われるとしても, 硬化剤用溶剤のジメチルフタレートは塗膜中に残存すると考えられ, C は A に比べて 5 倍の量のジメチルフタレートを含む計算となる。以上に述べたように同一の樹脂を使用しながら硬化条件の差により硬化塗膜の化学組成に差を生じていることが想像され, 図-6, 7 に見られる粘弾性の差は, 分子の結合様式の違いに起因しているのか, 化学組成の差によるものかは現在の段階では不明である。参考のために硬化塗膜についてアセトン可溶物の含有量および密度を測定した結果を表-4 示しておく。なお密度は密度こう配管を使用して測定したものである。

表-4 のアセトン可溶物の量に関しては一定の傾向は認められないが, 密度については A が最大で, B, C の

表-4 硬化塗膜のアセトン可溶物および密度

試料	硬化温度 (°C)	アセトン可溶物 (%)	密度 (25°C)
A	20	10.0	1.281
	30	18.9	1.285
	40	14.9	1.282
B	20	9.6	1.263
	30	12.1	1.267
	40	10.0	1.262
C	20	15.6	1.252
	30	10.2	1.256
	40	10.7	1.262

順に小さくなっていることが認められ, かつ硬化時の温度はあまり影響のないことが示されている。

6. あとがき

前報で報告した不飽和ポリエステル樹脂パテの硬化の研究において, 硬化剤を多く使用すると硬化速度は大となるが, 塗膜の弾性率は必ずしも大とはならない, また硬化剤配合量の少ない塗膜は高温での弾性率が低いことを結論として述べた。本研究の結果では前報の結論と大部分の点では一致する結果が得られたが, 一部相反する結果の得られたものもあった。その理由は使用試料の組成および製造条件が違うためと考えられるが, 5 で述べたような塗膜組成に相違を生じていることもあるので, この点についてはなお検討を加える予定でいる。

不飽和ポリエステル樹脂の硬化反応機構の研究は未反応物の定量など化学的手段により普通行なわれている。本報告では, このような化学の見地から論じた硬化反応機構との対応についてはふれなかったが, レオロジカルを性質の変化と, 化学的变化との対応を明らかにすることは, 単に塗料の乾燥の問題だけではなく, 一般合成樹脂類の硬化機構の解明にも役立つので, 今後はこのような方向に研究を進めるべきではないかと考える。本研究を行なうに際し, 大日本インキ化学工業株式会社植木憲二博士より多大の援助をいただいた。同氏に対し深謝の意を表する次第です。

参 考 文 献

- 1) 今井, 大川, 色材, 38, 424 (昭 40)
 - 2) 高橋, 色材, 37, 155 (昭 39)
- (昭 41. 4. 3 日本化学会第 19 年会発表)