Pigment Effects on the Adhesive Strength of Coating Films

Masuo MIZOGUCHI* and Kenji UEKI**

*Kashu Co. Ltd.**

*Institute of Vocational Training***

Abstract

The experiments were carried out to obtain the informations of the effects on the adhesive strength of coating films with some factors such as the kinds of pigment, pigment volume concentration and so on.

The samples were nitrocellulose lacquer, acrylic lacquer and alkyd resin paint. Paints were prepared in various pigment volume concentrations with rutil titanium dioxide and carbon black pigments.

Adhesive strength (Adherometer, ultrasonic wave method and crosshatch test), stress-strain properties and pigment interactions for the respective coating films were determined.

Generally, the adhesive strength of the film increase with pigmentation. However, the cause and the factors which dominate the rate of increase of the adhesive strength are not clear.

From our experimental results, it was found that as the system in which the interaction between pigment and vehicle was large, that is, the system in which the adhesion of vehicle molecule on the surface of the pigment was good, as the increase tendency of the adhesive strength was remarkable.

* 8-12-5, Nishiogu, Arakawa-ku, Tokyo.

** 1960, Aihara, Sagamihara-shi, Kanagawa.

塗膜の付着強さに及ぼす顔料効果

溝 口 益 男*・植 木 憲 二**

要 旨

塗膜の付着に及ぼす顔料効果に知見を得る目的で、NC ラッカー・アクリルラッカー・アルキド樹脂塗料についてルチル形チタン白・カーボンブラックを用い種々の PVC の塗膜を調製し、付着強さ・応力～ヒズミ性・顔料/ビヒクル間相互作用を調べた。

実験結果をまとめると次のようである。

- (1) 一般に、付着強さ～PVC 関係曲線は極大値をもつ曲線を示し、その極大値は顔料およびビヒクルの種類により異なる。
- (2) 顔料/ビヒクル間相互作用は実験範囲内のビヒクルでは、NC ラッカー・アルキド樹脂が良好であった。アクリル樹脂はチタン白に対しては良好であったが、カーボンブラックに対しては良好でなかった。
- (3) これらの結果を考察し、顔料/ビヒクル間相互作用の大きい系ほど付着向上傾向が大きいようであることを明らかにした。

1. はじめに

塗膜の付着性に及ぼす顔料効果については古くから報告されている¹⁻⁶⁾。すなわち、一般に顔料容積濃度(PVC)の増大に伴い付着強さは増大するが、付着強さ～PVC 関係曲線は極大点を示して後下降する。このような極大点を示すことについては、(1) 顔料補強効果とバインダーの付着活性点(極性基)の減少との総合効果、(2) 顔料によるバインダーの無効の極性基の吸着にもとづく極性基の配列などが考えられるが、未だ明らかでない。顔料補強効果⁷⁻⁹⁾や塗膜の内部応力^{6,10)}が支配因子としてあげられる。また、前者に関連して顔料/ビヒクル間の相互作用も重要な因子と考えられる¹¹⁾が、付着強さと顔料/ビヒクル間相互作用とを直接関係づけた報告はないようである。

筆者らはバインダーとして NC/DBP・熱可塑性アクリル樹脂・アルキド樹脂を選び、典型的顔料であるルチル形チタン白(R-TiO₂と略す)およびカーボンブラッ

ク(CBと略す)を使用した PVC の一連に異なるエナメルを調製して、付着強さに及ぼす PVC の影響を測定した。同時に、塗膜の応力～ヒズミ性、(顔料補強効果)ならびに吸水率(顔料/ビヒクル間相互作用)の測定も行なって、付着向上の原因を追求した。

そして興味深い結果を得たので報告する。

2. 試料および試験法

2.1 試料

(1) NC ラッカー……市販の 1/2 秒 NC と DBP (不揮発分中 40% 添加) からなる透明ラッカーを調製し、市販の R-TiO₂ (R-820) および CB (ネオスペクトラ AG) とそれぞれ練磨してエナメルを調製した。混合溶剤の組成は次の通り。

酢酸エチル	25%
酢酸ブチル	25
酢酸セロリルブ	5
トルオール	45

(2) アクリルラッカー……市販の熱可塑性樹脂(アクリロイド B-66, デュポン社製)に DBP を固形分としてそれぞれ 3% および 10% 混合した 2 種の透明ラッカーをつくり、それぞれ R-TiO₂ および CB と練磨してエナメルを調製した。溶剤組成は次の通り。

昭和 48.6.29 受理

* カシユー(株)

東京都荒川区西尾久 8-12-5

** 職業訓練大学校

神奈川県相模原市相原 1960

MIBK	30%
トルオール	70

(3) アルキド樹脂塗料……市販の中油性あまに油変性アルキド樹脂(ベッコゾール 1334EL)を使用して前項と同様にエナメルを調製した。溶剤は MS, 乾燥剤は樹脂固形分に対し 6%ナフテン酸コバルト 1%+24%ナフテン酸鉛 1%を添加した。

2.2 試験片の調製と試験法

(1) 付着強さ試験……軟鋼板(150×70×0.5 mm)を #320 研磨紙で研磨し溶剤で脱脂した後、直ちに各試料を吹付塗装した。室内で 7 日間乾燥し、さらに 60~70°C/48 時間強制乾燥してこれを付着試験用試験片とした。平均膜厚 45±5μ。

付着強さ測定にはアドヘロメーター・ゴバン目・超音波付着試験機を用いた。アドヘロメーター¹²⁾では各試片につき 5 回測定し、その平均値を測定値とした。ゴバン目試験¹³⁾では各試片につき 5 回測定し、10 点法で評価してその平均値を測定値とした。超音波法¹⁴⁾では各試片につき 5 回測定し、ハク離までの平均秒数で表示した。測定水温は 10±1°C で行なった。

(2) 応力〜ヒズミ性測定……各試料をブリキ板(100×150 mm)に吹付塗装し、(1)項と同様な条件で十分乾燥した。アマルガム法によって 10×150 mm の遊離膜をつくり、これを応力〜ヒズミ測定用試験片とした。平均膜厚 80μ。

Instron 形万能材料試験機を用い 10 mm/分で引張試験を行なった。5 回の値を平均して測定値とした。測定温湿度 16~19°C/60~75% RH。

(3) 塗膜吸水率の測定……(2)と同様に調製した 25×25 mm (平均膜厚 80μ) の遊離膜を吸水率測定用試験片とした。

試験片を 24 時間水に浸セキした。この条件で平衡膨潤度に達した。塗膜の吸水率 Q は次式から算出した。

$$Q = \frac{W_s - W_0}{W_0} \times 100(\%)$$

W_s : 浸セキ後の塗膜重量

W_0 : 浸セキ塗膜を乾燥した後の重量

3. 結果と考察

3.1 塗膜の付着強さ

図-1, 2 にそれぞれアドヘロメーター付着強さに及ぼす R-TiO₂ および CB の PVC の影響についての測定結果を示す。図-3, 4 に同一試料についての超音波付着試験機による結果を示す。ゴバン目試験法による結果は、R-TiO₂, CB とともに、アルキド樹脂塗料ではすべて 10 点

Fig. 1. Dependence of PVC on the adherometer value, R-TiO₂-coating films

Fig. 2. Dependence of PVC on the adherometer value, CB-coating films

であったが、NC ラッカー・アクリルラッカーではすべて 0 点を示したので図示を省略した。このようにゴバン目試験法は付着良否の極端な差異は評価できるが、付着

Fig. 3. Dependence of PVC on the adhesive strength by ultrasonic wave method, R-TiO₂-coating films

強さの定量には不適當であると考えられる。

各種塗料の付着強さの極大値とこれに対応する PVC をまとめて表-1 に示す。

付着試験法が違えば当然その測定機構も異なるが、極大付着強さを与える PVC, PVC_{max.} や塗料の種類による順位などについて、アドヘロメーターと超音波法では比較的よく一致した結果を示した。ただ、アクリルラッカー黒エナメルのみが超音波法で極端に悪い結果を示した。この理由は明らかでない。

3.2 塗膜の応力～ヒズミ特性

繁雑をさけるために各試験片の応力～ヒズミ曲線の図

Fig. 4. Dependence of PVC on the adhesive strength ultrasonic wave method, CB-coating films

示を省略するが、いずれの系においても PVC の増大に伴い加成的に弾性率・抗張力は増加を示し破壊伸びは減少した。

そして、Reddy ら⁶⁾の実験結果のような抗張力～PVC 関係曲線が一定 PVC で極大を示す結果は得られなかった。

3.3 塗膜の吸水率

一般に顔料は水または各種溶剤に膨潤しない剛体と考えられるから、塗膜の吸水率はビヒクルにのみ依存すると考えてよい。しかし、実際には顔料の種類や PVC によって塗膜の吸水挙動は著しく変わる。

Table 1. Experimental results on adhesion

Pigment	Vehicle	Adherometer		Ultrasonic wave method	
		Max. adhesive value (g/mm)	PVC max. (%)	Max. adhesive value (sec.)	PVC max. (%)
R-TiO ₂	NC	150	5.6	78	5.6
	Acrylic (3% DBP)	110	19.2	53	19.2
	Acrylic (10% DBP)	120	19.2	58	19.2
	Alkyd	170	9.3	75	9.3
CB	NC	170	4.6	135	4.6
	Acrylic (3% DBP)	75	3.4	8	5.6
	Acrylic (10% DBP)	105	7.0	12	7.0
	Alkyd	250	4.6	146	4.6

Fig. 5. Relations between the water absorption of NC/DBP films and their PVC (Q =water absorption based on vehicle content)

Fig. 6. Relations between the water absorption of acrylic films and their PVC

Fig. 7. Relations between the water absorption of alkyd films and their PVC

Funke¹⁵⁻¹⁷⁾ は顔料/ビヒクル間相互作用の尺度として塗膜の透水率または吸水率 $\sim$ PVC 関係曲線を用いることを提唱した。すなわち、顔料/ビヒクル間が完全接着である系では PVC の増大に伴い吸水率 Q は一定または低下する。反対に顔料/ビヒクル間が不完全接着であれば、 Q は上昇し極大点を示すことを明らかにした。

図-5 $\sim$ 7 に各試片の $Q\sim$ PVC 関係の測定結果を示す。NC ラッカーおよびアルキド樹脂塗膜では、R-TiO₂、CB 系ともに、PVC の増大にともない Q 値は低下した。しかも、R-TiO₂ 系に比べ CB 系の方がこの低下の傾向が著しい。これら2種の顔料は粒子の形状・大きさ・分布状態その他表面状態などが著しく違う種類であるから、曲線の低下傾向即顔料/ビヒクル間相互作用の大小と断定することは困難である。しかし、この両系では R-TiO₂ に比べ CB の方が完全接着に比較的近いと考えてよからう。

アクリルラッカー系では、DBP の混合割合に関係なく、顔料粒子表面とビヒクル間が R-TiO₂ では完全接着、CB では不完全接着であることを明瞭に示す。

付着強さ $\sim$ PVC 関係曲線が極大点を示す理由は PVC の増大に伴い塗膜が強じんになること(顔料補強効果)と付着活性点を有する塗膜形成要素の配合比が低下するための活性点の減少との総合効果として付着強さが示されることによる。もちろん、塗膜の内部応力や応力緩和

Table 2. Relationship between adhesive value and pig./veh. interaction

Pigment	R-TiO ₂				C B			
Vehicle	Max. adhesive value (8 mm)	PVC max. (%)	Ratio*	Pig./Veh. interaction	Max. adhesive value (g/mm)	PVC max. (%)	Ratio*	Pig./Veh. interaction
NC	150	5.6	1.9	○	170	4.6	2.1	◎
Acrylic (3% DBP)	110	19.2	2.2	○	73	3.4	1.5	×
Acrylic (10% DBP)	120	19.2	2.0	○	105	7.0	1.8	×
Alkyd	170	9.3	1.9	○	250	4.6	2.8	◎

* Adhesive value at PVC max./Adhesive value of clear film.

の難易も重要な要因である。したがって、軟質の塗膜形成要素からなる塗膜では、顔料補強効果が特に顕著に現われる。また、付着試験機の測定機構にもよるが、実用塗膜の付着強さは塗膜/被塗物界面における純接着破壊強さばかりではなく、塗膜バルクの強さも付着強さに加味されて測定されることが多くの人々によって明らかにされている¹⁸⁾。

また、顔料自体は付着能力をもたないが、適度のPVCは塗膜形成要素の無用な付着活性点 (van der Waals 力による分子内環化や隣接ポリマー分子との引張り合いに消費される) を顔料表面に吸着させるために、かえって付着強さの向上に寄与する。この現象には限度があり、過度のPVCの増大は当然付着強さの低下をまねく。

われわれの実験結果について、付着強さ・その向上比 (PVC_{max.} の付着強さ/透明塗膜の付着強さ) などと吸水率測定から得られた顔料/ビヒクル間相互作用に関する知見とを対比して検討すると、きわめて興味深い。これらの結果をまとめて表-2 に示す。

いずれの試料についても顔料/ビヒクル間相互作用の大きい系ほど、顔料添加による付着強さの増加割合が著しいことが認められる。

塗膜の応力〜ヒズミ測定結果のみからは、顔料による付着向上の優劣は判定できないが、顔料/ビヒクル間相互作用を考慮すれば、より合理的にこれらの現象を説明することができよう。すなわち、相互作用の大きいエナメル系ほど付着向上に対する寄与率が高い。

4. 終 り に

塗膜の付着に及ぼす顔料の効果についてはすでにいくつかの報告がある。しかし、どのような種類の顔料が最も付着向上に有効であるかなどについては明らかでない。

われわれは NC・アクリル樹脂と R-TiO₂・CB の種々の組合わせ系についての実験結果に基づき、顔料/ビヒクル間相互作用が大きい組合わせほど付着向上に有効であろうと大胆に仮定した。しかしこの仮定の当否を確認するためには、さらに広範囲の系についての実験結果ならびに理論的裏付けが必要である。今後さらに検討する予定である。

文 献

- 1) Epstain : Epoxybased Adhesives, Sep. (1956)
- 2) Permoda, Carrick : *Official Digest*, 27, 653 (1955)
- 3) 植木憲二・高橋誠一 : 金表研究発表会 (1962)
- 4) 植木憲二 : 色材, 36, 557 (1963)
- 5) 佐藤弘三 : 色材, 39, 616 (1966)
- 6) J. N. Reddy, R. V. Rao, P. S. Sampathkumaran, M. A. Sivasamban : *J. Paint Tech.*, 44, 70 (1972)
- 7) 井上幸彦 : 高分子, 7, 388 (1958)
- 8) 植木憲二 : 色材, 36, 557 (1962)
- 9) 久下靖征・中道敏彦・藤井二十六・植木憲二 : 色材, 42, 495 (1969)
- 10) 牛尾清治・中根新一・植木憲二 : 色材, 44, 263 (1971)
- 11) 植木憲二 : 表面, 41, 386 (1968)
- 12) 植木憲二 : 表面, 7, 592 (1969)
- 13) 植木憲二 : 表面, 7, 589 (1969)
- 14) 早船義雄・渡辺秀則・植木憲二 : 色材, 45, 236 (1972)
- 15) W. Funke : *J. Oil Col. Chem. Assoc.*, 50, 942 (1967)
- 16) W. Funke : *J. Oil Col. Chem. Assoc.*, 54, 230 (1971)
- 17) W. Funke, U. Zorll, B. G. K. Murthy : *J. Paint Tech.*, 41, 210 (1969)
- 18) W. K. Asbeck : 9th FATIPEC Congress Book, p-78 (1968)