塗膜の付着に及ぼす溶剤組成の影響

千 田 七 郎*・植 木 憲 二**

* アトム化学塗料(株) 埼玉工場

加須市加須工業団地内

** 職業訓練大学校

相模原市相原 1960

The Effect of Solvent Composition on the Adhesive Strength of Coating Films

Shichiro CHIDA* and Kenji UEKI**

*Atom Chemical Paint Co. Ltd.

Kasu, Kasushi, Saitama

**Institution of Vocational Training

Aihara 1960, Sagamihara-shi, Kanagawa

Abstract

Relations between adhesive strength of coating films and properties of solvents, such as solubility and rate of evaporation, were studied.

Three typical coatings (NC lacquer, alkyd resin paint and amino-alkyd coating) were selected, and the samples were prepared in various solvent composition.

A series of the samples have various solvent-diluent ratio, and another series have different evaporation rate. Adhesive strength of the films was determined by the Adherometer, cross cut test and spiral cut test. Meanwhile, stress-strain of the films was measured and general paint film tests were carried.

Results are summarized as follows.

(1) It was generally found that with poor solvent systems, adhesive properties decreased. This phenomenon was remarkable with air drying type coating films (NC lacquer and alkyd resin films), but not so clear with baking type films (amino-alkyd coatings).

(2) With fast evaporative solvents, adhesive properties decreased.

(3) The results described above were discussed from the viewpoint of the state of vehicle polymer in the solutions and wettability of substrate surfaces by the solutions.

要 旨

塗膜の付着性におよぼす溶剤組成の影響を明らかにする目的で、典型的溶剤形塗料3種(ニトロセルロースラッカー・アルキド樹脂塗料・アミノアルキド樹脂塗料)を選び、付着性と溶剤の溶解力ならびに揮発速度との関

昭和 50.2.3 受理

係を検討した。付着強さの評価にはアドヘロメーター・ゴパン目および描画試験機を用いた。同時に、Instron 形万能材料試験機による塗膜の応力〜ひずみ関係測定および JIS 法 (K 5400) による塗料一般試験も行なった。実験結果をまとめると次のようである。

(1) 溶剤組成が貪溶媒系の塗料ほど、一般に付着性は低下する。この傾向は自然乾燥形塗料(ニトロセルロ

ースラッカー・アルキド樹脂塗料)では顕著であるが、焼付塗料(アミノアルキド樹脂塗料)では不明確であった。

(2) 溶剤の揮発速度が大きい系の塗料ほど、一般に付着性は低下する。

(3) 以上の結果について考察した。

1. はじめに

塗料の理想的姿の1つは無溶剤形であるので、公害ならびに省資源対策の観点から、ハイソリッド形塗料・無溶剤形塗料・粉体塗料など新しい塗料が最近非常に注目されている。しかし、古くからある溶剤形塗料は作業性・塗面状態・経済性などに捨てがたい特長をもっているため、相変わらず塗料の主流を占めている。

溶剤組成は塗膜形成過程(乾燥)・作業性・塗面状態・上塗り適性・塗膜の機械的諸性質・塗料の安定性・顔料分散などに大きな役割りを演じる。したがって、これらの性質におよぼす影響については多数報告されている。最近、Funke¹⁾、日比²⁾、Gribkova ら³⁾は塗膜物性におよぼす溶剤組成の影響について興味深い報告を発表し、希釈剤の配合は単に増量または経済的利点からばかりで

なく、塗膜物性の改善の観点からも重要であることを明らかにした。溶剤組成は以上のような塗膜バルクの物性に大きな影響を与えるばかりでなく、付着性にも影響することが予想されるが、それについての報告はほとんどない。

われわれは塗膜の付着性におよぼす溶剤組成の影響について知見を得る目的で、現在広く使用されている典型的溶剤形塗料(ニトロセルロースラッカー・アルキド樹脂塗料・アミノアルキド樹脂塗料)を選び実験を行なった。すなわち、溶剤の溶解力または揮発速度が一連に異なる組成の塗料を調製して付着性を評価し、溶剤組成と付着強さの関係を明らかにし新しい知見を得たので報告する。なお付着強さの測定ばかりでなく、遊離塗膜の応力〜ひずみ関係と塗料一般試験(JIS法)も同時に測定し、結果の考察の資料にした。

2. 試料と試験法

2.1 試料

(1) ニトロセルロース(NCと略す)ラッカー

市販のNCおよびアルキド樹脂を用い、次のような固形分比のラッカークリヤーを調製した。

Table 1. Solvent composition of samples

Solubility		Wt. % of solvent in total solvent							
NC Lacquer	Toluene-BuAc. Conc. of toluene (IPA etc. are the same.)	Clear Enamel		11 8	28 19	46 31	64 53	66 56	
Alkyd Resin	IPA-Xylene	Medium oil (Linseed)	C	0	14	27	42	52	
			E	0	15	31	48	50	
	Conc. of xylene (MS is the same.)	Long oil (Soya)	C	0	18	36	54	69	
			E	0	21	41	61	70	
Aminoalkyd Resin	BuOH.-Xylene Conc. of BuOH.	Clear Enamel		8 4	19 23	28 41	39 59	47 77	
			Evaporation Rate						
NC Lacquer	EAc.-BuAc. Conc. of EAc. (IPA etc. are the same.)	Clear Enamel		0 0	17 12	34 26	49 35	63 53	
Alkyd Resin	Gasoline-MS.	Medium oil (Linseed)	C	0	16	31	46	66	
			E	0	18	36	53	70	
	Conc. of gasoline	Long oil (Soya)	C	0	18	38	52	72	
			E	0	20	39	60	80	
Aminoalkyd	Gasoline-MS. Conc. of gasoline (BuOH. and xylene are the same.)	Clear Enamel		0 0	11 20	20 40	29 60	39 79	

C : Clear E : Enamel

RS 1/2 秒 NC (IPA 25% 湿潤) 35 部
大豆油変性アルキド樹脂 (油長 41%) 50
DBP 5

ラッカーエナメルは市販のラッカー白エナメルに対し、固形分比で上記大豆油変性アルキド樹脂を 20% 添加して試料とした。

(2) アルキド樹脂塗料

市販のあまに油変性アルキド樹脂 (油長 52%) および大豆油変性アルキド樹脂 (油長 65%) に対し、それぞれドライヤーを添加してアルキド樹脂ワニスを調製した。ドライヤーの組成は樹脂固形分に対し、6% ナフテン酸コバルト 0.5% + 24% ナフテン酸鉛 0.5% とした。

上記ワニスの固形分 45 部に対しルチル形チタン白 55

部を加え、ロール練摩後ワニスと同様のドライヤーを添加して、あまに油変性アルキド樹脂白エナメルと大豆油変性アルキド樹脂白エナメルを調製した。

(3) アミノアルキド樹脂塗料

市販のブチル化メラミン樹脂 3 部と大豆油変性アルキド樹脂 (油長 41%) 7 部 (いずれも固形分比) を混合して、アミノアルキド樹脂クリヤーを調製した。

上記クリヤーの固形分 45 部に対しルチル形チタン白 55 部を混合、ロール練摩してアミノアルキド樹脂白エナメルを調製した。

これら各試料の溶剤組成を表-1 に示す。

2.2 試験片の調製と試験法

(1) 付着強さ測定

Table 2. Effect of solubility of solvent on coating properties

Lacquer Clear	Conc. of toluene (%)	11	28	46	64	66
	Pencil test	5H	4H	2H	3H	3H
	Impact test	×	×	×	×	×
	Bending test	×	×	×	×	×
	Conc. of toluene (%)	8	19	31	53	56
Enamel	Pencil test	H B	H B	H B	H B	H B
	Impact test	△	△	○	○	△
	Bending test	○	△	○	○	○
	Conc. of IPA (%)	0	14	27	42	52
Alkyd Linseed medium Clear	Pencil test	H B	H	H	3H	H
	Impact test	×	×	×	×	△
	Bending test	○	○	○	○	○
	Conc. of IPA (%)	0	15	31	48	50
Enamel	Pencil test	3H	3H	3H	F	F
	Impact test	×	×	×	×	×
	Bending test	×	×	×	×	×
	Conc. of IPA (%)	0	18	36	54	69
Soya long Clear	Pencil test	H	F	F	H B	F
	Impact test	△	△	×	△	×
	Bending test	○	○	○	○	○
	Conc. of IPA (%)	0	21	41	61	71
Enamel	Pencil test	F	F	F	F	F
	Impact test	×	×	×	×	×
	Bending test	○	△	△	△	×
	Conc. of BuOH (%)	8	19	28	39	47
Aminoalkyd Clear	Pencil test	2H	2H	3H	2H	2H
	Impact test	△	△	△	△	△
	Bending test	×	×	×	×	×
	Conc. of BuOH (%)	4	23	41	59	77
Enamel	Pencil test	2H	2H	3H	3H	2H
	Impact test	△	△	×	△	×
	Bending test	×	×	×	×	×
	Conc. of BuOH (%)	4	23	41	59	77

軟鋼板 (150×70×1 mm) を #320 と #400 のサンドペーパーで研摩, 清浄にした後直ちに各試料を吹付け塗布した。十分乾燥した塗膜について物性を試験する目的で, 次のように乾燥硬化して測定用試験片とした。

NC ラッカー: 2 日間放置 +45±2°C/12 時間強制乾燥

アルキド樹脂塗料: 2 日間放置 +50±2°C/96 時間強制乾燥

アミノアルキド樹脂塗料: 2 時間セッティング +80±2°C/3 時間焼付

付着強さの評価にはアドヘロメーター・ゴバン目および描画試験機を採用した。各試験片につきアドヘロメーター⁴⁾では4回測定し, その平均値を測定値とした。ゴバン目試験⁴⁾では4回測定し, 10 点法による評価の平均値を測定値とした。描画試験⁴⁾では2回測定し, 10 点法による評価の平均値を測定値とした。

(2) 応力~ひずみ性測定

各試料を溶剤脱脂したプリキ板 (110×120×0.3 mm) に吹付け塗布し, (1)項と同様に乾燥硬化した後, アマルガム法により 10×110 mm の遊離塗膜をつくった。これを応力~ひずみ測定用塗膜とした。

Instron 形万能材料試験機を用い, 引張速度 10 mm/

分で引張試験を行ない, 応力~ひずみ曲線を得た。5 回の測定値を平均した。

(3) 塗料一般試験

(1)項と同様に塗布・乾燥した試験片について, JIS K 5400 塗料一般試験法に準じ, 鉛筆引かき試験 (6.14)・耐衝撃性 (6.13)・耐屈曲性 (6.15) を試験した。

3. 結果と考察

3.1 付着に及ぼす溶剤の溶解力の影響

各種塗膜の付着におよぼす溶剤の溶解力の影響についての実験結果を図-1~3 に示す。塗膜の応力~ひずみ曲線から求めた諸物性, たとえば抗張力・伸び・モジュラスなどに及ぼす溶剤の溶解力の影響については, 筆者らの一人がすでに報告²⁾しているので, アルキド樹脂塗膜についてのみ参考として図-4 に示す。また, 塗料一般試験の結果を表-2 に示す。

図-1~3 から, 系の溶解力が低下するにともない塗膜の付着性は一般に低下することがわかる。しかも当然予

Fig. 1. Effect of solubility of solvent on adhesive property of lacquer films (Toluene-BuAc)

Fig. 2. Effect of solubility of solvent on adhesive property of alkyd paint films (IPA-Xylene)

想されるように、この傾向は高分子量ポリマー (NC) を含むラッカー系で最も明瞭であり、アルキド樹脂系がこれに次ぎ、溶剤揮発後も焼付過程である程度流動すると考えられるアミノアルキド樹脂系ではあまり明瞭でない。

中油性アルキド樹脂塗料では、少量の IPA 混合でアドヘロメーター付着強さの上昇が見られるが、長油性

Fig. 3. Effect of solubility of solvent on adhesive property of aminoalkyd film (BuOH-Xylene)

Fig. 4. Effect of solubility of solvent on properties of soya modified alkyd paint films (IPA-Xylene)

アルキド樹脂塗料ではそのような現象は認められない (図-2)。同じ試料についても、測定精度のやや劣るゴバン目および描画試験の結果では、上述の現象は認められず IPA 濃度の増大にともない塗膜の付着性は低下する。中油性アルキド樹脂に見られるこのような例外はアルキド樹脂の極性が比較的高いめ、少量の IPA の添加は、その S.P. 値から予想されるように、系の溶解力を増大することに基因すると考えられる。

またアミノアルキド樹脂エナメルのアドヘロメーターおよび描画試験において、ブタノール濃度 50% 付近でその付着値がわずかに低下することが認められる (図-3)。アミノアルキド樹脂塗料はアルキド樹脂 (比較的非極性) とアミノ樹脂 (比較的極性) の混合物であるため、系の溶解力の考察は単一ビヒクル系のそれに比べ複雑である。アルキド樹脂に対してはキシロールが、アミノ樹脂に対してはブタノールが良溶媒になる。恐らくブタノール濃度 50% 付近は両種の樹脂に対する総合的溶解力の点からはあまり好ましい溶剤組成でないと思われる。

以上のような多少の例外はあるにしても、一般的には溶解力の増大にともない付着性は増大する。その原因として次の 2 つが考えられる。すなわち、

(1) 良溶媒系ではポリマー分子の糸まり状態は食溶媒系のそれに比べ比較的ルーズである。したがって、ポリマー分子の付着活性点 (極性基) がポリマー分子内部

Fig. 5. Effect of evaporation rate of solvent on adhesive property of lacquer films (EAC-BuAc)

にとじこめられる確率が少なく、有効な付着活性点が多いと考えられる。

(2) 良溶媒系の溶液粘度は貧溶媒系のそれに比べ低いから、ビヒクルポリマー分子の拡散が容易である。このことはポリマーの活性点が被塗物表面の活性点に容易に接近することを意味し、有効な付着の確率が大い。

系の溶解力増大にともなう付着性の増大は上述の2因子(ポリマーの有効付着活性点の増大と拡散容易)の総合結果と考えられれば、合理的に説明できる。

塗膜の付着性は鉛筆引き・耐衝撃・耐屈曲試験からも、ある程度評価できることが予想される。しかし、一部の結果(表-2のあまに油変性アルキド樹脂エナメル)の鉛筆引き試験を除き、この実験の溶剤組成範囲内では、塗料一般試験法からは有意な結果は認められなかった。

3.2 付着に及ぼす溶剤の揮発速度の影響

各種塗膜の付着におよぼす溶剤の揮発速度の影響を図

Fig. 6. Effect of evaporation rate of solvent on adhesive property of alkyd paint films (Gasoline-MS)

-5~7に示す。塗膜バルクの諸物性におよぼす影響の一例(あまに油変性アルキド樹脂塗膜)を図-8に示す。また、一般試験結果を表-3に示す。

図-5~7から明らかであり、また経験的にも知られて

Fig. 7. Effect of evaporation rate of solvent on adhesive property of amino-alkyd film (Gasoline-MS)

Fig. 8. Effect of evaporation rate of solvent on physical properties of linseed modified alkyd paint films (Gasoline-MS)

Table 3. Effect of evaporation rate of solvent on coating properties

Lacquer Clear	Conc. of EAc (%)	0	17	34	49	63
	Pencil test	5H	3H	2H	3H	4H
	Impact test	×	×	×	×	×
	Bending test	×	×	×	×	×
Enamel	Conc. of EAc (%)	0	12	26	35	53
	Pencil test	H B	H B	H B	H B	H B
	Impact test	△	△	△	△	×
	Bending test	○	×	×	△	×
Alkyd Linseed medium Clear	Conc. of gasolin (%)	0	16	31	46	66
	Pencil test	2H	2H	H	H	H B
	Impact test	×	×	△	×	×
	Bending test	○	○	○	○	○
Enamel	Conc. of gasolin (%)	0	18	36	53	70
	Pencil test	H	H	H	H	H
	Impact test	×	×	×	×	×
	Bending test	×	×	×	×	×
Soya long Clear	Conc. of gasolin (%)	0	18	36	52	72
	Pencil test	F	H B	2B	2B	B
	Impact test	△	×	△	△	×
	Bending test	○	○	○	○	○
Enamel	Conc. of gasolin (%)	0	20	39	60	80
	Pencil test	H	F	H B	H B	B
	Impact test	×	×	×	×	×
	Bending test	△	△	×	×	×
Aminoalkyd Clear	Conc. of gasolin (%)	0	11	20	29	39
	Pencil test	2H	2H	3H	3H	3H
	Impact test	△	△	△	△	△
	Bending test	×	×	×	×	×
Enamel	Conc. of gasolin (%)	0	20	40	60	79
	Pencil test	2H	3H	3H	2H	H
	Impact test	×	×	×	×	×
	Bending test	×	×	×	×	×

いるように、溶剤の揮発速度の増大にともない塗膜の付着性は一般に低下することがわかる。溶剤の揮発速度の増大にともない、塗装した塗料の不揮発分の上昇速度が増大して系の粘度が急速に上昇するため、被塗面に対するポリマーのヌレ（拡散）が困難になる。このことは被塗物表面に対するビヒクルポリマーの活性点の配向が困難になることを意味し、塗料の被塗物表面への接近を不十分にし、有効接触面積を減じ付着強さを小さくする。

遊離塗膜の応力～ひずみ曲線から求めた塗膜バルクの諸物性におよぼす溶剤の揮発速度の影響（図-8）は各試料ともほぼ同じ傾向を示す。すなわち、溶剤の揮発速度の増大にともない、抗張力は低下し破壊伸びおよびモジ

ュラスはあまり影響を受けない。このような現象についてはすでに論述されているように^{1),2)}、溶液中におけるポリマーの糸まり状態からよく説明できる。

塗料一般試験法による耐衝撃および耐屈曲試験結果からは、本実験範囲内の組成の変化にもとづく付着性の評価はほとんどできない（表-3）。しかし、測定機構から予想できることであるが、鉛筆引かき試験からはこの現象の傾向が比較的明らかにされる。

4. ま と め

塗膜の付着におよぼす溶剤組成の影響を明らかにする目的で、典型的溶剤形塗料3種（NC ラッカー・アルキ

ド樹脂塗料・アミノアルキド樹脂塗料)を選び実験を行った。溶剤/非溶剤比の異なる一連の試料および溶解力がほぼ等しく揮発速度の異なる2種の溶剤を混合した一連の試料を調製して、付着性との関連を検討した。

付着強さの評価にはアドヘロメーター・ゴパン目および描画試験機を用いた。同時に、Instron 形万能材料試験機による塗膜の応力〜ひずみ関係測定および JIS-K-5400 による塗料一般試験も行なった。

実験結果をまとめると次のようである。

(1) 食溶媒系溶剤組成の塗料ほど一般に付着性が低い。この傾向は自然乾燥形塗料(ラッカーおよびアルキド樹脂塗料)では顕著であるが、焼付塗料(アミノアルキド樹脂塗料)ではほとんど認められなかった。

この原因はビヒクルポリマー分子の糸まり状態は良溶媒系では食溶媒系のそれに比べルーズなため、ポリマー

の有効付着活性点の数が增加することと塗料粘度の低下にともなうヌレの向上と考えられる。

(2) 溶剤の揮発速度の大きい系ほど一般に付着性は低下する。この原因はヌレ現象の低下で説明できる。

(昭和49年10月23日色材協会研究発表会報告)

研究費の一部を提供されたセルロイド硝化綿工業会に深謝します。

引用文献

- 1) W. Funke, U. Zorll: X FATIPEC Congress Book, p. 193 (1970)
- 2) 日比輝義・植木憲二: 色材, 46, 587 (1974)
- 3) N. J. Gribkova et al.: XII FATIPEC Congress Book, p. 581 (1974)
- 4) 南 誠佑: 色材, 45, 370 (1972)

刊行物紹介

(現代無機化学講座 8)

反応速度と触媒

田 丸 謙 二 編
15cm×21.5cm 278 頁
(株)技報堂刊 1,900 円
(昭和 48 年 3 月)

“触媒作用”の重要性は広く公知の事実である。この問題の本質へのアプローチは、理学・工学の分野をとわず極めて重要なことである。本書は、いわゆる教科書的というよりも、意識的に思考するにはどんなとらえ方があるかを主体に執筆されている。すなわち、著者らのそれぞれの個性的なタッチで記述されている。具体的にはつぎに示す本書の構成内容より主旨を理解することができよう。カッコ内は若干の記述内容である。

第1章 化学反応の速度と機構(全反応速度、反応速度式と反応中間体の特徴、触媒によって促進される反応、全反応の成り立ち)

第2章 触媒反応速度の測定(反応系と速度測定)

第3章 固体表面現象の研究(吸着測定法、電界顕微鏡、イオン顕微鏡、分光・電子分光的方法)

第4章 固体触媒反応における吸着と触媒反応の機構(吸着現象、反応機構の決定法、反応中間体と機構)

第5章 金属の触媒作用(化学吸着、金属表面と表面化合物の構造、金属表面における反応)

第6章 酸化物の触媒作用(酸化物の触媒作用の特徴、気体の吸着、触媒作用と物性、酸素の活性化とその反応、炭化水素の選択酸化)

第7章 酸塩基触媒作用(固体酸塩基の定義・種類・性質・測定法)

第8章 金属錯体による触媒作用(反応例、特徴)

第9章 Electron Donor-Acceptor 錯体による触媒作用(EDA 錯体による水素交換・添加反応、アンモニア合成、生体反応における EDA 錯体の役割)

第10章 生体触媒(酵素の特徴、定常状態における酵素反応の速度論的解析、前定常状態における酵素反応の解析、活性中心、酵素の構造と活性中心の構造)

以上のように、触媒作用全般にわたっての説明がなされているので、基本的な問題点のキャッチには好適書であろう。なお、本書は全体的にみて、理論はもちろんのこと多くの実験データが図・表あるいは式の展開の形で導入・記述されている点読みやすいと思われる。参考書的に利用が望まれる。

(小石真純)