(色材, 56 [3] 159-170. 1983)

相 溶 性 と 付 着

佐 藤 弘 三*

1. は し が き

塗料および接着剤などは多様な要求性能を満足させるためにポリマーブレンドを行っており、コーティング技術の基本は配合技術であるといわれている。長所短所を補い合うポリマーブレンドはその組合せや配合比により自在に性質が変えられ、コーポリマーよりも融通性が高いという特徴がある。またポリマーブレンド系の性質は構成ポリマーの種類だけでなく、そのブレンド系内における分散状態やポリマー間の相互作用の程度により大きく変化するから、塗料工業ではポリマーブレンドは単なる便宜の手段でなく、むしろ積極的な意味で利用されている。さらに塗料に使用されるポリマーは概して平均分子量が小さく、分子構造中に極性基を有するものが多いので、比較的ポリマーブレンドで相溶する場合が多い。したがって、塗料工業では古くから相溶性理論がなくても、経験的な技術蓄積により問題を解決しつつ、塗料技術を確立してきた。

高分子材料の改良を新しい観点から見直すという考えから、2種類以上のポリマーを成分とする高分子多成分系の重要性が再認識されている。最近では図-1に示すように、ポリマーブレンドやブロックおよびグラフトコーポリマーなどの高分子多成分系に対して“ポリマーアロイ (polymer alloy)”という言葉も使用されている¹⁾。ポリマーブレンドに関する理論的および実験的研究が進むとともに、従来の「異種ポリマーは相溶しない」という概念も変ってきている。塗料工業もこのポリマーブレンドに関する最近の成果を積極的に取り入れて活用し、技術の向上を計る必要がある。

ポリマーブレンドの場合まず問題になることは、異種

ポリマー間に相溶性があるかどうかということである。この相溶性は異種ポリマー同士が分子状ないしはセグメント状の次元で相互溶解すれば相溶したといい、このような相互溶解が実現されないで相分離の状態であれば、これを非相溶であるという。

一般に塗膜は透明性を有し、付着の良いことが必要条件であるから、相溶するポリマーブレンド系から構成されることが原則である。しかし、塗膜の力学的物性は完全相溶性よりも幾分相溶性の悪いミクロ不均一系の方が温度感受性が小さく、かつ低温でもろくないなどの好ましい点も多い。したがって、塗膜の透明性が許容される範囲内で、ミクロ不均一系を使用することも力学的物性を向上させる手段となる。

塗料工業におけるポリマーブレンドと相溶性については植木²⁾、佐藤³⁾、高橋⁴⁾により紹介されているが、本文ではその後の文献を中心にしてポリマーブレンドにおける相溶性理論と相溶性の試験方法について概観し、さらに塗膜の相溶性と付着の関係について言及する。

2. 相 溶 性 の 理 論

2.1 "Flory-Huggins-Scott の理論"^{5,6)}

平衡系の熱力学によると、2成分系の相溶性-非相溶性は混合による Gibbs の自由エネルギー変化 ΔG に対する混合エンタルピー ΔH および混合エントロピー ΔS の寄与によって決まるという。

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (1)$$

ここで、 T は絶対温度である。

Flory-Huggins-Scott 理論によると、 ΔG は次のよう

氏名：(さとう こうぞう) 現職：(株)寺岡製作所研究開発部佐野分室長、趣味：読書、囲碁 経歴：昭和 28 年新潟大学工学部応用化学科卒、同年日本自動車(株)国立塗料工場入社、昭和 36 年三菱レイヨン(株)入社、昭和 56 年寺岡製作所入社、技術士(化学部門)専門は高分子および塗料物性の研究

昭和 57.10.5 受理
Compatibility and Adhesion
Kozo Sato

* (株)寺岡製作所佐野工場
栃木県佐野市栄町 12-2 (〒327)

図-1 高分子材料の分類¹⁾

に表わされる。

$$\Delta G = RTV \left(\frac{v_1}{m_1} \ln v_1 + \frac{v_2}{m_2} \ln v_2 + \chi v_1 v_2 \right) \quad (2)$$

ここで、 V は混合系の分子体積、 R はガス定数、 v_1 と v_2 はポリマー1および2の体積分率、 m_1 と m_2 はポリマー1および2の重合度、 χ は異種ポリマー間の相互作用パラメーターである。

(1)式と(2)式から ΔH と ΔS は、次のように表わされる。

$$\Delta H = RTV \chi v_1 v_2 \quad (3)$$

$$\Delta S = -RV \left(\frac{v_1}{m_1} \ln v_1 + \frac{v_2}{m_2} \ln v_2 \right) \quad (4)$$

また ΔH はHildebrandの溶解性パラメーター理論⁷⁾によると、次のように表わされる。

$$\Delta H = V \cdot v_1 v_2 \cdot (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (5)$$

ここで、 δ_1 と δ_2 はポリマー1および2の凝集エネルギー密度の平方根で、溶解性パラメーターと呼ばれるものである。(3)式と(5)式から χ は次のようになる。

$$\chi = \frac{(\delta_1 - \delta_2)^2}{RT} \quad (6)$$

なお、 χ は混合エンタルピーだけでなく、混合エントロピー項 χ_s を入れた形に書き直されている。

$$\chi = \chi_s + \frac{(\delta_1 - \delta_2)^2}{RT} \quad (7)$$

ポリマーブレンド系が相溶であるためには、 $\Delta G < 0$ でなければならない、そのためには ΔH が負で ΔS が正であればよい。しかし、ポリマーは m_1 と m_2 が大きいため ΔS 項の寄与はあまり効果がない。したがって、 $\Delta G < 0$ という条件を満足させるためには $\Delta H < 0$ 、すなわち χ が負でなければならないが、非極性ポリマー同士では χ はゼロまたはゼロに近い正の値である。このように考えると、ポリマーブレンドで異種ポリマー同士は相溶しないという一般論が成立する。しかし、最近ポリマーブレンドの研究が進むにつれて相溶する系が見いだされており⁸⁾、さらに相溶系と非相溶系だけでなく、中間の半相溶系の存在も考えられるようになってきた。図-2はポリマーブレンドの相分離の分類を示す⁹⁾。

(2)式からブレンド系の臨界条件(相溶温度 T_c 、臨界組成 v_{2c})は

$$\frac{\partial^2 \Delta G}{\partial v_2^2} = \frac{\partial^3 \Delta G}{\partial v_2^3} = 0$$

という条件から次のようになる。

$$\frac{1}{T_c} = \frac{1}{T_{c\infty}} \left[1 - \frac{1}{2\chi_s} \left(\frac{1}{\sqrt{m_1}} + \frac{1}{\sqrt{m_2}} \right)^2 \right] \quad (8)$$

図-2 ポリマーブレンド系の相分離の分類⁹⁾

表-1

m_1	1	10	10	100	10	100	1000
m_2	1	10	100	100	1000	1000	1000
χ_c	2	0.2	0.09	0.02	0.06	0.008	0.002

$$v_{2c} = \frac{1}{1 + (m_2/m_1)^{1/2}} \quad (9)$$

$$\chi_c = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\sqrt{m_1}} + \frac{1}{\sqrt{m_2}} \right)^2 \quad (10)$$

ここで、 $T_{c\infty}$ は両ポリマーの重合度が無限大のときの臨界温度に対応し、 χ_c は異種ポリマー同士の限界混合点における相互作用パラメーターで、 m_1 と m_2 の値により表-1のようになる。

Flory-Huggins-Scott理論ではUCST(upper critical solution temperature, 上限臨界共溶温度)型の存在だけが予知されたが、その後ポリマーブレンドの相溶系およびLCST(lower critical solution temperature, 下限臨界共溶温度)型の存在が確認されて理論の限界が指摘された。この点については χ の温度依存性あるいは混合時の自由体積の変化に着目して解釈する考えも導入され、(2)式は大筋では間違っていないとされている。

なお、ポリマーブレンドの統計熱力学については、新しい理論としてFloryによる新理論およびSanchezによる液体格子モデル理論などが提出されており、詳細については文献¹⁰⁾を参照されたい。

2.2 相 図

ポリマーブレンド系の相図は無定形ポリマーと結晶性ポリマーではその様相が異なってくるが、通常塗料や接

図-3 無定形ポリマー同士のブレンドで考えられる相図のタイプ

- a) 上限臨界共溶温度型(UCST)
b) 下限臨界共溶温度型(LCST)

着剤では結晶性ポリマーは付着が悪いためにほとんど使用されないで、ここでは無定形ポリマー同士の相図について考える。

無定形ポリマー同士のブレンドで考えられる相図のタイプは図-3に示すようなUCST型あるいはLCST型であるという¹¹⁾。図の縦軸は温度、横軸はポリマー1および2のブレンド系におけるポリマー1の体積分率 v_1 である。いま図-3(a)における v_{1A} の組成のブレンドについてみると、温度が T_{1A} 以上であれば相溶しているが、温度が T_1 であると系は相分離を生じ、組成が v_{1X} と v_{1Y} の二相になることを示している。したがって、この系は温度 T_{1A} 以上であれば、組成 v_{1A} は相溶性ブレンドになり、さらに T_c 以上の温度であれば全組成について、このポリマーブレンド系は相溶性がある。同様に図-3(b)のLCST型相図では低温側でブレンド系は相溶しており、温度が上昇すると相分離することを示している。

実験的に相図を求めるためには、各種組成の塗膜を調製して、温度を変えて塗膜の透明性を観察する。通常のポリマーブレンド系ではそれぞれのポリマーの屈折率が異なるので相分離していると白濁し、相溶していると透明になる。相分離が開始する温度を曇点(cloud point)という。

ポリマーブレンド系で相図の形はポリマー種だけでなく、ポリマーの分子量や分子量分布などにより変化し、たとえば(4)式で重合度が小さくなると、 ΔS 項の寄与が無視できなくなり、相溶範囲は広がる。相図の概念からみると、相溶系とはUCST型ならば十分高温側に、LCST型ならば十分低温側に流動したものである。また塗膜で問題になる室温付近の透明性は、UCST型あ

表-2 高分子ブレンドの相溶性測定試験に関する一覧表¹²⁾

測 定 方 法	原 理 (何を測るか)	長 所, 短 所	測 定 限 界	簡便性 ^{a)}
(1) 形 態 学 的 方 法	透 明 性 透 明 度	{ 成分ポリマーの屈折率が等しいと判定困難	{ 400nm程度(可視光線下限)	◎
	屈 折 率 屈 折 率			◎
	光 学 顕 微 鏡 光の透過と吸収差	{ 0.4 μ m以下のマイクロ相分離の観測は難しい	{ 0.4~1 μ m程度	◎
	位相差顕微鏡 屈折率の差			◎
	電子顕微鏡 電子線透過と吸収差, 回折による像	試料は少量(μ g)ですが作製に難, 測定時試料の構造変化に注意を要する	5~10nm程度	△
	光 散 乱 相関関数, 不均一度パラメータ, コード長, R_g	構造の統計的記述にとどまる	100nm程度	○
	中性子線小角散乱 孤立鎖の慣性半径(R_g)	測定場所が限定, 重水素化合物作製に難, セグメントの凝集構造の判定が可能	5~50nm程度	×
	X線小角散乱 密度差($\Delta\rho^2$), コード長, 粒子間距離, R_g	相分離界面の厚みがわかる	数nm程度	△
(2) 固 体 物 性 に よ る 方 法	X 線 回 折 結晶性, 格子間距離	無定形凝集構造の判定は困難	0.1nm程度	◎
	け い 光 法 けい光強度, 分子間エネルギー移動	測定は簡単だが試料合成に難	セグメント単位	△
	比容の加成性 密度・比容	間接情報のみ	—	◎
	屈折率法による T_g 測定 T_g , 屈折率	T_g の誤差は数度ある, 低温測定困難	セグメント単位 5~15nm程度	◎
	ディラトメトリー T_g , 熱膨張係数	同 上	"	○
	DTA, DSC T_g , 定圧比熱	試料少量, T_g に数度の誤差	"	◎
	TOA ^{b)} , TP ^{c)} (熱光度分析) T_g , 複屈折, 透過光強度	同 上	"	○
	力学緩和測定 主分散, 副分散	成分間の T_g 差 5 $^{\circ}$ C以上	5~10nm程度	△
	誘電緩和測定 主分散, 副分散	極性高分子に限定, 比較的鈍感, 成分間に10 $^{\circ}$ C以上の T_g 差必要	"	△
	誘電損失熱測定 主分散の損失等高線図(コントアーマップ)	同 上	"	○
(3) 熱 力 学 的 方 法	パルス NMR の測定 T_1 (スピン-格子緩和時間) T_2 (スピンスピン ")	マイクロな位置の運動がみられる, 精度高い	10nm程度 0.1nm程度	△
	共通溶液からの沈殿性 沈殿濃度	間接的判定法, 成分ポリマーの溶解性に差が必要	—	○
	混 合 熱 溶 解 熱	熱力学的根拠をもつ定量的方法, 微小熱量のため熱コントロールに難	—	△
	粘度 (Feldman法) ホモポリマー, ブレンド物の粘度	簡単で実用的だが経験的方法	—	◎
	浸 透 性 相互作用パラメータ(χ)	χ の精度に難, 間接的判定	—	△
	相溶性パラメータの比較 ポリマーの溶解パラメータ(δ)	数種の求め方がある。必ずしも決めてにならない	—	◎

a) 簡便性に優れる順に◎○△とした

b) thermo-optical analysis

c) thermo-photometry

るいは LCST 型のいずれでも相溶温度が室温付近にあるものとみることができる。

3. 相溶性の試験方法

ポリマーブレンド系の相溶性を調べる測定法は表-2に示すようなものがあり、次の三つに大きく分類される¹²⁾。

- (1) 形態学的方法
- (2) 固体物性による方法
- (3) 熱力学的方法

秋山¹³⁾によると、ブレンド系の分散粒径と測定法との対応は次のようである。

1) セグメント状混合域を示す限界は 5 nm (50 Å) 付近で、いわゆる分子状混合を意味する場合にはこれ以下のオーダーでなければならない。

2) 相溶性が良好でガラス転移温度 T_g が一つになる

限界域は 15 nm (150 Å) 付近で、粒径の知られている相溶性ブレンド系やブロックコポリマーの電子顕微鏡写真からも確認されている。

3) 400 nm (4,000 Å) 付近は可視光線の波長にかかる領域で、これより上のオーダーでは普通の顕微鏡でも十分相分離の状態が観測できる。

表-3 はポリマーブレンド系の構造因子を測定する方法を示したもので¹⁴⁾、分子状分散の相溶状態の検討には DSC, TMA, NMR および粘弾性が有効であり、また X 線小角散乱法や中性子線小角散乱法などもセグメント単位の相溶状態を検討する方法として用いられる。なお、ポリマーブレンド系の構造因子を検討する場合には単一の方法だけでは無理があり、いくつかの方法を組合せて解析することが望ましい。

相溶性の試験方法については秋山¹³⁾により解説されているが、ここでは塗料分野で最もよく使用されている透

表-3 ブレンド系の構造因子と観察、測定方法¹⁴⁾

* 特に分析電頭

観察、測定方法		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	組合せ、追加による改善
構造因子		膨潤	赤外紫外	高分解 NMR	熱分解 DSC, TMA	熱分解 TGA	GC	粘弾性	誘電性	NMR (T_1 , T_2)	光 学 顕微鏡	電 子 顕微鏡	走査型電 顕	XMA	
分子構造と物性	鎖の化学構造		◎	◎		△	◎								2×3×6, 6×(マスペクトル)特にGPC, VPO, 光散乱 光散乱 1×9, 氷点降下
	分子鎖の長さ				△			△							
	鎖のフレキシビリティ, 凝集力	△						△	△	△					
	架橋密度	◎			△			△		○					
配合剤	溶解度	○			○						○	◎*			放射性同位元素の利用
	拡散		○		○					○		◎*		○	
	反応性				○					△					
	分散構造														
分散構造	加硫剤, 促進剤	○	△									◎*		○	3×6 4×7×9
	粒子子										△	◎*	○	△	
	軟化剤, オイル etc.				△			△	△	△					
	老化防止剤		△											△	
分散構造と形状	体積比	△	○	◎	△	○	◎	△	△	△		△	△		1×11×(氷点降下)
	分子状分散	△			◎			◎	○	◎	△	△			
	有限分散(分散単位の大きさ)										○	◎			
界面構造	境界面の形状										○	◎	○		9×12×(ゲル生成) 11×(X線小角散乱)
	共架橋	△						△	△	△	△	△	△		
位相構造と相互作用	鎖のからみ合い	△						△	△	△					9×12×(ゲル生成) 11×(X線小角散乱)
	粒子と鎖の相互作用	△						△		◎			△		
	分散構造の幾何学的連続性や配向							△		△	○	◎	△		

注) 略称 NMR: 核磁気共鳴, DSC: 示差走熱量計, TMA: 熱機械分析, TGA: 熱重量分析, GC: ガスクロマトグラフィー, T_1 : スピン-格子緩和時間, T_2 : スピン-スピン緩和時間, XMA: X線マイクロアナライザー, GPC: ゲルパーミエーションクロマトグラフィー, VPO: ペーパープレッシャーオスモメトリ

明性と力学緩和について言及する。

3.1 透明性の測定

塗料工業では透明性（光沢）の良い塗膜でないといえないので、相溶性の試験方法として透明性の測定が行なわれている。この方法は異種ポリマー溶液を混合し、ガラス板上に塗布乾燥させて塗膜を形成させ、溶液および塗膜の透明性を肉眼で観察して、両方とも透明で塗膜に光沢のある場合を相溶性があると判定している。

一般に相溶性の良好な均一分散系は透明であり、一方相溶性の悪い不均一分散系は不透明になることが多い。一見肉眼観察で透明であっても、必ずしも均一混合系とは限らない。この方法は可視光線の波長領域で光学的境界相のないことを示しているが、相溶性本来の意味である分子状あるいはセグメント状混合を必ずしも示しているわけではない。したがって、成分ポリマーの屈折率が等しいと判定が困難であり、また混合単位の粒径が光の波長より小さくなると、見かけ上透明になることがあり、必ずしも相溶性の良否と直接的な関係はない。しかし、不均一混合系の混合単位粒子径には一定の限界があるようで、不透明になりやすいことが経験的に知られている。また白濁するポリマーブレンド系に対して、成分ポリマーのそれぞれに相溶性を有する第三成分をブレンドすると透明性を向上することが知られている。

小佐井¹⁵⁾が市販の 36 種類のポリマーを用いて、その二つのポリマーの組合せ 574 組について溶液とフィルムの透明性測定を行って相溶性を判定した結果によると、157 組が相溶し、395 組が相溶しないという。そこで透明性試験で相溶性良好という判定を得たブレンド系から 18 組を選び、粘度測定¹⁶⁾および示差熱分析を行って、相溶性を評価した結果では 6 組が相溶系、12 組が非相溶系になり、肉眼判定の場合より相溶ブレンド系は少ないことが判明したという。

上述のように、肉眼判定による透明性試験はかなり不正確であるが、この方法はきわめて簡便で実用的であるという特徴を有している。したがって、マクロ的にポリマーブレンド系の相溶性の有無を確認するのに有用であり、プラスチック工業の分野でも広くこの方法は用いられている¹⁷⁾。相溶性の評価はまず透明性試験法を活用するとともに、力学緩和や示差熱分析などの固体物性測定法を併用することが望ましい。

3.2 力学緩和の測定

2成分ポリマーブレンド系の力学的性質は、その混合状態に大きく依存している。前述のように、相溶系では異種ポリマーは互いに分子状あるいはセグメント状に分散混合しており、一方非相溶系では各ポリマーの集団が

図-4 プラスチック (P) とゴム (R) の混合状態と弾性率 E 、損失弾性率 E' の温度依存性

I-B: 全く相溶性のないブレンド

I'-B': 2相の界面に多少の相互作用のあるブレンド

II: マクロ的には2相が存在しているが界面はかなり混じり合って相溶している

III: 相溶性の良いブレンド

単位になって分散混合していると考えられている。高柳¹⁸⁾はこのような2成分ポリマーブレンド系の力学緩和について理論的考察を行い、図-4のように相溶状態と力学緩和の関係を示している。高柳モデルによると、相溶ブレンド系は T_g が一つであり、非相溶ブレンド系は相分離しているために、それぞれのポリマーの特性が現われて T_g が二つ現われる。

松尾ら^{19,20)}はポリ塩化ビニル (PVC) に対して相溶性が貧から良にむかうゴムとして、cis-1,4-ポリブタジエン (PB) とニトリル・ブタジエンゴム NBR-15 (15% AN), NBR-20 (20% AN), NBR-30 (30% AN), NBR-40 (40% AN) の配合量を変えてブレンドし、その力学緩和曲線と電子顕微鏡写真を測定している。その結果によると、図-5のように力学緩和曲線は NBR の AN 量が増すほど PVC 相内にゴム分子が相互作用を及ぼし始め、NBR-40 では PVC とセグメントオーダーで均質と

(A) PVC とポリブタジエンのブレンド (B) PVC と NBR-20 のブレンド (C) PVC と NBR-40 のブレンド

(A) (B) (C)

写真(A)は PVC/ポリブタジエン(100/15)ブレンド物で、数 μ の大きさにゴム粒子が分散している。
写真(B)は PVC/NBR(ニトリル含有量20%) (100/15) ブレンド物。ゴム成分は太い網目となって広がっている。
写真(C)は PVC/NBR(ニトリル含有量40%) (100/15) ブレンド物。ゴム成分は100Å以下のマイクロ不均一分散となっている。

図-5 PVC/NBR ブレンド系の力学緩和曲線と電子顕微鏡写真^{19,20)}

見なせるほど良く相溶し、主分散温度は一つになることを示した。電子顕微鏡写真も PVC/PB 系は力学緩和曲線から予想したとおり、画然とした二相分離が認められ、AN 量の増加により二相分離は認められるが、界面の相溶化傾向とゴム成分の PVC 粒子中への分散が確認された。NBR-40 をブレンドした系では、PVC と 10 nm 以下のマイクロ不均一分散が認められるが、この程度では力学緩和曲線の主分散に関する分子運動のオーダーではほぼ均質とみなしてよいとのことである。なお、NBR-40 ブレンド系の力学緩和曲線のピークの吸収幅が広がる傾向を示し、これはマイクロ不均一分散系の反映であるという。

図-6 はメチルメタクリレート (MMA)/ブチルアクリレート (BA) コーポリマーで平均組成 (MMA/BA=50/50) は等しいが、重合条件により組成分布の異なる混合系の対数減衰率 λ の温度依存性を示す²¹⁾。ポリメチルメタクリレート (PMMA) とポリブチルアクリレート (PBA) は相溶性がないので、コーポリマーの組成の差

図-6 MMA・BA コーポリマーの化学組成と透明性、対数減衰率・温度曲線の関係²¹⁾

表-4 SIS/粘着付与樹脂ブレンド系の透明性²³⁾

樹脂 ポリマー	ピコライトC-115	ピコテックスLC
SIS	○LY	△Y
PI	○T	△W
PSt	△W	○T

注) SIS: スチレン・イソブレンブロックコポリマー

PI: ポリイソブレン

PSt: ポリスチレン

記号: ○ 透明, △ 半透明, × 不透明

T 無色, Y 黄色, W 白色, LY 淡黄色

(MMA 含有量 ΔP_{MMA} として表示) がある値以上になると、コポリマーの相溶性が消失して、濁り発生や光沢消失の原因になる。電子顕微鏡写真では、 $\Delta P_{MMA}=10\%$ から多分散相の存在が認められ、肉眼観察では $\Delta P_{MMA}=15\%$ になるとフィルムの濁ることが認められた。一方 λ のピークが二つ現われるのは $\Delta P_{MMA}=20\%$ であり、この例では実験精度ではむしろ肉眼観察の方が良いという。

4. 相 溶 性 と 付 着

相溶性と付着の関係について比較的よく研究されているものに、ゴム系粘着剤がある。ゴム系粘着剤は天然ゴム (NR) あるいは合成ゴムに粘着付与樹脂²²⁾ を配合したもので、全粘着剤中の約 70% 以上を占めている。表-4 は合成ゴムのスチレン・イソブレンブロックポリマー (SIS) と粘着付与樹脂を 1:1 (wt比) にブレンドした系の透明性の評価結果である²³⁾。透明性からみると、ポリテルペン系樹脂のピコライト C-115 は SIS およびポリイソブレン (PI) に相溶するが、ポリスチレン (PSt) とは相溶しない。またスチレン系樹脂のピコテックス LC は PSt と相溶するが、SIS および PI に相溶しないと考えられる。このブレンド系を TBA で測定したときの λ ・温度関係 (λ 曲線) を図-7 と図-8 に示す²³⁾。 λ 曲線の挙動は SIS/ピコライト系の T_g は一つで相溶系、SIS/ピコテックス系の T_g は二つ現われて非相溶系であることを示しており、透明性の評価結果と対応している。図-9 は SIS/ピコライト系および SIS/ピコテックス系の相図を示し²⁴⁾、SIS/ピコライト系は LCST 型で室温で相溶するのに対して、SIS/ピコテックス系は UCST 型で室温では非相溶であることがわかる。図-10 はこの粘着剤のはく離強さと樹脂量の関係を示し²⁵⁾、両者とも樹脂量 75 wt% にはく離強さのピークはあるが、相溶

図-7 SIS/ピコライト C-115 系の λ 曲線²³⁾ 図-8 SIS/ピコテックス LC 系の λ 曲線²³⁾ 図-9 SIS/ピコライト系および SIS/ピコテックス系の相図²⁴⁾

している SIS/ピコライト系は非相溶の SIS/ピコテックス系よりもはく離強さの値が大きく付着は良好である。

図-11 は福沢²⁶⁾ が NR に粘着付与樹脂をブレンドした系について TBA で T_g を測定した結果である。クマロン・インデン樹脂ブレンド系は明らかに T_g が二つ現われて非相溶系であり、スチレン系樹脂ブレンド系は樹脂量 30 wt% まで相溶するが、樹脂量がそれ以上になると T_g が二つ現われて相溶性がなくなる。ポリテルペン系樹脂ブレンド系の T_g は Gordon-Taylor の式²⁷⁾ による

計算値と実測値がほぼ一致しており、相溶系と考えられている。なお、このブレンド系で樹脂量が70 wt%のときに T_g が二つ現われ、大きい方の値は Gordon-Taylor 式の計算値よりかなり高い値であるが、樹脂単独の値よりは低く、樹脂含有量の多い相と考えられる。

図-10 SIS/樹脂ブレンド系のはく離強さと樹脂量の関係²⁵⁾

○ : SIS/ピコライト系(相溶系)
△ : SIS/ピコテックス系(非相溶系)

図-12は NR/ピコライト系粘着剤の粘度とはく離強さに及ぼす樹脂量の影響を示す²⁶⁾。このブレンド系は図-13に T_g と樹脂量の関係を示すように相溶性は良好である。粘着剤の粘度は樹脂量の増加とともに低下し、極小を経て再び増加するが、はく離強さは粘度低下に対応して増加し、粘度上昇とともに低下する。粘度が極小になる樹脂量は T_g の高い樹脂では低濃度で、 T_g の低い樹脂では高濃度であるが、いずれも粘度の極小点にはく離強さのピークがある。

図-14は Kamagata ら²⁸⁾が NR/水添ロジンペンタエ

図-12 NR/ポリテルペン系樹脂ブレンド系のはく離強さ f 、粘度 η と樹脂量の関係²⁶⁾

○ : NR/ピコライト S-70 系
△ : NR/ピコライト S-125 系

図-11 NR/粘着付与樹脂ブレンド系の T_g と樹脂量の関係²⁶⁾

図-13 NR/ピコライト系の T_g と樹脂量の関係²⁶⁾

図-14 NR/HRPE 系の損失, ピーク温度と樹脂濃度の関係

〇: ゴム相 (均一相) ●: 樹脂相 (分散相)

リスリトル (HRPE) 系の T_g と樹脂量の関係について求めた結果で, 樹脂量 40 wt% までは T_g は一つであるが, 樹脂量が 60 wt% 以上になると T_g が二つ現われる。Kamagata らがこのブレンド系の電子顕微鏡写真を検討した結果によると, 樹脂量 40 wt% まではゴム/樹脂の均一分散相であるが, 樹脂量が 60 wt% 以上になると樹脂分散相が現われ, この樹脂分散相を電子線回折で解析すると, 樹脂分を多く含有する相であると

図-15 NR/水添ロジペンタエリスリトールエステルブレンド系のプローブタック, 粘度と樹脂量の関係²⁸⁾

プローブ接触時間

〇: 0.2 sec, △: 2 sec, ×: 20 sec

いう。図-15 は NR/HRPE 系粘着剤の粘度とプローブタックに及ぼす樹脂量の影響を示し²⁸⁾, 粘着剤の粘度は樹脂量の増加により低下し, 極小を経て再び増加する。プローブタックは粘着剤の接触時間により変化し, 接触時間の長いほどプローブタックのピークが高樹脂濃度側へ移動し, 粘度の極小点で最大のピーク値になる。これは高樹脂濃度領域では樹脂量の多い T_g の高い分散相が存在するために, 短時間の接触ではぬれが不十分なためと考えられる。

粘着剤中の粘着付与樹脂はエラストマーとの相溶性が良いと, 可塑剂的に挙動して粘着剤の粘度を低下させて, ぬれを向上させるので付着は良好になる。しかし樹脂分の多い相が現われると, ぬれが低下するために付着は急速に悪くなる。なお, 粘着付与樹脂は化学構造因子で界面における付着性を向上させる作用があり, これは可塑剤と本質的に異なる点である。

表-5 は BA/ブチルメタクリレート (BMA) コーポリマーと PBA/ポリブチルメタクリレート (PBMA) ブレンド系の付着性を示す²⁹⁾。コーポリマーは BA/BMA = 80/20 (wt%) のときにはく離強さはピークになり, 破壊様式も凝集破壊から界面破壊に変化し, T_g が約 -20°C になるまで付着性のあることを示している。一方ブレン

表-5 BA/BMA ユーポリマーと PBA/PBMA ブレンド系の物性²⁹⁾

モノマー組成 (Wt%)		T_g^{*1} (°C)	コーポリマー		ポリマーブレンド	
BA	BMA		はく離強さ (g/cm)	破壊*2 状態	はく離強さ (g/cm)	破壊*2 状態
100	0	-55	390	C	390	C
90	10	-48	—	—	250	C
80	20	-40	1080	C-A	250	C
70	30	-33	330	A-C	280	C
60	40	-25	—	—	0	
55	45	-22	290	—	0	
30	70	-3	30	A	0	
0	100	19	0	A	0	

注) *1 $T_g = (W_1 T_{g1} + W_2 T_{g2}) / (W_1 + W_2)$ より計算 (W_i は成分 1, 2 の重量分率)

*2 A: 界面破壊 C: 凝集破壊

図-16 SEM コーポリマーおよび SM/EM ブレンド系の T_g 対スチール付着と層間付着に及ぼすアクリルポリマー中のスチレン比率の影響

ド系は PBA と PBMA の相溶性が悪いために、粘着剤層は不均一分散であり、はく離強さは PBMA 量の増加により低下し、破壊も凝集破壊で、 T_g が約 -30°C 以上になると付着しなくなる。

図-16 はスチレン/エチルアクリレート/メタクリル酸コーポリマー (SEM) およびスチレン/メタクリル酸コーポリマー (SM) とエチルアクリレート/メタクリル酸コーポリマー (EM) のブレンド系にメラミン樹脂を添加 (20 wt%) して熱硬化した塗膜の付着強さと T_g に及ぼすアクリル系コーポリマー中のスチレン比率の影響を示す。SEM 系は T_g が一つでスチレン比率に比例して上昇して相溶性は良好であるが、SM/EM ブレンド系は SM と EM が相溶しないので、 T_g が二つ現われて相溶性不良の特徴を示している。塗膜の付着性は被塗物がスチールの場合には、SEM 系と SM/EM ブレンド系の付着強さの差は小さいが、層間付着の場合には相溶性の良否を反映して SEM 系と SM/EM 系の付着強さの相違はきわめて大きくなる。植木ら³⁰⁾もアクリルラッカーの層間付着性を検討し、ニトロセルロースとの相溶性の悪い系は層間付着が不良なることを報告している。

文 献

- 1) 高分子学会編：“ポリマーアロイ，基礎と応用”，p. 3，東京化学同人 (1981)
- 2) 植木憲二：高分子，12，766 (1963)
- 3) 佐藤弘三：色材，39，84 (1966)
- 4) 高橋誠一：色材，46，334 (1973)
- 5) P. J. Flory：“高分子化学 (岡，金丸訳)”，Chap.

- 12, 13, 丸善 (1955)
- 6) 井上幸彦: “塗料及び高分子”, Chap. 8, 誠文堂新光社 (1963)
- 7) J. H. Hildebrand, R. L. Scott: “The Solubility of Nonelectrolytes”, 3rd Ed., Reinhold, N. Y. (1949)
- 8) 秋山三郎: “ポリマーアロイ, 基礎と応用” (高分子学会編), p. 132~133, 東京化学同人 (1981)
- 9) 西 敏夫: 高分子, 27, 483 (1978)
- 10) 荻野一善: “ポリマーアロイ, 基礎と応用”, p. 116~130, 東京化学同人 (1981)
- 11) 西 敏夫: “ポリマーアロイ, 基礎と応用”, p. 142~152, 東京化学同人 (1981)
- 12) 秋山三郎: 高分子, 29, 819 (1980)
- 13) 秋山三郎: 色材, 55, 165 (1982)
- 14) 西 敏夫: 日本ゴム協会 “ゴムのブレンド技術の新しい理論と実際”, 第 10 回ゴム技術シンポジウムテキスト (1980)
- 15) 小佐井興一, 東野 剛: 日本接着協会誌, 11, 2 (1975)
- 16) 小佐井興一, 東野 剛, 西岡 昇: 色材, 50, 76 (1977)
- 17) S. Krause: *J. Macromol. Sci. Revs. Macromol. Chem.*, C7, 251 (1972)
- 18) 高柳素夫: プラスチックス, 13 [9], 1 (1962)
- 19) 松尾正人: プラスチックス, 17, 7 (1966); *ibid.*, 18, 17 (1967), *ibid.*, 19, 41 (1968)
- 20) M. Matsuo, C. Nozaki: *J. Electron Microsc.*, 17, 7 (1968)
- 21) F. Kollinsky, G. Markert: *Adv. Chem. Sci.*, 99, 175 (1971)
- 22) 福沢敬司: “粘着技術”, p. 27, 高分子刊行会 (1978)
- 23) 高島米司, 畑 敏雄: 日本接着協会誌, 14, 245 (1978)
- 24) 秋山三郎: 日本接着協会粘着委員会第 8 回講演会要旨 (1982)
- 25) 高島米司, 畑 敏雄: 第 16, 17 回接着研究発表会要旨集 (1978, 1979)
- 26) 福沢敬司: 日本接着協会誌, 6, 441 (1970)
- 27) M. Gordon, J. S. Taylor: *J. Appl. Chem.*, 2, 491 (1952).
- 28) K. Kamagata, H. Kosaka, K. Hino, M. Toyama: *J. Appl. Polym. Sci.*, 15, 483 (1971)
- 29) 伊藤俊雄: 日本接着協会誌, 13, 22 (1977)
- 30) 三輪義昭, 坪田 実, 植木憲二: 色材, 54, 736 (1982)

刊行物紹介

建築塗装の手引き

児島修二 著

A 5 判, 158 頁, 1300 円

1982 年 12 月 10 日初版

学芸出版社 刊

本書は建築技術選書の第 32 巻として刊行された。本技術選書は初級技術者、学生および建築に関係のあるすべての技術者の良き伴侶となることを目的として、日本建築学会の手によって企画されたものである。本書もその主旨にしたがい、プロフェッショナルな塗装技能者用としてよりはむしろ、塗装設計者あるいは塗装施工管理者を対象にして、建築物の塗装の際における技術的諸問題に対する理解を深めることを主眼にして、執筆がなされている。何を塗装するに際してもいえることであるが、十分満足できる塗装効果を達成するためには、品質の良い塗料を選ぶ必要があることはいうまでもないが、それと同時に適正な塗装が行われていることが不可欠な条件となる。特に建築塗装の分野においては、塗装される対象が種々雑多で、使用される器材、材料の種類が多く、かつそれらの取扱い方も一様でなく、さらに塗装時の環境も考慮に入れる必要があるなど、塗装の成否を左右するファクターが数多く存在するため、塗装施工に当

たってはチェックポイントを明確に把握しておくことが是非とも必要である。著者の児島修二氏は永らく関西ペイントにおいて建築塗装関係を担当してきた塗装技術の専門家で、本書はその間の豊富な経験にもとづいて執筆されたものである。本書は短いページ数の中で、上述した問題の要点を適確に取り上げ、故障、事故例をまじえながら理論の根拠にもとづいて読者にわかりやすく解説しているという点で、従来に見られなかった優れた技術指導書といえることができる。また平易な文章で書かれているので、日曜ペインターのためのかっこうな手引書としても推薦できるのではないかと考えている。本書の目次の概略を紹介すれば下記のとおりである。

1. 建築塗装の歴史
2. 建築塗装の基礎知識
3. 素地の調整
4. 塗布方法
5. 外壁の塗装
6. 内壁の塗装
7. 鉄部の塗装
8. 亜鉛鉄板の塗装 (付アルミニウム面の塗装)
9. 木部の塗装
10. 建築塗装の塗り替え
11. 建築と色彩
12. 建築塗装の故障・事故

付録 付表

(今井)