塗膜物性に及ぼす顔料効果

佐 藤 弘 三*

1. は し が き

塗料に顔料を配合する目的は、塗膜に着色と陰べい力を与え、塗料本来の目的である美観の付与を達成するためであるが、塗膜中の顔料は紫外線の透過を妨げてポリマーの崩壊を防ぎ、かつ塗膜の力学的性質を補強する効果を示す。また顔料は防食性、導電性、蛍光性などの特殊機能を塗膜に付与することもある。

塗料が十分な性能を発揮するためには、ポリマー（マトリックス）と顔料（充てん剤）の量的比率が適切であり、同時に顔料のぬれと分散が良好で、十分な塗膜形成を有することが前提である。顔料添加塗膜の物性は、マトリックスであるポリマーの物性が支配しているが、顔料の添加量が多くなるにつれて、顔料粒子間の接触の可能性が増し、分散されている顔料粒子の性質が、塗膜の物性に大きな影響を及ぼすようになる。すなわち、塗膜として顔料が有効に使用されるためには、その体積分率とともに、次の性質が重要な因子になる。

- 1) 粒子の大きさ（表面積、粒度分布など）
- 2) 粒子の形状（結晶性、異方性など）
- 3) 粒子の表面特性（化学構造、表面粗度、粒子の集合など）

とくにポリマーの化学構造と顔料粒子の表面構造との関係は、両者の界面で起こる相互作用を決めるので重要である。

塗膜の諸性質に及ぼす顔料の影響はきわめて広範囲であり、とくに粘弾性や付着性への寄与は学問的に興味があるとともに、実用的にも重要な課題である。塗膜物性に及ぼす顔料補強効果についてはすでに解説されているが¹⁻³⁾、本文では最近の文献を中心にして弾性率補強理

論、動的粘弾性の温度依存性、内部応力および付着性に及ぼす顔料の影響を展望し、ポリマー／顔料間の相互作用について言及する。

2. 弾性率補強理論

塗膜に顔料を配合すると、塗膜の弾性率が増加することはよく知られている。このようなポリマーに剛体粒子を添加した充てんポリマー（filled polymer）の弾性率補強効果については、1944～1945年に Smallwood⁴⁾ と Guth⁵⁾ により弾性率補強式が提出されてからは数多くの理論式や実験式が提案されている。

ポリマー（マトリックス相）がゴム状物質でポアソン比が 0.5 であり、顔料が剛体粒子であるときには、充てんポリマーの相対粘度と相対弾性率との間には次の関係がある。

$$\frac{\eta_c}{\eta_1} = \frac{G_c}{G_1} \quad (1)$$

ここで、 η_c と G_c は充てんポリマーの粘度とせん断弾性率、 η_1 と G_1 はポリマーの粘度とせん断弾性率である。

したがって、どんな形状の剛体粒子でも、マトリックスがゴム状物質である充てんポリマーのせん断弾性率に対しては、Mooney の粘度式⁶⁾ と同形の式が成立する。

$$\ln \frac{G_c}{G_1} = \frac{K_E \phi}{1 - \phi / \phi_m} \quad (2)$$

ここで、 K_E はアインシュタイン係数、 ϕ は顔料の体積分率、 ϕ_m は粒子間の接触によって生じる充てんの困難さのために、顔料粒子がとり得る最大体積分率である。

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 58.1.10 受理

Effect of Pigments on the Physical Properties of Coating Films

Kozo Sato

* (株)寺岡製作所佐野工場

栃木県佐野市栄町 12-2 (〒327)

しかし、ポリマーがガラス状態で硬くなると、次のような理由のために Mooney の式が予示する弾性率の値は、あまりに大きすぎて実測値と合致しない。

- 1) ポリマーのポアソン比は 0.5 以下である。
- 2) 有効弾性率を低下させる熱応力が存在する。
- 3) 顔料の弾性率がポリマーの弾性率を無視できるほど大きくない。

ポリマーのポアソン比およびポリマーと顔料の弾性率を考慮した理論式として Kerner の式⁷⁾がある。

$$\frac{G_c}{G_1} = \frac{1 + AB\phi}{1 - B\phi} \quad (3)$$

ここで、

$$A = \frac{7 - 5\nu_1}{8 - 10\nu_1}, \quad B = \frac{G_2/G_1 - 1}{G_2/G_1 + A}$$

であり、 ν_1 はポリマーのポアソン比、 G_2 は顔料のせん断弾性率である。また、 $G_2 \gg G_1$ のときには (3) 式は、次のように簡略化される⁸⁾。

$$\frac{G_c}{G_1} = 1 + \frac{15(1 - \nu_1)}{8 - 10\nu_1} \cdot \left(\frac{\phi}{1 - \phi} \right) \quad (4)$$

Halpin⁹⁾ は Kerner の式および弾性率に関する多くの式がより一般的な形にまとめられることを示し、さらに Nielsen ら¹⁰⁾ は一般化した式として次の式を提出している。

$$\frac{G_c}{G_1} = \frac{1 + AB\phi}{1 - B\phi\phi} \quad (5)$$

ここで、 ϕ は ϕ_m に依存する関数で次の形のものである。

$$\phi = 1 + \left(\frac{1 - \phi_m}{\phi_m^2} \right) \phi \quad (6)$$

図-1 と図-2 はガラスビーズを充てんしたエポキシ樹脂の弾性率と顔料濃度の関係を示したものである¹⁰⁾。

Kerner-Nielsen らの式は物理的意義が明確であるので、弾性率補強効果の解析によく用いられている。この式はポリマー／顔料間の相互作用の反映である表面効果について配慮されていないが、充てんポリマー系の弾性率補強で表面効果の存在することは実験的に証明されている。

顔料粒子の表面効果については、Ziegel ら^{11,12)} の研究がよく知られている。Ziegel らはポリマー／顔料間の相互作用によって、その界面近傍に一定の不動化層が形成され、充てんポリマーの弾性率に寄与する顔料の有効体積分率が実際の顔料の体積分率より大きくなるために、実測値が Kerner の式が予示する値より大きくなることを示唆した。すなわち、Ziegel らは不動化層の形成により有効体積分率 ϕ_e が増加すると考えて、体積分率の補正係数 β を導入して次の式を提出した。

$$\phi_e = \beta\phi \quad (7)$$

ここで、 β は粒子の形状により異なる値を示す定数で、表-1 に粒子の形状と β の関係を示す¹¹⁾。

ϕ を ϕ_e で補正すると、(3) 式は次のようになる。

$$\frac{G_c}{G_1} = \frac{1 + AB\beta\phi}{1 - B\beta\phi} \quad (8)$$

図-1 ガラスビーズを充てんしたエポキシ樹脂の相対弾性率と顔料濃度の関係 (ゴム状態)¹⁰⁾

図-2 エポキシ樹脂／ガラスビーズ系の相対弾性率 G_c/G_1 と顔料濃度の関係 (ガラス状態)¹⁰⁾

a : Kerner の式 b : Modified Kerner の式
c : Mooney の式

各曲線は $\nu_1 = 0.35$, $G_2/G_1 = 25$, $\phi_m = 0.64$ として計算した○印は実測値を示す。

表-1 粒子の形状と補正係数 β の関係

粒子の形状	β	β 値
球 状	$\left(1 + \frac{\Delta r}{R_0}\right)^3$	1.76
棒 状	$\left(1 + \frac{\Delta r}{R_0}\right)^2 \left(1 + \frac{2\Delta r}{L}\right)$	1.94
板 状	$\left(1 + \frac{2\Delta r}{D}\right)^2 \left(1 + \frac{2r}{X}\right)$	6.02

注) R_0 は粒子中心から表面までの距離, Δr は界面領域の有効厚さ, L は棒状粒子の長さ, D は板状粒子の径, X は板状粒子の厚さである。

図-3 不飽和ポリエステル樹脂/顔料系の弾性率と顔料濃度の関係¹³⁾

- シラン系カップリング剤処理したガラスフレーク系
 - 未処理のガラスフレーク系
 - △ 未処理のガラスビーズ系
- 実線と鎖線は計算値を示す。

また $\nu_1=0.5$ で $G_2 \gg G_1$ の場合には, 次のようになる。

$$\frac{G_c}{G_1} = \frac{1+1.5\beta\phi}{1-\beta\phi} \quad (9)$$

最近の弾性率補強効果に関する研究では, 有効体積分率を考慮した式がよく用いられている。図-3 はガラスフレークまたはガラスビーズを添加した不飽和ポリエステル樹脂塗膜の弾性率と顔料濃度の関係を示し¹³⁾, 有効体積分率を考慮した式の計算値と実測値がよく一致していることが認められる。

理論的には, 充てんポリマーの弾性率は顔料粒子の大

図-4 エポキシ樹脂/ガラスビーズ系のヤング率と顔料濃度の関係¹⁵⁾

記号	平均粒径(μm)
○	28.5
●	31.9
△	62.3
□	89.4
■	138.5

..... は(3)式 — は(8)式を示す。

きさと無関係のはずであるが, 多くの実験結果は充てんポリマーの弾性率が粒径が小さくなるほど増加することを示している。この理論と実験の不一致の理由として, Nielsen¹⁴⁾ は次のことを指摘している。

- 1) 粒径が小さくなると, 粒子の表面積が増加して, 充てんポリマーの諸物性が変化する。
- 2) 粒径が小さくなるほど最大充てん体積が小さくなり, 顔料粒子の集塊作用のために弾性率が増加する。
- 3) 充てんポリマーの試験片は成形時に平面に接してつくられるので, 表面にポリマーに富んだスキン層がある。このスキン層の厚さは粒径に比例し, このスキン効果により曲げおよびねじり試験で測定される弾性率を過小にする誤差が生じる。この誤差は粒径が小さくなるにつれて減少する。

三輪ら¹⁵⁾ はスキン効果を除去した試験片をつくり, 引張り試験で弾性率に及ぼす粒径の影響を検討している。図-4 に示すようにスキン効果のない引張り試験の

場合でも、粒径が小さくなるにつれて弾性率の増加することを確認している。三輪らは Ziegel らの有効体積分率の概念を用いて、粒径効果を解析しているが、弾性率の粒径依存性のメカニズムが Ziegel らの不動化層の存在にもとづくものか、あるいは Nielsen の粒径による最大充てん体積分率が変化するものであるかを定めるには、さらに検討が必要であるという。

3. 動的粘弾性の温度依存性

充てんポリマーの力学的性質に関する理論は、顔料粒子がポリマー中で完全に分散していると仮定している。しかし、実際には顔料粒子は多かれ少なかれ集合 (agglomerate) しており、粒子の集合は充てんポリマーの力学的性質に影響を及ぼすので、理論値と実測値との間に相違が生じる。

弾性率と減衰能は動的粘弾性を代表する二つの特性であり、充てんポリマーの動的粘弾性は温度により図-5のように変化する^{17,18)}。

① 相対弾性率は T_g 付近で急増し、その大きさは顔料濃度に比例して増加する。 T_g 以上の領域では、相対弾性率は温度上昇とともに低下する。

② 相対減衰は T_g 付近でわずかに低下した後、 T_g 以上の温度領域で温度上昇とともに増加する。

図-5 充てんポリマーの動的粘弾性の温度依存性^{17,18)}

図-6 充てんポリマー中の集合粒子のずり変形における挙動の模式図

no slippage の場合には集合粒子と一緒に動く不動化ポリマーは shaded area として示した。slippage が生じたときの粒子の相対運動を矢印で示した。

Nielsen らは充てんポリマー中で顔料粒子は完全に分散しているわけではなく、必ず粒子-粒子間接触があり、このような顔料粒子の集合状態が充てんポリマーの動的粘弾性の温度依存性に影響を及ぼすとしている。

図-6 は充てんポリマーの中の顔料粒子の集合状態とずり変形における集合粒子の挙動を模式的に示したもので、これから次のことが考えられる^{17,18)}。

(1) T_g 以下の温度領域では、ポリマーの弾性率が大きいので集合粒子に大きな力が負荷され、そのために粒子-粒子間運動が生起する。しかし T_g 付近になると、ポリマーの弾性率は 10^2 ないし 10^3 のオーダーで低下するために、試験片に負荷される応力は接触点の摩擦を越えて集合粒子を破壊するほど大きいものではない。したがって、この条件のもとでは粒子-粒子間運動は停止し、集合粒子は一つの剛体粒子のように挙動するために相対弾性率は急増する。

(2) T_g 以上の高温領域では、ポリマーと顔料粒子の熱膨張係数が異なるために、ポリマー/顔料間と粒子/粒子間の両方でスリップする可能性が生じ、そのために相対弾性率は低下する。

(3) T_g 以下の温度領域における温度上昇による相対減衰の低下は、次のように考えられる。力学的減衰はポリマー寄与分と粒子間運動の摩擦熱による寄与分からなるが、温度上昇によりポリマーが軟化すると、集合粒子内の粒子間運動が減少し、集合粒子は一つの剛体粒子のように挙動する。そのために T_g 付近では、力学的減衰はポリマー寄与分だけになるので小さくなる。

(4) T_g 以上の高温領域の相対減衰の増加は、次の二つの効果の総合結果である。

i) ポリマーの熱膨張係数は顔料粒子のそれよりもはるかに大きいので、 T_g 以上の高温領域では集合粒子に小さい圧縮力を負荷する。

ii) しかし、ポリマー/顔料間に作用する力は低下しているので、ポリマー/顔料間あるいは顔料/顔料間のどちらかの界面の運動が容易になる。したがって、これらの界面における摩擦運動により熱が発生して、温度上昇とともに相対減衰は増加する。

(5) 顔料粒子の表面処理効果はポリマー/顔料間の付着、粒子の集合状態および顔料粒子間の摩擦係数を変化させるので、充てんポリマーの粘弾性が変化する。

(6) 顔料粒子の粒径が小さくなると、集合粒子を形成しやすくなる。粒径の低下は粒子-粒子間接触の機会を増加させ、そのために粒子間運動が生じやすくなり、減衰は増加する。

図-7 はアルキド・メラミン樹脂の顔料添加塗膜の動

図-7 アルキド・メラミン樹脂塗膜の動的粘弾性に及ぼす顔料の影響

的粘弾性の温度依存性を示し¹⁹⁾, 図-8 は同一塗膜の相対弾性率と相対減衰の温度依存性を示す。顔料添加塗膜は温度上昇とともに相対弾性率は増加し, とくに T_g 付近で急増してピークに達し, その後は温度上昇により低下する。また相対減衰も T_g 以上の高温領域で温度上昇により急増する。すなわち, 動的粘弾性の相対値の温度変化は絶対値と全く異なる挙動を示し, Nielsen らの指摘したパターンを示している。このことは塗膜中の顔料粒子は完全分散の状態ではなく, かなり凝集していることを示唆している。また相対弾性率の変化から考えると, 酸化チタンの凝集は軽度であるのに対して, タルクとグラファイトはかなり凝集しているようである。

4. ガラス転移温度 T_g

充てんポリマーの T_g に関する報告をまとめると, T_g に及ぼす顔料の影響は次の二つに分類される²⁰⁾。

- ① 顔料濃度が変化しても T_g は変わらない。
- ② 顔料濃度の増加により T_g が上昇する。

ポリマー/顔料間に相互作用のある場合には, 充てんポリマーの T_g が上昇することが多くの研究者により認められている。図-9 は PMMA (ポリメチルメタクリレート) および PSt (ポリスチレン) にガラスビーズおよ

図-8 アルキド・メラミン樹脂塗膜の相対弾性率と相対減衰の温度依存性に及ぼす顔料の影響

びマイカを添加した系の T_g の上昇と ϕ の関係を示し, T_g は ϕ の増加により上昇する²¹⁾。また図-10 に示すように, この系の T_g の最大上昇値 $\Delta T_{g\infty}$ は顔料の吸着熱と比例することが認められている²¹⁾。すなわち, T_g はポリマーセグメントの運動の凍結温度であり, ポリマー/顔料間の相互作用により顔料粒子周辺のポリマーの分子鎖の可動性が束縛されるために, T_g が上昇すると考えられている。

Theocaris ら²²⁾は充てんポリマーのガラス転移挙動について, 顔料粒子の周辺に interphase が形成され, この interphase がポリマー自体の性質と異なっているという考えをベースに検討している。それによると, interphase の T_{gi} がポリマーの T_{gm} よりも大きい場合には, 充てんポリマーの T_{gc} は上昇し, 一方 $T_{gi} < T_{gc}$ の場合には充てんポリマーの T_{gc} は低下するという。

図-11 は酸性度の異なる酸化チタンを添加したアルキド・メラミン樹脂塗膜の T_g と ϕ の関係を示し²³⁾, T_g は限界顔料体積濃度 (CPVC) になるまでは ϕ の増加とともに上昇し, ϕ が CPVC 以上になると, ϕ の増加によ

図-9 $T_{gc}-T_{gl}$ と ϕ との関係²¹⁾
 PMMA: ポリメチルメタクリレート
 PS: ポリスチレン

図-10 $\Delta T_{g\infty}$ と吸着熱 ΔQ との関係²¹⁾

り T_g は低下する。図-12 はこの塗膜の動的粘弾性値と酸化チタンの酸性度の関係を示し²³⁾、酸化チタンの酸性度が大きいほど弾性率と T_g 上昇の値は増加し、 $\tan \delta$ は低下する。これは顔料の表面酸性度が塗膜の硬化を促進して、橋かけ密度の増加に寄与するためと考えられる。

図-11 アルキド・メラミン樹脂の酸化チタン添加塗膜の T_g に及ぼす顔料濃度の影響²³⁾
 図中の A, C, D は酸化チタンの酸性度の異なることを示す。

図-12 アルキド・メラミン樹脂塗膜の動的粘弾性値と酸化チタンの酸性度の関係²³⁾

表-2 は PVCl (ポリ塩化ビニル) および VCl (塩化ビニル)・VAc (酢酸ビニル) コーポリマーにカーボンブラックを添加した系の T_g とカーボンブラック濃度

表-2 粒子充てんポリマーのガラス転移温度

PVC ^c with 15% VAc		PVC with 10% VAc		PVC		Polystyrene		PMMA		PMMA with Aerosil 300 silica (A)			
%C ^a	T _g ^b	%C	T _g	%C	T _g	%C	T _g	%C	T _g	%A	T _g	%A	T _g
0.0	56.5	0.0	62.5	0.0	75.5	0.0	94.0	0.0	105.4	0	107.0	0	107.5
0.2	65.3	0.5	67.8	1.1	76.2	0.6	97.5	0.2	84.0	0.2	110.0	0.2	112.5
0.8	72.0	1.6	70.4	2.1	76.5	1.4	97.0	0.3	87.8	0.6	110.0	0.5	111.5
2.2	69.8	3.5	72.0	3.9	77.3	3.2	98.6	0.6	81.5	1.2	103.0	1.0	112.4
4.3	70.4	7.5	73.5	7.5	77.9	7.1	95.6	1.1	84.0	1.6	110.0	1.8	113.3
8.2	68.0	13.3	74.5	13.7	77.7	12.3	96.4	1.9	83.5	4.1	108.0	4.5	108.4
14.0	68.5	19.7	75.0	21.9	77.5	19.1	94.5	3.8	94.2	7.8	117.0	8.6	112.0
21.4	71.2	31.5	74.0	30.5	78.0	33.1	97.0	9.4	86.0	14.2	118.0	15.8	113.0
37.7	67.0	45.6	74.0	47.7	77.2			17.2	91.0	23.4	115.0	24.5	111.8
										41.1	108.0	43.8	115.0

^a by mass of Graphon C carbon.^b T_g in °C.^c Poly(vinylchloride)

の関係を示す²⁴⁾。ΔT_{g∞}はPVC系では2.5°Cであるが、VCl・VAc コーポリマーではVAc量10%の系でΔT_{g∞}=12.5°C, VAc量15%の系でΔT_{g∞}=15.5°Cである。VAcの共重合によるポリマーの極性が増加してカーボンブラックとの相互作用が強くなり、T_gが上昇すると考えられる。また表-2にはPMMAおよびPStにカーボンブラックまたはシリカを添加した系のT_gも併記されている。PSt/カーボンブラック系はT_gを上昇するが、その測定値はばらついている。一方PMMA/カーボンブラック系のT_gは低下、PMMA/シリカ系のT_gは上昇しており、その測定値はいずれもばらついている。このようなT_gの値の異常は、試験片調製時の熱履歴が関係していると考えられる。試料調製時の冷却過程では、ポリマーと顔料の熱膨張係数が異なるために熱応力が発生する。PVCは柔軟性があるので、熱応力は顔料粒子の周辺で緩和されて、ポリマー/顔料間の付着が阻害されることはない。一方PMMAやPStは硬脆なポリマーであるために、熱応力により顔料粒子周辺のポリマーにクラックが発生し、そのためにポリマー/顔料間の付着が阻害されて、voidが生じてT_gの値を低下させたりあるいはばらつかせると考えられている。

Croll²⁵⁾は酸化チタンを添加したPMMA塗膜のT_gをDSCで測定し、PMMAのトルエン溶液に酸化チタンを添加してつくった塗膜ではT_gの上昇が認められるけれども、圧縮成形でつくった試料ではT_gは上昇せず、T_gが上昇するためにはポリマーと顔料が良くぬれることが必要条件であると指摘している。

5. 付 着 性

塗膜の付着性は塗膜/被塗物間の界面における分子間力の関係していることは確かであるが、それだけで付着性の良否は決まらず、塗膜バルクの物性も関係している。塗膜の付着性に及ぼす顔料効果についてはPermodaら²⁶⁾、Reegen²⁷⁾、Reddyら²⁸⁾および鈴木ら²⁹⁾の報告があり、最も精力的に検討しているのは植木ら^{23,30~37)}の報告である。これらの報告の共通点は図-13²⁹⁾と図-14³⁰⁾に示すように、塗膜の付着強さと顔料濃度との関係が極大曲線を示すことである。しかしながら、顔料添加による付着強さ増加の原因や極大点における顔料濃度の意義など、付着性を向上させるメカニズムについては、まだ明らかになっていない。

図-13 不飽和ポリエステル樹脂塗膜の付着性に及ぼす顔料の影響²⁹⁾ (アドロメーター法)

図-14 アルキド樹脂塗膜の付着性に及ぼす顔料濃度の影響²³⁾

S-1, S-2, S-3 は表面処理に異なる γ -TiO₂ である。

塗膜の付着に及ぼす顔料の影響に関する研究成果をまとめてみると、次のようである。

- 1) 付着強さ-顔料濃度関係曲線は極大値を示す。
- 2) ポリマーや顔料の種類により最大付着強さやそれに対応する顔料濃度の値は異なる。
- 3) ポリマー/顔料間の相互作用の大きい系ほど付着強さ増加率は大きい。
- 4) 塗膜の引張強さ-顔料濃度関係曲線も極大値を示すが、そのときの顔料濃度と付着強さ-顔料濃度関係曲線の極大値を示す顔料濃度の値は必ずしも一致しない。
- 5) 最大付着強さを示す顔料粒子の大きさには最適範囲がある。

塗膜の付着性の評価は破壊試験で行われるので、付着強さは付着力のほかに塗膜の凝集力、塗膜と被塗物の力学的性質および試験の条件などが影響を及ぼしている。いまポリマー/顔料間の付着力および試験条件が一定であるとしても、顔料添加塗膜の凝集力は顔料の種類、粒径、濃度および表面処理状態によって異なり、それに対応して塗膜と被塗物の力学的性質の関係も変化するので、付着強さの値も変化する。充てんポリマーではポリマー/顔料間の相互作用の大きいほど弾性率や引張強さは大きくなり、一方内部応力の増加率は小さい。またポリマー/顔料間の相互作用の小さい系は両者の界面周辺にボイドができやすく、塗膜に応力が負荷されたりあるいは吸水(湿)時にはマイナス効果を及ぼすことが知ら

れている。

塗膜の付着強さ-顔料濃度関係曲線において極大値を生じる要因として、次のようなことが考えられる。

- ① 塗膜の極性基濃度と力学的性質の変化
- ② 顔料粒子の形状と大きさ
- ③ 塗膜の内部応力
- ④ ポリマー/顔料間の相互作用

①に関しては顔料濃度の増加によりポリマーの量的比率が低下し、そのために塗膜中の極性基濃度が減少して、付着力が低下する。一方顔料添加により塗膜の力学的物性が補強されるので、両者のバランスの結果としてある顔料濃度で極大値が現われると考えられる。

②については顔料効果の場合常に考慮されなければならない因子であり、引張強さや内部応力に顔料粒子の形状と大きさが影響を及ぼすことはよく知られている。

③は付着阻害要因であり、内部応力は顔料濃度の増加により増大するが、付着強さ極大値出現の説明にはならない。しかし、新保ら³⁸⁾によると低顔料濃度では収縮ひずみ低下率と弾性率増加率の関係で、内部応力が減少するかあまり増加しない領域があり、これが付着強さの極大値出現に寄与している可能性も考えられる。

④は顔料効果を考えるときの重要因子であり、最大付着強さ増加率と密接に関係していると考えられる。

いずれにしろ、顔料添加により付着強さに極大値の現われるメカニズムは複雑で、単純に一つあるいは二つの要因に基づくというよりも上記の各要因が総合された結果であろう。

表-3 は熱可塑性塗膜の最大付着強さ、最適顔料濃度およびポリマー/顔料間の相互作用の程度を示し³¹⁾、相互作用の大きい系ほど最大付着強さ増加率が大きい。また図-14 もポリマー/顔料間の相互作用の大きい系ほど最大付着強さ増加率が大きく、最適顔料濃度の値も大きくなることを示している³³⁾。ポリマー/顔料間の相互作用の強い系は、両者の界面の付着が良好で有効体積分率が増加して力学的物性が補強され、同時に顔料粒子の界面周辺の欠陥部の存在率が小さいので、最大付着強さ増加率が大きくなると考えられる。

6. 内部応力

塗料は乾燥に伴って体積が収縮し、被塗物に付着しているために塗膜形成と同時に内部応力を発生する。この内部応力は塗膜のはく離や割れの原因となる。

図-15 は顔料添加塗膜の乾燥過程における内部応力の変化を示す³⁹⁾。また図-16³⁹⁾ および図-17⁴⁰⁾ はポリイソブチルメタクリレートおよびアルキド・メラミン樹脂塗

表-3 各種塗膜の付着性とバインダー／顔料間相互作用の関係

顔料	酸化チタン (ルチル型)				カーボンブラック			
	最大付着値 (g/mm)	最大値の ϕ (vol %)	Ratio	相互作用	最大付着値 (g/mm)	最大値の ϕ (vol %)	Ratio	相互作用
N C ラッカー	150	5.6	1.9	○	170	4.6	2.1	◎
アクリル(3% DBP)	110	19.2	2.2	○	73	3.4	1.5	×
アクリル(10% DBP)	120	19.2	2.0	○	105	7.0	1.8	×
アルキド樹脂	170	9.3	1.9	○	250	4.6	2.8	◎

注) 1. 付着強さはアドヘロメーター測定値。

2. $\text{Ratio} = \frac{\phi_{\max} \text{の付着強さ}}{\text{クリアー塗膜の付着強さ}}$

3. 相互作用は吸水率の測定から判定した。

図-15 ポリイソブチルメタクリレート／酸化チタン系塗膜の乾燥過程における内部応力の変化³⁹⁾
図中の数字は顔料濃度 (vol %) を示す。

膜の内部応力に及ぼす顔料の影響を示し、塗膜の内部応力は顔料の種類や濃度により変化するが、内部応力の値は顔料濃度の増加とともに増大し、顔料濃度が CPVC を越えると低下する。

塗膜の内部応力 P は内部ひずみ ε に比例し、かつ弾性率に支配されるので次の式で表わされる。

$$P = E \cdot \varepsilon \quad (10)$$

図-18 はベンジルセルロース系塗膜の E と P の関係を示し⁴¹⁾、顔料添加により E が増加すると、 P もほぼ比例的に増大する。しかしタルクやアルミニウム粉のような扁平粒子の場合には、 E が増加しても P は増加しないかまたはその増加率が小さいという特徴が認められる。

一般に顔料を添加すると、塗膜の収縮ひずみは小さくなるから顔料添加塗膜の P は小さくなくてもよいはずであるが、実際には顔料添加により塗膜の E が大幅に増加するので、 P は増大する。新保ら³⁹⁾ はエポキシ樹脂を用いてこの関係を解析している。図-19 はエポキシ樹脂／シリカ系の G, ε および P とシリカ添加量の関係を示す³⁹⁾。この例では顔料濃度約 24 wt% に変曲点があり、0~24 wt% の領域ではシリカ添加による E の増加

図-16 ポリイソブチルメタクリレート系塗膜の内部応力に及ぼす顔料濃度の影響³⁹⁾

○：酸化チタン ●：赤色酸化鉄
×：黄色酸化鉄 △：タルク

率が小さく、 ε の低下率が大きいので、 P は低下する。しかしシリカ添加量が 24 wt% 以上になると、 E の増加率が大きくなり、 ε の低下率が小さくなるので、 P は増大する。

顔料濃度が CPVC 以上になると P が急減するのは、CPVC 以上では塗膜形成が不整になって E が急減するためである。またタルクあるいはアルミニウム粉のような扁平粒子を添加した塗膜では E を急増しても、 P があ

図-17 メラミン・アルキド樹脂塗膜の内部応力に及ぼす顔料の影響⁴⁰⁾

図-18 ベンジルセルロース/顔料系塗膜の内部応力とヤング率の関係⁴¹⁾

図-19 エポキシ樹脂/シリカ系の内部応力、収縮及びせん断弾性率に及ぼす顔料濃度の影響³⁸⁾

図-20 ポリメチルメタクリレート/酸化チタン系塗膜の内部ひずみに及ぼす顔料濃度の影響²⁵⁾

より増大しない理由として、次のようなことが考えられる^{3,39)}。

① 扁平粒子は膜面と平行に配列して、膜面方向の収縮を抑制するので ϵ が大幅に低下し、塗膜の E が増加するにもかかわらず P は増大しない。

② 扁平粒子は球状あるいは立方体状の粒子よりも、溶剤が塗膜中を透過する際に迂回する距離が長くなるので、溶剤蒸発が遅くなる。そのために塗膜中の溶剤が長時間残留するので、塗膜の P は緩和されて値が小さくなる。

塗液には溶剤が含有されているので、塗膜固化時に残留している溶剤が内部ひずみに大きな影響を及ぼす。

図-20 は PMMA/酸化チタン系塗膜の内部ひずみと顔料濃度の関係を示す²⁵⁾。塗膜の ϵ は塗膜が被塗物に付着

している場合とはく離した場合は大きな相違があり、はく離した塗膜の ϵ は顔料濃度の増加とともに大幅に増加するのに対して、付着した塗膜の ϵ は顔料濃度とともに低下する。はく離塗膜の ϵ の増加は、顔料添加による T_g の上昇で固化時の溶剤残留量が増し、固化後の溶剤離脱による体積収縮が大きいためである。はく離塗膜は自由に収縮できるけれども、付着している塗膜は自由な収縮が阻害されて、そのために塗膜には内部張力が負荷されている。Croll²⁵⁾によると、この内部張力によりPMMA/酸化チタン系塗膜ではポリマー/顔料間の付着が阻害され、このことは同じ塗膜の引張り試験から求めた弾性率の実測値がポリマー/顔料間の付着不良としたときの計算値とほぼ一致することから裏付けられるという。したがって、この塗膜は自由収縮するときにはポリマー/顔料間の付着は保持されるが、自由収縮が阻害されると、内部張力のためにポリマー/顔料間の付着が阻害されることになる。

顔料添加したPMMAは T_g が上昇し、ポリマー/顔料間の相互作用は良いはずであるが、一般にPMMA/顔料系塗膜の付着性は不良である。これは塗膜固化後の溶剤離脱による内部張力の発生によりポリマー/顔料間の付着が阻害されて、両者の相互作用が弱くなることも原因の一つと考えられる。

7. ポリマーと顔料との相互作用

塗膜の顔料補強効果を考える場合、ポリマーと顔料粒子表面との相互作用はきわめて重要な意味を有している。相互作用には顔料粒子表面におけるポリマーセグメントの選択的配向、化学吸着（水素結合あるいは顔料粒子とポリマーの官能基との間の反応による一次結合）があり、また顔料粒子の存在による水力学的効果などがある。このような相互作用は、その内容によりエネルギー的には異なるけれども、いずれもポリマー鎖の可動性を低下させる効果がある。

充てんポリマーの相互作用について最もよく研究されているのはゴム/カーボンブラック系であり、カーボンブラック粒子の表面にゴム分子が化学結合あるいは物理的結合をしていると考える必要のあることが指摘されている^{42,43)}。この相互作用により顔料粒子の表面にポリマーが吸着され、この吸着層が本来のポリマーと異なる挙動を示すために、弾性率の増加や T_g の上昇などの補強効果が現われると考えられている。表-4はゴム/カーボンブラック系のカーボンブラック粒子の界面近傍に形成された吸着層（C相）とゴム相（A相）との性質を比較したもので、C相の形成が大きくなると界面近傍は規

表-4 ゴムマトリックス相と粒子周辺の被覆相の比較（力学的挙動）

	A 相	C 相
分子鎖の運動	運動性の増加	非運動性の増加
密度	減少	増加
構造	ランダム構造の発達	規則構造の発達
分子間相互作用	減少	増加
弾性	エントロピー弾性増加	エネルギー弾性増加

注) A相: ゴムマトリックス層

C相: 粒子界面周辺の被覆層

則性の構造になり充てんポリマーは硬くなるという⁴⁴⁾。

このような顔料粒子表面におけるポリマー吸着層の厚さは、相互作用の尺度として重要であり、Ziegelら^{11,12)}およびPliskinら¹⁶⁾により理論的検討が行われている。充てんポリマーのポリマー吸着層の厚さは多くの実験データが報告されているが、測定および計算の方法により数Åから数1000Åの範囲でかなりの幅がある。いずれにしても、相互作用の大きい系は相互作用の小さい系よりもポリマー吸着層の厚さは大きい値になるはずである。またFunkeら^{45,46)}は塗膜の吸水実験から定性的であるがポリマー/顔料間の相互作用を検討しており、塗膜性能を考えるとときに重要な情報を提供している。Schreiberら⁴⁷⁾はポリエチレンおよびPVCに炭酸カルシウムを添加した充てんポリマーについて、IGCを用いてポリマー/顔料間の相互作用パラメーターを求め、さらに充てんポリマーの力学的性質や顔料分散性と相互作用との関係を検討している。

充てんポリマーの補強効果を考える場合、畑⁴⁸⁾は次の三つの効果を挙げている。

- ① 素材効果……ポリマーと顔料の組成（体積分率など）だけを変数として表わし得る効果。
- ② 状態効果……顔料の形状、大きさ、配向などの充てんポリマーの構造および界面状態による効果。
- ③ 複合効果……充てんポリマーにおいて初めて出現するであろう効果。

塗膜に顔料を添加するときには、単なる素材効果だけでなく、何らかの有用な状態効果や複合効果の現われることが望ましい。そのためには顔料がポリマーによくぬれて、できるだけ単一粒子に分散し、ポリマー/顔料間に相互作用のあることが必要である。

ポリマー/顔料間の相互作用を配慮しない単純ブレンドでは、顔料添加塗膜の力学的物性は低下する可能性が大きい。顔料添加塗膜の性能を向上させるためには、ポリマー/顔料間の相互作用を配慮した複合ブレンドにす

表-5 単純ブレンドと複合ブレンド

図-21 ポリエチレン/アルミニウム粉複合系の相対弾性率と顔料濃度の関係⁵⁰⁾

アルミニウム粉の平均粒径 19 μm

記号	複合系	はく離強さ	λ_m の温度上昇
○	HDPE-Al 系	11 lb/in	0°C
●	HDPE-AA-Al 系	6 "	8°C
△	PEAA-Al 系	50 "	25°C

HDPE: 高密度ポリエチレン
 HDPE-AA: ポリエチレン・アクリル酸グラフトコポリマー

PEAA: エチレン・アクリル酸コポリマー
 Al: アルミニウム粉

ることが必要であり、そのためにはポリマーを改質する方法と顔料粒子の表面を改質する方法がある。本吉⁴⁹⁾は充てんポリマーの単純ブレンドと複合ブレンドについて、表-5 のように示している。

ポリマーの改質は極性の付与であり、これは顔料粒子との相互作用を改善するだけでなく、ポリマーブレンドや付着性の向上にも寄与する。またポリマーの分子量、分子量分布およびランダムあるいはグラフトなどの重合方法も顔料の分散状態やポリマーブレンド、付着性に影響を及ぼす。図-21 はポリエチレン/アルミニウム粉系の相対弾性率と顔料濃度の関係を示し⁵⁰⁾、ポリエチレンにアクリル酸を共重合して極性を付与したポリマーはアルミニウムとの付着が良好で T_g を上昇し、同時に相対弾性率の増加も大きい。井手ら⁵¹⁾は無水マレイン酸をグラフト化して極性を付与したポリプロピレンに炭酸カルシウムを添加した系の力学的物性を検討し、グラフト化率の増加により炭酸カルシウムとの相互作用が増して、力学的物性が向上することを認めている。

顔料の改質は表面処理による活性化であるが^{52,53)}、複合材料の分野ではカップリング剤の使用やモノマー含浸などの方法も検討されており、塗料工業でも同様な手法が導入されるかも知れない。いずれにしても、塗膜中に分散している顔料粒子とポリマーとの相互作用が、顔料の分散状態および塗膜の力学的物性や付着性に大きな影響を及ぼしている。

文 献

- 1) 佐藤弘三：“充てん高分子の物性”，理工出版社 (1978)
- 2) 佐藤弘三：色材, 46, 261 (1973); *ibid*, 48, 411 (1975)
- 3) K. Sato: *Progr. Org. Coatings*, 4, 271 (1976)
- 4) H. M. Smallwood: *J. Appl. Phys.*, 15, 758 (1944)
- 5) E. Guth: *J. Appl. Phys.*, 16, 20 (1945)
- 6) M. Mooney: *J. Colloid Sci.*, 6, 162 (1951)
- 7) E. H. Kerner: *Proc. Phys. Soc.*, B69, 808 (1956)
- 8) L. E. Nielsen: “高分子と複合材料の力学的性質” (小野木重治訳), p. 239, 東京化学同人 (1980)
- 9) J. C. Halpin: *J. Composite Mater.*, 3, 732 (1969)
- 10) T. B. Lewis, L. E. Nielsen: *J. Appl. Polym. Sci.*, 14, 1449 (1970)
- 11) K. D. Ziegel: *J. Colloid Interface Sci.*, 29, 72 (1969)
- 12) K. D. Ziegel, A. Ramanov: *J. Appl. Polym. Sci.*, 17, 1119 (1973)
- 13) 坪田 実, 植木憲二：色材, 55, 69 (1982)
- 14) L. E. Nielsen: “高分子と複合材料の力学的性質” (小野木訳), p. 241, 東京化学同人 (1980)
- 15) 三輪 実, 大沢直志, 小原庸博, 中山 晃：高分子論文集, 35, 125 (1978)
- 16) I. Pliskin, N. Tokita: *J. Appl. Polym. Sci.*, 16, 473 (1972)
- 17) B.-L. Lee, L. E. Nielsen: *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 15, 683 (1977)
- 18) L. E. Nielsen: *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 17, 1897 (1979)
- 19) 佐藤弘三, 井上幸彦：工化, 60, 1179 (1958)
- 20) 佐藤弘三：“充てん高分子の物性”, p. 105, 理工出版社 (1978)
- 21) 飯阪捷義：高分子論文集, 33, 21 (1975)
- 22) P. S. Theocaris, G. D. Spathis: *J. Appl. Polym. Sci.*, 27, 3019 (1982)
- 23) 能美 明, 坪田 実, 植木憲二：色材研究発表会要旨集 (1980)
- 24) G. J. Howard, R. A. Shanks: *J. Appl. Polym. Sci.*, 26, 3099 (1981)
- 25) S. G. Croll: *Polymer*, 20, 1423 (1979)
- 26) A. J. Permoda, L. L. Carrick: *Off. Dig.*, 27, 653 (1955)
- 27) S. L. Reegen: *J. Appl. Polym. Sci.*, 9, 279 (1965)
- 28) J. N. Reddy, R. V. Rao, P. S. Sampathkumaran, M. A. Sivasaman: *J. Paint Technol.*, 44 [566], 70 (1972)
- 29) 鈴木善文, 関戸 卓：強化プラスチック, 12, 57 (1966)
- 30) 植木憲二, 高橋誠一：金属表面技術研究発表会要旨集 (1962)
- 31) 溝口益男, 植木憲二：色材, 46, 658 (1973)
- 32) 坪田 実, 佐久間城治, 植木憲二：色材, 52, 179 (1979)
- 33) 坪田 実, 古川誠一, 植木憲二：色材, 53, 644 (1980)
- 34) 坪田 実, 高平 厚, 植木憲二：高分子論文集, 35, 87 (1978)
- 35) 坪田 実, 植木憲二：高分子論文集, 36, 117 (1979)
- 36) M. Tsubota, Y. Oyabu, K. Ueki: *Farbe Lack*, 86, 12 (1980)
- 37) 坪田 実, 滝原祥夫, 植木憲二：色材, 52, 469 (1982)
- 38) 新保正樹, 越智光一, 湊本雅也, 山本晴一：日本接着協会誌, 18, 203 (1982)
- 39) D. Y. Perera, D. V. Eynde: *J. Coat. Technol.*, 53 [678], 40 (1981)
- 40) 井上幸彦：工化, 59, 124 (1956)
- 41) 井上幸彦：工化, 46, 784 (1943)
- 42) 藤本邦彦：日ゴム協誌, 37, 602 (1964)
- 43) 大北熊一, 小川 卓, 小林和義：日ゴム協誌, 40, 50 (1967)
- 44) 藤本邦彦, 西 敏夫：日ゴム協誌, 43, 465 (1970)
- 45) W. Funke: *J. Oil Colour Chem. Assoc.*, 50, 942 (1967)
- 46) W. Funke, U. Zorll, B. G. K. Murthy: *J. Paint Technol.*, 41, 210 (1969)
- 47) H. P. Schreiber, M. R. Wertheimer, M. Lambla: *J. Appl. Polym. Sci.*, 27, 2269 (1982)
- 48) 畑 敏雄：“高分子測定法＝構造と物性(上)”p. 428 培風館 (1973)
- 49) 本吉正信: *Plastic Age*, 21 [8], 67 (1975)
- 50) R. D. Böhme: *J. Appl. Polym. Sci.*, 12, 1097 (1968)
- 51) 笹木 勲, 伊藤憲一, 児玉恒雄, 井手文雄：高分子論文集, 32, 645 (1975)
- 52) 鶴田栄一：色材, 49, 2, 69 (1976)
- 53) 佐藤弘三：“充てん高分子の物性”, p. 57, 理工出版社 (1978)