

# 塗膜の酸素透過性と防食性に関する研究 ( )

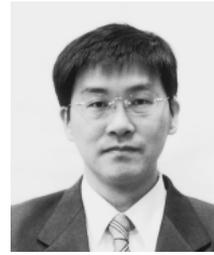
## - 塗膜特性による 酸素透過性コントロール -

A Study on Relationship between Oxygen-Permeability and Anticorrosive Function of Coating Films ( )

The Control of Oxygen Permeability by Characteristics of Coating Films -



技術研究所  
第2部  
桑野英治  
Eiji  
KUWANO



技術研究所  
第2部  
中井昇  
Noboru  
NAKAI



技術研究所  
第2部  
藤谷俊英  
Toshihide  
FUJITANI

### Summary

The oxygen solubility and diffusion coefficients of coating films having different molecular and crosslinking structures were studied in conjunction with surface tension, glass transition temperature of the films and swelling ratio of them with xylene.

The solubility and the diffusion coefficients were calculated from the oxygen permeability coefficients of these films. The oxygen solubility coefficient correlated with polar component of the surface tension. As the polar component increased, the solubility coefficient decreased. On the other hand, the oxygen diffusion coefficient correlated with not only the glass transition temperature but the swelling ratio with xylene. As the swelling ratio decreased, the diffusion coefficient also decreased. On coating films derived from the blends of polyvinylidene chloride and a self crosslinkable acrylic modified epoxy resin, the swelling ratio with xylene and the oxygen diffusion coefficient did not depend on the blending ratio of these resin. However, as the ratio of polyvinylidene chloride increased, the polar component of surface tension increased and the oxygen solubility coefficient decreased, so the oxygen permeability coefficient decreased.

Therefore, the oxygen solubility was depending on the polar component of the surface tension of coating films which represents surface characteristic of the films and the oxygen diffusibility was depending on the swelling ratio of the films with xylene which reflects internal structures of the films. It was cleared that oxygen barrier property of coating films could be controlled with these characteristics.

### 要 旨

分子構造・反応形式など種類の異なる塗膜の酸素透過係数を測定し、それらを酸素溶解度係数と酸素拡散係数に分解して表面張力、ガラス転移温度および膨潤率との関係について検討した。その結果、組成の異なる塗膜の場合、酸素溶解度係数は、表面張力の極性項と相関し、極性項の値が大きくなるほど溶解度係数が小さくなることがわかった。一方、酸素拡散係数はガラス転移温度のみではなく、キシレンに対する膨潤率と相関し、膨潤率が小さくなるほど拡散係数も小さくなった。さらに、ポリ塩化ビニリデン (PVDC) と自己架橋性アクリル変性エポキシ樹脂とを混合した塗膜においてはPVDCの含有率にかかわらずキシレンに対する膨潤率、酸素拡散係数は変化しなかったのに対し、PVDCの含有率が高くなるほど塗膜特性の表面張力の極性項が大きくなり、それによって溶解度係数が小さくなり、結果的に酸素透過係数も小さくなった。

したがって、酸素溶解性は表面特性である表面張力の極性項に支配され、酸素拡散性は塗膜の内部構造に起因するキシレンに対する膨潤率により支配されることがわかり、酸素透過性はこれら各特性をコントロールすることで制御が可能であることを見出した。

### 1. はじめに

塗膜の主要な使用目的は、美粧と保護であり、特に金属素材の腐食防止は重要な機能の1つである。被塗装素材に対する塗膜防食の要因には酸素、水、イオンの透過性、被塗物に対する付着性、応力緩和性、電気化学的腐食抑制効果等がある。これらの要因の内、酸素と水の透過性は金属の腐食を支配する特性であり、それらの侵入を防止することが塗膜の防食機能の1つと考えられている。Guruviah<sup>1)</sup>、Baumann<sup>2)</sup>およびFunke<sup>3)</sup>らは、塗膜の水透過性は大きくても、酸素透過性は必ずしも大きいとは限らず、酸素の透過性が

腐食反応の律速段階となり得ることを報告している。そこで、前報において電着塗膜やその他の防食塗料の主体樹脂として重要なエポキシ樹脂硬化塗膜の酸素透過性について、その構成成分や膜の力学的性質等の寄与を検討した。同等な分子骨格、または類似した分子骨格を有するエポキシ樹脂塗膜において変性剤・硬化剤を変えることにより酸素透過性に差が生じることがわかった。また、引っ張り強度や伸び率などの力学的特性は酸素透過係数と密接な関係があり、これは架橋構造・網目状態を反映しており、酸素拡散係数をコントロールしていることを報告した<sup>4)5)</sup>。

この結果から、本報では、分子構造・反応形式など種類の異なる材料を用いて、これらの塗膜の酸素透過係数を溶解項と拡散項に分けて検討し、溶解度係数および拡散係数と塗膜特性である表面張力、ガラス転移温度および膨潤率との関係について考察した。

## 2. 実験

### 2.1 試料

実験には、表1に示す分子構造・反応形式など異なる材料を用い、1液型、2液型硬化塗膜および熱可塑性塗膜を作製して実験試料とした。

#### 2.1.1 接触角測定塗装板および遊離塗膜

ブリキ板(70mm×150mm×0.3mm)を石油ベンジンで脱脂・洗浄した後、各塗料の乾燥膜厚が30~35μmになるようにドクターブレードで塗装した。塗膜の乾燥は1液硬化型のポリウレタンは室温で湿気硬化させ、1液硬化型のポリ塩化ビニリデン、ポリビニルアルコール、およびそれらと自己架橋性アクリル変性エポキシ樹脂とのブレンド塗料は120℃で10分間加熱して硬化させた。2液硬化型の塗料は140℃で30

分間加熱して硬化させた。この塗装板を用いて接触角の測定を行った。また、同様に作製した塗装板を水銀アマルガム法によりブリキ板から塗膜を剥離して遊離塗膜を作製した。この遊離塗膜を用いて酸素透過係数、ガラス転移温度、膨潤率を測定した。

### 2.2 測定・評価

#### 2.2.1 酸素透過係数測定

酸素透過係数測定は、質量分析器(MS)を検出器とする高真空圧力差法を用いたガス透過係数測定装置(電子科学社製EMD-05B)を使用して行った。システムの概要を図1に示す。セルの上部から酸素を導入し、セルに挟んだ試料フィルムを介して下部に透過してきた酸素の濃度(圧力)の時間変化を質量分析器で測定することにより図2のような透過曲線が得られる。この曲線の直線部(定常状態)から求めた傾き(dp<sub>2</sub>/dt)を(1)式に代入し、酸素透過係数Pを算出した。また、非定常状態での遅れ時間t<sub>0</sub>から(2)式により、酸素拡散係数Dを求めた。

$$P = (273/T) \cdot (V/A) \cdot L \cdot (1/p_1) \cdot (1/760) \cdot (dp_2/dt) \quad (1)$$

(cm<sup>3</sup>(STP)cm/cm<sup>2</sup>sec · cmHg)

$$D = L^2 / 6t_0 \quad (2)$$

(cm<sup>2</sup>/sec)

|                     |              |                    |
|---------------------|--------------|--------------------|
| T                   | : 測定温度       | (K)                |
| V                   | : 低圧側の容積     | (ml)               |
| L                   | : 膜厚         | (cm)               |
| A                   | : 透過面積       | (cm <sup>2</sup> ) |
| P <sub>1</sub>      | : 高圧側の気体圧力   | (cmHg)             |
| P <sub>2</sub>      | : 低圧側の気体圧力   | (cmHg)             |
| dp <sub>2</sub> /dt | : 透過曲線の勾配    | (cmHg/sec)         |
| STP                 | : 標準状態の温度と圧力 |                    |

表1 試料塗膜の組成

|    | 基体樹脂(分子構造)                     | 硬化剤       | 反応形式   |
|----|--------------------------------|-----------|--------|
| 1  | ポリオール樹脂                        | ポリイソシアネート | 2液加熱硬化 |
| 2  | ポリウレタンA                        | —         | 1液湿気硬化 |
| 3  | ポリウレタンB                        | —         | 1液湿気硬化 |
| 4  | ポリ塩化ビニリデン                      | —         | 1液加熱硬化 |
| 5  | エポキシ樹脂A                        | ポリアミド     | 2液加熱硬化 |
| 6  | エポキシ樹脂B                        | ポリアミド     | 2液加熱硬化 |
| 7  | ポリビニルアルコール                     | —         | 1液加熱硬化 |
| 8  | アクリル樹脂                         | メラミン樹脂A   | 2液加熱硬化 |
| 9  | アルキド樹脂                         | メラミン樹脂B   | 2液加熱硬化 |
| 10 | ポリ塩化ビニリデン + 自己架橋性アクリル変性エポキシ樹脂  | —         | 1液加熱硬化 |
| 11 | ポリビニルアルコール + 自己架橋性アクリル変性エポキシ樹脂 | —         | 1液加熱硬化 |

また、得られた酸素透過係数Pおよび酸素拡散係数Dを(3)式に代入し、酸素溶解度係数Sを求めた。

$$S = P / D \quad (3)$$

(cm<sup>3</sup>(STP)/cm<sup>3</sup>·cmHg)

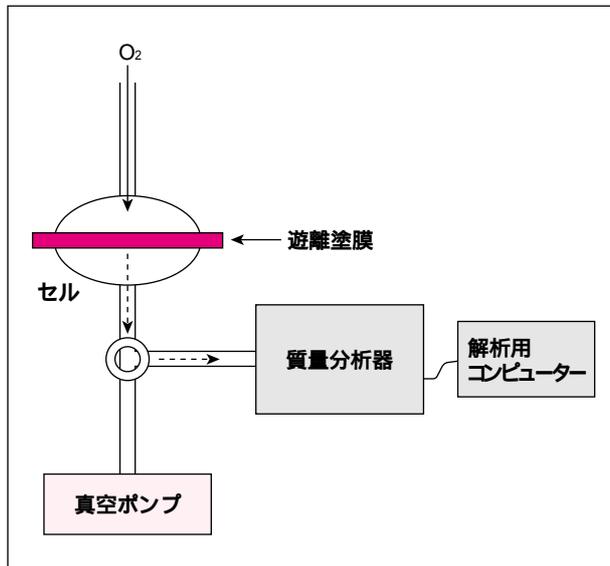


図1 酸素透過係数測定システムの概要

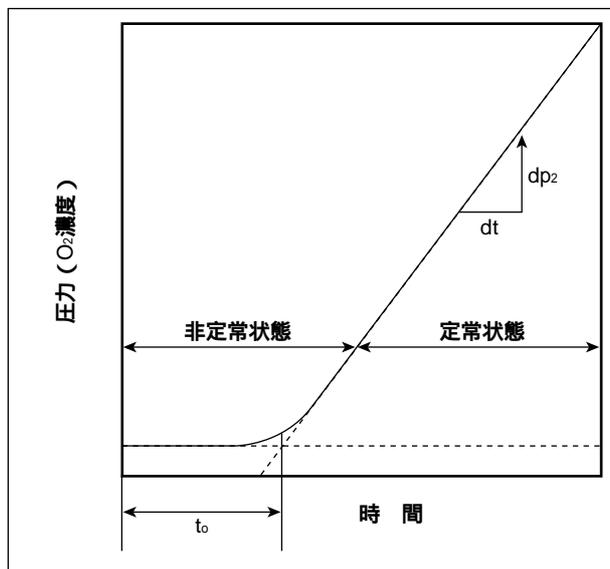


図2 測定透過曲線

### 2.2.2 表面張力測定

表面張力は、接触角測定器(協和界面科学社製CA-X150)を用いて、水、パラフィンおよびヨウ化メチレンに対する各塗膜の接触角を測定し、3次元表面張力を求めた。溶媒については、(4)式(Youngの式<sup>6)</sup>)と(5)式(Fowkesの式の拡張式<sup>7)</sup>)により、これらの溶媒と塗膜との接触角から塗膜の表面張力の極性項<sup>p</sup>、水素結合項<sup>h</sup>、拡散項<sup>d</sup>を求めた。

$$s = s_L + \gamma \cos \theta \quad (4)$$

$$s_L = s + \gamma_L - 2(\gamma^p \gamma_L^p)^{1/2} - 2(\gamma^h \gamma_L^h)^{1/2} - 2(\gamma^d \gamma_L^d)^{1/2} \quad (5)$$

- s : 塗膜の表面張力 (mN/m)
- s<sub>L</sub> : 塗膜-溶媒の界面張力 (mN/m)
- γ<sub>L</sub> : 溶媒の表面張力 (mN/m)
- γ<sup>p</sup> : 溶媒の表面張力の極性項 (mN/m)
- γ<sup>h</sup> : 溶媒の表面張力の水素結合項 (mN/m)
- γ<sup>d</sup> : 溶媒の表面張力の拡散項 (mN/m)
- θ : 接触角 (°)

### 2.2.3 動的粘弾性測定

動的粘弾性測定器(UBM社製UBM-V4 スペクトルメータ)を用い、振動周波数110Hz、振動振幅2~40μmで30~200℃まで温度分散測定を行った。これらの結果から、損失正接(tan δ)が最大となる温度をガラス転移温度(T<sub>g</sub>)以下と略すとした。また、ゴム領域での弾性率の極小値から架橋間分子量を求めた。

### 2.2.4 膨潤率測定

遊離塗膜(5cm×5cm)をキシレン、ジオキサン、DMFおよびエタノールの溶剤にそれぞれ浸漬し、20℃で24時間静置した。この後、膨潤塗膜を取り出し、吸収紙で塗膜表面の溶剤を除去した後、膨潤塗膜の重量を測定した。ついで、膨潤塗膜を100℃で3時間減圧乾燥した後、乾燥塗膜の重量を測定した。これらの値を(6)式に代入して膨潤率W(%)を求めた。

$$W = (W_b - W_a) / W_a \times 100 \quad (6)$$

W<sub>a</sub> : 乾燥塗膜の重量 (g)

W<sub>b</sub> : 膨潤塗膜の重量 (g)

## 3. 結果・考察

### 3.1 各種塗膜の酸素溶解度係数・拡散係数・透過係数と塗膜特性

塗膜の防食性の一つの要因は、塗膜を透過する腐食物質に対するバリアー能であり、腐食物質の一つが酸素である。したがって、酸素透過性をコントロールすることが重要になる。酸素透過性は溶解性と拡散性の二つのパラメータに分解できる。図3に酸素が塗膜を透過する過程を模式的に示した。まず、酸素が塗膜表面に接触し[1]、次いで、塗膜中に溶解する。この時の溶解の程度を溶解度係数で表す[2]。そして、酸素が塗膜中を拡散し、透過する[3]。透過量が定常状態になった時の拡散の程度を拡散係数で表し[4]、酸素透過係数は溶解度係数と拡散係数の積で表される。

前報では、類似した分子骨格を有するエポキシ樹脂塗膜において、塗膜の内部架橋分子構造の性質であるTgおよび架橋間分子量が酸素拡散係数と相関し、Tgが高くなるほど、また、架橋間分子量が小さくなるほど酸素拡散係数が小さくなることを報告した<sup>4), 5)</sup>。そこで、著者らは、分子構造・分子量・反応形式など異なる材料において、酸素溶解性および拡散性と塗膜特性との関連を調べた。その結果を表2に示す。表2には各塗膜の酸素溶解度係数、拡散係数、透過係数、および塗膜特性として、表面張力の極性項の値、Tg、溶剤(キシレン)に対する膨潤率を示している。この表2から、本検討で使用した塗膜は、酸素溶解度係数、拡散係数、透過係数、および塗膜特性が異なること、さらにその特性値が高いものから低いものまで広範囲にわたることがわかった。

### 3.2 酸素溶解度係数と表面張力の関係

塗膜表面から内部に酸素が溶解(親和)する程度を示すパラメータは酸素溶解度係数Sで表される。この酸素溶解度係数と塗膜特性、特に表面特性との関連を調べた。塗膜の表面特性として塗膜の表面張力の極性項<sup>ρ</sup>、水素結合項<sup>h</sup>、分散項<sup>d</sup>と溶解度係数Sの関係について検討した。表面張力の水素結合項<sup>h</sup>および分散項<sup>d</sup>と溶解度係数の間には相関はみられなかった。しかし、表面張力の極性項<sup>ρ</sup>と溶解度係数Sとの関係は図4に示すように相関があり、極性項の値が大きくなるほど溶解度係数が小さくなることわかった。すなわち、酸素溶解性は塗膜の組成にかかわらず、塗膜表面の特性である表面張力の極性項に依存することがわかった。

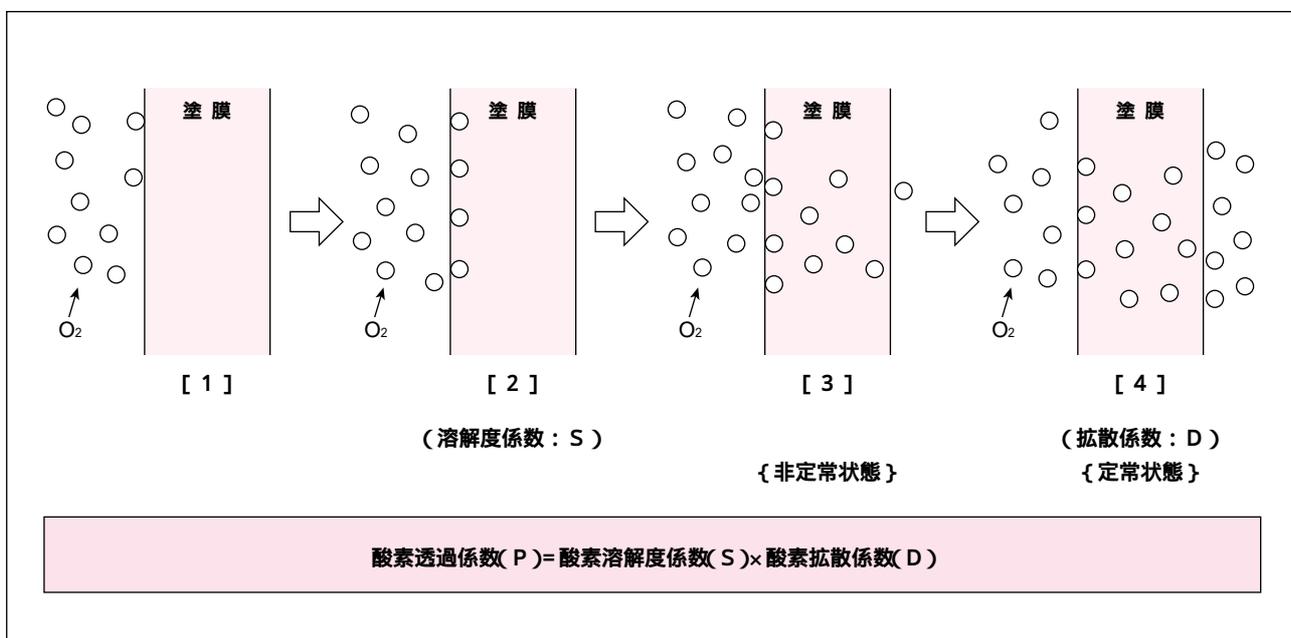


図3 酸素の塗膜透過過程

表2 塗膜の酸素溶解度係数、拡散係数、透過係数および塗膜特性

|    | S    | D    | P     | 塗膜特性 |     |      |
|----|------|------|-------|------|-----|------|
|    |      |      |       | ρ    | Tg  | Wx   |
| 1  | 7.3  | 5.1  | 3.7   | 17.8 | 68  | 21.0 |
| 2  | 7.0  | 6.8  | 4.8   | 13.1 | —   | —    |
| 3  | 7.1  | 13.2 | 9.3   | 13.8 | 210 | 15.5 |
| 4  | 3.3  | 2.1  | 0.7   | 17.5 | —   | 15.6 |
| 5  | 16.5 | 7.7  | 12.7  | 8.0  | 98  | 18.2 |
| 6  | 12.2 | 6.3  | 7.7   | 10.5 | 100 | 10.0 |
| 7  | 2.6  | 2.0  | 0.5   | 11.3 | 112 | 10.0 |
| 8  | 30.2 | 63.3 | 191.0 | 6.8  | 98  | 47.6 |
| 9  | 20.7 | 38.9 | 80.6  | 7.0  | 80  | 43.0 |
| 10 | 3.1  | 1.6  | 0.5   | 15.9 | 88  | 7.8  |
| 11 | 2.6  | 2.0  | 5.2   | 11.3 | —   | 5.7  |

S : 酸素溶解度係数(  $\times 10^{-4} \text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^3 \cdot \text{cmHg}$  )  
D : 酸素拡散係数(  $\times 10^{-9} \text{cm}^2/\text{sec}$  )  
P : 酸素透過係数(  $\times 10^{-12} \text{cm}^3(\text{STP})\text{cm}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$  )  
ρ : 表面張力の極性項(mN/m)  
Tg : ガラス転移温度( )  
Wx : キシレンに対する膨潤率(%)

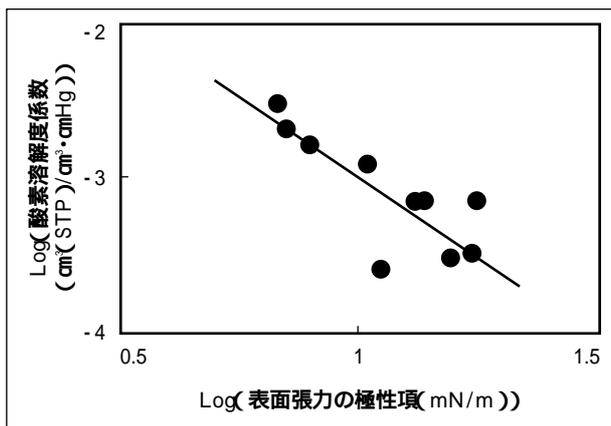


図4 表面張力の極性項と酸素溶解度係数

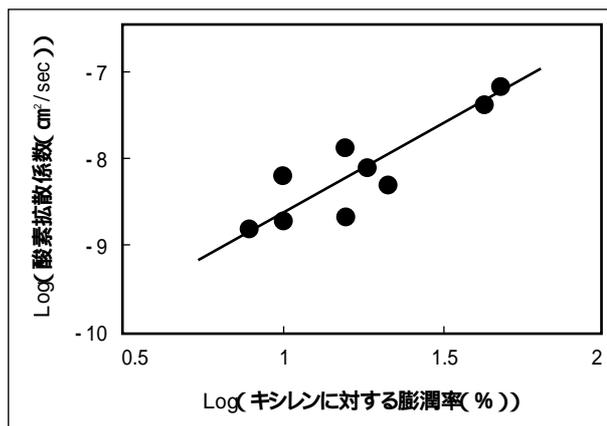


図6 キシレンに対する膨潤率と酸素拡散係数

### 3.3 酸素拡散係数とTgおよび膨潤率の関係

塗膜中を酸素が拡散する程度を示すパラメータは酸素拡散係数Dで表される。この酸素拡散係数と塗膜特性、特に内部特性 Tg、膨潤率との関連を調べた。図5は横軸にTg、縦軸に酸素拡散係数をとりそれらの関係を示す。この図より組成が異なる塗膜においてはTgに反映する分子骨格が異なる場合、Tgと酸素拡散係数は相関しないことがわかる。

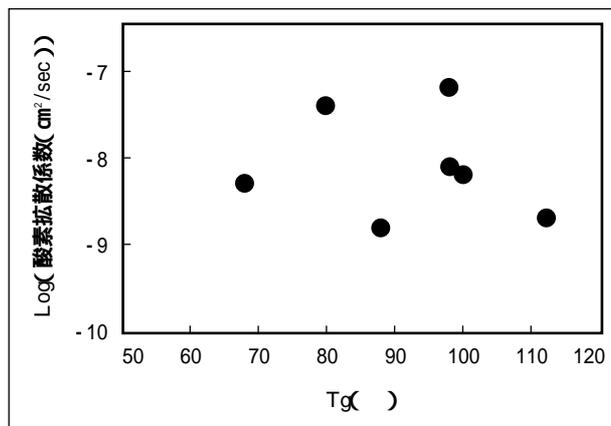


図5 ガラス転移温度と酸素拡散係数

ついで、塗膜の網目構造の緻密さ、柔軟さに依存する膨潤率と酸素拡散係数との関連について検討した。各種溶剤に対する膨潤率Wを測定し、拡散係数Dとの関係をそれぞれ調べた。塗膜の組成が異なっても、溶剤に対する膨潤率と拡散係数の間には相関が見られた。最も相関が見られたキシレンに対する膨潤率Wxと拡散係数Dの関係を図6に示す。横軸にキシレンに対する膨潤率の対数、縦軸に酸素拡散係数の対数を示している。この結果から、膨潤率が大きくなるほど拡散係数が大きくなった。つまり、酸素拡散性は塗膜の組成にかかわらず、網目構造の緻密さ、柔軟さに依存する膨潤率と相関があることがわかった。

### 3.4 ポリ塩化ビニリデンと自己架橋性アクリル変性エポキシ樹脂混合塗膜の塗膜特性と酸素透過性の関係

ポリ塩化ビニリデン(PVDC)と自己架橋性アクリル変性エポキシ樹脂との混合比を変化させた時の各測定結果を表3に示す。PVDCの含有率を0、53、73%と増加してもキシレンに対する膨潤率Wxは変化せず、拡散係数Dも一定となった。一方、PVDCの含有率が高くなるほど、表面張力の極性項<sup>1)</sup>は高くなり、それに伴って溶解度係数Sは小さくなった。その結果、酸素透過係数Pも小さくなった。すなわち、塗膜のバルクの物性を変化させずに表面特性をコントロールすることによって酸素透過性をコントロールできることがわかった。

これらのことから、酸素溶解性は表面特性である表面張力の極性項に支配され、酸素拡散性は塗膜の内部構造に起因するキシレンに対する膨潤率に支配され、それらをコントロールすることにより酸素透過性の制御が可能であることを見出した。

表3 ポリ塩化ビニリデンとアクリル変性エポキシ混合塗膜の酸素透過性と塗膜特性

| ポリ塩化ビニリデン含有率 (%) | S    | D   | P    | 塗膜特性 |     |
|------------------|------|-----|------|------|-----|
|                  |      |     |      | P    | Wx  |
| 0                | 35.1 | 2.0 | 71.5 | 8.4  | 9.8 |
| 53               | 5.8  | 2.1 | 12.1 | 10.6 | 9.7 |
| 73               | 3.1  | 1.6 | 5.1  | 15.9 | 7.8 |

S : 酸素溶解度係数 (  $\times 10^{-4} \text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^3 \cdot \text{cmHg}$  )  
 D : 酸素拡散係数 (  $\times 10^{-9} \text{cm}^2/\text{sec}$  )  
 P : 酸素透過係数 (  $\times 10^{-12} \text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$  )  
 P : 表面張力の極性項 (mN/m)  
 Wx : キシレンに対する膨潤率 (%)

## 4. 結 論

分子構造・反応形式など異なる材料において、酸素透過性を構成する酸素溶解性および拡散性と塗膜特性との関連を検討し、次の結論を得た。

- 1 ,酸素溶解性は塗膜の表面特性すなわち表面張力の極性項に依存し、極性項が大きいほど溶解度係数は小さくなる。
- 2 ,酸素拡散性は塗膜の網目構造に起因する膨潤率に依存し、膨潤率が小さいほど拡散係数は小さくなる。
- 3 ,酸素透過係数は、表面張力の極性項を大きく、溶剤に対する膨潤率を小さくすることで小さくなる。
- 4 ,塗膜の酸素バリアー能を向上させる要因は、塗膜の内部構造(網目構造)だけでなく、表面特性も重要な要因である。

## 引用文献

- 1 ) S. Guruviah : J. O. C. C. A., 53 [8], 669-67( 1970 )
- 2 ) K. Baumann : Plaste und Kautschuk, 19,455-461 ( 1972 )
- 3 ) W. Funke : Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev., 17 [1], 50-53 ( 1978 )
- 4 ) 瓦家正英、藤谷俊英:色材協会誌、66[12]、p.717-723 ( 1993 )
- 5 ) 瓦家正英、藤谷俊英:1994年度色材研究発表会講演要旨集、p.114-115
- 6 ) 原崎勇次:「コーティングの基礎科学」,p.163、槇書店 ( 1977 )
- 7 ) 北崎寧昭、畑 敏雄 : 日本接着協会誌、8 [3]、p.131-142( 1972 )