

論 文

電子線硬化法による高硬度塗膜の形成と
顔料効果伊藤 真樹*・塩田 俊明*²・西原 實*Formation of Hard Paint Films by Electron Beam-curing Method
and Pigment Effect on Their Physical Properties

Maki ITOH, Toshiaki SHIOTA and Minoru NISHIHARA

Synopsis :

Resin formulations for electron beam (EB)-cured hard paint films and pigment effect on the properties of the cured films have been studied. Formulations with an acrylate oligomer as the main constituent resulted in low hardness, 2H. In formulations consisting mainly of acrylate monomers, the content of the oligomer was fixed at 30 wt%, and the unsaturate equivalent (E_u) of the monomer mixtures was varied. A multifunctional monomer with the E_u value of around 100 resulted in a hard (7-8H) paint film. Study for pigment effect has been carried out on a film consisting of 70% pentaerythritol triacrylate and 30% oligomer. Pigmentation by TiO_2 resulted in modulus reinforcement. However, the dynamic storage moduli of the paint film containing TiO_2 with different surface treatments showed no significant difference, whereas degree of reinforcement for thermosetting polymers was reported to be greater when the pigment-polymer adhesion was stronger. The adhesive strength of the paint film attained a maximum at a definite pigment volume concentration.

1. 結 言

電磁波またはイオン化放射線によるポリマーの重合・架橋の研究は古くからなされているが、線源として利用しやすい電子線 (EB)、紫外線 (UV) の高出力装置が開発され、また特に最近放射線硬化に適したアクリレート系樹脂が多く開発されるにいたり、省力化、公害対策、品質欠陥の低減化、新しい塗膜物性などを目的として、EB・UV 硬化法が塗装や印刷の分野で工業的に利用される例が増えてきた。

放射線硬化法は次のような点で従来の熱硬化法にくらべて優れている：

- 1) 硬化速度が速いこと——ライン速度を速めることができる。
- 2) 温度上昇が少ないこと——紙、プラスチックに利用できる。
- 3) 設備面積が小さいこと——既存設備に増設して利用できる。
- 4) 原則的に無溶剤型である——公害対策となる。
- 5) エネルギー効率が高い——運転費用が安価である。

などである。

EB・UV 硬化法とも通常はラジカル重合で、共通の樹脂が使用できる。UV 法では設備費が安価で、空気中での硬化が可能であるが、反応開始剤が必要となることなどから耐候性が悪く、また顔料を添加した系では光が透過せず硬化不良が起こり得る。一方 EB 法では不活性雰囲気、X線の遮へいが必要となり、UV 法より設備費が高価になるが、開始剤を用いないため塗料のポットライフが長く耐候性上も問題がなく、ラジカル濃度のきわめて高い系で反応を進行させることになる。さらに顔料を添加した不透明塗膜も硬化させることができる。このため、金属塗装を対象とした場合、UV 法では安価な設備投資で、一次防錆などの簡易塗装をクリアー塗料で行うのに適しており、EB 法ではより高価な設備投資を行う以上、単に熱硬化にとつて替わるだけではなく、より高性能の塗装を行うことが期待される。

最近 EB 硬化型樹脂として、末端にアクリロイル基もしくはメタクリロイル基を導入したオリゴマー、モノマーが多く開発され、新規な物性を有する塗膜の開発が期待されている。しかし、鋼板の塗装に応用した例としては、上野²⁾が高硬度および高加工性塗膜について概括的な報告を行つているにすぎない。

本研究では、EB 法を用いることにより、短時間・高

昭和 59 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 60 年 10 月 14 日受付 (Received Oct. 14, 1985)

* 住友金属工業(株)中央技術研究所 工博 (Central Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd., 1-3 Nishinagahondori, Amagasaki 660)

*² 住友金属工業(株)中央技術研究所 (Central Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd.)

温焼付型の熱硬化法では得にくかつた高硬度塗膜を得ることを目的として、アクリレートモノマー、オリゴマーのフォーミュレーションについて検討した。

また、一般に塗料は主要素であるポリマー、添加剤、溶剤を含むビヒクルと、顔料とから成っている。顔料の役割は、1) 着色により塗膜に美観を与えること、2) 塗膜の機械的性質を補強すること、3) 塗膜の耐候性、耐食性を向上させること、などである。塗膜物性に及ぼす顔料効果については多くの理論や式が提出されており総説に解説されている^{3)~7)}。しかし、EB 硬化塗膜あるいは上記のような高硬度塗膜の物性に及ぼす顔料効果については、あまり検討されていないようである。本研究では、代表的な顔料であるチタン白を用いて、EB 硬化高硬度塗膜への顔料添加効果について検討した。

2. 実 験

2.1 試 料

アロニックス M-8100 (東亜合成化学: 3 価アルコールと 2 塩基酸のオリゴマーのアクリレート、粘度約 10000 cps) を用いた。アクリレートモノマーは Table 1 に示した市販品をそのまま用いた。

顔料は表面処理の異なる 2 種のルチル型チタン白 (石原産業) を用いた。性状を Table 2 に示した。P-1 については、表面の水酸基のトリメチルシリル化⁸⁾による表面処理も行った。チタン白 64 g にヘキサメチルジシラザン 500 ml と、2~3 ml のトリメチルクロロシランを加え、窒素下で 3 日間還流した。反応後上澄液を蒸留により除き、石油エーテルで傾瀉法により 3 回洗浄し、

Table 1. Acrylate monomers used.

Functionality	Monomers	mol. wt.	E_u^a
Mono	3-Phenoxy 2-hydroxypropyl acrylate	222	222
	Tetraethyleneglycol monophenylether acrylate	324	324
Di	Tripropyleneglycol diacrylate	300	150
	2,2-Dimethyl 1,3-bis (2-acryloyloxypropoxy) propane	328	164
Tri	Trimethylolpropane triacrylate (TMPTA)	296	99
	Pentaerythritol triacrylate (PETA)	298	99
Multi	1,1,1-tris (2-Acryloyloxypropoxymethyl) propane (TAPMP)	471	157
	Dipentaerythritol hexaacrylate (DPHA)	552	100

a. Unsaturate equivalent: molecular weight per one unsaturate group

Table 2. Titanium dioxide pigments used.

Notation	Average particle diameter (μm)	Density (g/cm^3)	TiO ₂ content (%)	Surface treatment Al ₂ O ₃ /SiO ₂
P-1	0.255	4.2	93	5/1
P-2	0.233	4.0	88	1/1

乾燥させた。

2.2 顔料分散

顔料分散はガラスビーズ (直径 2 mm) を用いたサンドミルで行った。40~80 g のクリアー塗料 (樹脂組成物) に PVC (顔料体積濃度: pigment volume concentration) 5~40% 相当のチタン白、ガラスビーズを加えて 10~30 min 攪拌した。つぶゲージを用いて 5 μm 以上につぶの見えなくなる時点をもつて分散終了とした。ペースト粘度約 2300 cps (25°C)、攪拌速度約 500 rpm、容器容量は 450 ml であつた。

2.3 塗膜の硬化

塗料を鋼板などにパーコーターで塗布し、日新ハイボルトエージ製エリアビーム型電子線加速器を用いて硬化させた。照射条件は、加速電圧 150~200 kV、電子電流最大 20 mA、コンベア速度 3~30 m/min、室温、窒素雰囲気中である。

2.4 試験方法

2.4.1 慣用試験

鉛筆硬度 (PH: pencil hardness) 測定には日本塗料検査協会検定済の三菱鉛筆ユニを用いた。芯の先を平らに削り、約 45° の角度で芯の折れないでできるかぎりの力で前方に押し塗膜表面をひつかき、いかなる傷もつかない硬度を表示した。耐マジックインキ汚染性は、赤色マジックインキ塗布後、24 h でメタノールでふきとり、汚染度を判定した。これらの試験のための塗膜厚は 25 μm とした。

2.4.2 ヌープ硬度 (KHN: Knoop hardness number)

ASTM D-1474-68 に従い、明石製作所製 MVK-E 型試験機を用いて測定した。素地に付着していることの影響を防ぐため、塗膜厚は 65 \pm 5 μm とし、荷重 25 g、押しつけ時間 20 s とした。

2.4.3 動的粘弾性

遊離塗膜 (長さ 40, 幅 5 mm, 厚さ 130 \pm 10 μm) について、岩本製作所製 VES-F-III 型動的粘弾性測定装置を用いて測定した。測定条件は、周波数 20 Hz、昇温速度 2°C/min、室温から 200°C までである。

2.4.4 吸水率

遊離塗膜 (約 200 mg: 約 9 cm², 厚さ 130 μm) を平衡膨潤度に達するまで水に浸漬 (24 h 以上) し、秤量後 110°C で恒量に達するまで乾燥した。PVC 値から逆算した乾燥塗膜中のポリマーの重量に対する吸水重量を吸水率とした。

2.4.5 付着強さ

トルク法⁹⁾で測定した。スコッチブライトにより表面

研磨した電気亜鉛めつき鋼板に $4.0 \pm 0.5 \mu\text{m}$ の塗装を行い、供試材とした。ロッドの接着を良好にするために塗膜表面を #320 エメリーペーパーで研磨した。接着剤はアラルダイトスタンダードを用い、主剤と硬化剤を重量比で 1:1 とし、 60°C で 16 h 硬化させた。

3. 結果および考察

3.1 高硬度塗膜と樹脂組成

3.1.1 樹脂組成

ベースレジンとして通常のフォーミュレーションでよく用いられる 2 官能のポリエステルあるいはエポキシなどのアクリレートオリゴマーを用いると、塗膜の PH は HB 程度にとどまつた¹⁰⁾。そこで本研究では、ベースレジンとして多官能アクリレートオリゴマーであるアロニックス M-8100 を用いた。以後これを単にオリゴマーとよぶ。

Fig. 1 に、3 官能モノマーである TMPTA および TAPMP をオリゴマーに加えた組成物の照射線量 4 Mrad における PH を、モノマー含量に対してプロットした。オリゴマー単独では PH は 2H であるが、TMPTA を加えていくと、4H と硬くなった。ところが、同じ 3 官能モノマーでも E_u が 157 (TMPTA は 99) である TAPMP を用いると、モノマーの増加に伴い PH はむしろ低下した。オリゴマーは分子量が大きいため、架橋間分子量も大きくなり、塗膜に可撓性を与える反面、塗膜を柔らかくする。一方 2 官能以上のモノマーは、架橋間分子量を小さくするため塗膜を硬くすると考えられるが、Fig. 1 にみられるように、より高硬度の塗膜を得るためには、多官能モノマーといえども E_u 値が 150 程度よりも小さく、しかもオリゴマーよりもモノマーを主成分としなければならないことが予想される。

モノマーの E_u 値の影響についてさらに詳しく調べる

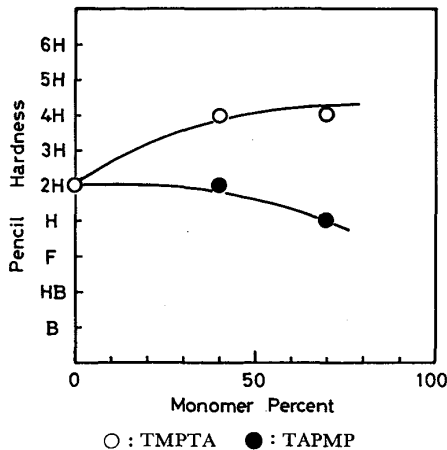


Fig. 1. Pencil hardness vs monomer weight percent at 4 Mrad dosage.

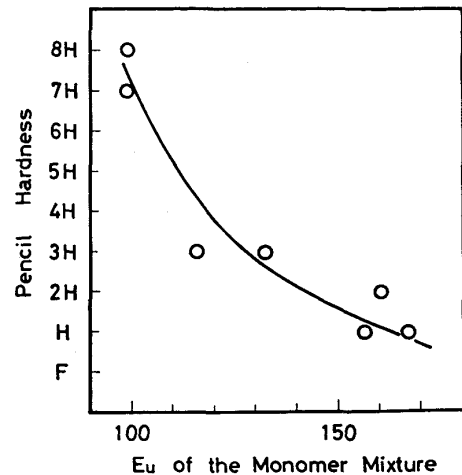


Fig. 2. Pencil hardness vs E_u of the monomer mixture for EB cured paint films containing 30% of an oligomer at 6 Mrad dosage.

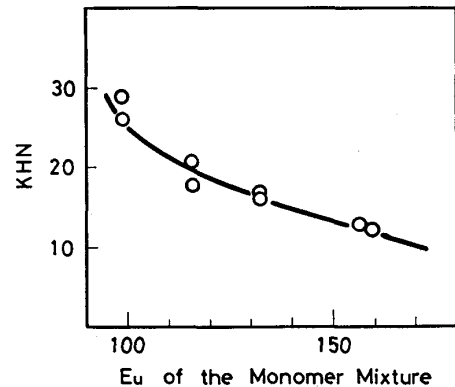


Fig. 3. Knoop hardness number vs E_u of the monomer mixture for EB cured paint films containing 30% of an oligomer at 6 Mrad dosage.

ために、1~6 官能のモノマーを混合することにより種々の E_u 値を有するモノマー混合物を調製した。モノマー混合物を 70%、オリゴマーを 30% とした組成物を、6 Mrad で硬化させた塗膜について、モノマー混合物の E_u 値に対して PH 値をプロットし、Fig. 2 に示した。PH は E_u 値の低下に伴い増加した。 E_u 値の低下に対応する塗膜硬度の増加は Fig. 3 に示すように、KHN でも同様にみられた。Fig. 2 より、本研究で目的とするような高硬度 ($\geq 6\text{H}$) 塗膜を得るためには E_u が 100 程度の多官能モノマーを主成分とする組成にしなければならないことが明らかとなった。PETA, TMPTA, DPHA がこのようなモノマーに相当する。本報ではこれらの中から PETA を選び、モノマー 70%、オリゴマー 30% の系について (PETA 系と称する)、以下論じる。

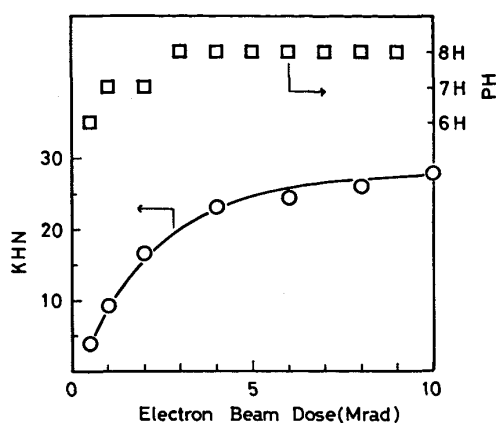


Fig. 4. Knoop hardness number and pencil hardness vs EB dose for the PETA-based paint film.

3.1.2 照射条件

PETA系塗膜の硬化度に与える照射線量の影響について検討するために、線量を0.5~10 Mradまで変化させた場合のPHとKHNを測定し、Fig. 4に示した。線量は電子電流(1.0~10 mA)、および搬送速度(11~29 m/min)により変化させたが、電子電流の変化による線量率の変化は、1.6~16.2 Mrad/sであった。瀬戸ら¹¹⁾は、TMPTAの重合の反応率は1.4 Mrad/s以上の線量率では線量率に依存しないことを報告しているので、本研究での照射条件でも硬化反応は線量率に無関係であると考えられる。

Fig. 4に示すように、PETA系塗膜ではPHは3 Mradで8Hに達し、その後一定である。しかし、連続的な硬さの変化をとらえることのできるKHNでは硬度はEB線量の増加に伴い単調に増大し、3 Mradでは20であるのが、10 Mradでは28に達しており、さらに硬化が進んでいることを示している。

KHNの変化挙動を考慮すると、PHにおける鉛筆の種類による差、測定の人差による差異を考慮しても8Hという高硬度を得るのに、6~8 Mrad程度のEB線量で十分であると考えられる。このような硬度は熱硬化法では少なくともコイル塗装条件下のような短時間硬化では得ることができない。また本塗装は赤のマジックインキによつても、ふきとつた後全く痕跡が残らず、優れた耐汚染性を有するものであった。

3.1.3 硬化塗膜の粘弾性

8 Mradの照射により硬化させた塗膜の室温から200°Cまでの動的粘弾性をFig. 5に示した。熱硬化塗料に用いられるアクリル樹脂¹²⁾アルキド樹脂¹³⁾不飽和ポリエステル樹脂¹⁴⁾などでは室温から100°C程度までにガラス転移点(T_g)をもち、貯蔵弾性率(E')は2~3桁

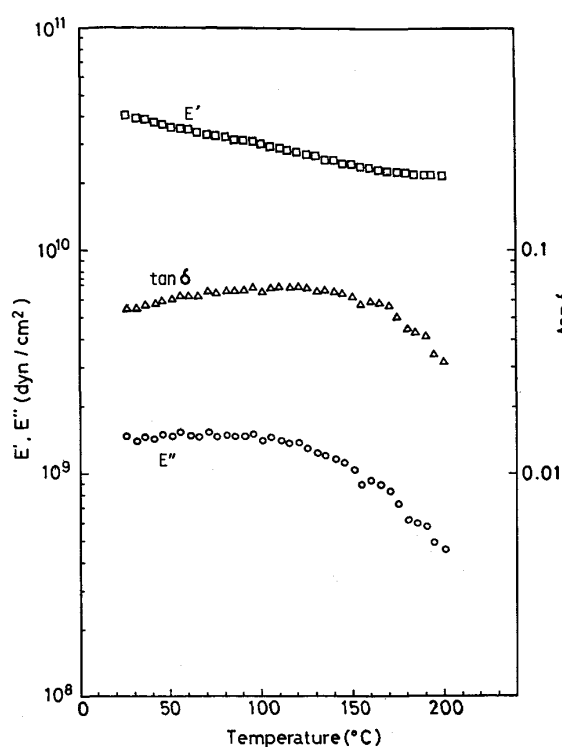


Fig. 5. Dynamic elastic moduli and loss tangent vs temperature at 20 Hz for PETA-based paint film at 8 Mrad dosage.

におよぶ急激な低下を示し、 $\tan \delta$ はシャープなピークを示す。このときの $\tan \delta$ の最大値は0.7程度に達する。ところが本塗膜では、200°Cにいたるまで E' の急激な低下はまったくみられず、 $\tan \delta$ も鋭いピークは示さず、その最大値も0.07程度と低い。すなわち、分子鎖セグメントの動きは極めて拘束されており、高度な架橋状態にあることが明らかである。室温での E' は $3 \sim 4 \times 10^{10}$ dyn/cm²程度であり、熱硬化アクリル樹脂では 2×10^{10} dyn/cm²程度であるので1.5~2倍の E' を有することになる。さらに、高温まで明確なガラス転移を示さない架橋状態が、高硬度、耐汚染性を与えているものと考えられる。

3.2 顔料添加効果

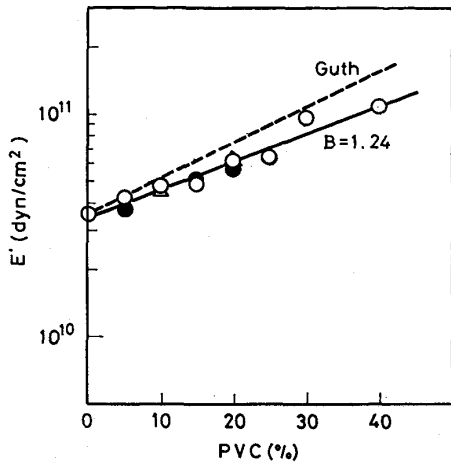
3.2.1 弾性率

一般的な合成樹脂塗料に適した顔料であるP-1について、PVCに対する塗膜の E' のプロットをFig. 6中に○印で示した。 E' はPVCの増加に伴い増大し、PVC 40%では 1×10^{11} dyn/cm²を超えている。補強の程度は式(1)で近似される。ここに E' は充填塗膜の貯蔵弾性率、 E_1' は未充填塗膜の貯蔵弾性率、 ϕ_2 は

$$\log E' = \log E_1' + 1.23 \phi_2 \quad \dots \dots \dots (1)$$

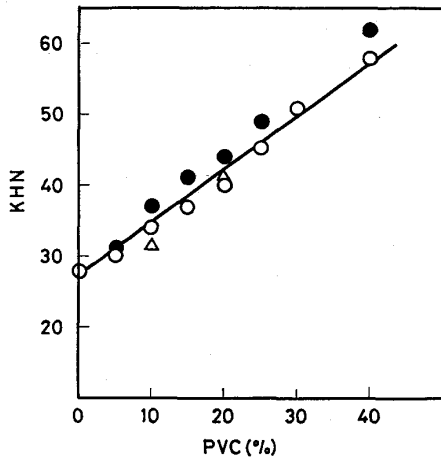
PVC(%表示ではなく、比率)である。

Fig. 7にはPVCを変化させたときのKHNを、P-



○: P-1 ●: P-2 △: M-P-1

Fig. 6. Dynamic storage moduli vs PVC for TiO₂ filled PETA-based paint films.



○: P-1 ●: P-2 △: M-P-1

Fig. 7. Knoop hardness number vs PVC for TiO₂ filled PETA-based paint films.

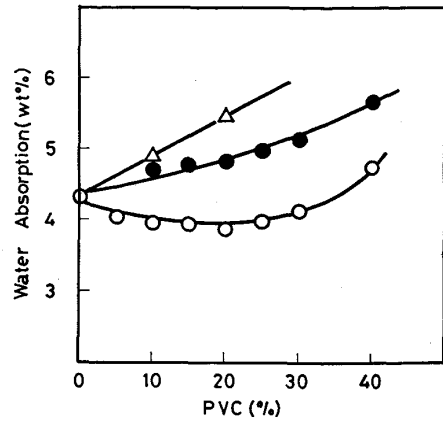
1 について同じく○印で示した。KHN は PVC の増加に伴い直線的に増大した。これは(2)式で表せる。H は充填塗膜の KHN, H₁ は未充填塗膜の KHN である。

$$H = H_1 + 75 \phi_2 \dots\dots\dots (2)$$

多くの粒子充填ポリマーの弾性率補強に関する理論は粒子がポリマー中に完全に分散された状態を仮定しているが、この場合、補強効果は体積効果と表面効果により説明されている³⁾⁴⁾⁷⁾。

FUNKE¹⁵⁾ は塗膜における顔料/ポリマー間の相互作用の定性的な尺度として、塗膜の PVC に対する吸水率の変化を用いることを提唱している。すなわち、顔料/ポリマー間が完全接着の場合には吸水率は PVC が増大しても一定もしくは低下するが、不完全接着の場合には吸水率は増大する。

Fig. 8 に P-1 を充填した塗膜の吸水率-PVC プロットを○印で示した。吸水率は PVC 30% まで一定かむ



○: P-1 ●: P-2 △: M-P-1

Fig. 8. Water absorption vs PVC for TiO₂ filled PETA-based paint films.

しろ低下する傾向にあり、顔料/ポリマー間の接着が良好であることを示している。

粒子充填による塗膜の弾性率補強の体積効果を表す式としては、古くから GUTH¹⁶⁾ の式(式3)がよく知られ

$$E = E_1 (1 + 2.5 \phi_2 + 14.1 \phi_2^2) \dots\dots\dots (3)$$

ている。アルキド樹脂など通常の熱硬化性樹脂塗膜では、(3)式で予測されるよりも大きな補強効果がみられることが報告されている³⁾⁴⁾¹³⁾¹⁷⁾。これは、表面効果などの寄与により、体積効果以上の補強が得られたためと考えられる。本報の塗膜でも、上述のように P-1 とポリマーの接着は良好なため、GUTH の式による予測以上の効果が期待された。ところが、GUTH の式による予想値は Fig. 6 中に破線で示したようになり、実験値よりも大きくなった。すなわち、補強率は通常の樹脂塗膜よりも小さいといえることができる。

GUTH の式は主としてゴム状マトリックスについての式であるが、NIELSEN¹⁸⁾ は架橋したポリマーなどのより硬いポリマーについての補強式を検討している。彼は球形粒子の場合、有用な式としてポリマーのポアソン比と、ポリマーおよび顔料の弾性率を考慮した KERNER¹⁹⁾ の式をとりあげ、さらに、充填粒子の弾性率がポリマーの弾性率よりもはるかに大きい場合について、KERNER の式を簡略化して、次の式を提出している：

$$E = E_1 \left[1 + \frac{\phi_2}{1 - \phi_2} \left\{ \frac{15(1 - \nu_1)}{8 - 10\nu_1} \right\} \right] \dots\dots\dots (4)$$

ここに ν_1 はポリマーのポアソン比である。さらに ZIEGEL^{ら²⁰⁾²¹⁾} は粒子/ポリマー間の相互作用によつて粒子表面にポリマーの吸着層が生じ、充填ポリマーの弾性率に寄与する顔料粒子の有効体積分率が添加した顔料の体積分率より大きくなるために、実測値が KERNER の式で予示される値より大きくなることを示唆した。球形

粒子の場合、粒子半径を r 、吸着層の厚さを Δr とすると、有効体積分率 ϕ_e は(5)式で表せる。これを(4)式に適用すると(6)式となる。

$$\phi_e = \left(1 + \frac{\Delta r}{r}\right)^3 \phi_2 = B\phi_2 \dots \dots \dots (5)$$

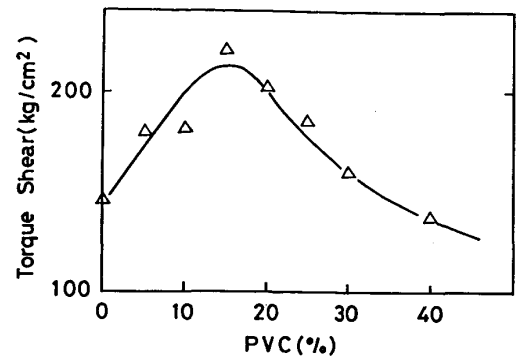
$$E = E_1 \left[1 + \frac{B\phi_2}{1 - B\phi_2} \left\{ \frac{15(1 - \nu_1)}{8 - 10\nu_1} \right\} \right] \dots \dots \dots (6)$$

TiO₂ を球形と仮定して(6)式を本報の塗膜に適用した。ポアソン比は、0.30 から 0.35 まで変化させても(6)式の値にはほとんど変化はないので、剛直なポリマーであるポリスチレンの 0.325 を採用した。PETA 系塗膜では、(6)式による予測値は $B=1.24$ で Fig. 6 中の実線となり、実験値と一致した。(5)式より Δr を算出すると、0.01 μm の吸着層が存在することになる。

表面効果の寄与についてさらに検討するために、表面性状の異なる TiO₂ の充填系について実験を行った。坪田ら¹³⁾はアルキド樹脂塗膜に、表面処理としての Al₂O₃/SiO₂ 比の異なる TiO₂ を添加した場合の PH、ビッカース硬度、0.5% 弾性率について報告している。これらの値は Al₂O₃/SiO₂ 比が 1/0 あるいは 5/1 (P-1 に相当) の顔料を用いた方が、1/1 (P-2 に相当) を用いたものよりも大きな値を示した。吸水率は前者 2 種にくらべ、後者の方が大きく、顔料/ポリマー間の接着が良好な方が、より硬いことが示されている。また、LEE と NIELSEN²²⁾ はジメチルジクロロシランもしくは γ -アミノプロピルトリエチロキシシランで表面処理したガラスビーズを、ブタジエン-アクリロニトリルゴムに充填した系について検討し、粒子の集塊があまり多くないと考えられる 60°C では、常に粒子/ポリマー間の接着がよい後者が、より大きな弾性率を示すことを報告している。

Fig. 8 に P-2 およびトリメチルシリル化した P-1 (M-P-1) の吸水率-PVC プロットを示した。P-1 の場合と異なり、P-2 では PVC の増加とともに吸水率は増大し、顔料/ポリマー間の接着が完全ではないことを示している。M-P-1 ではさらに大きな吸水率の増加が認められ、顔料/ポリマー間の接着に、顔料表面の水酸基が重要な役割を果していることがうかがえる。

これらの TiO₂ を用いた塗膜の E' および KHN を Figs. 6, 7 にそれぞれ示した。坪田ら、NIELSEN らの報告から予想されるように、P-1 を用いた場合より低い E' 、KHN が予測されたが、いずれの値にも、顔料の種類による有意差は認められなかつた。したがって前述の理論からすると、本研究の系では、表面効果よりも体積効果が主として寄与していると考えられる。また、弾性



Adhesion strength : measured by the torque shear method
Fig. 9. Adhesion strength vs PVC for TiO₂ filled PETA-based paint films.

率の補強率が通常の熱硬化性樹脂塗膜よりも低いのは、マトリックスの高い弾性率により塗膜に変形が加えられたときに顔料の集塊が破壊されるため、顔料の集塊による補強率の増大が期待できないこと、 E_2/E_1 (E_2 は充填粒子の弾性率) が小さいために、KERNER の式で補強率が小さくなること、などによると考えられる。

3.2.2 付着強さ

Fig. 9 にトルク法による PETA 系塗膜-P-1 系の付着強さを PVC に対してプロットした。図のように PVC 15% 付近で付着強さは極大を示した。塗膜の付着性に及ぼす顔料効果については、植木ら^{13)17)23)~25)}、SIVASAMBAN ら²⁶⁾²⁷⁾などの報告があるが、いずれも塗膜の付着強さと PVC との関係が極大曲線を示すことを報告している。しかしながら、顔料添加による付着強さの増加の原因や極大点における PVC の意義など、付着性を向上させるメカニズムについては明らかにされていない。新保ら²⁸⁾はエポキシ樹脂の硬化収縮と内部応力に関する報告の中で、無機充填剤を添加した場合、充填量に対して内部応力が極小曲線を与えることを報告している。彼らは、極小点から再び内部応力が増大するのは粒子の接触が原因であるとしている。付着強さの挙動は、このような内部応力の変化と何等かの関係があるものと推定される。

4. 結 言

EB 硬化法による高硬度塗膜の形成とその物性に及ぼす顔料添加効果について検討した結果、以下のことが明らかとなった。

- 1) 不飽和基当量が 100 程度の多官能アクリレートモノマーを主成分とする樹脂組成により、PH が 8H 程度の、熱硬化法では必ずしも得がたい高硬度塗膜が得られる。
- 2) 硬化には 5 Mrad 以上程度の照射線量が必要であ

- る。
- 3) これらの塗膜は、赤色マジックインキに全く汚染されない。
 - 4) PETA 系塗膜の TiO_2 による E' の補強は $\log E' = \log E'_1 + 1.23 \phi_2$ にしたがった。
 - 5) 塗膜の KHN は、 E' とよく対応した。
 - 6) 表面性状の異なる TiO_2 を用いると塗膜の吸水挙動には変化があり、顔料/ポリマー間の接着の良悪が観測されたが、弾性率の補強の程度には差がみられなかった。このことから、本塗膜への弾性率補強効果は体積効果が主であると考えられる。
 - 7) 弾性率の補強は GUTH の式で予測されるものより下まわり、適合しなかつたが、KERNER-NIELSEN の式に ZIEGEL の B 値を取り入れると、 $B=1.24$ で適合した。
 - 8) 塗膜の付着強さは PVC に対して極大を示した。
- 文 献
- 1) A. CHARLESBY: Proc. Royal Soc., 241A (1957), p. 495
 - 2) N. UENO: NCCA Annual Meeting, Preprints (1982) May, p. 6
 - 3) 佐藤弘三: 色材, 37 (1964), p. 473
 - 4) 佐藤弘三: 色材, 39 (1966), p. 629
 - 5) 植木憲二: 色材, 41 (1968), p. 386
 - 6) 植木憲二: 色材, 46 (1973), p. 324
 - 7) 佐藤弘三: 色材, 56 (1983), p. 471
 - 8) S. FRIEDMAN, M. L. KAUFMAN, W. A. STEINER and I. WENDER: Fuel, 40 (1961), p. 33
 - 9) M. W. HOLLOWAY and P. A. WALKER: J. Oil, Col. Chem. Assoc., 47 (1964), p. 812
 - 10) 塩田俊明, 伊藤真樹: 未発表データ
 - 11) 瀬戸順悦, 野口 勉, 永井 透, 荒川清一: 高分子論文集, 40 (1983), p. 812
 - 12) 出雲孝治, 山本 聡: 色材, 55 (1982), p. 804
 - 13) 坪田 実, 古川誠一, 植木憲二: 色材, 53(1980), p. 644
 - 14) 坪田 実, 植木憲二: 色材, 55 (1982), p. 69
 - 15) W. FUNKE: J. Oil Col. Chem. Assoc., 50 (1967), p. 942
 - 16) E. GUTH: J. Appl. Phys., 16 (1945), p. 20
 - 17) 坪田 実, 高平 厚, 植木憲二: 高分子論文集, 35 (1978), p. 87
 - 18) L. E. NIELSEN: J. Composite Mat., 1 (1967), p. 100
 - 19) E. H. KERNER: Proc. Phys. Soc. London, 69B (1956), p. 808
 - 20) K. D. ZIEGEL: J. Colloid Interface Sci., 29(1969), p. 72
 - 21) K. D. ZIEGEL and A. ROMANOV: J. Appl. Polym. Sci., 17 (1973), p. 1119
 - 22) B.-L.-LEE and L. E. NIELSEN: J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., 15 (1977), p. 683
 - 23) 坪田 実, 植木憲二: 高分子論文集, 36 (1979), p. 117
 - 24) 坪田 実, 佐久間城治, 植木憲二: 色材, 52 (1979), p. 179
 - 25) 溝口益男, 植木憲二: 色材, 46 (1973), p. 658
 - 26) J. N. REDDY, R. V. RAO, P. S. SAMPATHKUMARAN, and M. A. SIVASAMBAN: J. Paint Tech., 44 (1972) 566, p. 70
 - 27) N. PREMKUMAR, M. N. SATHYANARAYANA, R. S. BALAKRISHNA, M. M. SHIRSALKAR, and M. A. SIVASAMBAN: J. Oil Col. Chem. Assoc., 66(1983), p. 159
 - 28) 新保正樹, 越智光一, 湊本雅也, 山本晴一: 日本接着協会誌, 18 (1982), p. 203