塗膜および塗装材の耐久性*

中 村 章** 川 村 二 郎**

Weathering Durability of Paint Film and Coated Wood

by

Akira NAKAMURA and Jiro KAWAMURA

(Government Forest Experiment Station, Tokyo)

1 ま え が き

塗膜は被塗材の保護および美観の目的をもって形成される。この目的が長期間保持されることが期待されるが、しかし、塗膜の初期性能が永久に続くものではなく、時間の経過にともない内部および外部因子によって、塗膜性能は低下する。これを劣化とよぶ。

ついに塗膜性能が維持できなくなり崩解する。

塗料が硬化して塗膜が形成されたときから内部応力が発生し、さらに、塗膜の高分子化にともない内部応力が増加する。この応力が塗膜付着力低下や塗膜割れなどの原因となる。一方、熱および水分による膨張・収縮の繰返しにより、塗膜と被塗材の間に引張りや圧縮の力が作用して、塗膜のふくれ、割れ、はがれの原因となる。とくに木材塗装の場合、木材の膨縮異方性や構造の不均質などによる内部ひずみが他材よりも大きいので塗膜耐久性は劣る。

塗膜自身もその形成主要素が有機物であるため、使用中の各種の刺激によって老化、劣化が促進される。すなわち、機械的性質の変化、光沢の減退、白亜化などの現象が現われる。

以上のような塗膜劣化現象が遅速の差があっても必ずあらわれ、塗装の目的を破壊していく。

本文では塗膜および塗装材の耐久性を低下させる諸因子について概述する。

2 塗膜の耐久性

2・1 塗膜劣化の環境因子

2・1・1 太陽光線 太陽光線には紫外線、可視光線および赤外線が含まれている。一般に塗膜を劣化させる日光の波長は 400 mμ 以下の短波長であって、いわゆる紫外線によって劣化し、長波長の赤外線の熱により劣化は促進される。光子 1 個のエネルギーは次式で表わされる。

$$E = h\nu = h \times c / \lambda$$

h : プランク定数, ν : 振動数, c : 光速, λ :

波長

塗膜構成分子はこのエネルギーを吸収すると活性化され、酸化分解などの化学変化をおこし、塗膜劣化の原因となる。すなわち、塗膜成分が紫外線を受けると結合エネルギーの弱い部分が解離または励起され、その部分は空気中の酸素によって自動酸化を起こすようになる。

塗膜劣化に直接関与する紫外線を吸収したり、無害なものとして散乱、散逸させれば屋外暴露中の塗膜の耐候性は大幅に向上するはずである。この目的でベンゾフェノン、ベンゾトリアゾール、サリチル酸エステルなどの誘導体が紫外線吸収剤として使用されている。

Kraus¹⁾ は紫外線吸収剤を塗膜中に添加することにより、光の影響による塗膜変化をすべて減少させたと報告している。

2・1・2 水分 雨、露および湿気などの形の水分は塗膜の耐候性に影響をおよぼす。塗膜は吸・脱水による膨張、収縮を繰り返すうちに被塗材との付着が侵され、はく離、ふくれを生ずる。

水分は塗膜を膨潤させ、紫外線による劣化を促進し、塗膜内部への酸素の Carrier²⁾ としての役割も考えられる。松田らは紫外線酸化における水分の影響について検討し、湿度が高いほど塗膜の引張強度および伸びの低下が著しく、カルボニル基の生成も多く、水分中の水素イオンが光酸化の触媒として働くことを認めた。

2・1・3 酸素 Marshall⁴⁾ によると塗膜劣化の根元は酸素であり、熱と光は電子振動を激しくすることによって劣化を促進させる。紫外線照射下の酸素分子には・O—O・形のラジカルの存在が考えられ、その反応性の強度はスチレンラジカルの 10⁶ 倍といわれる。塗膜中に励起された水素原子があれば容易に結合し塗膜劣化の主因となる。高分子塗膜の酸化による劣化機構を Neiman⁶⁾ および Haward⁷⁾ は次のようなラジカル連鎖反応であるとしている。

* 原稿受理 昭和44年 6 月16日

** 農林省林業試験場木材部 東京都目黒区下目黒

この酸化を防止する目的で酸化防止剤が使用される。それはフェノール、アミンなどの化合物でそれ自身が酸化され、上記の連鎖反応をできなくするものと、サルファイド、スルホンなどの化合物で過酸化物を破壊する型のものとが使用されている。

2・1・4 暴露環境 同一塗料でも暴露場所によってその耐久性は異なる。佐倉らの観察による塗膜劣化ならびに発生の大きさの順位は次のとおりである。

屋外暴露：臨海化学工場＞海岸地帯＞京浜工業地帯＞阪神工業地帯＞高原地帯。

屋内放置：高温高湿屋内（浴場）＞化学工場内＞郊外住宅内。このように気象条件と塗膜劣化は関係が深い。暴露期間が同じでも日照時間の長い地域ほど、平均気温の高いところほど塗膜光沢の低下が著しい。塗面に微細な割れを生ずると、これは急激な光沢低下に結びつくことが多いと考えられている。

2・2 塗膜劣化の内部因子

2・2・1 ビヒクル 塗料が液体の状態にあるとき、顔料を分散懸濁させている媒質をビヒクルという。ビヒクルは液状であって、顔料を包含して塗膜を固める成分（Binder）とこれを溶解・希釈する成分とで構成されている。

塗膜の劣化においてビヒクルの化学構造が重要な因子となる。以下にビヒクルの化学構造と老化機構および老化性の難易について列挙する。

二重結合に隣接した α -メチレン基の炭素・水素間の結合は他に比べて弱く、紫外線の照射を受けると水素原子は励起状態となって酸素分子と結合しやすくなる。したがってビヒクル中に二重結合が多く存在すると塗膜の劣化はすみやかに進行する。⁵⁾

油性系あるいは乾性油変性塗料の場合には、酸化重合によって硬化するので、劣化はその延長として考えることができる。酸素は次式のごとく作用し、ヒドロペーオキシド基を生成する。

これは分解してラジカルとなり、橋かけ反応を誘発したり、ケトンなどのカルボニル基や OH 基を持つ化合物となり、さらに分離して、最終的には水、CO₂、CO および低分子有機酸などに变化する。¹⁰⁾

Fitzgerald は各種乾性油脂防酸のペンタエリトリットエステル塗膜に酸素中で紫外線を照射し、分解ガスの発生速度を測定した。その結果を Fig. 1 に示す。

Fig. 1. Relation between rate of decomposition products and double bond of pentaerythritol paint film.

CO₂ の発生速度はビヒクル中の二重結合の数の多いほど大きいことを見いだした。

一般にベンゼン核をビヒクル構造中に含むものは耐候性が悪いものが多い。これはベンゼン核に対する α -メチレン基の水素原子の結合エネルギーが小さく、そのため酸化されやすく、炭素鎖の分解が起こるものと考えられている。

ポリメチルメタクリレートは耐候性のすぐれたポリマーとして知られており、これは分子構造中に弱い C-H 結合がないので酸化を起こしにくいためである。

シリコン樹脂塗料もまた耐候性がすぐれている。これは屋外暴露中にシロキサン化の縮合が進み、より重合度の高いポリマーとなり、Si-O-Si 結合が増加する（硬度の増加はない）ためである。¹²⁾

ウレタン化油塗膜の場合、屋外用塗料としてもすぐれた耐候性を示す。その劣化機構は、ウレタン結合には変化がなく、OH 基、エポキシ基およびエステル基の増加とともにメチレン部の減少が主因で劣化していく。¹³⁾

不飽和ポリエステル樹脂塗料はウレタン樹脂よりも耐候性は劣る。その劣化機構はスチレンに基づくメチレン部およびマレイン酸に基づくエチレン部が酸化されて、ヒドロペーオキシド基をつくり、これがさらに OH 基、カルボニル基などの酸化基へと変化して塗膜は劣化する。¹²⁾

2・2・2 顔料 塗料中に加えられた顔料の目的は着色のほかに、顔料によって紫外線を吸収したり、反射させてビヒクルの破壊を防止することにある。また、顔料は熱線や水分が塗膜内部に浸入するのを妨げる作用がある。その他塗膜の機械的性質を改善する。

それゆえ、一般に顔料がはいることにより塗膜の耐候性は増大する。

顔料の紫外線遮断性はその種類によって異なり、紫

外線吸収能の高い顔料ほど塗膜を保護する効果大きい。一般にカーボンブラック、クロム酸鉛、亜鉛華、二酸化チタン、酸化鉄などは紫外線吸収能が大きい。

紫外線吸収能が大きい顔料でもカーボンブラック、酸化鉄以外は長波光線の作用を充分防げないので塗膜全体の老化が進行する。

カーボンブラックは紫外線照射で生じたフリーラジカルをカーボンブラックの安定フリーラジカルが停止させる作用を有し、連鎖反応停止剤としての働きを持っている。それゆえ、ビヒクルに2～3%のカーボンブラックを添加すると耐候性は著しく改善される。¹⁴⁾

アルミニウム粉は紫外線、熱線をよく反射し、ガスや水分の透過を防ぎ、塗膜の耐候性を著しく向上させる。

顔料によっては紫外線吸収効果を持っているけれども塗膜劣化を促進させるものがある。アナターゼ形の二酸化チタンは塗膜の白亜化を促進させる。これは紫外線を受けて還元されるときに生ずる原子状酸素のためにビヒクルが酸化されて崩解するためである。¹⁵⁾

Ti_2O_3 は空気中の酸素によって再酸化され、もとの二酸化チタンにもどる。

その他亜鉛華、リトホン、硫化亜鉛は紫外線吸収能が大きく、塗膜の表面層の老化による白亜化は早い。下層は紫外線から保護される。

2・3 老化による塗膜の物性変化

以上のような諸因子によって塗膜は劣化し、当然塗膜物性にも変化が現われる。現在外装用塗料として、一般に使用されている4種類の塗料の応力(σ)-ひずみ(ϵ)特性を暴露前とウェザーメータ(カーボンアーク)100時間後に測定しFig. 2に示す。暴露前の物性と比べて100時間の暴露によって破壊伸びはビニールウレタン樹脂の4%～アクリル-酢ビ共重合樹脂の15%に低下した。一方、引張強度およびヤング率は増大した。

暴露中の σ - ϵ 特性は塗膜形成機構の相違により明確に区分される。

すなわち、橋かけ形塗膜では暴露・乾燥日数の増大にともない、その引張強度は増大した後老化による減少を示す。これに反して溶液形塗膜では引張強度の増大はみられず、減少のみを示す。¹⁷⁾

塗膜の σ - ϵ 特性におよぼす顔料効果も非常に重要である。顔料添加により塗膜の抗張力は増加するが破壊伸びは減少する。¹⁸⁾ その影響の程度は顔料の化学的性質と表面活性に左右され、アルキド樹脂に対しては亜鉛華のような活性顔料はタルクのような不活性顔料より影響が大きい。顔料の種類により塗膜の補強効果に大

Unbroken line: Non-weathering, Broken line: After 100 hr's, V Vinyl-urethane copolymer resin paint, Ph Phthalic acid resin paint, A Acryl-vinyl acetate emulsion paint, P Oil paint

Fig. 2. Effect of weather meter on the stress (σ) -strain (ϵ) diagrams of exterior paints.

差があり、チタン白に比べて亜鉛華はアルキド樹脂塗膜の老化を促進し、同じチタン白でもアナターゼ形に比べてルチル形のほうが補強効果が大きい。¹⁹⁾

3 塗装材の耐久性

3・1 木材の老化

木材は風雨にさらされているうちに、ゆっくりと暗色になり、表面の柔らかい組織が分解されて木理が浮き上り、やがてこまかい割れが発生し、この割れが次第に成長して、材の全表面にまん延し、ついにポロボロになり砕けるようになる。この現象が風化といわれるものである。

風化作用の速度は木材のおかれている環境によって左右され、他の条件が同じならば、日当たりのよい場所の材は、日陰の材よりも風化が著しいとJemison²¹⁾は報告している。風化は材の表面に近い部分に始まる自然界の分解作用の一つであって、太陽光線や風雨の外力が重要な役割を果たしている。

しかし、紫外線や風雨などの作用のまったくない環境におかれた木材でも、その材質は長い年月の間に徐々に劣化する。すなわち老化現象である。

木材の老化による材質変化のうちで、老化によって最も鋭敏に影響される性質の一つである強度的性質をみると、材が古くなるにつれて、増大する強度と減少する強度の二つの強度群がある。

増大する強度は、圧縮、曲げ、硬度、圧縮弾性、曲げ弾性などがあり、減少する強度には、衝撃曲げ、せ

ん断, 割裂などがある。

このように古くなるにつれて材質はかたく強く, かつ剛くなるが, 他方, じん性は減じてもろく割れやすくなっていくのである。

このような木材に塗装することにより, 太陽光線などからくる材の劣化を減少させ, 変色の速度を減少させる, また, 塗膜は水分の透過および材中からの脱水を妨げるので, 木材の膨潤と収縮の速度を減少させることができる, しかし, 塗装によって平衡到達値を低減することはできない。²²⁾

3・2 塗装材の耐久性を支配する因子

3・2・1 木材の容積重 木材は金属その他の材料に比較して, 塗装しにくく, しかも塗装効果の持続が困難な材料である。そのおもなる理由としては木材がポーラスな材料であることおよび木材が親水膨縮性の材料であることなどが当然考えられる。次に示すように, この木材の膨縮性と容積重の間には密接な関係がある。

温度による木材の膨縮——木材の熱による線膨張係数は一般に木材の長軸方向では容積重に無関係で $10^{-6} \cdot \text{deg}^{-1}$ オーダーであり, 板目方向が最高でまさ目方向はそれよりわずかに少ない, 両方向とも容積重に比例し $10^{-5} \cdot \text{deg}^{-1}$ オーダーである。これらは鉄の線膨張係数と比べて板目およびまさ目方向では同一オーダーであり, 長軸方向では小さい。

水分による木材の膨縮——木材はこのような熱による伸縮のほか, 吸湿乾燥にともなって著しく膨張収縮をくり返す。その大きさは含水率1%あたり板目およびまさ目方向で 10^{-3} オーダーであり, 長軸方向でも $10^{-4} \sim 10^{-5}$ 程度である。このような木材の水による膨縮は細胞膜実質の水に対する親和性によるものであり, 細胞膜に吸着された結合水によって細胞膜が膨張収縮し, 細胞相互が固く結合されているために, 木材の外部寸法変化となる。

木材の容積膨張または容積収縮の量は, 一般的に容積重の増加によって直線的に増大する。すなわち, 容積重と膨張または収縮の平均的關係は

$$\begin{aligned} \text{最大容積収縮率(\%)} \\ = 28 \times \text{容積密度 (全乾重量/生材容積)} \end{aligned}$$

$$\text{最大容積膨張率(\%)} = 28 \times \text{全乾容積重}$$

この木材の動きは木材素地面に完全な防水防湿性の塗膜を形成しない限り, 塗装によってとめることはできない。

以上は木材の平均的容積重であるが, 一方, 一枚の板についてみても, 木材の組織構造は不均質であり, 年輪についてみても, たとえば針葉樹材の容積重は, 密な構造の夏材は疎な構造の春材の1.7~3.4倍である。したがって, 含水率の等しい変化に対応する膨縮ポテ

Fig. 3. Relation between apparent specific gravity of wood and durability of paint film for hardwoods with small pores (I), hardwoods with large pores (II), and softwoods (III).

ンシャルは素地木材の夏材部と春材部で異なり, 両者の間に内部応力を発生する。この応力が塗膜割れ, 付着劣化などの一原因となる。木材の容積重がペイント耐久性に与える影響の実例をあげる。

Fig. 3 に屋外暴露における外装用ハウスペイント塗膜の耐久性におよぼす木材の容積重および広葉樹では道管径の大小の影響を示す。容積重が高くなるにしたがい塗膜耐用年数は短くなる。広葉樹の場合, 道管径の大小も塗膜耐用年数に影響し, 同じ容積重ならば大きいものに比べ小さいもののほうが塗膜耐用年数が長い。²⁴⁾

3・2・2 木理 針葉樹におけるまさ目板の被塗面上の夏材部の帯幅は板目板より狭く, かつ水分による膨縮量も関係して針葉樹のまさ目板は塗膜の耐久性が最もすぐれている。広葉樹間の比較では塗膜の劣化速度におよぼす木理(まさ目, 板目)の影響は少ない。²⁵⁾特に小さな道管をもつ広葉樹間でこの傾向が強い。

同じ樹種からの板の間でも, 同じ丸太からの板の間でも容積重や年輪密度などに差が大きく, これに相当して塗膜の耐久性も差が大きい。Douglas-fir の板を容積重別に分けて板目板, まさ目板のオイルペイント

Table I. Variation in durability of paint coatings on Douglas fir classified by grain and by apparent specific gravity (S.G.).²⁵⁾

Apparent S.G. of wood (g/cm ³)	Average durability of coatings on	
	Flat grain boards (months)	Edge grain board (months)
Below 0.5	41	44
0.5 to 0.6	38	39
Above 0.6	29	37

Table II. Classification of woods for painting.

Woods arranged by groups according to the preference for painting	Numbers of test board	Average durability (Months) of coating on			
		Soft type paint		Hard type paint	
		Flat-grain	Edge-grain	Flat-grain	Edge-grain
Group 1					
Alasca cedar (<i>Chamaecyparis nootkatensis</i>)	48	44	47	50	50
Port Orford cedar (<i>Chamaecyparis lawsoniana</i>)	28	42	46	49	50
Western red cedar (<i>Thuja plicata</i>)	48	38	45	47	50
Southern cypress (<i>Taxodium disticum</i>)	48	42	45	45	50
Red wood (<i>Sequoia sempervirens</i>)	48	46	47	50	50
Group 2					
Northern white pine (<i>Pinus strobus</i>)	48	43	47	39	46
Western white pine (<i>Pinus monticola</i>)	48	44	46	43	47
Group 3					
White fir (<i>Abies grandis</i>)	48	31	39	34	44
Eastern hemlock (<i>Tsuga canadensis</i>)	16	32	—	42	—
Western hemlock (<i>Tsuga heterophylla</i>)	48	33	42	36	46
Eastern spruce (<i>Picea</i> sp.)	28	33	38	40	47
Group 4					
Douglas fir (<i>Pseudotsuga menziesii</i>)	48	26	36	30	38
Western larch (<i>Larix occidentalis</i>)	48	28	32	31	36

耐久性を比較した結果を Table I に示す。それによると同様な容積重間では板目板よりまき目板のほうがペイント耐久性は大きく、また同じ木理の板では高容積重材より低容積重材のほうが耐久性は大きい。

Table II に塗膜耐久性²⁷⁾²⁸⁾よりみた針葉樹材の級分けおよび木理の影響を示す。

木材組織構造と塗膜内部応力の関係を明らかにするため今村は光弾性を用いて次のような現象を認めた。木材中への樹脂の浸透を防ぐため目止処理を行なったスギおよびカラマツ材と樹脂層との界面付近の樹脂層中の内部応力を Fig. 4 に示す。

Thickness of resin layer through which polarizing light passes: Sugi (Treated filling)=1.90 mm, Japanese larch (Treated filling)=2.00 mm

Fig. 4. Relation between annual ring of wood and isochromatic line in resin layer.

いずれも夏材上で低い次数の等色線が現われた。この理由の一つとして、前述したごとく、春材と夏材の間には容積重に差があり、また木材容積重と容積膨縮量の間には関係がある。それゆえ、樹脂を塗布したさい、樹脂中の溶剤 (MEK) によって夏材部は春材部より高い膨潤状態にあるので、つぎに起こる樹脂の硬化収縮に伴う木材の変形が夏材部は春材部より容易に

おこなわれ、その結果夏材部に小さな内部応力が発生しているのではないかと考えられる。なお、木材含水率は試料作製前後で変化がないように調湿したので木材の水分による膨張収縮は考えられない。

樹脂の浸透の多いスギ材 (目止処理なし) では細胞こうの大きいところほど樹脂は深く浸透する。そして深い浸透部上の樹脂内部応力は小さいことを確認した (Fig. 5 参照)。以上のごとく木材の年輪構造と塗膜の耐久性および内部応力とは深い関係がある。

Thickness of resin layer through which polarizing light passes 2.10 mm

Fig. 5. Relation between penetrating layer of resin in wood (Sugi) and isochromatic line in resin layer

3・2・3 材中の抽出成分 ある種の木材中の抽出成分によって、オイルワニスや不飽和ポリエステル樹脂塗料の硬化が阻止されることは知られている。

しかし、塗膜耐久性と木材の抽出成分の関係については報告がほとんどみられない。

ある樹種の抽出成分が塗膜の耐久性に影響を与えていることは確かである。しかし、木材の容積重、木理、年輪密度、板の等級などの物理的性質に比較して抽出成分の塗膜耐久性に与える影響は小さい。

レッドウッドや baldcypress に塗装された塗膜は木材容積重とペイント耐久性の傾向線よりも高いペイン

*1 今村信人, 未発表.

ト耐久性を示した。そこで、レッドウッドの冷水抽出物と baldcypress のアルコール抽出物を eastern hemlock 材に塗装前に塗りつけて屋外暴露をしたところレッドウッドからの抽出物は塗膜の崩解を遅らせたが baldcypress からの抽出物では効果がはっきりしなかった。

Western red cedar もまた油性塗料の耐久性がよい被塗材である。その理由として考えられることは、同材に比較的多量に含まれているポリフェノール系物質が天然の酸化防止剤として働くことが推察される。³⁸⁾

Browne²⁹⁾ の行なった実験では、松類に天然に存在するエーテル可溶の酸性抽出物は、顔料に亜鉛華 (Zinc oxide) を含むペイントの耐久性に悪い影響を与えることと観察によって指摘している。しかし、白鉛顔料を含んだペイントではその影響は少なかったと報告している。

3・2・4 塗膜耐久性にあたる木材の寸法安定化処理 塗膜の耐久性とくに塗膜割れの発生および成長、付着力の低下などは木材の水分による膨張・収縮に影響されることが大きい。それゆえ被塗木材の動きを減少させる寸法安定化処理を施し、そのうえに塗装を行えば、当然塗膜耐久性が向上することが予想される。

ここではその一例として樹脂処理木材上の塗膜耐久性にふれてみる。Tarkow³⁰⁾ らは木材の寸法安定化処理として、木材を水溶性フェノール樹脂中に短時間浸漬して木材の表面層を寸法安定化する方法 (Surface stabilization) と同樹脂を加圧注入する方法を行ない、そのうえに油変性ポリウレタン樹脂塗料を塗装した。含脂率12%の表板の合板と普通合板について、塗膜割れ数を屋外暴露で比較したところ、12箇月後に塗膜割れ数が処理合板では90%も少なかった。30%含脂率のものでは2年後でも塗膜割れが完全に減少している。また Ponderosa pine や Southern pine に樹脂処理を行ない、そのうえに紫外線による劣化をうけにくいポリアクリレートをベースにしたエマルジョンやラテックス塗料を塗装すると、ウェザーメータ8~12週間後でも塗膜割れが発生しなかった。透明塗膜の場合、顔料を含んだ塗膜よりも紫外線の影響を受けやすく、ウェザリングによってもろくなる。その塗膜の耐久性を改良するために木材表面層の寸法安定化によって、有害な膨張応力をもろくなった塗膜に与えないので特に有効であった。

その寸法安定化処理方法は辺材の場合は短時間の浸漬では不充分で、加圧処理が有効であり、心材の場合は木材の内部表面に樹脂膜を作りやすいので簡単な処理法でよい。

3・2・5 塗膜の内部ひずみ 塗膜の内部応力に関する項が別にあるので、ここでは塗装材の耐久性に関

係するもののみを記述する。

塗膜内に発生する内部ひずみは、木材塗装の場合次の2つに区分することができる。²⁴⁾ (1)木材に塗装された塗料が乾燥硬化する過程において発生する硬化ひずみ。(2)塗膜形成後、木材と塗膜の親水膨潤性における差、木材の膨縮異方性および構造の不均質などに起因する内部ひずみである。

前者は塗膜を形成するときの付着障害の一因となり、後者は形成された塗膜の割れやはがれの原因であり、塗膜の付着耐候性を低下させる。

硬化ひずみ——塗料が乾燥硬化するさい溶剤の揮発、環境温度の変化および硬化反応に伴う揮発成分の離脱などによって体積を収縮する。しかし、塗膜が木材に付着しているため、この収縮は厚さ方向以外では拘束される。そのため塗膜に内部ひずみ(収縮応力)が発生する。収縮応力は塗膜のガラス転移温度(T_g)と弾性率(E)および残留溶剤または可塑剤の可塑化効率によって支配される。

この状態の塗膜を素地から離れた瞬間に回復する内部ひずみをエネルギー弾性のひずみとよぶ。この塗膜を T_g よりも高い温度で加熱するとき回復する内部ひずみをエントロピー弾性のひずみとよぶ。回復するひずみ量では後者は前者よりはるかに大きい、後者の弾性係数が低いのでこれに対応する応力が小さく、付着力に関係する内部応力としては無視できる。エネルギー弾性のひずみ回復量をFig. 6に示す。不飽和ポリエステル樹脂塗料にもこの種のひずみが認められ、重合反応のさいの熱ひずみ、分子間の化学結合に基づく容積縮小ひずみと考えられる。アルキド変性ニトロセルローズラッカーは多くの可塑剤を含んでいるので、溶剤揮発硬化形の塗料でありながら低い内部ひずみを示した。ポリウレタン樹脂、アミノアルキド樹脂およびアマニ油各塗料はそれぞれ溶剤の揮発、脱水縮合、酸化重合と冷却による収縮によって大きい内部ひずみを示

Fig. 6. Contractible strains made during setting of each paint.

L : Longitudinal direction of wood
R : Radial direction of wood
T : Tangential direction of wood
(A)–(E) are referred to Fig. 6

Fig. 7. Change in internal strain within each paint films painted on the wood, soaking in water.

した。

塗装木材の塗膜の内部ひずみ——この場合は吸水による内部ひずみを例にとると、塗装木材の塗膜内に生じる内部ひずみは、剛体付着塗膜の吸水時における内部ひずみと塗装木材の吸水膨潤量の代数和に相当する。ヒノキ塗装材について求めた塗膜内部ひずみの吸水経時変化をFig. 7に示す。以上のように、塗装木材の塗膜の内部ひずみは塗膜形成時に生じる収縮ひずみと、塗膜と素地木材の水湿による膨潤量の差による内部ひずみの重畳されたものであり、この大きさや方向は塗料および木材の種類や木材の方向によって異なる。このような塗膜の内部ひずみは塗膜割れやふくれの原因となり、塗膜の木材への付着耐候性を低下させる。

塗膜内部応力の経時変化

ニトロセルロース系塗膜の暴露中の収縮応力の変化をFig. 8に示す。³¹⁾ニトロセルロース系塗膜は常温で塗膜を形成するとともに収縮応力を発生し、一定値となる。その値は室内放置中はほとんど変化しないが、屋外に暴露すると再び収縮応力は増加する。この塗膜の屋外暴露中に発生する塗膜割れは、劣化による塗膜の破壊強度の低下によって、相対的に収縮応力が破壊強度を上回ることによって生ずる。収縮応力が大きい塗膜ほど塗膜割れが早く起こった。

³²⁾Fig. 9はアミノ油変性アルキド樹脂およびアミノ油塗

I : Setting process of lacquer, II : Outdoor exposure

Mixing ratio (by wt.)

No. of film	NC	Plasticizer (DBP castor oil=2:1)	Alkyd resin
1	1	0	0
2	1	0	0.65
3	1	0.4	0
4	1	0.4	0.65
5	1	0.4	0.65
6	1	0.6	0.65

Fig. 8. Change in internal stress of each nitrocellulose lacquer (NC) film for exposure time.

Fig. 9. Change in internal stress of oil-modified alkyd resin film (1) and linseed oil film (2) for cycle test (Soaking in water and heating at 170°C).

膜の内部応力の浸水・加熱サイクル試験における変化を示したものである。内部応力が浸水期間には水分の可塑化作用によって減少し、加熱によって顕著に増加する。このサイクルが進むと、浸水によっても内部応力の値は試験開始時の値までは減少しないので、しだいに応力は増加する。すなわち、塗膜には非可逆変化が起きている。このことを確かめるために、この塗膜を赤外線吸収スペクトル法で官能基量の変化を調べた。その結果 OH 基、エステル結合などの増加が認められた。

³⁴⁾**3・2・6 塗装合板の塗膜耐久性** 近年、合板用接着剤も長足の進歩をとげて、屋外に合板を使用しても容易にはがれるようなこともなくなってきた。木造建築様式にもパネル構造がとりいれられ、広い面をもった材料が要求され、家屋外壁に合板やハードボードな

どを使う機運が高まってきている．とくに合板の特性により，強度を必要とする構造材料としての用途を広めている．外壁に利用されるとなると，木材の表面性の保持が問題になってくる．そこで塗装が一般的に普及している．塗膜耐久性について素材と合板を比較した場合，水分の吸脱による膨縮，膨縮異方性など塗膜割れと直接関係する³⁵⁾と考えられる木材の動きの少ない (Table III 参照) 合板上の塗膜耐久性が素材よりも悪い．

Table III. Swelling percent per unit moisture content of red lauan.

Solid wood	
Flat-grain (Tangential direction)	0.18—0.27—0.35 (%)
Edge-grain (Radial direction)	0.09—0.15—0.21
Plywood	
Width direction	0.010—0.020
Thickness direction	0.260—0.383

Apparent specific gravity in oven dry . 0.36—0.61 (g/cm³)

その理由として考えられる点を列挙すると，(1)合板被塗面のキズ——単板切削（製造）のさいに裏割れが生じることは普通であるが，表割れもできることがある．また深い裏割れの単板を使用したときサンディングなどにより裏割れが表面に出ることもある．これらの傷に応力集中がおこり塗膜割れに影響する．(2)合板製造時の熱圧の影響——単板に凹凸があるので圧縮により部分的に比重の差ができ，残留ひずみとして残っ

た場合，塗装後に回復し，塗膜に三次元的引張応力を与える．(3)単板の裏割れ——単板切削時に生じた裏割れは合板の水分による膨縮によって表面のほうに進むと考えられ，その場合は裏割れに応力集中がおこって

Mark of resin sheet overlaid plywood	F-12P	F-25P	F-32P	F-43P	A-42P	K-45P
Base paper thickness (mm)	0.22	0.22	0.22	0.22	0.12	0.23
Basis wt. (g/cm ²)	141	141	141	141	62.5	120
Resin content (%)	12	25	32	43	42	45

Fig. 10. Moisture absorption test of non-coated plywood, coated plywood (p) and resin sheet overlaid plywood.

Table IV. Durability of paint film on plywood and resin sheet overlaid plywoods.

Coating	Mark of overlaid plywood*	Appearance of paints film failure of test specimens after exposure to exterior				
		After 2 months	After 3 months	After 12 months	After 20 months	After 24 months
White zinc paint	P			Many crack, flake	Many big crack, scal	Many big crack, scal, wood crack
	F-12P			Slight check	Many crack, flake, peel	Many crack, flake, peel
	F-25P			Sight check and flake	Many crack, flake, peel	Many crack, scal, peel
	F-32P	Blister	Many blister	Sight check	Many crack, flake	Many big crack,scal
	F-43P			Check, slight crack	Many crack, scal	Many crack, scal, peel
	K-45P			Slight check	Many crack, flake, scal	Many crack, scal, peel
	A-42P			Check	Many crack, flake	Many crack, flake
Phthalate resin paint	P			Many crack	Many big crack, flake	Many big crack, flake, wood crake
	F-12P				Slight check, loss film	Slight check, loos film
	F-25P				Slight check	Slight check, flake
	F-32P			Blister	Slight check	Slight check
	F-43P	Many small blister	Many small blister	Many blister	Slight check	Slight check
	K-45P	Many small blister	Many small blister	Many blister	Slight check	Slight check
	A-42P	Many small blister	Many blister	Many blister	Slight check	Slight check

Note . Unwrited columns show excellent film condition. After 12 months all specimens, coated with white zinc paint, occurred slightly chalking and chalking after 24 months grew heavily. Exterior exposure to the weather facing south at Tokyo

* (P)-(A-42P) are referred to Fig. 10.

Table V. The results of accelerated weathering test of finishes on plywood and resin sheet overlaid plywoods.

Paints	Mark of resin sheet overlaid plywood*	Appearance of film failure of test pieces after exposure by carbon arc					
		After 24 hr	After 48 hr	After 72 hr	After 96 hr	After 120 hr	After 216 hr
Phthalate resin paint	P	Crack	Crack	Crack	Crack	Crack	Crack
	F-12P	Good	Good	Good	Good	Good	Good
	F-25P	Good	Good	Good	Good	Good	Good
	F-32P	Good	Good	Good	Good	Good	Good
	F-43P	Good	Good	Good	Good	Good	Good
	K-45P	Good	Good	Good	Good	Good	Good
	A-42P	Good	Good	Good	Good	Good	Good
White zinc paint	P	Fallen grain	Crack	Crack	Crack, Crack of plywood	Crack, crack of plywood, chalk	Crack, crack of plywood, chalk
	F-12P	Good	Slight check	Slight check	Crack	Crack, flake, chalk	Crack, flake, chalk
	F-25P	Good	Slight check	Check	Check	Check, chalk,	Check, chalk
	F-32P	Good	Good	Slight check	Check, flake, chalk	Flake, chalk, slight crack	Flake, chalk slight crack
	F-43P	Slight check	Check, check	Check, crack flake	Crack, flake, chalk	Crack, flake, chalk	Crack, chalk, flake
	K-45P	Slight check	Crack	Check, crack	Check, crack, chalk	Crack, chalk, flake	Crack, chalk, flake
	A-42P	Slight check	Check	Check, crack	Check, crack, chalk	Crack, flake, chalk	Crack, flake, chalk

* P~A-42P are referred to Fig.10

いるわけで、裏割れの先端部が塗面に近いほど塗膜割れへの影響が大きい。以上合板製造のさいにできる素材と違った塗膜割れの二、三の原因を考察した。

3・2・7 レジンシートオーバーレイ合板の塗膜耐久性³⁶⁾³⁷⁾ 合板自体特に接着層の保護を目的とし、また塗膜耐久性を向上させるための下地処理としてレジンシートオーバーレイ合板が作られた。中性の石炭酸樹脂をクラフト紙に含浸させたレジンシートオーバーレイ合板にオイルペイントとフタル酸樹脂塗料を塗装し、外装に用いる場合のレジンシートの含脂率と塗膜耐久性の関係を考察した。

塗料塗布量および作業性の観点からは含脂率の高いほうがよい。防湿性の点では含脂率の高いほうがよいが、塗膜の防湿性能がレジンシートよりすぐれているので、レジンシートオーバーレイ合板に塗装する場合にはそれほど差を生じない (Fig. 10 参照)。塗装効果の維持を第一義と考えると、レジンシートオーバーレイ合板上の塗膜は普通合板に塗装したものに比べだんぜんすぐれている。特に屋外暴露でこの傾向が強い (Table IV 参照)。

促進耐候性試験結果 (Table V) にみられるように、フタル酸樹脂塗料ではレジンシート含脂率12%以上なら良く、オイルペイントの場合、含脂率12~32%が好結果を示した。塗膜耐久性に関連すると考えられる塗膜付着力(クロスラップ、垂直はく離)の観点からみると両塗料とも含脂率12~32%のものが塗膜付着力が強く、しかも普通合板の塗膜付着力と変わらない (Table VI 参照)。以上のことから考えて塗膜耐久性を向上さ

Table VI. Results of paint film adhesion test.

Paints	Pre-treatment	Mark of resin sheet overlaid plywood*	Number of test piece	Adhesion strength (kg/cm ²)		
				Max.	Min.	Ave.
Phthalate resin paint	No treatment	P	8	6.99	4.35	5.93
		F-12P	11	8.65	3.89	6.01
		F-25P	10	5.95	4.75	5.33
		F-32P	10	6.44	4.79	5.52
		F-43P	8	2.35	1.48	2.21
		A-42P	9	4.56	1.96	3.48
		K-45P	10	4.46	1.22	2.83
	Sanding	P	9	6.78	5.50	6.03
		F-12P	9	7.80	4.17	6.08
		F-25P	10	6.95	4.98	5.98
		F-32P	9	7.65	5.93	6.87
		F-43P	10	4.12	2.99	3.49
		A-42P	11	4.56	2.83	3.33
		K-45P	9	4.84	2.62	3.33
White zinc paint	No treatment	P	11	3.33	1.66	2.16
		F-12P	10	3.06	1.89	2.75
		F-25P	10	2.89	1.04	2.17
		F-32P	10	2.24	1.44	1.90
		F-43P	12	1.95	1.11	1.36
		A-42P	12	2.67	1.32	1.78
		K-45P	11	1.95	1.22	1.63
	Sanding	P	10	2.76	2.13	2.36
		F-12P	10	3.33	2.50	2.84
		F-25P	10	3.15	1.67	2.41
		F-32P	10	1.98	1.30	1.70
		F-43P	9	2.18	1.19	1.68
		A-42P	9	2.39	1.61	2.03
		K-45P	10	1.90	1.26	1.59

* P~K-45P are referred to Fig.10.

せるためのレジンシート含脂率は10~30%くらいの範囲内が良いと考えられる。

以上のことからみて、レジンシートを合板上にオーバーレイすることにより、台板合板の膨縮応力を緩和し、そして均一化する。さらに透水性を低下させるので塗膜耐久性を向上させる方法として非常に有効な手段である。

以上各項目にわたって塗膜耐久性に関係すると考えられるものを概述したが、塗膜および塗装材の耐久性を支配する因子は非常に複雑であり、要領よくまとめることができず拙稿におわったが、塗装材の耐久性を考えるうえで少しでも参考になれば幸いです。

参 考 文 献

- 1) Kraus, A., Farbe und Lack, **72**, No. 12, 1 194 (1966).
- 2) Kittelberger, W. W., and A. E. Elm, Ind. Eng. Chem., **38**, 695 (1964); **39**, 876 (1947).
- 3) 松田種光, 栗原福次, 高分子化学, **22**, 429 (1965).
- 4) Marshall, N. J., Official Digest, **29**, 792 (1957).
- 5) 佐藤宏三, 色材, **41**, 126 (1968).
- 6) Neiman, M. B., 高分子の劣化, 100 (1967) 産業図書
- 7) Haward, R. N., Chem. and Ind., 1 442 (1964).
- 8) 佐倉武久, 島崎昭夫, 色材, **39**, 655 (1966).
- 9) 大谷信吉, 伊丹慶輔, 牧島 博, 高瀬勝次, 防蝕技術, **14**, 440 (1965).
- 10) Mayc, F. R., Ind. Eng. Chem., **52**, 614 (1960).
- 11) Fitzgerald, E. B., ASTM Bulletin, No. 207, 65 (1955).
- 12) 竹下寿雄, 宮内徳之, 原口玲子, 色材, **40**, 54 (1967).
- 13) 竹下寿雄, 宮内徳之, 原口玲子, 永井隆徳, 色材, **38**, 482 (1966).
- 14) 伊保内 賢, プラスチックス, **16**, 35 (1965).
- 15) Jacobsen, A. E., Paint and Varnish Production, **55**, 35 (1965).
- 16) 川村二郎, 中村 章, 上田泰男, 日本木材学会大会発表要旨, 第18回, 181 (1968).
- 17) Marshall, N. J., Official Digest, **29**, 792 (1957).
- 18) 植木憲二, 塗料物性入門, 102 (1967) 理工出版社
- 19) Talen, H. W., Official Digest, **27**, 1 013 (1955).
- 20) 小原二郎, 木材工学, 311 (1961) 養賢堂
- 21) Jemison, G. M., J. of Forestry, **35**, 461 (1937).
- 22) Browne, F. L., and L. E. Downs, U. S. Forest Prod. Lab. Rep., No. 1495 (1945).
- 23) Wethermax, R. C., and A. J. Stamm, U. S. Forest Prod. Lab. Rep., No. 1487 (1946).
- 24) 中戸莞二, 色材, **37**, 17 (1964).
- 25) Browne, F. L., Organic Protective Coating, 226 (1953) Reinhold Publishing Co., New York
- 26) Browne, F. L., ASTM Bull., No. 107, 34 (1940).
- 27) Browne, F. L., Ind. Eng. Chem., **22**, 847 (1930).
- 28) Browne, F. L., U. S. Forest Prod. Lab. Rep., No. R 1 259 (1950).
- 29) Browne, F. L., Ind. Eng. Chem. **28**, 416 (1963).
- 30) Tarkow, H., and Ishaq, S. H., Forest Prod. J., No 11, 203 (1961).
- 31) 中戸莞二, 白石信夫, 梶田 熙, 木材学会誌, **9**, 217 (1963).
- 32) Yakubovitch, S. V., N. L. Maslennikova and A. T. Sandzarofskiy, Lakokrasochnye Materialy i ikh Primenenie, No. 2, 37 (1964).
- 33) Sukharyeva, L. A., V. S. Colikova, and P. I. Zubov, 同上, No 1 (1965).
- 34) 中村 章, 川村二郎, 林業試験場報告, No. 176, 187 (1965).
- 35) 葉石猛夫, 中野達夫, 蕪木自輔, 合板工業, No. 40, 5 (1966).
- 36) 中村 章, 川村二郎, 林業試験場報告, No. 148, 125 (1963).
- 37) 川村二郎, 林業試験場報告, No. 182, 149 (1965).
- 38) Gardner J. A. F., Official Digest, **37**, 700 (1965).

参 考

井上幸彦, 塗料及び高分子, (1963) 誠文堂新光社
佐藤宏三, 色材, **41**, 126 (1968).