応力塗料膜の溶剤に関する研究*

菅 野 昭** 井 上 康 博**

Studies on Solvent for Brittle Lacquer Coating

by

Akira KANNO and Yasuhiro INOUE

(Kyoto Technical University, Kyoto)

Although it is well known that brittle lacquer coating of air-drying type is superior in experimental stress analysis to the baking type, brittleness of the former is markedly dominated by both basic ingredients and solvents whose effects are rather complicated. Few studies have been made on solvents for lacquer coating, and recently it becomes more necessary that they should be of low toxicity and non-flammable in order to prevent peril in practical use.

The authors have principally investigated, therefore, the dependence of the brittleness, which is proportional to the strain sensitivity of the coating, on several solvents having a variation in the properties such as solubility parameter, evaporating rate, azeotropy to water, noxiousness, blushing and others.

As the result of the study the following facts have been obtained.

The threshold strain sensitivity of the coating is essentially determined by the solvent used, so that it is impossible to improve the sensitivity even if the formula of basic ingredients is made to vary. The sensitivity is inversely proportional to the specific volume of the coating which decreases as the fine crystallization of abietic acid employed as a basic ingredient takes place. The coating using carbon disulfide does not show any crack development in the direction of the principal stress on the surface of the specimens, but it easily blushes during application.

Low toxic and non-flammable trichloro-ethylene is most satisfactory among the solvents tested although it is inferior to carbon disulfide in regard to the strain sensitivity.

(Received June 8, 1974)

1 緒 言

応力塗料膜を用いてひずみ（応力）解析を行なう場合、自然乾燥型の塗料膜は加熱乾燥型に比べてすべての面で有利であるので、研究・開発が強く望まれている。この型の塗料膜は室内外の温度条件の下で乾燥・硬化が進められ、一切の加熱処理を伴わないため、ぜい性は塗料膜の基礎成分と溶剤に特に支配されることが容易に推測される。このことは、すでに述べた塗料膜の微細構造^{1,2)}および試作研究結果^{3)~5)}よりも明らかである。

従来のこの種の塗料膜では、通常の石灰ロジンを主成分に用い、溶剤には蒸発のきわめて早い二硫化炭素のようなものが主に選ばれていた。しかし、ロジンの中性成分によってぜい性や再現性が著しくそされると同時に、塗装時には白化現象（Blushing）が生じやすいため、実際に使用することは非常に困難であった。筆者の一人は基礎成分に純度の高い試料を用いる

とともに、溶剤には基礎成分との相互作用をも考慮しながら、比較的蒸発の遅いトルエンを用いて試作研究を試みた。その結果、従来より高いぜい性、すなわち800 マイクロストレイ⁴⁾程度のひずみ感度を示す塗料膜が得られ、ほぼ実用化することができた。

しかしながら、実験応力解析の分野からはさらに良好なひずみ感度を示すとともに、安全衛生面からも非引火性で毒性の小さな塗料膜が要望されるようになった。この観点から、数種類の溶剤を選び出し、ひずみ感度特性を中心にして基礎的な研究を行なった。その結果、塗料膜の比容積とひずみ感度の関係、ならびに微細構造に及ぼす溶剤の影響などが明らかにされ、本塗料膜に適合する溶剤を見いだすことができた。

2 試料および実験方法

2・1 試料

(a) 供試溶剤 自然乾燥型の応力塗料に用いられる溶剤としては、溶解度パラメータが基礎成分の値と適当に離れ、比蒸発速度も比較的小さい（蒸発の早いこ

* 原稿受理 昭和49年6月8日

** 正 会 員 京都工芸繊維大学 京都市左京区松ヶ崎御所海道町

とを意味する)ものが要求される。このほか、四季を通じて比較的高湿度であるわが国では、塗装時の白化および水分との共沸現象を考慮すると同時に、安全性からも蒸気の許容濃度が高く、非引火性のものが望まれる。

まず、溶解性と比蒸発速度特性から、炭化水素類ではベンゼン、トルエン、塩化炭素類ではクロロホルム、メチルクロロホルム、四塩化炭素、トリクロロエチレン、塩化メチレン、アセトン類ではアセトン、メチルエチルケトン、エーテルおよびアルコール類ではイソプロピルエーテル、ジオキソラン、ジオキサン、メチルアルコールなどがそれぞれ候補にあげられる。

エステル類で比蒸発速度の小さなものでは、基礎成分が部分溶解となるものが多い。また、アミン類では同成分と中和反応を示す傾向がみられるので、両者は当初より除外される。

極度に蒸発が早いものは白化が著しく、さらに水溶性溶剤では一度白化が生ずれば回復が非常に困難となり、実用性に欠ける。したがって、上記のエーテルおよびアルコール類、アセトン、塩化メチレンなどは対象外になる。また、蒸気許容濃度の点からは、四塩化炭素とベンゼンがともに低い値(25 ppm)を示すので、省かれるべきであると考えられる。

一方、クロロホルムとメチルクロロホルムを溶剤とする塗料膜は、予備試験の結果より、予想外にひずみ感度の劣ることが確かめられている。そのため、望ましくはないが、基礎的な比較検討を行なううえで有用と思われるベンゼン、キシレンをこの際代わりに用いることにした。

したがって、本実験ではベンゼン、トルエン、キシレン、トリクロロエチレン、メチルエチルケトンに、従来から用いられている二硫化炭素を加え、いずれも水分と共沸現象を示す6溶剤を供試溶剤(試薬特級)に選ぶことにした。

(b) 塗料およびその他 塗料膜の基礎成分には、これまでと同様に、アビエチン酸およびカルシウムアビエテートが用いられ、純度はそれぞれ酸価で184.5 KOHmg/g, 14.0 KOHmg/gである。成分試料の製造方法や配合法はすでに述べたとおりである。³⁴⁾

塗料溶液を作成する際は、上記の成分を各試料溶剤に27%濃度(重量比)になるように溶解し、遠心分離機(6000 rpm)で最終的に精製を行なった。なお、これまでと異なり、塗料には一切の可塑剤成分が加えられていない。理由は各溶剤による塗料膜の可塑化を分離して検討するためである。

X線回折像を求める場合の膜試料には、8 mm 径の中心孔を有する試料保持板(アルミニウム製 30×30×2 mm厚)の裏面に錫はくをはり、試料液を注入し

て硬化させたのちに、水銀のアマルガムとして、はくを取り除いたものを用いた。

2・2 実験方法

ひずみ感度の測定にはこれまでと同じ曲げ検定器と検定試験片を用い、塗料膜は各試料溶液を試験片上のわく内に注入する方法で³⁴⁾作成されている。注入量は乾燥終了後 0.10 ± 0.01 mmの標準膜厚を示すように、各塗料ごとにまえもって定められている。

塗料膜の溶剤含有率や比容積を求める際には、すでに述べたアルミニウム製試料板上に、上記と同じ要領で作成された塗料膜を試料として用いた。溶剤含有率(重量)は各経過時間における塗料膜の重量と最終重量との差を、最終重量で除した値である。最終重量は塗料膜を真空乾燥器(約3 mmHg, 70°C)内で約70時間乾燥し、ほとんど重量変化がみられなくなってから秤量されている。

試料塗料膜の比容積を求める場合は、空気中および純水中(20°C)の重量差から得られる容積を、その時点の塗料膜重量で除して算出している。なお、水中で秤量する際には試料膜の水分吸収が懸念されるが、測定に要する時間は30秒以内であり、秤量結果に影響を及ぼさないことが確かめられている。測定に用いたてんびんは自動直示型(感度0.1 mg)であり、比容積を求めるときには皿部を改造して使用した。

アビエチン酸およびカルシウムアビエテート粉末試料の比容積を求める場合には、ベックマン空気比較式比重計930型を用いて測定した。試料容積は約20 ccであり、精度は0.1 ccである。

X線回折像は同回折装置(東芝製 TSS-60 型)とラウエカメラにより求められている。照射条件その他は図中に併記されているので、重複を避ける。

なお、回折像を除く各実験および操作は、すべて恒温恒湿室(20±1°C, 50±5% R.H.)内で行なわれていることを付記する。

3 実験結果および考察

3・1 溶剤とひずみ感度特性

基礎成分配合比が同一でも、溶剤によって塗料膜のぜい性が異なることは、すでに一部指摘したとおりである。したがって、ひずみ感度特性に及ぼす溶剤の影響を明らかにするには、供試溶剤ごとに配合比率をその都度変えながら、比較検討することが必要である。

Fig. 1 に示す乾燥過程における各ひずみ感度特性は、溶剤にメチルエチルケトン、トリクロロエチレン、および二硫化炭素を用いた場合の例で、それぞれ基礎成分比を酸価で表わし、パラメータとしている。メチルエチルケトンを溶剤とする場合は、他の溶剤に比べて酸価を低く、すなわち剛直な性質を示すカルシウムアビエテート成分を多量に配合しても、ひずみ感度が著

Fig. 1. Curves of strain sensitivity against curing time for coatings of different acid value.

しく劣ることがわかる。また当然ではあるが、金属塩成分を過量に含むため、焼割れ (Crazing) が生じやすく、不利であることも同時に認められる。トリクロルエチレンを用いた塗料膜では、97.3 KOHmg/g の酸価になるように成分比を定めれば、25時間以降ではほぼ 700 マイクロストレインのひずみ感度が得られるようになる。二硫化炭素を溶剤とする場合は、上記のいずれよりも極度に酸価を高く、すなわちカルシウムアビエートを少量配合しても、500 マイクロストレイン以下の卓越したひずみ感度を示すことがわかる。なお、乾燥過程後半でひずみ感度が過渡的に悪化する現象は、すでに述べたように、塗料膜中のアビエチン酸成分が微結晶化するためである。

実際にこの塗料膜を用いて解析する場合には、負荷実験中にほとんどひずみ感度の変化がなく、また除荷後も、き裂模様を記録するのに数時間程度焼割れを生

Fig. 2. Curves of the threshold strain sensitivity against curing time for various solvents.

じないことが要望される。したがって、以上の結果から、この塗料膜には各溶剤ごとに最適な成分配合比が存在し、さらにそれぞれ個有のひずみ感度限界値のことが予測される。Fig. 2 は供試溶剤すべてのひずみ感度限界曲線を総括したもので、経過時間25時間以降では感度がほとんど変化せず、さらに30時間以前には焼割れが発生しないことを条件としている。

実用上の優劣はさておき、ひずみ感度に最も関連すると思われる溶剤の特性値から考察を試みる。極性の問題はあがるが、溶解度パラメータ δ よりまず検討する。最も感度のすぐれる溶剤すなわち二硫化炭素の δ はほぼ 10.3 であり、他の溶剤よりアビエチン酸の δ (12.4) に接近した値を有している。したがって、相互作用が大きく、塗料膜からの脱溶媒和が劣るはずである。また、比蒸発速度 (室温におけるエーテルを 1 とする) の比較においても、最も悪い感度を示す溶剤メチルエチルケトン⁶⁾の値は 2.7 であり、二硫化炭素以外の各溶剤よりも小さいことから、相互の関係をただちに言いだすことができない。しかし、同じ芳香族の溶剤間では、ベンゼン、トルエン、キシレンの順に、極性および比蒸発速度が大きくなるに従って感度が悪化し、一種のドライヤとみなされるカルシウムアビエートの含有率も次第に高くなることが認められる。

3・2 塗料膜の溶剤含有率および比容積

前節において溶剤の特性値とひずみ感度との関係を考察したが、単純には見いだせないことが確かめられた。一方、これまでの一連の研究結果から、塗料膜は溶剤を含む一種のゲル構造をとることが予想されるので、塗料膜中の溶剤含有率より検討を進めることにした。

Fig. 3 (a) は乾燥過程における各塗料膜の溶剤含有率を重量比で表わした結果である。なお、各塗料膜の成分配合比率は、前 Fig. 2 のひずみ感度曲線と対比できるように、それぞれ一致させている。この結果より、

Fig. 3. Relation between residual solvents and curing time for various solvents.

残留溶剤重量とひずみ感度間にはほとんど関連性がないことがわかる。

しかしながら、塗料膜の微細構造からみて、ぜい性は溶剤重量よりもむしろ残留溶剤容積、すなわち基礎成分の充てん状態に関係することが容易に推測される。Fig. 3 (b)は上記の含有率を容積比で書き改めた結果を示すもので、Fig. 2 の感度特性との間には、一応の対応性がみられる。

この対応性は、塗料膜のぜい性が溶剤を含むその密度、すなわち、溶剤の比蒸発速度、溶媒などの諸因子を包括した塗料膜の比容積に支配されることを示唆しているものと思われる。この観点から、各塗料膜の乾燥過程における比容積を求め、Fig. 4 に示す結果を得た。過渡的に感度が悪化する時間帯を除けば、Fig. 2 の感度曲線と全く一致する挙動を示すことがわかる。なお、感度が一時的に悪化する領域で両特性が一致し

Fig. 4. Relation between specific volume and curing time for coatings used various solvents

ないのは、次の理由によるものと思われる。すなわち、すでに述べたように、感度の悪化は、結晶時に微量の溶剤が膜表層部にしん出するために生ずる。したがって、この時間帯では膜全体としての重量がさほど変化せず、比容積にはほとんど影響が現われないためと考えられる。

以上の実験結果から予想されるように、この塗料膜は一種のゲル構造をとり、比容積が小さい値すなわち高密度の塗料膜になるほど、高いぜい性を示すことがわかる。また、乾燥の早い塗料膜でも、15時間程度経過してから、比容積がほぼ一定値を示すようになる。したがって、塗料膜の微細構造は乾燥が相当進んだ状態で決定されるものと思われる。

3・3 微細構造に及ぼす溶剤の影響

塗料膜のひずみ感度特性は、その比容積によることが前項で明らかにされた。しかし、溶剤によって比容積の異なる理由まで説明するにはいたらなかった。そのため、まず金属塩成分を除き、ベース成分であるアビエチン酸膜試料に着目して、溶剤との相互関係をさらに検討することにした。アビエチン酸成分を各溶剤に27%の濃度(重量比)になるように溶解し、これまでと同じ要領でアルミニウム板上に0.1 mm 厚の試料膜を作成して観察を行なった。Fig. 5 は各試料膜の結晶化を示す記録写真で、それぞれ100時間経過させた時点で撮影した結果である。

二硫化炭素、トリクロルエチレン、ベンゼン、トルエンの各試料膜では、針状の微結晶が層状に全面にわたって成長している。しかし、感度の劣るメチルエチルケトンやキシレンでは、塊状の結晶が非晶質領域に粗に分散していることが認められる。この塊状結晶を

Fig. 5. Appearance of crystallization in coatings prepared from abietic acid and various solvents.

偏光顕微鏡で観察すれば、単結晶ではなく、明らかに粗大化した結晶粒の集塊であることが確認される。

Fig. 6 は上記の各試料膜のラウエ像を示すもので、前写真記録結果 (Fig. 5) に対応して、低いぜい性を示す溶剤ほど、結晶の粗大化していることがわかる。

溶剤によって、針状と塊状の異なる結晶形態をとるので、これまでと同じ要領で、メチルイソブチルケトン、アセトン、シクロヘキサノン、ジオキサン、エチルアルコールなどの溶剤試料について再度観察を試みた。その結果、後よりの二者にはほとんど結晶化がみられず、ケトン類の溶剤のみが塊状結晶を生ずることが確かめられた。また、この塊状結晶は早期に発生し、塗布後数時間以内に出現することも明らかにされた。膜内における溶剤分布の時間的推移のほかに、アビエチン酸分子に対するケトンのカルボニル基の作用が注目されるが、現在のところその理由を明確にすること

は困難と思われる。

ともあれ、塊状の結晶が非晶質領域に粗に分散すれば、針状微結晶が全面に発達する場合に比べ、ぜい性が低く、比容積も大となることが了承される。実際の塗料膜には、微粒子状と思われるカルシウムアビエート成分が多量に含有されるので、上記のアビエチン酸膜の結晶化をそのまま適用することには疑問がある。しかしながら、すでに述べたように、カルシウムアビエートを含む塗料膜でも、アビエチン酸成分は微結晶化することが明らかにされている。

したがって、応力塗料膜ではベース成分であるアビエチン酸分子が溶剤ごとに異なる結晶化傾向を示し、微結晶化を進展させる溶剤ほど、高いぜい性と低い比容積を与えるものと結論づけられる。この結果は Fig. 2 のひずみ感度特性からもただちに容認される。すなわち、感度の劣るメチルエチルケトンやキシレン

Fig. 6. X-ray diffraction patterns of coatings prepared from abietic acid and various solvents. *cf.* Table (a) shows the conditions.

Table (a)

Camera	Laue
Target	Cr(K α)
Filter	V
Voltage	35 kVP
Current	15 mA
Collimator	1 mm ϕ
Camera length	50 mm
Exposure	2 hr
Temperature	20 $\pm$ 2 $^{\circ}$ C

の試料膜では、他の溶剤試料と異なり、乾燥過程で過渡的に感度の悪化する現象がみられない。この事実は、両溶剤を用いた塗料膜では、アビエチン酸分子の微結晶化が生じにくいことを示唆しているものである。また、本塗料膜にはケトン類の溶剤が特に不適當であることが、はじめて明らかにされたものと思われる。

3・4 実用性よりみた適合溶剤

前節までの結果から、ひずみ感度特性のみに限れば、二硫化炭素が最もすぐれ、トリクロロエチレン、ベン

ゼンがこれについて有望であることがわかる。しかしながら、二硫化炭素を溶剤とする塗料膜では、Fig. 7 (a)のき裂写真に示すように、き裂は常に主応力方向に生ずるとは限らない。Fig. 7 は外径 240 mm, 内径 120 mm, 厚さ 30 mm のベークライト製リングに半径方向の圧縮荷重を負荷した場合の実験例である。このき裂特性は応力塗料膜としては致命的な欠陥である。原因は Fig. 1 に併記している酸価（配合率）からわかるように、焼割れ現象を抑制するため、カルシウム

Fig. 7. Crack patterns on a portion of bakelite rings (240 by 120 by 30 mm) diametrically loaded under compression.

アビエート成分の含有率をきわめて低く配合しなければならぬ点にあると思われる。すなわち、すでに述べたように、微粒子状のカルシウムアビエート成分は、含有率20%程度まではアビエチン酸ベース内に一様に分散されず、塗料膜は等方等質性に欠けるためと考えられる。

このほか、周知のように、二硫化炭素はきわめて有毒、危険な溶剤であると同時に、比較的多湿時の長いわが国のような環境で用いられれば、白化現象が著しくなり、実用に供し得ないことは明らかである。

つぎに実用上重要な造膜性からも検討を試みる。ベックマンの比重計から得られる結晶性および無定形アビエチン酸粉末の比重はそれぞれ 1.09, 0.99 であり、カルシウムアビエート粉末ではほぼ 1.14 である。したがって、これらの値より比重の軽い溶剤たとえばベンゼン、トルエンなどを用いる場合には、塗装時に動的活性 (Dynactive) すなわち膜内で対流現象が生ずる。その結果、セル構造が発達して平滑な膜面が得られないばかりでなく、過度の内部張力を発生させるので、非常に不利となる。

トリクロロエチレンの比重はほぼ 1.47 であるため、動的活性とはならぬうちに、ひずみ感度も二硫化炭素についてすぐれている。また、Fig. 7 (b) に示すようにき裂も主応力方向に垂直に生ずる。白化現象も比較的発生しにくく、水分との共沸現象をも示すので、現在のところトリクロロエチレンは、本塗料膜に最も適合する溶剤であると考えられる。

4 結 言

自然乾燥型の応力塗料は、実験上すべての面で加熱乾燥型より有利である。しかしながら、その反面、塗料膜のぜい性は基礎成分と溶剤に著しく支配されることは予測されるとおりである。

これまでの試作研究ではまず基礎成分に主力が注がれ、溶剤に関しては基本的に追究されていないのが実状である。また、最近では特に安全衛生面が強調され、非引火性で毒性の小さな塗料膜が要望されるようにな

っている。そのため、本塗料の溶剤に要求される諸条件を総合的に考え、数種類の溶剤を選び出して、ぜい性との関係を中心にして基礎的な研究を行なった。その結果、次のことが明らかにされた。すなわち、

各溶剤に応じて、塗料膜にはそれぞれ個々のひずみ感度限界値が存在し、基礎成分の配合比率を操作しても、感度を改善することが不可能である。また、この感度限界値は二硫化炭素、トリクロロエチレン、ベンゼンの順にすぐれ、メチルエチルケトンが最も劣ることが確かめられた。この感度順位すなわちぜい性は、各溶剤の特性値にはほとんど関連がないが、塗料膜の比容積との間には明りょうな相互関係がみられ、比容積が小さいほど良好な感度を示すことが見いだされた。

さらにこの比容積と溶剤の関係を明らかにするため、ベース成分であるアビエチン酸試料膜について観察を試みた。その結果、各試料膜は溶剤ごとに異なる結晶形態をとり、良好な感度を示す溶剤ほど膜全面に針状の微結晶が進展し、劣る溶剤では非晶質領域に塊状の結晶が粗に分散することが確かめられた。したがって、カルシウムアビエートを含む実際の塗料膜に対しても、この結晶化に関する結果が適用され、アビエチン酸分子の微結晶化を促進させる溶剤ほど、高いぜい性と低い比容積値を示すとの結論が得られた。

また、各実験結果および実用性より総合的にみて、現在ではトリクロロエチレンが最も本塗料の溶剤に適合すること、ならびに二硫化炭素やケトン類の溶剤は不適当であることも解明された。

(昭和47年4月3日 日本機械学会第49期通常総会講演会にて講演)

参 考 文 献

- 1) 菅野 昭, 材料試験, **11**, 21 (1962).
- 2) 菅野 昭, 材料試験, **11**, 89 (1962).
- 3) 菅野 昭, 材料, **19**, 737 (1970).
- 4) 菅野 昭, 村田至宏, 材料, **20**, 510 (1971).
- 5) 菅野 昭, 材料, **21**, 864 (1972).
- 6) 菅野 昭, 材料, **12**, 108 (1963).
- 7) たとえば, 井上幸彦, “塗料および高分子”, p: 248 (1968) 誠文堂新光社.