塗膜の透湿・吸湿について

植 木 憲 二*

1. は じ め に

塗料と水の関係は意外に密接である。ウルシや湿気硬化形ウレタン樹脂塗料など、硬化に水分（湿気）が不可欠なことを除いても、あまりにも広範囲な問題である。塗料・塗膜の性質に及ぼす水分の影響の一部を簡潔に示すと次のようである。

- (1) 塗膜状態——かぶり・光沢・ピンホール・クレター・はけ目・色別れなど
- (2) 塗料の流動性——作業性・たれ・チクソトロピーなど
- (3) 塗料の粘弾性——かたさ・たわみ性・耐衝撃性など
- (4) 塗膜の付着
- (5) 塗膜の老化——さび・腐食・われ・ふくれ

(1)の問題は評価に感覚的要素が多くかつ再現性に乏しいため、十分解明されていないので、以下比較的明らかにされている塗膜の機械的性質・付着・老化現象に及ぼす水分の影響について最近の研究を展望してみよう。

2. 塗膜の機械的性質に及ぼす水分の影響

塗膜に対する水分の影響は実用的性質（かたさ・たわみ性・耐衝撃性・不粘性など）に関連してきわめて重要なため、古くから多数の研究が行なわれている。

普通塗膜はどの程度吸湿しているのだろうか？ 典型的ポリマーの親水性の目安を第1表に示す。

耐水性がよい塗膜でも常温常湿下で通常 0.5% ぐらいの水分を保有している。もちろんポリマーにおける場合と同様に、水分の影響は塗膜と水との親和性（平均極性や構造の類似）と分子量すなわち網目構造の粗密に支配される。塗膜中に拡散した水分子は当然そこで可塑剂的に挙動するから、一般に吸湿によって弾性率・拡張力（かたさ）が低下し、たわみ性を増大する作用を与える。第1図¹⁾、第2図²⁾に典型的塗膜の相対湿度と拡張力の関係を示す。エマルジョン塗膜の湿度感受性がコポ

第1表 典型的ポリマーの比親水性

高吸水(100%RH で 10% 以上)	Regenerated cellulose PVA PVAcetals Polyethylene glycol
中吸水(100%RH で 1～10%)	Cellulose esters, Cellulose ethers PVAc PMMA Polyamides Polyurethanes Short-oil alkyds
低吸水(100%RH で 0.01～1.0%)	Long-oil alkyds Drying oil resins PSt, Polyolefins, Neoprene® PVCi SBR, Silicons

第1図 アルキド塗膜の抗張力-湿度関係

第2図 エマルジョン塗膜の抗張力-湿度関係

* Kenji Ueki 職業訓練大学校教授・工博

Diffusion in and Permeation through Paint Films

リマーとホモポリマーで著しい差がある点は興味深い。エマルジョン塗膜の可塑化は最近内部可塑化（コポリマー）の傾向がめだってきた。70%RH 以下におけるホモポリマーとコポリマー塗膜の吸水率はほとんど変化ないが、両者とも 70%RH 付近から急上昇し、70%RH で両者の曲線が交叉する。

可塑ポリマーは分子充てん効果（molecular packing efficiency）が悪いため吸湿性が大きい。また塩化ビニル樹脂をエステル類で可塑化すると極性を増すことが知られており、このような極性基効果に依存することもある。

3. 塗膜の付着に及ぼす水分の影響

塗膜が吸水して、自然はく離までには至らなくても、その付着性が極端に低下することは日常しばしば経験する事実である。このような付着に及ぼす水の影響を解明する目的でたくさんの実験が試みられている。その代表的なものは Phillips の研究⁷⁾で、各種合成樹脂塗膜について付着性・応力-ひずみ関係・吸湿性・水蒸気透過性を測定して考察した。第 3, 4 図、にアルキド樹脂塗膜・エマルジョン樹脂塗膜の付着強度ならびに塗膜に対する水の吸着等温線の測定結果を示す。これはかなりシロッキングなデータで、湿度条件が明記されない実験結果は全く無意味なことを知らせている。彼は付着の湿度感受性は水蒸気透過性・吸水性と合わせて考察すべきことを強調し、60~70%RH の付着強度の変曲点は水吸着等温線の変曲点と一致することを指摘した。そして付着低下の原因が塗膜の膨潤・被塗物-塗膜間分子平衡の減少・塗膜抗張力の低下であることを明らかにした。

最近 Walker はさらに広範囲の塗料について同様の実験を行なった⁸⁾。結果の一部を第 5~8 図に示す。すなわち、

(1) 酸化重合形塗料(長油アルキド・短油エポキシエステル)では 80~90%RH から付着が急に低下して、90%RH では 1/2 に落ちる。破壊は接着破壊と凝集破壊混合。0~65%RH では初期付着より上昇を示す(この

1: PVAc エマルジョン, 2: ビニル/アクリルエマルジョン, 3: 長油アルキド, 4: ビニルトルエン化アルキド

第 3 図 各種塗膜の付着力

1, 2, 3, 4, は第 3 図に同じ
第 4 図 各種塗膜の吸着等温線

曲線の数字は暴露湿度, RH%

第 5 図 アルキド樹脂塗膜の付着に及ぼす湿度の影響

第 6 図 塩化ゴム塗膜の付着に及ぼす湿度の影響

第 7 図 メラミン-エポキシ共重合塗膜の付着に及ぼす湿度の影響

第 8 図 エポキシ-ポリアミド樹脂塗膜の付着に及ぼす湿度の影響

理由を著者は硬化に時間がかかるためと説明しているが後で論ずる)。

(2) 溶剤揮発形塗料 (St/Bu コポリマー・PBMA・塩化ゴム) では 65%RH まではほとんど変わらず、80%RH でも低下が小さく、ことにポリブチルメタクリレート・塩化ゴム系では 90%RH でも低下が小さい。

(3) 熱硬化形塗料 (アクリル・メラミン-エポキシ共重合) は他の種類の塗料に比べ著しく優秀。100%RH でもアクリル樹脂塗膜で初期付着強度の 60%，メラミン/エポキシコポリマー塗料で 50%を保持している。

(4) 反応形塗料 (ポリエステル/TDI アダクト・ポリアミド硬化エポキシ樹脂) については、ポリウレタン塗料は 50%RH まで低下が小さいが、それ以上では急激に低下。ポリアミド硬化エポキシ樹脂塗料はポリウレタン塗料ほどではないが同様の傾向を示す。

付着のような破壊を伴う界面現象はまだ十分理解されていないが、一応異種分子間の引き合う力 (主として van der Waals 力) で説明されている。しかし実用塗料に関しては異種分子間の結合または引き合う力を増強するより、むしろ付着障害の除去を考えるべきである。

主な付着障害は次の3種である

- (1) 付着面 (付着の活性点) の減少
- (2) 表面吸着物質の存在
- (3) 塗膜の内部応力

水分は当然これらの付着障害に支配的な影響を与える。すなわち吸水による塗膜の膨潤は被塗面との寸法不一致から付着活性点の移行・減少を伴うであろうし、被塗面の極性基 (金属のような非極性表面も実用的には極性表面として取り扱わねばならない) に水分子が吸着析出して、被塗物-塗膜分子間平衡がくずれ塗膜が遊離 (ブリストア現象) する。塗膜の内部応力の問題はかなり複雑である。0.5%の吸水は線膨張 0.17%に相当する。するとエネルギー弾性のひずみが 0.48 あっても、常温で測定されるひずみは $0.48 - 0.17 = 0.31\%$ である。付着がよいことで定評のあるアミン硬化エポキシ樹脂塗膜の脱吸湿過程における残留応力は第9図⁴⁾のように、常温常湿下で無ひずみ状態に近い。吸湿によって塗膜の残留

第9図 アミン硬化エポキシ樹脂塗膜の脱吸湿過程における残留応力-時間関係
数字は DETA 添加量(%)を示す

応力はむしろ負になる場合さえもある。第9図の結果から塗膜中で水分が可塑剂的に挙動し、吸湿過程で残留応力が減少することがよくわかる。このような水分による塗膜の適度な可塑化はかえって付着に好影響を与える。第3図において、アルキド樹脂塗膜が 70%RH までわずかながら付着強度を増大すること、第5図における 50 および 65%RH 曲線が 0%RH 曲線より付着強度が増大している事実などは、水分による塗膜の可塑化のため残留応力が緩和され、より安定な付着状態になると解した方が合理的であろう。また Phillips は付着低下の原因の一つに塗膜の抗張力の低下 (一般に抗張力が低いほど接着強度は低い) をあげているが、後述する Bullett の結果からも明らかのように、これは破壊部位 (接着破壊か凝集破壊か) の問題であって、その可能性はほとんどない。確かにこの種酸化重合形塗膜は暴露期間の増大に伴い橋かけ高分子化反応が進行し抗張力は増大するが、抗張力の増加で付着強度の増加を説明するためには、第5図における 0%RH 曲線が 50、65%RH 曲

第10図 水浸漬によるアルキド樹脂塗膜の付着強度の変化 (軟鋼)
図中の数字ははく離面積(%)を示す

第11図 湿度によるアルキド樹脂塗膜の付着強度の変化 (軟鋼)
図中の数字ははく離面積(%)を示す

線の上（付着強度大）になければならないであろう。

以上のように塗膜は吸湿・吸水による付着低下が顕著なため、塗料の受入検査にあたって水または沸騰水浸漬後の塗膜試験を採用する傾向が最近めだってきている。特に家庭電機製品用の焼付アクリル樹脂塗料などで強く要望され、通常2次物性試験と呼ばれる。

Billett はエポキシ樹脂やアルキド樹脂塗膜の付着に影響する諸因子を検討したが、破壊のタイプに着目している点で興味深い。第 10, 11 図⁵⁾ にアルキド樹脂塗膜の水浸漬ならびに高温下における付着強度の測定結果を示す。第 11 図では残留応力の減少による付着強度向上がみられる。また塗膜中の水分量が増加するに伴い、破壊のタイプが凝集破壊（はく離面積 0%）から接着破壊（はく離面積 100%）に移ることがわかる。このことから付着低下の主因は塗膜の膨潤よりむしろ付着界面に水が凝集することのようである。

一般に塗膜の付着のリカバリーは小さいか、ほとんではない。ポリウレタン樹脂塗膜はリカバリーが全くなく、アルキド樹脂塗膜は大きい（時には初期付着強度を上回る）ことが特徴である。このような付着のリカバリーには完全乾燥（硬化）・水可溶物の抽出・塗膜の物理的置換などの因子が考えられるが、橋かけ密度が大きくあまりに剛直な塗膜は概してリカバリーできないのではないかと考えられてる。

4. 塗膜の老化に及ぼす水分の影響

塗膜は光・温度・湿度の変化によって、塗膜内部の化学反応・被塗物および塗膜の膨張・収縮のくり返しのためいろいろな欠陥を生ずる。たとえば、しわ(wrinkle)または frost)・つやびけ (dulling)・チョーキング(chalking)・われ (crack または check)・ふくれ (blister)・さび (rust)・腐食 (corrosion)・かび (mold または mildew)・もどり (after tack) などを生ずる。以下水分と関連して特に重要であるふくれとさびについてのみ簡単に述べる。

4-1. ふくれ⁶⁾

塗膜を高温・高湿下にさらすと、肉眼で見えないほど小さいものから径 2 mm 程度のふくれが発生する。梅雨期において自動車あるいは洗濯機などの塗面でしばしば経験する現象である。通常膨張 ブリスタリング (film-expansion blistering)・腐食ブリスタリング (corrosion blistering)・糸状ブリスタリング (snail-track blistering) の 3 種に区分される。その発生機構については主として Kittelberger による電気浸透圧説（金属面について）と Brunt による膨潤説が有力である。

ブリスターの発生傾向はたとえば第 2 表のように塗料の種類によって著しく異なる。一般には水抽出分の多い塗料など（エポキシエステル例外）、吸水性の大きいほど（ウレタン例外）発生しやすい。しかし塗膜の吸水性-水透過性-ブリスター発生間の相関性は明りょうではない。経験的には付着のよい塗膜はブリスターの発生傾向が少ない。

橋かけ型塗料では硬化が過度に進行するとかえって耐ブリスター性を低下する。たとえば広く利用されているメラミン/アルキド樹脂塗料では、耐ブリスター/焼付温度関係は極大値を有する曲線が得られ、オーバーベキンはブリスターの発生を促すことが報告されている。高温焼付ほど塗膜の橋かけは緻密になり、吸水率・水透過率・水抽出物%は小さいが付着性は低下する。また塗膜が厚いほど、水透過性が少なくまた塗膜の内部ひずみ緩和容易に基く付着性の向上のため、ブリスターが発生しにくい。

もちろんブリスター発生に及ぼす諸因子は複雑で、被塗面の性状・表面処理条件（特に処理剤の残存）・顔料の種類などによって著しく異なる。

4-2. さび

さびの問題は金属防食塗装における最も重要な問題であるので、それに影響を与える因子について古くから種種検討されていて、水分と酸素の共存により生ずる点ではほぼ結論が得られているが、塗膜構造との関連などに

第 2 表 各種塗料のブリスター発生傾向

塗料	水抽出物 (mg/g)	浸 漬 時 間 (hr)					
		24	48	100	168	200	300
アルキド	14.6	△	△~▲	▲	×	×	×
エポキシエステル	1.8	◎	◎~○	△	▲	▲	×
エポキシアミン	0.4	×	×	×	×	×	×
エポキシポリアミド	0.3	◎	◎	◎	◎	◎	◎~○
ビニル	0.3	◎	◎	◎	◎~○	◎~○	○
フェノール	1.6	○	○~△	▲	▲	▲	×
ウレタン	0.5	◎	◎	◎	◎	◎	◎

◎ no blistering, ○ fine blistering, △ some fine blistering all over, ▲ many fine blistering all over
× fine to medium size blisters all over, ×× large blisters

第3表 各種塗膜のブリスターとさび

	吸水率 (%)	水透過性 (g/日)	O ₂ 透過性 (°C/sec·cm ²)	ブリスター (240hr)		さび (240hr)	
				水	0.5 モル NaCl	水	0.5 モル NaCl
アルキド	2.25	0.572	23×10 ⁻¹⁰	5	4	3	4
エポキシエステル	2.15	0.118	17	3	2.5	3	1
エポキシアミン	5.36	0.097		5	2	2	0
エポキシポリアミド	2.10	0.089		0	2	1	1.5
ビニル	1.32	0.261	7.8	0	1.75	0.5	1.5
フェノール	1.67	0.387	30	4	1	4	2
ウレタン	2.34	0.399		0	3	0	1.5

欠陥の評価を 0(最良)~5 の数字で示す

第4表 さびと付着または付着低下との関連

塗料	付着・付着低下	さび
アクリル	○	○
ポリアミド硬化エポキシ	×	○
ポリウレタン	×	○
エポキシエステル	○	×
アルキド	×	×

関しては不明の点が多い。すなわち Pittsburgh 塗料技術委員会の報告では第3表⁷⁾のようにさび/ブリスター間の相関性は少ない。

Walker はさび/塗膜の付着および吸湿による付着低下の間には第4表のように直接的な関連がないことを明らかにした⁹⁾。また Phillips も塗膜の防食機能をその水蒸気透過性で予言することは不可能であると結論している¹⁾。

4-3. 顔料効果

最後に塗膜の老化は顔料効果を見無視して考察できないので簡単にふれてみよう。

顔料は塗膜に着色・いんべい力を与えるのみではなく、反射・吸収作用により光エネルギーの塗膜内通過を妨げ塗膜の耐候性を著しく改善する。同一塗膜形成要素の塗料でもエナメル寿命は透明塗料のその数倍に及ぶ。その他塗膜の見かけ膨張収縮を減じ、充テン剤補強効果による機械強度の改善に基いて付着性が改善されるなど数多くの利点がある⁹⁾。

一体顔料の練入によって塗膜の吸水・透過率は増大するであろうか、減少するであろうか？ CPVC (critical pigment volume concentration, 限界顔料容積濃度) の概念からは、顔料濃度の増大に伴いこれらの性質はわずかに増大し、塗膜形成要素の不連続点 (CPVC) から急激に増大する。また顔料は高密度・結晶化・水不溶性であるから理想状態では塗膜の吸水・透過率を減じなければならない。実際には吸水・透過を促進したり阻害したり両者各々の説を支持する結果が報告されている。

これらの支配因子はもちろん顔料の種類 (化学組成)・顔料濃度・粒子の大きさおよびその分布・形状・分散度が考えられる。たとえば粒子の形状については板<サイコロ>球<棒>の順に透過性が増大するといわれ、板状顔料を 50% 含有する理想状態のポリマー膜の透過率は無充テンのその 1/15 であるといわれている⁹⁾。アルミニウムペイント (鱗片状粒子であるアルミニウム粉末を混入した塗料) が一般防食用として広く用いられる主な理由は顔料粒子が池に木葉が沈むように堆積して透過通路をうかいするためである。

最も重要なことは塗膜中の顔料の分散態 (顔料粒子/ポリマー間の接着特性) である。水分の拡散・透過も顔料粒子/ポリマー間の相互作用の良否 (良が理想状態) によって著しく相異することが予想できる。水分子がポリマー中を拡散するか、顔料粒子表面に沿って移動するか、粒子間の空間的穴を伝わって通過するかの機構によって、吸水・透過の実験結果は極端に異なる。

しかし残念ながら現状の塗料技術ではこの分散の姿や顔料粒子/ポリマー間の接着力について見るべき成果をおさめていない。(昭和41年11月吸湿委員会で講演)

文 献

- 1) G. Phillips: *J. Oil & Colour Chemists Assocn.*, **44**, 575 (1961)
- 2) H. Williams: *J. Oil & Colour Chemists Assocn.*, **44**, 713 (1961)
- 3) P. Walker: *Official Digest*, **37**, 1561 (1965)
- 4) 佐藤弘三, 井上幸彦: 色材, **32**, 394 (1959)
- 5) T. R. Bullett: *J. Oil & Colour Chemists Assocn.*, **46**, 441 (1963)
- 6) 田沢孝俊: 塗装と塗料, [12] 65 (1965)
- 7) P. T. C. Pittsburgh: *Official Digest*, **32**, 1463 (1960); **33**, 1427 (1961)
- 8) 植木憲二: 色材, **36**, 557 (1963)
- 9) A. S. Michaels: *Official Digest*, **37**, 638 (1965)