研 究

焼付漆に関する研究 (第2報)

大 橋 嘉 一^{*}

Studies on the baking Japan lacquers (2)

Kaichi Ohashi

第1報に引続き、ウルシオールとヘキサメチレン・テトラミン・トリフェノール⁽¹⁾との中間縮合体の分子量及びヘキサメチレンテトラミン・トリフェノール・トリウルシオール⁽²⁾と鉄との反応並びに高温硬化による成分の変化について述べる。

I 中間縮合体の分子量測定

(1) 實 験

ウルシオール3モル、ヘキサメチレンテトラミン・トリフェノール1モルの混合物より、理論値の約半分のアンモニアを放出せしめたものを試料として使用した。

これを、エチルアルコールに溶解し精製して、その分子量及び窒素含有量を測定した。

(2) 精 製 法

中間縮合物 8.15g を取り、10倍容のアルコールに溶解する。溶解度低きために一部の不溶部分は析出して、ガラス壁に附着する。

このアルコール溶液に 40cc の水を加えて生ずる析出部を、上記の析出物と共に水で洗う。然る時は固状をなし、これを粉碎して更に水洗し、アルコール 50cc に溶解して、水 20cc を加えて生ずる析出部を前と同様にし、粉碎し、ブロム水によつてフェノールの定性反応が無くなるまで水洗する。次に脱水し真空ポンプで乾燥し更にデシケーターに入れて完全に水分を除く。斯くして得たる粉末状の樹脂は 6.48g にして収率は $\frac{6.48}{8.15} \times 100 = 79.5\%$ である。即ちこれが主要部分と考えられる。

(3) 分子量の測定

氷点降下法によりデオキサンを溶媒として使用し、濃度を約2%とし、分子量の測定を行つた。その結果によると、前期中間縮合体の分子量は 1300 程度の値を示した。

(4) 窒素の定量

キールダールの方法に従い、試料約 1g を 20-30cc の濃硫酸、硫酸銅及び硫酸加里にて透明になるまで分解し苛性曹達を加えて分解されたるアンモニアを完全に1/10

N硫酸に吸収させ、1/10 N 苛性曹達で逆滴定した。その結果窒素含有量は1.91%であつた。

上記の実験結果が示す如く、放出窒素量 51.81%では、分子量は 1300 と言う値が出ており、窒素含有量は1.91%となつている。

II ウルシオール及びヘキサメチレンテトラミン・トリフェノール・トリウルシオールと鉄との反応に就て

ウルシオールもヘキサメチレンテトラミン・トリフェノール・トリウルシオールも共にフェノールの誘導体なるを以て、金属塩を作る性質を有する。ウルシオールと金属とを作用せしめると、アルカリ金属に於ては緑色の、他の金属に於ては褐色乃至黒色の金属塩を生成する。

漆を塗料として使用する場合、黒色着色剤として使用される金属は鉄であるが、次にウルシオールと鉄との反応に就て述べる。

その反応は第1圖に示す如き二通りが考えられる。

Fe²⁺ (2価) の場合 Fe³⁺ (3価) の場合

第 1 圖

漆の黒色着色剤としては、特別の場合にのみカーボンブラックの如き顔料を使用するが、通常は醋酸鉄、水酸化鉄又は鉄粉を使用する。此の場合鉄の分量は極少量であつて、鉄と結合してそのウルシオレートとなつたウルシオールは極く一部分に過ぎず、大部分のウルシオールは鉄と結合しない状態で酸化重合し、高分子化合物となり、その分子組織は堅固であつて、強烈なる解重合剤、還元剤にも能く耐える。又鉄原子も網目状高分子組織の一原子として、不溶、不融性の耐抗力大なる皮膜の形成

* 大橋漆工業株式会社

に役立つ。従つて漆皮膜の鉄の表面に対する附着力に関しても、前述の問題を考慮する必要を生ずる。

次に生漆、ウルシオール及びヘキサメチレンテトラミン・トリフェノール・トリウルシオールの三種につき、金属鉄の表面に対する附着力につき実験を試みた。

実験方法

試料として(1)生漆、(2)ウルシオール、(3)ヘキサメチレンテトラミン・トリフェノール・トリウルシオールよりその窒素の理論量の45%を NH_3 として脱出せしめたもの、此の三種を使用した。

いずれも試料にベンゾールを1:1の重量比で添加して稀釈したものを、10cm×5cm、厚さ0.36mmの鉄板に0.02-0.03mmの厚さに試料を塗布し、160°~165°Cにて50分間焼付して硬化せしめた。これを用いて鉄板の屈曲による塗膜の鉄板に対する附着力を測定し、更にこれを水中で2時間煮沸して塗膜を剝離し、その中の鉄分を測定した。

附着力試験

これには第2圖の如く鉄板を2枚の木板にはさみ、鉄板を左又は右に90度折り曲げたのを $\frac{1}{2}$ 屈曲とし、それより逆に180度折り曲げたのを1屈曲とし、塗膜に亀裂を生ずる時の屈曲数及び塗膜が爪ではげるときの屈曲回数を測つた。

第2圖

塗膜中の鐵の測定

塗膜を施した鉄板を水と共に2時間沸騰させて塗膜を⁽³⁾剝ぎ、面積を測定し、ルツボで乾燥し、残留物に濃硫酸を加えて熱して完全に溶解し、これを2倍容の水で稀釈し濾過する。濾液は200ccに稀釈し、熱して70°Cに於て20% NH_4OH を加えて鉄を水酸化鉄として沈澱せしめ、濾過した後、水及び2%硝酸アンモンにてClイオンが

第1表

試料	屈曲数	亀裂を生ずる屈曲数	爪ではげるときの屈曲数
生漆		$1\frac{1}{2}$	$2\frac{1}{2}$
精製漆		$\frac{1}{2}$	2
ヘキサメチレンテトラミン・トリフェノール・トリウルシオール		$\frac{1}{2}$	$3\frac{1}{2}$

第2表

試料	塗膜面積	塗膜重量	Fe_2O_3 (g)	Fe (g)	Fegr/塗膜gr
生漆	120 (cm ²)	0.8459 (g)	0.0087	0.0065	0.0077
精製漆	120	0.7358	0.0018	0.0013	0.0017
ヘキサメチレンテトラミン・トリフェノール・トリウルシオール	120	0.4802	0.0062	0.0043	0.0090

無くなるまで洗滌し、乾燥して Fe_2O_3 として測定する。

実験結果

附着力第1表の通り

鉄含有量第2表の通り

鉄に対する附着力は、ヘキサメチレンテトラミン・トリフェノール・トリウルシオールが最大で、生漆がこれに次ぎ、精製漆(ウルシオール)が最小であつた。

又鉄含有量は精製漆が最小で、生漆の約 $\frac{1}{4.5}$ ヘキサメチレンテトラミン・トリフェノール・トリウルシオールの約 $\frac{1}{5.3}$ にあたる。

III ヘキサメチレンテトラミン・トリフェノール・トリウルシオールの高温硬化による成分の變化

ヘキサメチレンテトラミン・トリフェノール・トリウルシオールの高温硬化(焼付)前と焼付後の試料に就て元素分析を行つた。

焼付前—ヘキサメチレンテトラミン・トリフェノール1モルとウルシオール3モルとを混合して、70°Cにて熔融したものに就て元素分析を行つたところ第3表に示す如き結果が得られた。

第3表

	C %	H %	O %	N %
理論値	76.20	9.20	10.51	4.09
実験値	75.57	8.99	12.12	3.42

焼付後—上記焼付前の試料を140°Cまで加熱して、発泡が最大となつたとき溶剤を加え、反応を止め、この物を165°C1時間、電熱炉で硬化せしめたものを用いた。その結果は第4表の如くである。

第4表

	C %	H %	O %	N %
理論値	82.50	9.25	11.38	0
実験値	78.48	8.20	13.30	0.02

但し、理論値は第3圖の如き構造式によるものと仮定して求めた。

第 3 圖

しかるに実験によると、窒素は 0.02% にすぎない。即ち窒素は NH_3 となつて殆んど全量が脱出、即ち 4 モルが脱出したことになる。

結 論

1. ヘキサメチレンテトラミン・トリフェノール・ト

リウルシオールの中間縮合物の分子量を測定した結果、1300 と言う値を得たが、これは理論量とほぼ一致し、且そのものの窒素含有量は 1.91% であるから、推定される構造式に近いものと考えられる。

2. ウルシオール及びヘキサメチレンテトラミン・トリフェノール・トリウルシオールと鉄との反応に就て述べ、生漆、ウルシオール及びヘキサメチレンテトラミン・トリフェノール・トリウルシ奥ールの三種に就て、それ等が金属鉄の表面に対する附着力を実験により求めて次の結果を得た。

ヘキサメチレンテトラミン・トリフェノール・トリウルシオール > 生漆 > 精製漆

3. ヘキサメチレン・テトラミン・トリフェノール・トリウルシ奥ールの焼付前と、焼付後の試料の元素分析結果に就て述べた。
(1954. 1. 8 受理)

文 献

- 1), 2) 大橋嘉一, 金属表面技術, Vol. 5, No. 1.
- 3) William T. Hall, Analytical Chemistry, 99

塗膜の電子顕微鏡的観察

大 藪 権 昭*

Electron Microscopic Studies on the Paint Films

Yoshiaki Oyabu**

I 緒 言

塗膜の表面を電子顕微鏡で撮影する方法については、すでに京都大学工学研究所彙報で述べた。本報告はその方法によつて、塗膜の老化の初期現象を観察した結果である。

II 実 験

実験に供した塗料は第 1 表の通りである。

第 1 表

塗料記号	ヴィヒクルの主成分	顔 料
N-A	nitrocellulose	titanium dioxide (anatase type)
N-R	"	" (rutile type)
A-A	alkyd resin	" (anatase type)
A-R	" "	" (rutile type)
N-U	nitrocellulose	ultramarine blue

これ等の塗料を Baker's film applicator を用いて硝子面上に wet film として 5 mil の厚さになるように塗布し、乾燥後次の条件を加えた塗面の写真を撮つた。

1. 塗布板を GIBA 紫外線照射装置 (二次電圧 105V, 二次電流 2.3A, 大和機械製) で 0 分, 10 分, 30 分, 60 分, 120 分間紫外線を照射した。
2. 塗布板を 11 日間屋外で曝露した。
3. 塗布板を徐々に ($1^{\circ}\text{C}/\text{min}$) 加熱し、目的の温度に達した後、その温度で 1 時間加熱した。試験した温度は 80°C , 100°C , 130°C , 145°C である。
4. 塗布板を 2 時間水に浸漬し、その後 250W 赤外線電球で 1 時間乾燥した。(電球と塗布板との距離 50cm)。

第 2 表中の記号 W はこの操作を施したことを表すものであり、2W はこの操作を 2 回繰返したことを意味するものである。

写真番号は第 2 表の如く記した。

註. 掲載の写真は縦 8.8μ , 横 8.4μ であつて、いずれも試料は positive replica である。

* 日本ペイント株式会社 ** Nippon Paint Co., Ltd.