Degradation of paint films. IV.

UDC
667.621.424'13.75
:620.191.7
668.473.09:665.333.5.09
:678.664

Degradation of the films of urethane oil prepared
from tall oil fatty acid and rice oil fatty acid

TAKESHITA Toshio, MIYAUCHI Noriyuki,
HARAGUCHI Reiko and NAGAI Takanori
*The Faculty of Engineering, Kagoshima University**

Abstract

The authors carried out out door degradation test of the films of some urethane oils. The urethane oil was synthesized by the reaction of TDI (Tolylene-di-isocyanate) with partial fatty acid ester of pentaerythritol. Authors synthesized the tall penta 3 : 1 urethane oil as follows : One mol of distilled grade tall oil fatty acid was reacted with 1/3 mol of pentaerythritol at 200°C for 2 hours and at 230°C for 4 hours. Then the product was reacted with stoichiometrical TDI in the presence of Pb 0.4% and Co 0.05% catalyst at 60°C for 30 min, at 70°C for 30 min and at 80°C for 30 min.

Tall penta 2 : 1 urethane oil, alkali isomerized tall penta 3 : 1 urethane oil and rice penta 2 : 1 urethane oil were also synthesized.

Changes of IR spectra of the films of these urethane oils were measured as follows : Sample was coated on a polyethylene 20 μ film at the thickness of about 25 μ . The coated film was fixed on a frame of polyvinyl chloride resin, then IR spectrum was measured by a double beam type IR spectrophotometer, putting another not coated polyethylene film in the position of compensate cell. Then the coated film was exposed for 10 months, and the spectrum was measured at intervals.

Changes of weights, hardness and gloss were measured of the films coated on a glass plate, and flexibility was also measured on the films coated on a tin plate.

Discussion : Nonexposed tall penta 3 : 1 urethane oil film had absorption peak at 3300 cm⁻¹ (OH and NH), 2926 cm⁻¹ (CH₂), 1725 cm⁻¹ (urethane carbonyl and ester carbonyl), 1600 cm⁻¹ (benzene ring), 1525 cm⁻¹ (amide II), 1230 cm⁻¹ (amide III + ester), 1175 cm⁻¹ (ester C-O-C), 1065 cm⁻¹ (carbamate C-O-C), 1035 cm⁻¹ (pentaerythritol skeletal), 815 cm⁻¹ (1,2,4 trisubstituted benzen C-H out of plane) and 770 cm⁻¹ (1,2,3 trisubstituted benzen C-H out of plane) and 730 cm⁻¹ (CH₂ rocking). Optical density changes of these absorption on exposing were plotted to the lapse of month. Decreasing speeds of 1725 cm⁻¹, 1525 cm⁻¹, and 1230 cm⁻¹ were almost equal to the decreasing speed of the weight of glass plate film. Therefore it must be said that urethane part of the film was unchanged on exposing. Optical density of 3300 cm⁻¹, 1050 cm⁻¹, 1175 cm⁻¹ decreased more slowly than the weight, which seems that OH and ester group increased on exposing. That of 2926 cm⁻¹ decreased much more rapidly than the weight loss, which seems that CH₂ part diminished quickly on exposing.

Tests of tall penta 2 : 1 urethane oil, alkali-isomerized tall penta 3 : 1 urethane oil and rice penta 2 : 1 urethane oil gave same results.

Gloss of each oil films was lost down to about 60% after 1 month exposing and was unchanged after that time. Hardness (Sword hardness) of comparatively soft film increased to about 20 gradually. But the films lost flexibility inversely after exposing.

* 52 kamoikecho Kagoshima-shi, Japan.

報 文

塗膜の劣化に関する研究 (第4報)*

トール油脂肪酸, 米ヌカ油脂肪酸ウレタン化油塗膜の劣化

UDC
667.621.424'13.75
:620.191.7
668.473.09:665.333.5.09
:678.664

竹下寿雄**, 宮内徳之**, 原口玲子***, 永井隆徳****

要 旨

トール油, 米ヌカ油, アルカリ異性化トール油各脂肪酸と, ペンタエリトリットを 3:1 および 2:1 モル比で反応させてセミアステルを作り, これと当量のトリレンジイソシアネート (TDI) を反応させてウレタン化油を作り, これらをポリエチレンフィルムに塗装した塗膜を屋外に暴露して, 未塗装ポリエチレンを補償光路に入れることにより, 塗膜のみの暴露による赤外スペクトル変化を追及した。一方ガラス板に塗装した塗膜の物性変化も測定した。その結果, トール油脂肪酸とペンタエリトリット 3 対 1 モル比反応物から作ったウレタン化油が一番耐候性よく, 劣化の機構としては, ウレタン結合には変化が現われず, 水酸基, エステル基, エポキシ基の増加, メチレン基の減少が観察された。メチレン部がこのように酸化されて劣化して行くものと推定した。

1. 緒 言

著者らは前報¹⁾で, アマニ油および重合シナキリ油塗膜 (クリヤ) の屋外暴露の際の劣化を, 赤外線吸収スペクトルの変化と塗膜物性変化から研究し, これらの乾性油塗膜は顔料を含まない場合はきわめて急速に劣化し, 1 ミルのブレードで塗装した塗膜は, 約 2 カ月でほとんど分解して塗膜の形を止めないこと, その劣化の機構として第一の特徴はメチレン鎖の消失であり, 第二はカルボニル基・水酸基などの酸化基の生成であること, また物性的には光沢を失い, 硬くもろくなってきてついにハク離したり, 溶失したりすることを確認した。

著者らが先に合成したウレタン化油は, その塗膜が非常に強じんで, 耐摩耗性・光沢その他もすぐれており有望な塗膜形成材であるが²⁾, これらの点に関して, Robinson がその性能を伝え³⁾, Pansing⁴⁾, Stanton⁵⁾, Toone⁶⁾ の解説などもある。著者らもその塗膜の屋内放置の

際の黄変については研究した^{7,8)}。屋外暴露試験は前記 Robinson⁹⁾が報じているが, 暴露の際の赤外スペクトル測定は行なわれず, 劣化の機構は知られていない。そこで筆者らは合成した各種ウレタン化油の塗膜を暴露して, その赤外スペクトル変化を追及し, また物性変化を研究した。

2. 研 究 方 法

2.1 試 料

4 種のウレタン化油を合成して使用したが, 合成用の原料は下記のものを用いた。トール油脂肪酸は市販の蒸留品を使用し, 異性化トール油脂肪酸は, トール油脂肪酸を Bradley のエチレングリコールを溶剤とするアルカリ異性化法⁹⁾で異性化して作った。

米ヌカ油脂肪酸は米ヌカ油からアルカリケン化による常法で作った。これら脂肪酸の性状を表-1 に示す。

ペンタエリトリット (以下 PE と称す—融点 242~243

表-1 原料脂肪酸の性状

脂 肪 酸	中 和 価	ヨウ素価 (ウィイス法)
トール油脂肪酸	191.9	141.6
異性化トール油脂肪酸	191.8	123.5
米ヌカ油脂肪酸	195.2	112.3

昭 41. 6. 6 受理

* 第3報本誌 39 [4] 189~196 (1966)

** 鹿児島大学工学部

鹿児島市鴨池町 52

*** 埼玉大学理工学部

浦和市常盤町

**** 大島実業高校笠利分校

鹿児島県大島郡笠利町

表-2 セ ミ エ ス テ ル

番号	脂 肪 酸	PE 対 脂 肪 酸 モ ル 比	酸 価	ヒ ド ロ キ シ ル 価
1	トール油脂肪酸	1:3	2.2	91.1
2	トール油脂肪酸	1:2	3.2	160.2
3	異性化トール油脂肪酸	1:3	1.2	93.1
4	米ヌカ油脂肪酸	1:2	2.8	132.6

℃, 水酸基 49.7%) を表-1 の脂肪酸で表-2 記載の割合で部分的にエステル化してセミエステルとし, 残存する水酸基をトリレンジイソシアネート (以下 TDI と称す。2.4- $\frac{1}{2}$ ・2.6- $\frac{1}{2}$ =80/20 の市販品) と反応させてウレタン化油を製造した。

エステル化法は表-2 の割合の脂肪酸と PE 混合物計約 200g を, 500cc 四つ口フラスコに採り, 表面に窒素を送りながら, 油浴に浸し激しくかきまぜながら, 200℃で2時間, 230℃で4時間反応させて作った。生成セミエステルは表-2 の酸価・ヒドロキシル価を示した。このセミエステルを当量の TDI と反応させてウレタン化油を製造したが, 方法は先に合成した方法²⁾ によった。すなわちセミエステルに対し Pb および Co のナフテネートの石油ベンジン溶液を, Pb 0.4%, Co 0.05% になるように加え, 三つ口フラスコ中で当量の TDI と, 60℃30分, 70℃30分, 80℃30分反応させ, 逐次キシレンを加え, キシレン 50% 溶液の形でウレタン化油を製造した。その性状を表-3 に示す。

表-3 ウレタン化油 (キシレン 50% 溶液)

番号	名 称	酸 価	粘 度 ポイズ 25℃
1	トールペンタ 3:1 ウレタン	0.54	0.28
2	トールペンタ 2:1 ウレタン	0.62	0.94
3	異トールペンタ 3:1 ウレタン	0.41	0.54
4	米ヌカペンタ 2:1 ウレタン	0.70	0.77

2.2 暴露塗膜赤外スペクトルの測定法

前報の方法¹⁾で, ポリエチレンフィルム (20 μ) 上に,

2ミルのドクターブレードで塗装し, 室内に1週間放置後, 塩ビの枠に入れて 1964 年 8 月 28 日から, 鹿児島市鴨池町の鹿児島大学工学部応用化学科3階建物の屋上に, 南面 30°で暴露し塗膜の暴露前 (塗布後1週間) および暴露後破壊するまでの間, 適当な間隔で, 塗装していないポリエチレンフィルムを補償光路に入れて, 日本分光 301 型赤外分光光度計 (NaCl プリズム) で, 赤外スペクトルを測定した。暴露時 10 カ月間の気象状況を表-4 に示す。

2.3 暴露塗膜の物性・重量変化測定法

やはり前報と同じ方法¹⁾で, 8×11×0.2cm のガラス板および 5×15×0.03cm のブリキ板に2ミル (幅5cm) のドクターブレードで塗装し1週間室内に放置した塗膜を, 赤外スペクトルの場合と同じ場所で暴露試験し, 塗膜の破壊するまで, ガラス板塗膜について重量・光沢 (東芝製 CGS 3 型色沢計, 45°反射率-ガラス板を100として測定), 硬度 (スオードロック), ブリキ板塗膜について 2mm 心棒屈曲試験 (キレツの入った角度を読む。180°曲けてもキレツの入らなかったものは pass) を行なった。別にガラス板に塗装した塗膜について, 23℃・50% 湿度の室内での指触, 硬化乾燥時間を測定した。

3. 結 果

3.1 赤外スペクトル変化

トールペンタ 3:1 ウレタンの赤外線吸収スペクトルを図-1 に示す。塗膜は10カ月でキレツを生じ, ハク離したのでそれまでで中止した。1月フィルムと書いたのは1カ月暴露後の塗膜のスペクトルであり, 以下同様に記した。塗膜は硬くホコリ (細塵) はほとんど付着しなかったが, 時により多少ベースラインは異なっていた。

つぎにトールペンタ 2:1 ウレタン塗膜のスペクトル変化を図-2 に示すが, この場合は6カ月までで塗膜がキレツを生じてハク離したので, そこまでで実験を止めた。異トールペンタ 3:1 ウレタン塗膜も10カ月まで破壊しなかった。そのスペクトル変化を図-3 に示す。

表-4 気 象 条 件

	39年9月	" 10月	" 11月	" 12月	40年1月	" 2月	" 3月	" 4月	" 5月	" 6月	
气温℃	最 高	34.1	30.0	27.1	20.7	17.4	18.9	19.6	25.1	29.7	29.5
	最 低	14.4	8.7	2.0	—1.0	—1.8	—4.0	—2.0	2.2	8.6	14.4
	平 均	25.8	20.9	13.3	9.3	6.6	8.2	9.2	14.8	19.5	22.3
平均相对湿度%	78	73	73	73	73	69	65	72	76	84	
降 水 量 mm	184.1	177.6	62.4	55.1	53.6	64.4	60.0	274.6	277.4	342.1	
日 照 率 %	52	54	72	47	47	44	55	44	38	22

図-1 トールペンタ 3:1 ウレタン塗膜の赤外スペクトル

図-2 トールペンタ 2:1 ウレタン塗膜の赤外スペクトル

米ヌカペンタ 2:1 ウレタン塗膜もやっと10カ月まで耐えた。そのスペクトル変化を図-4に示す。

3.2 乾燥時間

各試料の乾燥時間を表-5に示す。

表-5 乾燥時間

試料	指触 (min)	硬化 (min)
トールペンタ 3:1 ウレタン	60	110
トールペンタ 2:1 ウレタン	13	22
異トールペンタ 3:1 ウレタン	14	25
米ヌカペンタ 2:1 ウレタン	14	45

3.3 重量変化

塗膜の重量変化を図-5に示す。

測定は塗膜にキレツを生ずるかあるいはハク離するまで継続した。1のトールペンタ3:1ウレタンが一番長く6カ月測定できた。同じブレードで塗装したのであるが、塗り終わった部分が多少厚くなったりして4は塗膜が少し厚かった。塗膜の重量減少は崩壊による溶解または揮散によるものである。

3.4 硬度変化

硬度(スオードロック)変化を図-6に示す。

アミニ油・重合シナキリ油の場合にも観察されたように¹⁾、暴露の継続によって塗膜の硬度は増加する傾向がある。はじめ硬度の低かった塗膜が暴露によっての硬度上昇が大きく、はじめから硬かったものはあまり変化しないが、いずれも破壊する前には硬度20以上に到達している。

3.5 光沢変化

光沢の変化を図-7に示す。

前報¹⁾の乾性油が1カ月で20%台に落ちたのに比べると、ウレタン化油の光沢は非常によい。大体1カ月で60%台に落ち以後あまり変化しない。光沢的にはすぐれている。

3.6 屈曲試験

屈曲試験はブリキ板の都合で3カ月に1回行なった。結果を表-6に示す。

この方は塗膜がいずれも6カ月まで残存したが、1と4がすぐれていた。アルカリ異性化油を除けば、脂肪酸側のヨウ素価が大きなトール油脂肪酸の場合は3:1ウレタンの方

図-3 異トルペンタ 3:1 ウレタン塗膜の赤外スペクトル

図-4 米ヌカペンタ 2:1 ウレタン塗膜の赤外スペクトル

図-5 重量変化

図-6 硬度変化

図-7 光沢変化

表-6 屈曲試験

番号	試料	暴露前	3月	6月
1	トルペンタ 3:1 ウレタン	pass	pass	pass
2	トルペンタ 2:1 ウレタン	pass	pass	90° キレツ
3	異トルペンタ 3:1 ウレタン	pass	pass	135° ハク離
4	米ヌカペンタ 2:1 ウレタン	pass	pass	pass

が、2:1 ウレタンより屈曲性の変化が少なく、脆化し難い。

4. 考 察

以上の結果について、各ウレタン化油の赤外スペクトル変化と物性変化とについて考察する。

4.1 トール油ペンタ 3:1 ウレタン

図-1 の8月フィルム, 10月フィルムの 2926cm^{-1} , 1460cm^{-1} 吸収をみてわかるように, この試験に用いたポリエチレンフィルムは, 補償光路に用いたポリエチレンフィルムより薄い。すなわち前報の(C)型である。したがって 2926cm^{-1} , 1460cm^{-1} 吸収の減少速度は塗膜が薄くなる速度より速い。この点を注意しなければならない。さて図-1の暴露前フィルムの主な吸収について, その帰属を調べてみると表-7 のようになる。

表-7 トールペンタ 3:1 ウレタン吸収

吸収波数 cm^{-1}	結 合	吸 収 種 類	引 用 文 献
3460	遊離 N-H	伸縮振動	10
3300	会合 N-H および O-H	伸縮振動	10
3060	ベンゼン核 C-H	伸縮振動	11
2926	$-\text{CH}_2-$	逆対称伸縮振動	13
1725	アミド I, ウレタン C=O およびエステル C=O	伸縮振動	12, 13
1600	ベンゼン核	伸縮振動	11
1525	アミド II		11
1230	アミド III + エステル C-O-C	エステル 伸縮振動	11
1175	エステル C-O-C	伸縮振動	13, 1
1065	カルバメート C-O-C	伸縮振動	14
1035	ペンタエリトリット	骨 格	15
815	1, 2, 4 三置換ベンゼン	面外変角振動	13
770	1, 2, 3 三置換ベンゼン	面外変角振動	13
730	$-\text{CH}_2-$	横ゆれ振動	13

暴露前フィルムのこれら吸収は暴露の経過とともにいろいろな変化をし, また暴露1月からエポキシ基によると思われる¹⁵⁾ 845cm^{-1} 吸収を生じ, 4月フィルムからは 1065cm^{-1} の吸収は 1050cm^{-1} から 1030cm^{-1} に極大を有するなだらかな吸収に変化する。これは前報の乾性油塗膜の劣化の場合も現われた現象で¹⁾, 3300cm^{-1} 吸収増大ともあわせ考えてアルコール水酸基を中心とする吸収であると考えられる。

これら吸収の消長は吸収の重なり合いのために正確に知ることはできない。たとえば 1230cm^{-1} 吸収と 1175cm^{-1} 吸収は一部重なり合い, 1065cm^{-1} , 1035cm^{-1} のあたりはいろいろな吸収が重なって出てきている。しかしこの点を注意すれば, 大体ラジカルの消長を吸収変化から追及することができる。各吸収の補正ベースラインによる吸光度を調べ暴露前フィルムのそれを100%として図に描けば図-8, 図-9 のようになった。

図-8 各吸収の変化 I (トールペンタ 3:1 ウレタン)

図-9 各吸収の変化 II (トールペンタ 3:1 ウレタン)

図には先に示したガラス板塗膜で測定した重量変化をも点線で示した。スペクトル測定の場合にも大体において点線に沿った重量減少が現われているとみてよいので, この点線と同傾向の減少を示した波数の吸収は, その原子団が単位重量塗膜中で, おおむね増減を見せなかったと考えてよい。このグループに属するものに, 1725cm^{-1} , 1525cm^{-1} , 1230cm^{-1} のアミド I, II, III 吸収が入り, ウレタン結合部は塗膜暴露の際変化を受けないということがいえる。その吸収減少が直線的にならないのは暴露の時期の影響であり, 8月28日に暴露開始したので, はじめの1月間に激しく劣化したためである。

1065cm^{-1} のカルバメート C-O-C 吸収は, おそらく 1050cm^{-1} 吸収の影響でこれらアミド吸収より減少が少ない。増加傾向を示しているのは 3300cm^{-1} の OH+NH 吸収であり, NH の増加はないからこれは主として OH

基の増加によるものと思われるが, OOH 基の吸収も分離し難いので入っているのかも知れない。845 cm^{-1} のエポキシ吸収もかなり増加している。これより少ないが 1050 cm^{-1} 吸収 (アルコール OH を主とする), 1175 cm^{-1} のエステル吸収も増加傾向を示している。

すなわち劣化の特徴として, アルコール, エポキシ, エステルなど各種含酸素基の増加があげられる。

一方 2926 cm^{-1} のメチレン基は塗膜重量減少よりも著しく速い速度で減少する。前述のようにこの減少には塗布ベースのポリエチレンフィルムが補償用フィルムより薄かった影響もあるが, その差は 10% 以下であったので, たとえば 6 月フィルムにおいてガラス板の場合には塗膜重量が, 暴露前重量の約 60% あるのに (図-5 参照), 2926 cm^{-1} 吸光度が 24% しか示さないのは, 明らかに塗膜中のメチレン部の消失を意味している。これは前報¹⁾でも著しく現われた現象であり, 酸化・重合・分解の反応がメチレン部で起こり激しく減少するものと思う。

前報で著しかったケトンカルボニルの増加は, 今度は余り激しくなく, 1725 cm^{-1} 吸収が幾分低波数側に広がりを見せたが, 極大は最後まで 1725 cm^{-1} にあり, このケトン増加の少ないことが, 普通の乾性油より, ウレタン化油が耐久力のよい一つの原因になっていると推定した。

4.2 トールペンタ 2:1 ウレタン

図-2 のトールペンタ 2:1 ウレタンの赤外吸収およびその変化は, 大体において図-1 に一致しているが, その吸収強度に違いがある。4 種のウレタン化油暴露前フィルムの 2926 cm^{-1} メチレン吸収に対する各吸収の吸光度比 % を表-8 に示す。

表-8 でわかるようにトールペンタ 2:1 ウレタンは, 3300 cm^{-1} の OH+NH, 1600 cm^{-1} のベンゼン核, 1525 cm^{-1} のアミド II 吸収などが, トールペンタ 3:1 ウレ

タンより大きく, ウレタン含量の多いことを示している。1725 cm^{-1} 吸収が小さい理由は, アミド I のカルボニル+エステルカルボニルは 2:1 ウレタンの方が少ないからであろう。この場合も各吸収の消長は大体 3:1 ウレタンの場合と似ているが, 6 カ月で 2926 cm^{-1} のメチレンの消失が著しかった。これはメチレンの酸化・重合が非常に速く進行したことを示しており, これが表-6 の屈曲試験での可とう性の低下という現象を呼び起こしている。6 カ月を経過した後遂にこの塗膜はキレツを生じてハク離してしまった。トールペンタ 2:1 ウレタンは, 耐水性その他の性質が 3:1 ウレタンよりすぐれていたものであるが²⁾, 屋外暴露試験では, 3:1 ウレタンの方が良いことがわかった。屋外用の塗料には, トール油脂肪酸のようにかなりヨウ素価の高い脂肪酸を用いたウレタン化油では, ウレタン含量が多くなく柔軟性のある塗料の方が良い。

4.3 異トールペンタ 3:1 ウレタン

アルカリ異性化脂肪酸の多価アルコールエステルは一般にその塗膜性状がすぐれていた¹⁶⁾, 異性化トール油脂肪酸のウレタン化油をつくって試験してみた。

その赤外スペクトル図 (図-3), 表-8 を見てわかるように, 暴露前フィルムはトールペンタ 3:1 ウレタンの場合とその吸収位置, 吸光度関係がほとんど一致し, その暴露スペクトルも差はなく, 耐候性は同程度のものであることがわかった。しかしガラス板塗膜は 4 カ月までしかもたず, 幾分異性化しないものの方がよい。

4.4 ミヌカペンタ 2:1 ウレタン

この場合も, 他のウレタン化油の場合と吸収波数は同じであり, 各吸収の 2926 cm^{-1} 吸収に対する吸光度比は 3300 cm^{-1} の OH, NH 吸収が小さいほかは, トールペンタ 2:1 ウレタンと大体一致している。

ミヌカ油脂肪酸は, ヨウ素価がトール油脂肪酸より小さいので, それだけ Hydroperoxide や水酸基の生成が

表-8 各 吸 収 の 吸 光 度 比

吸 収 波 数 cm^{-1}	吸 収 結 合	2926 cm^{-1} 吸収に対する吸光度 (%)			
		トールペンタ 3:1 ウレタン	トールペンタ 2:1 ウレタン	異トールペンタ 3:1 ウレタン	ミヌカペンタ 2:1 ウレタン
3300	OH+NH	44	70	47	54
1725	アミド I + エステル C=O	257	237	247	241
1600	ベンゼン核	31	65	48	57
1525	アミド II	65	126	84	122
1230	アミド III + エステル C-O-C	143	165	144	153
1175	エステル C-O-C	132	133	128	127
1060	カルバメート C-O-C	79	94	74	81
815	1,2,4 三置換ベンゼン	30	34	34	29

少ないと思われる。この 2:1 ウレタンは、しかしトル油ペンタ 2:1 ウレタンより、はじめの塗膜の硬度などは劣っているが、かえって耐候性はよく、10 カ月間キレツを生ぜずに塗膜が残存した。すなわち脂肪酸ペンタエリトリット 2:1 のウレタン化油を作るときは、米ヌカ油のような半乾性油脂脂肪酸の方がすぐれている。

4.5 物性変化との総合考察

以上ウレタン化油の赤外線吸収スペクトル変化を中心にして、屋外暴露の際の劣化の構造変化を考察してきたのであるが、赤外スペクトル測定フィルムでは、トルペンタ 2:1 ウレタンが6 カ月でハク離したのに対し、他は 10 カ月暴露に耐えた。また物性測定ガラス板塗膜では、トルペンタ 3:1 ウレタンが6 カ月耐え、異トルペンタ 3:1 ウレタンと米ヌカペンタ 2:1 ウレタンが4 カ月、トルペンタ 2:1 ウレタンが2 カ月まで耐えた。これらの事実から判断すれば、4 種のウレタン化油のうちではトルペンタ 3:1 ウレタンが一番塗膜耐久力がよく、ついで異トルペンタ 3:1 ウレタン、米ヌカペンタ 2:1 ウレタンがよく、トルペンタ 2:1 ウレタンが一番劣る。

しかし前報のアマニ油、重合シナキリ油塗膜と比べると、いずれも格段にすぐれており、これら塗膜が顔料を含まないために、紫外線の影響を内部まで受けること、膜厚が1 ミル程度であること、ガラス板、ポリエチレンフィルムなどへの塗装であることなど、悪い条件下で実験した割にはすぐれた耐候性を持っているといえる。顔料を含まないのではっきりとはわかりにくかったが、塗膜の黄変は大して目立たなかった。光沢低下も乾性油が1 カ月で 20% 以下に落ちるのと比べれば、60% 程度に落ちるだけで低下が小さい。また劣化に伴う硬度変化も小さくトルペンタ 3:1 ウレタン、米ヌカペンタ 2:1 ウレタンでは6 カ月フィルムでも 2 mm 心棒で 180° の屈曲に耐える。以上いろいろな点から考察して、ウレタン化油は屋外塗装用塗料に使用しても、十分耐候性のあ

ることがわかった。その劣化機構としては、ウレタン結合には変化なく、水酸基・エポキシ基・エステル基などの含酸素基の増加と、それに伴うメチレン部の減少が主因であり、さらに重合・分解が起こって塗膜が劣化していくものと推定した。

最後に試料を戴いた播磨化成工業株式会社、広栄化学工業株式会社に厚く謝意を表する。

この内容は昭和 40 年 12 月 3 日、日本化学会九州・中国・四国合同常会で講演した。

また研究費の一部は、昭和 39 年度文部省科学試験研究費によった。

文 献

- 1) 竹下, 宮内, 今井, 色材, 39, 189 (1966).
- 2) 竹下, 宮内, 今井, 色材, 37, 381 (1964).
- 3) E. B. Robinson, R. B. Waters, *J. Oil and Colour Chemist's Assoc.*, 34, 361 (1951).
- 4) H. E. Pansing, *Official Digest*, 30, 37 (1958).
- 5) J. M. Stanton, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 36, 503, (1959).
- 6) G. C. Toone, *Dyestuffs*, 44 (1), 7 (1961).
- 7) 竹下, 宮内, 今井, 中川, 岩重, 色材, 38, 172 (1965).
- 8) 竹下, 宮内, 今井, 色材, 38, 473 (1965).
- 9) T. F. Bradley, *Ind. Eng. Chem.*, 34, 237 (1942).
- 10) A. Weissberger, *Technique of Organic Chemistry*, Vol. K Interscience Publishers, Inc., New York (1956) p. 510, 516
- 11) A. D. Cross, 名取, 千原, 赤外線吸収スペクトル入門, 東京化学同人 (1960) p. 79.
- 12) 島内他, 赤外線吸収スペクトル第 11 集, 南江堂 (1960) p. 106.
- 13) 中西, 赤外線吸収スペクトル, 南江堂 (1960) p. 49, 32, 26.
- 14) H. C. Beachell, C. P. Ngocson, *J. Applied Polymer Sci.*, 7, 2217 (1963).
- 15) C. R. Bragdon, *Film Formation, Film Properties and Film Deterioration*, Interscience Publishers, Inc., New York (1958) p. 130.
- 16) 竹下, 工化, 63, 579 (1960).