Degradation of paint films. III. JDC 667.621.424/13.75 :543.422.4

IR Spectral change of drying oil films on out door exposing

TAKESHITA Toshio, MIYAUCHI Noriyuki, IMAI Reiko

*The Faculty of Engineering, Kagoshima University**

Abstract

Authors investigated the out door degradation of the films of linseed oil and polymerized chinese tung oil. These oils were coated on polyethylene film (20μ thickness) at the thickness of about 25μ , then dried in door for 1 week. The films were exposed for 8 weeks, then IR spectra of the films were measured at the following intervals: The coated film is set in the position of sample cell, and another polyethylene film(not coated) is set in the position of compensate cell of a double beam type IR spectrophotometer. Then the spectra of the oil film were written.

Changes of the weight, hardness and luster were also measured from films coated on glass plate and exposed.

Results: Degradation of these films was very quickly happened, especially linseed oil film was extremely degraded, which thinned gradually, almost no oil film was remained on the polyethylene after 8 weeks. Main absorption changes of IR spectra of linseed oil film were as follows:

3420 cm^{-1} : OH or OOH, not decreased so much.

2930, 2855 cm^{-1} : CH_2 and CH_3 , decreased very quickly, its decreasing speed was very much more than that of CO (1740 cm^{-1}).

1740 cm^{-1} : Ester CO, this band expanded to both higher and lower frequency side, and the absorption peak moved to 1730~1705 cm^{-1} after 2 weeks exposing. This is believed as that many kinds of carbonyl compound formed on exposing.

1460 cm^{-1} : CH_2 , this absorption disappeared after 1 week, which also indicates quick decrease of CH_2 .

1175 cm^{-1} : Ester CO, which decreased slowly.

1050 cm^{-1} : New absorption grew on this frequency, that was broad band. It seems to be due to the appearance of many kinds of OH groups.

Almost the same results was obtained for the case of polymerized chinese tung oil, but the rapidity of these spectral change in this case was much slower than that of linseed oil.

Weight of both films decreased with hardness increased, gradually in both, but luster rapidly decreased down to about 20% after 1 month exposing.

As a result, the authors could conclude that the feature of degradation is the quick disappearance of methylene part of the film. This part is oxidized to carbonyl radical and carbinol part, then the rupture of chain or the polymerization occurs successively. Low molecular weight compounds thus formed seemed to be vapourized or dissolved to rain water, and polymerization would be the cause of hardening of the film.

* 52 Kamoikecho, Kagoshima-shi, Japan.

塗膜の劣化に関する研究 (第3報)* UDC 667.621.424/13.75 :543.442.4

乾性油塗膜の暴露による赤外線吸収スペクトルの変化

竹下 寿雄**・宮内 徳之**・今井 玲子**

要 旨

アミノ油および重合シナキリ油塗膜を、屋外に暴露した際の塗膜の赤外スペクトル変化および重量、光沢、硬度、可撓性の変化を研究した。その結果、顔料を加えない乾性油塗膜、特にアミノ油塗膜はきわめて急速に崩壊溶解して行くことを知った。この場合の塗膜構造変化としては、第一にメチレン鎖の急速な減少とこれに伴う鎖の酸化、開裂、重合であり、開裂により生じた低分子化合物が溶失または揮散し、重合により塗膜は構造の密なものとなり、硬度上昇、可撓度減少が観察された。第二はカルボニル基および水酸基の生成であり、各種飽和・不飽和ケトン、アルコールの生成が考えられる。重合シナキリ油塗膜は、アミノ油の場合よりカルボニル化合物の生成がおそく劣化に耐える。

1. 緒 言

乾性油塗膜は屋外暴露によって急激に劣化するが、これは主として紫外線による塗膜の分解によるとされている。この劣化に耐える性質すなわち耐候性は、屋外用塗料の寿命を定める最重要な性質なので、古くから研究されてきた。研究はほとんどが実際の劣化の状態の物理的観察によるものであり、ウエザオメーターによる促進試験や、暴露試験を行ない、光沢、白亜化、亀裂状態の観察などによりなされてきた。ウエザオメーターによる促進試験は不正確であることが強調されているが¹⁾、なお多く用いられている。しかし化学的な分子の崩壊反応機構については、塗膜が不溶性の三次元構造高分子であるために、分解生成物に関する研究から、ある程度推定されているのみであって、正確なところはわからない。分子の崩壊反応を推定するにはまず塗膜の構造がわからねばならない。乾性油塗膜の重合乾燥機構については Farmer²⁾³⁾ の Hydroperoxide 説が出てから急速に研究が行なわれ、かなり明らかになってきた。

筆者らも先に共役形、非共役形乾性油塗膜構造について赤外線吸収スペクトル変化を利用して研究したが⁴⁾⁵⁾、今度は塗膜の劣化機構を赤外線吸収スペクトル変化で追及してみた。屋外暴露の際の塗膜の劣化を赤外線スペクトルで追及したら、かなりいろいろな手がかりが得られ

るであろうことは予測されることであるが、赤外線スペクトル測定に都合のよい 20 μ 程度の厚さの塗膜フィルムは機械的強度が弱いため暴露に耐えず、したがって現在まで塗膜の暴露の際の赤外線スペクトルの変化は研究されていない。筆者らは厚さ約 20 μ のポリエチレンフィルムに乾燥剤を加えた乾性油を塗装し、これを屋外に暴露し一定期間ごとにダブルビーム式赤外線分光光度計により、その標準光路に乾性油を塗装しないほぼ同じ肉厚のポリエチレンフィルムを挿入してスペクトルを取れば、ポリエチレンの吸収が相殺されて乾性油フィルムのみの吸収スペクトルを取ることができるとを見出したので、この方法を用いて、アミノ油・重合シナキリ油塗膜の屋外暴露の際の赤外線吸収スペクトルの変化を調べ、一方ガラス板に塗装したフィルムの屋外暴露の際の性質の変化も測定して、これらの塗膜の劣化過程を研究した。

2. 塗 膜 の 構 造

乾性油塗膜はトリグリセリドの酸化重合によってできるものであるが、いわゆる硬化乾燥した段階においても重合反応は終了した訳ではなく、表面は硬化しても内部はまだ盛んに重合が進行し、一方表面では重合の連続としての分解、劣化反応が始まる。結局劣化も重合と同じく酸化反応であり、ただ酸化される場所がはじめは活性な二重結合ないし活性メチレンの部分であり、これに伴って重合が起こるが、後では他の部分が酸化され結合の開裂が起こって来る。

乾性油塗膜の酸化重合機構、したがって塗膜構造に関

昭 40.11.30 受理

* 第2報 本誌, 38 [11] 473~476 (1965)

** 鹿児島大学工学部
鹿児島市鴨池町 52

しては先に筆者らも総説を書いたが⁶⁾, 現在なお酸化重合機構に関してはいろいろな説がある。しかしアミノ油などの非共役形乾性油の場合の初期段階は, Farmer の称えた Hydroperoxide 生成²⁾³⁾については異論がない。すなわちリノール酸部の場合だと式1の3個の Hydroperoxide が生成する。

ついでこの Hydroperoxide の分解が起こり, 引き続いて重合が起こる。塗膜の分解に関しては水の生成や⁷⁾, 水酸基, ケトン基の生成は古くから知られているが, Hydroperoxide の分解に関するものとしても, 水酸基⁸⁾, α ジケトン⁹⁾, α , β 不飽和ケトンなどの生成が報ぜられており, Skellon¹⁰⁾ もカルボニル化合物の生成が乾性油重合の大きな特徴であることを指摘した。そのほか炭素鎖切断により低級カルボニル化合物のできることも知られ¹¹⁾¹²⁾, Bawn¹³⁾, Kharasch ら¹⁴⁾はこの分解過程と同じような反応が塗膜生成後も起こり同じような生成物をつくりつつ塗膜分子が崩壊して行くものとしたが, 塗膜生成の場合にはこのようにして Hydroperoxide が分解して過酸化基をつくり, この基のラジカル反応により重合するか¹⁰⁾¹³⁾¹⁵⁾, または Hydroperoxide が分子中に持っている共役二重結合が, 他分子のエチレン結合との間に Diels Alder 反応を起こして重合して行く¹⁶⁾¹⁷⁾。

リノレン酸部もリノール酸部と似た行動をするが, この場合はリノール酸の場合よりも大量の二重結合が残存する¹⁸⁾。これに対しシナキリ油などの共役形乾性油の場合は, 酸素は直接二重結合部に作用し 1,2, 1,4, 1,6 添加を起こして2式のような3種の Peroxide 基を生じ, Hydroperoxide は生成しない⁴⁾¹⁹⁾²⁰⁾。

ここにできた基が基反応で重合するか¹⁹⁾¹⁵⁾⁴⁾, または Diels Alder 反応で重合して行く。

以上は現在までの乾燥機構研究の結果予想される脂肪酸分子の橋かけ部のごく一例を述べたのであるが, 塗膜の劣化の場合, 主としていかなる部分から酸化されて行

くのかはわからない。

3. 研究方法

市販のアミノ油 (赤外用はヨウ素価 188.2, 酸価 1.6, 物性用はヨウ素価 189.9, 酸価 1.8) とシナキリ油 (ヨウ素価 162.5, 屈折率 n_D^{25} 1.5160) を 200°C で 1~2hr 熱重合させてつくった重合シナキリ油 (赤外用はヨウ素価 144.0, 屈折率 n_D^{25} 1.5082, 物性用はヨウ素価 82.9, n_D^{25} 1.505) に乾燥剤として鉛 0.4%, コバルト 0.05% に当たるナフテネートを石油ベンジン 10% 溶液の形で加えたものを試料として使用した。重合シナキリ油は粘稠なもので 50% キシレン溶液として用いた。

3.1 屋外暴露の際の赤外スペクトル変化

この試料フィルムの屋外暴露中における赤外スペクトル変化の測定はつぎのとおりにした。

アミノ油試料を厚さ 20 μ のポリエチレンフィルム (ヒタレックス一日立化成製品) 上に 1 ミルのドクターブレードで塗装し (重合シナキリ油は 2 ミルのブレードで塗装した。), 7 日間, 23°C 50% 湿度の恒温恒湿室中に放置してから 3.5 cm 平方程度に切り取りそのまま 図-1 (A) に示す透明硬質塩ビの枠 2 枚の間に固定して接着する。接着後の状態は (B) になる。

図-1 試験板 (寸法は cm)

この接着したものを試験板と称する。

つぎに試験板について暴露前の赤外スペクトルを測定する。測定は日本分光 301 形赤外分光光度計 (ダブルビーム式) で測定孔の方に試験板を, 標準孔の方に試料を塗らない同じ厚さのポリエチレンフィルムを固定した標準板をセットして, ポリエチレンの吸収のみを消去して曲線を描かせる。ポリエチレンは 2900 cm^{-1} , 2840 cm^{-1} , 1465 cm^{-1} , 737 cm^{-1} に鋭い吸収を示すが, 他に主な吸収はなくこの測定に適当な材料である。図-2 に標準板

図-2 ポリエチレンフィルムの赤外線スペクトル

のみを測定孔の方にセットして描いた赤外線吸収スペクトル(A), 標準孔と測定孔の両方にポリエチレン標準板を入れて描いた場合のスペクトル(B)(C)を示す。(B)は測定孔の方のポリエチレンが少し厚い場合、(C)は両者を入れ換えて測定した場合のスペクトルを示す。

試験板を測定孔にセットし、標準板を標準孔にセットしてスペクトルを撮る場合、両方のポリエチレンフィルムの厚さが完全に同じであれば、ポリエチレンの吸収は完全に相殺されて、塗膜の吸収のみが現れるはずであるが、実際にはこのようなことは望めない。図-2の(B)(C)に示すように両方のフィルムに少しでも厚さの差があれば、その差の分だけの吸収が 2900 cm^{-1} と 1455 cm^{-1} のところに現われスペクトルに影響してくる。この場合試料板のポリエチレンの方が厚ければ(B)形となり、逆に薄ければ(C)形になる。実際の測定の場合どちらの形であるかははじめわからないが、長時日経過し塗膜が段々うすくなりほとんどなくなってしまうと判明する。いずれにしろこの 2900 cm^{-1} と 1455 cm^{-1} のあたりの吸収については解析する時に注意が必要である。一方試験板の基礎になるポリエチレンフィルムに暴露中いくつかの構造変化が起こり赤外線スペクトルが変化すると困るので、これに合わせるために標準板の方のポリエチレンフィルムも上に別のポリエチレンフィルムを重ねてから暴露した。この暴露前の赤外線吸収スペクトルを撮ったのちに暴露板に固定して暴露する。暴露板は図-3に示す。

Aを一番下にB, C, Dの順に中心(△印)を一致さ

図-3 暴露板 (寸法は cm)

せて接着してつくる。実際はこの板が数枚連結されたものを用いる。一番上のDの枠内に試験板をはめ込み図のゴムbで止めて暴露する。Cを入れたのは雨水が入った場合この孔から下に落ちるようにするため、水はcの孔から下に行きBのa部から下に落ちる。B, A, 部がないと強風でcの孔から入った風で、試験板の薄いフィルムが破損するおそれがあるためにこれを付けた。この暴露板に試験

板を固定してから、昭和40年7月14日に鹿児島大学工学部応用化学教室の屋上の暴露台に、南面30度に取り付けて暴露を開始した。以後7月21日に1週間目のスペクトルを、7月28日に2週間目、8月17日に5週目、9月7日に8週目のスペクトルを測定した。測定は前日に試験板を取り入れ、表面に微細な砂、ホコリが付着しているので軽く水洗し、室内に1日風乾した後行なった。暴露条件としては一番か酷な時期であって日照時間、降雨量ともに平年並であった。(台風15号の襲来した8月5日のみは室内に取り入れておいた。) 後述のように8週間で塗膜はほぼ消失し実験は終了した。

3.2 屋外暴露の物性変化

別にアマニ油、重合シナキリ油塗膜の屋外暴露の際の性質変化を測定した。方法は乾燥剤を加えた試料を、 $10 \times 15 \times 0.2\text{ cm}$ のガラス板と $5 \times 15 \times 0.03\text{ cm}$ のブリキ板にドクターブレード(幅7cm)で約 25μ の厚さに塗布したものを室内に7日放置後3.1と同じ位置に昭和39年8月11日から暴露し、適当な時期にガラス板塗膜についてその重量・光沢・硬度変化を、またブリキ板について可撓度変化を求めた。

光沢は東芝製 CGS-3 型光電色沢計でガラス板を100として測定し、硬度はスォードロッカー硬度計で求め、可撓度は塗膜を外側にし、2mm心棒を中心にして折り曲げ、塗膜にヒビの入った角度で求めた。180°折り曲げてもヒビの入らなかったものは180°passとした。暴露が秋から冬になったためか、この方は特に重合シナキリ油塗膜は6ヵ月まで塗膜が残存して測定できた。この測定期間中の日照時間、降雨量などは平年並であった。

4. 実験結果

4.1 アマニ油塗膜の赤外線スペクトル変化

図-4にアマニ油塗膜の暴露の際の赤外線スペクトルの変化を示す。

図-4 アミン油塗膜の赤外スペクトル

暴露前フィルムは 3420 cm^{-1} ・ 2930 cm^{-1} ・ 2855 cm^{-1} ・ 1740 cm^{-1} ・ 1462 cm^{-1} ・ 1175 cm^{-1} ・ 975 cm^{-1} などに明瞭な吸収がある。暴露につれて塗膜表面が軟質のため、微細な砂塵粒子が付着し、水洗しても落ちないものがあり、塗膜は全体に不透明化している。しかし2週フィルム(2週間暴露フィルム——以下このように称す)ですでにカルボニル吸収が暴露前フィルムより小さくなっていることからみて、塗膜は劣化し揮散するか、または洗い流されて薄くなっていることがわかる。5週間目では随分薄くなりやっと塗膜の形を保っていたものが、8週目ではほとんど塗膜は残存せずポリエチレンのみの状態となってしまった。この8週目の曲線の形は先の図-2と比較してみると試料板のポリエチレンと標準板のポリエチレンとがほとんど同じ厚さであったことがわかる。したがってかりに塗膜のみの赤外スペクトルが測定できたとしても、 2930 cm^{-1} ・ 2855 cm^{-1} ・ 1465 cm^{-1} ・ 737 cm^{-1} 吸収は図-4とほぼ同じ大きさの吸収となるであろう。このように塗膜の劣化崩壊はきわめて激しく起

図-5 暴露後ポリエチレンの赤外スペクトル

こるが構造変化に関しては後で考察する。また8週経過後の試料について、標準光路に標準板を入れずに赤外スペクトルを測定したところ、図-5のスペクトルを得た。このスペクトルは図-2の(A)とほとんど同じものであり、塗膜の基材に用いたポリエチレンはほとんど変質しなかったことを確認した。

4.2 重合シナキリ油塗膜の赤外スペクトル変化

重合シナキリ油塗膜の暴露の際の赤外スペクトル変化を図-6に示す。この塗膜は暴露前から 25μ よりやや薄かったとみられるが、この方もやはり暴露により著しく塗膜が劣化崩壊して薄くなった。ただしアミン油の場合に比べると、塗膜が硬質のためか細じんの付着は少な

かった。またたとえば5週フィルムは薄くなっているが、まだ十分な塗膜の形を保っている。

8週フィルムはほとんど塗膜はなく、 1460 cm^{-1} ・ 737 cm^{-1} のマイナス吸収からみて、この場合の基材ポリエチレンは標準板ポリエチレンより、薄いものであったことがわかる。したがって 2930 cm^{-1} ・ 2855 cm^{-1} などのエチレン鎖吸収は、実際より小さく現われていることになる。

この塗膜についても吸収について変化が現われているので後で考察する。

4.3 塗膜重量および性質の変化

3.2.のようにして暴露した塗膜について重量および性質の変化を見た。

4.3.1. 重量変化

このテストに用いたガラス板は3.2.に記した寸法のものであるが、その塗装前後(アミン油は1ミルのドクターブレードで1回塗り重合シナキリ油は50%溶液を2ミルのドクターブレードで1回塗り)の重量を表-1に示す。

暴露による重量変化を図-7に示すが、アミン油塗膜は3カ月後亀裂が入りハク離した。重合シナキリ油は6カ月まで測定できたがその後同じくハク離した。

この方も暴露中に細じんが付着したので、特にアミン油の方は正確な塗膜減少を示さない。塗膜自体はこの曲線よりも激しく消失している。また赤外の場合とは暴露時期が異なるのでこれらの方が塗

図-6 重合シナキリ油塗膜の赤外スペクトル

表-1 塗膜重量

	ガラス板重量 (g)	塗装後7日重量 (g)	塗膜重量 (g)
ア マ ニ 油	39.0569	39.2118	0.1549
重合シナキリ油	39.1458	39.2620	0.1162

膜のもちがよいようである。しかし乾性油塗膜は顔料が入っていないと、この曲線のように激しい速度で消失していくものであることがわかった。

4.3.2. 光沢変化

4.3.1. の試片について光沢変化を測定した。結果を図-8 に示す。

両塗膜とも暴露前 90% 以上であった光沢が、暴露1カ月で 20% 以下に落ち、以後大体一定値を示す。これもまた細じんの付着が大きな影響を持っていると思われるが、乾性油塗膜の光沢低下は著しい。

4.3.3. 硬度変化

4.3.1. の試片について硬度変化を測定した。結果を図-9 に示す。

細じん付着のために正確な硬度は測定し難いが、暴露

図-7 重量変化

の経過とともに塗膜が硬くなる傾向はわかる。

4.3.4. 可撓度変化

3.2. 記載の方法で可撓度の変化を調べた。試片の都合で3カ月に一度調べたが、アamani油塗膜はこのポリキ板上に塗ったものは、暴露前は 180° pass であったが3カ月後は塗膜亀裂ハク離で測定できなかった。重合シナキリ油塗膜は暴露前、3カ月ともに 180° pass であったが、6カ月後は 90° でヒビが入った。

5. 考 察

5.1 アamani油塗膜

図-4 のアamani油塗膜の赤外スペクトル変化は 4.1 に記したようにかなり著しい。そこで各波長部についてその構造変化を考察してみる。

図-8 光沢の変化

3420 cm^{-1} : この吸収は水酸基または Hydroperoxide 基によるものであるが⁽⁵⁾⁽⁶⁾⁽²¹⁾、細じんの付着によって全体不透明化のために暴露によって増大したか減少したかはわからない。室内暴露の際にはこの吸収は150時間までは増加を見せるが、その後2800時間までわずかな上昇しか見せないという文献がある⁽²¹⁾。屋外暴露の場合この吸収の山は暴露前 3420 cm^{-1} にあったものが2週フィルムでは 3400 cm^{-1} から 3200 cm^{-1} までの広い高原状吸収となってしまう。

図-9 硬度変化 (スォードロッカー)

2930 cm⁻¹, 2855 cm⁻¹: メチレン鎖の逆対称および対称伸縮振動, メチルの伸縮振動などによる吸収である。2週フィルムまでは細じん付着のためわからないが, 5週フィルムでは明らかな吸収減退を見せており, この試験板は標準板とほぼ同じ厚さであるので, ポリエチレンの影響ではなく, 明らかにメチレンの長鎖の減少と考えてよい。その原因はメチレン鎖部が酸化されて水酸化されたり, カルボニルになったりあるいは新しく他の脂肪酸部と重合してきたものと思われるが, この点は後で考察する。

1740 cm⁻¹: エステルカルボニルの伸縮振動によるこの吸収は酸化乾燥の途中も低波数側に広がりを見せてきていたが⁵⁾²²⁾, 1週フィルムでは暴露前フィルムに比べて低波数側, 高波数側ともに著しい広がりを見せ, 吸収の山も 1735 cm⁻¹ から 1720 cm⁻¹ にかけての大きなものになる。これが2週フィルムでは塗膜一部流失のために吸収の山は小さくなるが 1730 cm⁻¹ から 1705 cm⁻¹

表-2 カルボニル吸収

名 称	構 造	吸 収 (cm ⁻¹)
脂 肪 酸 ビ ニ ル	RCOCH=CH ₂	1776 ²³⁾ (酢酸ビニル)
4.5 員環ケトン	$\begin{array}{c} -\text{CH}-\text{CH}- \\ \quad \quad \\ -\text{CH}-\text{C}=\text{O} \\ \quad \quad \\ -\text{CH}-\text{CH}- \\ \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \text{C}=\text{O} \end{array}$	1715 ²⁵⁾ 1745 ²⁵⁾
環 状 ラ ク ト ン	$\begin{array}{c} -\text{CH}-\text{O} \\ \quad \quad \\ -\text{CH}-\text{C}=\text{O} \\ \quad \quad \\ -\text{CH}-\text{CH} \end{array}$	1770 ²⁵⁾
環 状 ケ ト ン	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_2-\text{C}=\text{O} \end{array}$	1708~1692 ²⁴⁾
α β ジ ケ ト ン	$\begin{array}{c} -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$	1721 ²⁴⁾
α ケ ト ン ア ル コ ール	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \quad \text{C} \\ \quad \quad \\ -\text{C}-\text{C} \\ \quad \quad \\ \text{OH} \quad \quad \text{O} \end{array}$	1963 ²⁴⁾
β ケ ト ン ア ル コ ール	$\begin{array}{c} -\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}- \\ \quad \quad \\ \text{OH} \quad \quad \text{O} \end{array}$	1685 ²⁴⁾
α β 不飽和ケトン	$\begin{array}{c} -\text{CH}=\text{CH}-\text{C}- \\ \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \text{O} \end{array}$	1677 ²⁴⁾
αβ不飽和アルデヒド	$\begin{array}{c} -\text{CH}=\text{CH}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \text{O} \end{array}$	1664~1677 ²⁴⁾

にかけてのケトンカルボニルを主とした吸収に変わる。

エステルを構成する酸のα, β部が不飽和化したときは吸収が低波数側に移動するが²³⁾, この大きな吸収は主として 1715 cm⁻¹ のケトンカルボニルの伸縮振動によるものと思われる。このほかに考えられるものとしてはエステルカルボニルより高波数側では, 表-2 の上から三つの構造, 低波数側では, 同じく4番目以下の構造がある²⁴⁾²⁵⁾。

とにかく種々の形のケトン類が生じ, むしろエステルカルボニルよりも優勢になっている。同じ濃度であればエステルカルボニルの方がケトンカルボニルよりも吸収強度が大きいことを考えると²⁴⁾, 2週フィルムでは脂肪酸1分子当りケトン基を1個以上持っていることになる。5週フィルムでは, しかしながらフィルムが薄くなるとともにこの吸収も減るが, 極大は 1720 cm⁻¹ から 1710 cm⁻¹ にかけてのケトン吸収に移ってくる。

1500 cm⁻¹—1400 cm⁻¹: 1462 cm⁻¹ のメチレンはさみ振動による吸収は1週フィルムでもう減退して見えなくなる。先の 2930 cm⁻¹ 部の消長と合わせて, メチレン鎖の急速な消失を示している。

1380 cm⁻¹: 1380 cm⁻¹ のメチル基対称変角振動吸収は2週フィルムではもう目立たなくなる。

1175 cm⁻¹: エステルカルボニルの C-O-C 伸縮振動によるものであるが, この吸収は特に大きな変化なく塗膜の流失によって自然に減少する。

1100 cm⁻¹~1000 cm⁻¹: この領域全般に吸収が増加して2週フィルムでは非常になだらかであるが1090~1020 cm⁻¹ に極大をもつ吸収となる。この変化に関しては重合シナキリ油のところで考察する。

1000~900 cm⁻¹: 暴露前存在した 975 cm⁻¹ 吸収はトランスエチレン結合の C-H 面外変角振動によるものであるが²³⁾, 1週フィルムではもうこの特徴はなくなり, 代わりに 940 cm⁻¹ から 910 cm⁻¹ にかけてのなだらかな吸収が現われ, 2週以後のフィルムではわずかではあるが 900 cm⁻¹ に極大を持つきわめてなだらかな吸収となる。

生成可能な基でこのあたりに吸収を有するものとしては末端ビニル基 R·CH=CH₂ の C-H 面外変角振動 (910 cm⁻¹²⁵⁾, 915 cm⁻¹~905 cm⁻¹²⁶⁾), 末端メチレン基 CR₁R₂=CH₂ の C-H 面外変角振動 (895 cm⁻¹~885 cm⁻¹)²⁶⁾, トランスエポキシドの環逆対称伸縮振動 (950 cm⁻¹~860 cm⁻¹)²⁶⁾, カルボン酸 OH の面外変角振動 (955 cm⁻¹~890 cm⁻¹)²⁶⁾, アルデヒド C-H の変角振動 (975 cm⁻¹~780 cm⁻¹)²⁶⁾ であるが, アルデヒドの吸収は非常に広く弱い吸収なので, 結局この吸収は末端ビニル基, 末端メ

チレン基・トランスエポキシド基・カルボキシル基などによるか、このいずれかによるものと思われる。いずれも塗膜の劣化に際して考えられるものである。

820 cm^{-1} ~750 cm^{-1} : 暴露前フィルムの 820 cm^{-1} 吸収は $\text{CR}_1\text{R}_2=\text{CHR}_3$ 型エチレン結合の C-H 面外変角振動 (850 cm^{-1} ~790 cm^{-1}) かシスエポキシドの C-O 伸縮振動による吸収 (865 cm^{-1} ~785 cm^{-1}) と思われるが²⁶⁾, 1週・2週フィルムでは 780 cm^{-1} ~770 cm^{-1} に極大を有するなだらかな吸収となる。この吸収は何によるものかわからないが、生成可能なものとしては前記シスエポキシド基か、フラン環 (800 cm^{-1} ~740 cm^{-1})²⁷⁾, ベンゾフラン環²⁷⁾, 二置換六員環中のエチレンの C-H 変角振動 (800 cm^{-1} ~650 cm^{-1})²⁸⁾ ぐらいのものである。

5.3 重合シナキリ油塗膜

重合シナキリ油塗膜は 図-6 に示したような赤外スペクトル変化を示すが、アミノ油塗膜と異なる点を中心にして考察してみる。まず塗膜の耐候性が大きく、5週目までは十分塗膜らしいスペクトルを示す。

1740 cm^{-1} : アミノ油の場合と比較するとアミノ油の2週フィルムの極大がかなり 1715 cm^{-1} のケトンに移行したのに、この場合には2週フィルム、5週フィルムともに極大は 1735 cm^{-1} ~1730 cm^{-1} にあり、ケトンはできているもののアミノ油の場合に比べるとずっと少な

い。またアミノ油の場合はよくわからなかったが、1670 cm^{-1} ~1630 cm^{-1} にかけてかなりの吸収が現われる。各種エチレン結合の C=C 伸縮振動によるものと思うが、この吸収は5週フィルムでもはっきり存在する。

1315 cm^{-1} : 2週フィルムから弱いがはっきりした吸収が現われる。OH の面内変角振動も考えられるが、端のCが酸化されたために強く現われるようになったメチレンのたてゆれ振動による吸収²⁹⁾かまたはエノール型の C-O 伸縮振動³⁰⁾による吸収と思われる。

1050 cm^{-1} : 1100 cm^{-1} のあたりにははじめからあった吸収はエステル吸収であるが、1050 cm^{-1} を極大とするなだらかな吸収が2週フィルムからはっきり現われ、5週フィルム以降では 1170 cm^{-1} のエステル吸収をしのぐ大きな吸収となった。これはアミノ油の場合にも明らかではないが現われた現象である。この領域に考えられる生成可能なものとしては 表-3 の諸構造がある²⁸⁾³⁰⁾。

Bragdon は室内暴露アミノ油塗膜に現われた 1080 cm^{-1} 吸収を第二級アルコールによるとし²¹⁾, Chipault も脂肪酸酸化の際現われる 1075 cm^{-1} 吸収を第二級アルコールによるとしている³¹⁾。したがってこのなだらかな大きな吸収は 1080 cm^{-1} 部は第二級アルコールによると思うが、1080 cm^{-1} から 1000 cm^{-1} にかけてはこれ以外の表-3 記載のような各種含酸素化合物が大量に生成し

て形成された吸収だと思われる。

3420 cm^{-1} : 2930 cm^{-1} , 2855 cm^{-1} , 1500 cm^{-1} ~ 1400 cm^{-1} , 1380 cm^{-1} , 1175 cm^{-1} , 1000 cm^{-1} ~900 cm^{-1} , 820 cm^{-1} ~750 cm^{-1} : これらの領域の変化はアミノ油塗膜の場合に似ている。結局重合シナキリ油塗膜変化の主な特徴はアミノ油よりも耐候性がよいこと、これは主としてカルボニル生成の少ないことに由来すること、以上のような点をあげることができ

表-3

名 称	構 造	吸 収 (cm^{-1})	吸 収 種 類
ケ タ ー ル	$\begin{array}{c} \text{---CH---O} \\ \quad \diagup \\ \text{---CH---O} \quad \text{C} \end{array}$	1098 ~ 1063	骨 格 振 動 ²⁸⁾
	$\begin{array}{c} \diagdown \quad \text{CH---O} \\ \text{CH}_2 \quad \diagup \\ \diagup \quad \text{CH---O} \quad \text{C} \end{array}$	1056 ~ 1038	
一級アルコール	$\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---OH}$	1050	C-O 伸縮振動 ²⁷⁾
二級アルコール	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---CH}_2\text{---} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	1100	C-O 伸縮振動 ²⁷⁾
エ ノ ー ル	$\begin{array}{c} \text{---CH=C---} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	1085 ~ 1050	C-O 伸縮振動 ²⁸⁾
不飽和アルコール	$\begin{array}{c} \text{---CH=CH---CH---CH=CH---} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	1050	C-O 伸縮振動 ²⁸⁾
$\alpha\cdot\beta$ 不飽和エーテル	$\text{---CH=CH---O---CH}_2\text{---}$	1075 ~ 1020	C-O-C 対称伸縮振動 ²⁸⁾
ケ ト ン	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---C---CH}_2\text{---} \\ \\ \text{O} \end{array}$	1120 ($(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CO}$) 高級ケトンでは1120以下	C-C-C逆対称伸縮振動 ³⁰⁾

る。

5.3 塗膜の劣化

以上実験考察したことをまとめて考察するとつぎのようになる。乾性油塗膜の屋外暴露による劣化はきわめて急速に起こり、特にアマニ油塗膜の場合に著しい。これは顔料が存在しないために、紫外線が塗膜内部まで十分透過し分解を早めるためと推定される。

塗膜の光沢は約1カ月で20%程度に落ちてしまい、また塗膜は図-9および4.3.4の結果でわかるように重合が進行して硬くもろい状態のものへと変質して行き、雨水などに溶失または揮散して塗膜重量も減少の一途をたどる。

一方赤外スペクトルの変化から考察すれば、Bragdonが室内放置の場合に起っているように、 6μ から 12μ にかけて各種酸化生成物が現われて詳しいことはつかめないものであるが、著者らの結果から結論を出せば、まず第一の特徴としてメチレン鎖が急速に減少する。これはメチレン部が酸化されてアルコール化したり、カルボニル化したり、あるいは酸化点で分裂したり他のメチレン部との間に橋かけ重合を起こしたりすることであり、この重合の進行は硬度、可撓度の変化にも現われている。また分裂して低分子化合物ができることが塗膜重量減少の原因になっている。メチレン部のうちいかなる部分から先に酸化されるかは確認できなかった。第二の特徴として表-2の各種ケトンおよび表-3の各種アルコールの生成をあげることができる。すなわちHonnら⁹⁾の水酸基生成、Skellonら¹⁰⁾のカルボニル生成説を証明することができた。いかなるケトン、アルコールが主であるかはわからないが、このようにして脂肪酸の残存メチレン基やメチル基は急速に酸化されて行く。各種の酸化生成物を生じつつ脂肪酸のアルキル基は酸化され重合し、開裂して行くのが乾性油塗膜劣化の機構であると推定される。

この研究は昭和40年10月日本化学会東海支部大会色材研究発表会で発表した。

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) C. D. Miller, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 36, 596 (1959).
- 2) E. H. Farmer, *J. Chem. Soc.*, 1942, 121. *Trans. Faraday Soc.*, 38, 340 (1942). *Trans. Faraday Soc.*, 42, 228 (1946).
- 3) E. H. Farmer, et al., *J. Chem. Soc.*, 1943, 119, 541, 1946, 10.
- 4) 竹下, 田中, 油化学 7, 17 (1958).
- 5) 竹下, 田中, 油化学 6, 139 (1957).
- 6) 竹下, 色材 34, 515 (1961).
- 7) W. H. Gardner, R. B. Waddel, *Ind. Eng. Chem.*, 33, 629 (1941).
- 8) F. J. Honn, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 71, 812 (1949).
- 9) S. C. Chang, F. A. Kummerow, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 30, 403 (1953).
- 10) J. H. Skellon, *Paint Manufacture*, 25, 186 (1955).
- 11) F. K. Kawahara, H. J. Dutton, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 29, 633 (1952).
- 12) O. C. Johnson, S. S. Chang, F. K. Kummerow, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 30, 251, 317 (1953).
- 13) C. E. H. Bawn, *J. Oil and Colour Chemists' Assoc.*, 36, No. 398, 443 (1953).
- 14) Kharasch et al., *J. Org. Chem.*, 16, 128, 150, 1458 (1951), 17, 207 (1952).
- 15) L. A. O'Neill, *Chemistry and Industry*, 1954, 384.
- 16) P. O. Powers, *Ind. Eng. Chem.*, 41, 304 (1949).
- 17) A. E. Bailey, *Industrial Oil and Fat Products*, Interscience Publishers, Inc., New York. (1951) p. 411.
- 18) O. S. Privett et al., *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 31, 23 (1954).
- 19) R. R. Allen, E. A. Kummerow, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 28, 101 (1951).
- 20) W. Treibs, *Ber.*, 75, 632 (1942).
- 21) C. R. Bragdon, *Film Formation, Film Properties, and Film Deterioration* Interscience Publishers, Inc., New York (1958) p. 111.
- 22) 竹下, 鹿児島大学工学部紀要 6, 102 (1956).
- 23) D. Chapman, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 42, 353 (1965).
- 24) A. Weissberger, *Technique of organic Chemistry*, Vol. 区, Interscience Publishers, Inc., New York 433 (1956).
- 25) 中西, 赤外線吸収スペクトル, 南江堂 (1960) p. 48, 50, 30.
- 26) 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, (1961) p. 73.
- 27) 中西, 赤外線吸収スペクトル, 南江堂, (1960) p. 56, 37.
- 28) A. Weissberger, *Technique of organic Chemistry*, Vol. 区, Interscience Publishers, Inc., New York, (1956) p. 564.
- 29) R. N. Jones, A. F. Mckey, R. G. Sinclair, *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 2575 (1952).
- 30) 島内, 赤外線吸収スペクトル解析法, 南江堂. (1960) p. 112.
- 31) J. R. Chipault, E. McMeans, *Offic. Dig.*, 26, 548 (1954).
- 32) S. Bratoz, et al., *Trans Faraday Soc.*, 52, 464 (1956).