多層系塗膜の付着

植 木 憲 二*

塗料・塗膜の物性研究は最近 20 年間に著しく進歩して、塗料の本質がようやく解明されはじめたように思われる。そして、塗料技術で残される重要分野は顔料分散と付着の問題になろう。塗装の主目的は物体の保護と美感の賦与であるから、塗料が存在する限り付着問題は常に研究の対象となろう。

塗膜の付着は一見単純のようであっても、現象はきわめて複雑である。われわれが塗膜の付着を完全にコントロールする（実用的には思いのままに付着を制御して付着についてのクレームを絶無にする）ことは、現在の技術水準から考えるとほとんど空想に近い。事実、多数の接着理論が提唱されているが、接着現象をすべてカバーする理論はまだない。また、塗膜の付着を評価する基礎である付着試験法すら確立していない。測定機構の物理的意義が明確であって、時間的・経済的に実用できる塗膜の付着強さ測定法はまだない。JIS の塗料一般試験法 (K-5400) に採用される程度の信頼すら得られない現状である。

このように、単一系塗膜の付着すら十分解明されていない現在、さらに複雑な多層系塗膜の付着を論述することは、ある意味で批判もあろう。しかし、それにもかかわらず実用塗装系のほとんど全部は多層系であり、最近層間付着や多層系塗膜の配合設計について、注目すべき報告が出はじめている。

塗膜の付着に対する筆者の基本的考え方と多層系塗膜の付着に関する最近の報文を紹介して責をはたしたいと思う。

1. 付着の解明のむずかしさ

1.1 付着の支配因子

付着現象のような界面における破壊現象には次のような多種多様の支配因子が介在している¹⁾。

- (1) 被塗物の性状（種類・材質・表面アラサ・洗浄の良否など）
- (2) 塗膜形成要素の分子量と極性基
- (3) 塗膜形成過程と残留応力
- (4) 環境（特に湿度）

すなわち、多数の支配因子の総合結果が塗膜の付着強さとして現われる。したがって、単一の尺度（支配因子）で結果を整理することができない。

たとえば、塗膜の付着現象の解析に最も広く採用されている接着理論、McLaren や Zisman らの吸着説をとる限り、被塗物に対する塗料のヌレは非常に重要である。しかし、塗料の場合にはその付着強さは必ずしも接触角と一義的關係が成立しないことが非常に多い。それどころか、付着強さが接触角に反比例することは例外中の例外で、接触角の増大ほど（ヌレ不良）付着強さが増大することも珍しくない。油性塗膜の乾燥過程で上塗りすると、下塗塗膜の硬化が進むほどそれら塗膜に対する水の接触角は低下するが、上塗塗膜との付着強さは逆に低下する。油性塗料の硬化機構は自動酸化重合によるから、硬化が進むほど塗膜表面の極性が増大してヌレはよくなる。しかし、下塗塗膜の橋かけ密度が増大するから、上塗塗料は拡散しにくくなり、結果として付着強さは低下する。この場合、ヌレの因子より橋かけ構造の因子の方が支配的である。

当然のことながら、上述の実験結果は付着研究における接触角の測定・ヌレ現象や吸着説を軽視するものではなく、唯一つの尺度で塗膜の付着を律することの誤りを指摘したにすぎない。残念ながら、界面物理化学は複雑な実際現象を説明できるほど進歩していない。

第2に、塗膜の付着測定は破壊強さ測定である。破壊測定には大きなバラツキが必ずともなう。もっとも、最近では capacitance 測定・超音波応答試験・laser-beam holography など種々の非破壊試験が試みられているが、実用の域にはほど遠い。一般の付着実験で、標準偏差 10% 以内ならかなり再現性のよい測定である。付着測定を繰り返すほど測定値が向上する場合が少なくない。このことは付着測定が熟練を極度に必要とする技術であ

昭和 48.1.12 受理

On the Adhesion of Complex Coatings System
Kenji UEKI

* 職業訓練大学校

東京都小平市小川西町

ることを物語っている。

付着現象が界面現象と破壊現象から構成されている事実から、その結果の正しい評価には広範囲の知識(経験)と深い洞察力が特に必要である。いわゆる付着の大家ですら、実験結果の正しい判断を誤り、全く反対の結論を導き出したり、小さいけれども重大な実験結果を見落したりすることがある。単なる結果の羅列は問題にならないが、付着の研究はそれほどむずかしいことを銘記しておくべきであろう。

1.2 付着強さ測定法

広く採用されている塗膜の付着強さ測定法を挙げると次のようである。

- (1) Adhesion と Cohesion の総合評価——描画試験・マイクロナイフ試験・ゴパン目試験
- (2) 破壊伸びによる評価——屈曲試験・エリクセン試験・衝撃試験
- (3) その他の測定法——ハクリ試験・アドヘロメーター・超遠心法・引っ張りまたはセン断付着測定法・トルク法・超音波法など

いずれの方法も一長一短である。

理論的には超遠心法が最良であるが、被塗物の種類が極端に限られ、設備が大掛かりなことが難点である。しつて言えば、アドヘロメーター・トルク法・ブルーフ法が、測定機構が比較的明確で操作が簡単である理由で、推奨できよう。

付着測定法については総説²⁾が多いので省略するが、実験者は常にその測定機構の物理的意義を熟知して測定結果を考察することが必要である。測定機構が違えば、同一試料に対する結果も当然異なる。たとえば、ゴパン目・描画試験結果は屈曲またはエリクセン値と全く逆になることがしばしばあるが、その測定機構から当然なことである。

結果の正しい評価のためには、同一試料についてできるだけ多種類の測定機で測定し、それらの結果を比較しつつ総合評価することが無難である。また、実際の破壊に類似した機構の測定法によることが好ましい。

1.3 破壊部位

破壊(脱着)が接着破壊(界面破壊)であるか、凝集破壊であるかを観察することも非常に重要である。最近、Schonhorn や Bikerman らは弱境界層(weak boundary layer)の立場から“接着破壊は存在せず、破壊はすべて凝集破壊である”とまで極言して、接着学界に波紋を投じている³⁾。このへんについては、本誌の「色材における相互作用のテーマ特集号」に執筆(投稿中)したので参照されたい。

同様に、被塗物/塗膜間界面で破壊するか塗膜層間で破壊(いわゆる層間ハクリ)するかによって、付着問題の考え方は大幅に変えなければならない。

破壊部位の決定は透明塗膜では特に困難をとまなうが、その測定をしやすくするためにいろいろな工夫が試みられている。たとえば、鋼の場合は硫酸銅水溶液を塗布して銅を析出させて判定することができる。塗膜破壊のレオロジー的性質——延伸破壊かゼイ性破壊か——によっても破壊部位が異なることがある。

1.4 付着障害

吸着説・電気説・拡散説をはじめいろいろな接着理論が提唱されているが、塗膜のレオロジー的考慮を加味すれば、実用の付着現象は吸着説で一応説明できると思う。しかし、実用塗膜の付着強さは吸着説による理論的計算値の数百分の一に過ぎない。また、どんな種類の塗料用ポリマーも付着に寄与する極性基を十二分にもっているにかかわらず、付着のよくないポリマーも多い。このような事実を合理的に説明するためには付着障害を考えなければならない。換言すれば、付着の向上を計るよりは、付着障害の除去に専心する方がはるかに効果的であると言うことが、筆者らの以前からの主張である¹⁾。

おもな付着障害は次の通りである。

(1) 付着活性点の減少——塗料用ポリマーの極性基は被塗物表面の極性基と引き合う場合のみ付着に寄与する。しかし、塗料用ポリマーの極性基が同一分子内で環化して引き合ったり、ポリマー/ポリマー間で引き合う場合には、その力は付着力に寄与しない。すなわち、無効な吸着力である。また、被塗物上の付着活性点を考えてみても、それが油や水などを吸着しておおわれていれば無効である。実際の塗料・塗装においては、このような無効の吸着が有効のそれより著しく多いことは想像に難くない。

(2) 塗膜の内部応力——塗液→塗膜の移行過程(乾燥)で塗膜は収縮する。これは収縮ヒズミである。また、焼付塗料では、被塗物と塗膜との熱膨張係数の差がヒズミになる。これは熱ヒズミである。この両種のヒズミが塗膜の内部応力として残る。このような内部応力の大部分は当然付着力にさからって作用する。

エポキシ樹脂は硬化にあたって収縮ヒズミが小さく、不飽和ポリエステル樹脂は極端に大きい。エポキシ樹脂は付着がよく、ポリエステル樹脂が極端に悪いことはそれらの内部応力が支配的に作用するためである。塗膜の内部応力と付着強さの相関については、最近も報告⁴⁾がある。

2. 多層系の塗料配合

多層系塗膜の付着に関する現在のおもな問題点は次の3つであろう。

- (1) 多層系の塗料配合
- (2) 上塗りによる付着低下
- (3) 層間ハクリ現象

以下、これらの各項についての主な報文を説明する。

下塗塗膜の有無や下塗塗料の種類に応じて、上塗塗料の配合設計も異ならなければならないことを塗料技術者はうすうす感じている。ある種の塗料を金属に直接塗布する場合とプライマーの上に塗布する場合は、被塗物の表面性質が全く異なる。したがって、両者の場合を一種類の塗料配合ですますのは厳密には不合理である。しかし、この種の問題をはっきり意識した報文は全くない。この点で、以下述べる Moskau 塗料研究所の Jakubowitsch ら⁵⁾の報文“多層塗膜の付着とその最適組成の選択”は注目すべきであろう。

塩化ビニル系塗料は金属防食塗料として優秀であるが、現在ほとんど常に金属に直接塗布してその付着性を評価している。しかし、実用上は種々のプライマーの上に塗装する。金属に直接の場合とプライマーの上に塗装する場合、その塗料組成は同一でよいのか、また異ならなければならないとしたら最適配合はどうかを目的として実験を行なった。

試料……塩素化塩化ビニル、分子量 55,000。

DBP・TCP・塩化ジフェニル (“Sowohl”)・コロロニウムまたはアミノ油変性アルキド樹脂 (油長 39%) で変性。ルチル形チタン白 (比表面積 $4\text{ m}^2/\text{g}$) 含有。

プライマー……フェノール/アルキド系プライマー。
105~110°C/1 時間焼付。塗膜厚 7~8 μ 。

付着測定……50 μ 厚アルミニウム箔に塗布してハクリ試験。塗膜中にガラス繊維をサンドイッチし、全膜厚を約 100 μ にした。65~70°C/3 時間乾燥した後、24 時間室温に放置して試験。ハクリ角度 180°, ハクリ速度 6.5 cm/分。

透明塗膜の付着力~変性剤濃度関係の結果を図-1 に示す。プライマーの有無にかかわらずハクリはすべての場合塗膜/金属間で破壊 (接着破壊) した。

同一組成の塗料でも、プライマーの有無により付着力は著しく異なり、一般にプライマーを使用することによって著しく付着力が向上する。

可塑剤など変性剤濃度と付着力関係は極大点をもつ曲線を示す。アルキド混合系の場合、直接塗布では変性剤濃度の増大にともない付着力も増大するが、プライマー

図-1 ビニル樹脂塗膜の付着性と変性成分濃度との関係
1-1': TCP
2-2': "Sowohl" (塩化ジフェニル)
3-3': DBP
4-4': アルキド

使用系 (多層系) では逆に減少することがわかる。多層系では、変性剤濃度増大にともない付着力増大の割合は直接塗布の場合に比べ小さく、またその極大点はより高濃度側に移行することがわかる。

付着は拡散と吸着の二過程からなる。可塑剤濃度増大にともない付着力の上昇は可塑剤の極性のために、系の極性が增大することに起因する。また、可塑剤の増大によってポリマーの拡散が容易になることも付着力の増加に寄与する。しかし、付着はポリマーと可塑剤の競争吸着であるから、可塑剤がさらに増加すると、金属に対する可塑剤の親和性がポリマーのそれより小さくなることを別にしても、過剰の可塑剤の一部がポリマー分子表面から排除されるため (一種の塗脂効果)、結果的には付着力が低下する。

可塑剤のなかでは DBP が最も極性が高いので (双極子モーメント 2.5×10^{-18} debye), 付着力も非常によい。アルキド含有直接塗布の場合、アルキド濃度 50% 以上で付着力が急上昇するのは塩化ビニル樹脂中のアルキドからアルキド中の塩化ビニル樹脂に相変化するのは、アルキドが優先しアルキドの付着力まで上昇する。プライマー使用の場合この傾向が見られないのは、アルキドが系の拡散を妨げ、緩和速度を減じ、塗膜の付着に負の影響を与えるからであると説明している。[このへん多少あいまいのように思われる] 直接塗布ではアルキドは付

図-2 多層塗膜の付着力と PVC との関係

1: PVC+TiO₂2: PVC+DBP(50%)+TiO₂3: PVC+DBP(50%)+アルキド(30%)+TiO₂

着向上に寄与するが、多層系では障害になることは他の実験でもわかった。

図-2 はエナメル塗膜についての多層塗膜の結果である。各配合とも顔料濃度の増大にともない付着力は低下する。また、エナメル塗膜においても DBP は付着がよいがアルキドはよくないことがわかる。このような付着力の低下は恐らく塗膜形成要素の極性基が顔料に吸着されるので、プライマー表面へ吸着される極性基濃度が減少することに起因すると筆者らは述べている。[しかし、これは明らかに間違いであろう。通常、付着力~PVC 関係は極大点をもつ曲線で示される。図-2 のように低下のみの曲線を示す最大の理由はこの実験ではハクリ試験を採用したためである。ハクリ試験法では塗膜の粘弾

性が見掛けの付着力に大きな影響を与える。顔料濃度が増大するにつれて塗膜は剛直になるから、ハクリするときの膜の曲率半径が大きくなって、ハクリ荷重が低下する結果になる。もう一つ、プライマー表面への極性基濃度……と言っているが、前述のようにハクリは全て塗膜/金属間界面で起きたはずであり、この点はむじゅんする。破壊部位の誤認が誤った考察を導くことになったのではないか。]

この報告はさらに、塗膜の老化の進行に与える可塑剤の役割りにもふれ、塗料の最適配合決定に付着力値が利用できることを確認した。それはとも角、多層系では塗料配合を改変することの必要性を強調した。

3. 上塗りによる付着低下⁶⁾

単一系ではよく付着している塗膜でも、硬化後ラッカーやメラミン樹脂塗料を上塗りすると、付着(上塗り/下塗塗膜間の層間ではなく下塗り/被塗物表面間の付着)が悪くなると思われる現象に遭遇することがしばしばある。たとえば、メラミンエナメルにラッカーを上塗りした場合の結果を表-1 に示す。もちろん、この実験の付着強さは層間付着強さではなく、下塗り(メラミン樹脂塗膜)/鋼板間の測定値である。

市販のメラミン樹脂塗料(120°C/30 分硬化)に、溶剤組成の異なるラッカーを吹き付けて上塗りした。付着の評価はアドヘロメーター・超音波付着試験法・ゴバン目試験で行なった。ゴバン目試験は塗料検査協会の標準写真判定による 10~0 点官能評価(10 完全付着~0 完全脱着)でかなり定性的評価のため、アクリルラッカーと NC ラッカーの差異や溶剤組成の違いの影響は認められなかったが、それでもメラミン樹脂塗料単独系は他のラッカー上塗り系より付着がよいことが明らかに認めら

表-1 メラミン樹脂塗料/ラッカー系の付着強さ

下塗り	メラミン樹脂(白)エナメル							
	55	54	54	60	59	54	54	80
上塗り	アクリルラッカー				NCラッカー			上塗りなし
	BuAc	MIBK	キシロール	混合溶剤 ^{a)}	BuAc/EAc	MIBK/MEK	混合溶剤 ^{b)}	
	20	20	20	20	30	32	35	
アドヘロメーター (g/4 mm)	460	340	500	350	385	380	390	580
超音波付着試験 (秒)	225	190	225	184	450	430	360	480
ゴバン目試験	6	6	6	6	6	6	6	8~10
膨潤度 (vol.%)	8.87	9.08	7.45	9.66	9.10	10.40	12.10	—

[注] a) BuAc/MIBK/キシロール=1/1/1 b) MIBK/BuAc=1/1

表-2 ポリアミド硬化エポキシ樹脂塗料/ラッカー系の付着強さ

下塗り 膜厚 (μ)	ポリアミド硬化エポキシ樹脂 (白) エナメル						上塗り 溶剤 膜厚 (μ)
	20	20	20	21	20	20	
上塗り 溶剤 膜厚 (μ)	アクリルラッカー				NCラッカー		上塗り なし
	BuAc	MIBK	キシロール	混合溶剤 ^{a)}	MEK/トルオール	トルオール ^{b)}	
膜厚 (μ)	20	20	35	20	30	35	
アドヘロメーター (g/4 mm)	480	360	500	400	540	620	620
超音波付着試験 (秒)	110	150	150~180	120	180~210	210~240	600
ゴバン目試験	8	8	8	8	8	8	10
膨潤度 (vol. %)	8.20	9.60	4.90	10.10	12.50	6.3	—

[注] a) BuAc/MIBK/キシロール=1/1/1

b) 市販ラッカーをトルオールのみで希釈, したがって少量 NC の溶剤を含む

れる。また、アドヘロメーターや超音波法の結果も、上塗り系はいずれも付着低下がみられる。上塗り塗料の溶剤がエステル/ケトン混合系やケトン系など下塗り塗膜に対する膨潤度が大きいほど、付着が著しいこともわかる。

同様な結果は、表-2 に示すように、ポリアミド樹脂硬化エポキシ樹脂/ラッカー系についてもみることができる。この場合も、下塗り塗膜に対する膨潤度が大きい溶剤組成ほど、下塗りの付着低下が著しい。上塗り塗料の溶解力が弱いか揮発が非常に早ければ、下塗り塗膜の膨潤は少なく付着低下も少ない。すなわち、このような上塗りによる付着低下は、上塗り溶剤による膨潤のため、付着活性点が移行することに起因すると考えられる。もちろん、移動した活性点の一部は被塗面の他の活性点に再び吸着されるものもあろうが、一部はそのまま遊離状態であり、付着低下の原因になる。

4. 層間ハクリ現象

層間ハクリの原因は一種類ではない。そのために、原因の究明が困難で、意外の欠陥に出逢うことが多い。おのおの場合の層間ハクリ機構についてはかなり報告があるが、それらを統一的に考察した報告は皆無のようである。

層間ハクリの原因を列挙すると次の通りである。

- (1) 下塗り塗膜の硬化反応（乾燥）が過度に進行した場合
- (2) 下塗り/上塗り塗膜の層間に付着障害物質が存在する場合
- (3) 下塗り/上塗り塗膜の物性（吸湿または熱による膨張収縮）の差が著しく異なる場合

以下、上記の区分にしたがって典型的報告を紹介しよう。

4.1 下塗り塗膜の硬化が過度に進んだ場合

橋かけ形塗料である下塗りの硬化が進行すればその官能基が減少するから、上塗りとの付着活性点が減少するために、層間ハクリを起こしやすい。経験的には“かたいほど上塗りの付着が悪い”と言われている。

筆者ら⁷⁾ はアミノアルキド樹脂白エナメルおよび酸硬化尿素樹脂ワニスについて、重ね塗りの場合の層間付着強さに及ぼす下塗り塗膜の硬化の影響を実験した。

図-3 アミノアルキド樹脂塗料の層間付着性

図-4 酸硬化尿素樹脂ワニスの層間付着性と赤外分析 ($3,600\text{cm}^{-1}$)

下塗アミノアルキド樹脂白エナメル (市販品) の焼付温度を変え (各 30 分間焼付け), さらに同一エナメルを上塗りし, 同一温度 ($120^\circ\text{C}/30$ 分間) で焼付けて試片を調製した。結果を図-3 に示す。付着強さ (層間) 測定機の種類が異なると, ゴバン目試験〜アドヘロメーターの結果のように, 全く逆の結果が得られることは特に興味深い。アドヘロメーターの測定機構は塗膜の切削機構が主であるから, 硬化の進行にともない層間付着強さが増大するが (下塗塗膜表面の切削凝集破壊), 一般には層間付着強さは低下する。

酸硬化尿素樹脂ワニスの場合, 合板にワニスを塗布し, 室温で所定時間乾燥した後, 同一ワニスを上塗りして試験片を調製した。層間付着強さの評価はゴバン目試験で行なった。結果は図-4 のようで, 塗り間隔 3~5 日で層間付着強さは急激に低下する。もちろん, この塗り間隔時間はワニスの種類・硬化剤の種類や濃度・乾燥温度などワニスの硬化速度の変化に伴って変化する。同時に, ワニス中の活性基の消滅を追跡する目的で, 硬化過程における赤外吸収スペクトルを測定した。この種塗膜の橋かけ反応機構はかなり複雑であるが, 硬化に伴う NH 基濃度の増加 (相対的に OH 基や CH_2OH 基など付着活性点の消滅) を, IR の吸光度比 ($\log I_0/I$) に着目して同じ図に点綴した。ワニス塗装後 2~3 日で活性基が急激に減少し, その時点で付着強さも急激に低下することがわかる。

以上のように, 層間ハクリの原因の一つは上述のような硬化に伴う付着活性点の減少とそれによる上塗塗料の溶剤による膨潤性の低下である。その対策の一つは, 未硬化状態で上塗りするか, 下塗塗膜を簡単に研磨するなどして投錨効果を期待することである。

4.2 層間に付着障害物質が存在する場合

下塗り/上塗り境界層に水溶性または弱境界層になるような物質が存在すれば当然層間ハクリの原因になる。このような物質は塗装環境によって下塗塗膜表面に付着することもあり, 下塗りの硬化過程に生成することもある。

前者は, 上塗りまでの期間中に, たとえば高濃度の潮風が下塗り表面に当たり塩分を析出するような場合である。上塗りをすると塩分をサンドイッチした形になる。この塗装系が多湿条件に逢うと, 層間の塩分が溶解して層間ハクリを起こす。

後者の例として, Zn と油性ビヒクルと反応して金属石ケンを生成する。また, アミンまたはポリアミド樹脂硬化エポキシ樹脂塗料も硬化に当たり, 付着障害物質を生成する疑いがある。

Hoey⁸⁾ は船底塗装におけるタール/エポキシ樹脂塗料の層間付着を研究した。アミンアダクト硬化タール/エポキシ樹脂塗料は冬期に硬化が遅れ, 塗り間隔を長くしなければならないので, 造船所の塗装計画通り実施できない。そのため, 塗り間隔が著しく長いと早く層間ハクリを生じるか?, また, 下塗塗膜を MIBK でこすると層間付着を向上できるか? などを目的に実験を行なった。

グリットブラストした 12 枚の軟鋼板に, 次の 4 種の条件でアミンアダクト硬化タール/エポキシ樹脂塗料を塗装し, 試験片を調製した。

- 3 枚——塗り間隔 24 時間空気乾燥で 3 回塗り
 - 3 枚—— " 7 日間 " "
 - 3 枚—— " 24 時間 " 2 回塗り, 1 カ月後 3 回目
 - 3 枚—— " " " " " "
- 3 回目塗装前に MIBK でこする

表-3 タール/エポキシ樹脂塗膜の層間付着

	A 標準保存				B 海水浸漬 3カ月				C 陰極防食下で海水浸漬 3カ月			
	COL		PRS		COL		PRS		COL		PRS	
	平均付着強さ psi	破壊部位	平均付着強さ psi	破壊部位	平均付着強さ psi	破壊部位	平均付着強さ psi	破壊部位	平均付着強さ psi	破壊部位	平均付着強さ psi	破壊部位
塗り間隔 24時間	1,755	2/3塗膜間 接着破壊	1,905	主として 塗膜または 接着剤の 破壊	867	2/3塗膜間 接・凝破壊	1,358	主として 第3塗膜 の凝集破壊	827	2/3塗膜間 接・凝破壊	1,160	接着剤
塗り間隔 7日間	2,690	第3塗膜 凝集破壊	1,976	"	974	"	1,520	"	1,007	"	1,135	"
2回塗り/ 3回塗り間隔 1カ月	1,280	主として 2/3塗膜間 接着破壊	1,211	主として 2/3塗膜間 接着破壊	377	主として 2/3塗膜間 接着破壊	506	主として 2/3塗膜間 接着破壊	265	主として 2/3塗膜間 接着破壊	207	主として 2/3塗膜間 接着破壊
同上 MIBK 処理	1,232	"	1,647	"	497	"	937	"	492	"	729	"

〔注〕 CDL : Central Dockyard Laboratory PRS : Paint Research Station

それら4種の試験片をA標準として保存, B海水浸漬3カ月, C陰極防食(Ag/AgCl 反射電極に比べ-0.85ボルト)下で, 海水浸漬3カ月の3種の条件に暴露した後, サンドイッチ pull-off 試験によって付着強さを測定した。結果を表-3に示す。結果をまとめると次のようである。

(1) 欠陥の大部分は第2/第3塗膜間の層間ハクリとして現われる。

(2) 塗り間隔7日の付着強さは24時間のそれよりやや大きく, 1カ月暴露のものは最低である。

下塗塗膜をMIBKでこする処理は付着強さを向上させるが, 塗り間隔7日以内のものよりかなり付着強さが低い。

(3) 3カ月海水浸セキは付着強さを非常に低下させる。1カ月暴露塗膜についてはこの影響が特に著しい。

(4) 陰極防食下の海水浸セキは陰極防食をしない塗膜に比べ塗膜劣化が大きい。

(5) 付着強さの値は一般にCDL(造船所における半実際的)試験の値に比べPRS(研究室的)試験の方が高い。

また, Znに対する油性塗料の付着は古くから問題が多い。トタン板やZn-リッチペイントの上はハクリを起こしやすく, 後者の場合はZn-リッチ塗膜/上塗塗膜間すなわち層間ハクリ現象になる。

Newell⁹⁾はhot-dipトタン板に対する合理的塗装系とプライマー配合を決定する目的で, Znの表面状態・塗膜形成要素の種類・顔料組成・耐候性に及ぼすPVCの影響などについて広範囲の実験を行なった。付着評価

にはゴバン目試験法とトリク法を採用した。付着実験の本質的むずかしさのために, 広範囲の実験がかえって統一的結論への障害になった感がある。実験データが多く, しかも錯そうしており, 一般に認められている経験的事実に反する事項もあるので, 詳細は省略して結果をまとめて列挙するにとどめる。

(1) ゴバン目試験法とトルク法の相関は認められず, この種の系ではゴバン目法の妥当性に疑問がある。〔測定機構の差異から当然のことで, その妥当性は考察次第であろう〕

(2) 金属Pbの含有は付着向上に有効で, 全顔料の40%含有が最低基準である。〔後述するようにさらに適切な実用的配合手段がある〕

(3) PVCの影響は暴露期間とかなり関係があるし, 塗料の流動性・乾燥時間・hold-outなど他の因子も考慮しなければならず, 35~40%が適量。

(4) 塗膜形成要素の影響は, 実験の範囲内では長油性アルキドや油系に比べビニルトルエン変性アルキド樹脂が非常に悪い。〔ビニル/Zn間に化学反応が起こる説と逆の結果であるが恐らく流動性不良によるものである〕

(5) トタン板の表面状態の時間因子についてはさらに実験しなければならない。どの塗装系でも, Znメッキ直後はよく付着し, Znを暴露すると低下し, 十分暴露するとほとんど最初の水準に回復する。この結果は経験(新しいトタン板には付着が悪い)と反対である。

van Oeteren¹⁰⁾は上塗り性の問題, 特にZn-リッチ塗膜への上塗りが層間ハクリを起こしやすいことに着目

し、10 年前すでに次のような重要点を明らかにした。

(1) Zn-リッチ塗膜に多い層間ハクリ現象は油ペイントまたはアルキドなど油性系塗料の場合にのみ生じる。分散形・塩化ゴム系・反応形塗料では起きない。

(2) ヌレが悪いとかサ高いか(弱境界層になる)いずれにしても層間付着の障害になる Zn 腐食化合物(たとえば塩基性炭酸 Zn・塩化 Zn・硫酸 Zn)が、表面に形成されることが原因である。

(3) その対策

最近、牧島ら¹¹⁾は分析手段を併用して Zn に対する付着不良の原因をあざやかに解明した。すなわち、Zn-リッチペイント・Zn メッキ鋼板など Zn 上に直接長油性アルキド樹脂または油性塗料を塗ると、短期間の暴露でハクリを起こすことがある。この原因を解明するために著者らは、Zn メッキ鋼板および Ti メッキ鋼板に各種塗料を塗布し、屋外暴露後、全反射赤外吸収スペクトル分析による Zn-塗膜界面の生成物の分析・トルク法による塗膜の付着強さの測定および単離塗膜の粘弾性測定を行ない、素地が Zn のときに起こる特長を調べた。またアルキド樹脂塗料中に添加すると付着性を向上すると言われる鉛酸カルシウムの効果についても、同様な方法で検討した。

実験結果のまとめは次のようである。

(1) Zn 上に塗装した長油性アルキド樹脂塗料および油性塗料では Zn-石ケンの生成が認められ、このような塗膜の付着強さは暴露により著しく低下する。[境界層に生成した Zn-石ケン層が弱境界層になる]

(2) Zn-石ケン生成により塗膜の劣化が促進され、ぜい化が認められる。特に Zn-塗膜間界面の劣化が著しいと考えられ、付着低下の主因と推定される。(表-4)

(3) 塗料中に鉛酸カルシウムを添加することにより Zn-石ケンの生成反応が抑制される。また、この塗膜の付着強さは暴露後も低下せず、鉛酸カルシウムの添加効果が認められた。(表-4)

4.3 下塗りおよび上塗塗膜の物性が著しく相違する場合

水・溶剤および熱による塗膜の膨張率が上塗りと下塗りでは著しい差があれば、層間に当然内部ひずみを発生する。塗膜の内部ひずみが付着の大きな障害になることを筆者らもたびたび強調してきた。このような考えから層間ハクリ現象を取り扱った実験はまだない。しかし、たとえば層間でプリスターが発生すれば、膨潤による上塗塗膜層の膨張が下塗塗膜のそれより大きいことで単純合理的に説明することができよう。

付着強さ評価法の精度によるところが大きい、このような実験が将来行なわれると思う。

5. ま と め

言うまでもなく実用塗装系は多層系が大部分である。多層系塗膜は最近流行の「複合材料」を古くから取り上げていたとも言えよう。それにもかかわらず、塗膜の付着研究は今まで、被塗物に対する単一塗装系についてのみ論じられてきたうらみがある。もちろん、その最大の原因の一つは付着評価のむずかしさにある。しかし、最近多層系塗膜の研究がようやく始められた。また、層間付着の問題はポリマー/ポリマー間の付着問題であるから、その基礎研究はプラスチック塗装にも重要な示唆を与えることになろう。

ここでは塗膜の付着に関する基本的諸問題を説明し、多層塗膜系の問題点を整理してそれぞれについて典型的

表-4 付着低下に及ぼす鉛酸カルシウムの効果

試料	暴露日数		7 日		20 日		40 日		80 日		10 ヶ月		室内 20 日	
	A*1	B*2	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
大豆油変性長油アルキド	2.56	9.2	14.4	0	15.0	0	7.50	0	—	—	2.30	5.8		
鉛酸カルシウム (I)*3	1.00	35	1.10	68	1.00	63	0.47	40	0.77	58	0.93	20		
鉛酸カルシウム (II)	1.36	34	0.83	63	0.62	68	0.61	49	0.50	68	1.29	17		
鉛酸カルシウム (III)	0.62	28	0.83	43	0.73	35	0.75	43	—	44	0.56	27		

[注] *1: IR 吸収強度比 (金属石ケン/C=0)

*2: トルク法による付着強さ (kg-cm)

*3: (I) 鉛酸カルシウム 16% PWC 添加

(II) 鉛酸カルシウム 16% } PWC 添加
硫酸バリウム 38% }

(III) 鉛酸カルシウム 16% } PWC 添加
サビ止め顔料・体質顔料・着色顔料 } 計 38% }

研究を紹介した。(1972年7月25日色材夏期セミナー講演)

引用文献

- 1) 植木憲二:「塗料物性入門」, p. 113 理工出版社
- 2) 植木憲二:色材, 39, 61 (1966)
T. R. Bullett, J. L. Prosser: *Prog. Org. Coat.*, 1, 45 (1972)
- 3) R. H. Hansen, H. Schonhorn: *J. Polym. Sci. B*, 4, 203 (1966)
- 4) N. Reddy et al.: *J. Paint Tech.*, 44, 70 (1972)
- 5) von S. W. Jakubowitsch, W. A. Subtschuk: 10

th FATIPEC Congress Book, p. 287 (1970)

- 6) 坪田 実: 訓大卒論 (1972)
- 7) 早船義雄・渡辺秀則・植木憲二: 色材, 45, 236 (1972)
- 8) C. E. Hoey: *J. Oil Col. Chem. Assoc.*, 53, 192 (1970)
- 9) W. H. Newell: *J. Oil Col. Chem. Assoc.*, 55, 91 (1972)
- 10) K. A. van Oeteren: *Werkstoffe u. Korrosion*, [5], 427 (1964)
- 11) 牧島 博・豊田常彦・岡村憲昭: 色材, 44, 156 (1971)

業界ニュース

東部技術協議会

48. 3. 14 日塗工(東)

諸法案の現状について消費者製品安全法案(通産省), 有害物質含有家庭用品規制法(厚生省), 特定化学物質取締

1. 法(案)(通産省), 工場立地法(案)(通産省)などの説明

1. 大気汚染と溶剤対策について具体的に協議した
1. 毒劇物製造・販売の登録について説明, 協議した。
1. 産業廃棄物中の特定有害物質追加指の件説明協議
1. 触媒酸化法による溶剤揮発ガス処理に関する講演

西部技術協議会

48. 3. 19 日塗工(西)

1. 毒劇物取締法の登録, 表示に関する説明
1. 消費生活用製品安全法案について塗料との関係説明

1. 有害物含有家庭用品規制法案に関する説明

1. 特定化学物質取締法案に関する説明
1. 工場立地法案についての説明報告
1. 大気汚染防止法一部改正について説明
1. その他

第26回船舶用塗料 JIS 原案作成委員会

48. 3. 30 日塗工(西)

1. 塩化ゴム系, 油性系, 塩ビ系および木船系の各船底塗料と防汚性浸海試験方法等一連の JIS 審議の経過報告。

2. 塩化ゴム系規格様式に従う鋼船々底ビニル樹脂塗料の素案作成経過とその検討

船舶塗料技術専門委員会 (12 回)

48. 3. 22 日塗工(西)

1. 日本アマコート入会の報告
2. 日本造船工業会と日塗工との打ち合わせを行い防汚剤使用商品一覧表とその内容の確認ならびに有機錫系防汚剤の毒性データに関する協議

塗料試験方法研究会第12回管理基準作成分科会(西) 前回議事録の確認後東部審議状況についてコード番

号, 試験機器の図および試験板外 48 品目についての審議状況の説明と質問事項の答え

第6分科会(第17回)

48. 4. 18 日塗検(東)

前回議事録の確認後試験室密閉形紫外線カーボン促進耐候試験機・退色試験機およびつぶげージ等について管理・取扱基準の内容審議

塗料試験方法研究会東部会(第18回)

48. 4. 18 日塗検(東)

有機機器分析の最近の話題・塗料と気象等に関する講演ののち年次報告, 会計報告を行い, 今後の研究課題について協議した。

東部技術協議会

48. 4. 20 日塗工(東)

自動車排気の光化学反応に影響する諸要素について工技院機械技術研究所柳原課長の説明を聞いたのち, 役員会での報告事項, 審議事項について連絡協議した。

第27回船舶用塗料 JIS 原案作成委員会

48. 4. 23 日塗工(西)

前回議事録の確認後船舶塗料 JIS 専門委員会の経過報告の後, 鋼船外板用ビニル樹脂系塗料 JIS 案の検討を逐条説明

西部技術協議会

48. 4. 25 日塗工(西)

1. 塗膜の層間ハク離について実験データの説明
2. 米国における所謂非光化学性溶剤のラッカー適性の説明
3. 自動車排気の光化学反応に影響する諸要素の説明
4. 大気汚染における溶剤対策についての説明
5. 毒劇物登録に関する厚生省薬務局の要望
6. 塗料用標準色見本帳 48 年度版, 50 年度版の作成配布
7. 船舶用塗料 JIS の新規制定および改正について説明
8. 47 年度塗料生産量について説明
9. 瀬戸内海環境保全臨時措置法案について説明
10. 英国の塗料業界における 1972 年の技術面における回顧と題する論文照介