漆塗膜に関する研究 (第7報)

漆塗膜の硬化に及ぼす油変性アルキド樹脂の影響

見 城 敏 子*・三 原 一 幸**

Studies on Films of Japanese Lacquer (VII)

Influence of Oil-modified Resins on the Hardening of Lacquer Films

Toshiko KENJO* and Kazuyuki MIHARA**

Abstract

Japanese lacquer films admixed with several alkyd resins which had been modified with castor, coconut, soybean, dehydrated castor, safflower and linseed oils respectively were studied, and the following respecting results were obtained.

- (1) Although the addition of alkyd resins, in general, markedly retarded the drying of Japanese lacquer, there were very interesting facts that the lacquer admixed with non-drying-oil-or semi-drying-oil-modified alkyd resins dried faster than one admixed with drying-oil-modified alkyd resins.
- (2) Dynamic Young's modulus of Japanese lacquer generally lowered upon the addition of oil-modified alkyd resins except for the addition of 20% of soybean-oil-modified (oil length 80%) alkyd resin which exhibited almost the same modulus as Japanese lacquer alone. The addition of each of the alkyd resins lowered T_g of Japanese lacquer by about 30°C.
- (3) DTA of the film of Japanese lacquer alone showed four peaks of exotherm at 50 (A), 125 (B), 280 (C) and 390°C (D) respectively, and one peak of endotherm at 440°C (E). It was found from DTG that the lacquer film most severely decomposed by oxidation at 390°C.

Upon the addition of oil-modified alkyd resins, the exotherm at peak C was greater than that of Japanese lacquer alone and peak D was different from that of Japanese lacquer alone. The results of DTG generally showed that severe decomposition by oxidation occurred at about 420°C with only one exception of the case of safflower-oil-modified alkyd resin which exhibited a different shape of DTG curve.

IR spectra of films remained at 100, 145, 285, 390 and 600°C respectively were measured, and from the results obtained several chemical changes in the films induced by heating were also discussed.

昭和 51.5.26 受理

* 東京国立文化財研究所, 保存科学部
東京都台東区上野公園 13-27

** カシユー (株) 技術部
東京都荒川区西尾久 8-12-5

* Tokyo Kokuritsu Bunkazai Kenkyujo
13-27, Ueno Park Taito-ku, Tokyo

** Cashew K. K.
8-12, Nishiogu Arakawa-ku, Tokyo

要 旨

漆にヒマシ油, ヤシ油, 大豆油, 脱水ヒマシ油, サフラワール油, アマニ油等を用いて作った油変性アルキド樹脂を混入した塗膜について研究をし, 次のことを知り得た。

(1) 漆に油変性アルキド樹脂を混入すると著しく乾燥速度は低下するが, 不乾性若しくは半乾性油変性のものの方が, 乾性油変性のアルキド樹脂よりも乾燥性がよいという特異性を見いだした。

(2) 油長 80% の大豆油変性アルキド樹脂を漆に対し 20% 混入した塗膜の動的粘弾性 E' は, 漆のみのものとほぼ同一の物性であったが, 他の油変性アルキド樹脂ではいずれも低下した。 T_g はいずれの場合も約 30°C の低下が見られた。

(3) 熱分析を DTA, DTG について行なった結果, 漆のみの塗膜では 50, 125, 280, 390°C の 4 点で発熱, 440°C で吸熱が見られた。DTG からは 390°C で最も激しい酸化分解が行なわれる。

油変性アルキド樹脂が混入されると, 280°C をピークとする発熱が大で, 漆のみの 390°C とは異なっている。DTG の結果は 420°C 前後で激しい酸化分解が生じるが, サフラワール油変性のみは異なった様相を示した。

100, 145, 285, 390, 600°C での残存塗膜の IR スペクトルを測定して, 熱による化学変化の挙動等を明らかにし得た。

緒 言

著者らは先に, 漆に植物乾性油を混入したいわゆる“朱合漆”の硬化乾燥機構を研究し報告した^{1,2)}。本報ではさらに油変性アルキド樹脂を用いて, 同様な実験を行なったので, その結果を報告する。

実 験 の 部

1.1 実験材料

漆は前報³⁾と同じものを, 油変性アルキド樹脂は市販

されている表-1 のものを使用した。また参考として表-2 のような性状のロジンについても行なった。

1.2 実験方法と結果

1.2.1 IR スペクトルの測定

漆に対し表-1 に示した油変性アルキド樹脂を 10, 20, 40% 加え, これをガラス棒で十分にかきまぜたものを, ポリエチレン板上にアプリケーションで 0.01 mm の厚さに塗布をし, 前報²⁾と同様に一定時間ごとの IR スペクトルを測定した。またロジンは 20% クロロホルム溶液

Fig. 1(A) D_{993}/D_{985} of Japanese lacquer films containing alkyd resin No. 1 (—) and No. 2 (-----)

Table 2. Properties of rosin used

M. P.	A. V.	E. V.	I. V.
92.2	158.0	21.5	125

Table 1. Properties of oil modified alkyd resins used

No.	Modifying oil	Oil length %	Phthalic acid %	Solvent	Non-volatile matter %	Acid value
1	Castor oil	44	40	toluene	49.5	9.8
2	Coconut oil	32	40	xylene	59.5	5.2
3	Soybean oil	41	42	xylene	50.5	5.6
4	Soybean oil	80	20	mineral turpentine	79.7	5.6
5	Dehydrated castor oil	35	43	xylene <i>n</i> -butanol	50.2	6.9
6	Safflower oil	51	31	swasol # 310	50.3	5.1
7	Linseed oil	52	28	swasol # 310	50.6	4.5

を使用した。

IR スペクトルで, a (880 cm^{-1}) を100とし, c ($1,280\text{ cm}^{-1}$) を 0% としたときの吸光度比 (D_{993}/D_{985}) と, 時間の関係を求めた結果は図-1 (A, B) のようである。またロジンについては図-2 に示した。

つぎに図-1 より, $D_{993}/D_{985}=1.2$ となる時間 (t_1) を求めた。結果を表-3 に示した。

1.2.2 塗膜の動的粘弾性の測定

ポリエチレン板上に, 0.01 mm のアプリケーションで塗布し, これを約1カ月間 $R.H=75\pm2\%$, 温度 $=20\pm1^\circ\text{C}$ で放置して硬化乾燥させて得た塗膜を, 長さ約 40

Fig. 1 (B) D_{993}/D_{985} of Japanese lacquer films containing various samples of alkyd resin

Fig. 2. D_{993}/D_{985} of Japanese lacquer films containing rosin
— 10% —○— 20% 40%

Table 3. Time at $D_{993}/D_{985}=1.2$

Alkyd resin No.	Content %	t_1	Resin	Content %	t_1
Japanese lacquer		0.3 Day	Rosin	10	0.4 Day
1	10	0.6 "	Rosin	20	0.5 "
1	20	0.8 "	Rosin	40	0.65 "
1	40	0.95 "			
2	10	0.6 "			
2	20	0.8 "			
2	40	0.9 "			
3	20	0.7 "			
4	20	2.4 "			
5	20	4.5 "			
6	20	6.3 "			
7	20	0.9 "

Fig. 3 (A) E' and $\tan \delta$ of Japanese lacquer film containing 20% different alkyd resin samples and film of Japanese lacquer alone

Fig. 3 (B) E' and $\tan \delta$ of Japanese lacquer films containing 20% different alkyd resin samples

mm, 幅 5 mm に切り試験片とした。

測定は東洋ボールドウィン社製の直統式動的粘弾性測定機 (Vibron DDV-II) を使用し, 110 cps で E' と $\tan \delta$ とを求めた。

漆に対して 20% 量の油変性アルキド樹脂, およびロジンを混入したものについての結果を図-3 (A, B) に示した。

1.2.3 塗膜の熱分析

塗膜を出来るだけ微粉碎したものを試料とし, 50~80 mg 秤取して $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ を標準として, 10°C/min の昇温速度で測定して DTA を, また同時に加熱減量を求めて, これから DTG を得た。結果を図-4~11 に, またロジンを混入したものを図-12 に示した。

Fig. 4. DTA and DTG curves of Japanese lacquer film

また油変性アルキド樹脂 No. 1 (ヒマシ油) を 20% 混入した塗膜の DTA 発熱点 100, 145, 285, 390, 600°C における残存塗膜の IR スペクトルを図-13 に示した。

3. 実験結果の考察

3.1 IR スペクトルによる乾硬性

表-3 の結果から明らかなように, 漆に油変性アルキド樹脂を混入すると, いずれも指触乾燥時間 (t_1) は長くなる。このとき乾性油からの No. 5 (脱水ヒマシ油), No. 6 (サフラワー油), No. 7 (アマニ油) アルキド樹脂にあっても, 漆単独の 0.3 に比べ, 20% の添加で各々 8, 15, 21 倍の指触乾燥時間の延長が見られる。

Fig. 5. DTA and DTG curves of lacquer film containing 20% alkyd resin No. 1

Fig. 6. DTA and DTG curves of lacquer film containing 20% alkyd resin No. 2

Fig. 7. DTA and DTG curves of lacquer film containing 20% alkyd resin No. 3

これに対し、不乾性油若しくは半乾性油からの No. 1 (ヒマシ油), No. 2 (ヤシ油), No. 3 (大豆油) アルキドであると、各々 2.6, 2.6, 2.3 倍の t_1 の延長に過ぎない。油長は No. 2 (ヤシ油) と No. 5 (脱水ヒマシ油) とでは、32, 35 の関係だから、これが 2.6 倍と 8 倍の差の原因になるとは考えられない。

固形であるロジンの混入の場合は、20% 溶液を 40%

Fig. 8. DTA and DTG curves of lacquer film containing 20% alkyd resin No. 4

Fig. 9. DTA and DTG curves of lacquer film containing 20% alkyd resin No. 5

量加えても 0.3→0.65 (約 2 倍) で余り強い影響は与えないようである。

以上のことから、油変性アルキド樹脂にあっては、乾性油による変性物よりも不乾性油若しくは、半乾性油に

Fig. 10. DTA and DTG curves of lacquer film containing 20% alkyd resin No. 6

Fig. 12. DTA and DTG curves of lacquer film containing 20% rosin

Fig. 11. DTA and DTG curves of lacquer film containing 20% alkyd resin No. 7

よるものの方が乾燥性は良いという常識とは逆のものとなった。

3.2 動的粘弾性関係

E' を見ると, No. 3 (大豆油, 油長 41), No. 4 (大豆油, 油長 80) が, 漆単独のものよりか, いずれも高い値となっている。

Fig. 13. IR spectra of lacquer film containing 20% alkyd resin No. 1 at various temperatures

これに対して No. 1 (ヒマシ油), No. 2 (ヤシ油) は低い, さらにこれよりも低い値となったのは乾性油変性のものであった。ロジンはこの実験では最も悪い値を示している。

$\tan \delta$ は, 漆に近い曲線となったのは No. 3 (大豆油—油長 80) であって, 他はいずれも高い値であった。漆塗膜の特性と要求される性能のうち最も重要なことは「スリ傷」である。スリ傷性のよいのは, $\tan \delta$ 値は低く且つ平坦状の曲線のものである。このことから好ましいアルキド樹脂としては, 大豆油変性の長油長のものでは

ると言えよう。

$\tan \delta$ より T_g を見ると、油変性アルキド樹脂の混入によっていずれも低下し、漆の 130°C 前後が、100°C 前後になっている。ロジンは 80°C 前後となり、このような天然樹脂の漆への混入は、たとえ少量であっても好ましいとは言えない。

3.3 熱分析関係

漆のみの DTA (図-4) で、A (50), B (125), C (280), D (390) に発熱が、E (440) に吸熱がある。

測定を空気中で行なったから、当然空気による酸化発熱は考えられる。DTA の A 点に相当する DTG で 70°C 付近に減量ピークがあるが、これは漆塗膜中に含まれる水分その他の揮発成分によるものと考えられる。B 点は DTG で減量がないから、恐らく O_2 の付加がこの点でなされ、C, D で酸化分解が生じ、特に DTG から D の 390°C が最も激しい反応であることがわかる。

油変性アルキド樹脂が混入されると、C 点をピークとする発熱が大で、漆のみの場合の D 点とは異なっている。しかし DTG の結果からは 420°C 前後での減量が最も大きい。サフラワー油変性の No. 6 のみは、この実験に用いたアルキド樹脂の中では DTA, DTG のいずれもが他のものと異なっていた。

ロジンは傾向としては油変性アルキド樹脂のそれと同じだが、固形分との混入量がアルキド樹脂の場合よりも少量であるのに高い減量を示しており、耐熱性の低下能力が強いと言えよう。

図-13 は、油変性アルキド樹脂 No. 1 (ヒマシ油) を漆に 20% 量加えた塗膜の 100, 145, 285, 390, 600°C での残存塗膜の IR スペクトルだが、この結果による

と、100°C ですでに 993 cm^{-1} の共役トリエンの吸収⁴⁾が著しく減少し、 $1,595\sim 1,630\text{ cm}^{-1}$ が平坦になっている。145°C になると 993 cm^{-1} はほとんどなくなり、 $1,065, 1,725\text{ cm}^{-1}$ の >C=O の吸収も小さくなる。285°C では、この >C=O 部はさらに小さく $1,700\text{ cm}^{-1}$ の吸収となっている。また $1,265\text{ cm}^{-1}$ もなくなるが、 $2,920, 2,850\text{ cm}^{-1}$ の $-\text{CH}_2-$ はほとんど変わっていない。しかし 390°C になると、この $-\text{CH}_2-$ の吸収もきわめて小さく、また >C=O は $1,680\text{ cm}^{-1}$ の小さいものに、また $1,595\sim 1,630\text{ cm}^{-1}$ のベンゼン環が $1,560\sim 1,600\text{ cm}^{-1}$ に移っている。600°C では $-\text{CH}_2-$, >C=O , 等もなくなり、 $-\text{OH}$ ($3,400\text{ cm}^{-1}$) と $1,630, 1,015\text{ cm}^{-1}$ のわずかな吸収があるものになっている。

以上のことから、発熱の C 点 (285°C) までの減量が少ないのは、この間は主として漆の側鎖、ヒマシ油脂脂肪酸部の酸化分解が少しく生じるが、発熱 D 点 (390°C) 付近になると、脂肪族系も芳香族系もすべてが強い酸化分解を起こす状態にあることを知り得た。

終りにこの研究を行なうに当たり、有益な助言とご教示とを戴いた名古屋大学名誉教授 外山修之先生、並びに日本大学理工学部教授 松本太郎先生に深謝の意を表する。

引用文献

- 1) 見城ら：色材, 48, 597 (1975)
- 2) 見城ら：色材, 投稿中
- 3) 見城ら：色材, 48, 69 (1975)
- 4) 見城：色材, 46, 420 (1973)

色材協会誌 Vol. 49, No. 11 (予告)

報 文

漆塗膜に関する研究 (第Ⅷ報) 日本, タイ, ビルマ, 台湾産

漆の漆塗膜硬化とその性状について……………国立文化財研究所 見 城 敏 子 他

界面反応法による粉体の調整に関する研究(V) 炭酸コバルト(Ⅱ) 球形粒子

および酸化コバルト(Ⅱ,Ⅲ) 球形粒子の性質……………大阪工業技術研究所 宮 田 謙 一 他

X線分析と着色度によるステンレス改質-カオリン粉体の評価

……………東京理科大学 武 林 敬 他

テーマ資料 (錆と塗料)

錆発生のメカニズム……………山崎精機 山 崎 精 八 郎

錆及び錆鋼板の性質……………日本鋼管(株) 松 島 巖

特 許 公 告

文 献