(色材, 55 [6] 399-412. 1982)

塗膜物性に及ぼす水の影響

佐 藤 弘 三*

1. は し が き

塗料は常温・常湿下で塗装され、塗膜となって使用される。したがって、塗膜は形成・劣化の過程を通じて、その一生は水と密接な関係があり、塗膜の性質を考えると、水の影響を無視することはできない。通常塗膜と水の関係は白化、ピンホール、クレター、色分けなどの塗装欠陥¹⁾やさび、ふくれなどの塗膜劣化^{2,3)}との相関性という観点から検討されている。

ポリビニルアルコールのような吸水性に富むポリマーを除けば、普通の合成ポリマーの吸水率は表-1に示すように0.1~5%程度である。それでポリマーの物性は湿度に余り影響されないか、あるいは影響されても温度効果に比べると、小さいと考えがちである。しかし、ポリマーの物性に及ぼす水の影響は大きく、水分によりガラス転移温度の低下することが知られている。

表-1 ポリマーの吸水率

吸水率 (%)	ポ リ マ ー
5 以上	ポリビニルアルコール
1~5	セルロースエステル, ポリ酢酸ビニル, ポリビニルブチラール, ナイロン
0.1~1	ポリ塩化ビニル, ポリスチレン系コーポリマー, ポリメチルメタクリレート, ポリカーボネート, ポリエチレンテレフタレート, メラミン樹脂, ウレタン樹脂
0.1 以下	ポリエチレン, ポリプロピレン, テフロン, ポリ塩化ビニリデン, ポリスチレン

昭和 56.10.15 受理

The Effect of Water on the Physical Properties of Coating Films

Kozo SATO

* (株)寺岡製作所佐野工場

栃木県佐野市栄町 12-2 (〒327)

塗膜物性の経時変化を調べることを目的として、塗膜を沸騰水中で一定時間処理した後、光沢、耐衝撃性、エリクセン伸びなどを評価し、これを二次物性と称している。塗膜を熱水で処理すると、塗膜中の低分子量プレポリマーや未反応の橋かけ剤の溶出、分子鎖の切断などが起こり、熱水処理後の塗膜物性は変化する。

藤田ら⁴⁾は固体ポリマーの力学的性質が温度に敏感であると同時に、湿度に対しても同様な挙動を示すことを明らかにし、このような水の浸透膨潤によって起こるポリマーの分子構造の緩和機構について、次のような考えを示唆した。

① ポリマー構造中の水素結合のような二次結合の切断あるいはエステル結合のような一次結合の加水分解による切断を伴う化学的劣化。

② ポリマー構造中に存在する親水性官能基による水

図-1 ポリ酢酸ビニルの弾性率と湿度の関係

図-2 長油性アルキド樹脂塗膜の引張強さに及ぼす湿度の影響

図-3 エマルジョン塗膜の引張強さに及ぼす湿度の影響

- 1: ポリ酢酸ビニル
2: 酢酸ビニル/2-エチルヘキシルアクリレートコーポリマー

分子の吸着と水の拡散に伴う膨潤による可塑化効果。

実際には、ポリマーが水と接触する際には、この二つのメカニズムは重疊的に作用しており、分子鎖の切断あるいは可塑化効果という択一的メカニズムによるとは限

図-4 アクリル・メラミン樹脂塗膜の応力-ひずみ特性に及ぼす水中浸漬の影響

- 1: 浸漬前
2: 90°C, 4 hrs 浸漬
3: 90°C, 16 hrs 浸漬

らない。本文では塗膜の力学的性質および内部応力に及ぼす水の影響について述べる。

2. 塗膜の機械的性質と水

一般に塗膜中に浸透・拡散した水分子は可塑剂的に挙動するので、吸湿により塗膜の弾性率や引張強さは低下し、破壊伸びは増加する。図-1 はポリ酢酸ビニルの弾性率に及ぼす湿度の影響を示し⁵⁾、60% RH になると弾性率が急激に低下することが認められる。この場合、ポリマーの吸湿量は 70% RH でも 2% に達せず、100% RH でも 5% 強であり、この程度の吸湿により弾性率は急減する。図-2⁶⁾ と図-3⁷⁾ は塗膜の引張強さと湿度の関係を示し、いずれも湿度の増加により引張強さは低下する。

図-4 は熱水中に浸漬したアクリル・メラミン樹脂塗膜の応力-ひずみ特性を示し⁸⁾、塗膜は破壊強さが低下して破壊伸びを増加し、この場合には塗膜の化学的劣化と吸着水分子による可塑化が生じていると考えられる。このような熱水処理をした塗膜を再乾燥すると、熱水処

図-5 アクリル・メラミン樹脂塗膜の応力-ひずみ特性に及ぼす沸水処理の影響

1: 沸水浸漬前

2: 沸水処理 2 hrs 後再乾燥

理前後で塗膜の物性は著しく変化することがある。図-5 はアクリル・メラミン樹脂塗膜を沸騰水で処理したときの前後における応力-ひずみ特性を示し、沸騰水処理により弾性率と引張強さは増加するが、破壊伸びは減少してもろくなる⁹⁾。

3. 塗膜の粘弾性と水

図-6 はセルロース系塗膜の吸湿による粘弾性の変化を示し¹⁰⁾、吸湿によりせん断弾性率 G は低下し、対数減衰率 λ を増加する。図-7 は同じセルロース系塗膜の 25~65°C の温度範囲における粘弾性変化を示し¹¹⁾、図-6 と図-7 をくらべると、次のことがわかる。すなわち、二酢酸セルロース (2AC) とニトロセルロース (NC) は 40~50% RH に λ の極大が認められ、粘弾性曲線の形は湿度効果も温度効果とよく似ている。また、耐水性が良く、吸湿性の小さいベンジルセルロース (BC) と三酢酸セルロース (3AC) 以外のセルロースは、温度と湿度の相似性が認められ、セルロース系塗膜では常温・常湿下で乾燥試料の β 転移の温度分散に相当する吸湿転移が生じていることがわかる。セルロース系塗膜が室温条件下で剛い割にもろくない原因の一つは、このような吸湿転移が生じているためであろう。しかし、吸湿転移と温度転移の内容は同じでなく、吸湿転移は分子鎖間の水素結

(a) G -RH 関係

(b) λ -RH 関係

図-6 セルロース系塗膜のせん断弾性率 G と対数減衰率 λ に及ぼす湿度の影響 (図中の記号は図-7 も同じ)

BC: ベンジルセルロース

EC: エチルセルロース

NC: ニトロセルロース

2AC: 二酢酸セルロース

3AC: 三酢酸セルロース

(a) G-温度関係

(b) λ-温度関係

図-7 セルロース系塗膜のせん断弾性率Gと対数減衰率λに及ぼす温度の影響

図-8 NC の粘弾性に及ぼす湿度の影響

図-9 NC の粘弾性に及ぼす温度の影響

合が水分子によって解離して、分子の運動性が増すことによるためと考えられている。

吸湿転移と温度転移の関係を、NC について詳細に検討したのが図-8 と図-9 である¹¹⁾。温度による NC のβ転移は 42°C に現われており、基準温度を 30°C にとってGとλの差を求め、一方吸湿時には 40% RH にλの極大が現われるので、0% RH と 40% RH のときのGとλの差を求めると表-2 のようになり、これで見ると温度効果よりも湿度効果の方が大きい。

図-10 は NC・ひまし油変性アルキド樹脂塗膜の吸湿による粘弾性曲線の変化を示し¹¹⁾, アルキド樹脂量が

表-2 ニトロセルロース塗膜の吸湿転移と温度転移

項 目	吸湿転移(at 30°C) 0%RH→40%RH	温度転移 30°C→42°C
$\Delta G(\text{dyn/cm}^2)$	0.185×10^{10}	0.092×10^{10}
$\Delta \lambda$	0.013	0.0094

図-10 NC・アルキド樹脂塗膜の粘弾性曲線に及ぼす湿度の影響
図中の数字はアルキド樹脂量 (wt%) を表わす。

25wt% 以上になると, 湿度感受性が大きくなる。通常, NCラッカーのバインダー組成はアルキド樹脂を 40wt% 以上含有しているから, 実用条件下にある NCラッカー塗膜の物性は湿度によってかなり大きな影響を受けると考えられる。

Gillham ら¹²⁾によると, ゴム・エポキシ樹脂皮膜の粘弾性は吸湿による水の可塑化作用によりエポキシ樹脂の T_g が低下し, 同時に低温領域に水による転移 (water transition) が現われるという。皮膜を再乾燥すると, 粘弾性曲線はもとの状態にもどる。このような吸湿により誘起される転移は, ポリマーの化学構造に依存している。

図-11 は熱硬化性アクリル塗膜を 63°C で 75% RH と 100% RH の条件のもとでクリープ試験したときの結果である。同じ試料の絶乾状態におけるクリープ曲線も併記した。この図をみると, 湿度は温度と同じようにクリープ変形に大きな影響を及ぼしており, 63°C における 75% RH と 100% RH のクリープ挙動は 0% RH の 67°C と 74°C のクリープ挙動にほぼ相当する。これはクリープの遅延変形機構において, 塗膜中への水分子の収着が温度による可塑化と同じ効果を有することを示している。

上述のように粘弾性挙動に対して, 湿度変化が温度変化と同じ効果をもたらすとすれば, 湿度-時間換算則が成立すると考えられる。図-12 はポリ酢酸ビニルの温度を変えた応力緩和実験から求めた master relaxation curve と, 湿度を変えた応力緩和実験から求めた master

図-11 熱硬化性アクリル塗膜のクリープ曲線に及ぼす温度と湿度の影響
(鎖線は絶乾状態の試料の挙動を示す)

図-12 ポリ酢酸ビニルの 40°C, 0%RH における master relaxation curve.

実線：湿度を変えた実験から求めたもの
破線：温度を変えた実験から求めたもの

relaxation curve を示し⁵⁾, $t < 10^2$ min と $t > 10^7$ min の領域を除くと、この二つの曲線はきわめてよく一致することが認められ、このことは湿度-時間換算則が成立することを示している。

図-13 アクリル・メラミン樹脂塗膜の沸水および加熱処理による粘弾性曲線の変化

4. 熱水処理による塗膜の力学的性質の変化

4.1 熱水処理による塗膜の粘弾性変化

図-13 はアクリル・メラミン樹脂塗膜の沸騰水および加熱処理による粘弾性曲線の変化を示す。沸水処理により λ 曲線は高温側に移動してブロードになり、ガラス転移温度 T_g とゴム状弾性率 G_r が大きくなる。沸水処理時に未反応メラミン樹脂や低分子量プレポリマーが溶出するために可塑化効果が低下して T_g の上昇として現われ、同時に溶出に伴う void の発生により塗膜構造が不均一になり、 λ 曲線はブロードになる。このケースでは沸水処理による分子鎖の切断はないようで、 G_r の変化からみると橋かけ間分子量 M_c は変化しないように考えられる。熱処理の場合も λ 曲線は高温側に平行移動し、 T_g と G_r が大きくなる。しかし、沸水処理と熱処理を比較すると、前者の変化の方がはるかに大きく、塗膜劣化に及ぼす水の影響の大きいことを示している。

4.2 熱水処理過程における弾性率の変化

塗膜の劣化は塗膜分子の分解反応とみることができ、その際には分子鎖や橋かけ点の切断を伴うから、劣化により塗膜の弾性率は低下するはずである。したがって、塗膜の弾性率の経時的変化を追跡することによって、劣化挙動を調べることができる。

Flory の理論によると、膨潤平衡時のゴム状領域にあるポリマーの M_c は次の式から求めることができる¹³⁾。

$$f = \frac{\rho RT}{M_c} \cdot \left(1 - \frac{2M_c}{M}\right) \cdot \left(\epsilon - \frac{1}{\epsilon^2}\right) \cdot v_r^{-1/3} \quad (1)$$

ここで、 f は引張り応力、 R はガス定数、 T は絶対温度、 M は初期分子量、 ρ は密度、 ϵ は伸長比、 v_r は体積分率である。

(1) 式は複雑であるので、次のように仮定して簡易化する。

① M は M_c にくらべて十分に大きいとして $(1 - 2M_c/M) \div 1$ とする。

② 通常沸水中の膨潤度は 10% 以下であり、 v_r は $1/3$ 乗できくので $v_r \div 1$ とする。

③ ρ は測定中不変として、 $\rho RT = K$ とおく。

塗 膜	焼 付 け 条 件	T_g (°C)			G_{140} (dyn/cm²)		
	°C × min	処 理 前	沸 水 処 理	熱 処 理	処 理 前	沸 水 処 理	熱 処 理
アクリル・メラミン樹脂	140 × 60	62	76	68	1.9×10^8	2.2×10^8	2.3×10^8

—○—：処理前

—△—：沸水 (98°C) 中で 180 min 浸漬後再乾燥

...×...：加熱空気 (98°C) 中で 180 min 処理

したがって、(1)式は次のようになる。

$$\frac{f}{\varepsilon - \varepsilon^{-2}} = \frac{K}{M_c} \quad (2)$$

ここで、 $f/\varepsilon - \varepsilon^{-2}$ は弾性率である。塗膜を沸水処理するときは、 K/M_c は処理時間 t の函数であり、次の式で表わされる。

$$\frac{K}{M_c} = E(t) \quad (3)$$

$E(t)$ は M_c と逆比例の関係があり、 M_c が大きいと小さくなる。いま $E(t)$ を見かけの橋かけ密度とすると、この変化は劣化の尺度になる。一般に $E(t)$ はほぼ指数函数的に変化するので、 k を劣化速度定数とすると、次の式で表わすことが可能である。

$$\log \frac{E(t)}{E(0)} = -\frac{k_1}{2.3} t - \frac{k_2}{2.3} t \quad (4)$$

ここで、 t は沸水処理時間、 $E(0)$ は $t=0$ における見かけの橋かけ密度、 $E(t)$ は $t=t$ における見かけの橋かけ密度である。

通常、沸騰水の温度 (98~99°C) は塗膜の T_g より高く、分子の熱運動は活発で、水の拡散が起こりやすく、可塑性の効果は大きい。沸騰水による膨潤は 60 分以内で平衡に達し、平衡膨潤状態では水の可塑性効果の時間的变化は、弾性率の変化としては観測されない。したがって、平衡膨潤状態で弾性率が低下するとすれば、それは水の拡散によってバインダー分子の間隙が押しひろげられて二次結合が解離し、同時に加水分解によって一次結合が切断するためと考えられる。

図-14 は熱硬化性アクリル塗膜の沸水処理による $\log E(t)/E(0)$ の変化を示し、表-3 は各試料の初期橋かけ密度 $E(0)$ と劣化速度定数 k の値を示す。アクリル・エポキシ樹脂塗膜は $E(0)$ の値も大きく、 k の値は小さく、沸水処理に対する抵抗性は大きい。一方、自己架橋型のアクリル樹脂塗膜は $E(0)$ が小さく、 k の値は大きく、橋かけ密度が低だけでなく、水の浸透による可塑性効果や二次結合の切断以外に、バインダー分子鎖の切断が生起していることを示唆している。また、アクリル・メラミン樹脂塗膜は $E(0)$ が大きく、初期橋かけ密度は大きい、沸水処理中の挙動は特異である。すなわち、橋かけ密度の時間的变化は沸水処理 100 分を境として、コ

図-14 熱硬化性アクリル塗膜の沸水処理による相対橋かけ密度の変化

図-15 自己架橋型アクリル樹脂塗膜の $\log \frac{E(0)}{E(t)} - t$ 関係に及ぼす熱水温度の影響

ウ配の異なる二つの直線からなっている。第一段階は塗膜中への沸水の浸透と、それによる未反応メラミン樹脂やプレポリマーの溶出と水の可塑性効果によるものである。第二段階では水の拡散過程と溶出成分との置換が終り、強固な橋かけ結合を有する樹脂が残り、バインダー分子鎖の切断は生起しないことを示唆していると考えられる。

図-15 は自己架橋型熱硬化性アクリル塗膜の熱水処理における水の影響を示し、水温の上昇とともに弾性率の低下が著しくなり、劣化速度の増大が認められる。この塗膜の T_g は 62°C (自由ねじり振動法で測定) であり、

表-3 熱硬化性アクリル塗膜の初期橋かけ密度 $E(0)$ と劣化速度定数 k

No.	塗 膜	焼 付 け 条 件	$E(0)$ (g/cm ³)	k_1 (min ⁻¹)	k_2 (min ⁻¹)
1	自己架橋型アクリル	140°C, 30 min	1.55×10^3	8.53×10^{-3}	—
2	アクリル・エポキシ	140°C, 30 min	5.08×10^3	1.15×10^{-3}	—
3	アクリル・メラミン	140°C, 60 min	5.50×10^3	7.18×10^{-3}	0.40×10^{-3}

図-16 熱硬化性アクリル塗膜の $\log k - \frac{1}{T}$ 関係

- : 自己架橋型アクリル樹脂塗膜
(相対橋かけ密度測定より)
- △—: 自己架橋型アクリル樹脂塗膜
(応力緩和測定より)
- ×—: アクリル・エポキシ樹脂 (9:1) 塗膜
(応力緩和測定より)

熱水劣化はガラス転移後のゴム状領域で生起することがわかる。図-15 から k を求め、 $\log k$ と $1/T$ の関係をプロットすると図-16 のようになり、Arrhenius の式(5)を用いて劣化の活性化エネルギーを求めると、30.5 kcal/mol となる。

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad (5)$$

ここで、 E_a は見かけの活性化エネルギー、 A は定数である。

この 30.5 kcal/mol という値は天然ゴム¹⁴⁾およびウレタンゴム¹⁵⁾の酸化切断の活性化エネルギーとほぼ一致し、バインダー分子鎖の切断が生起していると考えられる。すなわち、塗膜はガラス転移後のゴム状領域で熱水処理されると、熱水の塗膜中への拡散膨潤によって分子鎖の切断が生起することを示唆している。

4.3 熱水処理時の塗膜の応力緩和

一般に固体ポリマーは粘弾性体であるから一定ひずみを与えて保持した場合、応力は時間とともに緩和する。応力緩和は時間の関数であるとともに温度の影響も著しい。緩和曲線は経験的には Maxwell 型の単一指数曲線で表わされるものが多いが、ウレタンゴムなどではいくつかの指数的減衰項で表現した方が実験事実と適合す

る。

多くの橋かけポリマーは網目中の結合鎖はすべて同じ強さをもっているわけではないから、いくつかの緩和時間による不連続分布で表わされる¹⁶⁾。

$$\frac{f(t)}{f(0)} = Ae^{-k_1 t} + Be^{-k_2 t} + Ce^{-k_3 t} + \dots \quad (6)$$

ここで、 $f(0)$ と $f(t)$ は時間 $t=0$ および $t=t$ における応力、 k_i は緩和速度定数で緩和時間 τ の逆数、 $A, B, C, \dots$ は各緩和時間に相当する割合を表わし、 $A+B+C+\dots=1$ である。(6)式の緩和定数は Tobolsky らの解析法にもとづいて、図上から求めることができる¹⁷⁾。

熱水中における塗膜の劣化状態を応力緩和実験で追跡したものに、箱崎^{18,19)}と小管^{20,21)}の研究があるので、それを紹介する。図-17 はアクリル・エポキシ樹脂塗膜の沸水中と加熱空気中における応力緩和挙動を示す¹⁸⁾。沸水中と加熱空気中では同じ温度でも、緩和速度に著しい差が認められる。エポキシ樹脂量 0 wt% の塗膜では、沸水中の相対応力 $f(t)/f(0)$ は約 200 分でほぼゼロになるのに対して、加熱空気中では 200 分経過後でも $f(t)/f(0)=0.5$ であり、緩和平衡になる傾向がみられる。エポキシ樹脂で橋かけた塗膜の緩和挙動は全体的にゆるやかであり、ふんい気の影響にも同様な傾向が認められる。沸水中と空気中では膨潤の有無の相違はあるが、沸水中では水の拡散による分子鎖の切断があり、一方空気中では酸化劣化による分子鎖の切断が考えられる。加熱空気中の劣化速度は沸水中の劣化速度にくらべると小さく、ポリマーの劣化における水の影響は大きい。

図-18 はアクリル・エポキシ樹脂塗膜の応力緩和挙動に及ぼすエポキシ樹脂量の影響を示す¹⁸⁾。エポキシ樹脂量の多いほど相対応力が大きく、緩和時間が長くなるの

図-17 熱硬化性アクリル塗膜の応力緩和に及ぼすふんい気の影響

1. ()内の数字はエポキシ樹脂量 (wt%) を表わす
2. 沸水, 空気中とも 98°C

は塗膜の橋かけ密度が増加するためである。この塗膜の応力緩和定数は表-4 のようになる。エポキシ樹脂量 0 wt% と 5 wt% の塗膜は一つの緩和速度定数 (10^{-2}) で表わされるが、10 wt% ブレンド塗膜では二つの速度定数 (10^{-2} と 10^{-3})、20 wt% ブレンド塗膜では三つの速度定数となり、その速度は次第に小さくなる。このように、緩和時間がいくつにも分離されるのは、塗膜の網目が強さの異なる結合から構成される不均一構造であることを示唆している。また図-16 には応力緩和測定から求めた $\log k$ 対 $1/T$ 関係を併記したが、活性化エネルギーはエポキシ樹脂量が 0 wt% のときは 30.9 kcal/mol で橋かけ結合の切断が生起しているのに対して、エポキシ樹脂量 10 wt% の塗膜は 6 kcal/mol と小さく、水素結合のような二次結合の切断が生起すると考えられる。

図-19 はエポキシ・尿素樹脂塗膜の応力緩和曲線に及ぼすふん囲気の影響を示す²⁰⁾。加熱空気中での測定は短時間側で応力が急激に低下するのに対して、熱水中での応力緩和は長時間側で応力の急激な低下が生じる。加熱空気中では化学緩和は生起しないが物理緩和だけが起こるのに対して、熱水中では初期緩和過程で分子鎖のセグメント運動による物理緩和が生じ、後半の緩和過程では網目鎖に対する水の化学的作用による分子鎖の切断などの化学緩和の生起が推定されている。表-5 は緩和実

図-18 アクリル・エポキシ樹脂塗膜の沸水(98°C)中における応力緩和曲線に及ぼすエポキシ樹脂量の影響
(図中の数字はエポキシ樹脂量 (wt%) を表わす)

図-19 エポキシ・尿素樹脂塗膜の応力緩和曲線に及ぼすふん囲気の影響
(尿素樹脂含有量 20 wt%)

の $f(0)$ から求めたヤング率 $E(0)$ の値を示し、空気中にくらべると、熱水中の $E(0)$ の値は小さく、水分子による可塑化効果が確認される²⁰⁾。

表-6 は 3 種類の塗膜の熱水中の最大緩和時間 τ_m 、網目密度 n_0 および活性化エネルギー E_a を示す^{20,21)}。エポキシ・尿素樹脂塗膜の n_0 はアクリル・メラミン樹脂塗膜 (溶剤型) より小さいが、 τ_m が大きく、3 種類の塗膜の中では最も安定している。エポキシ・尿素樹脂塗膜の橋かけ反応で生じたメチレン・エーテル結合は、アクリル・メラミン樹脂塗膜のメチレン・エステル結合よりも加水分解を受けにくいと考えられる。また、アクリル・メラミン樹脂では電着塗膜は溶剤型塗膜よりも n_0 、 τ_m が小さく、これは電着塗膜が溶剤型塗膜よりも耐水性の劣ることを示している。この 3 種類の塗膜の熱水中での活性化エネルギーは 25~26 kcal/mol で、いずれの塗膜も熱水中では水分子による橋かけ分子鎖の一次結合の切

表-5 エポキシ・尿素樹脂塗膜のゼロ時間におけるヤング率 (at 98°C)

尿素樹脂量 (%)	ゼロ時間におけるヤング率 $E(0)$ (dyn/cm ²)	
	空気中	98°C 水中
10	9.50×10^7	2.10×10^7
20	4.47×10^7	4.31×10^7
40	6.52×10^7	4.26×10^7

表-4 アクリル・エポキシ樹脂塗膜のエポキシ樹脂量と応力緩和定数

エポキシ量 (wt%)	A	$k_1 \times 10^2$ (min ⁻¹)	τ_1 (min)	B	$k_2 \times 10^3$ (min ⁻¹)	τ_2 (min)	C	$k_3 \times 10^3$ (min ⁻¹)	τ_3 (min)
0	1	1.63	61						
5	1	1.44	69						
10	0.284	1.22	82	0.708	1.18	848			
20	0.180	1.18	88				0.795	2.81	3,580
	0.023	8.82	11						

表-6 塗膜の熱水中における τ_m , n_0 , E_a

塗膜	硬化条件	τ_m (min)	$n_0 \times 10^4$ (mol/ml)	E_a (kcal/mol)
エポキシ・尿素樹脂 (尿素樹脂 20wt%)	180°C, 10 min	2,890 ¹⁾	4.75	25
アクリル・メラミン樹脂 (電着塗膜)	140°C, 60 min	140 ²⁾	3.03	26
アクリル・メラミン樹脂 (溶剤型塗膜)	140°C, 60 min	222 ²⁾	5.64	26

注 1) 98°C 水中にて

2) 90°C 水中にて

断が生起していると考えられる。

5. 塗膜の内部応力と水

塗液または溶融樹脂から剛体素地面上で塗膜が形成されるときには、塗膜と素地との収縮性の相違にもとづく内部応力が発生する²²⁾。この内部応力は塗膜のはがれ、割れ、そりなどの欠陥の発生に重大な影響を与えるだけでなく、塗膜が剛体素地からはく離した後でも、塗膜の内部構造に異方性を誘発しやすい²³⁾。

通常塗膜の形成は常湿下で行なわれるから、内部応力の発生に湿度は大きく影響するはずである。図-20 は木材(ヒノキ)に塗布した尿素樹脂系接着剤の硬化過程における内部応力と対数減衰率の変化を示す²⁴⁾。内部応力は塗布後最初は負の値を示すが、その後徐々に正の方向に変化し、対数減衰率の極大点付近から急激に上昇して一定値に達し、その後は、横ばいになる。塗布後一度内部応力の値が負になるのは、木材素地に溶剤が浸透して塗布表面側の膨潤により木材素地にそりを生じるためである。その後木材中に浸透した溶剤の蒸発に伴って木材素地のそりは減少し、接着剤の硬化により皮膜がゴム状態からガラス状態に転移する時点から、内部応力の急激な増加が始まる。高湿度で低湿度のときほど、内部応力の発生が早い。表-7 は椋代ら²⁴⁾が求めた木材用接着剤の内部応力に及ぼす温度と湿度の影響を示し、硬化時の温度が高く、湿度の低いほど内部応力は大きくなるが、同時に温度よりも湿度の影響の方の大きいことが認められる。

表-8 は塗料組成とその内部応力の関係を示し²⁵⁾、湿度の増加により内部応力は減少し、その低下率は塗料の種類により異なることが認められる。図-21 はエポキシ樹脂塗膜の内部応力に対する湿度の影響を示す²⁶⁾。湿度が 0% RH のときには内部応力は変化しないが、湿度が高いほど内部応力の低下は大きくなり、98~100% RH では無応力の状態を越えて反対方向の応力が発生する。

吸湿によって低下した内部応力は脱湿によって再び回復する。図-22 は湿度を下げたときの塗膜の内部応力の変化を示し²⁷⁾、膜厚が薄いほど内部応力の増加は大き

図-20 木片試料の両面に尿素樹脂系接着剤を塗布したときの接着剤層の内部応力と対数減衰率の硬化時間による変化

記号	温度°C	湿度%
●	30	33
○	30	75
△	50	38
×	50	78

表-7 内部応力に及ぼす硬化温度と硬化湿度の影響

接 着 剤	$\frac{\sigma_{L50}}{\sigma_{L30}}$	$\frac{\sigma_{H50}}{\sigma_{H30}}$	$\frac{\sigma_{L30}}{\sigma_{H30}}$	$\frac{\sigma_{L50}}{\sigma_{H50}}$
尿 素 樹 脂	1.07	1.67	5.00	3.19
フ ェ ノ ール 樹 脂	1.46	1.79	3.43	2.80
レゾルシンノール樹脂	1.69	2.41	5.22	3.67
ポリ酢酸ビニルエマルジョン	1.96	0.67	4.68	13.75

σ_{L50} , σ_{H50} : それぞれ 50°C, 38%RH および 50°C, 78%RH で 2,000 min 硬化した接着剤層内の内部応力

σ_{L30} , σ_{H30} : それぞれ 30°C, 33%RH および 30°C, 75%RH で 2,000 min 硬化した接着剤層内の内部応力

い。Croll²⁸⁾ も塗膜の内部応力に及ぼす湿度の影響は、膜厚の薄い領域で大きいことを認めている。図-23 はエ

表-8 塗料組成と塗膜の内部応力 (at 60°C)

塗料	組成	相対湿度 (%)	膜厚 (cm)	内部応力 (kg/cm ²)
ポリエステル樹脂塗料	ポリエステルワニス 100	5	0.002	4.40
	ポリエステルワニス希釈剤 10	50	0.002	1.93
	硬化剤 0.5			
	促進剤 1			
ポリウレタン樹脂塗料	ポリウレタンクリヤー 100	5	0.003	4.84
	ポリウレタン硬化剤 100	50	0.004	3.12
アミノアルキド樹脂塗料	アミノアルキドクリヤー 100	5	0.004	7.19
	硬化剤 10	50	0.004	5.83
ニトロセルロースラッカー	ニトロセルロースラッカー 100	5	0.002	27.64
	クリヤー 50	50	0.003	5.98
	シンナー

図-21 エポキシ樹脂塗膜の内部応力に及ぼす湿度の影響
(図中の数字は相対湿度 %RH を表わす)

ポキシ樹脂塗膜の吸・脱湿過程における内部応力の変化を示す²⁹⁾。乾燥時に正の値を示していた内部応力が、吸湿後負の値になるのは吸湿により塗膜が膨張するためである。脱湿により内部応力の値は回復するが、もとの値にはもどらない。これは吸湿膨張時に水素結合などの二次結合が切断すると、脱湿時には分子鎖セグメントがその位置で安定化するためと考えられる。

塗膜の吸湿は温度上昇に伴う熱膨張にも影響を及ぼす。図-24 はアルキド・メラミン樹脂塗膜の熱膨張曲線を示す³⁰⁾。この測定は常温・常湿 (20°C, 60~65% RH) から開始しているため、温度上昇による熱膨張曲線は最初減少し、極小を経て増加する。最初の収縮は脱湿の影

図-22 湿度低下により発生した塗膜の内部応力 (55%RH→15%RH)

響によるもので、温度差で 20°C、湿度で 10% RH 以下になると脱湿はほぼ完了し、熱膨張曲線は直線的に増大する。熱硬化性塗膜の内部応力は T_g 以下のガラス状態における熱ひずみ ϵ_T によるもので図-24 の PQ に相当するが、吸湿により OQ だけ緩和されるので、観測される見かけの内部ひずみ ϵ は OP になる。したがって、OQ は吸湿による緩和ひずみ ϵ_H であり、図-25 はアルキド・メラミン樹脂塗膜の ϵ_H と顔料濃度の関係であ

図-23 エピコート 1004 塗膜の吸・脱湿による内部応力の変化

- 注 1) 実線は吸湿過程, 点線は脱湿過程を示す。
 2) 図中の数字は樹脂 100 g に対する硬化剤添加量 (g) を示す。
 3) ↓印は 100% RH の humidity box に入れたことを示す。

図-24 アルキド・メラミン樹脂塗膜の熱膨張曲線

- A: クリヤー塗膜
 B: TiO_2 (15 vol%) 含有塗膜

る³⁰⁾。 ϵ_H は顔料濃度の増加とともに小さくなり、特にタルクやグラファイトのような偏平粒子の添加は、低顔

図-25 アルキド・メラミン樹脂塗膜の吸湿緩和ひずみに及ぼす顔料の影響

料濃度でも ϵ_H の減少が大きい。フェノール樹脂・ポリビニルブチラール (PVB) 塗膜の熱膨張でも同様な現象が認められている³¹⁾。

ϵ は ϵ_T から ϵ_H を差し引いた値として、次のようになる。

$$\epsilon = \epsilon_T - \epsilon_H = \Delta\alpha \cdot \Delta t - \epsilon_H \quad (7)$$

ここで、 $\Delta\alpha$ は塗膜と素地との線膨脹係数の差、 Δt は T_g と測定温度の差である。図-26 はアルキド・メラミン樹脂の顔料添加塗膜³⁰⁾、図-27 はフェノール樹脂・

図-26 内部ひずみの実測値と計算値の対比 (1)

1. 試料：アルキド・メラミン樹脂系塗膜
2. 実線は計算値で、○, △, ×印は実測値を示す。

図-27 内部ひずみの実測値と計算値の対比 (2)

- 注 1) 試料：フェノール樹脂・ポリビニルブチラル系塗膜
- 2) 実線は計算値を、○印は実測値を示す。

PVB 塗膜³¹⁾の (7) 式による計算値と実測値の関係を対比したもので、両者はよく合致している。

図-28 はガラス板塗装膜を水中に浸セキしたときの内部ひずみの変化を示す³²⁾。NC ラッカー、ポリエステル樹脂およびポリウレタン樹脂塗膜では短時間の吸水により塗膜の収縮ひずみを打消して、塗膜内に無ひずみ状態になり、その後の吸水によって 0.5% 以下のごく小さい膨潤ひずみを生じる。これに対して、アミノアルキド樹脂塗膜は吸水初期から大きい膨潤ひずみを示し、約 3% に達する。

佐藤ら³³⁾は鋼板にエポキシ樹脂クリヤーを塗装した試験片を水中に浸セキしてその付着性を評価し、付着性と塗膜の物性値との関連性について検討している。その結果によると、エポキシ樹脂塗膜の湿潤付着性は吸水膨潤応力と関係があり、吸水膨潤による発生応力が小さく、応力緩和性の大きい塗膜ほど湿潤時の付着性が良いという。

6. あとがき

水は塗膜の形成から劣化に至る過程を通して密接な関係があり、塗膜の性能に大きな影響を与えている。ここではクリヤー塗膜の物性に及ぼす水の影響についてまとめてみたが、顔料添加塗膜の物性に及ぼす水の影響については、前に本誌^{34,35)}に記述しているので割愛した。また水は塗膜の付着性にも大きな影響を及ぼしているが、それについては拙著³⁶⁾を参照願いたい。

文 献

- 1) 佐藤弘三：“塗装の事典”，p.230, 朝倉書店 (1980)
- 2) 今井丈夫：表面, 15, 696 (1977)
- 3) 今井丈夫：色材, 53, 713 (1980)
- 4) H. Fujita, A. Kishimoto: *J. Polym. Sci.*, 28, 547 (1958)
- 5) 藤田 博：材料試験, 7, 126 (1958)
- 6) G. Phillips: *I. Oil Colour Chem. Assoc.*, 44, 575 (1961)
- 7) H. Williams: *J. Oil Colour Chem. Assoc.*, 44, 713 (1961)
- 8) 小管詔雄：塗装工学, 14 [1], 4 (1979)
- 9) 佐藤弘三：“概説塗料物性工学”，p.177, 理工出版社 (1973)
- 10) 藤本輝雄, 井上幸彦：高分子化学, 17, 436 (1960)
- 11) 井上幸彦, 藤本輝雄：色材, 33, 302 (1960)
- 12) M. B. Roller, J. K. Gillham: *J. Coat. Technol.*, 50 [636], 57 (1978)
- 13) P. J. Flory: *J. Chem. Phys.*, 18, 108 (1950)
- 14) A. V. Tobolsky, I. B. Prettyman, J. H. Dillon: *J. Appl. Phys.*, 15, 324 (1944)
- 15) A. V. Tobolsky, V. Johnson, W. J. Mac Knight: *J. Phys. Chem.*, 69, 476 (1965)
- 16) 村上謙吉編：“高分子の化学レオロジー”，朝倉書店 (1965)
- 17) A. V. Tobolsky, K. Murakami: *J. Polym. Sci.*, 40, 443 (1959)
- 18) 箱崎順一, 橋本 哲, 東村栄之助：材料, 16, 484 (1967)
- 19) 箱崎順一, 橋本 哲, 東村栄之助：材料, 16, 487 (1967)
- 20) 小管詔雄, 津川俊一：高分子論文集, 32, 252

図-28 ガラス板塗装膜の水浸漬時における内部ひずみの変化

- (1975)
- 21) 小管昭雄：高分子論文集, 35, 131 (1978)
 - 22) 佐藤弘三：“塗膜の付着”, p.49, 理工出版社 (1981)
 - 23) 藤本輝雄, 井上幸彦, 小島陽之助：工化, 63, 851 (1960)
 - 24) 棕代純輔, 梶田 熙, 矢田茂樹：日本接着協会誌, 9, 58 (1973)
 - 25) 福山万次郎：材料, 18, 851 (1969)
 - 26) S. A. Shriener, T. A. Volkova, A. S. Arvan : *Lakokras. Mater. Primen.*, [5], 32 (1968)
 - 27) J. L. Prosser : *Mod. Paint Coat.*, 67 [7], 47 (1977)
 - 28) S. G. Croll : *J. Coat. Technol.*, 51 [659], 49 (1979)
 - 29) 佐藤弘三, 井上幸彦：色材, 32, 349 (1959)
 - 30) 井上幸彦, 小島陽之助, 佐藤弘三：工化, 61, 1350 (1958)
 - 31) 佐藤弘三, 井上幸彦：色材, 31, 337 (1958)
 - 32) 中戸莞二, 白石信夫, 梶田 熙：木材学会誌, 9, 6, 225 (1963)
 - 33) 佐藤忠明, 中谷栄作, 木暮英雄：色材, 54, 333 (1981)
 - 34) 佐藤弘三：色材, 46, 261 (1973)
 - 35) 佐藤弘三：色材, 54, 490 (1981)
 - 36) 佐藤弘三：“塗膜の付着”, p.169, 理工出版社 (1981)

協賛関係

第8回腐食防食工学入門講習会

主催 (社)腐食防食協会

協賛 (社)色材協会 他

日 時 昭和57年7月21日(水), 22日(木), 23日(金) 9:30~16:30

会 場 オームゼミナール (東京都千代田区神田錦町3-1 (株)オーム社内 Tel. 03 (233) 0641)

プログラム

7月21日(水)

1. 腐食と防食技術 (東京理科大 岡本 剛)
2. 腐食の原理
 - 形態からみた各種の腐食とそのメカニズム (東大生 研 増子 昇)
 - 機械的因子を持つ各種の腐食 (大阪府立大工 山川 宏之)
3. 防食の理論と方法 (日本防食工業 小林豊治)

7月22日(木)

4. 特定環境における腐食
 - 高温腐食 (日本冶金工業 根本力男)

●露点腐食 (住友金属工業 長野博二)

●大気, 海水, 淡水腐食 (川崎製鉄 久野 忠)

5. 耐食材料の特長と使い方

●ステンレス系耐食材 (日本冶金工業 遅沢浩一郎)
7月23日(金)

●非鉄系耐食材 (古河電気工業 小泉達也)

6. 防食技術の実践

- 設備装置の設計における防食技術の実践 (東洋エン ジニアリング工業 篠原孝順)
- 化学工場における防食技術の実践 (味の素 鈴木紹 夫)

7. 腐食診断法 (日本鋼管 松島 敏)

参加費 会員および協賛学協会会員 25,000 円, 非会員 35,000 円, 学生会員 5,000 円

申込締切 昭和57年7月16日までに申込んだ方にはテ キストを前送します。定員 50 名

申込先 (社)腐食防食協会 (東京都千代田区神田神保町 2-23 千 101) Tel. 03 (261) 3275