

ポリウレタン樹脂塗膜の透湿性

今村 浩人・中戸 莞二

Moisture Permeability of Polyurethane Resin Paint Film.

Hiroto IMAMURA and Kanji NAKATO

目 次

要 旨	230	(a) 蒸気圧と透湿性	
はじめに	230	(b) 塗膜厚さと透湿性	
1. 実験方法	231	(c) 温度と透湿性	
(a) 透過係数の求め方および装置		引用文献	236
(b) 試料塗膜の作成		Résumé	236
2. 実験結果	234		

要 旨

ポリウレタン樹脂塗膜の透湿性を圧力法により測定した。試料塗膜を 80°C で 30hrs. 以上加熱処理すると、透過係数 P はくり返し実験に対してよい再現性を示した。また赤外線吸収スペクトルによれば加熱処理を受けた試料は遊離-NCO 基が著しく減少していることがわかった。

透過速度および透過係数と蒸気圧の関係をえた。透過速度は低蒸気圧範囲では蒸気圧の増加にしたがって直線的に増加すると思われるが、高い蒸気圧範囲では Fick の拡散法則から逸脱する。ポリウレタン樹脂塗膜の P は水蒸気圧が約 0.4cmHg 以下では $9.60 \times 10^{-8} \text{cc}/(\text{cm} \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg})$ である。

透過速度の塗膜厚さ (0.006cm~0.03cm) に対する変化、および透過のための活性化エネルギーも求めた。

は じ め に

木材塗装の目的はいうまでもなく木材および木質材料の美観を増し、欠点を補うことであるが、塗装木材が吸脱湿する場合、木材の異方的な大きい膨張縮収と塗膜の等方的な比較的小さい膨縮の差異により、両者の界面に発生する応力によって塗膜にクラックを招き、塗膜のはがれを生じることがあり、塗装の目的を果し得ない。この意味から、塗膜の水分に対する性質を解明することは重要であり、塗膜の透湿性は吸湿膨縮性、水分と弾性および粘弾性などとともに特に重要である。ところが一般にポリマー皮膜の透湿性については基本的な資料が不足しており、なかでも塗膜の透湿性に関する研究はほとんど行なわれていない現状である。そこでわれわれは種々の秀れた性質をもち、木材塗料として注目されているポリウレタン樹脂の塗膜を試料として、まず透湿装置、試料作製法などの実験方法の検討を行ない、塗膜の透湿性と塗膜厚さ、蒸気圧および温度の関係などについて検討した。

この研究にあたってご指導をいただいた京都大学木材工学研究室の名位、赤外線吸収スペクトルをとっていただいた当時大学院学生の谷口麟氏、および供試塗料を提供下さったKK関西ペイントに感謝の意を表します。

1 実験方法

(a) 透過係数の求め方および装置

透過係数は次の拡散に関する Fick の第二法則から発展させられる。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (1)$$

ここに C : 拡散媒中の拡散質の濃度 cc/cm^3 , t : 時間 sec , x : 拡散距離 cm , D : 拡散係数 cm^2/sec . (1)式は定常状態下の薄い皮膜では、さらに簡単にされ、濃度 C とこれに対応する蒸気圧 p cmHg を溶解度係数 S $\text{cc}/\text{cm}^3 \cdot \text{cmHg}$ で関係づける Henry 法則がなりたつ。すなわち

$$C = Sp \quad (2)$$

(2) 式を (1) 式に適用することによって、次の実用的な式が導かれている。¹⁾

$$P = S \cdot D \quad (3)$$

ここに P : 透過係数 $\text{cc}/(\text{cm} \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg})$ (拡散質が水分の場合、透湿係数) また次式も一般に用いられている。

$$Q = P \frac{p_1 - p_2}{l} \cdot A \cdot t \quad (4)$$

ここに Q : 時間 t sec の透過量 (標準状態における蒸気の体積) cc , p_1, p_2 : 皮膜の低圧側および高圧側の蒸気圧 cmHg , A : 皮膜の透過面積 cm^2 , l : 皮膜厚さ cm 。

多くの透過実験で (4) 式を用いているが、この式には二つの仮定が含まれている。すなわち、(2) 式の Henry の法則が適用できることと、皮膜内での濃度分布が直線的であることである。

透過係数 P を求める方法は、直接的なものと間接的なものに大別される。前者は主として (4) 式を用いて定常状態の P を求める方法で、測定装置によってカップ法 (重量法) と圧力法に分けられる。後者は吸脱着の実験で平均拡散係数 $\bar{D}$ を、吸着等温線から S を求めて、(3) 式から P を算出する方法であるが、この方法で求められる P は非定常状態の P というべきものである。さらにカップ法、圧力法について簡単に述べる。カップ法は、乾燥剤を軽金属製のカップに入れ、その口に試料皮膜を固定し、これを恒温恒湿槽におくことによって皮膜上下の湿度の差を一定に保つ。そして一定時間ごとにカップ全体の重量減少を測定して、これを透過量 Q とする。この方法は実験の容易さや実用的なデータが得られることから多くの透湿実験で用いられているが、反面、透湿量の少ない試料の場合には不適当な点も多いとされている。一方、圧力法には数種のタイプがあるが、一般的には真空系内の皮膜の一方の表面にある蒸気圧を与え、他面を蒸気圧ゼロに保ったままで透過した水分を時間的に圧力計で測定する。

本実験ではこの種の装置のうち、Rouse²⁾ によるものとはほぼ同型の装置を使用した (Fig. 1)。この装置のセル以外はパイレックスガラスでつくられている。 H の部分のガラス管外壁には間にニクロム線を均等に巻きこんだ石線テープを巻き、この部分を測定時に一定温度にした。セル C は二つの金属 (ステンレス) の部分よりなり、両者の間に試料 F をパッキングを介して上下からネジ締めすることによって固定し、試料の外周は水銀でシールした。このようにして試料をセットし、装置全体を約 6hrs, 10^{-3}cmHg 程度の減圧下で乾燥する。希望する水蒸気圧を恒温水槽内のフラスコ V で発生させ、

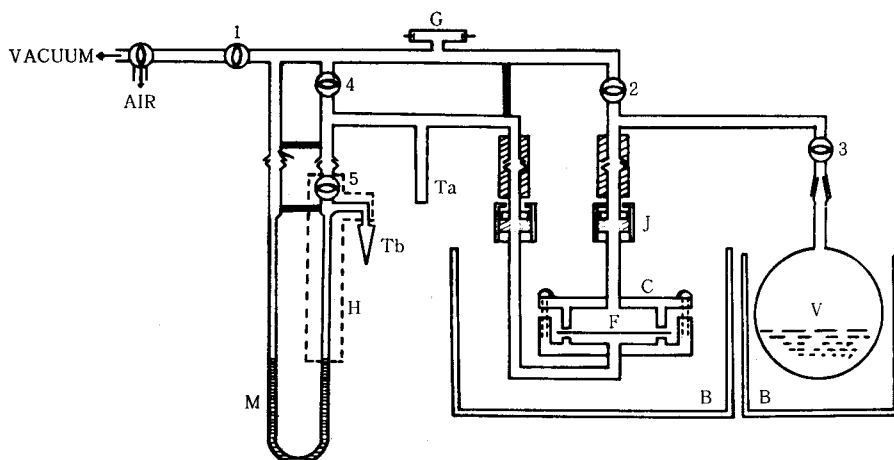


Fig. 1 Permeation apparatus

- | | |
|-----------------|--------------------------------------|
| 1~5: stopcock | G: Geissler's tube |
| V: Vapor source | Ta and Tb: traps |
| C: cell | H: heating mantle |
| F: film | M: mercury manometer |
| J: joint | B: temperature controlled water bath |

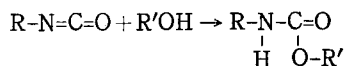
活栓 1, 2, 4, を閉じ 3 を開き, 試料を透過した水蒸気をドライアイス-アセトン混合液で冷却したトラップ T_b で凝縮させる。この水を, 一定時間ごとに T_b と H を等しい温度 (40°C) に保つことによって水蒸気に変え, 水銀マンノメーター M に示された圧力差をカセットメーター ($1/20\text{mm}$) で読みとる。以上の操作の間 T_a を冷却して水蒸気を捕集し, 測定が終れば T_a に温水を, T_b に冷却剤を挿入して水蒸気を T_a から T_b に移動させる。この操作をくり返して, マノメーターの圧力差を時間軸に対してプロットして透過曲線をうる。なお透過係数 P は (4) 式から導かれた次の式によって求めた。

$$P = \frac{4p_M}{dt} \cdot \frac{l}{p_a} \cdot \frac{V}{A} \cdot \frac{273}{76T} \text{ [cc/(cm} \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg)]} \quad (5)$$

ここに $4p_M$: マノメーターの増加量 cmHg , p_a : 湿潤側の蒸気圧 cmHg , V : 活栓 5 からマンノメーター右側の水銀上端までの容積 cm^3 , T : 絶対温度 $^\circ\text{K}$ 。したがって $4p_M/dt$ は定常状態における透過曲線の勾配として得られる。

(b) 試料塗膜の作成

ポリウレタン樹脂塗料にはバイエル社製のデスモデュールとデスモフエンよりなる 2 液性を用いた。デスモデュールは $-\text{NCO}$ 基を, デスモフエンは $-\text{OH}$ 基を含み, 次のように反応して硬化する。



デスモデュールはデスモデュール L を, デスモフエンはデスモフエン 800 を用いた。

単離塗膜の作成にあたって問題になるのは, 塗膜表面の平滑度, 厚さの均一性, 気泡の残存および硬化ひずみの発生などである。本実験ではいくつかの方法を試みたが, 優れたものとして次の方法をとった。すなわち, シヤーレ中の水銀上に所定配合比のデスモフエンとデスモデュールを酢酸エチルで希釈した塗液を注入し, 活栓を開いたデシケーター中で徐々に硬化させる方法である。

この方法で得た同一塗膜試料について, くり返し透湿実験を行なって得られた P はかなりのばらつきを示した。これは塗膜の硬化反応が不十分なことによるものと考えられる。例えば V. Stannet は

Table 1 Permeability coefficient P of annealed polyurethane resin paint films.

Film thickness cm			0.0110	0.0174			0.0145
Temperature °C			30	30			30
Water vapor pressure cmHg			2.24	2.67			1.87
Treatment			None	75°C			80°C, 43hrs
				1hr	2hrs	4hrs	
$P \times 10^8$	Times of repeated test	1	5.68	7.30	3.87	3.33	4.10
		2	4.26	11.41	4.19	3.65	4.10
		3	4.90	7.92	3.81	3.31	4.10
		4			3.87		4.10
		5			3.24		4.30

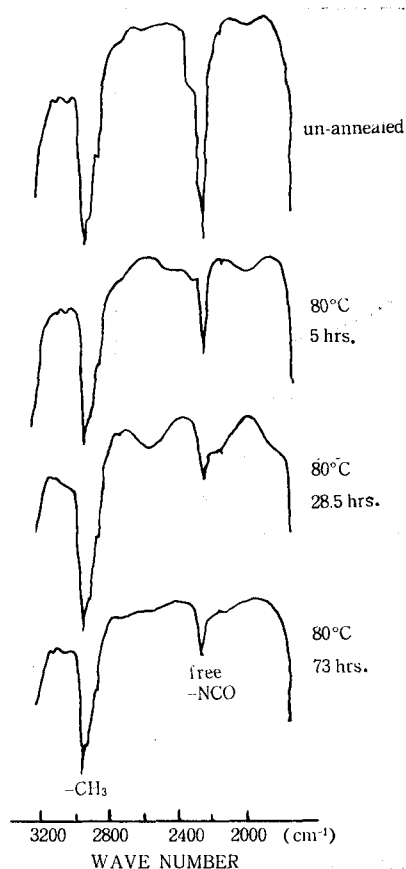


Fig. 2 Infrared absorption spectra of free -NCO groups of annealed polyurethane resin paint film

ポリメチルメタクリレートの透過実験で、試料を焼きなますことによって実験値の高い再現性を得ている。また Fujita らはポリ酢酸ビニルを焼きなますと再現性のある粘弾性のデーターが求められると述べている。本供試塗膜の硬化がウレタン結合の進行によるものであるので、この反応を促進するために塗膜を加熱処理した。すなわち、作成された塗膜を 75°C で 1~4 hrs あるいは 80°C で 43hrs 恒温器中で加熱し、これらの試料を透湿実験にくり返し供試した。結果は Table 1 に示す通りで、処理によって透過係数の再現性が高くなる。またこのことがウレタン結合の進行によるもの

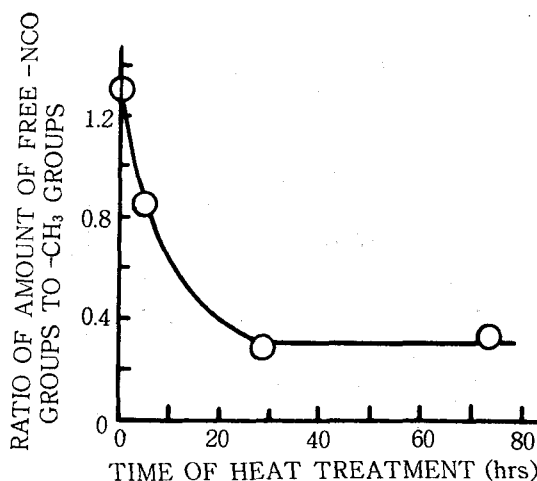


Fig. 3 Relation between diminution of free-NCO groups and time of heat treatment

であるかどうかを検討する目的で、無処理および加熱処理時間（処理温度：80°C）を異にする厚さ約20 μ の試料の赤外線吸収スペクトル（Fig. 2）を求めた。すなわち、未反応遊離イソシアネート基の吸収の大きさをデスマジュールに一定割合で存在すると思われる $-\text{CH}_3$ 基の吸収の大きさに対する比として求め、これを未反応の尺度とみなした。結果は Fig. 3 に示すように、遊離イソシアネート基は80°Cの処理によって急速に減少し、処理時間30hrs以上ではほぼ一定になる。しかし完全には消滅しないが、これは2成分の配合比にもよるものであろう。なお Table 1 において、0.0174cm 厚さの塗膜の場合、75°Cの加熱処理時間の増加で P が減少している。これは処理時間が長いほど塗膜の内部構造がより密になり、透湿が困難になるためであろう。以上のようにポリマー塗膜は形成されたのちも常に変化し安定したものではない。したがって透湿実験が塗膜のどの状態で行なったかということが重要である。本実験では試料の比較的安定した状態をうるため、作成塗膜を実験に先だち30~40 hrs, 80°Cで加熱することとした。

2 実験結果

(a) 蒸気圧と透湿性

塗膜厚さ0.0145cm, 30°Cにおける透湿実験の結果を透過速度 F および透過係数 P と塗膜乾湿両面間の蒸気圧差（湿潤側蒸気圧） p_a に対して示すと Fig. 4 の通りである。

ここに F は(5)式の $4p_m/4t$ であり、 P は(5)式によって求めた。

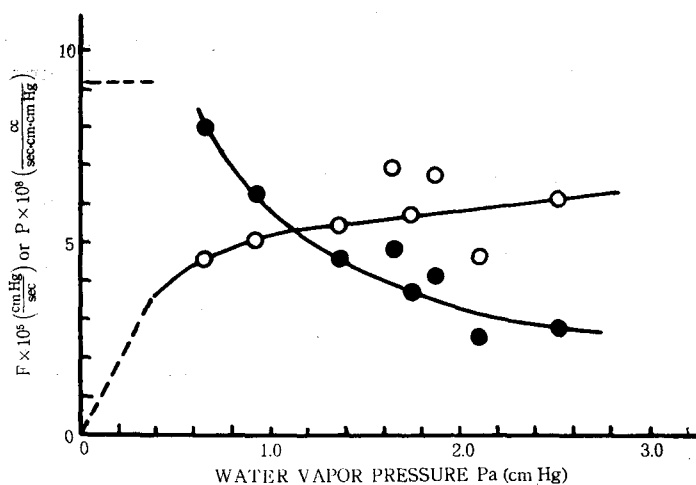


Fig. 4 Relations between permeation rate F or permeability coefficient P and water vapor pressure P_a of film thickness 0.0145cm at 30°C

○ : permeation rate. ● : permeability coefficient

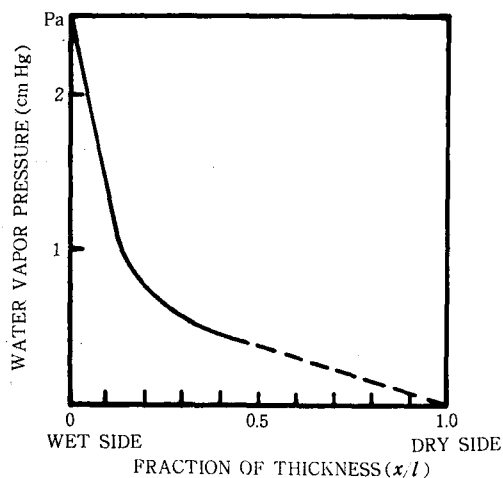


Fig. 5 Gradient of water vapor pressure within polyurethane resin paint film in steady state at 30°C

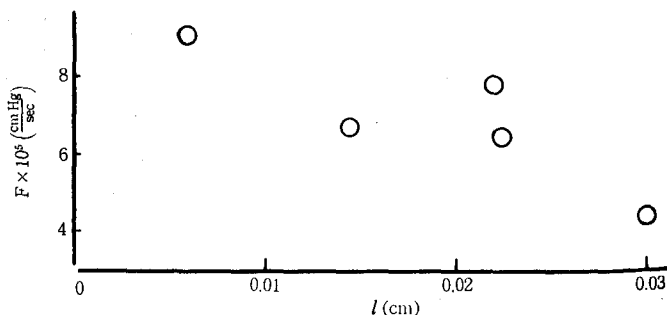


Fig. 6 Relation between permeation rate F and film thickness l when $P_a = 1.87\text{cmHg}$ at 30°C

また Fig. 5 には定常状態における塗膜中の蒸気圧分布曲線を示す。これは Rouse の次式から求めた。

$$x = l(1 - F_p/F_{pa}) \quad (6)$$

ここに l : 皮膜厚さ cm, F_p , F_{pa} : 皮膜の湿潤側表面(ここの蒸気圧 p_a) およびそれから皮膜中へ x の位置(蒸気圧 p) の透過速度。

本実験では蒸気圧 0.65cmHg 以下での透湿実験を行っていないが、各種ポリマー皮膜の水の拡散についての報告によれば、低蒸気圧範囲で F は p_a と直線関係にあるものと思われる。したがって蒸気圧が約 0.4cmHg 以下では Fick の拡散の法則に従うが、それ以上ではこれから逸脱し、さらに高い蒸気圧範囲では F は新たな直線関係で蒸気圧の増加に従って増加することがわかる (Fig. 4)。同様のことは塗膜中の蒸気圧分布 (Fig. 5) をみても理解できる。

すなわち、蒸気圧分布曲線においても二つの直線部分とこれらをつなぐ曲線部分とからなっている。しかも Fig. 5 に示す $p-x/l$ 曲線は、ポリウレタン塗膜中の水蒸気拡散が困難であることを意味する。

次に Fig. 4 に示した P は Fick の法則に基づく (5) 式で算出した。したがってこの P は F/p_a が一定であり、Fick の法則に従うとみなした低蒸気圧範囲で適用されるものであり、 p_a が約 1.3cmHg 以上でも dF/dp_a が一定となり、ここでは部分的に Fick の法則に従うと思われるが、 P は一定とならない、 p_a が約 1.3cmHg 以上の範囲での $F-p_a$ の直線部分を原点に移してみると、 P は $0.653 \times 10^{-8} \text{cc}/(\text{cm} \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg})$ である。 p_a が約 0.4cmHg 以下の範囲において P は $9.60 \times 10^{-8} \text{cc}/(\text{cm} \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg})$ である。

(b) 塗膜厚さと透湿性

蒸気圧 1.87cmHg, 温度 30°C における塗膜厚さ l に対する透過速度 F の変化を Fig. 6 に示す。供試の l の範囲 (0.006cm~0.03cm) においては多少の散布を伴うがほぼ直線的に減少する。一般に皮膜が厚くなるにしたがって、皮膜の形成時に不均一な内部構造が生じやすく、これが透湿速度に影響すると考えられる。

(c) 温度と透湿性

塗膜厚さ 0.006cm 蒸気圧 1.87cmHg における透湿係数の温度依存性を検討するために $\log P - 1/T$ を Fig. 7 に示した。また、同図に比較のため、デスモフェン 1100 による厚さ 0.013cm のポリウレタン樹脂塗膜について得た結果を併せ示した。

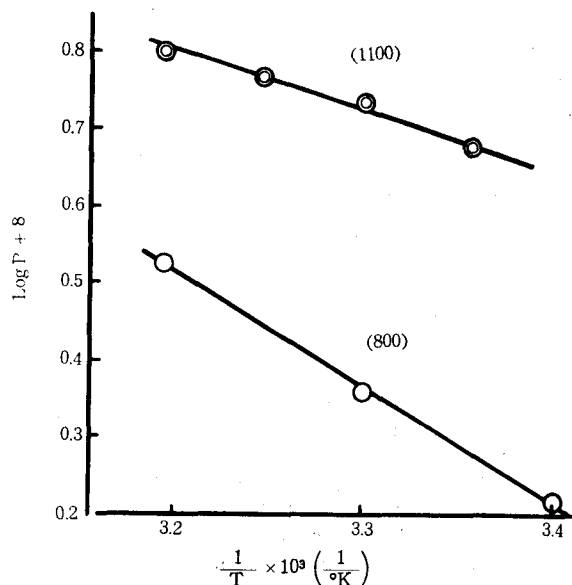


Fig. 7 Temperature dependence of permeability coefficient P .

(1100), (800): kinds of desmophen used

Table 2 Activation energy E_p for permeation

MATERIAL	E_p cal/mol
Polystyrene	0
Polyvinyl chloride-acetate (commercially produced)	4,000
Polyvinyl chloride-acetate (laboratory)	2,350
Polyvinyl chloride	2,350
Polyethylene (calendered)	8,000
Polyethylene (cast)	10,200
Rubber hydrochloride	12,800
Polyvinylidene chloride	17,500

by Doty²⁹

図から求めた透過のための活性化エネルギー E_p は、デスモフェン 800 による塗膜で 6900cal/mol, 1100 による塗膜で 3400cal/mol であり、前者の透過が困難であることを示している。このことは 1100 の塗膜が 800 のそれよりもヤング率が低く (前者: 1.30×10^{10} dyne/cm², 後者: 1.62×10^{10} dyne/cm²)⁸⁾, 架橋度も比較的低いとされていることとよく一致する。なお Doty は各種のポリマーについての E_p を表示している (Table 2)。これに比べてデスモフェン 800 によるポリウレタン樹脂塗膜の E_p は、難透湿性である結晶性物質 (polyvinylidene chloride, rubber hydrochloride, polyethylene) に次ぐ大きさである。これは供試塗膜が加熱処理を受けていることにもよるものであろう。

引用文献

- 1) Crank, J.: Mathematics of diffusion. 179~185 (1956)
- 2) Rouse, P.E.: J. Am. Chem. Soc. **69** 1068 (1947)
- 3) Stannett, V.: Am. Chem. Soc. division of organic coating and plastics chemistry 179~185 (1965)
- 4) H. Fujita, and A. Kishimoto: J. Poly. Sci. **28** 547 (1958)
- 5) Hauser, P.M. and McLaren, A.D.: Ind. Eng. Chem. **40** 112 (1946)
- 6) Taylor, R.L.: Ind. Eng. Chem. **28** 1255 (1936)
- 7) Morgan, P.W.: Ind. Eng. Chem. **45** 2296 (1953)
- 8) 中戸・青山・鈴木: 木材誌, **12**, 85 (1966)
- 9) Doty, P.M.: Ind. Eng. Chem. **16** 686 (1944)

Résumé

Moisture permeability of polyurethane resin paint film was investigated by using an apparatus of pressure method.

The samples used in this experiment were annealed for 30 hrs or more at 80°C. Because they showed a quite good reproduction of the value of permeability coefficient P in several repetitions of its measurement, while the un-annealed indicated a wide distribution of P. In addition to it, the execution of infrared absorption measurement revealed that the amount of free -NCO groups in the polyurethane resin paint film was strikingly diminished by heat treatment, and that it became constant when the sample was heated under the condition above described or more severe conditions.

The relation between permeation rate and water vapor pressure, and the relationship between permeability coefficient and water vapor pressure were examined. The permeation rate in low vapor pressure seemed to increase linearly with vapor pressure, but this relation was not seen in the range of high vapor pressure. Therefore Fick's diffusion law is significant in a low vapor pressure.

P for polyurethane resin paint film was estimated to be 9.60×10^{-6} cc/(cm. sec. cmHg) below the water vapor pressure of about 0.4cmHg.

The graph of permeation rate versus film thickness (0.006cm~0.03cm) and the activation energy for permeation were also sought and determined, respectively.