

塗装木材の内部応力に関する研究 Ⅲ

塗膜形成過程に発生する応力について

福山 万治郎・浦上 弘幸

MANJIRO FUKUYAMA and HIROYUKI URAKAMI: Studies on the internal stresses in finished wood. 3. On the stresses developing during the formation of paint films coated on wood surface.

摘要 本報は塗装木材の塗膜内部に発生する内部応力を明らかにすることを目的として、前報^{1),2)}と同じ組成および配合比の4種の木材用塗料を用い、塗膜形成過程に発生する応力の経時変化を測定したものである。測定装置は Fig. 1, 試験片は Fig. 4 に示す形状および寸法のヒノキ曲げ試験片で、塗装試験片のたわみを阻止するに要する荷重を測定し、(2)式から応力を計算した。

得られた主な結果を要約すると次の通りである。

1) 塗膜形成過程に発生する応力は次の3つ、④塗布時の塗料と木材との温度差にもとづく正の応力(木材温度が高い場合、塗布面側:凹)、つづいて⑤塗料膨潤成分の木材中への浸透にもとづく負の応力(塗布面側:凸)、さらに③硬化のさいの塗料の容積収縮にもとづく正の応力(塗布面側:凹)、に区別できる(Fig. 6~9)。

2) 重合硬化型のポリエステル樹脂塗料の膨潤および収縮応力は乾燥条件 60°C, R. H. 30%の場合を除くと4供試塗料の中では最小である(Fig. 8, 9, Table 1, 2)。

3) 溶剤揮散硬化型のニトロセルローズ・ラッカー塗料は若干の可塑剤を含有し、しかも溶剤の揮散が著しいのでポリエステル樹脂塗料に次いで膨潤および収縮応力が小さい(Fig. 8, 9, Table 1, 2)。

4) 付加重合硬化型のポリウレタン樹脂塗料では膨潤応力に比較して収縮応力が小さいために負の応力経過をたどり、応力の逆転が生じない。なお、この塗料は乾燥条件によって短時間側と長時間側に負の最大応力の存在することが予想される(Fig. 8, 9, Table 1, 2)。

5) ブチル化尿素樹脂やメラミン樹脂を含有する脱水縮合硬化型のアミノアルキッド樹脂塗料は4供試塗料の中で最大の膨潤および収縮応力を発生し、しかも応力の逆転や硬化の終了に最も長時間を要する。なお、乾燥条件 60°C, R. H. 50%の場合には他の乾燥条件に比較して膨潤および収縮応力が最も低い(Fig. 8, 9, Table 1, 2)。

I 緒 言

前報^{1),2)}では塗装木材の塗膜内部に発生する内部応力を明らかにすることを目的として、木材用塗料として一般によく使用されている4種の塗料を用いて、まず塗膜形成過程に発生する収縮応力、ならびに熱応力の原因となる塗膜の熱膨張などについて検討したが、既述のように^{1),2)}木材塗装の場合には塗料の膨潤成分によって生じた木材の膨潤応力も塗膜内に発生する内部応力の消長に重要な影響を及ぼすことが予想される。

そこで本報では、則元³⁾の装置に若干の改良を加えた“水銀バランス型曲げ応力測定装置”を用いて、

木材表面に塗布した塗料の塗膜形成過程に発生する応力の経時変化を明らかにし、それらについて2, 3の考察を行なったので、その結果を報告する。

II 測定装置

Fig. 1は“水銀バランス型曲げ応力測定装置”を、また Fig. 2はそれらのリレー回路を模式的に示したものである。この装置は負荷または除荷に水銀を利用したもので、試験片に生じたたわみが負荷として天秤の片側に作用すると、リレーの働きによってそれに対応する同荷重の水銀が除去されて天秤のバランスが自動的に保持できるようにしたものである。換言すると

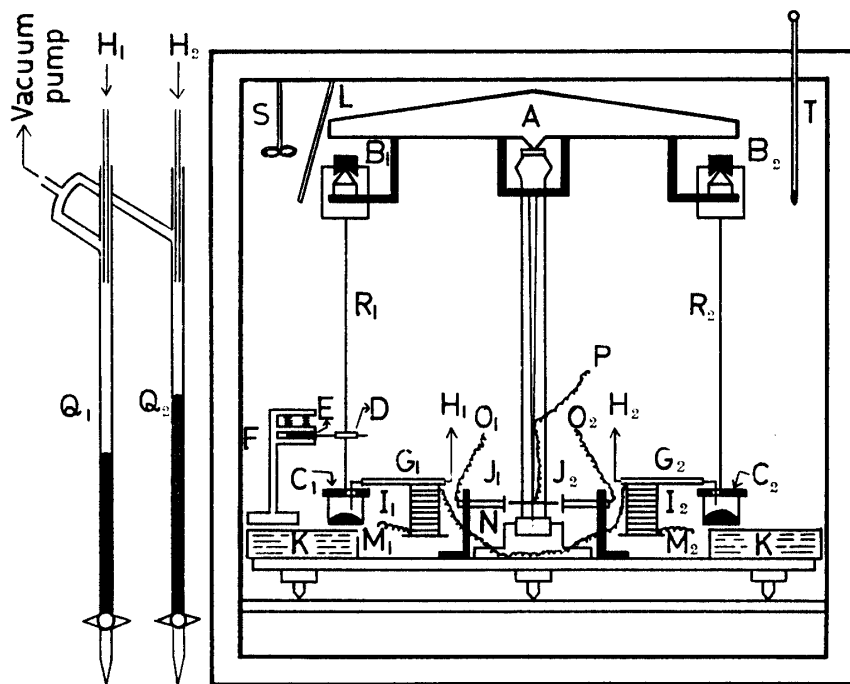


Fig. 1. Diagrammatic sketch of the apparatus used for this experiment.

- A: Chemical balance.
- B₁, B₂: Knife-edge support.
- C₁, C₂: Vessel containing mercury.
- D: Needle fixing the center of the wood beam.
- E: Sample.
- F: Supporting point in the both ends of the sample.
- G₁, G₂: Suction pipe.
- H₁, H₂: Hollow vinyl pipe.
- I₁, I₂: Electromagnet.
- J₁, J₂: Contact point.
- K: Saturated solution of salt.
- L: Air deflector.
- M₁, M₂, N, O₁, O₂, P: Lead.
- Q₁, Q₂: Burette.
- R₁, R₂: Piano-string.
- S: Fan.
- T: Thermometer.

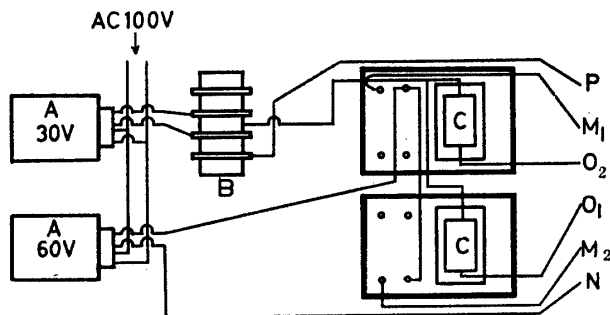


Fig. 2. Electric circuit.

- A: Volt-slider.
- B: Selenium rectifier.
- C: Relay.

試験片のたわみを阻止して、これを一定に保持させるために必要な荷重を連続的に測定できるようにした装

置である。

以下この装置の主要部分について簡単に説明する。

天秤(A)は秤量 200gr, 感量 1/1000gr の通常の化学天秤であるが、本実験の場合には測定中の天秤の“ぶれ”によるすべりを防止するために、両支点のエッジの部分には山形の切り込み(角度: 120°)をつけた金属製の受け台(B₁, B₂)を取り付け、また両天秤皿の代わりに2本のピアノ線(R₁, R₂)(径: 1mm)を用いてそれぞれ水銀容器(C₁, C₂)(容量: 約 20cc)を下部につり下げるようにした。しかも一方のピアノ線の水銀容器の上部には試験片固定針(D)を設け、両端支持はりにした曲げ試験片(E)のSPAN中央の側面部に刺し込んで、試験片のたわみが負荷として天秤に作用するようにした。

また天秤の中央指針の下部には白金の接点(J₁, J₂)を設け、リード線 O₁, O₂, P をリレー回路(Fig. 2)にして、その接断によってリード線 M₁, M₂を通じて電磁石(I₁, I₂)が働き、電磁石上に固定した水銀吸引管(G₁, G₂)によって所定量の水銀がビニール・パイプ(H₁, H₂)(内

径: 1mm)を経て、ビューレット(Q₁, Q₂)に取り出されるようにした。すなわち試験片(E)が上面に凸にたわむとリード線 O₁, P, M₂が接続して水銀容器(C₂)から所定量の水銀がビニール・パイプ(H₂)を経てビューレット(Q₂)に、反対に試験片が凹にたわむと水銀容器(C₁)から所定量の水銀がビューレット(Q₁)に取り出されるので、ビューレット(Q₁, Q₂)内の水銀量を経時的に測定することによって、たわみの方向ならびにこれを阻止するに要する荷重の変化を知ることができる。

水銀吸引管(G₁, G₂)は電磁石(I₁, I₂)上に固定したニウム管を通じてビニール・パイプと皮下1/3用ステンレス注射針を接続し、さらにビューレット(Q₁, Q₂)を経て真空ポンプに連結して測定中は絶え

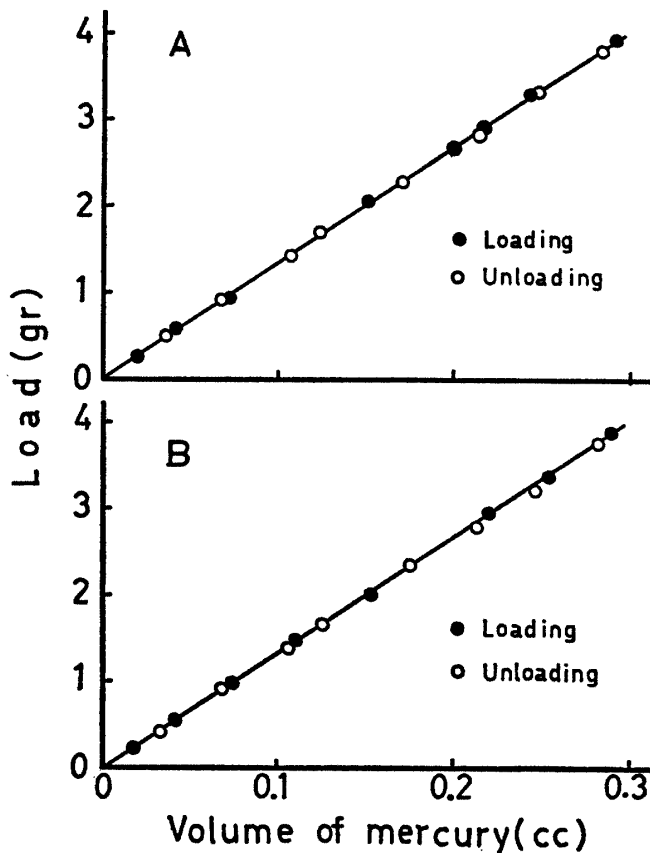


Fig. 3. Sensitive curve of chemical balance.

A: When loaded and unloaded at the right hand side of the balance.

B: When loaded and unloaded at the left hand side of the balance.

ず吸引するようにした。

なお、ビューレット (Q_1 , Q_2) には内径 1.8mm, 長さ 85cm, 容量 3cc, 最小目盛 0.01cc (読み取り精度: 0.002cc) のものを使用した。

また、試験片支持台(F)には、前記のように塗膜形成過程に発生する応力をスパン中央部で測定できる両端支持はりに適するものを用いた。この場合に試験片が塗料塗布面に対して凹凸両方向にたわむので、両支点では試験片のたわみ量に影響を与えない程度に、上部からそれぞれ2コのスプリングで軽くはさみ、水平に支持するようにした。

つぎに本装置の精度であるが、この検定には既知重量の分銅を両水銀容器(C_1 , C_2)上にそれぞれ連続負荷または除荷し、ビューレット内に取り出される水銀量の経時変化を測定して、これと理論値との比較する方法を用いた。Fig. 3はこのようにして求めた負荷または除荷15秒後における測定結果の一例である。図において縦軸は既知の荷重、横軸はビューレット内に取り出された水銀容積、また図中の実線は理論曲線であ

る。測定結果によると、右側水銀容器の方の精度は 49mg, 左側のそれは 54mg である。

III 実験方法

供試材料は Fig. 4 に示す形状、寸法ならびに

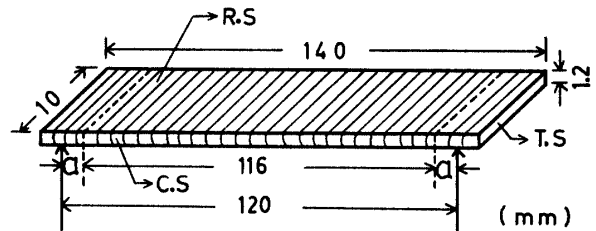


Fig. 4. Shape and dimensions of the test specimens.

R.S.: Radial Section.

T.S.: Tangential section.

C.S.: Cross section.

木取りのヒノキ (*Chamaecyparis obtusa* Sieb et Zucc) 曲げ試験片 [曲げヤング係数: 8.7 ± 0.6 ($\times 10^8$) kg/cm^2 , 曲げ比例限度: $14.8 \pm 1.6 \text{kg/cm}^2$, 年輪密度: 7cm^{-1}] で、予備実験によってできるだけ曲げヤング係数の等しい試料を抽出し、各種塩類の飽和溶液を入れたデシケータ内に約1ヶ月間放置して標準含水率を 4.7, 5.5, 7.4 および 8.4% の4段階に調湿したのち供試した。

供試塗料は、木材用塗料として一般に使用されている付加重合硬化型のポリエステルおよびポリウレタン樹脂塗料、共縮合硬化型のアミノアルキッド樹脂塗料ならびに溶剤揮散硬化型のニトロセルローズ・ラッカー塗料の4種で、それらの組成および配合比は前報のそれと全く同様である^{1), 2)}。

実験に際しては、まず装置内を所定の温・湿度に保持し、しかも天秤のバランスと試験片支持台の高さを調節したのち、前記調湿試験片をさらに約1時間装置内で調湿して、その片面にあらかじめ調合した4種の塗料をできるだけ均一に刷毛で一回塗布し、塗布面を上面にしてすばやく支持台(F)に固定したのち、固定針(D)をスパン中央の側面部に刺し込み、装置を作動して硬化が完了するまでのビューレット (Q_1 , Q_2) 内に入る水銀量の経時変化を測定した。

なお塗料の乾燥条件は、温度: 40および 60°C, 相対湿度: 30および50%, 計4条件の組み合わせとした。

本実験ではスパンを 12cm 一定としたが、前記のように試験片は両支点においてそれぞれ上下よりはさまれているので、塗料の塗布長さは両支点より各 2mm 内部 (Fig. 4, 5 参照, $a=2 \text{mm}$), すなわち 11.6cm 一定にした。この場合の塗料塗布量は、アミノアルキ

重: 0.138±0.023gr, ポリエステルおよびニトロセルロース・ラッカー: 0.135±0.029gr, ポリウレタン: 0.121±0.018gr で, 塗布厚さは塗液の比重より計算すると約 4mil である.

IV 応力計算式

本実験では前記のように, スパンLの中央部(L-2a) (a: 非塗装部分の長さ) に均一に塗料を塗布し, その中央点をおいてたわみを阻止するに要する荷重 P を測定したので, 塗装塗膜によって生じた木材片の応力は力学的に次式で算出できる.

A 塗料の自重を無視する場合

Fig. 5-A において, x および x₁ をそれぞれ左側支点より非塗装部分ならびに塗装部分までの任意の長さとする, それぞれの曲げモーメントは次式で与えられる.

$$\left. \begin{aligned} \text{塗装部分} &: Mx_1 = \sigma z + \frac{Px_1}{2} \\ \text{非塗装部分} &: Mx = Px/2 \end{aligned} \right\} \text{(a)}$$

ここに, σz は塗膜の曲げモーメントである. (a)式を弾性線の方程式に代入すると,

$$\left. \begin{aligned} \text{塗装部分;} &x_1 = L/2: dy_1/dx_1 = 0 \\ &x_1 = L/2: y_1 = 0 \end{aligned} \right\} \text{の条件から}$$

$$\left. \begin{aligned} dy_1/dx_1 &= [P(4x_1^2 - L^2) + 8\sigma z(2x_1 - L)]/16EI \\ y_1 &= [P(4x_1^3 - 3L^2x_1 + L^3)/3 + 2\sigma z(4x_1^2 - 4Lx_1 + L^2)]/16EI \end{aligned} \right\} \text{(b)}$$

非塗装部分; $x = a, x_1 = a: dy_1/dx_1 = dy/dx$ の条件から

$$\left. \begin{aligned} dy/dx &= [P(4x^2 - L^2) + 8\sigma z(2a - L)]/16EI \\ y &= [Px(4x^2/3 - L^2) + 8\sigma zx(2a - L)]/16EI \end{aligned} \right\} \text{(c)}$$

となり, さらに $x = a, x_1 = a$ で $y = y_1$ とすると, 応力 σ は次式で算出できる.

$$\sigma = \frac{PL^3}{bh^2(L^2 - 4a^2)} \quad \text{(1)}$$

ここに, b および h はそれぞれ試験片の幅と高さである.

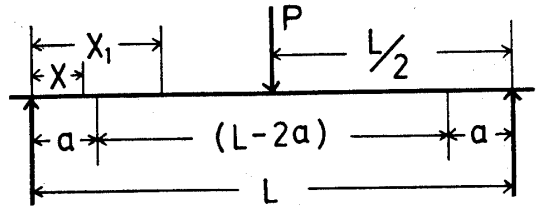
(1)式はまた次のようにしても求めることができる.

Fig.5-B において, 荷重 P による総たわみ量を Y とすると, Y は非塗装部分のたわみ量 y₁ と塗装部分のたわみ量 y₂ との和 Y = y₁ + y₂ で与えられる. 塗装部分 (L - 2a) 間では塗膜の曲げモーメントが一定であるから, Fig. 5-C のように 4 点荷重のはりを考えると, y₁, y₂ はそれぞれ

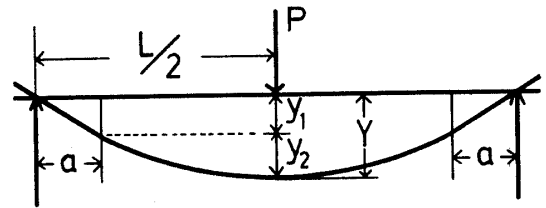
$$\left. \begin{aligned} y_1 &= dy_1/dx_{1(B)} \times a \\ y_2 &= Y_0 - y_b \end{aligned} \right\} \text{(d)}$$

で与えることができる. ここに dy₁/dx_{1(B)} は B 点における弾性線の傾斜角である. したがって, Fig. 5-C において x および x₁ をそれぞれ左側支点より非塗装

(A)



(B)



(C)

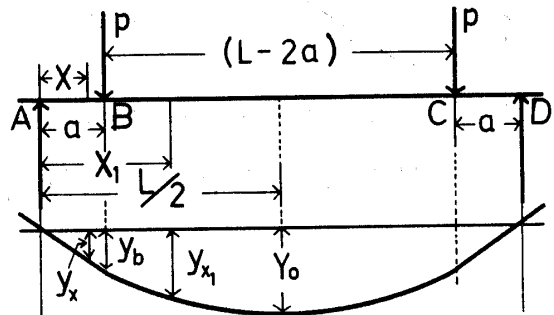


Fig. 5. Schematic diagram of load and deflection in two supported beam.

部分ならびに塗装部分までの任意の長さとする, 曲げモーメントはそれぞれ

$$\left. \begin{aligned} \text{非塗装部分;} &Mx = Px \\ \text{塗装部分;} &Mx_1 = Pa = \sigma z \end{aligned} \right\} \text{(e)}$$

である (σz は(a)式のそれと同様). これを弾性線の方程式に代入して,

$$\left. \begin{aligned} x = 0 &: y = 0 \\ x_1 = L/2 &: dy_1/dx_1 = 0 \\ x = a, x_1 = a &: dy/dx = dy_1/dx_1, \text{ および } y = y_1 \end{aligned} \right\}$$

の条件を用いると,

$$\left. \begin{aligned} dy_1/dx_{1(B)} &= Pa(L - 2a)/2EI = \sigma z(L - 2a)/2EI \\ Y_0 &= Pa \left(\frac{L^2}{4} - \frac{a^2}{3} \right) / 2EI = \sigma z \left(\frac{L^2}{4} - \frac{a^2}{3} \right) / 2EI \\ y_b &= Pa^2(3L - 4a)/6EI = \sigma za(3L - 4a)/6EI \end{aligned} \right\} \text{(f)}$$

になるので, (d)式から

$$\left. \begin{aligned} y_1 &= dy_1/dx_{1(B)} \times a = \sigma z(La - 2a^2)/2EI \\ y_2 &= Y_0 - y_b = \sigma z(L - 2a)^2/8EI \end{aligned} \right\} \text{(g)}$$

したがって, Y は

$$Y = y_1 + y_2 = \sigma z(L^2 - 4a^2)/8EI \dots \text{(h)}$$

(h)式の Y が中央集中荷重によるたわみ量 ($Y=PL^3/48EI$) に等しいとおくと、(1)式と同じ式が得られる。

B 塗料の自重を考慮する場合

($L-2a$) 間に均一に塗布された塗料の自重を ω kg/cm とすると、それぞれの曲げモーメントは (Fig. 5-C 参照)

$$\left. \begin{aligned} \text{非塗装部分} ; & Mx = \omega x(L-2a)/2 \\ \text{塗装部分} ; & Mx_1 = \omega(Lx_1 - x_1^2 - a^2)/2 \end{aligned} \right\} (i)$$

になるので、同様に弾性線の方程式において

$$\left. \begin{aligned} x_1 = L/2 & : dy_1/dx_1 = 0 \\ x = 0 & : y = 0 \\ x = a, x_1 = a & : dy/dx = dy_1/dx_1, \text{しかも } y = y_1 \end{aligned} \right\}$$

の条件を用いると、塗料の自重によるスパン中央部のたわみ量 y_3 は次式であらわされる。

$$y_3 = \omega(5L^3 - 4a^2)(L^2 - 4a^2)/384EI \quad (j)$$

したがって自重を考慮した場合の総たわみ量 Y は、(g)および(j)式から $Y = y_1 + y_2 \pm y_3$ ($+$: 自重方向のたわみ, $-$: 自重に反対方向のたわみ) となり、これを同様に中央集中荷重によるたわみ量に等しいとおくと、応力 σ は次式で示される。

$$\sigma = \frac{8PL^3 \pm \omega(5L^2 - 4a^2)(L^2 - 4a^2)}{8bh^2(L^2 - 4a^2)} \dots\dots(2)$$

(2)式において、($+$)はたわみが自重に抗して生じた場合、($-$)はたわみが自重方向に生じた場合を意

味する。

実際に試験片に塗布した塗料の塗膜形成過程における自重の経時的变化の測定結果によると、本実験の場合には供試塗料や乾燥条件には関係なく、しかも塗料塗布直後だけでなく硬化塗膜形成後においても自重は小数点以下2けたまでの応力値に変動を与えるのみであるが、その変動値は木材片に生じた応力の1~8%にも達するので、本実験ではすべて(2)式を用いて応力を計算することにした。

V 実験結果および考察

Fig. 6 および 7 は以上の方法で測定した塗料塗布1分後から硬化がほぼ完了するまでの塗膜形成過程に発生する応力の経時的变化を、それぞれ4供試塗料の任意の4本の試料について、乾燥条件 40°C, R. H. 30% および 60°C, R. H. 30% の場合を例にとって示したものである。図において、縦軸の応力が0の値は測定開始時、すなわち塗装試験片が無応力の状態でたわみが全く生じていない場合を、負の値は塗装試験片の塗布面側を凸に、また正の値は反対に塗布面側を凹にたわませようとする応力を示す。図の一例によると、同一供試塗料でも塗装試験片によってかなりのバラツキがあるが、乾燥条件が同じ場合にはいずれもほぼ類似の傾向を示すことが認められる。

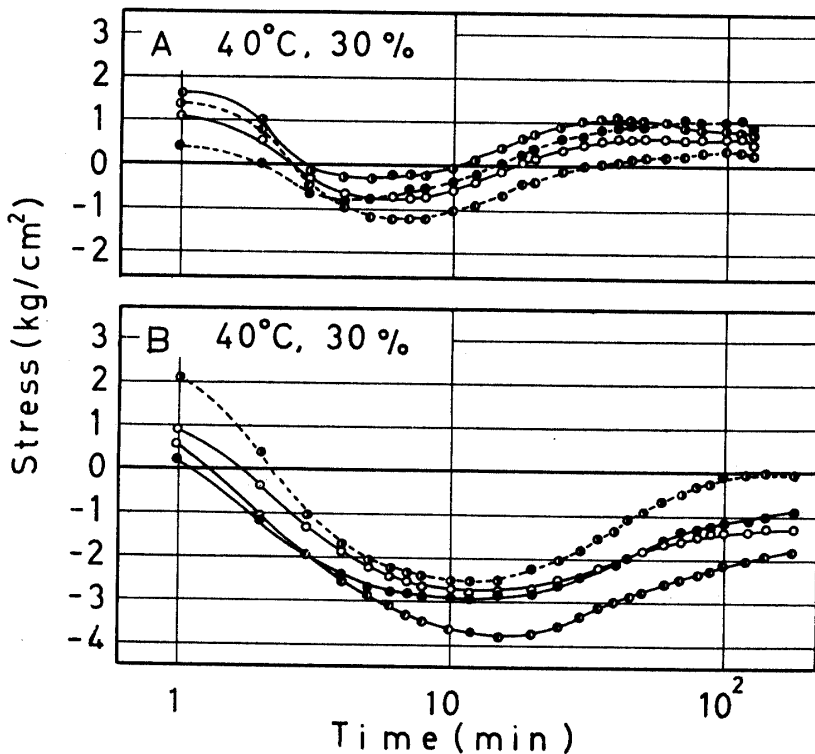


Fig. 6. Examples of progress of stress developed during the formation of paint films on wood surface.

A: Nitrocellulose lacquer paint. B: Polyurethane resin paint.

なお、Fig. 6 および 7 によるとニトロセルロース・ラッカー塗料およびポリウレタン樹脂塗料の場合には塗布1分後においていずれも正の応力(塗布面側:凹)の状態にあり、1~2分後に応力が正から負(塗布面側:凸)に転じて時間の経過とともにこの負の応力を増加するが、他方ポリエステルやアミノアルキッド樹脂塗料では塗布1分後においてすでに負の応力の状態にあり、経時的にこの負の応力を増加する。そしていずれもある時点(たとえば、ラッカー:4~7分,ポリウレタン:12~15分,ポリエステルおよびアミノアルキッド:3分)において負の最大応力に達し、その後はこの負の応力を時間の経過とともに漸減して、ラッカー塗料,ポリエステルならびにアミノアルキッド樹脂塗料などではある時点(たとえば、ラッカー:10~31分,ポ

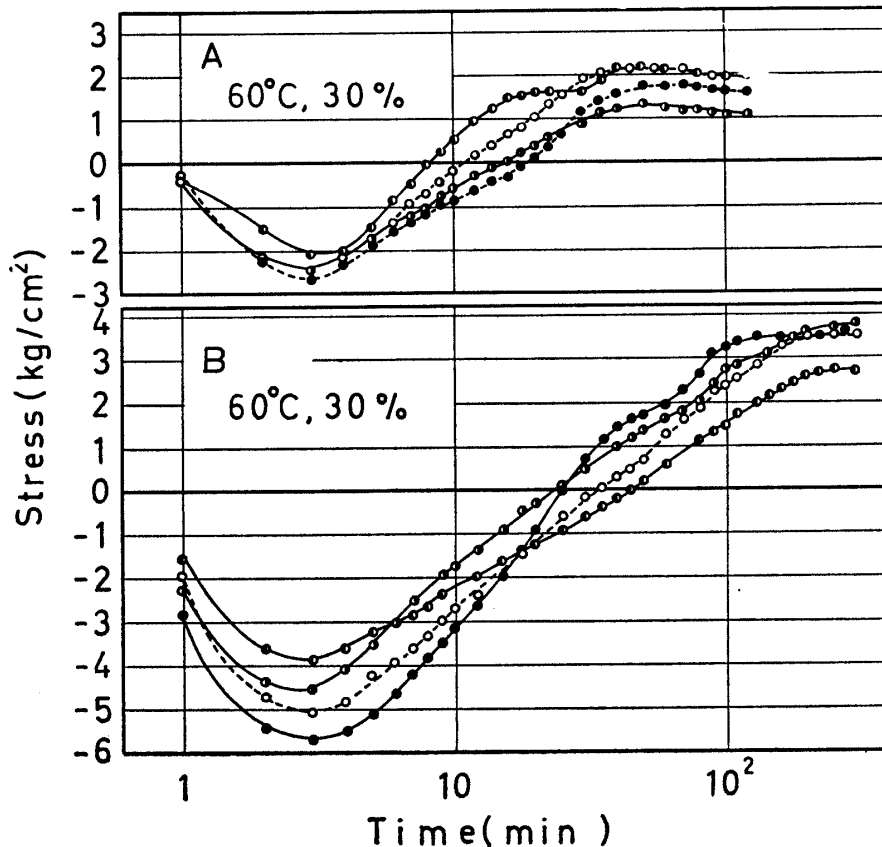


Fig. 7. Examples of progress of stress developed during the formation of paint films on wood surface.

A: Polyester resin paint. B: Amino alkyd resin paint.

リエステル：8～18分，アミノアルキッド：24～45分）において負の応力から正の応力に，すなわち塗布面側を凸から凹にたわませる応力に逆転し，漸次この応力を増大して硬化がほぼ完了する付近で正の最大応力に達する．これに対してポリウレタン樹脂塗料では負の応力が漸減しても正の応力には逆転せず，負の応力のまま硬化を終了する．

Fig. 8 および 9 は同様に各乾燥条件における 4 供試塗料の塗膜形成過程に発生する応力の経時的变化を，それぞれ 4～6 本の試料の平均値で示したものである．応力の大きさ，最大応力に到達する時間，応力の逆転時間あるいは硬化の終了時間などはもちろん塗料の種類や乾燥条件によって異なるが，応力の発生経過は乾燥条件 40°C, R. H. 30% のポリエステル樹脂塗料を除外すると，Fig. 6 および 7 に示したそれとほぼ類似の傾向をたどることが認められる．

前記のように，負の応力または負の方向への応力の増加は塗装試験片の塗布面側を凸あるいは凸の方向へ，反対に正の応力または正の方向への応力の増加は塗布面側を凹あるいは凹の方向へたわませようとする応力をあらわしているので，塗装木材の塗膜形成過程に発生する応力はすでに則元ら^{3),4)}も指摘しているよう

に次の 3 つの応力，すなわち，
 ④塗布時の塗料と木材との温度差によって生じる木材内部の温度傾斜にもとづく応力，
 ⑤塗料膨潤成分の木材中への浸透にもとづく膨潤応力，および
 ⑥塗料硬化のさいの容積収縮にもとづく収縮応力，に区別することができる．

④は塗料塗布直後に，⑤はそれに続いてある時間にわたって発生する応力であるが，⑥は硬化がある程度進行し，溶剤の揮散，反応熱の冷却，あるいは縮合反応などによって生じる塗料の容積減少が，塗液の粘度上昇や固化にとともに，阻止，凍結された結果あらわれる応力である．

すなわち，本実験のように塗布時の塗料温度が木材温度よりも低い場合には，④は木材内部の温度傾斜にもとづく熱膨張量の差によって塗布面

側を凹にたわませようとする力，すなわち正の応力としてあらわれるが，それに続いて塗料膨潤成分の木材中への浸透ともなう⑤の膨潤応力も発生し，塗布面側を凸にたわませようとする力，すなわち負の応力を発生する．したがって塗料塗布後の応力が正にあらわれるか，負にあらわれるかは，塗料と木材との温度差，塗料およびその膨潤成分の木材中への浸透速度や浸透深さ，ならびに膨潤成分の膨潤能力などによって決定される．Fig. 6, 8 および 9 にみられる塗布 1 分後の応力が正であるのは④が⑤よりも，反対に負の値を示すのは⑤が④よりも大きくあらわれたことに起因すると考えられる．しかし一般には⑤が④よりも大きくあらわれ，しかも膨潤成分の木材中への浸透が時間とともに増加するので，負の応力もそれに対応して次第に増大する．と同時に，他方では塗料の硬化が進行するために，それともななって塗料の容積収縮，すなわち正の応力を発生し始めるが，塗液の流動性が十分高い間ではこの応力は分子間のすべりによって消失するので，負の応力はなお増加の過程をたどる．さらに硬化が進行してある程度塗液の固化が生じると，分子全体の運動が次第にできなくなって収縮応力，すなわち凹にたわませようとする応力がさらに増大し，膨潤応力と

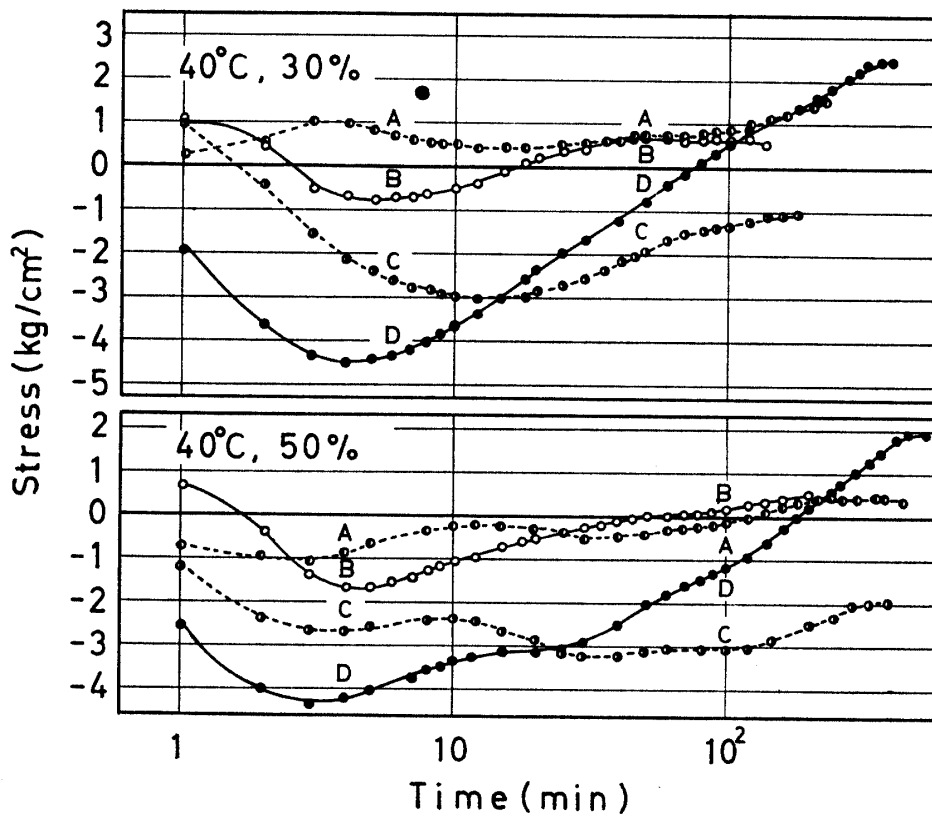


Fig. 8. The progress of stress developed during the formation of paint films on wood surface.
 A: Polyester resin paint. B: Nitrocellulose lacquer paint.
 C: Polyurethane resin paint. D: Amino alkyd resin paint.

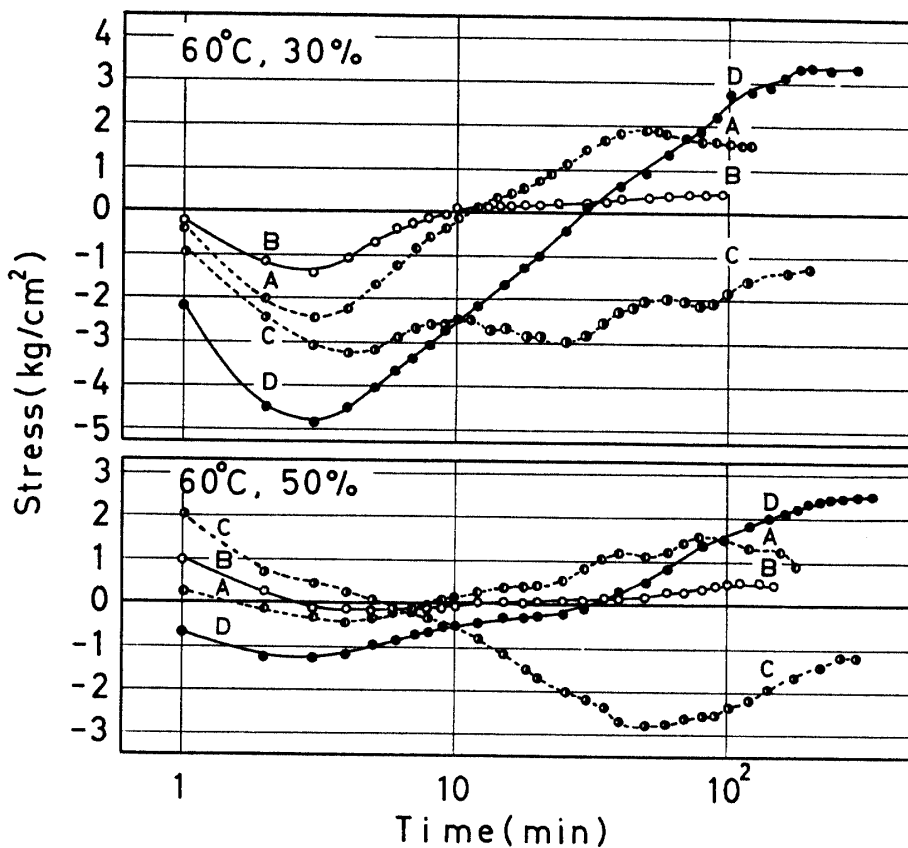


Fig. 9. The progress of stress developed during the formation of paint films on wood surface.
 A: Polyester resin paint. B: Nitrocellulose lacquer paint.
 C: Polyurethane resin paint. D: Amino alkyd resin paint.

収縮応力が均衡を保つ状態に達するとそれ以上の膨潤はもはや不可能となり、いわゆる負の最大応力に達する。したがって、塗布直後に正の応力が発生した場合には正および負の最大値間の応力の絶対量が、また塗布直後に負の応力が発生した場合には負の最大応力値がそのまま“みかけの最大膨潤応力”をあらわすことになる。

その後は収縮応力の増大にともなって負の応力が次第に減少し、ポリウレタン樹脂塗料以外の塗料ではある時点で応力が負から正に転じ、さらに硬化の進行とともにこの正の応力を増大し、塗料の硬化が終了する付近で正の最大応力に達する。これに対しイソシアネートとアルコールが付加重合によってウレタン結合した熱硬化性のポリウレタン樹脂塗料では、膨潤応力の大きさに比較して前報¹⁾で示したように収縮応力がかなり小さいために、負の応力が正に逆転するまでには至らなかったものと考えられる。したがってこの場合も前記同様に、硬化終了時における正の最大応力値あるいは負の最小応力値と負の最大応力値間の応力の絶対量が“みかけの最大収縮応力”をあらわすことになる。さらに本報では硬化終了時における応力を便宜的に“最大応力”と名付け、その応力値に正負の符号を付して示すことにした。

なお、塗料の硬化が終了する付近においては多少応力の減少する傾向が認められるが(たとえば Fig. 7, 9 のポリエステル樹脂塗料)、これは塗膜の収縮が木材片によって拘束されているために、発生している応力が弛緩したことによると思われる。

Table 1 および 2 は本供試塗料の塗膜形成過程における“みかけの最大膨潤応力”とその発生時間、負から正への応力の逆転時間、“みかけの最大収縮応力”、最大応力ならびに乾燥時間などを各乾燥条件について、平均値と最小～最大値の範囲を用いて示したものである。表によると試験片間のバラツキはかなり大きい、この結果にもとづいて各塗料ごとに 2, 3 の考察を行なってみよう。

(1) ポリエステル樹脂塗料: 熱硬化性, 不揮発分 100% の重合硬化型の塗料で、内部応力は主として重合のさいの反応熱の冷却による熱ひずみと重合のさいの塗料の容積収縮に起因する。Fig. 8, 9 ならびに Table 1, 2 によると、みかけの最大膨潤および収縮応力は乾燥条件 60°C, R. H. 30% において最も大きく、その応力値はラッカー塗料の膨潤および収縮応力、ポリウレタン樹脂塗料の収縮応力よりも大きい、その他の乾燥条件では膨潤および収縮応力が比較的小さく、4 供試塗料の中でも最小の応力経過を示す。実際にポリ

エステル・クリヤ塗液に木材片(厚さ 2 mm)を浸漬したさいの膨潤測定によると²⁾、塗液浸透による木材片の重量増加曲線はポリウレタンやアミノアルキッド樹脂塗料のそれとほぼ同程度があるが、膨潤率は 4 供試塗料の中で最も小さく、しかもこの膨潤は初期のごく短時間内に生じ、その後は減少する傾向さえ認められる。また乾燥条件 60°C, R. H. 30% の収縮応力がとくに他の条件よりも大きくあらわれているのは、この塗料は熱硬化性であるために高温、低湿度でより硬化が進んだことによると思われる。本実験で得た温度 60°C, R. H. 30% および 50% の“みかけの最大収縮応力”を前報¹⁾の収縮応力の測定値に比較すると、傾向だけでなくその値もほぼ類似することが認められる。なお、Fig. 8 によると 40°C, R. H. 30% の乾燥条件の場合のみ応力経過曲線はすべて正の値を示しているが、これは塗料塗布時にかかりの温度傾斜が木材片に生じたこと、および低温度で塗液の粘度が高く、膨潤成分の木材中への浸透が少ないために木材の膨潤が小さくあらわれたことに起因すると思われる。したがって、この場合の“みかけの最大膨潤応力”やその発生時間は塗布初期の正の最大値とその後の正の最小値から求めることにした。

“みかけの最大膨潤応力”の発生時間は前記 40°C, R. H. 30% の場合を除くと、ラッカー塗料やアミノアルキッド樹脂塗料にほぼ等しく、応力逆転時間はこれら両塗料の中間に位する。また乾燥時間は 40°C の温度条件ではいずれもポリウレタン樹脂塗料のそれにほぼ等しく、60°C の温度条件ではラッカー塗料とポリウレタン樹脂塗料の中間に位する。

(2) ニトロセルロース・ラッカー塗料: 揮発分約 70% からなる溶剤揮散硬化型の塗料で、内部応力の発生は溶剤揮散にともなう塗料の容積収縮に起因するが、とくに本塗料はアルキッド変性塗料で、しかも若干の可塑剤を含有しているために内部応力の発生はかなり低下していると思われる。すなわち Fig. 8, 9 ならびに Table 1, 2 によると、各乾燥条件いずれの場合も膨潤応力は 4 供試塗料の中ではポリエステル樹脂塗料に次いで、ある場合にはそれとほぼ同程度に小さく、また応力の逆転や乾燥時間も 4 供試塗料中では最も短時間側で生じている。本塗料はエステル系、アルコール系、芳香族炭化水素系およびケトン系の溶剤を多量に含有するが、塗布時にはこれらの溶剤が木材中へ浸透すると同時に、大気中へもかなり揮散すると考えられる。実際にラッカー・クリヤ塗液に木材片(厚さ 2 mm)を浸漬したさいの膨潤測定によると²⁾、塗液浸透による木材片の重量増加曲線は 4 供試塗料の中では最

も低い, 膨潤率は反対に最も高い。しかし予想に反して“みかけの最大膨潤応力”が小さくあらわれているのは, 木材中への塗液の浸透がおそいためにそれだけ大気中へ多量の溶剤が揮散したことによると思われる。この事実は Table 1, 2 において, 40°C 温度条件の膨潤応力が 60°C のそれよりも若干大きいことによっても認められるところである。なお, 本実験で得た 60°C, R.H. 30 および 50% の収縮応力を前報¹⁾のそれに比較すると 60°C, R.H. 30% の場合にかなり著しい差異が認められるが, その原因については明らかでない。

(3) ポリウレタン樹脂塗料: 付加重合硬化型の熱硬化性塗料で, 内部応力の原因にはポリエステル樹脂塗料の場合の反応熱の冷却による熱ひずみ以外に溶剤の

揮散による容積収縮が考えられる。本塗料の応力発生経過は Fig. 8, 9 の通りで, 前記の理由で負から正への応力の逆転がなく, 4 供試塗料の中では本塗料のみが負の応力のままで硬化を終了する。しかもこの負の最大応力値は 1~2kg/cm²程度で, ポリエステル樹脂塗料やラッカー塗料に次いで小さい値を示す。他方“みかけの最大膨潤応力”は Table 1, 2 に示されているように 4 供試塗料の中ではアミノアルキッド樹脂塗料に次いで大きく, また“みかけの最大収縮応力”は 60°C, R.H. 30% の乾燥条件を除くとポリエステル樹脂塗料のそれとほぼ同程度であり, 温度 60°C, R.H. 30 および 50% の収縮応力値は前報¹⁾の結果にもほぼ類似する。実際に木材片(厚さ 2 mm)をポリウレタン・クリヤ塗液に浸漬した場合の膨潤測定によると²⁾, 塗

Table 1. The swelling- and the shrinking stress developed during the formation of paint films on wood surface, and their developed time at 40°C.

R.H.		P. E. * ¹	N. C. * ²	P. U. * ³	A. A. * ⁴	
30%	Apparent maximum swelling stress (A.M.S.S.) and their developed time (S.D.T.)	A.M.S.S. (kg/cm ²)	0.66 0.32~1.13	1.95 1.17~2.94	3.99 3.16~4.56	4.48 3.89~5.12
		S.D.T. (min)	12 9~20	6 4~8	15 12~15	4 4~5
	Time of stress reversal (min)	—	16 10~31	—	72 70~78	
	Apparent maximum shrinking stress (kg/cm ²)	1.06 0.45~1.10	1.54 1.13~1.74	2.13 1.99~2.41	6.97 6.22~8.15	
	Maximum stress (kg/cm ²)	+1.49 +0.89~+2.10	+0.65 +0.32~+0.99	-1.07 -0.44~-1.85	+2.49 +2.10~+3.03	
	Drying time (min)	225 200~225	135 100~135	180	400 360~400	
50%	Apparent maximum swelling stress (A.M.S.S.) and their developed time (S.D.T.)	A.M.S.S. (kg/cm ²)	1.00 0.81~1.42	2.37 1.83~2.00	3.37	4.28 3.37~5.41
		S.D.T. (min)	3 3~8	4 4~6	30	3 3~4
	Time of stress reversal (min)	120 100~270	53 40~85	—	180 120~300	
	Apparent maximum shrinking stress (kg/cm ²)	1.45 0.92~2.44	2.03 1.61~2.50	0.60 0~1.33	6.03 5.80~6.23	
	Maximum stress (kg/cm ²)	+0.36 +0.10~+1.03	+0.35 +0.22~+0.53	-1.95 -1.05~-2.83	+1.71 +0.82~+2.70	
	Drying time (min)	450	200 100~200	400	520 420~560	

* 1 Polyester resin paint.

* 2 Nitrocellulose lacquer paint.

* 3 Polyurthane resin paint.

* 4 Amino alkyd resin paint.

Table 2. The swelling- and the shrinking stress developed during the formation of paint films on wood surface, and their developed time at 60°C.

R.H.		P.E.* ¹	N.C.* ²	P.U.* ³	A.A.* ⁴	
30%	Apparent maximum swelling stress (A.M.S.S.) and their developed time (S.D.T.)	A.M.S.S. (kg/cm ²)	2.47 2.10~2.68	1.38 1.22~1.77	3.25 2.81~3.59	4.82 3.86~5.76
		S.D.T. (min)	3	3 2~3	4 3~4	3
	Time of stress reversal (min)	11 8~18	9 8~12	—	30 24~45	
	Apparent maximum shrinking stress (kg/cm ²)	4.27 3.96~4.65	1.82 1.60~1.98	2.00 1.50~2.67	8.15 6.37~9.28	
	Maximum stress (kg/cm ²)	+1.59 +1.03~+1.94	+0.43 +0.21~+0.60	-1.25 -1.00~-2.06	+3.29 +2.52~+3.80	
	Drying time (min)	120 110~120	80 70~90	200	300	
50%	Apparent maximum swelling stress (A.M.S.S.) and their developed time (S.D.T.)	A.M.S.S. (kg/cm ²)	0.81 0.25~1.38	1.19 0.50~1.69	4.31 3.30~5.45	1.26 1.00~1.86
		S.D.T. (min)	4 3~5	5 3~15	50	3 2~3
	Time of stress reversal (min)	8 6~30	10 9~30	—	32 15~80	
	Apparent maximum shrinking stress (kg/cm ²)	2.04 1.65~2.57	0.72 0.44~1.15	1.75 1.30~3.25	3.72 2.61~4.74	
	Maximum stress (kg/cm ²)	+0.89 +0.62~+1.06	+0.50 +0.31~+0.78	-1.25 -0.61~-2.83	+2.41 +1.54~+2.88	
Drying time (min)	180	100 90~150	300 200~300	350 260~350		

* 1 Polyester resin paint.

* 2 Nitrocellulose lacquer paint.

* 3 Polyurethane resin paint.

* 4 Amino alkyd resin paint.

液浸透による木材片の重量増加曲線はアミノアルキッド樹脂塗料のそれと同程度であり、膨潤率はラッカー塗料、アミノアルキッド樹脂塗料に次いで大きい。しかしラッカー塗料の膨潤応力は前記の理由で小さくあらわれるので、本塗料の膨潤応力は上記のような傾向を示したものと思われる。

なお、Fig. 8, 9によると、40°C, R.H. 30%の乾燥条件を除いて短時間側と長時間側の2ヶ所に負の最大応力の存在することが予想される。本塗料の硬化過程における内部摩擦の経時的変化を測定した則元ら⁹⁾も $\tan \delta$ に2つのピークの存在することを認め、短時間側のピークは流動状態からゴム状態への転移域を、長時間側のそれはゴム状態からガラス状態への転移域を示すと考えているが、本実験の場合も塗料硬化にお

るこのような構造変化に関連して2つの負の最大応力があらわれたものと推測される。

(4) アミノアルキッド樹脂塗料: ブチル化尿素樹脂ならびにメラミン樹脂を含有する揮発分約52%の熱硬化性の共縮合硬化型樹脂で、内部応力の発生は脱水縮合反応による容積収縮に起因する。したがって、Fig. 8, 9ならびに Table 1, 2にみられるように膨潤および収縮応力は極めて大きく、4供試塗料の中ではいずれも最大の応力値を示し、しかも応力の逆転や乾燥時間に最も長時間を要している。これは恐らく尿素樹脂やメラミン樹脂が縮合反応に長時間を要したためと推測される。とくに、60°C, R.H. 50%の乾燥条件で膨潤および収縮応力がいずれも小さく、60°C, R.H. 30%の条件で収縮応力が大きな値を示していることは特

異である。60°C の R.H. 30%と50%の収縮応力にこのような差異があることは前報¹⁾でも認められたところであり、本塗料が脱水縮合型の熱硬化性塗料であるために空気中の相対湿度となんらかの関係があるのではないかと推測されるが、その原因については現在明らかでない。なお、本実験で得た60°C 温度条件の収縮応力値を前報¹⁾のそれに比較すると、R.H. 50%の値はほぼ一致するが、R.H. 30%の場合に著しい差異が認められ、その原因についても明らかでない。これらについてはさらに検討する予定である。

引用および参考文献

- 1) 福山万治郎(1966): (1)京府大学報・農18: 78.
- 2) 福山・佐道(1966): (2)京府大学報・農18: 88.
- 3) 則元・山田(1965): 木材工業, 20(3): 131.
- 4) 則元・高原・山田(1965): 木材研究, 36: 23.
- 5) 則元・山田(1967): 木材研究, 40: 18.
- 6) 中戸・白石・梶田(1963): 木材試, 9: 217.
- 7) 浦上弘幸(1967): 京府大演報 11: 15.

Summary

In the present paper, the stress developed during the formation of paint films coated on wood surface was measured as the function of time for four kinds of paints (polyester, polyurethane, amino alkyd resin paint, and nitrocellulose lacquer paint) in order to investigate the internal stresses in finished wood. The composition and the mixing ratio of paints used in this experiment are the same as those described in previous report.^{1),2)} The experimental apparatus, and the shape and dimensions of the test specimens are as shown in Figs. 1 and 4 respectively. In this experiment, the load required to restrain the deflection in the center of span of wood beam (two supported beam) coated with the paints on one side was determined, and then from the results, the stress occurred was calculated by equation (2).

The results obtained are as follows:

- 1) The stress developed during the formation of the paint films on wood surface is based on the following three cause; (A) the positive stress (concave on coated side) resulting from the difference of temperature between wood and paint-solution, (B) the negative stress (convex on coated side) resulting from the penetration of the swelling constituents in the paint-solutions into wood, and (C) the positive stress (concave on coated side) resulting from the volume-contraction of the paint films (Figs. 6~9). The occurrence of stress on the term (A) of the above three cause is very rapid compared to the other, followed by that on the term (B), and that on the term (C) is the slow process.
- 2) The swelling- and the shrinking stress by polyester show the lowest value of the four kinds of paints used in this experiment except those for the drying condition at 60°C and R. H. 30% (Figs. 8 and 9, Table 1 and 2).
- 3) The swelling- and the shrinking stress by nitrocellulose lacquer paint which a little plasticizer is contained and the solvent is apt to vaporize remarkably, is small followed by those of polyester resin paint (Figs. 8 and 9, Table 1 and 2).
- 4) In polyurethane resin paint, the shrinking stress is fairly low comparative to the swelling stress. Accordingly, the stress reversal is not recognized, while it is assumed in this paint that there exists the negative maximum stress in the range of the shorter and the longer time under a certain drying condition (Figs. 8 and 9, Table 1 and 2).
- 5) The swelling- and the shrinking stress occurred by amino alkyd resin paint containing butylated urea resin and melamine resin show the highest value of the paints used in this experiment, and the time of stress reversal and the drying time also is largest. Especially, the value of the swelling- and the shrinking stress is remarkable low for the drying condition at 60°C and R. H. 50% (Figs. 6~9, Table 1 and 2).