

建築用上塗塗料の皮脂による塗膜軟化について

Study on Softening of Architectural Paints by Human Sebum from Hands



CM 研究所
第2 研究部
松木弘泰
Hiroyasu
Matsuki



SR 研究所
第2 研究部
中村皇紀
Kouki
Nakamura



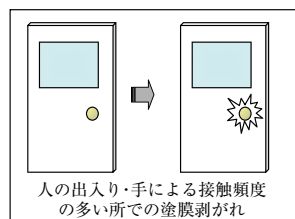
関西ペイント販売(株)
建築塗料販売本部
製品技術部 (尼崎)
牧野賢一
Kenichi
Makino

総説・解説

1. はじめに

近年建築塗料分野においては、環境問題等を考慮して強溶剤系塗料から臭気性を低減した弱溶剤系塗料あるいは有機溶剤量の使用を極力抑えた水性塗料への移行が進んでいる。特に、内装用に用いられる塗料は2003年に建築基準法が改正されて以降、シックハウス症候群などの問題などからその動向が顕著である。この様に、弱溶剤系塗料や水性塗料は従来の塗膜性能・仕上り性を維持しつつ環境負荷低減に有効である事から市場での使用頻度も大幅に拡大している。一方、いくつかの課題も含んでおり、その一つが皮脂軟化である(図1)。

皮脂軟化とは、人の出入りが頻繁な内装鉄部の扉や手摺などに塗装された塗膜に人の手脂・手垢などが接触・浸透して塗膜が軟化するという現象であり、最悪の場合は塗膜が剥離する。この現象については水性塗料に関する報告がある¹⁾が、弱溶剤系塗料についても確認されている。そこで本稿では、皮脂の概要、塗膜特性と皮脂汚れによる軟化の関係およびその抑制の考え方を中心に紹介する。



<塗膜が剥離した鉄扉> <皮脂軟化・剥がれの概略図>

図1 皮脂軟化による不具合事例

2. 皮脂について

人体に起因する汚れとしては皮脂や汗があり、さらには新陳代謝によって剥がれた表皮や、皮脂に空気中の塵が付着して一体化した垢などがある²⁾。このうち、人体の皮脂については、主に衣類に付着した皮脂、実際には無機物を含んだ污垢(おこ)の洗浄を意図して多くの研究がなされて

いる。衣類に付着する代表的な天然污垢の成分を表1に示す³⁾。この数値は、純綿製半袖丸首シャツをノリ抜き、エタノール・ベンゼン抽出して精製したものを、成年男子が4日間着用したものから皮脂分を抽出して得たものである。人体の部位による差異に関しては、襟と肌シャツに付着する污垢の組成について報告があり、襟からの採取物は肌シャツと比較して、脂肪酸が多く含窒素化合物が少ない。季節的な組成変動については、夏季は冬季に比べ、トリグリセリドの減少、含窒素化合物と塩化ナトリウムが増加する⁴⁾。要約すれば、皮脂組成は遊離脂肪酸、トリグリセリド、炭化水素(主としてスクワレン)、コレステロールとその脂肪酸エステルおよび遊離脂肪アルコールからなる複雑な混合物⁴⁾で、約37℃では90%そして48℃では全てが液体となる⁵⁾。表2に代表的な皮脂組成を示す⁶⁾。こうした皮脂については外国における調査結果も報告されており、日本人と外国人との間で皮脂組成に大きな差がないことが報告されている^{3), 7)}。

表1 代表的な污垢成分³⁾
(肌シャツのエチルエーテル抽出物)

組成物	量(wt%)
遊離脂肪酸	22.2
スクワレン	12.9
トリグリセリド	26.5
ステロイド	3.2
脂肪アルコール、ワックス、炭化水素など	35.2

表2 代表的な脂肪成分⁶⁾
(人間の前腕部皮脂成分)

組成物	量(wt%)
遊離脂肪酸 飽和	15
不飽和	15
トリグリセリド	32.5
ワックス(コレステロールエステルを含む)	15
ステロール 遊離ステロールエステル	2.5
コレステロール化合物	(2.5)
その他ステロール	2.5
スクアレン	5.0
パラフィン類-炭化水素	8
同定不能化合物(酸化スクアレン含む)	5

ところで、本稿の主題である塗膜軟化現象は、掌から分泌される汗ではなく皮脂の影響力が大きい事が実験的にも証明されている¹⁾。しかし、室内塗装物に最も高頻度で接触している掌には皮脂を分泌する皮脂腺が存在しない。それにもかかわらず、掌の触れたところには必ず皮脂成分が検出されることは、犯罪捜査における指紋の検出からも明らかである。この理由は、霊長類の動物行動学から説明されており、ヒトは無意識のうちに手で体の各所を触り、異常の有無の確認を行うことが習慣化しており、この一連の所作により掌に皮脂が運ばれてくるとされている⁸⁾。

いずれにせよ、こうした皮脂はその成分の化学的性質によって、時として塗膜を軟化させ、著しい場合には塗膜剥離を生じさせる。皮脂の性質を理解した上で、まず皮脂による塗膜の軟化現象について解説する。

3. 塗膜の皮脂軟化現象について

3.1 皮脂軟化の評価方法

前述の通り、塗膜軟化現象を起こす原因は人体から分泌される皮脂である事は明らかであり、その中でも構成成分である遊離脂肪酸が塗膜の軟化・剥がれに大きく影響している事が剥離塗膜の熱分解ガスクロマトグラフィー質量分析や脂肪酸による塗膜浸漬試験などにより確認されている¹⁾。そして、塗膜の皮脂軟化レベルを簡易的に評価する手法としては、常温で液状であるオレイン酸（遊離脂肪酸）と市販油を3：7で混合した物を試験模擬液に選定し、スポット試験による塗膜状態の定性評価が実施されている¹⁾。この評価方法は比較的短時間に塗膜軟化の有意差を判断出来る点で非常に有用である。図2は弱溶剤系塗料で皮脂軟化による不具合を生じた場合とそうでない場合の試験後の塗膜状態を示している。皮脂に対する耐性が良好な塗膜はスポット後の塗膜を爪で擦っても塗膜の傷付きや剥がれが生じないのに対して、不具合を生じた塗膜は軟化により傷付き易い状態にある事が確認出来る。また、皮脂軟化については試験模擬液によるスポット試験前後の塗膜状態を圧子による押し込み荷重-深さの関係から定量的に評価する事も可能である（図3）。図2で皮脂軟化に違いのあった両塗膜の測定結果を図4に示す。いずれも、塗膜軟化状態を良く表しており、本法も有用な評価手法であると考えられる。

3.2 各種塗料系と皮脂軟化の関係

耐皮脂性のレベルは各種塗料系によって大きく異なり、塗料組成物中の基体樹脂の特性や硬化形態が大きく影響している。上記スポット試験評価法により代表的な各種建築用上塗塗料の耐皮脂性を評価した結果を表3に示す。キシレン、トルエンなどの強溶剤系塗料が良好なのに対して、弱溶剤系塗料や水性塗料は膨潤や剥がれを生じ易く中には溶解してしまう場合もある。これらの塗料に用いられている基体樹脂の特徴と耐皮脂性の関係を整理する



図2 耐皮脂性試験後の塗膜状態

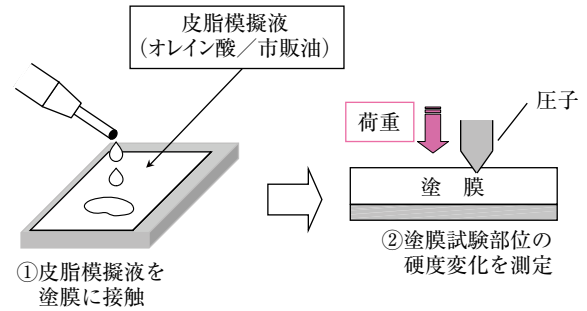


図3 耐皮脂性の試験法

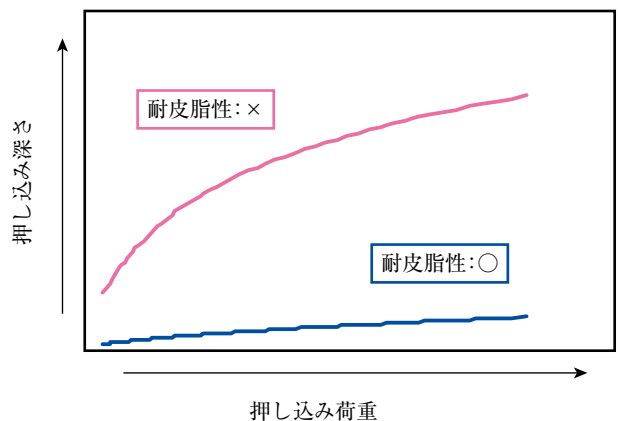


図4 塗膜押し込み深さによる耐皮脂性の定量化

表3 各種塗料系の耐皮脂性評価結果

塗料種	サンプル	耐皮脂性
強溶剤系	2液硬化型(シラン-オール架橋)	○
	2液硬化型(ウレタン架橋)	○
弱溶剤系	1液酸化硬化型(油長:55%)	○
	1液酸化硬化型(油長:57%)	○
	2液硬化型(ウレタン架橋)	△
	1液酸化硬化型(油長:15%)	×
水性系	1液ラッカー硬化型	××

評価 ○: 膨潤・剥がれ無し ○: 液滴跡有り △: 1部剥がれ
 ×: 全面剥がれ ××: 溶解

耐皮脂性	樹脂の特徴	塗膜のイメージ
◎~○	<ul style="list-style-type: none"> ・ 2液硬化型 (OH基、シラノール基含有) ・ 酸化硬化型 (長油長) (油長 ≥ 50% : アルキド樹脂) ・ ラッカー硬化型 (酢酸ビニル) 	<p>高架橋・高極性⇒皮脂成分を遮断</p>
△~××	<ul style="list-style-type: none"> ・ 酸化硬化型 (短油長) (油長 = 15% : 脂肪酸変性アクリル樹脂) ・ ラッカー硬化型 (酢酸ビニルなし) 	<p>架橋不足・低極性⇒皮脂成分の浸透</p>

図5 各種塗料用基体樹脂の特徴と耐皮脂性の関係

と図5のようになる。すなわち、2液硬化型・長油長の酸化硬化型など十分な硬化性を有している場合や樹脂自体が極性材料(酢酸ビニル)である場合は耐皮脂性が良好であり、逆に短油長の酸化硬化型や樹脂自体の極性が低い場合は耐皮脂性が著しく低下する。これらの傾向から皮脂軟化を左右する要因は基本樹脂の極性と硬化性であり、皮脂軟化を抑制する為には両者のコントロールが重要である事が伺える。そこで、次の項では実際に樹脂の硬化性・極性といった要因が耐皮脂性にどの様に影響しているのか述べる。

4. 樹脂要因による皮脂軟化への影響

4.1 塗膜の架橋密度による影響

上記の耐皮脂性評価を実施した各種上塗り塗料に使用している基体樹脂のクリアー硬化塗膜の架橋密度と耐皮脂性の関係を図6に示した。架橋形態の違いはあるが十分な架橋官能基を有しクリアー塗膜の架橋密度が高い物ほど耐

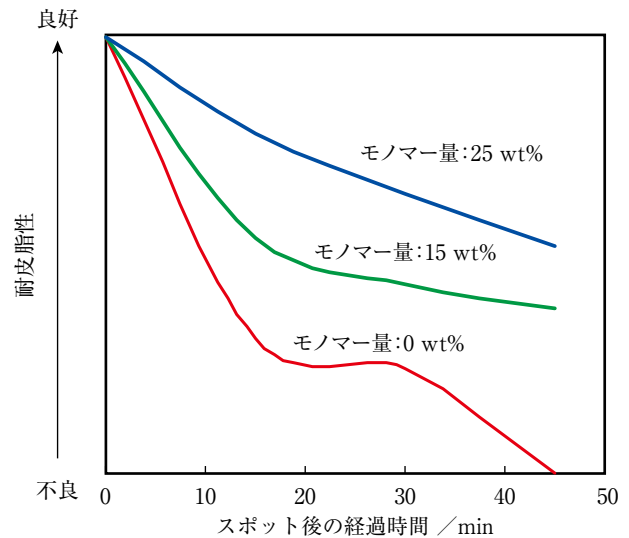


図7 酸化硬化性モノマーの共重合量と耐皮脂性の関係

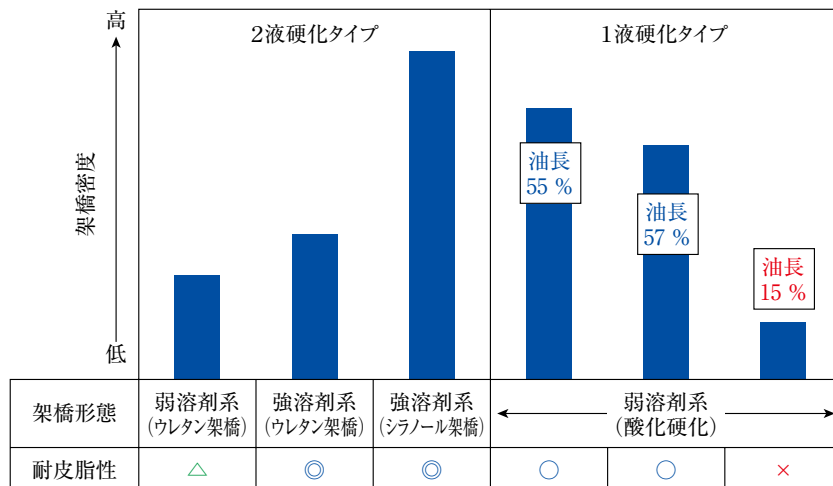


図6 架橋密度の影響(クリアー硬化塗膜)

皮脂性は良好である。また、図7は耐皮脂性が低く、膨潤軟化を起こし易い基体樹脂に対して酸化硬化性を有するアクリルモノマーを共重合した際のモノマー重合量と耐皮脂性の関係を示している。共重合量すなわち架橋官能基量の増加に伴い、耐皮脂性は改善される傾向にある事がわかる。このことから、皮脂成分の浸透・膨潤による塗膜軟化を抑制する手法としては、塗膜の硬化性(架橋性)を向上させる事が重要であると考えられる。

総説・解説

4.2 塗膜の極性による影響

次に、基体樹脂の極性による影響について以下に述べる。

図8は各溶剤系上塗り塗料に用いられている基体樹脂のみでクリアー塗膜を作製し（2液型は硬化剤フリー）、その塗膜の耐皮脂性と用いた樹脂の溶解性パラメーター（SP）との関係を示している。ウレタン系・エポキシ系樹脂の様な高SP値、すなわち極性の高い材料ほど耐皮脂性が良好であるのに対して、アクリル樹脂を中心に弱溶剤可溶性低SP値を示す極性の低い材料は耐皮脂性が著しく低下している事がわかる。耐皮脂性が低いアクリル樹脂の多くが試験液中のオレイン酸のSP値に近い事から、皮脂成分の極性に基体樹脂の極性が近づき両者の親和力（溶解力）が高くなり、耐皮脂性が低下したと考える。図9は弱溶剤系塗料に使用する基体樹脂のSP値を変化させた際の耐皮脂性の変化を示したものである。基体樹脂のSP値上昇に伴い耐皮脂性は向上しており、上記の考え方を支持する結果となっている。また、水性塗料の耐皮脂性の向上について、篠田⁹⁾は高極性材料としてエマルジョン内にアクリロニトリルを導入する手法を用いている。この手法は基体樹脂の高極性化による効果と、アクリロニトリルの水素結合による疑似架橋効果を合わせ持っており、非架橋タイプのエマルジョンと比較して良好な結果が得られている。この様に、基体樹脂の高極性化も塗膜軟化抑制に非常に効果的で、架橋による硬化性向上効果と同様に重要な因子である。

5. おわりに

今回、建築用上塗塗料の不具合事例として、人体から分泌される皮脂による塗膜軟化現象について紹介した。皮脂軟化現象は簡易的な皮脂模擬液によるスポットティング試験および既存の硬度計により定量化が可能である事、そしてこの現象を左右する要因は塗料に用いる基体樹脂の硬化性と極性であり、塗膜の架橋密度と極性を上げる事が軟化抑制に重要である事を述べた。しかし、両者が過度になり過ぎると、他の塗膜性能と背反するケースも予想される事から、如何にコントロールして塗膜としての性能バランスを取っていくかが今後の課題であると考え。本稿が建築分野における塗料設計において、その一助になれば幸いである。

参考文献

- 1) 久保田浩、小見山幸二、今村宗夫、若林英樹、曾我元昭：日本建築仕上学会大会学術講演会研究発表論文集、**2005**、263-266 (2005)
- 2) H. Scott: "Detergency Theory and Test Methods Part I", p.31-61, Marcel Dekker (1972)
- 3) 米田義章、美濃順亮、井上恵雄、宍戸武雄：油化学、**19** [5]、324-327 (1970)
- 4) 角田光雄、大場洋一、柏一郎：油化学、**19** [10]、935-945 (1970)
- 5) H. Scott: "Detergency Theory and Test Methods Part I", p.121, Marcel Dekker (1972)
- 6) V.R. Weatly: Seifen-Öle-Fette Wachse, **81** [8], 214 (1955)
- 7) 林信太、井上恵雄：油化学、**18** [4]、176-183 (1969)
- 8) 櫻井俊彦：Material Stage, **19** [6]、64-67 (2009)
- 9) 篠田明宏：テクノコスモス、**22**、54-55 (2009)

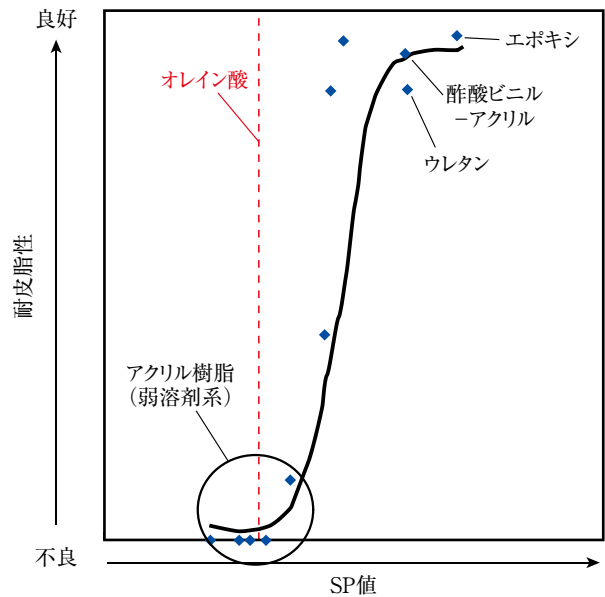


図8 各種塗料に使用する基体樹脂のSP値と耐皮脂性

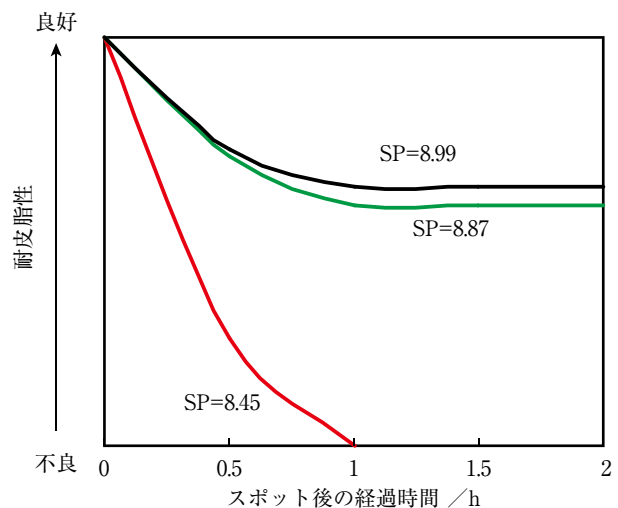


図9 各種塗料に使用する基体樹脂のSP値と耐皮脂性