

報 文

統計的処理による多層塗膜の付着現象の解析

岐阜職業訓練短期大学校 竹内 勇夫

Analysis of Adhesive Phenomenon on Multicoat Films by the Use of Statistical Treatment

Isao Takeuchi

要 約 実用塗装系は、大部分が多層塗膜系である。多層塗膜の付着現象は極めて複雑で、その解析はむづかしい。したがって本報では、統計的手法を用いて多層塗膜の付着現象の解析を試みた。解析に供した付着実験データは、木材素地にサンシングシーラーとトップクリヤーを塗り重ねた2層塗膜でのブルオフ法付着強さである。解析により得られた結果は次のようである。

- (1) R管理図による付着強さデータのはらつきの分析では、異常実験値はみられず、今回の付着測定実験方法は適正と考えられる。
- (2) 良好な付着性が確保できる塗装系は、ポリウレタンサンシングシーラー／ポリウレタントップクリヤーの組合せであった。
- (3) 付着試験の破壊部位は、分散分析法によりサンシングシーラー／木材間の界面付近（界面破壊とサンシングシーラー塗膜の凝集破壊との混在）と推定された。
- (4) 付着強さ～塗膜の抗張力間の相関係数は、0.6と小さく、付着現象の解析には塗膜の抗張力以外の要因を検討する必要がある。

また、統計的処理には、その手続きを簡易化するためにパソコン（PC-9800、日本電気）を活用した。そして、このような方法での実験データの統計的処理を、日常の授業体系に導入した時の効用を考察し、その結果、教育訓練上有効であると考えた。

I はじめに

私達が行う実験で、ばらつきのない、また測定誤差のない実験データは、まずないと考えてよい。したがって、実験データを統計的に処理し、データから得られる情報を客観的に判断することは重要なことである。

データの統計的処理は、数理の苦手な者にとってはおっくうな課題である。しかし今日では、パソコンの普及により初步的なプログラミング技術で、煩雑な数理計算も比較的楽にできるようになり、データの統計的処理は私達の身近な学問になってきた。よって今後は、専門分野以外にも普及するものと考える。⁽¹⁾実験計画法については、多くの専門書⁽²⁾も出版されているし、分散分析法につ

いては筆者の報告⁽³⁾もあるので参照していただきたい。

塗膜の付着現象は、破壊を伴う界面現象で、真の付着強さの測定は極めて困難であるが、実用的にも学問的にも推奨できる付着試験は、ブルオフ法と剥離法である。しかしながら、いずれの付着強さもばらつきが多く、統計的手法を用いてこのばらつきを解析する必要が生じる。本報では、各種中塗り、上塗り塗料を用いて木材素地に塗り重ね、それらの2層塗膜／木材試料に対して測定したブルオフ法付着強さデータを次の項目について解析した。

- 1) R管理図による付着試験値のはらつき
- 2) 分散分析法を利用した付着試験の破壊部位の推定
- 3) 付着強さ～塗膜の抗張力間の相関性

以上の解析技術を用いて、良好な付着性が得られる塗料の組合せを明かにするとともに、このような実験データの統計的処理を日常の授業体系に導入した時の教育訓練効果についても考察した。

II データの統計的処理と結果の考察

1 塗膜の付着測定実験の概要

木材用塗料の4種類のサンジングシーラーと3種類のトップクリヤーを組合せ、木材上に計12種類の2層塗膜を作成し試験片とした。その試験片を図1に示す引張試験治具に装着し、引張試験法により塗膜の付着強さを測定した。(注:素材と塗膜の界面における付着性能は付着力と表現されるが、素材破壊や塗膜の凝集破壊を含む付着性能は、付着強さと表現される。)実験目的は、木材塗装における付着性良好な塗料の組合せを選択することである。

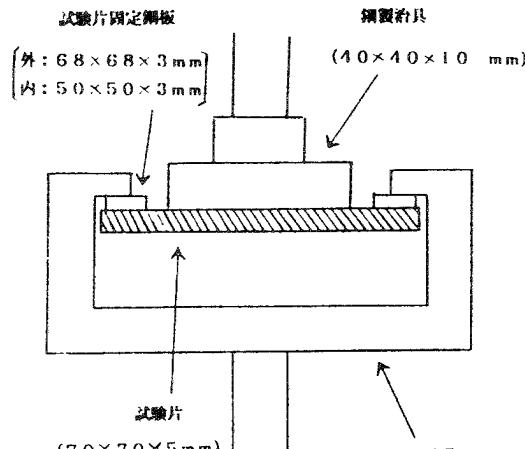


図1 塗膜の付着強さ測定のための引張試験治具

付着強さ測定により生ずる付着破壊面は、図2に示す6タイプが考えられる。したがって実験の目的を検討するには、付着強さのデータの分析と同時に、付着破壊面の各破壊部位の割合を知ることも重要である。この事は、付着強さに影響する因子の解析に必要である。

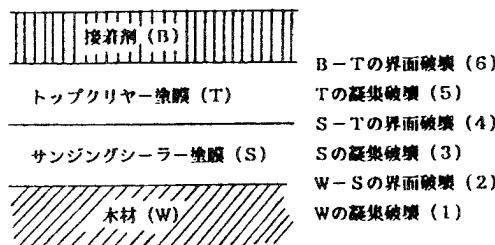


図2 付着試験により発生する付着破壊面

表1に引張試験法により得られた付着強さのデータを示す。また表2には、各サンジングシーラー遊離塗膜の抗張力のデータを示す。以下これらのデータを使用し統計的処理を行った。

表1 木材における2層塗膜の付着強さ

		トップクリヤー		
		AA	UR	PE
NC	3.7	4.9	5.0	
	3.9	5.2	5.2	
	4.0	5.4	5.2	
	4.3	5.4	5.4	
サンジング	4.1	5.4	5.3	
	AA	4.9	5.8	6.6
	5.3	6.0	4.2	
	5.4	7.2	5.4	
シーラー	7.5	6.9	6.7	
	UR	7.5	7.8	6.8
	7.5	7.9	7.0	
	8.2	8.4	7.0	
PE	4.7	6.4	5.2	
	4.9	6.4	5.3	
	5.0	7.0	5.6	
	7.1	7.8	5.9	

(10^{-1}N/mm^2)

NC:ニトロセルロースラッカーアクリル樹脂塗料

AA:酸硬化型アミノアルキド樹脂塗料

UR:ポリウレタン樹脂塗料

PE:不飽和ポリエスチル樹脂塗料

表2 サンジングシーラー遊離塗膜の抗張力

NC	AA	UR	PE
17.6	28.9	28.8	26.0

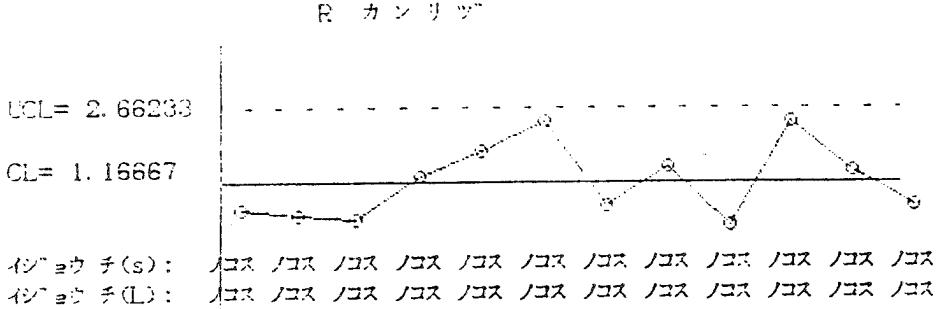
(N/mm^2)

2 R管理図による付着強さデータの管理

R管理図は、 \bar{x} 管理図と組合せて工程管理法として最もよく使用される管理図である。 \bar{x} 管理図は、データの分布の平均値の変化を示し、R管理図は、分布の幅すなわちデータのはらつきの変化を見るために使用される。 \bar{x} -R管理図の見方については、簡明な解説⁽⁴⁾があるのでここでは省略するが、工程管理においてはデータの重要な解析法である。よって統計的処理の中で、あわせて説明しておく事は、教育訓練上有意であると考える。

図3には、データのR管理図を作成するための処理プログラムを、図4にはその処理プログラムを使用し、パソコン処理した結果を示す。作図されたR管理図は、次のように解析できる。繰り返しデータのはらつきが、管

図3 データのR管理図作成プログラム



クリヤー：AA. UR. PE. AA. UR. PE. AA. UR. PE. AA. UR. PE
サンシング：NC. NC. NC. AA. AA. AA. UR. UR. UR. PE. PE. PE

図4 付着強さデータのR管理図

理限界線（UCL）を飛び出す現象が見られたら、そのばらつきの原因となったデータ値を異常値とみなし、発生した原因を調査する必要がある。異常値が発生した明かな原因が解れば、異常値はデータから削除する。しかし原因が解らなければ、異常値の棄却検定を行い異常値の採否を決める必要がある。今回はGrubbsの方法⁽⁵⁾を採用し、繰り返しデータ4点の最大値と最小値の棄却検定を処理プログラム中に組み込んだ。

異常値が繰り返しデータ中の最大値であって、棄却検定の結果、1%の危険率で捨てた方がよいという結果であれば、図4の”イジョウチ（L）”の覧に”ステル”と表示し、データ値として採用できるならば”ノコス”と表示するようプログラム化した。異常値が最小値である場合も同様の検定を行い、”イジョウチ（S）”の覧に同様の方法で表示した。また繰り返しデータのばらつきが、管理限界線を飛び出す事がなければ、その覧はすべて”ノコス”という表示になる。

一方繰り返しデータのばらつきが、頻繁に管理限界線を飛び出すデータであるならば、実験方法の再考が必要である。今回の付着強さデータでは、管理限界線を飛び出すばらつきが見られないで、実験方法には問題がないといえる。

3 付着強さの分散分析

サンジングシーラー、トップクリヤー塗膜の種類を因子として、付着強さ測定値を2元配置し分散分析を行った。付着強さ測定は、同一条件試験片で4回の繰り返し測定を行っているので、交互作用効果（因子間の相乗または相殺作用）も検出できる。今回の分析では、交互作用効果を、サンジングシーラー塗膜とトップクリヤー塗膜間の層間付着力と考えてみた。

分析の目的は、2層塗膜の付着強さに対するサンジングシーラー、トップクリヤー塗膜の種類および塗膜層間付着力の3因子の影響度を解析することであり、すなわちこの事は、2層塗膜の付着破壊部位の大まかな分布域を推定することになる。

図5に処理プログラムを、表3に表示された結果を示す。表3の表示結果を見ると、2層塗膜の付着強さに対して3因子の影響度は、いずれも5%の危険率では有意性を示した。しかし1%の危険率では、サンジングシーラー塗膜の種類の影響のみが有意性を示した（F検定）。この事は、図2の(2)(3)(4)の付着破壊が主体であることを示唆する。また、この付着破壊部位の分布割合は、分散分析表（表3）の寄与率（P）の数値でも推定できる。この数値は、付着強さのばらつき（塗膜の種類による付

表3 付着強さデータの分散分析結果

サンジング シーラー	トップクリヤー	ヒック	s	e	(n)
S 45.00001	R. 61597	5. 68506	13. 1825	13. 1825	
I 3	2	6	.36	.36	
V 15	4. 30798	.94751	.36618	.36618	
F 40. 9635	11. 7645	2. 58755			
P 60. 5676	10. 8764	4. 81209	23. 7439		
<hr/>					
s=サンジング シーラー	c=トップクリヤー	ヒック	ノ	3.924	
s(%)=7%	c(%)=7%	ヒック	ノ	3.924	
s(%)=7%	c(%)=7%	ヒック	ノ	3.924	
<hr/>					
ナリキ	ナ	ラン	ノ		
sNC= 3. 6	aAA= 4. 1	sIR= 5. 575	aIE= 4. 45625		
ナリキ	ナ	クリヤー			
cAA= 5. 5	cIR= 6. 49375	cIE= 5. 7375			
<hr/>					
ナリキ	ト	クリヤー			
sNC, cAA= 3. 975	sNC, cIR= 5. 225	sNC, cIE= 5. 2			
sAA, cAA= 4. 925	sAA, cIR= 6. 1	sAA, cIE= 5. 375			
sIR, cAA= 7. 675	sIR, cIR= 7. 75	sIR, cIE= 6. 875			
sIE, cAA= 5. 425	sIE, cIR= 6. 9	sIE, cIE= 5. 5			
<hr/>					
ナリキ	タ	クリヤー	ノ	ドヘイキン	ノ
sNC=7%	cAA=7%	sIR=7%	sIE=7%	シタリク	シタリク
<hr/>					
ナリキ	タ	クリヤー	ノ	シタリク	シタリク
sNC=7%	cAA=7%	sIR=7%	sIE=7%	ナリキ	ナリキ
<hr/>					

着強さの差）に対しての3因子の影響度を示している。結果は、付着強さのばらつきに対して、サンジングシーラー塗膜の種類（s）によるばらつきが約61%，トップクリヤー塗膜の種類（c）によるばらつきが約11%およびsとcの交互作用によるばらつきが約5%を占めていることを示し、残り約24%が誤差（e）のばらつきであることを示している。すなわちこの数値は、F検定の結果と同様であるが、sとcの交互作用によるばらつきが小さいことから、付着破壊は(2)(3)の部位で主として起きていることを示唆している。この分析結果は、付着破壊面の目視での観察による各破壊部位の割合とはほぼ一致した。

最高の付着強さが得られたサンジングシーラー、トップクリヤーの組合せは、ポリウレタン塗料同志の組合せであることが表示されている。またこの組合せで、同一条件の基で今後付着強さ測定を続けてゆけば、5%の危険率で $7.75 \pm 0.61 (10^{-1} N/mm^2)$ の範囲内の平均付着強さが得られることが予測された。

また付着破壊は、主に(2)(3)の部位で起きていることから、付着強さにはサンジングシーラー塗膜の木材への付着力自体と同様に、塗膜の機械的強度の寄与も大きいと考えられる。よって、その強度因子を塗膜の抗張力として、付着強さとの相関を次に検定した。

4 付着強さ～塗膜の抗張力間の相関性

付着強さとサンジングシーラー遊離塗膜の抗張力との相関性を調べるために用いた処理プログラムを図6に、両者の関係を図7にそれぞれ示す。

図5 データの分散分析処理プログラム

図 6 付着強さと塗膜の抗張力との相関図作成プログラム

図7の結果から、相関係数(R)は0.6であった。このRの有意性を検討する方法としては、t表を用いる方法とt分布を利用する方法がある。⁽⁸⁾今回は後者を利用して検定を行った。その結果、5%の危険率では有意が認められ、1%の危険率では有意が認められなかつた。(t表を用いても同様の結果がえられる。)よって、付着強さ～サンシングシーラー塗膜の抗張力間の相関性は小さく、付着強さにはサンシングシーラー塗膜の抗張力以外の要因も当然考えられる。

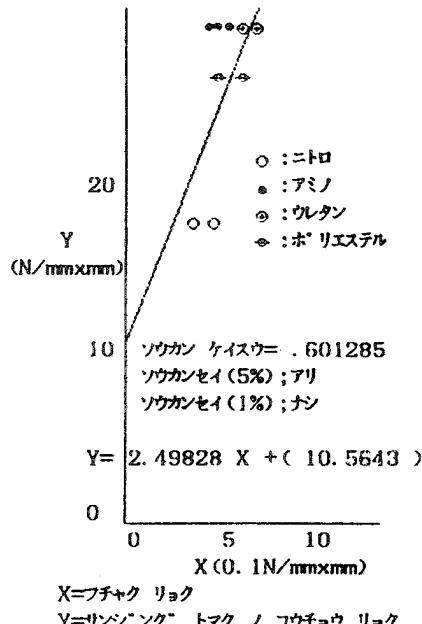


図7 付着強さと塗膜の抗張力との相関図

付着強さ(X)に対するサンシングシーラー塗膜の抗張力(Y)の回帰式は、 $Y=2.498X+10.564$ で示された。回帰直線を中心とするデータの散布状態を見るとアミノアルキドサンシングシーラー塗膜系では、塗膜の抗張力に比較し付着強さは低い。ニトロセルロースサンシングシーラー塗膜系では、その逆の結果を示している。この現象は、アミノアルキド塗膜系では付着強さを低下する因子が、ニトロセルロース塗膜系では逆に付着強さを向上させる因子が、塗膜の抗張力の他に存在することを示唆している。すなわち、アミノアルキド塗膜系では、表4に示す塗膜の収縮応力（塗料→塗膜の乾燥過程で体積収縮により発生する内部応力）の大きさが付着性の低下因子として、またニトロセルロース塗膜系では、木材素地とニトロセルロースとの親和性が付着性の向上因子として作用していると考えられる。

表4 サンシングシーラー塗膜の収縮応力

NC	AA	UR	PE
0.9	3.2	2.4	1.5

(N/mm²)

III 教育訓練における効果

実験データの統計的処理は、処理手続きの煩雑さもあって、職訓短大にはじみにくい学科である。しかし、統計的処理は、品質管理の一手法として、また実験計画法に基づく製品開発の手法として、企業ではかなりの普及を示している。よって職訓短大生に、データの統計的処理法を教えておくことは重要なことと考えた。

しかし、統計学を専門書に沿って順序だてて教えるならば、かなりの学生が拒否反応を示すだろうし、内容の十分な理解も得られないであろう。したがって、今回報告した塗膜の付着性の解析と同様の方法で、学生自らが計測した実験データを使用し、統計的処理を行わせる授業の展開は、学生の統計的手法に対する興味を喚起し、更に次のような教育訓練効果を生み出すであろうと考えた。

1) 実験データの統計的処理により、学生の実験課題に対する考察を更に深めることができる。それにより、統計的処理の有用性を体得させることができる。

2) データの処理プログラムは、比較的初級プログラミング技術で作ることができるので、数学の苦手な、または情報処理の苦手な学生でも取り組むことが出来る。処理プログラムが比較的長くなる場合は、データの処理区分ごとにプログラムを切ることができるので、情報処理の始めての学生でも十分対応出来る。

3) この授業を契機として、品質管理や実験計画法の授業に発展させることが可能である。

IV 結 言

木材素地に対する多層塗膜の付着現象を解析する目的で、プルオフ法付着強さの測定値を統計的手法に基づいて処理することを試みた。主な結果は次のようである。

- 1) 良好的な付着性が確保できる塗装系は、ポリウレタンサンシングシーラー／ポリウレタントップクリヤーの組合せであった。
- 2) 付着試験の破壊部位は、分散分析法により推定できた。
- 3) 付着強さ～塗膜の抗張力間の相関係数は0.6と小

さく、付着現象の解析には塗膜の抗張力以外の要因を検討する必要がある。

また、実験データの統計的処理は、データから得られる情報を客観的に判断することを可能にすると共に、データから直接得られる情報より更に深い情報分析を可能とする。よって、統計的処理を活用した授業の展開は有効と考えられる。

参考文献

- (1) 清水弘光：市場情報の解析(2)，色材協会誌，62(1)，1989年，p 24-27
- (2) 石川、中里、松木、伊藤：初等実験計画法テキスト，日科技連，1968年
- 中里、川崎、平栗、大滝：実験計画法テキスト，日科技連，1985年など
- (3) 竹内勇夫：実験計画法における分散分析法のパソコン処理，岐阜職訓短大紀要，1号，1990年，p 39-45
- (4) FQC誌編集委員会編：現場のQC手法，日科技連，1968年，p 67-73
- (5) 藤森利美：分析技術者のための統計的方法，(社)日本環境測定分析協会，1986年，p 88-89
- (6) (5)と同，p 349