塗 膜 の 物 性^{*1)}植 木 憲 二^{**}

Physical Properties of Coating Films

by

Kenji UEKI

(Institute of Vocational Training Center, Tokyo)

1 は じ め に

塗料・塗膜に要望される性質は、心理的性質（色・つやなど）から物理的性質（かたさ・たわみ性・耐衝撃性・耐摩耗性・付着性など）化学的性質（耐薬品性・耐候性など）電気的性質（静電吹付け特性・電気絶縁性など）まで、実に広範囲にわたる。したがって単独の塗膜形成要素（Polymer）で、これら多種多様の諸性質をすべて満たすことは困難なため、通常各種塗膜形成要素を混合使用する。また必要に応じ、顔料・可塑剤など種々の塗料添加剤を混合して、要求に合致した塗料を調製する。

塗膜の物理的性状だけについても、表Ⅰに示すように多種類の試験項目（JIS）がある。

本文では木材塗装において最も重要な塗膜の材料学的性質（かたさ・耐屈曲性・耐衝撃性・研摩性）と付着性のみに限定し、筆者の実験結果を主として説明する。

Table I. JIS on properties of coating films.
(No. indicate No. of JIS-K 5400)

6.1	Appearance
6.2	Hiding power
6.3	Stability of colours
6.4	60° Gloss
6.5	Sward rocker
6.6	Tacky resistance
6.7	Stain resistance
6.8	Sandingbilty
6.8.1	Water sanding property
6.8.2	Paper sanding property
6.9	Resistance of overcoating rifting
6.10	Bleeding
6.11	Bending resistance
6.12	Impact resistance

2 大変形のレオロジー

塗膜の機械的諸性質、すなわちかたさ・耐屈曲性・耐衝撃性・研摩性（摩耗抵抗）などは塗膜の塑性変形から、破壊をともなう大変形のレオロジーである。

一般の材料試験と同様に、単離した塗膜を引張りまたはねじり法により、規格試験より精度よくしかも定量的に塗膜バルクの性質を知ることができる。

後述する塗膜の動的粘弾性（微小変形のレオロジー）測定が主として塗膜の微細構造-物性間の相関を探求する有力な手段であるに反し、塗膜の応力～ひずみ試験で代表される静的粘弾性は実用的な機械的性質と密接に関連する。概括的に述べることは多少の危険を含むが、塗膜の応力～ひずみ曲線と機械的性質の相関は次のようにまとめることができよう。

- (1) かたさ……弾性率に比例。
- (2) たわみ性・耐衝撃性……破壊ひずみ。
- (3) 耐摩耗性・研摩性……応力～ひずみ曲線に囲まれた面積（破壊に要するエネルギー）に関連するが、弾性率・降伏値・荷重の作用時間・緩和時間などにも依存し、その定量的関係は不明。
- (4) 不粘性……弾性率の温湿度依存ならびに弾性回復に関連。
- (5) 付着性……極性基吸着および塗膜の内部応力に関連するが、塗膜の応力～ひずみ性も無視できない。

このような塗膜の応力～ひずみ特性の研究は1950年代にはなばなしく行なわれ、数多くの貴重な成果をもたらしたが、塗膜のレオロジー的研究の主体は、現在では後述する動的粘弾性測定になっている。しかし、破壊をともなう実用的性質に直接つながるため、他の物性と組み合わせて今でも多くの研究結果が報告されている。それらの典型的結果について紹介する。

塗膜の一生、すなわち乾燥硬化から老化までを考えると、塗膜内部の微細構造は常に変化している。Fig. 1に示すように、塗膜の乾燥過程すなわち溶剤の揮発・塗膜形成要素の橋かけ反応にともない、弾性率・抗張力が増大し破壊伸びは低下する。さらに乾燥して老化がはじまると抗張力も低下する。このような塗膜の degradation の根元は酸素であり、熱・光は電子振動をはげしくしてその作用を促進する。

* 原稿受理 昭和44年5月31日

** 職業訓練大学校 東京都小平市小川西町

Fig. 1. Stress-strain curve of alkyd enamels.

Fig. 2. Effect of polyamide resin conc. on tensile strength and elongation of coating films.

このような塗膜の応力～ひずみ関係はもちろん(1)塗膜形成要素の種類(2)その混合比(3)乾燥硬化条件に依存する。

たとえばポリアミド樹脂硬化エポキシ樹脂塗膜の抗張力および伸びの配合比依存はFig. 2のようである。この種の系では原料樹脂の分子量や橋かけ反応当量点などに大差なく、ポリアミド樹脂濃度50～60%付近で物性値が急変する。ポリアミド樹脂の希釈効果が優先することがわかる。

Fig. 3は典型的組成のアミノアルキド樹脂塗膜について行なった、応力～ひずみ性に及ぼす硬化条件の影響である。焼付け温度の増大にともない、橋かけ密度が増大するから、弾性率・抗張力が増加し伸びは減少する。このような物性は当然配合比にも左右され、メラミン樹脂濃度が増加すれば、主として核構造密度の上昇に基づき弾性率・抗張力が増大する。

Fig. 3. Stress-strain curve of amino-alkyd coating films.

可塑剤の添加は塗膜形成要素の分子運動を容易にするから、硬化と逆な物性を与える。可塑剤の種類による可塑性効果の評価や外部可塑性・内部可塑性の長短の比較などの研究例が多い。

塗膜の応力～ひずみ特性に及ぼす顔料の種類やその配合割合も重要で、たとえば Talen⁶⁾の結果によると、Fig. 4のように白色顔料の耐候性寄与ではアナタース形チタン白が最良であった。

最近、Pierce⁷⁾らは動的粘弾性と静的粘弾性測定を併用して、各種塗膜の特性を明らかにし、可塑剤濃度の

Fig. 4. Effect of pigments on stress-strain curve of coating films.

Fig. 5. Stress-strain curve of primers for wood.

影響や紫外線による老化について報告している．たとえば次の4種の木材用プライマーの応力～ひずみ曲線はFig. 5のようであって，組成の特徴がわかるのでその用途に応じて塗料を選択することができる．

Fig. 6. Plot of tensile strength vs. weathering time of coatings.

Fig. 7. Plot of tensile strength vs. weathering time of clear latex paint films.

Fig. 8. Plot of tensile strength vs. weathering time of house paints.

Fig. 9. Plot of tensile strength vs. weathering time of various coating systems.

また Schurr⁸⁾らは各種塗膜の抗張力～暴露期間関係曲線を検討し，塗膜の応力～ひずみ測定からその耐候性を表現することを提唱した．塗膜の典型的な抗張力～暴露期間関係はFig. 6のようで，当然曲線のシャープな塗膜は劣化が著しくブロードなものが好ましい．各種塗膜の抗張力～暴露期間関係をFig. 7～9に示す．

3 微小変形のレオロジー

塗膜に弾性限界内のくりかえし微小変形（振動）を与えてその応答を測定する塗膜の粘弾性測定の研究は近年急速に利用されるようになり，塗料物性研究の花形である．動的粘弾性に関する理論や測定方法についてはすでにすぐれた文献が多いので，それらを参照されたい．塗膜に限らずポリマーの微細構造と粘弾性のつながりを理解するためには，粘弾性の温度特性を調べるのが最も適切である．特に技術的には粘弾性～温度特性曲線の重要な諸点と実用的諸性質との関連であろう．これらをまとめると次のようである．

(1) 室温における粘弾性は静的測定法による場合と同様実物的物性に直接関連して重要である．

(2) 弾性率-温度関係曲線（以下 $G-T$ 曲線と略す）の変曲点，分散曲線（以下 $\lambda-T$ 曲線と略す）の極大点で示されるガラス転移点（ T_g ）は熱軟化のめやすであり，不粘性・摩擦抵抗などの考察に必要であり，塗膜の実用物性上重要である．

T_g をきめる要因としては分子間力・鎖のrigidity・ポリマー間の距離・ポリマーの方向性などが知られており，塗膜では熱運動が比較的困難なフェニル核・トリアジン核・フタル酸核・（メタアクリル酸）のような核構造密度の増大や，橋かけ密度の増大にともない T_g は上昇する．反対に運動性容易な脂肪酸鎖（ $-C-C-C-C-$ ）の増大により T_g は低下する．

(3) 高温弾性率（ゴム弾性率）はポリマーの橋かけ密度の尺度で，耐熱性（熱変形温度）を支配する．

(4) $\lambda-T$ 曲線の形状は熱運動単位（セグメント）の種類に関連するから，曲線がブロードであるかシャープであるかにより，塗膜の橋かけ構造が複雑であるか比較的単純であるかを推測することができる．相容性不良の系では一般におおのの相に対応する2個以上のピークを生じる．

実用塗膜では室温における弾性率の高いことはもちろん，感温性の少ないことも必要であるから， $G-T$ 曲線がブロードでかつ高温弾性率の高いことが好ましい．また $\lambda-T$ もピークが1つでなだらかなものが多い． T_g は高いほど好ましいが，もろさを増すから実用的には60～80℃が最適のようである．

塗膜の動的粘弾性の研究は1950年故井上幸彦教授がはじめて自由ねじり振動法を採用してから，その門下によってほとんどあらゆる塗料についてデータが発表

Fig. 10. G and λ vs. temperature for unsaturated polyester resin films.

されている。この分野の技術水準はわが国が最も高いと考えられる。

原料組成・スチレン配合量などの異なる不飽和ポリエステル塗膜の自由ねじり振動法による測定結果を Fig. 10¹⁰⁾に示す。ポリエステル骨格の構造によって G の温度変化の様式や T_g は大きく左右されるが、高温弾性率は主として橋かけ結合密度に依存することがわかる。不飽和ポリエステルは構造が比較的単純であるので、構造既知の縮合形ポリマーのモデルとして、多数の報告がある。

熊野¹²⁾らはウルシおよび類似塗料の G - T 、 λ - T 関係を測定して、ホモプロトカテキュ酸あまに油アルコールエステルを増量剤とすると、ウルシに最も近い物性が得られることを明らかにした。

油ペイント・油ワニス・油変性アルキドなど油性塗膜のモデルとしてはポリビニルアルコール¹³⁾やエポキシ樹脂の脂肪酸エステルが¹⁴⁾適当である。たとえば油長およびエステル結合による側鎖構造の変化によるそれら塗膜の動的粘弾性は Fig. 11¹⁵⁾ のようである。油変性ポリマーはいまなお実用塗料の主流であるから、これらに関する動的粘弾性測定結果もまた多い。

Fig. 11. G and λ vs. temperature for epoxyester coating films.

Fig. 12. λ vs. temperature for CAB/plasticizer films.

Chae¹⁶⁾ はセルロースアセテートブチレート (CAB) 変性アクリルラッカーに自由ねじり振動法を応用して、可塑剤の相容性や残留溶剤の問題を検討した。実験に使用した3種の可塑剤はアクリルホモポリマーには相容するが、Fig. 12 のように CAB に対しては相容性に良否がある。相容性のよい系ではスムーズな1つのピークの λ - T 曲線が得られるが、相容性の悪い系では独立の相を示す2つのピークの曲線になる。相容性不十分な可塑剤と CAB 系の可塑剤量の影響は Fig. 13 のようになり、その組成- T_g 曲線 (Fig. 14) の外挿から可塑剤 (Santicizer #160, ブチルベンジルフタレート) の T_g を推測することができる。また Pierce と Holsworth¹⁷⁾ も自由ねじり振動法により、市販の木材用プライマーをはじめ各種塗料の特徴・可塑剤濃度の影響や塗膜の劣化を考究している。

以上のデータはいずれも塗膜を被塗面からはく離して測定するが、塗装された試片について直接動的粘

Fig. 13. λ vs. temperature for CAB/santicizer #160 (Number : % of santicizer).

Fig. 14. T_g vs. composition for CAB/santicizer #160.

弾性を測定することもできる。たとえば piezoelectric transducer と bridge mull point device を併用した非破壊動的測定¹⁸⁾などが利用される。Eley¹⁹⁾はこのような動的押込測定法を用い、各種塗膜の劣化特性を追跡する目的で、2000 サイクルの高周波数で各温度における $\tan \delta$ を測定した。実験に使用した5種の透明塗膜の T_g ならびに各種暴露条件による T_g 変化を表Ⅱに示す。各種塗膜の T_g 値が文献値よりかなり高いのは2000 サイクルのような高周波を採用したためである。暴露による T_g の増加はもちろん紫外線など光学的酸化重合による橋かけ密度の増大に起因する。アクリル化アルキド塗膜の促進暴露の初期における T_g の不規則な挙動は他の報告にもみられ、橋かけ反応より鎖切断が優先するためであろう。ポリウレタン塗膜の T_g 変化が他に比べて極端に大きいことは注目に値しよう。

このような動的粘弾性測定は主として次の分野に利用できる。

- (1) 最適な塗膜形成要素の選定または改良，原料ポリマーの構造決定や配合設計の指針。
- (2) 乾燥・老化・ゲル化機構の追跡や最適硬化条件の決定。

Table II. Transition temperature (at 2000 Hz).

Varnish	As dried (°C)	Weathered (deg. change)			
		Mercury arc		Weather- ometer (9 days)	Outdoor (2 months)
		48 hr.	96 hr		
Copal varnish	90	+11.5	+13	+17.5	+6.5
Long oil soya alkyd	69	+8.5	+13.5	+5	+26
V. T. alkyd	74.5	+1.5	+7	+13.5	+28
Acrylated alkyd	109.5	-5.5	+0.5	-12.5	+6.5
Polyurethane (2 pack)	83	+47		+42	+52

- (3) 混合塗膜要素の最適混合比の決定。
- (4) 規格試験で有位差が判定できないようなわずかな特性の判別。
- (5) 新しい塗料用ポリマーまたはその原料その他塗料の新原料の探索。塗料の新しい用途開発。

4 塗膜の付着

付着性が塗膜の重要条件であることは説明を要しない。木材-塗膜間の接着破壊はほとんど木材自体の凝集破壊である。したがって、木材塗装では金属あるいはプラスチックの場合より付着問題の解析は単純である。概して付着のような界面の破壊現象は次のようなその支配因子が極端にさくそうしており、理論と実際とはなはだしくかけ離れている。

- (1) 被塗面の性状（材質・表面あらさ・洗浄の良否……）
- (2) 塗膜形成ポリマーの分子量と極性基
- (3) 塗膜形成過程と残留応力
- (4) 環境（温度・湿度……）

このような理論と実際の極端な不一致は接着活性点の減少と塗膜の内部ひずみ（硬化ひずみと熱ひずみ）のような付着障害を与えなければ説明できない。実用塗料では付着要因の改善を考えるよりむしろ付着障害の除去に努めたほうが実用的効果があるとまで言われている。

塗膜の付着問題の解明を一層困難にしているものに付着力の定量のむずかしさがある。結論を述べると、適切な付着強度測定機がまだなく、付着に多少とも関連のある数値を測定して満足せざるをえない。

種々の接着理論²⁰⁾については充分紹介されているので、以下塗膜の各種付着試験法の測定機構を批判しつつ、2～3の研究例について述べる。

現在採用されている実用的付着強度測定法は大別すると次のように、測定機構が不明確で付着強度との関連が薄い。

- (1) 付着 (Adhesion)/凝集 (Cohesion) の総合評価を測定……描画・マイクロナイフ・ゴパン目試験
- (2) 破壊伸びを評価……屈曲・エリクセン・衝撃試験

したがって両試験法の結果が相反することもしばしばある。²²⁾

はく離試験法ははく離塗膜の粘弾性との関連や応力分布など重要な因子の解析が不可能であり、実用塗料程度の付着強度（実際にははくり抵抗）測定には不適当である。

Adherometer は荷重した象牙ナイフで塗膜をけずりとり水平抵抗張力から、被塗面-ナイフ間摩擦力・塗膜の切削力などを差引き、単位幅・単位塗膜厚さ当たりに計算したアドヘロメータ付着強度を求める方法

である。実際に測定されるのは付着強度ではなく切削破壊に要する抵抗であることが最近明らかにされた。しかし測定が簡便で、他の方法との関連性もよく、実用上きわめて便利なため実用塗膜の付着強度測定機として注目してよからう。最近はこれに種々のくふうを加えた Hediometer²³⁾ がつくられている。

超遠心法は適当なローターに塗料のスポットをつけ、真空中でローターを 30 000~50 000 rps の超高速で回転させる。はく離瞬間の遠心力(付着力) F を次式から算出する方法。曲げモーメントなどの影響をうけず、

$$F = \frac{A\rho\omega^2}{2} r_s^2 - r_o^2$$

A : 塗膜の接着面積

ρ : 塗膜の比重

ω : 角速度

r_s : 最大膜厚部分の半径

r_o : ローターの半径

理論的には最も難点のない測定法であるが、はく離瞬間におけるジュール熱を実測することができなく、被塗物の材質に制限がありかつ膜厚さやスポットの形状によって測定値が変化する。

接着剤の試験に用いる引張りまたはせん断試験法もよく採用される。種々な方法があり、塗料が無溶剤または残留溶剤を除去して熱硬化する場合は接着剤の試験法とまったく同様である。通常は試験板に金属棒を接着剤(たとえばポリアミド樹脂硬化エポキシ樹脂)を塗布して引張付着強度を測定したり(Pull off 法)、試験板間に接着剤をサンドイッチしてせん断付着強度を測定する。また鋼製シリンダーを接着剤で塗膜に接着させ、特殊なスパーナーでねじり破壊させて、ねじりトルクの測定からせん断付着強度を測定するトルク法²⁵⁾もある。

塗膜の付着強度測定のためにはその他種々のくふうが行なわれているが、現状では Adherometer および引張りまたはせん断試験法のみが実用上有用なようである。

測定機すら充分確立されていない実用塗膜の付着問題に対する理論は Mc Laren および Zisman らの吸着説で一応理解できよう。したがって塗料用ポリマーは適度の極性基を持たなければならない。

筆者らは不飽和ポリエステル樹脂塗膜の極性基濃度と付着の関係を明らかにする目的で、OH 基および COOH 基濃度が一連に異なる試料を合成して鋼に対するせん断強度を測定した。そして COOH 基・OH 基の (mol/l)^{2/3} 当たりが寄与する付着強度はそれぞれ 50 および 48 kg/cm² であることなどを明らかにした。

塗料の配合比・硬化条件(乾燥過程)²⁷⁾も重要である。一般に橋かけ形塗膜では、Fig. 15 のように橋かけ密度

Fig. 15. Effect of melamine resin concentration on adherometer-bond strength at various baking temperature.

の増大(弾性率・ T_g の増大)にともない付着が増大するが、過度の橋かけは付着障害(活性点の減少と内部応力の増大)を増大して付着は低下する。特に木材塗装においては接着破壊より凝集破壊が優先するので、付着強度に及ぼす塗膜の粘弾性効果は重要である。

そのほか、環境の影響特に水分は著しい付着強度の低下を与えるので注意しなければならない。したがって、これらに関する重要な典型的報告が多い。²⁸⁾

参考文献

- 1) 植木憲二, “塗料物性入門”(1967)理工出版:表面, **7**, 246 (1969).
- 2) Bosch, W., and H. Y. Wong, Official Digest., **27**, 996 (1955).
- 3) 植木憲二, 笠原元信, 強プラ, **6**, 189 (1960).
- 4) 植木憲二, 有賀長郎, 長谷川皓一, 色材, **33**, 487 (1960).
- 5) Edbrooke P. C., J. Oil Colour Chem. Assoc., **42**, 543 (1959); Protzman, T. F., and G. L. Brown, J. Appl. Polym. Sci., **4**, 81 (1960); Cogan, H. D., Official Digest., **33**, 365 (1961); Williams, H., J. Oil Colour Chem. Assoc., **44**, 713 (1961).
- 6) Talen, H. W., Official Digest., **27**, 1013 (1955).
- 7) Pierce, P. E., and R. M. Holsworth, J. Paint Technology, **38**, 584 (1966).
- 8) Schurr, G. G., T. K. Hay, and M. Van Loo, J. Paint Technology, **38**, 591 (1966).
- 9) 植木憲二, 表面, **7**, p. 330 (1969); 高橋勇蔵, 色材, **38**, 483 (1905); 今井丈夫, 色材, **41**, 290 (1968).
- 10) 植木憲二, 吉岡成美, 牧 広一, 井上幸彦, 工化, **62**, 1135 (1959).
- 11) 高橋誠一, 色材, **37**, 155 (1964); Imai, T., J. Appl. Polym. Sci., **11**, 575 (1967); 今井丈夫, 大川敏夫, 色材, **39**, 384 (1966); 秋田 務, 大石 新, 強プラ, **3**, 219 (1957).

- 12) 桑田 勉, 熊野谿徒, 風間清治, 工化, **64**, 629 (1961).
- 13) 植木憲二, 工化, **63**, 2 216 (1960).
- 14) 植木憲二, 工化, **64**, 1 425 (1961).
- 15) 植木憲二, 工化, **65**, 137 (1962); 高橋誠一, 栗山和也, 飛田 俊, 色材, **39**, 531 (1966); 柴山恭一, 色材, **35**, 331 (1962); 柴山恭一, 高化, **17**, 591 (1960); **18**, 183 (1961); **19**, 204 (1962).
- 16) Chae, Y. C., J. Paint Technology, **38**, 285 (1966).
- 17) Pierce, P. E., and R. M. Holsworth, J. Paint Technology, **38**, 263, 584 (1966).
- 18) Jackson, R. S., and G. E. Overend, Brit. J. Appl. Phys., **14**, 575 (1963).
- 19) Eley, F. H., and P. L. D. Peill, 9th FATIPEC Congress Book, Sect. 3-10 (1968).
- 20) 畑 敏雄, 接着協会誌, **1**, 6 (1965); 井本立也, ゴム協会誌, **39**, 761 (1966).
- 21) 植木憲二, 色材, **39**, 610 (1966).
- 22) 植木憲二, 金表, **8**, 161 (1957).
- 23) Asbeck, W. K., 9th FATIPEC Congress Book, plénère-78 (1968); Mcknight, W. H., B. E. Godard, and R. J. Burns, 8th FATIPEC Congress Book, 312 (1966).
- 24) Smith, C. S., Rev. Sci. Inst., **12**, 15 (1941), Beams J. W., *et al.*, J. Appl. Phys., **17**, 886 (1946); Malley A. M., *et al.*, Paint Oil Chem. Rev., **116**, 14, 26 (1953); Alter H., *et al.*, Ind. Eng. Chem., **50**, 922 (1958); Patrick R. L., *et al.*, J. Polym. Sci., **28**, 11 (1961); Huntsberg, J. R., Official Digest., **33**, 635 (1961); Soller, W., J. Appl. Polym. Sci., **5**, 87 (1961).
- 25) Holloway, M. W., and P. A. Walker, J. Oil and Colour Chem. Assoc., **47**, 812 (1964).
- 26) Ueki, K., and S. Takahashi, Farbe u. Lack, **72**, 1 191 (1966).
- 27) Ueki, K., and S. Takahashi, Farbe u. Lack, **72**, 743 (1966).
- 28) Bullett, T. R., J. Oil and Colour Chem. Assoc., **46**, 441 (1963); Phillips, G., J. Oil and Colour Chem. Assoc., **44**, 575 (1961); 植木憲二, 高分子, **16**, 156 (1967).