667.612:539.5

塗料の流動性に関する研究 (第一報)

Studies on the Fluidity of Paints.

中 辻 康 城*

Yasusiro, NAKATUJI

塗料のコンシステンシーはビヒクル成分, 顔料成分あるいは種々の添加剤の選択によって調節され, 作業性と重要な関係を有する性質である。従来用いられているフォードカップ, ストーマー粘度計等は工場における使用には便利であろうが標準の物理学的な単位でコンシステンシーを表示する事ができず測定値は器械に関する特有の単位においてのみ意味を有する。又コンシステンシーは唯単にニュートン流体において粘性係数として表わされる内部摩擦に関係するだけではなく, 降伏値, チキソトロピー擬塑性(pseudoplasticity), ダイラタンシー等と関係しているのは周知の通りで, 其れ故セン断速度とセン断力との正確な関係を求める事が望まれる¹⁾

既に多くの研究者により各種の測定器械が考案されているが, それらは測定されるセン断速度の範囲により区別できる。すなわち (1) Band Viscometer⁽²⁾ の様な高セン断速度の範囲で測定できるもの, (2) 一般に用いられている Green 形の回転粘度計³⁾ の様に大体 $50 \sim 1000 \text{ sec}^{-1}$ の範囲で測定できる器械, (3) 微少なセン断速度で測定するもの^{4), 5)} の三者であるが, これらの器械には各一長一短があり研究目的に応じて使用すべきものとする。

著者は回転粘度計を用いて塗料工業における製品の研究, 品質管理に実際に応用し得る可能性を検討したのでこの予備実験的な研究結果を報告する。

1. 測定方法

著者は Fischer の方法^{6), 7)} に従い, クレブストーマー粘度計のカイの代りにボブを取り付けて簡単に回転粘度計を改造して, 本来のストーマー粘度計に近い形状にした。(第一図)其の原理は Reiner の式

$$U = \frac{T}{4\pi r^2 h \omega} - \frac{f}{\omega \ln \frac{R_o}{R_b}}$$

に基く, ここに U は塑性粘度, T はトルク, f は降伏値, R_b, R_o はカップとボブの径, r はカップとボブの径の差, h はボブの高さ (試料中に挿入される部分の

長さ), ω は角速度である。上式を改良形ストーマー粘度計に適用すれば

$$U = K_v \times (W - W_f) / \text{rpm}$$

$$f = K_f \times W_f$$

第1図 改造ストーマー粘度計

を得, 又セン断速度 $\bar{S}$ は

$$\bar{S} = K_s \times \text{rpm}$$

で求められる。ここに K_v, K_f, K_s は器械, カップとボブとの組合せにより決定される定数である。(この計算には末端効果を測定して補正した h を用いる。)又 W は加重(g), W_f は降伏点に於ける加重(g)である。著者の用いたカップとボブとの径およびそれらの組合せによる定数は以下のとおりである。

$K_v \quad K_f \quad K_s$

カップ(1.758cm)とボブ I (1.554cm) 2.46 2.08 0.96
 カップ(")とボブ II(1.451cm) 4.31 2.36 0.54
 測定に当つては, 試料をカップに入れボブを挿入してカップとボブとが同心軸上になるように調節してから恒温器より水を循環させて試料が一定温度となるのを待って後, 加重を段階的に規則正しく加えそれに対応する回転数を読み最高点 (普通 300~400 rpm 附近) にまで上げて後, 同様にして加重を減らし加重と rpm との関係をグラフに取りそれらの点を結ぶ。このようにして得た曲線ではニュートン流体においては原点を通る直線となるが, 塑性物質においては加重と降伏点 W_f に於て交わる直線となる。

* 東亜ペイント (株)

なお測定に当っては予めニュートン流体であるグリースを用いて器械の摩擦を測定しておく。

2. 塗料一般の性質について

第1表に各種塗料について測定した結果を示す。調合ペイントに於ては d を除いては僅かにチキソトロピーが認められた。

第1表 各種塗料の流動性 (30°C)

		$U(\text{poise})$	$f(\text{dyne/cm}^2)$
調 合 ペ イ ン ト	a	3.8	306
	b	3.6	328
	c	5.2	336
	d	4.8	200
	e	1.8	180
	f	1.5	170
アルキッド樹脂エナメル	a	14.9	0
	b	7.7	20
	c	8.8	わづか
フェノール樹脂エナメル	a	5.0	90
	b	5.0	141
	c	3.5	80
スチレン化アルキッド樹脂エナメル		8.6	87
メラミン樹脂エナメル		3.5	0

これらの値から明らかなように調合ペイントの降伏値は 10^2 の位であるのに反し、大部分のエナメルの降伏値は 10^1 の位である点で両者を区別する事ができる。ハケ塗りをする場合、調合ペイントは垂れないでハケ目が立つがエナメルは垂れ易くハケ目が立たない点をこの降伏値の差異によって説明する事ができよう。

ビヒクル(ワニス及び油)はニュートン流体である点を見れば、降伏値は顔料とビヒクルとの相互関係に支配される事がわかる。エナメル類において使用樹脂の種類により降伏値に差異が見られるのは個々の樹脂ワニスのぬれ易さを示すのではないと思われる。Green⁸⁾は「塗料のコンシステンシーを支配する因子⁹⁾として、(1)ビヒクルの粘度、(2)顔料とビヒクルの比、(3)顔料・ビヒクル系における集合(flocculation)の力、(4)顔料の形、大きさなどを挙げたが、これらの各が大きな問題であり、多くの研究者の報文が見られる。

3. 作業性について

六種類の調合ペイントについて測定した結果を、ブルックフィールド粘度計、ストーマー粘度計で測定し

第2表 調合ペイント流動性の測定値(30°C)

供試調合ペイント	U (poise)	f (dyne/cm ²)	Brookfield 粘度計 による値(poise) at 25°C	K. U
調合ペイント				
A	2.5	280	53	98
B	3.7	500	76	107
C	4.3	165	38	94
D	4.8	200	40	98
E	4.3	248	50	98
F	4.3	213	40	98

た値と共に第2表に表す。

数人の塗装経験者が実地に相当な面積に塗装した結果によれば、Aが最もハケサバキが軽くて塗り易く次にBが塗り易く、以下のものはハケサバキが重くて塗り難い。回転粘度計による測定値をみれば、Aは粘度最も低く降伏値は高い。Bの粘度はAよりも相当高いが降伏値は異常に大きく、以下のものは一様に粘度は大きく降伏値は低い。Williamson⁹⁾によれば2~5ポイズがハケ塗りの最適粘度であり、Droste¹⁰⁾によれば3.5~4.0ポイズが最適というが、以上の考察及び著者の経験によれば限界はあろうが、なるべく粘度が低く降伏値の高いもの程塗り易いといえる。チキソトロピーについては、Aに於て幾分見られ他のものでは判然と測定出来なかつたのでここでは論じる事はできないが、重要な因子であろう。

一方ハケ目についてはBが最も甚しくAこれに続き以下は大体同様であったが、これから見て降伏値はハケ目の目安になると思われる。レベリングに際し降伏値よりもチキソトロピーがはるかに重要であると考えられるものあるいは粘度の方がチキソトロピーよりも主要な因子であると考えられるもの等区々であるが、Waringの説は興味深い。彼によれば降伏値 3 dynes/cm² 以下のものが完全にレベリングをするという。これに関して Fischer は此の値は不当に低い様に思われ、しかも確実性をもって測定し得る値以下のものであると反論したが⁷⁾、Patterson等¹¹⁾は化学天秤を利用した回転粘度計を作り微少なセン断速度の範囲で測定した結果 Waring の説を支持している。例えば Fischer により降伏値 110~170 dynes/cm² と報告されている塗料も Patterson の方法によれば 5 dynes/cm² 以下のものとなる。降伏値は外挿によって求める為に特に測定器械(セン断速度)の差に左右されるのである。

ハケ塗りに際して生じるセン断速度は、12,000~35,000 sec⁻¹ の範囲であるからこの様な速度において測定するのが妥当であるとし、此の範囲における見掛けの粘度の変化より作業性を知り得るという Asbeck の報文¹¹⁾が確認されている¹²⁾のは興味がある。

以上のように作業性に関しても多くの因子が考えられるが、著者の回転粘度計による測定値は Krebs Unit あるいはブルックフィールド粘度計による測定値よりははるかに作業性の目安となるものであって、この点特に調合ペイントの品質管理に回転粘度計は必要であると考えられる。ちなみにブルックフィールド粘度計はニュートン流体においては正確な値を示すが、塑性物質においては見掛けの粘度を示すに過ぎない。

4. 界面活性剤について

降伏値は顔料の集合に左右され集合はぬれに支配される事は Green の教える所である⁹⁾。従って懸濁系の流動性に影響を与えるものとして界面活性剤の利用が考えられるのは当然であろう¹⁰⁾。

第3表に各種非イオン性界面活性剤を練合時に添加して作った油性系エナメル¹⁾の流動性の変化を示す。その配合はリトボン 31, ワニス 54, シンナー 13.5, 界面活性剤 15 である。

第3表 界面活性剤の添加による油性系エナメルの流動性の変化 (30°C)

添加界面活性剤の種類	$\bar{U}$ (poise)	f (dyne/cm ²)
対 照 試 料	2.9	38
ポリオキシエチレン脂肪及びアルキルアールエーテル		
a	4.9	307
b	4.1	300
c	4.2	300
d	3.9	284
e	3.6	290
多価アルコール脂肪酸エステル及び其のポリオキシエチレン誘導体		
a	5.0	256
b	3.7	236
c	2.8	23
d	2.8	0
e	2.9	0
ポリオキシエチレン脂肪酸エステル		
a	4.5	189
b	4.2	308
c	4.4	308
d	4.3	284
e	4.8	295

降伏値から明らかな様に界面活性剤は (1) 集合剤 (flocculating agent) (降伏値を高めるように即ちぬれを悪くするように作用するもの) (2) 解合剤 (deflocculating agent) (降伏値を低くするように作用するもの) 即ちいわゆる分散剤) および (3) 顕著な作用を及ぼさないものの三者に区別出来る。目的に応じた界面活性剤を求め流動性を変化させて作業性、貯蔵安定性、ツヤ等を改良する事ができる。然し界面活性剤を使用する場合は一面の目的 (例えば作業性) を達する事は容易であるが一方それにより損われるもの (例えばツ

ヤ) が生じその使用方法を考慮する必要がある。

第4表 界面活性剤の添加量による油性系エナメルの流動性の変動性の変化 (30°C)

界面活性剤 添 加 量	界面活性剤 a		界面活性剤 b		界面活性剤 c	
	$\bar{U}$	f	$\bar{U}$	f	$\bar{U}$	f
0	2.3	23	2.7	28	2.7	28
0.5 g	2.5	23	4.3	238	4.0	342
1.0	2.8	47	4.3	354	4.9	354
1.5	3.3	130	4.3	354	5.5	378
2.0	3.5	165			5.6	378
2.5	3.7	225				
3.0	3.8	279				
3.5	3.9	308				
4.0	3.9	308				

$\bar{U}$ =poise

f =dyne/cm²

第4表に界面活性剤の練合時の添加量による流動性の変化を示す。その油性系エナメルの配合はリトボン 35, ワニス 58, シンナー 7, 及び界面活性剤である。界面活性剤には少量添加により粘度及び降伏値が最大に達するものと多量添加してはじめて最大に達するものがあるが、いずれにせよその添加量には限界がある事がわかる。

又二種以上の着色顔料を含有する塗料 (例えば緑色等) が乾燥する過程でそれらの顔料の一つが表面に集まるいわゆる浮き (flooding) の現象においてもしそれらの顔料が集合していればその移動は困難となり浮きは調節され得ると思われる。集合を起させるには界面活性剤を添加すればよい。この考へに従って以下の実験を行った。

先ずフェノール樹脂ワニスを用いて練合時に三種類の界面活性剤を各々 2% 添加して紺青 20%, 黄鉛 5G 35% を含有する紺・黄各エナメルを調製し界面活性剤の種類によるエナメルの流動性の変化を測定した。その結果は第5表の通りである。

第5表 界面活性剤の紺青および黄鉛 5 G に対する影響 (30°C)

添加界面 活性剤	エナメル 紺		エナメル 黄	
	$\bar{U}$ (poise)	f (dyne/cm ²)	$\bar{U}$ (poise)	f (dyne/cm ²)
対 照 試 料	0.8	0	2.0	62
エナメル A	0.8	30	2.1	51
B	1.0	100	2.0	52
C	1.9	307	2.1	62

これよりフェノール樹脂ワニス中に於て界面活性剤が黄鉛 5 G および紺青に及ぼす影響を知る。即ちエナメル紺においては界面活性剤 A, B, C に従って降伏値は大きくなるが、紺青は A よりも B, B よりもさらに C により大きく影響されて形成される集合の程度は大と

なる事を意味する。エナメル黄においては界面活性剤の添加による影響は見られない。即ち黄鉛5 Gはこれら三つの活性剤によっては作用されない事がわかる。

次に改めて紺青、黄鉛5 G 31、フェノール樹脂ワニス63、界面活性剤2（練合時添加）の配合で緑色エナメルを調製する場合を考える。上述の考察より明らかな様に活性剤Aの添加によって黄鉛5 Gは作用されないが、紺青は幾分集合するから乾燥過程中における表面への移行は活性剤無添加の場合よりもやや困難となると思われる。即ち幾分紺青の“浮き”は少くなり塗面は無添加の場合よりも黄味を増すものと思われる。活性剤Bの場合には黄鉛5 Gは同じく作用されないが、紺青はAの場合よりもさらに大きく集合するから“浮き”は少くなり、活性剤Cを添加した場合に紺青は最も大きく影響を受けさらに“浮き”は少くなると思われる。換言すれば無添加、活性剤A、B、Cの添加の順に塗面は黄味を増すものと想像されるが、第6表に示す Hunter Multipurpose Reflectometerによる測定値より以上の予想の妥当性が証明される。

第6表 界面活性剤の添加による
緑色エナメルの色相の変化

添加界面活性剤	緑色エナメルの色
対 照 試 料	Y = 6.84 x = 0.306 y = 0.506
界 面 活 性 剤 A	Y = 7.23 x = 0.318 y = 0.507
界 面 活 性 剤 B	Y = 7.43 x = 0.324 y = 0.506
界 面 活 性 剤 C	Y = 7.36 x = 0.327 y = 0.507

著者はこの考へ方を実際の製造に応用して効果を挙げている。

5. 結 論

以上著者はクレブストーマー粘度計を改造した回転粘度計を用いて塗料の流動性を測定した。チキソトロ

ピーを論じるにはこの器械はなお不十分であるが、しかしながら求められた粘度、降伏値により塗料の作業性の大体が想像できる。すなわちこの点において従来慣用の粘度計より塗料の流動的性質の測定器械としてはるかに合目的のものであると考える。

なお界面活性剤を使用する事により塗料の“浮き”を調節する事ができる点から、降伏値は顔料の集合に左右され集合はぬれに支配されるものである事を実験的に推論した。

終りに著者はつとに塗料工業において流動学を応用する可能性を御教示賜わった京都大学化学研究所上田静男助教授及び実際の研究に当って直接の御指導を賜った東亜ペイント株式会社技術部長桑島鎌太郎氏に深謝の意を表します。

参 考 文 献

- 1) Weltmann, R. N.: J. Colloid Sci., 5, 295, (1950)
- 2) Wachholtz, F. V. and Asbeck, W. K.: Kolloid-Z. 93, 280, (1940) Hull, H. H.: J. Colloid Sci., 7, 316, (1940)
- 3) H. Green: "Industrial Rheology and Rheological Structures." (1949)
- 4) Bergen, J. T. and Patterson, W. Jr., J. Applied Phys., 24, 712, (1953)
- 5) Zettlemoyer, A. C., J. Applied Phys. 27, 468, (1956)
- 6) Fischer, E. K.: "Colloidal Dispersion," (1953) John Wiley & Sons, Inc.
Fischer, E. K.: J. Colloid Sci., 3, 325, (1948)
Fischer, E. K.: ibid. 4, 265, (1949)
- 7) Fischer, E. K.: ibid. 5, 271, (1950)
- 8) Green, H.: Ind. Eng. Chem., 15, 122, (1923)
- 9) Williamson, R. V.: Ind. Eng. Chem., 21, 11, (1929)
- 10) Droste, W. H., Farben-Ztg. 37, 194, 619, 655, (1932)
- 11) Asbeck, W. K., Laiderman, D. D. and Van Loo, M.: J. Colloid Sci., 7, 306, (1952)
- 12) "A Method of Determining Brushability by Instrumentation." Am. Paint Journal, 41, No. 6-c, (1956)
- 13) Fischer, E. K.: Ind. Eng. Chem., 35, 336, (1943)