資 料

振カン法による塗膜物性の測定

667.613
:620.178.152.5

Evaluation of Visco-elastic Properties of Coated Films by Pendulum Method

佐 藤 弘 三*
SATOO Kōzō

1. 緒 言

塗膜の強度的性質は普通には硬度試験や屈曲試験などで判定されているが、これだけでは得られた数値や評価の意味があいまいで、場合によっては正反対の意味にとられることもある。一般に硬さや摩耗性やジーン性などの性質は皮膜の応力-歪曲線の形からある程度判断できるから、これを測定することが望ましいが、実際には塗膜を単離するには困難を伴うことが多く、また実用状態の塗膜の性質をそのまま示しているかどうかと言う点についていくらかの疑問がある。塗膜の硬さの判定には塗装アルミニウム片を用いて弾性率を測定する¹⁾ かいわゆる硬度数を測定すればよい。塗料について広く用いられているのは後者の方であり、とくに振カン硬度は古くから使用されている。本来硬度を「押込みに対する抵抗」と定義するならば押込硬度がその物理的意義からいって正しいことになるが、実際には測定上いろいろ難点があり²⁾、ほとんど使われていない。振カン硬度測定法には Walker-Steele 硬度計によるものと Sward Rocker によるものとあり、後者は軟質塗膜の測定に適し³⁾、前者は比較的硬くてもろい塗膜に適し、かつ研究的な実験に都合がよい。

我々が普通に観測する塗膜の硬さ、付着性、粘着性や引き抵抗などはレオロジー的に挙動することが多いから、測定結果を正確に理解するためにはレオロジーの立場から検討されなければならない。粘弾性の測定法はいろいろあるが、振カン硬度計を使用する方法は測定が簡易で、かつ塗装された状態のままで測定できるという特長がある。本文では主として Walker-Steele 硬度計によって測定された塗膜の粘弾性を中心として説明し、参考に供したい。

2. 振カン硬度⁴⁾

測定法は一定振幅を半減するに要する時間を測定するもの (Walker-Steele 硬度計) と半減するに要する

振動回数を測定するもの (Sward Rocker) との2種があり、いずれも標準ガラス板の値を100とした比較値を硬度数とする。すなわち同一測定器では半減するに要する時間または振動回数が大なるほど、いいかえると減衰能が小なるほど「硬い」という仮定のもとに成立している。しかし実際には経験的な硬さの順序と測定数値の反する場合もあり、しかも単純ではない。井上⁵⁾によれば硬度は減衰能に逆比例するという仮定は誤りであり、ゴム状弾性を呈すると減衰能が低くな

第 1 図

り、第1図のようにゴムがペークライトより硬いという矛盾した結果を与える。従って粘弾性のかげ離れた異種材料よりなる塗膜の硬さの比較は無意味であるが、大体組成のきまった同一系列のものについてはこのような矛盾を生ずることはなく、前述の仮定は近似的に成立するものと考えて差し支えなからう。

第 2 図

井上の研究によれば押込硬度⁶⁾はヤング率に正比例するが、振カン硬度⁷⁾は円錐圧子の場合にのみヤング率に正比例し、第2図のように球形圧子の場合にはある硬さ以上になると弾性変形のみ起

* 日本自動車株式会社国立化学工場

って硬度数に差がでなくなるといふ。なお振カン硬度 H_P とスワード硬度 S_H との間には近似的に次の関係が成立するという²⁾。

$$\log S_H = a \log H_P + b \quad (1)$$

ただし a, b は定数

3. 振カン法による粘弾性の測定⁸⁾

塗料皮膜の粘弾性は単離皮膜の自由ねじり振動法⁹⁾などにより測定することが望ましいが、塗膜の単離には困難が多く、とくに硬脆な塗膜では単離のほとんど不可能なこともある。井上¹⁰⁾の研究によれば振カン硬度測定の際求められる振動回数 n は次式に示すように対数減衰率に逆比例する。

$$\lambda = (2.3 \log \phi / \phi') / 2 \cdot n \quad (2)$$

ここで ϕ, ϕ' は静止点からの角度

従って(2)式を利用すれば塗膜の粘弾性測定の簡易法として振カン法を使用しうることになる。実際の測定には第3図のようなランプスケール法を用いると、

第3図 減衰能測定のランプスケール法

減衰状態を比較的精密に追跡することができるし、また塗膜と振子の部分を電気恒温槽中に置けば対数減衰率の温度変化を知ることができる。振子をふらせる場合振幅が大となると振動周期は振幅によって変わり、減衰運動の線型性が成立しなくなるから、振幅は比較的小さくすることが望ましく、振子の静止点から3°より1°に減衰する程度の振幅では減衰運動の線型性は

図中の数字はメラミン樹脂量(%)を示す

第4図

試料: メラミン-アルキッド樹脂塗膜
膜厚: 0.25~0.30 mm

第5図

試料: メラミン樹脂: フタル樹脂 = 3:7

第6図

問題ないようである⁵⁾。

第4図のメラミンアルキッド樹脂塗膜の対数減衰率・温度曲線(以下λ曲線という)に示されているように、λ曲線は単離皮膜のねじり振動法による場合¹¹⁾のそれと似た形を示しているが、振カン法の場合は圧子の形状によって第5図のようにλ曲線は高温側へ移動し、第6図のように得られる転移点 T_g が単離皮膜の

第 7 図

→ 温度

第 8 図

ねじり振動法による T_g より常に高くでる傾向があり、さらに圧子が球形となり、塗膜が硬くなるほど両法の転移温度の差は大きくなる。また振カン法の T_g は可検塗膜の膜厚によっても異なり、第7図のように膜厚が薄くなると高く、厚くなると低くなり、円錐圧子の場合には膜厚が 0.4mm 以上でねじり振動法の場合と同程度の T_g に落つくようになる。このような T_g 上昇の理由は球形圧子が高い T_g を与えることや膜厚の影響からみて圧子のめり込み効果によるものと考えられる。たとえば第8図のように低温で塗膜の硬い場合は接触点における圧子のめり込み深さは小さく、減衰能は小さいが、温度上昇により塗膜が硬さを減じていき、とくに転移点附近の弾性率の急変するあたりより塗膜の軟化に応じて圧子が急にめり込み、接触面積をまして減衰能をまし、高温弾性率領域に達してゴム弾性を生ずるようになると再び減衰能を減ずるにいたる。この際圧子の径が大きいほど単位面積当りの荷重は小さく、めり込み効果が少ない上にそ

の遅れは大きく、硬い塗膜ほどこの影響を受け易い。また第7図のような膜厚効果は膜が薄いときと基板の影響のため圧子がめり込みにくくなるためである。

4. 塗膜物性研究への応用

(塗膜のガラス転移の測定を中心として)

1. 塗膜を折り曲げる場合瞬間的に行うときとゆっくり行うときとはその結果が異なることがあり、また冬季に非常に脆い性質を示した塗膜が夏季では適度な柔軟性を示すことがある。このような変形現象の時間や温度依存性は高分子物質に特徴的にみられるもので、これはその物質の力学的性質がいろいろの粘性的要素と弾性的要素との混合からなっているためである。塗膜形成物質の分子量は数千ないし数万程度で準高分子物質に属するものが多く、その変形は多分に粘弾性的であり、力学的性質の解析には十分この点が考慮されなければならない。

粘弾性の解析には静的方法としては荷重を一定にして伸びの時間による変化を測定するクリープ試験と伸長率を一定に保ち応力の時間による変化を測定する応力緩和試験があり、動的方法としては周波数(振動週期の逆数)を変えて弾性率や減衰能を測定する振動試験がある。しかしこれらの時間を函数とした実験は面倒であるが温度を函数とした実験は容易である。そして温度が変わっても変形曲線の本質が変わらないと仮定すれば取扱いは簡単になる。たとえば振動実験において

第9図 a

第9図 b

は一定温度で周波数 $\omega = 1/T$ (T : 振動週期) を変えて弾性率 G を測定(第9図a)する代りに、 ω を一定にして温度 θ を変えて G を測定(第9図b)すればよい。さきの仮定が成立すれば第9図a, bにおいて曲線はそれぞれ横軸に沿って平行移動すれば重ってしまふ。すなわち早い変形ではより弾性的に挙動し、温度が低い場合の挙動に相当する。 $G - \log \omega$ 曲線において非常に早い変形($\omega \rightarrow \infty$)に対応する弾性率 G_∞ と非常に遅い変形($\omega \rightarrow 0$)に対応する弾性率 G_0 の平均値に等しい G

第 10 図

を与える周波数を求めれば、その逆数は平均緩和時間 $\bar{\tau}$ を与える。観測時間が $\bar{\tau}$ より十分短いとほとんどの結合機構が弾性的に挙動し (G_{∞})、十分長いと粘性的に挙動し僅かの弾性 (G_0) を示すか流動する。典型的な粘弾性の現われるのは観測時間 (T) が平均緩和時間に近い領域である $G - \log(1/\omega)$ 曲線上の各点の傾斜を求めて $-dG/d \log(1/\omega)$ を $\log(1/\omega)$ に対し点綴すると緩和時間のスペクトルが得られる(第 10 図)。また $G - \theta$ 曲線において $(G_{\infty} - G_0)/2$ を与える温度はガラス転移温度 T_g と呼ばれ、 $G - 1/\theta$ 曲線の負の傾斜を求めると第 10 図と相似形になる。一方 ω 一定の場合 $\bar{\tau}$ は対数減衰率に比例するから減衰能・温度曲線も $\bar{\tau}$ の分布を表わしている。従って λ 曲線からガラス転移点が求められると共にその形から緩和時間の分布の大略を知ることができる。振カン法の λ 曲線の意義もこれに準ずると考えてよい。しかし振カン法は塗膜の硬さによって圧子のめり込み程度と応力作用圏が異なるため得られる値が絶対値でないという本質的な欠点を有している。それにも拘らず試料は作り易く、測定が簡易であるという特長は捨てがたく、実験条件を一定にして同一系列の試料塗膜の相対的变化に注目して行なうならば塗膜の粘弾性的挙動を誤りなく判断することが可能である。

2. 塗料は多成分の配合からなるものであり、ある一面の事実だけにこだわると誤った判断をすることがある。振カン法を塗膜物性の研究に応用した例を二、三挙げて概括してみよう。

メラミンアルキッド樹脂塗膜の焼付硬化過程は硬度によってある程度追跡することはできるが¹²⁾、第 11、12 図¹³⁾のように塗膜の λ 曲線を求めることによって追跡することができ、硬度では知ることのできない T_g や転移点附近の塗膜の内部摩擦の消長を簡易に知り得る便がある。さらに塗膜が焼付硬化すればガラス転移

図中の数字は照射時間(分)を示す

第 11 図

図中の数字は焼付時間(分)を示す

第 12 図

後にゴム弾性の発現がみられ、硬化が不十分であれば温度上昇により流動を起すことが知られて、焼付方法や時間の適否を検討できる利点がある。またメラミンアルキッド樹脂塗膜ではメラミン樹脂量が余り多くならないうちは H_P と T_g との間には次の比例関係があって、常温の H_P より T_g を大体推測しうる⁸⁾。高

$$T_g = a H_P + b \quad (3)$$

ただし a, b ; 定数

分子物質では 2 次転移点と引張強度との間には直線関係の成立することが知られており¹⁴⁾ いま H_P を弾性率

$$T.S. = \gamma + \delta T_g \quad (4)$$

ただし $T.S.$; 引張強度, γ, δ ; 定数

を示すものとする(3)式の関係の成立するのも理解される。

多成分系焼付塗膜の硬化状態や相容性を知るためには硬度の測定だけでは不十分なこともある。たとえば第 13、14 図¹⁵⁾の場合のようにいずれも塗膜硬度はスチレンまたはフェノール樹脂量の増加とともにまし

(曲線上の数字はスチレン量(%)を表わす)

第 13 図

(曲線上の数字はフェノール樹脂量(%)を表わす)

第 14 図

ていく。しかし塗膜の粘弾性的挙動はそれほど単純なものではなく、ポリエステル樹脂では λ の最大値 $\lambda_{\max}$ の極小点がスチレン量の少ないところにあり、一方アルキッドフェノール樹脂ではいずれかの樹脂量の多い方に転移点がかたよって現われる。Nielsen¹⁶⁾によれば第 15 図のように相容性のよい高分子混合系では一つの転移点を、相容性の悪い高分子混合系ではそれぞれの転移点附近に λ のピークが現われるという。また井上¹⁵⁾はニトロセルローズポリ酢酸ビニル系のような相容性の良い混合系では組成に応じて転移点は変

第 15 図

化するが、ニトロセルローズポリビニルブチラル系のような相容性の悪い混合系では転移点がそれぞれの物質に特有な転移点に近づくことを示している¹⁷⁾。これらより考えるとメラミンアルキッド樹脂系や不飽和ポリエステルスチレン樹脂では共縮重合が起って樹脂の硬化の進んでいることが認められるが、ひまし油変性アルキッドフェノール樹脂系では両者の相容性が悪く、共縮合が起らないことを示しているように考えられる。しかし λ 曲線の形だけから単純に断定することは危険で、ニトロセルローズポリ酢酸ビニル系でもニトロセルローズの多い組成では軟化点对応の T_g の λ のピークのほかに低温部にもう一つの λ ピークが現われるが、塗膜の性質と透明性からみて相容性の悪い混合系だとはいえない。

また 2 成分系塗膜に第 3 成分を添加した場合の影響も吟味し得る。ニトロセルローズアルキッド樹脂塗膜にメラミン樹脂を添加すると硬度をますが、同時に第

第 16 図

16図のようにメラミン樹脂の添加は感温性の大きくなるのを緩和し、かつその効果はニトロセルローズに対する樹脂の多いほど顕著である¹³⁾。

なお小島¹⁸⁾は金属印刷用焼付塗料の研究に振カン法を応用し、多色刷工程の品質管理に役立つことを述べている。

5. 結 言

振カン硬度計の測定は容易であるが、本質的な欠点を有していることは否定できない。しかしその長所と短所をよく理解して使用すれば有用な研究手段の一つであり、塗膜の粘弾性の挙動や樹脂混合系の相容性の解明に役立つものと考えられる。

付記 本稿を御校閲され、また有益な御助言をされた東京工業大学井上幸彦教授に深謝いたします。

文 献

- 1) 井上: 工化, 52, 334(1949)
- 2) 植木: 樹脂加工, 4, 12(1955)
- 3) 井上: 高分子材料試験法 I, p. 149(昭 33)

- なお塩田, 近藤: 色材, 30, 225(1957), Official Digest 27, 1030(1954)にロッカーの調整や測定上の注意が説明されている。
- 4) 井上幸彦: 高分子材料試験法 I (高分子実験学第 7 巻) p. 147(昭 33) 共立出版
 - 5) 井上, 伊藤: 色材, 27, 37(1954)
 - 6) 井上: 繊維学会誌, 6, 147(1950)
 - 7) 井上: 繊維学会誌, 6, 150(1950)
 - 8) 佐藤, 井上: 高分子化学投稿中
 - 9) 井上: 高分子化学, 10, 140(1953)
 - 10) 井上, 池田: 高分子化学, 11, 409(1954)
 - 11) 佐藤, 井上: 工化, 60, 1179(1957)
 - 12) 植木, 池田: 日化第 8 年会講演(昭 30) 講演番号 8074
 - 13) 佐藤, 桐生, 井上: 色材, 31, 81(1958)
 - 14) 後藤, 相田: 工化, 59, 768(1956)
 - 15) 井上, 金井, 広井: 工化, 59, 231(1956)
 - 16) R. Buchdah & L. E. Nielsen; J. Polymer Sci. 15, 128(1955)
 - 17) 高分子の相容性については河合: 工化 59, 779(1956)によく解説されているから参照されたい。
 - 18) 小島, 藤川: 印刷雑誌, 41, (2) 70(1958)

日本顔料技術協会 第 2 回年会はつぎの要領で行われた。

日時・場所 4 月 3 日東京蔵前工業会館

(1) 顔料粒子の動態展(午前 10 時~午後 5 時)

(2) 顔料講演会(午後 1 時~3 時半)

○生産の立場で

(1) 「チタン白顔料について」

(2) 「カドミウム顔料について」

(3) 「有機ベントナイトについて」

石原産業株式会社技術部 木 野 几

三菱金属鉱業株式会社冶金部化成課長 西 隆 雄

白石工業株式会社専務取締役研究部長 長谷川 博

○使用の立場で

(1) 「印刷インキ用顔料にのぞむ」

大阪印刷インキ製造株式会社取締役工場長 吉 田 維 城

(2) 「ビニール用顔料に望む」

川口ゴム工業株常務取締役研究部長工博 山 田 桜

(3) 懇親パーティー(午後 3 時半~5 時)

来賓 色材関係・学会工業会の代表者

(K)

日 曜 日 の ひ と と き

協会誌の初校が時折土曜日に発行になることがある。印刷所に参り土曜日の生産物である初校のゲラ版りを渡され、一応印刷所の現場で初校と取り組む。何せ同じ土曜日でも朝か昼頃からとりかかればよいが、種々の仕事の関係から午後 4 時頃になつてしまう。色材協会誌の初校は 1 頁約 15 分はかかり結局午後 7 時頃事務所閉店と同時に帰路につく。家で早速前の続きを行うが、やはり土曜日のツレツレの騒音で時間切れ。明けて日曜日。朝寝と……、ラジオと……全くの雑音続きで閉口。校正という字は全くの縁の下何かで、日曜日でも勉強はとにかく校正でかくもペンを持つ感激は 1000 人いや 2000 人以上の愛読者がおるからこそ。

(S. S)