塗膜のレオロジー (II)

667.613
:532.135

Rheology of paint films (II)

井 上 幸 彦*

INOUE Yukihiro

ポリマーの皮膜が引っぱられると外形の変化に対応して内部では、(1) 無秩序に曲りくねっていた分子鎖またはコイル状に巻かれていた鎖が真直に伸び、鎖の相対的すべりを生じ、(3) 主価結合が切れる。破壊の問題はしばらくおき、ポリマーの変形が温度と時間に大きく支配され、クリープや応力緩和現象のみられることは、弾性体内に多種多様の緩和中心が分散しているか、あるいは全体が多種多様の緩和機構の集合体であることを想定させる。したがって粘弾性的挙動からある程度固体の内部構造が推察できるところに妙味がある。静的試験における観測時間は普通1~10秒以上であって、より早い変形における因果関係は動的な振動実験により追求できる。

5. 動的粘弾性

(1) 内部摩擦 応力が周期的に変る場合には粘性抵抗のため加えられた力と生ずる変形の間に位相差を生じ、機械の仕事の一部が熱になる。このため振動は減衰する。減衰能、すなわち内部摩擦は強制振動では、単位容積当りの1サイクル間に熱になって発散するエネルギー ΔW と貯えられるポテンシャルエネルギーの最大値 W との比で表わされ、自由振動では1サイクル当りの振幅 a またはエネルギー W の対数の減少、いわゆる対数減衰率 λ と関係づけられる。(図11参照)

したがって自由振動では

$$\psi = \frac{dW}{\Delta n} \cdot \frac{1}{W} = \frac{d \ln W}{\Delta n} \quad (\Delta n=1)$$

において、エネルギーは近似的に a^2 に比例するから

$$\psi = 2 d \ln a / \Delta n = 2 \lambda \quad (15)$$

周期的な力

$$S = S_0 \sin \omega t \quad (16)$$

S_0 : 最大応力, $\omega = 2\pi\nu = 2\pi/T$: 角速度,

ν : 周波数 (cps), T : 振動周期 (sec)

が加えられると、時間 t に依存する粘性要素の変形が遅

図11 自由振動の減衰曲線

図12 正弦的応力とヒズミの位相関係

れるため応力に対しヒズミは同じ波形で一定の位相角 δ だけ遅れて進む。(図12参照)

$$\gamma = \gamma_0 \sin(\omega t - \delta) \quad (17)$$

そこで、

$$\Delta W = \int_0^T S d\gamma = \pi S_0 \gamma_0 \sin \delta,$$

$$W = 1/2 \cdot S_0 \gamma_0$$

より

$$\psi = \Delta W / W = 2\pi \sin \delta \doteq 2\pi \tan \delta \quad (18)$$

皮膜試料に便利な振動リード法では、試料の1端を固定し振動器に連結し、可変周波発生器を通じていろいろ周波数を変えて横振動を起させる。振幅は強制振動数が試料の固有振動数に等しくなるとき最大となり(共鳴)、周波数と振幅との関係は図13のようになる。そして最大振幅 a_0 の半分の所の曲線の幅 $\Delta\omega$ が減衰能の尺度と

* 東京工業大学
昭 34.2.13 受理

図 13 振幅・周波数関係

なり, 次の関係がある。

$$\psi = 2\pi/\sqrt{3} \cdot \Delta\omega/\omega_r \quad (19)$$

($\omega_r = 2\pi\nu_r$: 共鳴角振動数)

(2) 複素弾性率 応力, ヒズミが正弦波であると複素応力または複素ヒズミによると計算が楽になり, 虚数部がそれぞれ目的とする応力またはヒズミを表わす。たとえば Maxwell 要素の変形を表わす式

$$\frac{d\gamma}{dt} = \frac{S}{\eta} + \frac{1}{E} \frac{dS}{dt} \quad (20)$$

において

$$S = S_0 e^{i\omega t} \quad (21)$$

$$e^{i\omega t} = \cos \omega t + i \sin \omega t$$

を用いると

$$\frac{d\gamma}{dt} = \left(\frac{1}{\eta} + \frac{i\omega}{E} \right) S_0 e^{i\omega t}$$

したがって

$$\begin{aligned} \gamma &= \frac{S_0}{i\omega} \left(\frac{1}{\eta} + \frac{i\omega}{E} \right) e^{i\omega t} \\ &= \frac{S_0}{E} \left(1 - \frac{i}{\omega\tau} \right) e^{i\omega t} \\ &= \frac{S_0}{E} \sqrt{1 + \frac{1}{\omega^2\tau^2}} e^{i(\omega t - \delta)} \end{aligned}$$

ただし

$$\tan \delta = 1/\omega\tau, \quad \delta = \tan^{-1} 1/\omega\tau, \quad \tau = \eta/E$$

ヒズミは上のベクトルの虚数部であるから

$$\begin{aligned} \gamma &= \frac{S_0}{E} \sqrt{1 + \frac{1}{\omega^2\tau^2}} \sin(\omega t - \delta) \\ &= \gamma_0 \sin(\omega t - \delta) \end{aligned}$$

複素弾性率を $E^* = S/\gamma$ と定義すると

$$\begin{aligned} E^* &= \frac{S_0 e^{i\omega t}}{\frac{S_0}{E} \left(1 - \frac{i}{\omega\tau} \right) e^{i\omega t}} = E \frac{\omega^2\tau^2 + i\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \\ &= E' + iE'' \end{aligned} \quad (23)$$

となり, 実数部および虚数部をそれぞれ

$$\text{注) } x - iy = \sqrt{x^2 + y^2} e^{-i \tan^{-1} y/x}$$

$$\text{動的弾性率: } E' = E \frac{\omega^2\tau^2}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (24)$$

$$\text{動的損失: } E'' = E \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (25)$$

といい,

$$\tan \delta = E''/E' = 1/\omega\tau \quad (26)$$

である。また

$$\text{動的粘性: } \eta' = \frac{E''}{\omega} = \frac{E\tau}{1 + \omega^2\tau^2} = \frac{\eta}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (27)$$

E'' は振動が非常に早いとき ($\omega\tau=0$) および遅いとき ($\omega\tau=\infty$) に 0 であり, 観測時間が緩和時間に等しいとき ($\omega\tau=1$) に極大 ($E/2$) になる。 E' , E'' の $\omega\tau$ による変化を図 14 に示す。

図 14 E' , E'' の周波数依存性 (Maxwell 要素)

(3) 緩和スペクトル¹²⁾ 緩和時間が連続分布しているときは緩和スペクトル $E(\tau)d\tau$ を用い次のように表わされる。

$$E'(\omega) = \int_0^\infty E(\tau) \frac{\omega^2\tau^2}{1 + \omega^2\tau^2} d\tau \quad (28)$$

$$E''(\omega) = \int_0^\infty E(\tau) \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} d\tau \quad (29)$$

実験に便利なように $\log \tau$ を用いると

$$E'(\omega) = \int_{-\infty}^\infty H(\log \tau) \frac{\omega^2\tau^2}{1 + \omega^2\tau^2} d \log \tau \quad (30)$$

$$E''(\omega) = \int_{-\infty}^\infty H(\log \tau) \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} d \log \tau \quad (31)$$

動的データから緩和スペクトル $E(\tau)$ または $H(\log \tau)$ を決定するにはいろいろの近似法が行われている。(30) 式において $\omega^2\tau^2/(1 + \omega^2\tau^2)$ は τ と共に急に減少する関数で, 近似的に

$$\begin{aligned} \omega^2\tau^2/(1 + \omega^2\tau^2) &= 1 & \omega\tau > 1 \\ &= 0 & \omega\tau < 1 \end{aligned}$$

と仮定し, $\tau=1/\omega$ とおくと

$$- \frac{dE'(\omega)}{d \log(1/\omega)} = \int_{-\infty}^\infty H(\log \tau) \left[\frac{4.6 \omega^2\tau^2}{(1 + \omega^2\tau^2)^2} \right] d \log \tau$$

$$\approx [H(\log \tau)]_{\tau=1/\omega} \quad (32)$$

したがって、緩和スペクトル $H(\log \tau) d \log \tau$ 、すなわち緩和時間が $\log \tau$ と $\log \tau + d \log \tau$ の間に要素(この場合は Maxwell 要素)のバネの弾性率、は周波数特性 $E'(\omega) \sim \log(1/\omega)$ 曲線の接線の負の勾配として求められる(図 15 参照)。もっと粗い近似になるが、(31) 式から

$$\begin{aligned} E''(\omega) &= \int_0^\infty H(\log \tau) \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \frac{d\tau}{2.3\tau} \\ &\approx \frac{1}{2.3} H(\log \tau) [\tan^{-1} \omega \tau]_0^\infty \\ &= \frac{\pi}{4.6} H(\log \tau) \end{aligned}$$

したがって

$$H(\log \tau) = \frac{4.6}{\pi} [E''(\omega)]_{\omega=1/\tau} \quad (33)$$

となり、動的損失 $E''(\omega)$ 曲線が緩和スペクトルの形をあらまし表わしていることになる。

図 15 動的弾性率の周波数依存性より求めた緩和スペクトル

(4) 温度依存性¹³⁾ 周波数を変える実験は面倒であるが、温度の関数としての実験は容易である。図 16 のように周波数 ω または温度 T を変化させると弾性率 E' がある領域で急に変化する。これらの曲線は ω また T 軸に沿って移動させれば重ね合される。 E'' についても同様である。

$$E'(\omega) = (T/T_0) E'_0(\omega \alpha_T) \quad (34)$$

$$E''(\omega) = (T/T_0) E''_0(\omega \alpha_T) \quad (35)$$

ただし、緩和の活性化エネルギーは低温になると小さくなり、移動距離 $\log \alpha_T$ は $1/T$ に対し直線関係にはならないが、次式が一般的に成立することが実験的に確かめられている。

$$\begin{aligned} \log \alpha_T &= -c_1(T - T_s)/(c_2 + T - T_s) \quad (36) \\ c_1 &= 8.86, \quad c_2 = 101.6 \end{aligned}$$

図 16 弾性率の周波数分散 (a) と温度分散 (b)

ここに、 T_s は物質固有の標準温度で、多くの場合

$$T_s = T_g + 50 (\pm 5^\circ \text{C}) \quad (37)$$

の関係がある (T_g : 凍結温度)。

これらの関係より、周波数を一定 (ν_0) にして温度を変えて測定した場合に、次の換算式により各温度に対応する換算周波数 ν を求めて綴れば、温度を一定 (T_0) にして周波数を変化させた場合と一致することが結論される。

図 17 ポリ塩化ビニル・ジメチルチアントレンゲル(PVC 10Vol %)の温度分散 (a) と周波数分散 (b) (小野木・宇井¹³⁾) (b) において曲線は温度分散から換算、点は周波数を変化させて測定した値

$$\log \nu = \log \nu_0 - \frac{c_1 c_2 (T - T_0)}{(c_2 + T - T_s)(c_2 + T_0 - T_s)} \quad (38)$$

図 17 のようにこの理論は実験的にも確かめられている。

6. 混合樹脂の相溶性

ポリマー・可塑剤系、ポリマー 2 成分系および共重合体などにおける相溶性や化学的不均一性の影響は物理的ないし機械的性質に現われ、とくに転移域の粘弾性に鋭く反映する。たとえば物理的ないし化学的に不均一なほど対数減衰率 λ ・温度曲線^{注)}にみられる転移域は広くなり、分子間の橋かけが進むと λ の極大値は低くなり、か

注) 緩和スペクトルの概念よりすれば λ でなく $E''(\omega)$ 、従って $\lambda \omega^2$ 温度関係図の方が好ましいが、以下の議論では ω をほぼ一定にした場合の λ 曲線を使った。

つ高温側に移る。また2成分の相溶性が悪いと、それぞれの成分が独立に挙動するようになるので λ の極大が2カ所に現われるようになる。

(1) ポリマー・可塑剤系 混合系の相溶性を理解するには、まず一方の成分が低分子量物であるポリマー・可塑剤系について予備知識を得ておく必要がある。というのは固相の構造を徹底的に究明する良法がないからである。図18はポリマー・可塑剤系の温度による相変化を模式的に示したものである。軟化点以上はゾル域、軟化点から凍結点までの間がゴム弾性を現わすゲル域(ポリマーの分子量が低いとこの領域が狭くなり、粘着性を帯びる)、より低温でガラス状となるが、相溶性の悪い場合は2相に分離し、可塑剤が浸出する。このような変化は混合樹脂系でも考えられるが、分離域の区別が困難になる(分離が著しければ乳白になる)。

図18 ポリマー・可塑剤系の相変化

可塑剤系ではゾル域も扱うので誘電損失の測定が便利である。極性分子の交番電場における誘電損失 $\tan \delta$ は力学的損失 λ と同様に温度、周波数により変る。高温では分子のタワミ性が大きく、交番電場に従って位相を変え双極子が配向できる。また十分低温では双極子は運動を停止する。これら両極端の場合には誘電損失は起らない。中間の温度域(転移域)では内部タワミ性は双極子が配向するに十分な大きさではあるが、粘性抵抗のため双極子が電場で配向するに要する時間を要し、この時間が緩和時間 τ である。内部粘性は分子のミクロ運動に対する抵抗であって、双極子が配向するには分子のセグメントも行動を共にするから、結果において $\tan \delta$ と λ の温度依存性が似たものになる。ただ周波数の相違から $\tan \delta$ の極大位置の温度は λ のそれより相対的に高くなる。

図19aはポリ酢酸ビニル($\bar{M}=11,000$)・ベンジルベンゾエート2成分系¹⁴⁾の $\tan \delta$ ・温度関係を示す。可塑

図19a ポリ酢酸ビニル・ベンジルベンゾエート系の誘電損失 $\tan \delta$ ・温度関係 ($\nu=10^6$ cps)

図19b 転移温度・組成関係 (PVAc・ベンジルベンゾエート)

剤量がある程度以上多くなるとピークが2カ所に出ようになる。低温側の第2のピークは溶媒和しない自由な可塑剤によるものと考えられる。そこで $\tan \delta$ 極大点の温度と組成との関係を綴ると図19bのようになり、溶媒和したポリ酢酸ビニルに関する曲線Aと自由な可塑剤分子に関する曲線Bとが明かに区別される。同様の現象は他の可塑剤¹⁵⁾にも見られ、またポリ塩化ビニル・可塑剤系¹⁶⁾にもみられる。B曲線の出現を境にして、より少量の可塑剤は全部化学量論的に溶媒和しているとみると、限界可塑剤量は重量%ではまちまちであるが、モル比に直すと VAc/可塑剤=5~6, VC/可塑剤=4~6となる。従ってモノマー約5個に可塑剤1分子であるから、相互作用の中心はポリマーの塩素や酢酸基でなく、炭素連鎖の水素原子が隣接置換基で活性化されて可塑剤の酸素と相互作用を営むと考えられている。なおB曲線の現われる領域は図18に示したような分離域ではなくて均一相ではあるが、溶媒和とポリマーが自由可塑剤に溶けた溶液ないし固溶体である。そしてポリマー濃度が高くなると自由分子の配向極大が妨げられ、第2のピークが高温側へ移るのであろう。もし分離域であるなら、同じ温度にピークが現われるはずである。

(2) ポリマー2成分系 図20はNielsen¹⁷⁾の研究

によるもので、曲線Aは相溶性のよいPVC・ニトリルゴム系、曲線B,Cは相溶性の悪いポリスチレン・スチレン-ブタジエンゴム系およびポリスチレン・PVC系を示す。図21はニトロセルロース・ポリ酢酸ビニル系¹⁸⁾において混合比を順次変化させた場合を示し、相溶性のよい混合ポリマー系である。成分比に応じ順次ピークの位置が変化しているが、PVAcが10~30%のものでは第2のピークが20°C付近に現われている。曲線の形よりすればこのあたりの組成は相溶性が悪いことになるが、

図20 混合ポリマーの減衰能・温度関係

- A PVC(70%)・ニトリルゴム
- B ポリスチレン・スチレン-ブタジエンゴム
- C ポリスチレン・PVC

図21 ニトロセルロース・ポリ酢酸ビニル系の減衰能・温度関係(図中の数字はポリ酢酸ビニル含有率(wt%)を表わす)

図22 ベンジルセルロース・フェノール樹脂系の減衰能・温度関係(図中の数字はフェノール樹脂含有率(wt%)を表わす)

皮膜外観に異状が認められない。

図22は相溶性の悪い混合系の代表例としてベンジルセルロース・フェノール樹脂(熱硬化性)系¹⁹⁾の熱処理皮膜のλ曲線を示す。純フェノール樹脂以外のものではベンジルセルロースの転移点90°C付近に第2のピークが現われている。40~50°Cに現われる第3のピーク(2つの極大曲線の重なりのため肩となって現われる)は他のセルロース誘導体にもみられ、セルロース系の二次転移点の1つである。このピークはセルロース量が50%以上になると消える。

(3) 共重合体¹⁷⁾ 図23はモノマーの反応性の相違のため均一に重合しにくい塩化ビニル・アクリル酸メチル(59:41)共重合体において、反応性の大きい方のモノマー(アクリル酸メチル)を少量あて加えて反応中にモノマーの濃度比が変らないように調節して重合させた均一試料と最初からモノマーの全量を混合して重合させた不均一試料を比較したものである。不均一試料のλ曲線は幅が広く偏平になり、対応して弾性率の分散域も広がっている。

図23 塩化ビニル・アクリル酸メチル共重合物の弾性率および対数減衰率の温度依存性(均一および不均一試料の比較)

(4) 共縮合体 図24はメラミン・アルキド樹脂焼付皮膜²⁰⁾のλ曲線を示

図 24 メラミン・アルキド樹脂系の減衰能・温度関係 (図中の数字はメラミン樹脂含有率 (wt %) を表わす)

す。メラミン樹脂量と共にピークの温度が上昇し、ピークは低くなっていて、共縮合が均一に行われていることを示している。

7. 溶解性に関する問題点

(i) 溶解性の良否は皮膜の透明性・光沢から定性的に判断され、さらに粘弾性の温度分散から分子部分の運動の協同性の有無が確められる。この外に比容積・熱膨

図 25 グラフト重合物の応力・ヒズミ曲線

脹性・吸着等温曲線などの熱力学的性質にも影響が現われるはずである。たとえば密度について加成性が成立すれば

$$1/\rho_{12} = w_1/\rho_1 + w_2/\rho_2 \quad (39)$$

(ρ : 密度, w : 重量分率, $w_1 + w_2 = 1$)
(添字 1, 2 は成分 1, 2 を, 12 は混合物を表わす)

となり, $1/\rho_{12} \sim w_1$ の綴りは直線となる。もし 2 つの成分が混合している方が, 单相をなしているときよりエネルギー的に安定であれば, (39) 式で示されるより ρ_{12} は大きくなり, 相溶性が悪ければ小さくなるはずであって, かなり定量的な議論ができるようになる。塗料用樹脂のように分子量が低く分子端に極性基があると, 末端基の影響の現われる可能性があり興味ある問題である。

(ii) 異種ポリマーは本来混合しないのが原則であって, 相溶する場合には 2 つの成分間に特別な親和性がある混合熱が非常に小さいか負 (発熱) でなければならない。

吸熱的であれば異種分子は反発して分離する。焼付塗料において共重合 (または共縮合) が不均一に進むと相溶性が悪化し光沢を失うこともありうる (光沢の消失はゲル化後の収縮が著しい場合にも起りうる)。

相溶性の悪い成分でもスチレン化アルキド樹脂のように共重合物ないしグラフト重合物にすれば分離しない。グラフト重合物では異種分子鎖の性質が必ずしも加成的に現われない。極端な例としてゴムとメチルメタクリレートのグラフト重合物について溶剤・沈殿剤の組み合わせ方で機械的性質が著しく変ることが明かにされている。図 25²¹⁾はこの系の試料の荷重・除重の応力・ヒズミ曲線で, ベンゼンに溶かした後 A は沈殿剤としてメタノールを, B は石油エーテルを加えたものから作られた皮膜を示し, 標準品は沈殿剤を加えない場合である。A ではメタノール添加によりゴムの鎖が縮まり, メタクリレートの鎖は伸びているため硬く, B ではメタクリレートの鎖が縮まり, ゴムの鎖が伸びているため軟いと考えられる。すなわち, グラフトしているため巨視的分離は起こ

らないが微視的分離がおり, よく伸びた形状の分子の性質が強く現われ, 沈殿剤で縮まった相は不連続になると解される。大切なことは, 兩種ポリマーの混合が吸熱的であると分離した姿の方が安定で, 均一に広がった状態は準安定であるから, 分離したものは後で加熱しても混合状態は改善されにくいことである。

文 献

- 12) J. D. Ferry et al., Ind. Eng. Chem., 44, 703 (1952).
R. D. Andrews, Ind. Eng. Chem., 44, 707 (1952).
- 13) 小野木・宇井, 工化, 59, 819 (1956).
- 14) F. Würstlin, Kolloid-Z., 120, 84 (1951).
- 15) A. Hartmann, Kolloid-Z., 153, 157 (1957).
- 16) F. Würstlin, Kolloid-Z., 113, 18 (1949).
K. Wolf, Kunststoffe, 41, 89 (1951).
- 17) L. E. Nielsen, J. Am. Chem. Soc., 75, 1435 (1953).
R. Buchdahl, L. E. Nielsen, J. Polym. Sci., 15, 1 (1955).
- 18) 井上・金井・広井・工化, 59, 231 (1956).
- 19) 笠原, 井上, 工化, 60, 1183 (1957).
- 20) 佐藤, 井上, 工化, 60, 1179 (1957).
- 21) F. M. Merrett, J. Polym. Sci., 24, 467 (1957).