塗膜の誘電損失に関する研究 ^{UDC 667.613:537.226.3}

Studies on the dielectric loss factor of paint films

大藪 権昭*・川井 均*・池田 承治*

ÔYABU Yosiaki KAWAI Hitosi IKEDA Syôzi

要 旨

諸条件下における塗膜の力率($\tan \delta$)の変化を抵抗, および容量成分の変化として測定した。1 kc/sec における塗膜の $\tan \delta$ 値は主として膜の伝導損失を示すものであり, 塗膜の吸水膨潤, 脱膨潤, Maitland¹⁾ らによって認められたイオン交換, 硬化反応, および硬化処理などによる塗膜変化と 1 kc/sec における $\tan \delta$ 値との間に関連性のあることを認めた。

ついで塗膜の $\tan \delta$ 値を利用して, 水溶液の浸透機構について検討した結果, 塗膜中への水溶液の浸透には溶液の浸透圧が支配的であること, およびメラミン・アルキド系塗膜では, 陽イオン選択透過性であることが認められた。

1. 緒 言

一般の塗膜に要求される耐水性能, 耐候性能, 防食性能を電気的な特性値によって評価することが考えられ, すでに文献²⁻⁸⁾にも見受けられるが, まだ広く実用されるには至っていない。しかし, この電気的な特性値が利用できれば, 今まで行なってきた評価法に比べて, はるかに簡単で, 正確になるばかりでなく, また塗膜性能を向上させるために必要な不良原因の究明にも役立つものと思われる。そこで, 塗膜の電気的な特性値がどのように利用できるかを知るために, 諸条件下において塗膜にあらわれる変化と, 塗膜の電気的特性値にあらわれる変化との関連性について検討することを目的として行なった実験, およびこの手段を利用して塗膜に対するイオンの透過機構を解明する目的で行なった実験について報告する。今までに利用されている塗膜の電気的特性値には直流抵抗, 交流抵抗, 電気容量, インピーダンス, 誘電正切などがあるが, 今問題にする塗膜では同一種類の塗膜であっても, 試料間で膜厚の差が生じやすいものであり, 測定上の問題からは, 膜厚に関係しない値が最も便利である。この理由から電気的特性値として, 膜厚に関係しない誘電正切について検討することにした。

2. 実験方法

2.1 塗膜の $\tan \delta$ 測定方法

塗膜の諸変化にともなう $\tan \delta$ の変化を電気抵抗と電気容量の変化として測定する。塗膜の等価回路としては, 抵抗変化に鋭敏な並列等価回路を利用した。測定用回路を図-1 に示す。測定用セルは図-2 に示すものを試作して使用した。乾燥状態の塗膜を測定する場合には水銀を使用した。

測定周波数は 3-1 における測定以外はすべて 1 kc/sec とした。

R_A, R_B, R_C ; 比抵抗箱
 R_D ; 可変抵抗器
 C_A ; マイコンデンサー
 C_B ; 可変空気蓄電器
 C_X ; 測定用セル
 B ; 直流増幅器および
 ブラウン管オシロスコープ
 OSC; 水晶発振器

図-1 測定用回路

昭 38. 12. 17 受理

* 日本ペイント株式会社研究所

図-2 測定用セル

2.2 試料

防食性能と $\tan \delta$ 値との関係を比較する場合には塗装鋼板について測定を行ない、イオン透過性などを調べる際には被塗物の影響を除く意味で単離塗膜を使用した。

塗膜は主としてメラミン・アルキド系とし、顔料はルチル形酸化チタンを使用した。この塗膜の防食作用は単に防湿、および高い電気抵抗によるものと考えられる。

メラミン・アルキド系塗膜 (A) はメラミン樹脂とアルキド樹脂の重量比を 1:3 とし、PWC 30%; 120°C, 30 分を標準焼付け条件とした。

メラミン・アルキド系塗膜 (B) はエポキシ樹脂混入メラミン・アルキド樹脂で、PWC 30%; 140°C, 30 分焼付けた塗膜である。

その他、3-8 においては防食顔料 PbcN_2 を主顔料とした自然乾燥タイプの塗膜を使用した。

3. 実験結果と考察

3.1 $\tan \delta$ 値の周波数および温度依存性

単離塗膜について水銀を電極として測定した。

測定温度 $40 \pm 0.1^\circ\text{C}$, 測定周波数範囲 $0.02 \text{ kc/sec} \sim 30 \text{ kc/sec}$ では、図-3 に示すように、(A), (B) いずれの塗膜においても $\tan \delta$ 値の極大は認められず、周波数の減少と共に $\tan \delta$ 値は増大する一方である。

次に 1 kc/sec において温度を変えた場合には、図-4に

図-3 周波数依存性

示すように $\tan \delta$ 値は温度とともにほぼ直線的に増大し、極大値は見られない。また試料の焼付け温度を変えると、直線 (1), (2), (3) で示すように、直線の勾配に差ができるが、これはディラトメーターによって求められる熱膨張係数にほぼ比例していることが認められる。

これら $\tan \delta$ 値の周波数依存性、および温度依存性の結果は伝導損失の特徴を示している。

図-4 温度依存性

3.2 塗膜の顔料濃度と $\tan \delta$ 値との関係

塗装鋼板を $40 \pm 0.1^\circ\text{C}$, 乾燥状態、および $1/10 \text{ N NaCl}$ 溶液に浸セキした状態について測定した。

この実験に適用した顔料濃度範囲 (C. P. V. C. 以下) では、顔料濃度が増加するとともに $\tan \delta$ 値は小さくなり、また肉眼判定による耐水試験も顔料濃度の高い方が幾分よい結果を示すが、図-5 に示すように $\tan \delta$ 値にあらわれる差は小さく、次節に示す塗膜の焼付け温度などの要因に比べて効果の少ないことが認められる。また肉眼判定による耐水試験についても同様なことが認められる。

図-5 顔料濃度と $\tan \delta$ 値との関係

3.3 塗膜の焼付け温度と $\tan \delta$ 値との関係

焼付け温度を変えて調整した塗装鋼板を $50 \pm 0.1^\circ\text{C}$, $1/10\text{ N NaCl}$ 溶液に浸セキして測定した。

図-6に示すように焼付け温度を上げると $\tan \delta$ 値は小さくなるが、特に溶液浸セキ時にその差が大きく現われ、また肉眼判定による耐水試験結果も焼付け温度の高い方がよい。焼付け温度の低い試料では吸水膨潤度が大きく、また溶液中での脱膨潤（膨潤状態からの収縮）も大きい。

図-6 塗膜の焼付け温度の差による $\tan \delta$ 値変化

3.4 NaCl 水溶液の濃度と $\tan \delta$ 値との関係

浸セキする NaCl 水溶液の濃度を変えた場合の塗膜の示す $\tan \delta$ 値について検討した。

塗膜が実際にどのようなイオン、およびイオン濃度の水溶液に遭遇するかは環境によって種々異なるが、最も一般的なイオン源として NaCl を選んだ。

濃度については雨水の総イオン量を平均して 10 ppm 程度、水道水の総イオン量を 100 ppm 程度と考え、NaCl 水溶液の濃度を 10^{-4} N から 1 N 溶液の間とした。

なお雨水、水道水、海水の総イオン量と NaCl 水溶液濃度 (N であらわす) との関係については、ほぼ

$10^{-4}\text{ N} < \text{雨水} < 10^{-3}\text{ N} < \text{水道水} < 10^{-2}\text{ N} < 10^{-1}\text{ N} < \text{海水} < 1\text{ N}$ の順になるものと考えた。

測定は $40 \pm 0.1^\circ\text{C}$ で行なった。

水溶液中の NaCl 濃度が増加すると、 $\tan \delta$ 値は減少する。

図-7 NaCl 水溶液の濃度変化と $\tan \delta$ 値との関係

するが、この傾向は 3-9 において示す KCl, LiCl, KBr, KNO_3 などの水溶液についても同様である。

この結果から、水溶液の塗膜中への浸透には溶液の浸透圧が支配的であり、塗膜の膨潤度の差によって $\tan \delta$ 値が変化したものと考えられる。

また NaCl の濃度を変えた溶液について、肉眼判定による耐水試験を行なって対比してみると、 1 N NaCl 水溶液と 10^{-3} N NaCl 水溶液に浸セキしたものについてはっきりと差が認められ、 10^{-3} N 水溶液に浸セキした試料の方に早くフクレを認めた。

3.5 浸セキ溶液中に溶存する酸素と炭酸ガスの影響

〔I〕酸素の影響

$1/10\text{ N NaCl}$ 水溶液中に絶えず窒素ガスを吹き込み、酸素を追い出して測定した $\tan \delta$ 値と、窒素ガスを吹き込まない場合に測定した $\tan \delta$ 値との間には変化はないが、窒素ガスを吹き込んだ溶液に浸セキした塗装鋼板では全くフクレが認められなかった。

〔II〕炭酸ガスの影響

炭酸ガスを室温で飽和させた 10^{-2} N の KCl, NaCl, LiCl 水溶液を $40 \pm 0.1^\circ\text{C}$ に加温し、密封した状態で測定を行なった。また炭酸ガスを除いた溶液としては、加熱後冷却した蒸留水で調整した溶液を NaOH で密封して使用した。

測定結果は図-8に示すように、炭酸ガスを飽和させた場合の $\tan \delta$ 値が炭酸ガスを含まない溶液に浸セキした時の $\tan \delta$ 値よりも大きくなる。

これら両溶液について測定した pH 値は炭酸ガスを飽和させたものが、 $4.2 \sim 4.5$ であり、炭酸ガスを含まない溶液では $6.3 \sim 6.8$ であった。

この結果から炭酸ガスの影響が著しく、測定値のバラツキの原因になることが認められる。

図-8 炭酸ガスの影響

3.6 $\tan \delta$ 値の再現性に関する検討

塗装鋼板を $40 \pm 0.1^\circ\text{C}$, $1/10\text{ N NaCl}$ 水溶液に浸セキして測定した。測定回数は試料(A)で 10 回, 試料(B)で 5 回である。炭酸ガスの影響は, 溶液が同一状態にあるものとして無視している。

測定結果を表-1, および図-9 に示す。

表-1

浸セキ 時 間	試 料	
	メラミン・アルキ ド系(A)	メラミン・アルキ ド系(B)
3分	0.0791 ($\pm 9\%$)	0.0526 ($\pm 20\%$)
30分	0.102 ($\pm 5\%$)	0.0647 ($\pm 9\%$)
60分	0.108 ($\pm 4\%$)	0.0670 ($\pm 12\%$)
120分	0.110 ($\pm 4\%$)	0.0723 ($\pm 10\%$)
180分	0.110 ($\pm 4\%$)	0.0719 ($\pm 7\%$)
膜 厚	47 μ ($\pm 9\%$)	34 μ ($\pm 20\%$)

() 内は 95% の信頼限界を示す

図-9 浸セキ塗膜の $\tan \delta$ 値に関する再現性

$\tan \delta$ 値のパラッキはメラミン・アルキド系塗膜(A), (B) 両試料において, いずれも試料の膜厚のパラッキ以内である。したがって試料の膜厚を $\pm 10\%$ 程度に調整しておけば, 溶液に浸セキした状態においても $\tan \delta$ の測定値は $\pm 5\%$ 程度で求められる。

3.7 塗膜の諸変化と $\tan \delta$ 値変化との関係

水溶液に浸セキした塗膜の並列等価抵抗 (R_p), 並列等価容量 (C_p), および $\tan \delta$ 値の変化を追跡すると, 一般に図-10 に示すような曲線が得られる。

すなわち, 容量の変化は比較的小さく, 主として抵抗の変化によって $\tan \delta$ 値が変化し, 抵抗と $\tan \delta$ 値が対称的に変化する。これは溶液に浸セキした塗膜において, 1 kc/sec における $\tan \delta$ 変化が伝導損失の変化であることを示しており, 塗膜の電導度に比例するものと考えられる。

図-10 における $\tan \delta$ 値の変化と塗膜の諸変化とを対比すると, 浸セキ初期には吸水膨潤が起こり, その時 R_p

図-10 浸セキ塗膜の電気的特性値に関する変化

が減少し, C_p は増加するが, その結果として $\tan \delta$ は増大する。

次に吸水膨潤がほぼ平衡に達した時, 塗膜可溶部分の溶出や, 高分子鎖の緩和現象等によって考えられる脱膨潤の効果が現われて, R_p が増大し, C_p はほとんど変化せず, $\tan \delta$ 値は減少する。この脱膨潤の起こることについてはカセットメーターにより収縮を確認した。

次に $\tan \delta$ 値は再び徐々に増加する。これは Maitland らの認めたイオン交換の現われであると解釈している。

そこで, このような塗膜の諸変化を示す尺度として, $\tan \delta$ の変化率, すなわち任意時間後の $\tan \delta$ 値と, 基準状態における $\tan \delta$ 値との差をとれば便利である。

この値を

$$\tan \delta_i - \tan \delta_0 = \Delta \tan \delta$$

で示すと

$\Delta \tan \delta > 0$ の時は, 主として塗膜の吸水膨潤, イオン移動度の増大, あるいは塗膜中でのイオン交換, 熱膨張などの変化が起こったことを示し,

$\Delta \tan \delta < 0$ の時は, 脱膨潤, または酸化, 重合縮合等による硬化反応などの変化が起こったことを示すものと考えられる。

また一般的には, この $\Delta \tan \delta_i$ の絶対値の大きいものほど, 変化が大きいと考えられるが, 塗膜の種類が異なる場合に, たとえば同一量の吸水によって常に同じだけ $\tan \delta$ 値が変化するかということに関しては, 理論的な裏づけがないので, 今後さらに広い範囲に亘って試料を選び, 検討する必要がある。

3.8 PbCN_2 を主顔料とした塗膜についての検討

水溶液中に浸セキした塗膜の $\tan \delta$ 値を測定することにより, 防食性能をもつための大きな要因の一つである耐水性能についての評価が可能であると考えられる。しかし, 防食顔料を使用した防食塗料においては, その顔料が浸セキ中に何らかの形で溶出することによって防食効果をあらわしているものがある。このような塗膜では一般の塗膜より多くのイオンが含まれた状態にあるため, 1 kc/sec 近辺の周波数で電気伝導による損失を示す $\tan \delta$

値を測定すると、乾燥状態においても、かなり大きな $\tan \delta$ 値を示すことが認められる。この種の塗膜についての測定例として、図-11 に PbCN_2 を主要顔料とした塗膜についての測定結果を示す。

図-11 PbCN_2 顔料を主体とした塗膜の $\tan \delta$ 値変化

すなわちこの種の塗膜では、 $\Delta \tan \delta$ が正のもの他に、アマニ油を使用したものではかなり初期から $\Delta \tan \delta$ が負になっている。これは3-7に述べた溶出等に基づく収縮を示すものと考えられるが、このような防食顔料の入った塗膜では、防食性能と初期の $\tan \delta$ 値との間には必ずしも関連性がない。

したがって、 $\tan \delta$ 値の変化率を利用して塗膜の防食性能を比較評価する場合には塗膜の耐水性能（吸水、膨潤、溶出等の起こらないこと）と防食性能との間に相関のある塗膜に限って適用するように留意しなければならない。

3.9 塗膜のイオン選択透過性に関する検討

水溶液に浸セキした塗膜の $\tan \delta$ 値を測定することにより塗膜のイオン選択透過性の有無を検討した。

まず陽イオンの異なる水溶液として、 KCl 、 NaCl 、 LiCl 、の水溶液に浸セキした塗膜の $\tan \delta$ 値を測定すると、表-2 (1) および図-12 の(1, 2, 3)で示すように各濃度において、 $\text{KCl} > \text{NaCl} > \text{LiCl}$ の順に $\tan \delta$ 値が大きくなる。

すなわち水溶液中におけるこれらイオンの移動度の大小関係 ($\text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$) が塗膜中においても成り立っているものと考えられる。すなわち移動度の大きいイオンが塗膜中に入った場合には塗膜の電導度がより増大するために、1 kc/sec において電気伝導に基づく $\tan \delta$ 値は増大するものと考えられる。

次に陰イオンを変えた水溶液として、 KCl 、 KBr 、 KNO_3 の水溶液に浸セキした塗膜の $\tan \delta$ 値を測定した。

1 N 溶液では、 KCl 、 KBr 、 KNO_3 について活量係数が異なるために、 K^+ イオンだけにに基づく溶液の電導度にも差があるばかりでなく、また溶液の浸透圧にも差が

表-2 浸セキ1時間後の $\tan \delta$ 値

加えた塩	(1)			加えた塩	(2)	
	1 N	10^{-2} N	10^{-4} N		1 N	10^{-3} N
KCl	0.13 ⁹	0.23 ⁴	0.39 ⁶	KCl	0.13 ⁹	0.26 ⁸
NaCl	0.11 ¹	0.19 ⁴	0.38 ⁰	KBr	0.12 ⁸	0.27 ⁴
LiCl	0.096 ²	0.14 ⁵	0.27 ⁰	KNO_3	0.12 ⁹	0.27 ⁴

図-12

あると考えられるので、表-2 の(2)に示した 1 N 溶液についての測定値からは、 KCl 、 KBr 、 KNO_3 溶液に浸セキした塗膜が、同一膨潤度において必ずしも同一の電導度をもつものとは考えられない。したがって陽イオンと共に、一部陰イオンも透過しているのではないかと考えられる。しかし、各塩についての活量係数がほぼ等しい 10^{-3} N 程度の希薄溶液に浸セキした塗膜の $\tan \delta$ 値は表-2 の(2)、および図-12 の(1, 4, 5)で示すように、 KCl 、 KBr 、 KNO_3 中に含まれる Cl^- 、 Br^- 、 NO_3^- イオンの移動度の大小 ($\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{NO}_3^-$) には関係なく全く一致している。

したがってメラミン・アルキド系塗膜においては、陽イオン選択透過性を有し、 10^{-3} N 程度の希薄溶液においてほぼ陽イオンのみを透過していることが認められる。

(昭和 38. 11. 2, 化学関係学協会連合秋季研究発表大会にて講演)

文 献

- 1) C. C. Maitland, J. E. O. Mayne : Offic. Dig. 34, 972 (1962)
- 2) R. C. Bacon, J. J. Smith, F. H. Rugg : Ind. Eng. Chem. 40, 161 (1948)
- 3) F. Wormwell, D. M. Brasher : J. Iron and Steel

- Inst. 164, 141 (1950) (1958)
- 4) 岡本, 諸住: 電化, 23, 15 (1955), 電化 24, 259 (1956)
- 5) 岡本, 諸住, 山科: 工化 61, 291 (1958)
- 6) M. Shaw, S. B. Twiss: Offic. Dig. 30, 620 (1958)
- 7) 佐藤: 電化, 26, 646 (1958), 電化, 28, 538, 695 (1960), 電化, 29, 623 (1961)
- 8) 後藤田, 関口: 防蝕技術, 11, 345 (1962)

業界ニュース

容量充テン機計量会議 39.1.16 日塗工(東)

高速充テン機による工場実験データー・塗料別温度差による比重のバラツキならびに充テン機間の機差など総合誤差の検討を行なった。

東部技術協議会 39.1.16 日塗工(東)

1. 黄鉛 5G 標準色標準品に関する基準の承認。
2. 黄鉛 G・10G などの標準色標準品に関する基準の検討。
3. 容量充テン機計量会議の報告ならびに承認。
4. 40年度版塗料色見本帳の作成要領ならびに経過報告。
5. 塗料用脂肪酸 JIS 改正案の審議。
6. 39 年度生産計画の経過報告。
7. 設備の耐用年数改訂の経過報告。
8. 中小企業近代化設備に関する融資指定業種に関する調査資料作成に関する協力方依頼について。

原料研究分科会 39.1.17 日塗工(東)

1. ガスクロマトグラフィーのアンケートの整理。
 2. 日塗検(西)の市販 90% トルエンの精密蒸留データーの発表。
 3. 市販溶剤類のガスクロマトグラフィーの発表。
- 塗料試験方法研究会東部会 39.1.17 日塗工(東)

1. 東西部会の審議経過報告。
2. 次期取り上げるべき研究テーマの協議。

塩ビ樹脂塗料 JIS 改正原案作成(委) 39.1.21

日塗工(東)

塩化ビニル樹脂エナメル改正案について品質・塩素の定量・塩素の定性・その他の各項の字句修正を行なった。

JIS 塗料規格改訂調査委員会 39.1.21

日塗工(東)

1. 前回議事録の確認。
2. 調合白ペイント現行 JIS の検討ののち種別の整理・規格項目の調整について検討し粗案を作成した。

塗料用標準色見本帳作成(委) 39.1.24

日塗工(西)

1. 経過報告ののちアンケートの集計結果にもとづき調色困難な色・耐候性の劣る色・ニジミやすい色・JIS および色彩調節用の色などの表示方法を協議した。

2. ケースの色について協議した。

塗料一般試験方法 JIS 改正原案作成(委)

39.1.27 日塗工(東)

1. 関西側の改正意見に対する検討ならびに全般字句の修正を行なった。

塗料普及実行委員会 39.1.28 日塗工(東)

オリンピック関係周辺の公共設備の塗装目標ならびに日塗工の協議スケジュールについて討議した。