Dynamic Visco-elasticity of polyester coatings

IMAI Takeo, ÔKAWA Toshio

*Railway Technical Research Institute, J. N. R. **

UDC

667.638.43/33.263.3/13

: 678.674/428/42

: 532.135

Abstract

Polyester resins containing ethylenic unsaturation have been used for the purpose of undercoating the exterior of railroad cars because they possess fast-drying property when applied as thick films. It is considered that the films coated on rolling stocks are affected by the mechanical stresses resulted from running, and if films can not resist to the vibration and/or deformation of substrates they will soon fail by such external influences. Then for this use, it is important to investigate mechanical properties of paint films, but it is considerably difficult. The free films of polyester can not be handled without difficulty for reason of their brittleness. It is said that when a vibrometer is employed, the dynamic visco-elastic properties of attached paint films can be obtained. In this study, the resonance curves of film-substrate system were measured with a vibrometer.

On a film-substrate system, the natural resonance frequency (N.R.F.) of the system shifts to ν from ν_1 which is N.R.F. of the substrate. If a steel substrate, thickness and density of which are h_1 and ρ_1 respectively, is coated on both sides with a paint layer of thickness $h_2/2$, the dynamic modulus of elasticity E_2 (dynamic Young's Modulus) of the coated film is calculated by

$$E_2 = \frac{\left\{ \left(1 + \frac{\rho_2 h_2}{\rho_1 h_1} \right) \left(\frac{\nu}{\nu_1} \right)^2 - 1 \right\} E_1}{\left(1 + \frac{h_2}{h_1} \right)^3 - 1}$$

where E_1 is the modulus of elasticity of substrate, and ρ_2 is the density of the film. The loss tangent, $\tan \delta_2$, of the film is given by the following equation

$$\tan \delta_2 = \frac{\left(1 + \frac{\rho_2 h_2}{\rho_1 h_1} \right) \left(\frac{\nu}{\nu_1} \right)^2 \tan \delta - \tan \delta_1}{\left(1 + \frac{\rho_2 h_2}{\rho_1 h_1} \right) \left(\frac{\nu}{\nu_1} \right)^2 - 1}$$

$$\tan \delta = \frac{\Delta \nu}{\nu} = \frac{\Delta}{\pi}$$

where δ and δ_1 are the loss angles measured about the film-substrate system and the steel substrate alone respectively, and $\Delta \nu$ is the band widths of the system. Band width is the term expressing the range of frequencies for which the resonance amplitude falls within limit not less than $1/\sqrt{2}$ of its maximum value. Δ is the logarithmic decrement of the system when forced oscillation was interrupted.

Experiments were performed as follows. A steel panel, with or without polyester coatings, is hung with threads at two positions corresponding to its nodes. A vibrating current from a variable audio oscillator is fed to the electromagnet located under one end of the panel, and drives it. The oscillation of the other end of the panel is picked up with another electromagnet, and is received by a receiving set assembled with an amplifier, an octave filter and an oscillograph. The measurements were carried out in a conditioned room kept at $20 \pm 1^\circ \text{C}$.

In this study, varying amount of catalyzing agent against polyester base was used, and five varieties of composition were prepared. The changes of visco-elasticity in curing duration and the variations of complex modulus with frequency and temperature were measured. It seems that less catalyst retards the curing rate and derives loose linking structure.

* P. O. Box No. 9, Kunitachi, Tokyo, Japan

不飽和ポリエステル樹脂パテの動的粘弾性

UDC
667.638.43/33.263.3/13
: 678.674/428/42
: 532.135

今井 丈夫*・大川 敏夫*

要 旨

主剤と硬化剤との配合割合を変えた不飽和ポリエステル樹脂パテについて、共振振動法を使用して動的粘弾性を測定し、常温硬化させた場合の初期の硬化速度は硬化剤を多く使用したもののほど大きく、また硬化剤を少なく使用した塗膜は高温のヤング率の値が低く、かつ損失ヤング率の温度および周波数による変化の大きいことを認めた。共振振動法は塗装塗膜に対しても応用できるので、塗膜粘弾性の研究手段として有用なものといえる。

1. 緒 言

鉄道車両の外板塗装には、素地鋼板のひずみをかくし平滑な仕上面を作成する目的で多量の下地用パテが使用されていて、塗膜の厚さは場所によっては数mmにも達している。可とう性に乏しいパテ層は、走行中の車体のひずみと振動とによってワレまたはハガレを生じ、車両の外観を損うと同時に、素地鋼板腐食の原因ともなっている。不飽和ポリエステル樹脂パテは厚付けができるので、車両用下地塗料として多く使用されているが、機械的性質については十分に解明されてはいない。以上に述べた理由で著者らは本研究に着手をしたが、塗膜が使用される状態を考慮して動的特性の面から本問題を取り扱うことにした。塗膜粘弾性の研究は普通単離した塗膜を使用して行なわれているが、パテをこのような方法で扱うことは困難で、本研究では共振振動法を利用して塗装状態のままで動的粘弾性の測定を行なった。

2. 動的粘弾性の測定方法および装置

共振振動法についてはすでに解説¹⁾をしてあるので詳細は省略するが、塗装塗膜の動的ヤング率および損失正切は次式によって求めることができる。

$$E_2 = \frac{\left\{ \left(1 + \frac{\rho_2 h_2}{\rho_1 h_1} \right) \left(\frac{\nu}{\nu_1} \right)^2 - 1 \right\} E_1}{\left(1 + \frac{h_2}{h_1} \right)^3 - 1} \quad (1) \text{注1)}$$

$$\tan \delta_2 = \frac{\left(1 + \frac{\rho_2 h_2}{\rho_1 h_1} \right) \left(\frac{\nu}{\nu_1} \right)^2 \tan \delta - \tan \delta_1}{\left(1 + \frac{\rho_2 h_2}{\rho_1 h_1} \right) \left(\frac{\nu}{\nu_1} \right)^2 - 1} \quad (2) \text{注2)}$$

式中で使用をした記号の意味は次のとおりである。

- E_1 : (素地) 鋼板の動的ヤング率
- E_2 : 塗膜の動的ヤング率
- E_2' : 塗膜の損失ヤング率
- $\tan \delta$: 塗装されている鋼板の損失正切
- $\tan \delta_1$: (素地) 鋼板の損失正切
- $\tan \delta_2$: 塗膜の損失正切
- ρ_1 : 鋼板の密度 ($\rho_1 = 7.73$)
- ρ_2 : 塗膜の密度
- h_1 : 鋼板の厚さ
- h_2 : 塗膜の厚さ (鋼板の両面に $h_2/2$ の厚さの塗膜が塗装されたとする)
- ν : 塗装されている鋼板の共振振動数
- ν_1 : (素地) 鋼板の共振振動数

塗装鋼板の損失正切 ($\tan \delta$) は共振振動数に対する band width の値、もしくは減衰振動の際の対数減衰率を測定すれば次式により求めることができる。

$$\tan \delta = \frac{\Delta \nu}{\nu} = \frac{\Delta}{\pi} \quad (3)$$

ただし $\Delta \nu$ と Δ とはそれぞれ塗装鋼板について測定した band width と対数減衰率の値である。図-1 に測定装置の概略を示した。試片保持部のほか低周波発振器、電子計数装置、交流増幅器、帯域ろ波器および電磁オンログラフなどからなっていて、試片保持部は試験片を節(ノード)の位置で糸でつるし、試験片の一端を振動子で加振し他端の振動をピックアップを用いて受信する。本実験では振動子およびピックアップには受話器に用いられているマグネットを使用した。

注 1) 前報¹⁾の(43)式と同じもの、(43)式の分母がミズプリントになっているので訂正されたい。

注 2) 前報の(45)式を書き直して使いやすい形に変形した。

昭 40. 5. 20 受理

* 鉄道技術研究所
東京都国分寺市

図-1 測定装置の概略

3. 実験

3.1 素地鋼板についての測定結果

塗膜粘弾性を塗装された状態で測定する場合は、素地被塗装体の粘弾性を正確に測定しておくことが必要である。素地鋼板の動的ヤング率 E_1 は、鋼板の長さを l とすると次式により求めることができる。

$$E_1 = \frac{48 \pi^2 \rho_1 l^4 \nu_1^2}{a_n^4 h_1^2} \quad (4)$$

ここで a_n は共振の次数により定まる常数で、両端自由のときの振動では表-1 に示した値をとる。第4次高調波

表-1 鋼板の共振振動数の比とヤング率

振動の種類	a_n	a_n の比	共振振動数の比	$E_1 \times 10^{-12}$ dyne/cm ²
基本振動	4,73004	0.0749	0.0743	2.09
第1次高調波	7,85320	0.2066	0.2054	2.13
第2次高調波	10,99561	0.4050	0.4037	2.15
第3次高調波	14,13717	0.6694	0.6682	2.15
第4次高調波	17,27876	1.0000	1.0000	2.16

波の a_n に対する他の次数の振動の a_n の比は表-1 に示したとおりであって、鋼板の動的ヤング率が測定振動数が変化しても変わらないとすれば、共振次数を変えて測定した個々の鋼板の共振振動数の比は表-1 に示した a_n の比に一致するはずである。しかし実際の鋼板について測定した結果では、表-1 に見られるように a_n の比とわずかながら相違していた。したがってこれより求めた鋼板のヤング率の値も、共振次数が高くなるにしたがって大きくなるような結果になっている。この点についての検討は十分に行っていないが、実験に使用した受話器用のマグネットには永久磁石が用いられているので、鋼板を糸でつるした際にたわみが生じたためではないかと考えている。また鋼板の共振振動数は測定温度によっても変化する。すなわち 120°C では 20°C のとき

に比べて、共振振動数は 1.3% ほど低下しており、かつその中間はほぼ直線的に変化していることが認められた。

鋼板の損失正切 $\tan \delta_1$ は (3) 式の関係から求めることができる。すなわち band width から求める方法と振動減衰時（加振電流切断後）の対数減衰率から求める方法との 2 通りがある。上記の 2 方法を使用して、共振次数および測定温度を変えて $\tan \delta_1$ を求めたところ、0.0011~0.0018 のややばらつきのある測定値が得られた。このうち 0.0017 の値が比較的多く得られていたので、(2) により塗膜損失正切を計算する際には 0.0017 を使用した。

3.2 硬化の進行による不飽和ポリエステル樹脂パテの動的粘弾性の変化

素地鋼板には長さ 250 mm、幅 20 mm、厚さ 0.4 mm の軟鋼板 ($\rho_1=7.73$) を使用し、塗装に先だって 20°C、第4次高調波の共振振動数を測定しておき、共振次数および測定温度が変わったときの共振振動数は 3.1 で得られた関係を使用して算出した。鋼板の振動数は形状が一定なのであまり変化はないものと予想していたが、実測した結果ではかなり差異のあることが認められた。これは鋼板の厚さが一様でないことが原因である。

不飽和ポリエステル樹脂パテは市販品を使用した。主剤と硬化剤との配合割合は製造者により 10:1 と指定されていたが、本実験では 10:2, 15:2, 10:1, 15:1, 20:1, の 5 通りの配合割合を変えた塗膜について、硬化機構の比較を行なった。粘弾性測定は第4次高調波について塗装後 1 日、2 日、4 日、7 日、14 日および 28 日後に行ない、測定および試験片の保管には $20 \pm 1^\circ\text{C}$ に保った恒温室を使用した。本測定法で最も大きい誤差の原因となるのは h_1 および h_2 であって、著者らの経験によると厚さをマイクロメータで実測するよりも重量から計算で求める方が好結果の得られることが認められている。損失正切を測定するには前述したように 2 通りの方法があるが、塗装板について双方の得失を比較した結果では大差がなく、いずれの方法を用いても近い値が得られるので、ここでは実験の都合により band width による方法を使用した。なお加振停止後の振動減衰の状態を図-2 に例示しておく。

不飽和ポリエステル樹脂パテ塗膜の動的ヤング率 E_2 と損失正切 $\tan \delta_2$ の硬化の際における推移は、それぞれ図-3 および図-4 に示したとおりである。なお測定結果は 4 枚の試験片についての平均値である。硬化剤の配合量が多いと、塗装初期での E_2 の増大および $\tan \delta_2$ の減少速度が大で、見かけの硬化が早く進む傾向にあるこ

図-2 塗装鋼板の振動減衰

図-3 不飽和ポリエステル樹脂パテの動的ヤング率

図-4 不飽和ポリエステル樹脂パテの損失正切

とが見られる。しかし配合割合 10:2 の塗膜はその後の硬化の進行は緩慢で、むしろヤング率最大あるいは損失正切最小の塗膜は 15:1 あるいは 10:1 の配合割合のときに得られるようである。配合割合 10:2 の塗膜と 20:1 の塗膜を比較した場合、後者すなわち硬化剤を少なく使用した塗膜は E_2 は同程度であるにもかかわらず、 $\tan \delta_2$ の値は大きくなっており、両者の間の硬化機構にかなり差異のあることが認められる。

3.3 動的粘弾性の周波数特性および温度特性

3.2 で使用した配合割合の異なる試験片のうちから各 1 枚を任意に選んで粘弾性の周波数特性および温度特性の測定を行なった。試験片は 120°C で 3 時間加熱して使用した。測定結果は図-5～図-9 に示したとおりである

が、図-3 あるいは図-4 と比較した場合に、加熱が行なわれているために粘弾性の値が大きく変化しているのが見られる。加熱を行なった理由は温度特性を測定する際に硬化が進行するのを避けるためである。したがってここで得られた結果と、3.2 の常温硬化させたときの結果とは同一に論じることはいかなるかも知れないが、図-3 の曲線は 28 日後においてもなお漸増傾向にあることが認められるので、究極においては加熱硬化させたときの E_2 の値にかなり近付くのではないかとすることは十分想像される。図-5～図-9 において上半分は動的ヤング率 E_2 を、下半分は損失ヤング率 E_2' を示しており、 E_2' は E_2 に $\tan \delta_2$ をかけることにより求められる。

低温 (20°C) における E_2 の値はいずれの試料も 1.2×10^{11} dyne/cm² 程度の値を示していて、硬化剤配合量の影響は認められず、各塗膜ともガラス状態に近い状態になっていると想像される。本実験に使用した塗料は顔料濃度の高いパテであるので、高温 (120°C) の E_2 の値はかなり高くなっているが、硬化剤配合量の少ない塗膜は多い塗膜に比べていく分低い値を与えている。 E_2' は各塗膜とも極大の存在が認められ、その位置は 60～80°C の範囲と想像されるがデータがいく分ばらついているので正確なところは不明である。なお $\tan \delta_2$ の極大は E_2' の極大とは一致せず、100°C 以上に存在しているようである。第 4 次高調波について求めた各塗膜の $\tan \delta_2$ の値を図-10 に示しておく。 E_2' の極大の現われ方は硬化剤の配合割合が少なくなるにしたがって顕著となっている。この事実は前述の高温の E_2 に見られた差異とともに、硬化剤配合量の少ない場合は橋かけ密度の低い塗膜を与えることを示すものと思われる。図-5～図-9 の E_2 あるいは E_2' の曲線はつなぎ合わせが可能な形状を示していて、不飽和ポリエステル樹脂塗膜に対して温度-時間換算仮説が成立するのではないかとすることが想像でき、この点についてはさらに詳しく検討したいと考えている。

4. 考 察

不飽和ポリエステル樹脂パテの塗装塗膜について、共振振動法を使用して動的粘弾性の測定を行ない、主剤と硬化剤との配合割合を変えた場合の硬化機構の差および加熱硬化塗膜の構造の差を明らかにすることができた。今回の実験には市販品を使用したもので、組成的な面についての検討は十分でなく、またここで認められた粘弾性の差異が実用性能とどのように関係しているのかも不明である。これらの点について今後検討する予定である。

本研究は共振振動法が塗膜粘弾性測定法として適した

図-5 配合割合 10 : 2 のときの動的粘弾性

図-6 配合割合 15 : 2 のときの動的粘弾性

図-7 配合割合 10 : 1 のときの動的粘弾性

図-8 配合割合 15 : 1 のときの動的粘弾性

ものであるかどうかを調べることを、もう一つの目的としていた。本方法の試片は塗膜-鋼板の複合系になっているため誤差の入る余地が多くなり、単離塗膜を使用した場合に比べて精度は良くないのではないかということが想像されたが、著者らの経験では共振振動数はきわめて正確にかつ再現性よく測定できるので、 $h_1 \cdot h_2$ さえ正確に求めれば、 E_2 の方はかなり精度よく測定ができる。そのためには前述したように重量から換算して厚さを求める方がよく、かつ1枚の試片の中の厚さのばらつきは

あまり影響がない。他方 $\tan \delta_2$ 、あるいは E_2' の方は幾分ばらつきの度合いが大きく、band width から求めても、対数減衰率から求めてもその程度は同等で、この点は本方法の本質的問題ではないかと考えられる。しかし測定結果はすでに示したとおりで、傾向を把握する程度の目的ならば十分に使用できるものである。本方法の他の一つの欠点は共振次数を変える場合は、糸でつるしている位置をいちいち変えなければならないことである。類似の方法として知られている振動リード法ではこのよ

図-9 配合割合 20 : 1 のときの動的粘弾性

うなわずらわしさはないが、著者は同方法を使用した経験がないので比較することはできない。以上に述べたような問題点は認められるが、本方法は塗装状態のまま測定できるという特徴があり、実用に近い状態で測定可能で、あるいは塗膜の単離を避けたい実験に対して都合がよい。測定操作も簡単に短時間のうちに測定できるの

図-10 不飽和ポリエステル樹脂パテ損失正切の温度特性

で、塗膜粘弾性測定法として有効な方法でないかと考えている。

参 考 文 献

- 1) 今井, 色材, 38, 80 (昭 40)
(昭 40. 4. 5. 日本化学会第 18 年会で一部を発表した)

色 材 協 会 誌 38 巻 11 号 (予告)

報 文

ウレタン塗料に関する研究 (第 3, 4 報)阿河利男 園山裕三 小森三郎 外 4 名
(大阪大学工学部)

塗膜の劣化に関する研究 (第 2 報)竹下寿雄 宮内徳之 今井玲子
(鹿児島大学工学部)

資 料

分散系のレオロジー神戸博太郎
(東京大学航空宇宙研究所)

塗膜の動的粘弾性測定装置の考察高橋勇藏
(北海製缶(株))

色材サロン

合成樹脂調合ペイントにまつわる話有坂熊次
(東亜ペイント(株))

文 献