Effects of Pigments on the Gloss of Paint Films. III.

UDC
667.613 : 535.392
; 667.622-992

Boundary Conditions and Gloss of Paint Films

Akira KAWABATA
Sakai Chemical Industrial Co., Ltd.

Abstract

Gloss is affected by the refractive power of the boundary between two materials when they have different refractive indices. With certain paints a binder layer containing no pigments is formed on the top surface of paint films. Since the refractive index of this binder layer is generally different from those of both sides, air and pigmented phase, interference of light would occur resulting in a decrease in gloss.

The methods of refractive index measurements on paint films containing highly refractive pigments were discussed, and the effects of pigment volume concentration (PVC) on the refractive index and gloss of paint films were investigated. The relation between the gloss and the thickness of binder layer that acted as interference film was also studied. The thickness of binder layer was estimated from the gloss and interference color. It was, for example, 60 m μ for an alkyd enamel at PVC 30% and was inversely proportional to the PVC of paint film.

The change in gloss at an earlier stage of out-door durability test corresponded well with the attenuation of interference film thickness. The gloss retention during ultra-violet radiation test was proportional to the thickness of binder layer, although no such correlation was observed with out-door exposure test.

報 文

UDC
667.613; 535.392
; 667.622-992

顔料が塗膜の光沢に与える影響 (第3報)

塗膜の境界条件と光沢との関係

川 端 旭*

要 旨

光沢は屈折率の異なる物質間の境界面で起こる光の反射に関係するものである。塗料の屈折率は、顔料の添加量によって大きく左右される。ここでは、塗膜の屈折率の測定法について説明し、また、塗膜中の顔料濃度の増加に伴う屈折率の変化によって Gloss (光沢) がどのように影響されるかを調べた。さらに、塗膜表面に存在し干渉膜となるところの、結合剤の薄膜の厚みの測定を行なった。また、この干渉膜厚の変化と、耐候性試験途中における Gloss 変化の曲線との関係を調べた。

1. 緒 言

酸化チタン顔料を含んだ塗膜の光沢は、顔料の濃度、分散程度および樹脂の種類などによって大きくしかも複雑に変化する。これらの関係については第1報¹⁾に詳しく報告した。酸化チタン顔料の分散が良い場合には、樹脂の種類によって光の干渉現象による低い Gloss 測定値を示す。また、高 PVC における高い Gloss 測定値は酸化チタンの屈折率の影響が出ていると推定した。これらのことは第2報²⁾において発表している。本報では、塗膜表面の屈折率の求め方について述べ、また塗膜の屈折率と Gloss との関係について理論的、および実験的に調べた。また、塗膜表面の干渉膜の厚みの測定を試み、この干渉膜と塗膜の耐候性試験の際の Gloss 変化との関係を検討した。

註) 本報で Gloss, または光沢といっているのは、JIS によって定められている鏡面光沢度のことを意味する。(定義、測定法などは第1報参照)

2. 顔料を含んだ塗膜の屈折率

塗膜の基質となっている樹脂などの屈折率は約 1.5 で、これはガラスの屈折率とほぼ同じである。しかし、酸化チタンのように屈折率が大きな (ルチル型の場合 2.7) 顔料を添加した場合には、その添加量によって塗膜

の屈折率が変化するということは当然考えられることである。顔料を添加することにより、光の散乱が起こり塗膜は隠ぺい力を持つようになる。したがって、顔料を含む塗膜は本来光学的には不均一な系である。Tunstall³⁾ は均一系の理論、すなわち Brewster Angle を測定することによって屈折率を求めるという方法が、顔料を含んだ塗膜の屈折率を求めるのに適用できると仮定して測定を行なっている。以下、この方法について概略を説明する。Brewster Angle, φ_B と吸収のない透明な物質の屈折率 n の間には、次のような簡単な関係が成立する。

$$\tan \varphi_B = n \quad (1)$$

φ_B の角度のときには、投射面に対して振動面が平行になるように偏光された光の反射率が 0 になる。この方法は、酸化チタンなどのように吸収の少ない白色顔料を含んだ塗膜にも適用することができる。着色した物質の場合には、反射率が 0 にはならず Brewster の法則をそのまま使うことはできない。吸収のある媒体の吸収係数は複合成分として屈折率 $\bar{n}$ に組み込まれる。

$$\bar{n} = n - ik \quad (2)$$

$$k = \lambda \mu / 4 \pi \quad (3)$$

ここで $\bar{n}$ は吸収のある媒体の屈折率、また μ は吸収係数 ($I = I_0 e^{-\mu x}$)、 λ は光の波長。Brewster Angle の測定法を吸収のある媒体に適用できるように、簡約化された分析^{4), 5)}によると結局次のような式になる。

$$n = \tan \varphi [1 - d \sin^2 \varphi (1 - \cos^2 \varphi - 4 \cos^4 \varphi)] \quad (4)$$

$$k = (2d)^{1/2} \cdot \sin^2 \varphi \cdot \tan \varphi \quad (5)$$

ここで $d = 2 R_p / (R_s + R_p)$, R_s, R_p は振動面が投射面に

昭 43.11.29 受理

* 堺化学工業 (株)

いわき市泉町下川字田宿 110

対してそれぞれ垂直, および平行になるように偏光している光の反射率である。また d は, 偏光度 p と, $p=1-d$ の関係にある。

3. 塗膜の反射率の計算

吸収のない誘電体の場合には, 鏡面反射率は Fresnel の式により, 投射角 i , 屈折角 r の場合, 次のように表わされる。

$$R_s = \frac{\sin^2(i-r)}{\sin^2(i+r)} \quad (6)$$

$$R_p = \frac{\tan^2(i-r)}{\tan^2(i+r)} \quad (7)$$

また, Snell の法則により, 屈折率 n_1 の媒体から n_2 の媒体へ投射した場合は, $n_1 \sin i = n_2 \sin r$ の関係にある。偏光しない投射光に対しては, 反射率 R は式(8)で表わされる。

$$R = 1/2(R_s + R_p) \quad (8)$$

また, 垂直方向の反射率は, R_s, R_p の区別がなく, 式を次のように簡単にすることができる。

$$R = \frac{(n_1 - n_2)^2}{(n_1 + n_2)^2} \quad (9)$$

第二の物質に吸収がある場合は, 式(2)の複素屈折率を用いて, 垂直方向の反射率を次の式で計算することができる。

$$\frac{(n_1 - n_2)^2 + k^2}{(n_1 + n_2)^2 + k^2} \quad (10)$$

この場合の斜めからの投射光に対する反射率は非常に複雑となるため省略する。

4. 顔料濃度と塗膜の屈折率および反射率

塗料中の酸化チタン顔料の濃度が増せば, 当然表面の反射率が増加し, 鏡面光沢度 (Gloss) も増加するはずである。しかし, 実際には先に報告したように, 塗膜表面に存在する干渉膜の影響や, 平滑さの変化などのために Gloss は, 顔料容積濃度 (PVC) の増加に伴って複雑な変化をする。その典型的な例として, アルキドエナメル の Gloss を図-1 に示す。塗膜表面には干渉膜や, 平滑さの影響があるため¹⁾, 塗膜の裏面の Gloss を測定することを試みた。ガラス板にアルミニウムを真空蒸着し, その上に塗料を 3 mil のアブリケーターを用いて塗布する。塗膜が十分に乾いた後, 1/10 の HCl 液につけると蒸着したアルミニウムは溶解し, 塗膜は自然にハガれてくる。これを水に移し, アルミニウムと接合していた面が上になるようにすなわち, 始めに塗布した塗膜の裏側が表になるようにガラス板上にすくいとり, そのまま乾燥させ Gloss (60°) を測定した。結果は, 図-1 に併

図-1 PVC と Gloss との関係

図-2 吸収のない平滑な表面の屈折率と Gloss の関係

記した。この Gloss の値を図-2 を用いて屈折率に換算すると, PVC 10, 30, 50 および 55 の塗膜はそれぞれ $n = 1.51, 1.64, 1.79$ および 1.88 となる。この場合, 吸収による誤差は無視できる程度であるが, ハガして Gloss を測定するまでの操作上の問題から生じる誤差は明確ではない。したがって, この曲線の絶対値は正確ではないかも知れない。しかし, 顔料濃度の増加による塗膜の反射率, または屈折率の増加は明らかである。Tunstall が PVC 10 のアルキド樹脂塗料について測定し, 式(4), (5)を用いて計算した値は, $n=1.65, k=0.02$ となっている。この結果は, 先に述べた塗膜の裏面の光沢値から推定した屈折率と大きな違いがある。この場合, 樹脂の違いや塗料の調整法の違いなどは, 塗膜の屈折率の本質的な差とはならないと考えられる。したがって, 測定した塗膜の条件の違いにその原因があるのかもしれない。すなわち Tunstall は塗膜の表面をこすり取っている。また, われわれは, 塗膜の裏面を測定している。このどちらの方法も厳密に顔料の濃度が 10% の完全に平滑な面になっているとはいえない。なお, これらの塗膜の吸収

の影響は小さく、たとえば $k=0.02$ の場合には、その影響はほとんど無視できる。

5. 塗料表面の屈折率の違いによる光の干渉

今まで述べたように、塗膜の屈折率は顔料を添加したことにより、PVCの増加に伴って大きくなっているが、実際には塗膜の表面領域における顔料濃度は、その塗膜の平均の顔料濃度と違う場合が多い。塗膜表面に顔料がないか、あるいは少ない層が存在する場合には、この層の屈折率がその下の層の屈折率と違うため干渉膜として作用し Gloss に大きな影響を与える。この現象については先に詳しく報告したが^{2),9)}、屋外暴露時における Gloss 変化など、この干渉現象についての知識なしには理解できないことが多いので、ここでもう少し定量的に試験の結果を報告することにする。PVC 30, 40, 50 および 55 のアルキドエナメル²⁾の十分乾いた塗膜に、浸セキ法によって段階的に厚く、塗膜の樹脂と同じ樹脂膜をつけて行なったときの Gloss 変化を図-3 に表わした。なおこのときの塗料は図-1 の塗料と同じ種類のもので、浸セキ法による樹脂膜のつけ方、および塗料の調整法などについては、前報²⁾に詳しく述べた。図の横軸は、塗膜の上に追加した樹脂膜の厚みの推定値である。また、曲線上の干渉色は、Gloss を測定した塗膜をほぼ垂直方向から見たときの反射光の色を意味する。参考のために屈折率が高い物質の上に屈折率が低い物質の膜がある場合の理想的なモデルの Gloss の値を図-4 に示す。ここで、 n_g は下の物質の屈折率、 n は上の薄膜の屈折率で、ここでは樹脂の屈折率の値 (1.5) にしている。また l は上の薄膜の厚さである。なお、横軸は光学的な距離 (nl) を光の波長の関数として表わしたものである。実際の塗膜につ

図-3 追加樹脂膜の厚みと Gloss 変化

図-4 薄膜の厚みと干渉による Gloss 変化

いて調べた図-3 によれば、PVC 30 の塗膜に、もともと図-4 の $nl=\lambda/4$ の条件のときよりも少しだけ薄い膜があり、樹脂膜を追加して行くと、結果的には図-4 の曲線を右向きにたどって行くことになる。したがって PVC 30 の塗膜に樹脂膜を追加すると、Gloss は一度少しだけ低下し、そのとき赤紫色の薄い干渉色が見われてくる。さらに、樹脂膜を追加すると干渉色が長波長に変化し、色も鮮明になってくる。PVC が高くなると、もともと塗膜上にある薄膜の厚みが図-4 の $nl=\lambda/4$ の条件のところよりも、さらに薄くなっている。これは、図-3 で Gloss が極小値になる (赤紫の干渉色が出る) ためには、PVC が高い塗膜ほど追加膜を厚くしなければならないことから明らかである。

6. 塗膜表面の樹脂層の厚みの測定

追加樹脂膜の厚みは直接には測定することが困難であるので、この実験では、次のような方法によった。浸セキする液の樹脂濃度を等間隔で変えることにより、追加膜が等間隔の厚みで変化するようにした。次に、それぞれの場合の Gloss を測定する。したがって最初は図-3 の横軸を浸セキ液の樹脂濃度に置きかえたグラフを描くことになる。次に、反射光の干渉による色の変化および干渉色のカラースケールから膜厚の変化を求める。例として PVC30 の場合の曲線について計算する。いま、この塗膜表面にもともと存在する樹脂層の光学的厚みを D とし、浸セキ液の濃度を 1 段階変化させることによる追加膜の光学的厚みの変化を d とすると、次のような関係が成立する。

$$nl = D + md \quad (11)$$

ここで m は濃度変化の段階の数。この塗膜は、 $2d$ の追加膜をつけたとき赤紫、 $5d$ のとき青、さらに $8d$ のとき緑の干渉色が表われるため、干渉膜の厚み nl はそれぞれ、ほぼ 128, 190 および 260 $m\mu$ となっていることになる (カラースケールより)。これらの関係を式 (11)

にあてはめると、次のようになる。

$$D+2 \ d \approx 128$$

$$D+5 \ d \approx 190$$

$$D+8 \ d \approx 260$$

この関係から $d \approx 20 \text{ m}\mu$ という結果が容易に求まる。図-3の横軸の目盛はこのようにして、濃度変化の1段階を厚み $20 \text{ m}\mu$ の変化に相当するものと推定して目盛ったものである。 d が求まれば、もともと塗膜表面に存在している膜の厚み D も容易に計算することができる。 D を求めるための nl の値はどの干渉色から求めても良いわけであるが、実際には赤紫の領域では数 $\text{m}\mu$ の厚みの変化で干渉色が明確に変わるため、最も精度がよい。次に、赤紫が出るときの条件を式(11)に代入して、各PVCの D の値を計算し、結果を表-1に示した。PVC 50 および 55 の場合、 D の値がマイナスになっているが、これは PVC 50 以上の塗膜表面が平滑になっていないことや、ある程度多孔性の表面になっていることに原因があるのかも知れない。すなわち、ある程度の追加樹脂は、干渉膜とならずにでこぼこの谷を埋めたり、または穴に浸み込んだりして消費されることが考えられる。PVC 50 付近がこれらの塗料の限界顔料容積濃度 (C. PVC) で、それ以上の濃度になると、急激に表面の平滑さが無くなること、および多孔性になっているということが確かめられている^{1),2)}。表面の薄膜の屈折率 n と、その下の層の屈折率 n_g とが、 $n = \sqrt{n_g}$ (amplitude condition) の関係に近いほど干渉色の強度は大になる。一般に $n \approx 1.5$ であるため、 n_g (すなわちこの場合、塗膜の屈折率) が 2.25 のとき最も条件に合っていることになる。この追加膜をつける実験では、PVC 40 の塗膜に最も強い干渉色が表われたことから、この顔料濃度の塗膜の屈折率をほぼ 2.25 と推定することも可能かも知れないが、この値は塗膜の裏面の Gloss から求めた値よりもはるかに大きく出ている。なお、図-3の曲線が互いに平行になっていることや曲線の極大値と極小値の間隔がどの曲線についてもほぼ同じ値であることから、濃度を変えたことによる樹脂膜厚の変化が等間隔であるということが確か

表-1 アルキドエナメル顔料 (容積) 濃度と干渉膜厚の関係

顔料容積濃度	D	
	$nl(\text{m}\mu)$	$l(\text{m}\mu)$
PVC 30	90	60
PVC 40	50	30
PVC 50	-10	-7
PVC 55	-50	-30

められる。また、最初に薄い赤紫が現われるまでは干渉色が認められないことから、図-3の干渉色はいずれも一次の干渉色と考えて上の計算を行なったものである。

7. 耐候性試験と干渉膜の関係

塗膜の耐候性試験などで塗膜の耐久性を調べる場合、普通 Gloss が最も重要な測定値の一つとなっている。屋外暴露試験などの際、経過時間によって塗膜の Gloss は必ずしも低下することではなく、逆に上昇することがある。この現象は、塗膜表面における光の干渉の概念を導入することによって始めて理解できることである。次に、促進試験をも含めた、耐候性試験における Gloss の変化の典型的な例について示す。図-5, 6, 7 はそれぞれアルキドエナメルの屋外暴露、紫外線照射*, および

図-5 屋外暴露による Gloss 変化 (アルキドエナメル, 界面活性剤添加 PVC 20)

図-6 紫外線照射による Gloss 変化 (アルキドエナメル, 界面活性剤添加, PVC 20)

* 東芝殺菌線消毒器 GSM-151-N 形を使用。
主波長 2537 Å

図-7 ウェザオメーターによる Gloss 変化 (アルキドエナメル, 界面活性剤添加, PVC 20)

カーボンアーク, ウェザオメーター試験の結果を示す。これらの塗膜は, いずれも同じアルキドエナメルに, 表面状態をかえる目的で界面活性剤*を 1% 添加したものである。表中の O は界面活性剤を入れないもの, A, B および C はそれぞれ界面活性剤 A, B および C を入れたもの, また, A' は界面活性剤 A を 0.3% 加えたものである。これらの図によって, 次のような現象が考えられる。

O, A および A' の塗膜には, もともと図-4 の $nl = \lambda/4$ に近い干渉膜がある。これらの厚みは界面活性剤によって調節することができる。

経過時間とともに, 表面の薄膜 (干渉膜) の厚みが減少していくような変化をしていると考えられる。これはちょうど図-4 の $nl = \lambda/4$ 付近から逆に, nl が小さくなる方向へ曲線をたどったことになる。

したがって, nl が 0 に相当する時点 (Gloss が最高値になったとき) から後は, 再び Gloss が大きく上昇することはない*。この最高値になった時点を理論的には, チョーキング開始時期とみなすこともできる。微分干渉顕微鏡による観測では, Gloss の最高値に至るまでは (局所的な変化は別として) 表面構造の変化は認められず, 最高値になった時点から表面状態の変化がみられる。

図-5, 6 の曲線の最小値から最大値までの期間が, どの曲線についてもほぼ一定であるのは, 表面の薄膜の減少の速度が一定であるためと考えられる。紫外線照射試験などのように条件が一定している場合には, この曲線

図-8 屋外暴露による Gloss 変化 (アルキドエナメル, PVC 20)

図-9 紫外線照射による Gloss 変化 (アルキドエナメル, PVC 20)

を解析して, 塗膜表面の干渉膜の厚みを推定することができるかも知れない。次に, 図-8, 9 によって, 顔料の違いによる曲線の差を示す。塗料はいずれもアルキドエナメルである。曲線の記号はそれぞれ顔料 A, B および C を添加した塗料であることを意味する。顔料 A は塗料製造時の分散が最も良いもので, B および C は同程度である。また, B は最も耐候性にすぐれた品種で, C は逆に最も劣るものである。曲線の型と干渉膜の関係は, 図-5, 6 と同様であるので説明は省略するが, ここで注目すべきことは, 紫外線照射試験と屋外暴露試験とが一致しないということである。われわれの経験では, 紫外線照射試験では塗料製造時の顔料の分散) とくに粉砕またはほぐれという意味で) が良いものほど Gloss の保持が良好傾向にある。これは先に報告²⁾したように, 顔料の分散が良いほど, より完全な干渉膜ができるというこ

* 花王アトラス, 非イオン性界面活性剤を使用。

** ただし, 非常に厚い干渉膜 ($nl > \lambda/3$) がある場合は, 二つ以上の極大値が出ることも考えられる。

とに関連していると考えられる。図-8から明らかなように、この実験では屋外暴露の Gloss の保持と干渉膜の関係はとくに見られなかった。

8. 考 察

屈折率の大きな顔料を含んだ塗膜の屈折率は顔料の添加量によって増加し、Gloss の値に大きな影響を与える。塗膜形成の条件さえよければ 100% をはるかに越える Gloss を持つことも可能である。また、表面における屈折率の違う層によって起こる、光の干渉現象によっても Gloss は大きな影響を受け、とくに耐候性試験の際の Gloss 変化に興味ある結果をもたらす。この干渉膜の厚みはこの実験によれば非常に薄いものである。一般に屋外に使われる塗料の顔料濃度付近の、PVC 20% の塗膜に存在するこの干渉膜の厚みは、厚い場合（アルキドエナメル）でもせいぜい 200 m μ 程度*であるということが干渉の色や、屋外暴露時の Gloss 変化の曲線から推定される。この曲線の上昇期間は干渉膜が存在していると推定されるが、もしそうであれば、比較的劣化が早いと思

* PVC 20% 以下の塗膜の干渉膜厚は、顔料濃度が低い干渉色が鮮明に出ない²⁾ という理由で実測していない。

われるこの試験に用いたアルキドエナメルでさえも、約 4 カ月間の屋外暴露でせいぜい 200 m μ （酸化チタン粒子 1 個分）の厚みしか減少していないことになる。塗膜の境界（素地との境界面も含めて）の屈折率の影響は、Gloss だけではなく隠ぺい力についても無視できない^{3),7)}。今後はさらに隠ぺい力との関係も調べる必要がある。また、今まで Gloss を反射光の強度という面からとらえてきたが、つやぼけなどの肉眼による光沢感も重要な問題である。なお、塗膜～素地の境界面における反射光の Gloss に与える影響については前報に詳しく述べている。また、今回は塗膜の屈折率の測定については、その方法の紹介だけにとどめたが、将来は実測して研究して行きたいと考えている。

文 献

- 1) 川端, 色材, 41, 2, 57~69 (1968)
- 2) 川端, 色材, 41, 2, 69~78 (1968)
- 3) Tunstall, C. F., J. O. C. C. A., 50, 11, 989 (1967)
- 4) Potter, R. F., J. Opt. Soc. Am., 54, 904 (1964)
- 5) Damany, H., J. Opt. Soc. Am., 55, 1558 (1965)
- 6) 川端, 塗装技術, 6, 13, 45~53 (1967)
- 7) Zerlaut, G. A., Kaye, B. H., NASA Contract Report, 844.

色 材 協 会 誌 Vol. 42 No. 4 (予 告)

報 文

加速電子線照射による不飽和ポリエステル

モノマー系に関する実験と考察(第2報).....上池 齊 他 3 名
(日本ペイント(株))

気液二相流微粒化現象.....樋 口 徹 雄
(関西ペイント(株))

資 料

粉体の粒度測定.....山 貫 章 三 郎
(大日本インキ化工(株))

防食に関して.....日 根 文 男
(京都大学工業教員養成所)

非水溶液からの吸着現象.....北 原 文 雄
(東京理科大学)

文献・特許抄録