塗膜によるシエア・パルスの減衰

UDC
667.612.8
;534-8

Attenuated Reflection of Shear Pulses by Films

Raymond R. Myers*

(訳 元山芳彰**・井上忠良**・吉田豊彦**)

訳者まえがき

Raymond R. Myers 教授は 1968 年 10 月、国際レオロジー会議で研究発表をするために訪日された。来日に際し、塗料物性研究会のことを知って関心を示されたので会としてお話を伺う機会を得たいと考えたが、教授の日程の都合で、10 月 18 日色材協会の研究発表・特別講演会で特別講演をお願いすることになった。これはこの講演の草稿であるが、当日の講演はこの草稿だけによらず、自由に進められたので、必ずしもこの草稿の通りではない。当日の講演を本誌に記載することについて教授の快諾が与えられたが、録音をとっておかなかつたので、草稿を訳出した次第である。

序

塗料工業では試験法を用いて実用的な答を得ようとする。たとえば乾燥時間記録計は塗膜がいつ乾燥するかということだけを測定するように設計されている。塗膜の構造と性質を関係づけようとする基本的な目的においてはほとんど進歩がない。これは一つには乾燥工程の研究が特定の塗装系に重きを置いてなされ、また一つには管理された科学的な測定法が塗膜に対してはめつたに用いられなかったからである。

すべての乾燥過程には一つだけ共通点がある。すなわち、液状の皮膜または、塑性物質が表面に塗装された後に高度の剛性率に達することである。剛性を高くする方法にはいろいろあるが、ここでは塗料工業において最も良く使われている方法を選んで塗料が塗装されてから乾燥するまでの過程の粘弾性変化を完全に測定する新しい試みを報告する。

乾燥過程

乾燥は塗膜に一つの根本的な物理変化を与える。表-1 に一般に認められた液体から固体への乾燥機構が複雑さの順に並べてある。上の方は物理的な機構で、下へくるほど化学的なものになっている。もちろんいかなる乾燥機構にも、乾燥中にあるいは乾燥後に化学変化が起こる。

表-1 乾燥機構

機 構	例
冷 却 (凍結)	シーリングワックス
溶 剤 の 蒸 発	ラッカー
素地への浸透	紙コーティング
分散相のコアレスセンス	ラテックスペイント
ゲ ル 化	アルミニウムアルコレート
水 素 結 合	デンブロン
C-C 縮合	重 合
酸 化 重 合	アマニ油, アルキド

特殊な場合を除けばすべての乾燥機構では、乾燥塗膜の性質や付着性は素地の影響を受けるが、塗膜が乾燥するか否かは素地には無関係である。それゆえ、われわれの研究では素地として力学的性質の十分にわかっている、また、再生可能な溶融石英を用いた。

塗膜乾燥理論

塗液の性質はその粘度 η とそのズリ依存性によってかなり正確に表わすことができる。もちろん、これらの性質は塗液の塗膜形成能についてだけ情報を与えるもので、乾燥状態についてはなにも情報を与えない。

同様に乾燥塗膜の性質は弾性率 G で表わされる。

与えられた組成を有する物質の力学的性質は、特にその物質が液体と固体の両者の性質を示す時には、粘度 η と弾性率 G に依存する。与えられた応力条件の下で、ある物質が液体としてか、または固体として作用するかは

昭 44.3.11 受理

* Kent State University, Kent, Ohio, U. S. A.

** 日本油脂株式会社戸塚工場
横浜市戸塚区下倉田町

η と G との相対値, または絶対値によって決定され, 同様に塗膜がもろいか, もろくないか, 硬いか軟らかいか, 塑性が有るか無いかも η と G で決まる。

塗膜の乾燥中に起こるレオロジカルな変化は, まず粘度が著しく上昇し, それに続いてまたは同時に剛性率が上昇する。乾燥過程が進むにしたがって塗膜の弾性率 G が粘ちゅう度の重要な決定要素になってくる。これはもちろん, η が増加するにつれて塗膜が与えられたエネルギーを熱として消費しないで, 貯えるようになるからである。

塗膜乾燥の動的評価

弾性率 G を直接求めるには応力を塗膜の伸びの関数として測定し, 粘度 η を直接求めるには応力を伸び速度の関数として測定する。特に試験片が成型できないような粘弾性物質に対しては, 力学的特性値 η' と G' は一般に繰返しセン断応力を用いて測定される。 η' と G' はそれぞれ動的粘性率, 動的剛性率と呼ばれる。

図-1 塗膜-素地界面からのズリ波の反射
膜のコンシステンシーはインピーダンスとして表わされる。インピーダンスは, 反射したズリ波の強度を支配する。

薄い塗膜に最適な測定方法は図-1 に示すように素地を通して塗膜に衝突する超音セン断波に塗膜が与える機械的なインピーダンス Z を測定する方法である。進行方向と直角に, 界面に平行な方向に指向された音波が素地中を伝ばして界面で反射した後, 振巾測定機の感知端に到着する。 Z は系の幾何学的形状と素地のインピーダンスから計算される。石英が使われるのは Z 値が正確に知られているからである。塗膜が乾燥するにつれて超音波エネルギーの吸収率が高くなり, 反射波は減衰する。この方法は抵抗と蓄電器回路の（電氣的）インピーダンスを測定するのに使われる方法と似ている。すなわち機械的インピーダンスは抵抗の項と 90 度位相のずれた反発項から成っている。

ここで述べられているインピドメーター (impedometer) の操作法では η' と G' を分離して計算することはできない。この装置は Mason, Baker, McSkimin, Heiss¹⁾ らによって始めて提唱され, 後に Barlow や Lamb²⁾ らによって潤滑油の研究に用いられた。この装置には Pellam, Galt³⁾ の開発したパルスエコー技術が取り入れられている。5~15 mhz の 4 μ sec のパルスが

図-2 超音波インピドメーター

塗膜は溶融水晶片の表面に塗る, a から b への反射波の強度の減衰は, インピーダンスとして測定される。ズリ波は進行方向に直角に偏光されたもので, 入射角は法線からかなり離れた角度である。(Heuter and Bolt "Sonics" John Wiley & Sons, New York, から)

テーパーをつけた溶融石英の棒の先に接合された Y 字形をした石英結晶に与えられる⁴⁾。この結晶は正確に配向され, これから発するズリ波は水平方向に指向され, 溶融石英棒のテーパー部は波動を光学的に平らな側面へ導くように設計されている (図-2)。この装置の電気系統は Pellam, Galt らが使用したものほとんど変りない。

連続的なパルスエコーがオシロスコープ上に描かれる。シエアパルスの一部が塗膜への伝達部によって損失となると, エコーの減衰となって表われる。全ての塗膜形成系において, 損失の一部は弾性エネルギーとして塗膜に貯えられ, また一部はエネルギーとして直ちに消費される。

発振器 (図-3 の P) が 4 μ sec のパルス (図-4 参照) を発振し, これがシエアパルスに変換されてインピドメーター中を伝ばし, 反射パルスはエコーと共にオシロスコープに写し出される。塗膜に供給された反射超音波エネルギーは 1/1000 秒以内に完全に減衰し, 1/100 秒後に次のパルスが供給されてプロセスが繰り返される。

使用サイクルは 4×10^{-4} であるからエネルギーの供給

図-3 超音波パルスエコーインピドメーターのブロックダイアグラム

電氣的なパルスの進行方向を示した。水晶のバー (1) をシエア・パルスとして横断する。1 からの反射は AM で増幅され, CRO スクリーンに指數的に減衰するピークの列として写し出される。アテニューエーター AT はスイッチ列からなっていて, デシベルで調整してある。要するに指數の対数を抽出する役目をする。エコーの強度は線形に減衰するようになる。

図-4 パルス

増幅器の中の検出装置によって対称的なパルスをスパイクに変えてオシログラフに写す。これらのパルスの間隔はパルス幅よりもずっと大きい。

時間は測定時間の 0.04% に過ぎず、したがってこの測定方法は非破壊的であるといえる。各反射によるエネルギー損失の読みは減衰 Δ のデシベル (dB) で表わす。

インピドメーターの表面になにも塗布されていない場合にはセン断波の反射係数は最大値を取り、1 であると考えられる。付着性物質がインピドメーターに塗布され固化が進むとセン断波の一部分は塗膜中に浸透し、塗布されていない場合よりも反射信号は早く減衰する。

隣接する反射波のピークの高さの違いをデシベルで測定することにより、塗膜の機械的インピーダンスを硬化にしたがって追跡することができる。塗膜の下でセン断波の反射が行なわれていることに注意しよう。実際にはなにも塗布されていない場合でも、ある程度の減衰は存在するので、全ての読みを補正する必要がある。

機械的インピーダンス Z の変化を時間の関数として観察することにより、いろいろな乾燥機構に存在する共通点について知見を得ることができる。

交流理論と同様に Z は二つの成分から成り立っている。すなわち、レジスタンス R とリアクタンス X である。伸びとズリ速度は互いに 90 度位相がずれているので、複素数の問題となる。数学的には R, X に対する Z の関係は式 (1) のようになる。

$$Z = R + iX \quad (1)$$

ここで $i = \sqrt{-1}$

$$Z = Z_q \cos \theta \left(\frac{1 - r^2 + 2ir \sin \phi}{1 + r^2 + 2r \cos \phi} \right) \quad (2)$$

であるから、インピーダンスの実数部、虚数部は式 (3) 式、(4) のようになる。

$$R = \left(\frac{1 - r^2}{1 + r^2 + 2r \cos \phi} \right) \quad (3)$$

$$X = \left(\frac{2r \sin \phi}{1 + r^2 + 2r \cos \phi} \right) \quad (4)$$

ここで反射率 r は $r = \log \left(\frac{-\Delta}{40} \right)$ の関係から求められ、

Z_q は石英素地のインピーダンス、 θ は入射角である。

G', η' は R と X から式 (5)、式 (6) によって求められる。

$$G' = \frac{R^2 - X^2}{\rho} \quad (5)$$

$$\eta' = \frac{2RX}{\rho\omega} \quad (6)$$

ここで ρ は塗膜の密度、 ω は circular frequency ($= 2\pi f$) である。肩付きのプライムはデータが動的に得られたことを示している。

ラテックスの乾燥に関する動力学的研究

この研究ではアクリルラテックスを用いた。全ての条件は一定にした。最も重要な条件は相対湿度である。種々の厚さの塗膜に対して図-5 に示すような乾燥曲線が得られた。乾燥速度はこれらの曲線のこう配に関係しているが、こう配が連続的に変化するには時間目盛を適当に選ぶ必要がある。log Δ を時間に対してプロットすると図-6 のように各乾燥曲線の指数部が直線化されるのでこの問題を解決することができる。このよう配から乾燥過程の最初の段階の比速度定数が得られる。

図-5 アクリルラテックスの乾燥曲線

粒子間の水が蒸発してしまうまで減衰は起こらない。ラテックス粒子とインピドメーターの表面の接触が多くなると Δ は指数的に増加する。完全に接触すると曲線は平になる。膜厚 (A → D) が乾燥速度を支配する。

硬化過程は二つの段階に分けることができる。一つは減衰率が一定である誘導期と、他の一つは減衰率が滑らかに増加して最終的には一般に 20 Δ 以上の一定値に収れんする乾燥期の二つである。

誘導期の終りは図-6 の切片から求められる。誘導期間では塗膜は分散状態から間隙部に未だに水を含んだままの、最密充填球状粒子へと移行し、素地とは点接触をしている。それから間隙に存在する水の蒸発が始まり、ポリマー粒子の変形が始まる。そこで粒子は素地に対して平坦化され、最終的には連続膜を形成する。そ

図-6 アクリルラテックスの線型乾燥曲線
誘導期の長さは膜厚で変る、誘導期が終ると減衰は膜厚に応じて増加する。誘導期の推定には $\Delta_0=1$ なる点を用いた。

図-7 アクリルラテックスの乾燥速度の膜厚依存性
縦軸は図-6 の傾斜の対数、この図の直線の傾きは、 $-17.8 \log (\log \Delta / \text{min}) / \text{cm}$

の後起るであろう重合による乾燥段階が固化期間と呼ばれる。球状粒子の点接触が多面体の面接触へ移行するときだけに顕著な減衰が始まる。

乾燥速度は図-6 の直線のこう配から直接求められるが、これらの速度は乾燥塗膜の厚さが増加するにつれて指数的に減少する。そこで乾燥速度の対数を膜厚に対してプロットしたのが図-7 である。明らかに、素地に接している粒子間隙からの水の損失は単なる蒸発ではなく、拡散と蒸発が連続して合わさったもので、単純な数式では表わされない。

臨界温度域におけるアクリルラテックスの製膜

ラテックスから作られた塗膜表面の性質は分散相であるポリマーによって決まる。塗膜形成のための最低温度 (minimum film-forming temperature=MFT) はポリ

表-2 ポリマーの組成と性質

ラテックス番号	組成 EA/MMA	MFT (°C)	固形分 (%)
1	35/65	54	47.3
2	40/60	47	47.3
3	45/55	37	46.8
4	50/50	32	47.0

マー粒子の粘弾性によって決まり、MFT を決定する主因子は弾性率 G で、次に粘度 η が影響する。

表-2 は、アクリル酸エチル(EA) とメタクリル酸メチル(MMA)の共重合ラテックスの、EA/MMA 比と MFT の関係である。これらのラテックスは Rohm and Haas 社で合成したものである。

MFT, またはそれ以上の温度では図-5 のように密着塗膜の特徴である S 字曲線が得られた。しかし MFT 以下では減衰は最高値に達した後、塗膜と素地表面との接触面積によって決まる一定値まで減少した。これらの結果から温度と乾燥速度が硬化塗膜の性質にどのように影響するかを検討した。

これら 4 種のラテックスから図-8 に示すような乾燥曲線が得られた。ここで得られたデータはすべて、温度 35°C, 相対湿度 55% の条件においてである。No. 4 のラテックスだけが MFT 以上であったので硬化し、連続膜を作った。乾燥によるキ裂の発生や付着不良は MFT が高くなるにつれて増加した。

さらに MFT より 2°C 低い温度での乾燥速度の減衰を湿度を 80% まで上げて研究した。No. 3 のラテックスをこの研究に用いた。表-3 から 35°C において臨界乾燥速度というものが存在し、それ以下では減衰がないことがわかる。この臨界乾燥速度⁵⁾は $\Delta/\text{echo/min}$ 単位で表わすと 0.079~0.155 の間にある。

図-9 から乾燥速度は塗膜性能の重要因子であることがわかる。 $\log \Delta$ を時間に対してプロットすると図-6 と同様に乾燥速度の算出⁵⁾ ができる直線部分が乾燥過程の

図-8 アクリルラテックス(表-2)の乾燥曲線
硬化は 35°C 55% 湿度でゆっくり行なった。

表-3 アテニュエーションパターンに対する乾燥速度の影響

Key (図-3)	相対湿度 (%)	速 度 (Δ/min)	エコーごとの アテニュエーション		
			ピーク	乾燥塗膜	減衰(%)
A	15	0.286	12.5	9.5	24
B	35	0.238	15.5	10.0	23
C	55	0.155	17.0	12.0	29
D	80	0.079	18.8	18.0	0

図-9 ラテックスの線型乾燥曲線

乾燥速度は曲線の傾きで求めた(条件は表-3に記した)

どの瞬間にも存在することがわかる。

乾燥塗膜を顕微鏡写真でみるとひどいチェックを起した場合には接触面積は超音波によって得られたと

同じように全面積の一部分であるにすぎないことがわかる。

図-10 は倍率 100 位の位相差顕微鏡写真で、素地との接触はポリマーの個々のチップの中心付近にある環を介してだけなされていることがわかる。図-10 をよく見るとチップのある

ものはまったく接触していないことがよくわかる。このラテックスは MFT より 10°C 低い温度で乾燥した。

図-10 ラテックス 2 を 20°C (MFT 以下) で乾かしたものの位相差顕微鏡写真 $\times 100$
円はチップの接触面積を示す

ラテックスの凝集 (Coalescence)

1956 年 Brown はラテックスの塗膜形成に関する論文⁶⁾を発表した。その中で、彼は塗膜の形成過程において隣り合った粒子が互いに融合して、粘性流動によって膜を形成し、ポリマーの表面張力がせん断応力を生ずるという既存の仮説をくつがえした。温度が塗膜の性能に

影響することから、Brown はサスペンションの球の弾性率の方が粘度より重要なパラメーターであるという仮説を立てた。凝集過程においては水-ポリマー界面が最小となるので自由エネルギーが減少する。

乾燥による塗膜の体積変化は素地と垂直方向に起こる。このような条件下では塗膜はヒズミを受けるため、側面からの応力が発生する。各球状粒子の表面に生じた弾性力に対して、内部からこれに反発する弾性力が存在

図-11 間隙を水でへだてられたラテックス粒子

する。粒子間に存在する水は缶の中では粒子を分離しておく役目をもっているが、塗装されたラテックス中の水分がある量(粒子を離しておくのに必要な分散媒の濃度)以下になると、蒸発の推進力となる(図-11 参照)。

水面は後退して凹面になるので、毛細管の壁面に張力が発生する。

この場合の毛細管とは六角状に密に充テンされた状態

図-12 緊密充テンした粒子

にあるポリマー粒子である。塗膜の長さとか、幅というような一つの巨視的な寸法の中に断層線が存在し、図-12 に見るように密に充テンされた粒子が 10 個、100 個、または 1000 個単位の大きさで存在している。

この描写はやや思案的過ぎるきらいがあったが、Krieger⁷⁾ らは Paint

図-13 等径ラテックスにおける断層線 (Wood による顕微鏡写真)

Research Institute の委託研究で図-13 に見るような、実際に断層線で区切られた領域の存在することを顕微鏡写真で証明した。この研究には、PRI の資金で開発された Bobalek ら⁸⁾の均一粒子径ラテックスと顕微鏡写真の技術が使用されている。

サイトの集団

以上述べてきた諸現象は典型的な個体数増加現象に似ている⁹⁾。まず第一に、シェアパルスの減衰 Δ の増加は MFT 以上 (図-8, カーブ 4) で塗膜が乾燥するときには図-5 のように S 字形をしているが、ホスト (ここでは素地のこと) が増加に耐えられなくなると、図-8, カーブ 1~3 のように S 字状の関係は急にとだえる。この場合、 $\log \Delta$ を時間に対してプロットすると直線部分が得られ、付着不良が起こるか否かによって、特徴ある直線部分の終り方をする。この直線関係は次の二つの期間の間に存在する。すなわち、1) ほとんど個体数の増加のない誘導期と、2) 新しい平坦部ができる飽和期とである。

次に図-8 の滑らかな曲線、あるいは図-9 の直線部分を分析してみよう。図から見ると、乾燥曲線全体は図-14 のように三つの部分から成っている。第一段階では曲線は水平であり、この部分の性質は、後の段階を究明するのに使われる測定法によっては明らかにされない。この曲線の最初の水平部分では集団は一つ一つ数えることができる。(これは図の曲線上の点によって示される) し

図-14 各時期における典型的個体数増加曲線

かし、その後は統計的または推定値によってのみ測定される。インピドメーターでは最初の平坦部の詳細を説明することはできない。ただ、いつ誘導期が終り指数的增长が始まるかは判別できる。インピドメーターは初期

段階における付着不良を検知し、塗膜がどのようにして崩壊するかを示す手掛りとして生長相を観察するには有益である。

ここでラテックスの乾燥において遭遇する特殊条件を考えてみよう。粒子間隙に存在する水の蒸発が起こらないかぎり、図-11 に示すようなメニスカスは生じない。実際、粒子は等方性の環境にあり、変形をうけない。これら粒子が点接触するときには、インピドメーター表面の粒子群はその断面積から算出することができる。1 個体単位当たり 1 つの接触点があるとする、 10μ 粒子の場合、 1cm^2 当りの個体密度は 10^6 となる。この密度は分散系濃度が臨界顔料容積濃度以下である限り 10^6 台である。

粒子間隙中の水の除去が始まるともはや個体を個々に数えることができなくなり、まず最初に隣接した球状粒子同志が図-15 に見るように変形し、また素地に対しても平らになってくる。点接触 (面積 0) から面接触 (cm^2 単位) の初期コアレスセンスで測定され、全面積に対する割合として表わされる) へと移行する。接触円が生長するにつれてポリマーは素地からエネルギーを吸収して、シェアパルスの減衰が測定できるようになる。この生長は素地との接触円が互いに接触するまで続き、この段階で粒子の変形は新段階へ入り、接触部は幾何学的には円形から多角形になる。

この段階に入ると残存応力が塗膜の性質をきめる因子となる。ガラスのように剛性率の高い粒子は、六方配列を取るようには十分な変形ができない。MMA の含有率の高いラテックスはガラス転移点 T_g 以下の温度でなければ連続塗膜が形成できるほどじゅうぶんに変形することができないが、EA の含有率の高いものは T_g がじゅうぶん低いので室温で六方形に変形が可能なので、連続皮膜を形成することができる。

皮膜が崩壊するときのインピーダンスの急激な低下を考えると、これは個体数の増加現象と完全に類似させることができる。ストレスというものは人間集団のできごとにおける同じように、生命のない粒子集団においても同じような役目をする。ストレスは粒子の“社会”が耐えられるかぎり生長する。しかし、その効果が感じられるようになると、まず最初の現われとして小社会への分裂があり、これでストレスは解消されるが、それぞれ分れた領域の大きなセグメントがプロセスの中で以前の社会に取って代る。

休止期は生長期ではないことに注意していただきたい。人口統計学の法規にしたがう諸現象では大きな異変のあったあとでは成長の起きない期間がある。いつ、どのようにして再び成長期が始まるかは、始めの塗膜の乾燥に関する知識からはわからない。たとえば、もし、ポリマーが永久的にカ橋されたものでなかったら、新しい生長期の生長速度はキ裂の入った硬化塗膜の小片が素地上でフローしようとする傾向から見出すことができる。あるいは、もしシエアパルスの減衰の低下が可塑剤その他の低分子量物質が塗膜と素地との境界面へ浸出した結果であるとする、新しい成長期はこれら浸出物が塗膜から蒸発するときに始まると考えることができる。

結 論

アクリルテックスの乾燥性は典型的な個体数の増加現象に似ている。素地上の個体密度が少なく不連続である誘導期の次に個体数の指数的増加がある。後者では応力が蓄積し、それは時には個体数の終末的な減少を起こす。

セン断波を素地から塗膜に伝ばさせるという超音波技術は、塗膜—素地界面での変化を検出する非破壊的な方法である。これは減衰の簡単な測定によつて乾燥過程の全段階にわたって集団の程度を反映するものである。

付着不良が発生すれば、その程度に比例して、超音波の減衰が起こる。

謝 辞

この研究は Corn Industries Research Foundation と Paint Research Institute の後援によって行なわれた。また Research Corp. は二つのインペドメーターを、National Science Foundation の夏期プログラムからは一つを提供された。H. J. McSimin は熱心な協力を与えられた。これらのことに対して深い感謝をささげる。

文 献

- 1) Mason, W. P., Baker, W. O., McSimin, H. J. and Heiss, J. H., Phys. Rev. 73 1074; 1873 (1948) and 75 946 (1946)
- 2) Barlow, A. J. and Lamb, J., Proc. Roy. Soc., 253A, No. 1272, 52 (1959)
- 3) Pellman, J. R. and Galt, J. K., J. Chem. Phys., 14 608 (1946)
- 4) McSkimin, H. J., J. Acoustical Soc. Am., 22 413 (1950)
- 5) Myers, R. R. and Schultz, R. K., Offic. Digest Federation Soc. Paint Technol., 34 801 (1962)
- 6) Brown, G. L., J. Polymer Sci., 22 423 (1956)
- 7) Woods, M. E., PhD Thesis, Case Western Reserve University, 1968; O'Neil, F. M., Thesis, Case Western Reserve University, 1967
- 8) Loranger, A. H., Serafini, T. T., von Fischer, W. and Bobalek, E. G., Offic. Digest Federation Soc. Paint Technol. 31 482 (1959)
- 9) Price, D. J., Science Since Babylon, Yale Univ. Press, New Haven, Conn., 1961