塗料のレオロジー Udc 667.61:532.135

Rheology of Paints

吉 田 豊 彦*

YOSHIDA Toyohiko

1. はじめに

塗料は、製造過程においても、製品の使用（塗装）にあたっても、さらに最終使用形態としての塗膜の性能においても、そのレオロジー的性状がもつ効果大きい。また、ワニスとしては高分子溶液、エナメルとしては濃厚分散系、塗膜としては顔料を充てん剤とした粘弾性ポリマー皮膜として、それぞれ複雑なレオロジー挙動を示すことが特長である。そのために塗料とレオロジーの関係は深く、The Journal of Rheology 創刊のころ(1929年)の同誌にもペイントに関する報告は少なくない。日本の塗料業界にレオロジーということばが紹介されたのは、昭和8年(1933年)だから他業界に比べたら早い方といえよう。しかし今日まだ塗料のレオロジーについては毎年いくつかの研究報告があり、それを大分上回る数の紹介、資料が書かれている。科学はその発展をますます早めつつあるのだから、新しい理論も、より精密な測定もつぎつぎと発表され、古いものは止揚されてゆくのだから、それは当然といえようが、また一面、他の分野に比べればそれほどのはなばなしがないながら、なお相当数の解説や報告が出されつつあるということは塗料のレオロジーのもつ一面、すなわちまだ解明されていない、そして解明しにくい面があることを示している。この稿では、塗料のレオロジーに限ってそのアウトラインを紹介したい。

2. ビヒクルの流動特性

塗液には、クリアーのような顔料を含まないものもあるが、大部分は顔料を含有している。塗料に用いられるビヒクルはビニル、アクリルのようなポリマーでは数平均分子量 $\bar{M}_n$ は 10^4 のけたであるが、アルキド、メラミン、エポキシ、フェノールなど熱または酸素硬化形ビヒ

クルは大部分その $\bar{M}_n$ は 10^3 のけたであり、典型的ポリマーとはいえない程度のものである。これらは、比較的に低濃度、あるいは高温の場合はほぼニュートン流体とみなしてよいが、濃度を高くしたり、測定温度が低いときは顕著な非ニュートン性を示すようになる。図-1²⁾は、その例であって、フェノールエポキシ系クリア塗料(固形分 30%)について測定されたものである。

塗膜性能に対する要求を満足させるために2種以上の塗膜形成要素をブレンドすることはペイントエンジニアの特技ともいえることで、ポリマーブレンドということがいい出されるずっと以前から行なわれている。混合しようとする二成分の分子量が大きいとエントロピーの寄与は小さいので、エネルギー障壁がわずかでも混合には大きな妨害となり相溶しにくい。見掛け上は相溶しているように見える場合でも、その粘度は混合割合との間に加成性がなく、その成分間の相互作用係数に応じて特長のある曲線となる。図-2~5はELLISとCARLSTON³⁾の報告したものである。表-1のような3種のアルキド樹脂の無臭ミネラルスピリット溶液をそれぞれ粘度が150csになるように調製した。これでPVC 30%になる

図-1 フェノールエポキシ系クリア塗料の見掛け粘度²⁾

昭和 45.7.6 受理

* 日本油脂株式会社戸塚工場
横浜市戸塚区下倉田町 296

表-1 図-2~4の実験に用いたアルキド樹脂

	A	B	C
油長(%)	70	61	85
変性に用いた油	サフラワー油	大豆—サフラワー油	大豆—サフラワー油
二塩基酸	イソフタル酸	フタル酸	イソフタル酸
ポリオール	グリセリン	ペンタエリトリット グリコール	ペンタエリトリット グリコール

図-2 レジン溶液混合物の粘度
(図中の数字はcsを示す) 図-3 アルキド混合比と sag resistance.
アルキドA: 油長 70%, B: 61%, C: 85%
(図中の数字は sag を生ずる下限膜厚 (mil)
(数字が高いほどタルミを生じにくい)

ようにエナメルを調製し、それを混合した結果が図-2~5である。図-2は、樹脂溶液のみを混合した場合の粘度、図-3~5はエナメルの作業性に関するもので、図-3はタルミ(sag)の生ずる下限膜厚、図-4はレベリングの評価結果、図-5はBrushometerで測定した見掛け粘度を示している。Brushometerのブズリ速度範囲は $15,000 \sim 25,000 \text{ sec}^{-1}$ と推察されるので、図-5はハケ

図-4 アルキド混合比とレベリング
(図中の数字はレベリングの評価値)
(数字が高いほどレベリングが良い) 図-5 アルキド混合比とペイントの見掛け粘度
(図中の数字は見掛け粘度 poise Brushometer
にて測定)

塗りの容易さを示すと考えてよい。単一の樹脂を用いたエナメルに対し、市販の粘度調整用添加剤2種を添加してコンシステンシーを調整したものと、樹脂成分を混合することによってコンシステンシーを調整したものとを比較した結果は、市販添加剤を使用した場合はブズリ速度が低い側においても、高ブズリ速度においても同じように増粘作用を示すし、レベリングをよくすればタルミは生じやすくなる。これに対し樹脂のブレンドによって粘度調整したものは、高いブズリ速度では見掛け粘性が低く、しかもレベリングもよくタルミも少いという特長を示したという。従来樹脂のブレンドは主として塗膜の物性から検討され、上記のような効果は余り報告されていなかった。

3. 分散系としてのエナメルの流動特性⁴⁾

塗料(顔料含有塗料)は顔料を分散相、ビヒクルを分

図-6 分散相濃度と比粘度

分散媒とする分散系である。分散相としての顔料は、粒子形状は必ずしも球形でなく、大きさもそろってはいないし、表面は界面化学的にみて均一とはいえず、水分その他の吸着物もあり、その市販顔料の中には表面処理をしたものも多い。理論的取り扱いがまことに困難な対象である。顔料とビヒクルとの界面には、両者の組み合わせにより選択吸着が行なわれたり、電荷が発生したりする。簡単な測定で1本の曲線にのせてしまうことは困難なようであるが、パラメーターの取り方とデータの整理の仕方である程度の枠の中に入れることはできよう。

THOMAS⁵⁾ は球形分散系と考えられる分散系について分散相濃度と、比粘度の関係をそれまでに発表された文献16 (1911年から61年までにわたっている) からピックアップした。それをプロットしたものが図-6である。これらのデータは分散相粒子の大きさも、測定したブリー速度範囲もまちまちであったので、それを一定のレベルに外そうとしたところ、図-7 のようになかなり一致した曲線になった。この曲線は式(1)で表わされる。

$$\frac{\eta_s}{\eta_0} = 1 + 2.5\phi + 10.05\phi^2 + 0.00273\exp(16.6\phi) \quad (1)$$

濃厚分散系において顕著な問題点は、分散粒子相互間の相互作用が強く表われ、フロキュレーションが生成しやすいことである。フロキュレートするためには粒子が近接しなければならない。コロイド粒子にあっては、そのような機会は、熱運動による接近と、流動による接近であるが、同時に熱運動による結合破壊、流動による結合破壊も起こる。MASON と BARTOK⁶⁾ は水を分散媒と

図-7 分散相濃度と比粘度 (THOMAS が整理したもの)

表-2 2粒子衝突の確率

粒子径 (μ)	f_s/f_B
0.2	1
0.5	15
1	125
2	1,000

した場合について、粒子の大きさと熱運動および流動 ($1,000\text{sec}^{-1}$) による二つの粒子の衝突回数の比を計算した (表-2)。 f_s は、流動による衝突回数 f_B はブラウン運動

によるものである。この場合、分散媒が水であるから、それより粘りょうな媒体中では f_B はこれより小さくなり、塗料中ではこの値より2けたか3けたか f_s/f_B が大きいと考えてよいといわれている。

$$\frac{f_s}{f_B} = \frac{a^3 D \eta}{2kT} \quad (2)$$

a : 球の半径 k : ボルツマン常数

一方、流動によって結合が破壊される速度も大きくなるから、その両者のバランスによって、流動によってフロキュレートは少なくなったり多くなったりする。普通は流動によりフロキュレートが減少し、見掛け粘度は低下する。これが観測のタイムスケールにかかってくれば、チキソトロピーと呼ばれる。

塗料は後述のようにきわめて広い範囲のブリー速度で用いられる。これに対し、そのような広範囲のブリー速度での流動測定は、ただ一つの測定機で行なうことはとてもできないし、簡単に行なえることではない。使用しやすい、せまいブリー速度範囲の測定機を用いて測定し、それから極低ブリー速度、極高ブリー速度での挙動を外そうして考えることができればよい。そこで、外そうできるよ

に、流動曲線をズリ速度、ズリ応力の関数として表わすことが試みられた。古く WILLIAMSON の実験式(1929)

$$\eta = \eta_{\infty} + \frac{d}{s+D} \quad (3)$$

η_{∞} : residual viscosity

がある。GOODEVE は結合の生成と破壊の速度論から

$$\eta = \eta_{\infty} + \frac{\theta}{D} \quad (4)$$

を得た(1938)がこれは塑性流動の式にほかならない。GILLESPIE も結合の速度論から

$$\eta = \eta_{\infty} + \frac{C_0 + C_1 D}{(C_2 + D)^2} \quad (5)$$

を導いた⁷⁾。この式で D が大きいときは

$$\eta = \eta_{\infty} + \frac{C_1}{2C_2 + D} \quad (6)$$

となりこれは式(3)と同形である。これに対し、フロキュレートは棒状であるとして流動の中でのフロキュレートの配向と結合の平衡を考えたのが CASSON⁸⁾ で

$$S^{1/2} = k_0 + k_1 D^{1/2} \quad (7)$$

(S : ズリ応力)

に到達した。この式は始めインキなどでよく適合することが認められたが、後、塗料⁹⁾ 血液など多くの分散系で比較的よく適合することが認められた。式(7)はそのままで降伏値 S_0 を求めることができるし、変形して

$$\eta^{1/2} = \eta_{\infty}^{1/2} + \left(\frac{S_0}{D} \right)^{1/2} \quad (8)$$

とすれば residual viscosity を求められる。しかも S_0 , η_{∞} などの特数を求めるのに簡単で実用性が大きいということは大きな特長である。しかしその誘導の過程ではかなりの仮定や単純化があり、そのためこの式を用いて分散相粒子の軸比を求めようとすると相当過大な値が求められてしまうようなことがある。これに対して CROSS¹⁰⁾ はフロキュレートの長さや粘度の関係に BUECHE のポリマーの鎖長と粘度の関係を引用し、また鎖の切断速度は $D^{2/3}$ に比例するとして、

$$\eta = \eta_{\infty} + \frac{\eta_0 - \eta_{\infty}}{1 + \alpha D^{2/3}} \quad (9)$$

を得た。 $(\eta_0$ はズリ速度 0 における見掛け粘度) この式でも D のべき $2/3$ は多少実験式的に決められている。この式は CASSON の式に対する批判の形で出されたもので、数種の分散系についてよく適合するといわれているが、系に関する特数が多いせいか、塗料に対する適合性についてはまだ報告されていない。CASSON の式は前記 ASBECK⁹⁾ を始め、幾つかの報告で塗料に適用できることが知られている。

ところが、CASSON の式は分散媒はニュートン流体で

あり、非ニュートン性は分散相のフロキュレートによるとしているので、分散媒自体が非ニュートン流体であるような系には適用できない。塗料においても、既述のようにビヒクルが希薄で比較的分子量が大きくなく、また測定温度がある程度高いときにはそのビヒクルはニュートン流体とみてさしつかえないが、濃厚な高分子量ビヒクルの場合、高範囲なズリ速度変化の下ではニュートン流体とはみなせない。このような系については、小野木ら¹¹⁾は k_1 を定数とせずズリ速度の関数として

$$S^{1/2} = k_0 + k_1 \eta_a^{1/2} D^{1/2} / \eta_0^{1/2} \quad (10)$$

のように修正した。 η_0 は分散媒のゼロせん断粘度、 η_a は分散媒の見掛けの粘度である。ポリアクリルアミド水溶液ならびにポリスチレンのフタル酸ジオクチル溶液に水酸化アルミニウム粉末を分散させた系について、式(10)に従って $S^{1/2} \sim \eta_a^{1/2} D^{1/2}$ をプロットすると、低ズリ速度から高ズリ速度まで直線になることが認められた。このような系は CASSON プロットでは高ズリ速度部分で彎曲するものである。

4. 塗装における流動とそれに対する塗料のレスポンス

塗料は製造、輸送、塗装の各段階で、いろいろな工程を経る。その各工程における流動のズリ速度範囲は表-3¹²⁾ のようなものである。

4.1 ハケ塗り

ハケ塗りによって塗料が受けるズリ速度は 10^4 のけたでかなり大きく、ハケを動かす力はそのときの(ズリ応力)×(ハケの有効面積)に相当する。したがって(高ズリ速度における見掛けの粘度)に比例し、Residual viscosity η_{∞} にはほぼ比例する¹³⁾。この関係はその後の報告¹⁴⁾¹⁵⁾でも認められている。現実のハケ塗り作業では、ハケは一定の膜厚の塗料の上を素地面に平行に動かすの

表-3 各工程におけるズリ速度

工 程		ズリ速度 (sec ⁻¹)
分散混合ポンピング	分散	100~40,000
	混合	20~100
	ポンピング	10~200
ハケ塗り吹き付けローラー塗装浸し塗り流し塗り	ハケ塗り	50,000~20,000
	吹き付け	1,000~40,000
	ローラー塗装	3,000~40,000
	浸し塗り	10~100
	流し塗り	10~100
タールミレベリング	タールミ	0.01~0.10
	レベリング	0.01~0.10

ではなく、塗料を含ませたハケを素地面におしつけながら動かして所定の膜厚の塗液層を作ってゆくのである。このとき加えなければならない圧力も作業性の一部をなす。MELL と FINN¹⁶⁾ は圧力について考察した。他の条件を同じにして膜厚を 1/2 とすればズリ速度は 2 倍になるので、ニュートン流体では圧力は 2 倍にしなければならないが、非ニュートン流体ではズリ速度が 2 倍になってもズリ応力は 2 倍には達しない。すなわち圧力の変化はわずかでよいわけで、このことからニュートン流体は sticky であるが非ニュートン流体は greasy であると述べた。筆者は CASSON の式が適用できるような系について、ハケの「引き」と圧力を MELL らよりは詳しく計算した¹⁷⁾。その結果実用的な塗装条件の下では、ハケの「ひき」も圧力もあるいはそれらが膜厚やハケの運行速度によって変化する程度の比較も、 η_∞ にほぼ比例することがわかった。正確には S_0 を含む補正項を計算すればよいが、それを無視しても誤差はせいぜい 4% 程度である。

4.2 吹き付け

表-3 にあるようにスプレーガンを通して塗料が受けるズリ速度はかなり大きい。スプレーガンからの塗料の噴出量をその粘度との関係を調べてみると¹⁸⁾、流量 Q と粘度 η の間にはニュートン流体では逆比例することが認められた。しかし、非ニュートン流体では、試料間の差が大きく、フォードカップなどを用いてあらかじめカップ流出秒数が同じになるように調整した試料でもスプレーガンからの噴出量は異なり、 η_∞ との相関もない。カップで流出秒数を測定するときの D は 10^2sec^{-1} のけたであると推定されるので、高ズリ速度下での流動と関係がないのは当然であると考えられるが、 $10^3 \sim 10^4 \text{sec}^{-1}$ のけたの流動をしながら η_∞ と噴出量との間に相関が少いということは、そのような高ズリ流動をしている時間がノズル付近を通過する際に限られ、平衡に達しないことによるのであろう。塗液の流動性と微粒化の状態などに関しての 1964 年頃までの研究は別稿の資料¹⁹⁾ に記した。樋口²⁰⁾ は微粒化の過程を写真にとって観察し、その平均粒径を測定している。従来、噴霧による微粒化については抜山、棚沢の式

$$x_s = 585 \frac{\sqrt{\sigma}}{v \sqrt{\rho}} + 597 \left(\frac{\eta}{\sqrt{\sigma \rho}} \right)^{0.45} \left(\frac{Q_L}{Q_A} \times 10^3 \right)^{1.5} \quad (11)$$

が知られているが、これは元来水などや燃料油の噴射について求められたものである。(σ : 表面張力, ρ : 密度, Q_L : 液体の容積, Q_A : 空気の容積) 樋口はアクリル樹脂塗料などについて次の実験式を得た。

図-8 $Q_A/Q_L - X_S$ 線図

$$x_s = \alpha + \beta \left(\frac{Q_L}{Q_A} \times 10^3 \right)^\gamma \quad (12)$$

図-8 に斜線が入っている部分が実際に使用されている条件に当たる。またアクリル樹脂とアルキド樹脂をそれぞれ見掛け粘度 30cp でスプレーして Q_A/Q_L と平均粒径の関係を調べるとアクリルの方が微粒化しやすい。重合度の異なったアクリル樹脂を同一の見掛け粘度に調整し、それで Q_A/Q_L と平均粒径との関係を調べると 1 本の曲線に集ってしまっ、重合度による差は認められなかった。

4.3 タルミ

筆者²¹⁾ は CASSON 流体を垂直な壁面に塗り付けたときの流下について検討した。ニュートン流体とカッソン流体の層内におけるズリ応力、ズリ速度、見掛け粘度、

図-9

図-10 ZORLLの装置

K: アプリケーター G: ランプ L: レンズ
S: スリット T: 回転ドラム U: 鏡 M: 光電管

図-11 平坦化の経時変化

流下速度の分布は図-9 のようになる。牧島ら²²⁾はタルミの試験法について検討し、吹き付け塗装に際して起こるタルミに対する試験法としては、従来のようにアプリケーションで塗装し、未塗装部分への流下をチェックする方法では正しく評価できないことを指摘した。

4.4 レベリング

ZORLL²³⁾は塗膜表面にできたデコボコが平坦になる過程を観察する装置を作成した(図-10)。50rpmで回転する穴のあいたドラムを通してスキャンニングして得たプロフィールをオシロスコープにとって記録できる。測定例を図-11に示した。

4.4 ロールー塗装

塗装の高速化に伴ってローラーコーティングが増加してきた。しかしこの塗装法のレオロジー的な研究は塗料ではまだ行なわれていない。インキ領域での報告が殆どすべてである。

4.5 乾燥過程での流動性

タルミにしても、平坦化にしてもその過程は塗料の乾燥と重なって起こり、粘度の増大、降伏値の上昇が伴う。しかし今までに報告されたいろいろな状態式はすべて定常状態を前提としたものである。これに乾燥過程を導入すれば実用的価値はきわめて大きくなるが、現在迄

までに提出された諸式は、その現象の機構を知り、対策を考える上には役立つが実用上の評価と直結はしない。しかし塗料の乾燥は条件が複雑で簡単な表現は困難である。筆者はメラミンアルキド樹脂エナメルについて揮発による不揮発分、流動特性、流動の活性化エネルギーなどを測定した結果を報告した²⁴⁾。樋口²⁰⁾は吹き付けの条件による溶剤の蒸発について測定している。牧島ら²²⁾はフタル酸樹脂エナメルの塗装後の流動性変化を測定している。これらは現在データ集積の段階であり、まだ整理し体系化されるまでには到っていないが、今後さらにデータが集められ、乾燥による流動性変化をプログラムの中に入れることができるようになるであろう。

文 献

- 1) 石橋正樹, 顔料塗料印刷インキ, 7, 407 (1933)
- 2) 堀田久志, 佐竹孝, 間庭勝, 色材, 41, 484 (1968)
- 3) W. H. ELLIS, E. F. CARLSTON, *J. Paint Tech.*, 40, 255 (1968)
- 4) 神戸博太郎, 科学の領域, 22, 497 (1968); 材料, 17, 459 (1968)
- 5) D. G. THOMAS, *J. Colloid Sci.*, 20, 267 (1965)
- 6) S. G. MASON, W. BARTOK, "Rheology of Disperse Systems" edited by C. C. MILL, Pergamon Press, New York, 1959, p. 16~47
- 7) T. GILLESPIE, *J. Colloid Sci.*, 15, 219 (1960)
- 8) N. CASSON, "Rheology of Disperse Systems" edited by C. C. MILL, Pergamon Press, New York, 1959, p. 84~104
- 9) W. K. ASBECK, *Off. Dig.*, 33, 65 (1961)
- 10) M. M. CROSS, *J. Colloid Sci.*, 20, 417 (1965)
- 11) 升田利央郎, 松本孝芳, 小野木重治, 高島昱, 日化年会 (1969) 発表 (講演番号 04027)
- 12) P. E. PIERCE, *J. Paint Tech.*, 41, 383 (1969)
- 13) W. K. ASBECK, D. D. LAIDERMAN, M. VAN LOO, *J. Colloid Sci.*, 7, 306 (1952)
- 14) E. BERBERIAN, *Off. Dig.*, 28, 1037 (1956)
- 15) 室井宗一, 酒井昭二, 渡部一孝, 色材, 40, 256 (1967)
- 16) C. C. MELL, S. R. FINN, *Rheologica Acta*, 4, 260 (1965)
- 17) 吉田豊彦, 色材, 43, 158 (1970)
- 18) 吉田豊彦, 色材, 40, 448 (1967)
- 19) 吉田豊彦, 色材, 39, 589 (1966)
- 20) 樋口徹雄, 色材, 42, 156 (1969)
- 21) 吉田豊彦, 色材, 40, 108 (1967)
- 22) 牧島博, 豊田常彦, 後藤昭忠, 色材, 40, 462 (1967)
- 23) U. ZORLL, VII th Congress Fatipiec. pp. 372~6 (1964), *Paint Tech.*, 28 (12), 48 (1964)
- 24) 吉田豊彦, 西川俊夫, 塗装の技術, 4 (7), 34 (1969)