塗料基礎講座 (第VII講)

(色材, 62 [2] 100-107. 1989)

塗 膜 の 粘 弾 性

牛 尼 清 治*

1. は じ め に

塗膜は力を受けると変形する。この変形の挙動は力学的性質である弾性と流動性に関するものである。塗膜を引っぱると徐々に伸び、力を除くと縮んでゆく。歪を大きく取ると塑性変形して元の形に戻らない。この場合、塗膜は弾性的に伸びているようであり、粘性流動をしているようでもある。このように、力の作用に対して弾性変形と粘性流動が同時に観測される場合、その物質の示す力学的性質を粘弾性と呼んでいる。一般に、塗膜は粘弾性を示し、粘弾性体としてその性質が検討される。

粘弾性の問題は基本的には現象論的立場と構造論的立場のふたつからの取り組みがある。現象論的には粘性液体の力学と弾性固体の力学がその出発点になっている。粘弾性を表示する力学的モデルの採用や Maxwell や Kelvin にはじまる粘弾性諸論が展開され、現象論の基礎が確立されている。構造論は物質の内部構造を粘弾性に結びつけて考えようとする立場である。鎖状高分子の統計理論¹⁾や網目構造の理論²⁾、緩和時間の分布³⁾の概念などにより、粘弾性の本質が少しずつ明らかにされて来ている。最近では、スケーリング則による検討⁴⁾が注目されている。

塗膜の粘弾性は、塗膜形成要素（ビヒクル）および使用顔料等の性質に大きく支配される。ビヒクル成分に関しては、その分子鎖構造、分子量、橋かけの有無、橋かけ密度等と粘弾性の関係の把握が重要である。塗膜中における顔料の存在も力学的性質を左右し、その種類や形状および含有量の影響についても検討が必要になる。また、反応形塗料の使用においては、温度および時間等の乾燥条件に硬化反応が制御され、塗膜構造が決定される。粘弾性は塗膜の形成条件によっても左右される。こ

のように、塗膜を粘弾性と結びつけ取り扱い、その性質を測定して塗料組成や乾燥条件等との関係で整理することは、塗料および塗装の技術において重要な検討テーマとなっている。

粘弾性については、基礎理論、測定原理、測定装置、測定結果の整理などさまざまな事柄に関する理解が必要である。ここでは、粘弾性モデル、測定方法、塗膜における基礎的応用について概説する。

2. 粘 弾 性 モ デ ル

粘弾性の性質は、多かれ少なかれどんな物体にも存在している。このため、力学的な操作に対して粘弾性に基づく変形や流動が観測される。

塗膜の粘弾性では観測される変形や流動の問題を現象論的にとらえて理解し応用することが重要なテーマである。塗膜は粘弾性体として多様な挙動を示す。架橋構造を持たないラッカータイプの塗料は、常温では固体的であるが、高温では液体的に挙動し流動性を示すようになる。橋かけ形の塗料は、高温になると柔らかくなるが流動することなくゴム弾性を示すようになる。粘弾性には固体的粘弾性と液体的粘弾性とがある。固体的粘弾性体（フォークト物体）は、流動に限界があり形を保つ性質がある。有機材料としては、プラスチックや木材などの造形材料は固体的粘弾性体である。液体的粘弾性体（マックスウェル物体）は、見かけ上では固体であっても形を保持する能力を持たない。アスファルトは外観的には固体であるが、長く観察すると流動が続いて形を保つことはできない。物体の変化と流動の挙動は、温度と観察

昭和 63.8.10 受理
Viscoelastic Properties of Coating Films
Seiji USHIAMA

* 職業訓練大学校
相模原市相原 1960 (〒299)

〔氏名〕 うしあま せいじ
〔現職〕 職業訓練大学校助教授
〔趣味〕 数理図形、工芸、合気道
〔経歴〕 昭和40年職業訓練大学校
塗装科卒、同年職業訓練大学校助
手、講師を経て現在に至る。

図-1 粘弾性の力学モデル

のタイムスケールによりその現われ方が異なることになる。

粘弾性が固体的であっても液体的であっても、その挙動を力学的観点から定量化して検討することが重要である。この目的のために、粘弾性では変形と流動の基本的理解と整理のため、力学的モデルが提案され使用されている。基本モデルは弾性要素と粘性要素の二種類の組み合わせにより作られている。弾性要素はフックの弾性を示すバネをモデル化している。粘性要素はニュートン粘性を示すダッシュポットと呼ばれる粘性液体の詰ましたピストンとしてモデル化されている。固体的粘弾性と液体的粘弾性を表わす基本的なモデルは、図-1 に示すフォークトモデルとマックスウェルモデルである⁵⁾。

フォークトモデル(固体的粘弾性模型)はバネとダッシュポットの並列結合モデルである。このモデルの運動を記述する基本方程式を次に示す。

$$P = \gamma \epsilon + \eta \frac{d\epsilon}{dt} \quad (1)$$

ここに、 P は応力、 ϵ は歪、 γ はバネの弾性、 η はダッシュポットの粘性を示す。右辺第1項が弾性力であり、第2項は粘性力である。

モデルに一定応力が加わっている場合の歪の経時変化が次式で示される。

$$\epsilon = \frac{P}{\gamma} (1 - e^{-\gamma t / \eta}) \quad (2)$$

この関係は図-1 に歪の経時変化として示したように、弾性的な歪が応力の作用に対して遅れておこることを現わしている。このような弾性挙動を遅れ弾性(遅延弾性)と呼ぶ。また、このモデルは、一定の歪を与えた状態で瞬間的に応力を取り除いた場合、歪は直ちに解消することなく徐々に回復する。この現象はクリープ回復(弾性余効)と呼ばれる。遅れ弾性やクリープ回復として説明

される挙動は、塗膜において観察されるものであり、フォークトモデルはこれらの挙動を説明する基礎的なものである。なお、クリープにおいて、歪が e 分の1となるまでの時間が遅延時間(τ_K)と呼ばれ、 $\tau_K = \eta / \gamma$ となり粘性と弾性の比に相当し、クリープ挙動を特徴づけるものとなる。

マックスウェルモデルは、液体的粘弾性を表わす。バネとダッシュポットの直列結合であり、このモデルの運動の基本方程式を次に示す。

$$\frac{d\epsilon}{dt} = \frac{1}{\gamma} \frac{dP}{dt} + \frac{1}{\eta} P \quad (3)$$

変形速度が弾性変形による部分(右辺第1項)と粘性流動による部分(右辺第2項)の和になることを示している。このモデルに一定の応力 P_0 を加えた場合の歪の経時変化は、次式で示される。

$$\epsilon = \frac{1}{\gamma} P_0 + \frac{1}{\eta} P_0 t \quad (4)$$

図-1 に示したように、(4)式の関係は応力を加えると瞬間的に弾性的歪(P_0/γ)が発生し、続いて粘性流動に基づく歪が P_0 の作用時間と比例して発生していくことを示す。応力を取り去ると、弾性歪は瞬間的に回復するがダッシュポットの変形による永久的歪が残る。このモデルは、一定の歪を加えて保持すると、流動により応力が徐々に緩和することを示している。塗膜においても応力緩和が観察される。応力の緩和において、応力が最初の e 分の1となる時間が緩和時間(τ_M)と呼ばれ、やはり $\tau_M = \eta / \gamma$ であり応力緩和の特徴を記述するものとなる。

上記のモデルは基礎的なものであり、実際の塗膜の粘弾性を説明するには不十分である。塗膜の力学的挙動には、マックスウェル的な性質とフォークト的な性質が複雑に混ざっている。

3. 粘弾性と塗膜

塗膜の粘弾性をモデルで説明するにはマックスウェルモデルとフォークトモデルを幾つか組み合わせた多要素モデルが必要になる。多要素モデルでも実用塗膜の変形挙動を完全に記述することは困難である。現実的には、塗膜が無数の緩和機構や遅延機構を持っていると考えなければならない。弾性の異なるバネや粘性の違うダッシュポットが集合して複雑にからみ合っているモデルに相当する。このことは、異なる遅延時間や緩和時間の変形要素が無限に存在し、力学的操作に対して応答することを意味している。この粘弾性要素の存在状態は、塗膜ではビヒクルの組成やその分子構造、橋かけの生成状態、

図-2 各種高分子の緩和スペクトル

顔料等により定まることになる。塗料の種類や乾燥の条件に応じて塗膜の粘弾性が異なるのは、このように考えることができる。

粘弾性の測定では、遅延時間や緩和時間がある分布を持って存在しているものとし、分布函数の概念を入れて、遅延スペクトルあるいは緩和スペクトルとして取り扱われている⁵⁻⁷⁾。これらのスペクトルは、観測のタイムスケールを広い範囲で変化させて粘弾性測定を行い求められる。長時間側の測定は、クリープおよび応力緩和より求められる。短時間側の分布は、動的粘弾性の周波数変化より求められる。塗膜における遅延時間や緩和時間のスペクトル分布については、まだよく解明されていない。図-2 は各種高分子の緩和スペクトルを示すものである⁸⁾。塗膜のスペクトル分布も図-2 と同様に非常に広い時間範囲に分布しているものと推定される。

粘弾性測定では、観測するタイムスケールによって力学的挙動や測定値が変化することを経験する。これは、遅延時間や緩和時間が分布函数として幅広く存在し、観測のタイムスケールに対応しその一部が応答すると考えることによって説明できる。この問題は動的粘弾性測定結果の周波数依存としてよく知られている。粘弾性の検討は、タイムスケールの幅広い範囲にわたって測定を実施し、その特徴を把握することが理想である。しかしながら、このような測定は困難である。このため、一般的には、温度と時間の同等性⁹⁾を応用し、温度を変化させて測定を行い、粘弾性の特徴を検討している。遅延時間や緩和時間の分布は、粘弾性を通じて力学的挙動を理解するための基本的テーマであるが、塗膜における取り組みは進んでいない。

塗膜の粘弾性の実際的な検討は、粘弾性の温度変化の

測定を中心に進められている。塗膜は常温で硬い固体的な状態を示す。温度を上げて行くと、だんだん軟化し皮革の状態となる。化学的な硬化機構を持たないラッカー塗膜などは、高温になると溶融し流動するようになる。硬化反応により橋かけを起した塗膜は、高温になるとゴムのように挙動する。この傾向を一般化して示すと、動的粘弾性は図-3 のようになる⁹⁾。温度による粘弾性変化は、その特徴から三つの領域に大別される。

低温領域では、塗膜中のポリマー分子が互いに強く束

図-3 粘弾性の温度変化に現われる三つの領域
① 橋かけ塗膜 ②, ③ 非橋かけ塗膜

縛られ凍結した状態にある。ポリマー分子は主鎖の局所的な振動や側鎖の回転において、わずかに運動の自由度が残された状態である。塗膜は弾性的に挙動し、弾性率はほぼ一定となる。このような状態の領域をガラス域と呼ぶ。温度をあげて行くと、主鎖はある長さの分子単位（セグメント）で移動が可能となり、大規模なセグメント運動ができるようになる¹⁰⁾。この領域が転移域と呼ばれ弾性率が大きく低下する。セグメントの運動単位には大きさの異なるものが多数含まれるため、その運動開始温度は連続して存在する。力を加えると、塗膜は弾性変形と粘性流動を生じるようになり、変形エネルギーの一部は熱となり損失する。動的変形を加えた時のエネルギー損失を表わす動学的損失は測定周波数と対応する熱運動単位の最も多い温度で極大値をとる。この点をガラス転移温度 (T_g) と呼び二次転位の目安としている。 T_g は比容や比熱より求められる二次転位点とは多少異なり、動的測定では測定のタイムスケールにより変化する。 T_g は測定のタイムスケールが短くなるほど高くなる。さらに高温になると、セグメントの運動だけでなくポリマー自体が自由に運動できるようになる。このため、橋かけを持たない塗膜は流動状態となり、弾性率を急激に低下する。橋かけ塗膜は三次元網目構造であるため、分子の自由運動は制約され、弾性率が変化しなくなる。この領域がゴム域であり、その弾性はエントロピー弾性である。

以上のような粘弾性の温度変化は、塗膜の実用性能検討や物性研究に関して有効な情報源となる。室温付近の弾性率は、塗膜の力学的な変化に関係し、塗膜硬度と対応する。一般的には、常温で塗膜はガラス状態にあり、その弾性率は 10^{10} dyne/cm² オーダーの値をとる。ガラス域における塗膜内の運動は、力学的損失測定によりわずかな粘弾性分散（副分散）として観測される。この分散の出現温度や強さは、高分子の強じん性や耐衝撃性に関係すると報告されている⁹⁾。転位域の粘弾性変化においては、特に T_g が注目されている。 T_g とポリマーの熔融温度 T_m との間には、 $T_g/T_m \approx 2/3$ なる経験則⁹⁾が知られている。また、 T_g は塗膜の不粘性や摩耗抵抗などにも関係する。ゴム域では、セグメント運動が十分に活発となり、分子間のかかわりは単純化される。この領域の挙動は、塗膜の橋かけ構造を特徴づけ、高温弾性率の大きさより橋かけ密度が検討できる。実用的には、橋かけ密度は塗膜の耐熱性や耐溶剤性などと関係し、高温弾性率をその目安とすることができる。粘弾性の温度変化曲線の形は、塗膜内の熱運動単位の存在状態や運動機構を反映している。力学的損失曲線の特徴は、分散の

図-4 T_g と橋かけ密度（網目密度） ρ の関係

大きさ、位置および形として検討できる⁹⁾。これらの特徴は、塗膜の内部構造と密接に関係している。分散の形は、ポリマーの構成や網目構造により変化する。分子骨核や網目の構造がそろっている塗膜ほど分散はシャープな形となる。分散の位置は T_g で代表される。曲りやすい直鎖状ポリマーよりも環構造や核構造を含むポリマー系の使用は、塗膜の T_g を上昇する。ラッカー系塗膜では、可塑剤含有量の増加にともない、 T_g が大きく低下する。また、橋かけ高分子では橋かけ密度や網目の束縛度合により T_g が変化する¹¹⁻¹³⁾。図-4 に T_g と橋かけ密度の関係の報告例を示す⁹⁾。この他、ポリマーブレンドや共重合において、相溶および非相溶の状況が粘弾性変化の温度曲線の特徴をつかって検討されている¹⁴⁻¹⁶⁾。

4. 粘弾性の測定

粘弾性を研究し応用していく上では、その測定技術が重要である。粘弾性体は、無数の弾性要素と粘性要素により構成されていると考えられるものであり、その挙動は観測のタイムスケールや温度により変化することを前述した。

長いタイムスケールの測定としては、クリープ測定と応力緩和測定がある。粘弾性体は、一定の応力に対しクリープを起し、一定の変形を保持すると応力緩和が観測される。クリープや応力緩和の測定は、力学的モデルの理論応用により、バネやダッシュポットの常数として、弾性や粘性を決定づけることができる。これらの測定は、変形や流動の基礎的検討において、基本的データを提供する。

図-5 正弦的応力と歪の位相関係

塗膜の粘弾性に関しては、観測のタイムスケールの短い動的測定が広く使用されている。動的粘弾性測定は、試料に対して、周期的な応力あるいは歪を与え、応力と歪の関係を解析して粘弾性を測定する。粘弾性体に周期的な応力が加えられると、粘性抵抗のために応力と歪の間に位相差が生じる。この時、変形のエネルギーの一部は、粘性により熱として散逸し減少する。周期的な力が粘弾性体に加えられると、粘性要素の変形は時間依存により遅れ、歪が応力に対して一定の位相差だけおくれて進む。この関係を示すと図-5となる。力学的振動は、一般に複素量を導入して取り扱われる。複素量は複素平面上のベクトルで示され、実軸上の成分と虚軸上の成分をつかって代数的に記述される。

ここで、マクスウェルモデルを例にとり、力学的振動が周期的に与えられた場合について述べる¹⁷⁾。応力 P の経時変化 t を示すと次のようになる。

$$P = P_0 e^{i\omega t} = P_0 (\cos \omega t + i \sin \omega t) \quad (5)$$

ここで、 ω は角振動数、 P_0 は応力の振幅である。モデルの運動の基本方程式 (3) 式に (5) 式を代入して整理すると、歪と応力の関係は次式で示される。

$$\varepsilon = \frac{P_0}{r} \left(1 - \frac{i}{\omega \tau_M} \right) e^{i\omega t} \quad (6)$$

なお、歪 ε の経時変化は、モデルに加えられる周期的な応力に対して、粘性要素の変形による時間的遅れを生じ、一定の位相角 δ だけ遅れて進む、次式で示される。

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \sin(\omega t - \delta) \quad (7)$$

ここに、 ε_0 は歪の振幅である。

(5) 式と (6) 式より応力と歪を求めると (8) 式の関係が与えられる。

$$\begin{aligned} \frac{P}{\varepsilon} &= \frac{P_0 e^{i\omega t}}{\frac{P_0}{r} \left(1 - \frac{i}{\omega \tau_M} \right) e^{i\omega t}} \\ &= r \frac{\omega^2 \tau_M^2 + i\omega \tau_M}{1 + \omega^2 \tau_M^2} \end{aligned} \quad (8)$$

動的粘弾性では、(8) 式は次のように実数部と虚数部にまとめて取り扱う。

$$E^* = E' + iE'' \quad (9)$$

図-6 E' , E'' の周波数依存性 (Maxwell モデル)

ここに、 E' と E'' は次のように示される。

$$E' = r \frac{\omega^2 \tau_M^2}{1 + \omega^2 \tau_M^2} \quad (10)$$

$$E'' = r \frac{\omega \tau_M}{1 + \omega^2 \tau_M^2} \quad (11)$$

$E^* = P/\varepsilon$ であり複素弾性率と呼ばれ、静的測定で得られる弾性率に相当する。 E' は動的弾性率、 E'' は動的損失と呼ばれる。 E' , E'' と位相角 δ との関係を示す。

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} = \frac{1}{\omega \tau_M} \quad (12)$$

また、動的粘性率 (η') は次のようになる。

$$\eta' = \frac{E''}{\omega} = \frac{\eta}{1 + \omega^2 \tau_M^2} \quad (13)$$

以上のように、動的測定では、粘弾性の特徴を E^* , E' , E'' , $\tan \delta$, η' としてとらえ検討することが可能になる。前述した式が示すところであるが、動的測定の結果は角振動数 ω すなわち測定時の振動周期に影響され変化するものとなる。(10), (11) 式に示す E' , E'' と $\omega \tau_M$ の関係を図-6 に示す¹⁷⁾。観測時間がモデルの示す緩和時間に等しい ($\omega \tau_M = 1$) で E'' は極大となり、 E' の異常分散が起る。塗膜の動的粘弾性測定は、振動周期が数 Hz から数百 Hz の範囲内の一定の周期において、温度変化として測定されている。 $\tau_M = r/\eta$ であるから、図-3 に示した E' , E'' の温度変化は、温度の作用による τ_M の変化を反映したものといえることができる。

動的測定を一般的に説明すると、測定周波数によって超低周波領域 (10 Hz 以下)、低周波領域 (10~10³ Hz)、高周波領域 (10³ Hz 以上) の三つに大別される。測定には、表-1 に示すいろいろな測定方法が採用されており、さまざまな測定装置が使われている。塗膜の粘弾性は、一般に超低周波と低周波の領域で測定されている。代表

表-1 粘弾性の測定方法

超低周波領域 (0~10 Hz)	自由減衰振動法	自由ねじり振動法 自由たわみ振動法
	強制定常振動法	強制ねじり振動法 強制たわみ振動法
低周波領域 (10~13 ³ Hz)	共振法	振動リード法 たわみ振動共振法 縦振動共振法
	位相差法	$\tan \delta$ 直読法 電磁変換法
高周波領域 (10 ³ Hz 以上)	超音波法	パルス音波法 全反射法 パルス干渉法 Sing around 法 複合振動子法

図-7 直読式粘弾性測定装置の概要

的な測定方法は、自由減衰振動を応用したねじり振動法¹⁸⁾、強制振動を応用した振動リード法¹⁹⁾や直読式粘弾性測定²⁰⁾などである。このうち、直読式粘弾性測定が最も広く使用されている。

この測定方法は、強制振動非共振法とも呼ばれ、塗膜をはじめとするフィルム状試料の動的粘弾性の温度変化を正確にしかも能率よく測定できる。図-7 に示すように、測定装置は、一定形状に調整した試料に縦方向の正弦的歪を加え、そこに生じる応力と歪をゲージにより検出し、その位相差より $\tan \delta$ を求める。動的弾性率 E' は張力の振幅 (F) と伸びの振幅 (Δl) より次式により求められる。

$$E' = \frac{F}{\Delta l} \cdot \frac{L}{A} \quad (14)$$

ここに、 L は試料の長さ、 A は試料の断面積である。動的損失 E'' は $\tan \delta$ と E' より $E'' = \tan \delta \cdot E'$ として求められる。

5. 塗膜における粘弾性測定の実用

前述したように、粘弾性の温度変化はガラス域、転移域、ゴム域、流動域に分類される。これらの各領域の粘弾性変化の特徴と意味するところは、塗膜の組成成分の特徴や内部構造に関係する情報であると考えられる。このため、古くから粘弾性の温度変化が測定され、塗料や塗装の技術と結び付けられ検討されて来た。塗料はポリマーブレンド技術にあるといわれているように、配合の組成は多様で複雑である。沢山の種類の塗料が作られており、使用されているビヒクル成分の種類やその配合割合は無数である。転移域は、このような塗料の配合組成のちがいを反映し変化するところであり、その特徴をつかって塗料配合技術が確立して来たといっても過言ではない。反応形塗膜は、塗料の配合組成に加えて、乾燥の条件もその性質を決定する大きなファクターである。転移域とゴム域の情報は、硬化反応の検討にも応用されている。

塗料の配合組成と塗膜の粘弾性の関係は、数多く報告されている。図-8 は、ラッカー塗膜における基本的テーマである、可塑性効果を示している²¹⁾。NC/ひまし油変性アルキド樹脂塗膜では、アルキド樹脂の含有量を増加すると T_g は大きく低下し柔らかくなり、アルキド樹脂が高分子可塑剤として作用していることがわかる。図-9 は、メラミンアルキド樹脂塗膜におけるメラミン含

図-8 ニトロセルロース/ひまし油変性アルキド樹脂塗膜の粘弾性

図-9 メラミンアルキド樹脂塗膜の粘弾性
焼付条件：120°C, 3 時間
(図中の数字はメラミン樹脂含有量 (wt%))

有量の効果についての報告である²²⁾。 T_g および高温弾性率は、メラミン含有量の増加とともに上昇し、対数減衰率（エネルギーの損失）の極大値が低下することを示している。メラミン樹脂は硬い樹脂であり、しかも、その含有量の増加にともない塗膜内の橋かけが増加するため、 T_g は上昇し高温弾性率が高くなるという考え方を説明している。ここに例を示したように、塗膜の力学的性質は、塗料の配合組成成分の影響を強く受ける^{23,24)}ものであって、粘弾性測定の大部分がこの点の検討に費やされて来た。配合組成の問題は、ポリマーブレンドだけにとどまるものではなく、顔料配合、溶剤組成、硬化剤の種類と配合比率など、多くの因子に関係する。これらが塗膜の性質に及ぼす効果は、理論的考察も含めて粘弾性の検討によりほぼ整理され、一般的な知見として配合技術に応用されている。

塗装時においては、塗料の調合や乾燥の条件と塗膜の力学的性質の関係を把握することが重要なテーマのひとつである。図-10 は、あまに油変性イソフタル酸アルキド樹脂（油長 65%）の焼付時間と焼付膜の粘弾性の関係を示した報告である²⁵⁾。当然のことであるが、焼付時間を長くすると、 T_g および高温弾性率が上昇し、硬化反

図-10 アルキド樹脂の粘弾性に及ぼす焼付時間の影響
焼付温度：200°C
(図中の数字は乾燥時間 (h))

図-11 異なる湿度雰囲気中で硬化した 2 液形ポリウレタン樹脂塗膜の粘弾性
硬化温度：70°C
(図中の数字は硬化雰囲気湿度 (%))

応が進行することがわかる。熱硬化性塗料の使用においては、焼付時の温度、時間、昇温条件と塗膜物性の関係の検討は基本的テーマであり、この検討に粘弾性測定が

応用されている。図-11 は、湿度の異なる環境で二液形ポリウレタン樹脂塗料を乾燥した場合の塗膜の粘弾性のちがいを示している²⁶⁾。高湿度環境での乾燥した場合、 T_g と高温弾性率が低下している。二液形ポリウレタン樹脂塗料の硬化反応は水の関与があり、それが橋かけを減少させている。乾燥条件の塗膜物性への影響は、塗料組成と塗膜のかかりほど、系統的に整理されていない。今後は、塗膜の外観品質の問題も含めて乾燥条件と塗膜性能の関係の検討が必要である。粘弾性は塗装の工程条件と塗膜のかかり合いの検討において新しい段階を迎えている。

上記のような要因効果の検討のほかに、粘弾性は塗膜の状態を基本的に理解しようとする立場でも応用されている。粘弾性は分子の運動状態の反映であり、塗膜中のポリマーの分子鎖の構造、分子間の橋かけ、分子のからみ合い、空間の占有状態に左右される。このことは、逆に粘弾性測定結果をもって塗膜の内部構造や状態を推定し検討できることになる。塗膜の橋かけや橋かけ間分子量、物理的からみ合いなどトポロジカルな塗膜の状況は、理論的な取り扱いが計られ^{7,8,12)}、粘弾性測定結果をつかって、その状態が解析されている。

6. お わ り に

塗料および塗装の技術において、粘弾性理論や粘弾性測定がはたして来た役割は大変に大きい。塗料や塗膜の力学的挙動の理解を始めとし、塗料の配合技術や乾燥に関係し、多くの知見が粘弾性により与えられて来ている。塗膜の外観品質の問題や機能性についての関心が高まっている今日。塗料の流動や塗膜の構造の問題は更に深く研究されなければならない。粘弾性測定は、このような新たな課題の検討に関し、今後も広く応用されて行くものと考えられる。粘弾性理論としては、構造論的立場から、塗料の液-固変化の過程を含め塗膜までの粘弾性変化を統一的もしくは連続して説明できるような理論的取り扱いの確立が望まれるところである。

ここでは、粘弾性の基礎的事柄と塗膜の粘弾性の概要を紹介した。実際には、粘弾性の考え方や測定技術の背景には、長い歴史的経過とさまざまな理論や技術が存在している。粘弾性の理解と応用の問題は、非常に多くの

分野に関係している課題であるといえる。粘弾性については、多くの成書や⁵⁻⁷⁾ 関連した報告があるので詳しくはこれらを参考としていただきたい。

参考文献

- 1) K. W. Scott, A. V. Tobolsky : *J. Colloid Sci.*, **8**, 465 (1953)
- 2) P. J. Flory : "Principles of Polymer Chemistry", Cornell University Press, (1953)
- 3) T. Alfrey : "Mechanical Behavior of High Polymer", Interscience, N. Y., (1948)
- 4) de Gennes : "Scaling Concepts in Polymer Physics", Cornell University Press, (1979)
- 5) 中川鶴太郎, 神戸博太郎 : "レオロジー", みすず書房 (1959)
- 6) 村上謙吉編 : "高分子の化学レオロジー", 朝倉書店 (1968)
- 7) L. E. Nielsen 著, 小野木重治訳 : "高分子の力学的性質", 化学同人 (1965)
- 8) 井上幸彦 : "塗料及び高分子", 誠文堂新光社 (1963)
- 9) 柴山恭一 : 色材, **41**, 345 (1968)
- 10) 井上幸彦 : 色材, **34**, 27 (1960)
- 11) T. G. Fox, S. Loshaek : *J. Polymer Sci.*, **15**, 371 (1955)
- 12) 柴山恭一 : 高分子, **18**, 183 (1961)
- 13) 柴山恭一 : 高分子, **19**, 219 (1962)
- 14) 高柳素夫 : プラスチックス, **13**, 1 (1962)
- 15) 笠原元信, 井上幸彦 : 工化, **60**, 1183 (1957)
- 16) 柴山恭一, 地大英蔵 : 色材, **40**, 150 (1967)
- 17) 井上幸彦 : 色材, **32**, 151 (1959)
- 18) A. F. Lewis, J. K. Ghillham : *J. Appl. Polym. Sci.*, **6**, 422 (1962)
- 19) M. Horio, S. Onogi : *J. Appl. Phys.*, **22**, 966 (1951)
- 20) 芳野正継, 高柳素夫 : 材料試験, **8**, 330 (1959)
- 21) 小山友之, 井上幸彦, 小島陽之助 : 高分子, **17**, 355 (1960)
- 22) 佐藤弘三, 井上幸彦 : 工化, **60**, 1179 (1957)
- 23) G. Walz : *J. Oil Colour Chem. Assoc.*, **60**, 11 (1977)
- 24) 鈴木康弘, 柴山恭一 : 色材, **49**, 316 (1976)
- 25) 柴山恭一 : 高分子, **19**, 543 (1962)
- 26) 坪田 実, 富田久和, 本田省吾, 植木憲二 : 色材, **56**, 135 (1983)