解説 (テーマ/やさしい塗料物性)

色材, 67 [8], 513-519 (1994)

第4章 塗料の流動性と塗膜形成

(1) 流れるという現象

木 下 啓 吾*・坪 田 実**

1. はじめに

塗料は必ず流動という過程を経て塗膜になる。被塗物に付着した粉体塗料は一見流動しないようにみえるが、加熱によって熔融（流動）し、塗膜を形成する。スプレーガンで霧化された塗料粒子も被塗物表面にぶつけられると同時に融着して連続膜となる。鉛筆や釣ざおに採用されているしごき塗りや浸せき塗りなど（図-1）、ほと

んどの塗装法は塗料の流動性と表面張力を上手に利用している。ところで、塗料の流動性には弾性要素をしばしば無視しがちであるが、塗料を厚塗りしてもタレない性質や塗布時における塗料のハジキを抑制して平滑な塗膜を形成する能力は塗料の有する弾性に依存する。よって、塗料を粘弾性体としてとらえてゆくことが塗料物性を解明する近道になる。

本章ではまず、塗り広げられるための基本物性である

図-1 塗料の流動性を利用した塗装方法の例

平成 6.4.19

Introduction to Understand Physical Properties of Coatings (IV) Paint Flow on Film Forming (1) Flow Phenomena
Minoru TSUBOTA and Keigo KINOSHITA

* 長島特殊塗料(株) 〒340 埼玉県八潮市南後谷 123

** 職業能力開発大学校 〒229 神奈川県相模原市橋本台 4-1-1

流れるというのはどんな現象なのかを解説する。次に、粘性体と弾性体との力学的応答の違いを明らかにした上で、流動の種類（流動性の違い）について説明する。さらに、流動抵抗の大きさを表す粘度を測定すると何がわかるのか、また塗装作業性や塗膜の仕上り外観に流動性がどのように寄与するのかをまとめる。

2. 流れるという現象

流れるという現象を円管内における液体の流れで考えてみよう。流速は図-2 に示すように真中が一番速く、管壁に近づくほど遅くなってゆく。円管の断面を川の流れとみなすと、流速は兩岸または川底に近くなるほど緩

図-2 円管中における液体の流れ
(流速は $1 > 2 > 3$ の順に大)

やかになる。流れには必ず速度差を生じるが、何故だろうか？ 液体を図-3²⁾のように、何枚も積み重なっている紙束にたとえてみよう。液体は固体に比べて分子間力が極めて小さく、紙同士には弱い力しか作用しないので、わずかな力であっても力が加われば変形（流動）する。この時、紙と紙の間には流れに抵抗するこすれ合いが生じる。このこすれ合い、すなわち内部摩擦が速度差を生む源であるとニュートンは考えたのである。そして、内部摩擦が大きいほど紙同士はお互いに離れまいとするから、流動させるのに大きな力が必要になる。また、速く流そうとするほど大きな力が必要であると考え、流動現象は(1)式に従うと説明した。この式が流動の基礎となるニュートンの粘性法則であり、内部摩擦の大きさは粘性率（粘度）で比較できる。

$$(\text{流れを起す力}) = (\text{粘性率}) \times (\text{流れの速度}) \quad (1)$$

ここで、流れの速度と力を定量的に表してみよう。

図-3 のように、 F という力が1枚の紙（面積を A とする）に作用し、 $(v+dv)$ なる速度で動いたとき、隣り合う紙も速度 v で動いたと仮定する。単位長さ当たりには、 dv/dy という速度勾配（こうばい）が生じたことになる。この速度勾配をずり速度 D と呼ぶ。 D が大きいということは、刷毛塗り時に刷毛を速く動かすこと、あるいは容器中の塗料を速くかきまぜることを意味する。2枚の紙の間の速度差が dv であるから、流れ方向には t 秒間で $dv \cdot t$ なるずれ（変形量）が生じる。 $dv \cdot t$ をずり

図-3 流体の流れ

ひずみ ε として表すと, (2), (3) 式が成立する。

$$\varepsilon = dv \cdot t / dy \quad (2)$$

$$d\varepsilon/dt = dv/dy = D \quad (3)$$

よって, ε の時間変化率である $d\varepsilon/dt$ はずり速度にほかならない。また, 流れを生じさせる力は作用する面積によって異なるから, 単位面積当たりの力に直して用いる。 F/A をずり応力 σ と呼ぶ。内部摩擦が大きい液体ほど粘っこく, 粘っこさを粘性率 η (イータ) として表すと, (1) 式は (4) 式に書き換えられる。

$$\sigma = \eta \cdot (d\varepsilon/dt) \quad (4)$$

(4) 式を ε について解くと次式のようになる。

$$\varepsilon = (\sigma/\eta) \cdot t \quad (5)$$

すなわち, ずりひずみ (変形率) ε は時間 t に比例して増大してゆく。(4) 式で示される ニュートンの法則が成立する流体をニュートン流体あるいは粘性流体と呼ぶ。すなわち, ニュートン流体のずり速度 D ~ ずり応力 σ 関係は表-1 (b) のように常に原点を通る直線になり, 直線の傾きが粘性率 η の逆数を表す。ニュートン流体の η を一般に粘度と呼んでおり, σ (Pa) と D (s^{-1}) との比から, $\eta = \sigma/D$ として求まるので, 粘度の単位は Pa·s あるいは mPa·s となる。

$$1 \text{ Pa} \cdot \text{s} = 10^3 \text{ mPa} \cdot \text{s} \quad \text{あるいは}$$

$$1 \text{ mPa} \cdot \text{s} = 1 \text{ センチポイズ (cP)} = 0.01 \text{ (P)}$$

η は 20°C の水で 1 mPa·s にほぼ等しく, 天ぷら油

で約 100 mPa·s である。エアースプレー塗装に適するクリアー塗料の η は 20~50 mPa·s と低いが, 刷毛塗りならば約 1 Pa·s でも塗れる。

2.1 粘性と弾性の違い

物体に外力が作用すると変形するが, その変形は表-1 に示すように「弾性」「粘性」「塑性」にわけられる。外力が作用したとき, 物体内部において生じる力を応力といい, 伸び・縮み・ずれの変形率をひずみという。弾性とはバネと同じ性質で, 引張るとすぐ伸び, 力を取り去るとすぐに縮んで元にもどるように, 応力とひずみの間に時間的なずれを生じない。表-1 (a) に示すように弾性体のひずみ ε は応力の σ の大きさと弾性率の逆数に比例するが, 時間に依存しない ($d\varepsilon/dt=0$)。

粘性とは水や水あめの性質と同じで容器を傾ける程度の小さい力でも外力が作用する限りいつまでも流動し続け, 元の状態にもどらない性質である。粘性体の ε の大きさは (5) 式または表-1 (b) に示すように, η に反比例するが, 応力および時間に比例して増大する。 t_1 秒後のひずみ ε_1 は, $\varepsilon_1 = (\sigma/\eta)t_1$ で与えられ, この時, 力を加えるのをやめても ($\sigma=0$), ε_1 はそのまま保たれ永久変形となる。

粘性体と弾性体の違いは, 外力に対する応答 (変形) が時間に依存するかどうかである。応力が一定であれば, 粘性体では ε は時間 t に比例して増大するのに対

表-1 物体の変形の3つの基本

理想物体	特 徴	関 係 式
(a) 弾性変形 弾性体 (フックアン)		$\frac{d\varepsilon}{dt} = 0$ $\varepsilon = \frac{\sigma}{E}$ E : 弾性率
(b) 粘性流動 粘性流体 (ニュートンアン)		$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{\sigma}{\eta}$ η : 粘性率 $\varepsilon = \frac{\sigma}{\eta} t$
(c) 塑性流動 塑性流体 (ビンガム流体)		$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{\sigma - \sigma_0}{\eta}$ σ_0 : 降伏値 $\varepsilon = \begin{cases} \sigma > \sigma_0 \text{ のとき} \\ \frac{\sigma - \sigma_0}{\eta} t + \varepsilon_0 \\ \frac{\sigma}{E} \dots (\sigma < \sigma_0 \text{ のとき}) \end{cases}$

図-4 液体の内部摩擦によって、運動エネルギーが熱に変わるモデル

し、弾性体の ε は t に関係しない。さらに、両者に運動エネルギーを与えた時に、その違いがよくわかる。粘性体である水や水あめをそれぞれガラス棒でかき混ぜ、放っておくと、粘っこい（粘性率が水に比べて大）水あめは流れがすぐに止まってしまう。水も初めのうちはぐるぐる回っているがそのうちに止まる。これは、粘性体に与えられた運動エネルギーが内部摩擦により図-4³⁾のようにバラバラにされて各分子に配られ、全体の流れが止まったのである。エネルギー保存の法則から考えると、流動させるのに与えた運動エネルギーが分子の熱運動のエネルギーに変わったことになり、熱運動によって液体の温度が上昇する。すなわち、液体をかき混ぜている間に与えられた運動エネルギーはどんどん熱に変わってゆくことになる。一方、弾性体は固体（分子間力大）なので液体のように自由にかき混ぜることは不可能であり、かき混ぜと同じずり変形を生じさせるように思いっきりねじってやる。弾性体に与えられた運動エネルギーは分子の熱運動で消費されないで系に貯えられ、弾性体は振子のように振動する。

最後に、塑性とは粘土やヒューズのように変形して形を与えることができる性質である。プラスチックや金属製品も塑性を利用して成型される。表-1 (c) に示すように微小の力では弾性変形をするが、応力がある値を越えると流動する。流動し始める力を降伏応力 σ_0 と呼んでおり、 $\sigma > \sigma_0$ で粘性流動する（ずり速度 $D \sim$ ずり応力 σ 関係が直線関係を示す）ものを塑性流体あるいはビンガム流体と呼んでいる。一般の物体はビンガム流動しているようにみえても、 $D \sim \sigma$ 関係が曲線となる擬塑性流動を示すことがほとんどである。パテやエナメルが多く

は擬塑性流動する。

塑性流動するのは、その物体が固体の性質である弾性と液体の流動する性質をあわせもつためであり、粘弾性体は次のような現象を呈する。卵の白身やトロロを割りばしや竹ぐしで思いきり速くかきまぜ手をはなすと、その瞬間にあともどりするが、ゆっくりかき回すとあともどりしない。あともどりするのは弾性特有の性質である。このように、粘弾性体は変形速度（かきまぜる場合はずり速度になる）によって異なった挙動を現す。速く変形させるほど、外力の作用時間は短くなり、液体であってもあたかも固体のようにふるまう。反対に、作用時間が長くなる（遅い変形）と、粘弾性体は固体としてふんばるのをあきらめて液体のように流れてしまう。話が脱線しそうなので、この続きは章を変えて進める。

2.2 流動の種類

水やアルコール、天ぷら油などはニュートンの粘性法則に従うので、これら液体の粘っこさを表す粘度はかき混ぜる速度（ずり速度 D ）が速くても遅くても変わらない。パテやエマルション塗料、ボールペンのインキ、シャンプー、栄養クリームなどは速くかき混ぜるほど粘度が低下する。しかし、これとは反対に速くかき混ぜようとすると、急に粘度が上昇するおかしい流体もある。

以上のような流動性の違いを見分けるには、回転粘度計を用いて回転数（ずり速度に換算できる）を変化させながら、回転運動に要するトルク（ねじり力のことで、ずり応力に換算できる）を測定し、 $D \sim \sigma$ 関係を明らかにする必要がある。その結果、いろいろな流体は表-2 に示すニュートン流動と非ニュートン流動の2種類に大別できる。前者は、 $D \sim \sigma$ 関係が常に原点を通る直線になるから、粘度 η は D に依存しない。一方、後者に属す流体の η は D によって変化する。これらは、たいいてい固体粒子やポリマー粒子などのコロイド（ $0.1 \mu\text{m}$ 以下の微粒子）分散体であることが多い。たとえば、顔料濃度の高いエナメルの $\sigma \sim D$ 関係は図-5 のように示される。この直線は原点を通らないので、 σ/D の比として与えられる η は D の増大に伴って低下する。一方、表-2 の 3) ダイラタンシーの η は D の増大に伴って上昇する。このように η が D によって変化するから、任意の D で測定した非ニュートン流体の η をみかけの粘度 η_a と呼んでいる。

日常使用している回転粘度計では、 D 小なる範囲の測定感度が小さいため、塑性流動のように見えても高精度で測定すると擬塑性になることがほとんどであり、多少

表-2 流動の種類とその特徴

流動の種類	$D \sim \sigma$ 曲線の形	例
(A)ニュートン流動		溶剤・油・ワニス・希釈したクリヤーラッカー
(B)非ニュートン流動		
1)塑性流動		降伏値を示す直線
2)擬塑性流動		明りょうな降伏値を示さない
3)ダイラタンシー		D が大きくなると η_a が急上昇 砂,セメント/水の濃厚分散系
4)チキソトロピー		板状,針状粒子を充てんしたエナメルがこの流動を生じやすい

図-5 各種流動の η_a と D の関係

なりともチキソトロピー（揺変性）なる流動を示すことが多い。

2.2.1 チキソトロピー

袋に入っているパテは始め固体のようであるが、もみ続けていると次第に軟らかくなっていく。この状態からしばらく放置すると、また始めの状態のように硬くなってしまふ。このパテのように、 η_a が時間によって変化する流動性をチキソトロピーと呼ぶ。チキソトロピーとはギリシャ語を語源とし、触れれば変わるという意味である。どのような機構でチキソトロピーが生じるのか考えてみたい。

粒子同士で緩やかに連結して、図-6 (a)³⁾のように網目構造を形成している分散系がある。界面制御技術でこのような構造を顔料粒子が作ると、エナメルの顔料分散安定性は高まる。この分散系の $D \sim \sigma$ 関係を測定すると、表-2 の 4) に示す $a \rightarrow b \rightarrow c \rightarrow d \rightarrow e$ の曲線を描いたとしよう。 η_a は $a \rightarrow c$ の往路よりも、 c 点から回転数を低下させながら測った復路の方で常に低く、この曲線

図-6 チキソトロピーのモデル

から次のことがわかる。

①図-6 (a) の分散系は、ある値以上のずり応力を与えないと流動しない。流動を開始するのに要したずり応力が降伏値 (σ_0) であり、 σ_0 以下では粒子同士の網目構造のために固体として挙動し、弾性変形する。

②いったん流動が始まると、粒子の連鎖構造が徐々にこわれてゆき、図-6 (b) のようになって η_a が低下する。(b) の状態になっても、このまま放置するだけで再

び(a)のような構造を形成する。実的には(a)↔(b)のような構造の破壊および回復スピードが重要となる。

チキソトロピーなる性質が著しいほど、 $D \sim \sigma$ 関係の $a \rightarrow c \rightarrow e$ 曲線で囲まれる斜線部の面積が大きくなるので、このループの面積からチキソトロピーの大きさを評価できる。しかし、実際には簡便法として次式でチキソトロピー指数(T. I.)を求め、T. I. 値の大きさからチキソトロピーを評価することが多い。

$$T. I. = (\eta_1 - \eta_2) / (D_2 - D_1)$$

または

$$T. I. = \eta_1 / \eta_2$$

η_1, η_2 は、それぞれずり速度 D_1, D_2 ($D_1 < D_2$) における η_a を表す。

顔料粒子による構造形成には粒子形態による効果が大きく、一般に球状から外れて棒状、板状になるほど、粒子同士が連鎖状につながりやすい。板状粒子にはグラファイト・タルク・カオリン・マイカ・ガラスフレークが、棒状粒子にはフェライト・シャニブルー・黄鉛などがある。球状微粒子も構造をつくりやすく、カーボンブラック・シリカ・硫酸バリウム・炭酸カルシウムなどがあげられる。

チキソトロピーは塗るという作業性に対して有用なことが多い。以下に実例をあげる。

①一般に垂直面を厚塗りすると、タレ、流れが生じやすい。とくに、透明塗料(クリアー)はタレやすいので、添加剤でチキソトロピーを付与することが多い。塗料中で添加剤がクモの巣のような網目をはりめぐらし、顔料同士の構造形成を加減して流動性を調節する。とにかく、塗装直後に構造回復を素早く行わせることによって厚塗りが可能となる。

②素地の穴埋めや平滑化に用いられるパテ類は、顔料粒子が高濃度に充てんされてペースト状になっており、降伏値も高い。チキソトロピーを付与すると、パテ付け作業が容易になる。

③肌色を整える化粧品のファンデーションには、使用時に固体から液体に変身するものがある。ワックス中に顔料粒子とエマルジョン粒子にした液体成分を分散させている。素肌に塗られる時のずりの力によって一気に塗れ広がり、快適感が味わえる。

④水性ボールペンのインキは、油性のインキと比べると明らかに η_a が小さいので、インキのしみ出しや顔料粒子の沈降が生じやすいはずである。それゆえ、インキ

にはチキソトロピーを付与することが要求される。筆記するとペン先端の金属球が回転するので、インキにはずりの力が加わると同時に紙への浸透によってインキの η_a は一気に下がり、なめらかな書き味を楽しむことができる。ボールの回転が止まると、インキの構造回復で η_a が上昇し、分散系が安定に保たれる。

このように、チキソトロピーを上手に利用することによって、随分便利ながが多い。塗料に適度のチキソトロピー性を付与することは、塗装作業や仕上り外観により効果を与える。チキソトロピーの程度が大きくなりすぎると、流展性(レベリング性)が悪くなるのでローラーマークやハケ目が残ってしまう。塗料の流動性を調節するには添加剤の利用が最も有効である。添加剤の作用機構も解明されており、材料設計の一翼を担っている。

2.2.2 ダイラタンシー

ゆっくりかき混ぜる時にはほとんど抵抗を感じないが、速くかき混ぜようとすると急に流動抵抗が増して硬く感じる現象をダイラタンシーと呼んでいる。足で波打ち際の砂をぐっと踏みつけると、踏みつけている足の周りからすっと水が引いてゆき、一瞬砂地が乾いたようになる。しかし、ゆっくり押した時にはこの現象が見られない。

この波打ち際の現象を、水と片栗粉でも再現できるのでぜひとも試していただきたい。茶わんに片栗粉を 1/5 程度入れ、少しずつ水を注ぎながら粉の表面が濡れ始めてどろっとなったらやめる。これをスプーンの腹で思いっきり茶わんの壁に押えつけてゆくと、すっと水が引いてゆくが、ここで少しでも力を弱めるとすっと水がもどってきてどろっとしてしまう。

水の出入りがとても素早く、この出入りしている水はいったいどこに移動するのか不思議な気がする。粉は多分、最密充てんされており、粉の透き間に水が入っているのであろう。図-7 に示すようにそっと押せば、水と粉の層が一体となってずれてゆくからどろとした流れになる。一方、速く押し込むと図-7(b)のように、粉同士がぶつかり合ってすき間の多い乱れた構造になり、できたすき間に水が瞬時に吸い込まれてしまうので表面

図-7 ダイラタンシーのモデル

からすつと水が引いてしまう。その結果、粉同士がぶつ

かり合うことになるので流動できず硬く感じる。この状態は長く続かず粉も配列し直すと、透き間も少なくなり水がしみ出てくる。ダイラタンシーとは流体が「ふくらむ」という意味なのである。

ダイラタンシーなる流動を示す塗料には、塩化ビニル樹脂の粉末を可塑剤に分散させたプラスチックやポリマー溶液を使用しないどろ状のスラリーペイントなどがある。

文 献

- 1) 植木憲二：“塗料のおはなし”，日本規格協会，p. 157 (1986).
- 2) T. C. Patton：“塗料の流動と顔料分散”（植木憲二監訳）共立出版，p. 2 (1971).
- 3) 中川鶴太郎：“流れる固体”，岩波書店，p. 77, 92 (1979).