

塗料の物性評価

Physical Properties of Wet Coating Materials



分析センター
第1部
広瀬有志
Yuji
Hirose

1. はじめに

塗料には以下の性能が求められている。

- (1) 流動性がよく、適切な膜厚で基材に塗られること。
- (2) 顔料の分散が良く、貯蔵安定性が良いこと。
- (3) 塗膜が基材に良く付着し、基材の変形に耐え、強靱で外傷を受けないこと。
- (4) 塗膜は耐熱性・耐水性・耐候性に優れていること。

(1)(2)は塗液の物性、(3)(4)は塗膜の物性に関する要求性能である。塗料物性(物理的性質)の研究とは塗液・塗膜の性質を物理的に調べることである。扱う領域は、密度・比熱・ T_g ・光学・電気・表面エネルギーなどの基礎物性、表面粗度・モルフォロジなどの形状特性、物質透過や吸着特性、力学的特性・レオロジー特性が含まれ非常に多岐にわたっている。前号^{1),2)}では塗料が被塗物に塗布されて形成された「塗膜」の物性評価について紹介した。本解説では塗料・塗液のレオロジー特性とその評価について述べる。また、塗液・塗膜の電気的(誘電)特性を利用した塗料特性評価についても紹介する。

2. 塗料・塗液のレオロジー

レオロジーは物質の変形と流動に関する科学である。固体物体の変形量が力に比例するという観測事実から、フック(Hooke)により弾性という概念が導入され、液体の中で受ける物体の抵抗性はその速度に比例するという事実から、ニュートン(Newton)により粘性という概念が導入された。

物体に応力をかけるとひずむ(変形する)が、そのひずみが可逆的な場合は弾性変形、非可逆的な場合は塑性変形または流動という。実際の物体、特に塗液・塗膜のような物体では、弾性と粘性の両方の性質を併せ持つ場合が多く、観察する「時間」によってその性質が異なり、観測時間が短いと弾性的な性質が強く現れ、観測時間が長くと粘性な性質が強く現れることがある。このような性質を持つ材料を粘弾性体と呼び、レオロジーが扱う主たる対象となる。ここでは弾性と粘性について述べた後、粘弾性挙動さらにこれらの評価方法について述べる。

2.1 弾性と粘性

物体に力を加えると変形し、力を取り去ると変形も戻るような性質を弾性という。力と変形量は、変形量が少ない場合には比例関係にあり、フックの法則と呼ばれる。このような弾性挙動をフック弾性という。図1(a)に示すように、長さ L_0 、断面積 A の棒に荷重 F を加えると、棒の長さが L になり ΔL だけ長くなる。フックの法則に従うとき、このとき F と ΔL の関係は次式で表わされる。

$$\frac{F}{A} = E \frac{\Delta L}{L_0} = E\varepsilon$$

ここで比例係数 E は引張り(伸長)弾性率またはヤング率と呼ばれる。変形の程度を表す量はひずみ ε と呼ばれ、 $\varepsilon = \Delta L/L_0$ で定義される。

図1(b)は立方体のせん断(ずり)方向の変形の模式図を示している。この場合のせん断ひずみ ε_s は $\Delta x/y$ と定義され、同様にフックの法則に従うときには、せん断力 F とせん断ひずみ ε_s の関係は次式で表わされる。

$$\frac{F}{A} = G \frac{\Delta x}{y} = G\varepsilon_s$$

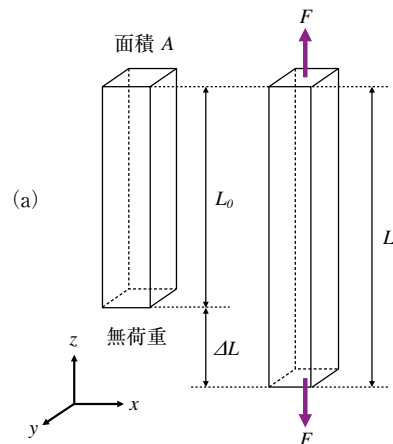


図1(a) 棒の伸長

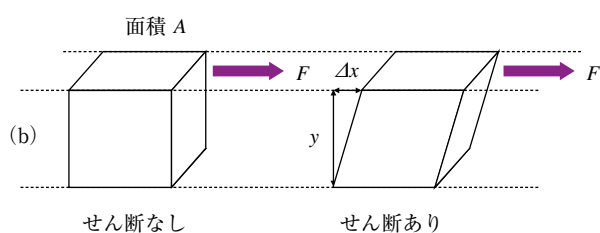


図1 (b) 立方体のせん断

ここで比例係数 G はせん断弾性率または剛性率と呼ばれる。

図1(a)のように引張り方向を z 軸とする一軸応力による変形では、材料は体積を一定に保持しようとするので、 z 軸方向には伸びるが、 x 軸と y 軸方向には収縮する。 z 軸方向の伸びひずみと x 軸 y 軸方向の収縮ひずみとの比をポアソン比 ν という。延伸によって物体の密度が変化しなければ $\nu=0.5$ であり、ほとんどの物体は $0.2 \sim 0.5$ の値を示す。剛性率 G とヤング率 E との間には次のような関係がある。

$$E = 2G(1+\nu)$$

2.2 粘性

粘性とは流動に対する抵抗のことで、その大きさを粘度または粘性率という。図2に示すように、 h の距離にある二枚の平行平板に液体を挟み、一方を固定して、もう一方を速度 v で移動させるとせん断流動が起こる。このような流動におけるせん断速度 D は、

$$D = \frac{v}{h}$$

で与えられ、この流動を起こすために必要なせん断応力を σ_s とすると、次式のような比例関係が成立し、この比例係数を粘度 η と定義する。

$$\sigma_s = \eta D$$

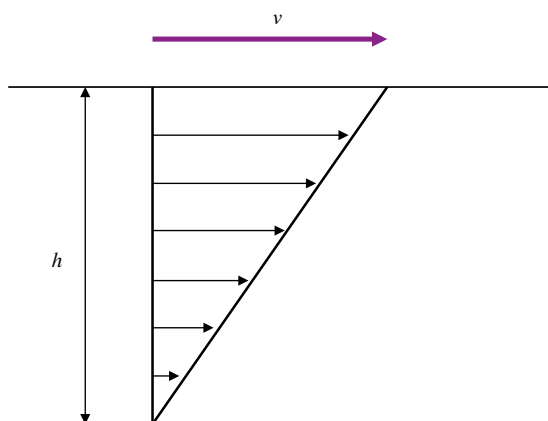


図2 せん断流動

せん断応力 σ_s を作用させたときの応力とせん断速度 D との関係を生種々の流体について図3に示した。流体によって粘性挙動が大きく異なるのが分かる。このような粘性挙動を大別すると次のように分類される。

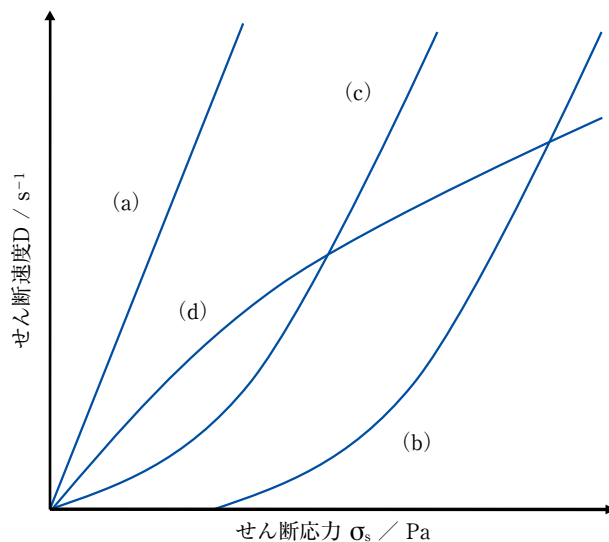


図3 流動曲線のパターン

- ニュートン流動：粘度がせん断速度によらず一定である流動をいう。逆に、粘度がせん断速度によって変化する流動を非ニュートン流動といい、多くの塗料では非ニュートン流動を示す。
- 塑性流動：小さい応力では流動しないが、ある値（降伏値）以上の応力を加えると流動し始める性質を塑性という。せん断速度 D とせん断応力 σ の関係を次式に示す。 σ_0 は降伏値であり、 $n=1$ の場合をビンガム流動という。

$$D = k(\sigma - \sigma_0)^n$$

- 擬塑性流動：せん断速度を増加させると流体内部の構造が破壊され、粘度が小さくなる流動をいう。擬塑性流動を示す流体の中でも、一旦高いせん断応力を与えて構造を破壊した後、せん断応力を小さくしていくと瞬間的には粘度（構造）が回復できないため、せん断応力を増加させる場合と減少させる場合とで流動曲線がヒステリシスとなる流動をチキソトロピーという。多くの塗料の流動はチキソトロピーである。刷毛やスプレーなどによる塗装時には高いせん断速度が加わるために、低い粘度を与えて良好な作業性を得るように制御している。塗装後の低いせん断応力下では、高仕上り性（平滑性）を得るための低粘度によるフロー性とタレ抑制のための粘度回復性との適したバランスを与えるように流動性を制御している。

- d) ダイラタント流動：せん断応力を加えると粘度が大きくなる流動である。固体粒子が大量に含有する分散体で観察される流動である。

2.3 粘弾性

塗液・塗膜のような多くの高分子材料は弾性と粘性を合わせ持つことが多い。例えば、高分子の薄いフィルムを一軸方向に一定速度に引張ったときの応力-ひずみの関係を図4に示す。この曲線を3つの部分に分けることができる。

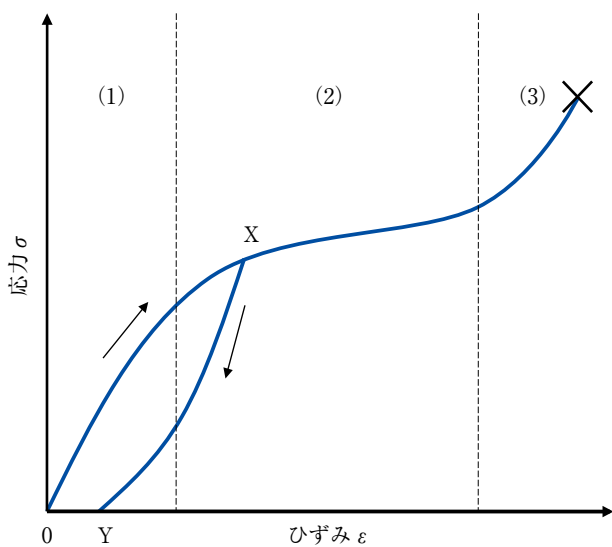


図4 粘弾性体の応力-ひずみ曲線

- (1) 応力の小さい領域ではグラフの傾きが一定になる。
- (2) ある応力に達すると傾きが小さくなるかほとんど水平になり、わずかな応力増加でも高分子フィルムがよく伸びる。
- (3) あるひずみに達すると再び傾きが急増しフィルムが破断する。

(1)の領域では、応力とひずみが比例する関係にあるので、上述のようにフックの法則に従う弾性変形の領域である。この時点で応力を除去するとひずみもただちに0になる(変形が可逆的)。(2)の領域では、応力がかかると変形が不可逆的に進行する。これは流動が起こっていることを意味している。しかし、弾性成分もある程度残っており、Xの点で応力を除去するとXYのような曲線でひずみが減少する。流動変形した分は不可逆的なため完全には元の寸法には回復しない。応力が0まで減った時に残るひずみを(OYの長さ)を永久ひずみという。(3)の領域では、大きな変形による分子配向による結晶化もしくは分子鎖が最大の長さまで延ばされるために、これ以上の流動を妨げるような状況になり、再び弾性挙動が支配的になる。

このように、高分子の力学的性質は弾性と粘性の性質が共存していることが多い。これらを併せて粘弾性という。塗料・塗膜ともにこのように弾性と粘性の両方の性質を有す

る粘弾性体であるため、これらの性質を把握するには弾性と粘性の性質を定量的に評価しなければならない。粘弾性は、弾性を「バネ」、粘性を「ダッシュポット」という簡単な力学的モデルで理解することができる。これら粘弾性モデルについての解説は前号^{1),2)}を参照して欲しい。

3. 粘弾性の評価方法

塗液などの粘弾性液体の物性測定には回転式レオメーターが良く使用されている。

3.1 同軸円筒型レオメーター

同軸回転円筒型レオメーターは内筒と外筒の間に液体試料を注入し、円筒または外筒を回転させた時に生ずる液体の抵抗力(せん断応力)をトルクセンサーで検出する装置である。せん断ひずみ、せん断速度、せん断応力が正確に測定でき、非ニュートン流体を測定するのに適している。粘度測定の場合には一定方向に回転させる定常流法により、粘弾性測定の場合には周期的な回転振動を与える振動法により動的粘弾性をそれぞれ評価する。図5(a)に同軸円筒型レオメーターのフィクスチャー(内筒・外筒)を示した。

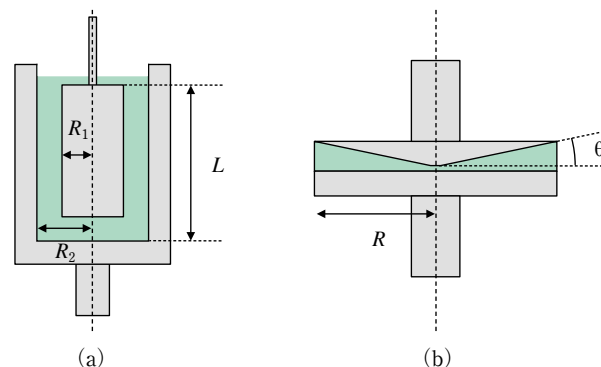


図5 回転式レオメーターのフィクスチャー形状

内筒壁における、せん断ひずみ γ 、せん断速度 D 、せん断応力 σ は以下の式で表され、試料の粘度により検知するせん断応力が異なってくるので、測定したいせん断速度や応力に応じてフィクスチャーやトルクセンサーを選定する必要がある。

$$\gamma = \frac{2S^2\Omega}{S^2-1}, \quad S = \frac{R_2}{R_1}$$

$$D = \frac{2S^2\omega}{S^2-1}, \quad \omega = 2\pi f,$$

$$\sigma = \frac{M}{2\pi R_1^2 L}$$

ここで、 Ω は回転角または振動角、 ω は回転角速度または角周波数、 f は振動数、 R_1 は内筒半径、 R_2 は外筒半径、 L は内筒長さ、 M は測定トルクである。

3.2 円錐円板 (コーン&プレート) 型レオメーター

円錐円板 (コーン&プレート) 型レオメーターは、フィクスチャーが水平円板 (プレート) とそれに一点で接する (一般には数 $10 \mu\text{m}$ のギャップを設定するよう先端をトリミングされた) 円錐円板 (コーン) で構成されている。試料液体を変形させる速度 v は中心からの距離 r に比例して速くなるが、試料液体の厚さ d も中心からの距離 r に比例するから、せん断速度 v/d は ω/θ になり、中心からの距離 r に依存せず試料液体のどの位置においても同一になる。せん断速度はこの円錐板を回転させることで加えられ、その方法と機構は同軸円筒型と同じである。図5(b)に円錐円板型レオメーターのフィクスチャーの形状を示した。

せん断ひずみ、せん断速度、せん断応力は以下の式で表され、同軸円筒型と同様、試料の特性や測定したいせん断速度や応力に応じてフィクスチャー (コーンの径・角度など) や感度の異なるトルクセンサーを選定する必要がある。また、動的的方法により粘弾性の測定も可能である。

$$\gamma = \frac{\Omega}{\theta}, \quad D = \frac{\omega}{\theta},$$

$$\omega = 2\pi f,$$

$$\sigma = \frac{3M}{2\pi R^3}$$

ここで、 R はコーン径、 θ はコーン角度である。

一般に塗液のレオロジー測定では、(1) 一定温度における (一定方向) 回転速度依存性、(2) 一定温度および一定せん断ひずみ (またはせん断応力) における振動周波数依存性、(3) 一定周波数下における動的粘弾性のせん断応力依存性、(4) 一定せん断ひずみ速度 (またはせん断応力) 印加後の動的粘弾性測定などがよく行われる。

(1) は塗液の粘性のひずみ速度依存性を評価することができ、定常流粘度 (フローカーブ) 測定と呼ばれる。低ひずみ速度の領域ではゆっくりとした流動に関する情報が得られ、例えば塗着後の塗料のタレ性やレベリング性、塗料貯蔵性と深く関係することがわかっている。一方、高ひずみ速度の領域では、高いせん断速度が加わる塗装時の粘度情報が得られ、スプレー・ローラ塗装作業性と関連付けることがわかっている³⁾。(2) の測定は (1) の流動性測定を動的に測定することに相当し、粘度だけでなく弾性の情報も得ることができる。(3) の測定では、塑性流動または擬塑性流動の挙動を調べることができる。せん断応力を掃引しながら塗料の粘弾性を測定すると、ある値 (降伏値) で粘弾性が急激に変化する。この挙動は塗料のタレ性やレベリング性と深く関係することが知られている。(4) の測定

では、塗料にせん断ひずみ速度を印加し流動させ、せん断を除去した後の粘弾性の時間変化を追跡する過渡現象を調べるものであり、チキソトロピー性またはレオペクシー性を評価することができる。多くの塗料はせん断ひずみを与えると塗料中の構造が破壊され粘性や弾性が低下するが、放置すると元の粘度や弾性に戻るチキソトロピー性を示す。このことも塗装作業性やタレ性と深く関係することが知られている⁴⁾。

4. 塗膜形成過程の観察

塗料は基材に塗布されて乾燥・焼付の工程を経て塗膜に変化する。熱可塑性塗料では高分子の絡み合いにより塗膜が形成され、熱硬化性塗料では化学的な架橋反応により硬化造膜する過程がある。後者では焼き付け初期過程において、加熱による粘度の減少と溶剤 (または水) の蒸発による粘度の増加および硬化反応進行による弾性率の増加がみられる。これら塗膜が形成される間にみられる粘弾性変化は塗装適性や塗膜平滑性に大きな影響を与えることが知られている。塗布過程および塗膜形成過程における粘弾性変化を制御することは非常に重要な技術となっている。しかし、硬化初期において溶剤の蒸発 (体積変化) を伴うことと塗液から硬化塗膜へ変化する際の物性値 (例えば弾性率など) 変化が非常に大きい範囲に及ぶために、測定が難しく様々な測定方法が検討されている⁵⁾。

4.1 レオメーターによる方法

レオメーターの基本フィクスチャーは半密閉系であるため、溶剤蒸発を伴う硬化過程における粘弾性測定は困難であるが、比較的溶剤蒸発が少ない塗料系においては、円錐円板型または並行平板型レオメーターによる粘弾性測定が可能である。図6に自動車ボディ用電着塗料の析出膜の硬化過程における粘弾性変化の結果を示している。電着塗料をブリキ板のような導電性基材に電着塗装し水切り風乾後、掻き取った粉末を薄いペレット状に圧縮成形したものを試料とした。温度が上昇するとともに弾性および粘度

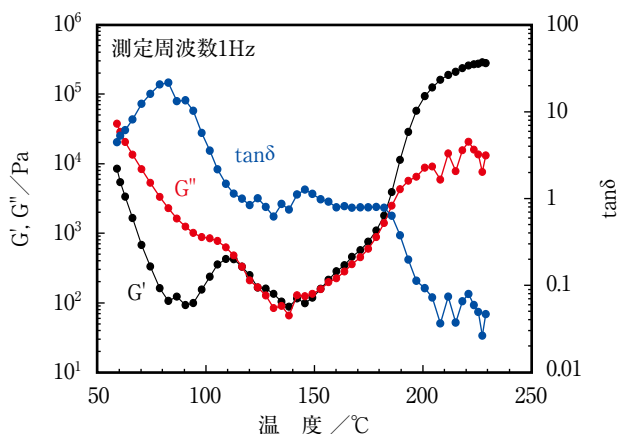


図6 電着塗料の硬化過程における粘弾性変化

が減少・急増することから、レベリング過程から硬化過程へと移り変わる挙動を評価することができる。

4.2 剛体振子による自由減衰振動法 (FDOM)

溶剤蒸発を伴う塗膜形成過程における物性変化をとらえる比較的簡便な方法として、剛体振子による自由減衰振動法 (FDOM: Free Damped Oscillation Method) が知られている。図7にFDOMの形状図を示した。FDOMは直接未硬化塗膜に、ナイフエッジを持った剛体振子を食い込ませ振子に振動を与えたのち、周期と振動の減衰過程を観察し、塗膜の硬化中の粘弾性を測定するものである。

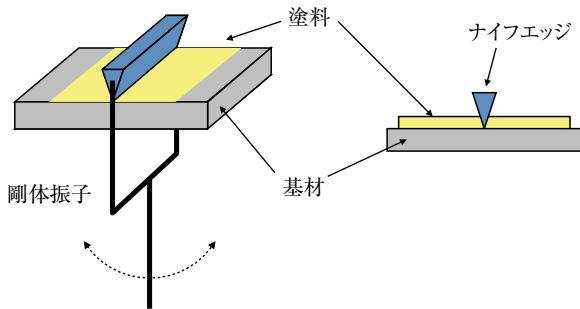


図7 FDOMの形状

振子は約 0.6 ~ 0.7 秒の周期に調整されており、測定物により慣性モーメントの異なる振子を選択する。振動は外部からマグネットに電流を流して振子を短時間吸引することによって与えられる。また、振子の変位は応答性の高い変位センサーで検出される。

得られた振子の自由減衰振動データから対数減衰率と周期の変化が求められ、それぞれ粘性要素と弾性要素に起因していることから硬化過程の粘弾性変化を評価することができる⁶⁾。

図8に自動車用塗料の硬化過程におけるFDOMデータを示している。ある温度と時間に達すると急激に対数減衰率が上昇し周期が減少する挙動が見られ、硬化反応開始温度として特徴づけられる。しかし、造膜初期にお

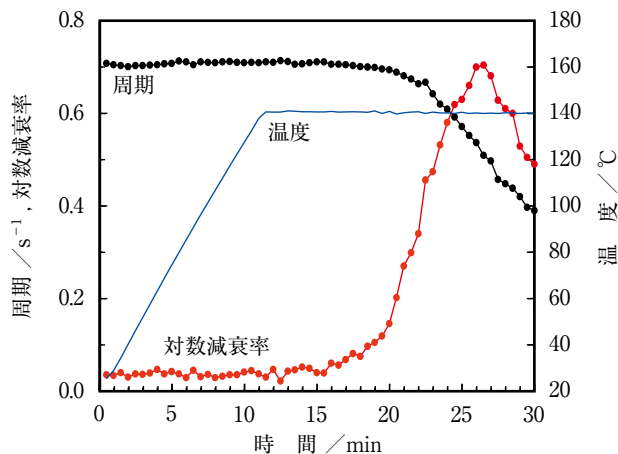


図8 自動車用塗料のFDOM挙動

ける溶剤の蒸発や加熱による粘度の減少の様子を検出することができず、定量的に粘弾性データと結びつけることが難しいとされている。

5. 塗膜の誘電物性

5.1 誘電現象

電気陰性度の異なる原子から構成された極性分子は全体として電気的な異方性を有する。分子が持つ電気的な異方性の方向を矢印で表し、電気双極子モーメント (μ) と呼ばれる。その模式図を図9に示す。液体状態など分子が十分に動きうる条件では各 μ はランダムな方向を向いており、すべての分子に対して μ を加算した分極 P は互いに打ち消しあうので $P=0$ となる。

図9および図10に示すように、ある時刻 t_1 に任意の方向の電場 E を印加すると、サンプル内の双極子モーメントは電場の方向に揃う傾向を示し、ある時間になると分極 P は P_0 に到達する。これを配向分極という。さらに、ある時刻 t_2 で電場を0にすると双極子モーメントは元のランダムな状態に変化するため、分極 P も0へと減衰する。この時間的に減衰する挙動から分子の運動性に関する情報を引き出すことができる。前述の力学的物性と比較すると、電場 E は応力、分極 P はひずみに対応し、分極の時間的变化は粘弾性体のクリープ・クリープ回復挙動に相当する。

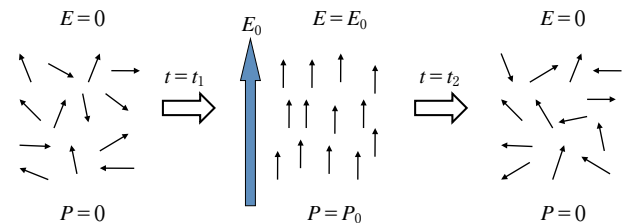


図9 電場の印加による電気双極子モーメントの変化

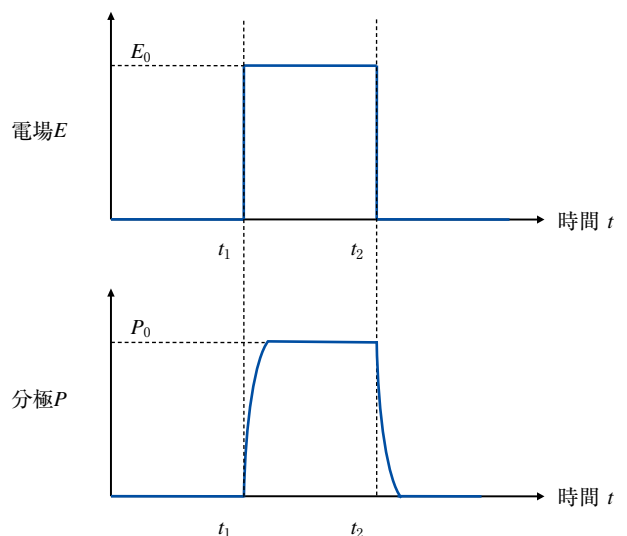


図10 電場の変化と対応した分極の時間変化

5.2 コンデンサによる電場と誘電率の定義

図11(a)には真空中において面積 S 、電荷量 $+Q$ 、 $-Q$ を持った対向する間隔 d なる二枚の平行平板電極で構成されるコンデンサを模式的に示している。電極間の電場 E は、

$$\varepsilon_0 E = \frac{Q}{S}$$

で与えられる。ここで ε_0 は真空の誘電率 (=8.854 pF/m) である。電極間の電位差 V は、

$$V = Ed = \frac{d}{\varepsilon_0 S} Q$$

であり、単位電圧あたりに蓄えられる電荷量をコンデンサの静電容量 C という。

$$C = \frac{\varepsilon_0 E}{d}$$

図11(b)に示すように、コンデンサの電極間に誘電体で満たすと、その静電容量は真空のそれと比べると ε_r 倍大きくなる。 ε_r を比誘電率という。このように、静電容量測定から比誘電率を求めることができる。

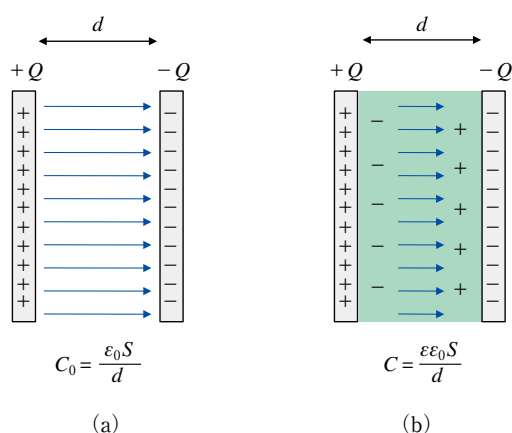


図11 真空コンデンサ(a)と誘電体を挿入したコンデンサ(b)

5.3 複素誘電率

材料の誘電率を計測する場合、図10のようなステップ電場を与えるのではなく、コンデンサに正弦電場（交流電場）を与えて応答として正弦電流値を計測する。動的粘弾性と同じように、複素数を用いてコンデンサの静電容量 C^* を表現することができる。

$$C^* = \varepsilon^* \varepsilon_0 \frac{S}{d}$$

ここで、 ε^* は試料の複素誘電率、 ε_0 は真空の誘電率である。試料のない状態のコンデンサの静電容量を C_0 とすると、

$$C_0 = \varepsilon_0 \frac{S}{d}$$

である。角速度 ω での交流電場下の静電容量 C^* は

$$Z^* = \frac{1}{i\omega C^*}$$

となるから、試料の複素インピーダンス Z^* を LCR メータ、インピーダンスアナライザまたは周波数応答解析器 (FRA) によって計測する。 Z^* の実数部を X 、虚数部を R とすると、 Z^* は、

$$Z^* = X + iR$$

と表わされるので、 $\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon''$ を用いることにより、

$$\varepsilon'(\omega) = \frac{1}{\omega C_0} \frac{-R}{X^2 + R^2}$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{1}{\omega C_0} \frac{X}{X^2 + R^2}$$

のように誘電率の実数部 ε' と虚数部 ε'' を求めることができる。前者は双極子の配列とその強度、後者は損失項でありエネルギー吸収能と関係づけられる。また、誘電応答の表現として、誘電正接 $\tan \delta$ が用いられる。

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}$$

5.4 塗膜形成過程のモニタリング手法としての誘電測定

誘電測定は高分子物質のダイナミクスの観察手法（誘電緩和スペクトロスコピー）として広く用いられている。極性物質の動的な性質を単一の測定法により非常に広い周波数範囲にわたって調べることができる。誘電測定は動的粘弾性測定と違い試料に直接力学的な刺激を与えないので、試料の形状に自由度があり、測定中の試料の変形・破損などの心配がない。また、比較的測定可能な物性範囲が広くダイナミックレンジが大きいことから、接着剤や塗料などの硬化挙動の追跡に誘電測定が用いられている⁷⁾⁻⁹⁾。

樹脂の硬化挙動には複素誘電率の成分のうち誘電損失項が重要である。硬化反応の進行に伴い高分子の部分構造中の双極子モーメントとイオン（多くは不純物由来）の運動性が著しく抑制され、比較的長い緩和時間として表わされる。従って、硬化挙動を追跡するには 0.1 ~ 100 kHz の比較的低い周波数で誘電測定される。硬化パラメータとしては、次式で示されるイオン電導度 σ またはその逆数のイオン粘度 I.V. として表現されることが多い。

$$\sigma = \frac{1}{I.V.} = \varepsilon'' \varepsilon_0 \omega$$

エポキシ系無溶剤型熱硬化性樹脂の硬化挙動を図12に示した。平行平板セルを用い、塗料を室温から10分間で140℃まで昇温し、その後140℃を保持する温度スケジュールでの測定周波数100 Hzのイオン粘度を示した。温度上昇初期にイオン粘度は一旦低下し、約7分経過後に増加に転じ、約20分経過後から一定となった。これは力学的な粘度変化によく対応している。硬化反応の序盤から終盤まで単一の測定法によって力学的な挙動を追跡できる方法として非常に有効である。しかしながら、極性の異なる試料間の比較や体積変化と溶剤蒸発を伴う過程ではデータの解釈に注意が必要である。また、電子導電性材料(アルミフレークなどの金属粒子、導電カーボン粒子)やイオン性成分が大量に含有された塗料の場合、直流導電成分が支配的になり測定は難しい。

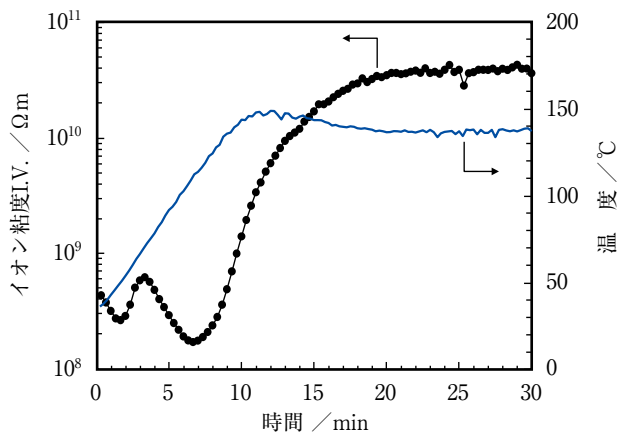


図12 エポキシ系熱硬化塗料のイオン粘度による硬化モニタリング

6. おわりに

塗料の物性評価において、塗液の力学的特性・レオロジー特性評価を中心に紹介した。塗料のレオロジー特性を把握することは塗料設計する上で非常に重要になってきている。水性塗料は有機溶剤系塗料と異なり、顔料成分だけでなく樹脂成分も分散系であるため弾性特性の寄与の大きいレオロジー挙動を示すことから、弾性項と粘性項を含んだ粘弾性解析が重要になってきている。また、塗料から塗膜へと変化する塗膜形成過程における物性変化の観察についても紹介した。誘電特性を利用した塗膜形成過程をモニタリングする手法は測定可能な試料に制限はあるものの、液体から固体へと変化する塗料硬化挙動を観察するには適した方法だと思われ、今後の発展と応用に注目する必要がある。

参考文献

- 1) 原義則：塗料の研究、**151**、23–33(2009)
- 2) 田中淳一、原義則：塗料の研究、**152**、37–40(2010)
- 3) 中井昇：塗料の研究、**151**、17–22(2009)
- 4) 平田文彦、中尾忠広、杉浦一俊：塗料の研究、**142**、21–26(2004)
- 5) “樹脂の硬化度・硬化挙動の測定と評価方法”、サイエンス&テクノロジー株式会社(2007)
- 6) 牛尾清治：J. Jpn. Soc. Colour Mater., **51**[7], 403–409(1978)
- 7) D. R. Day, D. D. Shepard: J. Coat. Technol., **60**[760], 57–59(1988)
- 8) S. A. Madbouly, A. F. S. Eldin, A. A. Mansour: Eur. Polym. J., **43**[6], 2462–2470(2007)
- 9) D. R. Day, T. J. Lewis, H. L. Lee, S. D. Senturia: J. Adhesion, **18**[1], 73–90(1985)