

塗膜の物性評価 (1)

Physical Properties of Coating Films (1)



分析センター
第1部
原 義則
Yoshinori
Hara

1. はじめに

モノに塗料が塗られる主な理由は、外観を美しくし、それを維持すること、使用環境において被塗物の素材を劣化させる外的因子(熱・光・水・力など)から保護することである。これが塗料の最終目的—正確に言えば塗装して形成された塗膜の最終目的であるが、モノの素材や用途は多様であり、実際にそのモノに塗料を塗って塗膜を形成するのはお客様の手によるものである。われわれ塗料メーカーとしては、想定される塗装環境ならびに使用環境において所期の性能を発揮できるよう塗料を設計しなければならない。そのため、一般に塗料には次のような共通した性能が要求される。

- 1) 塗料を保管している期間、顔料の分散状態や樹脂成分の化学的状態が安定している(貯蔵安定性に優れている)こと。
- 2) 塗装工程で一定の流動性を示し、塗着塗料の膜厚や平滑性に不均一な状態が生じない(塗装作業性に優れている)こと。
- 3) 乾燥工程で表面にタレやワレ等の不具合が生じず、平滑で均一な塗膜が形成されること。
- 4) 形成された塗膜が素材に良く密着し、素材の変形や環境的負荷(温度・光・湿度等)により剥離や損傷を受けないこと。

上記1)と2)は塗料の状態で求められる性能であり、3)は塗料から塗膜への形成過程で求められる性能である。そして、4)は塗膜の状態で求められる性能である。

塗料製品の品質管理や改良・開発を行う上で、これらの基本性能を満足していることは必須であり、その評価には、例えば JIS K 5600「塗料一般試験方法」¹⁾では表1に示したような多数の試験方法が規格化されている。実際には、塗料が適用される分野により評価手法・基準は大きく異なるので、それぞれ実用に即した評価手法が設定されており、それ故にいわゆる「性能試験」が多種多様に存在することになっている。これらの「性能試験」は実用的に塗料の使用可否を判定するには有効な手段であるが、得られる情報が官能的・定性的である場合が多く、塗料・塗膜性能の改良や開発研究を進めるためには不十分と言わざるを得ない。これを補う

ために塗料・塗膜の本質を探究する手段として物性評価が必要になる。

本解説では、塗料・塗膜の物性評価の中でも基礎的なレオロジー評価に関する測定手法・原理等について、塗膜を対象にしたものを本号で、塗料(液)を対象としたものを次号でそれぞれ紹介する。

2. 弾性・粘性・粘弾性について²⁾⁻⁶⁾

レオロジーは“物質の変形と流動の科学”であり、物質に力が加わった時、その物質が時間とともにどのように“形を変える”あるいは“流れる”のか観察し、物質の特性や現象を把握する科学と言うことができる。すなわち塗料・塗膜のレオロジー評価には、応力とひずみ、そして時間を計測し、相互関係を解析すればよい。

応力とひずみとの関係を大別すれば、バネのような“硬い—軟らかい”に相当する弾性的関係と、オイルのような“とろとろ—さらさら”に相当する粘性的関係がある。以降、バネとオイルをイメージしながら、応力とひずみと時間の関係をそれぞれ考えてみる。

弾性的関係では、バネを両手で引き伸ばしていることをイメージすると理解しやすいが、物体に働く力は変形量に比例しており、応力 σ とひずみ ϵ とは次式の関係で表すことができる[Hooke(フック)の法則]。

$$\sigma = E\epsilon \quad (1)$$

ここで、Eは弾性率(ヤング率)である。硬いバネ(引き伸ばすために、より力が要るバネ)のような特性を持つ物体ほど高い弾性率を示すことがわかる。時間変化に対する応力(stress)とひずみ(strain)の関係を図1に表した。応力を印加している間は一定の変形量を保持しており、力を取り除くと元の形状に戻ることから、変形によるエネルギーを物体が蓄えている(消費していない)ことがわかる。バネやゴムを引っ張り、手を離すと元の形状に戻ることは誰もが経験していることであろう。時折、戻ってきたゴム(バネ)で痛い目にあうこともあるだろうが、これは引き伸ばすために使ったエネ

表1 JIS K 5600 塗料一般試験方法

規格番号	標 題
JIS K 5600-1-1:1999	第1部：通則 — 第1節：試験一般 (条件及び方法)
JIS K 5600-1-2:2002	第1部：通則 — 第2節：サンプリング
JIS K 5600-1-3:1999	第1部：通則 — 第3節：試験用試料の検分及び調整
JIS K 5600-1-4:2004	第1部：通則 — 第4節：試験用標準試験板
JIS K 5600-1-5:1999	第1部：通則 — 第5節：試験板の塗装 (はけ塗り)
JIS K 5600-1-6:1999	第1部：通則 — 第6節：養生並びに試験の温度及び湿度
JIS K 5600-1-7:1999	第1部：通則 — 第7節：膜厚
JIS K 5600-1-8:1999	第1部：通則 — 第8節：見本品
JIS K 5600-2-1:1999	第2部：塗料の性状・安定性 — 第1節：色数 (ガードナー法)
JIS K 5600-2-2:1999	第2部：塗料の性状・安定性 — 第2節：粘度
JIS K 5600-2-3:1999	第2部：塗料の性状・安定性 — 第3節：粘度 (コーン・プレート粘度計法)
JIS K 5600-2-4:1999	第2部：塗料の性状・安定性 — 第4節：密度
JIS K 5600-2-5:1999	第2部：塗料の性状・安定性 — 第5節：分散度
JIS K 5600-2-6:1999	第2部：塗料の性状・安定性 — 第6節：ポットライフ
JIS K 5600-2-7:1999	第2部：塗料の性状・安定性 — 第7節：貯蔵安定性
JIS K 5600-3-1:1999	第3部：塗膜の形成機能 — 第1節：塗り面積 (はけ塗り)
JIS K 5600-3-2:1999	第3部：塗膜の形成機能 — 第2節：表面乾燥性 (ハロチニ法)
JIS K 5600-3-3:1999	第3部：塗膜の形成機能 — 第3節：硬化乾燥性
JIS K 5600-3-4:1999	第3部：塗膜の形成機能 — 第4節：製品と被塗表面との適合性
JIS K 5600-3-5:1999	第3部：塗膜の形成機能 — 第5節：耐圧着性
JIS K 5600-3-6:1999	第3部：塗膜の形成機能 — 第6節：不粘着乾燥性
JIS K 5600-4-1:1999	第4部：塗膜の視覚特性 — 第1節：隠ぺい力 (淡彩色塗料用)
JIS K 5600-4-3:1999	第4部：塗膜の視覚特性 — 第3節：色の目視比較
JIS K 5600-4-4:1999	第4部：塗膜の視覚特性 — 第4節：測色 (原理)
JIS K 5600-4-5:1999	第4部：塗膜の視覚特性 — 第5節：測色 (測定)
JIS K 5600-4-6:1999	第4部：塗膜の視覚特性 — 第6節：測色 (色差の計算)
JIS K 5600-4-7:1999	第4部：塗膜の視覚特性 — 第7節：鏡面光沢度
JIS K 5600-5-1:1999	第5部：塗膜の機械的性質 — 第1節：耐屈曲性 (円筒形マンドレル法)
JIS K 5600-5-2:1999	第5部：塗膜の機械的性質 — 第2節：耐カップング性
JIS K 5600-5-3:1999	第5部：塗膜の機械的性質 — 第3節：耐おもり落下性
JIS K 5600-5-4:1999	第5部：塗膜の機械的性質 — 第4節：引っかき硬度 (鉛筆法)
JIS K 5600-5-5:1999	第5部：塗膜の機械的性質 — 第5節：引っかき硬度 (荷重針法)
JIS K 5600-5-6:1999	第5部：塗膜の機械的性質 — 第6節：付着性 (クロスカット法)
JIS K 5600-5-7:1999	第5部：塗膜の機械的性質 — 第7節：付着性 (プルオフ法)
JIS K 5600-5-8:1999	第5部：塗膜の機械的性質 — 第8節：耐摩耗性 (研磨紙法)
JIS K 5600-5-9:1999	第5部：塗膜の機械的性質 — 第9節：耐摩耗性 (摩耗輪法)
JIS K 5600-5-10:1999	第5部：塗膜の機械的性質 — 第10節：耐摩耗性 (試験片往復法)
JIS K 5600-5-11:1999	第5部：塗膜の機械的性質 — 第11節：耐洗浄性
JIS K 5600-6-1:1999	第6部：塗膜の化学的性質 — 第1節：耐液体性 (一般的方法)
JIS K 5600-6-2:1999	第6部：塗膜の化学的性質 — 第2節：耐液体性 (水浸せき法)
JIS K 5600-6-3:1999	第6部：塗膜の化学的性質 — 第3節：耐加熱性
JIS K 5600-7-1:1999	第7部：塗膜の長期耐久性 — 第1節：耐中性塩水噴霧性
JIS K 5600-7-2:1999	第7部：塗膜の長期耐久性 — 第2節：耐湿性 (連続結露法)
JIS K 5600-7-3:1999	第7部：塗膜の長期耐久性 — 第3節：耐湿性 (不連続結露法)
JIS K 5600-7-4:1999	第7部：塗膜の長期耐久性 — 第4節：耐湿潤冷熱繰返し性
JIS K 5600-7-6:2002	第7部：塗膜の長期耐久性 — 第6節：屋外暴露耐候性
JIS K 5600-7-7:2008	第7部：塗膜の長期耐久性 — 第7節：促進耐候性及び促進耐光性 (キセノンランプ法)
JIS K 5600-7-8:1999	第7部：塗膜の長期耐久性 — 第8節：促進耐候性 (紫外線蛍光ランプ法)
JIS K 5600-7-9:2006	第7部：塗膜の長期耐久性 — 第9節：サイクル腐食試験方法—塩水噴霧/乾燥/湿潤
JIS K 5600-8-1:1999	第8部：塗膜劣化の評価 — 第1節：一般的な原則と等級
JIS K 5600-8-2:2008	第8部：塗膜劣化の評価 — 第2節：膨れの等級
JIS K 5600-8-3:2008	第8部：塗膜劣化の評価 — 第3節：さびの等級
JIS K 5600-8-4:1999	第8部：塗膜劣化の評価 — 第4節：割れの等級
JIS K 5600-8-5:1999	第8部：塗膜劣化の評価 — 第5節：はがれの等級
JIS K 5600-8-6:1999	第8部：塗膜劣化の評価 — 第6節：白亜化の等級
JIS K 5600-9-1:2006	第9部：粉体塗料 — 第1節：所定温度での熱硬化性粉体塗料のゲルタイムの測定方法
JIS K 5600-9-2:2006	第9部：粉体塗料 — 第2節：傾斜式溶融フロー試験方法
JIS K 5600-9-3:2006	第9部：粉体塗料 — 第3節：レーザー回折による粒度分布の測定方法

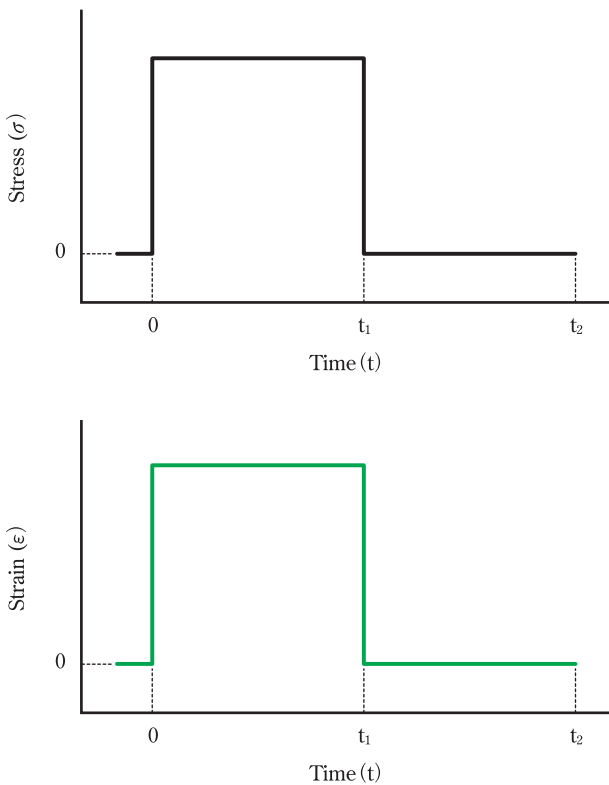


図1 弾性の時間変化に対する応力とひずみの関係

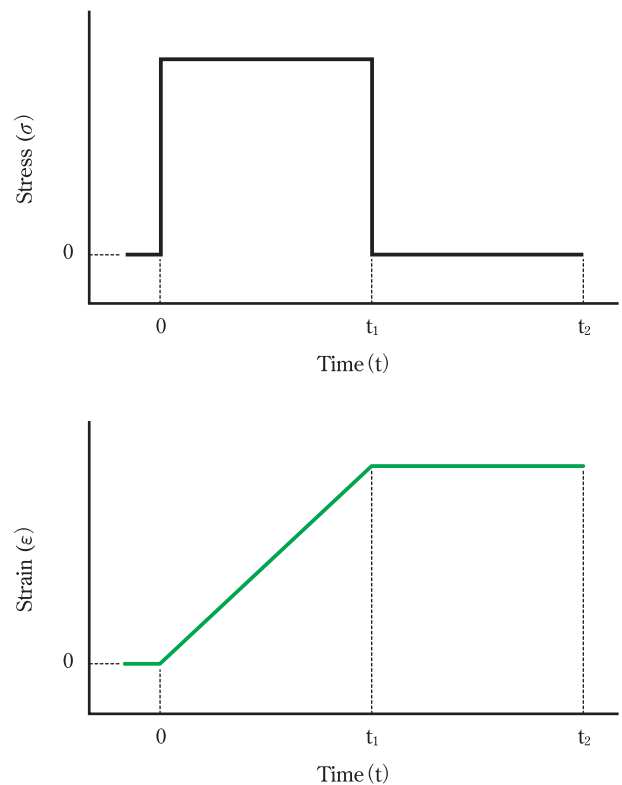


図2 粘性の時間変化に対する応力とひずみの関係

ルギーをゴム(バネ)が貯蔵していて、手を離れた瞬間に返してくれた証である。これらが弾性の特徴である。

次に、応力とひずみの粘性的関係について考える。比較するためにも上に倣ってオイルを両手で引き伸ばすケースを考えたいが、現実的ではなく、想像力に乏しい著者では上手く説明できないため、代わりにオイルの浴中にある注射器を例に挙げる。注射器のピストンを引いてオイルを吸い込むとき、ピストンを引く長さとはバネのような比例関係にあるのだろうか。これならば実験に基づいて考えることができ、答えは否(No)と言える。例えば、一定の力でピストンを引くと時間とともにその長さは一定速度で伸び続け、バネのように一定の伸びで力とのバランス(平衡)が取れるということは起こらない。そしてピストンを引く力を大きくすると、それに比例してピストンの移動速度が速くなることは容易に想像できる。つまり、力と移動速度は比例する。このような応力とせん断ひずみ γ の粘性的関係は次式で表される[Newton(ニュートン)の粘性法則]。

$$\sigma = \eta \frac{d\gamma}{dt} \quad (2)$$

ここで、 η は粘性率、 $d\gamma/dt$ はひずみ速度である。時間変化に対する応力とひずみの粘性的関係を図2に示した。応力を加えると粘性率に応じたひずみ速度で変形し続けるが、応力を取り除くと形状は元には戻らず直前のひずみを保持したままとなる。先の例で言えば、一定の力で注射器のピストンを引くと一定の速度で動き出すが、手を離すとピストンは

そのまま伸びた位置で止まった状態になっている。これはピストンを引くために使ったエネルギーをオイルが消費(損失)したことを意味している。これらが粘性の特徴である。

このように弾性と粘性はまったく異なる性質であるが、「塗料が液体状態であるので粘性を、塗膜は固体状態なので弾性の性質を示す」とは単純に分けることができず、実際には塗料・塗膜とも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、これらの本質を探究するには弾性と粘性の性質を定性定量的に評価しなければならない。

塗料および塗膜に対する粘弾性の測定原理は基本的に同じではあるが、液体と固体というように試料形態が異なるため、実際的な評価手法は異なる。冒頭でも述べたが、本号では塗膜を測定対象とした物性評価について紹介する。主体は粘弾性評価についてであるが、塗膜が固体であるがゆえに考慮すべき塑性変形と破壊についても簡単に触れたいと考えている。

3. 粘弾性の評価方法

3.1 静的粘弾性測定方法

静的粘弾性測定法は、定常的なひずみや応力に対する応答の時間および温度変化を計測する方法である。例えば、試料に一定のひずみを与えて応力を測定する応力緩和測定や、一定の応力を与えてひずみを測定するクリープ&リカバリー測定等がある。

前章で弾性と粘性の説明で用いたバネとピストン(ダッ

シュポットと呼ばれる)で粘弾性を表すと、最も簡単なモデルは図3に示すように、各々1つずつを直列および並列に組み合わせたものになる。それぞれ、Maxwell (マクスウェル) モデルおよびVoigt (フォークト) モデルと呼ばれる。これらの力学モデルを用いて、応力緩和測定ならびにクリープ&リカバリ測定による粘弾性評価について説明する。

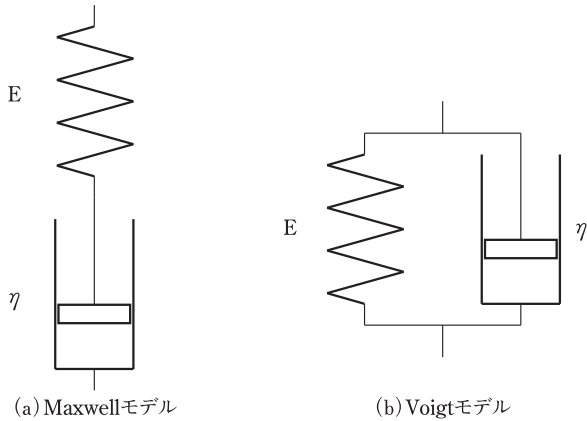


図3 粘弾性の力学モデル

3.1.1 応力緩和測定

一般に塗膜の応力緩和測定方法は、短冊状の遊離塗膜の両端を固定し、一定温度の下、時間 $t=0$ で一定伸張ひずみ ϵ を瞬間的に与え、このひずみを保持したまま応力の時間変化を測定する。この時の粘弾性体としての応答をMaxwellモデルで考えてみる(図4)。

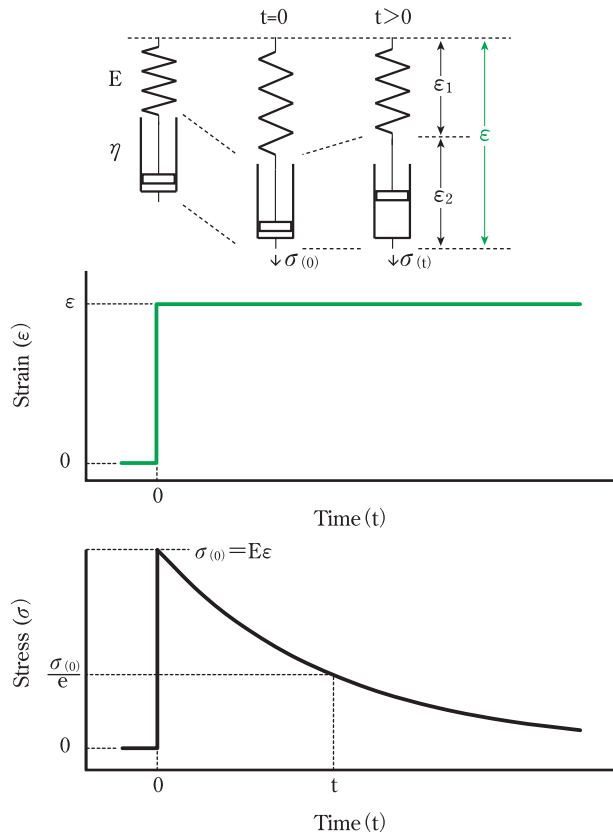


図4 Maxwellモデルの応力緩和

バネとダッシュポットの伸張ひずみをそれぞれ ϵ_1 、 ϵ_2 とすると、両者は直列に結合しているため、全伸張ひずみ ϵ は、

$$\epsilon = \epsilon_1 + \epsilon_2 \quad (3)$$

となる。この時、応力 σ はどちらの要素にも等しく印加されているので、

$$\sigma = E\epsilon_1 = \eta \frac{d\epsilon_2}{dt} \quad (4)$$

となり、(3)と(4)式から、以下の関係が得られる。

$$\frac{d\epsilon}{dt} = \frac{1}{E} \frac{d\sigma}{dt} + \frac{1}{\eta} \sigma \quad (5)$$

さらに、 $t=0$ では、ひずみを瞬間的に与えるので、ダッシュポットは(2)式の関係から剛直となり変形せず、バネのみ変形するので $\sigma_{(0)} = E\epsilon$ となる。 $t>0$ では、ひずみは保持されるので $d\epsilon/dt=0$ となる。これらを初期条件として(5)式を解くと、以下のようなMaxwellモデルの応力緩和の関係式が得られる。

$$\sigma_{(t)} = E\epsilon \exp\left(-\frac{E}{\eta} t\right) \quad (6)$$

ここで、初期応力 $\sigma_{(0)}$ の $1/e$ にまで応力が緩和するのに要する時間を τ とすれば(6)式から、

$$\tau = \frac{\eta}{E} \quad (7)$$

という関係が得られる。 τ は緩和時間と呼ばれ、粘性と弾性の比で表せることから、応力緩和測定で求められるこの時間は物体の粘弾性を表す特徴値として取り扱われる。

ある実塗膜の応力緩和曲線の測定結果とMaxwellモデルの応力緩和曲線との比較を図5に示す。単純なMaxwell

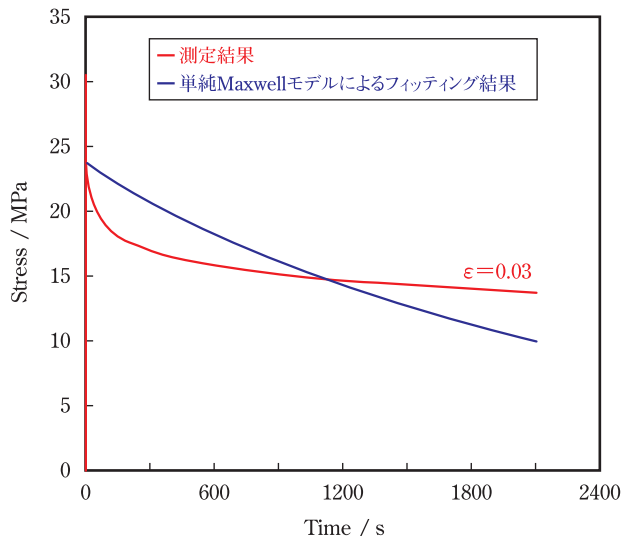


図5 実塗膜と単純Maxwellモデルの応力緩和曲線の比較

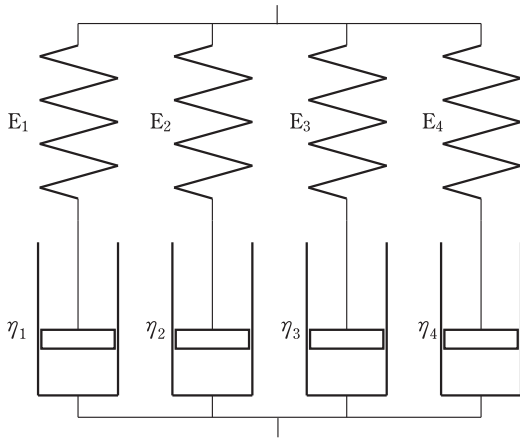


図6 8要素Maxwellモデル

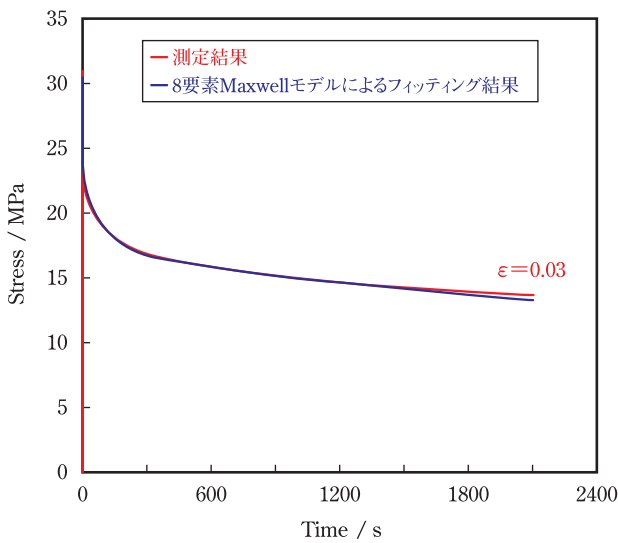


図7 実塗膜と8要素Maxwellモデルの応力緩和曲線の比較

モデルでは、実塗膜の応力緩和挙動を表すことができないことがわかる。代わりに、図6で示したような4つのMaxwellモデルを並列に組み合わせたモデルを考えると、(6)式は

$$\sigma(t) = \sum_{i=1}^4 E_i \epsilon \exp\left(-\frac{E_i}{\eta_i} t\right) = \sum_{i=1}^4 E_i \epsilon \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) \quad (8)$$

となり、これを先の実塗膜の応力緩和曲線に適用すると図7のように並列モデル数を多くすることで、より良くフィッティングすることができる。このとき得られたパラメータを表2に示した。この塗膜の応力緩和挙動は、 10^{-4} 秒から数秒の緩

表2 8要素Maxwellモデルでのフィッティング・パラメータ

緩和要素No. i	緩和時間 τ_i (s)	弾性率 E_i (MPa)	粘性率 η_i (MPa·s)
1	0.0001	555	0.056
2	0.0067	165	1.113
3	0.1170	150	17.566
4	1.7775	143	254.005

和時間を持つ力学モデルで説明することができる。これらのことは、塗膜には複数の緩和時間を持つ応力緩和メカニズム(分子構造分布)が含まれていることを表しており、どのような緩和メカニズムを塗膜が有しているのか解析することが塗膜の粘弾性評価において重要になると言える。例えばPCM(プレコートメタル)等のように塗装後に被塗物が高速で変形加工される場合、加工直後の塗膜の残留応力が小さいほど剥離やワレを起こし難いと考えられ、そのためには極めて速い緩和時間を示す粘弾性要素を有する塗膜物性が求められる。

3.1.2 クリープ&リカバリー測定

応力緩和測定と同様に塗膜のクリープ&リカバリー測定も伸張モードで測定されることが多く、短冊状の遊離塗膜の両端を固定し、一定温度の下、時間 $t=0$ で一定応力 σ を与えてひずみの時間変化 $\epsilon(t)$ を測定する(クリープ測定)。そして任意の時間経過後、与えていた応力を除去して回復するひずみの時間変化 $\epsilon_r(t)$ を測定する(クリープ・リカバリー測定)。クリープ測定時の粘弾性体としての応答をVoigtモデルで考えてみる(図8)。

Voigtモデルではバネとダッシュポットが並列に組み合わされているので、変形させた場合の両者のひずみは等しく、

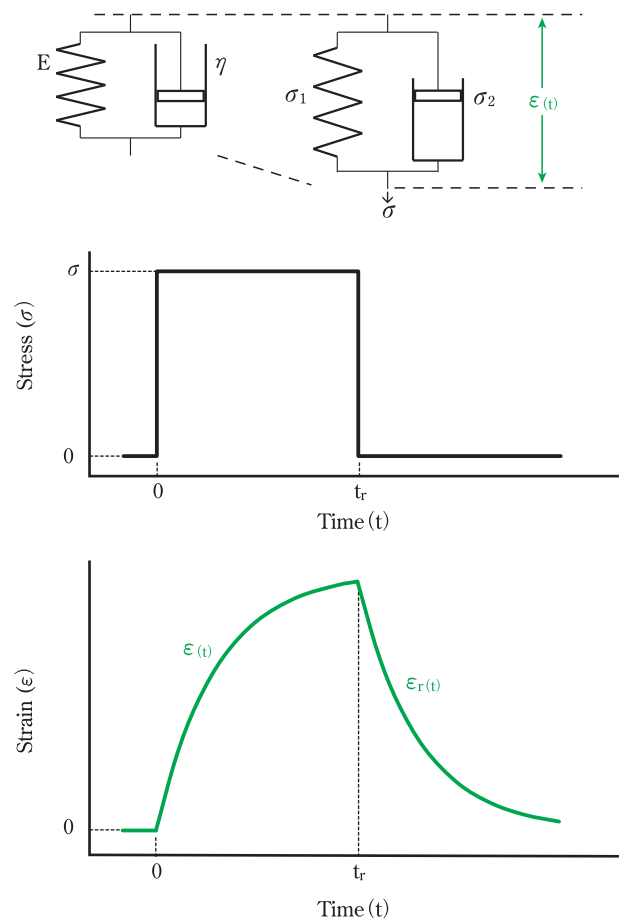


図8 Voigtモデルのクリープ&リカバリー

総説・解説

応力が異なる。それぞれの応力を σ_1 と σ_2 とすれば、全応力 σ は

$$\sigma = \sigma_1 + \sigma_2 = E\varepsilon + \eta \frac{d\varepsilon}{dt} \quad (9)$$

であり、 $t > 0$ では $\sigma = \text{一定}$ 、 $t \rightarrow \infty$ ではダッシュポットは伸びきった状態と同じと考えられるので $\varepsilon = \sigma / E$ となり、(9)式から

$$\varepsilon(t) = \frac{\sigma}{E} \left[1 - \exp\left(-\frac{E}{\eta} t\right) \right] = \frac{\sigma}{E} \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\lambda}\right) \right] \quad (10)$$

という関係式が得られる。ここで、 $\lambda = \eta / E$ で遅延時間と呼ばれる。

Voigtモデルのクリープ・リカバリーの挙動も同様に考えることができ、 $t = t_r$ において応力を除いた場合、ひずみ $\varepsilon_r(t)$ は(11)式に従ってゼロに近づく。

$$\varepsilon_r(t) = \frac{\sigma}{E} \left[1 - \exp\left(-\frac{t_r}{\lambda}\right) \right] \exp\left(-\frac{t-t_r}{\lambda}\right) \quad (11)$$

図9に2種類の塗膜のクリープ&リカバリー測定結果の一例を示した。前節の応力緩和で説明したのと同じく、実際の塗膜物性を単一の遅延時間を持つ粘弾性モデルだけでは表すことができないので、ここでは3つのVoigtモデルを直列に組み合わせたモデルで解析した結果を併せて図中に示した。このときの状態方程式は次式で表すことができ、得られたパラメーターを表3に示した。

クリープ

$$\varepsilon(t) = \sum_{i=1}^3 \frac{\sigma}{E_i} \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\lambda_i}\right) \right] \quad (12)$$

クリープ・リカバリー

$$\varepsilon_r(t) = \sum_{i=1}^3 \frac{\sigma}{E_i} \left[1 - \exp\left(-\frac{t_r}{\lambda_i}\right) \right] \exp\left(-\frac{t-t_r}{\lambda_i}\right) \quad (13)$$

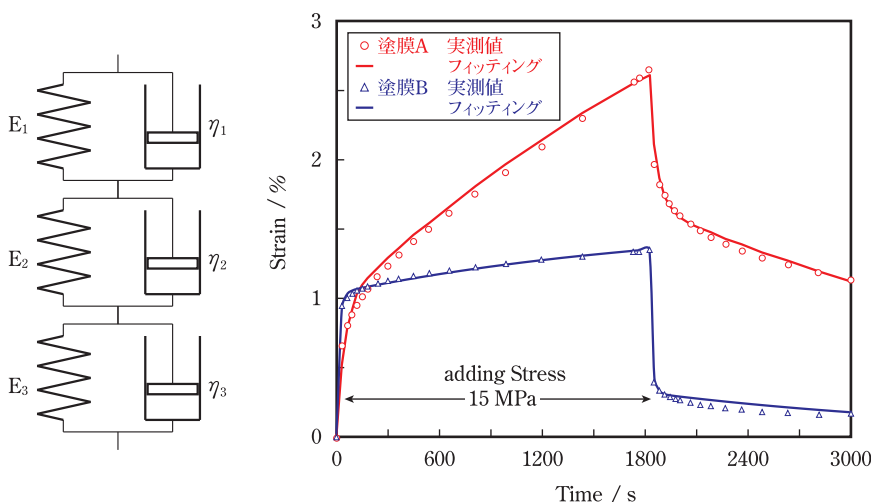


図9 実塗膜のクリープ&リカバリー曲線と6要素Voigtモデルでのフィッティング

表3 6要素Voigtモデルでのフィッティング・パラメーター

塗膜	遅延要素No. i	遅延時間 λ_i (s)	弾性率 E_i (MPa)	粘性率 η_i (MPa·s)
A	1	2	375.00	750
	2	45	16.48	742
	3	3000	4.11	12329
B	1	2	28.23	56
	2	20	29.48	590
	3	2000	28.43	56861

塗膜の上に重量物を置いたり、爪先で塗膜を押込んだりしたときに、どの程度の跡がつき、そして回復するのか等々の評価にクリープ&リカバリー測定は有効であり、例えば図9からでは、数十秒程度の比較的短い時間の応力負荷であれば塗膜Bの方が大きく変形するが、応力がそれよりも長い時間加え続けられると塗膜Aの方が大きく変形し、時間とともにその差が大きくなるのがわかる。これは、遅延時間の速い粘弾性要素 ($\lambda_1 = 2$ s) を比較すると塗膜Bの方がひずみ ($\varepsilon_1 = \sigma / E_1$) が大きい、すなわち応力に対し俊敏に変形できる割合が高いためであり、応力を取り除いた場合、塗膜Bの方が直後に回復できるひずみが大きいことも理解することができる。

それでは、これらの塗料を床に塗って、その上に家具を10年間置いた後に移動させた場合、できた家具の跡がどうなるのか今回の粘弾性測定結果から判断できるのだろうか。表3のパラメーターを用いれば(12)、(13)式から10年間にわたる塗膜の変形量とその後の回復量を算出することはできるが、おそらく実際の結果とは全く異なるであろう。その原因は、先にも述べたように、塗膜には複数の遅延時間(緩和時間)を示す粘弾性メカニズムが作用しているためである。今回の例ではMaxwellモデルおよびVoigtモデルを3つ組み合わせたものをそれぞれ挙げたが、実際には塗膜は非常に多くの緩和(遅延)時間を内在しており、塗膜の粘弾性的挙動は何桁にも及ぶ連続した緩和(遅延)時間分布を用いて表現すべきである。

図6および図9に示した力学モデルの粘弾性要素の組み合わせを無数にしたものをそれぞれ一般化Maxwellモデル、一般化Voigtモデルと呼び、実際の塗膜の力学モデルとして取り扱われている。従って、10年後に移動させた家具の跡を論じるためには、それと同程度のタイムスケールのクリープ試験を行い、塗膜の長時間側の遅延時間分布に関する情報を得なければならない。そこで、以降に述べる動的粘弾性測定から得られたデータに「時間-温度換算則」を適用すれば、比較的容易に短時間の測定で10年後の塗膜の粘弾性挙動

を論じることが可能になる。

3.2 動的粘弾性測定方法

3.2.1 ひずみと応力の動的挙動

物体に正弦ひずみを与えた場合、その物体が完全弾性体であれば、(1)式の関係から応力は図10(a)のようにひずみと同位相の波形を示し、その物体が完全粘性体であれば、(2)式の関係から図10(b)のように応力とひずみは90°位相のずれた波形を示す。そして、物体が粘弾性体であれば弾性と粘性の混合挙動を示すため、応力とひずみは図10(c)のように位相 δ が $0 < \delta < 90^\circ$ ずれた正弦波形となる。このときのそれぞれの波形は次式で表すことができる。

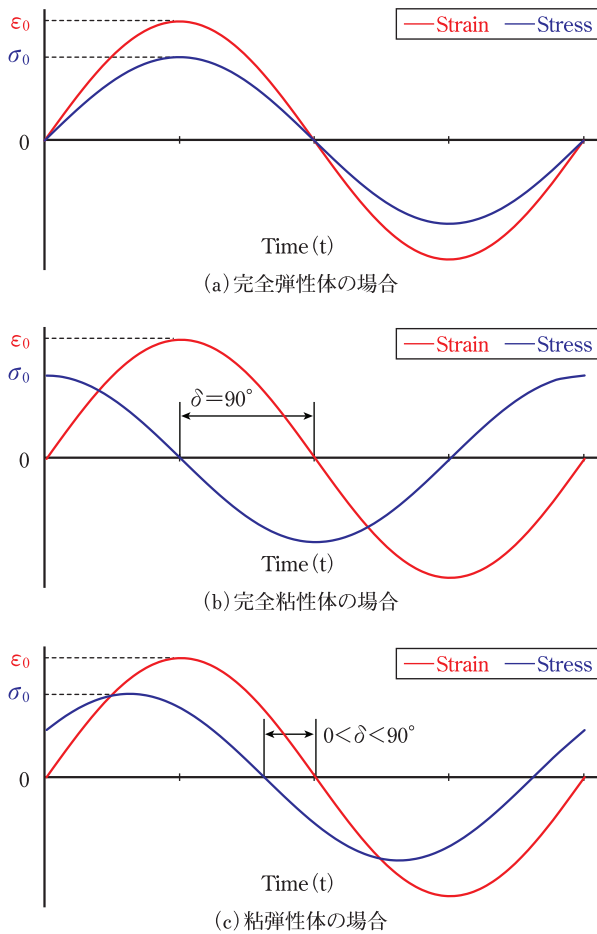


図10 動的ひずみと応力との関係

$$\epsilon_{(t)} = \epsilon_0 \exp(i\omega t) \quad (14)$$

$$\sigma_{(t)} = \sigma_0 \exp[i(\omega t + \delta)] \quad (15)$$

ここで、 i は複素数、 ω は角速度である。(1)式のHookeの法則が成り立つ場合の弾性率を複素弾性率 E^* とすれば、

$$E^* = \frac{\sigma_{(t)}}{\epsilon_{(t)}} = \frac{\sigma_0 \exp(i\omega t + i\delta)}{\epsilon_0 \exp(i\omega t)} = \frac{\sigma_0}{\epsilon_0} \exp(i\delta) \quad (16)$$

となり、 $e^{i\alpha} = \cos \alpha + i \sin \alpha$ から

$$E^* = \frac{\sigma_0}{\epsilon_0} (\cos \delta + i \sin \delta) \quad (17)$$

が得られる。 E^* はベクトルであるから複素平面上に表すと(17)式は

$$E^* = E' + iE'' = \frac{\sigma_0}{\epsilon_0} (\cos \delta + i \sin \delta) \quad (18)$$

となり、実数部と虚数部を対応させると

$$E' = \frac{\sigma_0}{\epsilon_0} \cos \delta \quad (19)$$

$$E'' = \frac{\sigma_0}{\epsilon_0} \sin \delta \quad (20)$$

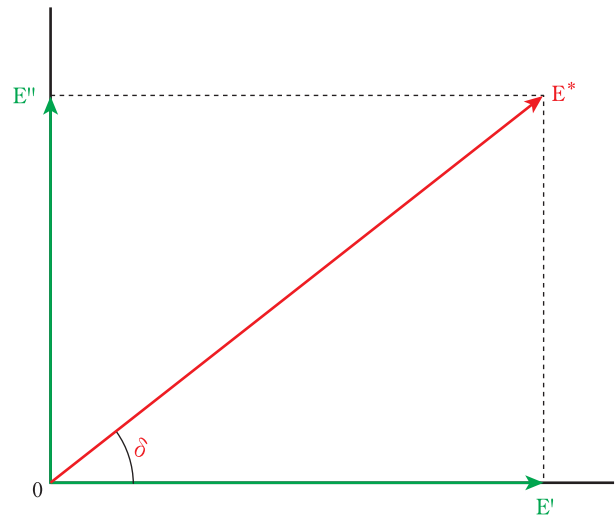


図11 複素弾性率と貯蔵・損失弾性率との関係

という関係式が得られる。これらの関係を図11に示したが、 E' が E^* の $\delta=0^\circ$ の成分を表し、 E'' が $\delta=90^\circ$ の成分を表していることがわかる。正弦振動に対し、ひずみと応力の位相差は弾性体であれば 0° 、粘性体であれば 90° であることから、 E' が弾性成分、 E'' が粘性成分をそれぞれ表していることになる。思い出して頂きたいが、弾性は変形エネルギーを貯蔵しているのに対し、粘性はそれを損失する。このことから、 E' は貯蔵弾性率、 E'' は損失弾性率と呼ばれ、塗膜の動的粘弾性測定により、振動に対するエネルギーの貯蔵・損失の評価が可能で、 E'' と E' の比をその指標として用いる場合もある。 E'' と E' の比は次式のように $\tan \delta$ となり、損失正接と呼ばれる。

$$\frac{E''}{E'} = \frac{(\sigma_0/\epsilon_0) \sin \delta}{(\sigma_0/\epsilon_0) \cos \delta} = \tan \delta \quad (21)$$

(18)式を書き換えると

$$E^* = E'(1 + i \tan \delta) \quad (22)$$

となるので、 $\tan \delta$ を損失係数(損失率)とも言う。

3.2.2 測定方法

塗膜の動的粘弾性測定は、写真1のように試料の両端をつかみ具で固定して引張モードで行われるのが一般的で、塗膜に正弦波の変位(あるいは荷重)を与え、応答する荷重(変位)と位相角を計測して、3.2.1で述べた原理から E' 、 E'' を求める。特に注意しなければならない点は、計測中に試験片が座屈しないように適切な静的荷重を設定することと、本測定手法が(1)式の関係が成り立つことを前提としているので、線形(応力とひずみが比例関係にある)領域内のひずみおよび応力で測定することである。測定装置は応力制御方式とひずみ制御方式に分かれ、メーカーにより呼称名が少しずつ異なるため、測定法の略称であるDMA (Dynamic Mechanical Analysis)が装置の通称として用いられている。また、現在市販されているDMAは多機能化されており、動的粘弾性だけでなく応力緩和やクリープ現象まで測定可能なものもある。

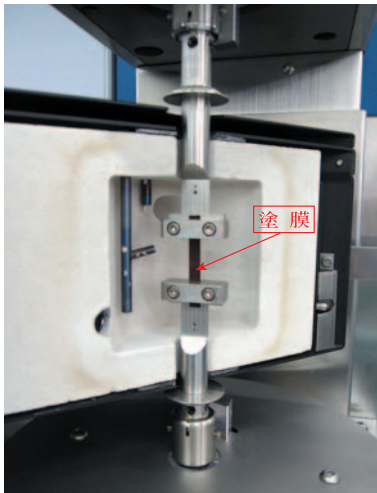


写真1 塗膜の動的粘弾性測定用治具(引張モード)

一般に塗膜の動的粘弾性測定では、1)一定周波数および一定温度における動ひずみ依存性測定、2)一定周波数および一定温度における時間依存性測定、3)一定温度における周波数依存性測定、そして、4)一定周波数における温度依存性測定が行われる。1)は塗膜の線形粘弾性領域についての情報が得られ、例えばある塗膜の複素弾性率のひずみ依存性を図12に示したが、この塗膜の場合、動ひずみが0.5%程度までは複素弾性率が一定であり、応力とひずみは線形性を保っている(Hookeの法則を満たしている)ことがわかる。それ以上のひずみがかわると塗膜が弾性的に変形できなくなり、一部が回復しない永久ひずみとなって複素弾性率は徐々に低下する。これは弾性限界と呼ばれ、塗膜の

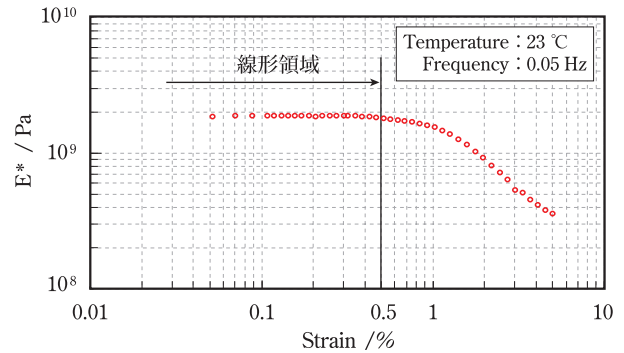


図12 複素弾性率のひずみ依存性測定例

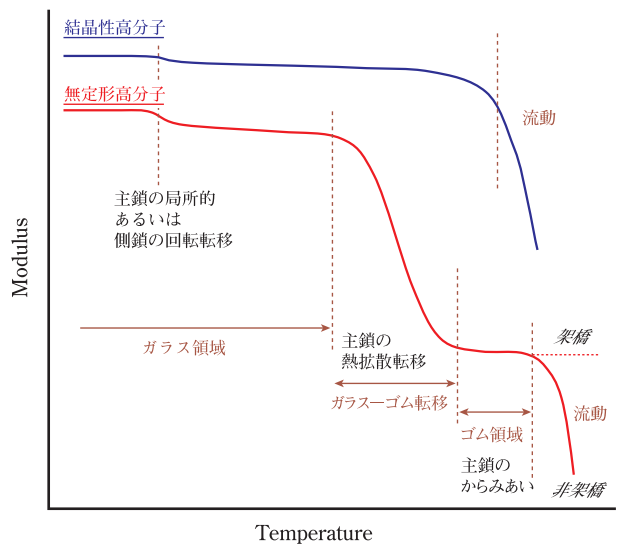


図13 高分子の弾性率-温度依存性模式図

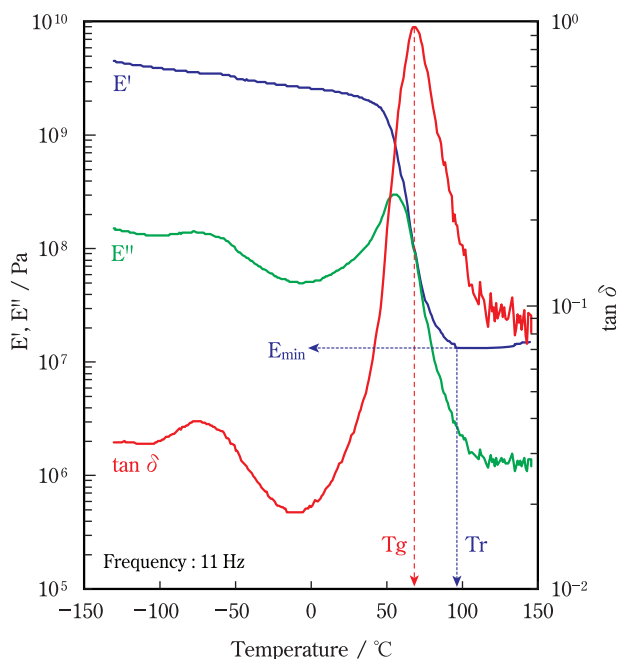


図14 架橋塗膜の動的粘弾性-温度依存性

弾力性や塑性変形の起こし易さの評価に適用される。2)は反応性追跡等の評価、3)については次章で述べるマスターカーブ測定のために適用される。4)は弾性率の温度特性から高分子の構造についての情報が得られるため、最も利用されている測定手法である。図13に結晶性および無定形高分子の弾性率と温度との関係を概略図で表し、図14に架橋塗膜の動的粘弾性-温度依存性測定結果の一例を示した。結晶性が高くなるほど分子間に働く力が強くなるため、温度に対する弾性率変化の割合が小さくなることや、架橋によりゴム領域が明確に現れて流動を起こさないこと等の知見をベースに、弾性率の温度依存性から塗膜試料の構造を評価することができる。

より具体的な例を挙げると、ガラス領域の貯蔵弾性率が高く、転移～ゴム領域での貯蔵弾性率の低下が小さい塗膜ほど結晶性が高いことや、転移領域での $\tan \delta$ 曲線の幅が広いものほど塗膜の基体樹脂成分に広い分子量分布や組成分布が存在すること等を温度依存性測定結果から定性的に比較評価できる。

さらに、塗膜の粘性要素の寄与が最も大きくなる温度として、 $\tan \delta$ 曲線が極大値を示す温度が得られ、この温度を塗膜の動的ガラス転移温度(動的 T_g)と定義し、塗膜の特性を表す重要な指標の一つとして多用されている。「ガラス転移温度」という単語の前に「動的」と入るのは、本測定法から得られるガラス転移温度が同じ塗膜であっても測定周波数により変動し、本来その塗膜固有のガラス転移温度と差が生じるためである。測定周波数により動的ガラス転移温度が変動する理由については、次章「時間-温度換算則」まで読み進めれば理解していただけたと思う。塗料分野では測定周波数に11 Hzまたは110 Hzを用いるのが一般的になっており、これから得られる塗膜の動的ガラス転移温度は、静的な

方法から求めた本来のガラス転移温度より20～40℃高い値を示すので、試料間でガラス転移温度を比較する場合は同じ条件で測定した値を比較しなければならない。(塗膜の静的ガラス転移温度を評価する手法は定伸張形応力緩和測定装置による熱収縮応力測定法⁷⁾等がある。)

また、ゴム領域での貯蔵弾性率の極小値 E_{\min} から、(23)式によって架橋間分子量 M_c を推定することもできる。

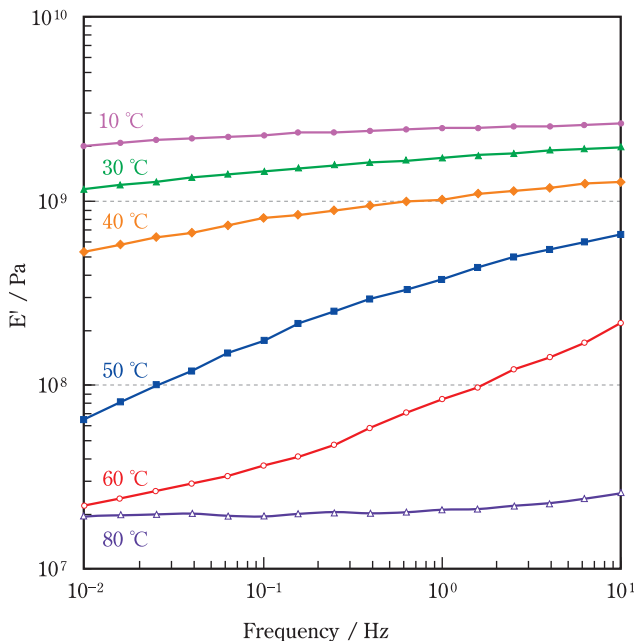
$$M_c = \frac{3\rho RT_r}{E_{\min}} \quad (23)$$

ここで、 ρ は塗膜の密度、 R は気体定数、そして T_r は貯蔵弾性率が E_{\min} の時の絶対温度である。

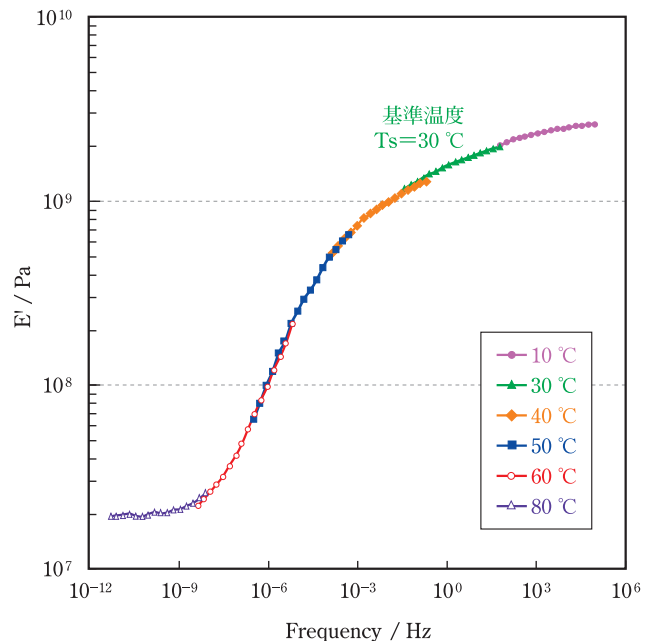
4. 時間-温度換算則

塗膜の物性評価において粘弾性測定が重要であると考えられる理由がこの時間-温度換算則にある。詳しくは参考文献に示した成書^{2),4)}を参考にさせていただきたいが、Tobolskyらにより、-80～50℃の種々の一定温度におけるポリイソブチレンの緩和弾性率の経時測定結果から、ある温度での測定データを基準にとり、それより低温での測定データを短時間側に、それより高温での測定データを長時間側にそれぞれ時間軸に沿って平行に移動させると、まるで長時間かけて測定したような滑らかな1本の緩和弾性率曲線が得られることが示された。さらにFerryらにより、多くの高分子物質(無定形、結晶性)および無機ガラス類にも広く適用できることが示され、その後の理論構築も進み、線形領域内での粘弾性特性については時間と温度が等価であることが明らかにされた。

図15(a)に塗膜の10～80℃で測定した貯蔵弾性率の周



(a) 貯蔵弾性率の周波数-温度依存性



(b) マスターカーブ

図15 時間-温度換算則

波数依存性測定結果の一例を示す。例えば30℃での測定データを基準として、10℃での測定データを右側(短時間側)に水平移動させ、40~80℃での測定データを左側(長時間側)に水平移動させると図15(b)のように一連の曲線が得られる。これは30℃における $10^{-12} \sim 10^4$ Hzの周波数範囲での貯蔵弾性率変化を表しており、時間-温度換算則により実測不可能な時間スケールでの塗膜の粘弾性を評価できることがわかる。この基準となったデータの測定温度を基準温度、合成して得られた曲線をマスターカーブとそれぞれ呼ばれる。

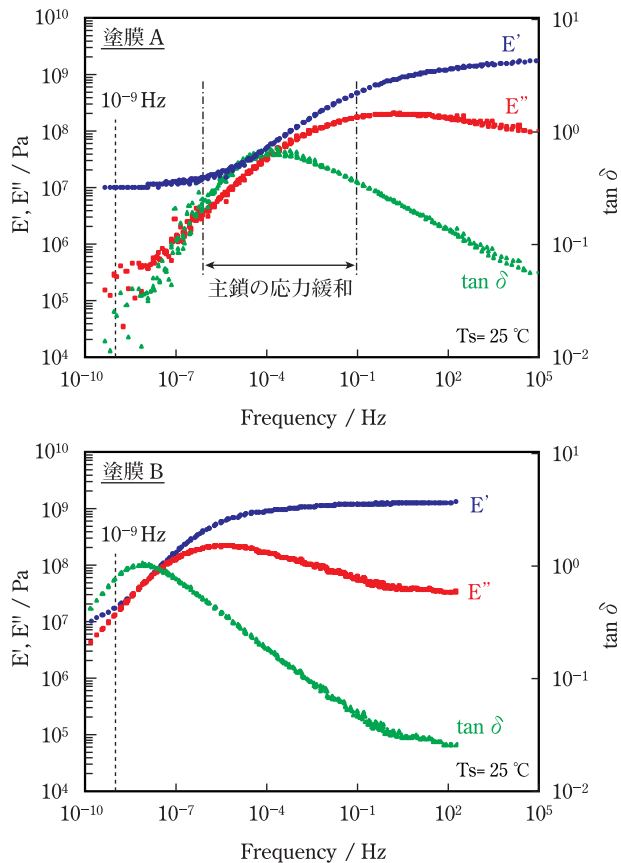


図16 塗膜のマスターカーブ

前章での「10年後に移動させる家具の跡を論じる」には、塗膜の遅延時間分布を知るために同じ時間スケールのクリープ試験が必要だと述べた。しかし、動的粘弾性のマスターカーブが得られれば、数学的近似解法により遅延時間分布や緩和時間分布を求めることが可能となり、より短時間の実験でまさしく「10年後に移動させる家具の跡を論じる」ことができる。この数学的近似解法については専門的すぎるため、本解説では取り扱わず、代わりにマスターカーブからその粘弾性的挙動を推定してみる。図16に2種類の塗膜のマスターカーブを示した。家具の重さによる10年間(≒ 0.3×10^9 s)の負荷を 10^{-9} Hzの動的応力を与えたものとして考えると、塗膜Aは弾性率の比較的低いゴム状態として応答し、塗膜Bは弾性率が塗膜Aよりは高いガラス-ゴム転移状態として応答することがわかる。これより、家具を移動させ

た直後の変形量(家具跡の深さ)は塗膜Aの方が大きいと判断できる。次に、塗膜の応力緩和は主にガラス-ゴム転移域(高分子主鎖の α 分散)で起こるため、マスターカーブの横軸を経過時間として見ると、塗膜Aが $10^{-1} \sim 10^{-6}$ Hz(10秒~12日)ですでに応力緩和してしまっているのに対して、塗膜Bはまだ緩和している途中であることがわかるので、凹み跡を戻そうとする駆動力である残留応力は塗膜Bの方が高いことが推定できる。しかし、塗膜Aはゴム状態(弾性が支配的)であることから、家具を移動させた直後に凹み跡が一部だがすぐに回復するのに対して、塗膜Bでは粘性(損失弾性率 E'')の影響が大きいため、凹み跡が回復するにしても時間がかかることも推定できる。

このように動的粘弾性のマスターカーブにより、実測の難しい長時間側の粘弾性挙動を評価することができる。同様に考えれば、極めて短い時間側の粘弾性挙動についても評価が可能であり、実測不可能な μ sec未満の衝撃力に対する塗膜のエネルギー貯蔵と損失の程度を見積もることができる。また、時間と温度が等価であり、低温側が高速変形に対応することから、例えば図14で示した動的粘弾性の温度依存性結果において、この塗膜が低温領域に高分子主鎖の局所的な転移または側鎖の転移(β 分散)による $\tan \delta$ (E''/E')ピークを示しており、衝撃エネルギー吸収性に有利であることが理解できる。

5. 塑性変形と破壊

2章で粘弾性を説明する際に「形態は異なるが塗料も塗膜も粘弾性体だ」と述べた通り、粘弾性評価に対する考え方は塗料でも塗膜でも全く同じである。しかし、塗膜は多くの高分子鎖が密に接しからみ合い、多くの場合、架橋反応により三次元ネットワークを形成しているために、塗料と比べて著しく流動性が制限されている。それゆえ、変形に対して自由度が少なく、塑性変形や延性・脆性破壊を考慮しなければならない。

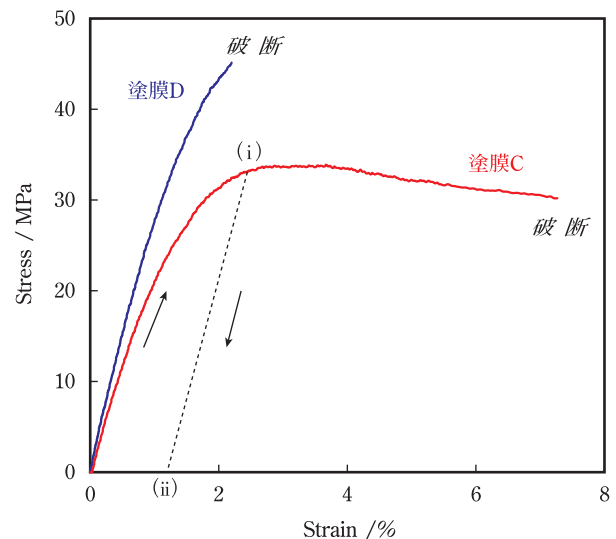


図17 塗膜の引張応力-ひずみ曲線

図17に、塗膜の特徴的な引張応力-ひずみ曲線を示す。ひずみが十分小さい場合、応力とひずみは可逆的な比例関係にある(線形領域)が、より大きなひずみを与えると非可逆的(非線形領域)となり、例えば図17の(i)点で外力を取り除くと点線(i)-(ii)に沿って弾性変形部分は回復するが、元に戻らない永久ひずみ(塑性変形)が生じていることがわかる。さらに大きなひずみを与えると塗膜は破壊に至るが、大きな塑性変形を伴い延性的に破断(塗膜C)したり、塑性変形は小さいまま脆性的に破断(塗膜D)したり、高分子材料の種類や顔料・フィラー等の種類、量、そしてその分散状態により塗膜の破断形態は大きく異なることが知られている。また、塗膜は粘性の性質も示すので、ひずみ速度により力学的挙動も異なる。図18に、引張応力-ひずみ曲線の引張速度依存性を示すが、引張速度の増加とともにヤング率が大きくなる(粘性の寄与が大きくなる)ことがわかり、さらに塑性変形破壊の傾向も引張速度により変わっていることがわかる。

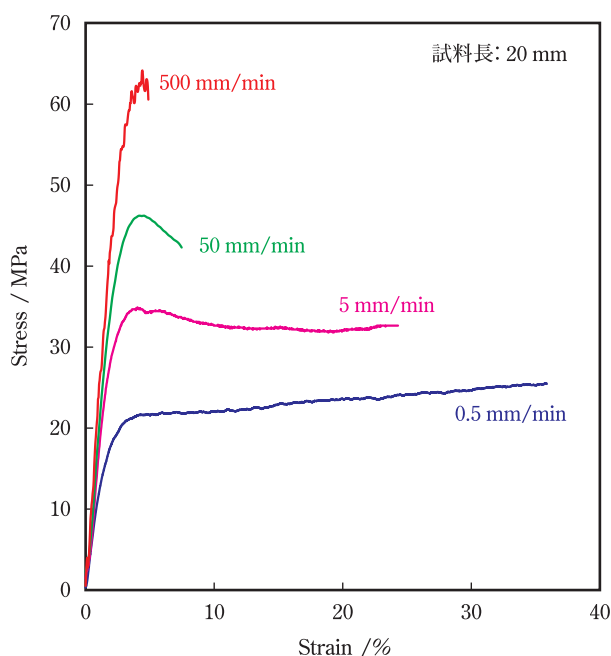


図18 塗膜の引張応力-ひずみ曲線の引張速度依存性

耐スリ傷性、耐衝撃性および加工性等々、塗膜の塑性変形や破壊現象を伴う性能を評価する場合、上で述べたように非線形物性は複雑に変化するため、直接的に評価するには塗膜が受ける応力・ひずみ・ひずみ速度を厳密に規定しなければならない。これはかなり困難な問題であるため、マスターカーブのような線形物性からの非線形現象の解析⁸⁾や、コンピューター・シミュレーションによる解析^{9),10)}が試みられている。

6. おわりに

本解説では、塗膜の物性評価の中でも基礎的なレオロジー評価に関する測定手法・原理等について述べた。一般にレオロジーの解説には数式が山のように現れるが、できる

だけ少なく、内容を理解するために必要なものだけを選び出すようにした。次号では、塗料(塗液)のレオロジー評価および塗料から塗膜への形成過程の評価手法について紹介する予定である。

参考文献

- 1) JIS K5600 塗料一般試験方法(2008)
- 2) 岡小天 編：“レオロジー入門”、工業調査会(1998)
- 3) 大柳康：“ポリマープロセッシング・レオロジー入門”、アグネ承風社(1996)
- 4) 中江利昭：“レオロジー工学とその応用技術”、フジ・テクノシステム(2001)
- 5) 日本レオロジー学会 編：“レオロジーデータ・ハンドブック”、丸善(2006)
- 6) 村上謙吉：“やさしいレオロジー”、産業図書(1993)
- 7) 藤谷俊英、信藤健一：塗料の研究、**110**、76(1985)
- 8) 原義則、森貴一、藤谷俊英：塗料の研究、**133**、9-17(1999)
- 9) 原義則、青木美樹：塗料の研究、**146**、16-21(2006)
- 10) 都井裕、朴哉炯、中井昇、原義則：日本機械学会論文集A、**71**[712]、1632-1638(2005)