

## コーティング材料評価技術の変遷

田中 丈之\*

筆者は1964年に塗料業界(日本油脂㈱)に入社し、1997年に現在の㈱エー・アンド・デイに移るまでの33年間にわたり、塗料の組成・物性・寿命評価業務に携わってきた。㈱エー・アンド・デイにおいては化粧品・粘接着剤・電子材料など多くのコーティング材料評価にも従事し、今年75歳となり嘱託にひいた。

嘱託になりあたりを見ると、50年にわたる多くの材料試験の興味ある資料が山積みになっている。気が付かないうちに、いろいろなコーティング材料に関係していたんだなと感心している。また、これら山積みとなっているデータを解析し直してみたいと思っている。

コーティング材料評価においては、意外と忘れられている特性がある。コーティング膜は必ず基材(被塗物)に付着している。この付着の膜物性への効果は非常に大きく、付着が強いとコーティング膜の物性は強くなる。そこで、これらの評価には物理的評価が有効である。これらに関係する試験機は50年間で大きく進展している。

ほとんどの消費財は、コーティングされることによって機能が向上する。その機能には

- ① 環境の腐食・劣化因子からの基材の保護
- ② 美粧性の付与
- ③ 特殊機能の付与

などがある。これらの機能は1層では達成しにくい場合が多い。自動車コーティングではたと

えば、車体金属の防錆機能、外部から飛んできた異物(例：石)による損傷防止、車体表面の色彩・艶(つや)とその耐久性機能等を発現する。

これらの性能を出すためには、付着性が強ければよいわけではない。付着した状態での物性が必要になる。

### 1. 液体コーティング材の評価

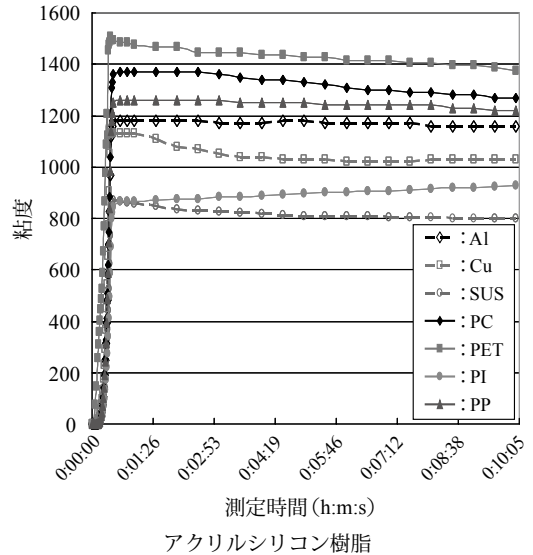
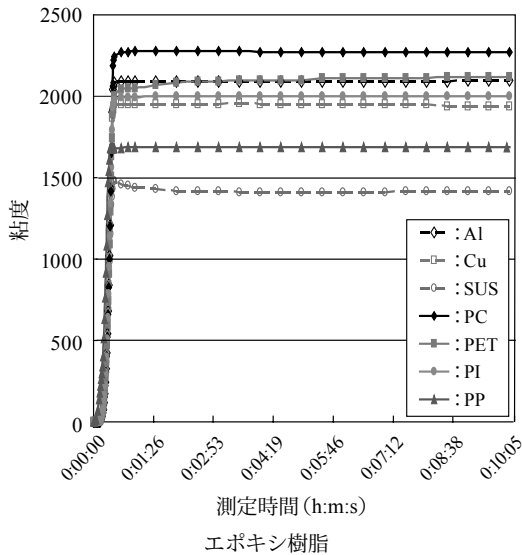
われわれが何も気にせず使う言葉に“粘度”がある。しかし、粘度で液体の流動特性を評価できるであろうか。液体の流動特性は粘性であり、粘性は官能的な特性である。これを数値的特性にしたのが粘度である。

第1図に、無溶剤型エポキシ樹脂とアクリルシリコン樹脂の粘度を、粘度計のセンサー種を変えた場合の粘度比較を示す。

粘度値の大小も、数値も異なっているが、この現象はセンサーの材質への試料の濡(ぬ)れの差が寄与している。この現象を使用した計測器が、電池の電極膜への電解液の濡れ性や浸透性の試験に活用されている。

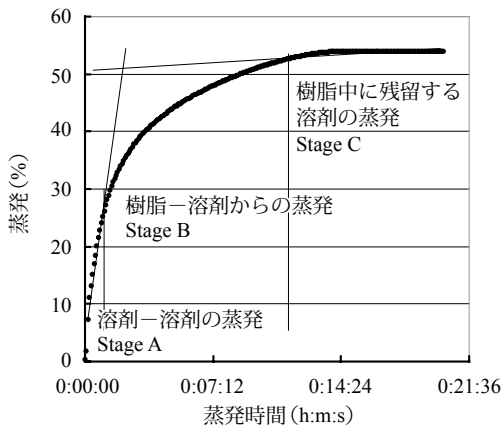
ところで、ほとんどの技術者は溶剤の蒸発を沸点で片付けてしまう。第2図に、電極膜の乾燥・硬化過程における溶剤の蒸発過程を示す。アルミニウム箔(はく)に実用膜厚を塗布し、それを高感度で試料部が直径80mmで30～200℃まで加温できる加熱天秤(てんびん：商品名MS-50 感度0.001% ㈱エー・アンド・デイ製)を用いて測定した。コーティング材料

\* たなか たけゆき ㈱エー・アンド・デイ



第1図 各種基材での粘度比較

注) Epoxy Resin : PC > PET = Al > PI > Cu >> PP >> SUS  
 Acryl Silicone : PET > PC > PP > Al >> Cu >> PI >> SUS



第2図 溶剤の蒸発過程

は塗布後セッティング工程で溶剤量を減少している。

塗布されたコーティング材料には、溶解に関係していない遊離溶剤とコーティング材料を溶解している溶剤とが存在する。このような系での蒸発は、①恒量蒸発過程、②内部律速過程、③膜中残留溶剤の3段階を取る。

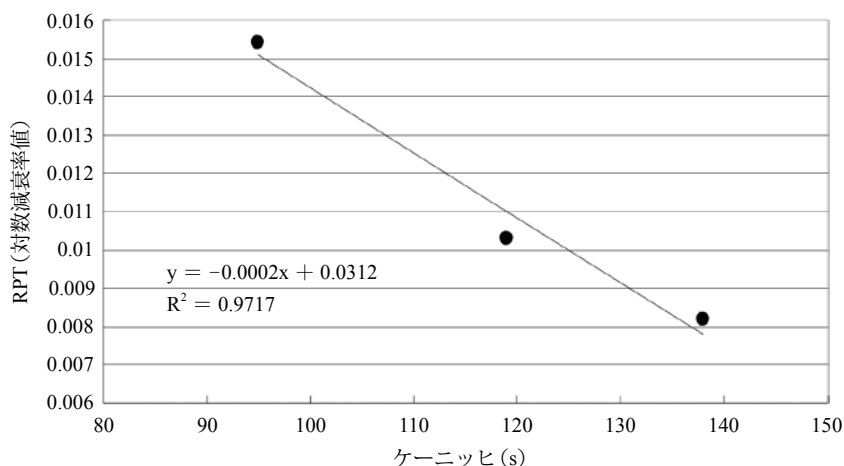
①の過程では、樹脂に溶解していないため、沸点に依存して蒸発する。しかも、多量に存在するため直線的に変化する。塗装後3～4分の領域である。次は、②の過程に寄与する溶剤の

蒸発である。この間の蒸発は、樹脂からの緩やかな蒸発である。この過程の領域は4～15分と長い領域である。最後に蒸発するのは③の過程で、蒸発量は非常に少ない。

①の過程で加熱を開始すると、溶剤蒸発による対流が非常に多く、後述する樹脂の絡合が安定してできず非常に変動する橋架けとなると共に、橋架け量も非常に少ない。ところが②の領域で加熱すると、穏やかな対流による橋架けの生成が多く、スムーズに起こる。③の過程に入ると、溶剤による対流効果がなく、熱運動による橋架けが考えられる。この運動は非常に少なく、橋架けに至らない実験結果が得られている。この技術は以前は計測されていなかったが、最近使用されるようになった。

## 2. 硬化過程の物性試験

硬化時間に対して物性がどのように変化するかは、硬化時間設計において重要なことである。かつては硬化条件(120℃×10分、120℃×20分、…)というように各ステップごとの塗装板を作成し、一般物性を測定して最適な硬化条件を選定していた。現在はISO・DIS 12013を用いることによって、容易に評価することができる。



第3図  
RPTとケーニッヒの  
相関

ISO 12013 は以前から使用されている ISO 1522 を改善，用途拡大されたともいえる方法である。ISO 1522 では，乾燥・硬化塗膜の上にシリンダー状エッジを持った剛体振り子を載せる。この剛体振り子に振幅を与え，振幅が半分になるまでの時間を計測する。塗膜が硬いと振動にブレーキがかからず，振幅が半減するまでに長時間を要することになる。すなわち，振幅の半減時間が長いことは，塗膜が硬いことを示す。

この方法が使用されたところはコンピュータが一般化しておらず，剛体振り子の運動を計測できなかった。また，振幅の半減時間は数十～数百秒を要する。そのため，昇温時間に限度があり，昇温しながらの試験は不可能である。

そこで，コンピュータ処理を導入して，振幅の減少を対数減衰率で取り出し，振幅の周期を読み取らせることにした。この装置が，剛体振り子型物性試験器 (RPT-3000W (株)エー・アンド・デイ製) である。この計測技術は ISO 12013 Part2 となっている。

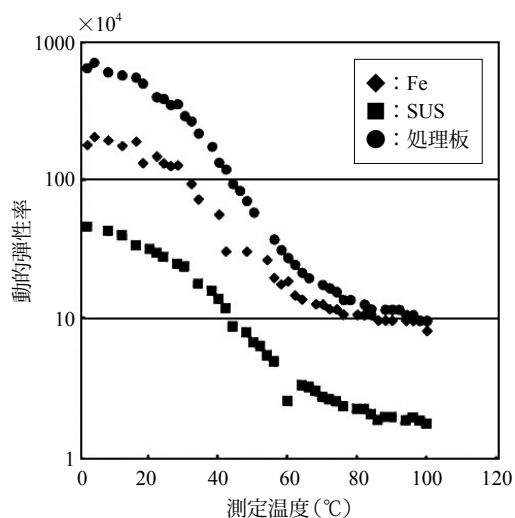
ISO 1522 での結果と ISO 12013 Part2 の相関図を，第3図に示す。非常に良い相関係数を示すことがわかる。乾燥・硬化塗膜ではエッジが膜中に入らないため，シリンダーエッジを載せて，加熱温度によって発生する塗膜表面の粘着での剛体振り子の振動減衰を利用する技術である。溶液状の試料ではエッジを試料中に埋め込むことが可能である。そこで，ナイフエッジを付けた剛体振り子を液体試料に入れる。試料はナイフエッジの側面に付着して液体試料が網

目を生成すると，それに合った弾性に沿う周期で運動する。すなわち，ナイフエッジによって乾燥・硬化過程に生成する網目の程度を読み取れる (ISO 12013 Part1)。

### 3. 乾燥・硬化膜の粘弾性挙動

コーティング膜は必ず被塗物に塗られている。硬化膜の粘弾性評価においてよく使う手法は，金属板に塗って乾燥・硬化し，金属から塗膜を剥(は)がし，遊離皮膜にして粘弾性挙動を測定する方法であるが，これは付着の効果を無視した方法である。

同一塗料で被塗物の異なる塗装系で，被塗物効果も合わせて測定可能な RPT-3000W でのデータを示すと，第4図のようになる。実用



第4図 E'の被塗物効果

的な物性評価には、付着による物性効果も重要な因子である。

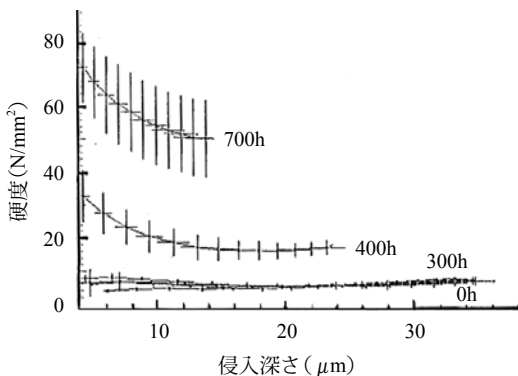
塗装系の硬さ測定では、硬度の異なる鉛筆で塗装面を擦(こ)り、傷つき状態で評価している。先に述べた ISO 1522 による方法もある。

一方、装置化された方法として、押し込み硬さ試験がある。これは、三角錐(すい)の圧子に連続的に荷重を増加・減少させ、荷重を掛けた状態での押し込み深さを計測する硬さ試験方法である。

従来はマイクロビッカース硬さ試験法のように、正四角錐のビッカースダイヤモンド圧子を試料表面に押し込み、除荷後の残留くぼみの対角線長さを顕微鏡で測定し硬さを求めていた。一方この方法は、ビッカース圧子に1マイクロNからステップ的に連続して荷重を増加し、その荷重下で表面からのくぼみ深さをナノメータ単位で直読し、硬さや物性を求める方法である。従来は測定が困難であった弾性皮膜や薄膜、硬化膜、不均質な表面層の硬さや物性測定が可能となる。塗膜の耐候性劣化の物性評価に利用されている。

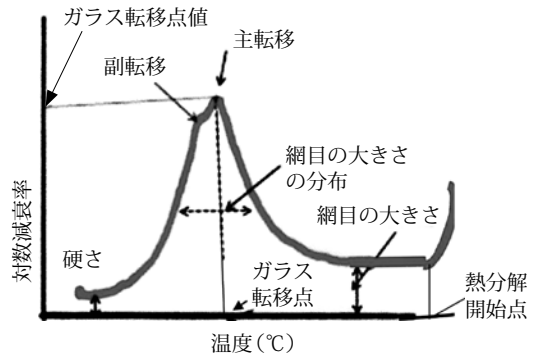
第5図に、フィッシャースコープ HM2000 で測定した軟質ウレタン塗膜のサンシャイン型促進耐候性試験機での劣化過程を、表面硬さで示す。促進時間が300時間までは表面硬さ(HM)に変化は見られないが、400時間では表面硬度に変化が見られ、700時間では急激に相当硬くなっている。

硬化塗膜を剛体振り子型物性試験機でシリ



第5図 耐候劣化塗膜の硬度

注 塗料名：軟質ウレタン塗膜(80 μm)  
促進試験機：サンシャイン型



第6図 硬化塗膜の物性

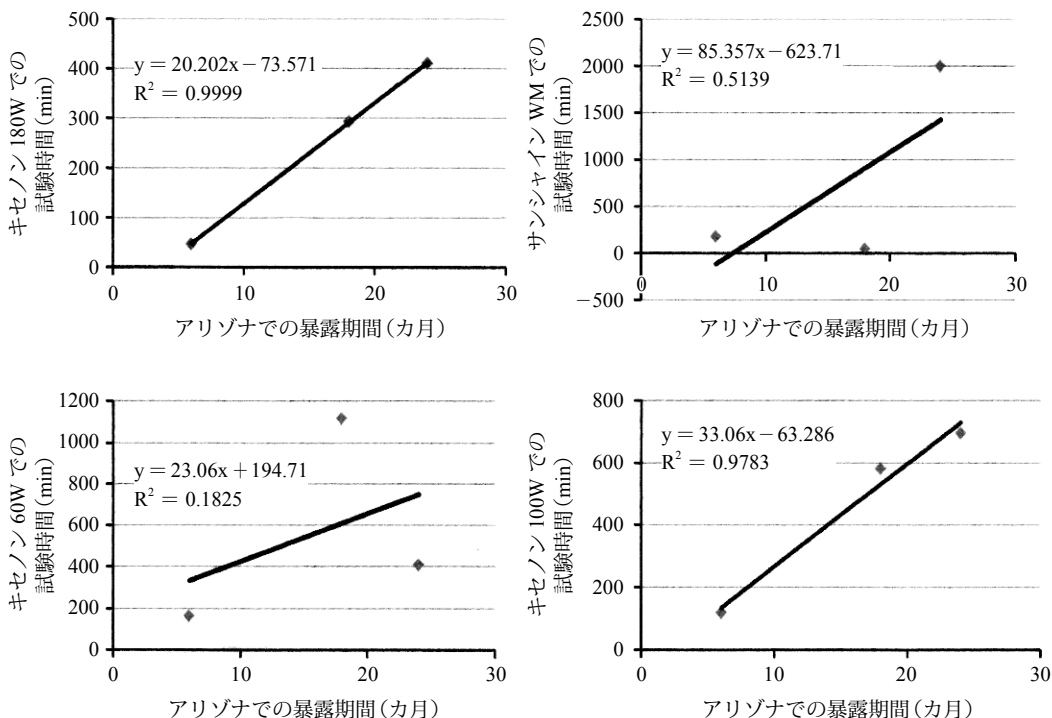
ンダー型エッジを用いて試験する方法が、ISO 12013-2 である。塗料タイプで温度範囲は異なるが、第6図に示すようになる。温度が高くなっていくと、塗膜の構造(側鎖, 主鎖構造)は運動を始める。この運動によって粘性が増大し対数減衰率は増加する。すべてが動き出すと粘性増加は一定になる。しかし、温度が上昇しているため、粘性は低下し、対数減衰率は減少する。そこで、できる頂点を示す温度がガラス転移点である。その後、構造は運動し低下していくが、網目によって動きは止まり一定の値を示す。塗膜の種類によって異なるが相当高温まで続く。その後、熱分解が起こり網目は切断する。それによって対数減衰率は上昇を始める。この上昇開始温度が耐熱温度であり、広い温度範囲で委譲される対数減衰率は網目の大きさになる。この値は耐候性劣化の解析において、劣化開始点での塗膜内部構造に起こる歪み発生時間検出に有効である。

#### 4. 耐候性試験技術

塗膜の重要な品質管理の1項目に耐候性劣化がある。耐候性は長期化し、その試験も相当長くなっている。したがって、劣化試験も長期化する。

そこで、紫外線照射強度を厳しくした試験機が使用されるようになってきた。実用的には使用される地域で使用される期間試験することが望ましいが、これは不可能である。そこで、試験機による試験法が用いられている。

一般的に相関性を論ずる時は天然暴露での劣化、たとえば光沢劣化を取り上げる。劣化の進行状況は、与えられた劣化条件によって異なる



第7図 耐候性相関図

る。

光沢劣化ならば、劣化条件によって起こるコーティング膜構造の初期歪(ひず)みの生成が最も早い劣化のシグナルである。劣化初期における橋架けの生成を追跡し、劣化因子によって橋架けの生成が止まり、切断に移る時間を検知することが最も早い検知である。屋外暴露によって光沢の劣化開始する時間との相関を求めると、第7図に示すように非常に良い相関で求められている。

## 5. 今後の評価技術

過去のデータは塗料が多かったが、接着剤、化粧品と材料は広がっている。また、変化はコンピュータによる評価項目の増加、評価の自動化、データの信頼性など多くのメリットをもたらした。しかし、コンピュータによる問題点も

ある。コンピュータ神話に頼らず、よく検討して問題のないことを確認すべきである。

塗膜にはこれからも多くの機能が付加される。いかにその機能を検知するかが重要である。コーティング膜には見落とされている物性特性がある。これらの意義を検討することにより、精度良い物性評価が可能となる。

### 《参考資料》

- 1) 田中丈之:「コーティング膜の物性と評価法」, 理工出版社, (1993)
- 2) 田中丈之:「The Measurement of Physical Properties of Coating Materials on Substrate Using Free Damped Oscillation Method」, Ver.100101
- 3) 片山繁雄:材料試験技術, 54 [2], pp.41 ~ 48 (2009)
- 4) 田中丈之:未発表資料