

## 薄鋼板上の塗装膜の内部摩擦測定

鈴木直樹, 風岡 修, 松井秀智, 佐藤市周, 小澤正邦, 鈴木 傑

名古屋工業大学 セラミックス基盤工学センター  
〒507-0071 岐阜県多治見市旭ヶ丘10-6-29

## Internal Friction of Painted Film on Thin Steel Sheet

Naoki Suzuki, Osamu Kazaoka, Hidetomo Matsui, Isshuu Sato,  
Masakuni Ozawa, Suguru SuzukiCeramics Research Laboratory, Nagoya Institute of Technology  
10-6-29, Asahigaoka, Tajimi, 507-0071, Japan

It was tried to measure an internal friction of film painted on a thin steel sheet by a forced torsional vibration method. From the measured data, the internal frictions of the only painted films could be obtained. The internal friction peaks of painted films appeared at the temperature range of 50°C to 70°C in 0.1 – 10 Hz though no peak of thin steel's own appeared, and shifted to the higher temperature side with increasing frequency. The activation energy obtained from the equation,  $\ln \omega = Q/RT$ , ( $Q$ : activation energy,  $\omega$ : frequency,  $T$ : peak temperature,  $R$ : gas constant), for relaxation was about 250 kJ/mol.

## 1. 緒言

塗料は一般的に高分子樹脂中に顔料を分散させた混合液である。そのレオロジー特性を把握するのは難しいが塗料の開発においては特に必要になっている。自動車の塗装工程でも混合液—噴霧粒子—塗着粒子—塗膜と状態を変えることもレオロジー特性を論じることを難しくしている。塗料組成と固化現象、噴霧粒子の形状と乾燥、造膜工程における高分子の架橋や揮発の関係などが絡み現象の把握を難しくしている。塗装後の塗膜のレオロジー挙動を把握することも困難にしているように思われる<sup>1)</sup>。自動車の塗装では形成された塗膜についてその膜を物理的に剥がしたり化学的な処理により塗膜を取り出し評価する方法が実施されている。しかし、いずれの方法も塗膜状で明確に論じるのは難しい。それは、表面及び内部の物理的、化学的なダメージが非常に大きい計測されたデータでのバラツキが大きくなり、しかも実状と異なる結果を得ることになるからである<sup>2-7)</sup>。

そこで、今回は薄鋼板上に塗装膜を形成し、塗着の状態をそのまま維持しながら、内部摩擦を測定し塗膜自身の緩和の情報を得られるか否かを検討したので、その結果について報告する。

## 2. 実験

## 2.1 試料

塗膜作製のための塗料については2液混合形ウレタン透明塗料を用いる。主溶剤(クリアーベース)はアクリルポリオールで平均分子量は17000, ガラス転移温度は60°C, 樹脂水酸基価は82である。硬化剤にはヘキサメチレンジイソシアネート( $C_6H_{12}N_2O_2$ )を使用した。試験体の作製については、厚みの均一なバネ鋼薄板(旭ゲージKK製)を塗着面として塗料を塗布し、室温で乾燥し試験体とした。実際にはバネ鋼の厚さ0.01mmのものを40mm×5mmの大きさに加工し、その上に刷毛で塗装した(Fig.1)。バネ鋼上に塗装した乾燥後の膜厚は~0.2, ~0.8mmであり、この2種類の塗膜のものを今回の測定用試験体とした。

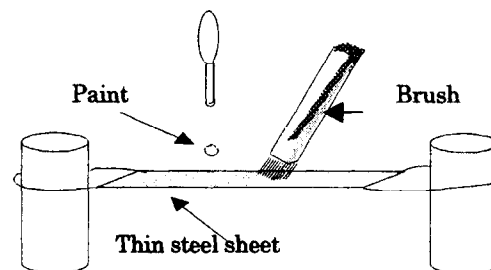


Fig.1 Painted specimen on the thin steel sheet.

### 2. 2 粘性測定

塗料の粘性測定は、粘弾性測定装置（二重円筒型，MR-500，レオロジ社製）を用いて塗料作製後1～4時間までの粘性変化を剪断速度 $10\sim 210\text{s}^{-1}$ の範囲で測定した。また、測定は3回繰り返し再現性を確認した。粘性測定時の温度は $20\pm 1^\circ\text{C}$ とした。

### 2. 3 内部摩擦測定

前述の粘弾性測定装置の試験体固定治具を平板固定用に換え、2種の塗装試験体について強制振り振動法により内部摩擦を測定した。

実際の測定では塗装試験体に振り振動を与え（最大振れ角 $2^\circ$ ）、周波数及び温度を変化させ遅れ角  $\tan\delta$  を求めた。周波数は、 $0.1\sim 10\text{Hz}$ 、温度域は、 $-100^\circ\sim 130^\circ\text{C}$ の範囲で測定した。また測定時の温度変化による伸びは試験体が撓まないように荷重を掛け調整した。

## 3. 結果及び考察

### 3. 1 粘性の時間変化

塗料作製後の時間経過に対する粘性変化をFig. 2に示した。図より塗料はほぼニュートン流動を示すが4時間経過後からは粘性が増加し、しかも剪断速度の増加と共に粘性が減少する、shear-thinning現象を示すことがわかった<sup>1)</sup>。作製後3時間を越えてから急激に粘性が上昇していることから、時間経過とともにウレタン結合による架橋の影響がでてくるものと考えられる。

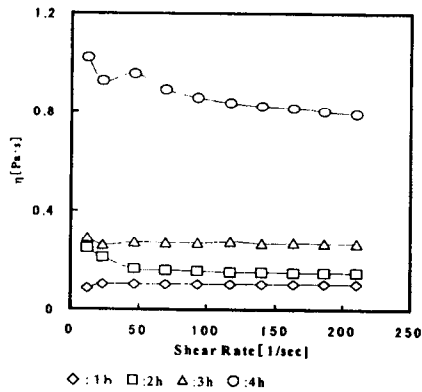


Fig. 2 Viscosity of paint at each passage time after preparing.

### 3. 2 内部摩擦

塗装試験体の内部摩擦の測定結果をFig. 3, 4に示した。内部摩擦は $50\sim 70^\circ\text{C}$ 付近に明らかな変化を示すピークが現れた<sup>2)</sup>。しかも、周波数依存がみられ、周波数が高いほどピークはより高温側に表れた。

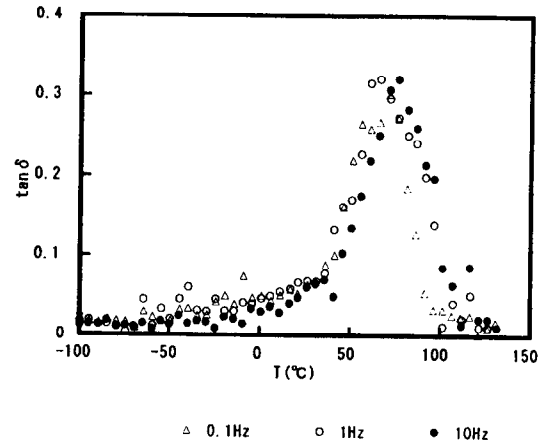


Fig. 3 Internal friction of painted film (0.2mm in thickness) on a thin steel sheet.

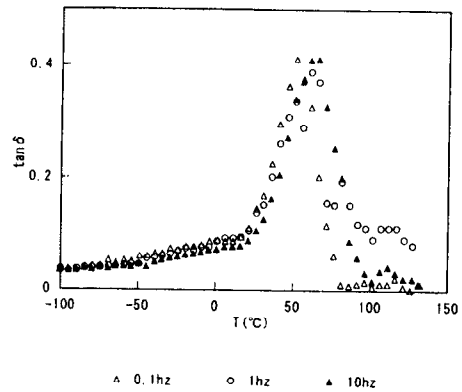


Fig. 4 Internal friction of painted film (0.8mm in thickness) on a thin steel sheet.

次にピーク温度 ( $T$ ) と周波数 ( $\omega$ ) とより、緩和時の活性化エネルギー ( $Q$ ) を、 $\ln\omega = (Q/R) \cdot (1/T)$ 、で求めてみると約 $250\text{kJ/mol}$ であった。なお  $R$  はガス定数を表す。そこで、これらのピーク及び得られた活性化エネルギーが塗膜の緩和挙動を表しているか否かを調べるため、塗料を型に流し込み、乾燥後切り出し、研磨して $1\text{mm}$ 厚の板状試験体を作製し内部摩擦の測定を試みた。結果をFig. 5に示した。

図より、 $70^\circ\text{C}$ 付近に明らかな内部摩擦のピークが表れることが判明した。さらにバネ鋼板のみの内部摩擦を測定してみた結果をFig. 6に示した。今回の測定温度範囲、 $-100^\circ\text{C}\sim 130^\circ\text{C}$ 間では内部摩擦は $\sim 0.01$ 以下でほとんど変化せず、従って、周波数依存性及び温度依存性を特に持たなかったとみなせる。つまり、 $70^\circ\text{C}$ 付近にも特に変化は見られず、今回の温度範囲内ではバネ鋼板の内部摩擦は小さく、しかも緩和機構の変化もないものとみなすことが出来る。従って、今回のバネ鋼板に塗布した試験体の測定結果は塗膜の内部摩擦の挙動を表していて、実状にあった塗装膜の内部摩擦の挙動データを得る測定法となるものと考えられる。

#### 4. 総 括

薄い塗膜の力学的特性を調べる一環として、支持材として用いた0.01mm厚バネ鋼上に塗装した試験体について強制振り振動法により内部摩擦測定を試み、塗膜の内部摩擦データを得ることが出来た。即ち、塗膜に全く化学的、物理的な処理をせずに実状の塗装膜の力学緩和挙動を評価できることが判明した。今回の内部摩擦測定により以下のことがわかった。

- (1) 周波数0.1~10Hz域では50~70℃にピークが表れ、周波数が高くなる程ピークはより高温側に移行したが、これは塗膜自身の内部摩擦挙動であることがわかった。
- (2) 内部摩擦のピーク温度と周波数とから、塗膜の緩和時の活性化エネルギーを求めると、約250kJ/molであった。

#### 参考文献

- 1) 永沼俊二, 桜井徹男, 高橋勇蔵, 高分子化学, 29, 105 (1972).
- 2) R.Watanabe, T.Amari, Y.Otubo, J. Appl. Poly. Sci., 29, 57(1984).
- 3) 大坪靖文, 甘利武司, 渡辺鋼市郎, 日本レオロジー学会誌, 12(3) 131 (1984).
- 4) G.W.Becker, G.W.Dikie, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 25, 289(1986).
- 5) R.S.Yamazaki, Off.Dig.35, 992(1963).
- 6) 今井丈夫, 大川敏男, ; 色材協会誌.38, 425(1963)
- 7) K.Shibata, S.Besecke, S.Sato, 4th Asia-Pacific Conference, On Advanced Coating, Ink, and Adhesive Technology (May 1994) PRA Hong Kong.

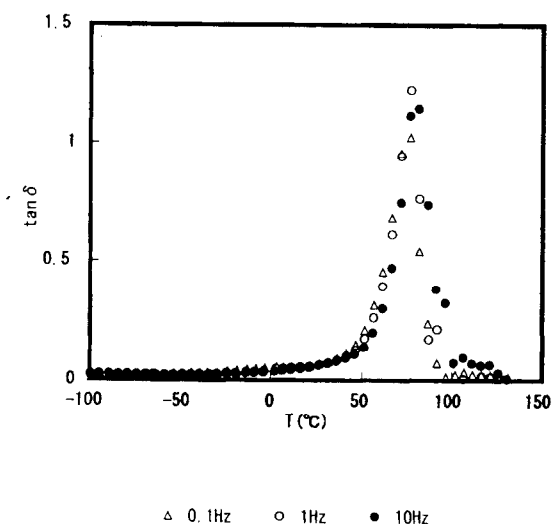


Fig. 5 Internal friction of paint cake.

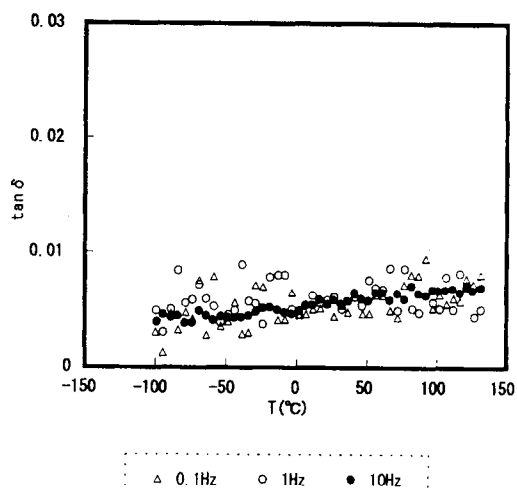


Fig. 6 Internal friction of thin steel sheet.