

# 基準認証研究開発事業「剛体振子による塗料と塗膜の物性測定方法の標準化」

ISO/TC35/SC9 国内委員会事務局  
財団法人 日本塗料検査協会  
調査研究部 井上温雄

## 1. はじめに

昨年8月に経済産業省の基準認証研究開発事業「剛体振子による塗料と塗膜の物性測定方法の標準化」の委託を(財)日本塗料検査協会が受けた。TC35/SC9 国内委員長の上田隆宣氏(日本ペイント(株))にリーダーをお願いし、TC35/SC9/WG23 委員を中心に SC9/WG 委員の協力を得て、日本ペイント(株)、関西ペイント(株)、大日本塗料(株)、(株)トウペ、(財)日本塗料検査協会が試験機関となり、ISO への規格提案を目指して活動を行っている。今回は、平成18年度の活動の成果を紹介する<sup>1)</sup>。



図1 ISO 1522 測定装置

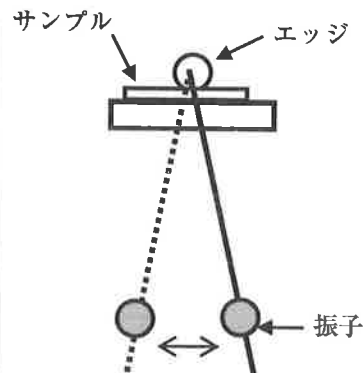


図2 測定部概略

## 2. 背景と目的

今回、ISOに規格提案を目指す測定方法は、試料(塗膜)の上に乗せた振子の振幅が減衰する様子(自由減衰振動、Free-Damping-Oscillation)を試料の温度を昇温させながら、様々な温度条件で塗装塗膜の物性を定量的に測定する方法である。

自由減衰振動から塗膜の硬さを評価する方法はISO 1522で既に標準化されている。この方法は、標準条件(23 ± 2°C、50 ± 5% RH)で、一定の振幅範囲の減衰に要する時間を測定し、塗膜の硬さとしている。測定装置と測定部概略は、図1と図2の通りである。

ISO 1522の測定方法は、一定の振幅範囲の減衰に要する時間を測定するために、迅速さに欠け、塗膜硬さの温度依存性の評価には適さない。また、ISO規格には塗料の硬化挙動を評価する方法はないので、下記の剛体振子の自由減衰振動測定方法を標準化し、ISO規格にすることを目的としている。

### その1: 素材上の塗膜の熱的性質(硬度)の測定方法

塗装板上で塗膜の温度を変え、各温度における剛体振子の自由減衰振動から得られる対数減衰率より塗膜の熱的性質(硬度)を測定する方法。

### その2: 素材上に塗布した塗料の熱硬化特性の測定方法

塗料を塗装した塗装板の上に剛体振子を置き、加温しながら、振子を振動させ、温度と対数減衰率の変化から塗料の硬化特性を測定する方法。

対数減衰率 $\lambda$ は、式(1)により求め、装置の概略図と振子の自由減衰振動変化の例は、図3と図4の通りである。

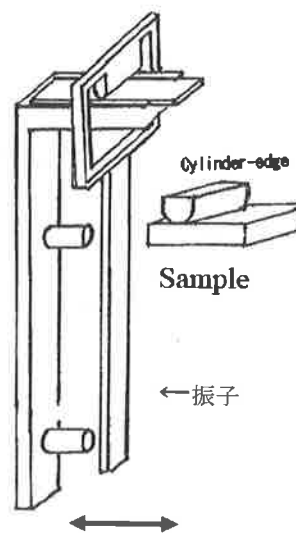


図3 剛体振子装置概略図

$$\text{対数減衰率 } \lambda = \ln(Y_1/Y_3) \quad (1)$$

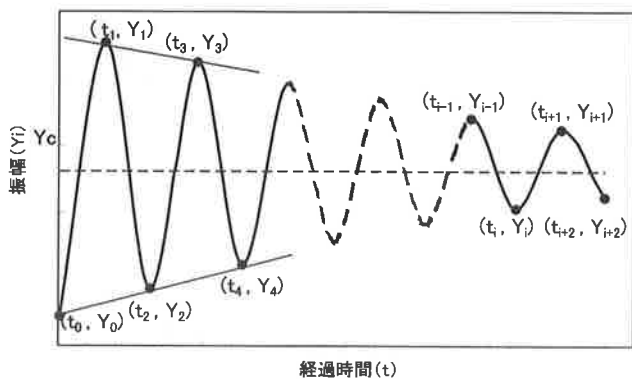


図4 振子の自由減衰振動変化

### 3. 課題

剛体振子による塗膜の物性測定の実理は、日本では昭和30年以前より塗料業界において慣用の振桿硬度計として利用されてきた。

昭和30年代初頭に東京工業大学の井上らが振桿硬度計を電気恒温槽の中に入れて振動の対数減衰率と温度の関係を追跡し、塗膜のガラス転移温度の評価を試みた<sup>2),3)</sup>。この結果、塗膜の粘弾性測定の実用簡便法として振桿減衰法が確立された。その後、牛尼らが剛体振子の自由減衰振動により塗膜形成過程の粘弾性の変化を測定する装置とその解析方法を確立した<sup>4),5)</sup>。元日本油脂㈱の田中らは、振桿や圧子の形状を工夫し、さらに試料温度の設定や対数減衰率の評価演算を自動化し現在の装置形態に至っている。装置が自動化された結果、ダイナミックに対数減衰率の変化が追跡できるようになり、塗膜の熱硬化過程の追跡にも剛体振子が利用されるようになった<sup>6),7)</sup>。

しかし、規格化に際して下記のような課題があり、㈱エー・アンド・デイから剛体振子型物性試験器(写真1 RPT-3000W)の貸出を受けて研究開発を行うこととした。

- (1) 装置や手順の詳細が塗料メーカーによって異なっている。既製品として入手可能な剛体振子装置により実施可能な範囲内で標準化が可能か検証する必要がある。
- (2) 塗膜の熱的性質(硬度)の測定方法においては、ISO 1522との相関性を見極めるために振幅減衰時間と対数減衰率の相関性の検討を行なう。
- (3) 剛体振子の測定原理である自由減衰振動が対数減衰(線形挙動)する範囲を把握し、対数減衰率を求める標準条件を定める必要がある。
- (4) 本測定方法の特長が国際的によく知られているとは言えない。規格提案が採用されるためには、5カ国以

上の賛同国が必要になるため、欧州、中国などへ本測定技術を紹介し、測定機器を貸出し、関連技術の紹介を行っていく必要がある。



写真1 剛体振子型物性試験機の例

### 4. 検討項目と結果

#### 4.1 ISO 1522 塗膜硬度と対数減衰率の相関性確認

ISO 1522の塗膜硬度は、以下の理論的展開によって、対数減衰率の逆数の一次関数として表すことができる。

ISO 1522の塗膜の硬さは「一定の振幅の減衰量に要する時間」で表示される。

自由減衰振動において振幅の時間的变化は式(2)で表される。

$$\ln Y = -\beta t + \ln Y_0 \quad (2)$$

Y : 振幅 Y<sub>0</sub> : 初期振幅

β : 減衰常数 (= λ f d) t : 時間

λ : 対数減衰率 f d : 周波数

従って、一定の振幅の減衰量(振幅 Y<sub>a</sub> から Y<sub>b</sub>)に要する時間は式(3)となる。

$$\begin{aligned} \ln Y_a - \ln Y_b &= \\ (-\lambda f d t_a + \ln Y_0) - (-\lambda f d t_b + \ln Y_0) &= \lambda f d (t_b - t_a) \quad (3) \end{aligned}$$

ln Y<sub>a</sub> - ln Y<sub>b</sub>は規定の減衰量で一定であるのでKとし、減衰に要する時間をΔt (= t<sub>b</sub> - t<sub>a</sub>) とすると式(3)は式(4)となる。

$$\begin{aligned} \lambda f d \Delta t &= K \\ \downarrow \\ \Delta t &= (K / f d) \times 1 / \lambda \quad (4) \end{aligned}$$

硬質のプラスチックの自由減衰振動において f d はほぼ一定と見做せると仮定するとカッコ内は定数となり、λの逆数はΔt(減衰に要する時間)に比例する。

そこで、対数減衰率をパラメーターとした塗膜硬度とISO 1522の塗膜硬度との相関性を確認するために、下記に示す試験装置と測定試料を用い検討を行った。

#### 4.1.1 試験装置

##### (1) 剛体振子物性試験機 (FDOM)

剛体振子 : FRB-300  
 エッジ : RBP-040 (円筒形エッジ)  
 試料台 : CHB-100

##### (2) ISO 1522 測定装置

使用振子: ケーニヒタイプ、ペルソズタイプ

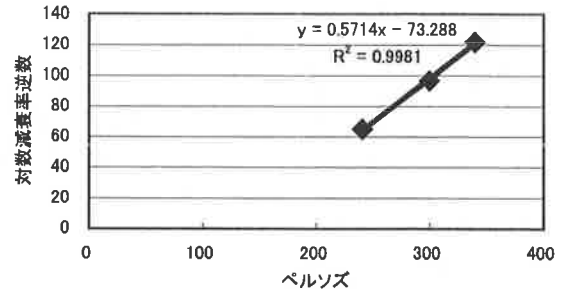


図6 ペルソズと対数減衰率逆数の相関性

#### 4.1.2 測定試料

表1 FDOM用試験板

試験板	鉛筆硬度	膜厚 (μm)			摘要 メラミン/アルキド比
		-1	-2	-3	
A	2 H	26	25	22	35/65
B	H	23	26	27	30/70
C	2 B	15	15	17	15/85

素材: ボンデ鋼板 (0.6 × 20 × 50mm)

#### 4.1.3 試験結果

##### (1) ISO 1522 塗膜硬度と対数減衰率の相関性確認

ISO 1522 (減衰時間) と剛体振子 (FDOM) により得られた対数減衰率の測定結果を表2の通りである。ISO 1522 塗膜硬度と対数減衰率の逆数は、図5～図6に示すように良好な相関性を示している。

表2 ISO 1522 塗膜硬度と対数減衰率

試験片	ケーニヒ (秒)	ペルソズ (秒)	FDOM: 対数減衰率とその逆数	
			λ	1/λ
No.1	138	340	0.0082	122
No.2	119	300	0.0103	97
No.3	95	241	0.0154	65

ISO1522 塗膜硬度、対数減衰率: n=3 の平均

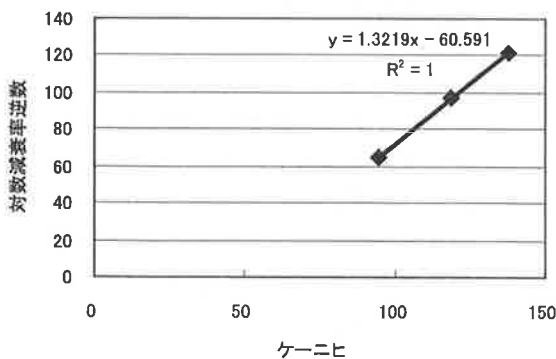


図5 ケーニヒと対数減衰率逆数の相関性

#### 4.2 塗膜の素材上での熱的性質 (硬度) の測定例

下記の条件で、3枚の塗装板を作成し、塗装板を昇温させながら対数減衰率の測定を行った。測定結果は、図7の通りである。対数減衰率の変化が極大となる変異点の温度の再現性は良好であるが、対数減衰率は、必ずしも再現性が良好とはいえない。この原因は、恒温恒湿室で測定していないためと考えている。

##### (1) 塗装板作成条件

素材: ボンデ鋼板 (0.6 × 20 × 50 mm)

塗料: メラミンアルキッド樹脂系塗料

塗装: 専用塗布具 (PCT-100) を用いて塗装した。

硬化: 135°C に設定したオープンに入れて、20分間放置した。

##### (2) 剛体振子物性試験機 (FDOM)

剛体振子: FRB-300

エッジ: RBP-040 (円筒形エッジ)

試料台: CHB-100

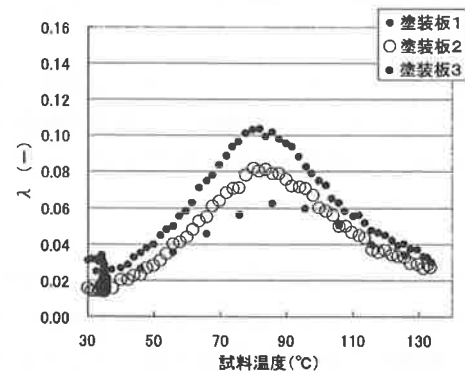


図7 対数減衰率λの温度依存性 (10°C/min)

#### 4.3 塗料の素材上での熱硬化特性の測定例

素材上に熱硬化性塗料を塗布し、その上にナイフエッジの剛体振子を乗せて対数減衰率の温度依存性を測定した。測定結果は、表3及び図8の通りである。対数減衰率が急激に増加する温度を硬化開始温度として定義したが、硬化開始温度の再現性は良好であった。

表3 硬化開始温度

検討機関	塗料の種類	硬化開始温度 (°C) n=3		
大日本塗料(株)	1; アルキドメラミン塗料	133	131	132
	2; アクリルメラミン塗料	127	128	131
	3; アクリルウレタン塗料	164	167	166
日本塗料検査協会	4; アルキドメラミン塗料	107	107	107

測定条件：35°Cで10分キープの後、10°C/minで直線昇温

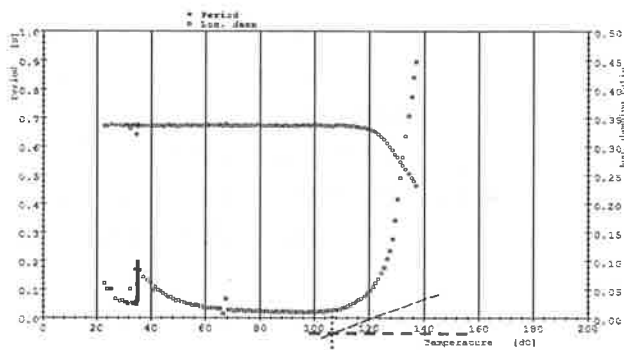


図8 対数減衰率λ vs. 温度 プロット

(1) 剛体振子物性試験機 (FDOM)

剛体振子 : FRB-300

エッジ : RBE-160(ナイフエッジ)

試料 : ポンデ鋼板 (0.6 × 20 × 50mm) に  
塗布液膜厚 100 μmを塗装

5. 結論

今回提案している剛体振子による塗膜の対数減衰率の逆数値(塗膜硬度のパラメーター)は、同じ原理を用いたISO 1522の塗膜硬度(減衰時間)と相関性は良好である。今回報告した試験装置で標準的な治具、手順により、温度を変化させての硬度の測定や硬化開始温度の測定の再現性が良好であることを確認し、本測定方法の標準化の見通しを得ることができた。また、今回は報告を省略したが、対数減衰の線形性を確認し、対数減衰率λの算出方法を検討し簡便な方法で問題なく測定できることもわかった。

本測定技術を国際的に普及させるために、昨年中国、ドイツを訪問し、5月末には、韓国で開催されたTC35国際会議で、田中(文)氏(株エー・アンド・デイ)がプレゼンテーションを行い、中国、韓国、ドイツから本測定技術のISOへの規格提案に対して賛同を得ることができた。

6. おわりに

平成19年度以降は、繰返し精度(Repeatability limit, r)と再現精度(Reproducibility limit, R)を把握し、その値を確定させ、規格原案を作成する。規格提案が採用されるためには、五カ国以上の賛同国が必要のため海外PRを引き続きすすめ、平成20年度のTC35国際会議で規格提案を行なう予定である。

この報告は、平成18年度経済産業省基準認証研究開発事業(剛体振子による塗料と塗膜の物性測定方法の標準化)成果報告書を基に作成しており、協力頂いている委員の方々や日本ペイント(株)、関西ペイント(株)、大日本塗料(株)、(株)トウペ、(株)エー・アンド・デイの各社に感謝いたします。

参考文献

- 1) 平成18年度経済産業省基準認証研究開発事業(剛体振子による塗料と塗膜の物性測定方法の標準化)成果報告書
- 2) 井上幸彦 池田久馬 笠原博信  
高分子皮膜の研究 第10報 振桿法による塗膜の粘弾性の測定  
高分子化学 11, 415-420(1954)
- 3) 佐藤弘三 井上幸彦 振桿法による塗膜のガラス転移点の評価  
高分子化学 15, 421-424(1958)
- 4) 牛尼清治 剛体振子の自由減衰振動による塗膜形成過程の粘弾性測定  
色材協会誌 Vol. 51, No. 7, P403-409 (1978)
- 5) 渡辺光良, 牛尼清治 剛体振子の自由減衰振動によるセメントペーストの初期硬化過程の追跡  
セメント技術年報 No. 33, P105-112 (1979)
- 6) 田中丈之 剛体振子による塗膜物性評価法  
塗装工学 Vol. 22 No. 3 P103 ~ 110 (1987)
- 7) 田中丈之, 内藤啓介, 渡辺マリ子 塗膜形成過程評価方法の検討  
塗装工学 Vol. 19 No. 1 P4 ~ 13 (1984)