

メタリック塗料に及ぼす塗料対流の影響に関する考察

Consideration about the Influence of the Paint Convection to Give to Metallic Paint

技術開発部門 研究部研究第一グループ
分析物性チーム

Technical Development Division Research Department,
Research Group 1,
Analysis & Physical Properties Team



田邊 祥子
Shoko TANABE

要 旨

メタリック塗料は高意匠性・高級感を付与するために、分野を問わず広く用いられている。その塗装方法は主にスプレー塗装が用いられ、ローラー塗装などの塗装方法では均一かつ高意匠のメタリック感を得ることが難しい。

メタリック感が低い塗料の乾燥過程を観察したところ、塗料の対流によりアルミフレークの配向が乱れることを確認した。本報では、塗料の対流に影響を及ぼす因子を抽出し、アルミフレークの配向性との関係について評価を行った。その結果、塗料の表面張力、顔料濃度、粘弾性特性を制御することが塗料の対流抑制に効果的であり、メタリック感が向上した。

Abstract

The metallic paint is used widely regardless of a field to give high design characteristics, sense of quality. The spray painting is used for the painting method mainly, and it is difficult to get a metallic feeling of the high design to win uniformly by the painting methods such as the roller painting.

We confirmed that the orientation of the aluminum flake was disturbed by a convection of the paint when a feeling of metallic observed a dry process of low paint. In this report, we extracted the factor which had an influence on the convection of the paint and evaluated relations with the orientation of the aluminum flake. As a result, a metallic feeling improved. It was effective for convection restraint of the paint to control surface tension, pigment concentration and viscoelasticity.

1. はじめに

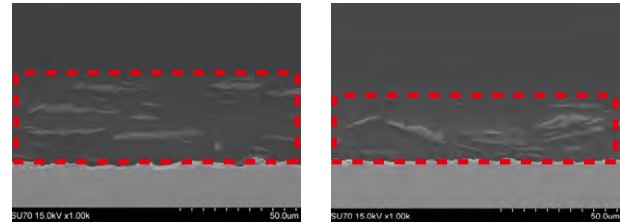
メタリック塗料は、被塗物に高級感や高意匠性を付与する目的で塗装される。メタリック塗料には、鱗片状のアルミフレークが含まれており、角度により反射光強度が異なる塗膜を形成できるため、メタリック感と呼ばれる意匠性を表現できる。高意匠なメタリック塗膜を得るには、アルミフレークを均一に配向させ散乱光を抑えることが必要であり、スプレー塗装においては塗装時の霧化、溶剤揮発による増粘と体積収縮といった過程を経てアルミフレークの配向が制御される。しかし、ローラー塗装などの霧化工程のない塗装方法では塗装過程におけるNV(Non Volatile=不揮発分)の変化が小さく、体積収縮による配向制御がし難いためアルミフレークの配向が乱れる傾向がある。

本報では塗装方法によらず、良好なメタリック感を得るために、アルミフレークの配向に影響を及ぼす因子を抽出し、検証することを目的とした。

2. 実験

2.1 メタリック塗料における問題点の把握

スプレー塗装用のメタリック塗料をアプリケーションで塗装したところ、塗装直後から数十秒で表面が黒く変色し、メタリック感の低い外観が得られた。このメタリック塗料の乾燥過程をデジタルマイクロスコープ(VHX-500/KEYENCE社製)にて観察したところ、塗料の対流によりアルミフレークが流動している様子が認められた。さらに乾燥塗膜の断面を走査型電子顕微鏡(SU-70/日立ハイテクノロジーズ社製)にて観察したところ、スプレー塗装を行った塗膜に比べてアルミフレークがランダムに配向していた(図1)。



(a) スプレー塗装

(b) アプリケーター塗装

図1 塗装方法によるアルミフレークの配向状態

塗料の乾燥過程における対流については、塗膜表面からの溶剤揮発による対流(ベナードセル¹⁾)や、温度差や濃度差による表面張力の不均一による対流(マランゴニ対流²⁾³⁾)などが知られている。ベナードセルは、発生した対流によって六角形の色むらが生じる現象である。

マランゴニ対流とは式1に示したマランゴニ数(Ma)で表され、このMaが臨界値を超えると静止膜液が不

$$Ma = \frac{\sigma_t \Delta T H}{\rho \nu_0 \kappa} \dots\dots\dots (式1)$$

σ_t : 表面張力の温度係数 ΔT : 温度拡散係数

H: 液柱高さ ρ : 密度 ν_0 : 動粘性係数

κ : 粘性係数

安定化し、対流が発生すると言われている。式1では分子に表面張力の温度係数、分母に密度、動粘性係数、粘性係数が含まれているが、常温における乾燥過程においては温度変化が小さいため、顔料濃度や粘度特性の影響が大きいと推定した。このことから、メタリック塗料の対流に及ぼす因子を以下のように仮定した。

- ① 乾燥過程における塗料中の表面張力の変化
- ② 塗料の顔料濃度
- ③ 塗料の粘弾性特性(レオロジー)

2.2 試料

前述の因子について検証を行うため、種類の異なる表面調整剤a-fをそれぞれ添加した塗料A~Fを調製し、表面調整剤を未添加の塗料をブランクとした。また、顔料の濃度を調整した塗料、粘性調整剤により粘度を調整した塗料を別途調製した。アルミフレークはノンリーフイングタイプを用いた。

調製した塗料については、4milのアプリケーター塗装を行い、23°Cで24時間乾燥させることで試料塗膜を作製し、塗料の静的な対流について評価した。さらに、図2のようにアプリケーター塗装後の塗膜に対して垂直方向での流し塗り(フローダウン)を行うことにより、塗料の動的な対流について評価すると共に、塗装方法による塗膜外観の差異を評価した。

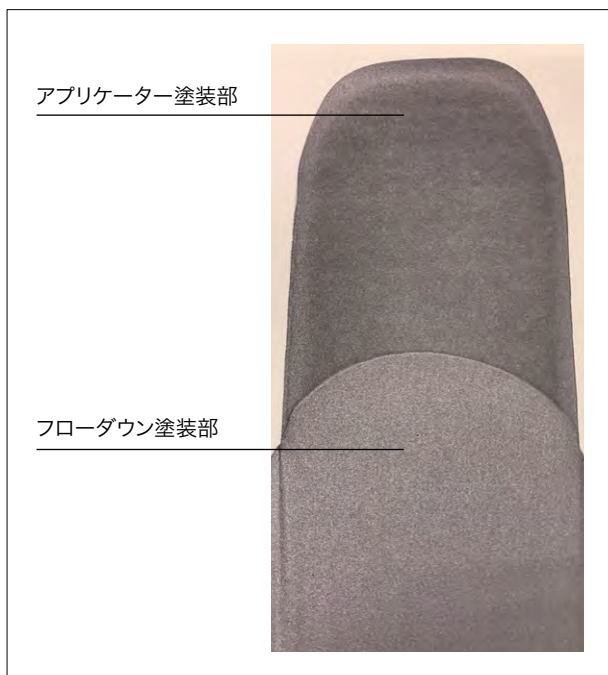


図2 アプリケーター/フローダウン塗装によるメタリック感の評価

2.3 メタリック配向性の評価

乾燥後の塗膜に対し多角度測色計(BYK-macI: BYK-Gardner社製)を用い、15°、25°、45°、75°、110°の明度(L*)を測定した。メタリック感はフロップインデックス(FI)にて評価した。FIの算出式を式2に示す。⁴⁾

$$FI = 2.69 \times \frac{(L^*_{15^\circ} - L^*_{110^\circ})^{1.11}}{L^*_{45^\circ}{}^{0.86}} \quad \dots\dots(式2)$$

2.4 静的表面張力測定

表面張力計(CBVP-Z:協和界面科学社製)を用い、白金プレート法による23°Cでの塗料の静的表面張力を測定した。

2.5 表面自由エネルギー算出

接触角計(DM 500:協和界面科学社製)を用い、乾燥後の塗膜表面に対する水および流動パラフィンの接触角を測定した。得られた接触角値と液体の表面張力値を用い、式3に示すFowkes式を拡張したOwens式、およびYoung式から表面張力 $\gamma_S (= \gamma_S^d + \gamma_S^p)$ 、その分散成分 γ_S^d と極性成分 γ_S^p を求めた。^{5) 6) 7)}

$$\begin{aligned} \gamma_L(1 + \cos \theta_L) &= 2(\gamma_S^d \times \gamma_L^d)^{1/2} + 2(\gamma_S^p \times \gamma_L^p)^{1/2} \\ \gamma_S &= \gamma_S^d + \gamma_S^p \quad \dots\dots\dots(式3) \end{aligned}$$

水 ($\gamma_L/\gamma_L^d/\gamma_L^p = 72.8/29.1/43.7\text{mN/m}$)
流動パラフィン ($\gamma_L/\gamma_L^d/\gamma_L^p = 38.1/38.1/0\text{mN/m}$)

$\gamma_L (= \gamma_L^d + \gamma_L^p)$: 接触媒体の表面張力

γ_L^d/γ_L^p : 接触媒体の表面張力分散成分/極性成分

$\gamma_S (= \gamma_S^d + \gamma_S^p)$: 表面自由エネルギー

γ_S^d/γ_S^p : 表面自由エネルギー分散成分/極性成分

2.6 動的表面張力測定

動的表面張力計(BP2:KRUSS社製)を用い、最大泡圧法にて23°C、界面寿命10~1000msにおける塗料の表面張力を測定した。

2.7 レオロジー測定

粘弾性測定装置(MCR-301:Anton-Paar社製)を用い、23°C、ずり速度0.01~1000/sにおける粘度測定を行った。また、23°C、周波数1Hz、歪み0.01~100%における歪み依存測定から $\tan \delta$ (損失正接=損失弾性率G''/貯蔵弾性率G')

3. 結果と考察

3.1 乾燥過程における塗料中の表面張力の変化がアルミフレークの配向に及ぼす影響

3.1.1 表面調整剤種が及ぼすFIへの影響

図3にブランク、塗料A～Fにおけるアプリケーション塗装部とフローダウン塗装部のFIを示した。

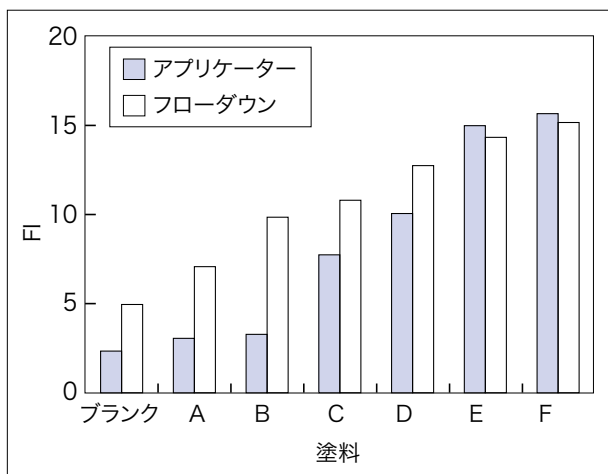


図3 表面調整剤種が及ぼすFIへの影響

ブランク、塗料A～Dではアプリケーション塗装部に比べて、フローダウン塗装部のFIが高い結果を示したが、塗料E、Fではアプリケーション塗装部とフローダウン塗装部におけるFIの差異は認められなかった。フローダウン塗装部のFIがアプリケーション塗装部のFIに比べて高くなる傾向を示す理由として、アプリケーション塗装部では塗装後に対流が生じるためにアルミフレークが流動しやすいのに対し、フローダウン塗装部ではアルミフレークが重力に従って流れる方向に配向しやすいことが考えられる。塗料E、Fでは、アプリケーション塗装においても、塗料の対流が抑制されていることが推測される。実際、塗料の乾燥過程を観察したところ、対流によるアルミフレークの流動は認められなかった。

3.1.2 表面張力に関する考察

前述の結果について、表面張力の観点から考察を試みた。ブランク、塗料A～Fの表面張力、塗膜の表面自由エネルギーを測定した結果を図4に示した。

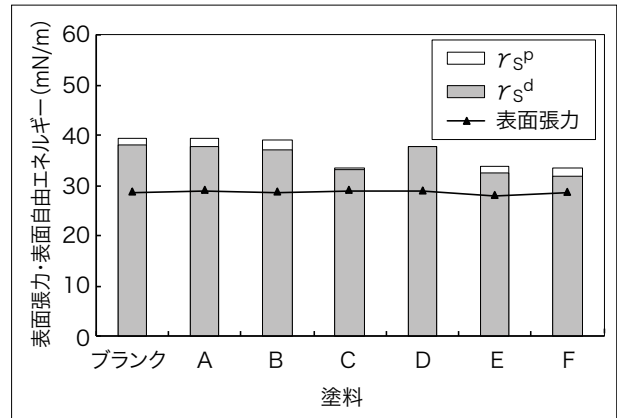


図4 表面調整剤種が及ぼす表面張力と表面自由エネルギーへの影響

塗料の表面張力は表面調整剤の有無、種類に関わらずほぼ同一であり、FIとの相関性は認められなかった。また、塗膜の表面自由エネルギーについては塗料E、Fが低い傾向があるものの、FIとの相関性は認められなかった。次に、FIに影響を及ぼす表面張力のパラメータとして、塗料の動的表面張力に着目した。

図5にブランクと塗料Fの動的表面張力測定結果を示した。

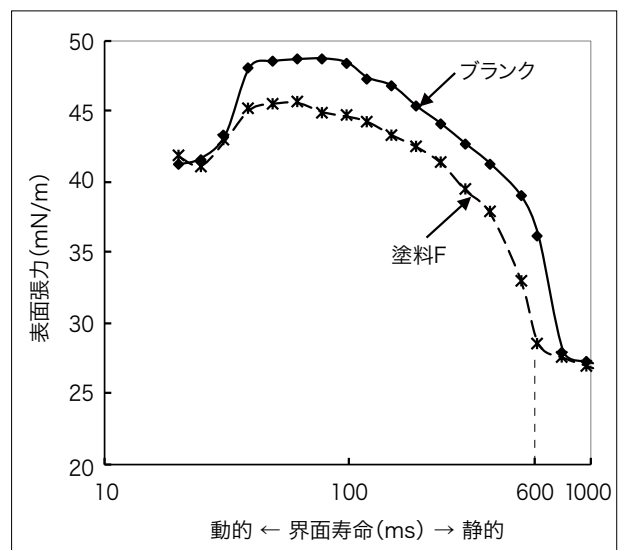


図5 動的表面張力の測定結果

この測定は、界面活性剤が経時で表面へと移行する際の表面張力の変化を測定するものである。図5では静的な表面張力に近い界面寿命1000msでの値はいずれもほぼ同等の値だが、600ms以下における表面張力においてブランクよりも低い値を示し、動的表面張力において差異が認められた。

そこで、塗料の動的表面張力がアプリケーション塗装部のFIに及ぼす影響について考察するため、塗料A～Fの動的表面張力値とFIとの関係を比較した。図6に100msにおける各塗料の動的表面張力値とFIとの関係を示した。

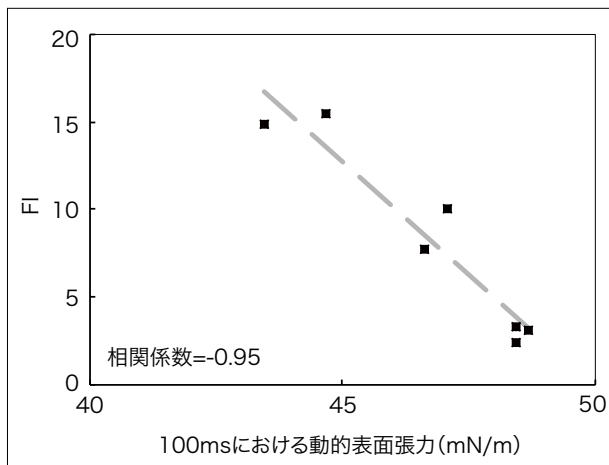


図6 界面寿命100msにおける動的表面張力とFIの相関性評価

このグラフから、動的表面張力とFIは良く相関し、動的表面張力が低い程FIが高い傾向が認められた。これは、表面調整剤の移行速度が速く、塗料表面の表面張力が短時間で低下し、対流が抑制されていると推測される。

この結果から、対流抑制には動的表面張力を調整することが効果的であると考えられる。

3.2 顔料濃度がアルミフレークの配向に及ぼす影響

ブランクと塗料Fについて、顔料濃度とFIとの関係を図7に示した。

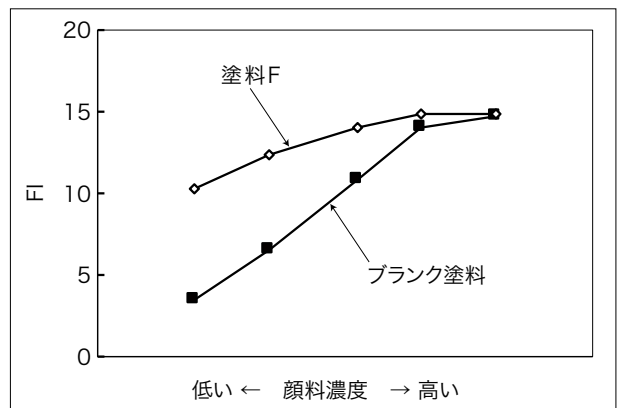


図7 顔料濃度が及ぼすFIへの影響

いずれも顔料濃度の上昇に伴いFIも高くなる傾向を示したが、塗料Fにおいては、顔料濃度が低い場合のFIが向上した。顔料濃度が一定以上である場合には表面調整剤のみを添加した効果はほとんど認められなかった。この結果は、顔料濃度が高い状態ではアルミフレークの流動性が抑制されやすく、塗料の対流の影響を受けにくくなるため、アルミフレークの配向性が良好になったと考えられる。

顔料濃度を7段階、NVを4段階に変化させた塗料のFIを図8に示した。

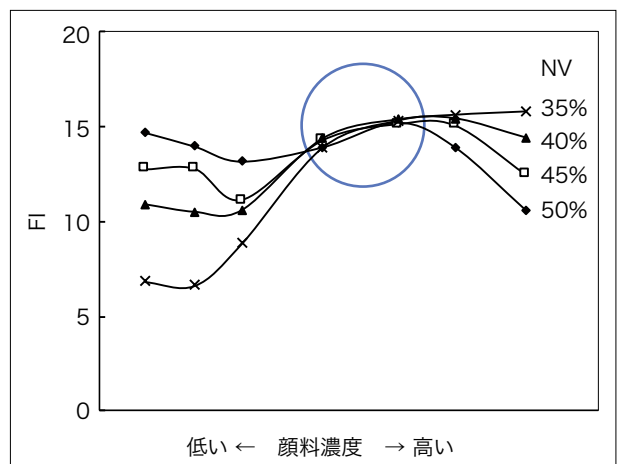


図8 顔料濃度とNVが及ぼすFIへの影響

顔料濃度が低い場合、NVによるFIのぼらつきが大きく、NVが低い程アルミフレークが流動しやすいためにFIは低くなる傾向を示した。図8にて丸で囲んだ範囲の顔料濃度においては、NVによるFIへの影響が最も少なかったが、さらに顔料濃度が高くなると再度NVによるFIのぼらつきは大きくなる傾向が認められた。これは、顔料濃度およびNVが高い場合、塗膜表面に顔料が多く露出し、FIが低下したものと考えられる。なお、アルミフレークが表面に露出するのは塗膜の物性面からも好ましくない。

以上の結果から、顔料濃度と表面張力による対流抑制のバランスが良い範囲では、NVが低い場合においても対流抑制効果によりアルミフレークの配向が制御され、NVに依存せず一定のFIが得られると考えられる。

3.3 塗料レオロジーがアルミフレークの配向に及ぼす影響

粘性調整剤の添加によるFIへの影響を表1に示した。顔料濃度Aの塗料においては、粘性調整剤の添加量が増加するに従い、FIが向上する傾向が認められ、③については、④の顔料濃度がAの2倍である塗料とほぼ同等のFIが得られた。これらの塗料について、ずり速度依存と歪み依存測定を行った結果を図9に示した。

表1 顔料濃度、粘性調整剤が及ぼすFIへの影響

塗料	顔料濃度	粘性調整剤	FI
①	A	—	15.5
②	A	0.25%	16.9
③	A	0.50%	18.5
④	A×2倍	—	19.6

塗料が塗装されて静置されている状態のずり速度は0.1 /s以下と考えられるため、ずり速度が0.1/sの粘度を比較すると、①の粘度が最も低く、粘性調整剤を添加することによりチキソ性が付与され、低ずり速度領域における粘度が上昇した。顔料濃度を上げた④の場合においても低ずり速度領域の粘度が上昇し、顔料濃度が上がることで顔料による相互作用が強まったものと考えられる。また、歪み依存測定における $\tan\delta$ では、FIが高いものは $\tan\delta$ が1より低く弾性支配である傾向が認められた。

この結果から、塗料の粘度および粘弾性はFIと相関し、粘度、特に弾性を向上させることで対流抑制に効果があると期待される。顔料濃度を上げることも弾性を向上させる効果があることがわかった。

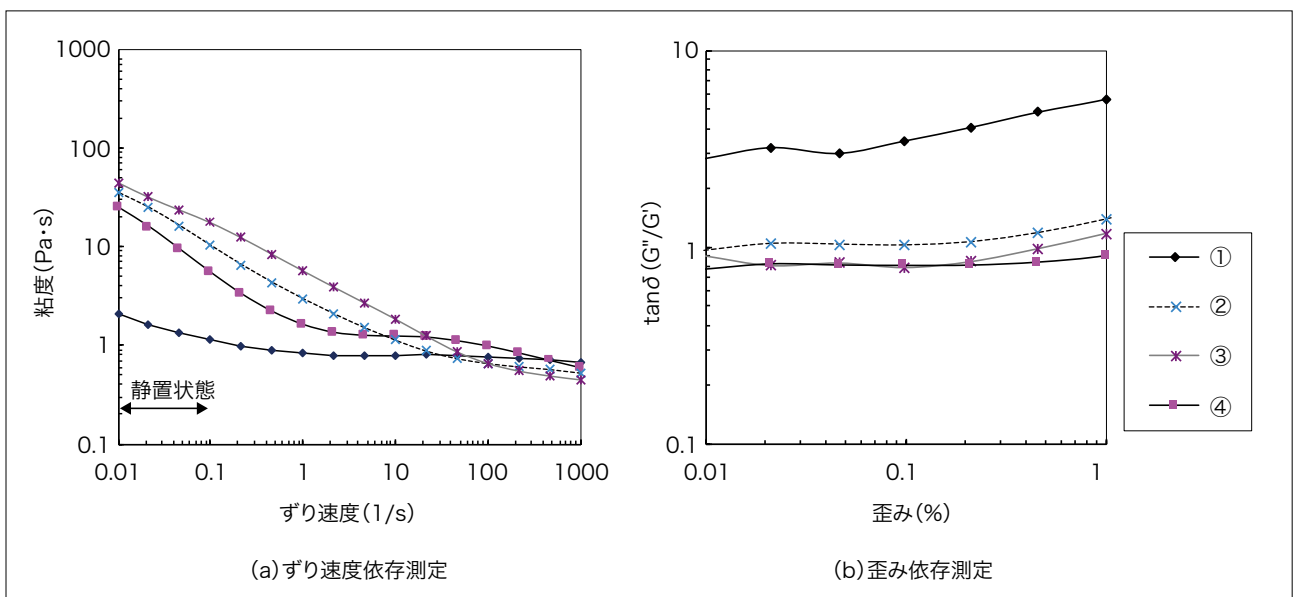


図9 塗料のレオロジー測定

4. まとめ

メタリック塗料に含まれるアルミフレークの配向に影響を及ぼす要因として塗料対流を導き、塗料対流に影響を及ぼす因子として①表面張力、②顔料濃度、③粘度を抽出してその影響を検討した結果、以下の知見が得られた。

- 1) 塗料対流の抑制には静的な表面張力よりも動的な表面張力がよく相関し、動的な表面張力を下げることによって対流が抑制されFIが向上する傾向を示した。
- 2) 顔料濃度の増加に伴い、FIは向上するが限界値が存在する。また、表面張力による対流抑制効果を併用することでNVの影響を受けにくい顔料濃度の範囲が存在することが明らかになった。顔料濃度が低い場合、動的な表面張力による対流抑制効果が顕著に現れるが、顔料濃度が高い場合には顔料濃度が支配的な因子となる。
- 3) 塗料のレオロジー制御において $\tan \delta$ が低い程、すなわち弾性支配とすることで対流は抑制され、FIが向上する傾向を示した。

上記結果から配合の最適化を行い作成した塗料にてローラー塗装を行ったところ、スプレー塗装と変わらない均一なメタリック感の塗膜を作成することができた。このことから、本手法は塗装方法が限定されないメタリック塗料の配向技術として有用であると考えられる。

参考文献

- 1) 坪田実他：塗料入門講座,p.87-90(2011)
- 2) 今石宣之：Int. J. Microgravity Sci, 31, p.5-12(2014)
- 3) 志田健一：第14回数値流体力学シンポジウム (2000)
- 4) Hans-Joachim Streitberger, Karl-Friedrich: Automotive Paints and Coatings ,p.181(2008)
- 5) 河合晃：日本接着協会誌 Vol.31 No.8 (1995)
- 6) 角谷賢二：日本接着協会誌 Vol.18 No.8(1982)
- 7) 川崎祥子、佐野秀二：
DNTコーティング技報 No.10, p.12-17(2010)