

エマルションの粘弾性に及ぼす有機溶剤の影響

Influence of Solvent on Viscoelastic Behavior of Emulsion

技術本部 基礎研究第一部
Fundamental Research Laboratory 1st Division



佐野秀二
Shuji SANO



大柴雅紀
Masaki OHSHIBA



石原真興
Masaaki ISHIHARA

要 旨

塗料に使用される粘弾性挙動の異なるエマルションと溶解性パラメーターの異なる有機溶剤を用い、エマルション/有機溶剤系の粘弾性変化について検討した。その結果、強い粒子間相互作用を示すエマルションとほとんど相互作用を示さないエマルションは、有機溶剤を添加しても粘弾性変化がほとんど認められなかった。一方、粒子間相互作用がこれらの間にあるエマルションは、有機溶剤の添加により粘弾性変化が認められ、有機溶剤の溶解性パラメーターとの相関が見られた。

Abstract

We examined viscoelastic behavior of emulsion/solvent systems using emulsions with different viscoelastic behavior and solvents with different solubility parameters. As a result, viscoelasticities of the emulsions that showed strong particle interaction or non particle interaction were not affected for the solubility parameters of added solvents. On the other hand, the solvents gave strong influence to the viscoelastic behavior of the emulsions, which particle interactions were between them.

1. はじめに

近年のVOC規制に伴い、水系エマルション塗料の需要は高まっている。しかしながら、水系エマルション塗料の主溶媒である水は、有機溶剤系塗料に使用される有機溶剤に比べ、比熱が大きい、蒸発潜熱が大きい、表面張力が大きいなどの特性を有しており、水系エマルション塗料の塗装作業性は有機溶剤系塗料より劣る傾向にある¹⁾。

水の特性からくる欠点を補うために、エマルション組成や増粘剤による塗装作業性の改良が図られている。すなわち、水系エマルション塗料の塗装作業性では、エマルションと顔料および増粘剤の相互作用力を制御することが重要であると考えられる。エマルションが関与する相互作用の制御にはエマルション表面組成や中和アミン²⁾、増粘剤³⁾の種類などのほかに、成膜を助長させるために添加する有機溶剤も大きな影響を与えるものと考えられる。

本報は、水系エマルション塗料に使用されるエマルションの相互作用に及ぼす有機溶剤の影響を動的粘弾性を用いて検討したので報告する。

2. 実験

2.1 試料

定常流測定において粘弾性挙動の異なる5種類のエマルジョン(固形分45%)と溶解性パラメーターの異なる4種類の有機溶剤(3種類の疎水性有機溶剤と1種類の親水性有機溶剤)を用いた。有機溶剤の溶解性パラメーター(以下、SPと略す。)値および水への溶解度を表-1に、エマルジョンの粘度のズリ速度依存性を図-1に示した。

表-1 有機溶剤の特性値

	溶解性パラメーター SP/(cal/cm ²) ^{1/2}	水への溶解度
疎水性有機溶剤	8.76	non
	9.41	non
	10.08	0.2%
親水性有機溶剤	11.01	

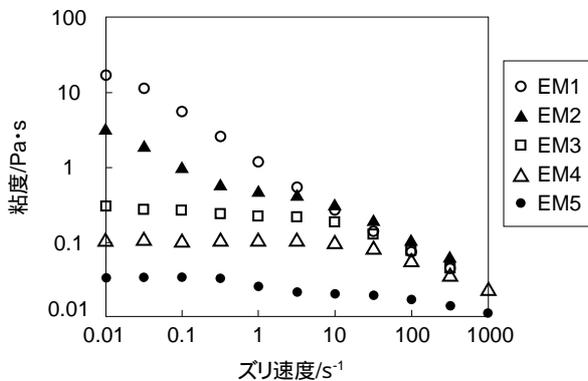


図-1 エマルジョンの粘度とズリ速度の関係

2.2 測定

動的粘弾性測定装置(ARES:レオメトリック社)を用い、エマルジョンの角周波数依存性1~100rad/sを20、歪み3%で測定した。

3. 結果と考察

3.1 エマルジョンの動的粘弾性

5種類のエマルジョンの複素弾性率 G^* の角周波数依存性を図-2に示した。その結果、各エマルジョンは異なる挙動を示し、特に低角周波数での G^* は

大きく異なった。低歪み、低角周波数領域における G^* の大小は、エマルジョン粒子間の相互作用力の大小を示唆するものと考えられ、エマルジョンの粒子間相互作用は、EM1が最も大きく、EM5が最も小さいものと考えられる。

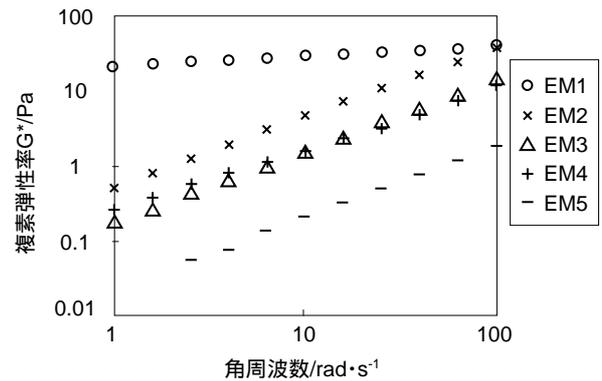


図-2 エマルジョンの複素弾性率の角周波数依存性

3.2 エマルジョンの動的粘弾性に与える有機溶剤の影響

3.2.1 複素弾性率からの考察

粒子間相互作用の異なる5種類のエマルジョンに表-1に示したSP値の異なる4種類の有機溶剤をそれぞれエマルジョン固形分に対して10%の割合で添加した。これらの複素弾性率 G^* の角周波数依存性をエマルジョン別に図-3~7に示した。

その結果、粒子間相互作用が大きいEM1と粒子間相互作用が小さいEM5の G^* に及ぼす有機溶剤種の影響は小さく、一方、EM2、3、4の G^* に及ぼす有機溶剤種の影響は大きい傾向にあった。また後者において、疎水性有機溶剤(SP:8.8、9.4、10.1)の添加では、SP値が高いものほど G^* が高い値を示す傾向にあるが、SP値が更に高い親水性有機溶剤(SP:11.0)の添加では逆に低い G^* 値を示した。これは、疎水性有機溶剤においてSP値が高いものほど親水性が高く、エマルジョンと水の界面、すなわちエマルジョン表面に存在しやすくなり、エマルジョン表面の疎水化によって粒子間の疎水性相互作用が増加したためと考えられる。それに対し、親水性有機溶剤は水中に溶解することから、疎水性溶剤に比べエマルシ

ンと水の界面に存在し難く、エマルション表面の疎水化が弱いために疎水性相互作用は疎水性溶剤添加時よりも小さくなったものと考えられる。

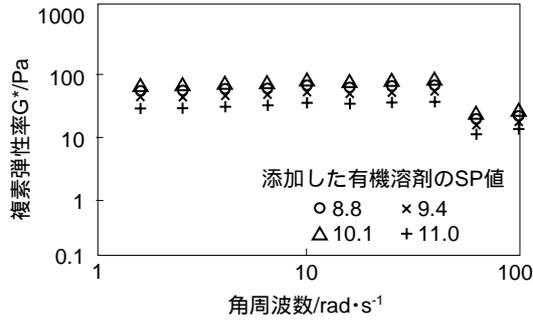


図-3 EM1にSP値の異なる有機溶剤添加時の複素弾性率の角周波数依存性

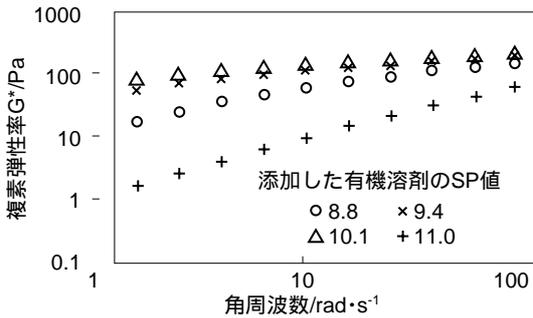


図-4 EM2にSP値の異なる有機溶剤添加時の複素弾性率の角周波数依存性

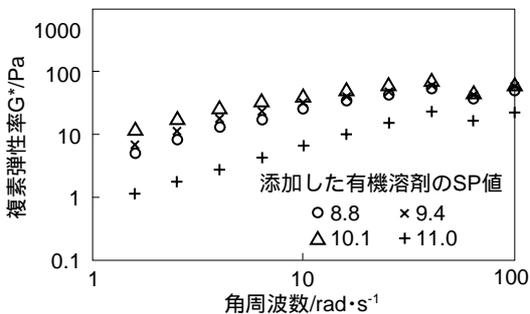


図-5 EM3にSP値の異なる有機溶剤添加時の複素弾性率の角周波数依存性

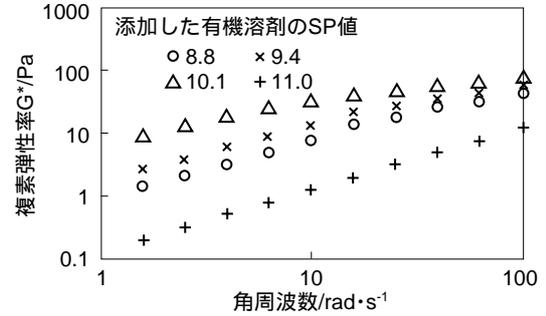


図-6 EM4にSP値の異なる有機溶剤添加時の複素弾性率の角周波数依存性

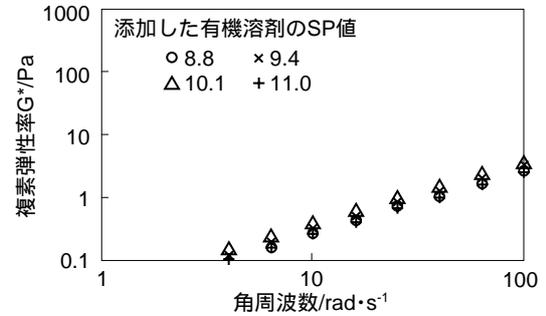


図-7 EM5にSP値の異なる有機溶剤添加時の複素弾性率の角周波数依存性

3.2.2 クロスポイントからの考察

図-8には、貯蔵弾性率(G')と損失弾性率(G'')の角周波数依存性の一例を示し、 G' と G'' の交点をクロスポイントと定義した。クロスポイントは、エマルション粒子間相互作用により系内に無限の粒子のつながりが形成される点と考えられ、クロスポイントが低角周波数側にあるときには、粒子間相互作用が大きく、粒子のつながりが容易に形成されやすいものと考えられる。逆に、クロスポイントが高角周波数側にあるときには、粒子間相互作用が小さく、粒子のつながりが形成され難いものと考えられる。

各試料のクロスポイントを示す角周波数と添加した有機溶剤のSP値との関係を図-9に示した。ただし、測定を行った角周波数内(1~100rad·s⁻¹)にクロスポイントが存在しない場合は、測定領域における G' と G'' の補外法からクロスポイントを求めた。

EM1はすべての有機溶剤でクロスポイントが1rad·s⁻¹未満に算出され、EM5はすべての有機溶剤

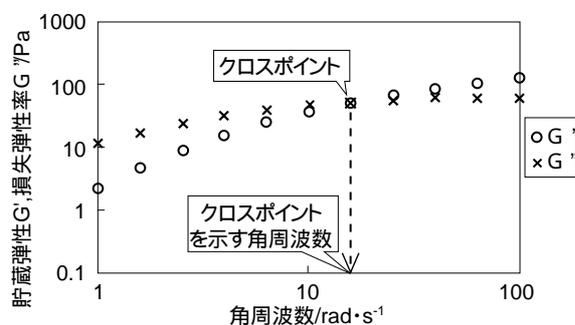


図-8 クロスポイントの定義

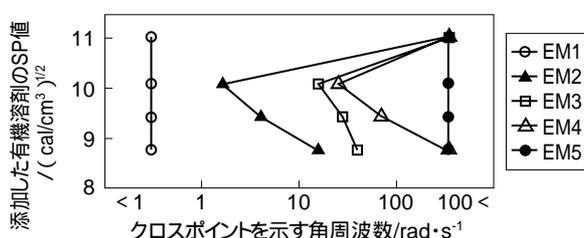


図-9 添加した有機溶剤のSP値とクロスポイントを示す周波数の関係

でクロスポイントが $100\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$ を越えて算出された。EM2、3、4では添加した有機溶剤によりクロスポイントを示す角周波数が異なり、疎水性有機溶剤ではSP値が大きくなるほどクロスポイントを示す角周波数は小さくなる傾向が認められ、一方、親水性有機溶剤添加では、クロスポイントがすべて $100\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$ を越えて算出された。これらの挙動は、3.2.1項で述べた有機溶剤のエマルション粒子間の相互作用に及ぼす影響を反映した結果となっている。

図-9に示すクロスポイントから、EM1～5の5種類のエマルションは3グループに大別できるものと考えられる。1つ目はEM1のように添加する有機溶剤種によらず低角周波数側にクロスポイントを有し、粒子間相互作用が常に強いエマルション、2つ目はEM5のように添加する有機溶剤種によらず高角周波数側にクロスポイントを有し、粒子間相互作用が常に弱いエマルション、3つ目はEM2、3、4のように有機溶剤種によりクロスポイントが変化し、粒子間相互作用の強弱が変化するエマルションである。また、3つ目のグループの中でも、EM2、4のように有機溶剤種により粒子間相互作用の変化が大きいエマ

ルションと、EM3のように粒子間相互作用の変化が小さいエマルションに分けることができた。

以上のように、クロスポイントを用いた解析により、有機溶剤による粒子間相互作用の変化が理解し易く、さらにその変化をグループ分けすることにより、水系エマルション塗料の塗装作業性向上に対する配合設計に役立つものと考えられる。

4. まとめ

5種類のエマルションにSP値の異なる4種類の有機溶剤を各々添加した時の動的粘弾性から、エマルション粒子間相互作用に及ぼす有機溶剤の影響を考察し、エマルション粒子間相互作用の大小を示唆する G' と G'' の交点をクロスポイントとしてその変化を解析した。クロスポイントが高角周波数側にあるときには粒子間相互作用が小さく、低周波数側にあるときは粒子間相互作用が大きいことを意味しており、添加したSP値の異なる有機溶剤によるエマルション粒子間相互作用の変化を以下の3つに大別した。

有機溶剤種によらず常に粒子間相互作用が大きいエマルション

有機溶剤種によらず常に粒子間相互作用が小さいエマルション

有機溶剤種により粒子間相互作用が変化するエマルション

また、上記の有機溶剤種において、疎水性有機溶剤はSP値が高いものほどエマルション粒子間相互作用を強める働きをするが、SP値が更に高い親水性有機溶剤は疎水性有機溶剤添加よりもエマルション粒子間相互作用が弱いことが分かった。

文 献

- 1) 技術情報協会：水系塗料とコーティング技術，p.208 (1992)
- 2) 中村浩、館和幸：トヨタ中央研究所R&Dレビュー，30, 2, p.69 (1995)
- 3) たとえば、高橋誠一：色材，71, 9, p.580 (1998)