

# 水系エマルジョン塗料のチェックングとレオロジー挙動との関係

The Relationship between Checking and Rheology Behavior of Water-based Emulsion Paint



前田 浩志  
Hiroshi MAEDA



佐野 秀二  
Shuji SANO

技術開発部門 要素技術開発室  
Technology Division Core Technology Laboratory

## 要 旨

水系エマルジョン塗料の乾燥過程で生じるチェックングメカニズムを解明するために、不揮発分の異なるエマルジョンのレオロジーを測定した。その結果、チェックングとエマルジョンのレオロジー挙動との間に相関性が認められ、チェックングが発生しにくいエマルジョンは高不揮発分においても流動性を有していることが分かった。チェックングの抑制には、乾燥過程の体積収縮時に発生する応力を緩和できるエマルジョン、すなわち粒子間相互作用が小さいエマルジョンの設計が重要であるものと考察される。

## Abstract

The rheology behavior of the emulsion with the different amount of nonvolatile matter was measured in order to clarify "checking" mechanism in the drying process of water-based emulsion paint.

As the result, there was the relationship between checking and rheology behavior of emulsions. It was proven that the emulsion without checking had fluidity in the high amount of nonvolatile matter. These emulsions seem to be able to relax the stress that occurs for a volumetric shrinkage in the drying process. That is to say, it is important to design the emulsion of which the interaction between particles is small.

\* "Checking" means the mad crack in the drying process.

## 1. はじめに

改正大気汚染防止法が2004年5月19日に成立し、5月26日に公布され、来春に施行予定である。すなわち、VOC（揮発性有機化合物; Volatile Organic Compound）排出規制である。この規制により、溶剤形塗料から水系、粉体、無溶剤、ハイソリッドといった環境配慮形塗料への転換がますます促進されると考えられる<sup>1)</sup>。

当社では、法制化が検討される以前から環境配慮形塗料の開発に努め、環境負荷の低減に貢献してきた。

環境配慮形塗料の一つである水系エマルジョン塗料は、しばしば、乾燥時の割れ（以下、「チェックング」と称する。）が発生する。これは、溶剤形塗料と異なり、媒体である水の特質と共に、水に分散しているエマルジョン粒子が融着し、成膜する乾燥過程を経ることが原因の一つであると考えられる。

本報は、水系エマルジョン塗料の乾燥過程で生じるチェックングのメカニズムを解明するために、エマルジョンのレオロジー挙動を測定し、チェックングとの関係について検討した結果を報告する。

## 2. 実験

### 2.1 試料

#### 2.1.1 モデル塗料

エマルジョンの異なる3種類のモデル塗料(塗料A B C)を用意した。塗料の配合を表1に示した。

#### 2.1.2 エマルジョン

モデル塗料に用いた3種類のエマルジョン(EM-A B C)を、エバポレーターを用いて濃縮し、所定のNV(不揮発分; Nonvolatile matter)に調整した。

### 2.2 実験方法

#### 2.2.1 チェッキング評価

アプリケーションを用いてガラス板に塗装し、100℃で10分間乾燥を行い、塗膜外観を目視で評価した。

表1 モデル塗料の配合(配合;重量部)

材 料		塗料A	塗料B	塗料C
エマルジョン	EM - A	65.0		
	EM - B		65.0	
	EM - C			65.0
顔 料		16.5	16.5	16.5
顔料分散剤		1.7	1.7	1.7
成膜助剤		4.3	4.3	4.3
増粘剤		1.0	1.0	1.0
消泡剤		0.2	0.2	0.2
水		11.3	11.3	11.3
合 計		100.0	100.0	100.0
NV		47%	47%	47%
PWC		35%	35%	35%

#### 2.2.2 レオロジー測定

動的粘弾性測定装置(ARES:ティー・エイ・インストルメント・ジャパン社製)を用い、所定のNVに調整したエマルジョンの粘度-ズリ速度依存性、歪み依存性、および角周波数依存性を測定した。粘度-ズリ速度依存性はズリ速度範囲0.01~100sec<sup>-1</sup>を、歪み依存性は角周波数6.28rad・sec<sup>-1</sup>で歪み範囲0.1~100%を、角周波数依存性は歪み1%で角周波数範囲0.1~100rad・sec<sup>-1</sup>を測定した。なお、測定温度は20℃とした。

## 3. 結果と考察

### 3.1 モデル塗料のチェックング評価

#### 2.1.1 モデル塗料

モデル塗料のチェックング評価結果として塗膜外観写真を図1に示した。

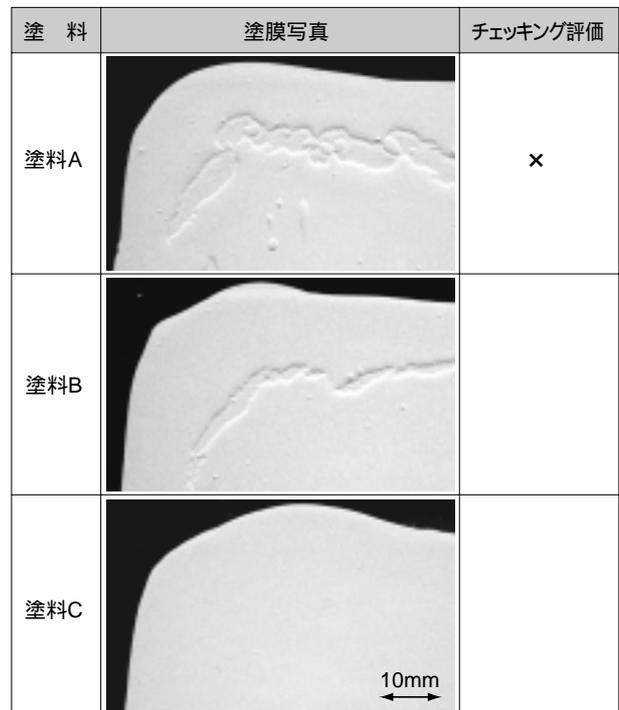


図1 各塗料の成膜後の塗膜写真とチェックング評価

その結果、乾燥過程でのチェックングは、膜厚差や温度差がある塗膜端部に発生しやすい傾向にあり、塗料配合が同じであるにも関わらず、エマルジョンの種類によって塗料A > 塗料B > 塗料Cの大きな程度差が認められた。このことから、乾燥過程におけるエマルジョンの挙動がチェックングに影響を及ぼすものと考えられる。

#### 3.2 エマルジョンの乾燥過程のレオロジー測定

乾燥過程におけるエマルジョンのレオロジー挙動を再現するために、モデル塗料に用いたエマルジョンをエバポレーターで濃縮し、所定のNVに調整した。以下のレオロジー測定には、この所定のNVに調整したエマルジョンを用いた。

エマルジョンの粘度-ズリ速度依存性測定を行い、図

2~4に示した。

その結果、低NVでは何れのエマルジョンもニュートン挙動を示したが、NVの上昇に伴い、粘度およびエマルジョン粒子間相互作用で発現する構造粘性の上昇が認められた。ここで、チェックングが発生しにくい塗料に用いたEM-Cは、高NVまで構造粘性が発現しにくく、チェックングが発生しやすい塗料に用いたEM-Aは構造粘性が大きくなる傾向にあった。

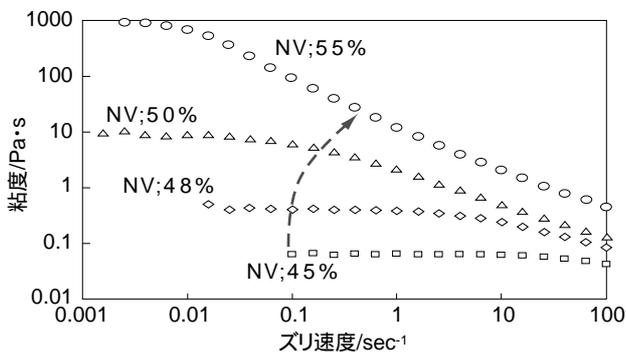


図2 EM-AのNVを変化させた時の粘度ズリ速度依存性変化

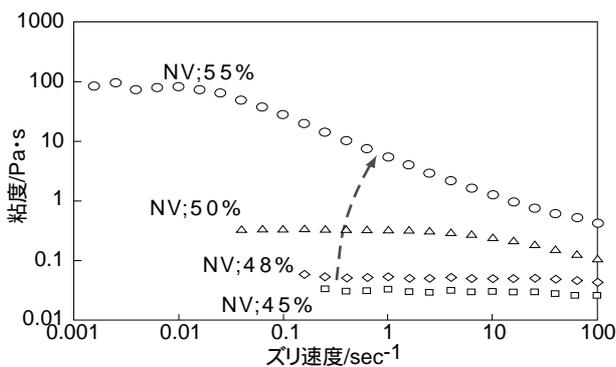


図3 EM-BのNVを変化させた時の粘度ズリ速度依存性変化

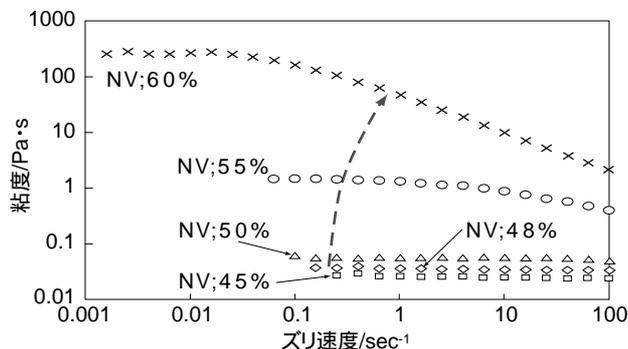


図4 EM-CのNVを変化させた時の粘度ズリ速度依存性変化

次に、貯蔵弾性率G'の歪み依存性を測定し、図5~7に示した。

その結果、エマルジョンのNV上昇に伴い、構造の強さの指標であるG'の上昇が認められた。これは、NV上昇によりエマルジョン粒子間距離が短くなることで粒子間相互作用が強くなり、エマルジョン粒子間で形成される構造が強くなっていることを意味している。ただし、チェックングが発生しにくい塗料に用いたEM-Cは、低歪みにおけるG'が低い傾向にあり、エマルジョン粒子間相互作用が高NVまで弱い傾向にあった。

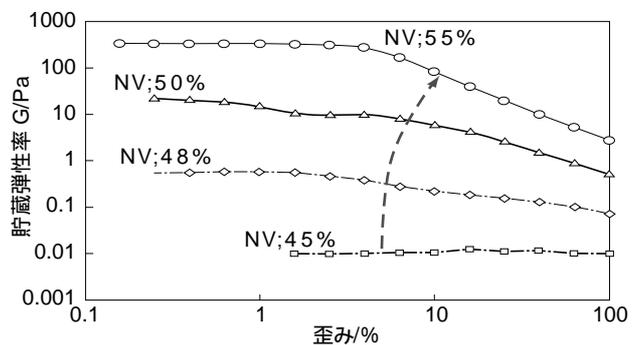


図5 EM-AのNVを変化させた時の貯蔵弾性率-歪み依存性

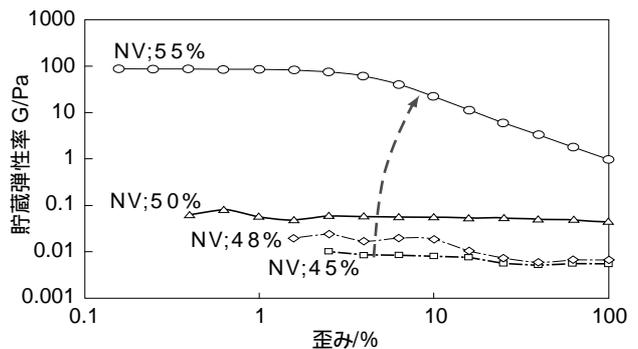


図6 EM-BのNVを変化させた時の貯蔵弾性率-歪み依存性

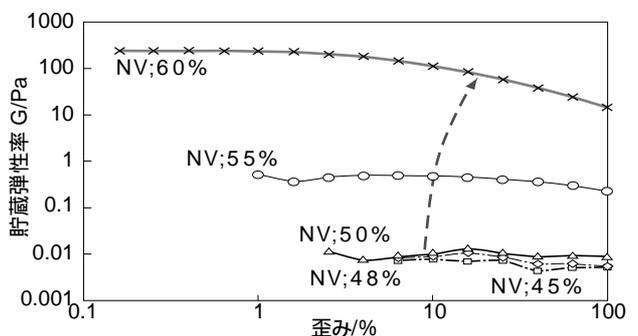


図7 EM-CのNVを変化させた時の貯蔵弾性率-歪み依存性

最後に、貯蔵弾性率  $G'$  の角周波数依存性を測定し、図8～10に示した。

その結果、NV上昇に伴い、 $G'$  の上昇および傾きが小さく（角周波数に依存しなくなる傾向が認められた。ここで、 $G'$  の上昇は、歪み依存性測定同様に、エマルションの粒子間相互作用が強くなっていることを意味する。また、 $G'$  の傾きが小さいものほど流動性が低下し、ある応力に対して緩和しにくいことが示唆される。

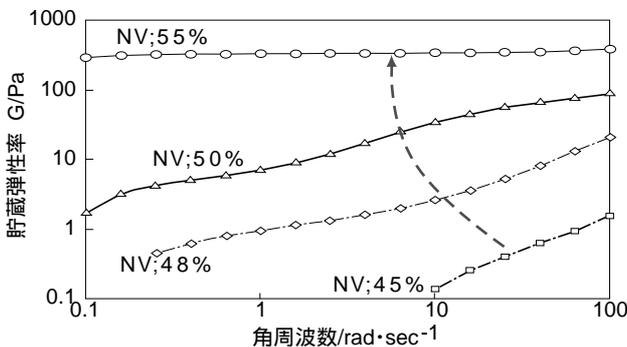


図8 EM-AのNVを変化させた時の貯蔵弾性率角周波数依存性

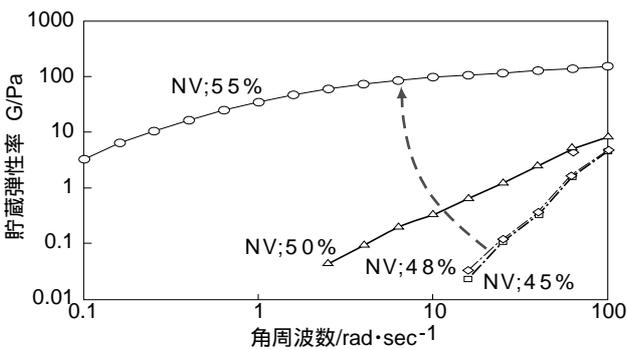


図9 EM-BのNVを変化させた時の貯蔵弾性率角周波数依存性

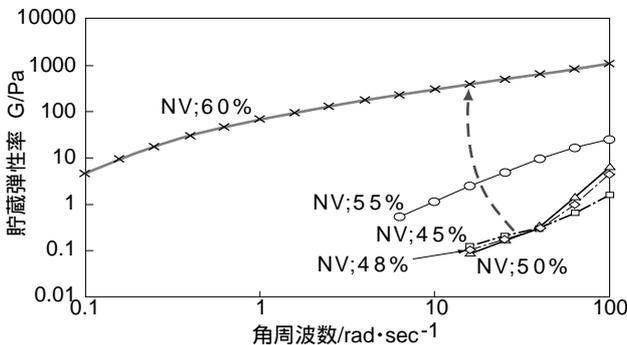


図10 EM-CのNVを変化させた時の貯蔵弾性率角周波数依存性

チェックングが発生しやすい塗料に用いたEM-Aは、NV上昇でエマルション粒子間の相互作用が最も強くなる傾向にあり、NV55%では $G'$  の角周波数依存性が認められなかった。すなわち、乾燥過程において、EM-Aは粒子間相互作用による強い構造が形成されやすく、早期に流動性を消失することが分かった。一方、最もチェックングが発生しにくい塗料Cに用いたEM-Cは、NVを60%まで上げて角周波数に対して $G'$  の傾きが認められ、高NVでも流動性を維持することが分かった。チェックングの程度が中間を示す塗料Bに用いたEM-Bは、その中間を示した。

### 3.3 エマルション塗料のチェックング発生メカニズムの考察

NVの異なるエマルションのレオロジー挙動から、乾燥過程でのエマルション塗料のチェックング発生機構を考察した。

初期のNVが低い時点ではエマルション粒子間の相互作用が弱く、ニュートン挙動を示すが、NV上昇に伴いエマルション粒子間距離が近づくことによりEM-Aでは粒子間相互作用が強くなり働き、エマルションの偏析（密度差）が生じる。さらにNVが上昇すると水の蒸発による体積収縮により粒子間相互作用が強くなり流動性を失うため、内部応力を緩和できなくなるために、チェックングが発生するものと考えられる。一方、EM-Cはエマルション粒子間距離が近づいても粒子間の相互作用は弱く、流動性が消失しないことから内部応力を緩和でき、チェックングが発生しにくいものと考えられる。なお、チェックングが塗膜端部に発生しやすい原因は、膜厚差や温度差による乾燥性の違いにより体積収縮差が生じ、その部位には内部応力が集中しやすいためであると考えられる。

---

#### 4. まとめ

乾燥過程を再現するために不揮発分の異なるエマルジョンのレオロジー挙動からチェックング発生メカニズムを考察した。ここで、不揮発分が高いエマルジョンにおいて、チェックングが発生しにくいものは発生しやすいものに比べ、以下の傾向にあった。

低ズリ速度領域での粘度が低く、構造粘性が小さい。  
低歪みにおいて貯蔵弾性率  $G'$  が低く、粒子間相互作用が小さい。

角周波数に対する  $G'$  の傾きが大きく、構造を形成し難く、流動性を持続しやすい。

このことから、チェックングの抑制には、乾燥過程の体積収縮時に発生する応力を緩和できるエマルジョン、すなわち粒子間相互作用が小さいエマルジョンの設計が重要であることが分かった。

以上の結果に基づき、エマルジョン設計および配合設計の両面からチェックング抑制手法を確立した。

#### 参考文献

- 1) 石丸泰、小川進：DNTコーティング技報 No.4, 25 - 32 (2004)
-