

エマルジョン塗料の粘弾性と塗膜に残存する泡との関係

Relationship between Viscoelastic Property of Emulsion Paints and Remained Foam in the Paint Films.

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



佐野 秀二
Shuji SANO



大柴 雅紀
Masaki OHSHIBA



石原 真興
Masaaki ISHIHARA

要 旨

エマルジョン塗料の塗膜中への泡の残存状態に及ぼす塗膜形成過程での泡の挙動を観察した。その結果、残存する泡の大小と量は、セッティング時に塗布液表面に浮上し表面で破泡するかどうかで決まり、焼付時は変化しなかった。

次に、塗液の粘弾性挙動と塗膜に残存する泡の関係について検討した。その結果、定常流粘度との相関性は認められなかったが、微小歪みでの動的粘度や貯蔵弾性率、損失弾性率との相関性が認められ、値が増加するにつれて塗膜中の泡は増加した。

さらに、セッティングを想定してコーンプレートの代わりに開放系で測定が可能なウイングプレートを開発した。これを用いて硬化過程での低歪み、低角周波数における塗布液の応力を測定した結果、セッティング初期の応力が増加すると塗膜中の泡が増加した。

Abstract

Foam behavior in film formation process affect to it's state in the emulsion paint films. Amount of the remained foam in the films were determined by whether it deformed by going up to the applied paint surface under setting process and not changed during the baking process.

The relationship between their viscoelastic behavior during the setting process and the remained foam in the films was examined.

Though the correlation with the steady flow viscosity could not be recognized, there was the correlation between dynamic viscosity, storage modulus and loss modulus in the minute strain, and the foam in the films. The amount of the remained foam increased with the increase of their values.

In addition, wing plate was developed instead of cone and plate for measuring their viscoelasticity in open system on the assumption of the setting process. As a result of measuring stress of the applied liquid in the setting process at small strain and angular frequency, there was the correlation between initial stress and the amount of the remained foam in the films.

1. はじめに

水系エマルジョン塗料には親水性樹脂や顔料を分散安定化するために親水基と疎水基を有する界面活性剤が使用されている。界面活性剤は起泡性や泡安定性を増大させるため、一般に、水系エマルジョン塗料は溶剤系塗料に比べ、塗料製造から塗膜形成に至る広い範囲で、泡に関する様々な問題が生じる。特に、塗膜に残存する泡により、塗膜の密着性、耐久性、耐候性、美観などが低下し、ユーザーの品質要求が満足できなくなる。

消泡技術について、多くの報告¹⁾があり、また消泡剤として実用化されているものもあるが、これらは塗布液表面での消泡に関するものが多く、塗布液内部での泡の挙動と消泡に関する報告は極めて少ない。

本研究では、水系エマルジョン塗料の粘弾性と塗布液内部に残存する泡(塗膜に残存する泡)との関係について検討を行った。

2. 実験

2-1 試料

5種類の黒色水系アクリル樹脂エマルジョン塗料(塗料A~E)を、粘度をイワタカップで13秒(20)に調整して使用した。なお、塗料A~Eは顔料種、量、およびエマルジョン樹脂量を一定とし、エマルジョン種および増粘剤種を変化させたものである。

2-2 塗装条件

基材を70でプレヒートし、下塗塗装後にエアレス塗装機を用いて試料(上塗)を塗装した。120秒間のセッティングを経て、90乾燥炉で焼き付けた。なお、乾燥膜厚が30 μ mになるように塗布量を調整した。

2-3 塗膜に残存する泡の観察

所定の条件で作製した塗膜の表面を走査型電子顕微鏡(SEM:フィリップス社製XL30)を用いて観察した。

2-4 塗装後の塗料の状態変化観察

加熱ステージ(ジャパンハイテック社製LK600)を用いて、セッティングと焼付を想定した温度に加温し、塗料の状

態変化を光学顕微鏡で観察した。セッティング温度は40、焼付温度は40~90とした。

2-5 塗料の粘弾性測定

50mmのコーンプレートを用いて粘弾性測定装置(レオメトリック社製ARES)で粘度のズリ速度依存性および周波数依存性を、また、25mmの平行プレートを加工した8枚の羽を持つウイングプレートを用いて、以下の条件で測定した。

1) 粘度のズリ速度依存性測定

40で0.025~1000/secの定常流測定を行った。

2) 周波数依存性測定

40で0、60、120秒放置後に歪み1%、周波数0.5~100rad/secの動的粘弾性測定を行った。

3) ウイングプレート法測定

40で歪み1%、周波数6.28rad/secのトルク値を測定した。

3. 結果と考察

3-1 塗膜に残存する泡の観察

所定の条件で塗装された塗膜の表面および断面について、走査型電子顕微鏡を用いて観察し、塗膜表面のみを図1に示した。その結果、泡の量は塗料A・Bでは少なく、塗料D・Eでは多く、塗料Cではその中間であった。

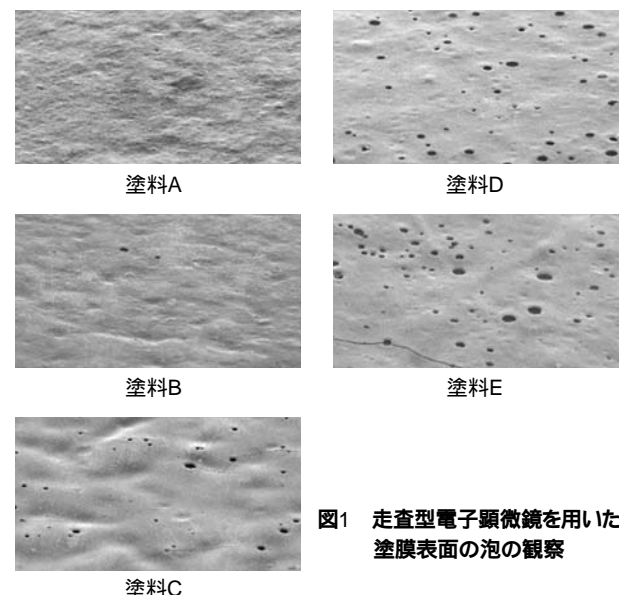


図1 走査型電子顕微鏡を用いた塗膜表面の泡の観察

これは、断面においても同様な結果が得られ、すなわち、塗膜に残存する泡の量は、塗料A < 塗料B < 塗料C < 塗料D < 塗料Eであった。

3-2 塗装後の塗料の状態変化観察

光学顕微鏡に加熱ステージを装着し、セッティングから焼付までの塗料の状態を観察した結果、塗膜に残存する泡が少ない塗料A・Bではセッティング時に塗液表面に泡が浮上し破泡が認められた。一方、泡が多い塗料D・Eでは泡の浮上や破泡は認められなかった。焼付時には、両者ともこれらの現象は認められなかった。このことから、塗膜に残存する泡の量はセッティングにおける泡の抜け易さや破泡性に起因するものと考えられる。

3-3 塗料の粘弾性と塗膜に残存する泡との関係

セッティングにおける泡の抜け易さは、塗料中に分散しているエマルジョンや顔料などの相互作用力が大きく起因するものと考えられる。そこで、塗料の粘弾性を以下の3種の方法で測定し、泡の抜け易さとの関係について考察した。

40 に加温した塗料の定常流測定による粘度のズリ速度依存性を図2に示した。塗布液中の泡はセッティン

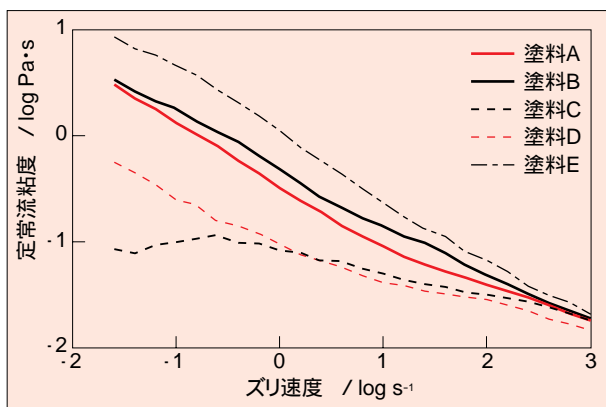


図2 40 に加温した塗料の定常流測定から得られた粘度のズリ速度依存性

グにおいて表面への浮上が認められたが、この時の粘度は低ズリ速度における見かけの粘度であるものと考えられる。ここで、塗布液中の泡が表面に移行する速度は、式(1)に示すストークスの法則^{2,3)}により、泡が大きいもの、また粘度が小さいものほど泡の上昇速度が速いものとされている。

$$V = r^2 / \quad (1)$$

ここで、Vは泡の上昇速度、rは泡の直径、 η は液体の粘度である。

しかし、定常流測定から得られた塗料の低ズリ速度における粘度の大小と塗膜に残存する泡の量との間に良好な相関性は認められなかった。これは、塗料はエマルジョンや顔料の分散系であるため弾性的な要因を含むためと考えられる。

そこで、低歪み(1%)において40(0秒後)での塗料の貯蔵弾性率G'、損失弾性率G''および動的粘度 η^* の周波数依存性を測定し、図3~5に示した。その結果、塗膜に残存する泡が少ない塗料A・Bは動的粘度 η^* や貯蔵弾性率G'が低い傾向にあった。特に、低角周波数領域における η^* やG'にその差は顕著に現れた。このことから、分散系における泡の上昇は、定常流測定から得られる定常流粘度 η や動的粘弾性測定で得られる動的粘度 η^* に相関性が認められ、 η^* が小さいものは泡が上昇しやすいものと考えられる。

一方、60秒後や120秒後における η^* やG'と塗膜に残存する泡の量との間に良好な相関性は認められなかった。以上のことから、セッティングの初期においてG'やG''、 η^* が低いものは泡が抜けやすいものと考えられる。ただし、塗料Cは塗料A・Bより40(0秒後)における η^* が低いにもかかわらず、塗膜に泡残りが多い傾向にあった。これは、本測定方法では、密閉系であるためにセッティングにおける塗料の状態とは異なるためと考えられる。

次に、図6に示すウイングプレートを用いて40(一定)での微小な歪みに対する応力の時間依存性を測定した。本測定方法は解放系であり、溶媒の蒸発を伴う塗料の状態変化をウイングプレートにかかる応力として測定するものである。すなわち、セッティングにおける塗料状態に限りなく近いものとして測定できるものと考えられる。

低歪み、低周波数における測定結果を図7に示し、セッティング時間と応力の大小を以下にまとめた。

この結果から、セッティング初期(15秒まで)における応力と塗膜に残存する泡の量との間に良好な相関性が認められ、応力が小さいものほど塗膜に残存する泡が少ない傾向にあることが分かった。一方、セッティング15秒以降では、応力と塗膜に残存する泡の量との間に良好な相関性は認められなかった。このことから、塗膜に

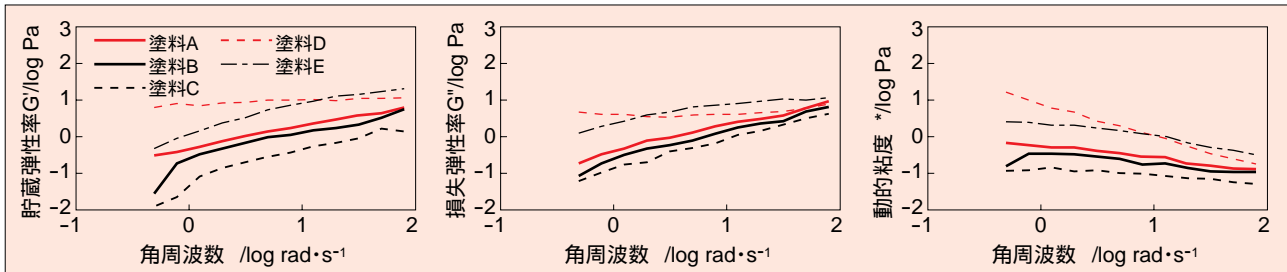


図3 40 0秒後の歪み1%での角周波数と貯蔵弾性率

図4 40 0秒後の歪み1%での角周波数と損失弾性率

図5 40 0秒後の歪み1%での角周波数と動的粘度

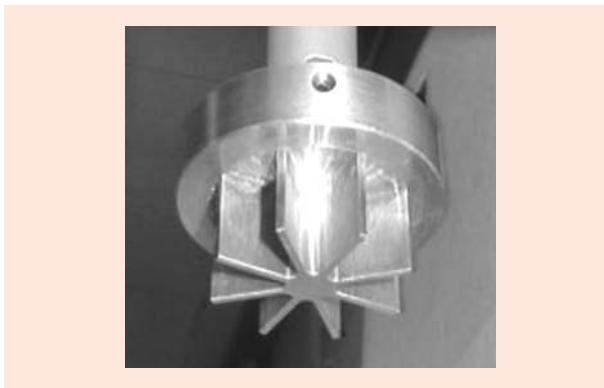


図6 ウイングプレート

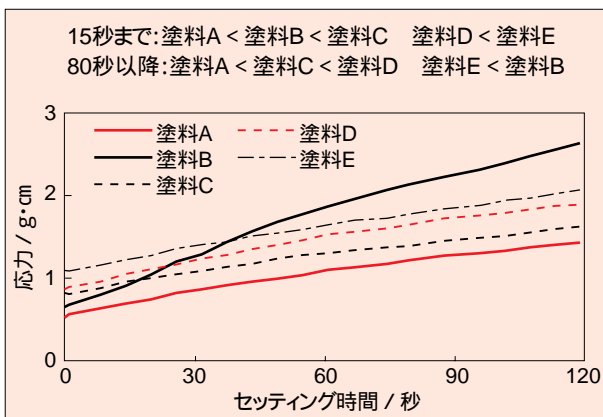


図7 ウイングプレート法で測定したセッティング時間と応力
(40、歪み1%、角周波数6.28rad/s)

泡が残存するか否かはセッティング初期の応力に依存するものと考えられる。低歪み、低周波数の測定から得られた応力は、エマルションや顔料などの相互作用力を示唆し、セッティング初期における相互作用力が小さいことにより、塗布液内部の泡は表面に浮上しやすいものと考えられる。

4. まとめ

水系エマルション塗料では、塗布液中の泡がセッティングにおいて表面へ浮上することにより、塗膜への泡残りを減少させるが、そのセッティングにおける粘弾性について、以下のことが分かった。

- 1) 低歪み、低周波数領域における動的粘弾性と塗膜に残存する泡の量との間に相関性が認められ、密閉系測定法に比較し、開放系測定法はより相関性が認められた。
- 2) 開放系測定から、セッティング初期においてウイングプレートにかかる応力が小さいものは、塗膜に残存する泡の量が少なくなる傾向にあった。
- 3) 定常流測定から得られる定常流粘度と塗膜に残存する泡の量との間に相関性は認められなかった。

参考文献

- 1) たとえば、田嶋和夫：色材，65(11)，p.711(1992)
- 2) Wernfried Heilen：J.C.T.，Vol.66，No.829，p.47(1994)
- 3) 釣谷泰一：工業材料，Vol.39，No.12，p.101(1991)