

塗膜の粘弾性と 洗車機すり傷形態 との関連

Relationship between Viscoelasticity and
Scratch Morphology of Coating Films



技術研究所
第2部
原義則
Yoshinori
HARA



技術研究所
第2部
森貴一
Takaichi
MORI



技術研究所
第2部
藤谷俊英
Toshihide
FUJITANI

Summary

In order to understand the relationship between viscoelasticity and scratch morphology of coating films caused by car washing machine, automotive clear top coatings were studied by surface observation and measurement of mechanical properties.

The scratch morphology was classified into two types, “scribing-type” and “dent-type”, by optical microscopic observation and the ratios of the scratched area were quantitatively evaluated by image analysis.

On comparing the dynamic viscoelasticity on the relaxation spectrum of the coatings, it was found that the degree of scratches caused by a car washing machine correlated with the relaxation storage modulus of the coatings, G_{sr} , at a relaxation time of 10^0 sec. Moreover, the degree of “dent-type” scratches depended not only on G_{sr} but also on the minimum strain of the coatings, S_{pls} , that could cause plastic deformation.

要 旨

塗膜の粘弾性と洗車機すり傷形態との関連を把握するために、すり傷試験後の自動車用上塗りクリア塗膜について表面観察を行い、すり傷の形態・程度と塗膜物性との関係について調査を行った。

光学顕微鏡観察により、すり傷の形態を「削れ」タイプと「凹み」タイプの2種類に分類し、これらを画像解析により定量的に評価することができた。

塗膜の緩和スペクトルの動的粘弾性との比較から、洗車機により生じたすり傷の程度はどちらのすり傷タイプとも緩和時間 10^0 secでの塗膜の緩和貯蔵弾性率 G_{sr} に相関することがわかった。さらに、「凹み」タイプのすり傷は G_{sr} だけでなく、塑性変形を起こす最小ひずみ S_{pls} にも依存することがわかった。

1. 緒 言

近年、自動車工業において製品に高級観を与えるために、より高鮮映な塗装が求められている。一般に、高鮮映な上塗り仕様として、着色ベースコートとその上のトップクリアコートからなる2コートシステムが採用されており、平滑性に優れたクリア塗膜ほど、より光沢のある外観を示す。一方、塗膜表面が平滑であるほど、少しのすり傷でも塗膜の鮮映感を著しく損なってしまう。そのため、クリア塗膜の耐すり傷性は最も重要な性能のひとつになっている。

塗膜の耐すり傷性の評価方法としては、目視による評価法が従来常用されている。これは官能評価であるため定量性・再現性に欠けてはいるが、現行は塗膜の耐すり傷性の最終評価法として一般的に用いられている。併せて、塗膜の耐すり傷性を定量的に表すために、光沢保持率、塗膜硬度そして引張強度などの測定・評価が試みられている¹⁻⁴⁾。これらは数値評価が可能で定量的ではあるが、目視評価の結果とは良い相関性を示さない。耐すり傷性に寄与する塗

膜物性を理解するためにも、目視評価と相関する定量的な耐すり傷性評価手法を確立する必要がある。

また、塗膜にすり傷が生じる場合、その環境(例えば、塗膜表面を擦るものの材質や加わる力・速度、塗膜が濡れているか乾いているかなど)によって生じるすり傷の発生機構や形状は異なると考えられる⁵⁾。そのため、各々の状況に応じたすり傷特性を評価しなければならない。

本報では、自動車用クリア塗膜の自動洗車機によって生じるすり傷とそれに寄与する塗膜物性との関係を明らかにすることを目的とした。塗膜上に生じたすり傷をデジタル画像解析装置と接続した光学顕微鏡によって形態学および定量的に評価したところ、目視評価結果とよい相関関係が得られた。この画像解析により、塗膜のすり傷を定性・定量的に評価することができ、塗膜の耐すり傷性の定量評価結果と動的粘弾性との関係について検討を行った。

2. 実験

2.1 試料

目視評価による耐すり傷性が異なる66種類の自動車用アクリル樹脂系クリア塗膜を用いた。

すり傷試験用の試料は、実際の自動車と同じ塗装仕様のテストパネルを作成した。すなわち、電着塗膜(30 μ m)/中塗り塗膜(30 μ m)/黒のベース塗膜(10 μ m)そしてクリア塗膜(40 μ m)の4層からなる塗装鋼板をすり傷試験に供した。

引張および動的粘弾性試験用試料は、磨き鋼板にクリア塗膜のみを塗装し、焼き付けた後、剥離したフリーフィルムを60 $^{\circ}$ で24時間アニーリングしたものをを用いた。

2.2 すり傷試験

図1に実際の自動洗車機を模倣したすり傷試験機の概略図を示す。この装置は回転ブラシ(直径40cm)とテストパネル(7.5 \times 7.5cm)を固定するステージとから構成されている。ステージは回転ブラシとテストパネルとの距離を調整できるように上下に作動する。

表面に一定量の珪藻土を塗布したテストパネルを回転ブラシの中心から15cmになるように固定し、40 $^{\circ}$ の水を注ぎながらブラシを150rpmで10秒間回転させた。この操作を5回繰り返した後、テストパネルを水洗、60 $^{\circ}$ で2時間乾燥させた。

クリア塗膜の耐すり傷性を評価するために、テストパネルのすり傷の程度を目視評価した。さらに、すり傷試験前後での光沢保持率およびすり傷面積率を測定・評価した。

2.3 目視評価

3人の評価者の目視観察により、すり傷試験後の各テストパネルの評価順位をそれぞれ決定した。この評価を2回繰り返した後(計6回の目視評価)評価順位の平均値を50点満点で規格化し、高い点数のものほど耐すり傷性が良いと判断した。

2.4 光沢保持率

すり傷試験前後でのテストパネルの20 θ グロスを光沢計GM-26(村上色彩(株))で測定し、光沢保持率を算出した。一般に、高い光沢保持率の塗膜ほど耐すり傷性に優れていると判断されている。

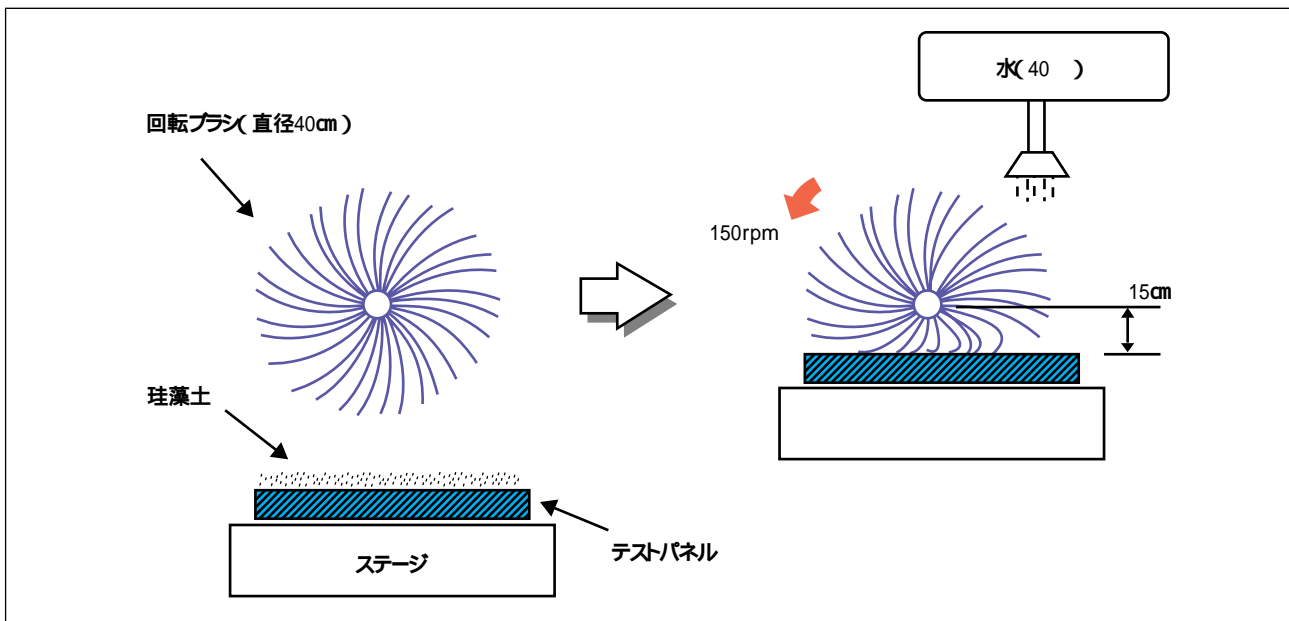


図1 すり傷試験機の概略図

2.5 すり傷面積率

すり傷試験後のテストパネルの表面形態を光学顕微鏡と走査電子顕微鏡SEM JSM-5310LV(JEOL)で観察した。そして、この観察像をコンピュータに取り込み、画像解析により全面積に対するすり傷のついた面積の割合を計算した。同一テストパネルを無作為に10箇所測定したすり傷面積率の平均値を評価した。

2.6 引張試験

引張試験はオートグラフAGS-H(島津製作所)を用い、フリーフィルム(30×5×0.03mm)で行った。試料長を20mmに設定し、室温で2mm/minで延伸した。応力 - ひずみ曲線より、ヤング率、破断強度、破断伸び、そして破断エネルギーを求めた。

2.7 動的粘弾性測定

動的粘弾性測定はUBM-V4スペクトルメータ ユービーエム(株)を用い、引張試験と同様のフリーフィルムで行った。

貯蔵弾性率、損失弾性率、そして損失正接の周波数 - 温度依存性を測定した。温度 - 時間換算則により、これらのデータから緩和スペクトルを求めた。

また、塑性変形の起こる最小ひずみを複素弾性率のひずみ依存性測定から検討・評価した。

3. 結果および考察

3.1 すり傷の顕微鏡観察

図2と3はすり傷試験後の塗膜表面の顕微鏡画像を示している。図2はすり傷試験に珪藻土を用いない場合の画像で、塗膜表面にはすり傷が存在しないことがわかる。一方、珪藻土を用いたすり傷試験後では、図3に示すように一定方向(ブラシの回転方向)のすり傷が塗膜表面に生じている。これは、実際の自動洗車機による傷の主な原因が回転ブラシの直接の接触ではなく、塗膜上の砂や埃などの異物を介した衝撃であることを示している。

すり傷試験後の塗膜表面の高倍率顕微鏡およびSEM観察から、2種類のすり傷形態の存在が確認された。これらのすり傷の代表的な形状のSEM像を図4に示す。1つのタイプはぎざぎざの幅の狭いもので、もう一方は滑らかで比較的幅の広いものである。前者は削り取られたように、後者は押し込まれたように見える。本報では、以降、それぞれのタイプのすり傷を「削れ」タイプと「凹み」タイプという言葉で表す。

これらのすり傷タイプの発生機構はそれぞれ異なるはずである。従って、これらを別々に評価する必要があるが、共存しているこれらのすり傷を各タイプに正確に分類することは非常に難しい。分類方法に関し種々の検討を行った結果、

偏光フィルタを用いた光学顕微鏡観察によりこれらを簡単且つ効率的に区別できることがわかった。

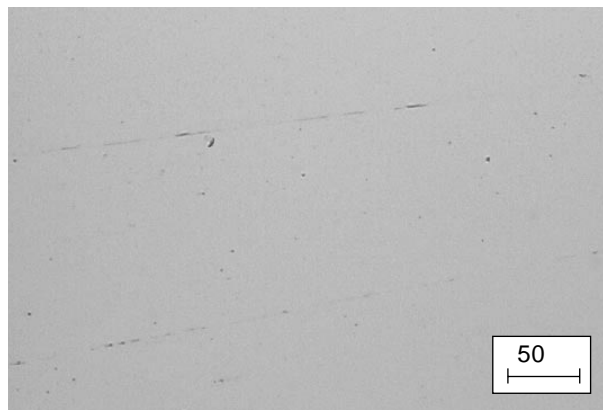


図2 珪藻土を用いない場合のすり傷試験後の塗膜表面の顕微鏡画像

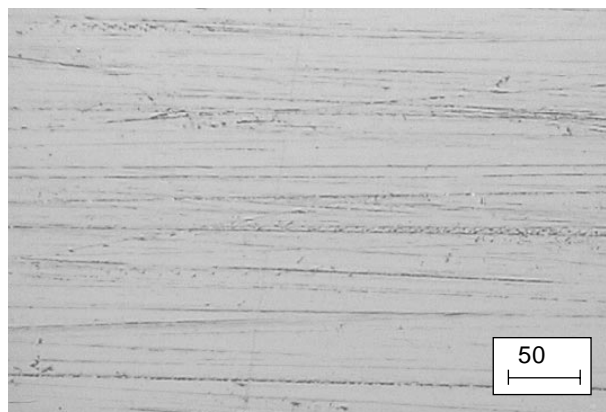
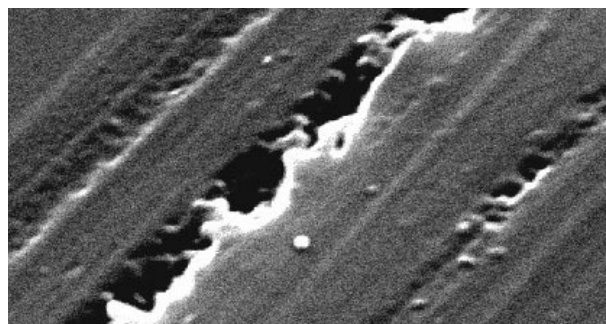
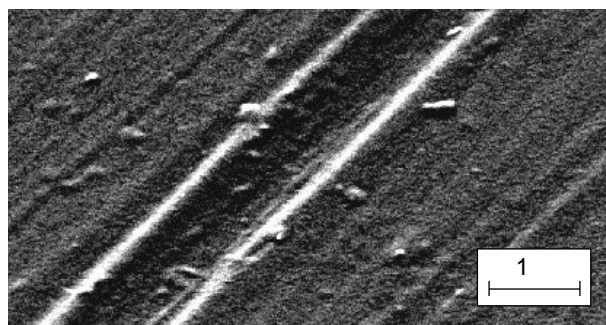


図3 珪藻土を使用した場合のすり傷試験後の塗膜表面の顕微鏡画像



a)「削れ」タイプ



b)「凹み」タイプ

図4 代表的なすり傷形状のSEM像

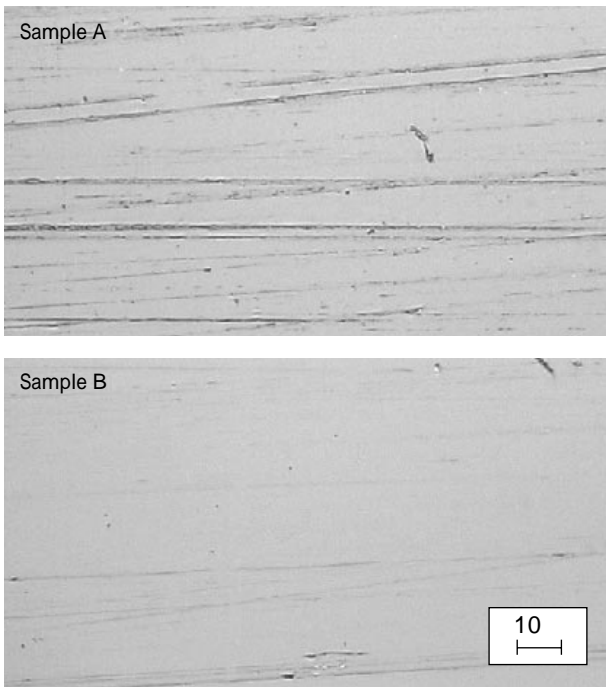


図5 同程度の目視評価レベルを示す塗膜表面の顕微鏡画像【通常の光学顕微鏡観察】

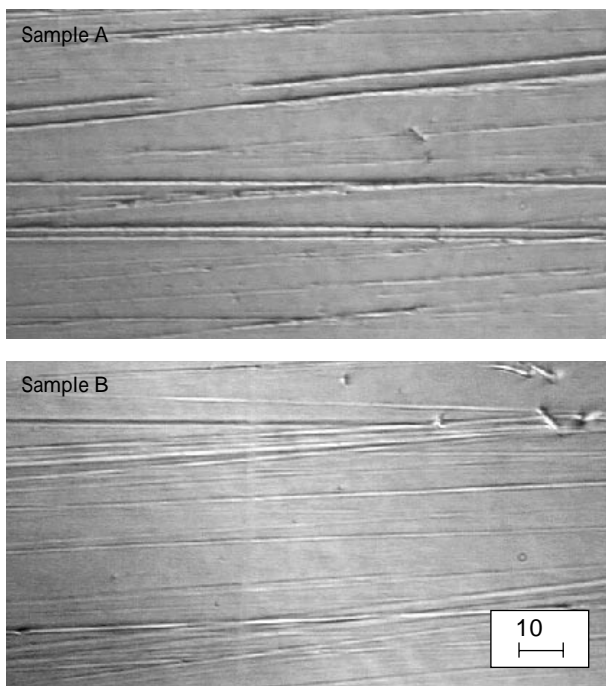


図6 偏光フィルターを通して観察した顕微鏡画像：図5と同じ観察場所

図5は、目視評価レベルが同程度のテストパネルのすり傷表面を通常の方法で観察した顕微鏡画像を示している。目視評価が同程度であるにもかかわらず、これらの像のすり傷程度は明らかに異なる。図6は、偏光フィルターを通して同じ場所を観察した顕微鏡画像を示している。通常の顕微鏡観察では見られなかったすり傷が図6に現れていることがわかる。これらの傷を詳細に調べてみると、この新たに現れた

すり傷のほとんどが「凹み」タイプのすり傷であることがわかった。さらに、偏光フィルターを通していない場合、ほとんど「削れ」タイプのすり傷しか観測されないことがわかった(図5)。そこで、各タイプのすり傷性を定量的に表すために、「削れ」タイプのすり傷面積率(r_{frc})と「凹み」タイプのすり傷面積率(r_{pls})を次式で定義した。

全すり傷面積率

$$r_{all} = \frac{S_{pol}}{S_{mes}} \times 100 \quad (1)$$

「削れ」タイプすり傷面積率

$$r_{frc} = \frac{S_n}{S_{mes}} \times 100 \quad (2)$$

「凹み」タイプすり傷面積率

$$r_{pls} = r_{all} - r_{frc} \quad (3)$$

ここで、 S_{pol} と S_n はそれぞれ偏光フィルターを使用して観察した場合と未使用で観察した場合のすり傷面積である。 S_{mes} は観察面積、すなわち視野(450×350 μ m)を表す。そして、 r_{all} は全すり傷面積率である。

3.2 目視評価との相関

3.2.1 光沢保持率

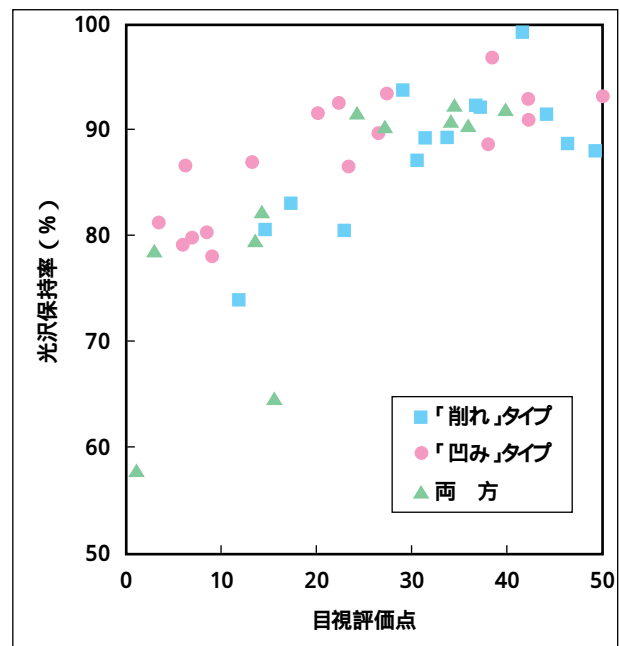


図7 目視評価点と光沢保持率との関係

図7は、光沢保持率と目視評価結果との関係を示している。図中の記号 は同一パネル上で「削れ」タイプのすり傷を70%以上含む試料を示している。同様に、記号 は「凹み」タイプのすり傷が70%以上含まれている試料を示している。これらは正の相関を示し、高い光沢保持率を有する塗膜ほど良い目視評価結果を示す。しかし、ばらつきが大きく、塗膜の耐すり傷性を定量的に評価する方法としては、光沢保持率評価は不十分であることがわかる。また、この評価方法ではすり傷形態別による目視評価への影響は認められない。

3.2.2 すり傷面積率

図8は、すり傷面積率と目視評価結果との関係を示している。すり傷面積率は、すり傷形態別に目視評価とよく相関している。塗膜の耐すり傷性は、光沢保持率よりすり傷面積率のほうがより定量的に評価できる。

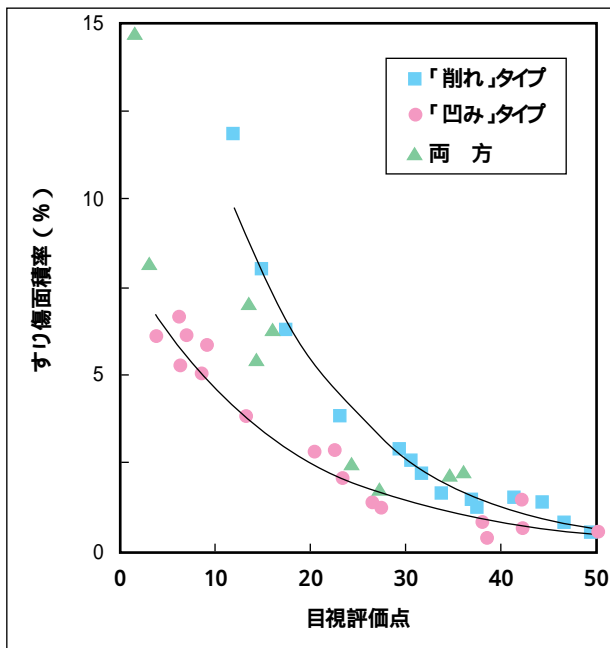


図8 目視評価点とすり傷面積率との関係

この図から、同じすり傷面積率を示す場合、「凹み」タイプのすり傷のほうが「削れ」タイプのものより悪く目視では評価されることがわかる。この主な原因の一つは、すり傷のエッジの形状にあると考えられる。「削れ」タイプのすり傷のエッジは鋭く、不規則で、目視の角度で散乱強度が大きく変化する。したがって、ある目視角度では傷が見えなくなってしまう場合がある。一方、「凹み」タイプのすり傷の比較的滑らかなエッジは光を連続的に散乱させる。目視評価では試料をいろいろな角度で観察するため、連続的に視覚に感応する「凹み」タイプのすり傷の方が、目視評価に悪い影響を及ぼすと考えられる。

以上の結果より、すり傷面積率が各形態別の耐すり傷性を定量的に評価する良い指標になることがわかった。次に、塗膜の何の特性が耐すり傷性に寄与するのかを明らかにするため、すり傷面積率を用いて表したクリア塗膜の傷つきやすさと種々の塗膜物性との関連について検討を行った。

3.3 すり傷と引張特性との関連

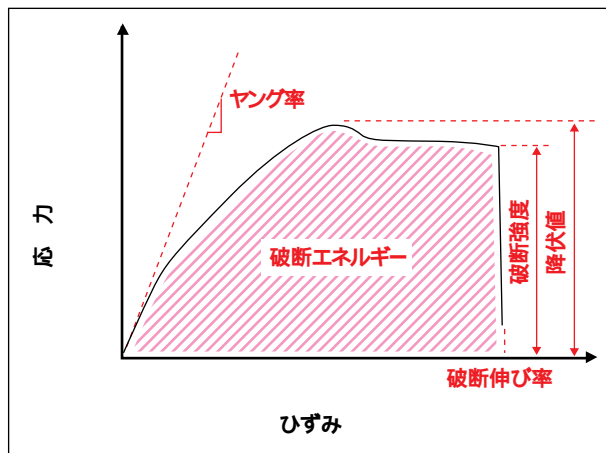


図9 代表的な応力-ひずみ曲線の例と引張特性

クリア塗膜の引張試験から得られる一般的な応力-ひずみ曲線を図9に示す。ヤング率・降伏値・破断伸び・破断強度・破断エネルギーは塗膜の延伸に対する力学的強度を表す特数値で、その求め方を図9に併せて示した。降伏値を除くこれらの引張特性をすり傷面積率に対して図10にプロットした。降伏値については、本報で検討を行った試料では破断強度と大差のない値を示したため省略した。すり傷発生は塗膜の破断現象に関係すると考えられたが、これらの特性と耐すり傷性との相関は認められなかった。この原因と

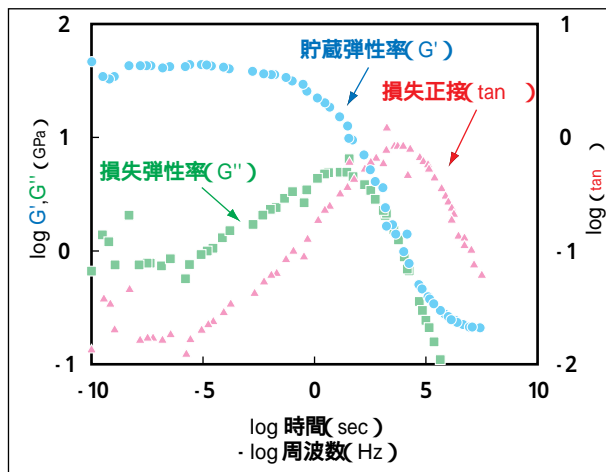


図11 代表的な緩和スペクトルの例【基準温度40】

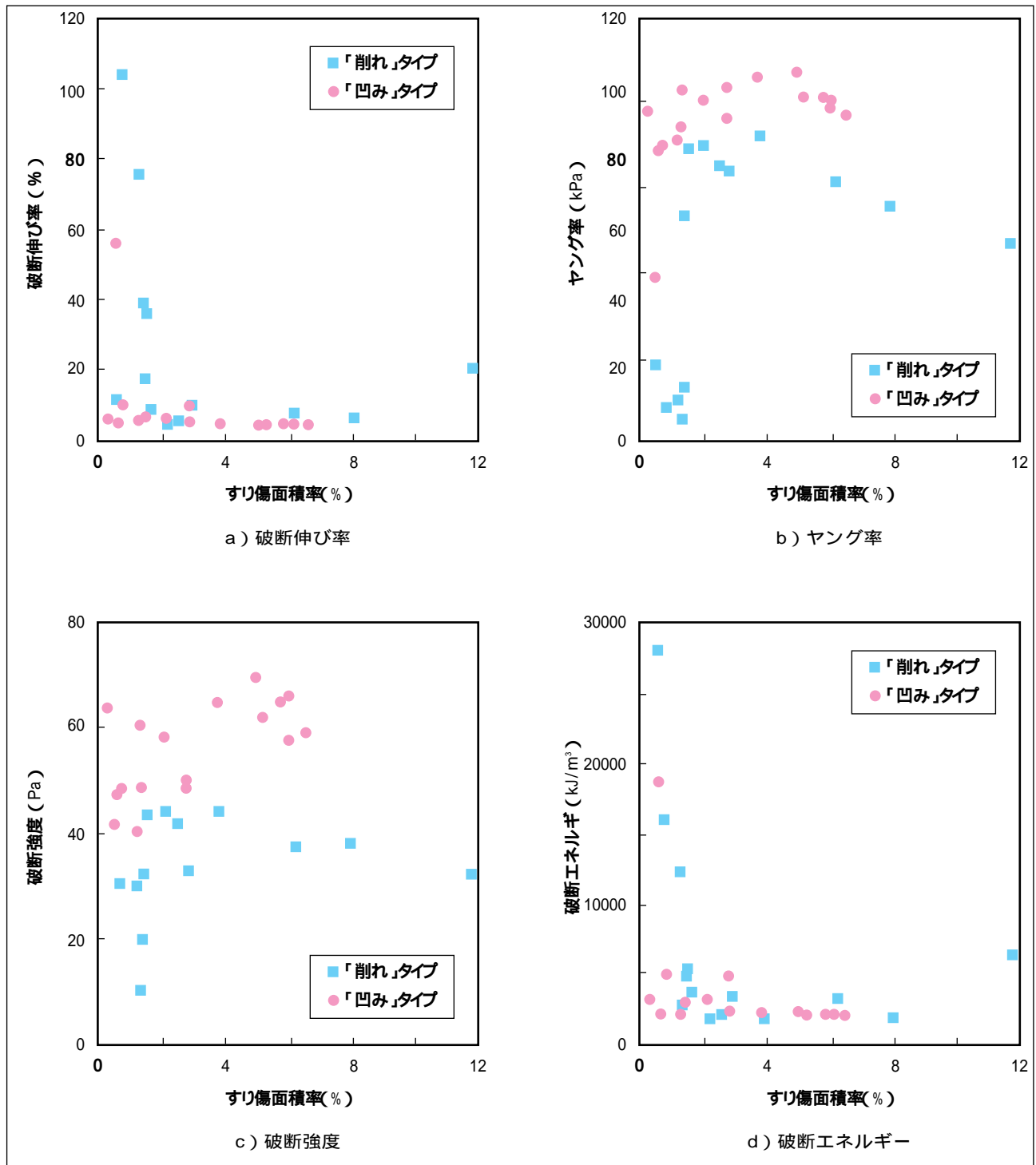


図10 すり傷面積率と引張特性との関係

しては、すり傷試験と引張試験とでの塗膜に加わる力の速度が異なることが考えられる。一般に、塗膜のような高分子材料は、加わる力の速度によりその物性が大きく変化することが知られている。

3.4 すり傷と動的粘弾性との関連

図11はクリア塗膜の緩和スペクトルの一例を示している。

動的粘弾性の時間 - 温度換算則によって得られる緩和スペクトルは、広範囲の時間(周波数の逆数)の粘弾性特性を評価することができる。そこで、塗膜に加わる力の速度の観点からすり傷発生に寄与する粘弾性を明らかにするため、すり傷面積率と各時間(周波数)における緩和スペクトルの特数値(貯蔵弾性率 G' 、損失弾性率 G'' 、損失正接 $\tan \delta$)との関係を調査した。

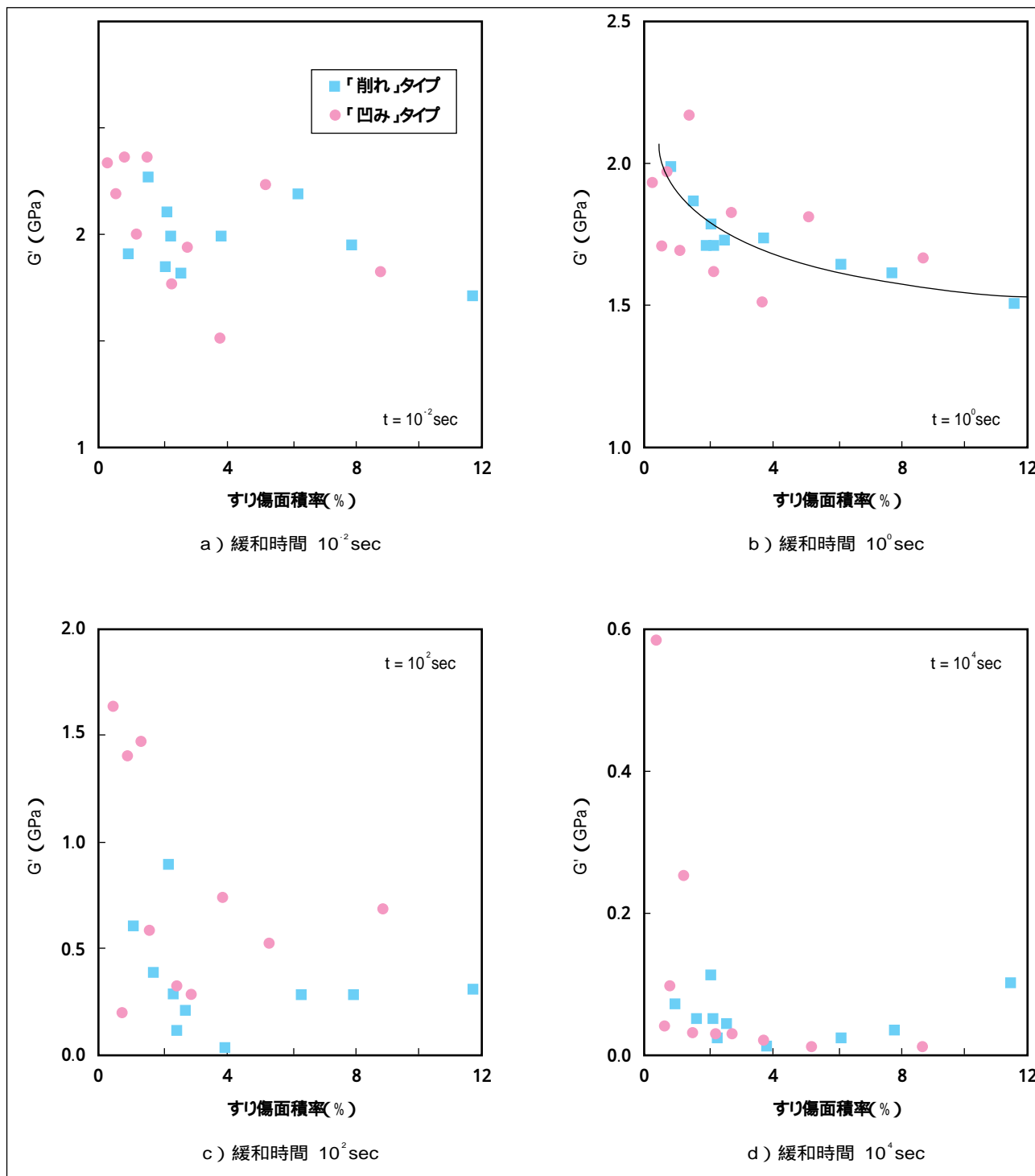


図12 すり傷面積率と各緩和時間における貯蔵弾性率との関係

緩和時間 $t=10^{-2}$ 、 10^0 、 10^2 、 10^4 秒でのすり傷面積率と貯蔵弾性率との関係を図12に示す。すり傷面積率は緩和時間 $t=10^0$ 秒での貯蔵弾性率 G' に相関することがわかる(図12b)。以下、この貯蔵弾性率を G_s と定義する。損失弾性率 G'' および損失正接 $\tan \delta$ とすり傷面積率との関係については、緩和スペクトルのどの「時間」においても相関が認められなかった。これらの結果は、洗車機すり傷試験によって生ず

るすり傷はこのタイムスケールで加わった塗膜のひずみにより発生することを示している。

この関係をすり傷形態別に評価すると、「削れ」タイプのすり傷と比較して「凹み」タイプのすり傷は、ばらつきが大きい(図12b)。この理由としては、塗膜の破壊で生じる「削れ」タイプのすり傷は脆性に依存する貯蔵弾性率 G_s と相関すると考えられるが、押し込められて生じる「凹み」タイプのすり傷

は塑性変形に支配されているため、塗膜の脆性だけでなく弾性回復能の寄与も大きく、このため、ばらつきが大きくなっていると考えられる。

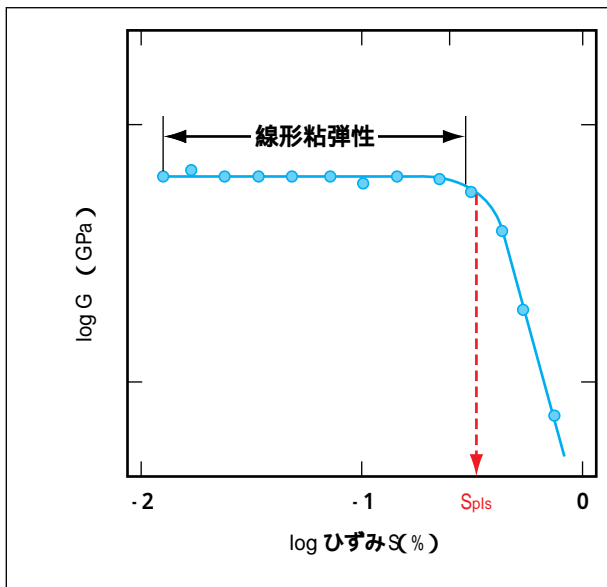


図13 代表的な複素弾性率のひずみ依存性

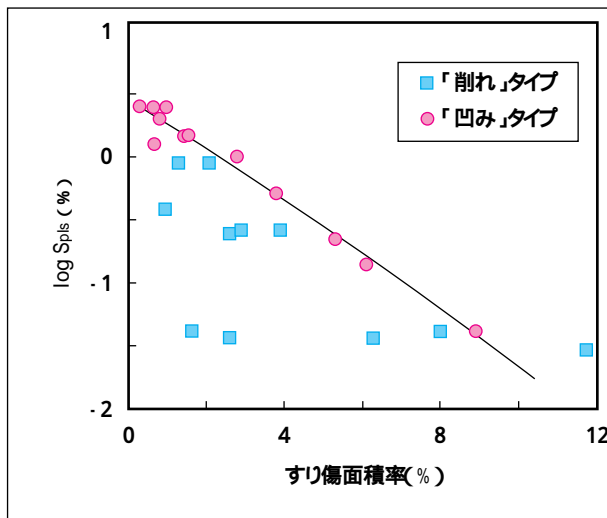


図14 すり傷面積率とSplsとの関係

塗膜の弾性回復能を評価するために、動的粘弾性のひずみ依存性を測定した。図13は、動的粘弾性測定でのひずみSと複素弾性率G*との一般的な関係を示している。粘弾性特性が線形から非線形に変わるひずみで複素弾性率は急激に低下する。線形領域内のひずみであれば、塗膜は完全な弾性回復を示す。そこで、この複素弾性率が低下し始めるひずみ S_{pls} を塑性変形の起こる最小ひずみと定義し、図14にすり傷面積率との関係を示した。このときの動的粘弾性測定は、先の検討ですり傷性と相関の認められた条件(1Hz、40℃)で行った。「削れ」タイプのすり傷性と比較し

て、「凹み」タイプのすり傷性はこの塑性変形に関係したひずみ S_{pls} と良く相関しており、 S_{pls} の大きい塗膜ほど「凹み」タイプの耐すり傷性に優れていることがわかる。したがって、塗膜の耐すり傷性は G_{sr} と S_{pls} で評価することができる。

図15は、クリア塗膜の G_{sr} と S_{pls} のデータをプロットしたものである。上で述べたように、「削れ」タイプの耐すり傷性の良い塗膜は高い G_{sr} の値を有し、「凹み」タイプの耐すり傷性の良いものは高い S_{pls} の値を有している。最も良い耐すり傷性を持つ塗膜は高い G_{sr} と S_{pls} を有していなければならないが、この図は、これらの特性は相反する傾向があることを示している。耐すり傷性を改良するためには、これらの特性を両立させることが重要である。

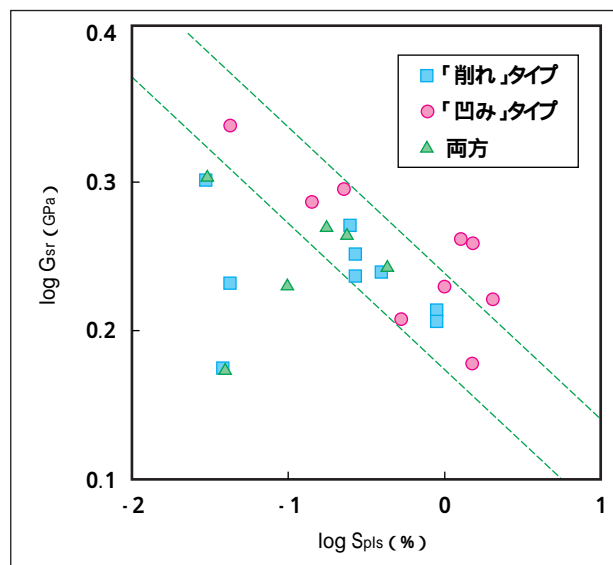


図15 SplsとGsrとの関係

4. まとめ

自動洗濯機を模倣したすり傷試験機によって生じるクリア塗膜表面のすり傷を、その形状により「削れ」タイプと「凹み」タイプの2種類に分類した。これらのすり傷タイプは、偏光フィルタを用いた光学顕微鏡観察により簡単に区別でき、それぞれを画像解析により定量的に評価した。得られた塗膜のすり傷面積率は、目視評価の結果とよく相関を示した。

クリア塗膜の緩和スペクトルとすり傷面積率との比較から、耐すり傷性は貯蔵弾性率 G' (周波数1Hz、ひずみ0.02%、温度40℃)と相関することがわかった。さらに、「凹み」タイプの耐すり傷性は G_{sr} だけでなく、塑性変形を生じる最小ひずみ S_{pl} (周波数1Hz、温度40℃)にも依存することがわかった。高い値の G_{sr} 、 S_{pls} を有するクリア塗膜は優れた耐すり傷性を示す。耐すり傷性を改良するためには、 G_{sr} および S_{pls} とも同時に最適化しなければならない。

5. 参考文献

- 1)R.M.Evans and J.Fogel : J. Coat. Technol., 49[634] p.50(1977)
- 2)P.Betz and A.Bartelt : Prog. Org. Coat., 22, p.27-37 (1992)
- 3)B.V.Gregorovich and P.J.McGonigal: in Proc. of the Advanced Coatings Technology Conference, Chicago, p.121-125, November(1992)
- 4)W.Shen, S.M.Smith, F.N.Jones, C.Ji, R.A.Ryntz and M.P.Everson: J. Coat. Technol., 69[873] p.123(1997)
- 5)J.L.Courter: J. Coat. Technol., 69[866] p.56(1997)
- 6)Y.Hara and T.Fujitani: in Proc. 25th Intl. Conf. in Org. Coatings, Waterborne, High Solids, Powder Coatings, Athens, 1999