

# 塗料用添加剤の塗料表面粘弾性付与に関する研究

A Study on Paint Surface  
Viscoelasticity Change Caused  
by Additives



技術研究所  
第2部  
桑野英治  
Eiji  
Kuwano



技術研究所  
第2部  
原義則  
Yoshinori  
Hara



技術研究所  
第2部  
藤谷俊英  
Toshihide  
Fujitani

## SUMMARY

A highly sensitive and accurate surface viscoelasticity measurement method were developed, and a dynamic surface viscoelasticity was measured. The surface complex modulus was divided into surface storage modulus  $G'$  and surface loss modulus  $G''$  on the phase difference between stress and strain obtained, and quantitatively evaluated. Surface viscoelasticity of a resin solution itself and a resin solution with additives were measured, and the following results were obtained. In the dynamic viscoelasticity measurement of the resin solution, surface storage modulus  $G'$  increased greatly as the resin concentration increased, and surface loss modulus  $G''$  increased slightly in a high resin concentration, too. Moreover,  $G'$  changed as the additive concentration increased and the effects of the additives could be classified from the behaviors in the dynamic surface viscoelasticity measurement of the resin solutions with various additives. This result had a relation to Gibbs' adsorption isotherm, and  $G'$  changed greatly from saturated surface concentration SSC to critical micelle concentration CMC, and indicated the maximum value in the vicinity of CMC. Moreover, it was able to be confirmed the cratering was suppressed effectively on continuous surface film having large surface storage modulus  $G'$ . On the other hand, there was no big change on surface loss modulus  $G''$  according to an increase in the additive concentration.

## 要 旨

高感度かつ高精度な表面粘弾性測定法を開発し、動的表面粘弾性を測定した。得られた応力と歪みの位相差から表面複素弾性率 $G^*$ を表面貯蔵弾性率 $G'$ と表面損失弾性率 $G''$ に分解してより定量的に評価した。樹脂溶液、及び添加剤を添加した樹脂溶液の表面粘弾性を測定し、以下の結果を得た。樹脂溶液の動的粘弾性測定では、樹脂濃度の増加に伴って表面貯蔵弾性率 $G'$ が大きく増加し、表面損失弾性率 $G''$ も高濃度ではわずかに増加した。また、各種添加剤を添加した樹脂溶液の動的表面粘弾性測定では、添加剤の濃度増加に伴って表面貯蔵弾性率 $G'$ が変化し、その挙動から添加剤効果が分類できた。この結果はギブスの吸着等温線と関連性が見られ、表面貯蔵弾性率 $G'$ はSSC(表面活性開始濃度と呼ぶ)からCMC(臨界ミセル濃度)にかけて大きく変化し、CMC付近で最大値を示した。また、表面貯蔵弾性率 $G'$ の大きい連続表面膜はハジキ抑制効果があることを確認できた。一方、表面損失弾性率 $G''$ に関しては添加剤濃度の増加に伴う大きな変化はなかった。

## 1. はじめに

添加剤は塗料工業において重要な役割を担っている。添加剤の実用性や価値は、少量でありながら表面や界面の特性を大きく改質できる能力にある。この能力が塗膜形成時に大きな影響を及ぼし、塗膜形成特性(レベリング、ワキ、タレ、ハジキ、エッジカバー)や塗装作業性と密接に関連している。しかし、表面や界面の特性は添加剤の溶解性、表面吸着性によって大きく異なる。

筆者らはこれまで、添加剤の溶解性、表面吸着性と塗膜形成特性の一種であるハジキとの関連を明らかにしてきた<sup>1)</sup>。また、塗膜形成特性や塗装作業性に関する塗料の流動特性はバルク(注:バルクは塗料(塗液)全体のことを指す)の粘性のみならず弾性の寄与も大きいことを報告し

できた<sup>2,3,4)</sup>。その結果、ハジキやレベリングのような表面現象は塗料表面の粘弾性の寄与が大きいと考えられる。そこで、本報では塗料表面の粘弾性の測定手法を開発し<sup>5,6)</sup>、樹脂溶液の表面粘弾性及び各種添加剤の表面粘弾性特性への寄与を検討した。

## 2. 実験

### 2.1 試料

検討添加剤は表1に示すレベリング剤や消泡剤として使用されているシリコン系6種( No.1 ~ 6 )、アクリル系6種( No.7 ~ 12 )を用いた。添加剤濃度は実塗料に使用されている量を中心に樹脂に対して $10^3 \sim 10^5$ ppm(  $10^{-7} \sim 10\%$  )の範囲とした。樹脂溶液は自動車上塗り用のアルキド樹脂をキシレンで20 ~ 40%に希釈したものをを用いた。

### 2.2 表面粘弾性測定

#### 2.2.1 表面粘弾性の測定方法

図1の左図に示す動的表面張力測定装置DST-A1( 協和界面科学社製 )を改良した装置を用いて表面粘弾性の測定を行った。この動的表面張力測定装置は表面積変化法と呼ばれる手法であり、2つのバリアーを振動させてバリアー間の面積を変化させ、白金プレートで垂直方向の応力を検出する。検出される応力は図1の右図に示すように液体の表面層を振動させたときの表面張力成分の垂直成分と表面粘弾性成分の垂直成分の合力である。この場合、表面張力成分と比較して表面粘弾性成分は非常に小さくなり、検出が困難である。そこで、図2のようにバリアーの振動による歪みと同方向の水平方向の応力を検出できるようにストレインゲージを設置し、また表面張力成分を極力小さくするためにセンサー部にテフロンプレートを用い、表面粘弾性

表 1 試料

No.	組 成	表面張力( mN/m )	用 途
1	ポリジメチルシロキサン	19.4	消泡
2	ポリジメチルシロキサン/PEG モノジステアレート	20.5	レベリング
3	PPGグラフト ポリメチルシロキサン	21.1	レベリング
4	ポリフェニルメチルシロキサンA	21.2	レベリング
5	ポリフェニルメチルシロキサンB	22.6	レベリング
6	ポリ( 2 -メチルフェニル )メチルシロキサン	24.6	レベリング
7	ポリビニルイソブチルエーテルA	25.1	消泡
8	ポリオウリルメタクリレートA	25.8	消泡
9	ポリビニルイソブチルエーテルB	27.1	レベリング
10	ポリイソブチルアクリレートA	27.9	レベリング
11	ポリオウリルメタクリレートB	28.8	消泡
12	ポリイソブチルアクリレートB	29.3	レベリング

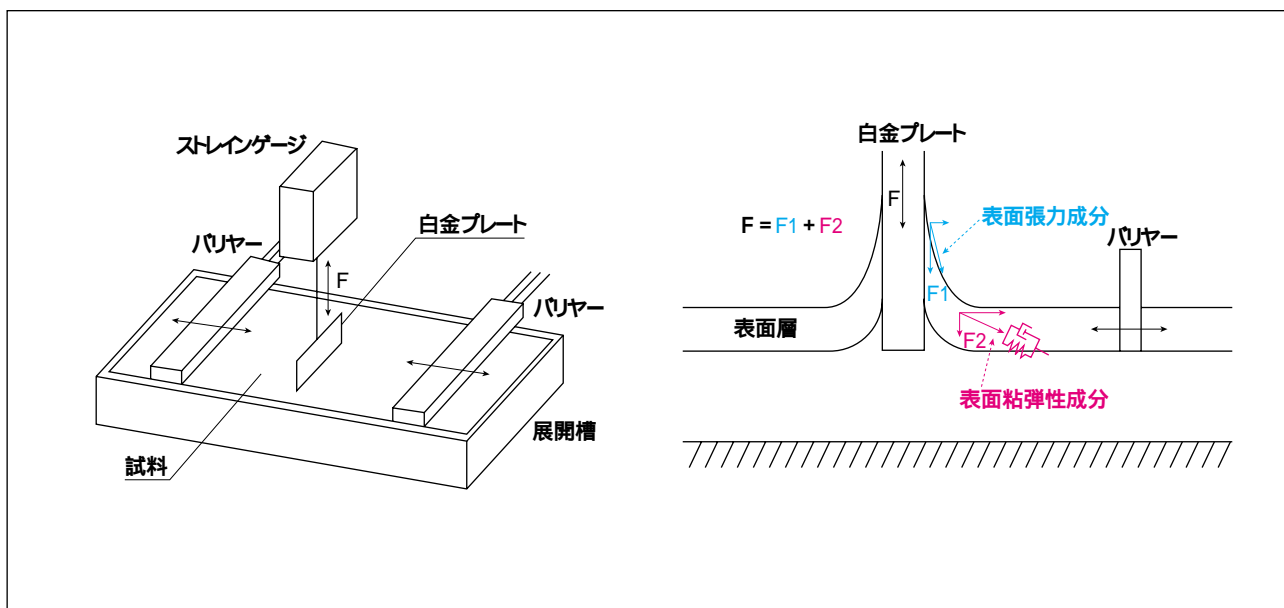


図 1 動的表面張力測定装置

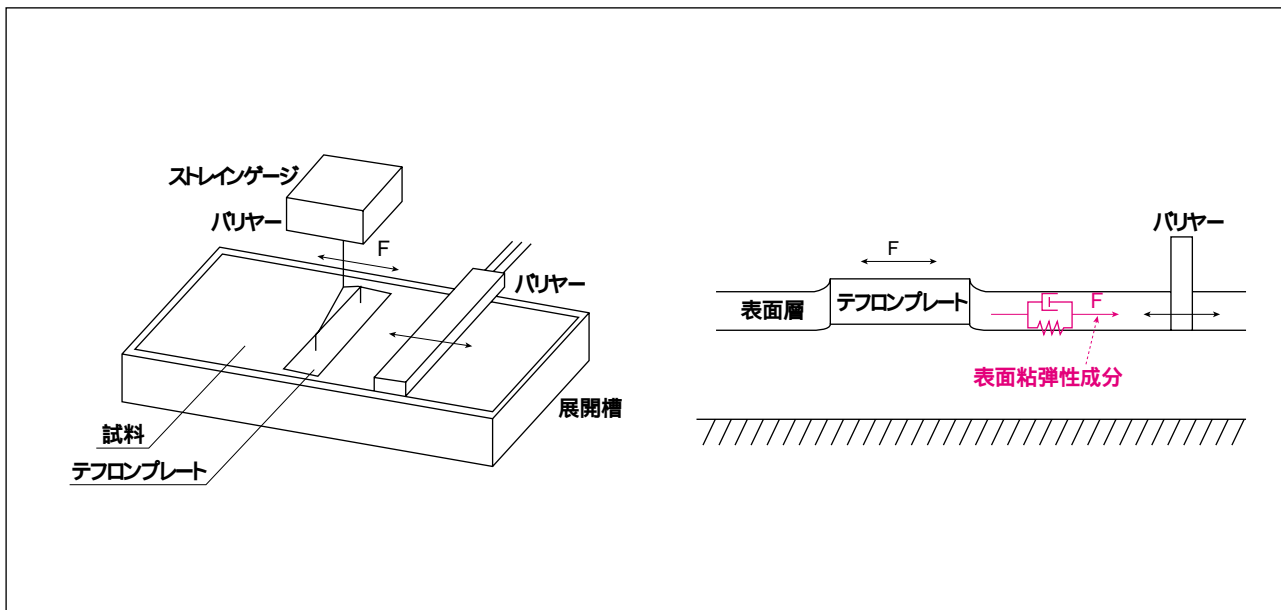


図2 表面粘弾性測定装置

成分の水平成分を検出できるように改良した。さらに、高感度で精度良く測定するために測定条件(テフロンプレートの浸漬深さ、バリアーとテフロンプレート間の距離、バリアーを動かす周波数、振幅)を以下のように設定した。また、展開槽に恒温槽を取り付けて一定温度で測定を行い、水平方向の応力を検出した。

(測定条件)

バリアーの周波数	: 0.2 Hz
バリアーの振幅	: 0.75 mm
テフロンプレートの浸漬深さ	: 1.0 mm
試料温度	: 25
テフロンプレートとバリアー間距離	: 5.75 mm

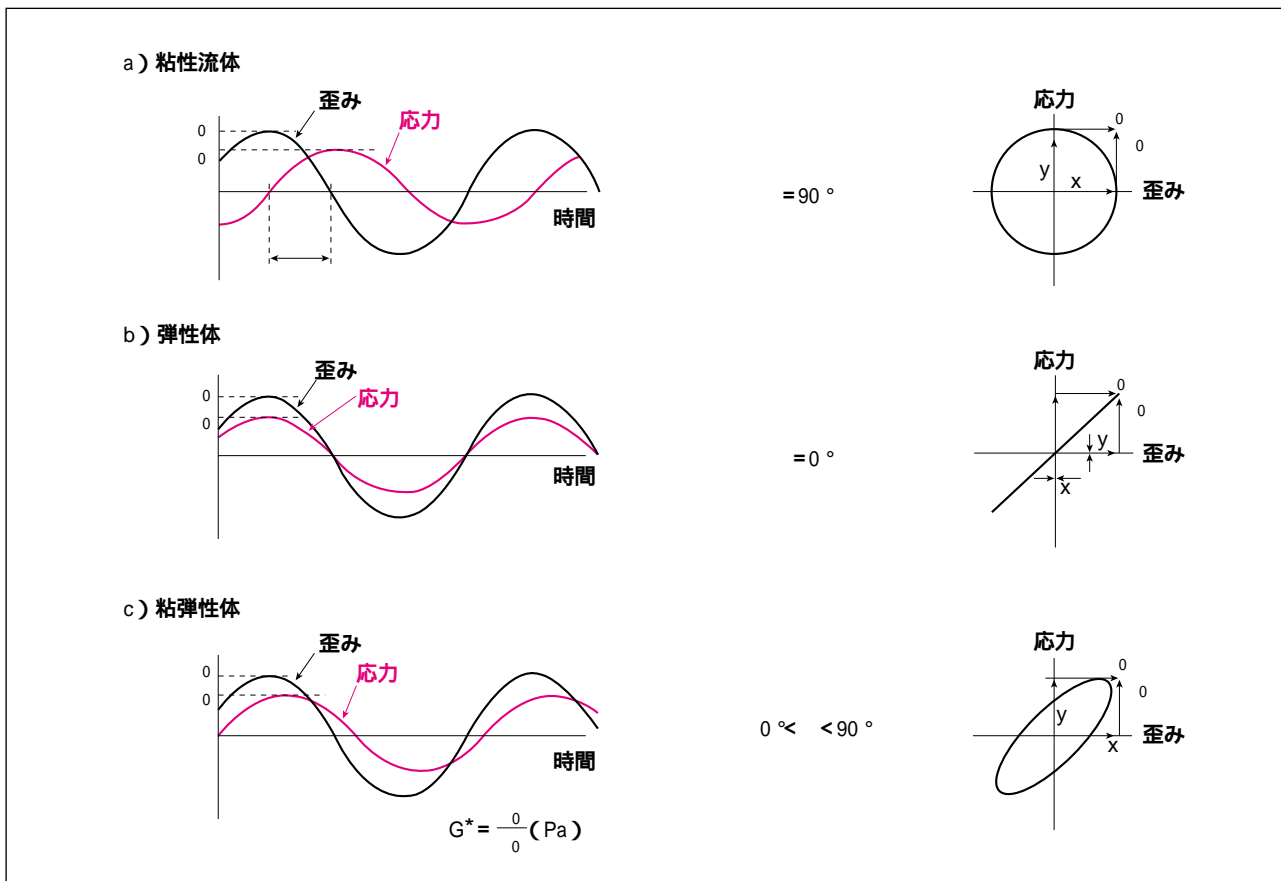


図3 固体・液体の動的粘弾性挙動

### 2.2.2 表面粘弾性の解析方法

図3の左図のように、横軸に時間をとり、歪みを正弦波で与えた時に発生する応力を検出すると、粘性流体(a)の場合、その位相のずれ角は90°になる。横軸に歪み、縦軸に応力をとると図3の右図のような円形を示す。この図をリサージュ図形と言う。一方、弾性体(b)では、は0°すなわち位相のずれはなく、そのリサージュ図形は直線となる。塗料のような粘弾性体(c)では、は0°と90°の間の値をとり、そのリサージュ図形は楕円形を示す。このリサージュ図形から粘弾性特数値を得ることができる。表面複素弾性率 $G^*$ は応力 / 歪みである。また、位相差  $\delta$  とリサージュ図形の長軸R1と短軸R2の関係は図4のようになる。従って、応力の変位を  $F$ 、歪みを  $A/A$ とすると式(1)の関係になる。これらの $G^*$ と  $\delta$  から式(2)および(3)により $G^*$ を表面貯蔵弾性率 $G'$ (弾性要素)、表面損失弾性率 $G''$ (粘性要素)に分割した。

$$G^* = F / (A/A) = G' + iG'' \quad (1)$$

$$G' = G^* \times \cos \delta \quad (2)$$

$$G'' = G^* \times \sin \delta \quad (3)$$

- |                 |                   |
|-----------------|-------------------|
| $G^*$ : 表面複素弾性率 | $A/A$ : 歪み        |
| $G'$ : 表面貯蔵弾性率  | $\delta$ : 位相のずれ角 |
| $G''$ : 表面損失弾性率 | $\omega$ : 角周波数   |
| $F$ : 応力の変位     | $\eta$ : 粘度       |

この方法に基づいて、表面貯蔵弾性率 $G'$  および表面損失弾性率 $G''$  を算出した。

### 2.3 バルクの粘弾性測定

ROTOVISCO RV-20( HAAKE社製 )を用い、温度25°Cにおいてオシレーション測定を行い、バルクの複素弾性率 $G^*$ 、貯蔵弾性率 $G'$ 、損失弾性率 $G''$  を式(1)~(3)より算出した。

### 2.4 添加剤の溶解性評価

添加剤の溶解性は以下の方法・手順によって評価した。まず添加剤の入った樹脂溶液をスライドガラス上に塗装し、室温25°Cにて風乾させた。次にそれを位相差顕微鏡BX60型( オリンパス社製 )によって400倍で観察し、不溶の添加剤の球滴が観察されなかったものを○、観察されたものを×とした<sup>1)</sup>。

### 2.5 添加剤の表面吸着性評価

添加剤の表面吸着性は図5に示すような方法で樹脂溶液へ添加剤を注入した時、直ちに添加剤が表面に移行(吸着)し表面張力が低下するが、その表面張力値と添加剤を注入して24時間静置後の表面張力値との差が小さいものを活性と評価した。また、各種添加剤におけるギブスの吸着等温線を作成した。表面張力は自動表面張力計CBVP-Z型( 協和界面科学社製 )を用いてウィルヘルム法により測定した<sup>1)</sup>。

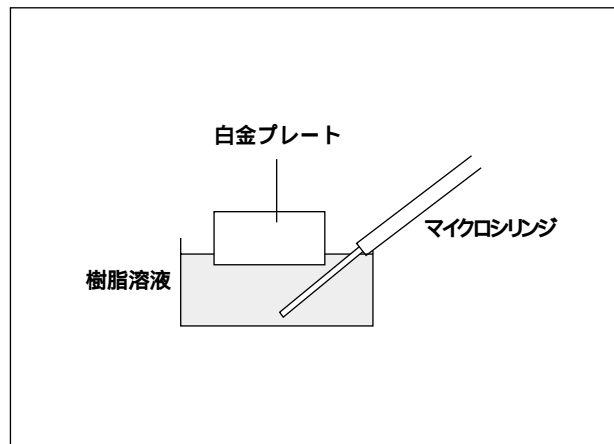


図5 表面吸着性測定法

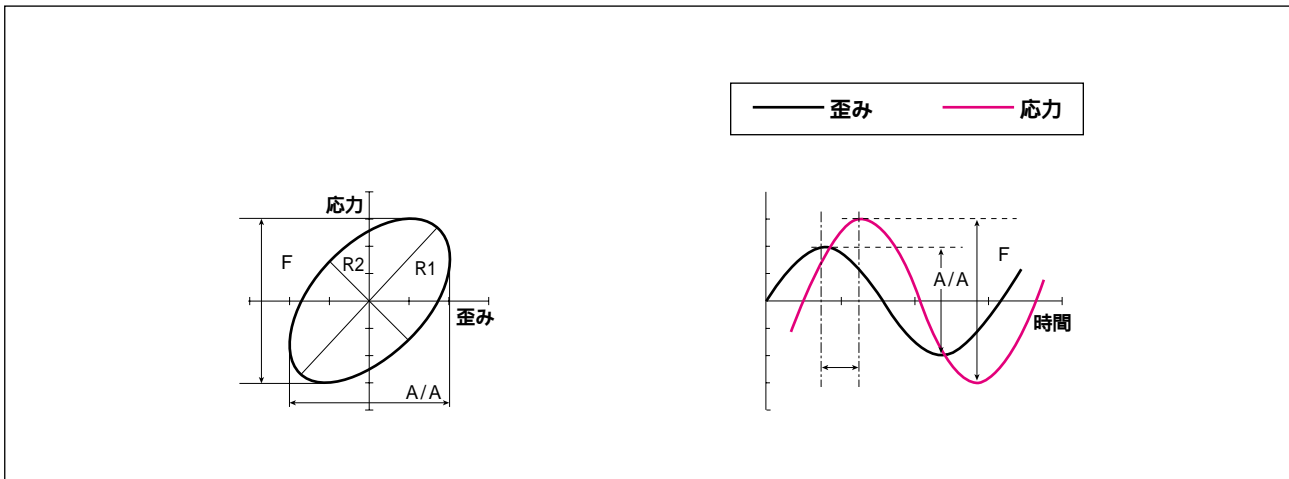


図4 リサージュ図形の解析

## 2.6 添加剤のハジキ抑制性評価

ハジキ試験は以下の方法で行った。まず、所定の塗装粘度に希釈した樹脂溶液を500mlビーカーに入れ、マグネチックスターラーで20、48時間低速撹拌した。この試験では、長時間の低速撹拌により樹脂溶液中の分離成分が撹拌中心に集合し、濃縮されてハジキが強調されると考えられている。そこで、次に撹拌中心から樹脂溶液を25%抜き取り、銅板にスプレー塗装し、発生した塗膜のハジキの個数を読み取り評価した<sup>1)</sup>。

## 3. 結果・考察

### 3.1 樹脂溶液の表面粘弾性

最初に樹脂溶液のみの表面粘弾性を測定した。アルキド樹脂をキシレンで樹脂濃度が20、30、40%に希釈したものを試料とした。その結果を図6に示す。横軸に樹脂濃度、縦軸に弾性要素の表面貯蔵弾性率Gと粘性要素の表面損失弾性率Gの対数をとリ、プロットした。この結果から樹脂濃度の増加に伴って、表面貯蔵弾性率Gが増大した。また、表面損失弾性率Gも樹脂濃度30%以上でわずかに増大した。また、表2に樹脂濃度20%の時の表面とバルクの粘弾性特数値を示した。この表から表面粘弾性値G\*、G、Gはバルクの値より10<sup>1</sup>~10<sup>2</sup>大きくなることがわかった。また、樹脂濃度30、40%の時も同様の結果が得られた。

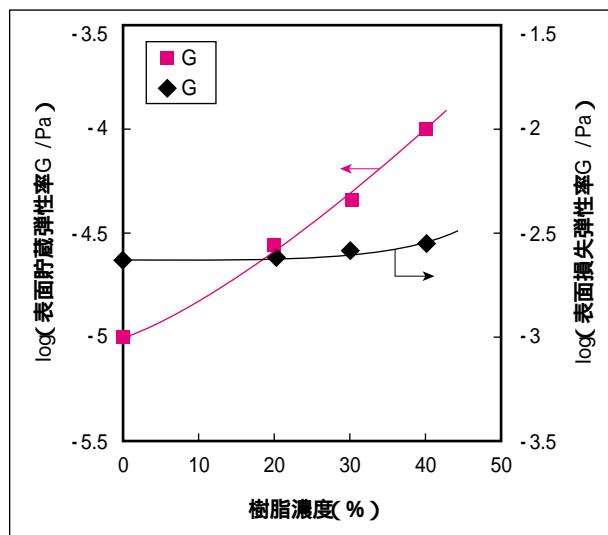


図6 樹脂溶液の表面粘弾性

表2 樹脂溶液の表面とバルクの粘弾性特数値

	表面	バルク
G* (Pa)	2.26 × 10 <sup>-3</sup>	4.23 × 10 <sup>-5</sup>
G (Pa)	2.76 × 10 <sup>-5</sup>	1.03 × 10 <sup>-6</sup>
G (Pa)	2.26 × 10 <sup>-3</sup>	4.23 × 10 <sup>-5</sup>

## 3.2 樹脂溶液表面粘弾性に対する添加剤の影響

### 3.2.1 添加剤存在下での樹脂濃度の影響

各濃度のアルキド樹脂溶液にポリフェニルメチルシロキサンを主成分とする添加剤No.4を10、100、1000ppmになるように添加して表面粘弾性を測定した。その結果を図7に示す。横軸に樹脂濃度、縦軸にそれぞれ表面貯蔵弾性率G、表面損失弾性率Gの対数をとリ、プロットした。添加剤No.4の濃度が増加するにつれて、表面貯蔵弾性率Gは増加した。一方、表面損失弾性率Gには大きな変化は見られなかった。

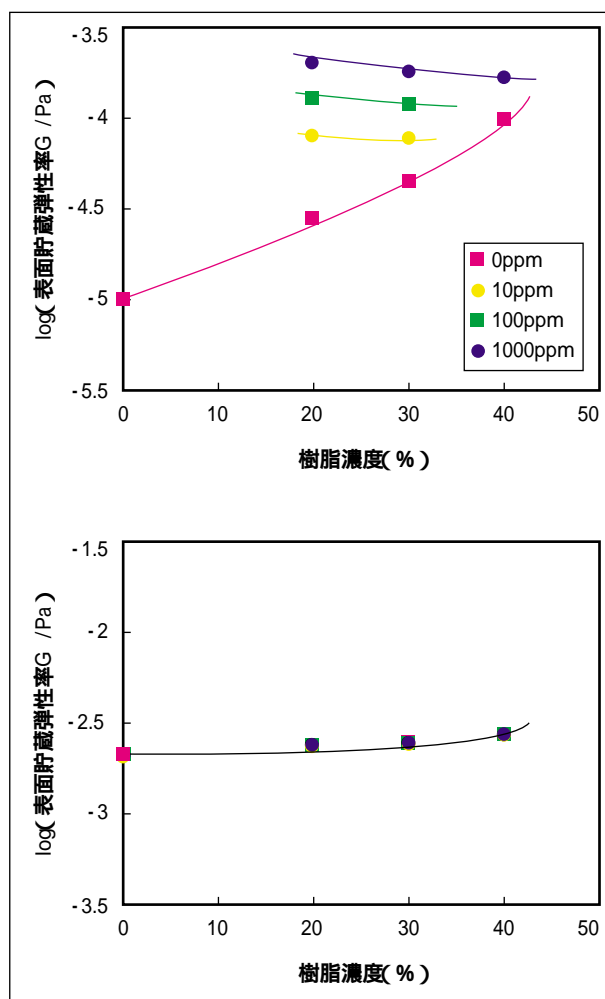


図7 添加剤を含む樹脂溶液の表面粘弾性

### 3.2.2 樹脂溶液表面粘弾性に対する添加剤種の影響

先の結果から20%樹脂溶液における表面貯蔵弾性率Gに対する添加剤の影響が最も顕著であったので、次に20%樹脂溶液において表面粘弾性に対する各種添加剤の影響を調べた。上述の20%アルキド樹脂溶液に表1に示す各種添加剤を10<sup>-3</sup>~10<sup>5</sup>ppmになるように添加して表面粘弾性を測定した。その結果、添加剤濃度の増加に伴う表面貯蔵弾性率Gの変化という観点から、表3のように分類できた。まず、添加剤が樹脂溶液の表面貯蔵弾性率Gに寄

表3 添加剤を含む樹脂溶液の表面粘弾性変化挙動

Gへの寄与	添加剤濃度		タイプ
	10 <sup>3</sup> ppm以下	10 <sup>4</sup> ppm以上	
寄与する	増加	減少	a
	増加	一定	b
	変化なし	増加	c
寄与しない	変化なし	相分離	d

与するものとし、ものに分かれ、更に表面貯蔵弾性率Gに寄与するものの中には添加剤濃度が10<sup>3</sup>ppm以下の時、添加剤濃度の増加に伴って表面貯蔵弾性率Gが増加し、10<sup>4</sup>ppm以上になると減少するもの、増加していき高濃度で一定になるもの、低濃度では表面貯蔵弾性率Gに変化がなく高濃度で変化するもの、これら3種類に分類できた。表面貯蔵弾性率Gに寄与しないものは、低濃度で変化せず、高濃度で試料が相分離したため正確な表面貯蔵弾性率Gが測定できなかった。これらの4種類をタイプa、b、c、dと分

類して、それぞれのタイプの各添加剤濃度における粘弾性挙動を図8に示す。横軸が添加剤濃度の対数、縦軸がそれぞれ表面貯蔵弾性率G、表面損失弾性率Gの対数を示す。タイプaはシリコン系の添加剤でかなり低濃度で表面貯蔵弾性率Gが大きく増加し、さらに添加剤濃度が増加すると表面貯蔵弾性率Gは減少した。これは、相溶性が悪いため不溶液滴が形成されたためと思われる。また、タイプbはシリコン系のレベリング剤で添加剤濃度の増加に伴って表面貯蔵弾性率Gは増加し、高濃度で一定の値を示した。これは、相溶性が良いので均一な相を形成するためと思われる。タイプcはアクリル系のレベリング剤で表面貯蔵弾性率Gが高濃度で大きく増加した。タイプdは相溶性が悪いため、低濃度では変化せず、高濃度で相分離し、正確な表面貯蔵弾性率Gが得られなかった。これは、相溶性が大変悪く不均一な相を形成するためと考えられる。一方、表面損失弾性率Gに関しては、いずれのタイプも大きな変化はなく、タイプ間にも違いはなかった。したがって、添加剤は表面の弾性要素である貯蔵弾性率Gへの寄与が大きいことがわかった。

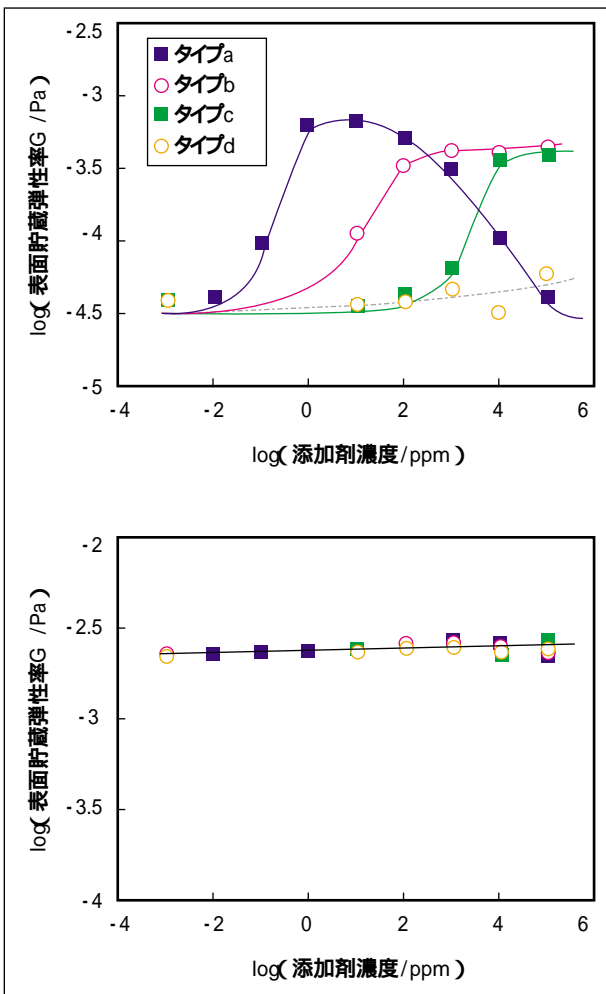


図8 添加剤を含む樹脂溶液の表面粘弾性

### 3.3 の表面吸着性と表面粘弾性との関連

ギブスの吸着理論に基づくと添加剤濃度が増加するにつれ樹脂溶液の表面張力が低下し始める濃度が存在する。これは添加剤が溶液表面に単分子吸着層を形成したと見なされる濃度で、Saturated Surface Concentration (SSC、ここでは表面活性開始濃度とする)と呼ばれる。さらに添加剤濃度が増加するにつれ、もはやそれ以上に溶液の表面張力が低下しなくなる濃度が存在する。これは界面活性水溶液等に見られるCritical Micelle Concentration (CMC、臨界ミセル濃度)に相当し、添加剤がこれ以上溶液表面に影響を及ぼさなくなることを表している。そこで、上記の結果をギブスの吸着等温線と比較した。図9に添加剤濃度を変えた時の表面張力測定から得られたギブスの吸着等温線を示す。横軸が添加剤濃度の対数、縦軸が表面張力および表面貯蔵弾性率の対数を示す。この図からギブスの吸着等温線と表面貯蔵弾性率Gの変化挙動はいず

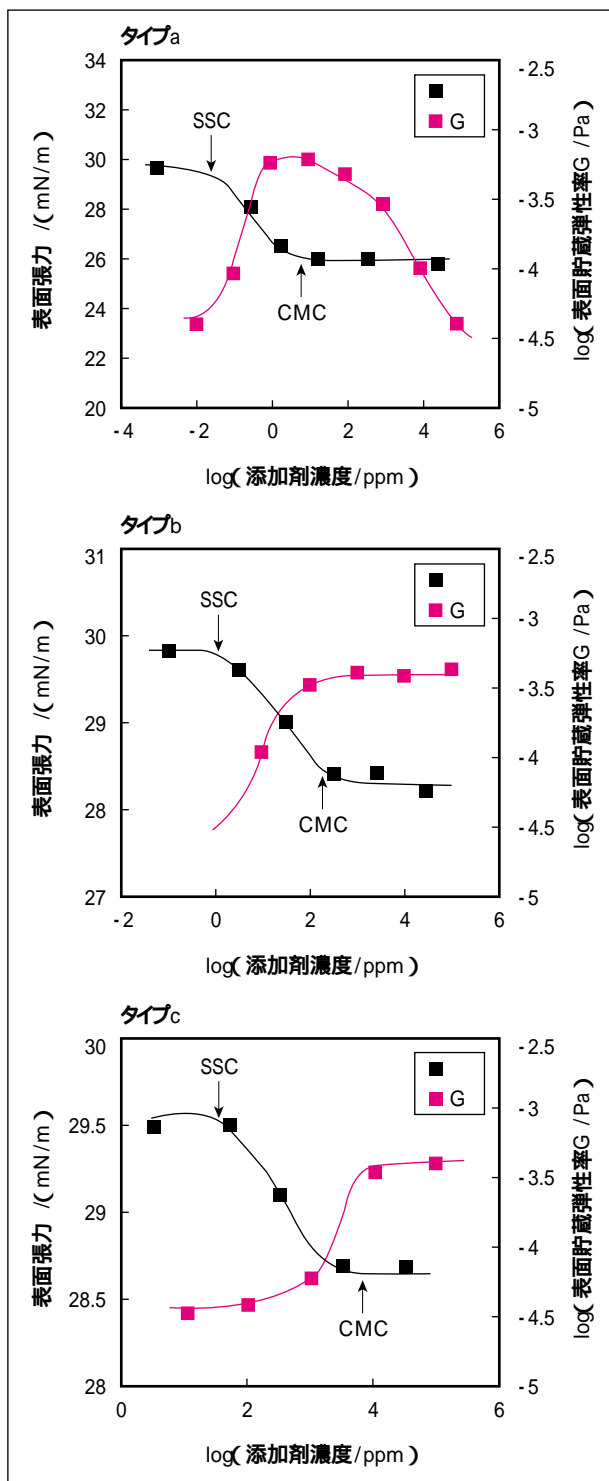


図9 ギブスの吸着等温線と表面貯蔵弾性率との関連

れのタイプにおいても関連性が見られ、表面貯蔵弾性率GはSSCからCMCにかけて大きく増加し、CMC付近で最大値を示していることがわかった。すなわち、添加剤の表面吸着層が表面の弾性発現に寄与しているものと推察される。

### 3.4 表面粘弾性とハジキ性との関連

表面粘弾性とハジキ性との関連を調べた。図10にハジキ抑制効果の異なる添加剤No.5、6、9、11の各濃度における表面貯蔵弾性率Gを示した。ハジキ抑制効果は添加剤No.9、11、6、5、の順に低くなる。塗料に使用される添加剤濃度は $10^2 \sim 10^3$ ppmであり、この範囲では、ハジキ抑制効果の高いものは表面貯蔵弾性率Gが高く ( $> 10^4$ Pa)、ハジキ抑制効果の低いものは貯蔵弾性率Gが低い値 ( $< 10^4$ Pa) であることがわかった。すなわち、表面貯蔵弾性率Gが大きい連続表面膜はハジキ抑制効果があることを確認できた。

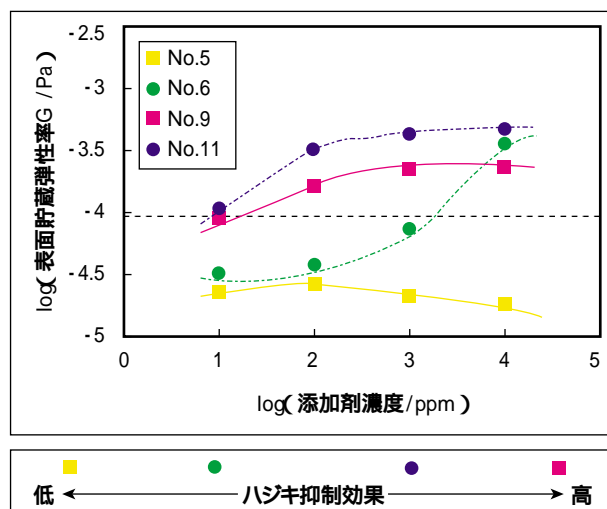


図10 表面貯蔵弾性率とハジキ抑制効果との関連

## 4. 結論

高感度かつ高精度の表面粘弾性測定法を開発し、樹脂溶液の表面粘弾性および添加剤を含んだ樹脂溶液の表面粘弾性を測定し、各種添加剤の表面粘弾性への寄与特性を調べた。その結果、次のように分類することができ、表4にまとめた。

表4 添加剤の表面粘弾性に対する寄与特性

タイプ	Gへの寄与	Gの変化	添加剤成分	表面吸着性	相溶性	ハジキ抑制効果
a	寄与する		シリコン系添加剤	吸着活性	×	×
b			シリコン系レベリング剤	吸着活性		
c			アクリル系レベリング剤	不活性		
d	寄与しない		アクリル系消泡剤	不活性	×	×

- ① 相溶性が悪く表面活性な添加剤は添加剤濃度の増加に伴って表面貯蔵弾性率Gは増加し、不溶液滴が形成し始めると減少した。
- ② 相溶性が良く表面活性な添加剤は添加剤濃度の増加に伴って表面貯蔵弾性率Gが増加した。
- ③ 相溶性が良く表面不活性な添加剤は低濃度で表面貯蔵弾性率Gは変化しないが高濃度で表面貯蔵弾性率Gが増加した。
- ④ 相溶性が悪く表面不活性な添加剤は低濃度で表面貯蔵弾性率Gは変化せず高濃度で相分離した。

ギブスの吸着等温線と表面貯蔵弾性率Gとの間に関連性が見られ、表面貯蔵弾性率Gは表面活性開始濃度SSCから臨界ミセル濃度CMCにかけて大きく変化し、CMC付近で最大値を示すことがわかった。

表面貯蔵弾性率Gとハジキ性との関連を見ると、ハジキ抑制効果の高いものは表面貯蔵弾性率Gの値が高く、ハジキ抑制効果の低いものは表面貯蔵弾性率Gが低かった。表面貯蔵弾性率Gの大きい連続表面膜はハジキ抑制効果があることを確認できた。

## 引用文献

- 1) 檜原篤尚、藤谷俊英:塗料の研究、No.127, p.2(1996)
- 2) 藤谷俊英、阿久井潤:色材協会誌、63[4]、p.198-204(1990)
- 3) 藤谷俊英、阿久井潤、瓦家正英:色材協会誌、67[5]、p.285-292(1994)
- 4) 藤谷俊英、阿久井潤、瓦家正英:1991年度色材研究発表会講演要旨集、p.73-74
- 5) 穂苅紀子、藤谷俊英:特開平9-281025
- 6) 穂苅紀子、藤谷俊英:1995年度色材研究発表会講演要旨集、p.136-137