

水性塗料の仕上がりに関与する特性について

—平滑性とレオロジー—

Properties to Determine Appearance of Water-borne Coatings

—Relation between Surface Smoothness and Rheological Behavior—



分析センター
(現 SR研究所)
第2研究部
中井 昇
Noboru
Nakai

総説・解説

1. はじめに

環境への負荷低減の観点より揮発性有機化合物 (VOC) の大気への排出を抑制するため、有機溶剤系塗料から水性塗料への置き換えが急速に進んでいるのは周知の事実である。その置き換えに伴い、希釈媒体が有機溶剤から水に換わることにより気化熱や表面張力等の特性に違いが生じる。また、それ以外にも有機溶剤系塗料と同等の性能 (耐水性等) を得るために、水性塗料は有機溶剤系塗料における希釈媒体に溶解するポリマーを用いた均一系から自己乳化型ポリマーや乳化重合で合成したエマルジョンを多用した粒子分散系へと変化してきた。有機溶剤系塗料に用いられるポリマー成分は、希釈媒体 (有機溶剤) に可溶である必要があるため、同様な溶解性パラメーター (SP値) を有することにより、塗膜形成時に相容し均一膜を形成することとなる。それに対して、水性塗料のポリマー成分は分散系のため、希釈媒体 (水) に可溶である必要がなく、SP値が異なるポリマー成分同士を使用することが可能となり、そのために塗膜形成時に不均一な塗膜を形成する場合が多い (図1)。

水性塗料は分散系であることから、均一系の有機溶剤系塗料と異なり、粒子間の相互作用力が発生し易いため、塗装作業性等に関与する粘弾性挙動が有機溶剤系塗料と異なる。

以上の様に、水性塗料は、有機溶剤系塗料と異なる特性を有し、特に塗装作業性に関与する粘弾性挙動が異なる。そこで、水性塗料の仕上がりに関与する特性、特にレオロジー (粘弾性) について報告する。

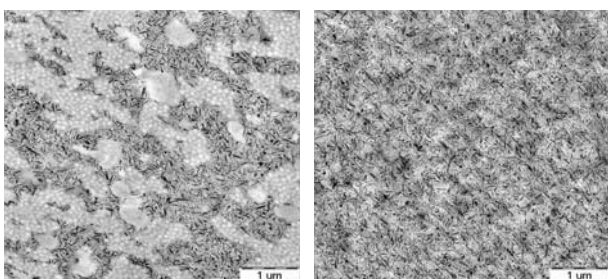


図1 水性塗料の塗膜 (左) と有機溶剤系塗料の塗膜 (右) の塗膜構造 (透過電子顕微鏡写真)

2. 水性塗料の特性

水性塗料の希釈媒体である水と特性に近い有機溶剤であるエタノールとの特性の差を表1にまとめる。水は比熱が大きいことから、温まり難く、冷め難いこと、気化熱量が大きいため、気化し難いこと、表面張力が高いことから、被塗物を濡らし難いことがわかる。また、湿り空気線図からは、水の揮発量が温度と湿度に依存することがわかる。

表1 水とエタノールの特性

	水	エタノール
比熱容量 (kJ/kg·K)	4.2	2.4
気化熱 (kJ/kg)	2250	392
表面張力 (mN/m)	72.75	22.55

有機溶剤系塗料が均一系であるのに対して水性塗料は分散系であるため、粘弾性挙動においても違いを生じる。有機溶剤系塗料においては、弾性要素 G' (貯蔵弾性率) と粘性要素 G'' (損失弾性率) との割合が $G'/G'' = 0.002 \sim 0.2$ と粘性主体であり、弾性特性の寄与が小さいのに対して、水性塗料の場合は、 $G'/G'' = 0.1 \sim 10$ であり弾性特性の寄与が大きく、その粘弾性挙動は、有機溶剤系と水系で大きく異なる。すなわち、有機溶剤系塗料と水性塗料が、同じ歪み速度で同じ粘度を示したとしても、その流動特性は大きく異なることとなる。

表2 水性塗料と有機溶剤系塗料の塗料および塗着塗料 (室温放置2分後) の表面張力 (mN/m)

	水性	溶剤系
塗料	29	25
塗着2分後	24	18

塗料と被塗物に塗装され塗着した塗料 (塗着塗料) を室温で2分間放置した後の表面張力の値を表2に、塗料と塗着塗料の室温で放置した時間経過による固相分変化を図2に、その時の粘弾性変化を図3に示す。表2より、水性塗料は有機溶剤系塗料に比べて、塗料の段階及び塗着塗料

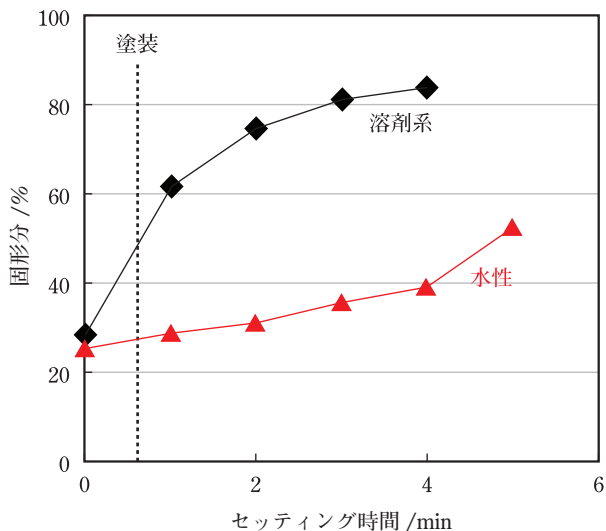


図2 塗料～塗着塗料の室温放置での時間経過による固形分変化

の段階でも大きな表面張力の値を示し、被塗物に塗り広がり難いことがわかる。また、図2より、有機溶剤系塗料は塗装により大幅に固形分が上昇するのに対して、水性塗料では希釈媒体である水が揮発し難いため、塗装による固形分の上昇が小さく、その後の室温放置においても固形分の上昇が小さいことがわかる。図3からは、水性塗料は有機溶剤系塗料に比べて、塗料の段階で弾性項、粘性項とも大きく（粘度が高い）、その比率 G'/G'' もほぼ1と大きな値を示しているのに対して有機溶剤系塗料は塗着後の固形分の上昇に伴い、急激に弾性項、粘性項とも増大し（粘度が高くなり）高固形分になって、 G'/G'' が1を示した。それに対して、水性塗料は、弾性項、粘性項とも有機溶剤系塗料ほどの大きな変化がなく、分散粒子間の相互作用の増加による G'/G'' の増大がみられた。つまり、水性塗料は塗装による大幅な固形分の上昇が得られないため、有機溶剤系塗料が、塗着した時に有する粘弾性挙動を塗料の段階で有していることがわかる。また、水性塗料は弾性項の寄与が大きいため、同一粘度であっても有機溶剤系塗料と異なる流動挙動を示すために、挙動の解析において粘度だけでなく、弾性項と粘性項を含んだ粘弾性解析が重要となる。

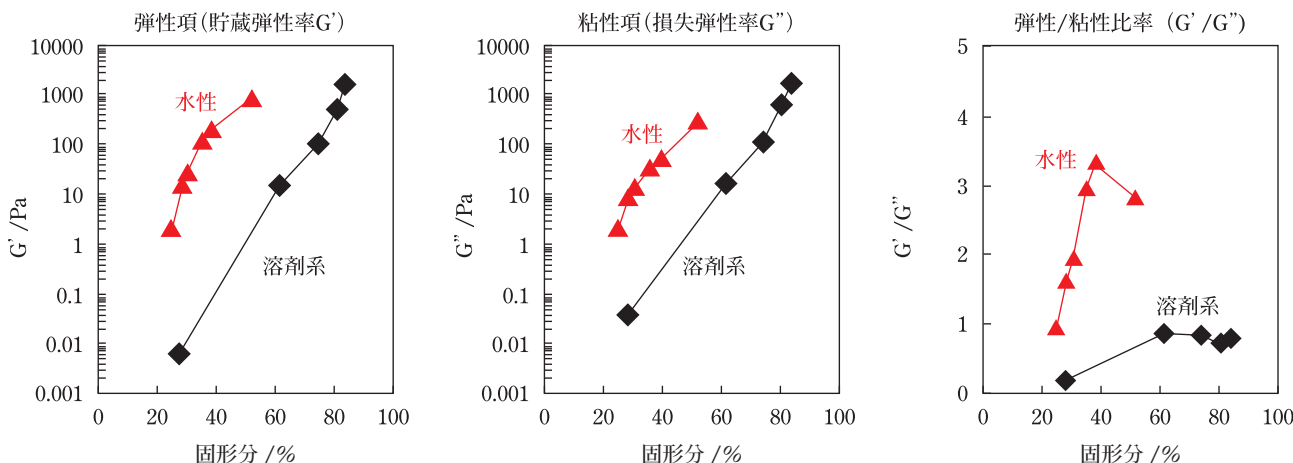
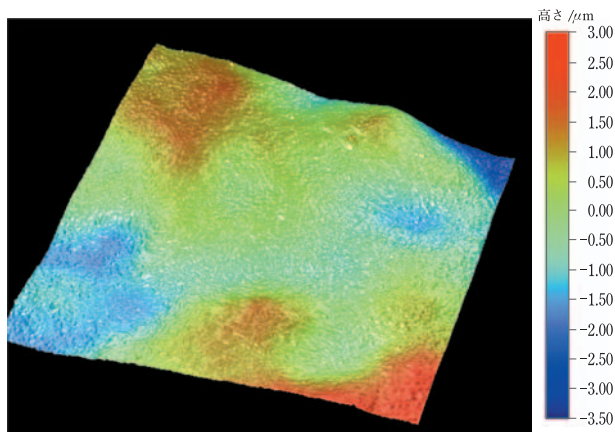


図3 塗料～塗着塗料の室温放置時の固形分と粘弾性の関係

ちなみに弾性は、加えた力(応力)に比例した変形量(歪み量)を生じるもので、逆に言えば、歪み量に比例した応力を生じることとなり、その際、加えたエネルギーを保存することから貯蔵弾性率 G' で表される。一方の粘性は、変形速度(歪み速度)に比例した抵抗(応力)を生じるもので、逆に言えば、歪み速度に比例した応力を生じることとなり、その際に加えたエネルギーを吸収するということから損失弾性率 G'' で表される。

3. 水性塗料の平滑性と粘弾性

塗膜の平滑性は、塗膜表面の凹凸がどれだけ少ないかを示すことであり、平滑性の良好なものを「肌が良い」というような言い方で表される。それを画像として表したものが、図4であり、これは塗膜表面を光干渉顕微鏡で測定した結果である。ここで示されるような表面の凹凸が少ないものが、平滑性の良好な塗膜となる。



測定範囲：10 mm×10 mm

図4 光干渉顕微鏡による塗膜の表面形状観察結果

塗膜の平滑性を向上させるには、

- 1) 塗装時における塗料の微粒化を良好にし、塗料液滴の粒径を小さくすることにより塗着塗料の表面の凹凸を小さくする。

- 2) 塗着塗料の粘度をタレが発生しない程度まで低くし、表層を流動(レベリング)させる。
- 3) 焼付の際、加熱時の粘度をタレが発生しない程度まで低くし、表層を流動(熱フロー)させる方法がある(図5)。

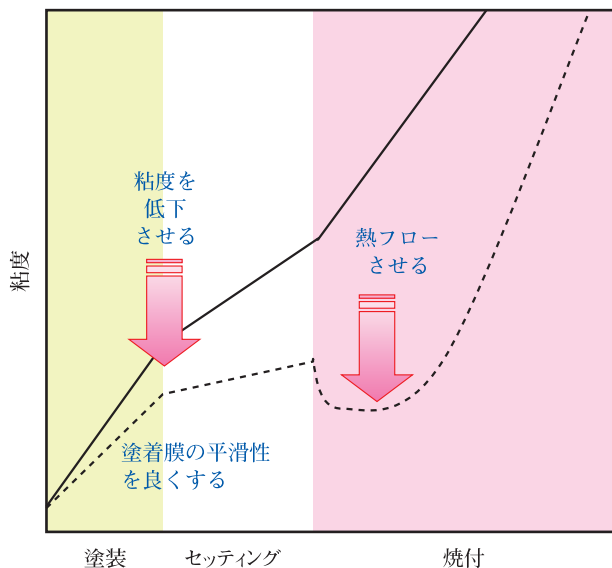


図5 塗膜の平滑性を向上させる手法

3.1 微粒化

塗着時における塗料の微粒化を良くし、塗着塗料の表面の凹凸を少なくするにあたって、水性塗料は、有機溶剤系塗料に比べて表面張力が高く、同一応力を加えた場合、液滴が丸くなり易く粒径が大きくなるため、微粒化が低下しやすい。また、水性塗料は、塗着時のタレを抑制する観点より塗料の歪み速度(シエア)が低い時の粘度が高く設定されている。

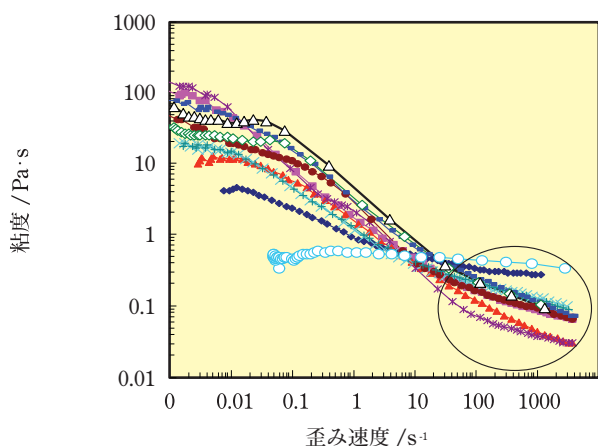


図6 検討に用いた塗料のフローカーブ

そこで、微粒化を良くするための特性を明らかにするために、図6に示すような粘度挙動を示す塗料を用いて、バル塗装機による微粒化時の塗料液滴の大きさと粘弾性との関連について検討した。その結果、微粒化時に塗料に付与されるような高歪み速度負荷時の粘度と微粒化時の液滴の粒径との間に相関性が認められ、高歪み速度の粘度を低くすることに

より、微粒化が良好になることがわかった(図7)。

従って、歪み速度が高い時の粘度を低くすることにより、微粒化が向上し塗着塗料の表面の凹凸が少なくなり平滑性が向上する。

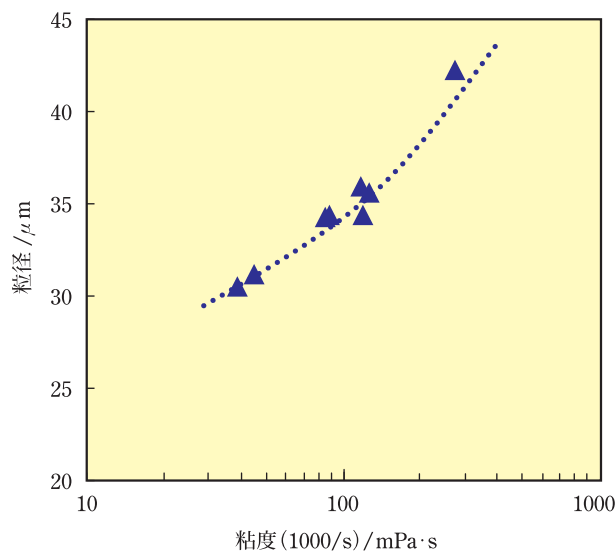


図7 塗料の高歪み速度(1000/s)の粘度と微粒化時の粒径

3.2 塗着・セッティング時及び加熱時のタレ(大きな流動)

塗膜の平滑性は、塗着・セッティング時及び焼付のために加熱された時の流動により得られるが、逆に流動性が高すぎた場合は、タレを発生させ平滑性が低下する。逆に流動性が低い場合もレベリングせずに平滑性は低下する。一般的に、タレ性に関しては粘度により議論され、タレ性を向上させるためには、高粘度にすることが必要となるが、そうすると塗膜の平滑性が低下するため、両特性のバランスが取れる粘度範囲に調整する事が必要となる。そこで、塗料の粘度ではなく、粘弾性特性との関連性について検討した。塗着・セッティング時に発生する1次タレに関して、流動特性の異

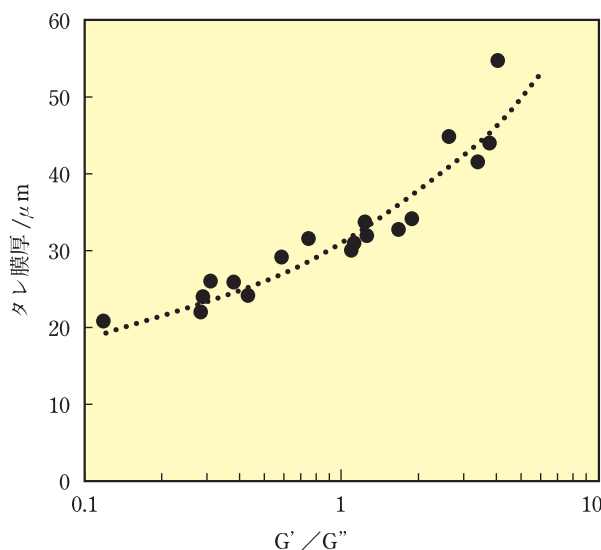


図8 タレ膜厚と塗着塗料のG' / G''の関係(1次タレ)

総説・解説

なる塗料を膜厚を変えて塗装し、塗板に塗着した塗料をかき取り、その粘弾性を測定するとともに塗料がタレ始めた膜厚を調べた。その結果、タレが発生する膜厚（タレ膜厚）と G'/G'' に相関が認められ、弾性の寄与が大きいことがわかった(図8)。

水性塗料のプレヒート時・焼付時に発生する2次ダレに関しては、かき取った塗料の粘度と温度の関係を調べ、最も粘度の低下した温度(約80℃)での塗料の粘弾性との関連を1次ダレ同様に調べた結果、1次ダレと同様にタレ膜厚と G'/G'' に相関が認められた(図9)。

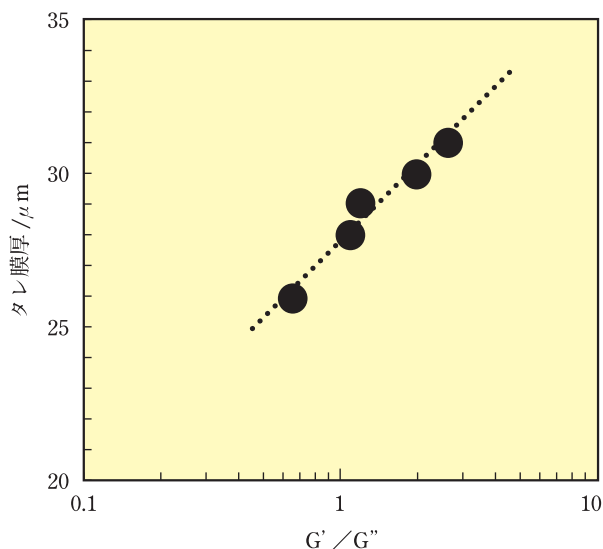


図9 タレ膜厚と塗着塗料の80℃における G'/G'' の関係(2次ダレ)

ただし、 G'/G'' が大きくなるとフロー性が低下し、塗着時の凹凸が少なくならずに自己肌と呼ばれる平滑性が低下した表面形状を示す。従って、 G'/G'' を適切に調整して、タレを生じさせないで、かつ自己肌を形成させないようにすることで、平滑性を向上させることが出来る。有機溶剤系塗料の場合は、弾性要素の寄与が少なく、粘度だけが平滑性を調整できる特性であったが、水性塗料の場合は、同じ粘度であっても、その中に弾性要素と粘性要素を持つことから、この比率を調整することにより平滑性のコントロールが可能であることを示しており、粘度と G'/G'' との2つの特性で調整することが可能である(図10)。

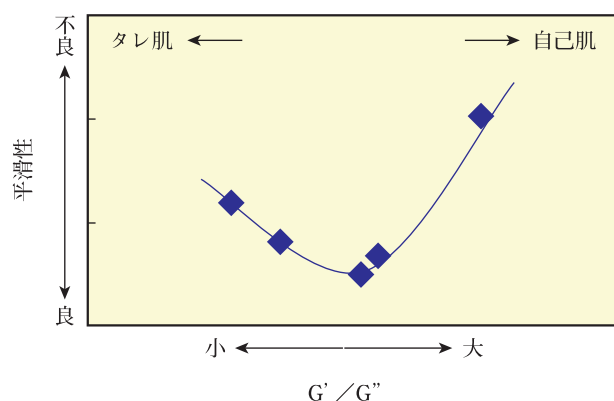


図10 垂直面の平滑性と塗着塗料の G'/G'' の関係

3.3 平滑性の低下要因

塗膜の平滑性を低下させる要因として、ハジキ、ワキ、ブツがあり、これらの発生を抑制することにより平滑性が向上する。

3.3.1 ハジキ¹⁾

ハジキ (Cissing) やヘコミ (Cratering) は、塗装後から乾燥過程にかけて塗着塗料の表面、もしくは被塗物/塗着塗料の界面に表面張力が低い部位(汚染部位)が存在すると、そこを中心に表面張力の差による拡張力が発生し、その力により塗着塗料が押しつけられ、くぼみが生じることにより発生する。発生したハジキの写真を図11に示す。



図11 塗膜のハジキ発生部の表面および断面の写真

ハジキの発生には、シリコンオイルや長鎖のアルキル基含有成分(油成分)等の表面張力が低い物質(ハジキ原因物質)の混入や、塗料系に不溶もしくは難溶性の溶剤、気泡や異物などにより塗液表面に不均一性が生じることによっても発生する。塗料とハジキの原因物質が接触する原因には次の3つのケースが考えられる。

- ① ハジキ原因物質が塗料に混入した状態で塗装される場合
 - ② ハジキ原因物質が被塗物上に存在し、その上に塗装される場合
 - ③ 塗装後にハジキ原因物質が塗着塗料にふりかかる場合
- 水性塗料の場合、有機溶剤系塗料に比べて表面張力が高いため、②のように被塗物上に原因物質が存在する場合は、ハジキ原因物質と塗着した塗料間の表面張力の差が大きくなり、それによる拡張力も大きくなり、そのため、塗料が押しつけられ易くなり、ハジキをより発生しやすくなる。また、有機溶剤系塗料の場合は、ハジキ原因物質を溶媒に溶解させて均一化することによりハジキ原因物質の局在化を防止し、ハジキの発生を抑制する効果が考えられるが、水性塗料の場合、溶媒の水への溶解性の低さから、その効果は期待できない。

その対策として、表面調整剤等の添加剤や疎水性溶剤・樹脂の添加により、塗料の表面張力を下げることが行われる。ただ、低い表面張力を有する添加剤の添加は、有効な方法であるが異物等により不均一性が発生した場合、逆にハジキを発生させたり、他の塗料にハジキを発生させたり、付着性等の塗膜性能を低下させる原因となるので注意が必要である。

そこで、被塗物上にハジキ原因物質(ジメチルシリコン等)が存在した場合に、ハジキを抑制する方法として塗料の

粘弾性に注目し(図12)、被塗物(中塗塗膜)上にジメチルシリコンの水分散液を塗布し乾燥後、粘弾性および表面張力の異なる自動車水性ベース塗料を塗装し、ベースコート塗膜のハジキの発生状態について検討した。その結果、塗着塗料の貯蔵弾性率 G' を大きくすることで、ハジキ原因物質により生じた拡張力が引き起こす塗着塗料を押しよける流動を抑制することができ、耐ハジキ性が向上した(図13)。表面張力が低くても G' が低いと拡張力による塗着塗料の流動を抑制できないため、大きなハジキが大量に発生することが判った。逆に G' が大きい場合でも塗着塗料の表面張力が高いと、拡張力が働き、流動を完全には抑制できなくなり、小さいハジキが発生することが判った。また、被塗物の汚染状態がひどくなるにつれ、表面張力を下げる効果(拡張力を小さくする効果)よりも G' を大きくする効果(流動を抑える効果)の方が、ハジキの抑制効果が大きいことがわかった(図14)。

以上の様にハジキは、塗液の表面張力を下げるか、粘弾性の弾性項 G' を大きくすることにより抑制でき、平滑性の向上につなげることができる。

3.3.2 ワキ

ワキの形状を図15に示す。ワキは、塗装時に塗料に巻き込まれた気泡や加熱時に塗料中の溶媒が揮発する際に発生する小さな泡が集まり、大きな泡に成長し塗着塗料の表面から抜け出たときの抜け跡である。

水性塗料の場合、界面活性剤としての機能を示すものが多く含まれており、その成分が取り込まれた気泡と塗料との界面に配向し、気泡を安定化するために溶剤系よりも気泡が抜け難く、多くの気泡を含有する問題を有する。また、分散粒子を含む水性塗料は、塗着塗料の表面からの水の揮発に伴い、表層のみ粒子間の距離が急激に縮まり、その粒子間の相互作用が強まって、表層の凝集力が高まる、すなわち、表面乾きを起こしやすい。そのため、揮発成分による突沸が起き、ワキを発生させる場合もある。この泡が抜けて発生した塗着塗料の表面の凹み(クレーター)がそのまま保持される

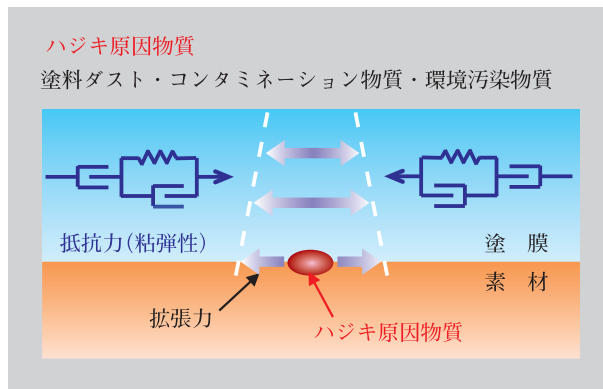


図12 ハジキ原因物質による拡張力と粘弾性の関係

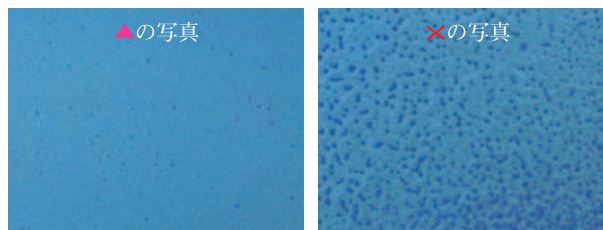
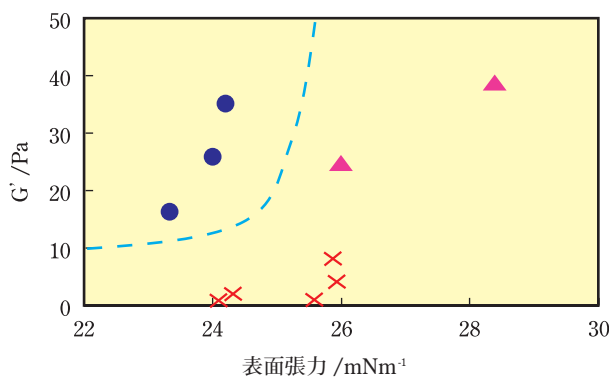
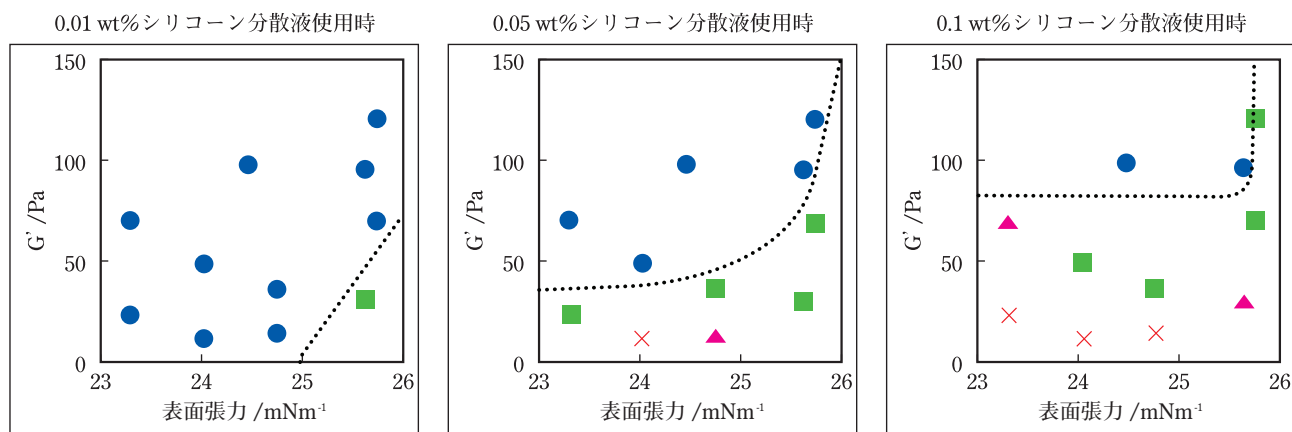


図13 塗着塗料の G' (貯蔵弾性率)と表面張力と発生したハジキ形状の関係



ハジキ発生個数 ●=0、■=1~5、▲=6~10、×=10以上

図14 ハジキ原因物質と塗着塗料の G' (貯蔵弾性率)、表面張力とハジキの個数との関係

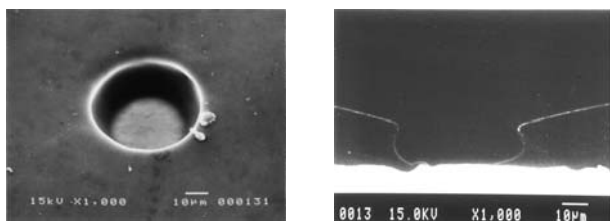


図15 塗膜のワキ発生部の表面および断面の写真

と、ワキとして観察されるが、凹みが修復された場合は、平滑な塗面となりワキ跡が残らないことから、塗着塗料の修復性を向上させ、ワキ発生を抑制することが可能である。

凹みの発生による変形に対して、発生する応力は弾性項 G' によるものであり、 G' が大きいほど、同じ変形量でも発生する応力、つまり修復力が大きくなり修復しやすくなる。

それに対して、粘性項 G'' は、修復力により起きる流動に伴って発生する応力となるので、 G'' が大きいほど同じ速度で修復する場合に、より大きな応力が発生するため、修復への抵抗が大きくなり修復しにくくなる。よって、 G'/G'' が大きくなるほど、修復しやすい系であると言える。実際のワキ発生膜厚と G'/G'' との関連について検討した結果を示す(図16)。

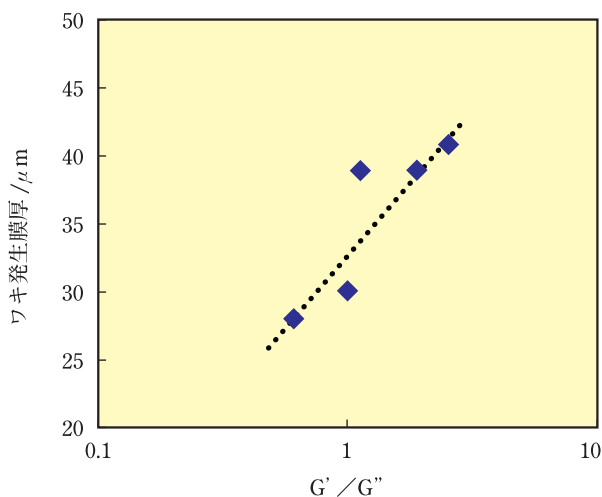


図16 塗着塗料の80°Cでの G'/G'' とワキ発生膜厚の関係

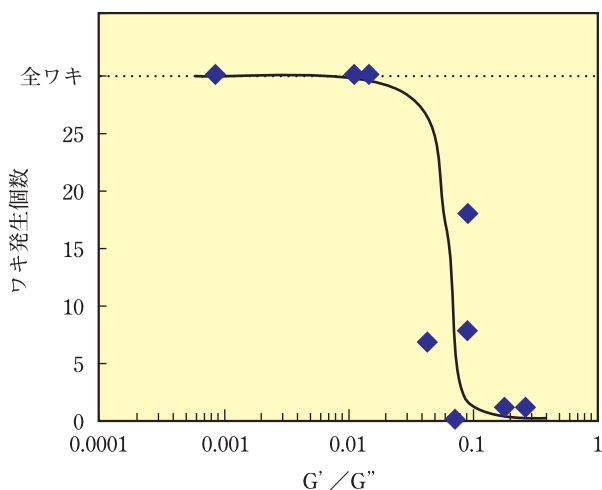


図17 有機溶剤系クリヤーの80°Cでの G'/G'' とワキ発生個数の関係

G'/G'' が大きくなるほど、ワキ発生膜厚が増大し、このことから修復性が増加し、耐ワキ性が向上していることがわかる。同様な結果が、有機溶剤系クリヤー塗料においても得られている(図17)。

以上より、ワキの発生を抑制するためには、塗料中に巻き込んだ泡の消泡性を向上させ、少量添加されている溶剤を有効に作用させて表面乾きを抑制し、 G'/G'' を自己肌を発生しない程度まで大きくする必要があり、その結果、良好な平滑性が得られることとなる。

3.3.3 ブツ

ブツは、比較的良好に発生する塗膜欠陥であり、高度な平滑性を求められる場合は、大きな問題となる。塗装ラインでのブツの発生原因を調査した結果では、ブツ発生の8割が外部(環境)から混入した異物に由来するもので、残りの2割が塗料自身に起因するものであった。塗装ラインにおいて、塗料は長期のサーキュレーション等により物理的負荷や温度負荷を受けることになる。その際、分散系である水性塗料は、分散体の安定性が損なわれることによって凝集を起こし、ブツの発生に至る場合がある。従って、外的要因として、環境からの異物の混入が多い場合や塗装ラインで過度の物理的または熱的負荷がかかる場合、そして、塗料に関する要因として、塗料が物理的または熱的安定性が劣る場合にブツが発生しやすくなり、平滑性の低下につながる。

4. まとめ

水性塗料は、有機溶剤系塗料と異なり、粘性のみならず弾性の寄与の大きい粘弾性挙動を示す。従って、水性塗料において、良好な仕上がりに(平滑性)を得るには、有機溶剤系塗料で行われてきた粘度のみの調整だけでなく、水性塗料の特徴である弾性と粘性との比率 (G'/G'') 等の粘性/弾性挙動を調整することが重要である。

参考文献

- 1) 杉浦一俊、青木美樹:塗料の研究、147、12-20 (2007)