

塗料の基礎特性

上田 隆宣*

Takanobu UEDA

Physical Property of Paint Liquid and Film

1 はじめに

塗膜に求められる特性は一般に言われているように保護と美観の付与である。保護の付与に関しては、水、薬品、熱、紫外線、光、等に侵されずに被塗物の錆などの劣化を防止することが目的であるが、昨今の酸性雨問題に代表されるような環境変化に対応した保護の付与が求められるようになってきた。美観の付与に関しては従来からの着色して光沢が良いだけでは無く、アルミ箔や雲母箔を混ぜたメタリック塗色やマイカリック塗色の増加により高級感や深み感等々、に加え意匠性を要求される美観付与も必要な時代になってきている。

塗膜に関しては最も基本的な要求性能として密着性がある、どんなに強靱で美しい塗膜でも被塗物と密着せずに剥離してしまえば保護、美観以前の問題である。

塗料に求められる特性は塗膜にするために必要な塗装作業、塗布作業が容易にできることであり、一般的には塗装作業性と呼ばれる性能である。塗装作業性は塗料会社にとって、塗料製造時における顔料分散技術と並ぶ重要な技術であり、塗料配合という形で最も重要な資産、ノウハウとなるものであり、これによって利益を得ていると言っても過言ではない。

最近、塗料会社では塗料用樹脂の合成、顔料の表面処理など従来原材料メーカーが行っていた技術領域の研究開発を行なっている。これは塗料、塗膜に対する要求が多様化し技術的にも高度なものとなってきたことと、水性塗料、新硬化形式の塗料など塗料系が大きく変化する過渡期であることが、最も大きく影響する原材料の研究開発を行なう理由となっているものと考えられる(図1)。しかし、塗料技術の本質は様々な要求をバランスさせて配合設計をすることであるので、様々な要求に対してどのような方向で

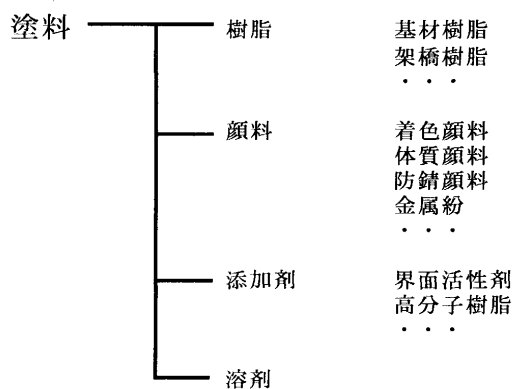


図1 塗料の組成

塗料の配合設計を行なっているのかについて、筆者の専門である物理特性(特にレオロジー特性)を中心に解説したい。

2 塗膜に関する要求性能

塗膜に対して要求されるのは美観と保護機能と密着性である。美観に関しては色彩面での要求と表面形状(肌)の要求がある。保護に関しては力学的な保護の意味合いでの表面の耐擦り傷性、耐チップング性(石が飛んできて塗膜に傷をつける現象)などと化学的な保護の意味合いでの耐薬品性(酸性雨)、耐光劣化、耐水性などがあり、更に温度変化などを含めた複合劣化機構でおこる塗膜の耐候性、耐汚染性などの要求がある(図2)。

これらの要求性能以前の問題として密着性がある。

2・1 美観について

美観に関しては色彩すなわち色に関連したこととして、意匠性のひとつとなるメタリック塗料やマイカリック塗料

平成5年5月6日受付 平成5年7月2日受理 (Received on May 6, 1993; Accepted on July 2, 1993) (依頼解説)

* 日本ペイント(株)開発研究所グループリーダー (Product Development & Research Center, Nippon Paint Co., Ltd., 19-17 Ikedanakamachi Neyagawa 572)

Key words: paint; rheology; physical property; tension test; dynamic viscoelastic measurement; viscosity measurement.

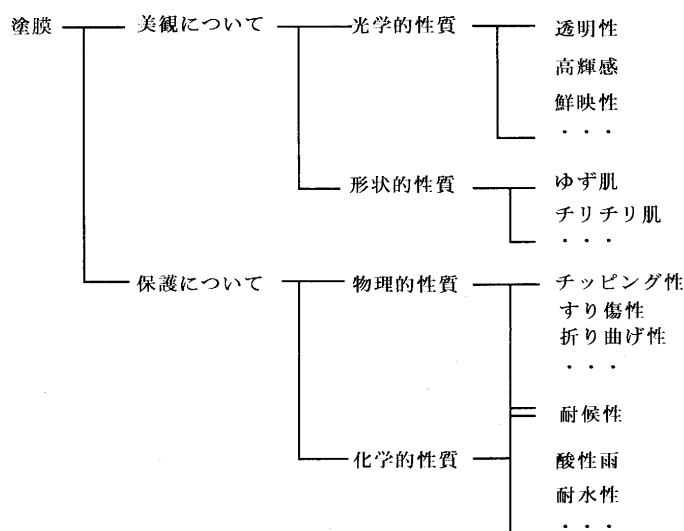


図2 塗膜に対する要求性能

などで問題となる見る方向によって変化する性質（メタメトリー：英語名）や透明性など光学的な性質に関することがある。

自動車の塗色に顕著に現われているように数年前までの白さへの追及から、現在はマイカリック塗色のようなアルミ箔と雲母箔（マイカ）などを混ぜて複雑な塗色設計が行われるようになって来ている。これらの要求はより差別化できる塗色の要求とコンピューターグラフィック技術の発展により、より複雑な塗色への要求が出てきたためである。

色彩に関しては要求された塗色を的確に再現するかは顔料の種類と分散技術が中心であり、より耐候性の優れる顔料、分散が困難な顔料を如何に分散して行くかと言う課題に対して顔料の表面性質に関する研究、樹脂との親和性の研究から分散用の樹脂設計や顔料表面処理を行なって、より安定に再現性よく分散できるようにして、様々な樹脂に対して同じ色が出せるように研究開発が行なわれている。これは、同じ色を異なる被塗物で再現したり（自動車のボディーとバンパーなど）、補修のために硬化形式の異なる塗料で色を再現する必要から大変重要な技術である。

マイカリック塗色に関しては透明性等の光学的特性は樹脂合成において使用する材料の選択により屈折率などの光学的な特性を変えて設計する。更に、これらの塗色では塗装の方法によって箔片の並び方が大きく変化しメタメトリーが変化するために実際の塗装設備に近い設備での塗装実験によって設計を行なっている。

美観に関してのもうひとつは表面形状、すなわち塗膜の肌である、肌に関しては3次元粗さ計を用いたスペクトル解析により波長の長いゆず肌の領域については塗料の塗装から硬化過程でのレベリングが支配的であり、波長の短いボケ感（鮮映性）の領域では被塗物の粗度の影響が支配的であるためにレベリング性を向上させるだけでは鮮映性は向上

できず塗装系全体の設計と硬化制御を行なう必要がある。

美観に関連した塗料技術は塗膜の造膜過程で決定される部分が多く、塗料設計上は塗料溶液物性が重要であり、塗布作業性や硬化過程の問題である。従って、基材樹脂も重要であるが添加剤や硬化剤等による配合設計を中心に要求性能に対する対応を行なっている。

2・2 保護について

塗膜は高分子樹脂（ポリマーと言うよりはオリゴマーに近い）が三次元架橋した高分子樹脂と顔料による充填効果によって保護機能が決まる。一般に塗料の顔料濃度はあまり高くなく塗膜表面は高分子樹脂が覆っている状態である。従って、擦り傷や汚染性、薬品性等は樹脂の機能によって決まると考えてよい。

顔料の保護機能に関連しては、防錆顔料は長期防食性のために、体質顔料は衝撃試験のような大きなエネルギーに対する力学的特性を高めるために用いられる。

塗膜は三次元架橋した高分子樹脂の中に顔料が充填された状態になっているために三次元の架橋度（架橋密度または逆数である架橋間分子量）と高分子の特性を決めるガラス転移温度（ T_g ）が塗膜の力学的な性質だけでは無く、耐水性や耐候性等に大きな影響を与えるために塗膜設計には大変重要な特性値である。

力学的な性質は引っ張り試験より得られるヤング率、伸び率、抗張力などが一般的であるが、これらの性質を決める高分子樹脂の特性は上記にあげた架橋密度やガラス転移温度が重要である。

酸性雨が最も一般的に使われていたメラミン樹脂を硬化剤とする架橋構造を侵してしまうことから新規の架橋系を検討しているように、化学的性質については樹脂骨格そのものを変更して行く必要がある。

2・3 密着性について

密着性は被塗物表面の官能基、ぬれ性等の界面に関する性質と塗膜の内部応力に代表される物理的な性質が関連していると言われているが、密着に関しての科学的な取り組みは少ない。

これは標準界面となるような界面ができないことと、密着性そのものを計測する手段がほとんどないためである。

塗膜の重ね塗りに関しては重ね塗られる塗膜表面の官能基と表面の塗れ性に関して塗料の硬化性の制御、表面調整添加剤などによる表面エネルギーの制御により対応している。

3 塗料に関する要求性能

塗料に対する要求は、塗料状態での安定性（顔料が沈降しない、品質が変化しない）すなわち貯蔵安定性と、必要とする塗膜を形成するために行なわれる塗装に関する性能

すなわち塗装作業性がある(図3)。

貯蔵安定性は汎用商品で無いかぎり現状で大きな問題となることは少ないのでここでは塗装作業性について述べたい、塗装作業性は塗るというステージと硬化というステージに分けられる。

3・1 塗布ステージ

塗るステージでの要求性能は、塗装方法によらないヘコミ、ハジキ、ブツなどの表面異常とタレ現象、ロール塗装でのピックアップ性、転写性、リビング現象、霧化塗装での微粒化、塗着効率、電着塗装での付き周り性などがある。

これらの塗るステージでの現象は溶液物性の問題であるため、一つは粘性に係わること、もう一つは表面張力に係わることもある。

粘性に関しては溶剤の溶解性、量、蒸発速度などの調整、ポリアミド系添加剤のように水素結合を利用した樹脂の相互作用を高めるような、チクソトロピック付与剤または揺変剤とよばれる添加剤の利用、ベントナイトに代表されるような偏平体質顔料の利用、透明性顔料と呼ばれる光の波長よりも小さい微粒子顔料の利用、高分子微粒子樹脂の利用などを通じて粘性、粘弾性制御を行なう。

表面張力に関しては溶剤と添加剤を利用する。添加剤は界面活性剤や高分子樹脂などが利用され、表面張力の制御だけではなく、表面粘性の制御を含めてぬれ性や表面エネルギー特性を制御する。

電着塗装での付き周り性や静電塗装などの場合はこれ以外に電気的な特性値も関連してくる、電気特性については材料そのものと添加剤で調整している。

3・2 硬化ステージ

硬化は大きく分けて、化学反応によって架橋して硬化するアクリル/メラミン系、ポリエステル/メラミン系等と高

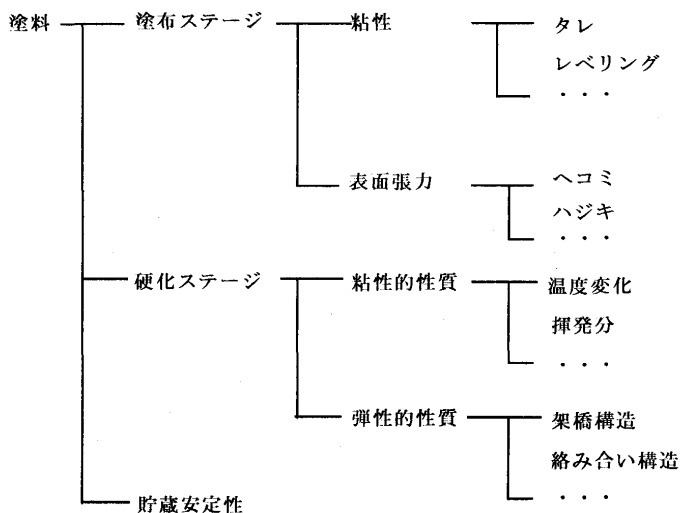


図3 塗料に対する要求性能

分子の絡み合いで硬化する水性エマルジョン系がある。架橋硬化には熱によって硬化するものと、常温でも硬化するもの、紫外線や電子線などの熱以外のエネルギーで硬化するものがある。

硬化により架橋構造や絡み合い構造ができてくるために粘弾性が変化する。粘弾性は硬化剤と基材樹脂との配合比、触媒の利用、等で制御することにより硬化ステージでのワキ、ピンホール、レベリング等を制御している。

4 レオロジー的な対応について

塗膜や塗料について述べてきた要求性能に対して、塗料設計面では樹脂、顔料、硬化剤、添加剤、希釈剤の材料種と配合比を変えて対応してする。

塗装や乾燥の設備面での変更は不可能な場合が多いためライン適性に合わせた塗料設計となる。また、塗膜、塗料の規格(スペック)もユーザー毎に異なっているために、結果的にユーザー単位での塗料設計が行われ、小量多品種となってしまう。

小量多品種の設計のためにはケースバイケースの対応ではなく現象を科学的に解析した上で、共通の技術での対応が必要である。

レオロジーは塗膜、塗料の力学的な性質に関する科学的アプローチの手段であり、塗膜及び塗料に対する要求を解釈し設計に役立てる重要な技術である。

4・1 引っ張り試験(ヤング率、抗張力、伸び率)

引っ張り試験によって得られるヤング率、抗張力、伸び率などは感覚的にもわかり易く様々な実用性能と対比がしやすいために、塗膜性能の規格値となっている場合が多い。ヤング率は硬さを抗張力は強靱さを伸び率はねばり強さと呼ばれるような特性と関連している(図4)。これらの特性値は樹脂特性や硬化状態で変わるが要因が複雑であるために樹脂のガラス転移温度、架橋密度のような設計に直接係わるようなものではなく、後に記述するガラス転移温度、架橋密度等の特性を制御した結果として得られる塗膜物性である。

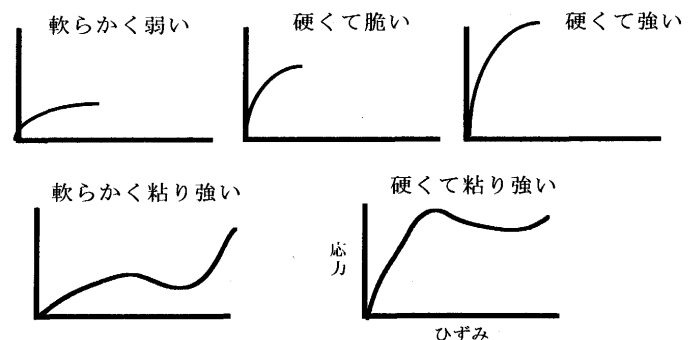


図4 引っ張り試験の測定結果

4・2 熱分析 (DSC, TMA: 静的ガラス転移温度)

DSC (示差走査型熱量分析) や TMA (熱的機械分析) 等の熱分析は静的なガラス転移温度が得られる。ガラス転移温度は簡単に言うと、熱硬化型高分子においてガラス状態という高分子が束縛された状態から、ゴム状態という比較的自由に高分子が動きまわることができる状態への転移温度であり、転移温度を境に DSC では熱収支が大きく変化することより、TMA では熱膨張率が大きく変化することより測定している。

ガラス転移温度は高分子の主鎖と呼ばれる高分子のくさりなどの位の温度で動きやすくなったかを示しているため、1. 使用する樹脂の原材料固有の T_g の組み合わせから計算される計算 T_g の値、2. 高分子の分子量、3. 高分子樹脂がまっすぐか枝分れがあるかというような構造、4. 架橋剤との反応度、5. 添加剤 (可塑剤) 等で制御される。

実用性能から見た場合は試験温度であるとか実用条件での温度と塗膜のガラス転移温度との差がどれくらいであれば合格であると言うような、個々のスペックに対する適性値がありそれを目安に設計を行っている。

4・3 固体動的粘弾性測定 (動的ガラス転移温度, 架橋密度)

動的粘弾性測定は塗膜のフリーフィルムを引っ張り振動で測定するのが最も一般的な測定方法である。熱硬化性塗膜の動的粘弾性測定では代表的な物性値として動的ガラス転移温度 (T_g) と架橋密度 (または架橋間分子量) が求まり (図 5)、熱可塑性塗膜では架橋していないために高温で流動がおこる。

架橋密度は耐溶剤性、耐水性、耐候性等の塗膜実用性能とよく対応しており動的ガラス転移温度と同様に個々の規格に対する適性値を目標に設計を行っている。

測定装置としてはオリエンテック社製のレオバイブロン (図 6) が現在までに最も普及した動的粘弾性測定装置で

あり、動的粘弾性のデータと一般的に言われているのはバイブロンで一定周波数 (通常は 11Hz) で測定した温度分散 (粘弾性値 E' , E'' , $\tan \delta$ の温度依存性) を指す場合が多い。

しかし、動的粘弾性は周波数分散を測定することも重要であり、筆者らはフーリエ変換を利用した合成波を利用した、幅広い周波数範囲のデータを同時に測定する装置の開発 (レオロジ社製レオスペクトラー DVE 4 型)、周波数分散を含めた動的粘弾性データを利用して種々のエネルギーに関与する実用性能との関連について、周波数による動的ガラス転移温度 T_g の温度シフト量より得られる活性化エネルギーでの解析を試みている¹⁾ (図 7)。

特定品種の塗料においては特定の領域で架橋密度と動的ガラス転移温度は比例関係にある。これは高分子鎖の動きが三次元架橋によって束縛されるためであるが、本質的には架橋密度と動的ガラス転移温度は別個に制御可能な因子であり、架橋密度は硬化触媒 (促進, 遅延) によって架橋形態を変化させることによって制御できる。動的ガラス転移温度に関しては前述の静的ガラス転移温度と同じ意味の特性値であるが、値そのものは試料によって同じ位の温度

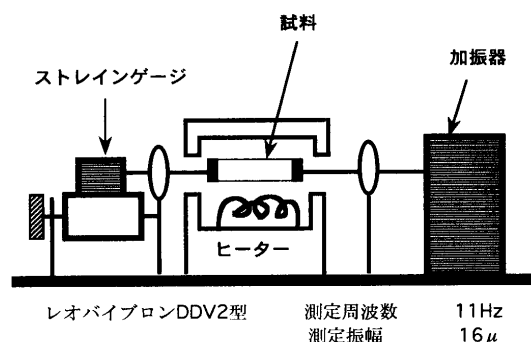


図 6 固体動的粘弾性測定装置

最近では合成波を利用した新しい測定器もある。周波数 0.1~3840Hz (レオスペクトラー DVE 4 型)

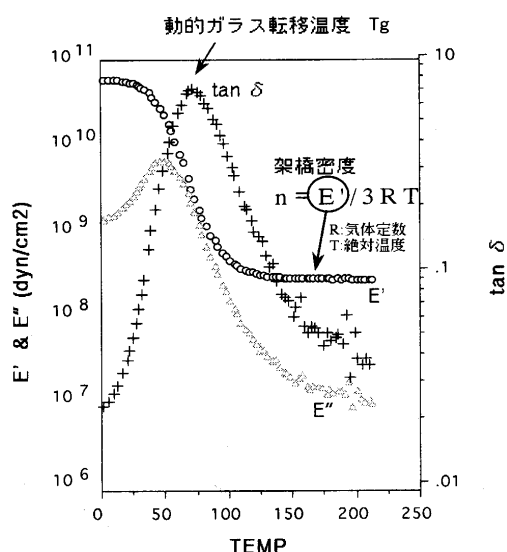


図 5 塗膜の動的粘弾性測定

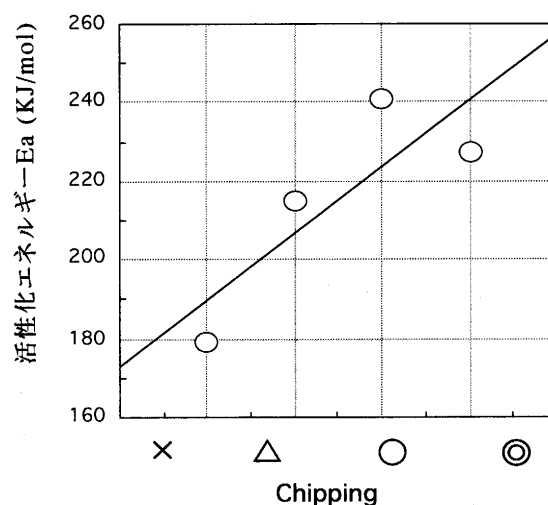


図 7 自動車用中塗り塗膜の活性化エネルギーとチップング性

となったり、かなり異なった値を示す場合があるのでどちらを利用した設計をするかは個々の要求性能によって異なっている。

4・4 定常流粘度（ストーマ粘度計，B型，E型：KU値，TI/TF値，降伏値）

塗料分野で利用される粘度測定装置としてはストーマ粘度計，B型粘度計，E型粘度計などが利用される。

ストーマ粘度計（図8）はパドル型粘度計とも呼ばれ、一定の条件下でパドル（かい）で塗料をかき回すときの攪拌抵抗を測定する装置である。測定結果は一定の回転数を得るために必要な荷重にある換算係数をかけてKrebs単位（通常KU値と呼ぶ）に変換する。KU値は、塗料をパドルを使って攪拌した時の比較的ゆっくりした液体攪拌の抵抗値を測定している値であるが、エアレス塗装など比較的高粘度の塗装での粘度調整用、また貯蔵安定性などの粘度変化の測定としても利用されており、塗料技術者の感覚でとらえている粘度と良く対応しているが、粘度としてはあくまでも目安である。

B型粘度計（図9）は共軸二重円筒型で内筒回転型の粘度計である。E型粘度計（図10）はコーンプレート型のコーン回転型粘度計である。E型粘度計は試料が数mlと少量でよいことと、せん断速度が試料全体に均一にかかる、温度制御が容易であるという利点があることから、B型に変わって広く使用されている。TI値（チクソトロピックインデックス）またはTF値（チクソコトピックファクター）は塗料

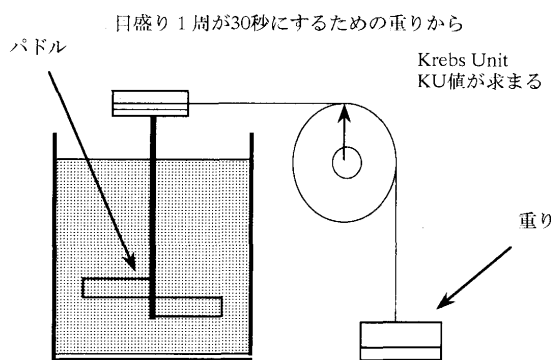


図8 ストーマ粘度計

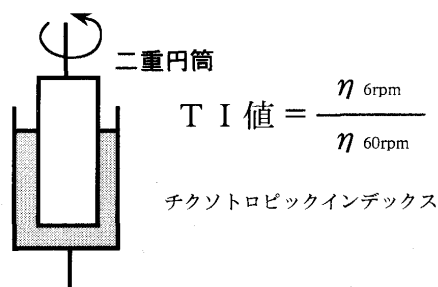


図9 B型粘度計とTI値

業界でよく利用されているB型粘度計やE型粘度計等の回転粘度計を利用した測定で構造粘性をしめす指数である。

通常、B型粘度計では、6rpmで測定した粘度を60rpmで測定した粘度で割った値である。E型粘度計では5と50rpmが使われる。TI値が1に近いほどニュートン流動になり、TI値が大きくなるほど構造粘性がある塗料である。これらの特性値は現在でも多くの場面で利用される。これは技術者の感性にそった数値であることを、すなわち精度や再現性が適当であることを物語っている。

塗装時に関連する高せん断領域とタレやレベリングに関連する低せん断領域に関しては、E型粘度計のようなせん断速度が精度よく試料に加えられる粘度計を用いてCASSONプロットと呼ばれる解析により外挿値として求めている。

CASSONプロットはせん断速度の平方根とせん断応力の平方根をプロットすると直線関係になるというものである。CASSONプロットは元々は針状結晶の分散液の流動特性として提案されているが、塗料はかなり広い範囲でCASSONプロットが適用できる。傾きaの二乗を残留粘度 η^∞ （高せん断での粘度）、切片bの二乗を降伏値S。（低せん断でのせん断応力）として塗料の特数値として利用している。

ここに述べたような粘性を制御するためには、樹脂の粘度（分子量や溶解性に係わっている）、顔料の濃度、顔料の種類、添加剤等で制御されるが、これらの粘性制御は分散系のレオロジーと呼ばれる領域であり分散体と分散媒との相溶性、分散体の大きさ、形状等で制御される。

超微粒子の樹脂材料も粘性制御材料としては有用であり、通常チクソトロピック付与の添加剤や体質顔料に比べてより低剪断領域での粘性を高くすることが可能になるためレベリングとタレの両立が可能となった（図11、12）。

4・5 溶液動的粘弾性測定（レオメーター等：硬化時の粘弾性変化）

硬化過程は熱硬化型塗料においては粘弾性的な性質が大変重要である。熱硬化型塗料においては焼き付け初期に熱によって粘度が減少すると、溶剤蒸発による粘度の増加および硬化反応によって弾性率が増加してくる競争で硬化初期にU字型またはV字型と呼ばれる粘性率変化がビ

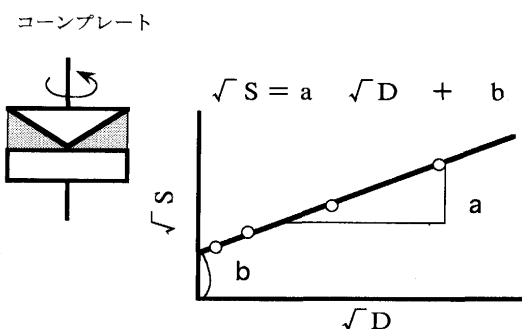


図10 E型粘度計とCASSONプロット

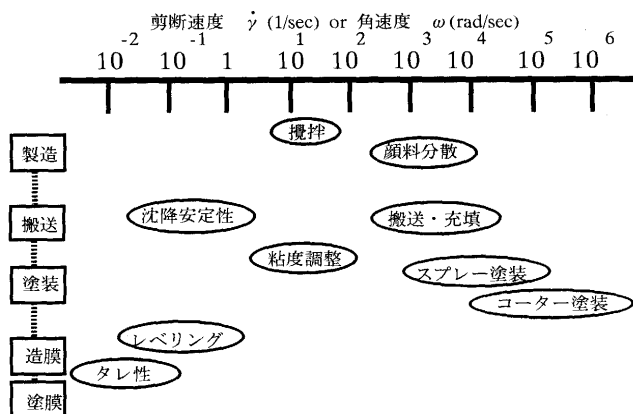
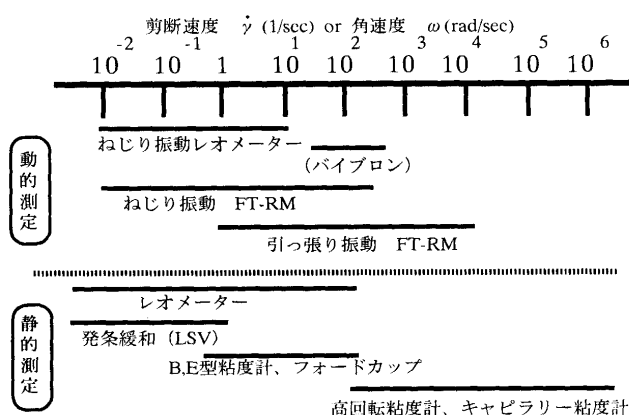
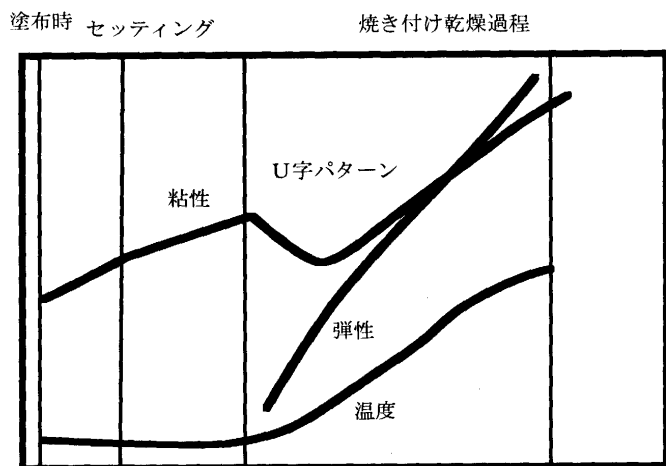
図11 剪断速度と塗料の現象²⁾図12 剪断速度とレオロジー測定³⁾

図13 熱硬化塗料の粘弾性変化

ンホール性、たれ性、レベリング性などに大きな影響を与えることがわかっている (図13)。

硬化初期の粘弾性測定は溶剤蒸発があるために大変難しく様々な測定方法が検討されている。DSA (Dynamic Spring Analysis) と呼ばれるばねに塗料を塗り付けてばねの相対弾性率の変化から測定する方法、ガラス繊維に塗料を含浸させて振じり振動や振じり自由減衰法 (TBA) によって相対

弾性率を測定する方法、ナイフエッジを支点とした振り子の自由減衰挙動を測定する方法等が用いられている。

レオメーターは溶液粘弾性を測定するための測定装置の通称であり一般的には定常流測定、等速昇降法 (チクソトロピック測定)、動的粘弾性測定が可能な装置で、測定治具は二重円筒 (ボブシリンダー、コレット)、コーンプレート、パラレルプレートなどが利用可能な装置である。レオメーターが他の測定装置に比べ特長的なのは動的粘弾性測定が可能なことである。塗液の動的粘弾性測定はコーンプレートを利用してねじれ振動を試料に加え溶液の粘弾性を測定する。塗料液の状態では粘性だけで様々な現象との対応が可能であり、設計情報にもなるが、硬化過程では粘性変化だけではなく弾性の変化を測定することで架橋構造の生成や粘性の温度、揮発分による変化についての情報が得られるために硬化を制御するためには重要である。

硬化過程での粘弾性変化の制御は硬化剤、触媒、樹脂構造、添加剤、溶剤とそれらの配合比と塗料組成すべてが関連しており、一概に言えるような対応策は存在せず、個々の現象に対する対応を行う必要がある。逆に言えば硬化過程の粘弾性変化についてはまだまだブラックボックス的な側面が強い、研究の最先端部分である。

5 まとめ

塗膜の基礎特性と題して塗膜および塗料に要求される特性とそれらにどのように対応するかという視点で述べてきたつもりではあるが、なかなか意図通りになっていないように思う。

塗料技術は原料を購入して加工する技術であるために対応策と呼ばれる、細かな部分はノウハウ領域であるし、塗料は非常に多くの産業にわたり様々なニーズに対応する技術そのものであるために技術としてまとめることが難しいためであると言いつておきたい。従って、筆者の専門技術領域であるレオロジーの視点からある程度まとめてみたつもりではあるが、まだまだこの領域は発展段階であり、従来の経験と勘の世界をどのようにサイエンスにするかということが現在の最も重要な課題である。

今後とも物性への研究を続け現象を的確に表現ができる物性技術、材料設計を考えられる物性技術を目指して研究を続けて行きたい。

文 献

- 1) 上田隆宣, 久保美華, 藤原智: 第40回レオロジー討論会要旨集, (1993), p.164
- 2) 上田隆宣: 分散系レオロジーと分散化技術, (1991), p.207 [信山社サイテック]
- 3) 上田隆宣: 超微粒子ハンドブック, (1990), p.98 [フジテクノシステム]