

## 塗膜の粘弾性に関する研究

# - 塗膜の粘弾性と耐チップング性との関連 -

A study on Viscoelasticity of Coating Films  
The Relationship between Viscoelasticity and Chipping Resistance of Coating Films



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

### SUMMARY

In order to understand the relationship between viscoelastic properties and chipping resistance of coating films, automotive surfacers were studied by various viscoelasticity measurements, and the relationship between physical properties of the coating films and the chipping resistance were investigated. The results were as follows. The elongation and stress at break and breaking energy obtained from the tensile test and also glass transition temperature and inter-crosslinkage molecular weight obtained from temperature variance of the dynamic viscoelasticity measurement that were executed as the coating films characteristic in general, had low correlations with the chipping resistance. However, the relaxation spectrum obtained from frequency-temperature variance of the dynamic viscoelasticity measurement was related to the chipping resistance. That is, the profile of the relaxation storage modulus in the range of relaxation time about  $10^{-5}$ - $10^3$  second at the reference temperature 30 had a high correlation with the chipping resistance measured by the gravel impact test. It was cleared that the smaller relaxation storage modulus within this range, the better chipping resistance.

### 要 旨

塗膜の粘弾性と耐チップング性との関連を把握するために、自動車用中塗り塗膜について各種粘弾性測定を行い、塗膜物性と耐チップング性試験結果との関係について検討した。その結果、従来から塗膜特性評価で常用されている引っ張り試験から得られる破断伸び、破断応力、破断エネルギー、および、温度分散による動的粘弾性の測定から求められるガラス転移温度、架橋間分子量は耐チップング性と相関性が低かったが、周波数 - 温度分散による動的粘弾性測定から得られる緩和スペクトルと耐チップング性の間には高い相関性が認められた。すなわち、基準温度 30 とした時の緩和時間約  $10^{-5}$  ~  $10^3$  秒の範囲での緩和貯蔵弾性率の大きさとグラベロ試験での耐チップング性試験の結果とは相関し、この範囲での緩和貯蔵弾性率がより小さい塗膜は耐チップング性が良好であることを見出した。

### 1. はじめに

近年、自動車産業分野では塗装外観の新規意匠性や鮮映性の向上および塗膜の耐久性向上の要求が高まっている。塗装外観の鮮映性の向上に対しては平滑性に優れた塗膜を適用することと共に、顔料分散状態が良好なベースコート設計が進められ、さらに適用後に鮮映性を低下させる原因の一つであるクリアー塗膜の耐すり傷性に関する研究が進められている<sup>1,2)</sup>。一方、塗膜の耐久性の問題、特に衝撃剥離による塗膜の耐久性低下ならびに鋼材の腐食進行の問題も重視されている。道路を走行する自動車はその外面部において車輪で跳ね上げられた小石が塗膜面に衝突し、その衝撃により塗膜が局部的に車体上から全部または一部剥離する衝撃剥離現象、いわゆる“チップング”を起こすことが多い。この現象により、車体外面の被衝撃部の金属面が露出し、急速に発錆すると共に腐食が進行す

る。また、上塗塗膜が剥離して塗装面の美観性が著しく損なわれる。

一般的に自動車用塗膜は電着塗膜、中塗り塗膜、上塗り塗膜で構成され、中塗り塗膜に耐チップング機能を付与していることが多い。従来から、この耐チップング性は各界面層間の付着性、強靱性、塗膜の粘弾性と深く関連していると考えられている。各特性の中でも、特に塗膜の粘弾性特性の明確な寄与特数が不明瞭である。そこで、本報では、自動車用中塗り塗膜の粘弾性を詳細に検討し、耐チップング性との関連を考察した。

## 2. 実験

### 2.1 試料

実験には、表1に示す目視評価により耐チップング性が異なる5種類のポリエステル樹脂系自動車用中塗り塗膜を使用した。

表1 試料塗膜

試料	内容
A	ポリエステルA
B	ポリエステルA + ポリエステルD(ポリエステルCより低Tg)
C	ポリエステルA + ポリエステルC(ポリエステルBより低Tg)
D	ポリエステルA + ポリエステルE(ポリエステルBより高OH価)
E	ポリエステルA + ポリエステルB(低Tg、低OH価)

ブリキ板(70 mm×150 mm×0.3 mm)を石油ベンジンで脱脂・洗浄した後、各塗料の乾燥膜厚が30 μmになるようにスプレー塗装し、140℃で20分間加熱して硬化させ、塗装板を得た。この塗装板を水銀アマルガム法によりブリキ板から塗膜を剥離して遊離塗膜を作成し、粘弾性測定用試料とした。

耐チップング性試験用の試料は、実際の自動車塗装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 μm)/中塗り塗膜(30 μm)/ベース塗膜(15 μm)/クリヤー塗膜(35 μm)の4層からなる塗装鋼板を耐チップング性試験に供した。

### 2.2 粘弾性測定

粘弾性測定には静的な測定法と動的な測定法がある。静的な測定法は、応力緩和測定、熱収縮応力測定に代表されるように、一定の歪み(または応力)を加えて、応力(または歪み)の変化を測定することにより、粘性要素・弾性要素

から成る系の時定数を求める方法であり、各要素にかかる応力(歪み)の方向は、常に一定である。一方、動的粘弾性測定に代表される動的測定法は、試料に周期的な微小歪みを与え、応力の位相の遅れから、各要素を測定する方法である。また、歪み速度が一定である引っ張り特性測定は定常応力負荷型測定法とされる<sup>3)</sup>。

#### 2.2.1 引っ張り特性測定

測定は遊離塗膜(40×5×0.03 mm)で行った。2個のチャックで遊離塗膜の両端を固定し、一方のチャックを一定速度で移動させて、試料を伸張させていく。逐次、応力を検出し、図1のような応力と歪みの関係を示す曲線を得ることができる。この曲線の最初の直線部の傾斜より、ヤング率が求められる。これは微小変形時の弾性要素の弾性率を示す。さらに歪みが大きくなると粘性要素による緩和が生じて応力の極大値を示し、降伏応力が求められる。更に歪みを大きくすると、粘性要素・弾性要素とも、限界に達して破断され、破断応力が求められる。また、応力～歪み曲線の下面積より、破断エネルギーを求めることができ、これらの破断パターン・破断エネルギーから、塗膜の強さを評価できる<sup>3)</sup>。この方法に基づき、EZテスター(島津製作所社製)を用い、各種試料について引っ張り特性を測定した。試料長を20 mmに設定し、20℃で4 mm/minで延伸した。得られる応力～歪み曲線より、ヤング率、降伏応力、破断応力、破断伸び、および、破断エネルギーを求めた。

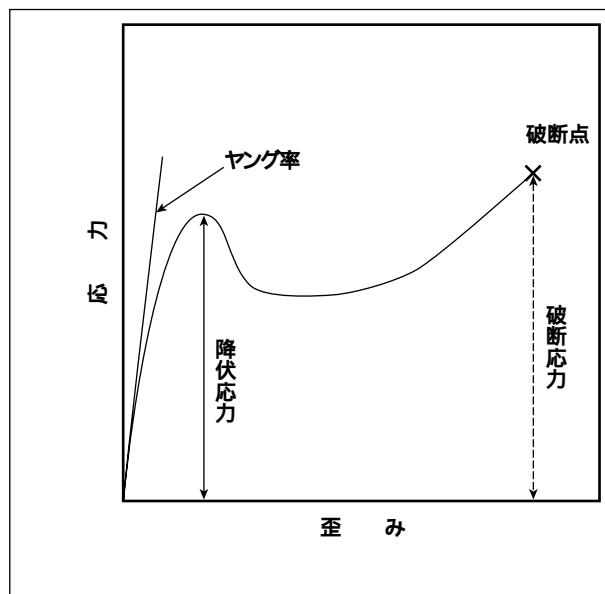


図1 応力～歪み曲線

#### 2.2.2 温度分散による動的粘弾性測定

試料に周期的な微小歪みを与え、それに対する応答を測定することによって、試料の持つ粘性体としての力学的な減

衰項を知ることができる。試料に対して周期的に歪みを与えてやると、完全な弾性体であれば、それに対応する応力は、時間的な遅れの発生はなく、同位相で現れる。しかし、粘性要素が存在すると、応答に遅れが生じる。図2に歪みと応力の位相関係を示す。この時間的な遅れをもった歪みと応力は、複素弾性率として表され、複素平面上で、実数部と虚数部に分離され、式(1)で表される。図3に複素弾性率の関係を示す。

$$E^* = E + iE \quad (1)$$

$E^*$  : 複素弾性率

$E$  : 貯蔵弾性率

$E$  : 損失弾性率

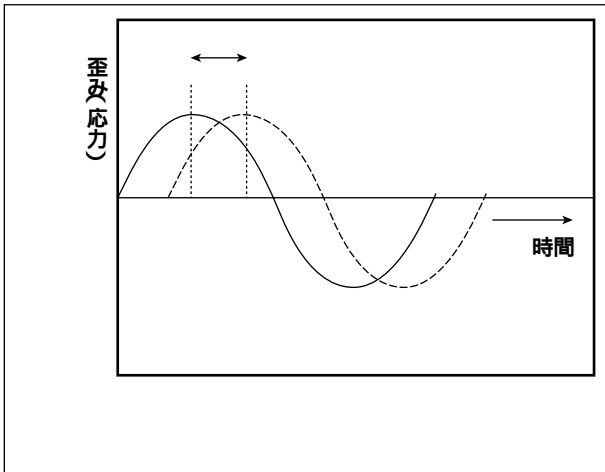


図2 歪みと応力の位相関係

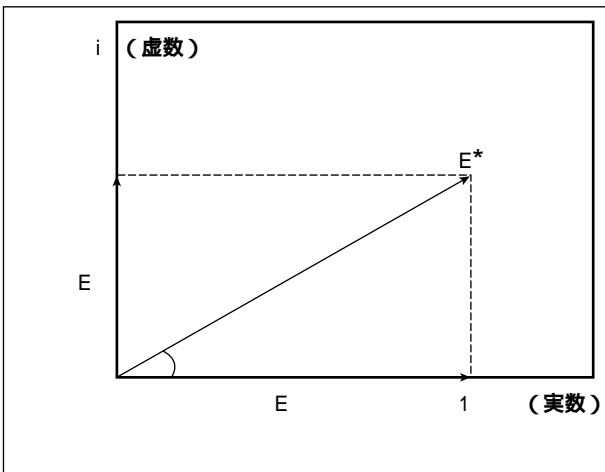


図3 複素弾性率

実数部は力学的に検知できる見かけ上の要素であり、虚数部は粘性要素による動的な損失要素を表している。また、貯蔵弾性率と損失弾性率の比は通常損失正接といわれ、式(2)で表される。

$$\tan = E / E \quad (2)$$

測定された結果は貯蔵弾性率 $E$ 、損失弾性率 $E$ 、損失正接 $\tan$ の温度変化として得られる。図4には、温度分散による動的粘弾性の測定結果の一例を示す。ある周波数での損失正接 $\tan$ の極大値が得られ、その時の温度から動的なガラス転移温度(以下 $T_g$ と略す)を得ることができる。また、ゴム領域での貯蔵弾性率 $E$ の極小値から、式(3)によって架橋間分子量(以下 $M_c$ と略す)を推定することができる<sup>3)</sup>。

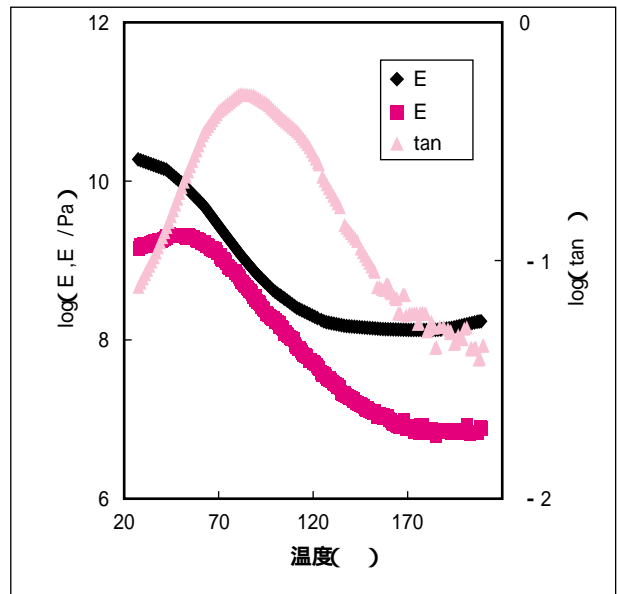


図4 温度分散による動的粘弾性測定結果の一例

$$E_{\min} = 3 RT / Mc \quad (3)$$

$E_{\min}$  : 貯蔵弾性率の極小値

$\rho$  : 試料密度

$R$  : 気体定数

$T$  :  $E_{\min}$ の絶対温度

$M_c$  : 架橋間分子量

この方法に基づき、UBM-V4スペクトルメータ(UBM社製)を用い、引っ張り試験と同様の遊離塗膜で動的粘弾性測定を行った。振動周波数11Hz、歪み率0.02%で0~200℃まで温度分散測定を行った。これらの結果から、損失正接( $\tan$ )が最大となる温度を $T_g$ とした。また、ゴム領域での貯蔵弾性率の極小値 $E_{\min}$ から式(3)より $M_c$ を求めた。

### 2.2.3 周波数 - 温度分散による動的粘弾性測定

高分子物質の緩和スペクトルを直接求めるためには、極めて広範囲のタイムスケールの実験が必要であるが、実際

には種々の技術的な制限のためにこれを実行することは困難ことが多い。ところが無定形高分子物質系では、ある温度で行った振動実験の測定値が、その温度に応じて周波数(時間)へ換算すると別の温度で行った測定結果と一致することが知られている(時間-温度換算則)。この法則を利用すれば、極端に低周波数あるいは高周波数で行わなければならない実験は温度を変え、前述の条件の周波数分散を測定することによって代用することが可能となる。図5には高分子の緩和貯蔵弾性率と周波数との関係(a)とそれにより合成したマスターカーブ(b)及び横軸を周波数から時間に換算した緩和スペクトル(c)の図を示す。図5の(a)で得られた緩和貯蔵弾性率から時間-温度重ね合わせの原理により図5の(b)のように1本の曲線が合成される。このようにして合成した曲線をマスターカーブという。周波数軸に沿って平行に移動した量を移動係数 $a_T$ という。 $a_T$ は次のWLF式(4)で表さ

れる。

$$\ln a_T = \{-C_1(T-T_r)\} / \{C_2+T-T_r\} \quad (4)$$

$C_1, C_2$ : 基準温度で決まる実験的定数、移動

した曲線の種類によって決まる

$T_r, T$ : それぞれ基準温度、任意の温度

緩和スペクトル(図5の(c))は、このマスターカーブの横軸を周波数から時間に換算することによって得られ、きわめて広い時間範囲の粘弾性挙動を求めることができる<sup>4)</sup>。そこで、各種中塗り遊離塗膜についてUBM-V4スペクトルメータ(UBM社製)を用い、温度範囲-60~200、振動周波数範囲10~900Hz、歪み率0.02%で周波数-温度分散による動的粘弾性測定を行った。得られた結果を時間-温度重ね合わせの原理に基づき緩和スペクトルを作成した。

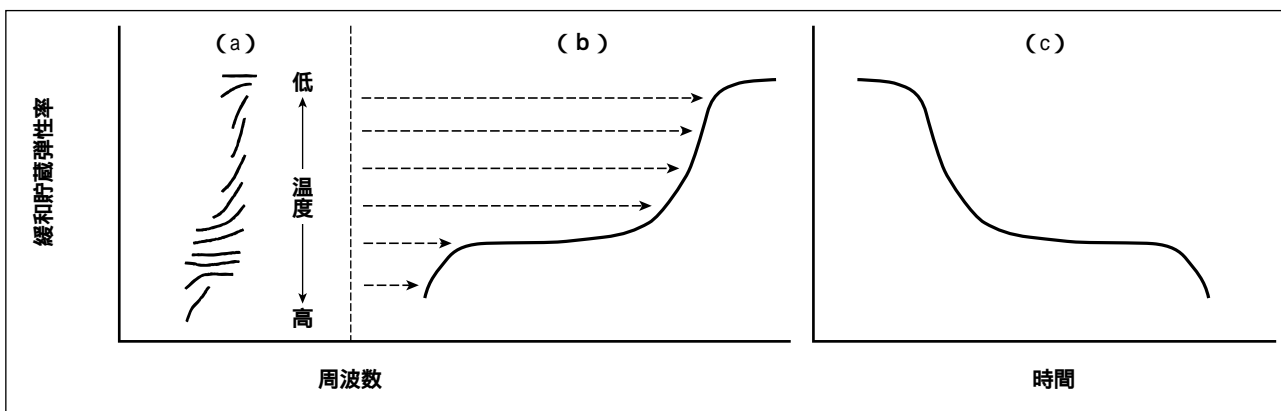


図5 緩和貯蔵弾性率と周波数の関係(a)、それより合成したマスターカーブ(b)および横軸の周波数を時間に換算した緩和スペクトル(c)

## 2.3 耐チップング性試験

### 2.3.1 グラベロ試験

耐チップング性試験はQ-G-Rグラベロメーター(Qパネル社製)を用い、水平方向に射出する砕石が塗膜面に対して45および90の角度でそれぞれ衝突するように固定した試験塗膜面に、射出圧力0.196MPaで7号砕石50gを約5秒間で吹きつけた。その後、ガムテープによって試験面のテープ剥離を行った。試験塗板の形状は200×100×0.8mmで、試験温度は-20とした。塗膜の傷つき面積、傷の深さ、素材に達する傷の有無などを総合的に評価して最良を5、最低を1として評価した<sup>5)</sup>。

## 3. 結果・考察

### 3.1 各種中塗り塗膜の耐チップング性

耐チップング性試験として衝突角度45と衝突角度90のグラベロ試験について塗膜を目視で評価した。表2にその結果を示す。点数が高い方が耐チップング性が良好である

ことを示す。表2から、耐チップング性試験の衝突角度にかかわらずB、C、D、E、Aの順に耐チップング性が悪くなった。

表2 耐チップング性試験結果

	衝突角度	試料				
		A	B	C	D	E
グラベロ試験	45°	4	5	4.5	4.5	4
	90°	2	3.5	3.5	3	2.5

### 3.2 引っ張り特性と耐チップング性の関係

各種中塗り塗膜の引っ張り試験から求めたヤング率、降伏応力、破断応力、破断伸び、破断エネルギーを表3に示す。表3から、塗膜の種類によって引っ張り特数値が異なっていることがわかる。耐チップング性は塗膜の破断(破壊)を伴った現象である。そこで、破断応力、破断伸び、および破断エネルギーと耐チップング性との関連を調べた。図6には引っ張り特性と耐チップング性との関係を示す。横軸は破断応力、

破断伸び、および破断エネルギー、縦軸は衝突角度90°のグラベロ試験の結果を示す。耐チップング性は塗膜の破断現象と関係するものと考えられたが、これらの特性と耐チップング性との間ではやや相関が認められるものもあるがその寄与は小さかった。この原因としては、耐チップング性試験と引

張り試験とは塗膜に対して力が加わる時の速度が異なることが考えられる。また、耐チップング性試験では膜厚方向に力が加わるのに対し、引っ張り試験では塗膜に水平に力が加わり、力の加わる方向が異なることも原因と考えられる。

表3 引っ張り特性測定から求めたヤング率、降伏応力、破断応力、破断伸び、破断エネルギー

試料	ヤング率 (MPa)	降伏応力 (MPa)	破断応力 (MPa)	破断伸び (%)	破断エネルギー (MPa)
A	925.1	33.4	33.2	44.1	13.0
B	92.0	24.4	24.4	55.6	7.6
C	132.3	29.4	29.3	51.2	8.6
D	273.4	32.3	32.1	38.8	7.9
E	357.7	31.8	31.8	110.0	26.6

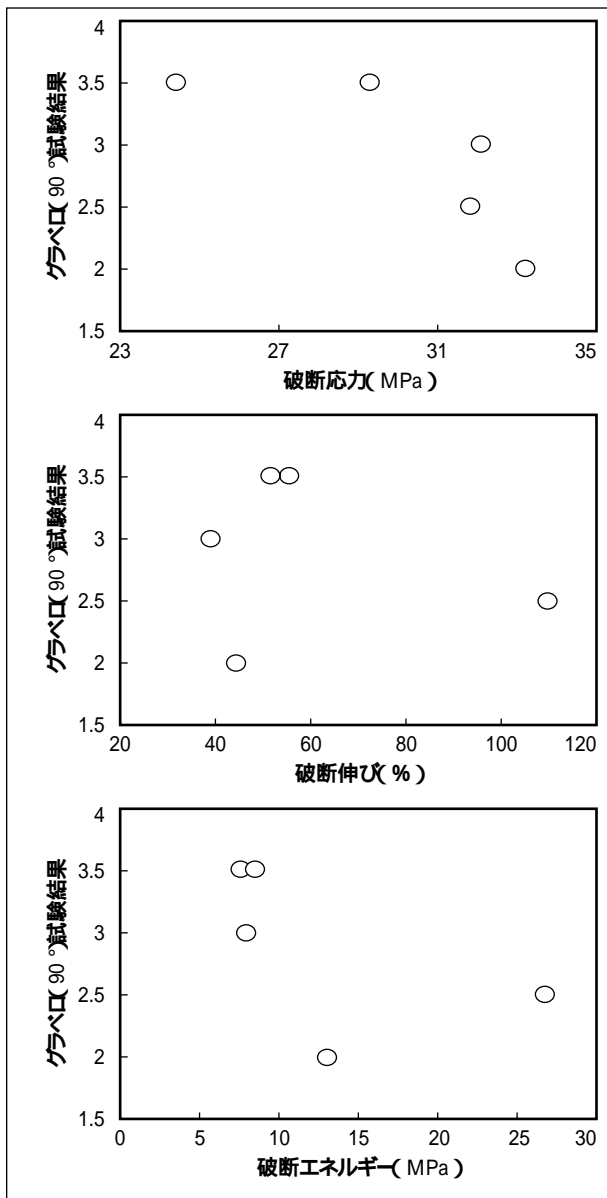


図6 引っ張り特性と耐チップング性

表4 温度分散による動的粘弾性測定から求めたガラス転移温度と架橋間分子量

試料	Tg (°C)	Mc
A	61	456
B	22	277
C	30	230
D	50	242
E	51	524

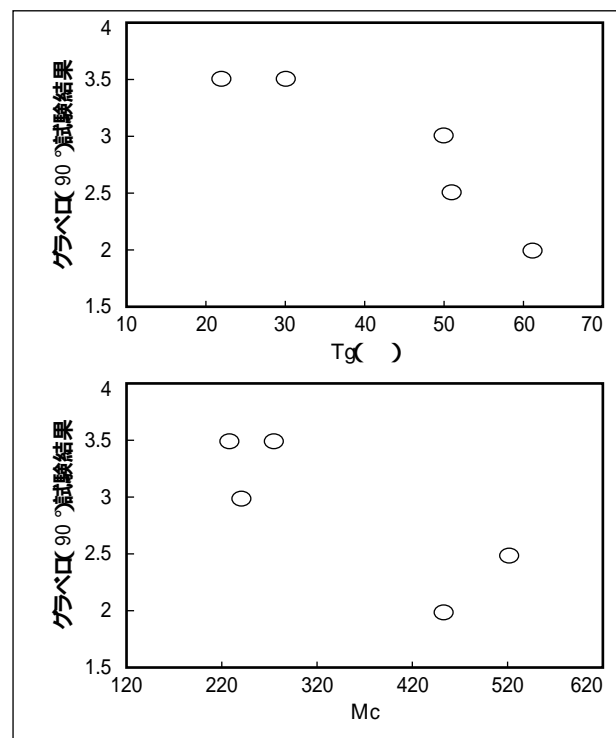


図7 T およびMcと耐チップング性

### 3.3 TgおよびMcと耐チップング性の関係

温度分散による動的粘弾性測定から得られたTgおよびMcを表4に示す。TgとMcは、塗膜の架橋状態、すなわち高分子鎖(セグメント)の運動性と関連している。そして、その運動性は衝撃を吸収する要因の一つとなる。そこで、TgおよびMcと耐チップング性との関連を調べた。図7にはTgおよびMcと耐チップング性との関係を示す。横軸にTg、およびMc、縦軸に衝突角度90°のグラベロ試験の結果をとり、

プロットした。図7より、塗膜のTgと耐チップング性との間にやや相関性がみられるものの、Mcは相関していなかった。Tgはtanの大きい領域にあり、tanの大きさはエネルギー吸収能を示す。Tgと耐チップング性との間にやや相関がみられることは、塗膜のエネルギー吸収能等の転移領域における塗膜物性がチップング時のエネルギー緩和およびエネルギー伝達抑制と関連があることを示唆している。塗膜物性は塗膜に対して力が加わる時の速度によって大きく変化する。従って、耐チップング性を評価するためにはその速度を加味した評価が必要と考えられる。

### 3.4 緩和スペクトルと耐チップング性の関係

周波数温度分散による動的粘弾性の時間-温度換算則から得られる緩和スペクトルは広範囲の時間(周波数の逆数)の緩和特性を評価することができる。図8には基準温度を30℃とした時の各種中塗り塗膜の緩和スペクトルを示す。図8の横軸は緩和時間の常用対数、縦軸は緩和貯蔵弾性率の常用対数を表している。この結果から、緩和時間約 $10^{-5}$ sec以下のガラス領域の緩和貯蔵弾性率は塗膜の種類によって差はない。しかし、緩和時間約 $10^{-5}$ ~ $10^3$ secの範囲の転移領域の緩和貯蔵弾性率の大きさは塗膜の種類によって差があり、その順列はB、C、D、E、Aの順で大きくなっている。緩和貯蔵弾性率が小さいほど緩和し易いので、この順列は緩和し易さの順列を示す。そして、この順列は、耐チ

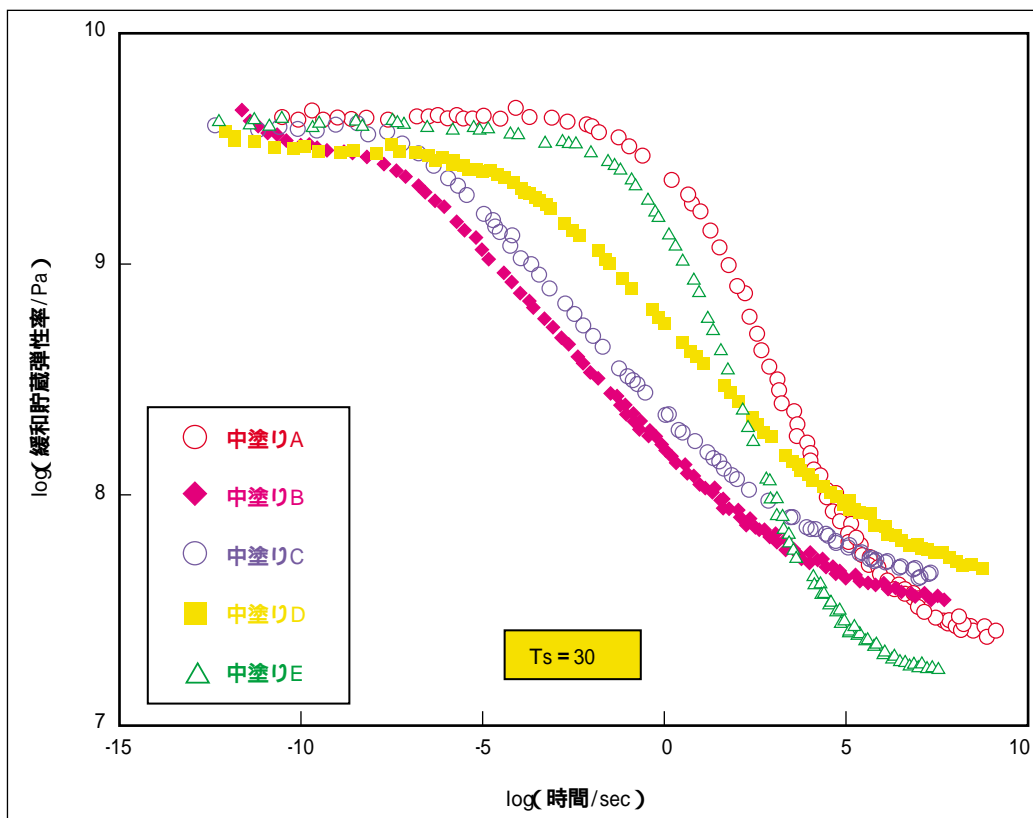


図8 基準温度を30℃とした時の緩和スペクトル

ップング性試験結果と同じである。すなわち、緩和時間約 $10^{-5}$ ~ $10^3$ secの範囲の緩和貯蔵弾性率が小さいほど耐チップング性試験結果が良好となっていることがわかる。一方、緩和時間約 $10^5$ sec以上のゴム領域の緩和貯蔵弾性率も塗膜の種類によって差があり、その順列はE、A、B、C、Dの順で大きくなっている。しかし、この順列は、耐チップング性試験結果の順列と異なっており、この領域の緩和貯蔵弾性率と耐チップング性は相関していない。

すなわち、耐チップング性は緩和時間約 $10^{-5}$ ~ $10^3$ secの範囲の転移領域の緩和貯蔵弾性率の大きさと相関し、塗膜の他の性質が成立する範囲で緩和時間約 $10^{-5}$ ~ $10^3$ secの塗膜緩和貯蔵弾性率が小さいほど耐チップング性が良好となることがわかった。

## 4. 結論

中塗り塗膜について各種粘弾性測定を行い、耐チップング性と塗膜物性との関連を検討した。その結果、塗膜の引っ張り特性から求められる破断する時の特性値である破断伸び、破断応力、そして破断エネルギーと耐チップング性は相関性が低かった。また、温度分散による動的粘弾性測定から求められる高分子鎖の運動性と関連するTgおよびMcも耐チップング性と相関性が低かった。しかし、周波数-温度分散による動的粘弾性測定から得られる緩和スペクトルと

耐チップング性は関連していることがわかった。すなわち、基準温度30℃とした時の緩和時間約 $10^{-5}$ ～ $10^3$ 秒の範囲での緩和貯蔵弾性率の大きさとグラベロ試験による耐チップング試験の結果とは高い相関性を示し、塗膜の他の性質が成立する範囲で緩和時間約 $10^{-5}$ ～ $10^3$ 秒の緩和貯蔵弾性率がより小さい塗膜ほど耐チップング性が良好となることを見出した。

## 引用文献

- 1) Y.Hara and T.Fujitani : in Proc. 25th Intl. Conf. in Org. Coatings, Waterborne, High Solids, Powder Coatings, Athens, 1999
- 2) 原義則、森貴一、藤谷俊英：塗料の研究、No.133, p.9(1999)
- 3) 藤谷俊英、信藤健一：塗料の研究、No.110, p.76 (1985)
- 4) 原崎勇次：「コ-ティングの基礎科学」, p.102、槇書店 (1977)
- 5) 藤谷俊英：塗料の研究、No.108, p.85(1984)