

## クリアー塗膜の白化現象

### 1. はじめに

塗装塗膜の作製時に用いる表面調整剤はレベリング・消泡の機能を持ち、ハジキ、ヘコミ等の表面欠陥を改良する事が出来ます。しかし表面調整剤、特にアクリル重合物系をクリアー塗料に用いた場合、耐温水試験後の乾燥塗膜に白化現象が見られる事があります。本稿では耐温水白化がメラミン焼き付けタイプより起きやすいグリシジル基含有アクリル樹脂 / 酸無水物クリアー塗料を用いて原因と改良方法を調べました。

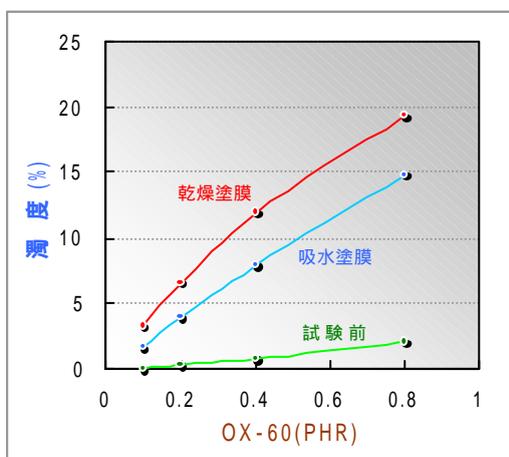
### 2. 塗膜作成と耐温水試験

- ・グリシジル基含有アクリル樹脂とDDS A (ドデセニルこはく酸無水物) を缶に量り、弊社アクリル系表面調整剤ディスパロンOX - 60を添加、ディスパーにて攪拌後 (2000 rpm - 1分) アプリケータを用いガラス板に150 μmの塗膜を作製した。
- ・セッティング5分後、熱風循環式恒温槽中、所定の温度で焼き付け後、耐温水試験前の塗膜の濁度 (紫外・可視分光光度計 - 550 nm) を測定。
- ・80 ℃の温水 (5リットル) に1時間浸漬し、そのまま水温25 ℃まで自然冷却した。
- ・塗板を水槽から取り出し、表面の水滴を拭き取った後、吸水塗膜の濁度を測定し、更に24時間乾燥後再度乾燥塗膜の濁度を測定した。

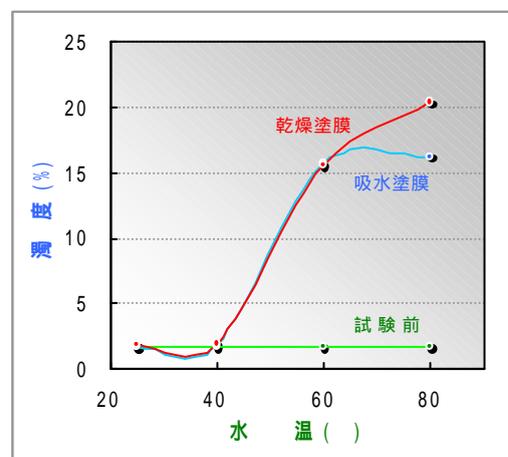
### 3. 試験結果

#### 3 - 1 . 白化の条件

高温焼き付け (200 ℃ - 30分) におけるOX - 60の添加量と濁度の関係を図 - 1 に、水温変化と浸せき時間変化による濁度の関係を図 - 2、図 - 3 に示します。



(図 - 1)



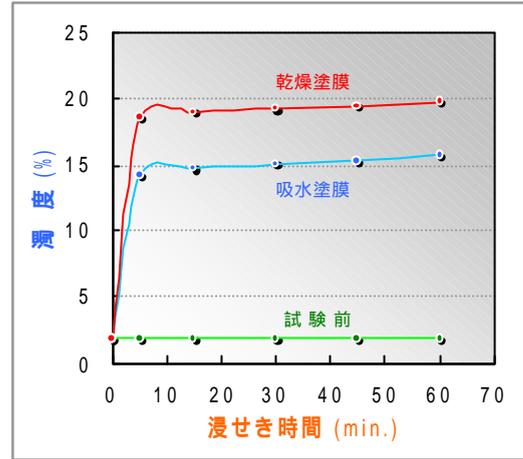
(図 - 2)

図より水温は60以上、浸せきは5分以上で濁度が増加する事より、白化は表面調整剤の添加及び60以上の耐温水試験により発生することが解ります。

### 3 - 2 . 白化の原因

OX - 60 (0.8 PHR) を添加し200 焼き付け耐温水試験前後の塗膜をTEM (透過型電子顕微鏡) で観察を行った。(写真 - 1)

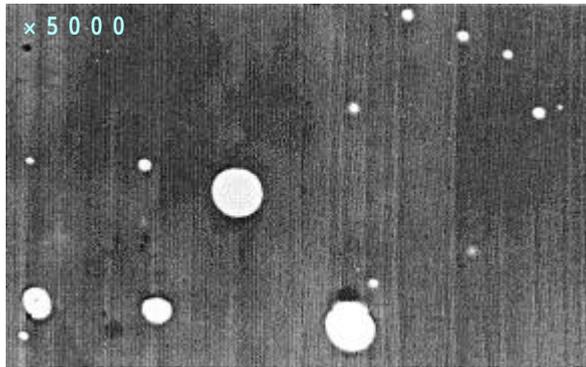
その結果、OX - 60 の粒子は観察されたが耐温水試験前後の塗膜に差は見られず、白化の原因はOX - 60 の粒子の中にある事が推察された。



( 図 - 3 )

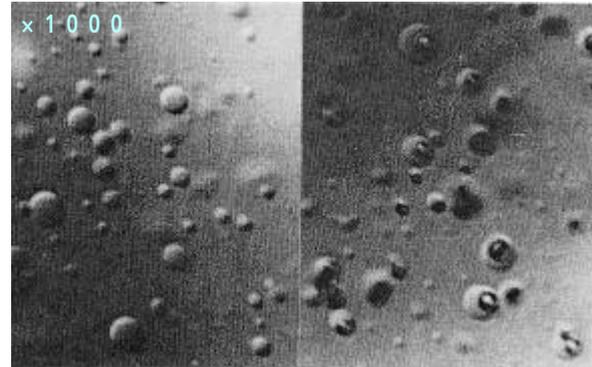
光学顕微鏡 (微分干渉) で観察すると、(写真 - 2)

耐温水試験前の塗膜はOX - 60のみ観察されたが、試験後の塗膜にはOX - 60の粒子の中に更に他の粒子が認められた。この塗膜を120 - 1時間乾燥したが変化が認められず、この粒子は気泡と考えられる。



耐温水試験前      耐温水試験後

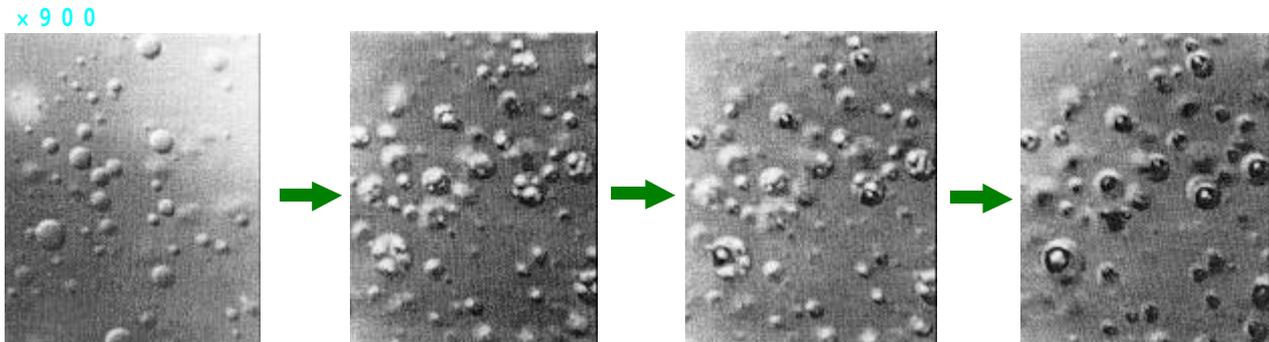
( 写真 - 1 )



耐温水試験前      耐温水試験後

( 写真 - 2 )

耐温水試験後の乾燥過程を光学顕微鏡で観察すると(写真 - 3) A - B - C - Dの順に変化した。



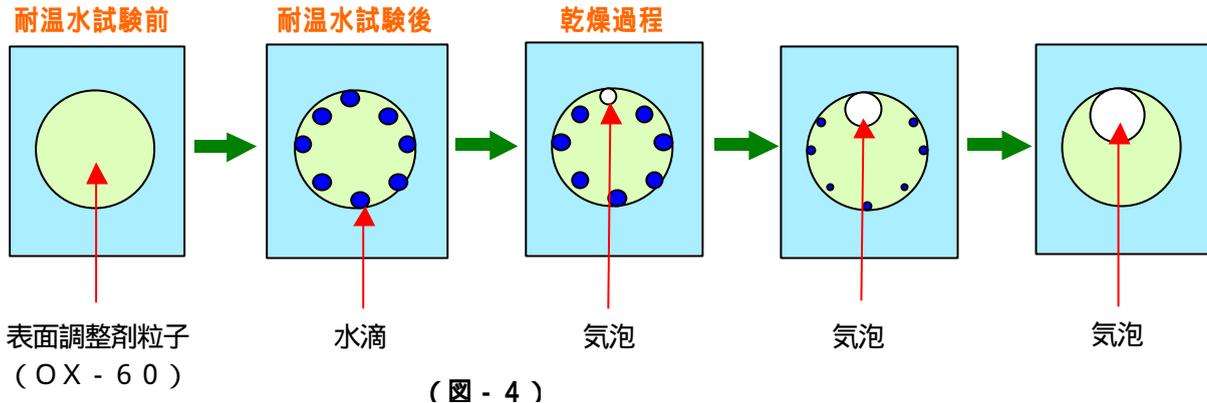
A : 耐温水試験前      B : 耐温水試験直後      C : 乾燥5分後      D : 乾燥15分後

OX - 60 の粒子 → OX - 60 の粒子 + 水滴 → 小気泡が発生 → 水滴の消滅に従い気泡が成長

( 写真 - 3 )

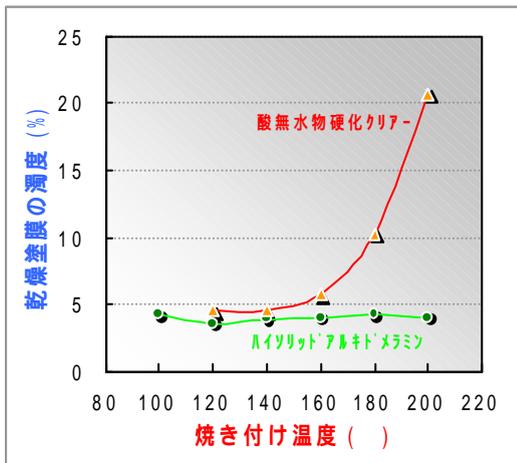
乾燥過程の模式図を示します (図 - 4)。

白化の原因は、OX - 60 (表面調整剤) の粒子中に気泡が生じた為と考えられる。

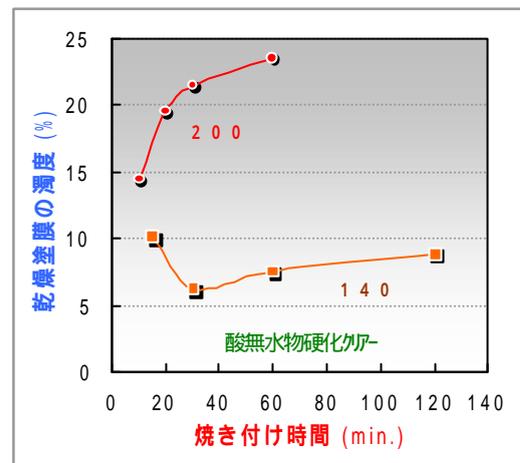


### 3 - 3 . 塗膜物性による白化の改良

ハイソリッドアルキドメラミンとグリシジル基含有アクリル樹脂 (酸無水物硬化) のクリアー 2 種の焼き付け温度と濁度の関係を図 - 5 に示した。前者に白化は見られず、後者酸無水物硬化クリアーは 160 以上で急激な白化が見られた。しかし、酸無水物硬化クリアーについて 140 焼き付け時間と濁度の関係を見ると (図 - 6) 初期白化しない温度では長時間焼き付けても白化しないことが解る。



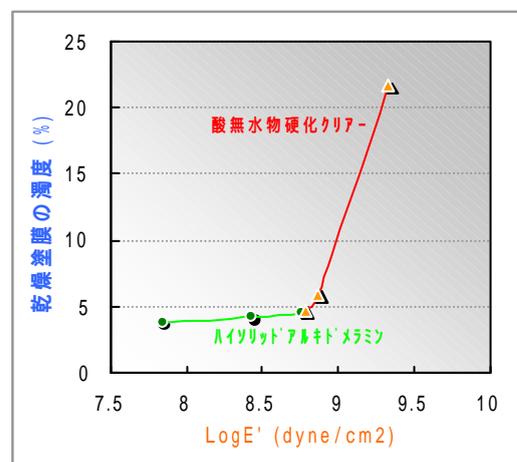
(図 - 5)



(図 - 6)

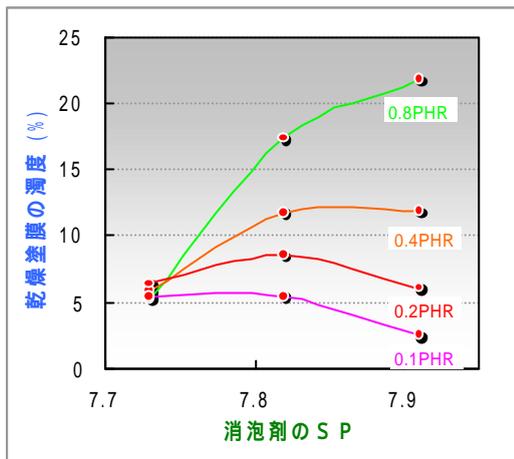
更に、白化は塗膜の Tg や架橋間密度との相関は無かったが、塗膜の動的弾性率 (80 ) との相関が見られた (図 - 7)。

動的弾性率が  $10^9 \text{ dyne/cm}^2$  以上で白化が起こる事が判明した。

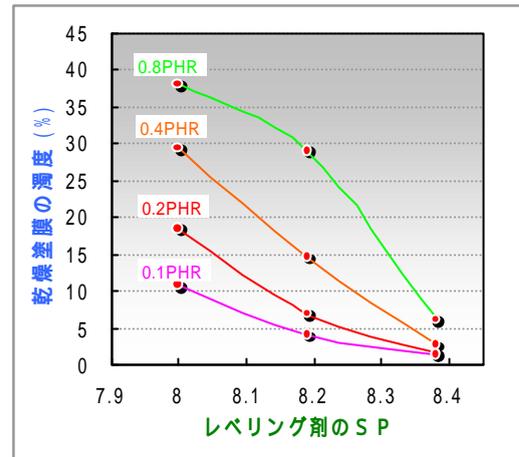


(図 - 7)

### 3 - 4 . 添加剤による白化の改良



( 図 - 8 )



( 図 - 9 )

表面調整剤のSP（溶解パラメーター）と濁度の関係を図 - 8、図 - 9に示します。消泡剤については極性側添加剤の添加量による濁度の変化が大きく、更に0.1PHRでは極性の添加剤の方に濁度低下が見られた。レベリング剤は、極性側及び低添加量で濁度が低下した。これらの結果から消泡剤・レベリング剤共に極性の添加剤を0.1PHR以下の添加量とする事より、白化を最小限に抑えられる事が解ります。

### 4 . 結 論

表面調整剤を添加したグリシジル基含有アクリル樹脂 / 酸無水物クリアー塗膜の白化について検討してきました。最後に原因、改良方法をまとめると以下の結論を導くことが出来ます。

#### 白化の原因

表面調整剤の粒子中に気泡が生じた事に起因する。

#### 塗膜物性による白化の改良

80 における塗膜の動的弾性率を  $10^9 \text{ dyn/cm}^2$  以下（焼き付け温度を 160 以下）にする事で改良出来る。

#### 添加剤による白化の改良

160 以上で焼き付ける場合は、極性の表面調整剤を低添加量 0.1PHR 以下にすれば白化が発生しにくくなる。