A Test Method of Sagging of Paint

JDC
667.613.753
:667.644,3

Hiroshi MAKISHIMA, Tsunehiko TOYODA
and Akitada GOTO
*Dainippon Toryo Co., Ltd.**

Abstract

The degree of sagging of paints during the process of spraying depends on the colour even if the paint compositions are the same otherwise, since the flow properties as well as hiding power are affected by the colour. Although a number of test methods of the degree of sagging have been reported, none of these appears to be satisfactory. In the present paper a new quantitative method was investigated, which provided very practical results. The results were in good accord with the results theoretically calculated from changes in wet film thickness, specific gravity, apparent viscosity and thixotropic recovery during solvent evaporation.

Paints were sprayed at a constant speed on the panels laid on a drum which rotated at a specified speed. By changing the rotating speed of the drum, film thickness was changed. Thereby the critical film thickness above which the sagging appeared was determined.

The extent of sagging was greater, the greater the apparent viscosity drop at high rate of shear was, and the slower the viscosity recovery was. The results which were obtained with the conventional applicator method did not agree with the results which were obtained with the above method. In the former method the solvent content immediately after spraying, thixotropic breakdown, its recovery and the wettability of new surfaces are not playing parts.

* Daito-cho, Tsurumi-ku, Yokohama

吹付け塗りにおけるタルミ

UDC
667.613.753
:667.644.4

牧島 博*・豊田 常彦*・後藤 昭忠*

要 旨

塗料を吹付け塗装したときのタルミの難易を定量的に判定する試験法について検討した。

この結果、塗料流出量一定下で被塗物を回転させて吹付け塗装し、回転速度を変えることにより付着膜厚を変え、タルミの難易を比較する方法が最も実際に近い結果を与えることがわかった。また、この結果は、溶剤の蒸発による膜厚、比重、粘度の変化や、チキソトロピーによる見掛け粘度の経時変化を考慮した理論計算との結果とも一致した。

一方、従来広く用いられているアプリケーションターによるタルミの試験結果を、そのまま吹付け塗装の場合の判定に適用することは問題があり、付着時の溶剤濃度、チキソトロピーによる見掛け粘度の変化、新しい面の湿潤などを考慮しなければならない。

1. 緒 言

塗装後、乾燥過程で発生する欠陥の一つにタルミ (running または sagging) の現象がある。この現象に関しては比較的古くから研究され、塗料がニュートン流体の場合には R. J. Blackinton¹⁾ によりタルミに関する理論式が導かれている。また、W. K. Asbeck²⁾ は非ニュートン流体の場合のタルミについて補正項を導入した理論式を導いた。

これらの理論式は、いずれも塗膜形成過程での溶剤の蒸発やこれに伴う塗膜の粘度、膜厚、比重の経時変化がほとんど無視できると仮定した場合に成立するものである。実際の塗膜で発生するタルミ現象では、これらの経時変化量を考慮し、さらにチキソトロピー性についての考慮も加えて解析しなければならない。現在のところこれらすべてを考慮した解析は行なわれていない。

また、タルミの試験法についても各種の試験法が考案検討されてきた。これらは、アプリケーションターで塗装した直後の塗膜の中間をある幅にかき取り、垂直に立ててカット部へのタルミを試験する T. C. Patton³⁾ の方法や、特殊なクシ型アプリケーションター (Sag Index) で塗装し垂直面のタルミを観察する W. W. Reynolds⁴⁾ の方法、一定膜厚に塗装した時のタルミの長さで比較する H. E. Hancock⁵⁾ の方法などがある。これらはいずれもアプリケーションターを使ったタルミ試験法であるが、吹付け塗装にお

けるタルミの判定に、そのまま使用できるかどうかについては疑問がある。

また吹付け塗装によるタルミの試験法については、付着塗膜の不揮発分、膜厚などが不明確であり適切な試験方法がない。

以上のような背景から吹付け塗装される塗料のタルミ現象について、その試験方法の検討を行ない、吹付け塗装におけるタルミの難易を理論式から求めることを試みた。

2. 理 論

塗料がニュートン流体で溶剤の蒸発や粘度変化など環境条件の変化が無視できる場合には、タルミの速度に関しては R. J. Blackinton¹⁾ により理論式が導かれている。

$$V = \frac{\rho g x^2}{2\eta} \quad (1)$$

V : 塗膜表面のタルミの速度 ρ : 塗料の比重

x : ウエット膜厚 η : 塗膜塗料の粘度

実際には塗料は溶剤の蒸発によって比重、膜厚、粘度などが経時変化する。さらに塗料が非ニュートン性のあるときは見掛け粘度がズリ速度に依存し、取り分けチキソトロピー性のあるときは時間依存性も加わる。このためタルミの速度は時間がたつに従って変化する。

式(1)において塗付け直後からある時間 (t 分) 後の塗膜の比重、膜厚、見掛け粘度をそれぞれ、 ρ_t, x_t, η_t とすると、この時の塗膜表面の流下速度 V_t は式(2)となる。

$$V_t = \frac{\rho_t g x_t^2}{2\eta_t} \quad (2)$$

昭 42. 8. 8 受理

* 大日本塗料株式会社中央研究所
横浜市鶴見区大東町 12-1

ρ_i, x_i, η_i を各時間において測定し、 V_i を時間の関数として求める。この V_i を積分して付着直後からタルミが止まるまでの全タルミ距離を求めれば、その距離の大小をもって各塗料間のタルミの難易を比較することができる。

3. 実験

3.1 試料

長油性フタル酸ワニスにより、チタン白、ベンガラ、アゾ系黄、フタロシアニンプルー、の各顔料をそれぞれ分散練合し供試塗料とした。

希釈用シンナーはミネラルスピリット主体の炭化水素系混合溶剤とした。

各塗料は塗装に当たって粘度を一定に調整した。アプリケーション塗装における各塗料の粘度は、76KU, 68KU, 60 KU 値にそれぞれ希釈した。また吹付け塗装のときの粘度はフォードカップ No. 4 にて 45 ± 1 秒に希釈した。ただしアゾ系黄、フタロシアニンプルーの塗料はチキソトロピー性が著しいため、調整時には十分かきまぜた後の粘度を測定した。

3.2 タルミ試験方法

(a) タルミ試験用アプリケーションによる試験

75, 100, 150, 200, 250 μ のすき間を一本のアプリケーションに切り込んだクシ型アプリケーションを使い、ミガキ板ガラス上に一度に各膜厚の塗膜を塗り付け、垂直に保ちどの膜厚の塗膜からタルミが起こるかを比較する。

(b) 吹付け塗りによる未塗装部分へのタルミ試験

試験片は軟鋼板にあらかじめ試料と同じフタル酸樹脂塗料を塗装乾燥したものとする。

試験片の一端を紙テープでマスクし吹付け塗装用に調整した塗料を吹付け塗装する。このとき被塗物とスプレーガン (Wider 61, 口径 1.2 mm) との距離、吹付け流出量を一定に調節する。吹付け後直ちにマスクをはずし未塗装部分を下方にして垂直に保ち、塗膜の未塗装部分へのタルミを観察する。吹付け直後の塗膜の不揮発分および塗装直後のウェット膜厚は同時に塗装した別の試験片の付着重量、塗布面積、塗料の比重、乾燥膜重量より計算により求めた。

(c) 吹付け塗りによる塗装面内でのタルミ試験

実際の塗装現場で起こるタルミ現象に近い状態で試験する方法として以下のような試験装置を試作した。モーターによって回転するドラム (回転軸は垂直方向) に試験片を取り付け試験片から 30 cm の位置にスプレーガンを設置する。吹付け時の流出量は各塗料間で差

のないように流出バルブのみによって調整し、ドラムを回転させて吹付け塗装する。吹付け流出量、ドラム回転速度が一定ならば、付着直後のウェット膜厚は霧化状態下での蒸発量の違いにより変わるが、本実験のように同一系統の塗料の場合にはその差は小さいのでウェット膜厚はほとんど等しくなる。回転速度を変えて付着膜厚を変え、タルミの起こる限界の回転速度を求め、各塗料のタルミの起こる限界回転速度を比べタルミやすさを比較する。

3.3 流動特性測定

タルミ現象を考察するとき、吹付け塗装後の塗膜の見掛け粘度を知ることが必要である。高濃度ではほとんどの塗料が非ニュートン性であるため見掛け粘度はズリ速度に依存する。タルミ現象のズリ速度は 10^{-1} sec^{-1} のオーダーであるといわれているが、タルミは動的現象であるためズリ速度も始めと終りでは異なる。

本実験では共軸二重円筒型回転粘度計により、ズリ速度 0.55 sec^{-1} にて見掛け粘度を測定した。さらにチキソトロピー性を示す試料についてはスターラーにて数分間 2000 rpm の回転速度でかきまぜ、すばやく粘度計用カップに移して静置し $D=0.55 \text{ sec}^{-1}$ のズリ速度における見掛け粘度を測定した。この測定までの静置時間を変えて見掛け粘度の回復の速さを求めた。

4. 結果および考察

4.1 アプリケーター塗装によるタルミ試験

アプリケーション塗装によりタルミを判定する場合、塗装膜厚の再現性が問題となる。同一塗料を塗装した場合、並びに色の異なる塗料を同一粘度に調整して塗装した場合の塗布直後の膜厚の再現性について検討した。

6 ミルアプリケーションにより、フタル酸樹脂エナメルフタロシアニンプルー (チキソトロピー性を有する) につき、塗装前にかきまぜ (2000 rpm, 3 分間) で塗装した場合と一昼夜静置状態の塗料をかきまぜずに塗装した場合について比較した。また、59 KU 値に調整したフタル酸樹脂エナメルチタン白 (チキソトロピー性なし) と同フタロシアニンプルーにつき、かきまぜた試料を 6 ミルアプリケーションで塗装したときのウェット膜厚を比較した。

それぞれ、塗布直後の重量測定より膜厚を求めた結果、前者、後者とも測定値は平均値 $\pm 4\%$ 以内であり、検定の結果それぞれ二者の平均値間の差はないことを確認した。

以上確認後、タルミ試験用アプリケーション (クシ型アプリケーション) を使い、KU 値を同じ値に調整した各色塗料を規定の方法により塗装、タルミ試験を行なった。ただし有機系顔料の塗料ではチキソトロピー性があり、

塗装前のかくはんの有無がタルミに大きく影響する⁶⁾ので、2000 rpm 3分間かきまぜた塗料を試験に供した。

結果を表-1 に示した。表中の数字は0がタルミの全く起こらない場合であり、以下数字が大きくなる順にタルミも多くなる。

試験結果から、同一 KU 値に調整した場合には無機系顔料のチタン白やベンガラ塗料の方が有機系顔料のフタロシアンブルー、アゾ系黄の塗料よりタルミを起こしやすい。しかし、この結果が吹付け塗装におけるタルミの難易と一致するかどうかが問題である。実際の吹付け塗装では、吹付け前の粘度が等しい場合でも、付着時の塗膜の粘度が等しいということは少ない。付着直後の濃度に相当する試料を各色ごとに調整してテストに供することが最良と思われるが、現実の実験としては繁雑となつてむずかしい。

4.2 吹付け塗装による未塗装部分へのタルミ試験

吹付け粘度に希釈した塗料の不揮発分およびこれらの各塗料を空気圧 4 kg/cm²、塗料流出量 70 cc/min で 30 cm の距離から吹付け塗装した時の付着直後の塗膜の不揮発分を表-2 に示した。また、これらの条件で吹付け

表-2 吹付け直後のフタル酸樹脂エナメル塗膜の不揮発分 (N. V.)

(塗料流出量 70 cc/min, 温度 20°C)

塗料	吹付け原液の N. V.	吹付け後付着塗膜の N. V.
チタン白	50.0%	56.5%
ベンガラ	42.9	45.2
フタロシアンブルー	35.3	48.6
アゾ系黄	36.2	45.0

塗装し、規定の方法によって未塗装部分へのタルミを調べた結果を図-1、図-2 に示した。図-1 はフタル酸樹脂エナメルチタン白の結果であり、横軸は付着時のウェット状態の膜厚を示し縦軸は付着時の塗料の不揮発分を示している。図中の斜めの実線は各濃度でタルミが起こる境界値を示し線の左上方はタルミが起こらず、左下方はタルミが起こることを表わす。図-2 は各塗料についての図-1のような結果より境界線を求め、それらをまとめたものである。

付着直後の不揮発分の結果と図-2 の各濃度におけるタルミの限界値とから付着直後のタルミの限界膜厚を求め結果を表-3 に示した。

表-3 より、タルミを起こしやすい塗料は限界膜厚の小さいチタン白およびベンガラの塗料であり、有機系顔料を使った塗料は無機系のものに比べてタルミを起こし難い。このタルミの順位は前項のアプリケーションによるタルミ試験の結果と比較的よく一致した。

本試験法と実際の塗装で起こるタルミ現象との違いは、本試験法では塗料が塗膜下端に、ある量に達するまで流れ出さずにたまり、その後未塗装部分へ流れ出すのに対し、実際の塗装でのタルミは塗装面内を流れてできる不均一膜厚のタルミである。塗膜下端にある時間たまっていることは、その間に粘度の回復が考えられ、また未塗装部分へ流れるために新しい面をぬらす仕事量の必要などのため、塗装面内を流れるタルミの場合と条件が異なる点がある。

4.3 吹付け塗装による塗装面内でのタルミ試験

各塗料をフォードカップ No.4 で 45 ± 1 秒に希釈し、吹付け圧 4 kg/cm²、塗料流出量 50 cc/min および 70 cc/min

表-1 フタル酸樹脂エナメル各色のアプリケーション法によるタルミ試験結果

室温 20°C, RH 75 %

塗料種類		チタン白	ベンガラ	フタロシアンブルー	アゾ系黄
76 KU	不揮発分	51.4%	45.8%	43.0%	44.4%
	アプリケーション隙間				
	75 μ	0	0	0	0
	100	1	1	0	0
	150	2	2	1	1
	200	3	3	2	2
68 KU	不揮発分	50.5%	45.4%		
	隙間				
	75	0	0		
	100	1	1		
	150	2	3		
	200	4	4		
60 KU	不揮発分			39.6%	41.3%
	隙間				
	75			0	0
	100			0	1
	150			2	2
	200			3	3
	250			3	3

タルミなし 0<1<2<3 タルミ多い

図-1 フタル酸樹脂エナメル・チタン白の吹付け塗りによる未塗装部分へのタルミ (温度 20°C)

図-2 フタル酸樹脂エナメル各色の吹付け塗りによる未塗装部分へのタルミ境界線 (温度 20°C)

表-3 吹付け塗りににおけるフタル酸樹脂エナメルのタルミ限界膜厚

(塗料流出量 70 cc/min, 温度 20°C)

塗料	吹付け直後の塗膜の N. V.	タルミ限界ウェット膜厚
チタン白	56.5%	71 μ
ベンガラ	45.2	97
フタロシアニンブルー	48.6	110
アゾ系黄	45.0	106

として、回転ドラムを使った規定のタルミ試験装置により実験を行なった。フタル酸樹脂エナメルチタン白についての結果を図-3 に示した。図中の縦軸はドラムの回転速度から求めたスプレーガン走行速度である。流出量が一定のとき、この値が大きい方が付着膜厚は厚くなる。図中の実線はタルミの限界線を示し、線の上域はタルミを起し下域は起こさない。

図-3 フタル酸樹脂エナメル・チタン白の吹付け塗りによるタルミ境界線塗料流出量とガン走行速度との関係 (温度 20°C)

図-4 フタル酸樹脂エナメル各色の吹付け塗りによるタルミ境界線塗料流出量とガン走行速度との関係 (温度 20°C)

同様にして各塗料について求めた限界線をまとめた結果を図-4 に示した。図-4 の結果より同一流出量での各塗料間のタルミの難易を比較することができる。塗料流出量 50 cc/min, 70 cc/min のいずれの場合もタルミやすさの順序は変わらず、チタン白やベンガラは他の有機系

顔料の塗料に比べ、タルミの起こる限界のスプレーガン走行速度はおそく、それだけ附着膜厚は厚くなってタルミは起こりにくくなっている。この結果は前項までの試験法によるタルミの難易とはまったく逆の結果となった。

この原因は前項までの試験法が、未塗装部分へのタルミを試験したため、ぬれ (wetting) の点から、ある程度境界部分に塗料がたまらなければ流れ出さず、また本研究に使用した有機系顔料の塗料がいずれも著しいチキソトロピー性を示すため、吹付け時の高いズリ速度によって低下した見掛け粘度はタルミ現象時の低ズリ速度下ではその粘度を徐々に回復し、たまりのある場合は回復時間が長くなって、見掛け粘度が増しタルミにくくなる。

一方、本項の方法では、ぬれの仕事の点は塗装面内でのタルミをみるため問題とはならない。またチキソトロピー性による見掛け粘度の時間的变化も、流れながら構造回復するゆえ、たまり現象による粘度の回復の問題はない。これらの条件は実際の吹付け塗装におけるタルミに近いものである。

4.4 理論式より求めたタルミの難易

フタル酸樹脂エナメルチタン白およびアゾ系黄の塗料について、吹付け塗装後の塗膜の蒸発速度を測定し、塗膜の不揮発分の経時変化を求め図-5 に示した。また別に測定した不揮発分と比重との関係より、塗膜の比重の経時変化を求め図-6 に示した。ただしこの時の附着直後の塗膜厚はいずれも 78μ とした。

また膜厚 (x_t) の経時変化は塗膜重量 (W_t) と塗布面積 (S) および比重 (ρ_t) から次式により求めた。

$$x_t = \frac{W_t}{\rho_t \cdot S} \quad (3)$$

式(3)より求めた膜厚の時間変化を図-7 に示した。

見掛け粘度の時間変化は、粘度が濃度とズリ速度のみによってきまるチタン白塗料については、低ズリ速度下 ($D=0.55 \text{ sec}^{-1}$) での濃度と見掛け粘度の関係をあらかじめ求めておき、塗膜濃度の経時変化から見掛け粘度の時間変化を求めた。その結果を図-8 に示した。

また濃度とズリ速度のみでは見掛け粘度がきまらず、チキソトロピー性を示すアゾ系黄塗料については、スターラーにより 2,000 rpm の回転速度で数分間かくはん後、静置時間を変えて粘度の回復性を調べ、濃度の異なる試料について測定した結果を図-9 に示した。また図-9 の結果を静置時間をパラメーターとして、見掛け粘度と塗料の濃度との関係にプロットしなおした結果を図-10 に示した。図-5 の塗膜の不揮発分の変化と図-10 のチキソトロピーによる見掛け粘度の回復変化とから、アゾ系

図-5 フタル酸樹脂エナメル塗膜の不揮発分の経時変化 (温度 20°C)

図-6 フタル酸樹脂エナメル塗膜の比重の経時変化 (温度 20°C)

図-7 フタル酸樹脂エナメル塗膜のウェット膜厚の経時変化 (温度 20°C)

黄塗料の吹付け後の塗膜の粘度変化を求め図-11 に示した。

図-6, 図-7, 図-8 および図-11 の結果より、塗装後 t 分後の比重 (ρ_t), 膜厚 (x_t), 見掛け粘度 (η_t) を求め、式(2)に代入してその時のタルミ速度 V_t を計算し、塗装直後から乾燥までの V_t を時間の関数として求めた結

図-8 フタル酸樹脂エナメル・チタン白塗膜
粘度の経時変化 (温度 20°C)

図-9 フタル酸樹脂エナメル・アゾ系黄の
粘度の回復性 (温度 20°C)

果を図-12 に示した。図中、グラフ上の各点は、ある瞬時のタルミの速度を表わしている。グラフを時間に関して積分すれば、塗装直後から乾燥するまでのタルミの距離を求めることができる。

塗装直後のウェット膜厚を 78μ としたときのフタル酸樹脂エナメルチタン白およびアゾ系黄塗料のタルミの距離を求めた結果を表-4 に示した。この結果より、塗膜表面のタルミ距離はチタン白塗料が 3 mm であるのに対し、アゾ系黄塗料は 4.7 mm となってタルミやすいことを示した。

4.5 タルミの理論式による計算値と実験結果との比較

以上、塗料間のタルミの難易を比較するために、いくつかの方法による実験と理論式による計算とを試みた。この結果、吹付け塗装した場合でも、未塗装部分へのタ

図-10 フタル酸樹脂エナメル・アゾ系黄の粘度の回復性

図-11 フタル酸樹脂エナメル・アゾ系黄塗膜
粘度の経時変化 (温度 20°C)

表-4 塗膜タルミ距離計算結果

塗料	塗り膜厚	不揮発分	塗膜タルミ距離
チタン白	78μ	56.9%	3.0 mm
アゾ系黄	78	42.8	4.7

ルミを見る方法や、アプリケーションによるタルミ試験法では、チキソトロピー性の少ないチタン白やベンガラ塗料はタルミが多く、アゾ系黄やフタロシアニンブルー顔料の塗料が流れにくかった。一方、吹付けによる塗装面内でのタルミを比較する方法では、前者とは逆で、チタン白やベンガラ塗料はタルミが少なく、アゾ系黄やフタロシアニンブルー塗料はタルミが多かった。

このように試験法の違いによりタルミの難易の結果が

図-12 フタル酸樹脂エナメル塗膜のタルミ速度の経時変化 (温度 20°C)

逆となる原因は、未塗装部分への流れ出しによりタルミを判定する前者の方法では、新しい面を湿潤するための仕事が必要となるため塗料がいったん塗膜下端にたまり、したがって、流下し始めるまでにチキソトロピーによる構造回復があり、見掛け粘度が上昇する。このためチキソトロピー性を有するアゾ系黄やフタルシアニブルー塗料の方がタルミが少ない結果となった。

一方塗装面内でのタルミを調べる後者の方法では、末端効果よりも部分的な膜厚の違いによる流下速度の違いによってできるタルミをみるため、チキソトロピーによる構造回復と見掛け粘度の上昇は影響が少なく、むしろ吹付け時の高いズリ速度下での粘度低下の方が影響が大きい。このためアゾ系黄やフタルシアニブルー塗料は、付着直後の見掛け粘度が著しく小さく、タルミやすくなり、チタン白やベンガラ塗料はタルミが少ない結果となった。

また、理論式から計算により求めたタルミの難易は、塗装面でのタルミ試験の結果と一致し、テキソトロピー性のあるアゾ系黄塗料の方がチタン白塗料に比べタルミやすかった。理論計算ではタマリの現象は考慮せず、塗装直後から流れが始まったとして計算した。

実際の吹付け塗装におけるタルミ現象は、末端効果よりも部分的な膜厚の違いによる流下速度の違いによってさらに膜厚差が大きくなり、タルミが目立つことになる。このような状態での試験法は後者の塗装面内でのタルミ試験でなければならない。

以上のように、流動的性質が著しく異なる試料の吹付け塗装におけるタルミの試験を、一般的なアプリケーション式の試験法で判定することは正しくない。また、吹付け法による試験でも、未塗装部分へのタルミ試験から、実際に起こるタルミを判定することも正しい方法とはいえない。

文 献

- 1) R. J. Blackinton, *Off. Dig.*, 25, 205 (1953)
- 2) W. K. Asbeck, *Off. Dig.*, 33, 65 (1961)
- 3) T. C. Patton, *Off. Dig.*, 29, 10 (1957)
- 4) W. W. Reynolds, *Paint & Varnish Production*, 48, Aug. 31 (1958)
- 5) H. E. Hancock, *Off. Dig.*, 29, 1086 (1957)
- 6) D. J. Doherty, & R. Hurd, *J. Oil & Color Chem. Assoc.*, 41, 42 (1958)

(後記)

日本国有鉄道では“車両用塗料の規格ならびに試験方法”を改制することを目的にして、昭和 40・41 年の 2 年度にわたって部外研究委託を日本鉄道技術協会を通じ日本鉄道車両工業協会に対して行なった。当色材協会からも桑田会長（研究委員会会長）をはじめとして数名が研究委員として参加し研究推進に協力した。本誌に発表されている 3 編の報文「吹付け塗装における塗料の流出量」、「色判定方法の客観化について」、「吹付け塗りにおけるタルミ」は上記研究の成果の一部であって、特に国鉄当局の承認を得て掲載したものである。(編集委員会)