

各種耐候性試験による塗膜の劣化メカニズムの解析

Analysis of Degradation Process of Organic Coatings in Various Weathering Tests



分析センター
第1部
矢部政実
Masami
Yabe



分析センター
第2部
田桐澤根
Sawane
Tagiri



AT 研究所
第2部
岡本好広
Yoshihiro
Okamoto

SUMMARY

We have studied degradation process of organic coating films, composed of various resins and cross-linking systems. After outdoor weathering test and various accelerated weathering tests, the films were investigated by means of infrared spectroscopy and scanning electron microscopic observation.

The degradation in the outdoor weathering test has been mainly promoted by photo-oxidation reactions. On the other hand, in the accelerated weathering tests, specific deterioration reactions such as hydrolysis and radical decomposition are selectively promoted due to their particular test conditions such as wavelength distribution of light sources, frequent contact with water, and higher temperatures. Then, deterioration mechanism in the accelerated weathering tests was quite different from that in the outdoor weathering test.

In the outdoor weathering test, the degradation of an enamel coating containing titanium dioxide pigment started from binder resins around the titanium dioxide particles near the surface. While, the degradation of a clear coat initiated from micro-holes developed on the surface. On the other hand, in the accelerated weathering tests, overall degradation near the surface was observed.

Specific wavelength among the sunlight, which can induce the photo-degradation of an ester bond or an urethane bond, was determined by a molecular orbital method. It was found that there were wavelengths having sufficient energy for inducing degradation of those bonds even in a range over 300nm.

要 旨

樹脂および硬化様式の異なる塗膜の屋外バクロ試験および各種促進耐候性試験での劣化状態を赤外分光分析および走査型電子顕微鏡観察にて解析した。

屋外バクロ試験での塗膜の劣化は、光酸化反応を主体とした反応であった。一方、促進耐候性試験における劣化反応は、光源の波長分布・水・温度負荷条件等により、加水分解反応やラジカル分解反応など特定の劣化反応を促進する傾向を示した。

また、屋外バクロにおける酸化チタン含有のエナメル塗膜の形態変化は、顔料の周辺から樹脂が分解し、顔料を含まないクリアー塗膜では、塗膜表面に巣穴状の欠陥が生じる形態変化を示したが、促進耐候性試験における塗膜表面の形態は、塗膜表面全体が劣化・分解し、屋外バクロ試験とは異なる形態変化であった。

さらに、太陽光の波長領域でエステル結合、ウレタン結合の光劣化を誘発する波長を分子軌道法により求めた。その結果、300nm以上の波長領域でもエステル結合、ウレタン結合の結合エネルギーに相当する波長が存在し、これらの波長の光照射により結合が分解することを確認した。

1. 緒言

塗膜の主な機能は、美観と被塗物の保護である。わずかに数十ミクロンの薄い塗膜で美観を保ち、過酷な環境から被塗物を長期にわたって保護する耐候性は、もっとも重要な機能の一つである。

一般的に耐候性の良否を判断するための試験法として屋外バクロ試験による評価が行なわれている。しかし、非常に長期（2年～10年）の試験期間を必要とする。従って効率的に塗料の設計を進めるために各種促進耐候性試験による評価もあわせて行われているのが現状である。

これらの促進耐候性試験では、負荷要因の条件（光、熱、水）が試験法により実際の屋外環境とは微妙に異なる場合がある。そのため、試験結果が塗膜を構成する樹脂のタイプや硬化様式により、屋外バクロ試験との相関性が異なり、系によっては実際の屋外バクロ試験と相反することもある。

より早期に塗膜劣化を予測するためには、現在使用されている各種促進耐候性試験で誘起される劣化メカニズムの違いを把握し、屋外バクロ試験と相関する結果を予知する必要がある。

本報告では、各種硬化様式の異なる塗膜を用いて屋外バクロ試験および各種促進耐候性試験による劣化メカニズムの解析を行なうとともに、塗膜の耐光劣化を誘発する光の波長について、計算科学を用いて考察した。

2. 実験および検討内容

2.1 供試塗料および試験塗板の作成

検討には、酸化チタン含有白エナメル塗料としてアルキド樹脂常乾型塗料、アクリル樹脂常乾型塗料、アルキド/メラミン樹脂熱硬化型塗料を使用し、クリアー塗料としてアクリル/メラミン樹脂熱硬化型塗料、アクリル/イソシアネート2液熱硬化型塗料および酸/エポキシ熱硬化型塗料を使用した。

これらの塗料を適宜希釈し、乾燥膜厚が30 μ m以上になるように塗装した。

塗装後の塗板は、常乾型塗料の場合、一定温度（23～26 $^{\circ}$ C）の条件下で乾燥した。熱硬化型白エナメル塗料の場合、単層塗膜系で塗装し、140 $^{\circ}$ Cで30分焼付し、熱硬化型クリアー塗料は、アルミ顔料を含むアクリル/メラミン樹脂熱硬化型ベースコート塗料との複層塗膜系で塗装後、140 $^{\circ}$ Cで30分焼付を行なった。初期塗膜、屋外バクロ試験および促進耐候性試験塗膜を試料として供した。

2.2 屋外バクロ試験および促進耐候性試験

焼付硬化後の塗板を適宜切出し、沖永良部島（鹿児島県）での屋外バクロ試験および促進耐候性試験を行なっ

表1 屋外バクロおよび促進耐候性試験条件

試験	試験条件					試験期間 (時間)
	カット波長	照射時間	温度	水負荷	紫外線 照度*	
SWOM	255nm	連続	63 $^{\circ}$ C	散水	65	2000
XWOM	295nm	連続	63 $^{\circ}$ C	散水	180	1500
QUV	—	8時間	70 $^{\circ}$ C	結露	13	2000
S-U V	295nm	4時間	63 $^{\circ}$ C	結露	900	1200

*紫外線照度は波長300nm～400nmでの照度[W/m²]

	バクロ地	試験期間
屋外バクロ	沖永良部島	24ヵ月、48ヵ月、72ヵ月

SWOM : サンシャインカーボンアーク灯耐候性試験

XWOM : キセノンアーク灯耐候性試験

QUV : 紫外線蛍光灯耐候性試験

S-UV : メタルハライドランプ耐候性試験

た。屋外バクロ試験および促進耐候性試験の種類と負荷条件、試験期間を表1に示す。

2.3 試験塗膜の評価

初期塗膜および試験後の塗膜表面および深さ方向の化学構造変化を高感度に検出するため顕微全反射法（顕微ATR）による測定を行なった。装置はVarian製フーリエ変換型顕微赤外分析装置（FTS-6000）を用いた。また、表面の劣化形態の観察は、JEOL製走査型電子顕微鏡（JSM-5310LV）により表面の形状変化を評価した。なお、深さ方向の変化を解析するため、ダイプラウインテス社製SAICAS（Surface and Interface Cutting Analysis System）装置を用いて塗膜を断面方向に斜め切削し、切削面を顕微ATRにて分析を行った。測定手法の概略図を図1に示す。

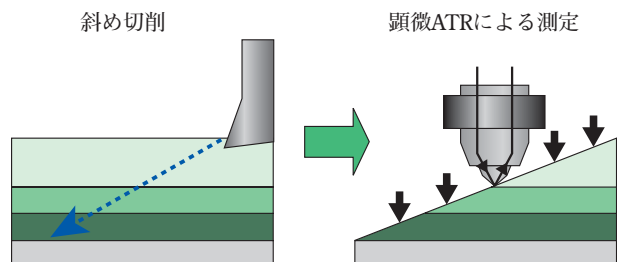


図1 断面方向分析概略図

3. 結果および考察

3.1 屋外バクロ試験塗膜における劣化挙動

図2に屋外バクロ試験前後におけるクリアー塗料であるアクリル/メラミン樹脂熱硬化型塗膜のIRスペクトルと両者の差スペクトルを示す。屋外バクロ試験2年での劣化において、特徴的な化学構造の変化として過酸化エステルが増加、エーテル結合の減少が認められた。

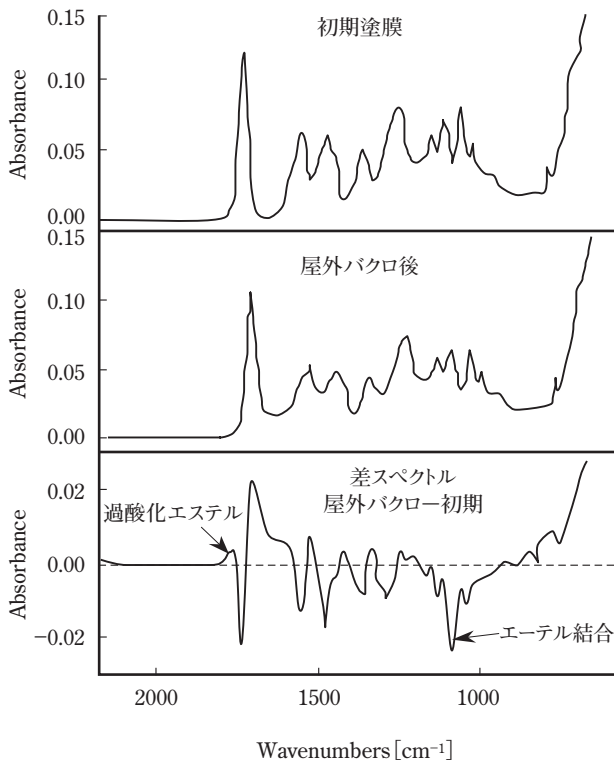


図2 屋外バクロによるIRスペクトルの変化
アクリル/メラミン樹脂熱硬化型塗膜

過酸化エステルの増加は、アクリル樹脂の光酸化によって生成し、エーテル結合の減少は、樹脂成分の加水分解によるものと考えられる。

各硬化様式における屋外バクロ試験塗膜の劣化解析結果を表2に示す。

このように屋外バクロ試験による塗膜の劣化は、いずれの塗膜もエステル結合の分解により劣化が進行している。

さらに表面の組成的な変化に加え、形態の変化も劣化解析では重要である。写真1、2に酸化チタン含有のアルキド/メラミン樹脂熱硬化型塗膜、クリアー塗膜である酸/エポキシ樹脂熱硬化型塗膜表面の走査型電子顕微鏡 (SEM) を示す。アルキド/メラミン樹脂熱硬化型白エナメル塗膜では、塗膜表面に径が0.3~1 μ mの穴が多数形成した形態を示した。この穴は酸化チタン顔料粒子周辺の樹脂が酸化チタンの光酸化触媒光電効果により分解・溶出することによって形成すると考えられる。さらに劣化が進行すると酸化チタン粒子が脱落していく。

酸化チタンを含有する他の白エナメル塗膜においても同様な劣化形態を示した。

酸/エポキシ樹脂熱硬化型塗膜では、1 μ m以下の非常に細かい巣穴状の形態が観察された。このように塗膜表面に凹凸が生じて光を散乱させることで光沢低下・白化などの現象を発生するものと考えられる。アクリル/メラミン樹脂熱硬化

表2 屋外バクロ塗膜劣化解析結果

バクロ塗膜種	化学的劣化変化	塗膜表面形態の変化
アルキド樹脂常乾型塗膜	エステル・フタル酸の減少	顔料周辺の樹脂が劣化
アクリル樹脂常乾型塗膜	エステルの減少	顔料周辺の樹脂が劣化
アルキド/メラミン樹脂熱硬化型塗膜	メラミン・フタル酸の減少	顔料周辺の樹脂が劣化
アクリル/イソシアネート2液熱硬化型塗膜	OH基の増加・エステルの減少	細かい巣穴(1 μ 以下)
アクリル/メラミン樹脂熱硬化型塗膜	エステル・メラミンの減少	細かい巣穴(1 μ 以下)
酸/エポキシ樹脂熱硬化型塗膜	エステルの減少	細かい巣穴(1 μ 以下)

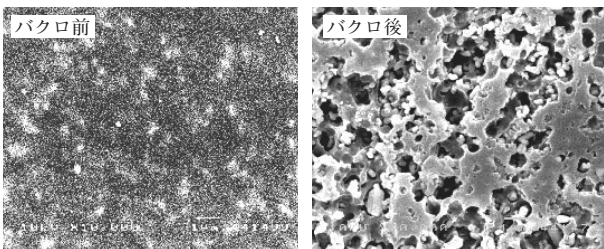


写真1 屋外バクロ後塗膜SEM観察像
アルキド/メラミン樹脂熱硬化型塗膜

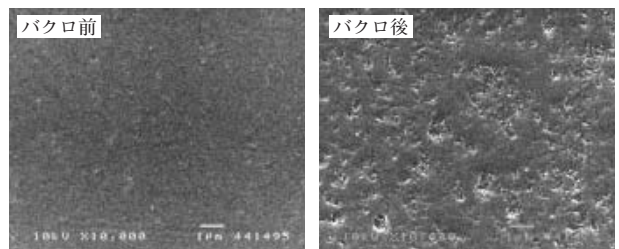


写真3 屋外バクロ後塗膜SEM観察像
アクリル/メラミン樹脂熱硬化型塗膜

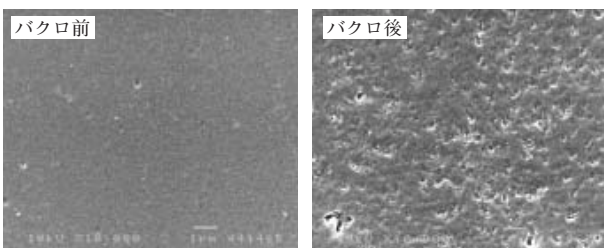


写真2 屋外バクロ後塗膜SEM観察像
酸/エポキシ樹脂熱硬化型塗膜

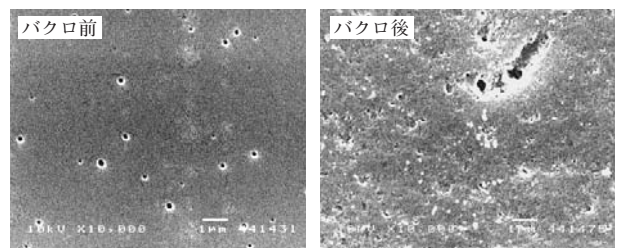


写真4 屋外バクロ後塗膜SEM観察像
アクリル/イソシアネート2液熱硬化型塗膜

型塗料、アクリル/イソシアネート2液熱硬化型塗料のクリアー塗膜においても同様の形態変化による劣化を確認した。

写真3、4にSEM観察像を示す。

3.2 促進耐候性試験による劣化挙動

キセノンアーク灯耐候性試験1500時間後における酸化チタン含有アルキド/メラミン樹脂熱硬化型白エナメル塗膜のIRスペクトルを図3に示す。

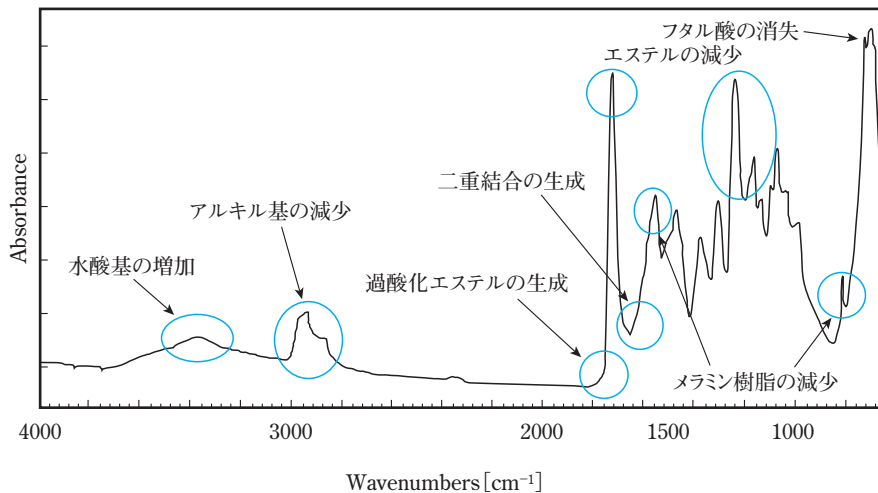


図3 キセノンウェザーメータ試験後塗膜のIRスペクトルの変化
アルキド/メラミン樹脂熱硬化型塗膜

促進耐候性試験後の塗膜の劣化状態は、屋外バクロ試験では検出されなかった酸化分解に起因する二重結合の生成やラジカル分解によるアルキル基の吸収の減少が確認された。これは、照射する光源に太陽光には含まれない短波長領域を含むためであり、このような劣化挙動は、屋外バクロ試験では生じない劣化である。また、他の特性吸収の変化に比べエーテル結合の減少や水酸基の増加が顕著であり、加水分解による劣化反応が屋外バクロ試験よりも進行しており、これらの劣化様式が屋外バクロ試験による劣化

と異なる点であると考えられる。

写真5に初期およびキセノンアーク灯耐候性試験1500時間後の酸化チタン含有アルキド/メラミン樹脂熱硬化型白エナメル塗膜表面のSEM観察像を示す。屋外バクロ試験の劣化形態と大きく異なり、顔料周辺から劣化せず、塗膜表面全体で樹脂成分が劣化し、塗膜表面にクラックが生じている。この劣化は、顔料周辺だけでなく、塗膜全体で樹脂の酸化や加水分解により塗膜が分解し、生成した低分子量の生成物が塗膜から失われることが起因している。

写真1に示す屋外バクロ試験後の塗膜表面劣化形態と大きく異なっていることがわかる。

キセノンアーク灯耐候性試験1500時間後におけるクリアー塗膜のアクリル/メラミン樹脂熱硬化型塗膜のIRスペクトルを図4に示す。

クリアー塗膜においても白エナメル塗膜と同様に、アルキル基の減少、水酸基の増加、二重結合の生成が顕著であり、屋外バクロ試験とは異なる反応が生じていると考える。写真6に各種促進耐候性試験後における塗膜表面の

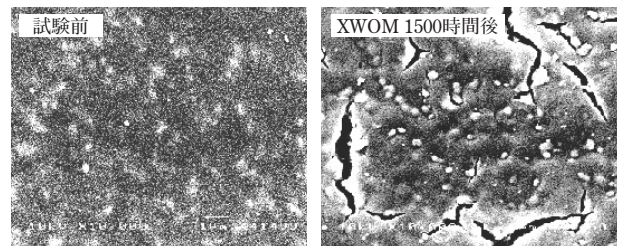


写真5 促進耐候性試験後塗膜SEM観察像
アルキド/メラミン樹脂熱硬化型塗膜

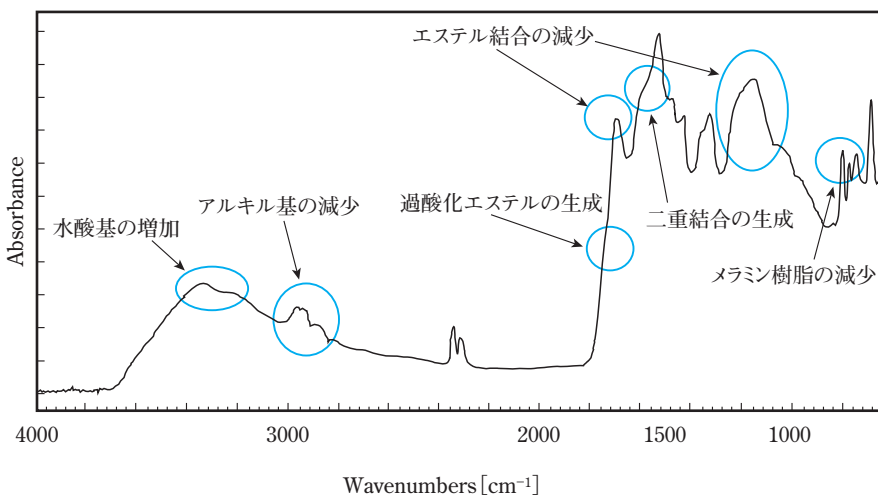


図4 キセノンウェザーメータ試験後塗膜のIRスペクトルの変化
アクリル/メラミン樹脂熱硬化型塗膜

SEM観察像を示す。塗膜表面の形態においても屋外バクロ試験での塗膜表面と比較すると劣化による組成変化に差があるため異なる形態を示し、屋外バクロ試験のみられる巣穴状の変化はなく、塗膜全体が分解し表面形状が粗くなっている。これは、劣化により生じた分解生成物が消失したことによる形態の変化であると考えられる。

アクリル/イソシアネート2液熱硬化型塗膜、酸/エポキシ樹脂熱硬化型塗膜においても同様の形態変化を確認した。SEM観察像を写真7、8に示す。

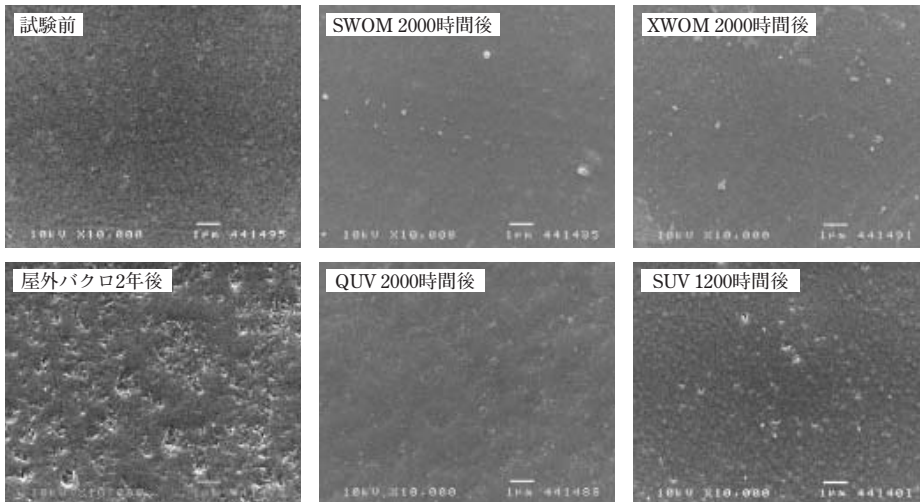


写真6 耐候性試験後塗膜SEM観察像
アクリル/メラミン樹脂熱硬化型塗膜

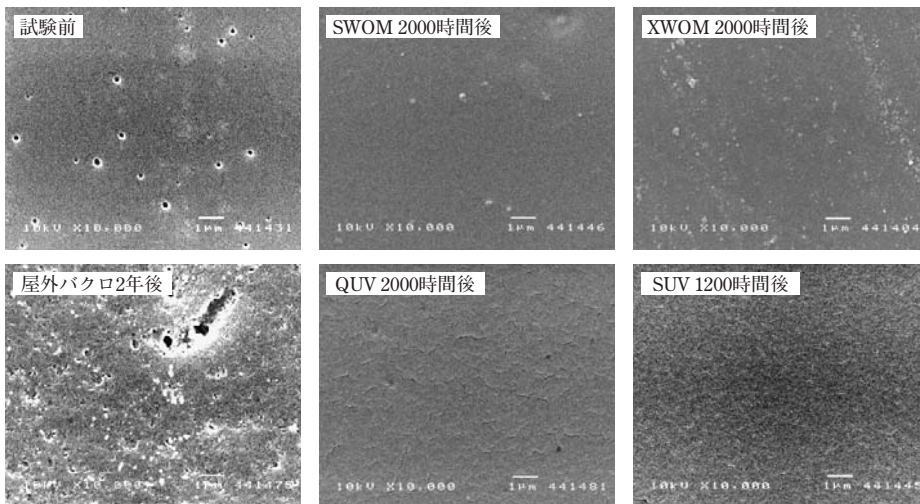


写真7 耐候性試験後塗膜SEM観察像
アクリル/イソシアネート2液熱硬化型塗膜

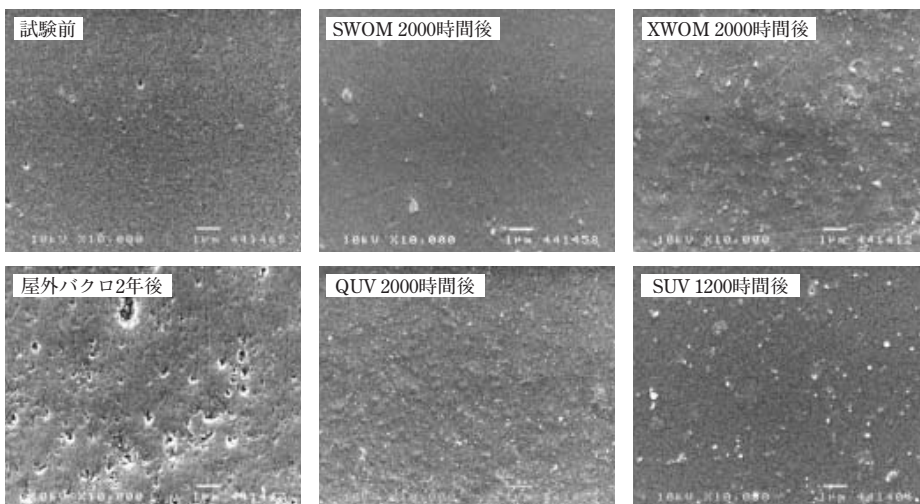


写真8 耐候性試験後塗膜SEM観察像
酸/エポキシ樹脂熱硬化型塗膜

一般的に塗膜の劣化が進行した場合、アルキル基の減少や二重結合の生成などの変化が顕著であることが多い。従って、これらの塗膜欠陥を早期に予測するためには各種促進耐候性試験による組成変化の特徴を踏まえて評価することは有効な手法である。

各種試験ごとのスペクトルの変化を比較した結果を表3に示す。屋外バクロ試験では、加水分解や光酸化劣化による過酸化エステル生成が主体であるのに対し、促進耐候性試験では、二重結合の生成やラジカルによるアルキル基の分解による減少といった屋外バクロ試験とは異なる反応が確認できる。

これは促進耐候性試験ごとに光源の波長特性や水、温度等の負荷条件が異なるためと考える。白エナメル塗膜は、顔料として含まれている酸化チタンの光酸化触媒分解の寄与が大きいため試験法ごとでは組成的に顕著な違い認められないが、クリアー塗膜では促進耐候性試験と屋外バクロ試験では異なる反応により劣化が進行するため、塗膜表面の形態的特徴の違いが現れているものと考えられる。

3.3 塗膜断面方向による劣化解析

通常、塗膜劣化解析は表面の劣化状態を解析している。しかし、塗膜の劣化は表面から徐々に進行し塗膜全体に至りその機能を喪失する。従って、塗膜のどこまで劣化しているか断面方向で把握することは、劣化の進行度などの耐久性評価に関する様々な情報が得られ、塗膜の寿命を予測するために非常に有効である。そこで、断面方向分析手法を自動車外板用クリアー塗膜の耐候劣化塗膜の評価に適用した。クリアー塗膜としては、酸/エポキシ樹脂熱硬化型

表3 各種耐候性試験における劣化様式

	屋外バクロ	SWOM	XWOM	QUV	S-UV
加水分解 (エステル・ウレタン等の減少)	○	○	○	○	○
酸化分解 (過酸化エステルの生成)	○	○	○	○	○
酸化分解 (二重結合の生成)	×	×	○	×	○
ラジカル切断 (アルキルの減少)	×	×	○	○	○

塗膜を用い、断面方向の劣化について解析を行なった。

図5に屋外バクロ試験2年、6年での断面方向の劣化塗膜の解析結果を示す。

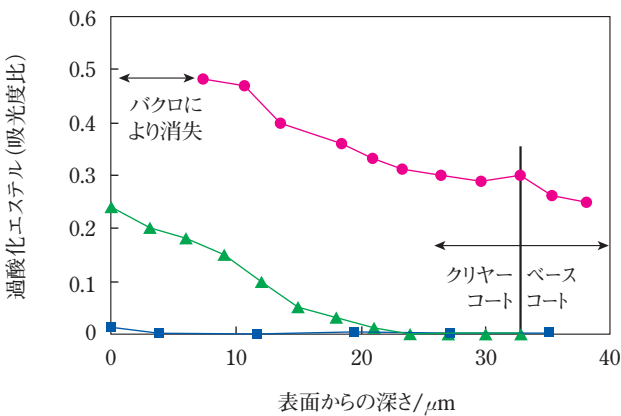
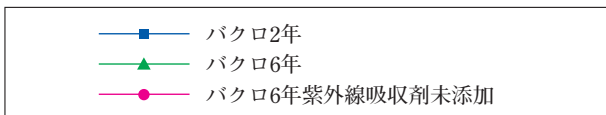


図5 屋外バクロ塗膜断面方向劣化プロファイル



屋外バクロ試験2年では、ほとんど劣化が見られないのに対し、屋外バクロ試験6年経過後では、塗膜表面から約20 μ mの深部まで劣化していることを確認した。

さらに紫外線吸収剤を添加していない塗膜は、目視評価で光沢の低下が顕著であった。このような塗膜では、バクロにより表面から約5 μ m塗膜が消失し、ベースコート層まで劣化していることが確認された。以上のことから、ベースコート層までの劣化状態を把握することで複層塗膜系の耐候劣化の予測が可能である。

図6に屋外バクロ試験2年、4年および6年での各官能基の変化を示す。

屋外バクロ試験では経年での水酸基やアルキル基の変化は少なく、過酸化エステルの増加が特徴的であり、屋外バクロでの変化は光酸化分解による劣化が主な反応であると考えられる。

さらに、図7に屋外バクロ試験および各種促進耐候性試験における断面方向の組成変化を示す。

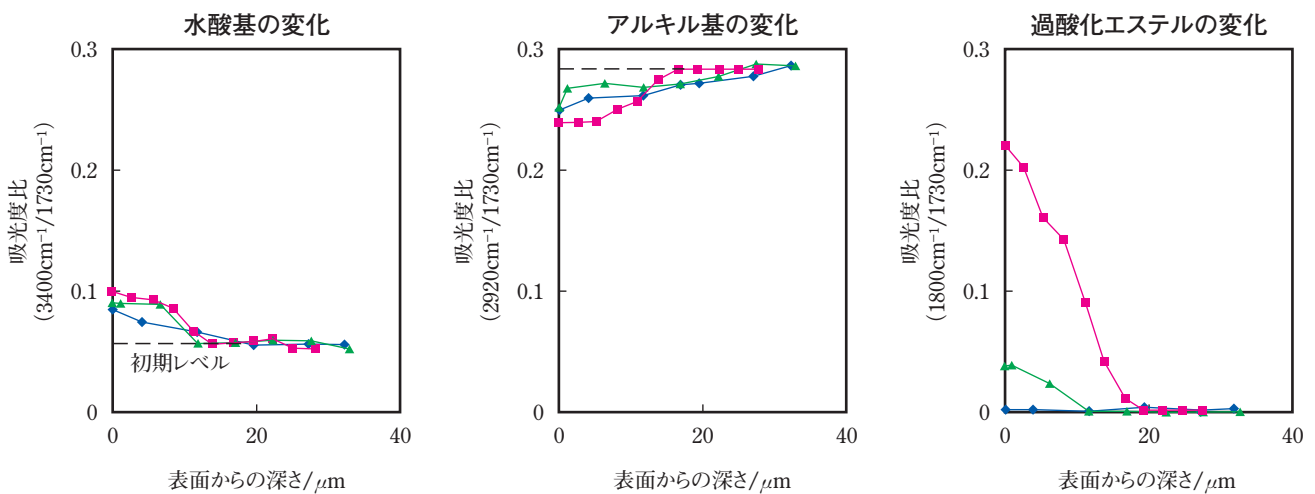
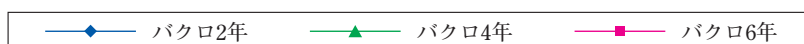


図6 屋外バクロ試験経年劣化塗膜の断面方向劣化プロファイル



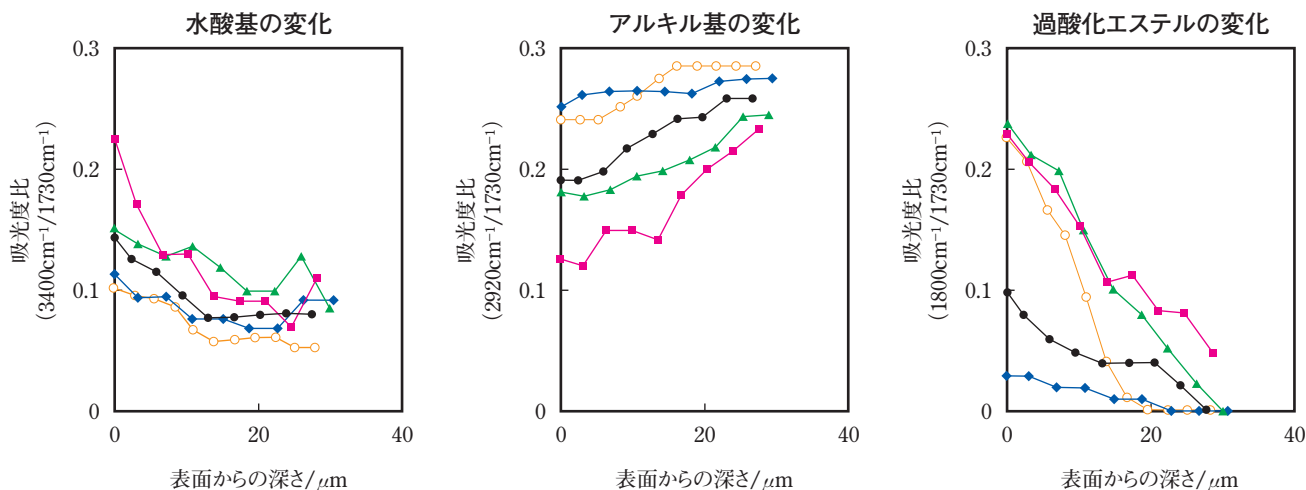


図7 各種耐候性試験塗膜の断面方向劣化プロファイル



屋外バクロの変化に比べ、いずれの促進耐候性試験も水酸基の生成やアルキルの分解が屋外バクロ試験に比べ顕著であり、このような変化が屋外バクロ試験と異なる点であることが判る。

3.4 計算科学による耐光劣化シミュレーション

これまでの劣化挙動解析結果から、劣化は光の寄与が大きく屋外バクロ試験における劣化はエステル結合やウレタン結合の光酸化劣化に起因する分解が主であると考察できる。促進耐候性試験や屋外バクロ試験のどのような波長の光で劣化が始まるのか把握することで劣化メカニズムの追跡、寿命予測に繋がると考える。

一般に光による高分子の劣化は、官能基ごとに決まった波長の光を吸収し、励起した状態から劣化が開始すると考えられている。

しかし、実際の太陽光では促進耐候性試験の光源のようにエステル結合やウレタン結合の最大吸収波長を示す300nm以下の短波長成分の光がほとんど含まれていない。

そこで、架橋塗膜の官能基すなわちエステル結合あるいはウレタン結合の吸収波長が300nm以上の波長に存在するか計算科学を用いて検討した。

分子軌道法によるHOMOからLUMOへの遷移から求めた各結合の吸収波長を表4に示す。

表4 各結合における吸収波長

吸収波長 (吸収強度)	
エステル結合	ウレタン結合
368nm (0.0021)	341nm (0.0012)
247nm (0.0309)	242nm (0.0846)
180nm (0.1390)	197nm (0.0638)

わずかではあるがエステル結合で370nm付近、ウレタン結合で340nm付近の光を吸収することが判明し、太陽光の波長領域にもこれらの結合の光劣化を誘発する波長が存在することがわかった。

さらにこれらの波長の光で塗膜の分解が生じるか検証するため、分光照射試験を行なった。分光照射試験装置の模式図を図8に、エステル結合およびウレタン結合の照射前後でのIRスペクトルの変化を図9、10に示す。

いずれの架橋塗膜でもエステル結合およびウレタン結合の劣化が認められ、結合エネルギーに相当する波長領域の光で劣化することを確認した。

以上の結果から、エステル結合で370nm付近、ウレタン結合で340nm付近の光を保護することにより、耐候性を向上することが可能であることが示唆される。

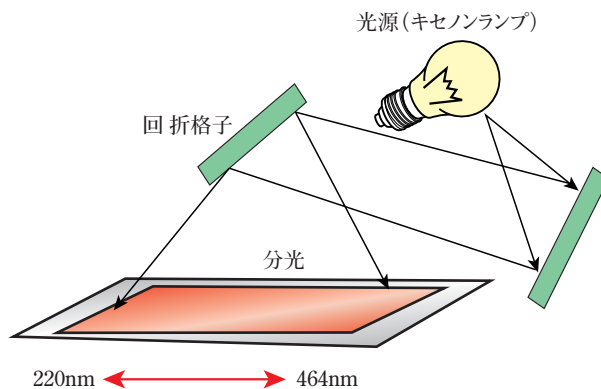


図8 分光照射実験装置概略図

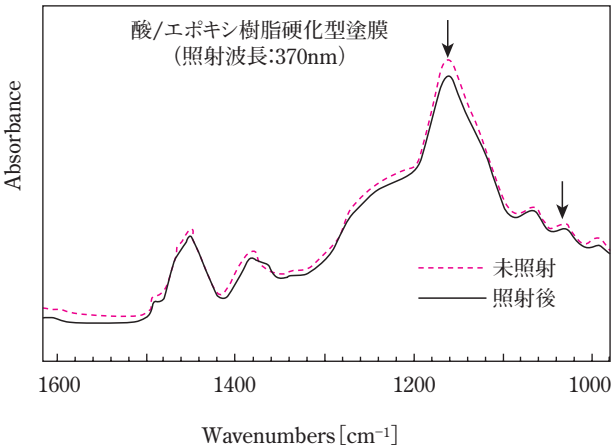


図9 分光照射前後でのIRスペクトルの変化
(酸/エポキシ樹脂熱硬化系塗膜)

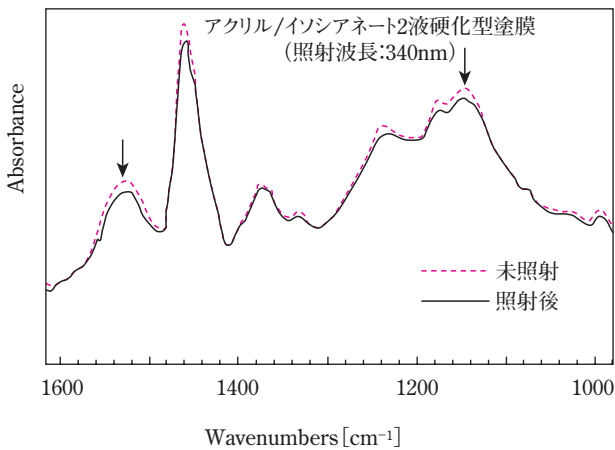


図10 分光照射前後でのIRスペクトルの変化
(アクリル/イソシアネート2液熱硬化系塗膜)

参考文献

- 1) 5th International Symposium on Wertherbility (5th ISW), p.97 (2002)
- 2) 土居依男: 塗料の研究, **121**, p.8 (1992)
- 3) 矢部政実、田桐澤根、岡本好広: 色材研究発表会講演要旨集, p.74 (2005)
- 4) 大澤善次郎、成澤郁夫: 高分子の寿命予測と長寿命化技術, p.125,216 (2002)
- 5) 第23回高分子の劣化と安定化基礎と応用講演要旨集: 高分子学会編

4. 結 論

塗膜は、種々の外的要因(熱、水、光など)ごとに、塗膜組成中の化学構造により劣化の起こりやすい部分が異なり、屋外バクロ試験で進行する劣化反応の起源や形態が決まる。また、促進耐候性試験では、光源の波長特性、水・温度等の負荷条件により特定の劣化反応を強調する傾向が見られた。このことから塗膜の耐候性を評価するためには劣化メカニズムの傾向が一致した試験方法で評価する必要がある。

さらに太陽光や促進耐候性試験に用いる光源で300nm以上の長波長領域にもエステル結合、ウレタン結合の結合エネルギーに相当する吸収波長が存在し、これらの波長領域の光で劣化することも確認できた。