

防食塗装システムの耐候性評価と現状の課題

Determinations of Durability for Protective Coating system and the challenging for the future

高柳 敬志*

Takashi TAKAYANAGI

ABSTRACT Fluoro-resin paints have been able to provide excellent appearance and corrosion protection with good track record even after more than 25 years in service. The super high durability allows them to perform long term traffic service resulting in lower life cycle costs (LCC), lower VOC and higher energy savings.

KEYWORDS :フッ素樹脂塗料, ライフサイクルコスト, 耐候性, 防食塗装
Fluoro-resin paints, Life Cycle Cost, Weather-ability, Protective coating,

1. まえがき

塗装は防食方法の中でも最も多く利用されている防食方法である。2007年に発刊された「鋼道路橋・塗装防食便覧」ではライフサイクルコストが重要視された塗装仕様が設定された。塗膜構成の一例を表1に示す。防食下地に防錆効果の極めて高いジンクリッチペイント, 下塗りに厚膜型のエポキシ樹脂塗料, 上塗りにはそれらを保護するふっ素樹脂塗料を組み合わせた重防食塗装仕様を標準的な塗装仕様として記載している。

表1 鋼道路橋の一般外面の塗装仕様の塗膜構成 (C-5 塗装系の場合)

塗装	塗料名	目標膜厚(μ m)
防食下地	無機ジンクリッチペイント	75
下塗	エポキシ樹脂塗料	120
中塗	ふっ素樹脂塗料用中塗	30
上塗	ふっ素樹脂塗料上塗	25

これらはメンテナンスを少なく長期に利用できるため、塗り替え回数を低減することにより、数十年の一定長期期間の塗装のライフサイクルコストを低減しようとするものである。

本報告では市場での利用開始からほぼ30年を経過した上塗りに用いられるふっ素樹脂塗料の耐候性について主な検討結果のまとめと今後の検討課題について述べた。

ふっ素樹脂について簡単に述べる。交互構造を持つ種類のふっ素樹脂の主鎖結合エネルギーは自然光の紫外線最大エネルギーよりも大きく自然光では原理的に分解しないと考えられる。これに対し、ポリウレタン樹脂などの一般の化学物質の主鎖結合エネルギーは自然光の紫外線エネルギーより小さく自然光により切断分解する(表2参照)。

*旭硝子株式会社 化学品カンパニー (〒230-0075 東京都千代田区丸の内1-5-1)

表2 結合エネルギーと自然光のエネルギー¹⁾

化合物	炭素-炭素結合部	KJ/mol	その他の結合部	KJ/mol
ふっ素化合物	CF3-CF3	414	F-CF2-CH3	523
	CF3-CH3	424	CF3CH2-H	447
一般化合物	CH3-CH3	379	CH3CH2-H	411

自然光の最大 UV 波長エネルギー411KJ/mol

2. 耐候性評価

ふっ素樹脂の塗膜は酸素透過率の酸素過係数の暴露前後の変化が少ない²⁾ (表3参照)。腐食因子の酸素を長期に遮断する能力をもっていることがわかる。

表3 酸素 (O₂ガス)透過係数の変化(クリヤー25μmイソシアネート硬化)

照射時間	初期	サンシャインウエザーメー 5000時間後
F : ふっ素樹脂塗膜	4.5×10 ⁻¹¹	4.2×10 ⁻¹¹ 変化なし
PU : ポリウレタン樹脂塗膜	2.6×10 ⁻¹¹	(2000時間で) 破れ

(単位 : cc・cm/cm²・cm²・sec・cm Hg)

表4に海上暴露後の分子量分布変化を示した。主剤の樹脂・塗料について硬化剤を配合せずに成膜し暴露前後の分子量の変化を追跡した。ポリウレタン樹脂クリヤーでは全体に主鎖切断によると思われる著しい分子量低下が観測された。初期の数平均分子量Mnに対し1/6にまでに分解し、3年の暴露で分子がオリゴマーまで分解していると思われる。ポリウレタンエナメルでは肩の部分の高分子量のポリマー(リテンションタイムが28-29minの時点)が著しく劣化し消失し、低分子量側に移行し、Mwで1/4まで分子量が低下している。ポリウレタン樹脂ではクリヤー、エナメル双方とも分解して著しく低分子量化する傾向であった。ふっ素樹脂クリヤー、エナメルはともに著しい分子量変化はなく、ほとんど劣化が認められなかった。

表4 屋外暴露後の分子量分布の変化

	フッ素クリヤー		フッ素エナメル		ウレタンクリヤー		ウレタンエナメル	
	0年	3年	0年	3年	0年	3年	0年	3年
Mn	9,000	8,400	7,500	7,800	3,600	600	3,300	3,500
Mw	41,300	56,300	18,700	21,300	59,800	1,200	78,200	16,400
Mw/Mn	4.6	6.7	2.5	2.7	16.6	2.0	23.7	4.7

Mn : 数平均分子量

$$\bar{M}_n = \frac{\sum_{\mu=1}^{\infty} M_{\mu} n_{\mu}}{\sum_{\mu=1}^{\infty} n_{\mu}}$$

それぞれの分子量の
総和を分子の数で除
したものの。

Mw : 重量平均分子量

$$\bar{M}_w = \frac{\sum_{\mu=1}^{\infty} M_{\mu}^2 n_{\mu}}{\sum_{\mu=1}^{\infty} M_{\mu} n_{\mu}}$$

分布中の分子量の重量の
どの分子量のものが多
いを強調した指数

Mw/Mn : 分散

分子量の広
がりを表す。

耐候性試験前後のインピーダンスの低下傾向について各種防食システムで比較試験を実施した。試験システムの種類を表5に示す。耐候性試験後のインピーダンスの低下傾向の結果を図1に、期待される防食性の保持期間の相対的比較を表6に示す。これによると上塗りがふっ素樹脂になるだけでシステムはポリウレタンの2.2倍となり、防錆効果の指標とされるインピーダンスの低下が抑制された。

表5 耐候性試験後のインピーダンスの変化測定用の塗装システム

上塗り	中, 下塗り	膜厚(μ)
ふっ素樹脂塗料	エポキシ2回/有機ジンク	250-280
ポリウレタン樹脂塗料	エポキシ2回/有機ジンク	280-300
塩化ゴム系塗料	塩化ゴム中/エポキシ1回/有機ジンク	180-230
フタル酸(アルキド)樹脂塗料	フタル酸中/ さび止め	100-130

表6 防食性の保持期間の相対比較
(ポリウレタンを1とする。)

上塗りシステム	tan θ	倍率
ふっ素樹脂塗料	5.7	2.2
ポリウレタン樹脂塗料	2.6	1.0
塩化ゴム系	1.8	0.75
フタル酸(アルキド)樹脂	1.3	0.5

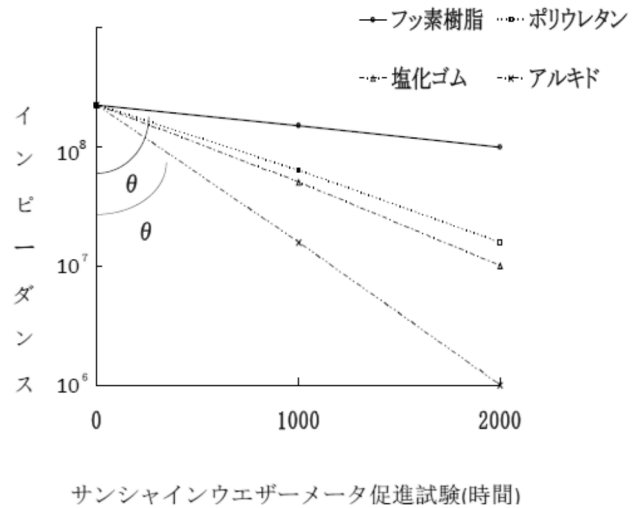


図1 インピーダンスの低下傾向

写真1, 2に塗替え塗装後27年の橋梁の状況を示す。腹板は対岸の景色が映り込む程の光沢がある。20年時測定で60度光沢の光沢保持率は約100%, 色差も $\Delta E=2.3$ と非常に良好な状態であり, ほぼ塗替え初期の状態を維持していると言える。



写真1 腹板の状況 ふっ素樹脂部 27年経過時
橋梁名: 常盤橋, 場所: 広島, 3種ケレン/エポキシ樹脂塗料/ふっ素樹脂塗料中/上

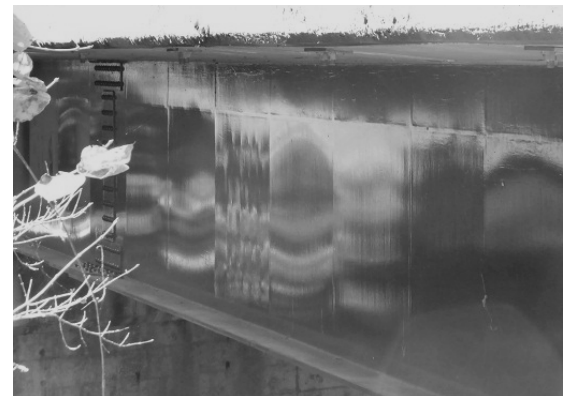


写真2 ふっ素樹脂部 27年経過時

3. ライフサイクルコストの検討

実橋における LCC の評価として常盤橋の例を表7に示す。本橋はふっ素樹脂塗装仕様で塗り替える以前は塩化ゴム系塗装仕様が施されており, 8年を経過した時点でふっ素樹脂塗装仕様に塗り替えられた橋梁である。既述のとおり, 27年を経過した現在も非常に良好な状態を維持している。現時点の実績は LCC を既に約6割までにする結果となっている。本橋は非常に良好な状態を維持していることから耐用年数はさらに長期にわたると推測され, さらなる LCC 低減が期待される。

表7 常盤橋の塗替え初期費用と現時点における LCC 評価

項目	単位	ふっ素樹脂	塩化ゴム系	ふっ素/塩化ゴム 価格比率(%)
上塗り	(円/m ²)	502	101	497
塗料全体	(円/m ²)	1,724	278	620
人件費	(円/m ²)	3,696	2,796	132
足場費	(円/m ²)	3,957	3,297	120
費用合計	(円/m ²)	9,377	6,371	150
耐用年数	(年)	27 以上	8	263 以上
年コスト	(円/m ²)	347	796	43.60%

4. 今後の検討課題 酸化チタンの評価³⁾

酸化チタンが耐候性に影響する程度を評価することは重要である。酸化チタンは光触媒効果を有し、光により酸素・水の過剰な存在下にあるような特殊な環境で水を分解し強いエネルギーをもつ水酸基ラジカルを生み出し樹脂を劣化させるといわれている。この挙動の評価技術として有効に利用できるものとして酸化剤散布型促進耐候性試験を検討している。本試験は高温、湿潤地区での酸化チタン選定に参考となる。表8で示した光触媒の強さ程度の違う酸化チタン含有塗膜について促進試験と高温湿度自然環境で光触媒作用の起きやすい特有自然における暴露結果を図2の左右に分けて示した。両者はよく一致する。また促進暴露試験は極めて短時間で結果が得られる。

表8 酸化チタンの光触媒作用程度の異なる塗膜の試験用配合

No	試験材 符号	酸化チタン顔料		樹脂系	色調	上塗り膜厚 μm
		顔料符号/種別	添加量phr	樹脂符号/種別		
1	D1-F	D1:不活性処理剤	80	F: ふっ素樹脂系	白	30
2	U1-F	U1:未処理剤	80	F: ふっ素樹脂系	白	30
3	P1-F	P1:活性化処理剤	80	F: ふっ素樹脂系	灰	30
4	U1-PU	U1:未処理剤	80	PU: ポリウレタン樹脂系	白	30

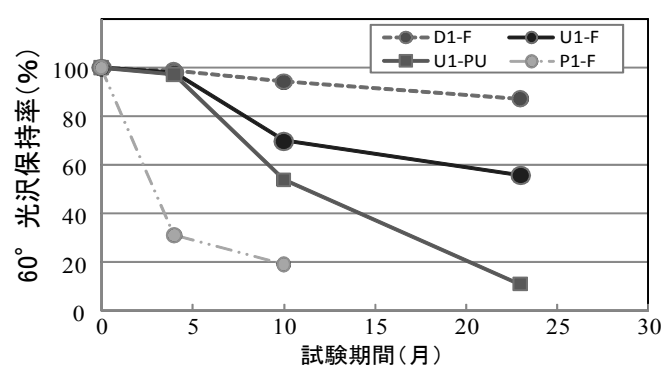
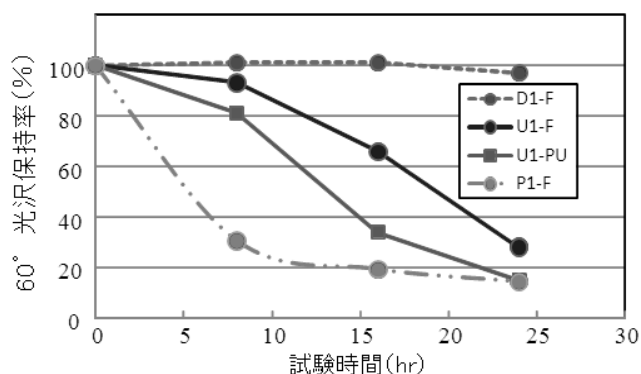


図2 白色 TiO₂ の光触媒作用が影響する程度

左：促進試験 右：自然暴露

参考文献

- 1) Bure. E, Smart : " Fluorinated Organic Molecules" , Molecular structure and energetics vol.3, Chap.4, pp141-191, 1986
- 2) 旭硝子, 第27回鉄鋼塗装討論会発技術表予稿集, (社)日本鋼構造協会, p 41 (2004)
- 3) 市場幹之「重防食塗膜の耐候性評価の検討」材料と環境講演集 p334-337 (2010年)

AGC
AGC Chemicals
Chemistry for a Better World

防食塗装システムの耐候性評価と現状の課題
—ふっ素樹脂塗料約30年間の検討—

高柳 敬志
旭硝子株式会社

早稲田大学西早稲田キャンパス
63号館201教室
2015年8月7日

18回鋼構造と橋ンボジウム

1

目次

防食塗装システムの耐候性評価と現状の課題
—ふっ素樹脂塗料約30年間の検討—

報告の概要

- はじめに- 塗装仕様、構造、結合力
- 耐候性評価
促進試験
屋外暴露
- ライフサイクルコストと寿命
- 今後の課題:酸化チタン含有塗膜評価試験法検討
- まとめ

2

はじめに

1 はじめに

塗装仕様、構造、結合力

3

日本における標準新設塗装仕様(一般外面) 防食便覧

「新設における基本塗装系」
一般外面の塗装仕様 C-5塗装系

塗装工程	塗料名	使用量 (g/m ²)	目標膜厚 (μm)	塗装間隔
<鋼製工場>				
素地調整	プラスト処理 ISO Sa2 1/2			4時間以内
プライマー	無機ジンクリッチプライマー	160 (IB200)	(15)	6ヶ月以内
<橋梁製作工場>				
2次素地調整	プラスト処理 ISO Sa2 1/2			4時間以内
防食下地	無機ジンクリッチペイント	600 (IB700)	75	2日*~10日
ミストコート	エポキシ樹脂塗料下塗	160	—	1日~10日
下塗	エポキシ樹脂塗料下塗	540 (IB300×2回)	120 (IB60×2回)	1日~10日
中塗	ふっ素樹脂塗料用中塗	170	30	1日~10日
上塗	ふっ素樹脂塗料上塗	140	25	

AGC

®

「塗料用ふっ素樹脂」について

1982年開発された フルオロエチレン(FE)とビニルエーテル(VE)からなる樹脂

FE VE

FEとVEの各ユニットがほぼ100%の確率で順序良く並ぶ(完全交互共重合性)

特徴

- 一般の有機溶剤に可溶。 強い結合力。
- 非結晶性樹脂: 高い透明性 架橋官能基はOH基:硬化剤で硬化可能。
- VE部に架橋性官能基が導入可能。 ハケ、スプレーなど従来塗装方法が採用可能。
- 常温~焼き付けまで硬化可能。
- 交互共重合構造がもたらす高い耐久性: 耐候性、耐薬品性

5

ふっ素樹脂とポリウレタン樹脂の結合力比較 参考値

化合物	主鎖結合	KJ/mol	主鎖以外の結合	KJ/mol
ふっ素化合物	CF3-CF3	414	F-CF2-CH3	523
	CF3-CH3	424	CF3CH2-H	447
一般化合物	CH3-CH3	379	CH3CH2-H	411

自然光の最大紫外線エネルギー 411KJ/mol・290nm

Bure. E. Smart: "Fluorinated Organic Molecules", Molecular structure and energetics vol.3, Chap.4, pp141-191, 1986

用語の定義 樹脂と硬化剤と結合

樹脂架橋官能基: 水酸基OH基

常温乾燥・焼き付け可

塗料	樹脂	硬化剤	結合
ふっ素樹脂 塗料・塗膜	ふっ素樹脂	イソシアネート	ウレタン結合
ポリウレタン樹脂 塗料・塗膜	アクリル樹脂 ポリエステル樹脂	イソシアネート	ウレタン結合

評価

-塗料用ふっ素樹脂と比較しながら-

2. 耐候性の評価と分析結果

促進試験データ
屋外暴露試験

8

促進耐候性

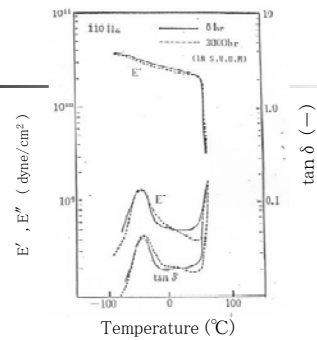
酸素ガス透過係数の変化は少ない

ガス	SWOM 暴露時間 (hrs)	透過係数 (cc·cm/cm cm sec cm Hg)	
		ふっ素樹脂	ポリウレタン
O ₂	0	4.2 × 10 ⁻¹¹	2.6 × 10 ⁻¹⁰
	5000	4.5 × 10 ⁻¹¹	2000hrsで破れ

(25 μm クリヤーフィルム/イソシアネート硬化)

9

促進耐候性



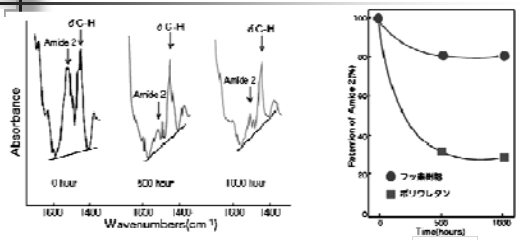
**** LUMIFLON: M=40000, FILM THICKNESS: 25 μm ****

Fig. The Change of Dynamic Viscoelastic Properties.

10

促進耐候性

ウレタン結合の残率は大きい
(イソシアネート硬化)



ウレタン塗膜のIRスペクトル

ウレタン結合部の残存率

田邊等: 常温硬化型ふっ素樹脂塗料の高耐候性の検討, 防錆管理(1990)

11

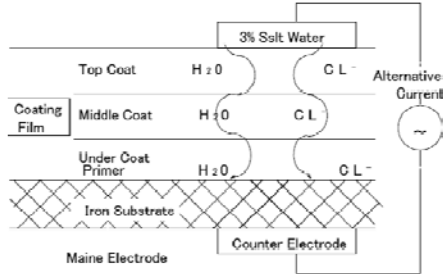
促進耐候性 インビダンス変化

塗装仕様の違いによる防食性試験
試験仕様:

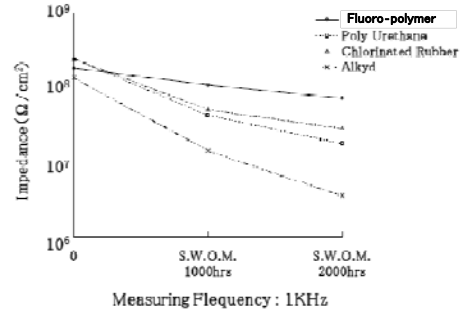
System:	Fluoro-polymer	Poly Urethane	Chlorinated Rubber	Alkyd
Top Coat	Fluoro-polymer	Poly Urethane	Chlorinated Rubber	Alkyd
Middle Coat	Epoxy			Alkyd
Under Coat	Epoxy			Anti Corrosive Oil Paint
Primer				
Substrate	Blast Iron			
Total Film Thickness (μ)	250-280	280-300	180-230	100-130

12

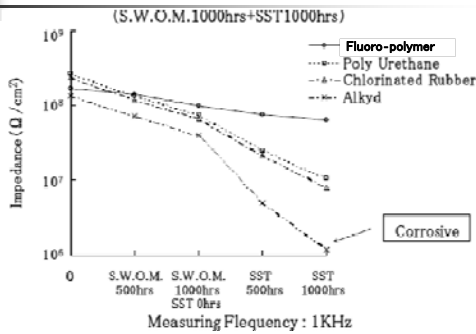
インピーダンスの測定方法



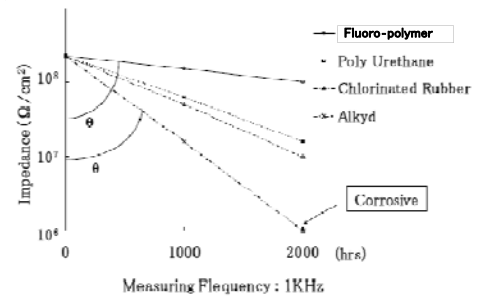
耐候試験(サンシャインウエザーメーター)



耐候試験+塩水噴霧試験



塗装仕様(上塗りの違いによる防食性能の差)



防食性能の比率

System	tan θ	Ratio	The Period for Anti-Corrosive Effect (years)
Fluoro-polymer	5.7	4.4	(12~23)
Poly Urethane	2.6	2.0	(6~10)
Chlorinated Rubber	1.8	1.5	(4.5~7.5)
Alkyd	1.3	1.0	3~5

屋外暴露

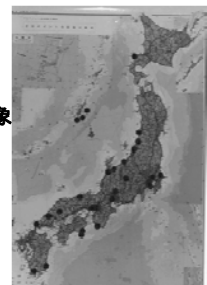
背景: 約30年前からふっ素樹脂の耐久性調査

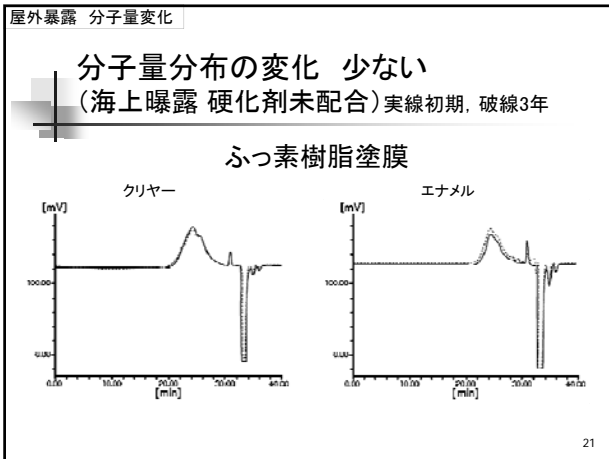
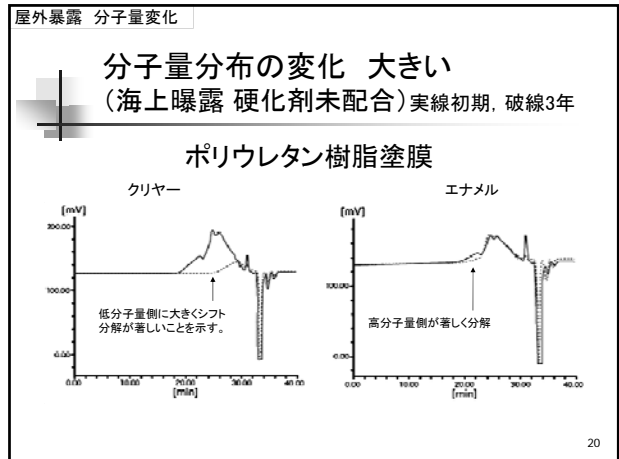
【経緯】

- 1985年、官公庁とふっ素樹脂塗料の耐候性に関する共同研究開始
- 全国約30ヶ所の実橋梁、テストピースが対象
- 光沢、白亜化、ふくれ、はがれ、錆びなど
- 分子量変化など

【今回の報告目的】

- ふっ素樹脂塗料の高耐候性のレベル確認
- LCC評価





屋外暴露 分子量変化

分子量変化のまとめ 海上曝露 3年

	ふっ素樹脂				ポリウレタン樹脂			
	クリアー		エナメル		クリアー		エナメル	
暴露年数	0	3	0	3	0	3	0	3
Mn	9,000	8,400	7,500	7,800	3,600	600	3,300	3,500
Mw	41,300	57,300	18,700	21,300	59,800	1,200	78,200	16,400
Mw/Mn	4.6	6.7	2.5	2.7	16.6	2.0	23.7	4.7

Mn : 数平均分子量 Mw : 重量平均分子量 Mw/Mn : 分散

結果:
ポリウレタン樹脂塗膜の分子量変化はクリアーで 1/6 になっている。
ふっ素樹脂塗膜ではほとんど変化が無い。

屋外 実橋状況

場所: 愛知 海浜

右: 撮影時期 214号(2007/4/7日)

日光川橋 20.5年

施工時期: 1987年3月
 種別: 鋼橋
 欄干/塗膜: 新設

塗膜仕様
 高粘剤: 1種 フラスト
 下塗: 有機ゾンクレンジペイント
 中塗: 丁部キレン樹脂
 中、上塗: エポキシ樹脂系(高粘剤)

左: 撮影 2007年10月30日

屋外 実橋状況

場所: 利根川

新設橋梁18.5年の状況

橋梁名: 水郷大橋
 撮影時期: 2005年7月
 種別: 鋼橋
 欄干/塗膜: 新設

【塗膜仕様】
 防食下地: 有機ジンクリッチペイント
 下塗: 木部キシ樹脂塗料
 中、上塗: ふっ素樹脂塗料

塩ゴム/ふっ素

塩ゴム/フタル酸

フタル酸

屋外 実橋状況

場所: 川崎 多摩川支流

ふっ素樹脂

平瀬川管理橋 29年

1985年8月
フッ素樹脂塗装(全工場塗装)




撮影 2014年10月30日

37


屋外 実橋状況

場所: 川崎 多摩川支流

ふっ素樹脂

平瀬川管理橋 29年

1985年8月塗装(全工場塗装)



手前少し腐食気味


38

屋外暴露試験 膜厚/化学変化

中国地整テストピース

場所: 広島

【暴露環境 概要】
場所: 国土交通省中国地方整備局
中国技術事務所屋上
所在地: 広島県広島市
環境: 市街地(海岸より約1km)
暴露開始年月: 1987年8月



テストピース暴露状況
(21年6カ月目の写真)

39

屋外暴露試験 サンプル外観

20年経過時の観察 白亜化試験

外観

テープテストの結果




①ふっ素樹脂(D)は白亜化なし。それ以外は著しい白亜化あり。

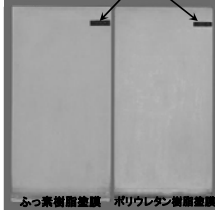
②塩化ゴム(B)及びポリウレタン(C)は上塗り塗膜が消失していた。

40

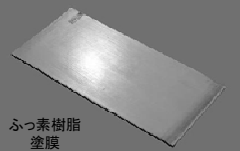
屋外暴露試験 膜厚変化

15年暴露テストピースの膜厚減少測定

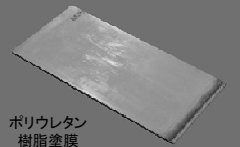
【試験板】
広島15年暴露試験体を用いた



マスキング部



ふっ素樹脂塗膜



ポリウレタン樹脂塗膜

写真 15年暴露板 正面

写真 15年暴露板 照明反射状態(光沢)

41

屋外暴露試験 膜厚変化

膜厚減少度の測定

テストピース塗膜断面観察による

光線マスキング部分

光線暴露部分

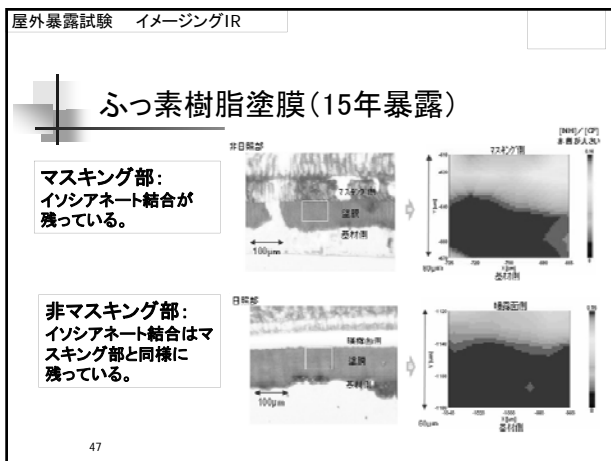
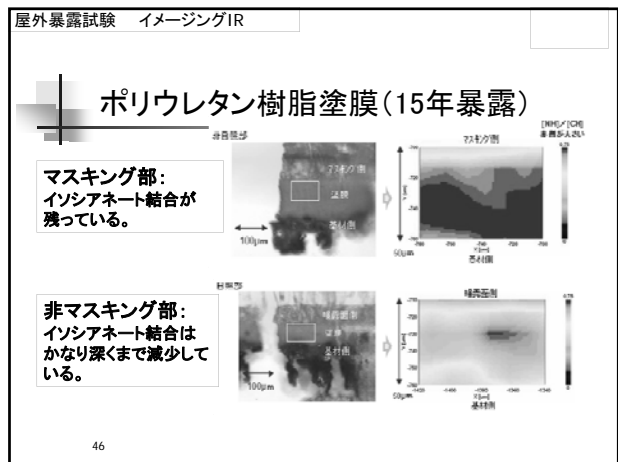
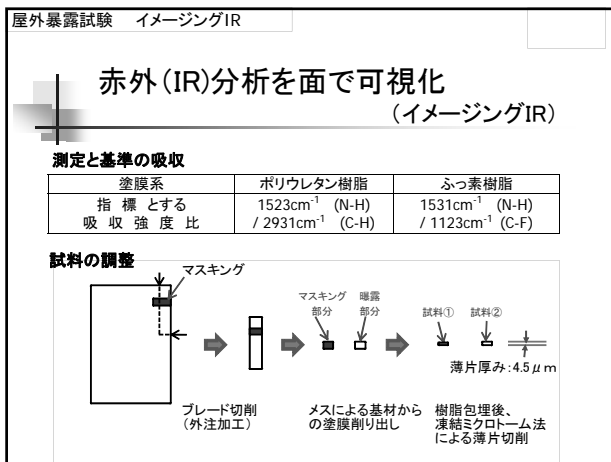
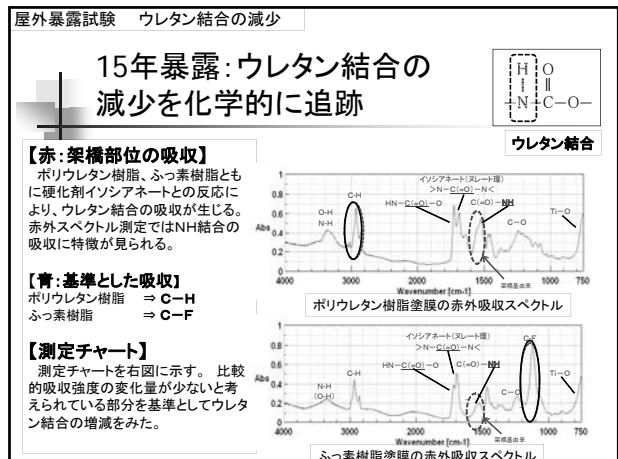
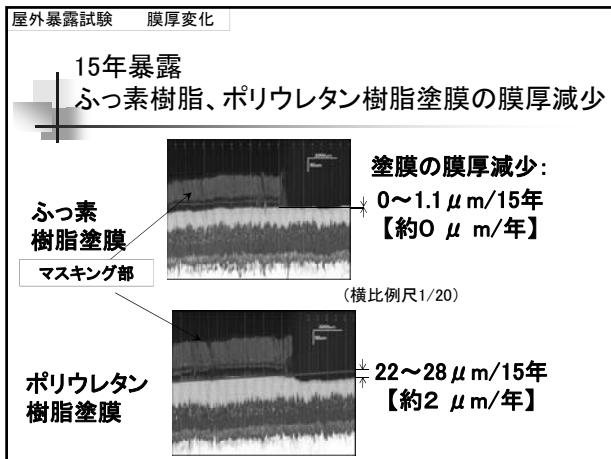
上面SEMも観察

試験片切断方法

側面より塗膜観察

塗膜断面観察

暴露試験片 10X30 cm

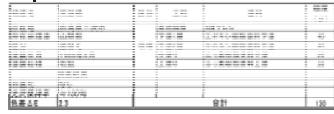
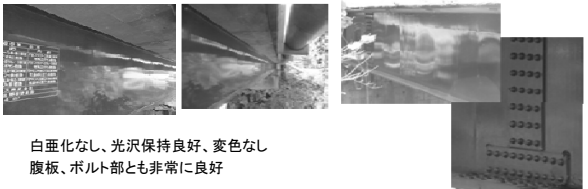


ライフサイクルコストと寿命

3 ライフサイクルコストと寿命

ライフサイクルコスト 場所: 広島 山間 ふっ素樹脂


LCC評価: 常盤橋塗替橋梁 27年後

白亜化なし、光沢保持良好、変色なし
腹板、ボルト部とも非常に良好

ライフサイクルコスト

実橋: 常盤橋 初期塗替え費用と LCC(ライフサイクルコスト)の評価結果

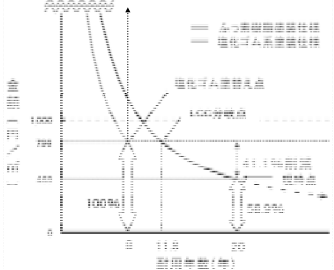


項目	単位	ふっ素	塩化ゴム系	=ふっ素/塩化ゴム 価格比率(%)
上塗り	(円/㎡)	502	101	497
塗料全体	(円/㎡)	1,724	278	620
人件費	(円/㎡)	3,696	2,796	132
足場費	(円/㎡)	3,957	3,297	120
費用合計	(円/㎡)	9,377	6,371	150
耐用年数	(年)	27 以上	8	3.4倍以上
年コスト	(円/㎡)	347	796	43.6

11.8年を越すとLCCは逆転する。=4年長く持てば逆転することになる。
【結果】初期塗装費用は多少嵩むがLCC低減に大きく寄与し、トータル的には安価な維持管理
現在および今後さらに低減可能と推定 50

ライフサイクルコスト

実橋常盤橋現時点での初期費用と ライフサイクルコスト(LCC)の評価結果



現況から、さらなるLCC低減が期待できる。 51

ライフサイクルコスト

その他ふっ素樹脂塗装橋梁の現時点でのLCC 低減効果(今後さらに低減が期待される。)



橋梁名	第一向山橋	魚崎歩道橋	温泉大橋
所在地	広島	兵庫	兵庫
経過年数	19年	21年	21年
比較塗装仕様	フタル酸	フタル酸	フタル酸
比較塗装仕様の再塗替え塗装仕様	ポリウレタン	フタル酸×2回	フタル酸×1回
現時点の合計	ふっ素樹脂塗装仕様 11,322	9,377	9,377
塗装費用(円/㎡)	比較塗装仕様 14,110	19,119	12,746
年間費用(円/㎡)	ふっ素樹脂塗装仕様 <596	<446	<446
比較塗装仕様	706	910	607
現時点のLCC低減寄与率	16%	51%	27%

52

寿命の推定

寿命の推定

塗膜期待耐用年数 各団体の評価年数(一般環境)

団体	ふっ素樹脂塗装	ポリウレタン樹脂塗装
(社)日本塗料工業会	60年(景観) 105年(防食)	18年(景観) 60年(防食)
(社)鋼構造協会	50年	30年
(社)日本橋梁建設協会	60年	40年

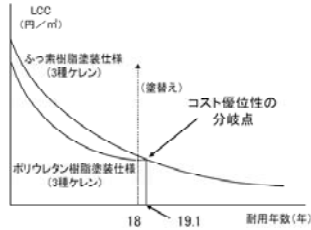
ライフサイクルコスト

LCC低減効果の一般化【新設】 3種ケレン(ふっ素vsポリウレタン比較)

費用区分・適用	ふっ素樹脂 塗装仕様	ポリウレタン樹脂 塗装仕様	倍率
上塗り塗料(円/kg)	3,800	1,400	2.71
上塗り塗料(円/㎡)	532	196	2.71
全塗料費用(円/㎡)	1,903	1,548	1.23
全塗装費用(円/㎡)	8,322	7,863	1.06
上部工費用合計(円/㎡)	271,274	270,815	1.0017

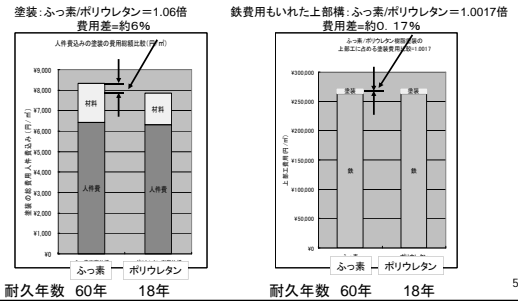
※重防食塗料ガイドブックより引用。建設物価より算出した理論値
新設時の上部工費用はふっ素とポリウレタンを比較した
場合、わずか0.17%ふっ素が高価なだけである。 54

塗替え費用におけるLCC分岐点の検討

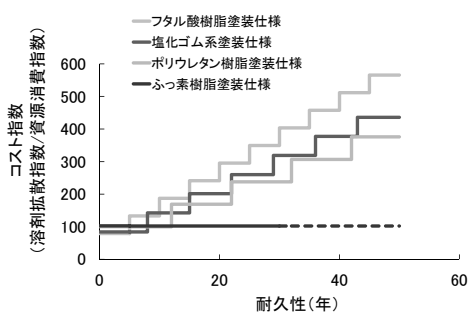


ふっ素仕様の寿命が1.06倍延長されると(ポリウレタン仕様18年が、ふっ素仕様19.1年に延長されるだけで)ふっ素仕様の初期費用差額がキャンセルされその時点からは逆に安価になる。

新設塗装費用からのLCCの比較 (vsポリウレタン樹脂)



ふっ素樹脂塗装のLCC・VOC低減効果



4 今後の課題

酸化チタンを含む塗膜の高湿環境での耐候性の評価方法

今後の課題 酸化チタンを含んだ塗膜の一般的劣化機構

フッ素樹脂塗膜でも早期に劣化が見られることがあった。
白顔料(酸化チタン)を含んだときのみ見られる。
特に高温多湿の環境のみみられる。

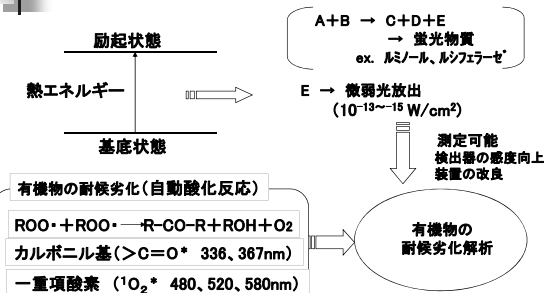
酸化チタンを含んだ塗膜の一般的劣化機構

- 光直接劣化 (通常環境)**
・光が直接樹脂を攻撃(UV=411kJ/mol)⇒ フッ素 O 他 X
- + 光触媒劣化 (TiO₂の触媒作用水吸着環境)**
・TiO₂と水が生んだOH・ラジカルが樹脂を攻撃

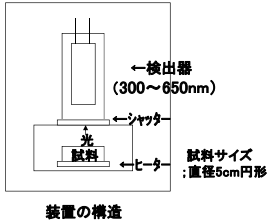
屋外暴露での観察傾向

- ・酸化チタンが配合され、極端な多湿・多水の環境でなければ生じない。
- ・酸化チタンを含まないクリアー塗膜や無機顔料(鉄顔料含)では生じない。
- ・高被覆酸化チタンでは生じにくい。
- ・宮古島、フロリダなどで見られる。

化学発光 (Chemiluminescence :CL)



化学発光測定装置

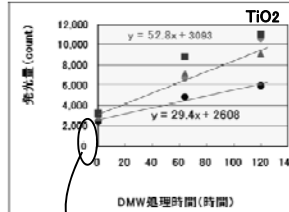


装置の構造
試料表面からの発光量を測定
各塗料を 0.8mm厚アルミ板に塗装後、80°C×1時間 乾燥

TiO₂の光触媒作用による樹脂劣化

TiO₂による化学発光があるか？

試料 : TiO₂添加量を変えたふっ素樹脂塗膜
発光量 : 試料投入後 30分時点の値 (取込時間: 30秒)
120°C、N₂雰囲気



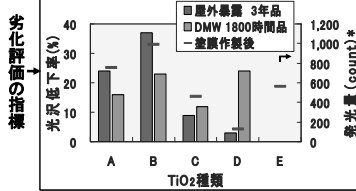
樹脂のみでもTiO₂のみでも発光なし。組み合わせた場合のみ発光あり。
<白色顔料 TiO₂>劣化が加速されることを確認
TiO₂ 43% 添加品は無添加品の約1.8倍

促進耐候性試験機DMW 0時間でも発光量に差が認められる

光沢低下と化学発光量の相関あり

試料 : 各種 TiO₂(80%) 添加ふっ素樹脂塗膜
CL測定 : 120°C、N₂雰囲気
発光量 : 試料投入後 30分時点の値 (取込時間: 30秒)
TiO₂添加品と無添加品の発光量の差
TiO₂平均粒子径: 0.25~0.29 μm

TiO ₂	表面処理
A	Al, Si
B	Al, Zr
C	Al, Si, Zr
D	TiO ₂ -A + SiO ₂ 被覆
E	Al, Si



発光量と屋外暴露結果 相関あり
<TiO₂による樹脂の劣化> CLにより評価可能
塗膜作製直後に評価可能
→ TiO₂の設計に適用

過酸化水素水をスプレーさせる耐候性試験機

通常キセノン上ザーメータ



過酸化水素水発生装置



組み合わせ
濃度1%、
3分スプレー/120分照射

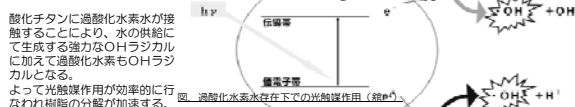
評価方法の検討 ~適合する促進耐候性試験機の導入~

本報告の目的:酸化チタン配合塗膜の光触媒作用の迅速な評価方法の確立

耐候性評価

- 最も良い方法は屋外自然曝露試験。しかし試験期間に数年を要す。
- 促進耐候性試験機でもフッ素の場合数千時間必要で且つ自然曝露との相関性が課題。
- ⇒新試験方法は、光照射と過酸化水素水噴霧によって光触媒反応を促進する
- ⇒本課題に好適な評価手段と考えた。

H₂O₂による光触媒反応のメカニズム



*4: 南産中央研究所、色材別冊/第7巻、第5号

補足

光触媒劣化の機構

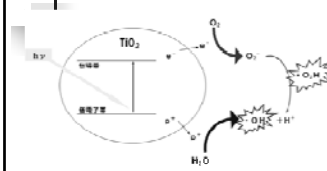


図1. 酸化チタンの光触媒活性メカニズム (Volz)

光 (UV)、水、酸素の存在下、ラジカルが生成する。特にOHラジカルの分解Egはフッ素樹脂主鎖の結合Egよりも強い。

結合部	エネルギー (eV)	KJ/mol
C-F	577	
C-CF	494	
C-H	411	
C-OH	369	
樹脂結合 平均値		411
-OH	564	
UV 254nm		411

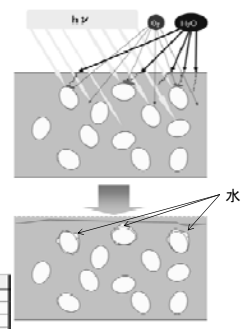


図 塗膜劣化の始まり

酸化チタン：促進耐候性試験検討

対策 ~光触媒活性の低減化~

塗料の場合、原色を除くあらゆる色に酸化チタンが配合されている。よって酸化チタンの光触媒活性を封じ込めることを有力な対策の一つとした。

通常品 / SiO₂、Al₂O₃処理 (被覆率：80-90%程度)

改良 / 表面処理緻密化

改良 / +特殊処理*

図、酸化チタンの表面処理

塗料顔料用の酸化チタンはシリカ、アルミナ等で表面処理をしているが、不活性化には不十分なため塗膜劣化を引き起こす。そこでチタンメーカーと協力し、図に示したような改良を行なった。

屋外暴露での確認は時間がかかりすぎる

酸化チタン：過酸化水素水スプレー促進耐候性試験検討

結果：表面処理チタンの光沢保持率

OA-1, 2 : 通常市販酸化チタン
OA-3, 4, 5 : さらに無機物質でコーティング処理した酸化チタン

暴露時間 (hr)	OA-1	OA-2	OA-3	OA-4	OA-5
0	100	100	100	100	100
20	100	100	100	100	100
40	100	100	100	100	100
60	100	100	100	100	100
80	100	100	100	100	100
100	100	100	100	100	100
120	100	100	100	100	100
140	100	100	100	100	100

酸化チタン含有塗膜作成

酸化チタン顔料と塗膜作成

試料塗膜	酸化チタン顔料	樹脂	色調
D1-F	D1: 不活性化処理剤	F : ふっ素樹脂	白
U1-F	U1: 未処理	F : ふっ素樹脂	白
U1-PU	U1: 未処理	PU: ポリウレタン樹脂	白
P1-F	P1: 活性化処理剤	F : ふっ素樹脂	灰

顔料添加量はすべて80phr、基材：アルミ板
下塗りはエポキシ樹脂50μmとした。上塗り膜厚はすべて30μmとした。

酸化剤散布の促進試験の適用結果

本促進耐候性試験結果

過酸化物の間欠噴霧を併用した促進耐候性試験

試験時間 (hr)	D1-F	U1-F	U1-PU	P1-F
0	100	100	100	100
5	100	100	100	100
10	100	100	100	100
15	100	100	100	100
20	100	100	100	100
25	100	100	100	100

光触媒作用の不活性化処理酸化チタンD1の塗膜 D1-F が保持率高い。未処理酸化チタンU1では、ふっ素樹脂塗膜 U1-F > ポリウレタン樹脂塗膜 U1-PU であった。光触媒作用活性化酸化チタンP1では P1-F では7hrsで30%以下に低下。70

屋外暴露結果との相関(低緯度地域)

屋外暴露結果 光沢保持率(低緯度地域)

試験期間 (月)	D1-F	U1-F	U1-PU	P1-F
0	100	100	100	100
5	100	100	100	100
10	100	100	100	100
15	100	100	100	100
20	100	100	100	100
25	100	100	100	100
30	100	100	100	100

結果：本促進試験は塩害多湿地域の屋外暴露結果とよい相関を示している。

酸化チタンを含んだ塗膜の一般的劣化機構

1. 光直接劣化 (通常環境)
 - ・光が直接樹脂を攻撃 (UV=411kJ/mol) ⇒ フッ素 O 他 X
2. + 光触媒劣化 (TiO₂の触媒作用水吸着環境)
 - ・TiO₂と水が生んだOH・ラジカルが樹脂を攻撃

屋外暴露での観察傾向

- ・酸化チタンが配合され、極端な多湿・多水の環境でなければ生じない。
- ・酸化チタンを含まないクリアー塗膜や無機顔料(鉄顔料含)では生じない。
- ・高被覆酸化チタンでは生じにくい。
- ・宮古島、フロリダなどで見られる。

フッ素樹脂塗膜でも早期に劣化が見られることがあった。
白顔料(酸化チタン)を含んだときにのみ見られる。

まとめ

- 促進試験、屋外暴露、実橋においても20年を経過した、ふっ素樹脂塗料の耐候性は優れていることが確認できた。
- ライフサイクルコスト低減について効果が確認された。
- 酸化チタンを含む塗膜の高湿環境における耐候性を促進試験で検出する方法の検討を継続する。

73

ご清聴ありがとうございました。

74