

アクリル系トップコートの新しい劣化指標の提案

京都大学 学生会員 ○仁科 勇輝 株式会社島津テクノリサーチ 正会員 羽村 陽平
 日本塗料検査協会 正会員 山田 卓司 日本塗料検査協会 正会員 佃 洋一
 京都大学 正会員 高谷 哲 京都大学 正会員 山本 貴士 京都大学 正会員 高橋 良和

1. 研究目的

表面被覆材自体の劣化メカニズムに対する知見はまだ少なく、耐候性劣化度をメカニズムベースで定量的に評価可能な手法は未だないのが現状である。

そこで本研究では、ラマン分光法に着目し、アクリル系樹脂の劣化メカニズムに基づいた新しい劣化指標を提案することで、非破壊的に劣化の進行具合を定量化できることを目的とした。

2. 供試体

本研究で用いた供試体の概要を表-1に示す。促進耐光性試験を行った試験体を A, B とした。屋外暴露試験は2006年に材料学会がそれぞれ同メーカーの材料を用いたが、11年前とは組成が異なる可能性あるため A1, B1 とした。塗装形式は上塗りのみの劣化を確認するための遊離塗膜試験以外は、すべて4層塗りをを用いた。

3. ひび割れ追従性試験

目的：中塗りの力学的性能が各キセノン照射時間および暴露年数に伴いどのように劣化しているかを知るために行った。

手法：ひび割れ追従性試験により伸び(mm)を記録した。

要因：A, B…0h～3000hの7要因

A1, B1…0y～10yの5要因

整理：A, B についてはそれぞれ n=2 の平均値, A1, B1 についてはそれぞれ n=3 の平均値を用いた。

実験結果を表-2, 表-3に示す。表を見ると、促進耐候性試験体 A は照射時間に伴う性能劣化があまり見られないのに対し、B は特に初期において劣化が見られた。また、暴露試験体 A1, B1 については暴露年数が長くなるにつれて双方とも劣化が進んでいることが分かった。

4. 遊離塗膜試験

目的：上塗りが各キセノン照射時間に伴いどのように劣化しているかを知るために行った。

手法：現状では、上塗りのみの試験方法は規格に確立されていないため、JIS K 6251:2017に基づき、上塗りの

表-1 供試体概要

	上塗り材料	中塗り材料	養生条件
A	アクリルウレタン	エポキシ	メーカー指定条件
B	アクリルエマルジョン	エポキシ	
A1	アクリルウレタン	エポキシ	
B1	アクリルエマルジョン	エポキシ	
A, B:促進耐候性試験供試体 照射時間:0, 100, 300, 500, 1000, 2000, 3000 (h:hours)			
A1, B1:屋外暴露試験供試体 暴露年数:0, 1, 3, 5, 10 (y: years)			

表-2 ひび割れ追従性(mm)試験結果：促進耐候性試験

	0h	100h	300h	500h	1000h	2000h	3000h
A	0.3	0.3	0.4	0.3	0.2	0.3	0.2
B	2.7	2.2	1.8	1.0	1.1	0.9	0.9

表-3 ひび割れ追従性(mm)試験結果：暴露試験

	0y	1y	3y	5y	10y
A1	0.60	0.32	0.15	0.12	0.07
B1	3.42	1.67	1.00	1.11	0.27

表-4 遊離塗膜試験引張伸び率(%)結果

	0h	100h	300h	500h	1000h	2000h	3000h
A	181.25	176.25	177.5	168.75	163.75	160.00	160.00
B	236.3	111.3	77.5	87.5	33.4	12.9	0.4

みのダンベル型供試体を作成し引張試験を行い、初期からの伸び率(%)を記録した。

要因：A, B…0h～3000hの7要因

整理：A, B それぞれ n=4 の平均値を用いた。

実験結果を表-4に示す。表を見ると、A は照射時間に伴い、緩やかに劣化している一方で、B は大幅に劣化していることがわかる。これらのことと、ひび割れ追従性試験の結果を踏まえると、上塗りの劣化の程度に応じて中塗りが劣化しているということが推察される。

5. ラマン分光分析

目的：非破壊検査としてラマン分光法に着目し、照射時間ごとのラマンスペクトルを把握するために行った。

手法：ラマン分光ポータブル試験機(532nm)を用いた。

要因：A, B…0h～3000hの7要因

整理：A, B それぞれ n=3 の平均値を用いた。

キーワード：アクリル塗料、紫外線劣化、ラマン分光、光退色

連絡先：615-8540 京都市西京区京都大学桂 C1-458, TEL 075-383-3173

実験の結果、A、B 双方において、促進時間が長くなるにつれて蛍光スペクトル(山状のラマンスペクトル)が大きくなる傾向があることが分かった。

6. 赤外分光分析

目的：上塗りの照射時間に伴う劣化メカニズムを把握するために行った。

手法：ATR 法を用いた。

要因：A、B…0h、3000h

整理：A、B それぞれ n=3 の平均値を用いた。

実験の結果、A、B 双方において、0h に比べ 3000h においてエステル結合が減少し、カルボン酸が増加していることが分かった。

7. 蛍光スペクトル解析

目的：赤外分光試験により分かった化学的変化がラマンスペクトルにどのような影響をもたらすかを調べるために解析検討を行った。

手法：分子軌道法に基づき劣化前と劣化後の分子構造の蛍光スペクトルを計算し、結果を比較した。

要因：図-1 に示すように Target1 を健全な構造、Target2 を劣化後の構造とした。

解析の結果、Target1 に対し Target2 において、蛍光スペクトルが大きくなることが分かった。このことからラマン分光試験の結果はエステル結合が減少し、カルボン酸が増加することによるものであることが考えられる。

8. 指標提案

これまでの実験結果を利用して、本研究の主目的のひとつであるアクリル系塗料の劣化診断指標の提案を行うものとする。ラマン分光法は相対値であるため、値を用いるためにはその測定において無次元化をする必要がある。したがって、本研究では蛍光物質の光退色現象に着目し指標を提案することを試みた。

手法：ポータブルラマン分光装置(532nm)により光退色曲線の測定を行った。

要因：A、B…0h～3000h の 7 要因

A1、B1…0y～10y の 5 要因

整理：A、B についてはそれぞれ n=2 の平均値、A1、B1 についてはそれぞれ n=3 の平均値を用いた。

光退色曲線の測定結果の一部を図-3 に示す。すべての供試体において照射時間・暴露時間が長くなるにつれて光退色が遅くなる傾向が見られた。また、赤外分光試験によりその整合性を確認したところ、概ね一致した。B1

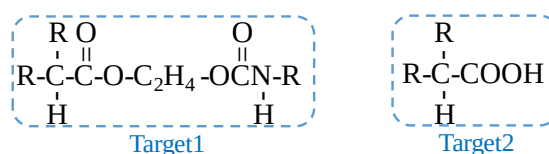


図-1 解析対象

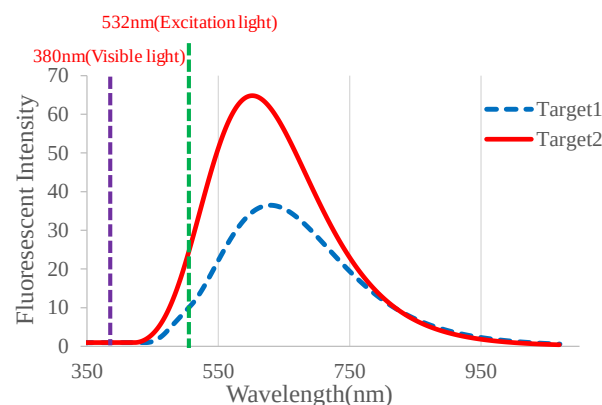


図-2 解析結果

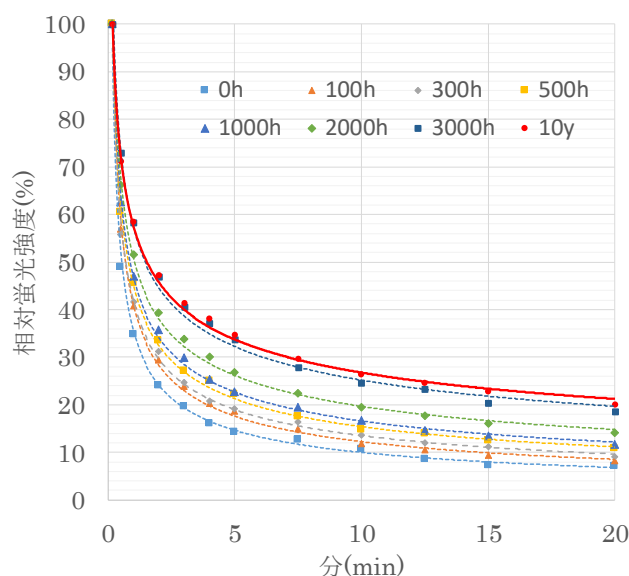


図-3 B仕様光退色曲線測定結果

の10年暴露試験体の光退色曲線の結果を乗せたが、このように促進耐候性試験で得られた結果と比較することで残存耐用年数の推定が可能と考えられる。

9. 結論

以上の検討から、光退色曲線を描くことで、促進耐候性試験体と暴露試験体の相関性のある程度見出すことができることが分かった。また、それらを用いることで現材施工されている樹脂の残存耐用年数を推定できる可能性を示した。

参考文献

- 1) 山田卓司：コンクリート構造物に用いられる表面被覆工法の耐久性評価手法に関する研究，博士論文，2014.3
- 2) 前田修二：発電劣化した太陽電池パネルのラマン分光分析手法による劣化解析の事例報告，日清紡メカトロニクス(株) 技術グループ 材料チーム