資 料

塗膜の屋外暴露試験と気象因子

矢島勝司*, 外川靖人*, 松下静夫*, 鈴木孝和*, 岡田達弘*

Outdoor-Exposure Testing of Painted Coatings and the Weathering Factors Involved

Shoji YAJIMA*, Yasuhito TOGAWA*, Shizuo MATSUSHITA*,
Takakazu SUZUKI* and Tatsuhiko OKADA*

Outdoor exposure tests were carried out on four kinds of resin coatings on steel (polyester, acrylic, polyurethane and melamine) for one year at five locations in Japan—Asahikawa, Tsukuba, Tokyo, Choshi and Naha—and the relationships between the physical-chemical changes on the surfaces of the films and weather factors were evaluated. It was found that polyester resins did not deteriorate under the tests but that the acrylic, polyurethane and melamine resin specimens showed chalking, discoloration and decrease of gloss retention. The degree of deterioration differed in accordance with the test site. Deterioration was minimal at Asahikawa, which is located in the north of Japan, but was marked at Naha in the south. Occurrence of the $\cdot\text{CO}$ radical and increases in the amount of oxygen on the deteriorated surfaces of the acrylic resin were noticed. It was found that air temperature and humidity affected the deterioration of the films, but the product of mean air temperature and mean absolute humidity showed the effect on the deterioration more clearly than the individual values. While it was found that air temperature, humidity, precipitation and ultraviolet rays all were factors in the deterioration of the films, the correlation between the individual factors and film deterioration was low, and it was assumed that film deterioration was caused by the synergistic effect of all the factors.

1. 結 言

亜鉛めっき鋼板に塗料を被覆した塗装鋼板は、耐候性及び加工性に優れているため建材等に広く使用されている。しかし、長期間使用していると塗膜の光沢が低下したり白亜化を生じたり、ひいてははく離を生じることがある。これら塗装鋼板の屋外暴露試験（以下、暴露試験と略記する）による光沢の低下等の劣下現象は、塗膜の種類及び暴露地域並びにその地域の気象因子等によって異なると推定される。塗装鋼板の暴露試験による報告^{1)~7)}もあるが、日本の北から南へ縦断的に暴露試験を行った報告はほとんどない。このことから、アクリル樹脂系塗料等を被覆した10種類の塗装鋼板を5年間の予定で環境条件の異なる国内5箇所（旭川、筑波、東京、銚子、那覇）で屋外暴露試験を行い、塗膜の物性変化等と気象因子との関係について検討している。

本報では、暴露試験を行っている10種類の塗装鋼板試験片のうち、1年間の暴露試験によって塗膜表面が比較

的大きく劣化した熱硬化型アクリル、ポリウレタン、メラミン、ポリエステル樹脂系塗膜の表面変化と塗膜劣化に及ぼす気象因子との関係についての知見が得られたので報告する。

2. 実 験 方 法

2.1 試 験 片

暴露試験に用いた4種類の熱硬化型アクリル、ポリウレタン、メラミン、ポリエステル系樹脂塗膜の試験片を表1に示す。なお、素材鋼板はいずれもリン酸亜鉛処理を行ったJIS G 3304の亜鉛鉄板であり、亜鉛付着量は 250 g/m^2 である。

2.2 暴露試験方法

試験片をJIS Z 2381（屋外暴露試験方法通則）に基づいて、昭和58年10月1日から1年間の暴露試験を次の5箇所で行った。

旭川（旭川工業高等専門学校構内）

筑波（製品科学研究所暴露試験場）

東京（石川島播磨重工業㈱技術研究所屋上）

銚子（日本ウエザリングテストセンター銚子暴露試験場）

* 製品科学研究所（〒305 茨城県筑波郡谷田部町東1-1-4）
Industrial Products Research Institute (1-4, Higashi 1-chome, Yatabe-machi, Tsukuba-gun, Ibaraki 305)

Table 1 Specimens

Specimen	Primer coating		Top coating	
	Resin	Pigment and additives	Resin	Pigment and additives
Acrylic resin	Denaturated epoxy resin (10-15μm, 160℃ : 20min)	TiO ₂ CaCO ₃	Acrylic resin modified melamine resin (20-25μm, 160℃ : 20min)	TiO ₂ Phthalocyanine blue
Polyurethane resin	Acrylic resin modified isocyanate (15-20μm, 100℃ : 20min)	Fe ₂ O ₃ CaCO ₃	Acrylic resin modified isocyanate (20-25μm, 100℃ : 20min)	TiO ₂ Phthalocyanine blue
Melamine resin	Denaturated epoxy resin (15-20μm, 160℃ : 20min)	TiO ₂ CaCO ₃	Melamine resin modified alkyd resin (20-25μm, 130℃ : 20min)	TiO ₂ Phthalocyanine blue
Polyester resin	Polyester resin modified melamine resin (5-10μm, 200℃ : 5min)	TiO ₂ CaCO ₃	Polyester resin modified melamine resin (15-20μm, 180℃ : 15min)	TiO ₂ Phthalocyanine blue

那覇（琉球大学工学部構内）

なお、暴露方位は正南面、暴露角度は水平面から30度である。また、各暴露場における気温、湿度、降水量、紫外線量等の気象因子及び白金抵抗体表面温度センサーによる塗膜表面の温度測定も併せて行った。

2.3 塗膜表面の分析

暴露試験1年後の塗膜表面に発生した白亜化の程度を、日本塗料検査協会の「塗膜の評価基準（標準判定写真法）」に従い、印画紙に粘着した離脱粉末の程度から測定した。また、流水中において塗膜表面の付着物を除去、乾燥した後、暴露試験前後の塗膜の色差をデジタル測色色差計（ガス試験機機製）により測定した。なお、色差式は JIS Z 8730（色差表示方法）； $\Delta E = (\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2)^{1/2}$ 、（ ΔE ；色差、 ΔL ；明度指数の差、 Δa ；色度指数の差、赤-緑、 Δb ；色度指数の差、黄-青）を用いた。一方、JIS Z 8741（光沢度測定方法）に基づいてデジタル変角光沢計（スガ試験機機、UGV-4D 型）を使用して入射角60度、反射角60度で光沢度を測定し、暴露試験前後の塗膜の光沢度の割合を、光沢残存率として求めた。更に、塗膜表面の微細な劣化形態を走査型電子顕微鏡により観察するとともに、塗膜のごく表面の化学的变化を光電子分光装置及びフーリエ変換赤外分光光度計により検討した。

3. 実験結果

3.1 塗膜表面の変化

1年間の暴露試験を行った4種類の試験片のうち、ポリエステル樹脂系塗膜はいずれの暴露場においても白亜化を発生していなかったが、ポリウレタン、メラミン、アクリル樹脂系塗膜の表面には白亜化を生じていた。ポリウレタン、メラミン及びアクリル樹脂系塗膜の各暴露

Fig. 1 Chalking at exposure sites

場における白亜化の程度を測定した結果を図1に示す。ポリウレタン樹脂系塗膜の場合には、旭川、筑波及び東京においては白亜化を発生していなかったが、銚子及び那覇では白亜化を生じていてその程度は約8であった。メラミン樹脂系塗膜の場合の旭川では、ポリウレタン樹脂系塗膜と同様に白亜化を生じていなかったが、筑波、東京、銚子では生じており、那覇では他の地域よりも著しかった。一方、アクリル樹脂系塗膜の白亜化の程度は他の塗膜よりも大きく、旭川におけるそれは10であるが、筑波及び東京では6、銚子で5、那覇では4であった。したがって、本実験結果から、白亜化の発生程度は、塗膜の種類及び暴露環境の相違によって異なることが判明した。

暴露試験によって白亜化を生じたアクリル、ポリウレタン、メラミン樹脂系塗膜の色差を求めた結果を図2に示す。アクリル樹脂系塗膜の場合の色差は暴露地域による相違はほとんど認められなかったが、ポリウレタン樹

Fig. 2 Color difference at exposure sites

Fig. 3 Gloss retention at exposures sites

脂系塗膜の場合には各暴露場による相違が明らかに認められ、旭川から那覇へと日本の北から南へ行くほど色差に大きな変化が認められた。また、メラミン樹脂系塗膜の場合にも、ポリウレタン樹脂系塗膜ほどの変化ではなかったが、暴露地域により異なっていた。

暴露試験後の試験片表面の光沢残存率を図3に示す。白亜化等の現象と同様に、ポリエステル樹脂系塗膜の場合は暴露開始時の光沢を保持していたが、アクリル、ポリウレタン、メラミン樹脂系塗膜の光沢度は減少し、日本の南へ行くにつれて低下していた。特に、メラミン樹脂系塗膜の那覇における低下は著しく、光沢残存率の値は約20%であった。

1年間の暴露試験によって白亜化を生じ、色差が変化し、かつ、光沢残存率の低下したアクリル、ポリウレタン、メラミン樹脂系塗膜表面の電子顕微鏡写真を図4～図6に示す。なお、暴露試験前の塗膜表面は、いずれの

Fig. 4 Surface appearance of acrylic resin at exposure sites

Fig. 5 Surface appearance of polyurethane resin at exposure sites

Fig. 6 Surface appearance of melamine resin at exposure sites

Fig. 7 Surface appearance of polyester resin at exposure sites

試験片でも平滑である。暴露試験後のアクリル樹脂系塗膜の場合には顔料と思われる粒子が塗膜表面に露出しているが、各暴露場による表面形態の差はほとんどない。しかし、図5のポリウレタン及び図6のメラミン樹脂系塗膜の旭川における試験片表面はほとんど変化していないのに対して、それらの銚子及び那覇においては樹脂及び顔料が脱落して著しく劣化していることが分かる。一方、1年間の暴露試験で白亜化を生じなかったポリエステル樹脂系塗膜は、図7に示すように、旭川においても那覇においてもその表面は劣化しておらず平滑であった。したがって、白亜化及び色差並びに光沢残存率が大きく変化した塗膜表面は、顔料等の脱落により凹凸状の形態を呈したことが分かる。しかし、アクリル樹脂系塗膜表面の変化から、白亜化が多く発生しているも色差及び光沢残存率の変化は必ずしも大きくないことから、塗膜表面の劣化は、各塗膜を構成する化学組成及びそれに付随する化学的特性に起因すると推定される。

1年間の暴露試験により白亜化の最も著しかったアクリル樹脂系塗膜表面の化学的变化を光電子分光装置により分析した結果、図8に示すように、保存試料と暴露試験片のスペクトルは異なり、約-289eVに-CO基あるいは-COO基と推定されるショルダーが出現し、那覇におけるそれは筑波よりもより明瞭に観察された。また、保存試料と筑波及び那覇におけるアクリル、ポリウレタン、メラミン樹脂系塗膜表面に存在する炭素と酸素の原子百分率を求めた結果、表2に示すようにいずれの塗膜の場合にもCが減少しOが増大しており、保存試料よりも筑波、筑波よりも那覇における方がOの増大が大きく、塗膜表面が著しい化学変化を起こしていた。一方、那覇において1年間の暴露試験を行ったアクリル樹脂系塗膜

Fig. 8 Elution patterns of exposed acrylic by ESCA

をフーリエ変換赤外分光光度計を使用して反射法により測定した結果、 1730 cm^{-1} にC=Oの伸縮振動に基づくスペクトルの強度が未暴露のそれに比較して増加していることが見いだされている⁸⁾。このことから、アクリル樹脂系塗膜の劣化は、樹脂を構成しているC-H結合の酸化に基づく劣化であると考えられる。

3.2 気象因子と塗膜劣化との関係

同一の試験片であるにもかかわらず各暴露場によって塗膜の劣化状況が異なったのは、暴露地域における気温等の気象因子が影響しているものと考えられる。そこで、塗膜の劣化に及ぼす気温及び湿度等の影響について検討した。各暴露場における平均気温を図9に示す。旭川の平均気温は年間を通じて他の地域よりも低く、逆に那覇では他の地域よりも高いことが分かる。試験片の劣化は旭川から那覇へ南下するにしたがって著しかったが、それを平均気温に対応させると、塗膜の劣化と平均気温との間に相関関係があるように思われる。すなわち、塗膜がほとんど劣化しなかった旭川の平均気温は低く、劣化の著しかった那覇の平均気温は高い。

暴露期間中の気温の最大日較差は、旭川20.9℃、筑波20.2℃、東京14.9℃、銚子20.2℃、那覇9.3℃であった。また、暴露期間中の各地の最高気温は32～38℃であり、

Table 2 Ratio of elements after exposure test by ESCA

Element	C (At %)			O (At %)		
	A	U	M	A	U	M
Sample						
Unexposed	85.8	80.3	80.2	14.2	19.7	19.6
Tsukuba	77.8	59.9	63.4	21.6	40.1	36.6
Naha	73.1	56.1	56.5	26.9	43.4	43.5

A ; Acryl U ; Urethane M ; Melamine

Fig. 9 Mean temperature and accumulated precipitation at exposure sites

最低気温は $-23\sim 9^{\circ}\text{C}$ であった。一方、筑波における塗膜表面の温度を表面温度計で測定した結果、最高 64°C 、最低 -14°C であった。これらのデータに基づいて、塗膜の劣化に及ぼす気温単独の影響を検討するために冷熱サイクル試験(-30°C , 30分 $\sim 70^{\circ}\text{C}$, 30分)を336サイクル(336時間)行った。しかし、いずれの試験片も白亜化の発生及び光沢度の低下等の劣化現象を示さなかった。この実験結果から、気温単独の塗膜劣化に及ぼす影響は少ないと推定された。

暴露試験開始時からの毎月の降水量を積算した累積降水量は、図9に示すように那覇及び銚子におけるそれは他の3地域よりも比較的多い。フロリダと淡路島及び那覇⁹⁾、南極と横浜における光沢残存率が降水量に影響されるとの報告¹⁰⁾があるように、降水量が塗膜の劣化に影響を及ぼしているものと推定される。各月の平均相対湿度の塗膜への影響について検討した。平均相対湿度が高いほど光沢残存率は低下すると報告¹¹⁾があるが、相対湿度は気温との関係で算出される値のため、図10に示すように各月によってばらつきが多く塗膜への影響を解析することは困難であった。そこで、平均気温と平均相

Fig.10 Mean relative humidity and mean absolute humidity at exposure sites

対湿度から絶対湿度を求めた結果は図10に示すとおりであり、各月の絶対湿度の変動及び各暴露場における相違が明確に整理され、概ね旭川から那覇へ南下するにつれて絶対湿度は上昇しており、塗膜の劣化との関係が類推される。しかし、湿度だけが塗膜の劣化に及ぼす影響を模擬的に実験することは不可能なため、平均気温と平均絶対湿度を乗じた値を求め、この値と塗膜の劣化との関係について検討した。表3に示すように、塗膜表面がほとんど劣化しなかった旭川における平均気温と平均絶対

Table 4 Amount of solar and ultraviolet rays radiation at exposure sites

Exposure site	Solar radiation (MJ/m ² ・y)	Ultraviolet rays radiation * (MJ/m ² ・y)
Asahikawa	4559.1	285.3
Tsukuba	4961.8	362.8
Tokyo	4424.3	294.3
Choshi	4707.5	361.9
Naha	5041.0	359.0

* 300-400 nm

Table 3 Maximum and minimum temperature at exposure sites

Exposure site	A	T	To	C	N
Max. temp. (°C)	35.4	35.0	38.1	32.8	32.1
Min. temp. (°C)	-23.3	-13.5	-3.5	-9.0	8.7
(A) Mean temp. (°C)	6.2	12.2	14.9	12.7	22.0
(B) Mean abso. humi. (g/m ³)	6.8	9.7	9.7	10.4	15.7
(A)×(B)	42.2	118.3	144.5	132.1	345.4

A; Asahikawa T; Tsukuba To; Tokyo C; Choshi N; Naha

湿度を乗じた値は約40、筑波は118、劣化の著しかった那覇では約345と大きな相違を示し、暴露地域の温湿度と塗膜の劣化との関係を示唆している。

日射量も塗膜の劣化に影響を及ぼすと推定されるため、各暴露場における1年間の日射量を測定した。表4に示すように、那覇における日射量は他の地域よりも多いが、那覇以外での暴露場の日射量の多少に地域的序列がないことから、日射量と塗膜劣化の関係についての判断はできない。一方、従来から言われている紫外線の塗膜への影響が考えられるので、各暴露場における1年間の紫外線量を測定した結果、表4に示すように、旭川における紫外線量が最も少なく、次に東京、筑波、銚子及び那覇の順に多くなっていた。紫外線量だけが塗膜を劣化させる要因であるとするならば、同じ紫外線量の暴露場における試験片の劣化度合いも同程度になるはずである。しかし、筑波、銚子、那覇における紫外線量がほとんど同じであるにもかかわらず、実際の暴露試験では一般的に筑波よりも銚子、銚子よりも那覇の方が塗膜はより大きく劣化しており、白亜化、色差、光沢残存率及び表面形態も那覇の方が著しく変化していた。したがって、塗膜表面の劣化は紫外線量だけに起因するとは考えられない。

以上の実験結果から、塗膜の色差、光沢、白亜化等の外観変化と気象因子との関係を解析するためには、気温、絶対湿度、降水量、紫外線量を主要因子として、これら因子の相乗作用を検討していくことが重要であるとの知見を得た。

4. 結 論

アクリル樹脂系塗膜等4種類の塗装鋼板試験片の暴露試験を国内5個所で1年間行い、塗膜表面の物理・化学的变化と気象因子との関係について検討した結果、次のような結論が得られた。

1. ポリエステル樹脂系塗膜は1年間の暴露試験を行っても劣化を生じていなかったが、アクリル、ポリウレタン、メラミン樹脂系塗膜においては白亜化の発生及び色の变化並びに光沢残存率の低下を呈した。
2. 暴露地域により塗膜表面の劣化度合いは異なり、全

般的に旭川、筑波、東京、銚子、那覇と日本の北から南へ行くほど著しく劣化していた。

3. 白亜化を生じたアクリル樹脂系塗膜表面に樹脂のC-H結合の酸化に起因すると推定される-CO基が発生し、かつ、ごく表面に存在する酸素の量が増大した。
4. 相対湿度よりも絶対湿度の値を用いた方が、塗膜の劣化に及ぼす影響をより明確にすることができた。
5. 気温及び湿度が塗膜の劣化に対して影響を及ぼしていることが認められたが、平均気温と平均絶対湿度を乗じた値を用いた方が、それぞれ単独の値よりも劣化に及ぼす影響をより明確にすることができた。
6. 塗膜の劣化に及ぼす紫外線の影響を無視することはできないが、紫外線量だけが塗膜を劣化させるものではないと推定された。
7. 塗膜の劣化に及ぼす気象因子の影響を解析するためには、気温、絶対湿度、降水量、紫外線量を主要因子として、これら因子の相乗作用を解析すべきであると推察された。

(昭和60年10月金属表面技術協会第72回学術講演大会にて一部発表)

(1986-6-20 受理)

文 献

- 1) 長谷川健三; 色材, **41**, 428 (1968)
- 2) 鈴木森夫, 野口 健; 色材, **41**, 534 (1968)
- 3) 沖 慶雄, 斧田一郎, 綿引 勲; 金属表面技術, **25**, 594 (1974)
- 4) 仏性尚道, 須賀 翁; 金属表面技術, **28**, 238 (1977)
- 5) 林 芳夫, 中本哲男, 神田勝美; 金属表面技術, **36**, 483 (1985)
- 6) 沖 慶雄, 森 文夫, 小山正泰; 金属表面技術, **28**, 232 (1977)
- 7) 日本ウエザリングテストセンター; 耐久製品の耐候性の標準化に関する調査研究 (1985)
- 8) 鈴木孝和, 村山三樹男, 外川靖人; 金属表面技術協会第72回講演大会講演要旨集, p. 158 (1985)
- 9) 木村克巳, 大谷貞一, 浜本 朗; 色材, **47**, 339 (1974)
- 10) 疋田 淳, 岡本信吾, 片岡信一; 色材, **56**, 150 (1983)
- 11) 今村晴知, 牧島 博, 並木 実; 金属表面技術, **28**, 184 (1977)
- 12) E. Hoffmann; *J. Paint Tech.*, **43**, (563), 97 (1971)