

ふっ素樹脂塗料の耐久性と厚膜形ふっ素樹脂塗料

Durability of Fluorocarbon Polymer Coating and Design of that High Build Type



技術開発部門 開発部
技術開発第一グループ
Technical Development Division,
Technology Development Department
Technical Development Group 1

山内 健一郎
Kenichiro YAMAUCHI

1. はじめに

1980年代前半に常温乾燥形ふっ素樹脂塗料が開発され、約30年が経過した。この間、重防食分野においても数多くの塗装実績が積み、現在では、ふっ素樹脂塗料の優れた耐久性は認知されているところである。近年、橋梁・プラント等の鋼構造物の維持管理においては、LCC(ライフサイクルコスト)の低減が求められており、塗装に関しては、耐久性に優れた材料の適用による塗り替え周期の延長や、厚膜形塗料の適用による工程短縮といった取り組みがなされている。

本報では、耐久性に優れた材料として重防食塗装の上塗塗料に適用されているふっ素樹脂塗料および塗装工程の短縮を可能とする、厚膜形ふっ素樹脂塗料について述べる。

2. 重防食塗装

重防食塗装系は、一般に防食下地、下塗塗料、中塗塗料、上塗塗料を塗り重ねた複合塗膜(塗装系)で構成されている。図1に基本的な重防食塗装系の塗膜構成を、表1に塗膜各層の役割を示す。

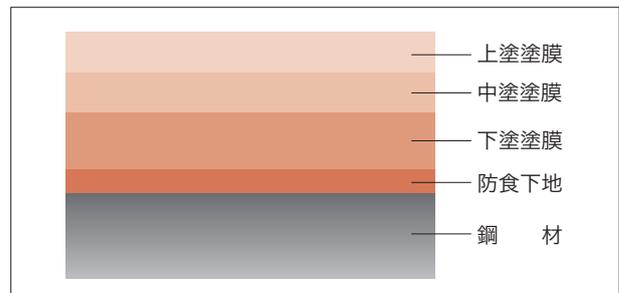


図1 重防食塗装系の塗膜構成

表1 塗膜各層の役割

各層	主な役割
防食下地	鋼材に対する良好な付着性、犠牲防食作用、腐食性物質の遮断によって鋼材の腐食を防ぐ。鋼材面と直接接するので防食に対しての影響が最も大きい。
下塗塗料	防食下地との付着性を確保する。水分や塩類等の腐食性物質の浸透を防ぐ。
中塗塗料	下塗塗料と上塗塗料の付着性を確保する。色相を調整することで、上塗塗料の隠蔽性を補助する。水分や塩類等の腐食性物質の浸透を防ぐ。
上塗塗料	構造物を目的の色彩に着色する。長期間にわたって美観(光沢や色相)を維持する。水分や塩類等の腐食性物質の浸透を防ぐ。

防食下地にはジंकリッチペイントが適用される。塗膜中の亜鉛は鋼材(鉄)よりも卑な電位を示すため、鉄より先にイオンになって鉄の腐食を抑制し、電気化学的に保護する犠牲防食作用を有する。ジंकリッチペイントはこの犠牲防食作用によって、鋼材を腐食から保護する。

重防食塗装系において十分な防食性を維持するためには、防食下地であるジंकリッチペイントの塗膜が健全である必要がある。そのためには、下塗り～上塗りまでの複合塗膜には腐食性物質(酸素、水分、塩分等)を有効に遮断すること、また上塗塗膜においては、紫外線に対する高い耐久性を有し、長期間の暴露においても塗膜の消耗が少ないことが求められる。

3. ふっ素樹脂塗料とその耐久性

3.1 ふっ素樹脂の構造と特性

重防食塗装の上塗塗料には、長期にわたって美観を維持するために優れた耐久性(耐候性)が求められる。現在、ふっ素樹脂塗料はポリウレタン樹脂塗料等の他の上塗塗料に比べて、高い耐久性を有する材料であることは公知のことである。これは塗膜劣化に影響を及ぼす外的因子に対して、非常に安定な樹脂構造を有していることに起因している。常温乾燥形塗料用ふっ素樹脂の構造を図2¹⁾に、塗膜の劣化に及ぼす環境因子とその作用を表2²⁾に示す。

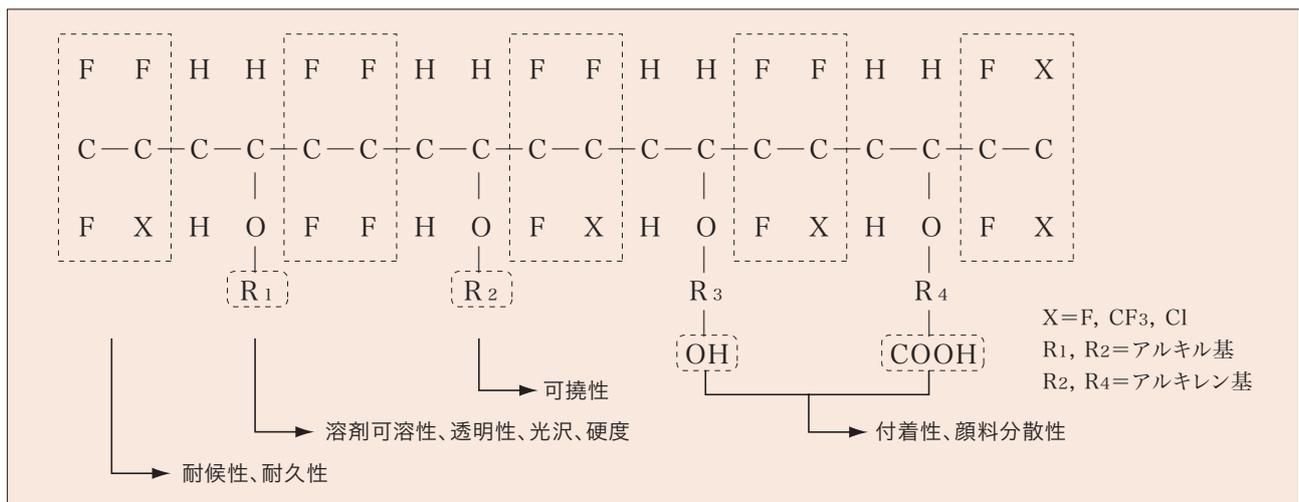


図2 常温乾燥形塗料用ふっ素樹脂の構造

表2 塗膜劣化に及ぼす環境因子の作用

環境因子	現象
太陽光線	紫外線は高いエネルギーを持ち、塗膜のビヒクルポリマーや顔料に吸収される。そのため、ポリマーの結合エネルギーの弱い部分が解離し、励起状態となる。赤外線は熱エネルギーとして働き、この化学変化を促進する。
酸素	ポリマー中の励起された水素と結合し、ポリマーを酸化する。(主鎖の切断や橋かけを生じさせる)
水分	塗膜内部に酸素を運ぶ。塗膜中に浸透し、膨潤させる。被塗面に達し、腐食させる。
熱	冷暖の繰り返しによる疲労劣化。塗膜と素地との熱膨張係数の差が付着低下をもたらす。
亜硫酸ガス硫化水素	紫外線・水によって硫酸となり、樹脂を分解する。Fe(素地)と反応し、Fe ₂ SO ₃ の結晶を生成する。
海塩粒子	塗膜の電導性を高め、素地金属の腐食を促進させる。
その他	砂粒・粉塵等の衝突が塗面に傷をつける。微生物はかびを発生させる。

実際には、これらの諸因子が複合的に作用して塗膜劣化が進行するものと考えられているが、特に太陽光線による塗膜劣化は、その波長と塗膜中に存在する有機高分子の結合エネルギーに関係している。一般に有機高分子は、原子や分子同士の結合エネルギーを上回るエネルギーによって化学的な攻撃を受けると、原子や分子同士の結合(あるいは分子鎖)が切れて劣化していく。ふっ素樹脂とポリウレタン樹脂の結合エネルギー

を表3³⁾に示す。

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、自然光では分解しにくい。これに対して、ポリウレタン樹脂等の化学物質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小さく、自然光により切断分解しやすい。このことは、ふっ素樹脂塗料が耐候性に優れる要因の一つである。

表3 主な原子間の結合エネルギー

樹脂種	樹脂の結合エネルギー				自然光の最大UV波長エネルギー (KJ/mol)
	主鎖結合	KJ/mol	主鎖以外の結合	KJ/mol	
ふっ素樹脂	CF ₃ -CF ₃	414	F-CF ₂ CH ₃	523	411
	CF ₃ -CH ₃	424	CF ₃ CH ₂ -H	447	
ポリウレタン樹脂	CH ₃ -CH ₃	379	CH ₃ CH ₂ -H	411	

3.2 ふっ素樹脂塗料の耐久性評価

ふっ素樹脂塗料の耐候性をポリウレタン樹脂塗料、塩化ゴム系塗料と比較し、屋外暴露試験にて評価した結果⁴⁾を紹介する。本暴露試験に供した塗装系を表4に示す。

屋外暴露は静岡県御前崎で実施したものである。本試験における光沢保持率の変化を図3に示す。また、塗膜表面の劣化状態を観察することを目的に、経時での塗膜表面を走査型電子顕微鏡で観察した結果を図4に示す。塗膜表面の変化に伴い、光沢保持率が低下

表4 屋外暴露試験に供した塗装系

工程	ふっ素樹脂塗料塗装系	ポリウレタン樹脂塗料塗装系	塩化ゴム系塗料塗装系
防食下地	無機ジンクリッチペイント(75μm)		
下塗り	エポキシ樹脂塗料下塗り(100μm)	エポキシ樹脂塗料下塗り(100μm)	塩化ゴム系塗料下塗り(35μm×2回)
中塗り	エポキシ樹脂塗料下塗り(50μm)	エポキシ樹脂塗料下塗り(50μm)	塩化ゴム系塗料中塗り(35μm×2回)
上塗り	ふっ素樹脂塗料上塗り(20μm×2回)	ポリウレタン樹脂塗料上塗り(20μm×2回)	塩化ゴム系塗料上塗り(20μm×2回)

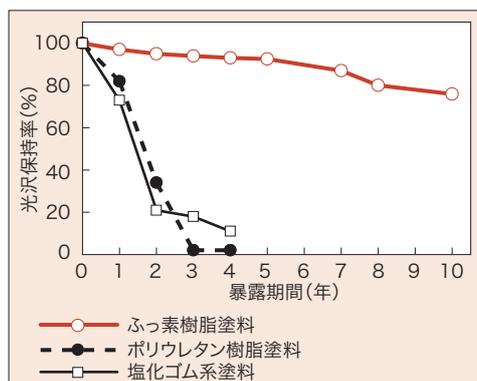


図3 光沢保持率の変化(御前崎暴露)

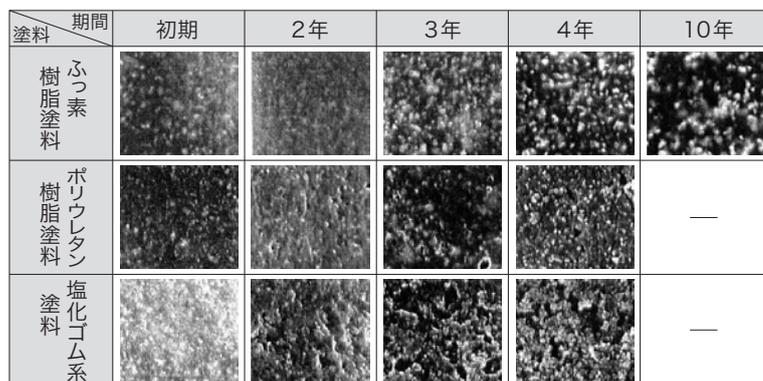


図4 御前崎暴露後のSEM表面観察

10μm

している。塩化ゴム系塗料が2年、ポリウレタン樹脂塗料が3年経過後に塗膜表面の樹脂層が消失し、光沢保持率の著しい低下が認められたのに対して、ふっ素樹脂塗料は10年経過後も塗膜表面に樹脂層が存在し、光沢保持率も高い数値を維持している。

塗膜の耐久性を考える場合、塗膜の消耗速度が重要なポイントになる。一般に暴露環境における塗膜の劣化機構は、次のように考えられている。劣化の第一段階としては、まず塗膜表層の薄いクリアー膜の樹脂結合が分解し、樹脂が低分子量化したり、クラックを生じることで塗膜光沢の低下が始まる。続いて第二段階として、塗膜中の顔料が抜け出し塗膜表面に微小な穴があき、白亜化(チョーキング)現象を生じて塗膜は消耗していく。塗膜の消耗速度に関する報告としては、長年の暴露試験により、厳しい腐食環境ではエポキシ樹脂塗膜は $10\mu\text{m}/\text{年}$ 、ポリウレタン樹脂上塗塗膜は $2\mu\text{m}/\text{年}$ 、ふっ素樹脂上塗塗膜はポリウレタン樹脂上塗塗膜との光沢保持率の対比や暴露試験塗膜の消耗量を測定した結果から、 $0.5\mu\text{m}/\text{年}$ であるとされている⁵⁾。

3.3 塗膜の光沢(つや)と耐候性

ふっ素樹脂塗料の仕上がり光沢と耐候性に関する検討結果を以下に記す⁶⁾。図5に、塗膜光沢の異なるふっ素樹脂塗料の促進耐候性試験における光沢保持率の変化を示す。試験はサンシャインウェザーメーターにより10,000時間まで実施した。全つや塗料(初期の60度鏡面光沢度:81)と比較して、初期の60度鏡面光沢度を74, 47に調整した塗料は、いずれも同様の光沢保持率変化を示した。また、初期の60度鏡面光沢度を14に調整した塗料は、これらの塗料よりも若干高い光沢保持率変化を示したが、10,000時間の促進耐候性試験においていずれも良好な光沢保持性を有することが確認された。

以上の結果から、耐候性に優れるふっ素樹脂塗料においては、塗膜光沢の違いによる耐候性への影響は小さいと考えられる。

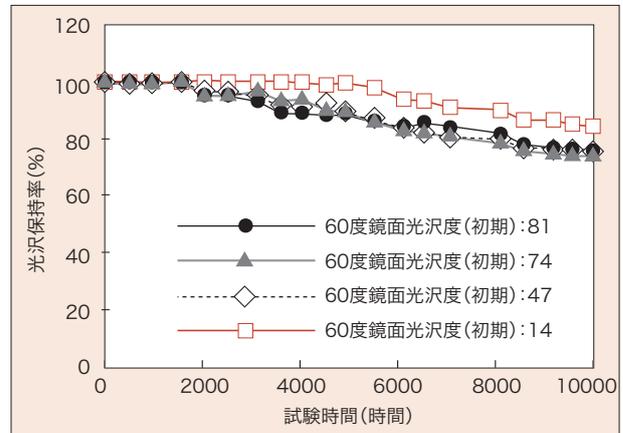


図5 塗膜光沢の異なるふっ素樹脂塗料の促進耐候性試験結果(光沢保持率の変化)

4. 厚膜形ふっ素樹脂塗料

ふっ素樹脂塗料を厚膜で塗装することにより、防食下地をより長期間にわたって健全な状態で維持できると考えられる。こうした考えに基づいて、厚膜形ふっ素樹脂塗料が開発されている。図6に厚膜形ふっ素樹脂塗料の促進耐候性試験における光沢保持率の変化を示す。試験はサンシャインウェザーメーターにより実施し、従来のふっ素樹脂塗料と同等の性能を有することが確認されている。なお、厚膜形ふっ素樹脂塗料の耐候性については屋外暴露試験でも確認しており、膜厚の消耗量等、長期耐久性の検証段階にある。

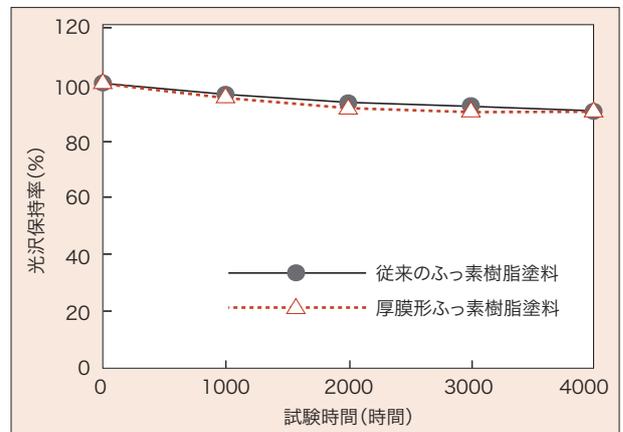


図6 厚膜形ふっ素樹脂塗料の促進耐候性試験結果(光沢保持率の変化)

表5 従来のふっ素樹脂塗装系と厚膜形ふっ素樹脂塗料を適用した塗装系（新設時、スプレー塗装）

		従来のふっ素樹脂塗装系			厚膜形ふっ素樹脂塗料を適用した塗装系		
		塗料名	標準膜厚 (μm)	標準使用量 (g/m^2)	塗料名	標準膜厚 (μm)	標準使用量 (g/m^2)
工程	素地調整	プラスト処理ISO Sa2 1/2	—	—	プラスト処理ISO Sa2 1/2	—	—
	防食下地	無機ジンクリッチペイント	75	600	無機ジンクリッチペイント	75	600
	ミストコート	エポキシ樹脂塗料下塗	—	160	エポキシ樹脂塗料下塗	—	160
	下塗り	エポキシ樹脂塗料下塗	120	540	エポキシ樹脂塗料下塗	120	540
	中塗り	ふっ素樹脂塗料用中塗	30	170	厚膜形ふっ素樹脂塗料	55	260
	上塗り	ふっ素樹脂塗料上塗	25	140			
	合計	—	250	1610	—	250	1560
塗装工程数		5工程			4工程		

厚膜形ふっ素樹脂塗料の乾燥膜厚は $55\mu\text{m}$ であるため、従来の重防食塗装における中塗塗装($30\mu\text{m}$)、上塗塗装($25\mu\text{m}$)という2回の工程を1回に短縮することができる。用途としては、橋梁、プラント等鋼構造物の中塗り・上塗り兼用塗料として用いられる。主に新設塗装時には強溶剤形の厚膜形ふっ素樹脂塗料が、塗り替え塗装時には弱溶剤形の厚膜形ふっ素樹脂塗料が適用される。塗装工程の短縮を特長とする塗料であることから、下塗塗料には厚膜形のエポキシ樹脂塗料が適用される場合が多い。

表5に、新設時における従来のふっ素樹脂塗装系と厚膜形ふっ素樹脂塗料を適用した塗装系を示す。

5. ふっ素樹脂塗料の適用事例

上塗塗料に、ふっ素樹脂塗料を用いた重防食塗装系は、国内で数多くの塗装実績が積み重ねられている。代表的な鋼構造物への塗装実績例を表6⁷⁾に示す。

表6 ふっ素樹脂塗料を適用した重防食塗装系の塗装実績例

完成年	構造物名	所在地
1987	かつしかハーブ橋(主塔)	東京都葛飾区
1991	生月大橋	長崎県平戸市
1993	レインボーブリッジ(主塔)	東京都港区
1994	鶴見つばさ橋	神奈川県横浜市
1997	東京湾アクアライン(橋梁部)	神奈川県川崎市～千葉県木更津市
1998	明石海峡大橋	兵庫県神戸市～淡路市
1999	来島海峡大橋	愛媛県今治市
1999	多々羅大橋	愛媛県今治市～広島県尾道市
2010	東京国際空港D滑走路連絡橋	東京都大田区
2012	東京ゲートブリッジ	東京都江東区
2012	東京スカイツリー	東京都墨田区

6. おわりに

重防食塗装系における評価実績をもとに、ふっ素樹脂塗料の優れた耐久性について解説し、塗装系のさらなる高耐久化と工程短縮をもたらす材料である厚膜形ふっ素樹脂塗料を紹介した。

今日、社会インフラの老朽化が改めてクローズアップされ、これらの健全性を確保するための維持管理の重要性が再認識されている。LCC低減への新たな提案材料を市場に発信できるよう、今後も高耐久材料の開発に努めていく。

参考文献

- 1) 篠原稔雄：塗装技術, 28[2], pp.71-72 (1989)
- 2) 大田原政彦：工業塗装, 101, 49 (1990)
- 3) 高柳敬志：防錆管理, 54 (12), 453 (2009)
- 4) 中山俊介、永井昌憲、田邊弘往、篠原稔雄：
第15回防錆防食技術発表大会要旨集,
p.201 (1995)
- 5) (一社)日本塗料工業会：重防食塗料ガイドブック
第4版,p.142 (2013)
- 6) 山本基弘、山内健一郎、堀長生、奥田章子：
日本接着学会誌,47 (9), 369 (2011)
- 7) (一社)日本鋼構造協会：重防食塗装, p.29
(2012)