

湿気硬化形ポリウレタン樹脂塗料の 低温乾燥後の防食性評価

Anticorrosive Performance of
Moisture Cured Polyurethane Paint
after Low Temperature Curing

技術開発部門 研究部
Technical Development Division
Research Development Dept.



永井 昌憲
Masanori NAGAI

一般塗料部門
構造物塗料事業部
General Coating Division
Protective Coating Dept.



山本 基弘
Motohiro YAMAMOTO

要 旨

一液湿気硬化形ポリウレタン樹脂は、樹脂中のイソシアネート基が、空気中の湿気や素材表面の吸着水と反応して架橋する樹脂である。この硬化系はドイツで考案され、防食塗料に適用されて20年以上の防食性が実証されている。

著者等は、一液湿気硬化形ポリウレタン樹脂の硬化反応機構と防食性を、様々な観点から評価した。その結果、5℃の低温環境および50%RHの低湿度環境において、乾燥させた塗膜でも良好な防食性を示すことがわかった。また、塗膜が可とう性を有しているため、低温での衝撃試験後の防食性も良好であることが判明した。

Abstract

A moisture cured one-component polyurethane resin is cured by the reaction of its isocyanate group with moisture in the air or adsorbed water on the substrate. This curing system was contrived in Germany. And, it had good protective performance of this coating system for more than 20 years demonstrated through practical applications.

From our studies on curing mechanism and protective performance, we found that the coating film dried at a temperature as low as 5℃ and at a humidity as low as 50% RH showed excellent protective performance. Protective performance of the coating film after low temperature impact resistance test was also proved to be good because of its flexibility.

1. はじめに

鋼構造物の防食に、経済性と便利さから塗装が多く使われている。防食塗料下塗の代表例として一般的に使用されているのが、エポキシ樹脂を主成分としたエポキシ樹脂塗料下塗や、変性エポキシ樹脂塗料下塗である。それらの防食性は良好であるが、塗料形態が二液であること、低温での硬化が遅いという弱点がある。

これらの弱点に対して、空気中の湿気と反応する一液湿気硬化形ポリウレタン樹脂塗料がある。その防食性の実績は、海外では20年以上あるが、十分な塗膜特性を發揮する硬化条件は明確でなく、また良好な防食性を示す理由が明確になっていない。

当社は、独特の一液湿気硬化形ポリウレタン樹脂塗料(以下MC-PURと称す)を開発し、その防食性が優れることを、DNTコーティング技報No.1で紹介した。¹⁾

今回、筆者らはさらに踏み込んで、低温硬化後の防食性を様々な観点から評価したのでここに報告する。

2. DNTコーティング技報No.1のレビュー

2.1 塗膜の硬化乾燥性

MC-PURをポリプロピレン板に乾燥膜厚が100 μ mとなるようエアースプレー塗装し、下記の環境条件(温度・湿度)にて乾燥した。

- 20 ,70%RH
- 20 ,50%RH
- 5 ,85%RH
- 5 ,40%RH
- 2 ,60%RH

次にその塗膜を剥離し、フーリエ変換赤外分光光度計(FT-IR)を用いて塗膜表面を経時で観察し、イソシアネートの反応率を算出した(詳細はDNTコーティング技報No.1参照)。上記各種環境条件でのイソシアネート反応率の経時変化を図1に示す。図1の結果より、いずれの環境条件においても短時間で同等のイソシアネート反応率が得られた。すなわち、今回検討した範囲内にお

いて温度・湿度に影響されず、塗膜が同程度まで反応硬化すると考える。また、低温環境(20 \pm 60%RH)で乾燥させた塗膜表面および裏面のイソシアネート反応率の経時変化を図2に示す。図2の結果より、塗膜表面および裏面において、イソシアネート反応率にほとんど差が認められなかった。これは塗装の際巻き込まれる水分および被塗面に吸着している極微量の水分等により、塗膜裏面においても速やかにイソシアネートが反応しているものと推定される。

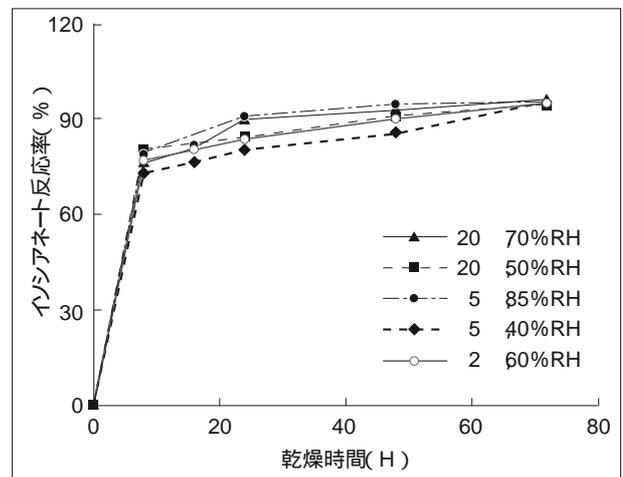


図1 各種環境下における一液湿気硬化形ポリウレタン樹脂塗膜表面のイソシアネート反応率(膜厚100 μ m)

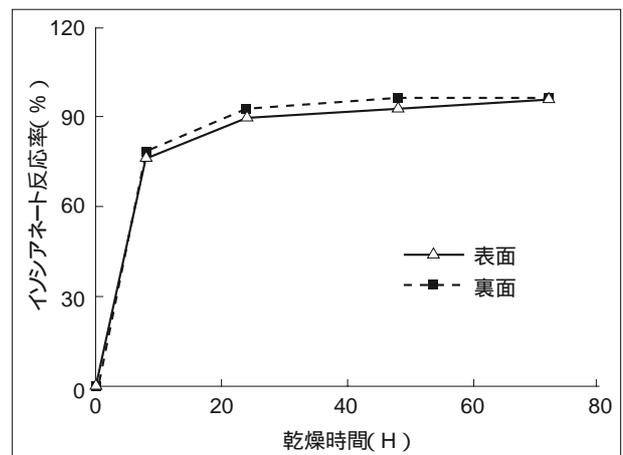


図2 一液湿気硬化形ポリウレタン樹脂塗膜表面および裏面のイソシアネート反応率(20 \pm 60%RH環境)

2.2 塗膜の電気化学的測定

脱脂、研磨したみがき軟鋼板にMC-PURおよび変性エポキシ樹脂塗料(以下EPと称す)を各々、乾燥膜厚が50 μm となるようエアースプレー塗装し、下記の条件(温度・湿度・乾燥日数)で乾燥した後、3%塩化ナトリウム水溶液に浸漬した。

20 ,50%RH ,3日

5 ,50%RH ,3日

5 ,50%RH ,7日

浸漬後の試験片の電気化学的挙動を経時的に測定する目的で、「塗膜下金属腐食診断装置」を用いた。この装置は、カレントインタラプタ法を適用して、試験片に微小電流を印加した後の電位減衰から塗膜成分の抵抗と容量、金属界面の抵抗と容量を分離・測定する電気化学的測定装置である。著者らはカレントインタラプタ法により、塗膜および塗膜下金属界面の防食性を評価できることを、様々な分野で紹介している。^{2)~5)}

MC-PURおよびEPの各々の塗膜を3%塩化ナトリウム水溶液に浸漬し、経時的に塗膜抵抗値および塗膜容量値を測定した結果を、図3および図4に示す。1500時間の浸漬試験期間において、EPは20 50%RH 3日、5 50%RH 7日の乾燥塗膜では、塗膜抵抗値および塗膜容量値とも初期値から変化が認められなかったが、5

50%RH 3日の乾燥では浸漬試験750時間以降で、塗膜抵抗値の低下および塗膜容量値の増加が見られた。これは、5 の低温において3日間の乾燥では塗膜の反応硬化が不十分であるため、浸漬試験の経過にともない塗膜中および塗膜下へ水分が浸透したためと考えられる。これに対し、MC-PURは、いずれの乾燥条件においても塗膜抵抗値および塗膜容量値とも初期値から変化が認められなかった。すなわち、低温、短期間の乾燥においても反応硬化が十分に進行し、健全な塗膜が形成されたものと考えられる。

2.3 結果のまとめ

以上、一液湿気硬化形ポリウレタン樹脂塗料の硬化乾燥性および防食性を中心とした塗膜性能について報告してきたが、これらをまとめると以下ようになる。

各種環境におけるイソシアネート反応率を検討したところ、温度・湿度に影響されず塗膜表面および裏面とも速やかに反応硬化することがわかった。

低温環境・短期間で硬化した塗膜は、変性エポキシ樹脂塗料と比較すると安定した塗膜性能が得られる。塗膜の防食性については、実際に使われている変性エポキシ樹脂塗料と同等の長期防食性を確保できると考えられる。

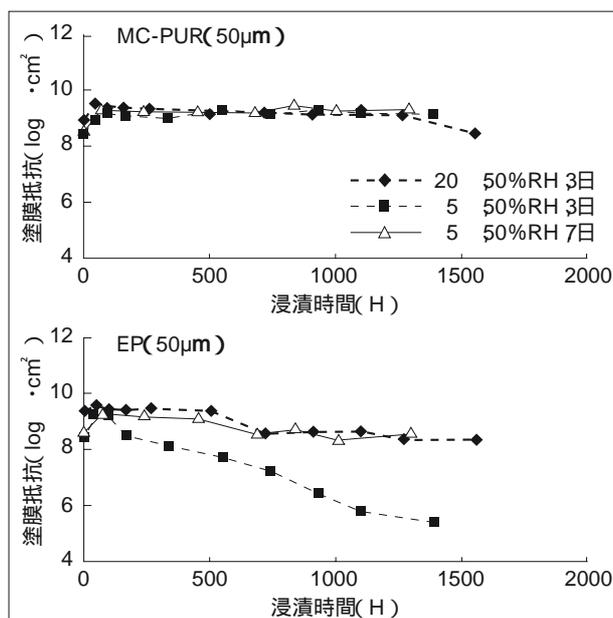


図3 硬化環境と塗膜抵抗(3%NaCl浸漬)

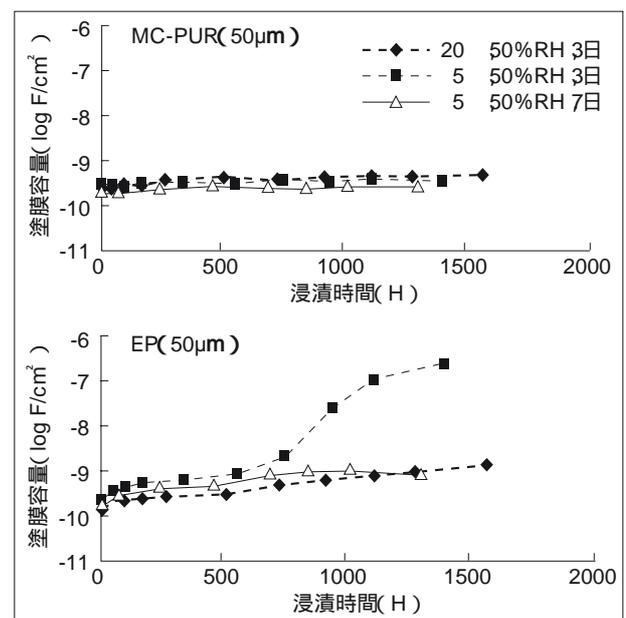


図4 硬化環境と塗膜容量(3%NaCl浸漬)

3. 低温硬化および低温衝撃後の防食性評価

3.1 実験

顔料を配合したMC-PURおよびEPを2.0×70×150mmのサンドブラスト鋼板に、乾燥膜厚が50および100μmとなるようにエアースプレー塗装し、5 50%RH 3日の霧囲気乾燥させた。さらに同じ低温(5 50%RH)の霧囲気中でデュボン式衝撃性試験機を用いて耐衝撃性試験を行い、その後試験片を3%食塩水に浸漬し、経時で前述の「塗膜下金属腐食診断装置」を用いて電気化学的挙動を測定した。

また、上記条件で乾燥し耐衝撃試験後の試験片を、促進耐食性試験(耐塩水噴霧試験および塩水浸漬試験)に供した。

3.2 結果と考察

顔料を配合したMC-PURおよびEPを塗装し、5 50%RH 3日の環境で乾燥させ、さらにデュボン式耐衝撃試験後の塗膜抵抗値の経時変化を図5に、分極抵抗値の経時変化を図6に、分極容量値の経時変化を図7に示す。

図5の塗膜抵抗値経時変化の結果より、常温乾燥では実績のあるEPIは、膜厚が100μmであっても5 での低温乾燥および5 でのデュボン式耐衝撃試験後では塗膜抵抗値は初期の段階から低い値であり、特性を十分に発揮しにくいと考えられる。MC-PURの膜厚が50μmの場合も同様である。一方、MC-PUR 100μmは5 50%RHという低温低湿度条件で乾燥し、さらに5 でのデュボン式耐衝撃試験後であっても、長時間10⁶・m²以上の高抵抗値を示し、防食性が良いことがわかった。デュボン式耐衝撃試験により、塗膜が剥離や割れた形跡は見られず、優れた可とう性を有していることがわかる。

図6の金属界面の分極抵抗値経時変化より、図5の塗膜抵抗値と同じく、低温で乾燥させかつ低温で衝撃試験させたEPIは防食性が発揮しにくく、MC-PURは膜厚が100μmの場合、長時間分極抵抗値を高く維持していることから長期防食性を発揮することがわかった。

図7の結果より、膜厚50μmおよび膜厚100μmのEP、

膜厚50μmのMC-PURはいずれも分極容量値が上昇傾向にあった。分極容量値は、金属界面の水分量に反映されることから上記試験片の金属界面には水分が多く滞っていると考える。この水分は、金属の腐食に大きく影響してくる。一方、膜厚100μmのMC-PURは、分極容量値が初期とほとんど変化していない。これは、金属界面に浸透した水分が少ないことを意味しており、防食性がよいと判断できる。また、塗膜の付着が良好であるため、

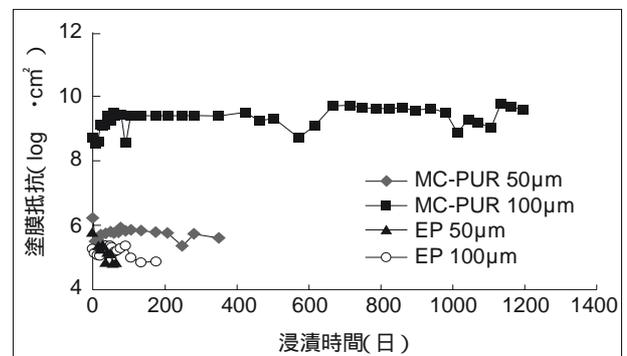


図5 低温での乾燥/衝撃試験後の塗膜抵抗値経時変化(3%NaCl浸漬) (5 50%RH 3日乾燥 1/2 x500gx50cm/5)

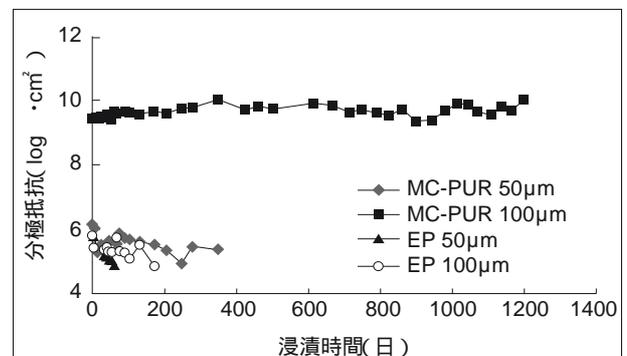


図6 低温での乾燥/衝撃試験後の分極抵抗値経時変化(3%NaCl浸漬) (5 50%RH 3日乾燥 1/2 x500gx50cm/5)

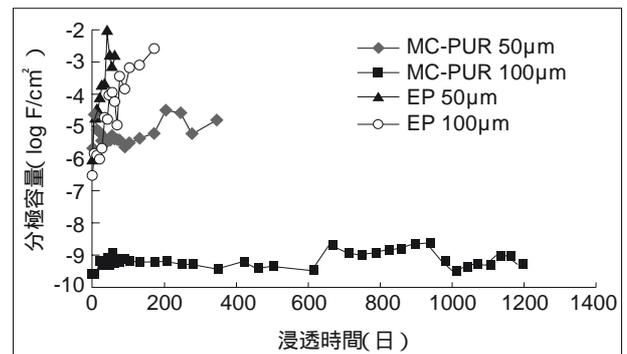


図7 低温での乾燥/衝撃試験後の分極容量値経時変化(3%NaCl浸漬) (5 50%RH 3日乾燥 1/2 x500gx50cm/5)

塗膜下金属界面で浸透した水分が横方向に拡散しないとされる。

図8に、顔料を配合したMC-PURおよびEPを乾燥膜厚が100 μ mとなるよう塗装し、5 50%RH 3日の環境で乾燥させ、さらにデュボン式耐衝撃試験を施した試験片の塩水噴霧試験500時間後および1000時間後の塗膜外観写真を示す。また図9に、MC-PURおよびEPを乾燥膜厚が100 μ mとなるよう塗装し、5 50%RH 3日の環境で乾燥させ、さらにデュボン式耐衝撃試験を施した試験片の塩水浸漬試験500時間後および1000時間後の塗膜外観写真を示す。

MC-PURは、可とう性があり硬化も十分であるため耐衝撃試験によるダメージがほとんどなく、塩水噴霧試験および塩水浸漬試験後もさびの発生もほとんど無く良好な塗膜外観を示した。一方、EPは、硬化が不十分であり、また低温で長時間静置していたため塗膜が見かけ上硬くなり、耐衝撃試験によるダメージが大きく、一部クラック等が発生し、写真で見ると衝撃痕周辺に赤さびが多く発生した。耐衝撃試験によるMC-PURとEPの塗膜ダメージ程度が大きく異なるため、その後の防食性評価結果に大きな相違が生じたと考えられる。

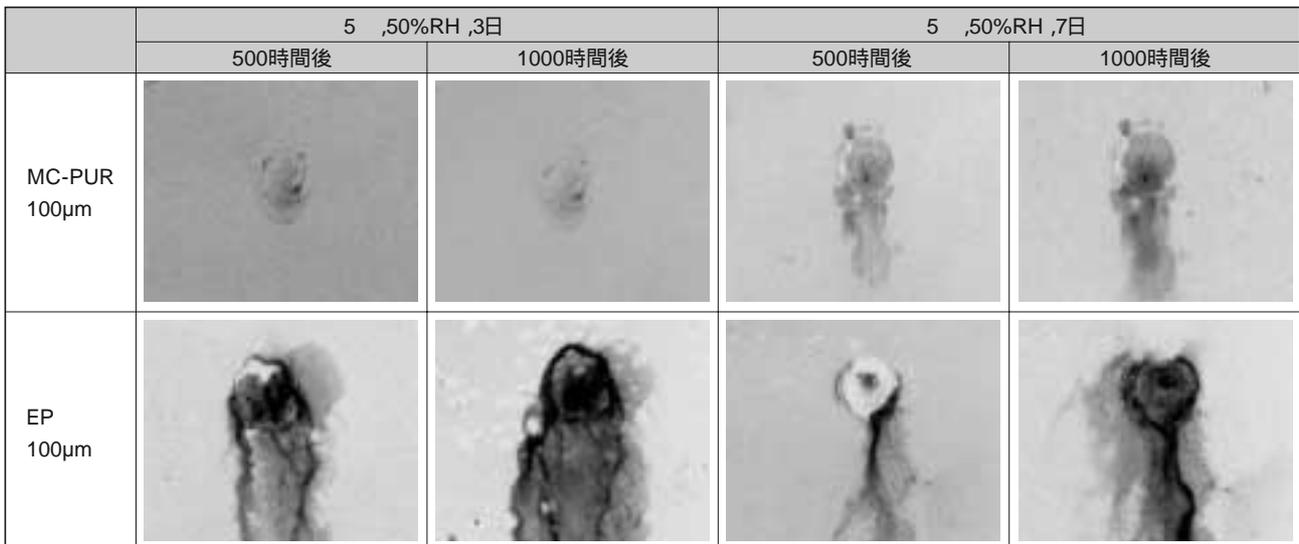


図8 各塗膜100 μ mの低温乾燥低温衝撃後の塩水噴霧試験評価結果(撃芯部 χ 1/2 \times 500g \times 50cm/5)

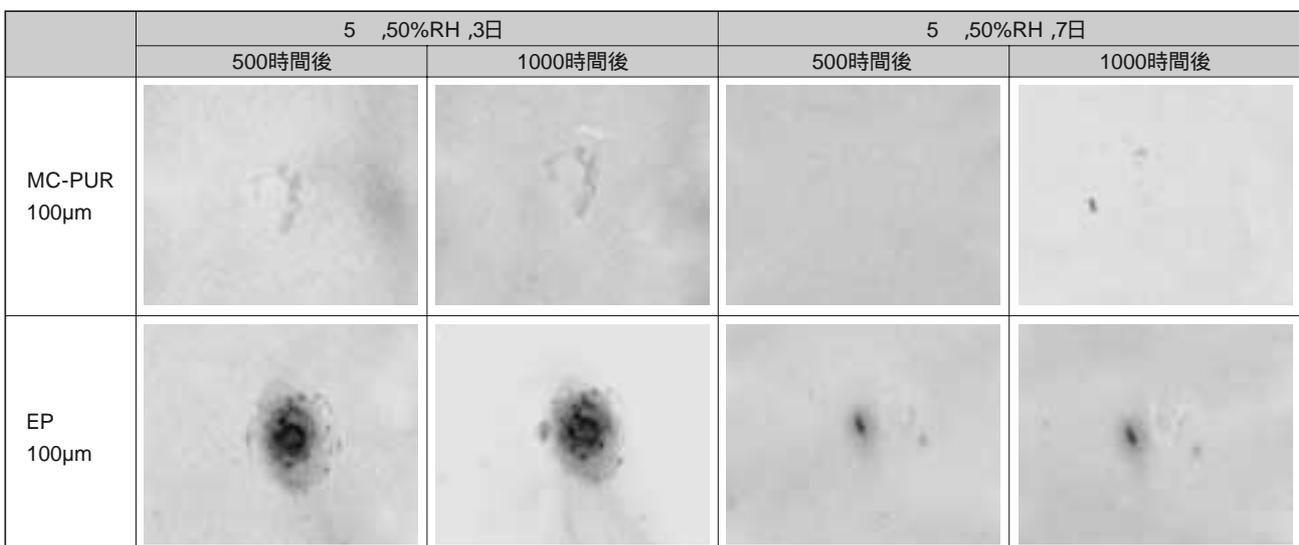


図9 各塗膜100 μ mの低温乾燥低温衝撃後の3%食塩水浸漬試験評価結果(撃芯部 χ 1/2 \times 500g \times 50cm/5)

4. まとめ

一液湿気硬化形ポリウレタン樹脂の低温環境での乾燥および衝撃試験後の防食性を評価して、下記のこと
がわかった。

一液湿気硬化形ポリウレタン樹脂は、5 の低温で乾燥し耐衝撃試験を実施した後も塗膜の付着性が強く、膜自体に可とう性が高いため、ダメージの程度が小さく、塗膜下に浸透する水分量が少ないことがわかった。

従って、金属界面の電気化学的測定を実施した場合でも、長時間にわたり高抵抗値を示し、水分量を反映する容量値も初期とほとんど変化なく、防食性が非常に良好であることがわかった。

参考文献

- 1)前川晶三、山本基弘、木下善博：
DNTコーティング技報 No.1 ,p6(2001)
 - 2)田邊弘往：表面技術 ,45 ,1009(1994)
 - 3)M.Nagai ,T.Taki ,H.Tanabe ,M.Kano：
Proceedings of the Symposium on Advances in
Corrosion Protection by Organic Coatings ,
noda ,Japan ,p199(1997)
 - 4)田邊弘往、永井昌憲：
第99回腐食防食シンポジウム資料 ,腐食防食協会 ,
東京 ,23(1994)
 - 5)永井昌憲、松本剛司：
第25回防錆防食技術発表大会講演予稿集 ,
p85(2005)
-