

# 屋外暴露試験片の表面解析による 二層分離形複合樹脂粉体塗料の耐候性評価

Evaluating Weatherability of Composite Powder Coating with Two Layer Surface Analysing of Outdoor Exposed Test Piece



塗料事業部門 金属焼付塗料事業部  
テクニカルサポートグループ  
Coating Business Division,  
Metal Baking Coatings Department,  
Powder Coating Technical Support Group

北川 将司  
Masashi KITAGAWA

## 要 旨

本報では、二層分離形複合樹脂粉体塗料を含む粉体塗料を塗布した試験片について、硬化塗膜の断面構成の確認と共に、沖縄での屋外暴露耐候性試験(36ヶ月)での塗膜表面状態の解析により、塗膜構成が耐候性に与える影響について検討した。

その結果から、以下のようなことがいえる。(1)二層分離形複合樹脂粉体塗料では、熱硬化形ふっ素樹脂粉体塗料やイソシアネート硬化形ポリエステル粉体塗料と比較して、硬化塗膜表面におけるチタンの検出が少ない(2)二層分離形複合樹脂粉体塗料は、36ヶ月間の屋外暴露試験において、熱硬化形ふっ素樹脂粉体塗料やイソシアネート硬化形ポリエステル粉体塗料を上回る高い光沢保持率を示した。(3)36ヶ月の屋外暴露試験を実施した二層分離形複合樹脂粉体塗料の硬化塗膜では、熱硬化形ふっ素樹脂粉体塗料やイソシアネート硬化形ポリエステル粉体塗料の硬化塗膜よりも、塗膜劣化に伴う多孔質化などの表面状態における変化は軽微であった。

## Abstract

In this report, effect of the coating film composition on the coating weatherability is discussed on cross-sectional observation of the coating film and 36-month-outdoor exposure test results in Okinawa on some kinds of powder coating test pieces including two layer separation type composite resin powder coating.

Main results are as follows. (1) Titanium from the coating film surface of the composite resin powder coating is detected lesser than the thermosetting fluorocarbon and the isocyanate hardening type polyester powder coating. (2) The two layer separation type composite resin powder coating has higher gloss retention than thermosetting fluorocarbon and isocyanate hardening type polyester powder coating in 36-month-outdoor exposure test. (3) The composite resin powder coating surface more slightly changes than the thermosetting fluorocarbon and the isocyanate hardening polyester in the 36-month-outdoor exposure test.

## 1. はじめに

現在、地球規模での環境問題への急速な関心の高まりから、各分野において環境に配慮した商品開発や技術革新が進められている。これは、塗料業界においても決して例外ではなく、従来の溶剤系塗料からVOC (Volatile Organic Compounds:揮発性有機化合物)の含有量が少ない水系塗料、ハイソリッド塗料や粉体塗料への転換が活発になっている。

なかでも、金属外装建材(カーテンウォール)向けのアルミニウム合金材料の表面仕上げには長らく、工場における加熱硬化形塗装が施されてきたが、近年は粉体塗料の適用が検討されており、その研究成果が多数報告されている<sup>1)および2)</sup>。

特に、当社は塗膜表層には顔料を含まない耐候性に優れるふっ素樹脂層、下層には塗膜物性に寄与するポリエステルとふっ素樹脂の混合層で構成される二層分離形複合樹脂粉体塗料を開発しており、その耐候性に関する検討を継続している<sup>3)</sup>。

本報では、硬化塗膜の断面構成を確認するとともに、屋外暴露耐候性試験を実施した塗膜の表面状態を解析して、塗膜の構成が耐候性に与える影響について検討する。

## 2. 実験

### 2.1 試験片の作製

試験片の作製条件を表1に示す。

粉体塗料は、3種類とも白色・つや有りで作製した。

試験片はアルミニウム合金板材A1100Pを素地として6価クロム系化成皮膜処理を施し、所定の膜厚と加熱条件で作製した。

表1 評価対象塗料の概要

評価対象塗料	膜厚(μm)	加熱条件
二層分離形 複合樹脂粉体塗料	60±10	190°C×20分
熱硬化形 ふっ素樹脂粉体塗料	60±10	190°C×20分
イソシアネート硬化形 ポリエステル粉体塗料	60±10	180°C×20分

### 2.2 層構成の解析

層構成の観察は、断面構造および塗膜表面を走査型電子顕微鏡(日立ハイテクノロジーズ社製超高分解能分析走査SU-70型)を用いて実施した。また、塗膜の表面を走査型電子顕微鏡で観察した後、X線回折法(オックスフォード・インストルメンツ社製 電子顕微鏡用分析装置および波長分散型X線分析装置 INCA Energy)を適用して、顔料成分であるチタン元素を分析した。

### 2.3 屋外暴露試験

屋外暴露耐候性試験は、沖縄本島中部に位置する伊計島において2012年から開始して、36ヶ月間実施した。なお、暴露架台は海岸から約20m離れた位置に設置している。

## 2.4 屋外暴露後の試験片に対する表面解析

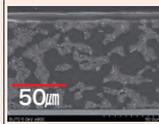
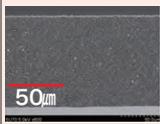
屋外暴露後の試験片を水洗した後、走査型電子顕微鏡で観察を実施した。また、X線回折によって顔料成分であるチタン元素の元素分析についても評価した。

## 3. 結果と考察

### 3.1 層構成の解析結果

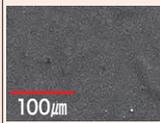
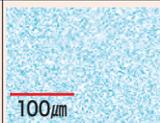
試験片の硬化塗膜の断面を走査型電子顕微鏡で観察した結果を表2に示す。

表2 硬化塗膜の断面観察

評価対象	二層分離形 複合樹脂 粉体塗料	熱硬化形 ふっ素樹脂 粉体塗料	イソシアネート 硬化形 ポリエステル 粉体塗料
走査型 電子顕微鏡 による観察			

また、塗膜の表面を走査型電子顕微鏡で観察し、さらにX線回折法を適用して、チタン元素を分析した結果を表3に示す。

表3 硬化塗膜の表面観察

評価対象	二層分離形 複合樹脂 粉体塗料	熱硬化形 ふっ素樹脂 粉体塗料	イソシアネート 硬化形 ポリエステル 粉体塗料
走査型 電子顕微鏡 による観察			
チタン元素			

二層分離形複合樹脂粉体塗料の硬化塗膜は、表層部に厚さ10 $\mu$ m程度の顔料を含まないふっ素樹脂層、および塗膜下層部に顔料を含んだポリエステルとふっ素樹脂の混合層が形成されており、二層が分離した構

造が確認できた。また、チタン元素は、塗膜表層部には少ないと判断する。

一方、熱硬化形ふっ素樹脂粉体塗料やイソシアネート硬化形ポリエステル粉体塗料の硬化塗膜は全層にわたって、樹脂の中に顔料が均一に分散していることが確認できる。また、塗膜表層部にも、チタン元素が含まれている。

### 3.2 屋外暴露試験結果

沖縄での36ヶ月間の屋外暴露試験をした際の光沢保持率における経時変化を図1に示す。

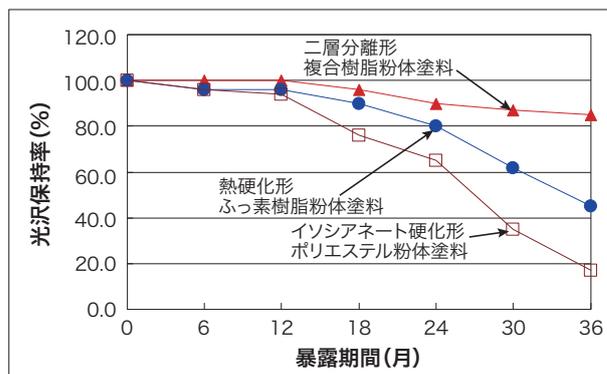


図1 屋外暴露試験における光沢保持率の経時変化

二層分離形複合樹脂粉体塗料の硬化塗膜は、暴露36ヶ月を経過した後も80%以上の光沢保持率を示している。一方、熱硬化形ふっ素樹脂粉体塗料の硬化塗膜は、36ヶ月経過後の塗膜は40%程度の光沢保持率であり、二層分離形複合樹脂粉体塗料と比較すると、低い値となっている。さらには、イソシアネート硬化形ポリエステル粉体塗料の硬化塗膜は24ヶ月経過後で60%程度、36か月経過後では20%以下となり、顕著な光沢低下が認められた。

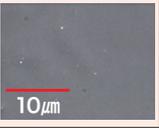
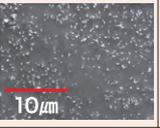
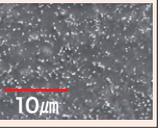
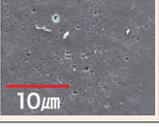
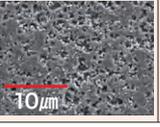
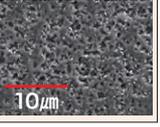
### 3.3 屋外暴露試験後の試験片に対する表面解析結果

そこで、屋外暴露試験後の試験片に対する表面解析を実施すると共に、試験前の試験片の表面解析結果と比較することで、暴露前後の塗膜表面状態の変化について検討した。

### 3.3.1 表面観察結果

屋外暴露前後の塗膜表面を走査型電子顕微鏡で観察した結果を表4に示す。

表4 屋外暴露前後の硬化塗膜表面

評価対象	二層分離形 複合樹脂 粉体塗料	熱硬化形 ふっ素樹脂 粉体塗料	イソシアネート 硬化形 ポリエステル 粉体塗料
屋外暴露前			
屋外暴露 36ヶ月 経過後			

二層分離形複合樹脂粉体塗料の硬化塗膜は、屋外暴露の前後において塗膜劣化に伴う多孔質化などの表面状態における変化が軽微であり、耐候性が優れていると判断する。

一方、熱硬化形ふっ素樹脂粉体塗料とイソシアネート硬化形ポリエステル粉体塗料の硬化塗膜は、屋外暴露によって表面状態が著しく変化しており、酸化チタン顔料粒子の露出や表面の多孔質化が確認できたことから、顕著な塗膜劣化が生じているものと考えられる。

すなわち、上記に示す塗膜劣化の差異が、3.2屋外暴露試験結果で報告している光沢保持率の差となっているものと推定される。

### 3.3.2 表面解析結果

これを裏付けするため、屋外暴露が終了した塗膜表面を水洗した後、X線回折によってチタン元素の元素分析を実施した結果を図2に示す。

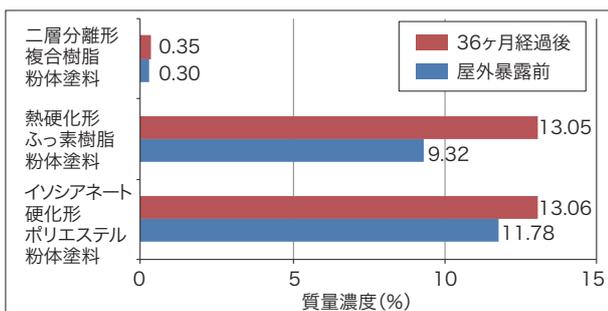


図2 屋外暴露前後の塗膜表面に対する元素(チタン)の分析結果

二層分離形複合樹脂粉体塗料の硬化塗膜は、屋外暴露前におけるチタンの質量濃度が0.30%程度、屋外暴露後は0.35%程度であり、屋外暴露前後での表層におけるチタンの質量濃度の変化は僅かであった。

一方で、熱硬化形ふっ素樹脂粉体塗料やイソシアネート硬化形ポリエステル粉体塗料の硬化塗膜は、屋外暴露前におけるチタンの質量濃度が9.30~11.80%程度であり、二層分離形複合樹脂粉体に比較すると高濃度を示している。さらに屋外暴露後には、チタンの質量濃度が13%程度に増加もしていることが判明した。

よって、後者2種類の塗膜表面には、屋外暴露前から、既に顔料成分が僅かであるが露出していると考えられる。

酸化チタンは、紫外線(400nm以下の短波長)の下で強い酸化力を発して(光触媒反応)、水分存在下で周囲の有機物を分解する。そのため屋外暴露では、酸化チタンが表面に多く分布している熱硬化形ふっ素樹脂粉体塗料やイソシアネート硬化形ポリエステル粉体塗料は、酸化チタンが紫外線と水と接することで顔料周囲の樹脂分解が促進され、顕著な塗膜劣化が生じる。

逆に二層分離形複合樹脂粉体塗料は表面の酸化チタン分布量が僅かである故に、こうした塗膜劣化が軽微であったと推定される。

## 4. まとめ

本報では、二層分離形複合樹脂粉体塗料を含む粉体塗料の硬化塗膜断面や表面状態を解析した結果と屋外暴露試験の結果から、塗膜の断面構成や表面状態が塗膜の耐候性に与える影響を検討した。

結果、以下のことが判明した。

①沖縄での36ヶ月間の屋外暴露試験では、二層分離形複合樹脂粉体塗料の硬化塗膜が80%程度の光沢保持率を示している。

一方、熱硬化形ふっ素樹脂粉体塗料やイソシアネート硬化形ポリエステル粉体塗料の硬化塗膜では、光沢の低下が顕著である。

②走査型電子顕微鏡による表面観察では、屋外暴露試験を実施した二層分離形複合樹脂粉体塗料の硬化塗膜は塗膜劣化に伴う多孔質化などは発生せず、軽微な変化に留まっているのに対し、熱硬化形ふっ素樹脂粉体塗料やイソシアネート硬化形ポリエステル粉体塗料の硬化塗膜は、酸化チタン顔料粒子の露出や表面の多孔質化などの表面状態の顕著な変化が確認され光沢低下の要因となっている。

③すなわち、塗膜表面における偏在する顔料の露出の程度が、光沢保持の差異を生じている可能性が考えられる。

以上より、二層分離形複合樹脂粉体塗料は硬化塗膜の表層に酸化チタン顔料を含まないため、熱硬化形ふっ素樹脂粉体塗料やイソシアネート硬化形ポリエステル粉体塗料に比べ、酸化チタンの表層露出はもとより、樹脂劣化を促進するチタンの表面活性化による樹脂劣化促進をほとんど受けないと考えられる。したがって、過酷な環境での屋外暴露においても、優れた耐久性を示すと判断する。

今後も、硬化塗膜の断面構成やその他の特性を考慮した粉体塗料の耐候性や劣化機構に関する詳細な検討を継続していく予定である。

## 参考文献

- 1) 近藤、鈴木(晃)、後藤：建築用アルミニウム合金材料に対する環境に配慮した加熱硬化形塗装仕様の検討 その2 粉体塗料に関する性能評価：日本建築学会構造系論文集, 77, 677, p1015-1020(2012)
- 2) 近藤、鈴木(誠)、鈴木(晃)：建築用アルミニウム合金材料に対する環境に配慮した加熱硬化形塗装仕様の検討 その3 クロムフリー系化成処理皮膜に施した粉体塗装の性能評価：日本建築学会構造系論文集, 80, 718, p1841-1848(2015)
- 3) 北川、近藤、木口：二層分離型構造をもつ複合樹脂粉体塗料の耐候性評価：日本建築仕上学会2014年大会学術講演会研究発表論文集, p115-118(2014)