

高耐候性塗料の促進劣化試験による性能評価

堀 長 生 青 山 幹

Performance of External Wall Coatings for Weathering Resistance

Nagao Hori Tsuyoshi Aoyama

Abstract

The weather resistances of cold-drying, high weather resistance coatings which have lately attracted attention were estimated through accelerated tests. These coatings may be classified as fluorocarbon and acrylic silicone coating systems.

The accelerated weathering tests were performed using a Sunshine Weather Meter and four other kinds of equipments. As a result of these accelerated weathering tests, it may be said that weathering resistance can be suitably estimated by gloss retention. The acrylic silicone resin's gloss retention is three times higher than a general purpose coating, while a fluorocarbon resin's is still higher. Furthermore, it was found that when comparing hard and elastic types, elastic type is the poorest in weather resistance among all resin base coatings.

概 要

本研究は、最近注目されている常温乾燥形高耐候性塗料の促進劣化試験による耐候性評価を行なったものである。常温乾燥形高耐候性塗料は、ふっ素樹脂系とアクリルシリコン樹脂系塗料に分類されるが、外装用の汎用塗料であるアクリルおよびアクリルウレタン樹脂系塗料も同時に試験をして比較を行なった。促進劣化試験方法は、サンシャインウェザーメータのほか現在提案されている5種類すべての試験法について実施した。

この結果、促進劣化試験を行なった場合の耐候性の評価指標として、光沢残存率が適切であることを提案した。高耐候性塗料の光沢残存率は、汎用塗料に比べてアクリルシリコン樹脂系で3倍、ふっ素樹脂系塗料ではそれ以上あることが確認された。また、硬質と軟質タイプを比較すると、すべての樹脂系の塗料で軟質タイプは、硬質タイプに比べて耐候性が劣ることがわかった。

1. はじめに

近年、活発なウォーターフロント開発や、酸性雨に代表される地球環境悪化の問題など、建築物の耐久性に及ぼす様々な問題点がクローズアップされる一方で、建物の維持保全に係わるコストの低減が指向されていることから、建築物の耐久性向上技術は、ますます重要な技術となっている。このような時代を背景として、外装仕上げ材である塗装材にもより優れた耐候性や保護機能が要求されるようになり、高耐候性が期待できる塗装材が種々開発された。

その中でも、ふっ素樹脂系ならびにアクリルシリコン樹脂系の外装塗装材は、使用量も増加して、現在50を越える銘柄が上市されている。このような高耐候性塗料について、ユーザーである建設業の立場からの評価が必要とされているが、個々の企業における性能評価には限界があることに加えて、耐候性の評価には極めて長い時間がかかるため、促進劣化試験による評価を行なわざるを得ない現状である。しかし、一方でその促進試験方法が統一されていないために、同一の塗料でも試験の方法に

よって評価が異なるといった問題点があった。

そこで、(社)建築業協会では高耐候性塗料の公正な評価を行なうことを目的として、「高耐候性材料評価研究会」を組織し、これらの高耐候性塗料と比較用の汎用塗料について、促進劣化試験方法として提案されている5種類すべての試験を実施した。また、同時に屋外暴露試験を実施して促進劣化との相関について解析を加え、最も適切な促進劣化試験方法を提案することによって、耐候性評価に関するデータが統一されれば、今後の我々の塗料の評価に関する省力化と、信頼性向上につながるものとして期待されている。

この共同研究の中で、当社は、塗料メーカーに対する高耐候性塗料の実態調査を行なうとともに、サンシャインウェザーメータによる促進劣化試験を担当した。

本報告では、促進劣化試験による高耐候性塗料の耐候性について、樹脂間および同一樹脂での銘柄間の評価を行なうとともに、外装用汎用塗料との性能の違いを中心に述べる。また、促進劣化試験による耐候性評価の簡略化を目的とした判断指標の提案をするとともに、各種劣化試験方法による劣化促進度の比較について述べる。

2. 試験方法

2.1 試験対象塗料

試験の対象とした塗料は表-1に示す、いずれも常温乾燥形外装用塗料である。高耐候性塗料として、ふっ素樹脂系とアクリルシリコン樹脂系を選択した²⁾。また、比較用塗料として、外装用に一般に用いられているアクリル樹脂系とアクリルウレタン樹脂系を選定し、合計26社66商品を対象とし、その内の23社33商品について促進劣化試験を実施した。

2.2 試験体

試験体は70×150×3mmの石綿スレート板に、各塗料メーカーが各社の標準仕様に従って上塗りまで塗装後、さらにその上半分に、研究会が市場流通品から入手した上塗りを塗布して作製した。上塗りの色は、白と茶の2色を用いた。また、施工時の温湿度条件が塗膜の耐候性に及ぼす影響を検討するため、塗装直後に低温(5℃)と高温(20℃, 90%RH)で、2週間養生したのも試験体として加えた。

2.3 促進劣化の試験条件

サンシャインウェザーメータによる試験条件は、JIS D 0205(自動車部品の耐候性試験通則)を参考として、表-2に示す条件とした。

2.4 測定および耐候性の評価

促進劣化試験開始後、500, 1,000, 1,500, 2,000, 3,000, 4,000, 5,000, 6,000時間経過毎に表-3に示す項目と方法で塗料の耐候性の経時変化を評価した。試験体はN=1とし、一試験体につきメーカー塗装面と市場流通品塗装面の両方を評価対象とした。また、光沢残存率、色差、促進黄色度、明度は次のようにして求めた。

$$\text{光沢残存率 (\%)} = \frac{\text{試験後光沢度 (60度)}}{\text{試験前光沢度 (60度)}} \times 100$$

$$\Delta E(\text{Lab}) = \{(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2\}^{1/2}$$

ここで $\Delta E(\text{Lab})$ は、Lab系による色差すなわちハンタ一色差を示す。Labと3刺激値(XYZ)との関係は次のようである。

$$L = 10Y^{1/2}$$

$$a = 17.5 (1.02X - Y) / Y^{1/2}$$

$$b = 7.0 (Y - 0.847Z) / Y^{1/2}$$

$$\text{促進黄色度 (D)} = \frac{1.28X - 1.06Z}{Y}$$

$$\text{明 度 (L)} = 10Y^{1/2}$$

3. 試験結果

試験結果のうち、メーカー塗装面における白色の光沢残存率と色差を樹脂毎の平均値で示した経時変化を図-1~6に、同じく茶色の経時変化を図-7~12に示した。サンシャインウェザーメータによる促進劣化試験を行なった結果をまとめると次のようになる³⁾。

(1) 樹脂の種類による耐候性比較

光沢残存率を樹脂の種類毎にみると、フルオロエチレ

表-1 試験対象塗料

区分	種類	タイプ	記号	銘柄数
高 耐 候	ふっ素樹脂系	フルオロエチレン・ビニルエーテル共重合体	硬質 FrH	18社19商品(7社7商品)
			軟質 FrS	12社13商品(9社9商品)
	性 塗 料	フルオロエチレン・ビニルエーテル共重合体、アクリルとのNAD	硬質 FraH	1社1商品(1社1商品)
		フルオロエチレン・アクリルビニルエーテル共重合体	硬質 FsH	1社1商品(—)
性 塗 料	アクリルシリコン樹脂系	フルオロオレフィン共重合体	硬質 FfH	1社1商品(1社1商品)
		エチレン・テトラフロエチレン、ポリプロピレン・エチレンポリビニルアクリレートとの3元共重合体	硬質 Fk1H	2社2商品(1社1商品)
	性 塗 料	アクリルシリコン	硬質 AsH	10社10商品(4社4商品)
			軟質 AsS	4社4商品(3社3商品)
汎 用 塗 料	アクリルシリコン樹脂系	シリコーン変性アクリルウレタン	硬質 SauH	2社2商品(—)
			軟質 SauS	3社3商品(2社2商品)
	性 塗 料	アクリルエポキシシリコン	硬質 SseH	1社1商品(1社1商品)
汎 用 塗 料	アクリル樹脂系	アクリル	硬質 A H	2社2商品(1社1商品)
			軟質 A S	2社2商品(1社1商品)
汎 用 塗 料	アクリルウレタン樹脂系	アクリルウレタン	硬質 AuH	2社2商品(1社1商品)
			軟質 AuS	3社3商品(1社1商品)

注：(—)内は、当社で促進劣化試験を実施した商品数を示す。

表-2 サンシャインウェザーメータによる試験条件

項目	条件	備考
1.メーカー	スガ試験機株式会社	
2.形式	WEL-SUN-DC型	
3.光源	サンシャインカーボンアーク燈	
4.連続点灯時間	60時間	
5.放電電圧	50V (±2%)	
6.放電電流	60A (±2%)	
7.ガラスフィルタ	種類A (JIS B 7753)	使用時間限度2,000時間
8.試料面放射照度	(300~700nm) 255W/m ² (±10%)	
9.ブラックパネル温度	63℃ (±3℃)	槽内温度 乾球: 43~45℃ エアヒーターON
10.湿度	50%RH (±5%)	
11.水の噴射条件	圧力 1.0kgf/cm ² 水量 2.100±100ml/min 時間 60分間照射中に12分間 水質 脱イオン水	実験は、降雨条件より開始 (PH6~8, 2μS/cm以下)
12.試験時間	最大 6,000時間	
13.試料の位置替え	120時間毎に上下の試料を入れ替える	

表-3 測定項目と評価方法

項目	方法
表面状態	汚れ、ふくれ、われ、はがれ等の状況を建設省緑プロ「外装塗り仕上げの劣化診断指針」の一次診断用デグリーに準じて評価
白亜化	セロテープ判定方法に準じて評価
光沢度	「JIS Z 8741」に準じて60度鏡面光沢度を測定し、光沢残存率にて評価
色差	「JIS Z 8730」に準じてXYZを測定し、色差 $\Delta E(\text{Lab})$ にて評価
促進黄色度	「JIS K5400」の9.5に規定された方法にて評価
明度	「JIS Z 8730」に準じてXYZを測定し、明度(L)にて評価

ン・ビニルエーテル共重合体を主材とするふっ素樹脂系(Fr)が最も優れており、次いでその他のふっ素樹脂系(F)とアクリルシリコン樹脂系(As)がほぼ同等で、その他のシリコーン樹脂系(S)、アクリルウレタン樹脂(Au)、アクリル樹脂(A)の順となった。

(2) 硬質・軟質タイプの耐候性比較

白および茶色、各樹脂の種類とも軟質タイプは、硬質タイプに比べて耐候性が劣る傾向が認められた。特に、アクリルシリコン樹脂系(As)の軟質タイプでは、汎用塗料と同じ程度まで光沢残存率の低下が見られた。

(3) 色による耐候性比較

光沢残存率で評価すると、高耐候性塗料および汎用塗

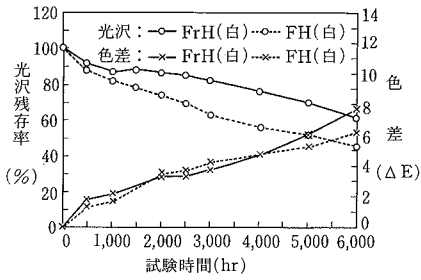


図-1 硬質ふっ素樹脂(白)の結果

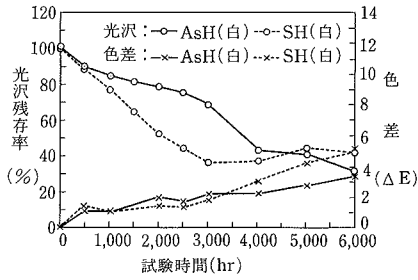


図-2 硬質アクリルシリコン樹脂系(白)の結果

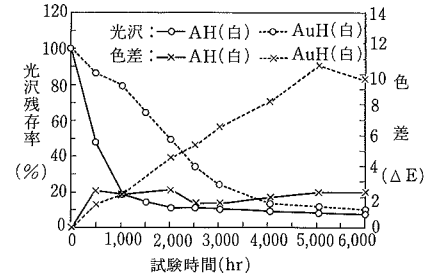


図-3 硬質汎用塗料(白)の結果

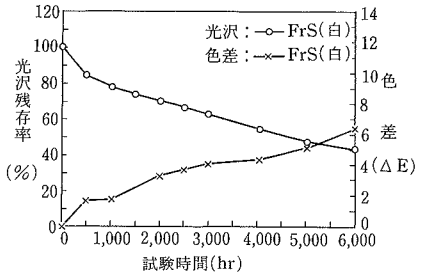


図-4 軟質ふっ素樹脂(白)の結果

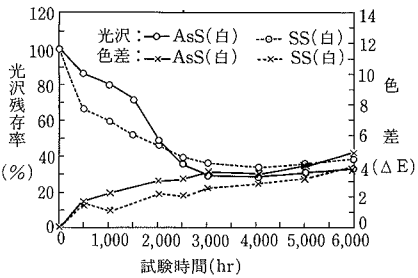


図-5 軟質アクリルシリコン樹脂系(白)の結果

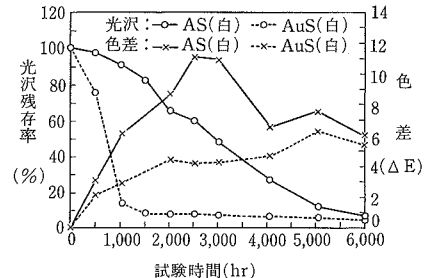


図-6 軟質汎用塗料(白)の結果

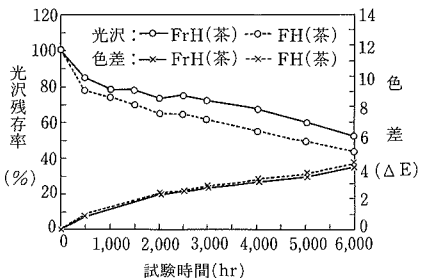


図-7 硬質ふっ素樹脂(茶)の結果

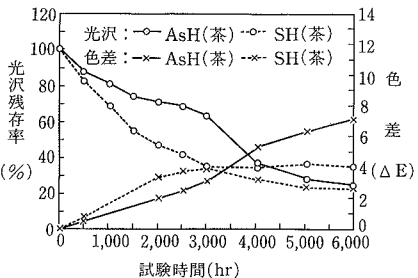


図-8 硬質アクリルシリコン樹脂系(茶)の結果

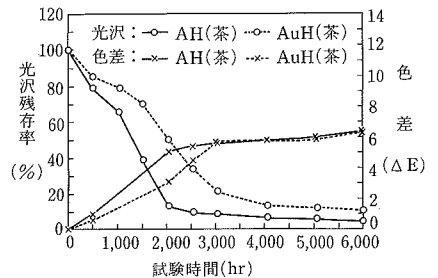


図-9 硬質汎用塗料(茶)の結果

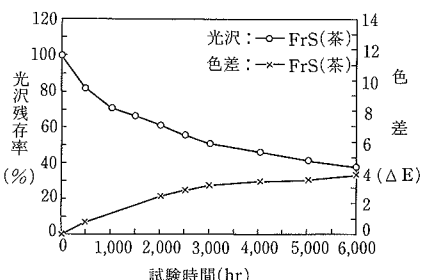


図-10 軟質ふっ素樹脂(茶)の結果

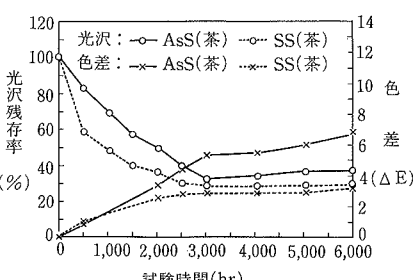


図-11 軟質アクリルシリコン樹脂系(茶)の結果

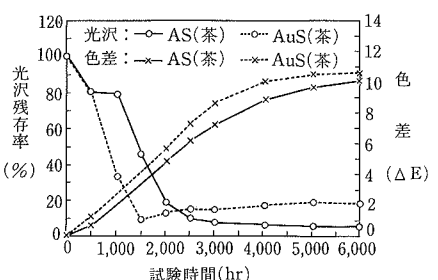


図-12 軟質汎用塗料(茶)の結果

料共に、白色と茶色の間に差は認められなかった。一方、色差における耐候性評価については、試験体が白色の場合、塗膜が劣化して白亜化が生じると、見かけ上の色差が小さくなるという不具合が生じた。そこで、茶色の色差で樹脂別に評価すると、Fr=F=S<As<Au=Aの順となった。

(4) 施工条件の差による耐候性比較

メーカ塗装面と市場流通品塗装面を比較すると、耐候性に有意差は認められなかった。施工条件の差(低温および高湿)による塗膜の耐候性への影響は、今回行った試験の条件の範囲では、特に大きな影響は認められな

かった。

(5) その他の劣化現象

サンシャインウェザーメータ試験によって発生した劣化現象では、ふくれ・われ・はがれはほとんど発生しなかった。一方、白亜化は多く認められたが、粉状物が手につく程度であるデグリー3以上の白亜化は、Frでは全く認められなかった。Asでは、4,000~6,000時間でデグリー3以上の白亜化が認められた商品も一部に認められた。AおよびAuは、1,000~2,000時間ですべて白亜化がデグリー3以上となった。

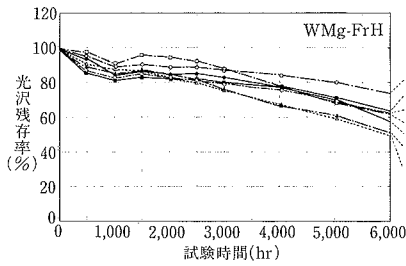


図-13 光沢残存率の経時変化 (FrH)

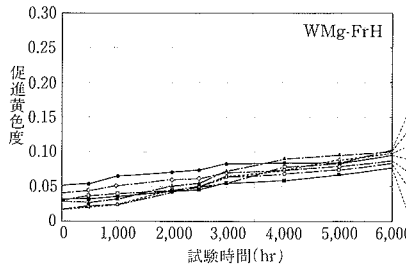


図-14 促進黄色度の経時変化 (FrH)

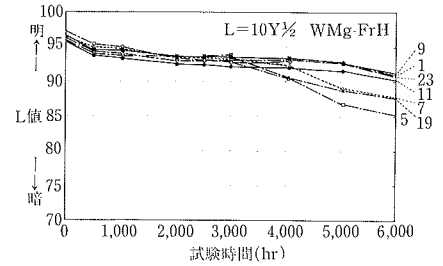


図-15 明度の経時変化 (FrH)

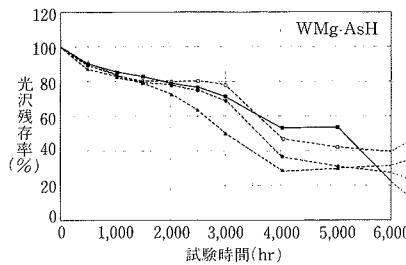


図-16 光沢残存率の経時変化 (AsH)

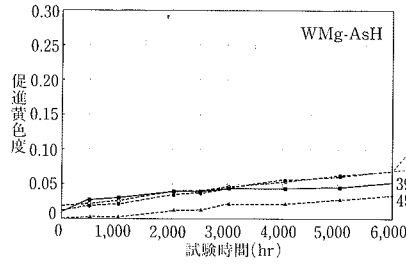


図-17 促進黄色度の経時変化 (AsH)

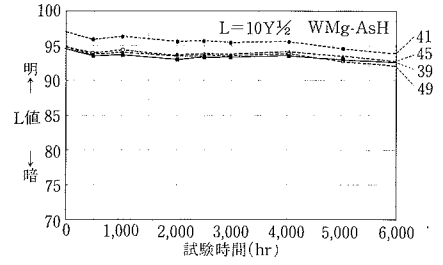


図-18 明度の経時変化 (AsH)

4. 考察

4.1 耐候性の評価指標の提案

促進劣化試験を実施したときに、どのデータをもって耐候性の評価指標とするかを決定することは極めて重要なテーマである。今回も、汚れ・ふくれ・われ・はがれ・白亜化などの表面状態の観察と、光沢度および色の三刺激値を測定しデータとした。判断基準としては、すべての結果を総合的に判断するのが当然望ましいことではあるが、できるだけ簡略化し、かつ公正な判断ができないかを検討した。

促進劣化試験においては、屋外の暴露試験と条件が異なるために汚れ・ふくれなどといった現象が起りにくく、白亜化についても試験体の色彩によっては同じ樹脂系の塗料であっても発生が大幅に変わることがわかった⁴⁾。また、このような耐候性の評価指標としては、定量化したデータを用いるのが望ましく、光沢残存率、色差、促進黄色度、明度のデータの中から適切なものがないか検討することとした。

これら定量化されたデータの内、色差については前に述べたように白色の供試体の場合、塗膜の劣化にともない白亜化が生じると、見かけ上の色差が小さくなることがあり、色差の値と劣化程度の相関がなくなる場合があるのでその他の評価方法について検討した。図-13は、FrH について光沢残存率の経時変化を示したものである、図-14は、同じく促進黄色度、図-15は、明度の経時変化を示した。一方、図-16~18には、AsH の同様の測定値を示した。FrH においては光沢残存率が60%程度のときの促進黄色度は0.10で、明度は88程度であるのに対して、AsH では、光沢残存率が30%に低下したときの促進黄色度は0.05で、明度は93と、今回行なった試験の範囲では、光沢残存率と促進黄色度、明度の間には相関

性がなく、光沢残存率が低下しても促進黄色度と明度は一定の値を示していることから、耐候性の評価指標として適切でないと考えられ、促進劣化試験における耐候性評価は、光沢残存率によれば、その指標が得られるものと考えられる。

4.2 樹脂別の耐候性の差異

樹脂別の耐候性の差異を、サンシャインウェザーメータによる促進試験結果から考察する。図-19は、Fr の硬質タイプと軟質タイプを比較した図である。平均的には、軟質タイプは、硬質タイプに比べて耐候性は劣るが、それは、商品によってばらつきが認められ、軟質タイプの最も耐候性の良いものは、硬質タイプの最も耐候性の悪いものと同程度であった。硬質・軟質タイプで耐候性に差異が生じた原因は、Fr 塗料の軟質化が、樹脂の改質によるものではなく、硬化剤のイソシアネートを硬質タイプよりも2~5倍多くすることによって軟質化を図っているために、ふつ素樹脂量の差が耐候性の差となって現れたと考えられる⁵⁾。したがって現状では、本来の高耐候性を期待する部位では、硬質タイプの適用が賢明である。

次に、図-20は、As の耐候性を比較した図である。As では、Fr より軟質タイプと硬質タイプの耐候性の差が顕著に表れている。軟質タイプでは、3,000時間経過後は、光沢残存率がほぼ横ばいとなり塗膜がすでに劣化していることを示している。商品間のばらつきを見ると、Fr とは異なり促進劣化試験の初期においてはばらつきが小さいのに、試験時間が経過するにつれてだんだんと商品間の耐候性に差が生じる傾向が見られた。この原因は、Fr は、イソシアネートを硬化剤として、主剤と硬化剤の比率が各塗料メーカーのノウハウとなっており、この架橋比率が耐候性に大きな影響を及ぼしているために、塗料樹脂本来の耐候性能の差が、初期から商品間のばらつきとして現れたと思われる。一方、As では、硬化剤が触媒で

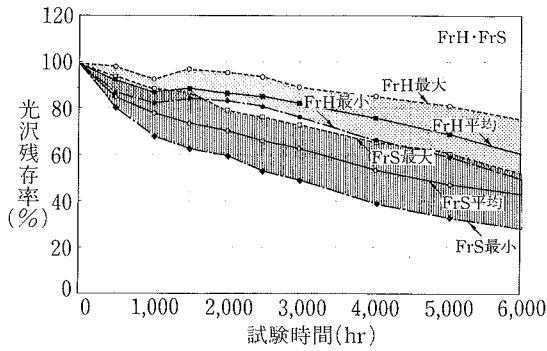


図-19 光沢残存率の経時変化 (SWM)

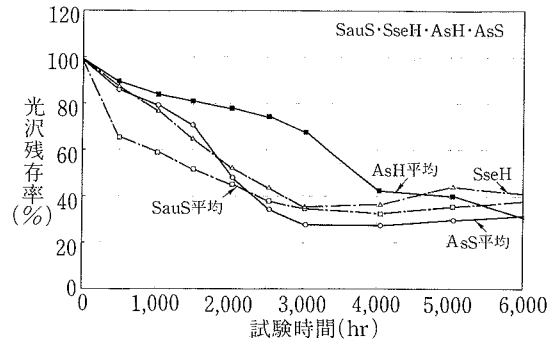


図-22 光沢残存率の経時変化 (SWM)

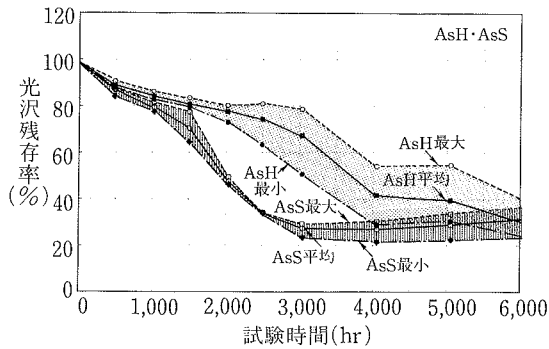


図-20 光沢残存率の経時変化 (SWM)

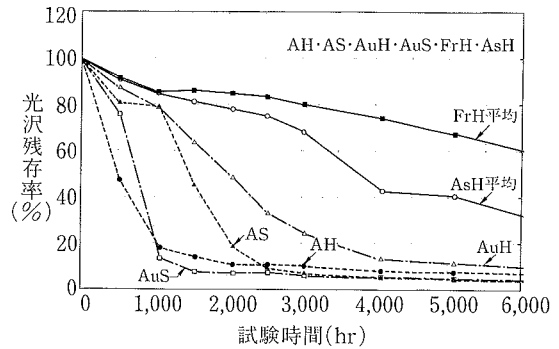


図-23 光沢残存率の経時変化 (SWM)

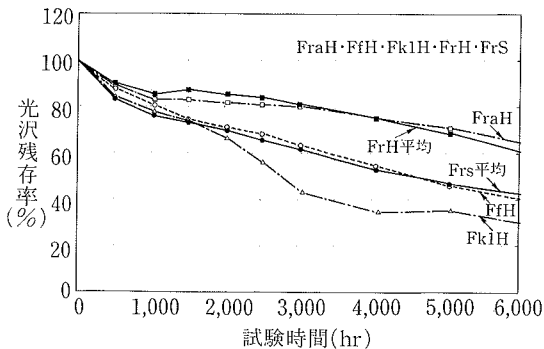


図-21 光沢残存率の経時変化 (SWM)

あるため、主剤と硬化剤の比率が多少変動しても塗膜性能にはあまり影響がなく試験開始初期の商品間のばらつきが小さいが、顔料の分散の程度や顔料の選択、紫外線吸収剤などの添加剤の差異によって、試験時間が経過するにつれて商品間の耐候性に差が生じたものと推察される。

図-21は、ふっ素樹脂系塗料の光沢残存率について比較をしたものである。これらは、すべて同じ耐候性を有しておらず、現状では、FrおよびFraがふっ素樹脂系塗料の代表といえる。

シリコン系塗料の耐候性を比較すると、図-22よりAsHのみが高耐候性塗料といえる性能を示している。

図-23は、外装用汎用塗料と高耐候性塗料の耐候性比較を行なったものである。明らかにふっ素樹脂系およびアクリルシリコン樹脂系は耐候性に優れている結果が得られた。本実験において、光沢残存率が20%以下となる

とすべての供試体において白亜化がデグリー3以上となっていることを確認したことから、光沢残存率が20%となった段階で塗膜は劣化したと判断できる。一方、促進劣化試験を行なって、光沢残存率の経時変化を見ると、光沢残存率が急激に低下する変曲点が見られるのが通例である。サンシャインウェザーメータによる劣化試験が、実際に屋外に適用した場合の何年に相当するかは早計に結論が出せない問題であるが、汎用塗料のアクリル系が500時間から、アクリルウレタン系が1,000時間から急激に光沢の低下が見られるのに対して、アクリルシリコン樹脂(AsH)系では、3,000時間まであまり光沢の低下が認められず、ふっ素樹脂(FrH)系においては6,000時間を経過しても変曲点が見られなかったことから、アクリルシリコン樹脂系塗料で汎用塗料の3倍、ふっ素樹脂系塗料ではそれ以上の期間、光沢を保持していることが確認された。

4.3 人工促進劣化試験機による促進性の比較について

今回、各社で行なった促進劣化試験方法は、サンシャインウェザーメータ(SWM)の他、デューサイクルサンシャインウェザーメータ(DSWM)、キセノンウェザーメータ(XWM)、高エネルギー紫外線ウェザーメータ(SUV)、デューパネルウェザーメータ(DPW)の計5種類である。

図-24~29は、同一樹脂塗料の供試体を各々異なる促進劣化試験機で試験を行なったときの光沢残存率の経時変化を示したものである。各種の促進試験方法の促進性について比較すると、DSWM>SUV>DPW≧SWM>XWMの順となる。図-30は、各種促進劣化試験

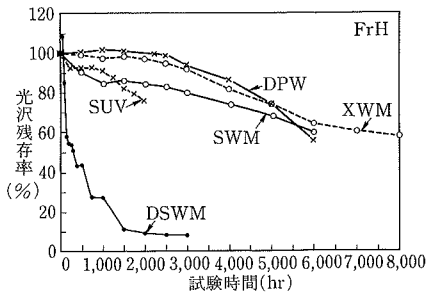


図-24 各種促進劣化試験による結果 (FrH)

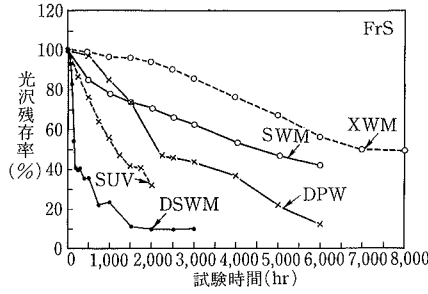


図-25 各種促進劣化試験による結果 (FrS)

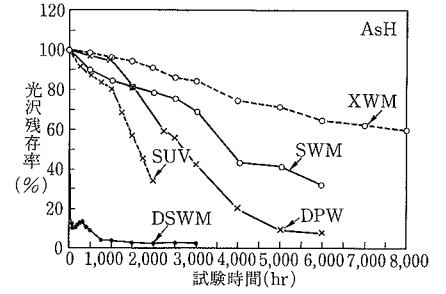


図-26 各種促進劣化試験による結果 (AsH)

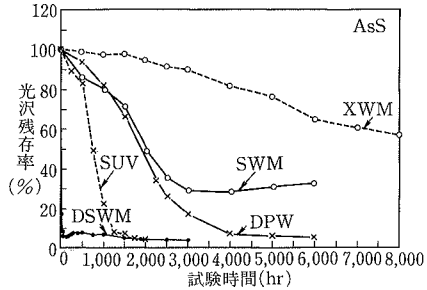


図-27 各種促進劣化試験による結果 (AsS)

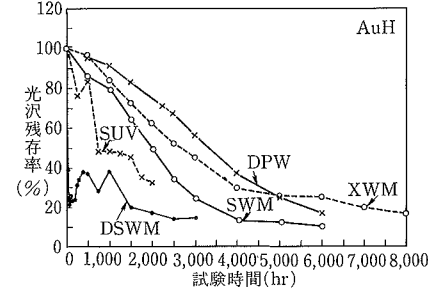


図-28 各種促進劣化試験による結果 (AuH)

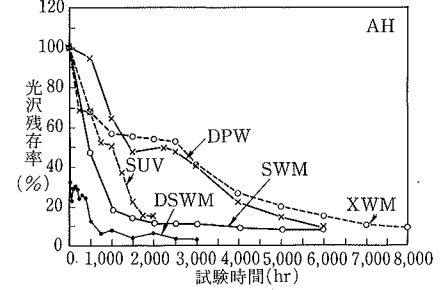


図-29 各種促進劣化試験による結果 (AH)

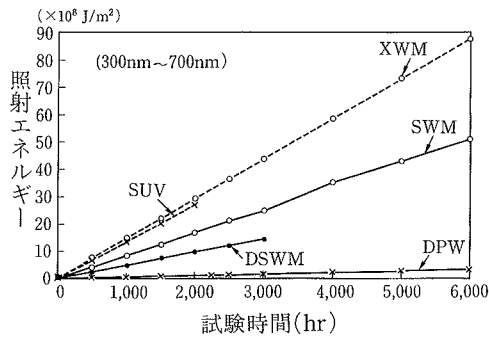


図-30 各種促進劣化試験方法の照射エネルギー

機の試験時間と照射エネルギーの関係を示したもので、照射エネルギーの大きさが劣化促進性と比例していないことがわかる。これは、各促進劣化試験機の光の波長域や温湿度条件などの相違によるものと推察される。

どの劣化促進試験方法が最適かを決定するためには、促進性が大きいことはもちろんであるが、劣化の状況が屋外暴露を行なった場合と相関があることや、試験の再現性が高いこと、またできるだけ機械の操作性やメンテナンスが容易なことなどが求められ、今後、屋外暴露試験の結果を待って提案するのが適切と思われる。

5. まとめ

外装用常乾形高耐候性塗料のサンシャインウェザーメータによる促進劣化試験を行なった結果次のようなことがわかった。

① 促進劣化試験を行なった場合の耐候性評価指標は、光沢残存率を適用するのが最も適切である。

② ふっ素樹脂系塗料には、5種類のベース樹脂があ

り、この樹脂の違いによって耐候性に差があることがわかった。このなかで、フルオロエチレン・ビニルエーテル共重合体とこの共重合体とアクリルとのNADをベースとする2種類のふっ素樹脂系塗料が最も耐候性に優れていることがわかった。

③ シリコン系塗料には、3種類のベース樹脂があり、アクリルシリコン樹脂塗料が最も耐候性に優れていることがわかった。

④ 外装用汎用塗料として用いられているウレタン樹脂塗料に比べて、高耐候性塗料の光沢残存率は、アクリルシリコン樹脂系で3倍、ふっ素樹脂系塗料ではそれ以上あることが確認された。

⑤ 硬質タイプと軟質タイプを比較すると、すべての樹脂系の塗料で軟質タイプは耐候性に劣ることが確認された。

参考文献

- 1) 岩井：外壁用塗料の耐候性能評価に関する研究 (その1), 日本建築学会大会学術講演梗概集, p. 301~302, (1991)
- 2) 松橋, 他：同題(その2), 日本建築学会大会学術講演梗概集, p. 303~304, (1991)
- 3) 堀, 他：同題 (その6, 7), 日本建築学会大会学術講演梗概集, p. 311~314, (1991)
- 4) 矢野, 他：同題 (その4, 5), 日本建築学会大会学術講演梗概集, p. 307~310, (1991)
- 5) 青山, 堀：常温硬化型弗素樹脂塗料に関する研究, 大林組技術研究所報, No. 33, p. 57~61, (1986)
- 6) 渡邊, 他：外壁用塗料の耐候性能評価に関する研究 (その8~12), 日本建築学会大会学術講演梗概集, p. 315~324, (1991)