

人造大理石の黄変と発生要因

高橋 晃一郎 小川 晴果

Yellowing of Reconstituted Stone and Outbreak Factors

Koichiro Takahashi Haruka Ogawa

Abstract

Organic reconstituted stone is used to make kitchen tops in countries outside Japan, it is often used for the flooring and inner walls of buildings. As organic reconstituted stone contains polymer resin, it may discolor to a yellowish hue because of external factors such as ultra-violet light and heat. At some construction sites, organic reconstituted stone became yellow. We conducted tests to investigate the causes of yellowing, prevention methods, and possibilities of further yellowing by replicating the process and performing chemical analysis. We found that long-term exposure to water and heat changes the chemical components and leads to the formation of chromophores having a conjugated double bond and auxochromes having a hydroxyl radical. We also found that yellowing was limited to depths of less than 100 μm from the surface grinding and polishing may remove and prevent further yellowing.

概要

国内ではキッチンの天板など建材以外の用途に使用されている有機系人造大理石であるが、海外では建物の床や内装壁などに多用されている。有機系人造大理石はその組成に高分子樹脂を含むため、条件によっては黄変し美観を損なう場合がある。こうした有機系人造大理石の黄変は天然石に比べ非常に複雑で、紫外線や熱など様々な外的要因と素材中の極微量成分との反応でも引き起こされる可能性がある。実際に一部の施工現場では、床に使用された有機系人造大理石の表面に長期にわたり養生材が敷設され、それを撤去した直後から黄色が発生した。そのため、こうした黄変の発生原因ならびに黄変の除去方法や再黄変性について、再現実験と化学分析により検証を行った。その結果、黄変は水と熱に長期間曝されることにより化学組成の変化が生じ、二重結合を有する発色団と水酸基を有する助色団の生成が、原因であることが判明した。また、黄色は表面から100 μm 以下までの層に限定されており、この部分を研磨除去することで変色の再発がないことが確認された。

1. はじめに

有機系人造大理石(以下、人造大理石)は、日本では主にキッチンの天板などに多用されているが、その種類は多く、意匠性が優れていることや強度が高いことから海外の建築では床材や壁材として広く使用されている。

しかしながら、人造大理石はその構成成分に不飽和ポリエステルやアクリルなどの樹脂やメーカー独自の様々な配合による添加剤などを使用しており、これらが極微量含まれているだけでも、紫外線や熱、水、酸素などの様々な外的要因により劣化が起きやすく、天然石に比べそのメカニズムも非常に複雑である。なかでも黄変は有機系材料では最も多く発生しやすい劣化現象の一つである。床に敷設された人造大理石上の養生材を撤去した直後から黄変する現象が確認された例があり、その原因究明と最適な除去方法の確立が必要となった。そこで、本報では実際に使用された人造大理石を用い、各種劣化要因による黄変の再現、化学分析による黄変原因の特定、さらに過酸化水素水や表面研磨による黄変除去の可能性と黄変の再発について検証した結果を報告する。

2. 人造大理石の概要

2.1 人造大理石の種類と特徴

人造大理石は、使用されている樹脂に着目すると以下の3種類に大別される。

- ・不飽和ポリエステル系人造大理石
- ・ビニルエステル系人造大理石
- ・アクリル系人造大理石

一般に、不飽和ポリエステル系人造大理石とビニルエステル系人造大理石は強度が高く、耐薬品性や耐溶剤性に優れているが、長期耐久性という点では劣化しやすく、耐候性や耐熱性の評価では、変色が大い傾向がある。これらに対してアクリル系人造大理石は強度面ではほぼ同等で、耐候性や耐熱性に優れ外観が変化しにくい特徴を有するが、非常に高価であるためキッチンの天板やバスタブなどの用途に限定されている。

2.2 人造大理石の組成

今回、黄変が発生した人造大理石は海外製の不飽和

ポリエステル系人造大理石であり、詳細な配合比などは公開されていないが、Table 1に主な構成成分を示した。一般に国内で製造される不飽和ポリエステル系人造大理石と比較して、無機の骨材成分が非常に多く、樹脂成分は少ないのが特徴とされている。また、弱点である紫外線による劣化を防ぐため、予め紫外線吸収剤が添加されている。

2.3 人造大理石の黄変発生状況

発生した黄変のパターンは大きく2種類に分けられる。Photo 1に見られるような全面型黄変とPhoto 2に見られるような額縁型黄変である。

2.4 人造大理石の黄変発生原因の仮定

床の構成断面をFig. 1に示す。

人造大理石を施工後、表面保護用の養生材(プラスチックシート、プラスチックベニヤ、合板)が数ヶ月に亘り敷き詰められていた。

養生材を撤去した時、人造大理石と養生材との間には水で濡れていた。工事中に下地モルタルやコンクリートなどに含まれていた強アルカリ性の水分が目地部を介して表面上昇し、人造大理石と養生材との間で結露し、高温下で長期間接触していた可能性があり、そのため黄変したものと仮定した。

3. 促進劣化試験による黄変の再現

3.1 試験目的

人造大理石に発生した黄変が2.4で仮定した原因によるものか、他の要因によるものかを含めその発生要因を推定し、促進劣化試験により再現することを目的とする。

3.2 試験計画

3.2.1 試験体の作製 Table 2は実際に黄変が発生した人造大理石の一覧であり、これらを試験に供した。製品の基本組成は各社共通の原料を用いており、Table 1に示された顔料以外はほぼ同じである。試験には未黄変の新しい人造大理石を使用した。

3.2.2 試験方法 人造大理石の黄変には「熱」「アルカリ性の水分」が影響したとの仮定より、これらの要因の影響が確認出来るように試験を計画した。

(1) 気中熱劣化試験 人造大理石を20℃および60℃の気中に14日間放置し、変色の目視観察ならびにb*(黄色度を表すクロマティックネス指数)の試験前後の値を測定し、その変化量Δb*を算出する。

(2) 水中およびアルカリ水中(pH11~12)浸漬試験

人造大理石を20℃および60℃の水中またはアルカリ水中(セメント上澄み液pH11~12)に14日間浸漬し、変色の目視観察ならびに色差測定を行う。

(3) 促進耐候性試験 JIS K 7350-2(プラスチック—実験室光源による暴露試験方法—第2部:キセノンアー

Table 1 人造大理石の構成成分
Component of Reconstituted Stone

素材	成分	割合
樹脂	不飽和ポリエステル, スチレン, 紫外線吸収剤	微量
添加物 1	反応促進剤, 触媒, シラン	微量
添加物 2	骨材, フィラー, 顔料	多量



Photo 1 全面型黄変
Full-scale Type Yellowing

Photo 2 額縁型黄変
Frame Type Yellowing

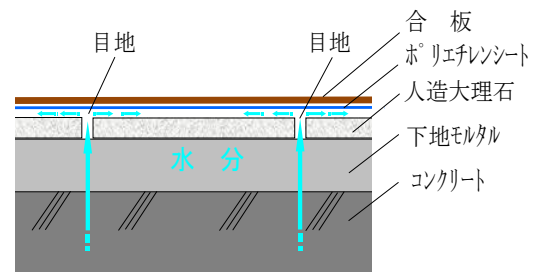


Fig. 1 床の構成断面図
Cross Section of the Floor

Table 2 試験に使用した人造大理石一覧
List of Reconstituted Stones for Testing

No.	種類(色)	製造メーカー
1	Luce Pura(白)	A社
2	Virgo(白)	B社
3	Luce Pura(白)	B社
4	Virgo(白)	C社
5	Luce Pura(白)	D社
6	Luce Pura(白)	E社

クランプ)(対応国際規格ISO4892-2)に準じて、キセノンウェザーメータ(アトラス社製Ci4000)を2時間(102分光照射/18分光照射+水スプレー)1サイクルとして、300時間(150サイクル)まで稼働させ、人造大理石に発生する変色の有無を目視観察ならびに黄色度の変化量Δb*により評価する。

3.3 評価方法

黄変の度合いを数値化するため、分光測色計(旧ミノルタ社製CM-2002)にてb*を測定する。

測定点は1試験体について決められた3箇所のb*の変化を測定し、その平均値で評価する。初期のb*に対して値

が大きくなる ($\Delta b^* > 0$) と黄色味が強くなることを示す。

3.4 試験結果および考察

3.4.1 熱、水、アルカリ水の影響 Fig. 2に示すように気中にて60℃で14日間加熱した試験体は、20℃で処理した場合と同様、 Δb^* は1以下であり目視でも黄変は確認されなかった。これに対して、Fig. 3, Fig. 4に示すように60℃の水やアルカリ水に14日間浸漬した全ての試験体において、 Δb^* は1.5~4.3となり20℃の場合と比べ顕著な差が見られ、目視観察でも黄変が確認できるようになった。また、Fig. 3, Fig. 4の結果より、アルカリ水の影響について、水との有意差は特に認められなかった。これらの結果から、人造大理石の黄変は熱と水が共存した条件下でのみ発生し、樹脂部の加水分解が熱により促進され生じた可能性が高いことが示唆された。

3.4.2 紫外線の影響 Fig.5はキセノンウェザーメータによる促進劣化後の Δb^* を示したものである。200時間を経過した時点で人造大理石の Δb^* は約-1.2~0.4, 300時間では約-0.6~1.0, で、目視でも黄変は確認されなかった。そのため、黄変の発生に紫外線の影響を受けていないことが確認された。

4. 化学分析による黄変発生メカニズムの推定

4.1 試験目的

黄変の再現試験により、熱や水の劣化要因が素材中の化学組成にどのように影響を与え、黄変が発生することになったかを化学分析により裏付けることを目的とする。

4.2 試験計画

4.2.1 試験体の作製 実際に黄変した人造大理石と未黄変のものを入手し、分析に供した。

4.2.2 試験方法

(1) 表面観察 デジタルマイクロスコープにより、黄変した人造大理石の変色部位や変色の深さを断面方向から観察した。

(2) 人造大理石中の構成元素と結晶性物質の確認

黄変および未黄変の人造大理石について樹脂部の構成元素に差異がないかを確認するため、EPMA(電子線マイクロアナライザー)法により定性分析を行った。また、X線回折法により人造大理石全体に含有する結晶性物質の定性分析を行った。

(3) 人造大理石の樹脂部の化学構造分析 樹脂部について、黄変を引き起こす化学構造の変化を調べるためFT-IR(フーリエ変換赤外分光光度計)により分析を行った。観察は試験体表面の付着物の影響を除くため、2-プロパノール(IPA)により洗浄し、分析上で障害となる試験体中の珪砂やフィラーの影響を避けるため、マイクロサンプリング法にて樹脂部のみを採取して顕微透過法により観察を行った。

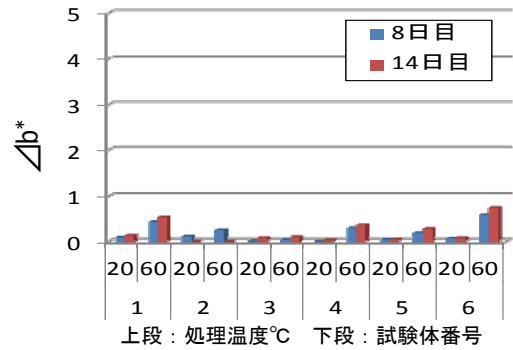


Fig. 2 気中熱劣化試験結果
Heart Deterioration Test in the Air

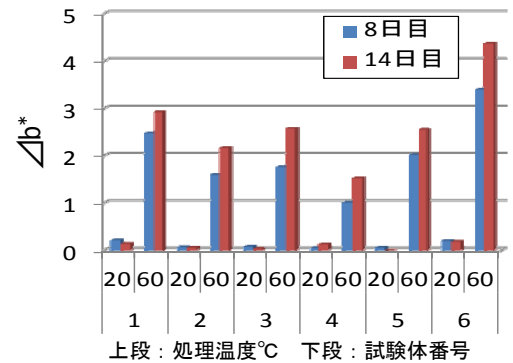


Fig. 3 水中浸漬試験結果
Immersion Test in the Water

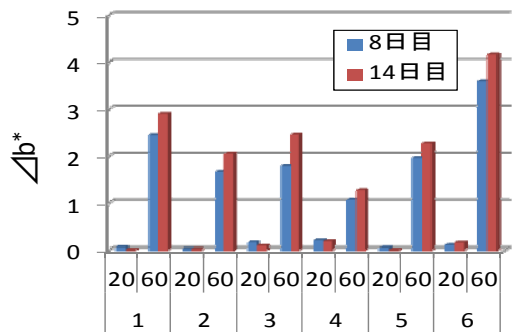


Fig. 4 アルカリ水中浸漬試験結果
Immersion Test in the Alkaline Water

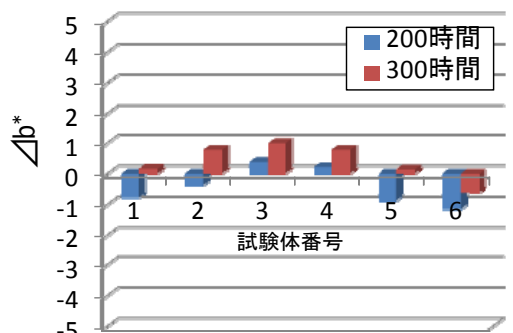


Fig. 5 促進耐候性試験結果
Weathering Resistance Test by XWOM

4.3 試験結果および考察

4.3.1 黄変の発生状況 Photo 3に示すように骨材自体には変色は見られず、表面から約100 μ mの深さまで樹脂部が黄変し、表面側ほど黄変が顕著であった。よって、黄変は樹脂部の外部因子との接触により表面から生じていると考えられた。

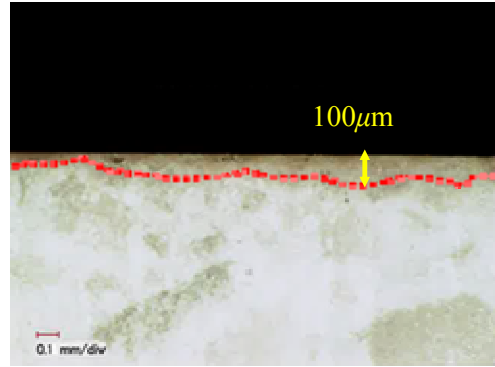


Photo 3 黄変人造大理石の断面拡大図(×32)
Enlarged Section Photograph of the Yellowed Reconstituted Stone (×32)

4.3.2 人造大理石中の構成元素と結晶性物質の差異

Table 3にEPMAによる樹脂部の構成元素を定性分析した結果を示す。両者の検出元素および相対強度に差異は認められなかった。ただし、Fe(鉄)が微量検出されたことから錆による黄変も考えられたが、photo 4に示すように塩酸溶液による処理(70°C, 17時間浸漬)でも黄変の脱色が見られなかったことより、錆が原因ではないことが確認された。

Table 3 EPMAによる人造大理石樹脂部の元素定性分析結果
Quantitative Analysis of the Resin in the Reconstituted Stone by EPMA

相対量	黄変人造大理石	未黄変人造大理石
++++ 非常に多い	—	—
+++ 多い	Si, O	Si, O
++ 中位	C	C
+ 少ない	Ti	Ti
(+) 非常に少ない	Fe, Ca, AL, K, Na, Mg	Fe, Ca, AL, K, Na, Mg

Table 4は、X線回折法による人造大理石全体の結晶性物質の定性分析を行った結果である。黄変人造大理石と未黄変のもの両者に多量の石英および中量のルチル型酸化チタンが検出された。これらの結果より、両者の検出元素および結晶性物質に有意差は認められず、黄変の発生要因は検出されなかった。

4.3.3 黄変メカニズムの推定 Fig. 6, Fig. 7は、黄変人造大理石と未黄変のものFT-IRによる分析結果である。波数1,700~1,500 cm^{-1} 付近と3,400~3,100 cm^{-1} 付近の幅広い赤外線吸収は、黄変人造大理石の方が未黄変のものより強い。前者は黄変の原因となる共役二重結合(C=O, C=C)の生成、後者は水酸基の生成を示唆する。二重結合の生成は、人造大理石の表面からの長期にわたる熱の供給が不飽和ポリエステル化学構造を不安定な状態にし、分子の結合状態を変化させたものと考えられる。また、水酸基は熱に加えて目地から上昇してきた下地モルタルやコンクリートからの湿気による加水分解により、樹脂中に導入され生成したものと推測される。共役二重結合と水酸基は、それぞれ発色団と助色団と呼ばれ、黄変はこれらが人造大理石の吸収スペクトルの位置を移動させたり、吸収強度を増大させることにより発生したものと考えられる¹⁾。黄変が表層から約100 μ mまでに限定されているのは、人造大理石は透湿抵抗が高く、熱や湿気の影響が極表層に限られたことによるものと推測される。

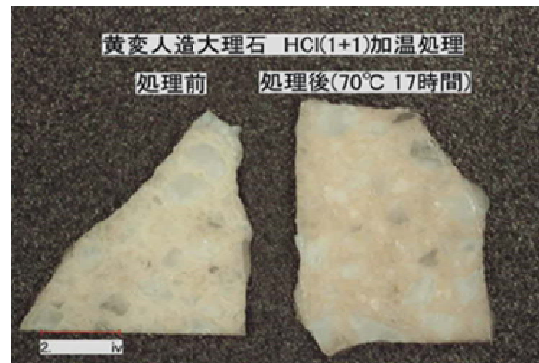


Photo 4 塩酸による錆の加熱処理結果
Heat Treatment with the Hydrochloric Acid of the Reconstituted Stone

5. 黄変の除去と再黄変性に関する検証

5.1 試験目的

黄変が発生した人造大理石から黄変を除去するためには、天然石やプラスチックの漂白にも使用される過酸化水素希釈溶液により表面を湿布する方法と、グラインダーにて表面を研磨し物理的に除去する方法が可能と考えられる。ここでは黄変の除去方法と再黄変化の可能性を判定することを目的とする。

Table 4 X線回折による結晶性物質の定性分析結果
Qualitative Analysis of the Crystalline Material by the X-ray Diffraction

結晶性物質	相対量	
	黄変人造大理石	未黄変人造大理石
SiO ₂ 石英	++++ (非常に多い)	++++ (非常に多い)
TiO ₂ ルチル型酸化チタン	++ (中位)	++ (中位)

5.2 試験内容

5.2.1 試験体の作製 試験には比較用の未黄変試験

体①と現場より入手した黄変試験体②、表層を過酸化水素(30wt%溶液)にて48時間湿布漂白した試験体③、グラインダーにて人造大理石の黄変表面を浅め(12 μ m)④、普通(14 μ m)⑤、深め(64 μ m)⑥にそれぞれ研磨した試験体を用いた。

各試験体のサイズは75 \times 150 \times 20mmとし、サンシャインウェザーメータのフォルダーサイズに合わせた。

Photo 5にサンシャインウェザーメータ用フォルダーに設置した試験開始前の各種試験体の状況を示した。過酸化水溶液で漂白した試験体と研磨した試験体は無黄変の試験体と同程度に白いと言える。

5.2.2 試験方法 自然光に近いとされるサンシャインウェザーメータ(スガ試験機社製WEL-SUN-DC)にて試験体に紫外線照射し、再黄変の可能性を検証した。通常、サンシャインウェザーメータによる促進耐候性試験では水の噴霧も行われるが、人造大理石の使用環境下においては水がないことを前提としているため紫外線のみを720時間照射した。

5.3 評価方法

再黄変の評価は、目視観察と、分光側色計(旧ミノルタ社製CM-2002)を用いたb*値の測定により行った。

5.4 試験結果および考察

Photo 6とFig. 8は720時間までの促進耐候性試験の結果である。この結果から、表層を研磨した人造大理石は何れの研磨深さでも、明らかに黄変の進行が他の試験体に比べ遅く、外観観察でも顕著な黄変の進行は確認されなかった。これに対して当初から黄変していた人造大理石は更に黄変が進行した。過酸化水素(30wt%溶液)で脱色した人造大理石も約60時間を経過した時点ですでに再黄変が見られ、その後も黄変が進行した。また、無黄変だった人造大理石も徐々に黄変化が進行し、試験開始後420時間経過しb*値が12を超えたところから目視で黄変が確認出来るようになった。この値は現場にて黄変したと認識された人造大理石①のb*値にほぼ等しい値であることから、黄変の有無の判定基準を12とした。

6. 再黄変の可能性予測

6.1 促進耐候性試験にもとづく再黄変予測

黄変が発生した箇所の1年間の放射露光量は7,500MJ/m²、そのうち1年間の紫外線領域(300~400nm)の放射露光量を構成比6.8%から換算すると510MJ/m²となる。これをサンシャインウェザーメータによる促進耐候性試験時間に換算すると、サンシャインウェザーメータから放射される300~400nm領域の光の放射照度が78.5W/m²であることから、以下のように算出される。

$$510,000,000(\text{J/m}^2) \div 78.5(\text{W/m}^2) = 6,496,954 \text{秒} \quad (1)$$

(約1,890時間)

よって、今回実施した720時間の促進暴露試験は0.38

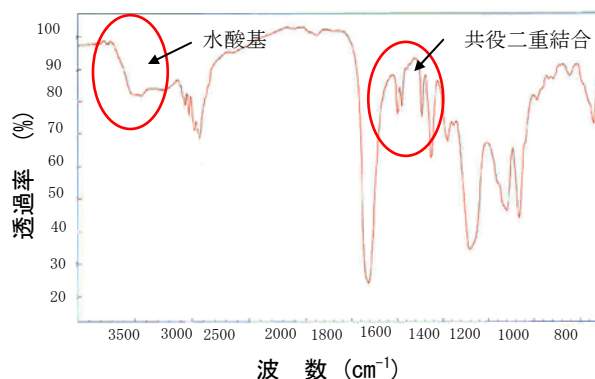


Fig. 6 黄変人造大理石のFT-IR分析結果
Analysis by FT-IR of the Yellowed Reconstituted Stone

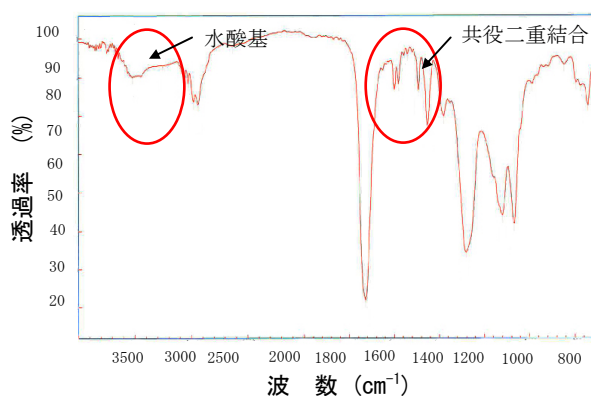


Fig. 7 未黄変人造大理石のFT-IR分析結果
Analysis by FT-IR of the Non-Yellowed Reconstituted Stone

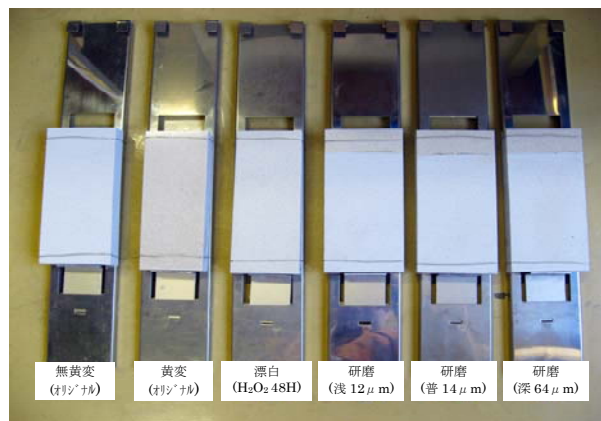


Photo 5 促進耐候性試験用試験体
Specimens for Weather Resistance Test by SWOM

ヶ年(約4.5ヶ月)となる。しかし、黄変が発生した箇所の屋外と室内の紫外線を紫外線センサーにて実測した結果、屋外の紫外線量が4,570 μ W/cm²であったのに対し、室内では50 μ W/cm²以下(多くの箇所はゼロに近い値)であり、室内紫外線量は屋外の約1/100以下であった。その

ため、0.38ヶ年を100倍すると38年相当となる。Fig. 8に示すように、過酸化水溶液で漂白した人造大理石は試験開始後約60時間でb*値が12を越えたが、表面を研磨した人造大理石は720時間経過してもb*値は12以下であり、計算上38年を経過しても顕著な黄変は生じないものと考えられる。また、無黄変の人造大理石も約420時間まではb*値は12以下であるため、同様に換算すると約22年は顕著な変色は発生しないものと予測できる。

6.2 分析にもとづく再黄変予測

4.3に述べたように、黄変は断面の観察から深いところでも100μm以下であり、人造大理石の極表層に限られていた。また、3.6の促進試験による黄変の再現結果より、当初の黄変発生要因は水と熱が要因であり、4.3に示したFT-IRによる分析結果より、黄変には発色団(共役二重結合)と助色団(水酸基)の生成が関与していると推定された。そのため、この発色団を含む表層部分を研磨除去すれば、養生時のように人造大理石の表面が再度水と熱に長期間曝されるような環境にならない限り、今回のような短期間で再黄変はしないものと推定される。このような推定結果は、5.4で示したサンシャインウェザーメータによる促進暴露試験からも、表面研磨した試験体については他の試験体に比べ変色の速度は非常に遅く、試験開始後720時間(実暴露換算38年相当)を経過しても、目視では顕著な黄変として確認できなかったことから裏付けられる。

7. まとめ

高分子材料の黄変は紫外線が要因であることが一般的であるが、今回のように紫外線が殆ど当たらない場所で発生することは稀である。黄変が発生した箇所の環境を再現した促進劣化試験では、人造大理石上に透湿抵抗の高い養生材が敷かれ、その表面が長期間高温多湿な状態に曝されていたことが原因で黄変が発生したことが明らかとなった。また、化学分析では、熱と水が人造大理石中の極微量な樹脂部の加水分解を促進し、共役二重結合を有する発色団と、水酸基を有する助色団を生成させたことに因るもので、極表面に限定されることが明らかとなった。発生した黄変の除去には過酸化水素の希釈溶液による湿布は一時的な漂白は可能であるが、短期間で黄変が再発することが実験により検証され、表層の黄変部を研磨して取り除く方法であれば、再黄変しないことが明らかとなった。人造大理石に限らず有機系素材の変色などの劣化現象は非常に繊細かつ複雑であり、保管時や施工・養生時には高温多湿な環境に曝さないようにするなど取り扱いには十分配慮する必要がある。また劣化の早期予測も今後の重要な課題と考えられる。

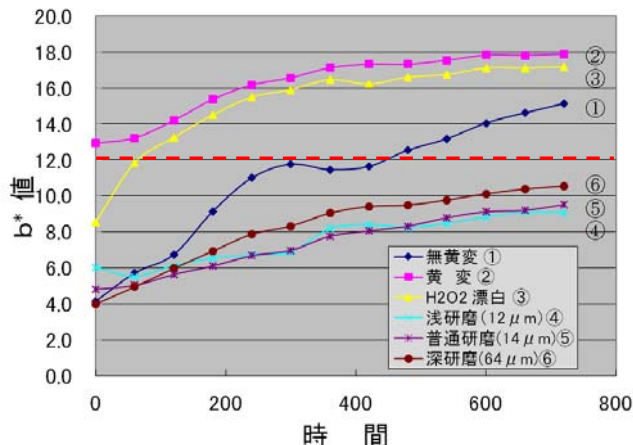


Photo 6 促進耐候性試験結果
Weather Resistance Test by SWOM

	① 無黄変	② 黄変	③ H ₂ O ₂ 処理	④ 浅研磨 (12μm)	⑤ 普通研磨 (14μm)	⑥ 深研磨 (64μm)
初期						
120 時間						
480 時間						
720 時間						

Fig. 8 促進耐候性試験結果
Weather Resistance Test by SWOM

参考文献

- 1) 大武義人:ゴム・プラスチック材料のトラブルと対策, 日刊工業社, p.260~p.261, 2009
- 2) JIS D 0205,自動車部品の耐候性試験方法, P.解4, 1987