

平成 19 年 9 月 27 日

機能材料工学専攻	
申請者氏名	森 寛 爾

紹介教員氏名	竹 市 力
--------	-------

論 文 要 旨 (博士)

論文題目	塗膜の屋外耐久性に関する研究
------	----------------

塗装の目的は主として基材の保護と美観の付与である。自動車の塗装は、長年にわたる改良によって耐久性が向上する一方で開発期間の短縮が望まれ、屋外の光、水分、熱などによる光沢低下や変退色に対する耐久性（耐候性）について高精度かつ高速の促進耐候性試験法が必要となっている。また、近年、酸性雨による雨染み（エッチング）が問題となっている。エッチング形成の従来説では、塗膜中のメラミン樹脂が酸によって水溶性物質にまで加水分解され、新たな降雨時に雨水に抽出されるとされていたが、実際には1回の降雨によってもエッチングが生じ、事実と矛盾するものであった。本研究は、塗膜の屋外耐久性に関するこれら2つの主要な課題に取り組んだものである。

まず、高精度かつ高速の耐候性試験法および装置の開発について述べる。本研究では屋外での塗膜の劣化反応に着目し、それらの反応を速くする処理法を検討した。特に、酸化剤を用いて酸化反応を促進することを検討し、過酸化水素水と紫外線を同時に作用させる処理によって酸化チタン顔料周辺の樹脂が急速に失われ、屋外での塗膜の特徴的な劣化のひとつを促進再現できることを見出した。この処理と、一般的な光、水分、熱の作用を負荷する処理とを組合せたサイクル処理によって、従来の装置（促進倍率は10～20倍とされる）よりも高速（促進倍率約100倍）で、劣化塗膜の表面形態や化学構造変化も屋外と一致する耐候性試験法を開発できた。さらに、過酸化水素水の負荷方法や光源種を検討して実用試験機を試作した結果、光沢低下、変退色を屋外曝露の100倍の促進倍率でほぼ再現でき、劣化した塗膜表面の形態や赤外吸収スペクトルのパターンも屋外での変化を再現し、所期の耐候性試験機を開発することができた。

つぎに、酸性雨によるアクリルメラミン塗膜のエッチング機構の解明について述べる。酸性雨の主要な酸成分である硫酸は、塗膜上では日射によって高温になるため、季節によらず短時間のうちに70wt%程度にまで濃縮されることを明らかにした。高濃度の硫酸は塗膜に浸透してメラミン架橋を加水分解するとともに、非水溶性のメラミン樹脂を塗膜から抽出してエッチングを生じさせることを明らかにした。また、硫酸の塗膜への浸透は分子スケールで明瞭な境界が一定速度で進行することを見出した。硫酸分子の浸透速度は、メラミン樹脂の抽出挙動と合わせて解析した結果、架橋切断反応の速度と比例することがわかり、硫酸分子が架橋を切断しながら塗膜に浸透することが明らかになった。メラミン樹脂を用いた塗膜は酸性雨による劣化を避け難いことがわかり、非メラミン架橋候補である酸エポキシ架橋とメラミン樹脂架橋の硫酸による加水分解速度を調べた結果、酸エポキシ架橋の加水分解の反応速度定数は、メラミン架橋の場合の約1/6600で、酸エポキシ塗料が極めて優れた耐酸性雨性を持つことが明らかになった。