

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 22 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26630253

研究課題名(和文)劣化因子分離制御型・紫外線促進劣化装置による建築系塗膜材料の劣化メカニズムの解明

研究課題名(英文) Degradation mechanism of building coating materials using accelerated UV exposure in controlling degradation factors

研究代表者

北垣 亮馬 (Kitagaki, Ryoma)

東京大学・工学(系)研究科(研究院)・講師

研究者番号：20456148

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,500,000円

研究成果の概要(和文)：(1) 高分子塗膜の紫外線を含む複数の劣化因子を分離して試験できる劣化試験装置を開発した。(2) 昇温脱離法分析装置では、既往の方法と比較して、短時間で同時に複数種の気体について気体透過・拡散係数の測定が可能である。(3) 塗膜はゴム状高分子と同様のFickの拡散法則、Henryの法則に従わず、ガラス状態として評価する必要がある。(4) 温湿度環境と材料それぞれとの組み合わせによって、物質移動の特性が異なる。(5) 複数種類気体が透過、拡散する場合は相互作用がある可能性がある。(6) 温湿度環境や可塑剤の影響で変化するガラス転移温度、自由体積と気体透過現象との関係については今後さらに検討が必要である。

研究成果の概要(英文)：(1) Development of deterioration testing equipment which can control the deteriorating factors separately including UV.(2) Gas permeability and diffusion coefficient of coatings are measurable with Thermal desorption system (3) Most building coatings are thought to be glass formation as rubber formation polymer where gas permeates and diffuses not depending on Fick's law and Henry's law. (4) Gas permeability and diffusion in building coatings transit behavior depending on temperature and humidity condition.(5) Interaction between gas species in diffusion process of building coatings is observed using TDS measurement.(6) Free volume theory should be introduced for understanding gas diffusion transition in building coatings under several temperature and humidity condition.

研究分野：建築材料

キーワード：塗膜

1. 研究開始当初の背景

本研究は、建築構造物の維持補修において主力材料となる塗膜材料の劣化進行に大きな影響を与え、環境との複合作用が明らかではない紫外線劣化について、その紫外線強度、温湿度変化といった複数の劣化因子を分離して制御できる新型の促進劣化試験装置を開発し、従来の紫外線劣化装置では実現できなかった紫外線劣化における温湿度依存性を明らかにする。ここから、紫外線劣化反応において温湿度依存性を考慮した精緻で広範囲な紫外線劣化予測モデルを構築することで、新型促進劣化装置を用いた、屋外暴露試験と互換性の高い促進劣化手法を提案し、建築構造物の耐久性向上に寄与する建築系塗膜材料の劣化評価試験の精度と効率性を大幅に高め、社会資本の効率的維持に貢献することを目的とする。

2. 研究の目的

建築系塗膜材料を含む高分子材料の紫外線劣化については、これまで多くの研究がなされており、紫外線劣化、熱劣化、水分移動による複合劣化を同時に扱わなければならない点に困難がある。国内の代表的な研究として、化学反応における温度依存性の一般式であるアレニウス則に、紫外線強度依存性を加味した小池・田中式が提案されており、国外でも類似した劣化モデルが提案されている。しかし、これらの式のもとになった紫外線促進劣化試験は、大きな発熱量を伴う紫外線ランプを用いることで、環境制御槽内の温湿度管理が極めて難しく、紫外線を強くすると制御温度を上げざるを得ないという、装置としての欠点があり、このために、冬季晴天時の低温・強紫外線環境や夏季曇天時の高温・弱紫外線環境については理論モデルと結果があまり整合していない。これまで多くの研究者が、このような装置の制約条件のために、熱劣化、紫外線劣化、水分移動といった劣化因子をうまく分離して実験することができず、結果として、建築系塗膜材料全体を整理できる紫外線劣化の汎用なメカニズムについての重要な基礎研究が近年はあまり進展していないのが現状である。

そこで本研究の目的は、建築用塗膜材料の耐久性評価にかかわる温度、湿度、物質移動といった性状を正確に測定し、評価することでメカニズムの一端に寄与することを目的とする。

3. 研究の方法

(1)劣化因子分離制御型・紫外線促進劣化装置の作成

申請者が近年開発を進めてきた、材料表面の放射項も含んだ熱収支を模擬する測定装置を改良し、新型の紫外線促進劣化装置を完

成させる。具体的には、光源として高性能冷却装置を有する開放型紫外線照射装置に置き換え、フレネルレンズ表面、材料表面、試験槽内の冷却機能を高機能化する。そして、装置完成後には、過去に測定した試験体を中心に新型装置で再測定し、十分な時間をかけて調整を行う。特に、光源種類の変化、温度制御の高機能化によって、材料表面から試験槽内への輻射、試験体裏面側の温度制御槽への熱移動が大幅に変化することが考えられるため、十分なセンサ数を設置して調整する。最終的に、低温域から高温域の温度制御(5~50度)、低湿度から高湿度(相対湿度10~90%)の湿度制御が可能な装置を完成させる。

(2)高分子塗膜の暴露状態によって変化する物性の変化に関する測定実験

標準的な建築系塗膜材料を、膜厚の均一性を確保するためにスピノータを用いてシリコンウェハに均一に塗布し、この試験体の膜厚、温湿度を変えた場合の拡散計数を測定する。実験条件として、温度と相対湿度を割り振り、拡散係数の測定、FTIR-ATRによる測定により、塗膜の物性変化を精緻に測定できることを検証する。

一般に塗膜の膜厚管理がデータの精度に大きく影響するため、建築系塗膜材料に関する精度の高い報告は少ない。本研究では、建築材料分野では一般的ではないが電気電子分野で普及しているスピノータでの塗布を採用し、既存の建築系塗膜材料の試験体の調整方法では超えられなかったデータ品質の飛躍的向上をめざす

4. 研究成果

まず、前節(1)の制御型紫外線照射装置を完成させた上で、塗膜試料の測定が可能になった。

続いて、高分子塗膜の暴露状態によって変化する物性の変化についての評価試験を実施した。使用した塗料は樹脂の種類が異なる3種類の耐候性上塗り塗料(JIS K 5658)を10mm×10mm×1mmのシリコンウェハ上にシリンジを用いて同量を滴下し、遠心分離機を用いて膜厚が均一になるように塗布した。

塗布後、20℃、60%RHで1週間硬化させた後、測定直前まで20℃で湿度環境の異なる環境(約11,23,43,59,85%RH)に静置した。相対湿度はJIS B 7920(飽和塩法)に示す飽和水溶液を用いて管理した。また、別途60~15%RHにて保持した恒温槽に入れたサンプルも用意した。塗膜サンプルは表2に網掛けで示す、温湿度環境14水準でそれぞれ測定を行った。なお測定温度での相対湿度に変換した。

また各サンプルの膜厚は、共焦点レーザー顕微鏡でエクステンッドフォーカス画像を用いて測定した。

このように調整されたサンプルを用いて、サンプルから脱離するガスを昇温脱離装置 (TDS) によって測定した。TDS 測定による代表的な結果として、PU と Si の 20-23%RH で保持したサンプルの 45 における脱離曲線を図 1 に示す。どの塗膜サンプルにおいても、測定後半での脱離速度は、H₂O, N₂, CO₂, O₂ の順番になっている。

また、塗膜種類や測定温度、相対湿度が異なる場合も脱離曲線の形状が異なる結果となった。

表 1 サンプル用塗料 (JIS K 5658 耐候性上塗塗料)

試験体略称	樹脂・タイプ	塗布量 (mg)	平均膜厚 (μm)
PU	セラミック変性・ウレタン・ターベン可溶性・二液タイプ	5.05	38.93
Si	セラミック変性・アクリルシリコン・ターベン可溶性・二液タイプ	5.48	37.03
F	セラミック変性・フッ素・ターベン可溶性・二液タイプ	5.43	33.91

表 2 サンプルの保持温湿度

温度	20 での相対湿度 (%)					15.00
	11.0	23.1	43.2	59.1	85.1	
45	2.68	5.64	10.54	14.42	20.77	
53	1.80	3.78	7.07	9.67	13.92	
60	1.29	2.71	5.07	6.93	9.98	

別途、恒温槽にて 60-15%RH で保持したものを用意した

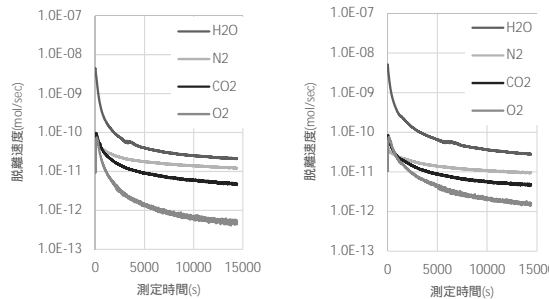


図 1 20-23%RH で保持したサンプルの 45 における脱離曲線 (左: PU, 右: Si)

ゴム状態の高分子に関する既往の研究より、これまで塗膜の状態については、Henry の法則に従って塗膜内に溶解した気体分子が、Fick の法則に従って拡散することで、気体が透過するとされてきた。しかし、塗膜は通常ガラス転移点の温度付近かそれ以上のガラス状態で用いられる事が多い。既往の報告によれば、Fick の拡散法則はゴム状の高分子では適合するが、ガラス状高分子ではしばしば適合しない。また有機低分子の拡散は Fick の拡散法則に従わず、異常拡散や非 Fick 型拡散となる場合もある。これは、高分子セグメントが透過物質を受け入れるために再配置をするのに時間がかかるためである。また、Tanioka らは緻密な高分子膜であってもその厚さが薄くなってくると拡散係数の温度依存性が通常とは全く異なってくると指摘している。

本研究で取扱う建築用塗膜の多くは、金属

やコンクリートなど下地材の上に塗布された状態で一体として既存の拡散律速に従うことを前提に測定されてきた。しかし、単体の塗膜として見ると、上記の指摘のように、ガラス状態であると同時に、施工性を重視していることから、通常の高分子フィルムに比べると、極めて粗な組織構造をしているものと考えられる。つまり、建築用塗膜単体としては、Fick の拡散法則に従わない可能性があると考え、さまざまな温湿度条件での測定を行い透過係数・拡散係数・溶解度係数を比較検討した。

多くの既往研究などでは、塗膜の気体透過係数のオーダーは、H₂O (10⁻¹⁵~10⁻¹¹) > CO₂ (10⁻¹⁶~10⁻¹³) > O₂ (10⁻²²~10⁻¹⁷) の順になることが報告されている。

本研究の結果においては、図 6 に示すように、H₂O (10⁻¹⁵~10⁻¹⁴), CO₂ (10⁻¹⁵~10⁻¹⁴), O₂ (10⁻¹⁸~10⁻¹⁷), N₂ (10⁻¹⁸~10⁻¹⁷) となり、TDS による測定で塗膜の気体遮断性能が評価できることが示された。

さらに、材料の細孔内では、ギブス トムソン効果によって、相対湿度に応じて細孔の内壁に気体分子が非線形に吸脱着する。その吸脱着状態に伴う気体の移動抵抗性の変化について、実験データにより、以下の 5 点を確認した。

1) 等水蒸気圧下での温度依存性

3 種類とも H₂O の透過係数は水蒸気圧の上昇に伴い微減したが、温度依存性はみられなかった。他の気体の拡散係数は水蒸気圧に関係なく温度に依存しない。

2) 等温での水蒸気圧依存性

45 での測定では、3 種類の塗膜について H₂O は水蒸気圧の上昇に伴い透過係数、溶解度係数が減少したが、その他の気体は水蒸気圧によらずほぼ一定となった。

また、PU の 60 での透過係数、拡散係数を図 2 に示す。3 種類全ての塗膜において、水蒸気圧上昇に伴い、H₂O 以外の気体の各係数は 1000~2000Pa を極小値として増加に転じる可能性が示唆された。

H₂O 分子はある程度までは、クラスター化して他の気体分子の移動を妨げるが、過剰になると、H₂O 分子が塗膜内で可塑剤として働き、高分子の運動性が増すと、他の気体分子が通過しやすくなるためと考えられる。この現象は塗膜内の自由体積や、H₂O 分子との相互作用が影響していると考えられる。

3) 相対湿度がおおむね等しい時の温度依存性

測定温度に対する相対湿度が概ね等しいとみなせる場合について表 3 に示す 4 水準で温度依存性を検討した。

図 3 のように 3.06%RH では、温度上昇に伴い透過係数が減少する傾向にある。しかし、14.45%RH では H₂O を除き、温度上昇に伴い、

透過係数が増加している。

図 4 に拡散係数をアレニウスプロットで示す。

14.45%RH では、温度上昇に伴い H2O も含め全ての気体の拡散係数が上昇増加しているが、3.06%RH では逆の挙動を示すか、温度依存がみられない場合もあった。

一般的なゴム状高分子物質では溶解-拡散メカニズムで透過して、Fick の拡散法則に従うことが多い。しかし、塗膜はゴム状態ではなくガラス状態にあると考えられるので、メカニズムを同様に考えることは困難な場合がある。

アレニウス則に従わない結果として、Tanioka[6]らは高分子中の拡散が、気体分子が物質中の空隙（ポア）に吸着と脱着を繰り返しながら移動するポア・フローになるためであると報告している。塗膜では一般的な高分子物質ほど密な構造ではなく、粗な構造で気体分子が通り抜ける空隙や道が存在しており、気体分子は物質内の空隙・通り道に吸着と脱着を繰り返しながら拡散していくと予想できる。

つまり気体の拡散、溶解現象は、温度上昇によって増大する高分子セグメントの運動量と、膜内に収着している H2O 分子の影響を受けるため、温湿度環境によってその挙動は大きく異なるようである。

4) 等温での相対湿度依存性

どの塗膜についても、透過係数は測定範囲内では、H2O は相対湿度上昇に伴い指数関数的に減少した。N2, O2, CO2 では相対湿度依存性は見られなかった。

どの気体も、拡散係数には湿度依存性がなかったが、H2O の溶解度係数は、図 5 に示すように相対湿度上昇に伴い低下した。これは、H2O 分子が塗膜内の孔壁に吸着しているためだと考えられる。

5) 多分子の相互作用

F の気体拡散係数について、横軸に H2O 拡散係数、縦軸にその他の気体拡散係数をプロットすると図 6 のように直線関係となる。水蒸気拡散係数の上昇に伴い、他の気体の透過係数も上昇する傾向にあることから、塗膜中の気体分子の拡散現象には分子同士の相互作用がある可能性がある。

以上、本研究で得られた成果を以下に示す。

(1) 高分子塗膜の紫外線を含む複数の劣化因子を分離して試験できる劣化試験装置を開発した。

(2) 昇温脱離法分析装置では、既往の方法と比較して、短時間で同時に複数種の気体について気体透過・拡散係数の測定が可能である。

(3) 塗膜はゴム状高分子と同様の Fick の拡散法則、Henry の法則に従わず、ガラス状態として評価する必要がある。

(4) 温湿度環境と材料それぞれとの組み合わせによって、物質移動の特性が異なる。

(5) 複数種類気体が透過、拡散する場合は相互作用がある可能性がある。

(6) 温湿度環境や可塑剤の影響で変化するガラス転移温度、自由体積と気体透過現象との関係については今後さらに検討が必要である。

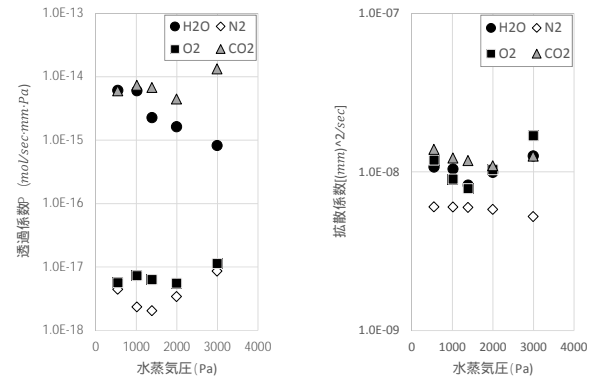


図 2 PU の 60 での透過係数と拡散係数

表 3 相対湿度が等しい場合の比較水準

水準		比較する供試体		
Average	3.06	45-2.68	53-3.78	60-2.71
Average	6.55	45-5.64	53-7.07	60-6.93
Average	10.06	45-10.54	53-9.67	60-9.98
Average	14.45	45-14.42	53-13.92	60-15.00

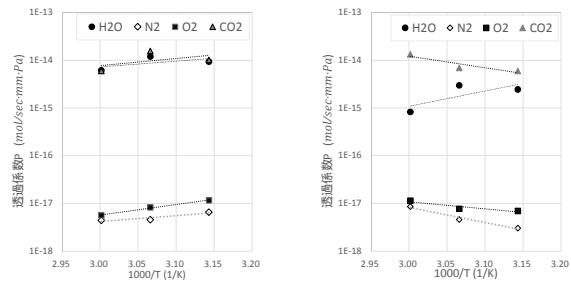


図 3 PU の透過係数温度依存性
(左:3.06%RH 右:14.45%RH)

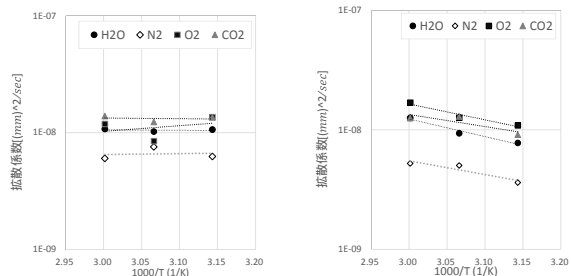


図 4 PU の拡散係数温度依存性
(左:3.06%RH 右:14.45%RH)

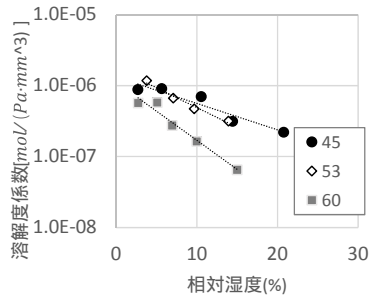
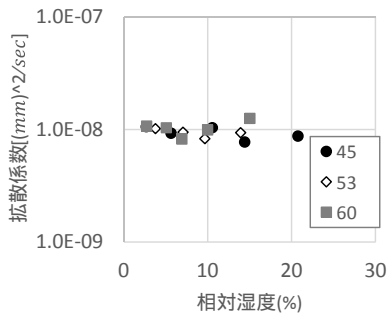


図 5 PU の相対湿度依存性 (H₂O)
(左：拡散係数，右：溶解度係数)

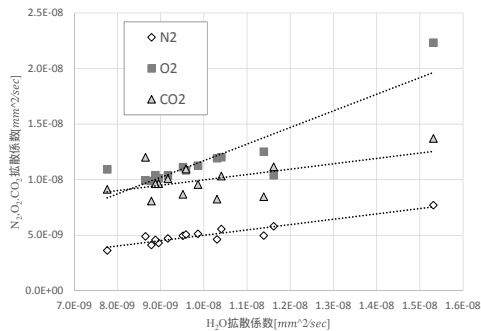


図 6 H₂O 拡散係数と他の気体透過係数の関係
(F)

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 0 件)

〔学会発表〕(計 1 件)

三浦梨紗, 北垣亮馬: 昇温脱離法分析装置による塗膜の気体透過・拡散係数の測定方法に関する研究, 日本建築学会大会梗概集, A-1 分冊, p.905, 2015

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者 北垣 亮馬

Ryoma KITAGAKI

東京大学大学院工学系研究科・講師

研究者番号：20456148