

塗膜劣化機構及び塗膜寿命予測に関する研究

メタデータ	言語: ja 出版者: 静岡大学大学院電子科学研究科 公開日: 2008-04-18 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 岡本, 信吾 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10297/1753

氏名・(本籍)	岡 本 信 吾 (島根県)
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	工博乙第 29 号
学位授与の日付	平成 2 年 11 月 5 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 2 項該当
学位論文題目	塗膜劣化機構及び塗膜寿命予測に関する研究

論文審査委員	(委員長)		
	教授 片 桐 孝 夫		
	教授 小 林 純 一	教授 横 井 弘	
	教授 稻 垣 訓 宏	助教授 高 部 圀 彦	

論 文 内 容 の 要 旨

塗膜は、樹脂、硬化剤、顔料、紫外線吸収剤等からなる高分子複合材料である。本研究は、かかる高分子複合材料の原料相互間に起きる電子移動を Electron Spin Resonance を用いて解明し、高分子複合材料の耐久性について迅速な評価方法を開発することを目的とした研究成果をまとめたものである。かかる高分子材料の寿命を短時間で予測することは、企業の研究開発スピードを速めるだけでなく、製品の長期保証を行うにも有効であり、今や世界的研究テーマになっている。

複雑な塗膜劣化機構を解明するためには、樹脂に基づく系と、樹脂-顔料に基づく系とに分けて考察する必要がある。このため塗料に用いる代表的なエポキシ樹脂、フルオロカーボン樹脂、アクリル樹脂からなる塗膜の劣化機構について解明すると共に、有機顔料と二酸化チタンとを用いた複合塗膜についてその劣化機構を明らかにした。またビスフェノール系エポキシ樹脂は、素材との付着性を高めるため実用塗料中に数パーセント混入して用いるが、このエポキシ樹脂が系内に生成したラジカル Y・と反応して安定なフェノキシラジカル (Ph・) になる。これがためにエポキシ樹脂は効果的な塗膜のラジカルトラップ剤になることを見いだした。Ph・の ESR 信号の増加量を紫外線照射時間の関数としてプロットすることにより代表的な高分子塗膜及び塗料原料の迅速な耐候性評価、及び寿命予測ができることを示した。

第 1 章は本論文の緒言である。塗膜のような複合高分子材料を開発する場合、常に二つの問題点が存在する。一つは劣化機構を解明することによるより良い材料の開発であり、もう一つは材料の寿命予測を行うことによるライフサイクルの決定である。これらの問題点を解決するために ESR を用いた方法がいかに有用であるかについて述べた。

第2章はラジカルスピン数と屋外暴露試験について述べたものである。コイルコートに用いられる種々の樹脂系塗料を南極大陸で屋外暴露試験することにより、極限条件下に適する塗料材料の開発を行なった。さらに、コイルコートの代表的塗料であるエポキシ樹脂、フルオロカーボン樹脂塗膜の光劣化機構を解明し、塗膜中に含まれるフルオロカーボン樹脂量を変化させて生じるラジカルスピン数から、ラジカルスピン数と屋外暴露結果との相関関係について検討した。

第3章はアクリル樹脂系塗膜の劣化機構について述べたものである。メタクリル酸共重合樹脂とメタクリル酸/アクリル酸共重合樹脂を合成し、モノマーの種類、スチレンモノマー量、重合開始剤の種類を変化させることにより、それぞれの樹脂系塗膜の劣化機構を解明した。

第4章は相対フェノキシルラジカル量と塗膜の寿命予測についてまとめたものである。ビスフェノールA型エポキシ樹脂が塗膜に適したラジカルトラップ剤になることを見いだした。エポキシ樹脂から生じるフェノキシルラジカル(Ph·)強度を求めることにより、シリコン変性度の異なるポリエステル樹脂系塗膜が極めて短時間の内に耐候性評価のできることを示した。しかも、塗膜から生じるPh·が、照射時間無限大において一定値に収束することから塗膜の耐候性寿命予測ができることを示した。

第5章はアクリル樹脂系塗膜の光劣化による物性変化とフェノキシルラジカル量について述べたものである。低公害型塗料の一つであるハイソリッド型塗料に用いられるアクリル樹脂の分子量と耐候性との関係について検討し、メタリック塗膜の割れや白エナメル塗膜の光沢変化といった実用特性と塗膜から生じるラジカル量との間に相関関係があることを見いだした。このことは、塗膜の光劣化あるいは耐候性という物性量と、ミクロな結合切断に伴うラジカル生成とを結びつけているまたPh·の強度変化から紫外線吸収剤の種類と最適量を選擇できることを示した。

第6章は有機顔料/無機顔料系複合塗膜の劣化機構について述べたものである。多様な塗料の中で特定の顔料の組み合わせを行うと異常に退色したり光沢減少を引き起こすものがある。光・酸素・水存在下で、アゾ顔料/二酸化チタン、銅フタロシアニン/二酸化チタンの複合塗膜では、試料作製条件、ESR測定雰囲気等によってg値が異常に変化する常磁性種が見いだされ、これらは二酸化チタン表面に形成される活性酸素種(O₂⁻, O⁻)であると同定した。銅フタロシアニン/二酸化チタン間では、電子移動現象が見いだされ、これら活性酸素種による複合塗膜の劣化機構を提唱した。

第7章は本論文の総括であり、特に重要な研究成果について述べたものである。