

論 文

ESR スペクトロメーターを用いた塗膜の
光劣化に関する評価方法岡本 信吾*・疋田 淳*²・大矢 博昭*³Evaluation Method on Photodegradation of Paint Films by
Using ESR Spectrometer

Shingo OKAMOTO, Kiyoshi HIKITA and Hiroaki OHYA-NISHIGUCHI

Synopsis:

Radicals are generated in paint films by UV-irradiation.

In order to investigate whether bisphenol A/epichlorohydrin type epoxy resin is able to be the radical trapping agent, the clear films prepared as the mixtures of the epoxy resin and polyester/melamine resin were exposed under ultra-high pressure mercury arc lamp (Main wave length, 365 nm) at room temperature and the relative concentrations of phenoxyl radical generated were measured by ESR spectrometer.

It was clarified that the epoxy resin was able to be adopted as a suitable radical trapping agent of paint films.

Using the epoxy resin as the radical trapping agent, the relative concentrations of phenoxyl radical for seven clear films, i.e. four kind of silicone modified polyesters (modified quantity; 50%, 35%, 20% and unmodified) and three kinds of acrylic resin, fluoro carbon resin and acrylic resin/fluorocarbon resin were tested with the same method as that mentioned above.

For comparison, gloss retentions and color differences of these paint films were measured after outdoor exposure at Omaezaki, Shizuoka, Japan for 6 to 24 months.

The relative concentrations of the phenoxyl radical estimated by ESR spectrometer, and gloss retentions and color differences of exposed paint films were nicely correlated one another, which shows that the ESR method has a high potential to determine quickly the photodegradation of paint films.

1. 緒 言

光, 水, 酸素, 温度は, 塗膜劣化を引き起こす主因子と考えられている。

これら4つの因子が複雑にからまつて塗膜劣化を促進させるが, これらの塗膜劣化はすべてラジカルに起因するため, 塗膜劣化の解明に ESR (Electron Spin Resonance) スペクトロメーターを用いる方法は有力な手段となる。

塗膜から生じるラジカルを直接捕捉する方法として, 低温 (たとえば液体窒素中では -196°C) で塗膜に光を照射し, 生じるラジカルの消滅速度を遅くして捕捉する方法と, ラジカルトラップ剤を用いて間接的に捕捉する方法とがある¹⁾。

ラジカルトラップ剤としては通常 DMPO (5,5-di-methyl-1-pyrroline-1-oxide) が使用される²⁾が, 極めて

高価な上, 熱安定性に欠けるため, 高温焼付けが必要な塗膜のラジカルトラップ剤としては不適である。

ビスフェノールA/エピクロロヒドリン型エポキシ樹脂は, 光照射によつて室温でも安定なフェノキシラジカル (R・と略す) を生じる³⁾上に, 塗料に使用されるほとんどの樹脂と良い相溶性を示し, 実際にコイルコーティングのプライマーに, また家電用途のポリエステル塗料やアクリル塗料中に数パーセント混入して, 素材との付着性を高めるために使用されている。

このため, オイルフリーポリエステル樹脂/アミノ樹脂塗料に, このタイプのエポキシ樹脂を混入して, エポキシ樹脂が塗膜のラジカルトラップ剤として使用できるかどうかを ESR スペクトロメーターを用いて検討した。

次に, エポキシ樹脂をラジカルトラップ剤として用いて, 耐候性の良好なシリコン変性度の異なる4種類のポ

昭和 60 年 10 月 28 日受付 (Received Oct. 28, 1985)

* 日本油脂(株)戸塚工場 (Totsuka Factory, Nippon Oil & Fats Co., Ltd., 296 Shimokurata-cho Totsuka-ku Yokohama 244)

*² 日本油脂(株)筑波研究所 (Tsukuba Research Lab., Nippon Oil & Fats Co., Ltd.)

*³ 京都大学理学部 理博 (Faculty of Science, Kyoto University)

リエステル塗料 (シリコン変性度, 50%, 35%, 20% と Unmodified) と, アクリル樹脂, ふつ素樹脂およびアクリル樹脂とふつ素樹脂の混合樹脂の 3 種類とについて, それぞれのクリアー塗膜に紫外線を照射して生じるフェノキシラジカル濃度 ($C(R\cdot)$ と略す) を ESR スペクトロメーターを用いて測定した。

さらに, これらの樹脂を用いて白エナメル塗料を作成し, 御前崎にて 2 年間の屋外暴露を行い, 光沢保持率と色差とを求め, $C(R\cdot)$ との相関性について検討した。

2. 実験方法

2.1 試料

本実験に供した樹脂, 顔料は次のとおりである。

(1) シリコン変性ポリエステル樹脂

グリセリン, トリメチロールプロパン, イソフタル酸, アジピン酸, 反応性シリコン樹脂を縮重合させシリコン変性度の異なる 4 種類のポリエステル樹脂 R-1~R-4 を得た。粘度は T~X, 酸価 6~10 であつた。

R-1: 50% silicone modified polyester, 60% soln.

R-2: 35% silicone modified polyester, 60% soln.

R-3: 20% silicone modified polyester, 60% soln.

R-4: Oil free polyester, 60% soln.

(2) アクリル樹脂

メチルメタアクリレート, ブチルアクリレート, ヒドロキシメタアクリレートを溶液重合させ, R-5 を得た。

R-5: Acrylic resin, 50% soln. ($M_n=6400$, OH value 50)

(3) ふつ素樹脂

R-6: 旭硝子(株)のルミフロン LF-200, 50% soln.

(4) アミノ樹脂

H-1: ブチル化メラミン樹脂, 60% soln.

(MST: 6~9, Viscosity: H~O)

(5) イソシアネート

H-2: ヘキサメチレンジイソシアネート 3 量体

(6) エポキシ樹脂

油化シェル(株)のエピコート #1001, 60% soln.

(7) 二酸化チタン

帝国化工(株)の JR-602

2.2 塗料の調整

上記試料を用いて, Table 1 に示したクリアー塗料 P-1~P-10 は, 樹脂/硬化剤 100 重量部に対してエポキシ樹脂をそれぞれ精秤して加え, スリーワンモーターで攪拌して得た。

また, Table 2 に示した白エナメル塗料 P-11~P-17 は顔料として二酸化チタンを用い, 顔料/バインダーの

Table 1. Formula of clear paints.

Constituents	Parts by weight									
	Paint No.									
	P-1	P-2	P-3	P-4	P-5	P-6	P-7	P-8	P-9	P-10
R-1 ¹⁾					70					
R-2 ²⁾						70				
R-3 ³⁾							70			
R-4 ⁴⁾	70	70	70	70						
R-5 ⁵⁾								64	32	
R-6 ⁶⁾									32	64
H-1 ⁷⁾	30	30	30	30	30	30	30			
H-2 ⁸⁾								36	36	36
Epoxy resin ⁹⁾		5	10	20	5	5	5	5	5	5

- 1) 50% silicone modified polyester, 60% soln.
- 2) 35% silicone modified polyester, 60% soln.
- 3) 20% silicone modified polyester, 60% soln.
- 4) Oil free polyester, 60% soln.
- 5) Acrylic resin, 50% soln.
- 6) Fluorocarbon resin, 50% soln.
- 7) Butylated melamine resin, 60% soln.
- 8) Trimer of HDI, 30% soln.
- 9) Bisphenol A/epichloro hydrin type epoxy resin, 60% soln.

Table 2. Formula of pigmented paints.

Constituents	Parts by weight						
	Paint No.						
	P-11	P-12	P-13	P-14	P-15	P-16	P-17
R-1	41.0						
R-2		41.0					
R-3			41.0				
R-4				41.0			
R-5					47.0	23.5	
R-6						23.5	47.0
H-1	17.5	17.5	17.5	17.5			
H-2					15.0	15.0	15.0
Pigment ¹⁾	31.5	31.5	31.5	31.5	28.0	28.0	28.0
Solvent	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
Total	100	100	100	100	100	100	100

1) Titanium dioxide, weather resistance grade

固形分重量比を 0.9 とし, つぶゲージで 10 μ m 以下になるまでペイントコンディショナーで分散して得た。

2.3 ESR 測定

ESR 装置は, JEOL, JM-FE-3X (日本電子(株)) を用いた。

クリアー塗料 P-1~P-7 を X-Band 用 ESR 試料管 (日電子技術サービス(株)) の外側に底から 5 cm の高さに浸漬塗装し, セッティング 10 min 後に, 熱風乾燥炉で, 150°C, 20 min 乾燥し, 平均乾燥塗膜厚 50 μ m の FP-8~FP-10 の塗膜を得た。

同様の方法でクリアー塗料 P-8~P-10 から FP-8~FP-10 の塗膜を得た。

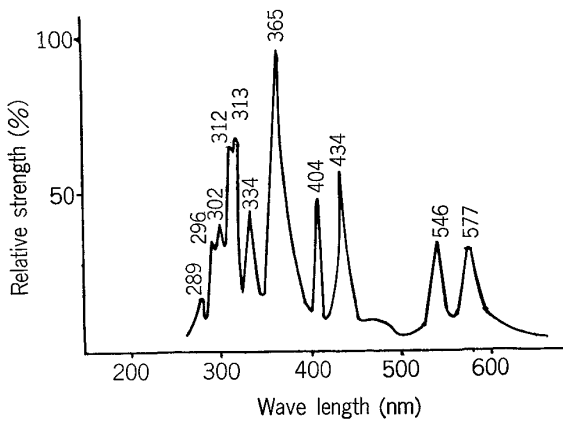


Fig. 1. Wave length of ultra-high pressure mercury arc lamp.

これらの塗膜に, Fig. 1 に示す波長分布を有する高圧水銀ランプ, USH-500 D (ウシオ電気(株)) を用いて紫外線を照射し (UV 照射と略す) 一定時間ごとに生じた $C(R\cdot)$ を測定した.

測定は室温で行い, 標準試料として酸化マグネシウムの中にうめ込んだ Cr^{+3} を用いた.

2.4 光沢保持率および色差の測定

光沢度は Gloss Meter Model TC-108D (Tokyo Denshoku Co., Ltd.) を用い, 60 度鏡面光沢度を測定した.

色差は SM カラーコンピューター SM-1 形色差計 (スガ試験機(株)) を用い, Hunter 色差 (ΔE) を測定した.

塗料 P-11~P-14 を塗料粘度 90 s (Ford cup #4, 25 °C) になるようにキシレンで調整して, プライマー塗装した亜鉛めつき鋼板 (0.8×100×200 mm) 上にバーコーターを用いて塗装し, セッティング 10 min 後に熱風乾燥炉で 150°C, 20 min 焼付け, 乾燥塗膜厚 50 μ m の塗板 (TP-11~TP-14) を得た.

また同様の方法で, 塗料 P-15~P-17 を塗装し, セッティング 10 min 後に熱風乾燥炉で 80°C, 30 min 乾燥し乾燥塗膜厚 30 μ m の塗板 (TP-15~TP-17) を得た.

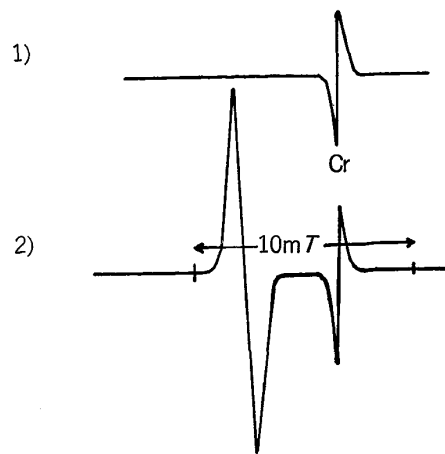
これら塗板を御前崎にて, 南面 30° で屋外暴露試験を行い, 一定時間ごとに光沢度と色差 (ΔE) を測定した.

3. 結果および考察

3.1 ラジカルトラップ剤としてのエポキシ樹脂

試料 FP-1~FP-4 において, UV 照射前と照射後一定時間照射した後に ESR スペクトルの測定を行った.

試料 FP-2~FP-4 は, 同様の ESR スペクトルを与えた. 試料 FP-2 の ESR スペクトルを Fig. 2 に示し



Note 1) State without irradiation
2) State with irradiation

Fig. 2. ESR charts of UV irradiated FP-2 film.

Table 3. Relative concentration of phenoxy radical caused by UV irradiation.

Irradiation time, min	Relative concentration			
	FP-1	FP-2	FP-3	FP-4
0	0	0	0	0
2.5	0	2.3	3.0	4.5
5.0	0	3.6	4.8	6.9
7.5	0	4.5	5.8	8.8
10.0	0	5.2	7.0	10.2
12.5	0	6.0	7.8	11.3
15.0	0	6.5	8.6	12.3
17.5	0	7.0	9.2	13.2
20.0	0	7.5	9.6	13.9

たがマーカーの Cr^{+3} ピーク以外の大きなピークは $g = 2.0042$ より $R\cdot$ と同定した.

試料 FP-1 からは紫外線照射によつて $R\cdot$ はみいだせなかつた.

ESR 測定装置の増幅度の変化, キャビティ特性の変化, 温度変化を除くため, 生じた $R\cdot$ のピーク高さを, マーカーの高さで割つた相対フェノキシラジカル濃度 ($C'(R\cdot)$ と略す) を求めて Table 3, Fig. 3 に示した. 塗膜中に含まれるエポキシ樹脂が増加すると, $C'(R\cdot)$ も増加した.

試料 FP-2~FP-4 において生じた $C(R\cdot)$ は, 式 (1) よりエポキシ樹脂が直接光エネルギーを受けて生じた $C(R\cdot)$ と, 光照射によつてバインダーから生じた不安定ラジカル ($B\cdot$, 式 (2)) がエネルギー $A\cdot E$ を失つて, もとの化合物 (B) が新しい化合物 (B') に変化し (式 (3)), エネルギー $A\cdot E$ を受け取つて生じる $C(B\cdot)$ (式 (4)) との和になると考えられる.

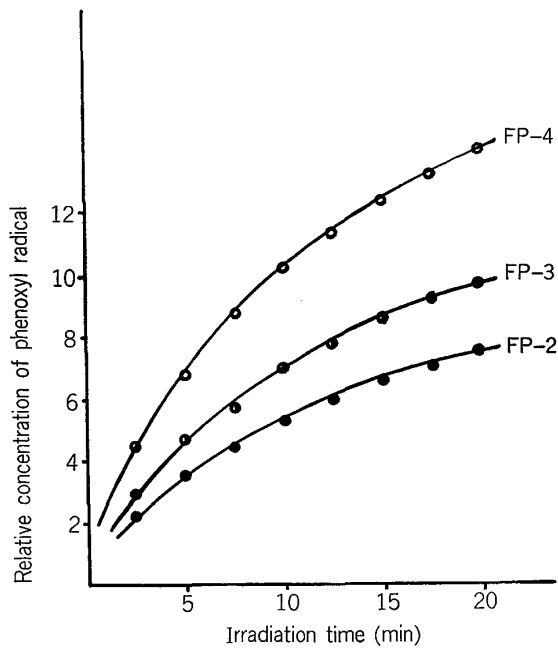
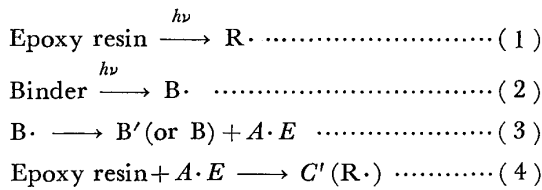


Fig. 3. Relative concentration of phenoxy radical vs irradiation time on FP-2~FP-4 coatings caused by UV irradiation.



このため Fig. 3 に示した $C'(\text{R}\cdot)$ はエポキシ樹脂から生じた $C'(\text{R}\cdot)$ と、オイルフリーポリエステル樹脂/アミノ樹脂のバインダー樹脂から生じたラジカル濃度 $C'(\text{B}\cdot)$ との和になると考えてよい。

試料 FP-3 から生じた $C'(\text{R}\cdot)$ から FP-2 のそれを差し引き、この差を x_1 とし、他方 FP-2 の $C'(\text{R}\cdot)$ からこの x_1 を差し引いた値はバインダー樹脂から生じた $C_1'(\text{B}\cdot)$ に相当する。

また試料 FP-4 から生じた $C'(\text{R}\cdot)$ から FP-3 のそれを差し引き、この差を x_2 とし、FP-3 の $C'(\text{R}\cdot)$ から x_2 を差し引いた値も同様にバインダー樹脂から生じた $C_2'(\text{B}\cdot)$ に相当する。

$C_1'(\text{B}\cdot)$ と $C_2'(\text{B}\cdot)$ の値を Table 4, Fig. 4 に示した。Fig. 4 に示されるように、 $C_1'(\text{B}\cdot)$ と $C_2'(\text{B}\cdot)$ は誤差の範囲内で一致した。ここで x_1, x_2 はエポキシ添加量増加による生成ラジカルの増加量を表しており、従つて式(1)によるラジカル生成と考えてよい。他方 $C_1'(\text{B}\cdot), C_2'(\text{B}\cdot)$ は添加量に無関係のラジカル生成量であるから式(3), (4)に従う $\text{R}\cdot$ 生成量に対応する。

以上のことからエポキシ樹脂は、塗膜としてのラジカ

Table 4. Relative concentration of phenoxy radical appeared on binder resins, for the value calculated on FP-2 and FP-3 (A) and on FP-3 and FP-4 (B).

Irradiation time, min	Relative concentration of phenoxy radical	
	A	B
0	0	0
2.5	1.56	1.54
5.0	2.29	2.72
7.5	3.11	2.86
10.0	3.42	3.80
12.5	4.10	4.38
15.0	4.41	4.80
17.5	4.83	5.18
20.0	5.44	5.22

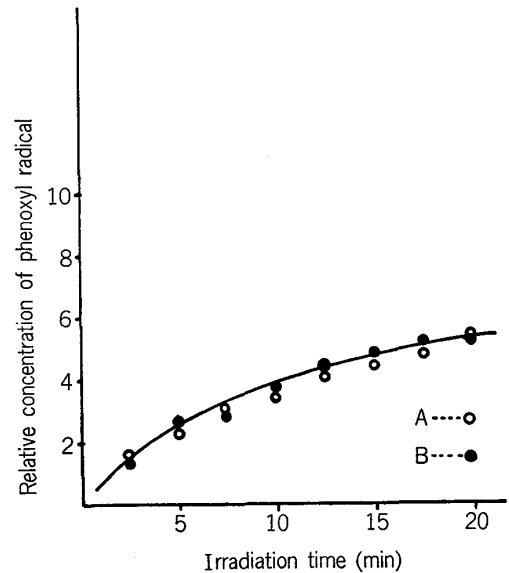


Fig. 4. Relative concentration of phenoxy radical vs irradiation time, for the value calculated on FP-2 and FP-3 (A...O) and on FP-3 and FP-4 (B...●).

ルトラップ剤として使用できることが見いだされた。

3.2 ESR スペクトロメーターを用いた耐候性評価方法

シリコン変性度の異なるポリエステル樹脂系試料 FP-2, FP-5~FP-7 と、アクリル樹脂、フッ素樹脂およびアクリル樹脂とふつ素樹脂の混合樹脂試料 FP-8~FP-10 とにおいて、照射時間ごとに生じた $C'(\text{R}\cdot)$ を Fig. 5, Fig. 6 に示した。

Fig. 5, Fig. 6 より 5 min 照射した後は、生じた $C'(\text{R}\cdot)$ 間に差を生じ、 $C'(\text{R}\cdot)$ は 20 min 照射までその順位を変えることなく増加し、しかも塗膜の材質に対応した増加量を示すことに興味を持たれる。

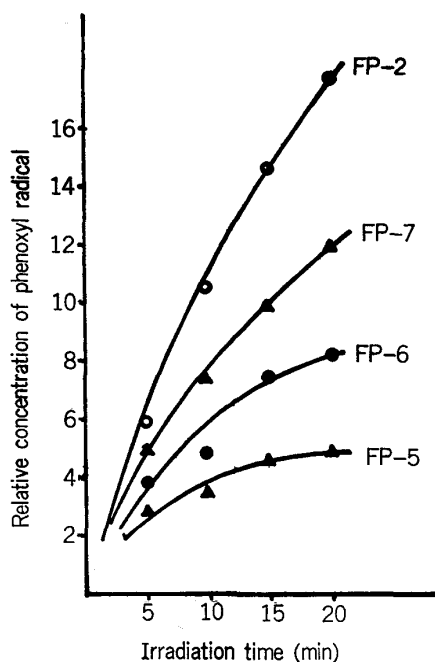


Fig. 5. Relative concentration of phenoxy radical vs irradiation time on FP-2 and FP-5~FP-7 coatings.

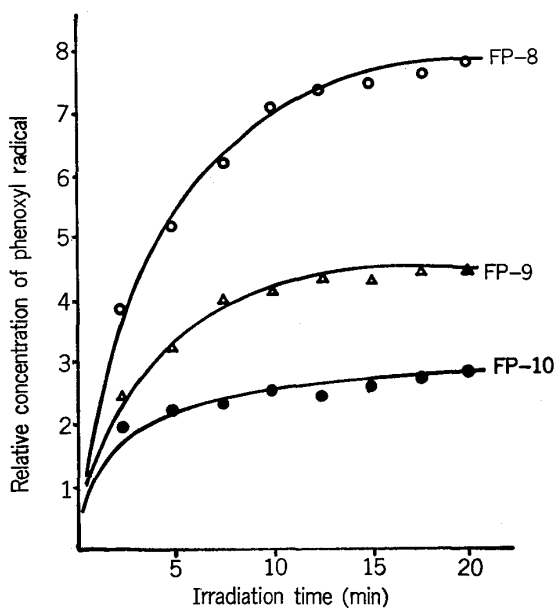
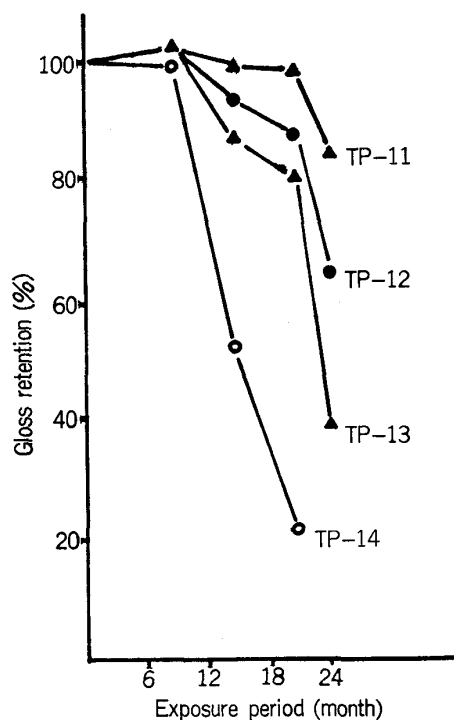


Fig. 6. Relative concentration of phenoxy radical vs irradiation time on FP-8~FP-10 coatings.

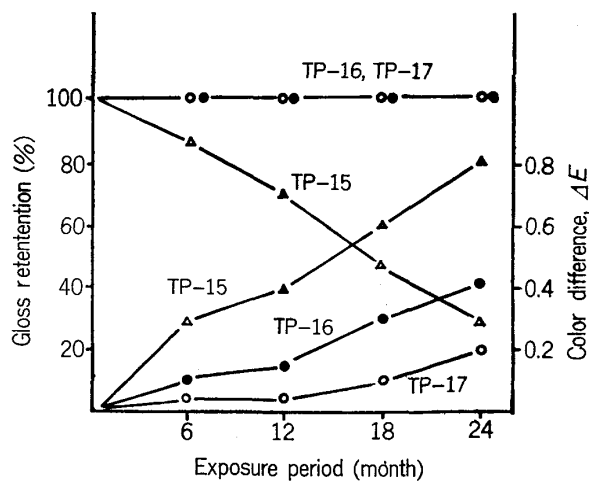
まず第一に、Fig. 5 よりシリコン変性度の高いクリアー塗膜ほど生じるラジカル量が低下することである。これはシリコン変性塗膜の耐候性と反比例の関係にあることが予想される。

また Fig. 6 よりアクリル樹脂、ふつ素樹脂およびアクリル樹脂とふつ素樹脂の混合樹脂系塗膜において、ふつ素樹脂の含有量が多いものほど、生じるラジカル量



Note: Initial gloss
TP-11: 93, TP-12: 91, TP-13: 90,
TP-14: 92

Fig. 7. Outdoor exposure test on TP-11~TP-14 coatings at Omaezaki Shizuoka prefecture, 30°S.



Note: Initial gloss
TP-15: 85, TP-16: 83, TP-17: 82

Fig. 8. Outdoor exposure test on TP-15, TP-16 and TP-17 coatings at Omaezaki, Shizuoka prefecture, 30°S.

$G'(R\cdot)$ は低かった。すなわち耐候性の良い塗膜ほどラジカル生成量が少ないという経験則がこの結果で裏付けされたことになる。

これらの結果から第二にラジカルトラップ剤として用いるエポキシ樹脂量は固形分として、バインダー樹脂100部に対して5部加えれば耐候性試験の尺度としての

役割を果たすといえる。

次に、実際に屋外暴露試験との比較を試みよう。塗板 TP-11~TP-17 の初期 60° 光沢と、御前崎南面 30° における屋外暴露結果を Fig. 7, Fig. 8 に示した。

Fig. 7 より、シリコン変性度の高い樹脂を用いたエナメル塗膜ほど光沢保持率が高かった。

Fig. 8 より、アクリル樹脂、ふつ素樹脂およびアクリル樹脂とふつ素樹脂の混合樹脂系塗膜において、ふつ素樹脂系塗膜と、混合樹脂系塗膜とでは、光沢保持率には差を生じないが、混合樹脂系塗膜の方が色差 (ΔE) は大きかった。

これらの結果から、同一樹脂系において生じる C' ($R\cdot$) の少ないものほど、屋外暴露の試験結果は良好であつた。これらの結果より、ESR スペクトロメーター

が、焼付形塗料、常乾形塗料とともに極めて短時間で済む塗膜の光劣化特性の評価方法として十分使用できる可能性を示唆している。従来屋外暴露試験あるいはサンシャインウェザーメーターなどの促進耐候性試験という長時間を要する試験法に代わつて、ESR スペクトロメーターによる塗膜内生成ラジカル量測定法は今後有力な耐候性試験法になるものと期待している。

本研究に際し、御指導いただきました京都大学、理学部化学教室、広田 襄教授に感謝いたします。

文 献

- 1) E. M. CERESA, L. BURLAMACCHI and M. VISCA: *J. Mater. Sci.* 18 (1983), p. 289
- 2) 疋田 淳, 岡本信吾, 大矢博昭: 色材, 57 (1984) 2, p. 51