

# 10年間屋外暴露試験した膜材料の汚れ評価 —膜構造用膜材料の汚れ評価に関する研究（その7）—

豊田 宏\*<sup>1</sup>

## 梗概

6種類の膜材料の屋外暴露試験を10年間行い、汚れの評価を行った。フッ素系樹脂で防汚処理した膜材料は、防汚性に優れ、表面性状の変化も少なかった。一方、メタクリル酸メチル樹脂など防汚処理したものや防汚処理していない塩化ビニル樹脂コーティング膜材料は、可塑剤の揮散により汚れ付着状態が変化し、表面が劣化することがわかった。

### 1. はじめに

膜構造物の美観上の最も重要問題である“汚れ”について、著者らは検討を重ねてきた〔1-6〕。特に、膜構造物の設置場所〔2〕及び膜材料の表面の防汚処理法〔2,5,6〕が、これらの汚れに重要な役割を演ずることを示した。

現在、膜材料のコーティング材は、主に軟質塩化ビニル樹脂(PVC)、または四フッ化エチレン樹脂(PTFE)が用いられている。PTFEは、臨界面張力および摩擦係数が他のプラスチックに比べて小さく〔7〕、非粘着性、撥水撥油性の性質を持つ為、PTFEコーティングの膜材料の防汚性は、PVCのそれに比べて優れている〔2〕。

一般にPVCは、可塑剤のブリードアウトにより汚れが吸着し、問題視されるが、表面の防汚処理で大幅に改善されることを述べた〔2,5,6〕。

ところで、今まで行ってきた膜材料の防汚性の研究対象は、屋外暴露試験開始後、比較的短期の3年程度であった。しかしながら、膜材料の耐久性は、

PVCコーティング膜材料で7-10年〔8-10〕、PTFE膜材料で20年以上〔10-12〕とされていることから、防汚性においても10年程度の長期に渡る知見が必要となり、耐久性とあわせてデータを蓄積することが重要である。特に、膜材料の長期的な防汚性は、コーティング材自身の耐久性と密接に関連するものと思える。

本研究では、前報〔2〕で示した防汚処理が異なる6種類の膜材料を10年間屋外暴露試験し、その後の試料の汚れ評価を色差測定より行った。そして、膜材料の耐久性に関わる因子として重量測定、並びに表面の走査型電子顕微鏡(SEM)観察により、検討を加えた。

### 2. 実験材料ならびに方法

#### 2-1 試料

表-1に試料の概要および防汚処理について示す。試料AからFは文献〔2〕と同一である。試料Dが膜材料A種で、これ以外は膜材料C種である。

\* 1 太陽工業(株)

表 - 1 試料の概要

記号	防汚処理	コーティング材	基布	色相
A	PVF <sup>*1</sup> フィルムラミネート	PVC <sup>*4</sup>	PET <sup>*5</sup>	白
B	PMMA <sup>*2</sup> 樹脂コーティング	PVC	PET	白
C	PMMA + フッ素樹脂コーティング	PVC	PET	白
D	PTFE <sup>*3</sup> 樹脂コーティング	PTFE	ガラス	白
E	PVDF <sup>*6</sup> + フッ素ゴム共重合体コーティング	PVC	PET	アイボリー
F	無処理	PVC	PET	白

\*1 PVF : Polyvinyl fluoride (フッ化ビニル樹脂)  
 \*2 PMMA : Polymethyl methacrylate (メタクリル酸メチル樹脂)  
 \*3 PTFE : Polytetra fluoroethylene (四フッ化エチレン樹脂)  
 \*4 PVC : Polyvinyl chloride (塩化ビニル樹脂)  
 \*5 PET : Polyethylene threphthalate (ポリエステル)  
 \*6 PVDF : Polyvinilidene fluoride (フッ化ビニリデン樹脂)

## 2-2 屋外暴露試験

屋外暴露試験は、幅30cm×長さ140cmの試験片を特に荷重をかけずに、南面45°に設置した暴露台に取り付けて1989年から10年間、大阪府枚方市の太陽工業(株)で実施した。

## 2-3 測色

測色は、自記分光光度計(株)日立製作所製U-3410を使用し、三刺激値(X,Y,Z)を求めた。試料は南面45°で屋外暴露した試験片の中央部を4cm×6cmに切り取り採取した。測定波長範囲は380~780nm、標準光源はC、および2度視野とした。色差はL\*a\*b\*表色系により求めた。3枚の試料について測定し、平均値で示した。

## 2-4 電子顕微鏡観察

日本電子(株)製走査型電子顕微鏡(JSM-5200LV)を用い、サンヨー電子(株)QUICK COATER(SC-701型)により試料に金蒸着を施した後、加速電圧15kvで観察した。

## 3. 結果及び考察

屋外暴露試験10年後の色差測定結果を図-1に示す。試料A(PVFフィルムラミネート品)、試料D(PTFEコーティング品)および試料E(PVDFとフッ素ゴム共重合体コーティング品)の色差(ΔE)は、

屋外暴露試験を10年間行っても、多少の変動はあるものの10前後で推移していることがわかる。これらの試料の防汚性は、試料B(PMMAコーティング品)、試料C(PMMA+フッ素樹脂コーティング品)、および試料F(無処理品)に比べ、良好で安定していると言える。試料A、D及びEは、表面の防汚処理として耐久性に優れるフッ素系樹脂が95%以上用いられたものである為に、表面性状の変化が少なく、防汚効果を維持しているものと推測される。一方、試料B、C及びFの色差(ΔE)は、屋外暴露試験開始後3年から5年までの間、急激に増加し、その後、減少する傾向が見られる。この中で、試料Bと試料Cを比較すると、初めの3年では試料Cの防汚性が試料Bより優れるが、時間経過とともに試料Cも試料Bと同レベルになり、その後は逆転する。これらの試料の表面処理は、PMMAコーティング(試料B)とPMMA+フッ素樹脂コーティング(試料C)で、これらの差異はフッ素樹脂の有無である。この含有されるフッ素樹脂が、僅かであるが屋外暴露試験開始から3年間、防汚効果をもたらしたものと考えられる。しかしながら、試料Bや試料Cのような防汚処理では、屋外暴露試験期間の経過とともに可塑剤が表面に移行し、汚れが付着して色差が増加することになると推測される。屋外暴露試験5年以後、

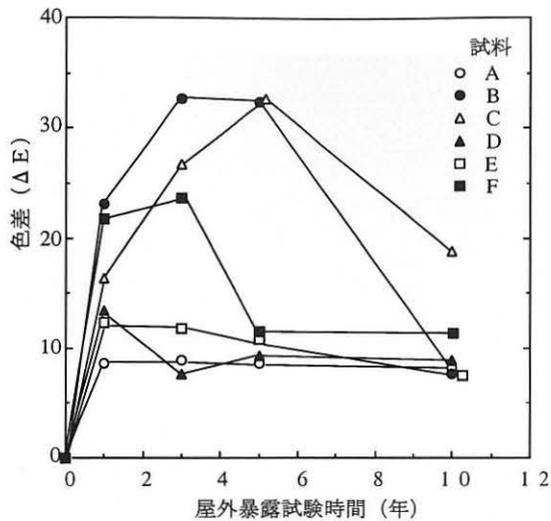


図-1 屋外暴露試験10年後の各試料の色差測定結果

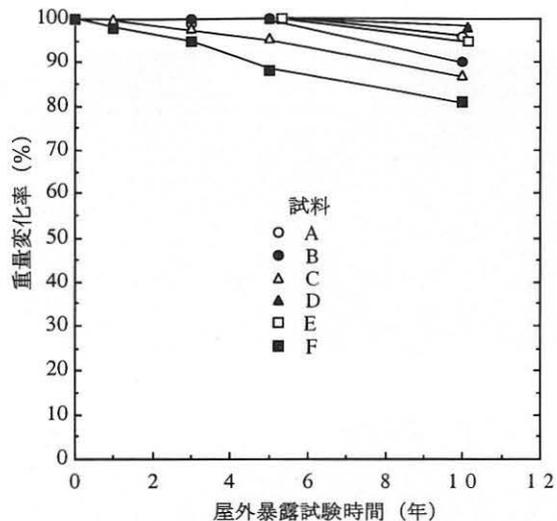


図-2 屋外暴露試験10年後の各試料の重量変化率測定結果

これらの試料の色差 ( $\Delta E$ ) が減少する原因として次の事が考えられる。初期は可塑剤は汚れの補足剤として働くが、可塑材の揮散・離脱とともに汚れ物質が剥脱する。このメカニズムにより、試料 B や試料 C についても試料 F に比べて時間は遅れるが、屋外暴露試験 5 年後の色差が減少した理由が説明できる。

これらの現象について、膜材料の重量変化及び表面の形態観察により更に詳しく調べた。

図-2 は各試料の重量減少率である。重量は、防汚性に優れた試料 A、D 及び E では 10 年後も殆ど減少していないが、汚れの付着が多く見られた試料 B、C 及び F は、減少率が大きいことがわかる。特に、試料 F では、初期から重量減少が見られ、10 年後には 20% 減少していることがわかった。上述したように、試料表面では可塑材の揮散にともない汚れ物質も離脱し、その後、防汚処理剤、PVC 及び中に含有されている添加剤の剥脱により重量が減少すると予想される。

そこで、試料表面を電子顕微鏡で形態観察した結果を図-3 から図-8 に示す。最も重量減少が見られた試料 F (図-3) では、屋外暴露試験 1、3 年の試料に汚れ物質が観察され、更に、3 年の試料では PVC 表面にクラックも見られる。ところが屋外暴露試験 5 年の試料では、汚れ物質とクラックは少なくなっているが、10 年の試料になるとクラックが拡大し、PVC が剥脱している様子が観察される。これ

は、上述した様に、PVC 中の可塑剤の移行・揮散、そして PVC 自身の紫外線や熱による分解・剥脱という、PVC の劣化によって、重量が減少する事が示唆された。試料 B (図-4) では、汚れの付着が屋外暴露試験 1 年より 3 年で増加する。更に、5 年でクラックが観察されるが、汚れの付着は 3 年と同程度である。10 年になるとクラックがより増大する一方で、汚れ物質は殆ど認められないことがわかる。

また、試料 C (図-5) では、表面のクラックが屋外暴露試験 1 年で僅かに見られ、3 年で増大し、5 年で減少し、10 年で増大するというような、試料 F と同様の傾向であることがわかる。試料 C は試料 F の次に重量が大きく減少したものである。上述した試料 B 及び試料 C の表面において、初期段階は防汚処理剤が観察されており、これらがある時期で剥脱された後、下層の PVC コーティングを観察していることになる。しかしながら、防汚処理剤と PVC の区別は、形態観察だけでは不明であり、化学分析が必要となることを付記したい。防汚性の良かった試料 E (図-6) と試料 A (図-7) においては、細かい汚れ物質の付着以外に屋外暴露試験 5 年、10 年の試料で微細な構造変化が観察された。これは、一種の劣化現象であると推測される。すなわち試料 A の PVF 表面には微孔が、試料 E のフッ素系樹脂表面は凹凸が、各々発現することがこれらの写真からわかる。しかしながら、これらの現象が起因して防汚性が大きく変化することはなかった。試料 D (図-8)

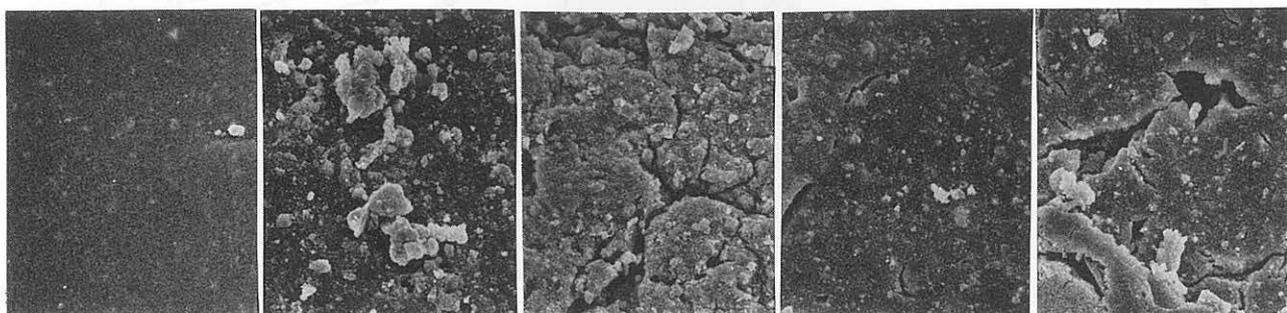


図-3 試料F表面の電子顕微鏡写真(左からオリジナル、屋外暴露試験1年、3年、5年、10年) **50 μm**

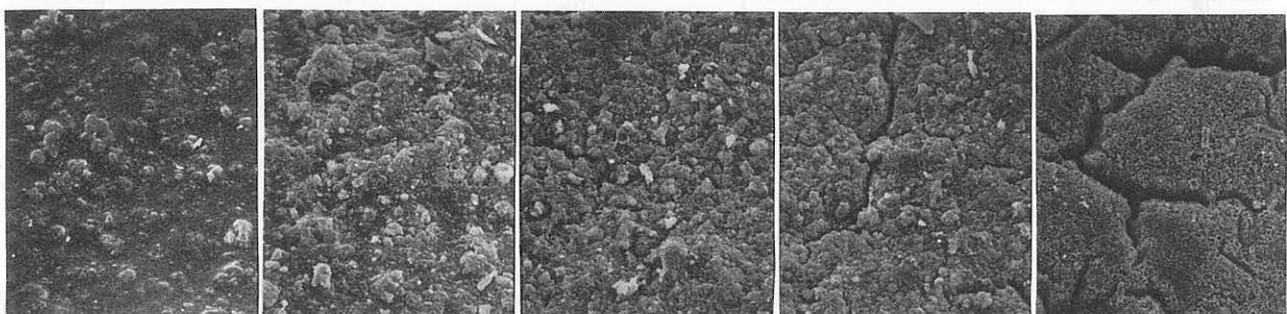


図-4 試料B表面の電子顕微鏡写真(左からオリジナル、屋外暴露試験1年、3年、5年、10年) **50 μm**

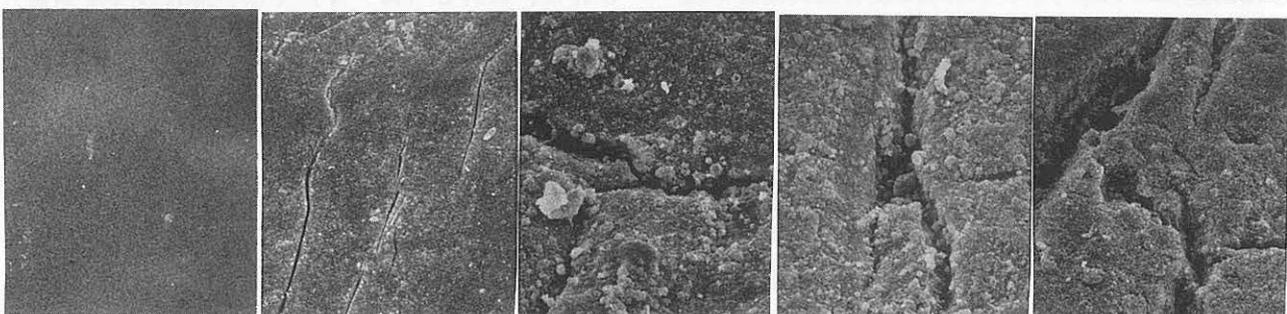


図-5 試料C表面の電子顕微鏡写真(左からオリジナル、屋外暴露試験1年、3年、5年、10年) **50 μm**

のPTFEは、屋外暴露試験10年においても表面形態は全く変化が見られず、耐候性に優れていることが確認できた。

#### 4. 結論

各種防汚処理を異にした膜材料の10年間の屋外暴露試験結果により、フッ素系樹脂コーティング品の防汚性及び耐久性は優れ、特に膜材料A種であるPTFEコーティング品は、表面性状も変化しないことがわかった。

また、PVC膜材料へのPVFフィルムラミネート品や、PVDF+フッ素ゴム共重合体コーティング品も防汚性は良好であったが、表面の微細構造の変化、すなわち劣化現象が観察された。

一方、PVC膜材料への未処理品、PMMA及びPMMA+フッ素樹脂コーティング品は、3年から5年にかけて汚れ付着はピークに達するが、その後はPVC膜材料の重量減少及び劣化が同時進行しながら汚れも減少することが確認された。

従って、膜材料C種の表面を95%以上のフッ素系樹脂で防汚処理することで、防汚性のみならず耐久性も向上することが示唆された。

本報にて、膜材料の汚れ評価についての研究を先ず終わるとしたい。

#### [参考文献]

1. 豊田宏, 米田順子, PVC膜材料の汚れ付着に及ぼす色彩的効果—膜構造用膜材料の汚れ評価に関する研究(その

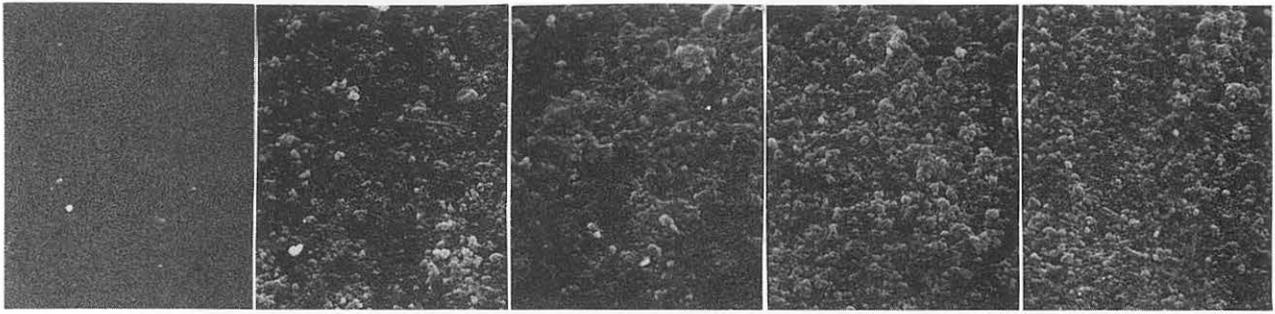


図-6 試料E表面の電子顕微鏡写真 (左からオリジナル、屋外暴露試験1年、3年、5年、10年)

5  $\mu$ m

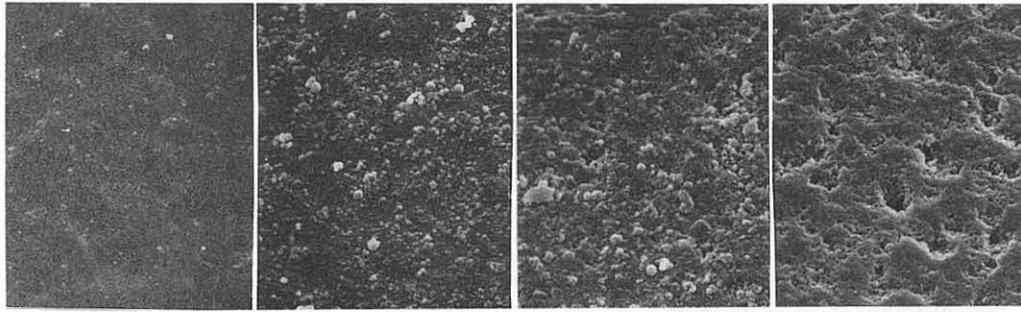


図-7 試料A表面の電子顕微鏡写真 (左からオリジナル、屋外暴露試験1年、3年、10年)

5  $\mu$ m

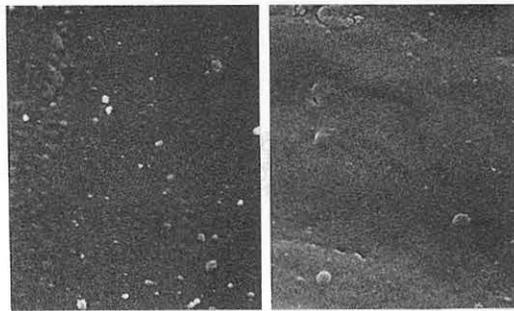


図-8 試料D表面の電子顕微鏡写真 (左からオリジナル、屋外暴露試験10年)

5  $\mu$ m

- 1) - , 膜構造研究論文集, 8, p.119(1994).
2. 豊田宏,山本拓也,多賀正,鳥居壮,膜材料の汚れ評価における地域差および防汚処理の影響-膜構造用膜材料の汚れ評価に関する研究(その2)-, 膜構造研究論文集, 8, p.125(1994).
3. 豊田宏,山本拓也,膜材料の汚れに及ぼす暴露角度および構造-膜構造用膜材料の汚れ評価に関する研究(その3)-, 膜構造研究論文集, 8, p.133(1994).
4. 豊田宏,鳥居壮,膜材料の促進汚れ試験の検討-膜構造用膜材料の汚れ評価に関する研究(その4)-, 膜構造研究論文集, 10, p.87(1996).
5. 豊田宏,河村徹,鳥居壮,酸化チタン光触媒を利用した新しい膜材料の防汚性評価-膜構造用膜材料の汚れ評価に関する研究(その5)-, 膜構造研究論文集, 11, p.69(1997).
6. 豊田宏,鳥居壮,酸化チタン光触媒を用いた膜材料の防

汚性及び耐久性評価-膜構造用膜材料の汚れ評価に関する研究(その6)-, 膜構造研究論文集, 12, p.51(1998).

7. 里川孝臣,「機能性含ふつ素高分子」, 日刊工業新聞社, p.3, p.38(1982).

8. M.P.Ansell and B.Harris, "Air-Supported Structures : The State of the Art", Institution of Structured Engineers, London, 8, p.121(1980).

9. 榎木堯, 豊田宏, 日本仕上学会学術講演会研究発表論文集, p.117(1992).

10. 豊田宏, 坂部寛, 伊藤孝, 小西孝, 鳥居壮, " 繊維補強膜材料の暴露条件と耐候性の関係について", 繊維学会誌, 50, p.484(1994).

11. J.A.Effenberger, "Air-Supported Structures:The State of the Art", Institution of Structured Engineers, London, 11, p.144 (1980).

12. C.G.Huntington, Construction & Buiding Material, 1,p.63(1987).

---

Stain levels of coated fabrics after 10-years-outdoor-exposure-test  
— Evaluation of stain of membrane materials for membrane structures (Part.7)—

Hiroshi Toyoda

SYNOPSIS

In order to evaluate the long-term stain resistance of membrane materials, ten-year-outdoor exposure tests were carried out for several kinds of surface treatment on the polyvinyl chloride(PVC) coatings of membrane materials. The test results showed that the specimens treated with fluorocarbon-resin clearly effected stain resistance for ten years and their surface morphological changes were not observed remarkably. On the other hand, the specimens treated with polymethyl methacrylate and that of without surface treatment had the worst stain resistance after a three-to-five-year-exposure-period, however, dirts were removed after a ten-year-exposure-period because the plasticizer contained in PVC migrated and dirts were released due to the deterioration and exfoliation of PVC.

---

Taiyo Kogyo Corporation