

論文 エアコン用多機能表面処理*

Multifunctional Surface Treatment for Car Air Conditioners

菅原博好 内山一寿 迫良輔 佐藤重幸
 Hiroyoshi SUGAWARA Kazuhisa UCHIYAMA Ryousuke SAKO Shigeyuki SATO
 榊原清美
 Kiyomi SAKAKIBARA

In order to improve corrosion resistance and thermal efficiency of the air conditioner evaporator, a coating which provides hydrophilicity was formed over the chromate coating. In addition, there has been greater demand for air with fewer smells.

This report describes the cause of "dusty odor" and a method to reduce it. The dusty odor is caused by a little corrosion of the substrate aluminum. Hydrophilic coating film dissolves little by little in condensed water, and substrate aluminum is exposed. A method to prevent the odor was developed by forming a coating giving hydrophilicity and durability to the evaporator surface.

Key Words : Car Air Conditioners, Surface Treatment, Odor, Hydrophilicity

1. 緒 言

カーエアコンエバポレータは、フィン間を通過する空気を冷却する役割を持つアルミニウム製熱交換器である (Fig. 1).

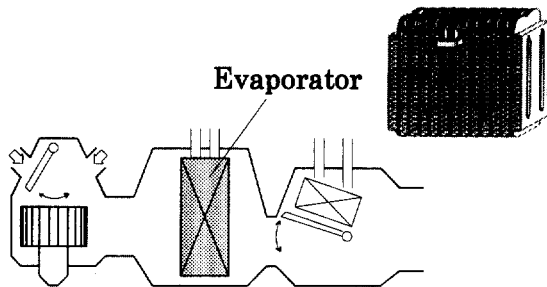


Fig. 1 Air Conditioning system

その表面処理は、約 20 年前は防錆のためのクロメート処理だけが施されていた。

しかし、1980 年代に入り、エアコンシステムの小型・高性能化（フィン間を狭く、風量を増加）に伴う通風抵抗増大を抑制する目的から、フィン表面に親水性の機能付与が要求されるようになった。更に、においのしない快適な風が要求されるようになってきた。そして、新品時からである表面処理のにおいが低いことのみならず、経年後にでてくるにおいの低減も要求されて

いる (Fig. 2).

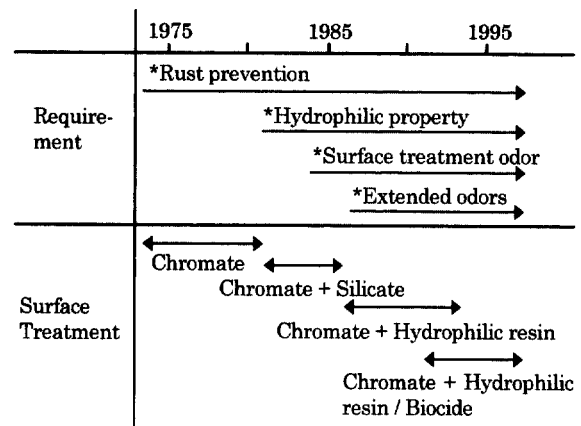


Fig. 2 Trends of surface treatment for evaporator

経年後のにおいは様々な原因により発生する。「汗臭」や「タバコの煙」等の付着に起因するにおいは、フィルタによって低減が可能である。また、バクテリア等の微生物の繁殖に起因する腐敗臭には、防菌性の機能を付与した表面処理によって低減が可能である (Fig. 3).

これらの問題が解決されたにもかかわらず、ユーザからは、「ほこり臭」と表現されるにおいの不満が増え始めた (Fig. 4)。本報での「ほこり臭」とは、砂塵や綿埃とは異なり、エバポレータを洗浄し、前記の付着臭や腐敗臭を取り除いた後も残る「セメントのような」と表現されるにおいを指している。本報では、このほこり臭発生原因と、その低減方法について述べる。

* SAE PAPER 980284 を和文翻訳

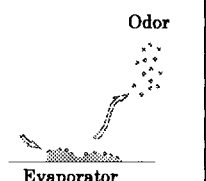
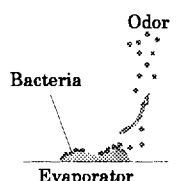
Odor Type	Sweat, Cigarette	Mustiness
Cause	Adsorption and Desorption of Odor	Growth of Bacteria
Mechanism		

Fig. 3 Odors of air conditioners

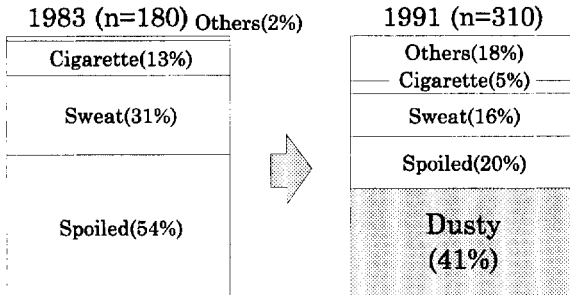


Fig. 4 Changes in consumer complaints

表面分析と臭気評価結果から、ほこり臭はアルミ素材の微量腐食が原因と判明した。コンプレッサのON—OFF サイクル試験結果から、親水性皮膜は凝縮水で徐々に溶解し、アルミ素地が露出することもわかった。そこで、エバポレータ表面上に親水性と凝縮水に対する耐久性を付与した防菌型表面処理を形成する方法を開発した。

2. ほこり臭発生メカニズムの研究

2.1 原因調査

まず、経年走行車のエバポレータを回収し、臭気評価ベンチにて専門パネラ 6 名により官能評価した。評価は環境庁による 6 段階臭気強度法に準じ、パネラが申告したにおいの強さを数値化した。においの強さと数値の関係は以下のとおりである。

- 0：無臭
- 1：やっとかすかにお
- 2：らくにお
- 3：あきらかににお
- 4：強くにお
- 5：非常に強くにお

評価の結果、コンプレッサ ON 直後ににおいが発生することがわかった。なお、この車両のにおいは、ほこり臭と付着臭であった (Fig. 5)。

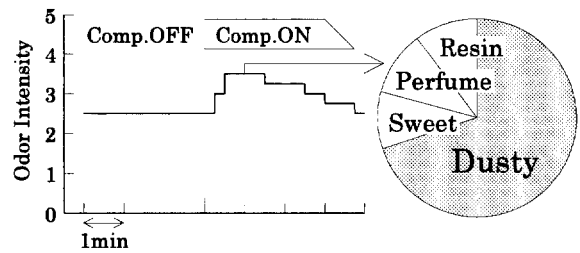


Fig. 5 Breakdown of odor type at peak intensity

次に、このにおいをガスクロマトグラフにて分析した結果、アセトアルデヒドをはじめ多くの有機化合物成分が検出された。そこで、検出された成分試薬を臭袋内に、単品あるいは混合して入れ官能評価をした結果、付着臭は再現できたが、ほこり臭は再現できなかった。

また、エバポレータを洗浄し付着物を除去した場合も、ほこり臭のみが残った。従って、ほこり臭はエバポレータに付着したにおいではなく、エバポレータそのものに起因すると考えられる。

このことを確認するために、エバポレータフィンの表面を走査型電子顕微鏡で観察した。

その結果、新品のエバポレータでは表面が親水性樹脂皮膜で覆われているのに対し、ほこり臭のする回収品の表面は、アルミ素地が露出し、微量ながら腐食生成物が認められた。これを X 線回折により分析した結果、アルミの水酸化物と同一とされた (Fig. 6)。

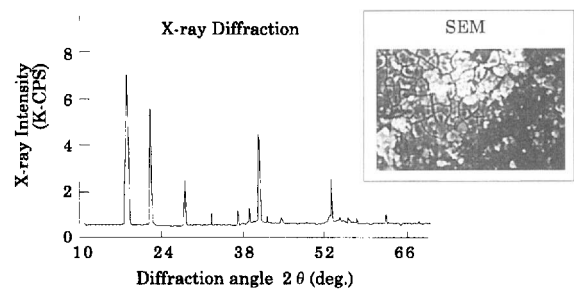


Fig. 6 Surface analysis on aged evaporator

そこで、フィンの表面状態とにおいの経時変化を調査するために、市場での使用状況を想定したコンプレッサの ON—OFF サイクル試験を実施した。Fig. 7 に結果を示した。新品時は、フィン表面は親水性樹脂皮膜に覆われており、においもごく弱い表面処理臭のみであった。耐久試験時間を経て、アルミ素地の露出が見られるようになると、においも明らかなほこり臭に変化していった。さらに長時間の試験を実施すると、ア

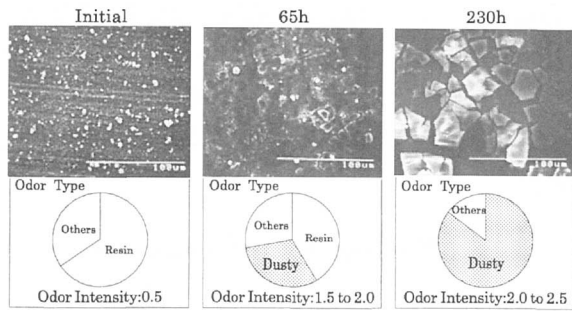


Fig. 7 Surface condition, order type and intensity after compressor on-off cycle test

ルミ素地の露出率の増加とともに、ほこり臭が強くなることを確認した。

以上の結果、ほこり臭は新品時にアルミ表面を覆っていた親水性樹脂皮膜が凝縮水に徐々に溶解し、アルミ素地が露出し腐食することにより発生すると推定される (Fig. 8)。

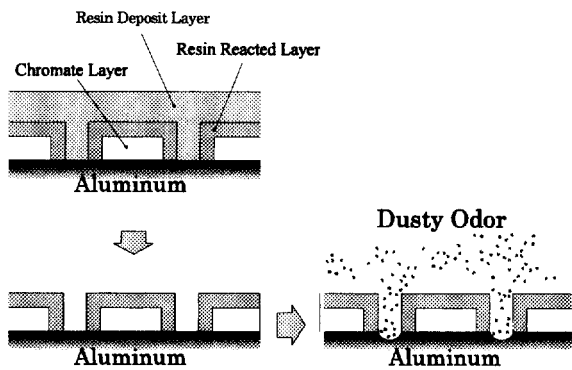


Fig. 8 Dusty odor mechanism

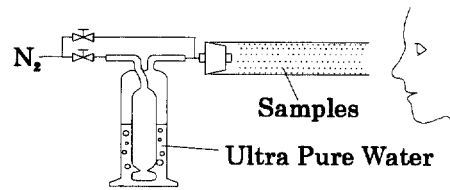
2.2 無機物について

前述したメカニズムから、ほこり臭はアルミの腐食生成物と因果関係が深いと考えられる。しかしながら、無機物 (ここでは、常温で蒸気圧を持たない金属化合物を指す。) におけるメカニズムについての研究例はほとんどない。従って、ほこり臭の発生源、放出過程において、官能評価、機器分析を併用し、更に検討を進めた。

2.2.1 発生源

無処理のエバポレータを超純水に浸漬して腐食させ、沈澱した腐食生成物を採取した。これをよく洗浄したガラス管の内側に塗布し、管の片側から乾燥あるいはバブラを介して湿潤させた窒素を 10 L/分を送り、反対側で官能評価を行った。

結果を Fig. 9 に示した。採取した腐食生成物、化学



Samples	Odor Intensity					Odor	
	0	1	2	3	4		5
Rust from Evaporator						Dry Wet	Dusty
Al(OH) ₃							Dusty
Fe(OH) ₃							Dusty
Mg(OH) ₂							Dusty

Fig. 9 Odor test

試薬の水酸化アルミ、水酸化鉄などの無機物は、いずれも湿潤窒素を送った場合にのみ、ほこり臭が感じられた。

このことから、水分が介在する状況下では、無機物にもおうことが確かめられた。

2.2.2 放出

次に、無機物が水分の介在する条件で飛散することを確認するために、Fig. 10 に示す装置にて塩酸液吸収法で捕集し、ICP-MS (誘導結合プラズマ質量分析器：横河アナリティカルシステムズ PMS-200 型) を用いて分析を行った。なお、アルゴンボンベ、調圧器からの金属粉による汚染を防ぐために、ラインにテフロンフィルタ (孔径：0.1 μm) を設置した。また、捕集用の塩酸は、超高純度試薬 (アルミ濃度：0.3 ppt 以下、多摩化学製タマピュア) を、超純水で濃度 0.5% に希釈して用いた。10 L/分の速度で、3000 L 捕集した。

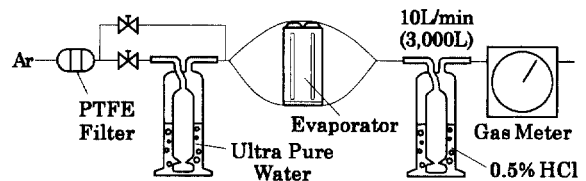


Fig. 10 Device to collect inorganic substances

Fig. 11 に分析結果を示した。ほこり臭のしない新品エバポレータを供した場合は、捕集液中のアルミ濃度は臭袋のブランクと同じであった。それに対し、ほこり臭のする耐久試験後のエバポレータを供した場合は、通気気体の湿度上昇に伴い、捕集液中のアルミ濃度が上昇した。

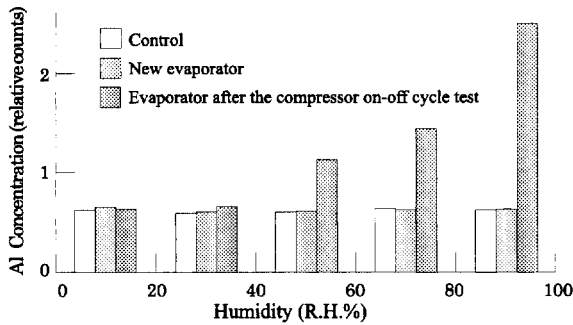


Fig. 11 ICP-MS Analysis results

3. 多機能表面処理の開発

3.1 考え方

前記のほこり臭発生メカニズムから、ほこり臭を抑制する有効な方法は、親水性樹脂皮膜の凝縮水への溶解を抑えることである。すなわち、耐水性を向上することでアルミ素地の露出を防ぐ。

従来からある親水性樹脂は、耐水性を向上させると親水性が低下する。これは、親水性を確保するための官能基が架橋に使われてしまうためである。そこで、ベース樹脂に親水性を確保するための官能基(親水基)と、架橋に関与する官能基(架橋基)を別々に付加し、後者のみを架橋剤と反応させ、耐水性を確保することにした。また、防菌性は従来と同様、防菌剤を添加して確保することにした。Fig. 12 に皮膜の模式図を示した。

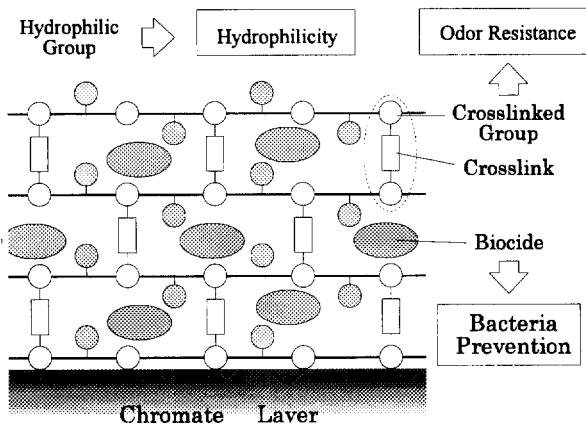


Fig. 12 Film structure model

3.2 手法

前項の考えを実現する方法として、次のような組成、配合を検討した。架橋基としてアミド基を有する樹脂1と、強親水基であるスルホン酸基を有する樹脂2の

2種類のポリマーを用いる。樹脂1は使用する架橋剤と反応し、緻密な3次元網目構造を形成し、樹脂2は架橋剤と反応することなく、この網目構造に高分子鎖が複雑に絡み合う IPN 構造を取るよう設計した (Fig. 13)。

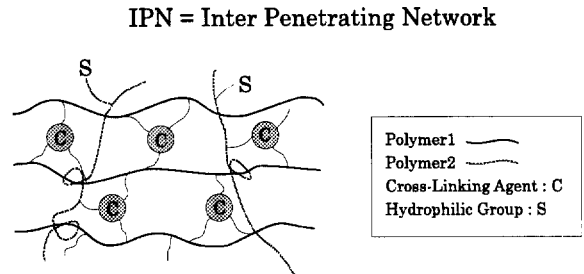


Fig. 13 Image of IPN structure

Fig. 14, 15 は、皮膜中の炭素の XPS スペクトルである。Fig. 14 は、樹脂1の単独皮膜とこれに架橋剤を添加した皮膜、Fig. 15 は、樹脂2の単独皮膜と架橋剤を添加した皮膜である。Fig. 14 からは、架橋剤の添加による炭素の結合状態の変化が見られるが、Fig. 15 からは変化が見られない。これは、架橋剤は樹脂1と反応しているが、樹脂2とは反応していないことを示唆している。

Fig. 16 は本皮膜についての硫黄元素の深さ方向の分布を分析した結果を示す。硫黄元素は最表面に存在し、強親水基であるスルホン酸基が表面に配向していると考えられる。

以上の結果は、我々の期待した皮膜構造を支持するものである。

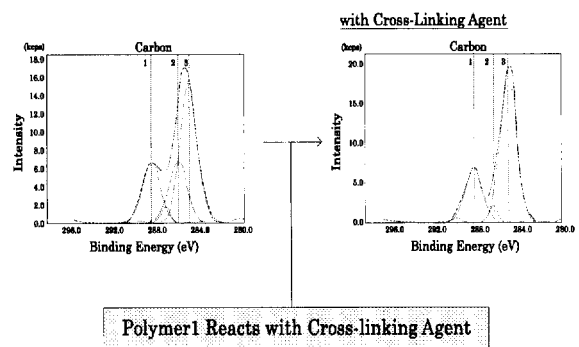


Fig. 14 XPS spectra (Polymer 1)

3.3 品質確認結果

前項の考えに基づき開発した多機能表面処理の品質確認結果を述べる。

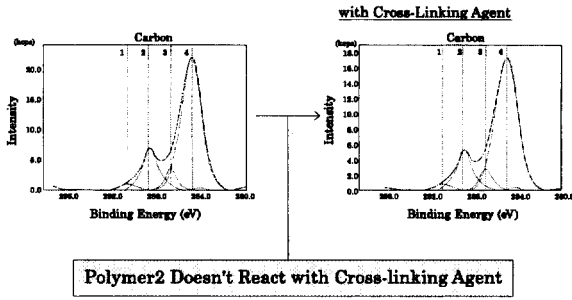


Fig. 15 XPS spectra (Polymer 2)

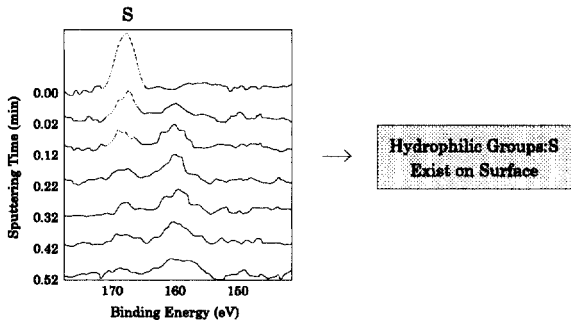


Fig. 16 XPS narrow spectrum of sulfur

3.3.1 ほこり臭抑制効果

ほこり臭抑制効果を確認する上で、官能による正しい評価に加え、皮膜の耐水性を評価した。耐水性は、表面状態の観察と、皮膜残存率(耐久後皮膜量/試験前皮膜量の百分率)の測定により評価した。なお、皮膜量測定は燃焼法による全炭素量測定値を用いた。

Fig. 17 から Fig. 19 に結果を示した。開発表面処理品は、耐久試験後もほこり臭は感じられず、アルミ素地の露出も無く、皮膜が十分残存していた。

3.3.2 その他の要求機能

親水性は水滴接触角測定で評価した。Fig. 20 に示す

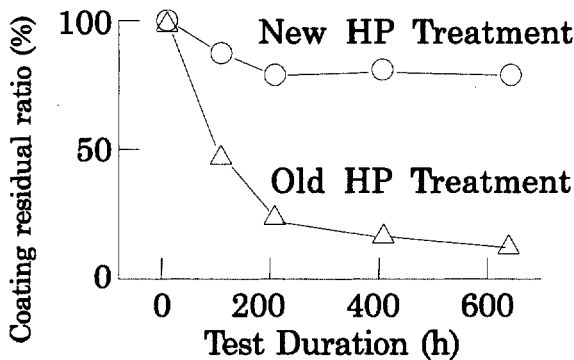


Fig. 17 Odor intensity after compressor on-off cycle test results

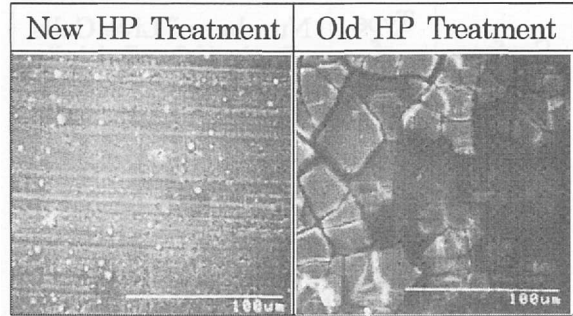


Fig. 18 Surface condition after compressor on-off cycle test (650h)

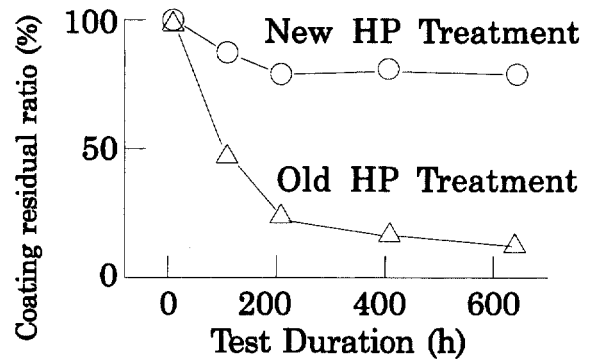


Fig. 19 Film loss after compressor on-off cycle test results

結果からわかるように、親水性は、従来の表面処理と比較して、向上した。

抗菌性は培養試験後の生菌数測定で評価した。Fig. 21 に示す結果より、親水性は従来の表面処理と同等のレベルであった。

Surface Treatment	Sample	Contact Angle (deg.)				
		10	20	30	40	50
New	Fresh	○				
	Aged		○			
Old	Fresh			○		
	Aged				○	

Fig. 20 Hydrophilic property
Fresh=Before compressor on-off cycle test
Aged=After compressor on-off cycle test (650h)

4. ま と め

カーエアコンのにおいとして顕在化してきたほこり臭に対して研究を進めた。調査結果より、ほこり臭発

Surface Treatment	Type of Bacteria	Number of Live Cells Ratio (After/Initial)		
		10 ⁻³	10 ⁻¹	10 ¹
New	B.s.	[Bar chart showing ratio between 10 ⁻³ and 10 ⁻¹]		
	P.a.	[Bar chart showing ratio between 10 ⁻¹ and 10 ¹]		
	S.a.	[Bar chart showing ratio between 10 ⁻³ and 10 ⁻¹]		
Old	B.s.	[Bar chart showing ratio between 10 ⁻³ and 10 ⁻¹]		
	P.a.	[Bar chart showing ratio between 10 ⁻¹ and 10 ¹]		
	S.a.	[Bar chart showing ratio between 10 ⁻³ and 10 ⁻¹]		

Fig. 21 Anti-bacteria property
 B. s. =Bacillus subtilis
 P. a. =Pseudomonas aeruginosa
 S. a. =Staphylococcus aureus

生メカニズムを解明した。ほこり臭はエバポレータの親水性樹脂皮膜が凝縮水に溶解し、アルミ素地が露出し、腐食することにより発生する。そして、その抑制方法として、親水性樹脂皮膜の耐水性向上が有効であることを見出し、親水性と耐水性の両立が可能で、かつ、防菌性を有した多機能表面処理を開発した。

この新表面処理皮膜を適用したエバポレータは、1994年8月から流動中である。



〈著 者〉



菅原 博好 (すがわら ひろよし)
 材料技術部
 表面技術の開発に従事。



佐藤 重幸 (さとう しげゆき)
 (株)豊田中央研究所 感性・人間行動部
 において、空気質に関する研究に従事。



内山 一寿 (うちやま かずひさ)
 材料技術部
 において、意匠等、感性関連の要素技術開発（微量分析、官能評価、防菌評価等）に従事。



榊原 清美 (さかきばら きよみ)
 (株)豊田中央研究所 感性・人間行動部 感性・心理研究室
 において、空気質に関する研究に従事。



迫 良輔 (さこ りょうすけ)
 日本パーカライジング株式会社総合技術研究所第一研究センター
 鋼板、メッキ鋼板、アルミニウム等の金属を対象とした金属表面処理剤の開発に従事。