

ポリ塩化ビニル樹脂被覆鋼板の耐久性に 及ぼす膜厚の影響

© 1991 ISIJ
/////////
技術報告
/////////

酒 井 健 二*・池 永 良 樹*

Effect of Film Thickness on Durability of PVC Coated Steel

Kenji SAKAI and Yoshiki IKENAGA

Synopsis:

We have studied on the effect of film thickness on durability of PVC mainly unpigmented coated steel. Through experimental works, the following conclusions have been obtained.

We found that the remarkable degradation of polyvinyl chloride is caused on the thin layer film and there is difference between initial and the later stages of degradation. We recognized the occurrence of carbonyl group at the initial stage of degradation and double bond development of crosslinking in PVC at the later stage. Moreover, we found that deterioration of PVC is remarkably minimised by addition of pigments to the coatings. Although the PVC coated steel is characterized by corrosion resistance, the corrosion resistance is poor when film thickness is thin. In order to maintain its high corrosion resistance, 120 μm or more film thickness should be necessary.

Key words: precoated product; corrosion resistance; chemical property; physical property; PVC.

1. 緒 言

塩化ビニル樹脂被覆鋼板（以下、塩ビ鋼板という）は、コイル・コーティングの分野において、その耐久性はふっ素被覆鋼板と優劣がつけがたく非常に優れている。一般に塩ビ鋼板の用途は二つに大別され、内装用のものと外装建材用のものがある。内装用のものは膜厚が薄く 100 μm 以下が主体であり、VTR やオーディオ関連に適用されている。外装建材用いわゆる屋根・壁用の膜厚は 200 μm 以上である。米国では、外装用（特にサイディング用）として膜厚 120 μm 程度の膜厚の塩ビ鋼板が 20 年以上の使用実績をもっている。

一方、日本では、外装用といえば屋根・サイディングであるが膜厚には一定のものを使用している。最近の原料事情及び省資源の点から考えると塩ビ鋼板の膜厚低減は重要である。そこで著者らは、塩ビ鋼板の膜厚と耐久性の関係を明らかにすべく検討を実施した。以下に検討結果を報告する。

2. 実 験 方 法

2.1 塗料配合

検討に使用した塗料は、塩ビ樹脂（平均重合度 1700）

100 部に対し一次可塑剤 A（フタル酸エステル系）30 phr、二次可塑剤（TXIB：テキサノールイソブチレート）25 phr、安定剤 6 phr を基本配合としたクリアーおよびエナメルである。エナメルの色相はブラウン色で無機系顔料のみを使用した。その他に比較として市販塗料（日本ペイント製：S/C 1100）を使用した。基本配合は下記である。

塩ビ樹脂 100 部、一次可塑剤 B（フタル酸エステル系）26 phr、二次可塑剤 TXIB 9 phr、安定剤 7 phr。

2.2 試料作成条件

上記、配合で作成したクリアー塗料およびエナメル塗料を脱泡後、60, 120, 200 μm になるようにドクターブレードにて塗装しガス熱風炉で板温 215°C × 90 s で焼付けを実施した。クリアー塗料は 1 コートで塗装、焼付けを行い、引張試験・ T_g 測定・弾性率測定・残存可塑剤の測定・塩ビ樹脂の分子量および分布の測定用に使用した。ソルトスプレーテストおよび外観変化測定用のサンプルは亜鉛鉄板（0.27 mm 厚・りん酸亜鉛処理）に下塗塗料（アクリル樹脂系）を 5 μm 塗装、焼付けした上に、エナメル塗料をそれぞれの膜厚で塗装、焼付けしたものを使用した。

平成 2 年 11 月 27 日受付（Received Nov. 27, 1990）

* 日本ペイント（株）金属素材塗料部（Coil-Coatings Division, Nippon Paint Co., Ltd., 2-1-2 Oyodokita Kita-ku Osaka 531）

2.3 試験項目および分析方法

試料をサンシャイン・ウェザオ・メーター（ブラックパネル温度：63°C）にばくろして、下記の評価を行った。なお、S. W. O. M. の運転条件は JIS K5400. 6. 16 に準じた。

2.3.1 引張試験

S. W. O. M. にばくろした試験片を素材より剝離して得たフィルムについてテンシロン UTM-Ⅲ 型を用い引張試験を実施した。

引張速度：40 mm/min 測定温度：20°C

2.3.2 ガラス転移温度および弾性率測定

S. W. O. M. にばくろした試験片を素材より剝離して得た塗膜を 5×17 mm に裁断した試料について強制伸縮粘弾性測定装置（東洋ボールドウィン製オートバイプロン）を用い弾性率の温度分散を測定してガラス転移温度および弾性率を測定した。

＜測定条件＞ 周波数：11 Hz 昇温速度：2°C/min
測定温度範囲：25°C～100°C

2.3.3 残存可塑剤率の測定

溶媒としてエチルエーテルを用いソックスレー抽出器で 8 h 抽出した。可塑剤残率は以下の式で算出した。

w_0 ：S. W. O. M. ばくろ 0 h の塗膜重量

w_{t_0} ：S. W. O. M. t h 後の塗膜重量

w ：S. W. O. M. ばくろ 0 h の 8 h ソックスレー抽出後の塗膜重量

w_t ：S. W. O. M. ばくろ t h の 8 h ソックスレー抽出後の塗膜重量

$$\frac{w_0 (w_{t_0} - w_t)}{w_{t_0} (w_0 - w)} \times 100$$

また、可塑剤の種類の同定はガスクロマトグラフィーで実施した。

2.3.4 塩ビ樹脂の分子量および分布の測定

2.3.3 項で抽出した試料 0.5～1 g を T. H. F. 30 g に一昼夜、溶解し、その後メタノール 80 g を加え塩ビ樹脂を再沈させ遠心分離機で 10 000 r. p. m × 3 min の操作を行い沈殿物と上澄液を分離した。沈殿物を減圧乾燥した後、GPC 測定および IR 測定を実施した。なお、IR 測定は KBr 錠剤法で実施した。カルボニル基の変化は、IR 測定からの D_{1725}/D_{2930} 比を用いた。

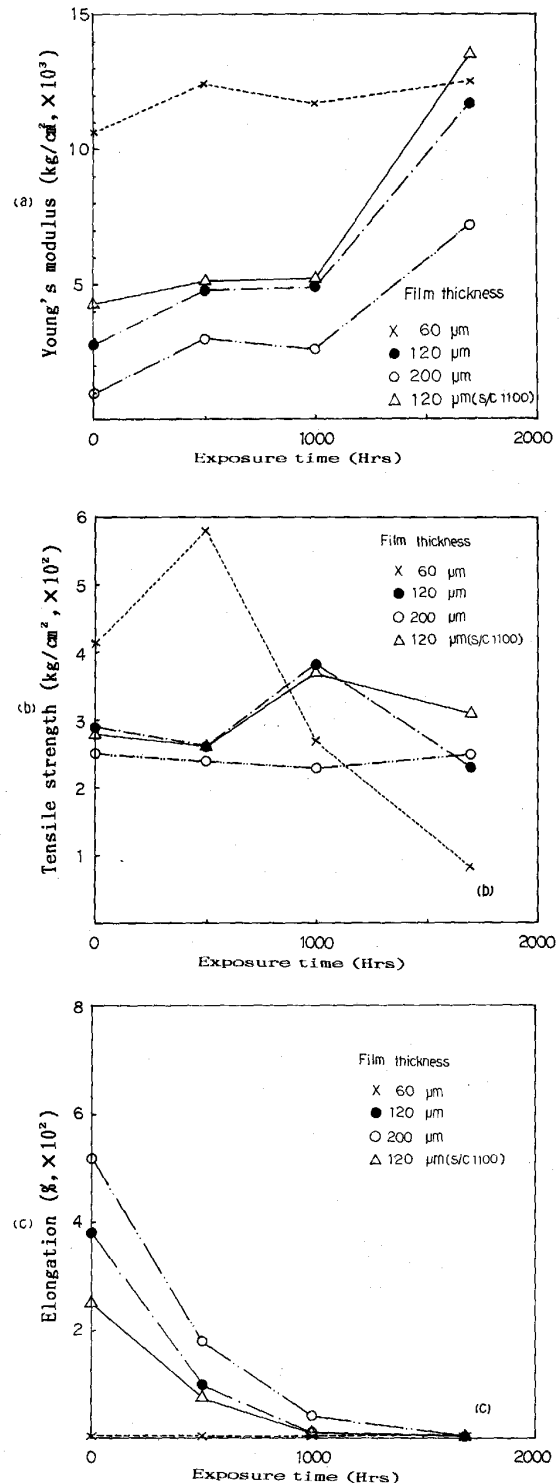
2.3.5 耐ソルトスプレー試験

50×150 mm の塗装鋼板上にカッターナイフを使用して素地に達するクロスカットを入れ、エッジ部および裏面を市販の常乾型塗料でシールした試験片について JIS K5400 に準じて 3 000 h 実施し、クロスカット部からの錆幅、ふくれ幅から耐食性能を判定した。

3. 実験結果と考察

3.1 S. W. O. M. ばくろのヤング率・抗張力および伸び率におよぼす影響

引張試験により得られる物性値、ヤング率、抗張力、



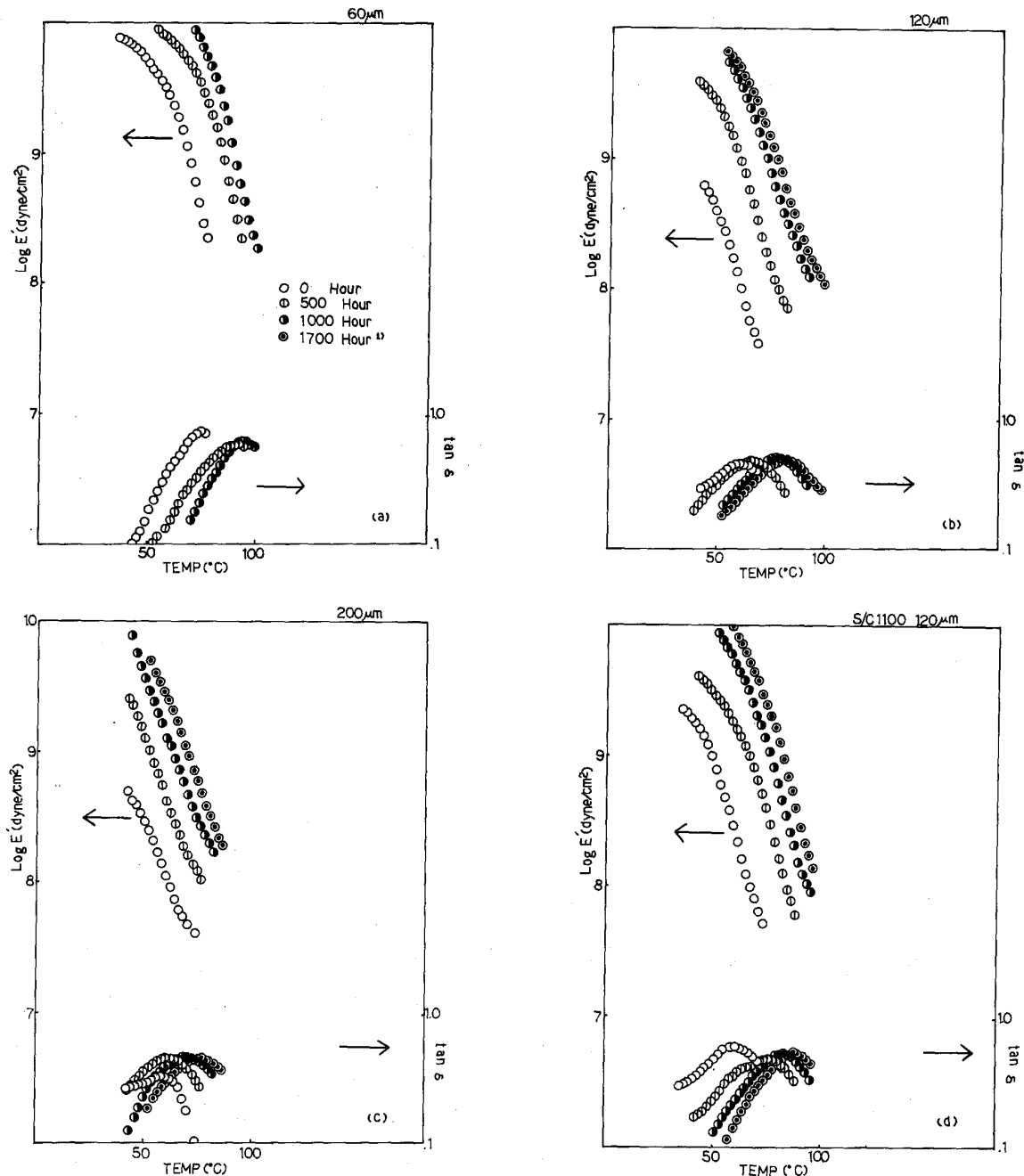
(a) Young's modulus (b) Tensile strength (c) Elongation
Fig. 1. The relation between physical properties of PVC film and S. W. O. M. exposure time.

伸び率の経時変化を Fig. 1(a)(b)(c) に示す。Fig. 1(a) に示されるヤング率変化については、120 μm と 200 μm の試料では類似しており 1000 h で急激な変化が認められる。60 μm は 500 h 以降は一定値を示す。また、抗張力で著しい変化を示したのは、60 μm であり 500 h をすぎれば低下する。これに反して、120 μm , 200 μm , 200 μm は変化せず、ほぼ一定の値を示す。伸び率については、初期の膜厚により差があるが、120 μm , 200 μm の試料での変化は類似している。1700 h になれば、いず

れの膜厚での試料も極端に伸びが低下し、ほぼ一定値を示す。

3・2 ガラス転移温度および弾性率におよぼす影響

Fig. 2(a)~(d) に示すように、初期のガラス転移温度 (T_g), 弾性率は塗装膜厚によって異なり薄くなるほど高い値を示した。また、ばくろ経時とともに T_g および弾性率は、いずれの膜厚の試料も上昇する。これは劣化にともない内部応力も大きくなっていくことを示唆するものと考えられる¹⁾。



Note : Impossible to measure at 1700 h due to the deterioration of sample

Fig. 2. The relation between dynamic viscoelasticity of PVC film thickness : (a) 60 μm , (b) 120 μm , (c) 200 μm and (d) 120 μm (S/C1100) S.W.O.M. exposure time.

Table 1. Change of plasticizer content with S. W. O. M. exposure time¹⁾.

Sample (μm)	h		0		500		1700	
	PL		PA*	PB*2	PA*	PB*2	PA*	PB*2
60			13.4	5.1	13.4	None	13.4	None
120			13.5	5.2	13.4	↑	13.4	↑
200			13.5	5.2	13.4	↑	13.5	↑
S/C 1100			16.1	5.2	16.2	↑	16.2	↑

Notes: Numeral in the table shows a retention time measured with gas chromatography.

* PA: Primary plasticizer *2 PB: Secondary plasticizer

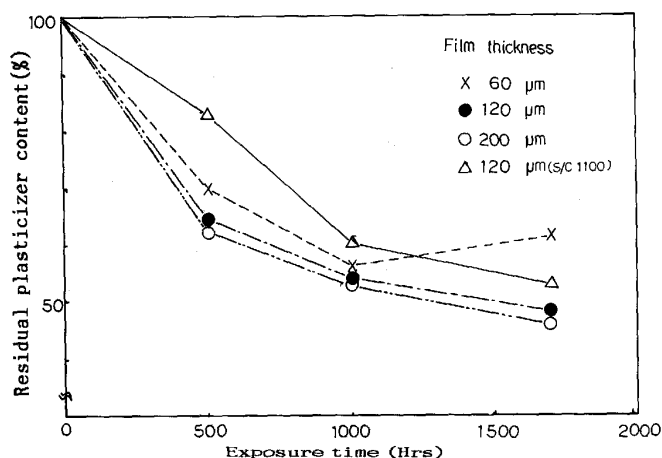


Fig. 3. Change of plasticizer content with exposure time.

3.3 可塑剤残存率におよぼす影響

Table 1 から 500 h で二次可塑剤はすべて揮散している。また、Fig. 3 に示すように可塑剤残存率の変化が大きいのは、500 h までである。これは、一次可塑剤の揮散ではなく二次可塑剤の揮散にもとづくものと推定される。二次可塑剤は、塩ビ樹脂との親和性が低いことを利用して、塗料の粘度調整用として使用されている。この塩ビ樹脂との親和性の低さが揮散の原因となっていると考えられる。

3.4 塩ビ樹脂の分子量挙動

いずれの膜厚に塗装した試料も S. W. O. M. ばくろ時間とともに塩ビ樹脂は分解し分子量分布もブロードになっている (Table 2)。しかし、塗装膜厚により異なり 120 μm 以上の塗装膜厚では、その変化が小さい。60 μm の試料では 500 h までに著しい劣化を示している。これは塗膜物性値の変化とも一致しており主樹脂の分解が激しくなれば、塗膜物性に大きな影響を与えることを意味する。また、IR 測定から予測される組成変化は、いずれの膜厚の試料も同様の傾向を示すが、膜厚 120 μm、200 μm の試料では非常に類似しており 1700 h までカ

Table 2. The relation between molecular weight of PVC and S. W. O. M. exposure time.

Sample (μm)	h		0		500		1000		1700	
	M. W. (×10 ⁴)		Mn	α*	Mn	α*	Mn	α*	Mn	α*
60			13.2	2.56	6.6 (50)	3.48 (1.36)	2.9	4.12	2.5	4.52
120			12.2	2.77	9.6 (79)	3.21 (1.16)	7.2	3.49	6.8	3.65
200			12.2	2.82	10.0 (82)	2.97 (1.05)	8.6	3.42	9.5	3.16
S/C 1100			12.2	2.15	9.8	2.24	8.2	2.37	8.4	2.38

Notes: PVC: Poly Vinyl Chloride resin

() : M_{n500}/M_{n0} or α_{500}/α_0
(500: After 500 h, 0: Initial)

* α: M_w/M_n

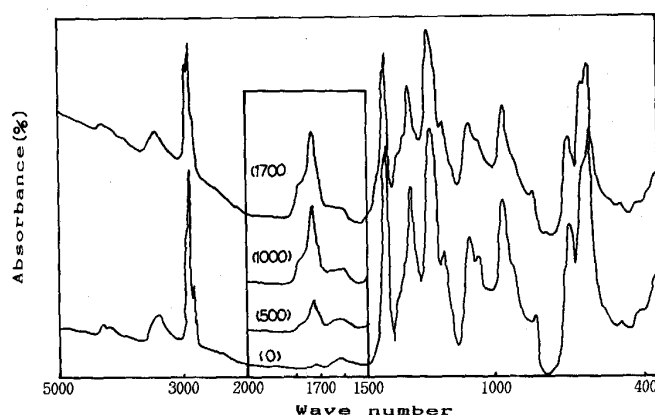


Fig. 4. Change of carbonyl group content with exposure time.

ルボニル基の生成は膜厚 60 μm の試料に比較して少ない (Fig. 4, 5)。市販品では、ばくろ時間とともにカルボニル基量が増加していることは興味深く、おそらく検討サンプルと安定剤の種類がことなるために発生した現象である。また、1000 h をこえるとカルボニル基の生成は緩慢になるが、T. H. F. 不溶解部分 (重量で 2~5%) が発生する。それらの IR スペクトルに 1640~1660 cm^{-1} , 3400 cm^{-1} に大きな吸収が認められる (Fig. 6)。これは明らかに二重結合の生成および樹脂の酸化を示し 1000 h をさかいに劣化挙動が異なることを示唆する。

3.5 耐ソルトスプレー試験

Table 3 に示すようにいずれの膜厚の試料も 1200 h までは差は認められない。しかし、3000 h になると膜厚 60 μm の試料は、膜厚 120 μm、200 μm の試料と比較するとカット部のプリスターのふくれ幅が広がる。

3.6 塗膜外観変化

Table 4 のサンシャイン・ウェザオ・メーターの 3700 h までの外観変化データを示す。いずれの膜厚の試料も 3700 h では、クラック、密着ともに良好であった。

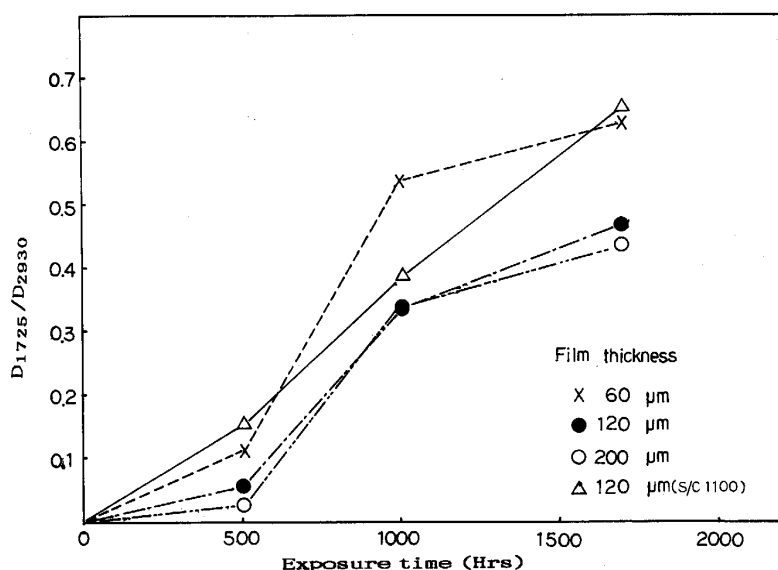


Fig. 5. Change of carbonyl group content with exposure time.

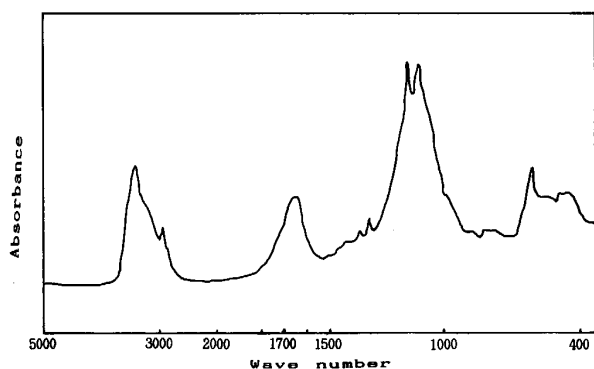


Fig. 6. IR absorption spectrum of insoluble matter of PVC.

Table 4. The relation between coating film appearance change and S. W. O. M. exposure time.

h	500		1 000		1 700		3 700			
	ΔE*	G.R.* ²	ΔE*	G.R.* ²	ΔE*	G.R.* ²	ΔE*	G.R.* ²	D* ³	PL* ⁴
Sample (μm)										
60	0.2	98	0.4	83	1.3	65	4.3	31	—	—
120	0.4	88	0.4	77	1.2	56	4.8	18	0.21	32
200	0.5	91	0.7	80	1.0	56	4.6	12	0.24	38
S/C 1100										
120	0.1	90	0.5	75	1.4	54	5.2	14	0.16	54

Notes : * ΔE : Change in color

*² G. R. : Gloss Retention (%)*³ Carbonyl contents : D₁₇₂₅/D₂₉₃₀*⁴ Residual plasticizer content

Table 3. Effect of coating thickness on salt spray resistance*.

h	1 200		3 000	
	Surface	Scribe	Surface	Scribe
Area				
Sample (μm)				
60	5	4	5	2.5
120	5	4	5	3.5
200	5	4	5	3.5
S/C 1100				
120	5	2.5	5	1.0

Notes : * Evaluation rate 5 : No blister, creep width : 0.0 mm

4 : Creep width : 1.0 mm or less

3 : Creep width : 1.5 mm - 1.0 mm

2 : Creep width : 3.0 mm - 1.5 mm

1 : Creep width : 5.0 mm or more

しかし、いずれの膜厚の試料も光沢保持率 (G. R.) は 50% を大幅に下まわっている。また色差も同様で 4~5 と変色程度も大きい。120 μm と 200 μm の試料の外観変化を類似しているが、60 μm の試料と比べ、特に G. R. が劣っている。物性変化や塩ビ樹脂の劣化 (Fig. 1

(a)~(c), Fig. 5) から判断すると膜厚 60 μm の試料が最も劣ることから外観変化のみで耐久性を論じることはできない。3 700 h での塩ビ樹脂の劣化 (特に、カルボニル基) や塗膜の可塑剤残存率を測定してみると、カルボニル基の発生程度はクリアー塗膜の 700~800 h に相当することがわかった (Fig. 5)。これは、顔料を塗膜中に入れることで塩ビ樹脂の劣化に対する抑制効果があることを示している²⁾。一方、可塑剤残存率からみると 1 500 h ぐらいに相当する (Fig. 3)。可塑剤の揮散には、塩ビ樹脂の劣化抑制とくらべ顔料添加効果はひくいようである。

4. ま と め

クリアー塗膜で S. W. O. M. ばくろの物性値 (ヤング率・抗張力・伸び率), T_g ・弾性率, 可塑剤残存率, 塩ビ樹脂の分子量挙動におよぼす影響を確認した結果,

(1) 物性値に関して、特に著しい変化を示したのは膜

厚 60 μm の試料であった。

(2) T_g および弾性率は、いずれの膜厚の試料もばくろ経時とともに上昇した。

(3) 可塑剤残存率は、膜厚による差は大きくなく、いずれの試料も 500 h で二次可塑剤はすべて揮散していた。

(4) 塩ビ樹脂の分子量挙動に関しては、膜厚 60 μm の試料は 120 μm 、200 μm の試料と比較すると分子量分布はブロードになっており 500 h で著しい変化を示した。また、カルボニル基の生成も膜厚 60 μm の方が激しかった。

また、ソルトスプレーテストの結果、膜厚 60 μm の試料は、カット部において 120 μm 、200 μm の膜厚の試料よりも劣っていた。顔料入り塗膜の外観変化を S. W. O. M. ばくろ 3700 h 行ったが、3700 h でのカルボニル基の生成および可塑剤残存率を調べた結果、クリアー塗膜よりもカルボニル基の生成は少なく、また可塑剤残存率も高い値を示した。

文 献

- 1) 桐生春雄, 佐藤弘三: 色材, **34** (1961), p. 336
- 2) 沖 慶雄, 森 文雄: 色材, **46** (1973), p. 95