

電子線橋かけ型ポリ塩化ビニル被覆鋼板の 塗膜特性に及ぼすモノマー種の影響

増原 憲一*・興石 謙二*²・森 浩治*²・福本 博光*²

Effects of Kinds of Monomers on Film Properties
for Electron Beam Cross-linked Poly (vinyl chloride) Coated Steel Sheets

Ken-ichi MASUHARA, Kenji KOSHIISHI, Koji MORI and Hiromitsu FUKUMOTO

Synopsis : Poly (vinyl chloride) (PVC) paints containing electron beam (EB) sensitive monomers were coated on steel sheets and baked and cross-linked by EB subsequently. Increase of film hardness for the EB cross-linked PVC coated steel sheets was investigated by the use of various monomers. As the amounts of monomer in film increased, the film hardness increased. In case of smaller equivalent of double bonds of monomer, higher film hardness value was obtained with smaller portions of monomer. Property balance between the film hardness and the bend formability depended upon kinds of monomers, and as the difference of solubility parameter for monomer from that of plasticizer decreased, the property balance improved. EB cross-linked PVC coated steel sheet containing 50phr trimethylol propane trimethacrylate (TMPTMA) had pencil hardness F and 0T bend formability. From dynamic viscoelasticity of EB cross-linked PVC film, it is assumed that plasticized PVC and TMPTMA were in miscibility, and rigidity of film was obtained by the dense bridging PVC by TMPTMA.

Key words : electron beam cross-linking ; poly (vinyl chloride) coated steel sheets ; hardness ; formability ; solubility parameter ; monomer ; dynamic viscoelasticity.

1. 緒言

ポリ塩化ビニル樹脂被覆鋼板（以下、塩ビ鋼板）は耐食性、耐候性に優れるため、古くから屋根材、サイディング材などの外装建材に用いられてきた。またソフトな外観、優れた成形加工性を有することから、エンボス、印刷を付与することによって内装建材、あるいはオーディオ、ストーブなどの家電機器外板にも用いられている。

この塩ビ鋼板は塩ビフィルムを鋼板に積層する方法と塩ビプラスチックを鋼板に塗装する方法で製造されているが、後者については塩ビ樹脂中の可塑剤量が前者と同程度であっても、ポリ塩化ビニルホモポリマーの可塑化が不均一であるため、前者に比べて塗膜硬度が低い欠点がある。このため、後者については可塑剤量を低減させるなどの対応がとられている。

ところで塩ビ樹脂に電子線感受性モノマー（以下、モノマー）を配合し、電子線橋かけすると耐熱性が向上することが知られており、既に電線被覆材に実用化されている¹⁾。これは電子線橋かけによって、可塑化されたポリ塩化ビニルホモポリマーの運動性が束縛されるためであるが、塩ビ樹脂の硬度を向上させるほどのモノマー量を配合したもの

ではない。

そこで本研究ではモノマーを配合した塩ビプラスチックを電子線橋かけして塩ビ鋼板の塗膜硬度の増大について検討し、また塗膜硬度と曲げ加工性との関係に及ぼすモノマー種の影響について調査した。さらに電子線橋かけ反応に関して検討を加えた。

2. 実験方法

2・1 試料

塩ビプラスチックはPVC(日本ゼオン(株)製ゼオンG28) 100重量部(以下、PVC100に対する重量をphr(per hundred resin)で表す)、可塑剤(フタル酸ジ-イソノニル、以下DINP) 15phr、希釈可塑剤(トリメチルペンタンジオールモノイソブチレート、以下TXIB) 30phr、エポキシ化大豆油(アデカアーガス社製ADK Cizer O-130P) 2 phr、Ba-Zn系安定剤(アデカアーガス社製MARK AC-111) 3 phr、TiO₂-DINPペースト(TiO₂/DINP=25/10 (mass/mass)) 40phrを配合し、さらにモノマーを所定量配合して、石川式攪拌混練機を用い30min混練した後、包含している空気を除去するため、1 kPaの減圧下で30min保持して作製した。

平成5年2月25日受付 平成5年7月2日受理 (Received on Feb. 25, 1993; Accepted on July 2, 1993)

* 日新製鋼(株)研究管理部 (R&D Dept., Nisshin Steel Co., Ltd.)

* 2 日新製鋼(株)鉄鋼研究所 (Steel R&D Laboratories, Nisshin Steel Co., Ltd., 7-1 Koya-shinmachi Ichikawa 272)

塩ビ鋼板は電気亜鉛めっき鋼板(板厚0.5mm, 亜鉛付着量片面20g/m²)に塗布型クロメート処理(クロム付着量40mg/m²)を施し, アクリル変性エポキシ系樹脂プライマーを乾燥膜厚5~6μmになるようにバーコーターで塗布, 焼き付け(到達板温230°C, 60s)し, さらに塩ビプラスチックを乾燥膜厚約120μmになるように, バーコーターで塗布, 焼き付け(到達板温220°C, 60s)して作製した。また塩ビ塗膜単体(以下, 塩ビフィルム)は電気亜鉛めっき鋼板表面に直接, 塩ビプラスチックを塗布, 焼き付けし, 冷却後鋼板から剥離して作製した。

モノマーとして用いたトリメチロールプロパントリメタクリレート(以下, TMPTMA)およびポリエチレングリコールジメタクリレート(以下, nG(nはエチレングリコール繰返し数))(以上, 新中村化学工業(株)製)はいずれも精製せずにそのまま用いた。

2・2 電子線照射

塩ビ鋼板および塩ビフィルム(この場合, フィルムを鋼板から剥離しない状態で用いた)は電子線照射装置(日新ハイボルテージ(株)製キュアトロン200-20-30)を用いて加速電圧200kV, 線量率250kGy/sの照射条件で所定線量の電子線を照射した(特記しない場合, 100kGy)。

2・3 超微小硬度計による押し込み硬度の測定および塩ビ鋼板の鉛筆硬度の評価

超微小硬度計による押し込み硬度は(株)島津製作所製ダイナミック超微小硬度計DUT-50を用いて20°Cで測定した。

塩ビ鋼板の20°Cにおける鉛筆硬度はJISK5400に準じ, 塗膜のすり傷から評価した。

2・4 フィルムの破断伸びの測定および塩ビ鋼板の曲げ加工性の評価

塩ビフィルムの破断伸びは(株)島津製作所製オートグラフAGS-100を用いて, チャック間隔40mm, クロスヘッド速度0.83mm/s, 20°Cの条件で短冊状塩ビフィルム(幅10mm×長さ60mm)の静的引っ張り試験により測定した。

塩ビ鋼板の20°Cにおける180°折り曲げ加工性は折り曲げ部の内側に挟み込んだ試験板と同じ厚さの所定枚数nからnTで表示し, 加工部に割れが生じない最小鋼板枚数で評価した。

2・5 焼き付け塗膜中の残存モノマー量の測定および熱重量分析

塩ビ塗膜の焼き付けに伴う残存モノマー量は, 焼き付け後の塩ビフィルムをジエチルエーテルで3h煮沸抽出し, 抽出前後の重量減少量から可塑剤相当分(可塑剤, エポキシ化合物, 安定剤)を差し引いて, 樹脂100重量部当たりの重量として求めた。

熱重量分析は(株)理学製熱重量分析装置を用いて, 空气中, 昇温速度0.33K/sの条件で, 室温から300°Cまで行った。なお, モノマーについては昇温時の熱重合を抑制するためにヒドロキノンに1mass%添加して分析した。

2・6 赤外線分光分析および動的粘弾性の測定

赤外吸収スペクトルは(株)島津製作所製IR-430を用いて, ATR法(KRS-5プリズム)により測定した。

動的粘弾性は東洋精機(株)製レオログラフソリッドを用い, サンプルサイズ8mm×26mm, 昇温速度0.083K/s, 周波数10Hzの条件で, -50~150°Cまで測定した。

2・7 油性マーキングペンによる汚染度の測定

塩ビ鋼板表面に油性マーキングペン(マジックインキ)を塗り, 20°C, 24h静置後油性マーキングペンをエタノールで拭き取り, 汚染度を非汚染部との色差ΔEとして評価した²⁾。

$$\Delta E = ((\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2)^{1/2}$$

L: Hunterの色差式における明度指数

a, b: Hunterの色差式におけるクロマネックス指数

3. 実験結果および考察

3・1 塗膜硬度, 破断伸びに及ぼすモノマー種の影響

本研究では緒言でも述べたように, モノマーを橋かけ点として, 可塑化されたポリ塩化ビニルホモポリマーの運動性を束縛し, 塩ビ塗膜の剛性を上げることが目的である。したがってモノマーはいずれも橋かけ点となる二重結合が1分子中に2個以上含まれるものを対象とした。それらをTable 1に示す。なお, 本研究ではモノマーの構造による影響を検討するために, 二重結合の反応性の違いをできるだけなくすよう, 電子線感受性官能基である二重結合がメタクリロイル基であるものに統一した。

Fig. 1に塩ビプラスチック中へのモノマー配合量と塩ビ鋼板の押し込み硬度との関係を示す。モノマーが橋かけ点となって塩ビ塗膜の剛性が増大すると考えると, Table 1に示した二重結合当量(分子量/二重結合数)が小さい方が少ない配合量で高い押し込み硬度が得られるはずである。しかし, Fig. 1の特性線において二重結合当量が最も小さい1Gが2G, 3Gよりも傾きが小さく, 4Gと同程度であった。

Fig. 2に塩ビプラスチック中へのモノマー配合量と塩ビ塗膜中の残存モノマー量との関係を示す。nGについてnが小さ

Table 1. Equivalent of double bonds of monomers.

	number of double bond	molecular weight	equivalent of double bonds of monomer
TMPTMA	3	338	113
1G	2	198	99
2G	2	242	121
3G	2	286	143
4G	2	330	165
9G	2	550	275

TMPTMA: Trimethylol propane trimethacrylate

1G: Ethylene glycol dimethacrylate

2G: Diethylene glycol dimethacrylate

3G: Triethylene glycol dimethacrylate

4G: Tetraethylene glycol dimethacrylate

9G: Nonaethylene glycol dimethacrylate

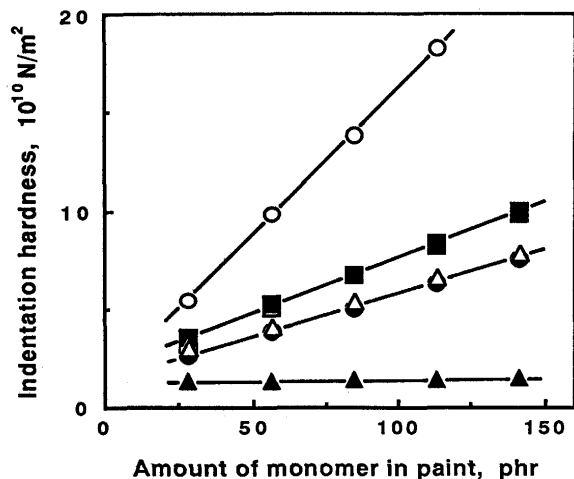


Fig. 1. Relationship between amount of monomer in paint and indentation hardness.
○, TMPTMA; ●, 1G; □, 2G; ■, 3G; △, 4G; ▲, 9G.

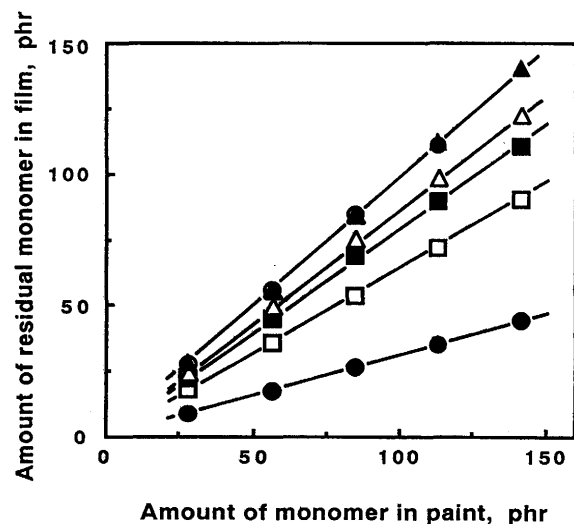


Fig. 2. Relationship between amount of residual monomer in film and amount of monomer in paint.
○, TMPTMA; ●, 1G; □, 2G; ■, 3G; △, 4G; ▲, 9G.

くなるほど特性線の傾きが減少した。これはnGのnが小さく分子量が低下するほど、蒸気圧が高くなり、塗料調整、焼き付け時にモノマーが蒸発して、焼き付け塗膜中の残存モノマー量が減少したためと考えられる。このことはFig. 3に示すモノマーの熱重量減少曲線からも明らかである。熱重量分析の昇温速度は1 min当たり20°Cであり、塗膜焼き付けの際の昇温速度の約10分の1であることから、塗膜焼き付けに伴うモノマーの蒸発と等価には扱えないが、nGのnが小さいほど重量減少量が多い傾向を示した。

Fig. 4に塩ビ塗膜中の残存モノマー量と塩ビ鋼板の押し込み硬度との関係を示す。この場合、塗膜中に残存したモノマーは効率良く橋かけに関与したものと考えられ、Table 1の二重結合当量が小さいほど特性線の傾きが大きくなり、上述した考察によく対応した結果となった。

Fig. 5に塩ビ鋼板の押し込み硬度と塩ビフィルムの破断伸びとの関係に及ぼすモノマー種の影響を示す。破断伸びと

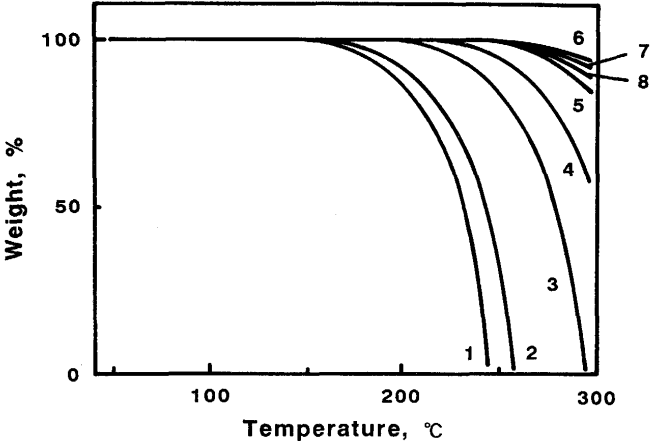


Fig. 3. TG curves of 1, TXIB; 2, 1G; 3, 2G; 4, 3G; 5, 4G; 6, 9G; 7, TMPTMA; 8, DINP.

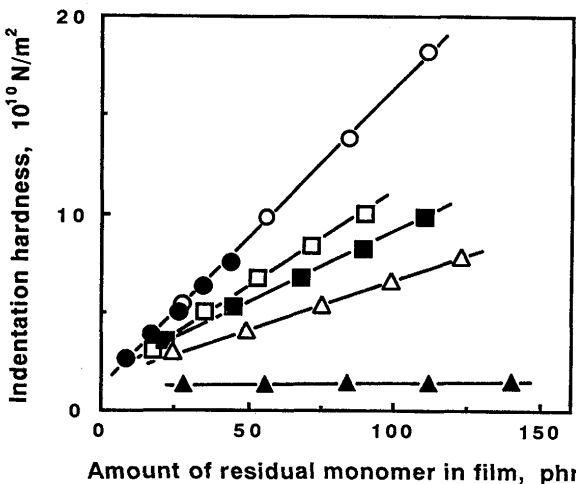


Fig. 4. Relationship between amount of residual monomer in film and indentation hardness.
○, TMPTMA; ●, 1G; □, 2G; ■, 3G; △, 4G; ▲, 9G.

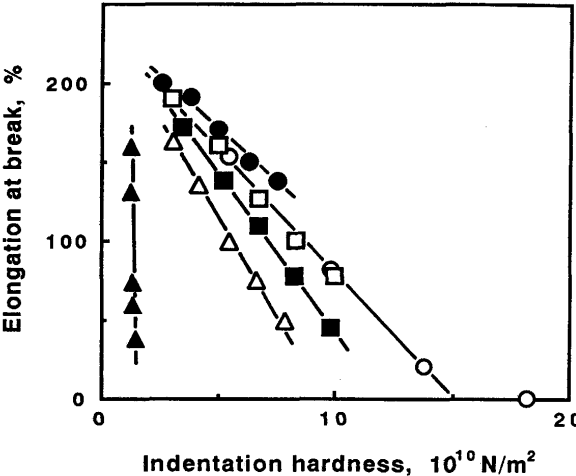


Fig. 5. Relationship between indentation hardness and elongation at break.
○, TMPTMA; ●, 1G; □, 2G; ■, 3G; △, 4G; ▲, 9G.

押し込み硬度とは負の相関関係にあり、モノマーによる橋かけによって可塑化ポリ塩ビニルホモポリマーマトリックスの柔軟性が低下し、破断伸びが減少したことが分かる。

ここで塗膜物性としては破断伸びが大きくかつ押し込み硬度が高いことが望ましいと言える。したがって特性線は右下がりの傾きが小さいほど塗膜物性に優れると言え、1 Gが最も傾きが小さく優れた特性バランスを示した。そして三官能型のTMPTMAは2 Gと同程度であった。またnGについてまとめると、nが大きくなるほど傾きが大きくなり特性バランスは低下した。

ここで配合したモノマーと可塑化ポリ塩化ビニルとの相溶性について溶解度パラメーターを用いて考察する。溶解度パラメーターとは分子の凝集エネルギー密度の平方根で表され、分子構造によって決定する値であり、また溶解度パラメーターが近いと相溶しやすいことが知られている³⁾。そしてこの溶解度パラメーター δ はSmallによると、下式によって算出できる⁴⁾。

$$\delta = d\Sigma G/M$$

ここで d は密度、 G はモル引力定数、 M は分子量である。Table 2にHoyが提案した原子団1モル当たりの引力定数 G^0 を用いて各々の分子構造について総和し算出したモノマーおよび可塑剤の溶解度パラメーターを示す。上述したように、溶解度パラメーターが近いほど相溶性が高いと考えられ、可塑剤DINPとの溶解度パラメーターの差が小さいモノマーを配合した場合ほど、Fig. 5において高い特性バランスを示した。すなわちポリエチレングリコールセグメントと可塑剤（可塑化ポリ塩化ビニル）との相溶性が低いため、セグメント長さが増大するほど可塑剤と相分離を起こしやすくなり、生成したマクロな粒子あるいは不連続な相が外部応力に対して独立に応答し、結果としてそれらが破壊するため⁶⁾、破断伸びが低下したと考えられる。

なおTMPTMAよりも可塑剤DINPとの溶解度パラメーターの差が大きい1 Gが、Fig. 5において最も高い特性バランスを示したが、これは算出した溶解度パラメーターが厳密な意味での溶解性（分散力、極性力、水素結合力の各成分項）を配慮したものではなく、また上述の式は分子量のより小さい1 Gのエントロピー効果を配慮したものではないことが原因と考えられる。

次に、一般的な塗装鋼板の特性評価として用いられている鉛筆硬度、T曲げ加工について、各々上述した押し込み硬

Table 2. Solubility parameter of monomers and plasticizer.

solubility parameter, $10^{-3}(\text{J/m}^3)^{0.5}$	
TMPTMA	17.9
1G	17.6
2G	18.0
3G	18.5
4G	18.7
9G	21.1
DINP	17.8

DINP: Di-isononyl phthalate

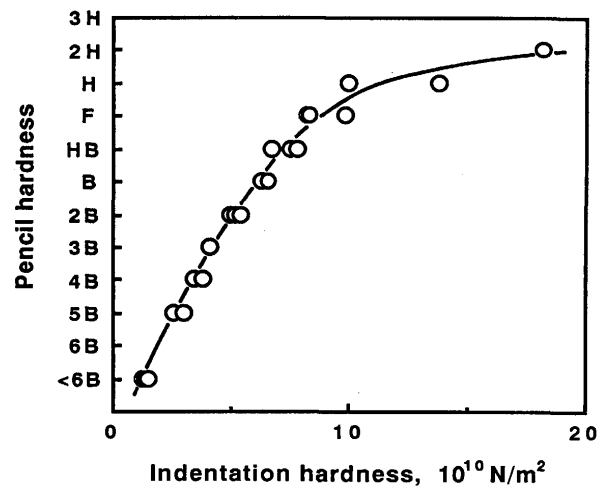


Fig. 6. Relationship between indentation hardness and pencil hardness.

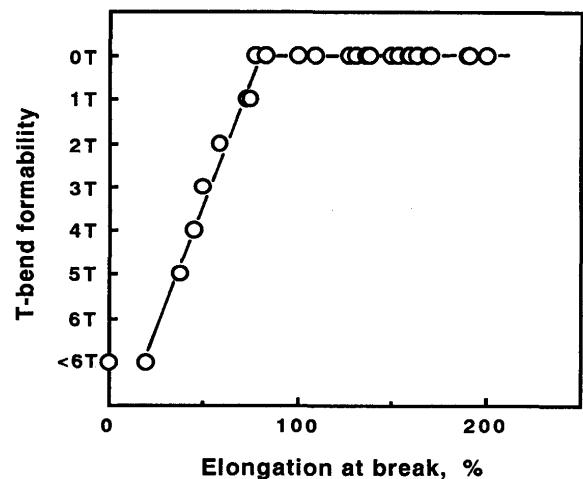


Fig. 7. Relationship between elongation at break and T-bend formability.

度ならびに破断伸びとの関係を検討した。それらをFig. 6および7に示す。塩ビ鋼板の押し込み硬度と鉛筆硬度、ならびに塩ビフィルムの破断伸びとT曲げ加工との関係には各々良い相関性が認められ、鉛筆硬度ならびにT曲げ加工が非連続的な尺度であるのに対して、押し込み硬度ならびに破断伸びによって連続的な評価ができることが分かった。また塩ビプラスチックに配合するモノマー種、配合量を調整することによって、塩ビ鋼板の鉛筆硬度を<6 Bから2 Hまで変化させることができるを見出した。

3・2 電子線橋かけ反応

電子線橋かけ塩ビ鋼板はモノマーを配合した塩ビプラスチックを鋼板に塗布、焼き付けした後電子線照射して得られるものである。したがって通常の塩ビ鋼板と同様に焼き付け後エンボス加工が可能であり、エンボスを有する塗装鋼板として位置づけることができる。

上述の特性バランスを考えると、モノマーに1 Gを用いた場合が最も高い特性が得られた。しかしnGのnが小さく低分子量であるため、モノマーの沸点が低く、塩ビプラスチック

ルへのモノマー配合量が揮発分を含めたものとなり、多くのモノマー量を要することになる。

ここでTMPTMAは比較的高い硬度・高い伸びの特性バランスを有し、かつ本研究で検討したモノマーの中で最も少量で高い特性が得られた。そしてTMPTMAを50phr配合したものでは鉛筆硬度F (押し込み硬度 $8.6 \times 10^{10} \text{N/m}^2$)であり、0 T曲げ加工を行ってもクラックが発生しなかった(破断伸び95%)。この特性は、一般的な高分子ポリエステルを用いた加工用塗装鋼板に比べると低い特性バランスであるが、塗膜厚さが120 μm の厚膜でしかもエンボス加工が可能である点に特徴があると言える。

ところで上述の結果はすべて電子線量が100kGy一定で得られたものである。そこで押し込み硬度および破断伸びに及ぼす電子線量の影響をFig. 8に示す。押し込み硬度、破断伸び共に電子線量が100kGyでほぼ飽和値に達した。

一方、Fig. 9に示す塩ビ塗膜の赤外吸収スペクトルでは電子線量が100kGyでも電子線感受性官能基であるメタクリロイル基に帰属される吸収1640, 1320, 1020, 820 cm^{-1} が認められ、官能基レベルでの反応は完了していないことが分かる。なお電子線量を150kGyに増大してもメタクリロイル基の吸収は若干減少するが完全には消失しなかった。

これらのことはTMPTMAのメタクリロイル基が橋かけした可塑性ポリ塩化ビニルマトリックス中に埋め込まれて、電子線が直接、メタクリロイル基を活性化しない限り二重結合が開かないためと考えられる。

Fig.10にモノマーを配合していない塩ビフィルム、TMPTMAを50phr配合したフィルム、さらにこれを電子線橋かけしたフィルムの応力-歪曲線を示す。TMPTMAを配合することにより、未橋かけ状態では塩ビ塗膜がかなり柔軟となったことが分かりTMPTMAによる可塑性効果が認められた。一方、電子線橋かけしたフィルムでは著しく剛性が増大したことが分かる。ここで歪を掛け始めた直後

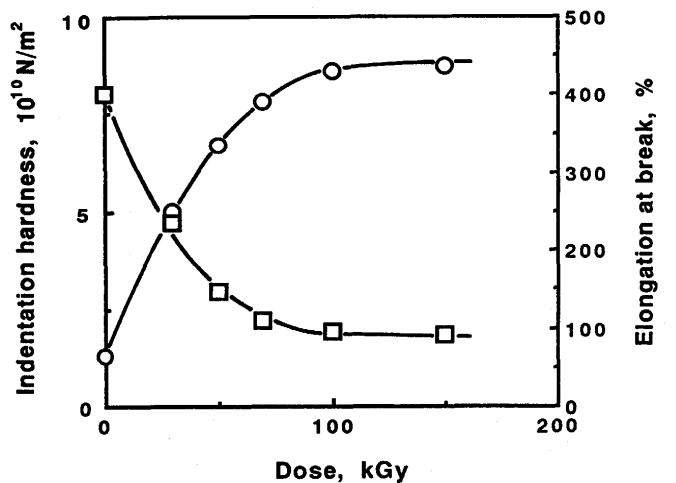


Fig. 8. Dose vs. indentation hardness and elongation at break.
○, indentation hardness; □, elongation at break.

に応力が著しく増大した原因として、TMPTMAによる高密度の橋かけ効果が考えられるが、TMPTMA成分が可塑性ポリ塩化ビニルと相分離して、独立して歪に対応したことも推察される。

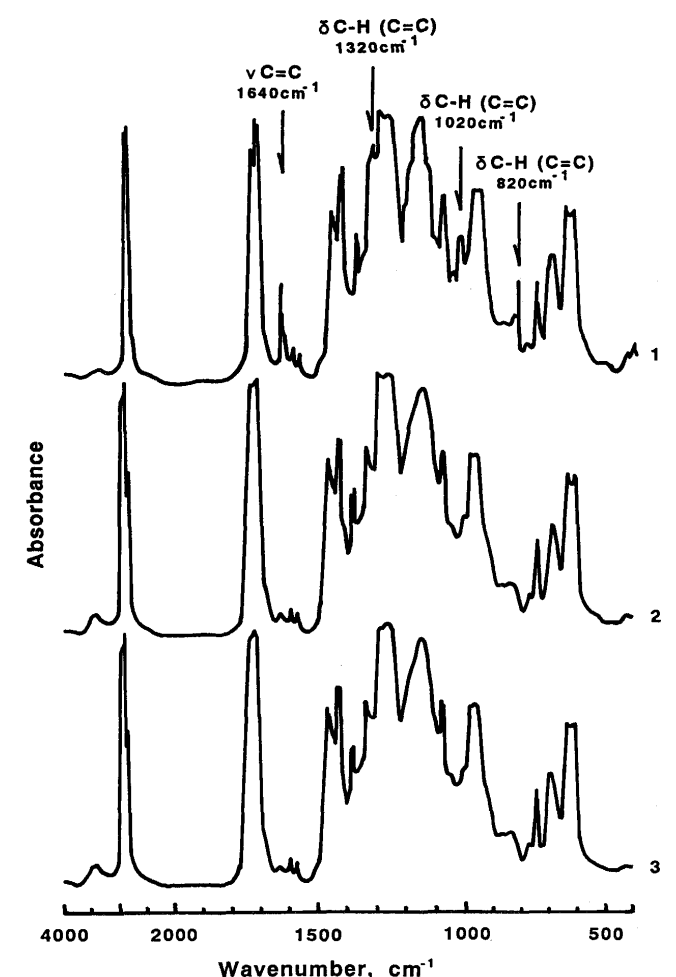


Fig. 9. Change of infrared spectra for PVC films containing 50phr TMPTMA by EB irradiation and dose.
1, unirradiated; 2, 100kGy; 3, 150kGy.

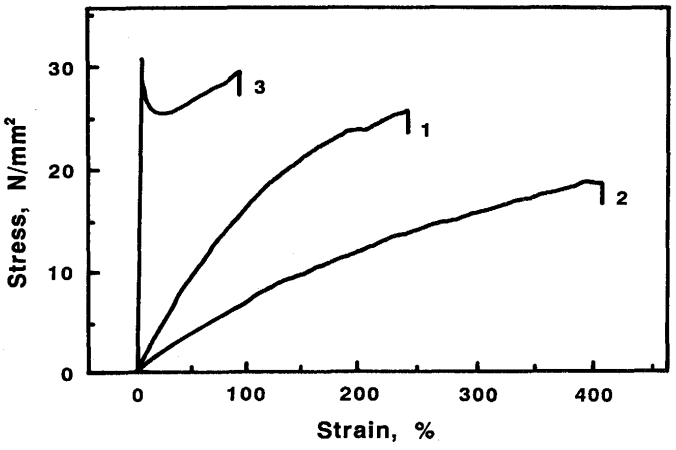


Fig. 10. Stress-strain curves of 1, control PVC film; 2, unirradiated PVC film containing 50 phr TMPTMA; 3, EB-irradiated PVC film containing 50phr TMPTMA.

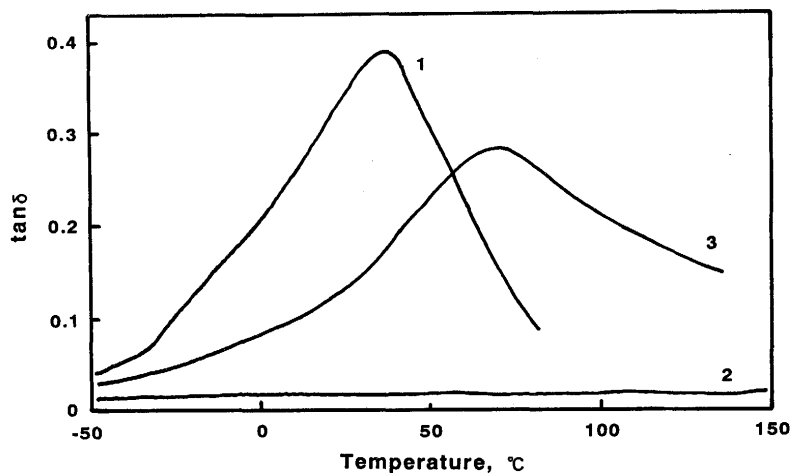


Fig.11. Effects of temperature on $\tan \delta$.

1, control PVC film; 2, EB-cured TMPTMA; 3, EB-irradiated PVC film containing 50phr TMPTMA.

Fig.11にモノマーを配合していない塩ビフィルム、TMPTMA電子線硬化膜（塗膜厚さ50 μ m、電子線量100 kGy）およびTMPTMAを50phr配合し電子線橋かけした塩ビフィルムの力学的損失正接 $\tan \delta$ を示す。なお、TMPTMAを配合した電子線橋かけ前の塩ビフィルムはフィルムの剛性が低すぎて測定不能であった。モノマーを配合していない塩ビフィルムでは $\tan \delta$ のピークが37°Cにあり、一方、TMPTMAの電子線硬化膜では $\tan \delta$ のピークが150°C未満に見られなかった。そして電子線橋かけ塩ビフィルムの $\tan \delta$ のピークは70°Cにあり、可塑化ポリ塩化ビニルに帰属される37°C付近の $\tan \delta$ のピークは認められなかった。このことはTMPTMAが可塑化ポリ塩化ビニルマトリックス中でホモポリマーを形成しているのではなく、効率良く可塑化ポリ塩化ビニルを橋かけしていることを示唆していると言える。

ところで、この電子線橋かけ塩ビ鋼板の油性マーキングペンによる汚染度は42であり、モノマーを配合していない塩ビ鋼板が50であることに対して、耐汚染性はほとんど変わらなかったと言える。これは油性マーキングペンによる汚染が可塑剤へのマーキング染料の移行、さらに塗膜内部への拡散によって起こることを考える⁸⁾と、ポリ塩化ビニルホモポリマーの橋かけ間分子量、言い換えれば橋かけの網目の大きさが可塑剤DINP(分子量413)分子に比べて十分に大きいことを示すものと言える。しかしポリ塩化ビニルホモポリマーにTMPTMAがすべてモノマー単位で橋かけしていると仮定すると、すなわち塩化ビニル単位10.8に対してTMPTMAが1分子存在し、ポリ塩化ビニルセグメントが3箇所(3官能)で橋かけされ、2分されると仮定すると橋かけ間分子量は約340となる。このことは上述の仮定が適当でないことを示しており、そしてTMPTMAはポリ塩化ビニルホモポリマーとの橋かけ反応以外に、ホモ重合ならびにポリ塩化ビニルホモポリマーにグラフト重合していることが推察される。

以上のことをまとめると、TMPTMAはポリ塩化ビニルホモポリマーを高密度に橋かけし、可塑化ポリ塩化ビニル

ホモポリマーの運動性を束縛することによってマトリックスの剛性が増大したと考えられる。またTMPTMAはモノマー単位でのポリ塩化ビニルホモポリマーの橋かけだけでなく、ホモ重合ならびにポリ塩化ビニルホモポリマーへのグラフト重合にも関与していると考えられ、この部位はほとんど橋かけに寄与せず、可塑剤と相溶したドメインを形成していると推察される。

4. 結言

塩ビプラスチゾルにモノマーを配合して電子線橋かけし、得られた塩ビ鋼板に関して、塗膜硬度と曲げ加工性との関係に及ぼすモノマー種の影響について検討した。さらに電子線橋かけ反応に関して検討を加え、次の結論を得た。

1) 塩ビ鋼板の塗膜硬度は焼き付け後の塗膜中に残存したモノマー量が多くなるほど増大し、二重結合当量が小さいモノマーほど少量のモノマー量で高い塗膜硬度が得られた。

2) 塩ビ鋼板の塗膜硬度と曲げ加工性とのバランスはモノマー種に依存し、可塑剤との溶解度パラメーターの差が小さいモノマーほど、モノマーと可塑化ポリ塩化ビニルとの相溶性が高く、高い特性バランスを示した。そしてTMPTMAを50phr配合し電子線橋かけした塩ビ鋼板では、鉛筆硬度F、0 T曲げ加工ノークラックの塗膜特性が得られた。

3) TMPTMAを配合した電子線橋かけ塩ビ塗膜は動的粘弾性挙動から、可塑化ポリ塩化ビニルとTMPTMAがミクロなレベルで相溶しており、TMPTMAによる高密度の橋かけによって剛性が付与できたことが分かった。

文 献

- 1) 坂本良憲：実務者のための電子線加工，(1989)，[高分子刊行会]
- 2) JIS Z8730-1980（色差表示方法）
- 3) 金丸 競：接着と接着剤，(1969)，[大日本図書]
- 4) P. Small：J. Appl. Chem., 3 (1953), p.71
- 5) K. L. Hoy：J. Paint Technol., 42 (1970), p.76
- 6) 上田二士，門永政雄：高分子化学，23 (1966), p.165
- 7) 森 浩治，奥石謙二，増原憲一：高分子論文集，48 (1991), p.1
- 8) 森 浩治，奥石謙二，増原憲一：高分子論文集，48 (1991), p.555