プレコート材の放熱特性に及ぼす塗膜中の樹脂種
およびグラファイトの影響

前園 利樹*・斎藤 正次*

Journal of Japan Institute of Light Metals, Vol. 58, No. 12 (2008), pp. 668-673

Effect of resin types and graphites in coating films on heat radiating properties of
pre-coated aluminum sheet

Toshiki MAEZONO* and Masatsugu SAITO*

In recent years, as electronic equipments become more compact and have higher performance, the problem of heat is being aggravated. As a way to solve this problem, pre-coated aluminum sheet has been noticed. It is known that black additives-containing coating film has the relatively good thermal radiation. However, the detailed reports on the effects of resin types and black additives in coating films are few. Therefore, we studied in detail the effects of resin types and graphites in coating films on heat radiating properties of pre-coated aluminum sheet. In this paper, we consider that the chemical structure of the resin in coating films is closely related with the spectral emissivity. Especially emissivity of polyester cured by melamine is good. It is possible for graphite to improve the emissivity of the wide wavelength range 4.5~14.2 μm . It was found that the average particle size 7.0 μm of amorphous graphite is effective especially.

(Received May 13, 2008 Accepted July 30, 2008)

Keywords: spectral emissivity, graphite, pre-coated aluminum

1. 緒 言

アルミニウムの軽量性、高熱伝導性、および高リサイクル性により、ノートパソコンやFPD（フラットパネルディスプレイ）などに代表される電子電機分野へのアルミニウムの適用が拡大している。また、この分野では、放熱性、導電性、光反射性などを付加した機能性プレコート材が注目されている。

近年、高密度実装技術や半導体技術の進展による電子機器の小型化、高性能化がめざましい。このような小型化、高性能化は消費電力密度の増大による局所発熱集中をもたらした。この発熱量の増加は電子部品の正常動作を阻害し、電子機器の信頼性を損なう恐れがあるため、大きな問題となっている。

この熱問題の解決方法として、各種の放熱対策が行われている。電子機器の放熱経路としては熱伝導、対流、熱放射の基本要素で構成されている。そこで、これらの放熱メカニズムを利用して、熱源で発生した熱を速やかに外部空気へ放散させることが重要である。しかし、電子機器の情報家電化が進み、不要輻射（EMI）、騒音、排熱などの環境への配慮も重要となってきている。そのため、通風孔による放熱対策や冷却ファン、ヒートシンクなどの放熱部品による対策は、環境性能の低下やコストの増加などが問題となる。一方、このような熱伝導と対流による放熱対策と比較し、熱放射による放熱対策は、低コストで、かつ冷却ファンレスによる静音化

が可能なため、環境性能が高い。また、冷却ファン、ヒートシンクなどの放熱部品が収納できないような小スペースな場所に適用できるなどのメリットがある。このような状況の中で、特に、基材として熱伝導性の高いアルミニウム材料を用い、さらに塗装による熱放射性を付与した放熱性プレコートアルミニウム材への期待が今後ますます高まるものと予想される。

赤外放射材料の放射率はキルヒホッフの法則に従い、赤外不透明材料の放射率 ε と反射率 ρ の関係は $\varepsilon = k(1 - \rho)$ で与えられる。したがって、一般に赤外線反射が小さい有機物の放射率は大きい傾向にあると言われている¹⁾。また、黒色添加物を添加した塗膜が比較的良好な熱放射性を示すことは知られているものの、黒色添加物を添加していない場合の樹脂種の影響や黒色添加物の影響などに関する報告は少ない。

本報では、塗膜中の樹脂およびグラファイト、それぞれの放熱特性への影響を明確にすることを目的として、黒色添加物を添加しない場合、塗膜中の樹脂種、膜厚の影響²⁾ およびその作用について検討した。また、黒色添加物であるグラファイトを添加した場合、その平均粒径、種類および添加量がプレコート材の放熱特性に及ぼす影響およびその作用について検討した。

2. 実験方法

2.1 供試材

供試材の作製手順を示す。素材となるアルミニウム板には、

* 古河スカイ(株)技術研究所（〒366-8511 埼玉県深谷市上野台1351）。Technical Research Div., Furukawa-Sky Aluminum Corp. (1351 Uwanodai, Fukaya-shi, Saitama 366-8511).

Table 1 Resin types of the coating material

Resin No.	Resin type
1	Polyester A (Melamine curing type)
2	Polyester B (Isocyanate curing type)
3	Epoxy
4	70%Polyvinylidene fluoride (the remainder acrylic)
5	10%Polyvinylidene fluoride (the remainder acrylic)

Table 2 Resin T_g of Polyester A

Resin No.	Resin T_g (K) (Glass transition temperature)
6	268
7	293
1	303
8	333

Table 3 Types and average particle size of graphites

Graphite No.	Type	Average particle size (μm)
1	Amorphous	2.0
2	Amorphous	3.5
3	Amorphous	7.0
4	Flake	7.0

板厚 0.6mm の A5052-H34 を使用した。塗装前処理として、強アルカリ系脱脂液を用いて脱脂した後、りん酸クロメート液を用いて化成処理を施した。クロメート皮膜量は $30 \pm 5 \text{ mg/m}^2$ (金属クロム換算値) となるように調整した。

次に、りん酸クロメート処理を施したアルミニウム板の片面に、**Table 1** に示す各種樹脂系の塗料を乾燥塗膜厚さが $20 \mu\text{m}$ となるようにバーコートで塗布した後、焼付け温度が高分子ポリエステル系樹脂とエポキシ樹脂は 508K, ふっ素系樹脂は 533K となるようにそれぞれ焼付けた塗膜を供試材とした。また、高分子ポリエステル A (メラミン架橋タイプ) については樹脂 T_g (ガラス転移温度) の影響を検討するため **Table 2** に示す樹脂 T_g の異なる塗料を乾燥塗膜厚さが $20 \mu\text{m}$ となる供試材も作製した。さらに、高分子ポリエステル A (メラミン架橋タイプ) については塗膜厚の影響について検討するため乾燥塗膜厚さが $5 \mu\text{m}$ と $10 \mu\text{m}$ となる供試材も作製した。

次に、放熱性黒色添加物であるグラファイトの影響について検討するため、高分子ポリエステル A (メラミン架橋タイプ) に対して **Table 3** に示す平均粒径、種類の異なるグラファイトを 0~18mass% まで添加した塗料を乾燥塗膜厚さが $10 \mu\text{m}$ となるようにバーコートで塗布、焼付けた塗膜を供試材とした。なお、グラファイトの種類については土状黒鉛

Fig. 1 SEM image of the graphite. (Average particle size: $7.0 \mu\text{m}$)

(Amorphous graphite : 黒色の微小結晶で、外観は土状または土塊状), 鱗片状黒鉛 (Flake graphite : 鱗状黒鉛の一種。外観が薄い鱗片の黒鉛で、最も一般的な黒鉛) を用いた。また、平均粒径 $7.0 \mu\text{m}$ のグラファイトの外観 SEM 像を **Fig. 1** に示す。土状グラファイトは塊状のものであった。一方、鱗片状グラファイトは土状グラファイトと比較すると厚みが薄く平面部が平滑な鱗片状であることが認められた。

2.2 評価法

2.2.1 プレコート材の放熱特性

放熱特性は赤外放射測定ユニットを付帯したフーリエ変換赤外分光光度計を用い、323K にて赤外線の波長 $4.5 \sim 14.2 \mu\text{m}$ における分光放射率を測定して平均の放射率を求め評価を行った。

2.2.2 プレコート材の表面粗さ測定

プレコート材の表面粗さを表面粗さ測定器にて測定した。

3. 実験結果および考察

3.1 放熱特性に及ぼす塗膜中の樹脂種と塗膜厚の影響

3.1.1 樹脂種の影響

放射率に及ぼす樹脂種の影響を **Fig. 2** に示す。メラミン架橋タイプやイソシアネート架橋タイプの架橋剤の種類にかかわらず、高分子ポリエステル系樹脂はいずれも比較的放射率が高いことが認められた。特にメラミン架橋タイプの高分子ポリエステル A は 5 種類の樹脂種のうち、最も放射率が高く、エポキシは最も放射率が低くなることが認められた。ま

Fig. 2 Effect of resin types on emissivity.

Fig. 3 Effect of resin T_g on emissivity. (Resin type: Polyester A)

Fig. 4 Effect of film thickness on emissivity. (Resin type: Polyester A)

た、ふっ素系樹脂ではふっ素樹脂の含有率の小さい樹脂が放射率は低くなることが認められた。

3.1.2 放射率に及ぼす樹脂 T_g の影響

5種類の樹脂種の中で、最も放射率の高いことが認められた高分子ポリエステル A (メラミン架橋タイプ) について、樹脂 T_g による放射率の違いを評価した。結果を Fig. 3 に示す。樹脂 T_g の異なる4種類の高分子ポリエステルの放射率はいずれも 0.71~0.72 で、ほぼ同様の値となり、樹脂 T_g による放射率への影響は認められなかった。

3.1.3 塗膜厚の影響

高分子ポリエステル A (メラミン架橋タイプ) について、放射率に及ぼす塗膜厚の影響を Fig. 4 に示す。塗膜厚が厚くなるに従って、放射率が高くなる傾向が認められた。高くな

Fig. 5 Effect of average particle size and addition of the amorphous graphite on emissivity.

Fig. 6 Effect of graphite types and addition on emissivity. (Average particle size: 7.0 μm)

る程度は塗膜厚 10~20 μm と比較し、塗膜厚 5~10 μm での変化が顕著であった。

3.2 放熱特性に及ぼす塗膜中のグラファイトの影響

3.2.1 土状グラファイトの平均粒径と添加量の影響

Fig. 5 に放射率に及ぼす土状グラファイトの平均粒径と添加量の影響を示す。土状グラファイトの平均粒径にかかわらず、グラファイト添加量 6.8~9.1 mass% までは添加量の増加に従って放射率は高くなる傾向が認められた。それ以上添加した場合、放射率はやや低下する傾向が認められた。また、放射率に及ぼす土状グラファイトの平均粒径の影響は数 μm オーダにおいては小さいことが認められた。

3.2.2 グラファイトの種類と添加量の影響

Fig. 6 に放射率に及ぼすグラファイトの種類と添加量の影響を示す。グラファイトの種類にかかわらず、いずれもグラファイト添加量 6.8~9.1 mass% までは添加量の増加に従って放射率は高くなる傾向が認められた。それ以上添加した場合、放射率は若干低下する傾向が認められた。また、グラファイトの種類については、土状タイプは鱗片状タイプより放射率が高くなる傾向が認められた。

3.3 考察

グラファイトを添加しない場合、樹脂種、樹脂 T_g 、塗膜厚と赤外線の波長 4.5~14.2 μm の分光放射率との関係を詳細に検討することで、放射特性に及ぼす樹脂自身の作用について考察した。また、グラファイトを添加した場合、添加量、平均粒径、種類と分光放射率との関係を詳細に検討した。さらに、プレコート材の表面粗さの比較、種類の異なるグラファ

Fig. 7 Effect of resin types on spectral emissivity.

Fig. 8 Effect of resin T_g on spectral emissivity. (Resin type: Polyester A)

イトの外観の比較を行い、グラファイトの作用について考察した。

3.3.1 分光放射率に及ぼす樹脂種の影響

高分子ポリエステル A (メラミン架橋タイプ), 高分子ポリエステル B (イソシアネート架橋タイプ), エポキシ, 70% ふっ素, 10% ふっ素の 5 種類の樹脂種の中から, 放射率の高い樹脂として高分子ポリエステル A, 高分子ポリエステル B, また放射率の低い樹脂としてエポキシを選定して, 分光放射率に及ぼす樹脂種の影響を Fig. 7 に示した。いずれの樹脂も波長 $5.5\mu\text{m}$ 以上 (波数の場合は 1820cm^{-1} 以下) から放射率は急激に高くなる傾向が認められたが, 分光放射率のプロファイルは樹脂種により大きく異なっていた。これらのサンプルは, グラファイトなどの黒色添加物は添加していないため, この分光放射特性の違いは, 樹脂の化学構造の差に起因すると考えられる。例えば, 高分子ポリエステル A および B の両方に認められる波長 $5.8\mu\text{m}$ (波数の場合は 1724cm^{-1}) 付近の放射率のピークはエステル結合の $\text{C}=\text{O}$ 伸縮振動に起因すると推定される。さらに, 高分子ポリエステル B の場合, 高分子ポリエステル A と異なりイソシアネート架橋タイプのため, $\text{C}=\text{O}$ 伸縮振動 (アミド I) に起因すると推定される波長 $5.9\mu\text{m}$ (波数の場合は 1694cm^{-1}) 付近に放射率のピークが認められた。また, エポキシの場合, ビスフェノール A 型エポキシの芳香族環 $\text{C}=\text{C}$ 伸縮振動に起因すると推定される波長 6.2 および $6.6\mu\text{m}$ (波数の場合は $1515, 1613\text{cm}^{-1}$) 付近に放射率のピークが認められた。このように分光放射特性と塗膜中の樹脂の化学構造とは密接な関係があると考えられる。

Fig. 9 Effect of film thickness on spectral emissivity. (Resin type: Polyester A)

Fig. 10 Infrared spectrum of polyester A.

Fig. 11 Effect of amorphous graphite addition on spectral emissivity. (Average particle size: $7.0\mu\text{m}$)

したがって, 放熱特性の向上には樹脂種の選定が重要であり, 黒色添加剤を添加しない場合においても, 適切な樹脂種の選定を行うことにより比較的良好な放熱性を付与することが可能であると考えられる。

3.3.2 分光放射率に及ぼす樹脂 T_g の影響

高分子ポリエステル A (メラミン架橋タイプ) について, 分光放射率に及ぼす樹脂 T_g の影響を Fig. 8 に示す。樹脂 T_g が $268\sim 333\text{K}$ まで変化しているにもかかわらず, 分光放射特性の顕著な差は認められなかった。樹脂 T_g は樹脂の化学構造の変更や分子量を調整することにより達成されるが, 分光放射特性に影響を及ぼす程度の大きな化学構造の変化がなかったものと推定される。

3.3.3 分光放射率に及ぼす塗膜厚の影響

高分子ポリエステル A (メラミン架橋タイプ) について,

分光放射率に及ぼす塗膜厚の影響を Fig. 9 に示す。波長 $5.5\mu\text{m}$ 以上 (波数の場合は 1820cm^{-1} 以下) では、全波長範囲にて塗膜厚が厚くなるに従い、放射率が高くなる傾向が認められた。特に、波長 $11.0\sim 13.0\mu\text{m}$ (波数の場合は $770\sim 910\text{cm}^{-1}$) の範囲は塗膜厚の影響が顕著であった。また、塗膜厚が $5\mu\text{m}$ と比較的薄い場合においても、波長 $5.5\sim 11.0\mu\text{m}$ (波数の場合は $910\sim 1820\text{cm}^{-1}$) および波長 $13.7\mu\text{m}$ (波数の場合は 730cm^{-1}) 付近では比較的高い放射率を示した。

ここで、高分子ポリエステル A (メラミン架橋タイプ) の赤外吸収スペクトルを Fig. 10 に示す。Fig. 9 と Fig. 10 を比較すると、放射率のピーク位置と赤外吸収のピーク位置がよく似た傾向であることが認められた。また、文献^{3),4)}より、ポリエステル樹脂は $\text{C}=\text{O}$ 伸縮振動に起因する波長 $5.7\mu\text{m}$ (波数の場合は 1740cm^{-1}) 付近、 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 伸縮振動に起因する波長 $7.8\sim 9.5\mu\text{m}$ (波数の場合は $1050\sim 1275\text{cm}^{-1}$)、 CH_2 横ゆれ変角振動に起因する波長 $13.7\mu\text{m}$ (波数の場合は 730cm^{-1}) 付近に大きな赤外吸収を示すことが知られている。また、架橋剤のメラミン樹脂は波長 $6.2\sim 7.7\mu\text{m}$ (波数の場合は $1300\sim 1600\text{cm}^{-1}$) 付近、波長 $8.8\sim 10.5\mu\text{m}$ (波数の場合は $950\sim 1140\text{cm}^{-1}$) 付近に大きな赤外吸収を示すことが知られている。

したがって、このように比較的薄い塗膜厚においても良好な放射率を示した理由は、メラミン架橋タイプ高分子ポリエステル A が化学構造中に、この波長範囲の赤外線に対して活性な分子振動モードを有していたためと推定される。

3.3.4 分光放射率に及ぼす土状グラファイトの添加量の影響

Fig. 5 より土状グラファイトの中で最も放射率の高かった平均粒径 $7.0\mu\text{m}$ について、分光放射率に及ぼすグラファイトの添加量の影響を Fig. 11 に示す。添加量 $9.1\text{mass}\%$ までは波長 $4.5\sim 14.2\mu\text{m}$ の全波長において、添加量の増加に従って放射率の高くなる傾向が認められた。一方、添加量が $18.1\text{mass}\%$ まで増加した場合、波長 $6.0\sim 11.0\mu\text{m}$ での放射率がやや低下した。波長 $6.0\sim 11.0\mu\text{m}$ では、Fig. 9 に示したようにグラファイトなどの黒色添加物を添加しない場合においても比較的高い放射率であった。したがって、グラファイトの添加量を $18.1\text{mass}\%$ まで増加した場合、塗膜中の高分子ポリエステル A の含有率は逆に低下するため、その結果波長 $6.0\sim 11.0\mu\text{m}$ での放射率がやや低下したと考えられる。以上のことから、土状グラファイトは波長 $4.5\sim 14.2\mu\text{m}$ の全波長において、放射率を向上させることができる有効な放熱性添加物である。しかしながら、その添加量についてはベース樹脂との最適な配合割合が存在すると考えられる。

3.3.5 分光放射率に及ぼす土状グラファイトの平均粒径の影響

Fig. 5 よりグラファイトの平均粒径にかかわらず、添加量 $6.8\sim 9.1\text{mass}\%$ で放射率が最大となった。土状グラファイトの添加量 $9.1\text{mass}\%$ について、分光放射率に及ぼす土状グラファイトの平均粒径の影響を Fig. 12 に示す。波長 $4.5\sim 14.2\mu\text{m}$ の全波長において、平均粒径 $7.0\mu\text{m}$ が $2.0\mu\text{m}$ より放射率が若干高い傾向が認められた。しかし、その差はわずかで分光放射率のプロフィールはほぼ同一であることから、分光放射率に及ぼす土状グラファイトの平均粒径の影響は数 μm オーダにおいては小さいと考えられる。

また、Fig. 5 から、グラファイトの平均粒径より添加量が

Fig. 12 Effect of average particle size of the amorphous graphite on spectral emissivity. (Addition: $9.1\text{mass}\%$)

Fig. 13 Effect of graphite types on spectral emissivity. (Average particle size: $7.0\mu\text{m}$, Addition: $9.1\text{mass}\%$)

放射率に大きく影響を及ぼしていることから、放射率の向上にはグラファイトの表面積よりも体積が大きく影響すると思われる。このことから、赤外放射または赤外吸収はグラファイトの表面のみではなく、内部まで関与するメカニズムで起こっていると推定される。また、グラファイトの表面よりも内部の影響が大きいと考えられる。

3.3.6 分光放射率に及ぼすグラファイトの種類の影響

Fig. 6 よりグラファイトの種類にかかわらず、添加量 $6.8\sim 9.1\text{mass}\%$ で放射率が最大となった。グラファイトの添加量 $9.1\text{mass}\%$ について、分光放射率に及ぼすグラファイトの種類の影響を Fig. 13 に示す。波長 $4.5\sim 14.2\mu\text{m}$ の全波長において、土状タイプが鱗片状タイプより放射率の高い傾向が認められた。特に、塗膜中の高分子ポリエステル A 樹脂自体による放射率への寄与が小さい波長 $5.5\mu\text{m}$ 以下の短波長側では顕著な差が認められた。添加量 $9.1\text{mass}\%$ の場合のプレコート材表面の算術平均粗さ (R_a) は土状タイプが $1.3\mu\text{m}$ 、鱗片状タイプが $1.4\mu\text{m}$ とおおよそ同等であったことから、塗膜の表面粗さの影響は小さいと考えられる。次に、Fig. 1 より鱗片状グラファイトは土状グラファイトと比較すると厚みが薄く平面部が平滑な鱗片状で形状が大きく異なっている。また、3.3.5 土状グラファイトの平均粒径の影響の項で、放射率の向上にはグラファイトの表面より内部の影響が大きいと考えられることを述べた。以上のことから、土状タイプが鱗片状タイプより放射率の高い理由は、形状の差が影響していると考えられる。つまり、土状タイプと比較し鱗片状タイプは放射

率の向上に重要なグラファイトの厚みが不足し薄いため、放射特性が劣ったと考えられる。

4. 結 言

(1) 樹脂種の異なる5種類のプレコート材の放熱特性を比較した結果、メラミン架橋タイプ高分子ポリエステルAの放射率が最も高い結果であった。

(2) 樹脂 T_g の異なる4種類のプレコート材の放熱特性を比較した結果、いずれも0.71~0.72で、樹脂 T_g の影響は認められなかった。

(3) 高分子ポリエステルAについて、塗膜厚の影響を検討した結果、塗膜厚が厚くなるに従って、放射率が高くなる傾向が認められた。

(4) 土状グラファイトの平均粒径と添加量の影響を検討した結果、平均粒径にかかわらず、添加量6.8~9.1mass%までは添加量の増加に従って放射率は高くなる。しかし、それ以上添加した場合、放射率はやや低下する傾向が認められた。また、放射率に及ぼす土状グラファイトの平均粒径の影響は数 μm オーダーにおいては小さいことが認められた。

(5) グラファイトの種類と添加量の影響を検討した結果、種類にかかわらず、添加量6.8~9.1mass%までは添加量の増加に従って放射率は高くなる。しかし、それ以上添加した場合、放射率は若干低下する傾向が認められた。また、土状タ

イプが鱗片状タイプより放射率が高くなる傾向が認められた。

(6) グラファイトを添加しない場合、分光放射率に及ぼす塗膜中の樹脂種と塗膜厚の影響を検討し、その作用を考察した。その結果、分光放射特性と塗膜中の樹脂の化学構造とは密接な関係があると考えられる。したがって、放熱特性向上には樹脂種の選定が重要であると考えられる。

(7) 分光放射率に及ぼす塗膜中のグラファイトの影響を検討し、その作用を考察した。その結果、グラファイトの添加は波長4.5~14.2 μm の全波長での放射率を高くすることに有効である。また、放射率の向上にはグラファイトの表面より内部の影響が大きいと考えられる。

(8) メラミン架橋タイプ高分子ポリエステルに平均粒径7.0 μm の土状グラファイトをおおよそ9mass%添加した場合、放熱特性の優れた塗膜となることを見出した。

参 考 文 献

- 1) 日本電熱協会 遠赤外線委員会：遠赤外線加熱の理論と実際，(1991)，29-30.
- 2) 頓宮真柱，前園利樹，斎藤正次：軽金属学会第110回春期大会講演概要，(2006)，257-258.
- 3) Sadtler Research Laboratories: The INFRARED SPECTRA ATLAS of MONOMERS and POLYMERS, (1980), 413.
- 4) The Infrared Spectroscopy Committee of the Chicago Society for Coatings Technology: AN INFRARED SPECTROSCOPY ATLAS for the COATINGS INDUSTRY, (1980), 32.