プレコート鋼板の耐汚染性に与える固体表面張力の影響

東新 邦彦^{a,*}, 植田 浩平^a

^a 新日鐵住金(株) 技術開発本部 (〒 293-8511 千葉県富津市新富 20-1)

Effect of Solid Surface Tension on the Stain Resistance of Pre-Painted Steel Sheet

Kunihiko TOSHIN^{a,*} and Kohei UEDA^a

^a Nippon Steel and Sumitomo Metal Corporation(20-1, Shintomi, Futtu-shi, Chiba 293-8511)

Stain resistance is a key performance criterion of pre-painted steel sheet used outdoors. The addition of organosilicate to paint is known to prevent a paint film from staining by hydrophilicity. To clarify the mechanisms related to this technology, we investigated the stain-resistance effects of adding organosilicate to paint used for pre-painted steel sheets. We considered them from the point of solid surface tension, which was divided into three force elements: hydrogen bond force, dipole-dipole force, and dispersion force.

Results show that the organosilicate concentrated near the paint film surface, which exhibited good stain resistance. The hydrogen bond force was much stronger than any other force element of solid surface tension on that film before and after the exposure test. Therefore, the adhesion work between water and that film was greater than between the stain and that film.

Keywords : Pre-Painted Steel Sheet, Polyester/Melamine/Organosilicate, Stain Resistance

1. 緒 言

エアコン室外機などの屋外家電の外装パネルとして、鋼板にあらかじめ塗装が施されているプレコート鋼板が使用されている。このような屋外家電向け用途に使用されるプレコート鋼板は加工性が必要とされることから、比較的軟質のポリエステル／メラミン塗膜が使用されることが多い¹⁾。一方で、屋外に設置された筐体は、外装パネルに排気ガスや粉塵などの汚染物が付着し、徐々に雨すじ状の汚染が目立ってくることが多い。近年、ヒートポンプ給湯器や家庭用コジェネレーションシステム等の大型の屋外筐体へプレコート鋼板の適用も増えている。このように大型で外装パネルの面積が広いものは、汚染が目立ちやすく、耐汚染性に対するニーズが高まっていた。一般的に、フッ素系やアクリルシリコン系の塗料中にオルガノシリケート(以降シリケートと称す)を混合して塗膜を親水化することで塗膜の耐汚染性を向上させる技術が知られている²⁾。

そこで、本研究ではプレコート鋼板用の塗膜であるポリエステル／メラミン塗膜に対してシリケートを混合(以降、ポリエステル／メラミン／シリケートと称す)することで耐汚染性を向上させるべく検討した。

さらに、このポリエステル／メラミン／シリケートの耐汚染性向上のメカニズムを明らかにするために、塗膜の固体表面張力に着目し研究を行った。固体表面張力は、液体同様に固体表面を形成している分子の分子間力によるものである。通常物体は固体表面張力を安定した状態にしようとし液体で

は球形になる。一方、固体の場合は分子が自由に動けないことから、他の固体と付着することによって安定化を図ろうとする。このため、固体表面張力が大きいほど微粒子などの他の固体物質が付着しやすくなるといえる³⁾。このことから、固体表面張力は耐汚染性と密接に関係すると考えられる。そこで今回、ポリエステル／メラミン／シリケート塗膜の固体表面張力を3成分に分離する手法⁴⁾を用いて測定し、そこから水および汚染物のとの付着仕事を算出することで耐汚染性との関係を調査した。本研究で3成分系の理論を用いた理由は、①塗膜に対して付着する物質が固体、液体に関わらず、塗膜構造の変化に対する汚れや水の付着仕事を算出できるため、②固体表面張力を詳細に成分分解でき、塗膜表面と汚れや水の付着仕事との関係をより正確に計算ができるためである。

2. 実験方法

2.1 サンプル

市販のポリエステル／メラミン塗料にシリケートを0 mass%～1 mass%添加した塗料を溶融亜鉛めっき上にバーコーターで塗装し、到達板温度 230℃になる条件で乾燥させてサンプルを作製した。溶融亜鉛めっきは板厚 0.6 mm でめっき付着量表示が Z08 のものを用い、塗膜厚は 20 μm とした。その後、湿潤処理(50℃ 95%RHの湿潤環境で72時間放置)によって塗膜表面のシリケートのアルキル基を加水分解させた。なお、曝露試験は実環境を鑑みて、湿潤処理していないサンプルを用いた。実環境では空気中の水蒸気によって塗膜表面のシリケートのアルキル基が加水分解するためである。

* E-mail : tohshin.f6n.kunihiko@jp.nssmc.com

2. 2 カーボンブラック分散水滴下試験

通常空気中には様々な汚染物が浮遊しており、特にタイヤゴム起因の微粒子や排気ガスに含まれるカーボン由来の汚染物が多い⁵⁾。これら汚染物のモデルとして、一般にカーボンブラックが使用される⁶⁾。本実験でもカーボンブラックをモデル汚染物として用い、プレコート鋼板塗膜の耐汚染性を評価した。評価方法として、図1に示すカーボンブラック水滴下試験装置を自作し、試験を実施した。評価するサンプルを30度傾斜させて設置し、カーボンブラック(東海カーボン社製トーカブラック #7350)の10%水分散液を3 ml/min の速度で6時間サンプル表面に滴下した。耐汚染性は試験前後のサンプル中心部のL値(ハンター色座標で黒色度を表す指標)の差(ΔL)で評価した。L値はスガ試験機社製分光測色計SC-T45を用いて測定した。

2. 3 曝露試験

作製したサンプルを亜熱帯海岸地域である沖縄にて屋外曝露試験した。曝露期間は1年とした。図2に曝露試験片の形状を示す。耐汚染性の評価は前述のカーボンブラック分散水滴下試験と同様に曝露試験前後のΔLで評価した。なお曝露試験後のサンプルは洗浄せずにL値を測定した。

2. 4 高周波グロー放電分光分析(GDS)による塗膜表層成分調査

高周波グロー放電発光分析(以下GDS)にて、塗膜深さ方向の各成分強度プロファイルを測定し、測定開始から測定時間0.25秒まで(スパッタ速度からの膜厚換算で0.1 μm 以内)の最大強度を塗膜表層の強度として求めた。測定装置は理学電機工業(株)製 GDA750を用いて、電力30 W, Arガス3.0 hPaの条件で測定した。塗膜中の成分であるポリエステル、メラ

Fig. 1 Photograph of the dropping test with suspension of carbon black.

Fig. 2 Photograph of the exposure test for stain resistance and schematic diagram of the test piece.

ミン、シリケート由来のSi, N, O, Cの比率から各成分の塗膜表層の存在比率を推定した。Nはメラミン固有の成分であり、N比率はメラミン比率の指標とした(式1)。Siはシリケートの固有成分であり、Si比率はシリケート比率の指標とした(式2)。ポリエステル／メラミン塗料ではシリケート未添加のため、[Si] = 0とした。

$$(\text{メラミン比率}) = \frac{[\text{N}]}{[\text{C}]+[\text{N}]+[\text{O}]+[\text{Si}]} \text{ あるいは } \frac{[\text{N}]}{[\text{C}]+[\text{N}]+[\text{O}]} \cdots \cdots \text{(式1)}$$

$$(\text{シリケート比率}) = \frac{[\text{Si}]}{[\text{C}]+[\text{N}]+[\text{O}]+[\text{Si}]} \cdots \cdots \text{(式2)}$$

※[C], [N], [O], [Si]は、それぞれ元素のGDS発光強度

2. 5 固体表面張力の測定方法

物質の固体表面張力 γ_s は、分散力成分 γ^d 、双極子間力成分 γ^p 、水素結合力成分 γ^h の3つの固体表面張力成分に分けることができる。ここで、固体表面張力を γ_s 、液体表面張力を γ_L とし、固体に対する液体の接触角を θ とすると、Young-Dupreの式と拡張Fowkesの式から以下の式3のように表すことができる。

$$\gamma_L (1 + \cos \theta) = 2 \sqrt{\gamma_s^d \gamma_L^d} + 2 \sqrt{\gamma_s^p \gamma_L^p} + 2 \sqrt{\gamma_s^h \gamma_L^h} \cdots \text{(式3)}$$

それぞれの成分の値が既知である液体のうち、①分散力成分のみを有する液体、②分散力成分と双極子間成分のみを有する液体、③分散力成分と双極子間成分と水素結合力成分を有する液体を用いて接触角を測定することによって、固体表面張力のそれぞれの成分値を求めることができる。その合計が固体表面張力である。今回、①にはヘキサデカン、②にはヨウ化メチレン、③には水を用いて、各試験片表面との接触角 θ を求め、表1の文献値⁷⁾を用いて各サンプルの固体表面張力成分を算出した。

2. 6 付着仕事の算出方法

付着仕事は、各サンプルの固体表面張力成分 γ_s と水または汚染物の固体表面張力成分 γ_x を用いて下記式4から計算した⁷⁾。汚染物については、タイヤゴム等にも含まれもっとも汚染物として多いと考えられる疎水性カーボンブラックを選定し、その固体表面張力は文献値⁸⁾を用いた(表2)。

$$(\text{付着仕事}) = 2 \sqrt{\gamma_s^d \gamma_x^d} + 2 \sqrt{\gamma_s^p \gamma_x^p} + 2 \sqrt{\gamma_s^h \gamma_x^h} \cdots \cdots \text{(式4)}$$

Table 1 The components of solid surface tension (literature data)

	hexadecane	methylene iodide	Water
γ_L	27.6	50.8	72.8
γ_L^d	27.6	46.8	29.1
γ_L^p	0	4	1.3
γ_L^h	0	0	42.4

Table 2 The components of solid surface tension of carbon black (literature data)

	γ_c^d	γ_c^p	γ_c^h	γ_c
Carbon black	23.7	12.8	1.3	37.8

3. 結果と考察

3.1 カーボンブラック水滴下試験結果

カーボンブラック水滴下試験後のサンプル外観を図3に示す。シリケート添加量が0 mass%のサンプルでは中央にカーボンブラックの付着痕があり、シリケートを添加することにより付着痕が目立たなくなっている様子が観察された。サンプル中心部の試験前後の ΔL の結果を図4に示す。シリケート添加の増加とともに ΔL が小さくなり耐汚染性に優れることがわかった。シリケート添加量が0 mass%のサンプルでは疎水性カーボンブラックが付着しやすく、シリケートを添加するほどカーボンブラックが付着しづらくなり耐汚染性が優れることが示唆された。

3.2 曝露試験結果

屋外では汚れの種類や塗膜の経時劣化などの影響が考えられる。そこで、本項ではシリケート添加量0 mass%のポリエステル/メラミン塗膜と1.0 mass%のポリエステル/メラミン/シリケート塗膜のサンプルについて、実際に屋外の曝露試験で耐汚染性の効果を検証した。

沖縄にて1年間曝露したサンプルの耐汚染性の試験結果を図5に示す。ポリエステル/メラミン/シリケート塗膜は、ポリエステル/メラミン塗膜と比較し、汚れが少ないことがわかった。サンプル中心部の試験前後の ΔL の結果を図6に示す。ポリエステル/メラミン/シリケート塗膜は ΔL の値も非常に小さく、このことから耐汚染性に優れることがわかった。これはカーボンブラック分散水滴下試験での汚染結

果と同じ傾向であった。このことから、沖縄曝露1年間における耐汚染性については、経時による塗膜劣化が想定されるが、曝露後も曝露前と同程度の耐汚染性を維持していると考えられる。また、屋外曝露における汚染性はカーボンブラックに類する汚染物の影響が大きいためカーボンブラック試験と同じ傾向であったと考えられる。

3.3 塗膜表層のシリケートおよびメラミンの比率と固体表面張力

本項では、経時における塗膜劣化の影響を知るために塗膜構造の分析ならびにその塗膜の固体表面張力を調査した結果を示す。カーボンブラックの影響については塗膜との付着仕事から耐汚染性との関係を調査した。

GDS測定による塗膜表層のN比率およびSi比率を図7に示す。ポリエステル/メラミン/シリケート塗膜の表層はシリケート由来のSi比率が高く、メラミン由来のN比率は小さいことがわかった。ポリエステル/メラミン塗膜ではメラミンが表層濃化する^{9),10)}が、シリケートを添加するとシリケートがメラミンより塗膜表層へ濃化しやすいため、Si比率が高くなったと考えられる(図7)。またこれらの曝露後の塗膜表層のN比率およびSi比率を図8に示す。ポリエステル/メラミン/シリケート塗膜では初期と比べて、Si比率の減少とN比率の増加がみられた。これらは表層の塗膜劣化によって表層に存在していたシリケートが減少し、表層からやや内部に多く存在していたメラミンが表層に現れたものと考えられる。しかし、曝露1年では、依然としてSi比率はN比率と比べて高かった。

Fig. 3 Result of the dropping test.

Fig. 4 The relationship between amount of organosilicate and ΔL .

Fig. 5 Photograph of test pieces after exposure test.

Fig. 6 Color change of paint after exposure test in Okinawa island.

Fig. 7 Ratio of Si and N at the surface of the top paint from GDS analysis before exposure test.

Fig. 8 Ratio of Si and N at the surface of the top paint from GDS analysis after exposure test.

3. 4 固体表面張力測定結果

各試験片の固体表面張力の測定結果を図9に示す。曝露試験前の固体表面張力成分は、ポリエステル／メラミン／シリケート塗膜では水素結合成分と分散力成分が大きい、双極子間力成分が小さかった。一方、ポリエステル／メラミン塗膜では分散力成分と双極子間力成分が大きい、水素結合成分が小さいことがわかった。曝露前後で比較すると、ポリエステル／メラミン／シリケート塗膜では曝露後に水素結合成分がやや低くなり、双極子間力成分がやや大きくなっていた。一方、ポリエステル／メラミン塗膜では曝露試験により双極子間力成分、水素結合成分共に大きくなっていた。ポリエステル／メラミン／シリケート塗膜、ポリエステル／メラミン塗膜ともに分散力成分は曝露前後で変化がなかった。

3. 5 耐汚染性と付着仕事の関係

各サンプルと水およびカーボンブラック(汚染物)との付着仕事の計算結果を図10に示す。ポリエステル／メラミン／シリケート塗膜は、水との付着仕事が汚染物との付着仕事より大きく、曝露試験後でもこの状態が維持されていた。そのため、耐汚染性が良好な状態であったと考える。一方、ポリエステル／メラミン塗膜は曝露前では汚染物との付着仕事が水との付着仕事よりも大きかったが、曝露1年後では付着仕事の大小関係が逆転し、水との付着仕事が汚染物との付着仕事

Fig. 9 The component of surface tension of paint before and after exposure test.

Fig. 10 Adhesion work of paint before and after exposure test.

より大きくなっていた。このことから、ポリエステル／メラミン塗膜は曝露初期に汚染物が付着し、それが1年後の耐汚染性にも影響していると考えられる。曝露初期で汚染物が付着すると紫外線などは汚染物に吸収され、汚染物が塗膜を保護しているような状態となり、汚染物下の塗膜は劣化しにくいためではないかと推定する。

3. 6 ポリエステル／メラミン／シリケート塗膜の耐汚染性発現メカニズム

ポリエステル／メラミン／シリケート塗膜の耐汚染性発現メカニズムについては次のように考える。

- ①固体表面張力は塗膜表層の成分構造が影響している。ポリエステル／メラミン塗膜は双極子間力成分が高い塗膜であるが、これにシリケートを添加することでシリケートが表層に濃化して水素結合成分が大きくなり、その反面双極子間力成分が小さくなっていると考えられる。
- ②水の固体表面張力成分は水素結合成分が大きく、カーボンブラック(汚染物)の固体表面張力成分は双極子間力

成分が大きい。そのため、シリケートの割合が大きいと水との付着仕事が大きくなり、カーボンブラックとの付着仕事小さくなる。水と選択的に付着することによって汚染物であるカーボンブラックが付着することを抑制していると推定する。

- ③屋外曝露試験により、塗膜表層のシリケートが劣化せずシリケートが表層に多く存在していれば、水素結合成分が大きい状態を維持しているため耐汚染性が維持される。

以上のことから、プレコート鋼板用のポリエステル／メラミン塗膜へのシリケート添加は、塗膜表層に濃化したシリケートが塗膜と水との付着を促進し、さらにシリケートの表面濃化により塗膜表層でカーボンブラックとの付着性の高いメラミン量を低減させて汚染物との付着を抑制する効果があり、これらによって耐汚染性が向上していると考ええる。

4. 結 言

本研究では、プレコート鋼板用の塗膜であるポリエステル／メラミン塗膜に対してシリケートを混合することによる耐汚染性向上を検討し、さらに耐汚染性向上のメカニズムについて固体表面張力に着目して調査し、以下の結論を得た。

- (1) ポリエステル／メラミン／シリケート塗膜の方がポリエステル／メラミン塗膜よりも耐汚染性は良好であった。
- (2) ポリエステル／メラミン／シリケート塗膜の固体表面張力では、水素結合成分が大きく、双極子間力成分が小さかった。一方、ポリエステル／メラミン塗膜は双極子

間力成分が大きかった。これらの傾向は、沖縄曝露1年後も変化がなかった。

- (3) ポリエステル／メラミン／シリケート塗膜では水との付着仕事は汚染物との付着仕事より大きく、この状態を曝露試験後も維持できているため、耐汚染性が良好であったと考える。一方、ポリエステル／メラミンは、汚染物との付着仕事は水との付着仕事より大きいため、曝露開始初期で汚染物が塗膜表面に付着しこの状態が曝露後も維持されるため、耐汚染性に劣っていたと考える。

(Received January 7, 2016 ; Accepted April 20, 2016)

文 献

- 1) K. Ueda, H. Kanai, H. Furukawa, Y. kimata ; *Nippon Steel Technical Report*, **377**, 25 (2002).
- 2) T. Nakamura ; *Tosou Gijyutsu*, **48**, 76 (2009).
- 3) 石井淑夫 ; 異種材料界面の測定と評価技術, p.17 (テクノシステム社, 2012).
- 4) T. Hata, Y. Kitazaki ; *Journal of the Adhesion Society of Japan*, **8**, 131 (1972).
- 5) T. Nakaya ; *Hyoumen Gijyutsu*, **47**, 667 (1996).
- 6) 建築材料等の耐久性に関する標準化のための調査研究報告書, p.139 (建材試験センター, 1985).
- 7) T. Hata, Y. Kitazaki, T. Saito ; *J. Adhesion*, **24**, 177 (1987).
- 8) I. Fumoto, K. Oguri, A. Nikaido ; *Journal of Home Economics of Japan*, **41**, 761 (1990).
- 9) H. Kanai, J. Oka, M. Tsutsumi ; *Materia Japan*, **33**, 802 (1994).
- 10) K. Ikishima, N. Usuki, T. Suto, A. Yauchi, T. Shiota ; *J. Jpn. Soc. Colour Mater.*, **64**, 780 (1991).