ポリ塩化ビニル被覆鋼板の耐久性に及ぼす 皮膜に添加した無機粉末の影響

神田 勝美*, 杉本 義之*

Effects of the Addition of Inorganic Powders in the PVC Coating on the Durability of PVC Coated Steel Sheet

Katumi KANDA*, and Yoshiyuki SUGIMOTO*

The effects of the addition of inorganic powders (tin, lead, zinc, copper, aluminum, stainless steel, titanium dioxide, iron oxide and mica) in PVC coatings on the durability of PVC coated steel sheet were studied. The durability of the PVC coatings was estimated by measurement of photo-oxidative degradation, stress shrinkage and the invasion of corrosive materials. It was found that: 1) the addition of flaked powders to coatings reduced heat shrinkage and the rate of water vapor transmission to 50-80% of that standard specimens, while the addition of copper, zinc and iron oxide powders had adverse effects on resistance to heat and light; 2) the addition of flaked powders to coatings provided better adhesive strength after aging tests and superior corrosion resistance during cycle tests, which was relative to the results of heat shrinkage and water vapor transmission rate; 3) the addition of more than 10 phr of aluminum flaked powder to the coatings gave excellent durability.

1. 緒 言

塩化ビニル樹脂被覆鋼板（以下塩ビ鋼板という）は、屋根、外壁などの屋外用建材として広く使用されている。屋外用建材として使用されたときの塩ビ鋼板の耐久性は、塩ビ膜の光劣化による防食性能の低下、および塩ビ膜と下地鋼板との密着力低下に支配されているため、表面被覆層である塩ビ皮膜の耐候性に大きく依存する。したがって、これまで、塩ビ膜の耐候性を向上させるために、主に、安定剤、可塑剤、顔料の配合効果についての研究が盛んに行われてきた^{1)~9)}。

屋外条件下での塩ビ鋼板の劣化に影響を及ぼす外的因子は複雑多岐であり、その主なものは、紫外線を伴う太陽光、気温、雨、露といった気象因子、海塩、酸ミストなどの環境因子があげられる。これらの要因は、主要因子あるいは補助因子として長期にわたり、同時にあるいは交互に作用し、その結果、塩ビ膜の褪色、変色、亀裂、ピンホール、剝離といった劣化現象に到達する。劣化現象に至るまでの過程を、これまでの耐候性試験や施工実態調査などから考えると、塩ビ樹脂の光酸化劣化とともに、可塑剤の消失による塩ビ膜の収縮歪の増大および腐食性物質の接着界面への浸入が、塩ビ鋼板の劣化

現象に大きな影響を及ぼしていると考察した¹⁰⁾。

本報では、前述したような方法、すなわち安定剤、可塑剤、顔料の選択のみでは、これらの影響を抑制するには限界があるように思われるので、塩ビ鋼板の耐候性を改善する方法として、主に、金属粉末の配合効果について検討した。

2. 実験方法

2-1 試料作成方法

供試試料として、塩ビ膜および塩ビ鋼板を下記の条件で作成した。

(1) 塩化ビニルプラスチック；図1に示す形状の金属系粉末をレジン（日本ゼオン製、Geon 121L）：100重量部（phr）、可塑剤（Di-2-ethylhexyl phthalate）：65 phr、安定剤（Pb系）：3 phr、粉末（Sn, Pb, Zn, Cu, Al, Fe₂O₃, TiO₂, ステンレス（Fe-Cr-Fe）、マイカ）0~100 phr、希釈剤（ミネラルスピリット）適量、の配合割合で、石川式混練機を用いて、30min間混練した後、包含している空気を除去するために、10mm Hgの減圧下に30min間置いて作成した。

(2) 下地鋼板；厚み0.5mmの軟鋼板を電解脱脂、酸洗処理を施したあと、Co：20mg/dm²、Mo：5mg/dm²を含むZn-Co-Moめっき¹¹⁾を施し、次いで、クロメート処理（皮膜量：Crとして、0.2mg/dm²）を施した。

(3) 接着剤；メチルメタアクリレート系樹脂をフォードカップ#4で100±10secの粘度に調整した。

* 東洋鋼板技術研究所（〒744 下松市東豊井1296）
Toyo Kohan Co., Ltd. Technical Research Labo.
(1296, Higashitoyoi, Kudamatsu-shi, Yamaguchi 744)

(4) 塩ビ膜；上記塩化ビニルプラスチックを、下地鋼板にナイフコーターで厚みが100, 150, 200, 250 μm になるように塗布し、210 $^{\circ}\text{C}\times 60\text{sec}$ でゲル化させ、冷却後、剝離して塩ビ膜を得た。

(5) 塩ビ鋼板；下地鋼板に接着剤を乾燥厚み 5 $\sim$ 6 μm になるようにパーコーターで塗布し、230 $^{\circ}\text{C}\times 60\text{sec}$ でキュアさせ、冷却後、上記プラスチックをナイフコーターで厚みが250 μm になるように塗布し、210 $^{\circ}\text{C}\times 60\text{sec}$ でゲル化させ、冷却して塩ビ鋼板を得た。

2-2 特性評価

塩ビ鋼板の劣化機構については図2のように考察した¹⁰⁾。そこで、考えられる劣化因子について検討した。

(1) 加熱収縮率の測定：10 $\times$ 10cmのサイズの塩ビ膜に塗装方向に対して平行および垂直な十文字標線（長さ8cm）を入れたのち140 $^{\circ}\text{C}$ の熱風循環オープン中で経時し、一定時間後に取り出し、デシケーター中で30min間冷却したのち、標線の長さ（ l ）を測定し、次式によって収縮率を求めた。収縮率 $= (8-l)/8 \times 100(\%)$ 、サンプルはオープンから取り出してから後に再びオープンの中で経時させ、同様にして収縮率を求めた。この操作を繰返し、加熱時間30hまでの変化を追跡した。

(2) 透湿度：JIS Z 0208に準じる方法で行った。透湿カップに吸湿剤（塩化カルシウム）を入れたのち、塩ビ膜をカップにのせて周縁を密ろうで封かんし、恒温恒湿槽

Fig. 1 SEM of inorganic powders.

（温度40 $\pm$ 0.5 $^{\circ}\text{C}$ ，相対湿度95 $\pm$ 2%）中に入れる。16h後に取り出して、室温と平衡させ、その質量（ W_1 ）を測

Fig. 2 Degradation process of PVC coated steel sheet.

定する。試験体を再び恒温恒湿槽に入れ、24h 後に取り出して、秤量する (W_2)。透湿度は次式によって求めた。透湿度 $D(g/m^2 \cdot 24h) = 10 \times (W_2 - W_1)(mg)/$ 透湿面積 (cm^2)。

(3) 紫外線反射率：自己スペクトロホトメーター（日立製作所製 EPS-3 型）を用い、積分球を取り付けて、紫外線（波長範囲 200～400m μ ）の分光反射率曲線を求め、320m μ での反射率を紫外線反射率とした。

(4) 経時密着性：塩ビ鋼板の端面、裏面を塗料でシールした後、熱水 (90°C)、5%NaOH、5%CH₃COOH、1%HF 溶液および 90°C 雰囲気ですれぞれ一定時間経時した後、JIS K 6744 のエリクセンテストにより塩ビ膜と下地鋼板との密着力を評価した。

(5) 耐食性：塩ビ鋼板の平板部、クロスカット部、エリクセン 6mm 張出し部、OT 曲げ加工部について、JIS Z 2371 の塩水噴霧を一定時間行い、発錆、ブリストアを評価した。

(6) 耐熱性：塩ビ鋼板を 90°C の熱風循環オープン中で暴露し、塩ビ膜の変色程度を評価した。

(7) 耐候性：サンシャインウエザーメーター（以下 W-O-M という）試験 (JIS A1415) を一定時間行い、塩ビ膜の変色、亀裂の程度を評価した。

(8) 複合サイクル試験：クロスカット、エリクセン 6mm 張り出し加工を施した塩ビ鋼板を下記条件でサイクル試験を行い、塩ビ膜のうき、めくれ、発錆を評価した。

i) 塩水噴霧 8h→90°C(Dry)16h

ii) i) にさらに W-O-M 24h

なお、試験(4)～(8)の評価は 5 点法、5 (良)↔1 (劣)で行った。

3. 結果および考察

3-1 塩ビ膜の特性

Table 1 Effects of inorganic powders in PVC coating on stress shrinkage and water vapor transmission of PVC film.

Powder		—	Sn	Pb	Zn	Cu	Al①	Al②	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	Stainless	Mica
Shrinkage percent	Experimental value(%)	16.0	15.0	12.6	13.2	10.6	8.1	14.0	14.5	13.6	14.8	6.7
	Percent to standard(%)	100	94	79	83	66	51	88	91	85	92	42
Water vapor transmission	Experimental value(g/m ² ·24h)	52.5	56.1	41.1	44.0	35.5	38.1	49.0	52.5	44.1	46.9	23.3
	Percent to standard(%)	100	107	78	84	68	73	93	100	84	89	44

3-1-1 加熱収縮率と透湿度

各種の金属粉末を 30phr 配合したときの加熱収縮率と透湿度の測定結果を表 1 に示す。収縮率、透湿度とも同様な傾向がみられ、粉末の形状が球状であるスズ、アルミニウム (Al②)、酸化チタン、ステンレスを配合した場合には、粉末の大きさにかかわらず、無配合に比べて変わらないが、亜鉛、銅、アルミニウム (Al①)、酸化鉄、マイカのようなりん片状の粉末が配合されると、熱収縮率で 50～70% に、透湿度で 50～80% に抑制される。配合量の影響について、酸化チタン、粒状アルミニウム、りん片状アルミニウム、りん片状亜鉛についての結果を図 3 に示す。粉末形状が球状の場合には、配合量が増加しても透湿度、収縮率ともほとんど変わらないが、りん片状の場合には、量が増加するとともに、収縮率で約 50% に、透湿度で約 60% に抑制される。

金属系粉末を配合した塩ビ膜断面を観察すると、粉末は塩ビ膜中に均一に分散し、りん片状粉末は、下地鋼板に対して、状態に配列しているのが確認された。90°C で加熱経時すると、30h で塩ビ膜中の可塑剤の約 65% が消失し、そのため塩ビ膜の約 21% の体積減少が起り、三次元方向に著しい収縮が生ずるが、りん片状粉末が配合された塩ビ膜では、可塑剤消失による体積収縮は厚み方向を主とした方向にのみ起り、面方向には抑制されたものと推定される。また、塩ビ膜の透湿度がりん片状の粉末の配合により、低下するのは、一般に言われている通過経路長が大きくなったためと考えられる。配合量の影響は、粉末の比重および厚みを考慮すると説明できる。

3-1-2 紫外線反射率

りん片状のアルミニウム粉末を配合した塩ビ膜の紫外線反射率の測定結果を図 4 (a) に示す。粉末が配合されていない（標準塩ビ膜）ものや、球状の金属粉末が配合されたときは、紫外線反射率は約 10% 以下であるが、りん片状のアルミニウムの配合量が増加するとともに、反射

Fig. 3 Effects of inorganic powders in PVC coating on stress shrinkage and water vapor transmission of PVC film.

Fig. 4 Effects of Al flake powder amount in PVC coating and irradiation on UV ray reflectance of PVC film.

率は大きくなり、約20phr 以上では約40%になる。このことは、塩ビ樹脂の光酸化劣化の主要因である紫外線が塩ビ膜表面で反射されるため、塩ビ膜へ照射された紫外線量のうち、光酸化劣化に関与する紫外線量が減少したことを意味し、光酸化劣化反応が緩和されるものと考えられる。

3-2 塩ビ銅板の特性

3-2-1 経時密着性

各種の金属系粉末を30phr 配合したときの経時密着性試験結果を表2(a)に、リン片状アルミニウム配合量の影響についての結果を表2(b)に示す。経時条件により、金属系粉末の配合効果は異なるが、一般に、収縮率、透湿度の小さいリン片状粉末は優れる傾向にあり、なかでもリン片状アルミニウム粉末は、すべての条件下で、顕著に優れている。しかし、収縮率、透湿度の最も小さいマイカが他のリン片状粉末に比べ、フッ化水素酸、酢酸な

どの条件下で劣っているのは、これらの金属の化学反応性の違いによるものと考えられる。リン片状アルミニウムは配合量が増加するほど優れる傾向を示している。20phr 配合したときの試験後の塩ビ膜の断面のSEM像を図5に示す。アルミニウム粉末は酸、アルカリと反応し、反応生成物を生じたり、溶出している様子が判り、単に、透湿度に代表される腐食性物質の透過性すなわち透過経路長の効果によるだけでなく、膜中に浸入した腐食性物質がアルミニウムと反応し、消費されるために、一層大きな効果を示すものと考えられる。

3-2-2 耐久性

各種の金属系粉末を30phr 配合した塩ビ皮膜で被覆された塩ビ銅板の耐食性、耐熱性、耐候性、複合サイクル試験の結果を表3(a)に示す。塩水噴霧試験では、クロスカット部の耐赤錆が、リン片状の銅、アルミニウム、マイカ粉末が優れる。耐熱性は、亜鉛粉末、銅粉末は著し

Table 2 Effects of inorganic powders and Al flake powder amount in PVC coating on adhesion strength after aging test of PVC coated steel sheet.

Aging condition	powder										
	—	Sn	Pb	Zn	Cu	Al①	Al②	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	Stain-less	Mica
90°C Dry, 1000h	4.5	5	4	5	5	5	5	5	5	4	4.5
Hot water(90°C), 250h	2	3	5	5	4	5	3	4	4	3	4
Salt spray test, 500h	5	5	5	5	5	5	5	5	5	4.5	5
5% NaOH, 500h	3	3	5	5	5	5	3	4	5	4	5
1% FH, 250h	3	2	4	5	4	5	2.5	1	4	2	2
5% CH ₃ COOH, 250h	1	1	3	1	2	5	1	1	1	1	2

Aging condition	Amount of Al flake powder (phr)						Market product
	0	5	10	15	20	30	
5% NaCl, 1000h	4.5	5	5	5	5	5	3.5
5% H ₂ SO ₄ , 1000h	3	5	5	5	5	5	3.5
5% NaOH, 1000h	3	5	5	5	5	5	4
1% HF, 500h	2	4	4.5	5	5	5	1
Hot water (90°C), 200h	4	4.5	4.5	5	5	5	2
90°C Dry, 1000h	4	5	5	5	5	5	4

5 (Excellent) ↔ 1 (Very poor)

Fig. 5 Cross section of PVC film after immersion test in corrosive solution. (Amount of Al flake powder: 20phr)

い変色を示すが、リン片状アルミニウムは安定である。耐候性試験で、酸化鉄、亜鉛、銅、ステンレス、マイカ粉末は変色する。酸化チタン、スズ、鉛、粒状アルミニウム粉末は変色はみられないが、表面に微小な凹が生じる。リン片状アルミニウム粉末は、変色、亀裂などの異常がみられず良好である。複合サイクル試験では、クロスカット部、端面からの塩ビ膜のめくれ性は、金属粉の種類により異なり、銅、アルミニウム、マイカなどのリン片状粉末の配合により改善され、加熱収縮率とよい相関を示した。種々の耐久性試験において、リン片状アルミニウム粉末が最も優れているのは、アルミニウムが塩ビ樹脂の熱劣化および光劣化反応において、銅や亜鉛のように、触媒作用を持たないこと⁴⁾、また、リン片状で

あるため収縮歪の抑制や透湿度が小さいことなどによるものと考えられる。

リン片状アルミニウム粉末の配合量の影響について、表3(b)に示す。配合量が10phrを越えて増加すると、耐塩水噴霧性、耐W-O-M試験性、耐複合サイクル試験性とも優れる傾向を示し、15phr以上では顕著な効果がみられる。しかし、5phr程度では耐W-O-M試験性、複合サイクル試験性で逆に低下する。

耐候性試験結果について、詳しくみると、W-O-M試験13,000hにおいて、無配合(但し、着色剤配合)では、9,000h程度から亀裂が認められるが、リン片状アルミニウム粉末が5phrでは大きなクラックが数多くみられ、逆に劣化が促進されているようであり、10phr以

Table 3 Effects of inorganic powders and Al flake powder amount in PVC coating on durability of PVC coated steel sheet.

(a)

Powder		—	Sn	Pb	Zn	Cu	Al①	Al②	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	Stain-less	Mica
Test items												
Salt spray test, 500h	Plain	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	Erichsen 6mm	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	Crosshatched	2	3.5	2.5	2	4.5	5	3.5	2	4	3.5	4
Heat resistance test (at 140°C, 30h)		3	3	4.5	1	2	5	4	4	4	3	3
W-O-M Test 2000h		1	4	4	2	1	5	4	4	3	1	2
Composite test, 50cycle	Edge	1	1	3	3	4	5	1	1	3.5	1	4
	Crosshatched	2	2	4	4	4	5	2	2	4	2	4
	Crosshatched Erichsen	1	1	3	3	3	5	1	1	3	1	3

(b)

Sample		Amount of Al flake power (phr)						Market product
Test items		0	5	10	15	20	30	
Salt spray test, 1000h	Red rust	2.5	3	4	4.5	5	5	5
	Blister	3.5	3	3.5	4	4.5	4.5	3
	OT bend	5	5	5	5	5	5	5
W-O-M test, 9500h	Discoloration	4	2	2	4	5	5	2
	Crack	3	3	4	4	5	5	2
	Adhesive strength	3	2	4	5	5	5	1
Composite test, 100cycle	Edge	3	3	4.5	5	5	5	1
	Crosshatched	4	4	5	5	5	5	2
	Crosshatched erichsen	3	1	3	4	5	5	1

5 (Excellent) ↔ 1 (Very poor)

上、特に15phr 以上になると、クラックの発生はなく、劣化が抑制されていることが判る。W-O-M試験 6,000h では、アルミニウム量が増加するほど、可塑剤の消失が抑制されているが、13,000h と長期になると、ほぼアルミニウム量によらず、可塑剤の残存率は10%以下になる(図 6(a))。また、W-O-M 試験6,000, 3,000h 後の塩ビ樹脂の光酸化劣化の進行程度を、塩ビ膜を溶解し、再沈法により分離して、赤外吸収スペクトル測定によりみた結果を図 6(b)に示す。アルミニウム配合量が 5phr では酸化劣化度が無配合に比べ 6,000h の時点から大きい。しか

し、10phr 以上では、無配合が13,000h と長期になると劣化が大きく進行するのに比べ、ほとんど劣化は進行せず、抑制されている。これらの耐候性におけるリン片状アルミニウムの効果は、光酸化エネルギー源となる紫外線の反射によるしゃ断効果によるものと考えられる。図 4(b)に示すように W-O-M 照射時間が 3,000, 6,000, 9,000h で、アルミニウム配合量が 5phr では、紫外線反射率は増加し、また低下する。一方、10phr 以上では、時間とともに増加し、40%程度になる。このことから、10phr 以上では、塩ビ樹脂の劣化に対し、表層がリ

Fig. 6 Effects of Al flake powder amount in PVC coating on residual plasticizer and oxidative degradation of PVC film. (Film thickness: 200 μ m)

ン片状アルミニウム粉末のリッチな層となり、バリアー層として機能することを示唆しているものと考えられる。

4. 結 論

屋外建材として使用されたときの塩ビ鋼板の耐久性を向上するためには、その劣化機構を考察するとき、塩ビ樹脂の光酸化劣化を抑制するとともに、可塑剤の消失による塩ビ膜の収縮歪を抑制し、また、腐食性物質の浸入を抑制することが重要と考えられる。これらを抑制する方法として、金属系粉末の配合について検討した。

(1) 加熱収縮率、透湿度はリン片状の粉末が配合されると、50～80%に低下するが、球状の粉末ではほとんど効果は認められない。

(2) リン片状粉末の中でも銅、亜鉛、酸化鉄粉末は耐熱性、耐光性に劣り、塩ビ樹脂の分解を促進する傾向が認められたが、アルミニウム粉末は安定である。

(3) 経時密着性、複合サイクル試験結果は加熱収縮率、透湿度と相関があり、リン片状粉末が優れる傾向がある。

(4) リン片状アルミニウム粉末の配合量の影響についてみると、(i)塩ビ膜の経時密着力、耐食性は各雰囲気条件により程度は異なるが、配合量が増加するとともに優れ、15phr 以上では特に効果がみられた。(ii) 光が関与する耐候性は、10phr 以上では配合量の増加とともに、塩ビ膜の劣化は抑制され、15phr 以上の配合では特に効果がみられた。しかし、5phr 程度では劣化が促進される傾向がみられた。(iii)屋外環境を想定した光、熱、腐

食性雰囲気サイクル試験でも耐候性試験と同様な傾向がみられた。(iv)これらの現象は可塑剤の消失による塩ビ膜の収縮歪の緩和、腐食性物質の浸入の抑制の効果とともに、光が関与する条件下ではアルミニウムリッチな層が紫外線のしゃ断層として塩ビ樹脂の劣化防止層として機能するためと考えられる。

(昭和56年3月金属表面技術協会第63回学術講演大会および昭和56年11月金属表面技術協会第64回学術講演大会にて発表) (1983-9-21 受理)

文 献

- 1) 沖 慶雄, 森 文雄; 金表誌, **23**, 609 (1972)
- 2) 沖 慶雄, 森 文雄, 杉本義之; *ibid.*, **24**, 87 (1973)
- 3) 沖 慶雄, 森 文雄, 田中厚夫; *ibid.*, **24**, 329 (1973)
- 4) 沖 慶雄, 森 文雄, 色材協会誌, **46**, 95 (1973)
- 5) 沖 慶雄, 斧田一郎, 綿引 勲; 金表誌, **25**, 594 (1974)
- 6) 沖 慶雄, 小山正泰, *ibid.*, **27**, 586 (1976)
- 7) 沖 慶雄, 森 文雄, 小山正泰; *ibid.*, **28**, 177 (1977)
- 8) 沖 慶雄, 高分子化学, **30**, 737 (1973)
- 9) 沖 慶雄, 森 文雄, 小山正泰; 金表誌, **28**, 232 (1977)
- 10) 神田勝美, 杉本義之; 第63回学術講演大会講演要旨集, 120 (1981)
- 11) 有賀慶司, 神田勝美; 東洋鋼鈑, **23**, 29 (1977)