りん片状アルミニウム粉末を配合した ポリ塩化ビニル皮膜の耐候性

神田勝美*, 中本哲男*, 林 芳夫*

Weatherability of Polyvinyl Chloride Film Containing Al Flake Powder

Katsumi KANDA*, Tetsuo NAKAMOTO* and Yoshio HAYASHI*

The effects of Al flake powder in polyvinyl chloride (PVC) film on the weatherability of PVC coated steel sheet were studied. The degradation of PVC film after weathering tests was estimated by surface appearance, residual plasticizer, oxidative degradation and decrease of the average molecular weight ($\bar{M}_w$) of the PVC. It was found that there were close correlations among in the change in the surface appearance of the PVC film after weathering tests, the oxidative degradation and the decrease in the $\bar{M}_w$ of PVC. PVC film containing Al flake powder of more than 10 PHR showed weatherability superior to that of commercial PVC film containing TiO_2 pigment of 12 PHR. The results of radical measurement by electron spin resonance and heat shrinkage of PVC film indicated that the role of the Al flake powder in PVC film was the reflection of ultraviolet rays from its surface and the suppression of film shrinkage

1. 緒 言

屋外用建材として使用されたときのポリ塩化ビニル被覆鋼板（以下塩ビ鋼板という）の耐久性は、光および熱などによる塩ビ膜の劣化に起因する防食機能の低下、塩ビ膜と下地鋼板との密着性の低下および下地鋼板の腐食に大きく支配されている。

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、顔料、安定剤、可塑剤等の配合の研究がなされてきた^{1)~4)}。著者らは、屋外条件下での太陽光、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の面から、塩ビ鋼板の劣化機構を推定し、これらをふまえて、塩ビ膜にりん片状の金属粉末を配合すると、塩ビ鋼板の耐久性が向上することを見出した。なかでも、りん片状アルミニウム粉末（以下 Al 粉末という）が最も効果的であることが判明した⁵⁾。

本報では、塩ビ膜の耐候性におよぼす Al 粉末の配合の影響について、太陽光および紫外線照射による耐候性試験を実施した後の塩ビ膜の外観変化、塩ビ樹脂の酸化劣化度、分子量の低下、ラジカルの発生量および加熱収縮率を測定した結果より、塩ビ膜に発生するクラックとの関係を考察した。

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。

2-1-1 塩化ビニルプラスチック

Polyvinyl chloride (PVC) ベース樹脂 (121, 日本ゼオン製) 100 重量部に対して、可塑剤 (Di-2-ethylhexyl Phthalate) 65 PHR (Part per Hundred part Resin, 以下 PHR という)、安定剤 (Pb 系) 3 PHR, Al 粉末 (平均粒径 $15 \mu\text{m}$, 平均厚み $1.5 \mu\text{m}$, ミネラルスピリットと DOP で混練した市販のりん片状アルミペースト) 0~20 PHR, 希釈剤 (ミネラルスピリット) 適量、の配合割合で、石川式かく拌混練機を用いて 30min 混練したあと、包含している空気を除去するため、10 mmHg の減圧下で 30 min 保持し作成した。また、Al 粉末の配合の影響を考察するために Al 粉末に置き換えて、球状の TiO_2 粉末 (市販のルチルタイプ) を 12 PHR 配合したプラスチックを同様に作成した。

2-1-2 下地鋼板

Zn を主成分とした Co : 2.0%, Mo : 0.2% を含有する電気 Zn めっき鋼板⁶⁾ (めっき量: 30 g/m^2) を 20 g/l の CrO_3 の溶液 (液温 35°C) で電流密度 5 A/dm^2 で陰極処理によるクロメート処理を施した (Cr として 0.2 mg/dm^2) 板厚 0.5 mm のものを使用した。

2-1-3 塩ビ膜および塩ビ鋼板

塩ビ膜は 2-1-1 の条件で作成したプラスチックをナイ

* 東洋鋼板技術研究所 (〒744 山口県下松市東豊井 1296 番地)

Toyo Kohan Co., Ltd. Tech. Res. Lab. (1296, Higashi-toyoi, Kudamatsu-shi, Yamaguchi 744)

フコーターで下地鋼板に0.2 mm になるように塗布し、280℃の雰囲気温度で60 s でゲル化させ（到達板温210℃）、冷却後塩ビ膜を下地鋼板よりはく離させ作成した。塩ビ鋼板は下地鋼板にメチルメタクリレート系樹脂の接着剤を乾燥厚み5~6 μm になるように、バーコーターで塗布し、300℃の雰囲気温度で60 s キュアさせ（到達板温230℃）さらに2-1-1に示したプラスチックを塩ビ膜の作成と同条件で塗布、加熱して作成した。

2-2 特性の評価

耐候性の評価は、促進試験として、サンシャインウェザーメーター（WEL-SUN-TC、ガス試験機製、以下W-O-M という、試験条件はJIS-A-1415に準じ、ブラックパネル温度63℃、スプレー水18分/120分で実施）、EMMAQUA⁷⁾（DSET Lab. Inc. Phoenix, Arizona, USA）を用い、また屋外暴露試験（山口県下松市、南面45°）も実施した。耐候性試験後の塩ビ膜について表1に示すように表面観察をするともに可塑剤残存率を測定した。また、塩ビ樹脂の酸化劣化度はIR スペクトルで測定し、分子量はゲルパーミエーション・クロマトグラフ（以下GPC という）で測定した⁸⁾。ラジカルの発生量は電子スピン共鳴装置（以下ESR という）で、5 mm ϕ の試料管に挿入した塩ビ膜に1 Kw の紫外線ランプ（BMO-1000 F、ワコム製）で紫外線を照射して測定した。また、塩ビ膜の収縮歪は塩ビ膜を140℃の雰囲気温度に1~30 h さらした後、空气中で徐冷して収縮率を求めた⁹⁾。

3. 結果および考察

3-1 耐候性試験後の塩ビ膜のクラック

塩ビ鋼板の耐候性試験における塩ビ膜の表層にクラックが発生する状況を表2に示した。

W-O-M 試験では、Al 粉末配合量の影響は5 PHR で9,000 h、10 PHR では14,000 h で塩ビ膜にクラックが見られた。

また、15~20 PHR 配合では20,000 h 経過してもクラックの発生は見られなかった。これに対して、TiO₂12 PHR 配合した塩ビ膜には12,000 h でクラックの発生が見られた。したがって、TiO₂12 PHR 配合した塩ビ膜は、Al 粉末10 PHR 配合した塩ビ膜よりクラックが発生しやすい傾向にあるとみられる。

EMMAQUA 試験では、Al 粉末5 PHR 配合で400 d で塩ビ膜にクラックの発生がみられた。TiO₂12 PHR 配合では、600 d で一部分にクラックの発生が見られるが、Al 粉末10~20 PHR 配合では、600 d でもクラックの発生は見られなかった。

屋外暴露試験では、5年経過でいずれの試料からもクラックの発生は見られなかった。

3-2 塩ビ膜の可塑剤残存率におよぼす Al 粉末の影響

耐候性試験後の可塑剤の残存率を図1に示した。

W-O-M試験では、6,000 h の段階ではAl 粉末の配合量による可塑剤の残存率への影響は小さいが、12,000 h ではAl 粉末の配合量が多いほど可塑剤の揮発量が少なくなっている。20,000 h になると可塑剤残存率におよぼすAl 粉末の配合量の影響はなくなる。TiO₂12 PHR 配合した塩ビ膜は、Al 粉末を配合した塩ビ膜に比べて、W-O-M 試験6,000 h で可塑剤の揮発量が多い。また、Al 粉末を配合した塩ビ膜中の可塑剤残存率からみると、図1より、W-O-M 試験の6,000 h が屋外暴露試験5年に相当していると考えられる。

表2と図1の結果から、可塑剤残存率が35%で塩ビ膜にクラックが発生する場合があるが、Al 粉末15 PHR

Table 1. Evaluation methods

Test items	Measurement condition
Surface appearance	Microscopy
Residual plasticizer	Soxhlet extraction (Diethyl ether : 10h)
Oxidative degradation	Infrared(IR)spectroscopy (A-302; Japan Spectroscopic Co.Ltd.) Absorbance ratio: D1730/D2930
Molecular weight distribution	Gel Permeation Chromatograph (GPC) (HLC-802UR; Toyosoda Co. Ltd.)
Radical concentration	Electron Spin Resonance (ESR) (JESFE-1x; Japan Electron Optics Laboratory Co. Ltd.) Micro wave: X-band Magnetic field modulation: 100kHz

Table 2. Appearance of PVC film after weathering test

Al powder (PHR) \ Test (time)	W-O-M (h)	EMMAQUA (day)	Outdoor (5year)
5	× (9,000)	× (400)	○
10	× (14,000)	○ (600)	○
15	○ (20,000)	○ (600)	○
20	○ (20,000)	○ (600)	○
TiO ₂ : 12	× (12,000)	△ (600)	○

Cracking; ○: Non, △: Light, ×: Heavy

Fig. 1 Effects of Al flake powder amount on the residual amount of plasticizer in PVC film

以上配合の場合、可塑剤残存率が18%でも塩ビ膜にクラックが見られず、可塑剤の残存率と塩ビ膜のクラックの発生の間には相関はみられなかった。

3-3 塩ビ樹脂の酸化劣化度におよぼす Al 粉末の影響

耐候性試験後の塩ビ樹脂の酸化劣化度を図2に示した。W-O-M試験において、Al粉末5 PHR配合では試験時間が長くなるほど酸化劣化度は増加するが、10 PHR以上になると試験時間に関係なくほぼ一定値を示しており、塩ビ樹脂の酸化劣化が抑制されている。TiO₂配合した塩ビ膜はわずかであるが、試験時間とともに酸化劣化が進んでいる。屋外暴露試験5年経過した塩ビ膜の酸化劣化度は、Al粉末配合とTiO₂配合を比べると、Al粉末配合の方がやや小さい傾向にある。

3-4 塩ビ樹脂の分子量の低下におよぼす Al 粉末の影響

耐候性試験後の塩ビ樹脂の重量平均分子量($\bar{M}_w$)の低下率を図3に示した。 $\bar{M}_w$ の低下率はAl粉末の配合量が増加するほど小さくなり、10 PHR以上の配合によって $\bar{M}_w$ の低下が抑制される。また、W-O-M試験と屋外暴露試験での $\bar{M}_w$ の低下は同様な傾向を示している。TiO₂12 PHR配合の $\bar{M}_w$ の低下率はAl粉末10 PHR配合した場合とほぼ同じ傾向を示した。

3-5 塩ビ膜のラジカル発生量におよぼす Al 粉末の影響

耐候性試験前のTiO₂12 PHRを配合した塩ビ膜をESRを用いて測定したラジカルの発生状況を図4に示した。0℃で10 min紫外線を連続照射してもラジカルの発生は認められないが、20 minを過ぎるとラジカルの発生は明瞭になり、照射時間とともに増加している。なお、ラジカルの種類は明らかでないが、耐候性試験後のTiO₂配合の塩ビ膜についても同様なラジカルが検出された。

耐候性試験前と試験後の塩ビ膜のラジカルの発生量の

Fig. 2 Effects of Al flake powder amount on oxidative degradation of PVC

Fig. 3 Effects of Al flake powder amount on the change of $\bar{M}_w$ of PVC after weathering test

Fig. 4 ESR spectra of PVC film by UV irradiation at 0 °C

測定結果を図5に示す。耐候性試験前の塩ビ膜では、TiO₂12 PHR配合で、図4で述べたように明瞭なラジカルが発生するのに比べ、Al粉末20 PHR配合した塩ビ膜からは紫外線を40 min照射しても明瞭なラジカルの発生は認められない。この現象は、Al粉末配合は球状

Fig. 5 Effects of UV irradiation time on relative concentration of radical in PVC film (Temp: 0 °C)

の TiO_2 配合に比べ照射された紫外線を多く遮断していると考えられ、紫外線を遮断することにより、下部の塩ビ膜が保護され、また、塩ビ膜のごく表層から発生するラジカルは、検出できないほど微量であることによると考えられる。

屋外暴露試験 5 年経過の塩ビ膜は、Al 粉末、 TiO_2 いずれの配合でも紫外線を照射しなくてもラジカルの発生があった。これは、塩ビ膜が劣化していることが推察¹²⁾され、その程度は TiO_2 配合の方が大きい。また、紫外

線を照射すると、 TiO_2 配合の塩ビ膜からはラジカルの発生量は照射時間とともに増加しているが、Al 粉末を配合した塩ビ膜からは、紫外線を 40 min 照射してもラジカルの発生量は増加せず紫外線を照射する前のラジカル発生量とほとんど変わっていない。

塩ビ樹脂の熱劣化、光劣化反応については、古くより種々検討されており、図 6 に示したメカニズムが考えられる^{9)~12)}。熱劣化反応としては、図 7 に示した(1)式、(2)式の脱 HCl 反応が代表的であり、(1)式に示した活性 Cl 基による反応および(2)式に示したアルキルラジカル ($\text{R}^\cdot$) の水素引き抜き反応による塩ビ樹脂主鎖中での 2 重結合 ($-\text{C}=\text{C}-$) の生成反応が考えられる。また、これらの反応の進行により、ポリエー構造の成長による塩ビ樹脂の着色が説明されている¹²⁾。一方、塩ビ樹脂の高温での熱分解については、側鎖の分裂だけでなく、C-C 主鎖の分裂にもとづく各種低分子化合物の生成が確認されている^{13), 14)}。酸化反応については(3)式に示すように、 $\text{R}^\cdot, \text{O}_2$ の存在下で紫外線的作用によりアルコキシラジカルが生成し、さらに、(4)、(5)式に示すように β -分裂あるいはケトン分裂により分子鎖切断による低分子量化、カルボニルおよび HCl の生成反応が提案されている。また、(6)式に示すラジカルの架橋反応による塩ビ樹脂の高分子量化が提案されている¹⁰⁾。

Dehydrochlorination

Fig. 6 Degradation mechanism of PVC resin^{9)~12)}

Oxidation

β -decomposition

Ketonic decomposition

Cross-linking

本報では、前述のような塩ビ樹脂の劣化機構にもとずいて、ラジカルの発生を ESR で、酸化劣化度は IR スペクトルによりカルボニル基を、分子量の低下は GRC により測定し、塩ビ膜の劣化におよぼす Al 粉末の影響を検討した。その結果、図 1 の可塑剤の残存率と表 2 の塩ビ膜のクラックの発生には相関はみられないが、図 2 の酸化劣化度、図 3 の分子量の低下および図 5 のラジカルの発生量と表 2 の塩ビ膜のクラックの発生とは相関がみられる。

3-6 塩ビ膜の収縮歪におよぼす Al 粉末の影響

塩ビ膜を140℃の雰囲気中にさらした後の塩ビ膜の収縮歪を収縮率として図 7 に示した。TiO₂ 配合の塩ビ膜に比べて Al 粉末配合の塩ビ膜は収縮率が小さくなっている。

塩ビ膜と下地鋼板との密着性低下にともない、塩ビ膜の収縮歪によって塩ビ膜がカールして塩ビ膜がはく離する現象がみられる。このような現象に対して、Al 粉末を配合することにより抑制されるのは⁹⁾、図 8 に示すように球状の TiO₂ と異なり、Al 粉末は下地鋼板に対して平行に配列され、3 次元への応力を機械的に抑制することによるものと考えられる。塩ビ膜の収縮率は、図 7 に示すように、Al 粉末 20 PHR、15 PHR、10PHR、5 PHR、TiO₂ 12 PHR の配合順位で小さく、TiO₂ 12 PHR 配合の塩ビ膜の収縮率が一番大きい、塩ビ膜にクラックの発生する時間は Al 粉末 5 PHR より TiO₂ 配合の方が遅い。つまり、塩ビ鋼板の耐久性を推定する場合、塩ビ膜の劣化にともなうクラックの発生と塩ビ膜の収縮歪によりはく離する現象を組み合わせ、評価することが必要と考えられる。

4. 結 論

塩ビ樹脂の耐久性におよぼすりん片状 Al 粉末の塩ビ膜への配合の影響を検討した。Al 粉末の配合による耐候性試験後の塩ビ膜中の可塑剤残存率、塩ビ樹脂の酸化劣化度、分子量の低下、塩ビ膜におけるラジカルの発生量および塩ビ膜の収縮率の変化を調べ、塩ビ膜に発生するクラックとの関係について考察した。

(i) TiO₂12 PHR 配合した塩ビ膜と Al 粉末を配合した塩ビ膜を比較すると、Al 粉末 10 PHR 以上配合した塩ビ膜の方がクラックの発生する時間が遅い。

(ii) 塩ビ膜中の可塑剤残存率は W-O-M 試験 12,000 h までは、Al 粉末配合の方が TiO₂ 配合より高い傾向にあるが、20,000 h によると同程度となる。可塑剤残存率のみからみると W-O-M 試験の 6,000 h は屋外暴露試験の 5 年に相当する。

(iii) 塩ビ樹脂の酸化劣化度は Al 粉末を配合すると抑制される。Al 粉末 5 PHR 配合では、TiO₂12 PHR 配合に比べ酸化劣化度が大きい、10 PHR 以上で同等以下

Fig. 7 Effects of heat time on heat shrinkage of PVC film (Film thickness: 250 μ m, Temp: 140°C)

TiO₂ : 12 (PHR)

Al flake powder : 20 (PHR)

Fig. 8 Cross section of PVC film

となる。

(iv) 塩ビ樹脂の分子量の低下は TiO₂12 PHR に比べて、Al 粉末を 10 PHR 以上配合したものの方が抑制されている。

(v) 塩ビ膜からラジカルの発生量は塩ビ膜に Al 粉末を配合すると抑制される。また、Al 粉末 20 PHR 配合のものは、紫外線を連続照射してラジカルの発生量を測定しても 0~40 min の範囲内では、ラジカル発生量の増加はみられない。これは、Al 粉末が紫外線を遮断しているためと推定される。

(vi) 塩ビ膜の収縮歪は TiO₂12 PHR 配合に比べ Al 粉末配合の方が小さい。これは、配合された球状の TiO₂ に比べて Al 粉末は下地鋼板に対して平行に配列しており、機械的な効果によるものと推定される。

(vii) 塩ビ鋼板の耐久性を予測する際、塩ビ膜の可塑剤残存率よりも、塩ビ樹脂の酸化劣化度、分子量の低下、ラジカルの発生量でみる方が、塩ビ膜に発生するクラックと相関がある。また、塩ビ膜の下地鋼板からのめくれに対しては、可塑剤の残存率および収縮歪を考慮して評価することが必要と考えられる。

(1985年4月30日 受理)

文 献

- 1) 沖 慶雄, 森 文雄; 金表誌, **23**, 609 (1972)
- 2) 沖 慶雄, 森 文雄; 色材協会誌, **46**, 95 (1973)
- 3) 沖 慶雄, 森 文雄, 小山正泰; 金表誌, **28**, 232 (1977)

- 4) 森 文雄, 沖 慶雄, 小山正泰; *ibid.*, **29**, 539 (1978)
- 5) 神田勝美, 杉本義之; *ibid.*, **35**, 294 (1984)
- 6) 神田勝美, 有賀慶司; *ibid.*, **34**, 534 (1983)
- 7) G.A. Zerlaut; *H511A ASTM Tech. Publ. (Am. Soc. Test Mater.) (USA)* **781**, 10 (1982)
- 8) 神田勝美, 中本哲男, 杉本義之; 東洋鋼鋅, 26, 37 (1984)
- 9) L. Lapcik, et; *Chem. Zvesti*, **35**, [3], 359 (1981)
- 10) M.B. Neiman; 高分子の劣化 p.135 (1966, 産業図書)
- 11) 矢野彰一郎, 村山三樹男, 生田光弘; 高分子加工, **30**, 71 (1981)
- 12) 山田 桜, 近藤勝彦; 塩ビとポリマー, **20**, [12], 12 (1981)
- 13) R.R. Stromberg, S. Straus, B.G. Achammer; *J. Polym. Sci.* **35**, 355 (1959)
- 14) 後藤邦夫, 飯田健郎; 塩ビとポリマー, **13**, [10], 18 (1973)

次 号 予 告

<巻 頭 言>

逢 坂 哲 彌 (早 稲 田 大 学)

<総 説>

プラズマ重合膜

長 田 義 仁 (茨 城 大 学)
ほか1名

<技 術 解 説>

最近の複合めっきの動向

松 村 宗 順 (上 村 工 業 株 式 会 社)

<研 究>

アルミニウムのアルカリ性浴陽極酸化皮膜の電気的性質

野 口 駿 雄 (近 畿 大 学)
ほか1名

活性化反応性蒸着法によるアルミニウム酸化物皮膜の形成

桑 野 三 郎 (静岡県工業技術センター)
ほか4名電子スピン共鳴法によるポリ塩化ビニルの耐熱性および
耐候性林 忠 夫 (東 洋 鋼 鋅 株 式 会 社)
ほか2名

ピロリン酸浴からのニッケル—スズ合金めっきの組織と破壊

伊 崎 昌 伸 (大 阪 市 立 工 業 研 究 所)
ほか1名アルミナゾルを含む懸濁浴からの亜鉛粉末および
エポキシ樹脂粉末の複合電着について神 田 勝 美 (東 洋 鋼 鋅 株 式 会 社)
ほか3名“Pore-filling”法による多孔質 Al アノード酸化皮膜の
微細構造の推定高 橋 英 明 (北 海 道 大 学)
ほか2名