ポリエステル樹脂系接着剤を塗布したポリ塩化ビニル被覆鋼板の 交流インピーダンス法による耐久性評価

林 芳夫*, 藤井行治*, 小池一幸*, 神田勝美*, 松田好晴**

Estimation of the Durability of Polyvinylchloride Coated Steel Sheet Using Polyester Adhesives by the AC Impedance Method

Yoshio HAYASHI*, Kouji FUJII*, Kazuyuki KOIKE*,
Katsumi KANDA* and Yoshiharu MATSUDA**

A study was conducted on the durability of steel sheet coated with PVC using polyester adhesives that can be activated at a temperature of 180°C. Assuming a case in which the PVC becomes degraded and a corrosive electrolyte reaches the adhesive layer, the corrosion behavior of Zn-Co-Mo electroplated steel sheet coated with polyester adhesive only in 5%NaCl was studied mainly by the AC impedance method. The film resistance (R_f) of polyester adhesives cured at 180°C was higher than that of conventional acrylic/epoxy adhesives, and the decrease in R_f and the increase in the capacitance (C_f) were smaller than those of conventional acrylic/epoxy adhesives in 5%NaCl immersion tests. It was found that there was good correlation between AC impedance measurement and corrosion resistance and adhesion. It is considered that the excellent corrosion resistance of steel sheet coated with polyester adhesives is due mainly to the addition of silane coupling agent to the polyester adhesives.

Key Words: Polyvinylchloride, Steel Sheet, Corrosion Resistance, AC Impedance

1. 緒 言

鋼板あるいは亜鉛めっき鋼板などにポリ塩化ビニル樹脂（以下、PVCと略す）を被覆した PVC被覆鋼板は建材、電気器具、車両、家具並びに雑貨などの多くの分野に用いられている¹⁾。鋼板に PVCを被覆する方法には接着剤を塗布、焼付を行った後、PVCペーストを塗布してゲル化するペースト法と、接着剤を塗布し焼付を行って加熱された状態で PVCフィルムを積層するフィルム法がある。筆者らは、フィルム法において、低温での PVCフィルムの積層を目的に接着剤配合の検討を行い、従来の接着剤に比べて40~50°C低い温度（180°C）で積層可能なポリエステル樹脂系の接着剤^{2), 3)}及び低温硬化が可能な裏面塗料⁴⁾を確立した。

PVC被覆鋼板が内外装建材などの分野に使用される場合、耐久性が重要である。耐久性は PVC皮膜の熱及び光劣化、接着剤皮膜と PVC皮膜及び下地鋼板との密着性低下及び下地鋼板の腐食に支配される⁵⁾。PVC皮膜及び接着剤皮膜の機能としては美観（意匠性）と下地鋼板の保護があり、下地鋼板表面への水、酸素、イオンなどの供給を抑制する。しかし、健全な皮膜でもこれら

の物質を透過する作用を示し、皮膜には欠陥部も存在する。また、種々の環境因子の作用により PVC皮膜及び接着剤皮膜の劣化が起こり保護機能が低下する。この結果、接着剤と下地鋼板の界面で腐食反応が進行する。腐食反応は接着剤及び下地鋼板の影響を受ける。

本研究では、PVC皮膜が劣化した後に腐食液が接着剤層に達した場合を想定し、接着剤のみを塗布した鋼板について、接着剤/下地鋼板界面の腐食挙動に及ぼす低温で積層可能なポリエステル樹脂系接着剤の影響を主として交流インピーダンス法により検討した。

2. 実験方法

2.1 下地鋼板

板厚0.5mmの Zn-2.0%Co-0.1%Mo電気めっき鋼板（目付量：20g/m²，電解クロメート処理：Crとして30mg/m²）⁶⁾を用いた。

2.2 接着剤

低温で PVCフィルムが積層可能なポリエステル樹脂系の接着剤³⁾は、エチレングリコールにテレフタル酸/イソフタル酸=1/1混合物を共重合した数平均分子量20,000の飽和共重合ポリエステル樹脂100重量部に対して、ブロック剤としてオキシムを用いた MDI 系イソシアネート（日本ポリウレタン工業（株）製 C-2509）10重量部、イソシアネートの硬化助剤としてサンアボット（株）製 U-CAT SA-1を2重量部、さらに、通常は接着剤中にシランカップリング剤（3-グリシジルオキシプロピルト

* 東洋鋼板（株）技術研究所（〒744 山口県下松市東豊井1296）
Toyo Kohan Co., Ltd., Tech. Res. Lab. (1296, Higashi-toyoi, Kudamatsu-shi, Yamaguchi 744)

** 山口大学 工学部（〒755 山口県宇部市常盤台2557）
Fac. of Eng., Yamaguchi Univ. (2557, Tokiwadai, Ube-shi, Yamaguchi 755)

リメトキシシラン)を1重量部配合して作製した。また、シランカップリング剤の影響をみるために、配合しない場合についても検討を行った。

また、比較として従来から用いられている高温焼付タイプのアクリル/エポキシ樹脂系接着剤(接着機能からの適正な焼付温度:220℃)を用いた。

2.3 試料の作製方法

下地鋼板の上に、バーコーターで接着剤を乾燥皮膜厚3 μ mに塗布した後、ガスオープン中300℃の雰囲気温度で目標温度に焼付を行って接着剤を塗布した鋼板を作製した。また、接着剤を塗布後、目標温度まで加熱し、直ちに、厚み200 μ mのPVCフィルム(理研ビニル工業(株)製 PC-E495)を積層してPVC被覆鋼板を作製した。

2.4 PVC被覆鋼板の密着性の評価

PVC被覆鋼板のPVC皮膜にカッターナイフで原板に達するように5mm幅の#桁に切り込みを入れ、エリクセン試験機で8mm張り出した後、既報²⁾の方法により初期密着性(ピンセットで強制はく離して評価)、耐沸水性(前加工;エリクセン張り出しを行い、2h沸騰水中に浸せきした後、加工部のPVC皮膜の浮き評価、後加工;試料を平板のまま2h沸騰水中に浸せきした後、#桁エリクセン張り出しを行い、PVC皮膜をピンセットで強制はく離)、耐熱性(エリクセン張り出しを行い、120℃で2hの耐熱性試験の後、PVC皮膜の浮きを評価)をそれぞれ5段階(良好5 $\leftrightarrow$ 1不良)で評価した。

また、接着剤のみを塗布した鋼板についてはエリクセン張り出し(8mm)を行った後、粘着テープではく離試験をした。加工後に2h沸騰水中に浸せきした後の密着性も試験した。評価は5段階(良好5 $\leftrightarrow$ 1不良)で行った。

2.5 交流インピーダンス測定

交流インピーダンスの測定については周波数応答解析装置(Solartron社製 1260)とポテンシオスタット(Solartron社製 1286)を用いて温度25℃で行った。装置のブロックダイアグラムを図1に示す。標準抵抗:1~10k Ω , 周波数範囲:100kHz~0.01Hz, 印加電圧は通常20mVとし、3電極法で測定した。電解液は5% NaCl(マナック(株)製 試薬1級)とし、参照電極に銀/塩化銀電極(東亜電波工業(株)製 HS-605C)を用いた。また、既報⁷⁾の条件を参照して試料面積:19.6cm²とし、対極(白金板)面積:50cm²とした。また、5% NaCl溶液中で浸せき試験を行った試料についてインピーダンス特性を測定した。

腐食環境下での塗装鋼板は、一般に、図2の等価回路が提案されている⁸⁾。インピーダンス特性の表示は、通常、ボードプロットで行った。また、インピーダンスの実数成分に対し虚数部分のマイナス値をプロットした

WE ; Working electrode
RE ; Reference electrode
CE ; Counter electrode
FRA ; Frequency response analyzer

Fig. 1 Block diagram of AC impedance measurement system.

R_s : solution resistance
 R_f : film resistance
 C_f : film capacitance
 R_{corr} : corrosion resistance
 C_{dl} : double layer capacitance at the metal/solution interface under the film

Fig. 2 Equivalent circuit of paint coated steel sheet in corrosive condition.

コール・コールプロットを次に示す方法により円の方程式にカーブフィットして接着剤皮膜の抵抗 R_f 及び容量 C_f を求めた。円の方程式を(1)式とし、各点の自乗誤差が最小になるように連立方程式を立て、マトリクス演算によりその解を求め、直径を接着剤皮膜の抵抗 R_f とした。

$$X^2 + Y^2 - 2gX - 2fY + c = 0 \quad \dots\dots\dots(1)$$

但し、中心座標 (g, f) $r^2 = g^2 + f^2 - c$

r : 半径

次に、(2)式の方程式⁹⁾において、実数成分に着目して整理して(3)式に示した接着剤皮膜の容量 C_f を求めた。

$$R_{real} + I_{mag} - R_{sol} = \frac{R_f}{W^2 C_f^2 R_f^2 + 1} - j \frac{W C_f R_f^2}{W^2 C_f^2 R_f^2 + 1} \quad \dots\dots\dots(2)$$

但し、 R_{real} : 実数成分、 I_{mag} : 虚数成分、

R_{sol} : 溶液抵抗、 R_f : 皮膜抵抗、

W : 角周波数 ($2\pi f$, f : 周波数)

C_f : 皮膜容量

$$C_t = \sqrt{\frac{R_f - (R_{\text{real}} - R_{\text{scf}})}{(R_{\text{real}} - R_{\text{scf}}) W^2 R_f^2}} \dots\dots\dots(3)$$

3. 結果及び考察

3. 1 PVC被覆鋼板の密着性

低温硬化可能なポリエステル樹脂系接着剤ならびに高温硬化タイプのアクリル/エポキシ系接着剤を用いて作製したPVC被覆鋼板の初期密着性、耐沸水性及び耐熱性に及ぼす接着剤の焼付温度の影響を検討した結果を図3に示す。

ポリエステル樹脂系接着剤を用いた場合、接着剤の焼付温度が180℃以上になると優れた初期密着性、耐沸水性及び耐熱性が得られた。これに対して、アクリル/エポキシ系接着剤の場合、接着剤の焼付温度が220℃以下になると密着性が著しく低下した。

3. 2 接着剤のみを塗布した鋼板の密着性

ポリエステル樹脂系接着剤ならびにアクリル/エポキシ系接着剤のみを塗布した鋼板の密着性を評価した結果を図4に示す。

ポリエステル樹脂系接着剤の場合、焼付温度が180℃以上になると優れた初期密着性、耐沸水性を示す。しかし、シランカップリング剤を配合しない場合、耐沸水性が1ランク低下する。一方、アクリル/エポキシ系接着

剤については焼付温度が220℃の時は良好な密着性を示すが、焼付温度が下がると初期密着性、耐沸水性が低下する傾向を示した。

3. 3 インピーダンス特性に及ぼす接着剤の焼付温度の影響

ポリエステル樹脂系接着剤あるいはアクリル/エポキシ系接着剤のみを皮膜厚 $3\mu\text{m}$ 塗布したZn-Co-Mo電気めっき鋼板(PVCフィルムの積層なし)について、5% NaCl溶液中でのインピーダンス特性を検討した。浸せき直後の試料のインピーダンス測定結果を図5に示す。

ポリエステル樹脂系接着剤を塗布した場合、焼付温度160℃～200℃の範囲では、180℃の時がインピーダンスが最も高く、160℃及び200℃の時は低いインピーダンスとなった。160℃ではブロックイソシアネートの解離速度が遅く硬化不足となり、また、200℃になると硬化反応以外の反応、例えば、分解反応が起こって皮膜の欠陥部が増加するため密着性が劣り、低いインピーダンスを示すものと考えられる。一方、比較のアクリル/エポキシ系接着剤を塗布した場合、焼付温度が220℃より低くなるとインピーダンスが低下する傾向にあり、180℃ではポリエステル樹脂系の接着剤より低いインピーダンスを示した。このようなインピーダンスの低下は、接着剤中のエポキシ樹脂の硬化が180℃では不十分なためと考えられる。接着剤の硬化が不十分な場合、接着剤皮膜の架橋密度が低下し、未反応の低分子物質が多く残存す

Fig. 3 Effects of the curing temperature of adhesives on PVC film adhesion.

○ ; Initial adhesion, □ ; Heat resistance,
△ ; Boiling water resistance after forming,
▽ ; Boiling water resistance before erichsen forming

Fig. 4 Effects of the curing temperature on adhesion of adhesive coated steel sheets.

Fig. 5 Bode plots of adhesive coated steel sheets in 5%NaCl.

Fig. 6 The change of the film resistance of polyester and acrylic/epoxy adhesive coated steel sheets in 5%NaCl immersion test.

るため、硬化皮膜の水、酸素、イオンなどの透過性が上がると考えられる。また、これらのインピーダンスの測定結果と密着性試験結果の間には相関が認められる。

3. 4 インピーダンス特性の経時変化

それぞれの接着剤を塗布した鋼板を5%NaCl溶液中で14日間の浸せき試験を行い、インピーダンス特性の経時変化及び試料表面の観察を行った。目視による試料表面の観察では、皮膜のふくれ及び腐食の進行は見られなかったが、インピーダンス特性には顕著な変化が認められた。インピーダンス測定結果から接着剤皮膜の抵抗を求めた結果を図6に、皮膜の容量を図7に示す。

ポリエステル樹脂系接着剤の場合、皮膜抵抗は $10^6 \sim 10^9 \Omega$ オーダーの値を示し、焼付温度 180°C の時が最も皮膜抵抗が大きく14日後まで増加する傾向を示した。また、容量の経時による増加も焼付温度 180°C の時が最も小さかった。焼付温度 $160, 200^\circ\text{C}$ の試料は皮膜抵抗が浸せき初期に増加するが、その後、減少する傾向にあり、容量の経時による増加も大きい。

一方、アクリル/エポキシ系接着剤の場合、皮膜抵抗は $10^6 \sim 10^8 \Omega$ オーダーの値を示し、皮膜抵抗は浸せき初期に増加するが、その後、減少する傾向にある。容量はいずれの焼付温度の場合も経時により増加した。特に、

Fig. 7 The change of the film capacitance of polyester or acrylic/epoxy adhesive coated steel sheets in 5%NaCl immersion test.

焼付温度が220℃より低くなると経時による抵抗の減少及び容量の増加が著しかった。これは、5%NaCl 浸せき初期と同様な傾向である。

これらの結果より、接着剤塗布鋼板の接着剤／下地鋼板界面において、目視による判別ができないごく初期段階での腐食の進行を交流インピーダンス法により評価できると考えられる。また、浸せき初期の皮膜抵抗の増加は皮膜の膨潤や欠陥部が下地鋼板の腐食生成物で覆われるためであり、その後の皮膜抵抗の減少及び容量の増加は腐食の進行による欠陥部の拡大及び接着剤皮膜の浸せき液吸収と関係している^{10), 11)}と考えられる。したがって、焼付温度180℃のポリエステル樹脂系接着剤塗布鋼板は、焼付温度が220℃のアクリル／エポキシ系接着剤塗布鋼板に比べて優れた耐食性を示すことが考えられる。

3. 5 長期にわたる浸せき試験後のインピーダンス特性及び外観の変化

それぞれの接着剤を塗布した鋼板を5%NaCl 溶液中で9週間の浸せき試験を行った後のインピーダンス特性及び試料の外観を図8及び図9に示す。

インピーダンス特性には接着剤の焼付条件の影響が顕著に現れている。ポリエステル樹脂系接着剤の場合、焼付温度180℃の試料が最もインピーダンスの低下が小さく、200℃になるとインピーダンスの大きな低下が認められた。アクリル／エポキシ系接着剤の場合、焼付温度が220℃より下がるとインピーダンスの低下が大きい。インピーダンスの経時による低下が大きい試料は接着剤皮膜のふくれの発生及び腐食の進行が大きかった。また、

焼付温度180℃のポリエステル樹脂系接着剤の場合、皮膜のふくれ及び腐食はわずかに1点認められるだけであり、焼付温度220℃のアクリル／エポキシ系接着剤に比べて、優れた耐食性を示す。

3. 6 ポリエステル樹脂系接着剤塗布鋼板のインピーダンス特性に及ぼすシランカップリング剤の影響

ポリエステル樹脂系の接着剤中に添加されたシランカップリング剤は、PVC被覆鋼板の密着性試験において、耐沸水性（後加工）の向上に効果を示す³⁾。そこで、ポリエステル樹脂系接着剤中のシランカップリング剤のインピーダンス特性に及ぼす影響について検討した。ポリエステル樹脂系の接着剤塗布鋼板を5%NaCl 溶液中で浸せき試験を行い、インピーダンス特性に及ぼすシランカップリング剤の影響を試験した結果を図10に示す。

浸せき14日間のインピーダンス特性を測定し、接着剤の皮膜抵抗の経時変化を求めた結果、接着剤中にシランカップリング剤を添加しない場合は、浸せき直後から低い皮膜抵抗を示し、抵抗は経時により低下した。また、インピーダンス特性とPVC皮膜の密着性（特に耐沸水性）との間に相関が認められた。

これらの結果より、ポリエステル樹脂系接着剤が優れた耐食性を示すのはシランカップリング剤の効果によると考えられる。腐食環境下において、シランカップリング剤中のメトキシ基は加水分解されてシラノールさらにシロキサンを形成する。これらの過程で下地鋼板の表面のM-OH(M; 金属)と縮合反応をおこしてM-O-Si結合を形成する¹²⁾ことによって下地鋼板表面との密着力

Fig. 8 Bode plots of adhesive coated steel sheets after 9 weeks immersion test in 5%NaCl.

Fig. 9 Appearance of polyester or acrylic/epoxy adhesive coated steel sheets after 9 weeks immersion test in 5%NaCl.

Fig. 10 The effect of the addition of silane coupling agent in polyester adhesive on film resistance in 5%NaCl immersion test.

及び耐食性が向上するものと考えられる。

4. 結 論

PVCフィルムを低温（180℃）で積層できるポリエステル樹脂系接着剤を用いたPVC被覆鋼板の耐久性評価を目的に、接着剤／下地鋼板界面の腐食挙動に及ぼす接着剤の影響を主として交流インピーダンス法により検討した。この結果、ポリエステル樹脂系の接着剤皮膜は、従来のアクリル／エポキシ系接着剤に比べて、焼付温度

180℃の低温硬化において皮膜抵抗が大きく、また、腐食雰囲気での経時による抵抗の低下が小さく、容量の増加も少ないことが分かった。また、インピーダンス特性と密着性及び耐食性との間に相関が認められた。ポリエステル樹脂系接着剤が優れた耐食性を示すのはシランカップリング剤の効果が大きい。したがって、低温（180℃）でPVCフィルムを積層できるポリエステル樹脂系接着剤を用いたPVC被覆鋼板は、従来のアクリル／エポキシ系接着剤に比べて、優れた耐久性を示すことが期待できる。

(Received April 20, 1994; Accepted June 6, 1994)

文 献

- 1) 沖 慶雄; ポリマーダイジェスト, 32, (11), 2 (1980)
- 2) 林 芳夫, 中本哲男, 神田勝美; 表面技術, 42, 541 (1991)
- 3) 神田勝美, 林 芳夫, 中本哲男, 清水和浩; 東洋鋼板, 29, 17 (1991)
- 4) 林 芳夫, 中本哲男, 小池一幸, 神田勝美; 表面技術, 45, 93 (1994)
- 5) 神田勝美, 杉本義之; 金属表面技術, 35, 294 (1984)
- 6) 有賀慶司, 神田勝美; 東洋鋼板, 23, 29 (1977)
- 7) 梅山謙介, 岡田光範, 水流 徹; 第36回腐食防食討論会講演集, p.247 (1989)
- 8) 水流 徹; 防錆管理, 30, (11), 351 (1986)
- 9) 松田好晴; 金属表面技術, 34, (8), 408 (1983)
- 10) 水流 徹, 須藤ひろし, 春山志郎; 電気化学, 51, (1), 159 (1983)
- 11) 水流 徹, 浅利満頼, 春山志郎, 須藤ひろし; 腐食防食協会春季学術講演大会予稿集, p.203 (1983)
- 12) 伊藤光一; バインダー技術便覧, p.265 (㈱総合技術センター, 1985)