

塗装鋼板における表面機能の制御

Surface Properties Control of Pre-Painted Steel Sheets

川西勝次/Katsuji Kawanishi・総合技術研究所 薄板研究部

壱岐島健司/Kenji Ikishima・総合技術研究所 薄板研究部 主任研究員

薄木智亮/Noriaki Usuki・総合技術研究所 基礎研究部 次長

要 約

ブチル化・メチル化・メチロール基型・イミノ基型の末端基構造の異なった4種類のメラミン樹脂を用いたポリエステル・メラミン樹脂系塗膜の表面のメラミン樹脂濃度についてX線光電子分光法(XPS)を用いて調査した。

その結果、塗膜表面の樹脂組成はポリエステルとメラミン樹脂の表面自由エネルギー差によって決定されることが分かった。表面自由エネルギーがポリエステルより小さなブチル化メラミンは塗膜表面に濃化し、表面自由エネルギーがポリエステルより大きなメチロール基型及びイミノ基型メラミンは塗膜表面にはほとんど存在しなかった。

耐汚染性や接着性のような表面物性は、表面メラミン濃度により制御することが可能である。耐汚染性は、表面メラミン濃度が高くなると溶剤や色素の深さ方向への浸入を防ぐことができ良好な耐汚染性を示すようになった。接着性は塗膜表面に濃化したメラミン樹脂により阻害されるために、表面メラミン濃度を低くすることにより確保することができた。

Synopsis

The surface of the polyester-melamine cured film (we used melamine in butyl-, methyl-, methylol-, and imino forms as different functional groups) was analyzed by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and surface melamine content was measured. The results indicated that the surface composition of the cured film depended on the difference in surface free energy between polyester and melamine resin. Butyl melamine, which has a lower surface free energy than polyester, was enriched on the surface of the cured film. On the other hand, methylol and imino melamine, which have a higher surface free energy, hardly existed on the surface.

Surface properties, such as stain resistance and adhesive properties, were capable of being controlled by the surface melamine content. Since solvent and pigment included in the marker ink could not easily be diffused from the surface of cured film with higher surface melamine content, stain resistance improved with increased surface melamine content. Melamine resin on the surface had a negative influence on the adhesive properties. Therefore adhesive properties improved with decreased surface melamine content.

1. 緒 言

従来、鋼板の塗装は鋼板の成形や組立の後に行われてきたが、近年家電分野においてはあらかじめ塗装の施された塗装鋼板を素材として使用し、成形や組立を行うプレコート式の製造方法が普及してきている¹⁾²⁾。プレコート方式では、塗膜が形成された後成形されるため塗膜に優れた加工性が必要であり、またそのまま製品の外装となるため取り扱い傷等がつかないように塗膜硬度も要求される。このようなプレコート鋼板の基本的な性能である加工性・硬度といった性能に加えて、近年では適用される部位によっては、高級外観が長く保てるように耐汚染性が非常に強く要求されたり、また従来よりプレコート鋼板の接合に一般的に使

用されているビス・リベット・かしめ等の機械的接合では外観が良くないといった欠点があるために接着剤による接着接合性が要求されることがある。これら要求される諸性能のうち、加工性や硬度は塗膜のバルクの性能であるのに対して、耐汚染性や接着性は塗膜表面の性能であり、塗膜表面の化学組成に支配されると考えられる。

プレコート鋼板に使用される樹脂系としてはポリエステル・メラミン樹脂系が一般的であるが、ポリエステル・メラミン樹脂系ではメラミン樹脂が表面に濃化することが報告されている^{3)~7)}。例えば多留ら³⁾⁴⁾は低温長時間焼付け(130°C×1時間)後のアルキド・ブチル化メラミン樹脂系においてブチル化メラミンが表面に濃化することを報告している。また、金井ら⁶⁾⁷⁾は高分子ポリエステル・メチル化メ

ラミン樹脂系において硬化触媒としてアミン中和型のスルホン酸系触媒を用いた場合にメラミン樹脂が表面に濃化することを報告している。しかし、これらの研究は各種あるメラミン樹脂の一部分についてなされたものであり、メラミン樹脂の末端基構造を変化させた場合の表面濃化挙動やその表面物性変化については未だ不明な点が多い。

そこで本報では、ポリエステル-メラミン樹脂系塗膜について、メラミン樹脂の末端基構造を変化させた場合の表面濃化挙動変化を X 線光電子分光法 (XPS) を用いて調査すると共に、表面濃化現象と塗膜表面の性能である耐汚染性あるいは接着性との関連についても検討を加えた。

2. 実験

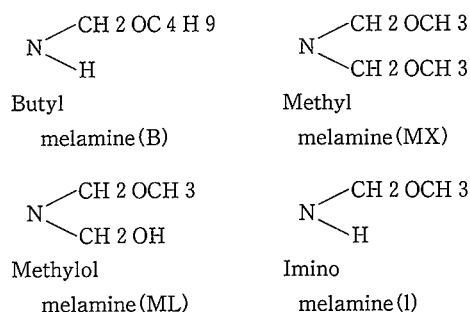
2-1 塗装鋼板の作成方法

母材鋼板には電気亜鉛めっき鋼板 (板厚 0.4 mm, 亜鉛付着量 30 g/m²) を用いた。

メラミン樹脂は、第 1 図に示すような異なった末端基構造を有した 4 種類のメラミン樹脂を用いた。ブチル化メラミン樹脂は大日本インキ(株)製スーパーベッカミン-J-820 を用いた。また、メチル化メラミン樹脂は住友化学(株)製スマール 40 S, メチロール基型メラミン樹脂は三井サイアナミッド(株)製サイメル 370, イミノ基型メラミン樹脂は三井サイアナミッド(株)製サイメル 325 を用いた。

メラミン樹脂はポリエステルに対して 19% 配合した。また、メチル化メラミン樹脂を硬化剤として用いた場合のみ、硬化促進剤として和光純薬(株)製パラトルエンスルホン酸を 0.1% 添加した。

メラミン樹脂種の異なる 4 種類のポリエステル-メラミン樹脂系溶液をバーコートを用いて塗布し、鋼板到達温度 200°C で 1 分間焼き付けし乾燥塗膜が 20 μ となるように作成した。



第 1 図 4 種類のメラミン樹脂の末端基構造
Fig.1 Structure of four types of melamine

2-2 XPS 分析方法

XPS スペクトルは、VG 製 ESCA 3 MK II 型光電子分光装置を用いて測定した。X 線源には、AlK α (h ν =1486.6

ev) を使用し、アナライザは純金の Au 4f_{7/2} の結合エネルギーを 83.7 eV (半値幅 1.25 eV) として校正した。塗膜は絶縁物であるため、チャージアップ現象を生じるので、その補正は金蒸着法を用い、Au 4f_{7/2} の結合エネルギーを 83.7 eV として補正した。すなわち、ポリエステル樹脂の C-H の C 1s 結合エネルギーを 284.7 eV として補正した。試料表面からの光電子取出角 θ は、30° と 70° に変化させた。この時の検出深さ $3\lambda \sin\theta$ は、Ashley⁸⁾ によるポリエチレン中での C 1s の非弾性散乱電子自由行程 λ の計算値 4 nm を用いると、 $\theta=30^\circ$ の時 6 nm、 $\theta=70^\circ$ の時 11.3 nm と推定される。

表面組成は、XPS スペクトルのピーク面積から、次式により計算した。

$$C_A = \frac{I_A / S_A}{\sum_i I_i / S_i}$$

ここで、 C_A は元素 A の原子濃度、 I_i は元素 i のピーク面積強度、 S_i は元素 i の相対感度係数である。各元素の相対感度係数は、C 1s は 1.0、O 1s は 2.61、N 1s は 1.71 を用いた。

2-3 物性測定方法

2-3-1 表面自由エネルギー

表面自由エネルギーは、ポリエステル及びメラミン樹脂をそれぞれ 200°C で加熱乾燥させて作成した塗膜表面の水滴接触角のデータから、式(1)を用いて計算した。

$$\gamma_c = \frac{\gamma_H \times (1 + \cos\theta)^2}{4\phi^2} \dots\dots\dots (1)$$

但し、

θ : 接触角

γ_c : 固体 (塗膜) の表面自由エネルギー

γ_H : 液体 (水) の表面自由エネルギー (73 dyn/cm)

ϕ : 接着仕事関数 (=1)

接触角の測定は、協和科学(株)製接触角測定装置を用いて、水滴滴下後約 1 分で測定した。

2-3-2 耐汚染性

塗装鋼板上に油性マジックインキで描画し、24 時間放置後エタノールをしみ込ませたガーゼで拭き取り、残存したマジックインキ描画跡を顕微鏡にて評価した。完全に消えた場合を耐汚染性良好とし、描画跡の残る場合を耐汚染性不良とした。

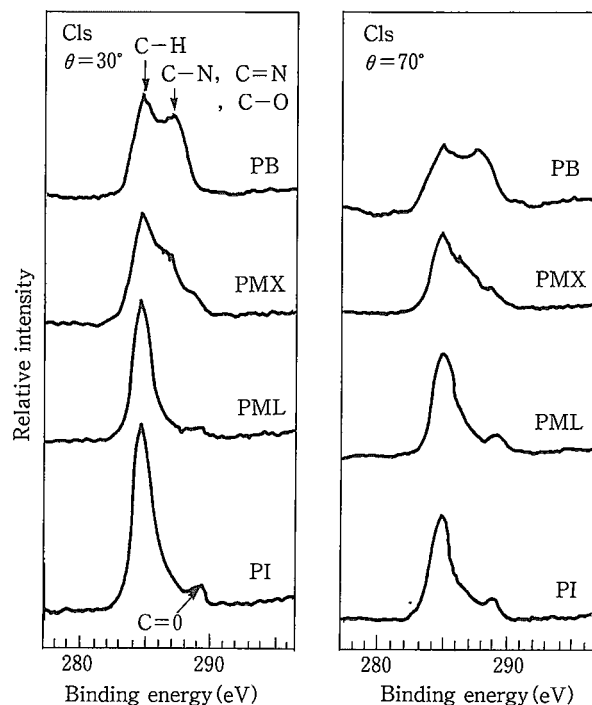
2-3-3 接着性

塗装鋼板サンプルを 25 mm×150 mm に切断後、塗装面どうしをラップ長 25 mm にして、2 液常温硬化型変性アクリレート系接着剤を用いてはり合わせた。接着後常温で 1 日間放置した後 T 型剝離試験を行った。T 型剝離試験は、東洋精機(株)製インストロン型万能引張試験機によって、測定温度 23°C、引張速度 50 mm/min で行った。

3. 実験結果および考察

3-1 XPS による塗膜の表面分析

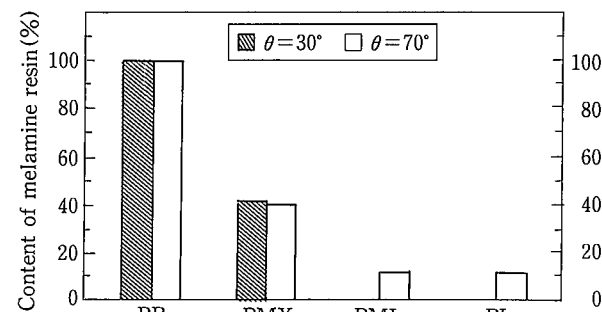
第2図にポリエステル/メラミン樹脂系塗膜表面のC1s光電子スペクトルを示す。284.7 eVのピークはC-H結合, 287.0 eVのピークはC-O, C-N, C=N結合, 288.7 eVのピークはC=O結合を示している。



第2図 塗膜表面のXPSのC1sスペクトル
Fig.2 Cls spectra for the surface of clear films

$\theta=30^\circ$ のときすなわち塗膜表面から6 nmの分析領域では, C-O, C-N, C=N結合を示す287.0 eVのピークはポリエステル/ブチル化メラミン樹脂系塗膜(以下PBと称する)で特に大きく, ついでポリエステル/メチル化メラミン樹脂系塗膜(以下PMXと称する)でも検出されているが, ポリエステル/メチロール基型メラミン樹脂系塗膜(以下PMLと称する)あるいはポリエステル/イミノ基型メラミン樹脂系塗膜(以下PIと称する)ではほとんど検出されていない。この287.0 eVのピークはメラミン樹脂の存在を示すC-N, C=N結合を含んでおり, PBでは塗膜表面のメラミン樹脂濃度が非常に高く, 逆にPMLあるいはPIでは塗膜表面のメラミン樹脂濃度が非常に低いことが示唆される。 $\theta=70^\circ$ の時すなわち塗膜表面から11 nmの分析領域においても, $\theta=30^\circ$ の場合とほぼ同じ傾向をもつC1sスペクトルを示している。一方, 288.7 eVのピークはC=O結合を示しており, C=O結合はポリエステルに帰属される。288.7 eVのピークはPIでは非常に強く表れているのに対してPBではほとんど検出されておらず, メラミン樹脂種により塗膜表面のポリエステルの濃度が異なっていることが示唆される。

そこで, 4種類のメラミン樹脂を用いた場合の塗膜表面におけるメラミン樹脂の濃化程度を定量化するために, C1s, O1s, N1sのピーク強度から塗膜表面のN濃度(at%)を算出し, 式(2)にしたがって塗膜表面のメラミン樹脂濃度を求めた結果を第3図に示す。



第3図 表面メラミン濃度
Fig.3 Content of melamine resin in the surface of clear films

メラミン樹脂濃度(%) =

$$\frac{\text{XPSによる塗膜表面のN濃度(at\%)} \times 100}{\text{XPSによるメラミン樹脂塗膜表面のN濃度(at\%)}} \quad \dots(2)$$

配合したメラミン樹脂は19%であり, メラミン樹脂がこの濃度で存在すればポリエステル及びメラミン樹脂の濃化がないことを意味する(バルク濃度で存在する)。

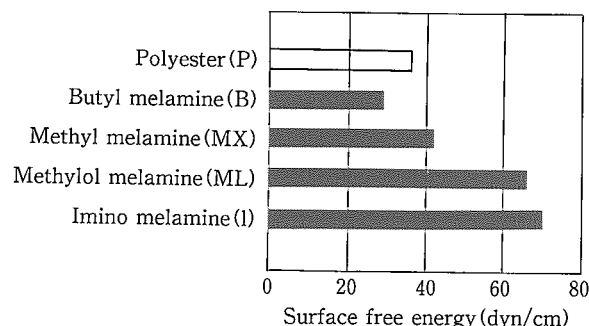
PBは表面メラミン樹脂濃度は100%であり, 塗膜表面にはメラミン樹脂のみが存在することが判明した。PMXでは表面メラミン樹脂濃度は約40%であり若干の表面濃化が認められた。PML及びPIは最表層(~6 nm)にはメラミン樹脂の存在は認められず, 表面から11 nmの範囲ではバルク濃度以下で存在し塗膜の深さ方向で増加していることが認められた。

3-2 メラミン樹脂の表面濃化現象

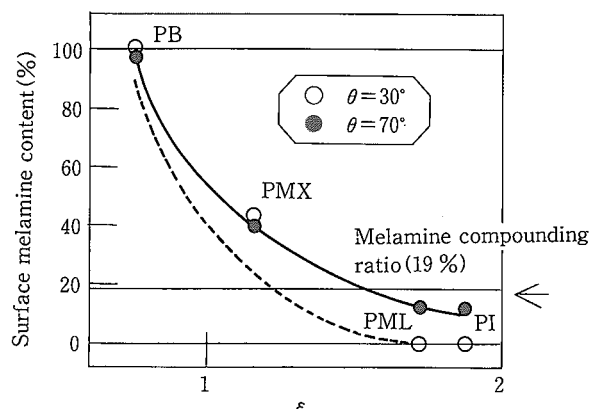
多成分系高分子材料において, 塗膜表面には表面自由エネルギーの小さな成分が濃化するということが報告されている^{3)~7), 9), 10)}。本実験で用いた樹脂単体の表面自由エネルギーを求めた結果を第4図に示す。ポリエステルの表面自由エネルギー36 dyn/cmに対して, ブチル化メラミン樹脂は29 dyn/cmと非常に小さく, メチル化メラミン樹脂は42 dyn/cmでポリエステルとほぼ同程度, それに対して, メチロール基型及びイミノ基型メラミン樹脂は64及び69 dyn/cmと非常に大きい値を示した。

そこで, 塗膜表面のメラミン樹脂濃度を各メラミン樹脂の表面自由エネルギー(M)とポリエステルの表面自由エネルギー(P)の比 $\epsilon=M/P$ と対応させた結果を第5図に示す。塗膜表面の樹脂組成は, ポリエステルとメラミン樹脂の表面自由エネルギー差によって決定されることが分かる。すなわち塗膜表面には, ポリエステルより小さな表面自由エネルギーを有するブチル化メラミン樹脂の場合には, メ

ラミン樹脂の表面濃化が顕著であり、逆にポリエステルに対して表面自由エネルギーの大きなメチロール基型及びイミノ基型メラミン樹脂の場合は、メラミン樹脂は表面にはほとんど存在せず、ポリエステルの濃化が認められた。



第4図 ポリエステル及びメラミン樹脂の表面自由エネルギー
Fig.4 Surface free energy of melamines and polyester

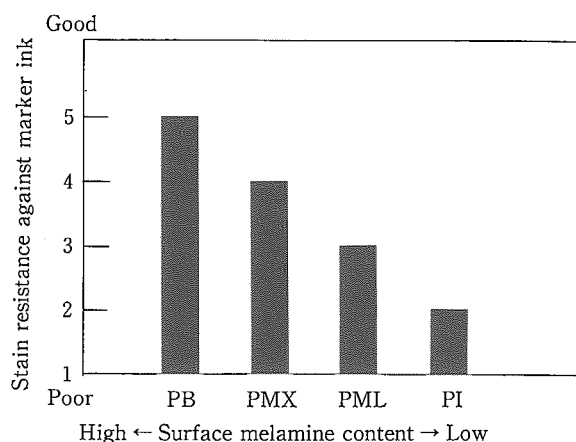


第5図 εの表面メラミン濃度に及ぼす影響
 $\epsilon = M/P$:
Mはメラミンの表面自由エネルギー
Pはポリエステルの表面自由エネルギー
Fig.5 Effect of ϵ on surface melamine content
 $\epsilon = M/P$:
M : Surface free energy of melamines
P : Surface free energy of polyester

3-3 表面メラミン濃度の耐汚染性に及ぼす影響

各種メラミン樹脂を用いた場合の耐汚染性の評価結果を第6図に示す。表面メラミン濃度が100%であるPBの場合にはマジックは完全に消えて良好な耐汚染性を示しているが、塗膜表面のメラミン濃度が小さくなっていく樹脂系すなわちPMX, PML, PIとなるにつれて耐汚染性が低下していくことが分かる。このようなマジックを使用した汚染性試験では、マジックに含有される溶剤あるいは色素が深さ方向に深く進行した場合に耐汚染性が悪くなると考えられるが、塗膜表面のメラミン濃度が高い場合には塗膜表面でのポリエステル-メラミン樹脂間の架橋密度あるい

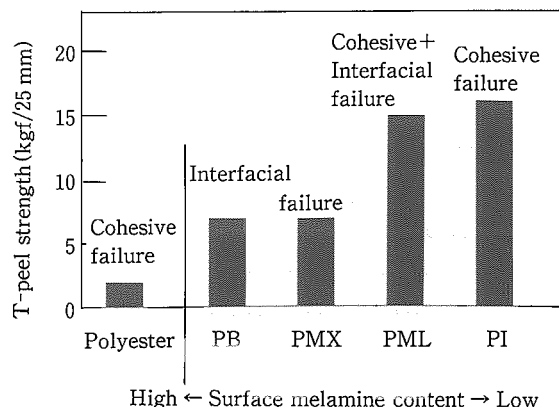
はメラミン樹脂の自己縮合反応体が増加するためそのような溶剤や色素の深さ方向への浸入を防ぐことができて良好な耐汚染性を示すものと考えられる。



第6図 メラミン樹脂種の耐汚染性に及ぼす影響
Fig.6 Effect of melamine type on stain resistance

3-4 表面メラミン濃度の接着性に及ぼす影響

各種メラミン樹脂を用いた場合のアクリル系接着剤に対する接着性の評価結果を第7図に示す。表面メラミン濃度が100%であるPBあるいは約40%であるPMXでは6 kgf/25 mm程度の低い値しか得られておらずまたその破壊形態も接着剤と塗膜の界面破壊であり、塗膜表面と接着剤の接着性が余り良くないことが分かる。一方、表面にはほとんどメラミン樹脂が存在しないPML及びPIは15 kgf/25 mmを超える強度が得られており、破壊形態もPMLでは接着剤の凝集破壊が主として観察され、PIでは全て接着剤の凝集破壊になっている。したがって、アクリル系接着剤と塗膜との接着性は塗膜表面のメラミン濃度の影響が大きく、塗膜表面に濃化したメラミン樹脂はその接着性を阻害することが判明した。よって接着性が必要とされる場合にはできるだけ塗膜表面のメラミン樹脂濃度を少なくする



第7図 メラミン樹脂種の接着性に及ぼす影響
Fig.7 Effect of melamine type on T-peel strength

ことが重要であり、樹脂系としては PML あるいは PI が最適である。なお、メラミン樹脂を含まないポリエステルのみものでは接着剤との接着性という点では良好であるが、ポリエステル自体の凝集強度が低いために強度も 3 kgf/25 mm 程度しか得られず、破壊形態もポリエステルの凝集破壊になっている。

4. 結 言

塗装鋼板に使用されるポリエステル—メラミン樹脂系塗膜について、XPS を用いて塗膜表面分析を行い表面のメラミン濃化現象について調査すると共に、表面メラミン濃度の表面物性(耐汚染性・接着性)に及ぼす影響について検討した。得られた結果を以下に要約する。

1) 塗膜表面の樹脂組成はポリエステルとメラミン樹脂の表面自由エネルギー差によって決定されることが分かった。すなわち、表面自由エネルギーがポリエステルより小さなメラミン樹脂(ブチル化メラミン)を用いた場合は、メラミン樹脂が塗膜表面に濃化し、表面自由エネルギーの大きなメラミン樹脂(メチロール基型メラミン・イミノ基型メラミ

ン)を用いた場合は、塗膜表面にはメラミン樹脂がほとんど存在しなかった。

2) 耐汚染性は、表面メラミン濃度が高い場合に、塗膜表面でのポリエステル—メラミン樹脂間の架橋密度やメラミン樹脂の自己縮合反応体が増加することによりマジックに含まれる溶剤や色素の深さ方向への浸入を防ぐために良好な耐汚染性が得られた。

3) 接着性は塗膜表面に濃化したメラミン樹脂により阻害されるために、表面メラミン濃度が低い PML や PI において良好な接着性が得られた。



川西勝次 / Katsuji Kawanishi

総合技術研究所
薄板研究部

(問合せ先：06(489)5724)

参考文献

- 1) 西原 実：塗装技術，**28**，161(1989)
- 2) 岡 襄二：防錆管理，**45**，96(1991)
- 3) 多留康矩，高岡京：高分子論文集，**43**，549(1986)
- 4) 多留康矩，高岡京：高分子論文集，**44**，9(1987)
- 5) 加納義久，石倉一仁，秋山三郎：日本接着協会誌，**26**，252(1990)
- 6) 金井洋ら：CAMP-ISIJ，**6**，1494(1993)
- 7) 金井洋ら：Material Japan，**33**，802(1994)
- 8) J.S.Ashley：J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.，**28**，177(1982)
- 9) 高原淳，寺屋竜男，梶山千里：高分子論文集，**47**，395(1990)
- 10) B.D.Ratner et al：J. Appl. Polym. Sci.，**22**，643(1978)