

プレコート材の耐汚染性と加工性に及ぼす ポリエチレンワックス添加量および融点の影響

Effects of the Content and Melting Point of Polyethylene Wax in Coating Films on the Stain Resistance and Formability of Pre-Coated Aluminum Sheets

小澤 武廣
Takehiro Ozawa

斎藤 正次
Masatsugu Saito

概要 プレコート材の耐汚染性と加工性に及ぼすポリエチレンワックス添加量および融点の影響を検討した。耐汚染性は赤マジックインクを用いて評価した。また、加工性は絞り加工を行い、LDRを測定し評価した。ポリエチレンワックス添加量が3%以下では、耐汚染性は良好であるが、5%では、若干劣った。その塗膜表面に認められたポリエチレンワックス粒子中に赤マジックインクが浸透したことが確認された。したがって、耐汚染性はポリエチレンワックス粒子の状態に影響されると考えられる。また、ポリエチレンワックス融点が343K、373K、393K、403Kでは、耐汚染性は良好であった。次に、加工性についてはポリエチレンワックス添加量が増量するにつれて向上した。また、ポリエチレンワックス融点が393K以上では、加工性は劣った。

Abstract: Effects of the content and melting point of polyethylene wax in coating films on the stain resistance and formability of pre-coated aluminum sheets were investigated. In order to estimate stain resistance, stain resistance test using red ink was performed. To estimate formability, drawing test was performed and the limiting drawing ratio (LDR) was measured. Stain resistance was good when the content of polyethylene wax in coating films was 3% or less, but it was slightly poor when the wax content was 5%. It was confirmed that red ink stains were osmosed in the polyethylene wax particles observed in the surface of the coating film. It was considered that stain resistance was influenced by the condition of the wax particles. Stain resistance was good when the melting point of polyethylene wax was 343K, 373K, 393K and 403K. Formability improved, as the content of polyethylene wax increased. But it deteriorated, as the melting point of polyethylene wax was higher than 393K.

1. はじめに

アルミニウムは軽量、かつ加工性に優れた金属材料であり、家電分野、建築材料、土木構造物などに用いられている。近年、あらかじめ塗装の施された塗装板を素材として使用し、成形や接合を行うプレコート方式の製造方法が普及している。プレコート方式を採用することにより、ユーザーでは、塗装工程を省略でき、VOC低減、CO₂削減、コスト低減などを達成することが可能になる。

一方、プレコート材には、成形後に塗装面が製品の外装として用いられる場合、加工性の他に、耐汚染性が要求される^{1), 2)}。

筆者らはプレコート材の耐汚染性に関し研究を重ね、ゲル分率が高い樹脂を用いたプレコート材の耐汚染性

が最も優れることを報告した³⁾。また、加工性を向上させるためには、塗膜中にワックスを添加することが一般的である。そこで、本報では、一般的に用いられるポリエチレンワックスを用い、プレコート材の耐汚染性と加工性に及ぼすポリエチレンワックス添加量および融点の影響について報告する^{4), 5)}。

2. 実験方法

2.1 供試材

供試材の作製手順を次に示す。素材には、表1および表2に示す板厚0.6 mmのA5052-H34を使用した。塗装前処理として、強アルカリ系脱脂液を用いて脱脂した後、りん酸クロメート液を用いて化成処理を施した。クロ

メート皮膜量は 30 ± 5 mg/m² (金属クロム換算量)となるように調整した。

次に、りん酸クロメート処理を施した素材の片面に、ポリエステル系樹脂塗料をバーコータで塗布し、熱風乾燥炉で焼付けて下塗り塗膜を作製した。さらに、アクリル系樹脂に対して添加量および融点の異なるポリエチレンワックスを添加した塗料をバーコータで塗布し、熱風乾燥炉で焼き付けて上塗り塗膜を作製し、供試材とした。

評価用供試材に塗布するアクリル系樹脂に添加したポリエチレンワックス添加量と融点の組み合わせ条件を表3に示す。

表1 化学成分
Table 1 Chemical composition. (mass%)

	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Al
A5052	0.09	0.27	0.02	0.03	2.43	0.22	0.00	0.02	bal.

表2 機械的特性
Table 2 Mechanical properties.

	Tensile strength (MPa)	Yield strength (MPa)	Elongation (%)
A5052-H34	253	238	4

表3 評価用供試材のアクリル系樹脂に添加したポリエチレンワックス添加量と融点の組み合わせの条件
Table 3 Combination of the content and melting point of polyethylene waxes added to the acrylic series resin, prepared for application to specimens.

ワックス融点 (K)	343	373	393	403
ワックス添加量 (%)				
0		○		
1		○		
3	○	○	○	○
5		○		

2.2 評価方法

2.2.1 耐汚染性

汚染物はプレコート材の耐汚染性評価で代表的に使用される油性マジックインキを用い^{1), 6)}、次に示すとおり、その除去の程度を評価した。

塗装方向に対して垂直方向30 mm、塗装方向50 mmの大きさに供試材の表面に赤マジックインキを塗布した。24時間放置後にエタノールを染み込ませたキムワイプで拭き取り、赤マジックインキの除去の程度を目視で評価した。ほとんど除去されないものを1点、跡残りなしのものを5点とし、5段階で数値化した。図1に耐汚染性評価後の外観と評価点を示す。

また、耐汚染性評価後の塗膜表面を光学顕微鏡で観察した。

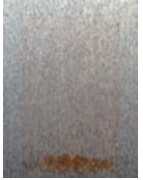
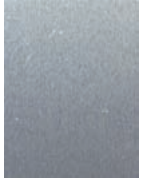
Estimation point	1	3	5
Appearance			
Stain resistance	Poor	↔	Good

図1 耐汚染性評価後の外観と評価点
Fig.1 Appearance and estimation point of stain resistance.

2.2.2 ゲル分率

沸騰させた2-ブタノン中に下塗り塗装をせずに上塗り塗装のみをした供試材を浸漬し、ゲル分率を次式から算出した。ゲル分率は樹脂の架橋度をあらわす指標で、大きい値ほど赤マジック色素の拡散が少なく耐汚染性に優れていると考えられる。

$$\text{ゲル分率 (\%)} = \frac{(\text{浸漬後重量} - \text{脱膜後重量})}{(\text{初期重量} - \text{脱膜後重量})} \times 100$$

2.2.3 加工性

供試材の塗装面が円筒成形品の外側になるように絞り加工し、LDR (限界絞り比)を測定した。パンチ径はφ32.0 mm、ダイス径はφ33.7 mmとした。潤滑油には、出光AF-3A (動粘度2.45 mm²/s (2.45 cst))を用いた。

2.2.4 動摩擦係数

バウデンレーベン法 (荷重5N、鋼球 (φ4.8 mm))にて、供試材の動摩擦係数を測定した。

2.2.5 塗膜表面観察

SEMにより供試材の塗膜表面を観察した。

2.2.6 塗膜断面観察

耐汚染性評価後の表面を光学顕微鏡で観察し、赤マジックインキが残留した箇所をミクロトームで断面切断し、塗膜断面を光学顕微鏡で観察した。

2.2.7 赤外吸収スペクトルの測定

ポリエチレンワックスを5%添加した供試材を沸騰させた2-ブタノン中に浸漬したことにより生成した白色生成物とポリエチレンワックスの赤外吸収スペクトルをフーリエ変換赤外分光分析装置で測定した。

3. 実験結果と考察

3.1 耐汚染性

3.1.1 ポリエチレンワックス添加量の影響

ポリエチレンワックス融点を373Kで一定とし、耐汚染性およびゲル分率に及ぼすポリエチレンワックス添加

量の影響を図2に示す。ポリエチレンワックスが3%までは、耐汚染性は変化せず良好であった。ポリエチレンワックスが5%まで増えると、耐汚染性は若干劣る傾向にあった。一方、ゲル分率はポリエチレンワックス添加量により変化せず、97%以上の大きい値を示した。ポリエチレンワックスを5%添加した条件でもアクリル系樹脂の架橋反応は十分に進んでいると考えられる。ポリエステル系樹脂塗膜⁶⁾に対するマジックインキ中に含まれる色素の拡散には、塗膜の架橋密度の影響が大きいと考えられている。すなわち、十分に架橋した塗膜では、色素が拡散しにくいのに対し、架橋が不十分な塗膜では、色素が拡散しやすいと考えられる。ポリエチレンワックスを5%添加した塗膜は、十分に架橋した塗膜であり、この考え方に従えば、色素が拡散しにくく、耐汚染性は良好になるはずである。そこで、耐汚染性が若干劣る傾向にあった原因を明らかにするため、次の分析を行った。

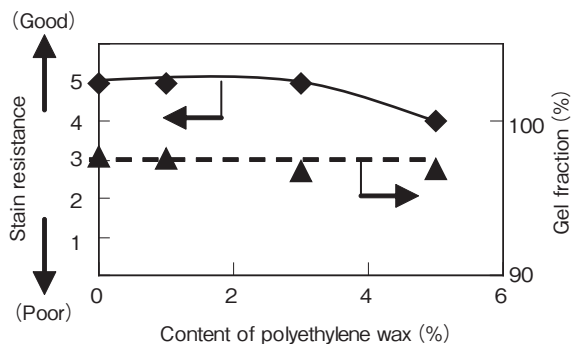


図2 耐汚染性及びゲル分率に及ぼすポリエチレンワックス添加量の影響

Fig.2 Effect of content of polyethylene wax on stain resistance and gel fraction.

ポリエチレンワックスを0%, 1%, 3%, 5%添加した供試材について、耐汚染性評価後の塗膜表面の光学顕微鏡像を図3に示す。ポリエチレンワックス添加量が3%以下では、赤マジックインキが残留しなかった。しかし、5%では、塗膜表面に赤マジックインキが残留した部分(円状粒子)が認められた。

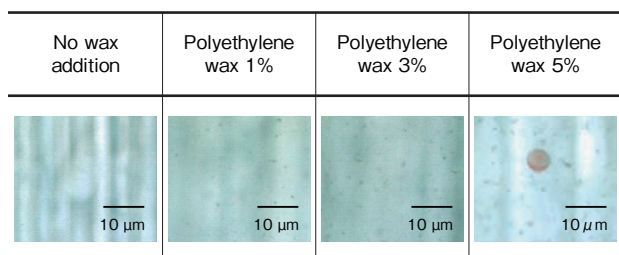


図3 耐汚染性評価後の塗膜表面光学顕微鏡像

Fig.3 Surface photographs of pre-coated film containing polyethylene wax in various concentrations, after stain resistance test.

ポリエチレンワックスを5%添加した供試材について、沸騰させた2-ブタノンに浸漬前後の塗膜表面のSEM像を図4に示す。塗膜表面には、明瞭な円状粒子と不明瞭な粒子が認められ、沸騰させた2-ブタノンに浸漬後の塗膜表面には、円状粒子が脱落した跡が観察された。

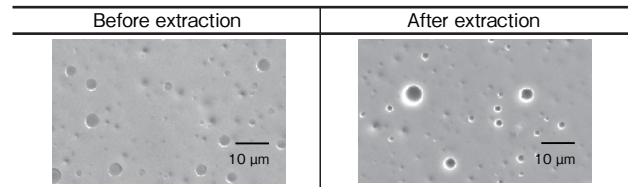


図4 ポリエチレンワックス5%添加塗膜表面の浸漬前後のSEM像

Fig.4 SEM Images of the surface of the coating film containing 5% polyethylene wax, before extraction and after extraction.

沸騰した2-ブタノンを室温まで冷却させると、白色の沈殿物が認められた。濾過し、濾紙に残留した白色の沈殿物とポリエチレンワックスの赤外吸収スペクトルを測定した結果を図5に示す。2916 cm^{-1} , 2848 cm^{-1} , 1472 cm^{-1} , 1463 cm^{-1} , 730 cm^{-1} , 719 cm^{-1} にポリエチレンの特性吸収帯が認められ、原料のポリエチレンワックスとほぼ同じ赤外吸収スペクトルが得られた。よって、塗膜表面に認められる円状粒子はポリエチレンワックス粒子である。

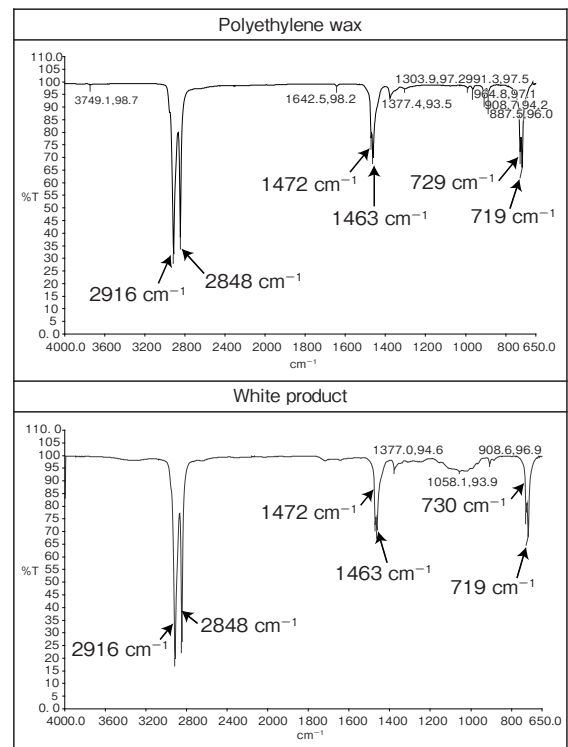


図5 ポリエチレンワックスおよび白色生成物の赤外吸収スペクトル

Fig.5 Infrared spectra of polyethylene wax and the white product.

ポリエチレンワックスを0%, 1%, 3%, 5%添加した供試材について、塗膜表面のSEM像を図6に示す。ポリエチレンワックスが増えるにつれて、塗膜表面に認められるポリエチレンワックス粒子の粒径分布が変化し、粒径が大きくなり、個数も多くなる傾向にあった。したがって、耐汚染性は塗膜表面に析出するポリエチレンワックス粒子の粒径や個数に影響を受けることを示唆している。

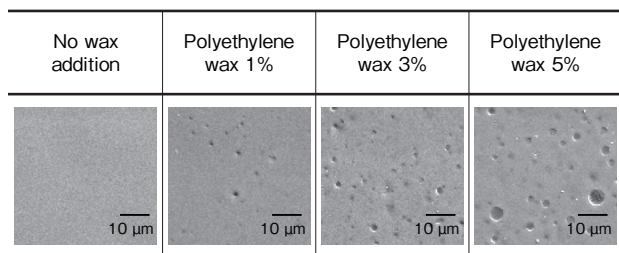


図6 塗膜表面のSEM像 (ポリエチレンワックス添加量0%, 1%, 3%および5%)
Fig.6 SEM images of the surface of the coating film (containing polyethylene wax in 0%, 1%, 3% and 5%).

ポリエチレンワックスを5%添加した供試材について、耐汚染性評価後の塗膜断面の光学顕微鏡像を図7に示す。塗膜に赤く呈色した粒子が観察された。これはポリエチレンワックス粒子に赤マジックインキが浸透していることを示している。ポリエチレンワックス粒子が大きいほど、その粒子の深い部分まで赤マジックインキが染み込むので、表面からふき取れず、耐汚染性が劣るものと考えられる。

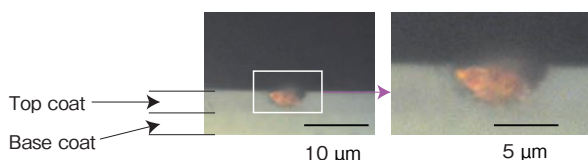


図7 ポリエチレンワックス5%添加塗膜の耐汚染性評価後の断面光学顕微鏡像
Fig.7 Optical microscopic images of the cross-section of the coating film containing 5% polyethylene wax, after stain resistance test.

3.1.2 ポリエチレンワックス融点の影響

ポリエチレンワックス添加量を3%で一定とし、耐汚染性およびゲル分率に及ぼすポリエチレンワックス融点の影響を図8に示す。ポリエチレンワックス融点を変化させても、耐汚染性は変化せず良好であった。また、同様にゲル分率も変化せず、97%以上の大きい値を示した。

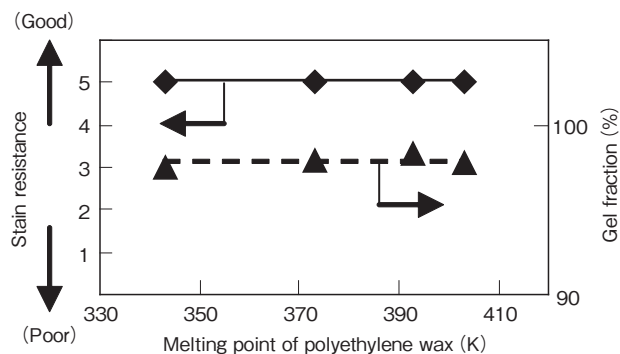


図8 耐汚染性およびゲル分率に及ぼすポリエチレンワックス融点の影響
Fig.8 Effect of melting point of polyethylene wax on stain resistance and gel fraction.

次に、添加したポリエチレンワックス融点が343 K, 373K, 393K, 403Kとした供試材について、塗膜表面のSEM像を図9に示す。図6の赤マジックインキの残留が認められた塗膜表面と比較すると、融点にかかわらず、いずれも大径の円状粒子は認められず、個数も少なかった。したがって、何れも塗膜表面に析出するポリエチレンワックス粒子の粒径が小さく、個数も少ないため、耐汚染性に及ぼすポリエチレンワックス融点の影響が認められなかったと考えられる。

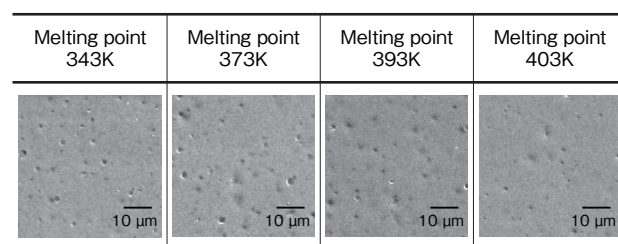


図9 塗膜表面のSEM像 (ポリエチレンワックス融点343K, 373K, 393K, 403K)
Fig.9 SEM images of the surface of the coating film (the melting point of polyethylene wax was 343K, 373K, 393K and 403K).

3.2 加工性

3.2.1 ポリエチレンワックス添加量の影響

加工性 (LDR) および動摩擦係数に及ぼすポリエチレンワックス添加量の影響を図10に示す。ポリエチレンワックスが増えるにつれてLDRは大きくなり、加工性は向上する傾向にあった。また、動摩擦係数は小さくなる傾向にあった。

図6に示したとおり、ポリエチレンワックスが増えるにつれて、塗膜表面に析出したポリエチレンワックス粒径が大きくなり、個数も多くなる傾向にあった。これは、塗膜表面の潤滑性が向上し、加工性が向上したためである。

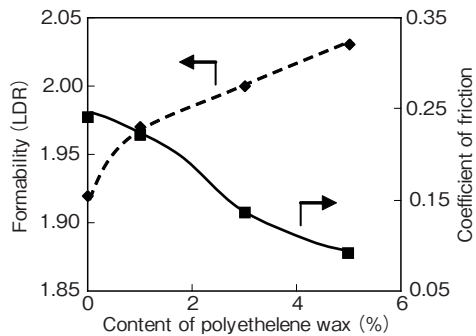


図10 加工性 (LDR) および動摩擦係数に及ぼすポリエチレンワックス添加量の影響

Fig.10 Effect of the content of polyethylene wax on formability (LDR) and friction coefficient.

3.2.2 ポリエチレンワックス融点の影響

加工性および動摩擦係数に及ぼすポリエチレンワックス融点の影響を図11に示す。ポリエチレンワックス融点が343K～373Kの範囲では、LDRは殆ど変化しなかった。393Kでやや小さくなり、403Kでは、さらに小さくなる傾向にあった。一方、動摩擦係数は343K～373Kの範囲では殆ど変化せず、393Kでやや大きくなり、403Kではさらに大きくなる傾向にあった。図9において、明瞭な円状粒子と不明瞭な粒子が認められた。前述のとおり、明瞭な円状粒子は塗膜表面に析出したポリエチレンワックスである。一方、不明瞭な粒子は図4に示したとおり、沸騰した2-ブタノン浸漬後にも観察されたことや、図6に示したとおり、ポリエチレンワックスを添加すると認められたことから、ポリエチレンワックス粒子が塗膜に覆われた状態と考えられる。塗膜表面に析出したポリエチレンワックス粒子の粒径は343K～393Kの間ではほぼ同等であるが、403Kでは小さくなる傾向にあった。343Kおよび373Kと比較して、393Kでは、塗膜表面に析出したポリエチレンワックス粒子の個数は少ない傾向にあった。これらのことから、393K以上では、潤滑性が劣り、加工性が低下したものと考えられる。

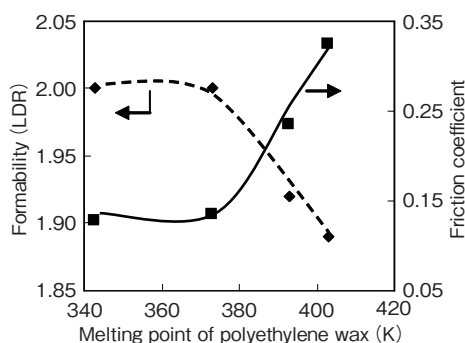


図11 加工性 (LDR) 及び動摩擦係数に及ぼすポリエチレンワックス融点の影響

Fig.11 Effect of the melting point of polyethylene wax on formability (LDR) and friction coefficient.

4. おわりに

プレコート材の耐汚染性及び加工性に及ぼすポリエチレンワックス添加量および融点の影響について調査した結果、次の知見を得た。

- (1) 耐汚染性は塗膜表面に析出するポリエチレンワックス粒子の粒径と個数に影響されることが分かった。
- (2) ゲル分率が97%以上の塗膜に融点が343K～373Kのポリエチレンワックスを3%添加すると、耐汚染性及び加工性を両立できることが分かった。

なお、本論文は(社)軽金属学会発行の軽金属、59 (2009)に掲載されたものに一部修正を加え、転載しています。

参考文献

- 1) 金井洋, 岡襄二, 堤正也: 新日鉄技報第353号, (1994), 26.
- 2) 古川博康, 金井洋, 長瀬孫則, 橋本志帆: 塗装工学, 41 (2006), 310.
- 3) 小澤武廣, 斎藤正次: 軽金属学会 第110回春期大会講演概要, (2006), 259.
- 4) 小澤武廣, 斎藤正次: 軽金属学会 第113回秋期大会講演概要, (2007), 215.
- 5) 小澤武廣, 斎藤正次: 軽金属学会 第114回春期大会講演概要, (2008), 289.
- 6) 壺岐島健司, 薄木 智亮, 須藤 妙子, 八内 昭博, 塩田 俊明: 色材, 64 (1991), 780.



小澤 武廣 (Takehiro Ozawa)
技術研究所



斎藤 正次 (Masatsugu Saito)
営業本部 第二営業部