

論 文

紫外線硬化樹脂物性の鋼管外面一時防錆
被膜特性に及ぼす影響

© 1986 ISIJ

新井 哲三*・吉岡 浩二*²・西川幸一良*³Effects of UV Curable Resin on the Performance of Rust
Preventing Coatings for Steel Tubes

Tetsuzo ARAI, Kouji YOSHIOKA and Koichirou NISHIKAWA

Synopsis :

In order to prevent temporarily the rust of steel pipe or tube, conventional rust-preventing oil such as linseed oil or synthetic alkyl resin oil diluted with appropriate organic solvents has been applied in the pipe manufacturing coating lines for many years. Because these conventional oil usually takes so long time for curing, the steel pipes and tubes coated with the oil have to be handled and transported under the uncured film conditions and easily takes damage. Because of such damage, the red rust easily comes up on the surface of steel pipe during transportation and stock in the customer's yard.

Furthermore, oil-coating line gives rise to unpleasant and unhygienic smell for evaporated solvents in the pipe coating factory.

Standing on this background, Ultra-violet (UV) ray curable resin coating system has been recently developed of which curing speed was under 1 or 2 s.

In this paper, the effects of physical properties of resin polymers on the performance of UV curable coatings used in the rust preventing of the steel pipe and tube were discussed.

1. 緒 言

ボイラーチューブや一般配管用などの中小径鋼管の外面一時防錆処理としては、従来、常温乾燥型のアマニ油系油脂やアルキッド樹脂をベースとした溶剤希釈型防錆油が使われてきたが、乾燥までに長時間を要し、そのため未乾燥下での搬送、結束を余儀なくされ、被膜損傷を受けやすく、保管中や輸送中、あるいは需要家にて発錆を生じる場合が多い。また塗布作業環境についても溶剤の飛散、排気処理に問題が多く無公害化が求められている。

かかる諸問題を解決すべく、防錆樹脂材料、方法など種々の方面より検討がなされ、その結果、紫外線硬化型樹脂を用いた新しい処理システムになる鋼管一時防錆処理法¹⁾²⁾が開発され実用に供せられるようになってきた。

紫外線硬化反応は、紫外線 (2000~4000 Å) を照射することにより、塗膜内にラジカルを発生、極めて短時間に重合を完了、造膜を達成させるものである³⁾⁴⁾⁵⁾。

しかしながら、その紫外線硬化被膜に対しては、被膜の防錆力のみならず、短時間硬化性、あるいは需要家で

のアルカリ脱膜性など、鋼管用特有の特性が求められ、しかもそれらが互いに相反する場合も多く、従つてそれらの諸特性をバランスよく総合的に向上させる材料が必要であるが、これら用途に対する樹脂材料物性については、いまだ十分に研究がなされていない。

そこで本報では、これら鋼管用一時防錆被膜に課せられた種々の被膜特性に及ぼす紫外線硬化樹脂物性の影響について検討を行つたので報告する。

2. 要求される性能

Fig. 1 には、紫外線硬化樹脂を使用した防錆処理ラインのフローチャートを示すが、紫外線防錆処理システムとしては、次のごとき性能が要求される。

(1) 搬送用ロールマーク (傷)、結束傷問題を無くするためには、硬化造膜反応が、鋼管の送りスピード、ロール間隔から勘案して 1~2s 以内で終了すること。

(2) 防錆性、密着性は現状の常乾乾性油に比して同等もしくはそれ以上であること。

(3) 需要家でのアルカリ脱膜性にすぐれていること。

昭和 60 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 60 年 10 月 21 日受付 (Received Oct. 21, 1985)

* 住友金属工業(株)中央技術研究所 (Central Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd., 1-3 Nishinagahondori Amagasaki 660)

*² 住友金属工業(株)海南鋼管製造所 (Kainan Steel Tube Works, Sumitomo Metal Industries, Ltd.)

*³ 住友金属工業(株)鋼管製造所 (Steel Tube Works, Sumitomo Metal Industries, Ltd.)

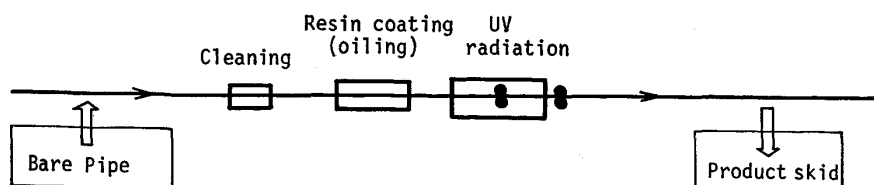


Fig. 1. Flow chart of temporary corrosion protection line for steel tube.

(4) 固形分が高く溶剤飛散が少なく、作業環境を害しないこと。

上記要求性能に及ぼす樹脂特性の影響を以下検討した。

3. 実験方法と条件

3.1 供試材

実験に用いた供試材は次のとおりである。

1) 紫外線硬化樹脂材料

試験に供した紫外線硬化樹脂材料の種類、物性値を、Table 1 に示す。一時防錆用樹脂組成物としては、Table 1 に示すアクリル系オリゴマー、モノマー、並びにビニル重合物を適宜組み合わせ、種々の物性の材料を調製し、試験に供した。なお、増感剤には 2-ヒドロオキシ-2-メチルプロピオフェノールを用い、樹脂 100 重量部に対し 4 重量部添加した。

2) 被膜試験用鋼材

基本被膜物性テストには、JIS G 3141 みがき軟鋼板 (SPCC-B) 75×150×0.8t を、また実管での性能テスト

には、JIS G 3461 継目無し鋼管 (STB) 50 m/mφ×5.5 m 長さを用いた。

3.2 紫外線照射条件

所定の膜厚に塗布された樹脂組成物は、紫外線照射装置 (日本電池 (株) 製高圧水銀ランプ 120 w/cm) にて 1.0 s, 100 mm の距離から集光型反射板により照射した。

3.3 被膜性能試験

i) 硬化度

Thermo Mechanical Analyser (T. M. A. 針入度法) により被膜のガラス転移点 T_g (°C) を測定、被膜硬度並びに硬化度の評価を行った。

ii) 密着性

被膜に鋼材表面に達する 2 mm 角のごぼん目 25 個 (5×5) を切り、ついでセロテープ剥離を実施、残存ごぼん目数を百分率で評価した。(JIS-K-5400)

iii) 防錆性

塩水噴霧テスト (JIS-Z-2371), ウェザオメーターテスト (JIS-A-1415) および屋外曝露テストにより、諸条件下での被膜防錆性を評価した。

iv) 脱膜性

温アルカリ水溶液 (5% NaOH, 70°C) 中に浸漬、鋼材表面より被膜が除去されるまでの時間を測定した。

Table 1. Test materials.

Materials		M.W. ^①	F.G.N. ^②	A.V. ^③	S.P. ^④
Acrylate Oligomers	1) Trimethylol propane Triacrylate	296	3	0	—
	2) Dipentaerythritol-hexaacrylate	578	6	0	—
	3) 1-6-hexanediol-di acrylate	190	2	0	—
	4) Diethoxy-ethoxy-diacrylate of bisphenol A	512	2	0	—
	5) Diacrylate ester of bisphenol A epoxy	484	2	0	—
Acrylate monomers	1) Ethoxy diethylene glycol acrylate	188	1	0	—
	2) Phenoxy ethyl-alcohol	192	1	0	—
	3) B-acryloyloxy-ethylacid phthalate	264	1	180	—
Co-polymer of (metha) acrylate and styrene	1)	5 000	0	0	9.0
	2)		0	0	9.3
	3)		0	0	10.0
	4)	8 000	0	60	10.3
	5)		0	90	10.4
	6)		0	0	10.8
	7)		0	0	12.0

①M.W.: Molecular weight

②F.G.N.: Theoretical value of fuunction group number per mole.

③A.V.: Acid value tested with JIS K-5400

④S.P.: Solubility parameter calculated with the equation by P.A. Small^⑤

4. 実験結果及び考察

Table 1 に示す各種供試材を組み合わせ、各種の物性を有する樹脂配合物を調製、鋼板上にバーコーターにて所定の膜厚を塗布、以下の実験を実施した。なお膜厚は、ことわりのない限り 13~15 μm とした。

4.1 配合物の官能基指数と密着性、硬化性の関係

Fig. 2 に配合物の官能基指数と密着性、硬化性の関係を示す。ここで言う官能基指数とは、配合物 (あるいは単体材料) 中に含まれる反応性二重結合の数を 1 mol 当りに換算した指数である。

官能基指数の増加と共に反応硬化性は増大し、その結果として、得られた被膜のガラス転移点 (T_g °C) も上昇し見かけの表面硬度も上がってくる。この T_g の上昇、表面被膜硬度の上昇は、Fig. 1 に示した紫外線硬化被膜処理後に続く搬送ロールの乗り切り、あるいはスキッド上での回転送り作業時での被膜損傷に大きな影響

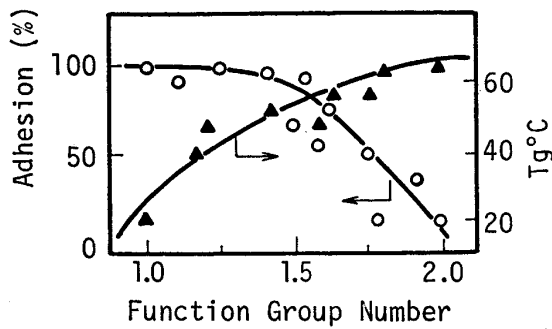


Fig. 2. Effect of F. G. N. on adhesion and curing (T_g).

を与える。後述する実管での搬送テストより被膜の T_g は、 40°C 以上、すなわち官能基指数は 1.20 以上が鋼管搬送時の傷つき防止には必要と考える。

一方基板への密着性については、反対に樹脂の官能基指数が大きすぎると、低下が認められた。官能基指数が 1.0~1.5 までは良好な密着性を示しているが、それ以上では徐々に低下を始め、官能基指数が 2.0 になると、1.0 の場合に比して大きな低下が認められた。

この原因の一つとして、被膜中の残留応力の影響が考えられ、樹脂配合物の官能基指数と硬化被膜中の残留応力との関係を測定した。(Fig. 3) なお、残留応力の測定は井上、小島らの方法⁶⁾によつた。

Fig. 3 に示すごとく、やはり配合物中の官能基指数が増加するとともに被膜中残留応力が増大し、それがカット部からの基材との密着性を低下させる因子の一つと考えられる。

以上の結果より、被膜密着性、硬化性、(表面硬度) 双方とも良好なる範囲としては、官能基指数が 1.2~1.5 の範囲が良いと判断される。

4.2 配合物の溶解度パラメーターと密着性の関係

鋼管は、通常 Fig. 1 に示すクリーニング工程を経て防錆樹脂が塗布されるが、実際のラインでは、中小径鋼

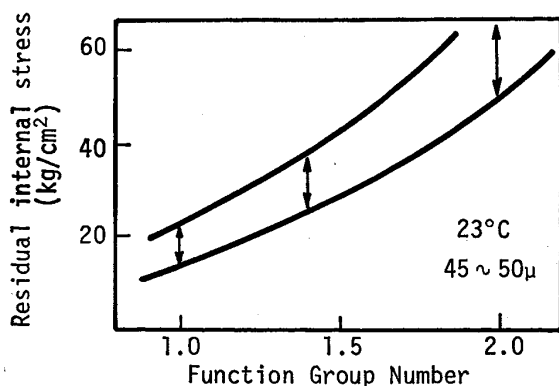
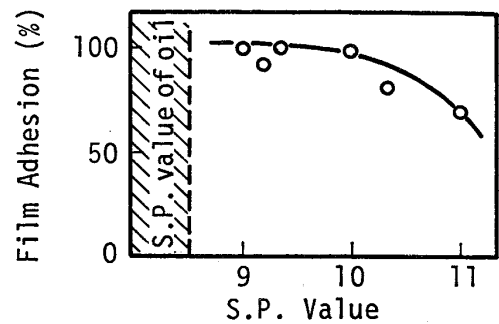


Fig. 3. Residual internal stress of UV cured film.



F. G. N.: 1.3~1.6
A. V.: 55~48

* Substrate panel is pretreated with mineral oil $2\text{mg}/\text{dm}^2$
Fig. 4. Effect of S. P. on adhesion of coating film.

管の送り速度は極めて速く(50~80 m/min). 管表面に附着した造管用鉱油などはクリーニング後も微量ではあるが鋼管表面に残存する場合が多い。そこで密着性に大きな影響を与えられている⁷⁾ 配合物中の非反応性アクリル共重合体の溶解度パラメーター (Solubility Parameter, 以下 S. P 値と略す.)⁸⁾ の密着性におよぼす影響について検討し、同時に基材上に残存する鉱油の量の影響についても考察した。供試樹脂配合としては、反応性オリゴマーに、ビスフェノール A 型エポキシのジアクリレートエステル 35 部、反応性モノマーにエトキシジエチレングリコールアクリレート 20 部を用い、非反応性共重合体には Table 1 に示す共重合体 1)~7) をおのおの場合につき 40 部用い、種々の S. P. 値の配合材を調製した。Fig. 4 に被膜の密着性テスト結果を示す。なおテストに用いた鋼板にはあらかじめスピンドル油系の鉱油を $2\text{mg}/\text{dm}^2$ の割合で付着させたものを使用した。非反応性共重合体の S. P. 値の増大とともに、被膜の密着性は徐々に低下し、11 を超すと著しく低下することが判明した。これは、鋼面上に残存した鉱油の S. P. 値 (8 以下) が配合共重合体の S. P. 値と離れることにより、残存油と共重合体との親和性、濡れ性が低

Table 2. Effects of residual oil on the adhesion of UV cured coating film with various S. P. value of copolymer.

S.P. Value of copolymer	Residual oil on steel panel (mg/dm^2)				
	1	2	3	4	5
9.3	*100	100	90	60	40
10.0	100	100	90	50	40
10.4	100	90	80	50	30
10.8	80	65	50	30	<30
12.0	60	50	30	<30	—

* Number shows evaluation for the adhesion of coating films (%)

下し、密着性に悪影響を及ぼしたものと考えられる。従つて適用する共重合体は、できるだけ残存油の S. P. 値に近づけることが望ましい。

また残存する鉱油の量も密着性を大きく左右するのはいうまでもなく (Table 2), 3 mg/dm² 以上の場合は悪影響が出始め、4 mg/dm² 以上になるとどの樹脂配合においても密着不良をきたすことが分かる。従つて結論として、基材上への鉱油の残存は、2 mg/dm² 以下、共重合体の S. P. 値は 10.5 以下に調製することが、密着性に好影響を与えるものと考えられる。

4.3 酸価 (Acid Value) のアルカリ脱膜性並びに防錆性に与える影響

需要家でのアルカリ脱膜性を容易ならしめるためには、樹脂配合物の酸価を上げ、被膜のアルカリ中での加水分解性を高める必要がある。酸価を上げるためには、カルボン酸基などの親水性基の導入が必要となるが、一方それにより被膜の耐水性の低下、防錆力の低下が懸念される。Fig. 5 に樹脂配合物の酸価がアルカリ脱膜性と防錆性に与える影響を示す。酸価の減少とともにアルカリ脱膜性は著しく低下し、酸価 35 以下では、脱膜完了までに 40~50 min 以上を要す。一方防錆性は、酸価の減少とともに良好になり酸価 55 以下で塩水噴霧テスト 48 h 後の発錆面積は 2.0% 以下と微少発錆にとどまっている。

以上、鋼管防錆用紫外線硬化樹脂配合物の具備すべき物性をまとめると、Table 3 のようになる。

5. 防錆被膜の実用特性

前節で得られた物性範囲の樹脂配合物を調製し (Table 4) 以下の実用性能を測定した。

5.1 アルカリ脱膜性に与える膜厚の影響

Table 4 に記載の樹脂配合物を、清浄にされた鋼板上

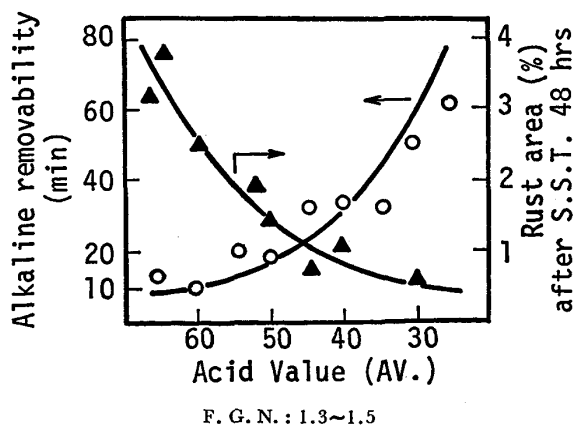


Fig. 5. Effect of acid value on alkaline removability and rust preventing.

Table 3. Recommendable characteristics of points used for U. V. curable coatings on steel pipes.

Basic Resin	Acrylate Oligomers Acrylate Monomers
F. G. N.	1.2~1.6
A. V.	35~55
S. P.	9~10.5

Table 4. Formulations for paints used in this experiments.

Materials	Contents (wt%)	M. W.	F. G. N.	A. V.	S. P.
Non reactive Co-polymer	40	8000	0	90	10.4
T. M. P. T. A ^①	30	296	3	0	—
1,6-hexanediol-di acrylate	20	190	2	0	—
β -acryloyl oxyethyl-acid phthalate	10	264	1	180	—

① T. M. P. T. A.: Trimethylol propane triacrylate

② Photoinitiator: 2-Hydroxy-Methyl propiophenol 4%

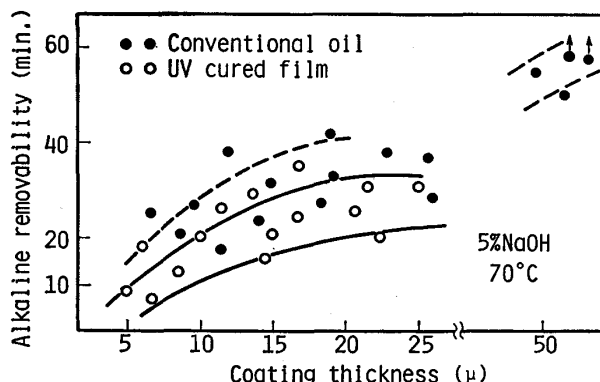


Fig. 6. Effect of coating thickness on the alkaline removability.

にバーコーターにて塗布、紫外線硬化をせしめて種々の膜厚の供試材を作製、アルカリ脱膜テストを実施した。なお比較に用いた常乾オイルは、防錆油として一般に用いられている植物油系オイルを使用し、乾燥条件は十分の硬化を得るために室温 (18~23°C) にて1か月乾燥硬化させた。脱膜テスト結果を Fig. 6 に示す。Fig. 6 より明らかなごとく、上記配合物よりなる紫外線硬化被膜は、各膜厚において、常乾オイルに比して同等もしくはそれ以上の性能を有することが判明した。特に実際の鋼管に塗油された場合、常乾オイルは、乾燥硬化までに長時間を要し、その間にオイルが下方に垂れ、鋼管下面に溜まる。その場合、膜厚は 50 μ m 以上の厚さになり、そときの脱膜時間は 60 min 以上と極めて長時間を要することが明らかになった。

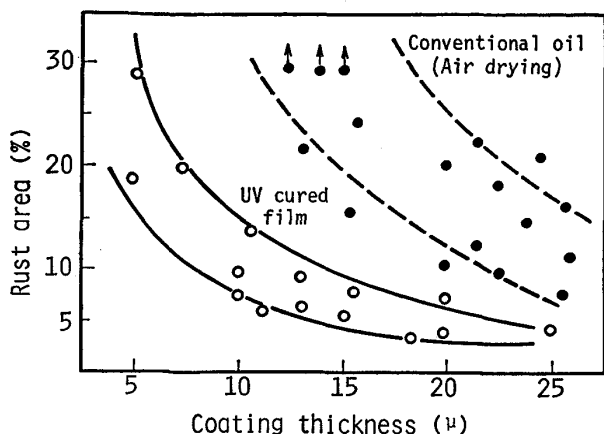


Fig. 7. Effect of coating thickness on anticorrosion property after S. S. T. 72 h.

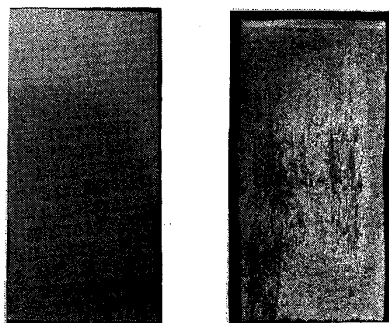


Photo. 1. Results of weather-0-meter test after 200 h.

5.2 防錆性に与える膜厚の影響

各種膜厚の防錆性に与える影響を検討し、結果を Fig. 7 に示す。防錆力は、膜厚 10 μm 以上で著しく向上してくるが、15~20 μm の範囲では大きな差異は認められない。また常乾型の植物系オイルと比較すると、供試紫外線硬化被膜は、各膜厚において極めて良好な防錆性を示すことが分かる。

5.3 各種腐食条件下での防錆性

膜厚 13~15 μm に調製した試料を用い、屋外防錆力を評価するために、ウェザオメーターテスト (JIS A 1415) を実施した。Photo. 1 に示すごとく、紫外線硬化被膜は、従来の常乾防錆油に比して、200 h テスト後も良好な防錆性を発揮し得ることが判明した。また実管被膜は、通常運搬時、過度の衝撃や擦過により傷を受けることがある。それを想定して、被膜にクロスカットを入れて耐食促進テスト (塩水噴霧テスト) を実施した。(Photo. 2) Photo. 2 に示すごとく、紫外線硬化被膜は、クロスカット部からの錆の進行において、常乾型植物系オイルに比して、極めて遅く、良好なる特性を有することが分かる。

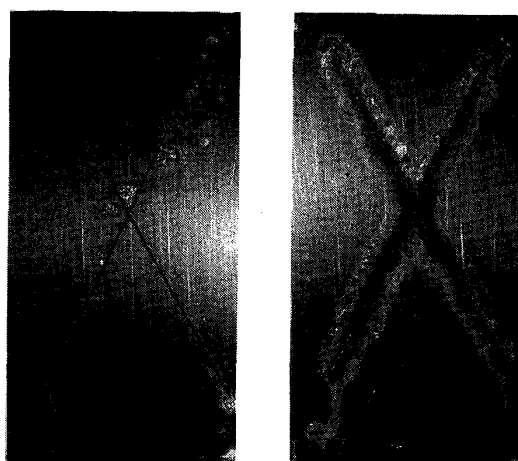


Photo. 2. Results of salt spray test after 48 h with cross-cut.

6. 実管における紫外線硬化被膜の特性

6.1 塗布、搬送ライン中での耐擦過、損傷評価

外径 60 mm の鋼管 (荷重 10 kg/m) を用い、Fig. 1 に示す紫外線硬化樹脂塗装ライン (照射時間 1.0 s) を通過、種々の Tg の被膜を調製し、ライン中でのロール、結束などに対する耐擦過性をテストした。被膜の Tg と耐擦過性 (こすれによる被膜の剝離) の関係を Table 5 に示す。

Table 5 より、被膜の Tg は、40°C 以上が望ましいと言えよう。

6.2 実管被膜の防錆性

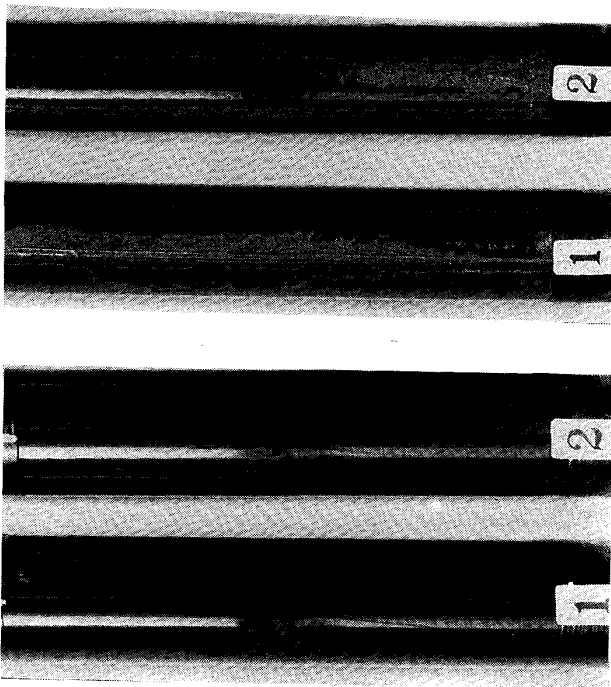
実管被膜の防錆性を評価するため、外径 60 mm の鋼管に、Table 4 で調製した樹脂配合物を用いてライン被膜処理を施し (照射時間 1.0 s)、屋外暴露テストを実

Table 5. Effects of Tg°C on transportation damage (Film broken).

Tg (°C)	Ratio of damaged joints by conveyer roll (%)					
	1	2	3	4	5	10
28	████████████████████					██
37	████████████████					
43	██████████					
55	██					

Test condition:
 1) Test tube : 60 mm O. D. 9 mm Length 10 kg/m weight
 2) Number of test tube : 100 joints/each Tg°C film
 3) Calculation of the ratio of film damaged

$$= \frac{\text{Number of damaged joints}}{100 \text{ Joints}} \times 100 (\%)$$



The upper : Conventional oil coating
The lower : UV cured coating

Photo. 3. Out door exposure test (3 months).

施し。なお比較材としては植物油系常乾型防錆油（1か月乾燥）を用いた。

結果を Photo. 3 に示す。暴露場所は、大阪市の工業地帯、5～7月の三か月間、南向き 45° の角度で実施した。

Photo. 3 に示すごとく、紫外線硬化被膜材からは、発錆はほとんど見られず極めて良好なる結果が得られた。一方常乾型オイル処理材は、搬送ロール、スキッドでの送り時、被膜とロールがこすり合い、ロールマークと称する傷が線状につき、そこから Photo. 3 に示すような、かなりの発錆が見られた。

6.3 実管被膜のアルカリ脱膜性

6.2 項で製作した防錆処理鋼管を 25 本（8～10 本）一度に温アルカリ溶液（5% NaOH, 70°C）に浸漬、アルカリ脱膜テストを実施した。

40 min 浸漬後、被膜が残存する鋼管の数を調査した結果、紫外線硬化被膜材は、全数脱膜を完了していたが、常乾防錆油による処理材は、下面油溜り部の被膜が点々と残り、60 min 後も一部残存するものもあつた。これらの結果より、紫外線硬化樹脂被膜のアルカリ脱膜性は、極めて良好なることが確認された。

7. 結 言

以上、鋼管の一時防錆処理として紫外線硬化樹脂の適

用を検討、その樹脂特性の被膜性能に及ぼす影響を検討した。

結果を要約すると、

1) 紫外線硬化樹脂配合物の官能基指数は、密着性、硬化性に大きな影響を与える。官能基指数が大きくなると、硬化反応性が高まり、高速処理に適してくるが密着性を低下させる。

2) 官能基指数が大きくなると、密着性が低下する原因の一つとして硬化被膜中の残留応力の増大が考えられる。

3) 密着性、硬化性双方とも両立させうる官能基指数の範囲は、1.2～1.6 であつた。

4) 紫外線硬化樹脂配合物のうち、非反応性共重合体の S. P. 値 (Solubility Parameter) も密着性を左右する因子となる。これは、被覆鋼材上に造管オイルが残存した場合、そのオイルと紫外線硬化樹脂配合物との親和性に影響を与えるためと考えられ、非反応性ポリマーの S. P. 値は、できるだけ残存オイルに近くすることが好ましい。従つて最高 10.5 以下に抑える必要があつた。

5) 樹脂配合物の酸価 (A. V.) は、アルカリ脱膜性と防錆性に大きな影響を与える。アルカリ加水分解性 (溶解性) を増すためには、酸価 (A. V.) が高い方が望ましいが、被膜の耐水性は反対に低下する。双方の特性を両立させるためには、酸価が 35～55 の範囲に調製する必要があつた。

6) 上記物性条件を具備した紫外線硬化樹脂配合物を調製、鋼管一時防錆処理用としての最適膜厚、そのときの防錆性、アルカリ脱膜性を明らかにした。この紫外線硬化樹脂による防錆被膜は、従来の常乾型オイルに比して良好なる防錆性、アルカリ脱膜性を有することが判明した。

おわりに、本研究を遂行するにあたり、御協力および御討議をいただいた日本ペイント(株)第一塗料事業部鉄鋼グループの方々に深い感謝の意を表します。

文 献

- 1) 新井哲三, 山本泰資, 藤田 勲: 住友金属, 35 (1983) 2, p. 208
- 2) 日本特許公告公報 昭 55-8229 号
- 3) 田畑米穂: 光・放射線硬化技術 (1985) [大成社]
- 4) W. C. PERKINS: J. Radiation Curing, 8 (1981), p. 16
- 5) 松浦輝男: 有機光化学 (1970) [化学同人]
- 6) 井上幸彦, 小島陽之助: 工業化学雑誌, 61 (1958), p. 1106
- 7) 日本特許公開公報 昭 59-171646 号
- 8) P. A. SMALL: J. Am. Ceram. Soc., 3 (1953), p. 71