

# 電子線グラフト重合による 表面改質ポリ塩化ビニル樹脂被覆鋼板の耐食性

増原 憲一\*・福本 博光\*・水木 久光\*・奥石 謙二\*・森 浩治\*

Corrosion Resistance of Surface Modified Poly Vinyl Chloride Coated Steel Sheets  
by Electron Beam Induced Graft-Polymerization

Kenichi MASUHARA, Hiromitsu FUKUMOTO, Hisamitsu MIZUKI, Kenji KOSHISHI and Koji MORI

**Synopsis :** Corrosion resistance of surface modified poly-vinyl-chloride (PVC) coated steel sheets by electron beam induced graft polymerization and corrosion behavior was investigated. The surface modified PVC coated steel sheets by methacrylic acid (MAA modified PVC coated steel sheets) corroded slightly in the degree of white rust occurring after salt spray test.

After the specimens were dipped in the NaCl solution, SVET and A. C. impedance were measured. The MAA modified PVC coated steel sheets showed negligibly small anodic current at the cross cut area and high resistance maintained at the initial state in comparison with the non-modified PVC coated steel sheets.

It is assumed that Zn ions eluted from galvanized layer were trapped at the MAA (carboxyl group) layer in the PVC film, and this layer which showed high resistance maintained inhibition of cathodic reaction for PVC coated steel sheets.

**Key words :** electron beam induced graft polymerization ; surface modified PVC coated steel sheets ; SVET ; A. C. impedance.

## 1. 緒言

ポリ塩化ビニル樹脂被覆鋼板(塩ビ鋼板と略称する)は屋根や壁などの内外装建材や家電機器の外板材料として広く使用されてきた。外装建材として使用する場合は塗装下地鋼板として、耐食性に優れた亜鉛めっき鋼板が用いられ、長期間良好な耐食性や耐候性を示すが、海岸近辺などの腐食環境の厳しい場所で使用される場合に、鋼板の切口端面部や塗膜傷付き部から塩ビ塗膜が浮き上がる“エッジクリープ”と称する現象が生ずる場合がある。この現象は、塩ビ塗膜中の可塑剤成分の揮散による塗膜の収縮と、同時に塗膜下の亜鉛めっき層の腐食による塗膜密着性の低下により生じると考えられる。エッジクリープを改良するため、低揮散性の可塑剤の使用や塗膜中にフィラーを添加して応力緩和をさせる方法、あるいは耐食性に優れた亜鉛合金めっき鋼板を下地原板に使用するなどの種々の提案がされている<sup>1)2)</sup>。

一方、筆者らは従来から電子線照射による塩ビ鋼板の表面改質について検討しているが<sup>3)</sup>、塩ビ塗膜内表層にカルボキシル基を有するモノマーを電子線グラフト重合することによって、塩ビ鋼板の耐食性を著しく向上させることができたことが分かった。また、同時に耐食性向上の機構についても考察したので合わせて報告する。

## 2. 実験方法

### 2・1 供試材

塩ビプラスチックは塩化ビニル樹脂(PVC(日本ゼオン(株)製ゼオンG-28)100重量部(以下、PVC100に対する重量をphr(per hundred resin)で表す)、可塑剤(フタル酸ジイソノニル以下DINP)15phr、希釈可塑剤(トリメチルペンタンジオールモノイソブチレート)30phr、エポキシ化大豆油(アデカアーガス社製ADK Cizer 0-130P)2phr、Ba-Zn系安定剤(アデカアーガス社製MARK AC-111)3phr、TiO<sub>2</sub>-DINPペースト(TiO<sub>2</sub>/DINP=25/10(mass/mass))40phrを配合し、石川式攪拌混合機を用い30分間混練した後、包含している気泡を除去するため、1kPaの減圧下で30分間保持して作製した。

塩ビ鋼板は溶融亜鉛めっき鋼板(板厚0.5mm、亜鉛付着量片面150g/m<sup>2</sup>)に塗布型クロメート処理(クロム付着量40mg/m<sup>2</sup>)を施し、アクリル変成エポキシ系樹脂プライマーを乾燥厚み5~6μmになるようにバーコーターで塗布、焼き付け(到達板温230°C、60秒)し、さらに塩ビプラスチックを乾燥厚み200μmになるようにバーコーターで塗布、焼き付け(到達板温220°C、60秒)して作製した。

### 2・2 表面改質方法

アクリル酸系の代表的モノマーである、水酸基を有する

ヒドロキシエチルメタクリレート (HEMAと略称する), カルボキシル基を有するメタクリル酸 (MAAと略称する) を選び, 塩ビ鋼板の表面にスポイトで滴下し, その上面にポリエチレンテレフタレートフィルム (東レ製ルミラー, 25  $\mu\text{m}$ ) を積層して, 塩ビ塗膜上に約100 $\mu\text{m}$ のモノマー液層を形成した。この状態で80°C (MAAは20, 80°C), 1分間保持し, 加速電圧200kV, 線量率250kGy/s, 線量50kGyの照射条件で電子線を照射してグラフト重合した<sup>3)</sup>。その後ポリエチレンテレフタレートフィルムを取り除き, エタノールで未反応モノマーおよび生成したホモポリマーを洗浄し, HEMAの場合塩ビ塗膜表層内部20 $\mu\text{m}$ , MAAの場合は約20~40 $\mu\text{m}$ のグラフト重合層を有する塩ビ鋼板を得た。なお, HEMA, MAAモノマーは試薬一級を精製せずにそのまま用いた。

### 2・3 耐食性試験方法

塩ビ鋼板の耐食性は試料に表面から素地に至る切り込み (クロスカット) を施した後, 塩水噴霧試験 (SST: JISZ 2371) および湿潤試験 (BBT: JISK2246) に供し, カット部の白錆の程度で評価した。

### 2・4 走査振動電極法による測定

測定に用いた走査振動電極装置 (Scanning Vibrating Electrode Technique, 以下SVETと称する) の概要をFig. 1に示す。スピーカー (直径50mm $\phi$ , 出力1W) のコーンの中央部に, 先端部を除いて樹脂コーティングしたクロム特殊鋼線 (0.1mm $\phi$ ) を電極として垂直に取り付け, 周波数変動可能な発信器に接続して振動させ, 試料表面をX-Y軸方向に走査させた。電極で検出した信号 (電位差 $E_{out}$ ) は, スピーカーへの出力 (P) を同期信号としてロックインアンプ (NF回路設計ブロック製5610) に入力し, スピーカー出力と同一周波数の信号をコンピューターに取り込み, 画像処理をして3次元分布図として表した。

測定は30mm四方の塩ビ鋼板および80°CでMAAにより表面改質を施した塩ビ鋼板に素地に至る切り込みを入れた試料片を電解質溶液 (NaCl水溶液: Cl<sup>-</sup>濃度200ppm) 中に静置し, 試料面に垂直に電極を周波数220Hz, 振幅150 $\mu\text{m}$ , 電極と試料間距離150 $\mu\text{m}$ の条件で振動させ, X-Y軸方向に走査し, 10mm四方を0.5mmピッチで測定した<sup>4)5)</sup>。

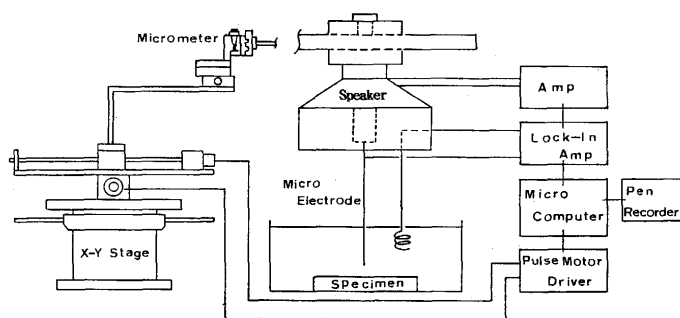


Fig. 1. Schematic diagram of SVET system.

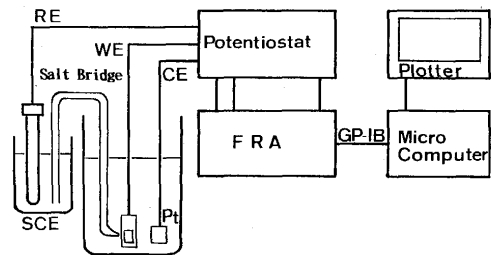


Fig. 2. Schematic diagram of A.C. impedance Apparatus.

### 2・5 交流インピーダンスの測定

測定に用いたセルの概略をFig. 2に示す。また測定にはNF回路設計 (株) 製の周波数応答解析装置 (Frequency Response Analyser: FRA, NF model 15720) を用いた。測定は20mm四方, 塗膜厚200 $\mu\text{m}$ のSVET測定と同様の試料の切断端面を塗料でシールし, 前述したSVETと同様の電解質溶液に, 24時間浸漬した後の電位を自然電位とし, 自然電位に対して印加電圧5mVで10kHz~10mHzを高周波数側から掃引して測定を行った。

### 2・6 EPMAによる亜鉛分布分析

耐食性試験による亜鉛の溶出状態を調べるため, 耐食性試験後の試料を二液型エポキシ樹脂に埋め込み, 塩ビ塗膜面に対して垂直な断面を削り出した。埋め込み試料は金を蒸着した後, (株) 島津製作所製のEPMA (Electron Probe Micro Analyser EPM-810) を用いて, 加速電圧15kV, 試料電流50nAの条件で亜鉛の特性X線強度分布を調べた。

## 3. 実験結果および考察

### 3・1 表面改質塩ビ鋼板の耐食性試験結果

塩水噴霧試験500時間 (h) 経過後の腐食外観写真と切断端面の断面写真をFig. 3に示す。この結果から明らかなように, 表面改質を施さない元の塩ビ鋼板 (以下未改質塩ビ鋼板という) はクロスカット部全域から白錆が発生しているのに対し, 塩ビ鋼板をMAAでグラフト重合により表面改質した塩ビ鋼板 (以下MAA改質塩ビ鋼板という) は, 20°Cで改質した場合にはクロスカット部で白錆の発生が認められるが未改質塩ビ鋼板に比較して程度は軽く, 80°Cで改質した場合には著しく白錆の発生程度が小さいことが分かる。グラフト重合量は電子線照射されるまでの塩ビ塗膜中に拡散するモノマー量に依存するので, 拡散時のモノマー温度と塩ビ塗膜の温度で決まる<sup>3)</sup>。すなわちMAAモノマー温度の上昇によりグラフト重合厚みは増加し, このMAAグラフト重合厚みの増加とともに白錆発生程度は小さくなると言える。しかし, HEMAで塩ビ鋼板の表面を改質した試料 (以下HEMA改質塩ビ鋼板という) は未改質塩ビ鋼板とほぼ同程度の白錆の発生が認められ, 殆ど効果がないことが分かった。

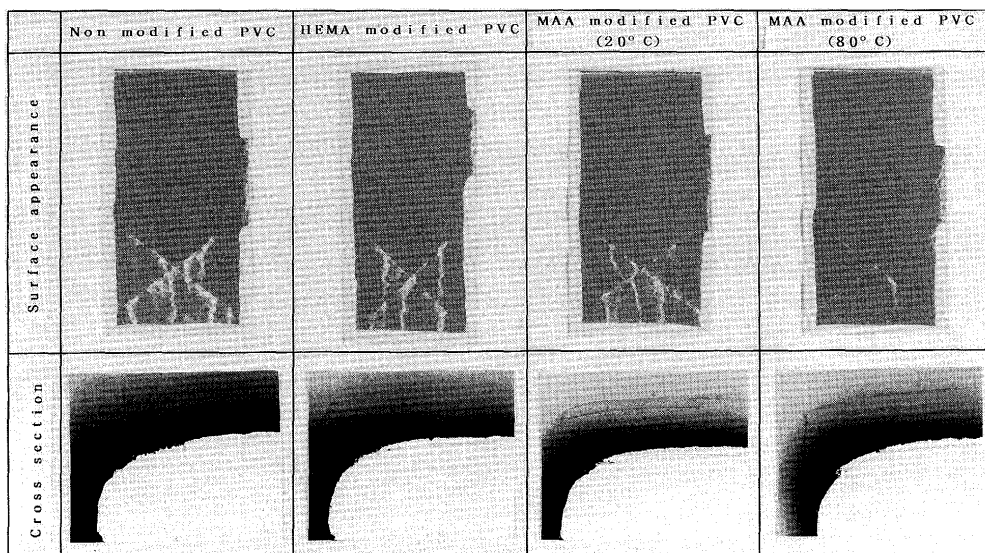


Fig. 3. Surface appearance and cross section of modified PVC coated steel sheets after SST(500Hr).

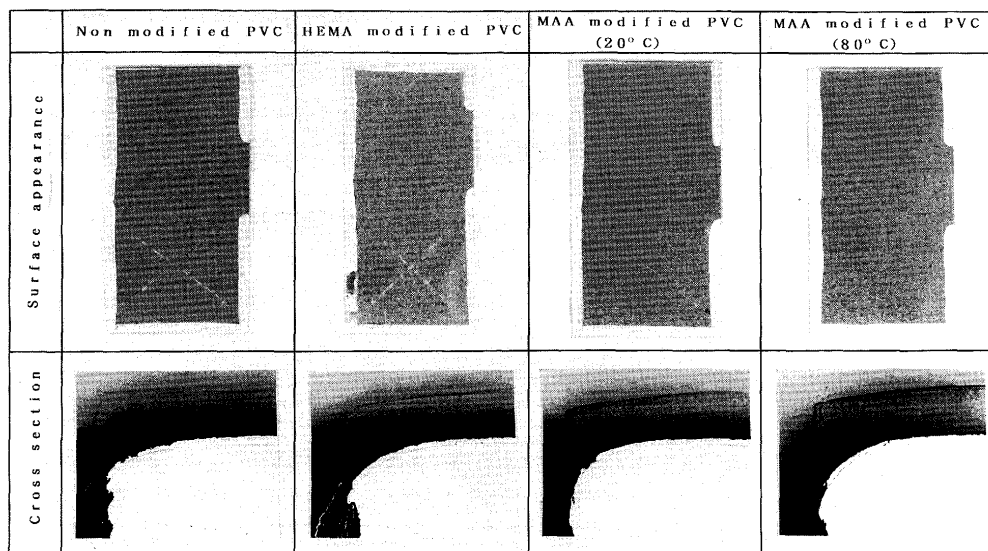


Fig. 4. Surface appearance and cross section of modified PVC coated steel sheets after BBT(500Hr).

また、クロスカット近傍において未改質塩ビ鋼板は局部的に塗膜下腐食による塗膜フクレが認められるが、MAA改質塩ビ鋼板には、まったく認められなかった。塗膜フクレの場合も白錆の発生と同様な傾向を示し、HEMAでは未改質塩ビ鋼板と同程度のフクレを生じ、効果がないことが分かった。さらには、切断端面の断面写真から、いずれの試料とも塩ビ塗膜の下で亜鉛めっき層の溶出、すなわち塗膜下腐食の進行が見られ、未改質塩ビ鋼板の亜鉛めっき層の塗膜下腐食の進行程度に比較して、80°Cで改質したMAA改質塩ビ鋼板の亜鉛めっき層の残存程度は大きく、塗膜下腐食の進行が抑制させていることが分かる。

次に、湿潤試験による耐食性の評価結果をFig. 4に示す。塩水噴霧試験と比較して全体的に白錆の発生程度は小さいが、HEMA改質塩ビ鋼板は未改質塩ビ鋼板と同等であり、

MAA改質塩ビ鋼板は殆ど白錆の発生は認められない。また、切断端面の断面写真から未改質塩ビ鋼板は一部塗膜下腐食が進行しているが、MAA、HEMA改質塩ビ鋼板は両者とも殆ど進行していないことが分かった。

### 3・2 走査振動電極法による腐食電流の測定

振動電極は生体細胞間の微小電流を測定するために考案されたもので、その有用性から腐食研究の手段として用いられている<sup>9)</sup>。本報では測定する試料表面で電極を振動させ、X-Y軸方向に走査させることにより、場所に対応した電位差( $E_{out}$ )として検出した。電流密度と $E_{out}$ とは直線関係にあることが知られており、 $E_{out}$ として検出した値は腐食電流密度として換算可能である。本報では $E_{out}$ で表示した。

未改質塩ビ鋼板およびMAA改質塩ビ鋼板の2種類の試料についてのSVET測定結果をFig. 5, Fig. 6に示す。両者の

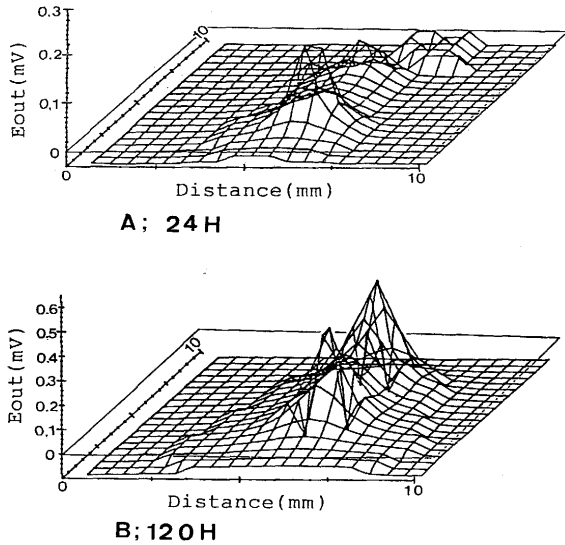


Fig. 5. Distribution of potential differences ( $E_{out}$ ) with SVET of PVC coated steel sheets.

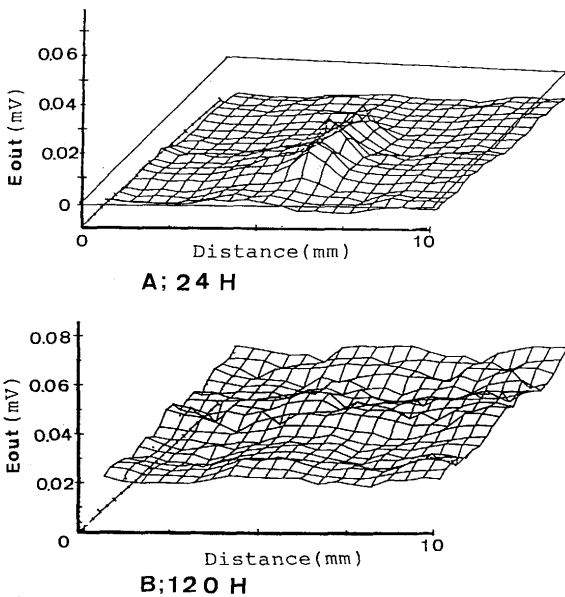


Fig. 6. Distribution of potential differences ( $E_{out}$ ) with SVET of MAA modified PVC coated steel sheets.

24 h 浸漬後の結果から、未改質塩ビ鋼板はカット部に沿って最大0.2mV程度のアノード電流が検出されるが、カット部以外の部分ではアノード電流は検出されず、カソード電流のみが検出された。MAA改質塩ビ鋼板についても未改質塩ビ鋼板とほぼ同様な傾向を示すが、アノード電流の大きさは10分の1程度と極微小である。また、120 h 浸漬後に同様な電位差 ( $E_{out}$ ) 分布の測定を行った結果、未改質塩ビ鋼板はカット部に沿って最大0.5mV程度の大きなアノード電流が検出され、24 h 浸漬後に比較して著しく増加し腐食が進行していることが分かる。また、カット部以外では微小なカソード電流が検出され、腐食が素地の亜鉛めっき層が露出したカット部のみで進行していることが分かる。

一方、MAA改質塩ビ鋼板はカット部でも明瞭なアノード電流は観察されず、ほぼ全域にわたって極微小なアノード電流が検出された。このことはカット部周辺に、塗膜正常部との電位差を減じる電気化学的な何等かの変化が生じていることを示唆している。

### 3・3 塗膜の交流インピーダンスの変化

MAA改質塩ビ鋼板の電解質溶液中での交流インピーダンスの変化をNaCl水溶液中で測定した。その結果をFig. 7に示す。未改質塩ビ鋼板は浸漬初期 (50 h) には低周波数側に現れる塗膜のインピーダンス ( $Z$ ) が $10^9\Omega$ 程度の値を示すが、時間の経過とともに低下し、240 h 後では周波数のほぼ全域で $10^6\Omega$ 程度の一定値になる。これはG.W.Walter<sup>7)</sup>が種々の塗装鋼板のインピーダンスモデルを例示しているが、溶液中での一般的モデルはR-C並列モデルに溶液抵抗( $R_0$ )が直列につながる等価モデルとして考えられる。このモデルに当てはめて考えると、初期は塗膜の電気容量(C)が大きく、塗膜の固有抵抗 (R) とともに高インピーダンスに寄与するが、240 h 後では塗膜の固有抵抗 (R) と溶液抵抗 ( $R_0$ ) の直列抵抗に、膨潤した塗膜中に生じた水のチャンネルにより生じる低抵抗の ( $R'$ ) が並列に形成されるために、インピーダンスの値が $10^9\Omega$ から $10^6\Omega$ に低下するのではないかと考えられる。

一方、MAA改質塩ビ鋼板は電解質溶液に浸漬した初期状態 (50 h) では未改質塩ビ鋼板とほぼ同様なプロフィールの交流インピーダンス挙動を示すが、240 h 経過後においても、ほぼ浸漬初期状態の高いインピーダンスを示すことが分かった。

### 3・4 EPMAによる腐食部の観察と腐食機構

塩水噴霧試験および湿潤試験に500 h 供した試料片のクロスカット部周辺 (腐食部) の塗膜先端部断面をEPMAによりZnの特性X線強度を二次元マップとして測定した結果をFig. 8に示す。塩水噴霧試験500 h 経過後の結果から、未改質塩ビ鋼板、MAA、HEMA改質塩ビ鋼板のいずれの試料

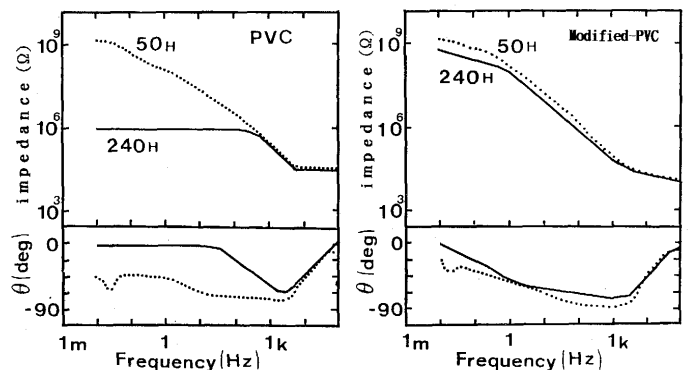


Fig. 7. Change of A.C. impedance of MAA modified PVC coated steel sheets in comparison with PVC coated steel sheets.  
(..... after 50Hr)  
(—— after 240Hr)

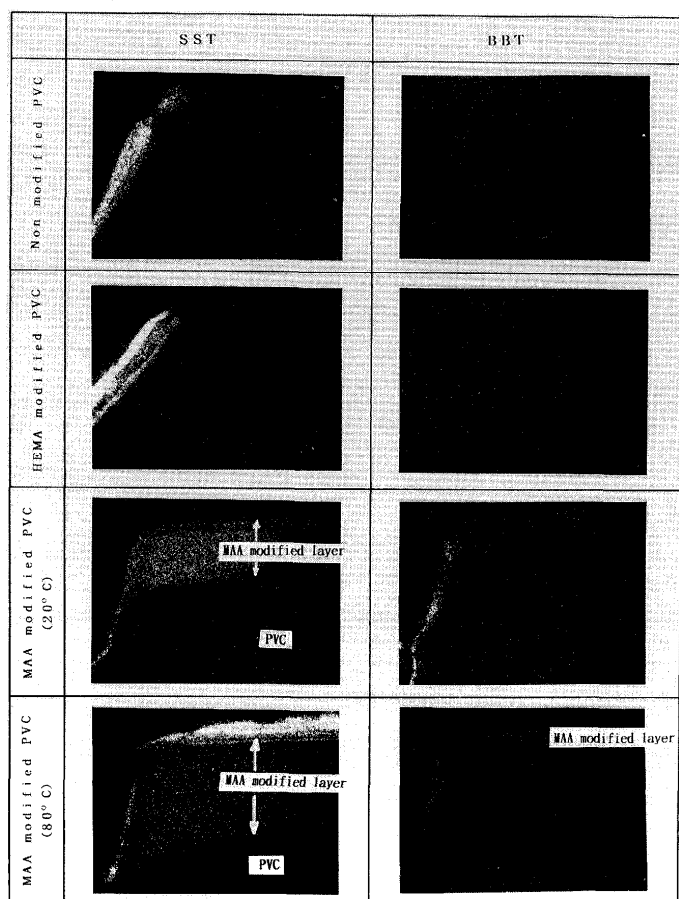


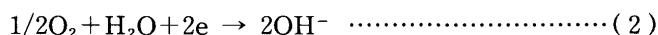
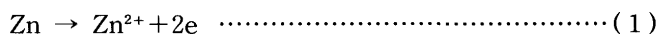
Fig. 8. Cross sectional Zn-Xray image with EPMA of modified PVC coated steel sheets after SST and BBT(500Hr).

にも、塗膜の切断面からZnが観察されるが、塩ビ塗膜内部においてはMAA改質塩ビ鋼板からのみZnが観察されることが分かる。また、20°Cでグラフト重合した試料の塗膜内部でのZnの分布厚みに比較して、80°Cでグラフト重合した試料のそれは約2倍あり、グラフト層が厚くなるに従ってZnの捕捉量が増大していることが分かる。これはMAA改質塩ビ鋼板のMAAグラフト重合層の厚みにほぼ匹敵する厚みであり、カルボキシル基によりZn<sup>2+</sup>イオンが捕捉されている

ことを裏付けている。さらにFig. 9は塩水噴霧試験初期100h~300hのFig. 8と同様の部位のZnの特性X線強度分布を示したものであるが、Zn強度は塗膜切断面近傍に沿って強く内部にいくに従って弱くなっている。このことから、Znイオンは表面からよりも、塗膜切断面(クロスカット部)から塗膜内部へ拡散していることが分かる。

湿潤試験に500hに供した試料についても同様に、Fig. 8に示す。塩水噴霧試験と比較して、MAA改質塩ビ鋼板の塗膜中でのZn特性X線強度は全体的に低く、未改質塩ビ鋼とHEMA改質塩ビ鋼板の塗膜中では殆ど検出されない。これは湿潤試験は塩水噴霧試験に比較して用いる溶液の電解質濃度(Cl<sup>-</sup>イオン濃度)が著しく低く、Znの溶出程度が小さいためである。しかし、MAA改質塩ビ鋼板の場合は溶出したZnが、濃度は低いが塗膜表層近傍で捕捉されていることが分かる。これらのことから、電子線グラフト重合による表面改質塩ビ鋼板の腐食挙動と耐食性向上効果発現の機構について考察する。

Fig.10に本系の防食機構のモデルを示す。ここで、Fig.10 a)は未改質塩ビ鋼板、Fig.10 b)はMAA改質塩ビ鋼板のクロスカット部断面のモデル図である。また、MAA modified layerは塩ビ塗膜表層内部に形成されたMAA改質層を示す。一般に塗膜による金属の防食は塗膜の高抵抗によるカソード反応の抑制である。すなわち、塗膜欠損部(クロスカット部)での腐食挙動は初期には塗膜抵抗が高いため、亜鉛が溶解するアノード反応(1)と酸素の還元反応であるカソード反応(2)が混在する。



24h経過後のSVETの測定結果より未改質塩ビ鋼板、MAA改質塩ビ鋼板の両者ともクロスカット部に小さいアノード電流が観察されることから、両者ともFig.10 a)に示す初期の腐食挙動を示すものと考えられる。

塗装鋼板を電解質中に浸漬した場合、経時的に塗膜中に

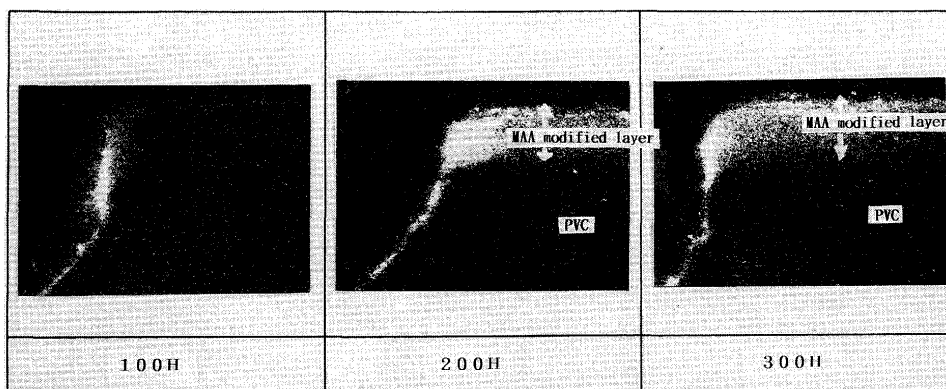


Fig. 9. Cross sectional Zn-Xray image with EPMA of modified PVC coated steel sheets at early stage of SST.

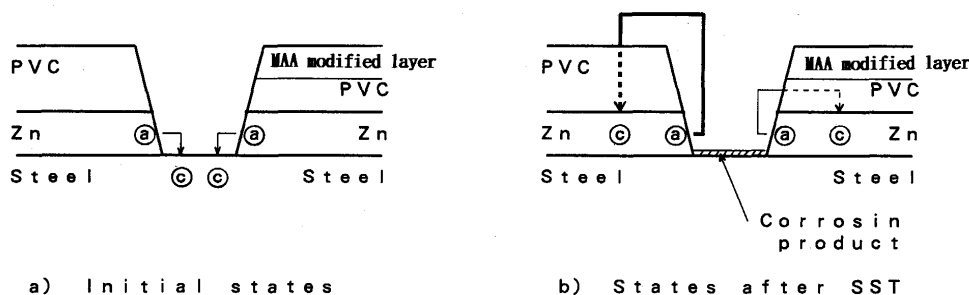


Fig. 10. Schematic model of corrosion behavior of MAA modified PVC coated steel sheets.

存在する欠陥を通じて水や電解質イオンが浸透し水のチャンネルを形成し、塗膜下の亜鉛めっき表面でカソード反応が生じると言われている<sup>8)</sup>。240 h 経過後の未改質塩ビ鋼板の交流インピーダンスの測定結果より、塗膜抵抗が $10^6 \Omega$ から $10^5 \Omega$ オーダーまで低下し、120 h 後でもクロスカット部でSVETで測定されるような大きなアノード電流が観察された。これはFig.10 b)に示すように塩ビ塗膜中に水のチャンネルが生じ、塗膜下の亜鉛めっき表面にカソードが生じた結果、クロスカット部の亜鉛めっきのアノード反応を促進し、大きなアノード電流が生じたものと考えられる。

一方、塩ビ塗膜はKCl溶液による塩ビ塗膜の膜電位測定から得られた直線の傾きからカチオン透過性であることが分かっている<sup>9)</sup>。MAA改質塩ビ鋼板はEPMAによるZnの特性二次X線分布の測定により、溶出した $Zn^{2+}$ イオンがカチオン透過性である塩ビ塗膜の切断部から塩ビ塗膜中に浸入し、塩ビ塗膜表層樹脂にグラフトしたMAAのカルボキシル基( $-COOH$ )により捕捉され、塗膜表層内部に $(-COO)_2Zn$ 層が形成される。この層はZnを核とする錯体的な比較的ち密なネットワークであり、これがバリアーとなって塊合した水分子などの浸透を抑制し、塩ビ塗膜中における水のチャンネル形成を妨げ、塗膜の高抵抗を保持するものと考えられる。このことは電解質中に240 h 浸漬した後の塗膜インピーダンス値の低下がないという結果が支持している。

従って、MAA改質塩ビ鋼板の耐食性の向上機構はFig.10 b)に示すように塗膜下の亜鉛めっき表面で生じるカソード反応が抑えられ、その結果クロスカット部で、腐食生成物が徐々に堆積することとあいまって、SVETの120 h 経過後の測定で分かるようにアノード電流が小さくなるためである。すなわち、MAA改質塩ビ鋼板の防食機構は塩ビ塗膜内表層に形成される $(-COO)_2Zn$ 層をバリアー層とする塗膜

のカソード反応の抑制の持続であると考えられる。

#### 4. 結言

電子線グラフト重合により表面改質を施した塩ビ鋼板の耐食性の向上について、特性評価および腐食挙動の観点から検討した結果、以下のことが明らかになった。

1) MAA改質塩ビ鋼板は未改質塩ビ鋼板に比較して、塩水噴霧試験、湿潤試験とも白錆の発生程度が著しく低減されることが分かった。

2) MAA改質塩ビ鋼板と未改質塩ビ鋼板を電解質溶液中で浸漬後、SVETで測定した結果、MAA改質塩ビ鋼板はクロスカット部でのアノード電流は殆ど観察されなかった。

3) 同じく両者について、電解質溶液中で浸漬後の交流インピーダンスを測定した結果、MAA改質塩ビ鋼板の塗膜抵抗は殆ど低下しなかった。

4) MAA改質塩ビ鋼板の耐食性の向上機構は、塩ビ塗膜表層のMAAにより $Zn^{2+}$ イオンが捕捉され、形成された $(-COO)_2Zn$ 層の高抵抗により、カソード反応の抑制が持続されたためであろうと考えられる。

#### 文 献

- 1) 神田勝美, 杉本義之, 中本哲男, 糸藤和夫, 近藤嘉一: 特公昭60-21546
- 2) 酒井健二, 池永良樹: 鉄と鋼, 77 (1991), p.1103
- 3) 森 浩治, 興石謙二, 増原憲一: 鉄と鋼, 77 (1991), p.1095
- 4) 福本博光, 水木久光, 増原憲一: 鉄と鋼, 77 (1991), p.1035
- 5) 藤本慎司, 柴田俊夫: 第59回腐食防食シンポジウム, (1985), p.181
- 6) 石川雄一, H.S.I SAACS: 防食技術, 33 (1984), p.147
- 7) G.W.Walter: Corrosion Science, 26 (1986), p.681
- 8) 佐藤 靖: 防錆・防食塗装技術, [工学図書]
- 9) 増原憲一, 福本博光: 日新製鋼未発表データ