



# 内装建材用ポリエステル樹脂被覆鋼板の環境応力割れに及ぼす皮膜結晶化度の影響

武居 芳樹\*・岩下 寛之\*・藤井 行治\*・逸見 勇介\*・毎田 知正\*

Effect of Film Crystallinity on Environmental Stress Cracking in Polyester Film Laminated on Steel Sheets for Interior Building Materials

Yoshiki TAKESUE, Hiroyuki IWASHITA, Koji FUJII, Yusuke HENMI and Norimasa MAIDA

**Synopsis :** Polyvinyl chloride coated steel sheets were generally used as interior building materials because of their embossing decorativeness, bending formability and durability. However the polyvinyl chloride generates harmful gases when it's disposed of. Hence substitution of the resin was demanded from the environmental point of view.

We have developed polyester film laminated steel sheets as the substitution and already reported that especially polybutylene terephthalate (PBT) film laminated ones were superior to the polyvinyl chloride coated ones as conventional materials.

In some tests for durability, however, we found that crack occurred at the bent portion of the film when it was dipped in alkaline solution. A degree of the crack changed by laminating conditions of the film and aging time after bending. This phenomena implies that the transition of crystallinity in the film due to the laminating condition relates to the generation of the cracking. Here, the crack is considered to be a kind of environmental stress cracking.

In this paper, we investigated the cracking at the bent portion of the PBT film laminated steel sheets, which was caused by dipping into alkaline solution. The crack size of the bent portion was larger than that occurred at the plane portion. The more the crystallinity of the film had, the larger the crack size was. In low crystallinity, the crack was inclined to decrease with aging after bending. At 40°C aging, the crack rapidly decreased when comparing to that at 25°C aging.

**Key words :** polyester film; PBT film; lamination; crystallinity; bending; cracking; alkaline solution; environmental stress cracking; interior building.

## 1. 緒言

内装建材用樹脂被覆化粧鋼板として、エンボス加工性、曲げ加工性、耐久性等に優れる塩化ビニル樹脂を被覆した樹脂被覆化粧鋼板が使用されてきた。しかしながら、塩化ビニル樹脂は燃焼時に有害ガスが発生するなど、環境負荷が大きいとされており、代替樹脂を用いた樹脂被覆鋼板の要求が高まっている。

著者らは、塩ビと同等以上のエンボス加工性、曲げ加工性、耐久性を有するポリエステル樹脂被覆鋼板を開発し<sup>1,2)</sup>、ポリエステル樹脂の中でも特にポリブチレンテレフタレート (PBT) 樹脂を被覆した鋼板は、エンボス加工性<sup>3)</sup> および耐薬品性<sup>4)</sup> に優れていることをすでに報告している。

PBT 樹脂被覆鋼板を内装建材に適用するために各種の家庭用洗剤を用いて耐性試験を行ったところ、曲げ加工部をアルカリ性の浴室用洗剤に浸漬した場合に、未加工部に比較して短時間で皮膜割れが発生し、耐アルカリ性に問題があることが明らかとなった。しかしながら、曲げ加工部

を室温で数日放置した後にアルカリ性の浴室用洗剤に浸漬させると皮膜割れが改善される傾向がみられた。この皮膜割れの程度は、樹脂被覆鋼板の製造工程における冷却条件により変化しており、PBT 皮膜の結晶化が影響を及ぼしていると予測される。

一般に、高分子材料では、応力の存在下で特定の薬品に浸漬させると材料にクラックが生じる環境応力割れの現象が知られている。前述のPBT皮膜割れについても、曲げ応力の存在によりアルカリ性溶液浸漬中に皮膜割れが促進されていることから、環境応力割れであると考えられるが、PBT 皮膜の環境応力割れと結晶化度などの皮膜物性との関係については明らかにされていない。

本報では、鋼板に被覆された PBT 皮膜曲げ加工部の環境応力割れに及ぼす皮膜の結晶化度の影響を明らかにするために、樹脂被覆鋼板の製造工程における冷却条件を変えて異なる結晶化度の皮膜を有する樹脂被覆鋼板を作成し、それらの鋼板を曲げ加工した後にアルカリ溶液に浸漬し、皮膜割れの程度と皮膜の結晶化度の関係を定量化した。また、異なる結晶化度の皮膜を有する樹脂被覆鋼板を曲げ加

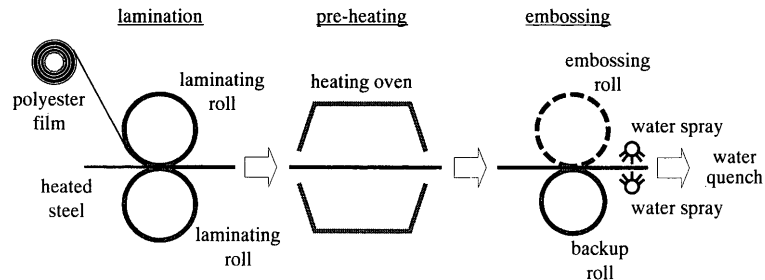


Fig. 1. Scheme of laminating and embossing process.

工した後、種々の雰囲気条件で経時した後にアルカリ溶液に浸漬し、皮膜割れの改善程度と皮膜の結晶化度の関係を明らかにした。さらに、皮膜割れに及ぼす応力の影響についても考察した。

## 2. 実験

### 2.1 供試材

PBT樹脂（ウィンテックポリマー（株）製，融点 223°C，固有粘度 1.4）に白色顔料（二酸化チタン：98%以上）を重量比で25%となるように配合し，Tダイを付設した二軸押出製膜装置を用いて膜厚 75 μm の無延伸白色PBTフィルムを作成した。

このPBTフィルムを鋼板上に積層し，樹脂被覆鋼板を製造ラインにて作成した。Fig. 1 に樹脂被覆鋼板の製造工程の概略を示す。板厚 0.5 mm の溶融亜鉛めっき鋼板（亜鉛付着量：片面 60 mg/m<sup>2</sup>）の片面にポリエステル系接着剤を乾燥膜厚で 2 μm となるように塗布した後，板温が 220°C になるまでオープンで加熱し，直ちに一對のゴムロールを用いて無延伸白色PBTフィルムを鋼板に被覆した。さらに，PBT 皮膜表面にエンボス加工するために，樹脂被覆鋼板の板温をPBT樹脂の融点（223°C）以上まで加熱し，直ちに彫刻を施した金属製エンボスロールと対向するゴムロール間を通過させた後，種々の条件で冷却して皮膜の結晶化度が異なる供試材を作成した。

### 2.2 曲げ加工

供試材を板巾方向 20 mm，長手方向 40 mm に切り出し，ハンドプレス（産協（株）製）を用いて供試材の巾方向を折り曲げ方向として，90° 曲げ加工材を曲げ速度 90°/s，室温（25°C）にて作成した。Fig. 2 に曲げ加工部断面の概略図を示す。ここで，鋼板の中心線の長さ  $L_0$  [mm]，皮膜の中心線の長さ  $L$  [mm]，鋼板厚み  $t_1=0.5$  mm，皮膜厚み  $t_2=0.075$  mm，曲率  $R=1.75$  mm である。この90° 曲げ加工部において，皮膜が均一変形していると仮定すると，式 (1) より算出した平均歪み  $\varepsilon$  は 0.14 となる。

$$\varepsilon = (L - L_0) / L_0 = (t_1 + t_2) / (2R + t_1) \dots \dots \dots (1)$$

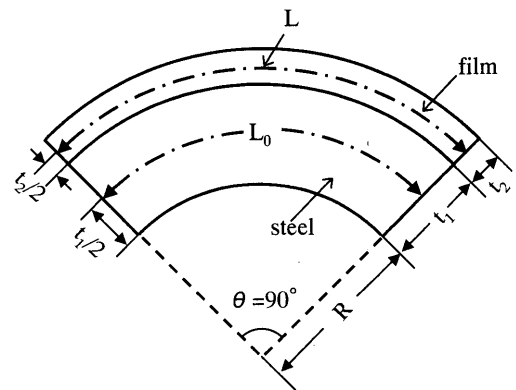


Fig. 2. Cross section of strain model of bent sample.

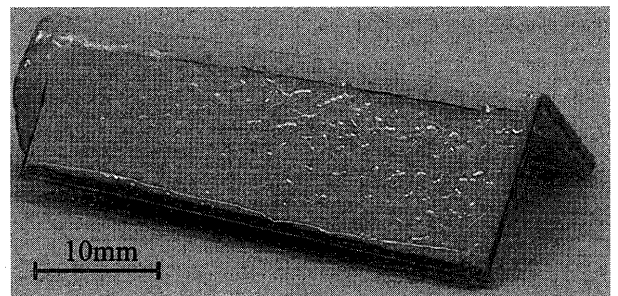


Fig. 3. Appearance of bent sample after alkali immersion test.

### 2.3 アルカリ溶液浸漬試験

前節のように作成した曲げ加工試験片を用いて，アルカリ溶液への浸漬試験を行った。なお，試験片の端面腐食を防止するために塩化ビニル系接着剤（セメダイン（株）製セメダイン A）で端面をシールした。また，アルカリ溶液に浸漬する前に 25, 40, 50, 60°C の温度で，空気中および水中にて 10 分から最長 1 ヶ月間経時した曲げ加工試験片も作成した。種々の条件で経時した試験片を 25°C のアルカリ溶液中に浸漬し，90 時間経時した後に試験片を取り出し水洗した。なお，アルカリ溶液としては，浴室用かびとり洗剤（ジョンソン（株）製 カビキラー；水酸化ナトリウム 0.6%，次亜塩素酸ナトリウム，アルキルアミノオキシド，安定剤を含有；pH=12.4）を使用した。

Fig. 3 にアルカリ溶液浸漬試験後の試験片の外観例を示す。皮膜割れは未加工部にはなく，曲げ加工部周辺のみ

認められる。このような皮膜割れを定量的に評価するために以下の方法を用いた。試験片の曲げ加工部中央に、塩化ナトリウム3%を含有する水溶液を含浸させた20mm巾のスポンジを押し付け、試験片を陽極、スポンジが陰極となるように結線し、電圧6.3Vを印加したときの電流値  $ERV$  [mA] を測定した。この  $ERV$  により皮膜割れの程度を評価し、耐アルカリ性の指標とした。Fig. 3 の曲げ加工部の  $ERV$  は 50 mA であり、目視観察による皮膜割れの程度と  $ERV$  は概ね相関が得られた。実用化可能な耐アルカリ性のレベルは目視観察で皮膜割れが認識できない程度であり、 $ERV \leq 1$  mA である。

## 2.4 PBT樹脂皮膜の結晶化度

X線回折装置（理学電機（株）製ロータフレックス）を用いてPBT樹脂被覆鋼板のX線回折パターンを測定した。X線源にはCu-K $\alpha$ 線を用い、管電圧50kV、管電流200mA、測定ステップ0.02 $^\circ$ 、計数時間1秒、測定角度 $2\theta = 10^\circ \sim 30^\circ$ とした。Fig. 4にPBT樹脂被覆鋼板のX線回折パターン例を示す。図中の28 $^\circ$ 近傍に観測されるピークは、顔料として添加している二酸化チタンに起因するものであり、PBT樹脂の結晶化度  $\chi_c$  [%] の算出に影響を及ぼすため、 $2\theta = 10^\circ \sim 26.5^\circ$  における回折パターンを用いて結晶化度および結晶サイズを算出した。PBT樹脂の結晶化度は結晶化度解析プログラム（理学電機（株）製MJ13030A）を用いて算出した。なお、PBT樹脂は結晶化速度が非常に速いので、結晶化度解析に必要な完全非晶フィルムを作成するのが困難である。そこで、分子構造に近いポリエチレンテレフタレート（PET）の非晶フィルムによる実測値をもとに決定した、図中の波線で示した非晶の回折パターンを適用した。PBT樹脂の結晶サイズとしては、回折パターンの $2\theta = 23.5^\circ$  近傍に現れる(100)面の結晶サイズを求めた。解析にはScherrerの式をもとにした解析プログラム（理学電機（株）製MJ13028A02）を使用した。

## 2.5 PBTフィルムの機械特性

被覆に供したPBTフィルムの機械特性を評価するために、動的粘弾性測定器（（株）オリエンテック製DDV-

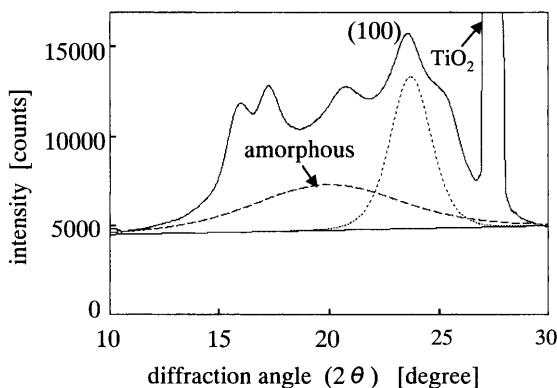


Fig. 4. Example of X-ray diffraction pattern of laminated PBT film on steel sheet.

01FP) を用いてPBTフィルムの貯蔵弾性率  $E'$  [MPa] および損失正接  $\tan \delta$  を測定した。測定は、 $\chi_c = 44, 51, 55\%$  のPBTフィルム (3mm $\times$ 30mm) の巾方向を測定方向とし、周波数10Hz、昇温速度2 $^\circ$ C/minの条件で行った。

また、恒温槽を付設した引張試験機（（株）オリエンテック製RTC-1210A）を用いてPBTフィルムの応力緩和特性を測定した。測定は、 $\chi_c = 44\%$  のPBTフィルム (5mm $\times$ 20mm) に曲げ加工部に相当する歪み  $\epsilon = 0.14$  を巾方向に与えるように引張った状態にした後、所定の温度 (25, 40, 60 $^\circ$ C) の恒温槽内に保持して行った。ここで、歪み  $\epsilon = 0.14$  はPBTフィルムの初期応力  $\sigma_0 = 19.6$  MPa に相当する。

## 3. 結果および考察

### 3.1 皮膜の結晶化度と結晶サイズ

PBT樹脂は結晶化速度が速い樹脂であるため、加熱溶解後に樹脂を急冷しないと結晶化が進むことが知られている。PBT樹脂が溶解後の冷却速度により結晶化度が異なる例として、射出成形品の厚み方向で結晶化度が異なり、金型表面側に比べて冷却速度が遅い成形品内部では結晶化が進んでいるという報告<sup>5)</sup>がある。このようにPBT皮膜の結晶化度を低下させるには樹脂の熔融状態から急速冷却する必要がある。そこで、PBT樹脂被覆鋼板製造工程のエンボスロール通過後の皮膜面および裏面に水冷却設備を取り付け、冷却位置を変更することにより、水冷却までの時間を変化させた樹脂被覆鋼板を作成した。Fig. 5に、皮膜の結晶化度  $\chi_c$  [%] と水冷却までの時間  $\tau_q$  [s] の関係を示す。ここで、エンボス前の樹脂被覆鋼板の温度は228 $^\circ$ Cであり、鋼板速度は3.2m/minである。この図から、水冷却までの時間が短いほど皮膜の結晶化度は低下し、また水冷却を両面から行った場合の方がその低下は大きくなることがわかる。

このように、冷却条件により結晶化度が変化することが確認できたので、さらに種々の冷却条件により種々の結晶

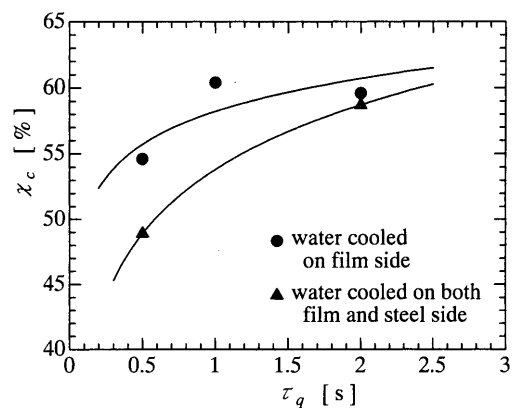


Fig. 5. Effect of cooling time  $\tau_q$  on crystallinity  $\chi_c$  of laminated PBT film at embossing process.

化度を有する樹脂被覆鋼板を作成し、皮膜の (100) 面の結晶サイズを測定した。Fig. 6 に、結晶サイズ  $D_{100}$  [Å] と PBT 皮膜の結晶化度  $\chi_c$  の関係を示す。結晶化度と結晶サイズには相関があり、結晶化度の増大に伴い結晶が粗大化する傾向にあることが明らかになった。

### 3.2 耐アルカリ性に及ぼす皮膜の結晶化度の影響

前節で作成した樹脂被覆鋼板を用いて、2.3 に記したアルカリ溶液浸漬試験を行った。Fig. 7 に、耐アルカリ性の指標とした  $ERV$  と皮膜の結晶化度  $\chi_c$  の関係を示す。この図から、皮膜の結晶化度の増大に伴って  $ERV$  が上昇する傾向があることがわかる。PBT などの結晶性樹脂は剛直な結晶部と柔軟な非晶部から構成されており、歪みを与えると非晶部の分子鎖に応力が生じ、結晶部と非晶部を繋ぐ分子鎖 (タイ分子) が切断されて皮膜割れが生じると考えられる。また、皮膜の結晶化度の増大に伴う  $ERV$  の上昇は、結晶化の進行により密度増加が生じるために非晶部に応力が生じること、ならびに結晶の粗大化により単位断面積当たりのタイ分子の数が少なくなるためにタイ分子への応力集中が促進されることなどの複合的な要因によると推定される。

さらに、Fig. 7 から、耐アルカリ性の実用レベル  $ERV \leq 1$  mA とするためには、少なくとも皮膜の結晶化度を

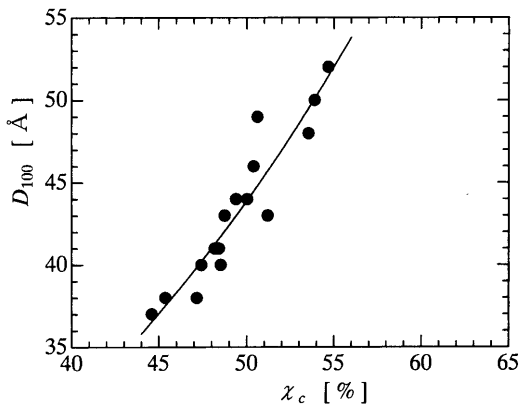


Fig. 6. Relation between crystallite size  $D_{100}$  and crystallinity  $\chi_c$  of laminated PBT film.

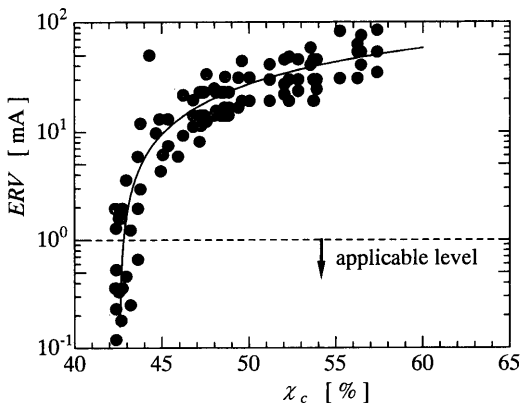


Fig. 7. Relation between  $ERV$  and crystallinity  $\chi_c$  of laminated PBT film.

43%程度まで低下させなければならないことがわかる。しかしながら、 $\chi_c \leq 43\%$  の場合でも  $ERV$  は 0.1~10 mA の広範囲に分布し、曲げ加工した直後の樹脂皮膜は非常に不安定であり、結晶化度だけでは  $ERV$  を規定することは困難である。

### 3.3 曲げ加工部の経時による耐アルカリ性の回復

皮膜の結晶化度を低下させることにより耐アルカリ性は向上することがわかったが、皮膜の結晶化度を  $\chi_c \leq 43\%$  としても曲げ加工直後の安定した耐アルカリ性を確保することは困難である。そこで、曲げ加工試験片を室温で放置した後にアルカリ溶液浸漬試験を行うと  $ERV$  が改善する現象に着目し、異なる結晶化度の皮膜を有する樹脂被覆鋼板について、種々の雰囲気条件下における経時による耐アルカリ性回復効果について検討した。

結晶化度  $\chi_c = 44, 51, 55\%$  の樹脂被覆鋼板を用いて、曲げ加工後に 25, 40°C の空気中および水中にて経時した試験片のアルカリ溶液浸漬試験後  $ERV$  の、曲げ加工後経時時間に対する変化を、Fig. 8 に示す。この図からわかるように、 $\chi_c = 44\%$  の場合、経時前には  $ERV = 51$  mA で耐アルカリ性は劣っているが、経時時間が長くなるにつれて回復する傾向にあり、25°C で 1 日程度経時すると  $ERV$  は目標値の 1 mA 以下となる。また、40°C では数分の経時でも 1 mA 以下となり、温度が高いほど耐アルカリ性の回復が速い傾向がみられ、その傾向は水中経時によりさらに速くなる。 $\chi_c = 51\%$  の場合についても同様の傾向にあるが、25°C では回復が小さく、空気中で 1 ヶ月間経時しても 1 mA 以下にはならない。しかし、水中経時もしくは 40°C とすることにより、1 日以内の経時で 1 mA 以下とすることができた。

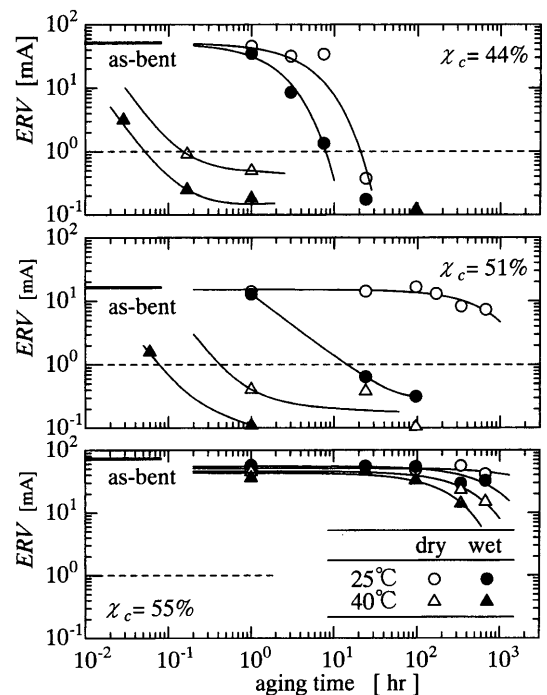


Fig. 8. Effect of crystallinity of laminated PBT film on  $ERV$  in various aging condition.

ところが、 $\chi_c=55\%$ の場合については、長期間の経時により若干の回復傾向はみられるが、 $ERV \leq 1 \text{ mA}$ とするためには数千時間以上の経時時間が必要であると予測され、実用困難である。このように、経時による耐アルカリ性の回復については皮膜の結晶化度が大きく影響し、結晶化度が增大すると耐アルカリ性は回復困難となる。これは、結晶化に伴う非晶部の拘束により応力緩和しにくくなるためである。供試アルカリ溶液は浴室用の洗剤であり、耐アルカリ性は長時間湿潤状態に置かれる環境において要求される特性であるので、 $\chi_c \leq 51\%$ の皮膜であれば実用上十分な耐アルカリ性を有するといえる。

この経時による耐アルカリ性の回復について、PBTフィルムの機械特性に基づいて考察した。Fig. 9に、PBTフィルムの貯蔵弾性率  $E'$  および損失正接  $\tan \delta$  の変化における温度依存性を示す。この図からわかるように、結晶化度が小さいものほど常温付近における弾性率は小さく、いずれの結晶化度においても、温度上昇に伴って弾性率は緩やかに低下し、ガラス転移温度  $T_g$  ( $\approx 45^\circ\text{C}$ ) 付近から急激に低下する。また、結晶化度が小さいものほど  $\tan \delta$  のピーク値は大きくなっており、非晶部の分子運動が活発になっていることがわかる<sup>6)</sup>。すなわち、前述の  $40^\circ\text{C}$  で経時した場合に結晶化度が小さいものほど耐アルカリ性がより短時間で回復した理由として、皮膜の温度が  $T_g$  近傍となり非晶部の分子運動が活発となったために曲げ加工部の残留応力が緩和されたことが考えられる。ここで、水中経時の場合に耐アルカリ性がより短時間で回復した理由としては、ポリエチレンテレフタレート樹脂の  $T_g$  が平均吸湿率  $0.4\%$  で約  $10^\circ\text{C}$  低下するという報告例<sup>7)</sup>があるように、皮膜の吸湿水分が樹脂を可塑化することにより  $T_g$  が低下して曲げ

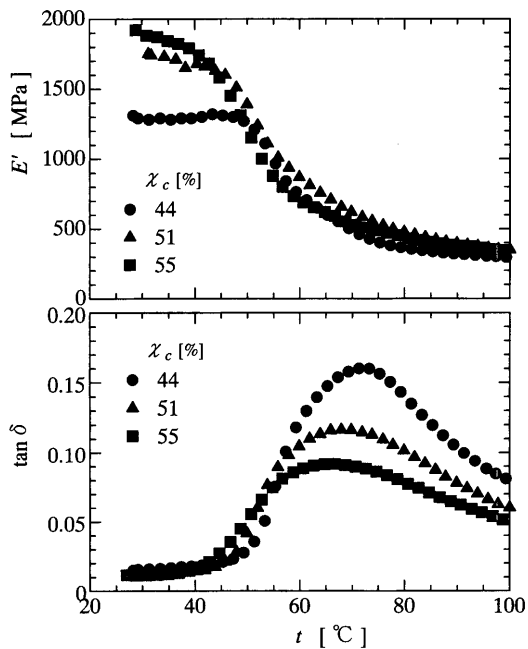


Fig. 9. Temperature dependence of elastic modulus  $E'$  and  $\tan \delta$  of PBT film ( $\chi_c=44, 51, 55\%$ ).

加工部の応力緩和が促進されたことが考えられる。

さらに、曲げ加工に相当する歪みを  $\chi_c=44\%$  のPBTフィルムに与え、 $25, 40, 60^\circ\text{C}$  の雰囲気温度下における応力  $\sigma$  [MPa] の時間変化を Fig.10 に示す。この図から、雰囲気温度が高くなるほど応力緩和が急激に進行することがわかり、 $60^\circ\text{C}$  では1分後に残留応力は約  $7\%$  まで低減した。この結果からも、 $\chi_c=44\%$  における一例ではあるが、曲げ加工部の経時による耐アルカリ性の回復は曲げ加工部の応力緩和に起因しているといえる。

以上の結果に基づいて、曲げ加工部の経時による耐アルカリ性の回復について、経時条件の影響に関する定量化を試みた。Fig. 8 に示した結果に  $50, 60^\circ\text{C}$  の場合の結果を追加して  $ERV=1 \text{ mA}$  となる経時時間を求め、アレニウスプロットにより回復時間の予測を行った。Fig.11 に  $ERV$  の回復時間 [hr] と経時雰囲気温度の逆数  $1/T$  [1/K] の関係を示す。皮膜の結晶化度  $\chi_c=55\%$  では経時雰囲気温度の影響は小さく、耐アルカリ性の回復にはかなり長い時間を要する。一方、 $\chi_c \leq 51\%$  では経時雰囲気温度の上昇により、また、 $25^\circ\text{C}$  でも水中経時により、回復時間が著しく短くなる。さらに、 $\chi_c=44\%$  程度まで結晶化度を低くした場合、空気中でも常温で1日以内に回復する。このように、曲げ

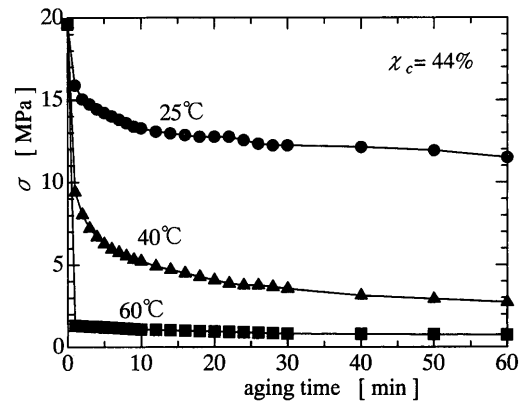


Fig. 10. Stress  $\sigma$  dependence on temperature of PBT film ( $\chi_c=44\%$ ).

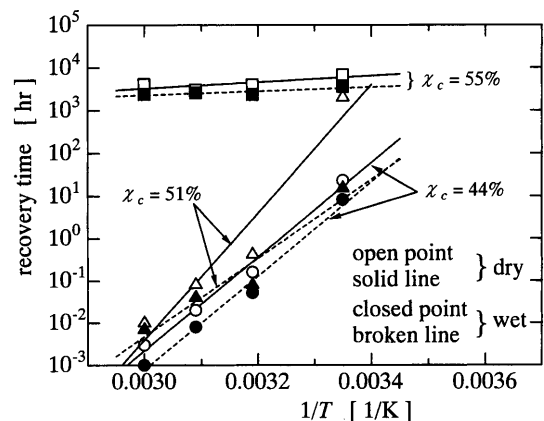


Fig. 11. Relation between recovery time and  $1/T$  in various crystallinity of PBT film laminated on steel sheet.

加工部の経時による耐アルカリ性の回復について、皮膜の結晶化度と経時条件の影響を定量化することができた。

#### 4. 結言

PBT樹脂被覆鋼板の曲げ加工部をアルカリ溶液に浸漬した場合に発生する皮膜割れに及ぼすPBT皮膜の結晶化度の影響、ならびに結晶化度の異なる皮膜の曲げ加工部を経時した後にアルカリ溶液に浸漬した場合に発生する皮膜割れに及ぼす経時条件の影響を調べた結果、以下のことがわかった。

(1) 鋼板に被覆されたPBT皮膜の結晶化度と耐アルカリ性の指標としたERVの関係から、結晶化度を低下させると曲げ加工部の耐アルカリ性は向上するが、実用レベル $ERV \leq 1$  mAとするためには皮膜の結晶化度を40%近傍まで低下させる必要がある。

(2) 経時雰囲気は温度が高いほど、また、水中経時により、短時間で曲げ加工部の耐アルカリ性は回復する傾向

がみられ、この傾向は皮膜の結晶化度が低いほど顕著である。

(3) 皮膜の結晶化度が44%以下の場合、常温空気中経時でも曲げ加工部の耐アルカリ性は回復し、実用上の問題はない。

#### 文 献

- 1) Y.Takesue, K.Taguma, K.Fujii, F.Terauchi and K.Seiki: ECCA Autumn Cong. Transcript, European Coil Coating Association, Bruxelles, (1999), 165.
- 2) K.Taguma, Y.Takesue, K.Fujii, K.Seiki and F.Terauchi: *CAMP-ISIJ*, **12** (1999), 1350.
- 3) S.Morita, H.Iwashita, K.Taguma, K.Fujii and Y.Takesue: *Hyomen-Gijutsu*, **52** (2001), 353.
- 4) Y.Henmi, K.Fujii, Y.Takesue and H.Iwashita: *44th Nihon-Tekkou-Kyokai-Chushikokusibu Kouen-Gaiyou*, (2001), 29.
- 5) R.S.Stein and A.Misra: *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **18** (1980), 327.
- 6) 梶山千里: レオロジーとその測定および応用, 技術情報協会編, 東京, (1993), 30.
- 7) S.A.Jabarin and E.A.Lofgren: *Polym. Eng. Sci.*, **26** (1986), 620.