

# プラスチック素材への 付着付与機構に関する研究

Studies on Adhesion Promotion Mechanism  
by Adhesion Promoters to Plastic Substrates



CM 研究所  
山本陽一郎  
Yoichiro  
Yamamoto

## SUMMARY

We have tried to clarify adhesion promotion mechanism by chlorine containing adhesion promoters to polyolefin type plastic (PP) so that we can develop effective non-chlorine adhesion promoters by applying the clarified mechanism.

The followings are key findings through the study :

The adhesion promoters can promote their adhesion to PP substrates by penetration and coagulation into / in the substrates.

The adhesion can be promoted by improving penetration and compatibility of the adhesion promoters.

Acrylic homopolymers prepared as non-chlorine adhesion promoters can penetrate effectively when their solubility parameter and molar volume of side chains are both in a certain range.

## 要 旨

ポリオレフィン系プラスチック(PP)素材への塩素含有付着付与剤の付着機構を解明し、その機構を利用して非塩素型付着付与剤の探索を行った。その結果、以下に示す結果が得られた。

付着付与剤はPP素材への浸透と凝集力によって付着力が発現する。

付着力は最適な浸透溶剤の使用と相溶性を改良する事によって向上する。

非塩素系付着付与剤として供試したアクリルホモポリマーにおいては、溶解性パラメーター(ca.9.5)とアクリル側鎖のモル体積(ca.100 $\text{\AA}$ )の両方の条件を満たす樹脂の浸透性が高くなる。

## 1 .はじめに

美粧・耐久性向上・特殊機能付与等を目的としてプラスチック素材への塗装が行われている。しかしながら、素材の塗料に対する付着性は表面自由エネルギー(極性)が大きく作用し<sup>1)</sup>、表面自由エネルギーが低いポリエチレン(PE)やポリプロピレン(PP)等のポリオレフィン系プラスチック素材は何らかの表面処理を行わないと十分な付着力は得られない。対応策のひとつとして、一般に塩素含有付着付与剤を利用するプライマー処理が利用されているが<sup>2-3)</sup>、通常の塗料用樹脂との相溶性や溶解性が悪く塗料化が困難な材料である。実際に、付着力向上を目的として塗料中の添加量を増加しても必ずしも十分な効果が得られない場合が多い。本研

究では、まずこの現象を分析的に解析し、付着向上技術を把握・整理した。

塩素含有付着付与剤は環境対応面から将来的には非塩素型付着付与剤への代替が必要になると考えられる。そこで、上記検討で得られた結果を利用して、非塩素型付着付与剤を探索した。

付着に関与する因子は図1に示している。これらの因子は大きく5種類(塗膜特性、界面特性、塗液特性、塗膜組成、塗膜形成過程)に分類できる。また、図2に接着の機構と考え方をまとめている。PP素材は付着に関与できる表面官能基が殆んど存在しないため、双極子(酸、塩基相互作用)、水素結合、界面反応(化学、共有・イオン結合)が期待できない。そこで、PP素材と塩素含有付着付与剤の付着に

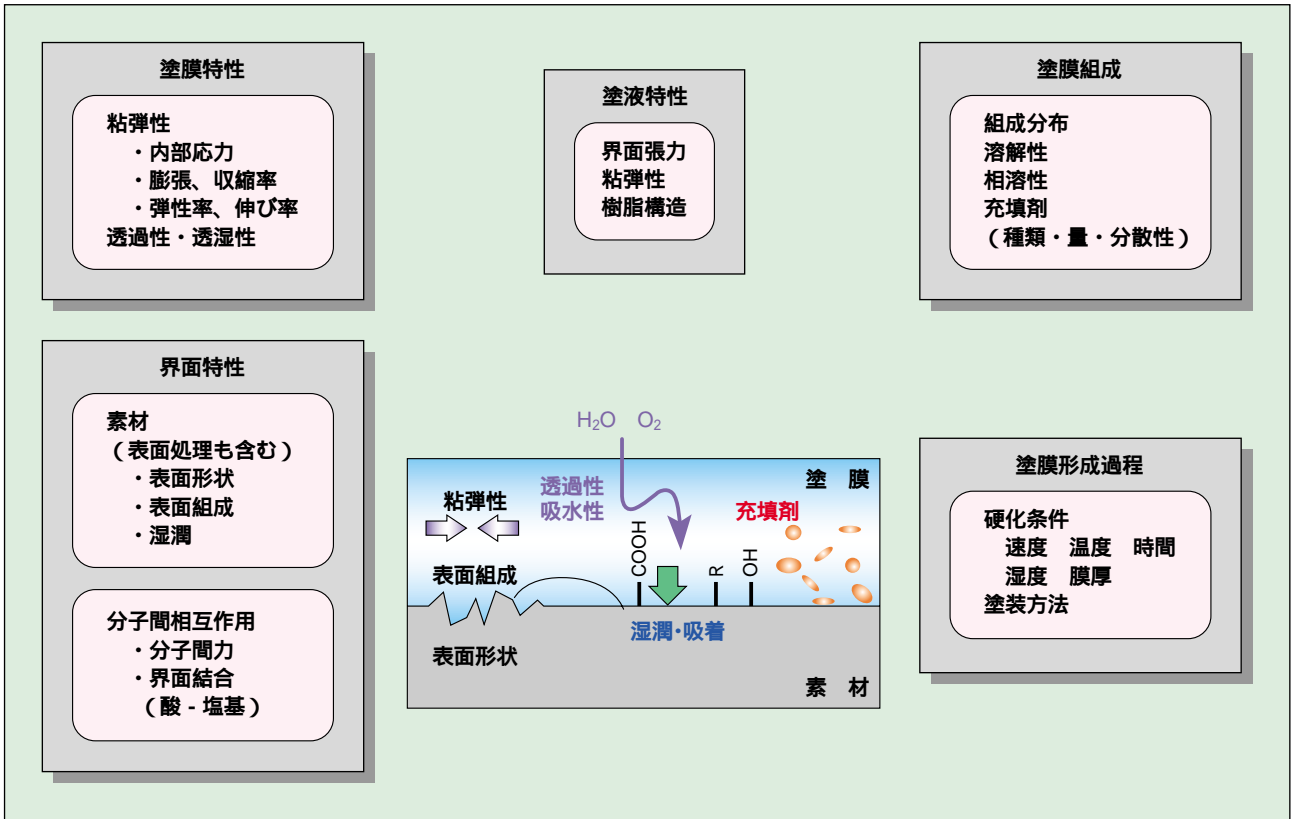


図1 付着に関する因子



図2 接着の機構と考え方

関しては拡散理論と溶解性パラメータ (SP) 理論に着目し、拡散理論については素材への浸透性と湿潤親和性を、SP理論については相溶性を中心に検討を行った。

## 2. 実験

### 2.1 試料

PP素材は付着性の異なる3種類のポリオレフィン系素材

を使用した。試験塗料として使用した樹脂は、塩素含有量の異なる3種類の付着付与剤、タイプの異なる11種類のポリエステル樹脂を使用した。素材への湿潤親和性評価にはSP値の異なる5種類(脂環式、芳香族系、エステル系、ケトン系、アルコール系)の溶剤を使用した。非塩素型付着付与剤の探索には表1に示すSP値<sup>4-5)</sup>の異なる11種類のアクリルホモポリマ-(重量平均分子量約70000)を使用した。

### 2.2 試料作製と評価

#### 2.2.1 表面張力

樹脂や素材の表面張力は接触角法(水、パラフィン、ジヨードメタン)によって測定した。樹脂及び塩素含有

付着付与剤は10wt%のトルエン溶液からのキャスト膜を、PP素材は60 のイオン交換水で洗浄後室温乾燥させたものを使用し、10箇所接触角測定を実施し得られた値の平均値を用いた。

#### 2.2.2 素材への湿潤親和性

素材への湿潤親和性は30×50mmに切断した素材を20の各種単独溶剤に30分間浸漬し、表面に付着した溶剤

表1 検討用アクリルホモポリマー

アクリルホモポリマー		溶解性パラメーター
ポリアクリル酸エチル	PEA	10.20
ポリメタクリル酸シクロヘキシル	PCHMA	9.88
ポリアクリル酸n-ブチル	PnBA	9.77
ポリメタクリル酸エチル	PEMA	9.72
ポリアクリル酸i-ブチル	PiBA	9.57
ポリメタクリル酸n-ブチル	PnBMA	9.45
ポリアクリル酸t-ブチル	PtBA	9.36
ポリメタクリル酸i-ブチル	PiBMA	9.27
ポリメタクリル酸t-ブチル	PtBMA	9.07
ポリメタクリル酸2-エチルヘキシル	P2EHMA	9.04
ポリメタクリル酸ラウリル	PLMA	9.00

を軽く拭き取った後、風乾しながら残存溶剤量を測定した。また、塩素含有付着付与剤の素材への浸透量は、30×50mmに切断した素材を20の0.1wt%トルエン溶液に60分間浸漬後、素材表面に付着した塩素含有付着付与剤をトルエンで洗浄除去し、80 30分乾燥後の全浸透量と同条件におけるトルエン浸透量との差から算出した。

2.2.3 素材への塩素含有付着付与剤の浸透深さ

前述の塩素含有付着付与剤を含浸させた素材を用いて、X線光電子分光装置(XPS; 島津製作所製AXIS-HSi)を用い、アルゴンイオンエッチング法により素材表面からの浸透深さを比較した。

2.2.4 付着力評価

塩素含有付着付与剤/ポリエステル樹脂混合系クリヤーを塗布後、上塗りにイソシアネート硬化型白エナメル塗料を塗布し、80、100(いずれも30分間)硬化させた。付着力はオートグラフ(島津製作所製AGS-H)を用いて剥離強度で評価した(剥離幅10mm、剥離速度50mm/min)。

2.2.5 塗膜内及び素材界面における塩素含有付着付与剤の濃度

塗膜内の付着付与剤の分布状態は塗板をエポキシ樹脂で包埋研磨して作製した塗膜断面を、電子線マイクロアナライザー(EPMA; 日本電子製JXA-8600MX)を用いて塩素含有付着付与剤に由来するCl-K線マッピングで評価した。模式図を図3に示している。また、素材界面に存在する付着付与剤濃度は、塗膜剥離後の素材表面についてXPSを用いてCl元素濃度で評価した。

3. 結果及び考察

3.1 塩素含有付着付与剤の付着機構と付着性向上技術

3.1.1 付着機構

a 素材界面の塩素含有付着付与剤濃度と付着性

塩素含有付着付与剤B(表2参照)とポリエステル樹脂を用いてモデルクリヤー塗料(付着付与剤含有量10、30、50wt%)を作製し、付着良好材に塗布しその上にイソシアネート硬化型白エナメル塗料を100µm塗布後80及び100で30分硬化させた(乾燥膜厚20µm)。

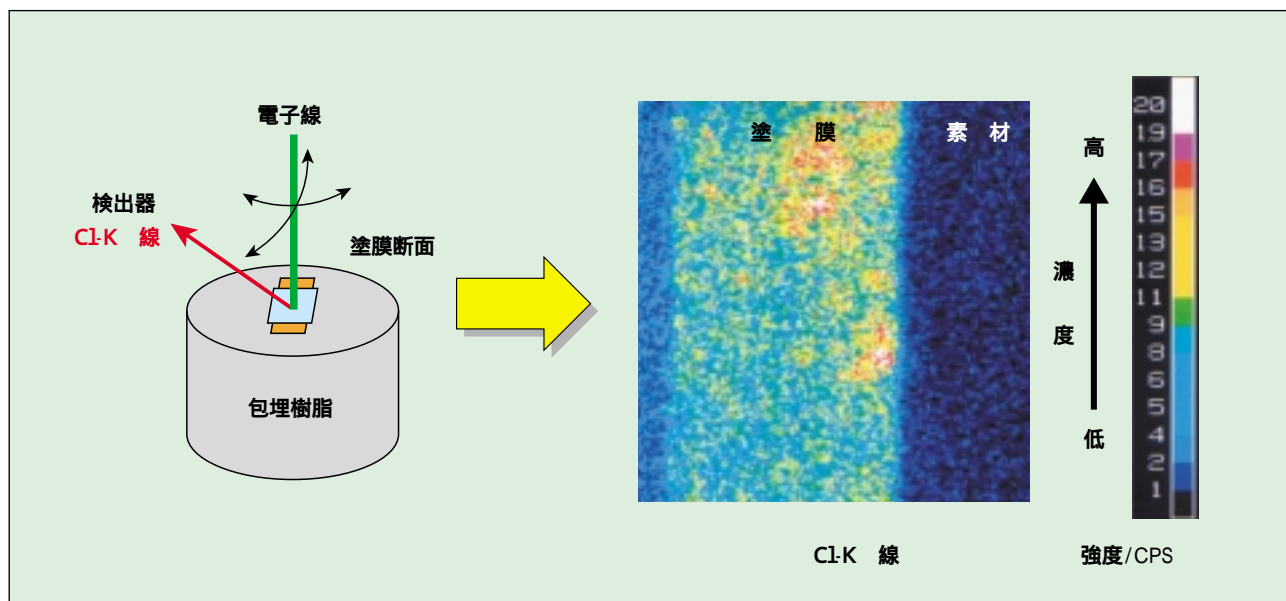


図3 EPMAによる塗膜中のCl分布測定

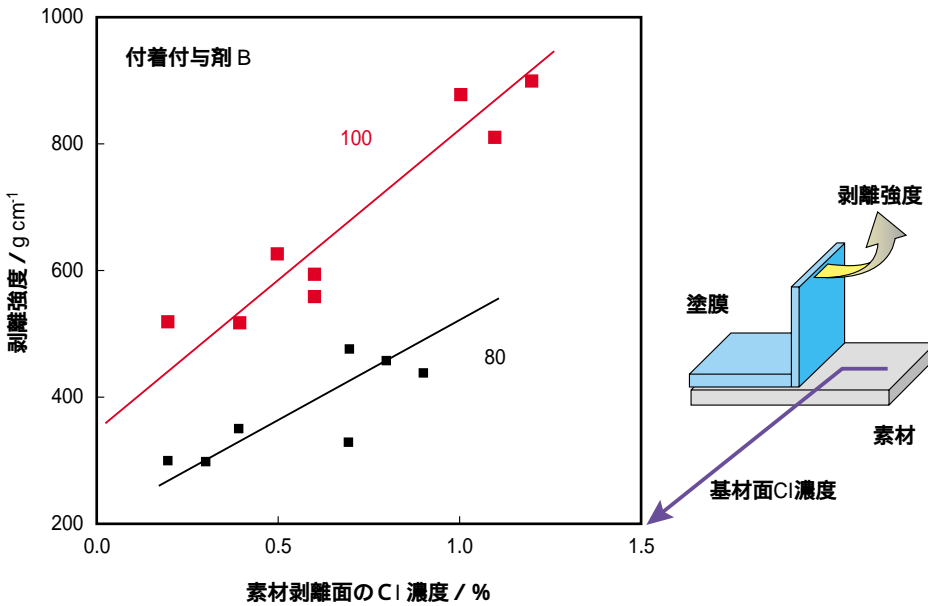


図4 素材界面における付着付与剤濃度と付着力 ( 図中の温度は硬化温度を示す )

図4に上記クリアー塗膜の剥離強度と剥離後の素材界面における塩素濃度との相関性を示している。素材界面における塩素濃度の増大と共に付着力は増加する。また、付着力は80 よりも100 で硬化させた方が大きくなっている。

本結果は素材界面に存在する付着付与剤が付着性に関与することを示唆するものであるが、更に素材内部への浸透性も合わせて考慮する必要がある。

b 塩素含有付着付与剤のPP素材への浸透深さ

付着付与剤の素材への浸透深さをXPSによるアルゴンイオンエッチング法で評価した。3種類のPP素材を付着付与剤の0.1%トルエン溶液に60分間浸漬し、表面に付着した付着付与剤を清浄なトルエンで洗浄除去後アルゴンイオンエッチングすると図5の結果が得られた。付着良好材は付着付与剤の浸透深さも大きい。

この理由については以下のように推定される。素材の表面張力は付着不良材 ( $42.1\text{mN m}^{-1}$ ) < 付着普通材 ( $44.6\text{mN m}^{-1}$ ) < 付着良好材 ( $47.1\text{mN m}^{-1}$ ) であり、一方付着付与剤Bの表面張力は  $51.4\text{mN m}^{-1}$  である。従って、付着付与剤Bの表面張力に近い付着良好材の場合、付着付与材との湿潤親和性が高く、素材内部へ浸透し付着性が向上したものと考えられる。

c 塩素含有付着付与剤の塗膜内分布

PP素材への浸透深さと素材界面に存在する付着付与剤についてEPMAを用いて検討した。結果を図6に示してい

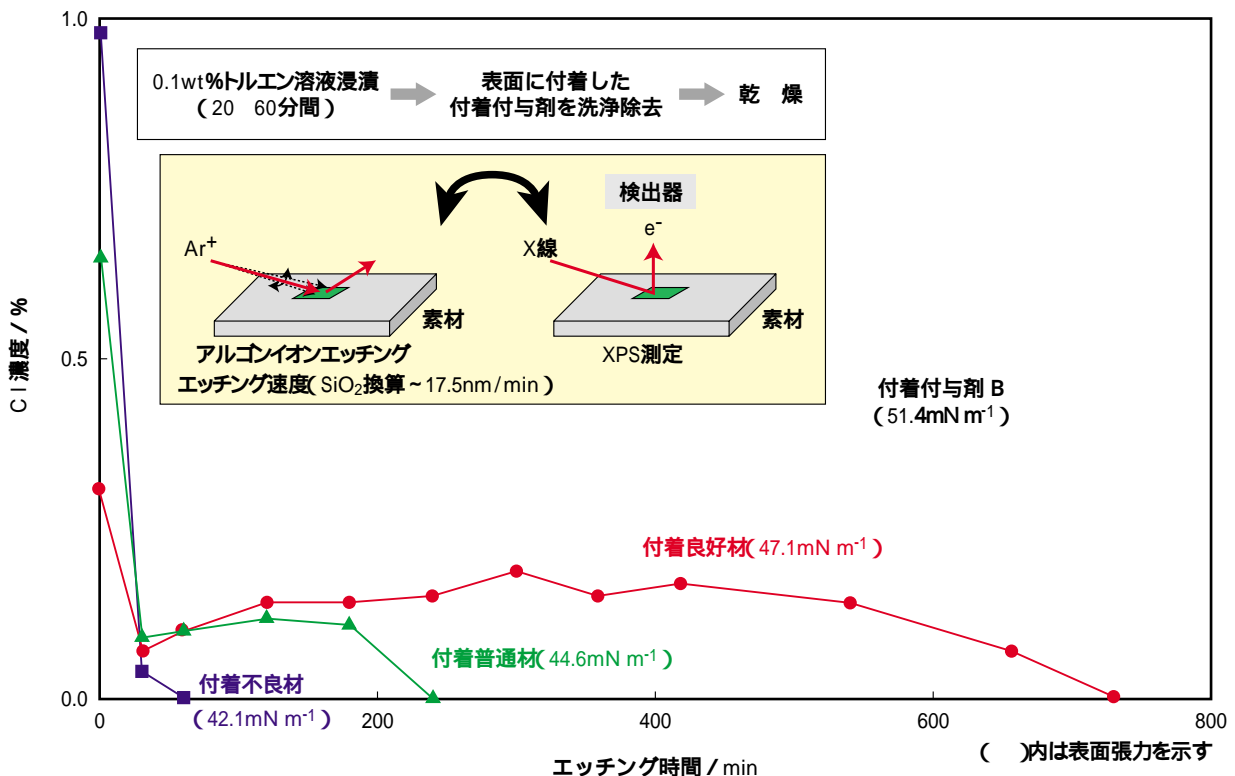


図5 付着付与剤のPP素材への浸透深さ

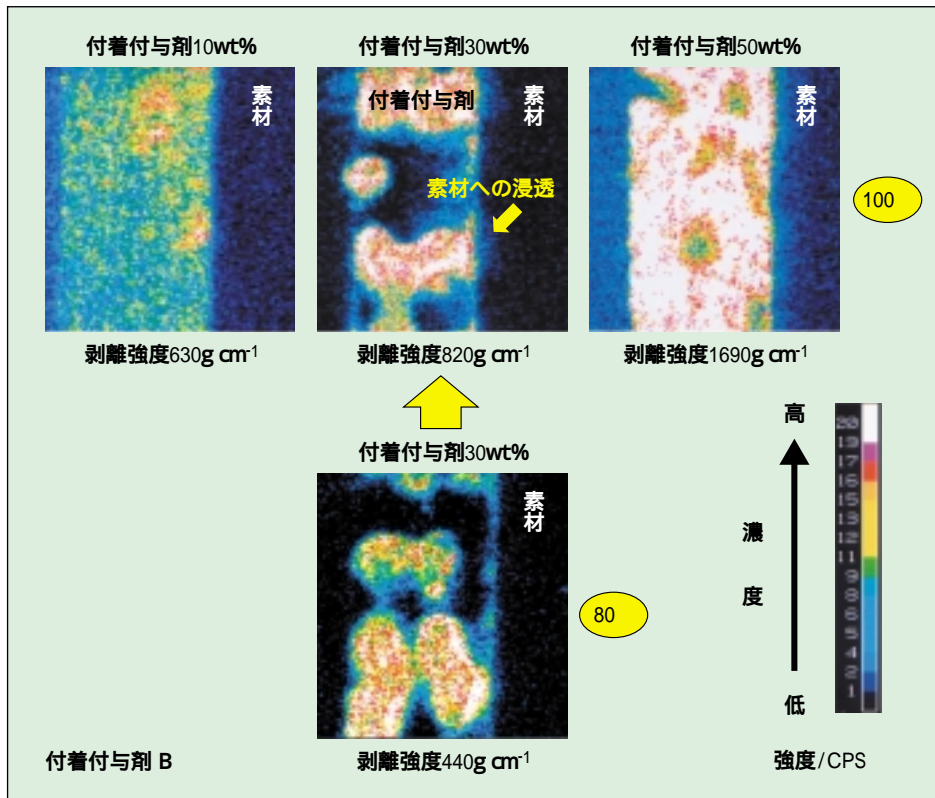


図6 付着付与剤の塗膜内分布と付着良好材への浸透性

る。上段は付着付与剤10、30、50wt%(固形分)の塗料を付着良好材に塗布後100 で30分乾燥させたものであり、下段は30wt%の塗料を80 で30分乾燥させた塗膜である。

100 乾燥膜では、塗料中における付着付与剤含有量が増加すると素材界面の付着付与剤が増加し、その結果素材浸透量も増加し付着力が大きくなっている。また、80

乾燥膜よりも100 乾燥膜の方が、塗膜中における付着付与剤がより融着し素材界面における存在割合も増加し付着力も大きくなっている。

**d 塩素含有付着付与剤の付着機構**

PP素材に対する付着力は素材界面近傍に存在する塩素含有付着付与剤の浸透(拡散)と材料自体のもつ凝集力によって発現する事が明確になった。

**3.1.2 付着性向上技術**

付着性を向上させるには、塩素含有付着付与剤 / 併用樹脂間の相溶性を改良し、付着付与剤の塗膜内分布を均一化し、素材に浸透させる事が必須となる。

**a 最適浸透キャリアー(溶剤)の選択**

付着付与剤のPP素材への浸透性を高めるには最適浸透キャリアー(溶剤)を選択する必要がある。そこで、溶剤のPP素材への浸透量を評価した。得られた結果を図7に示す。素材は付着良好材と付着不良材の2種類を使用した。図7から、素材と溶剤のいずれもその種類によって浸透量に大きな差がある事がわかる。すなわち、浸透量は付着不良材よりも付着良好材が高く、また極性の高いエステル系、ケトン

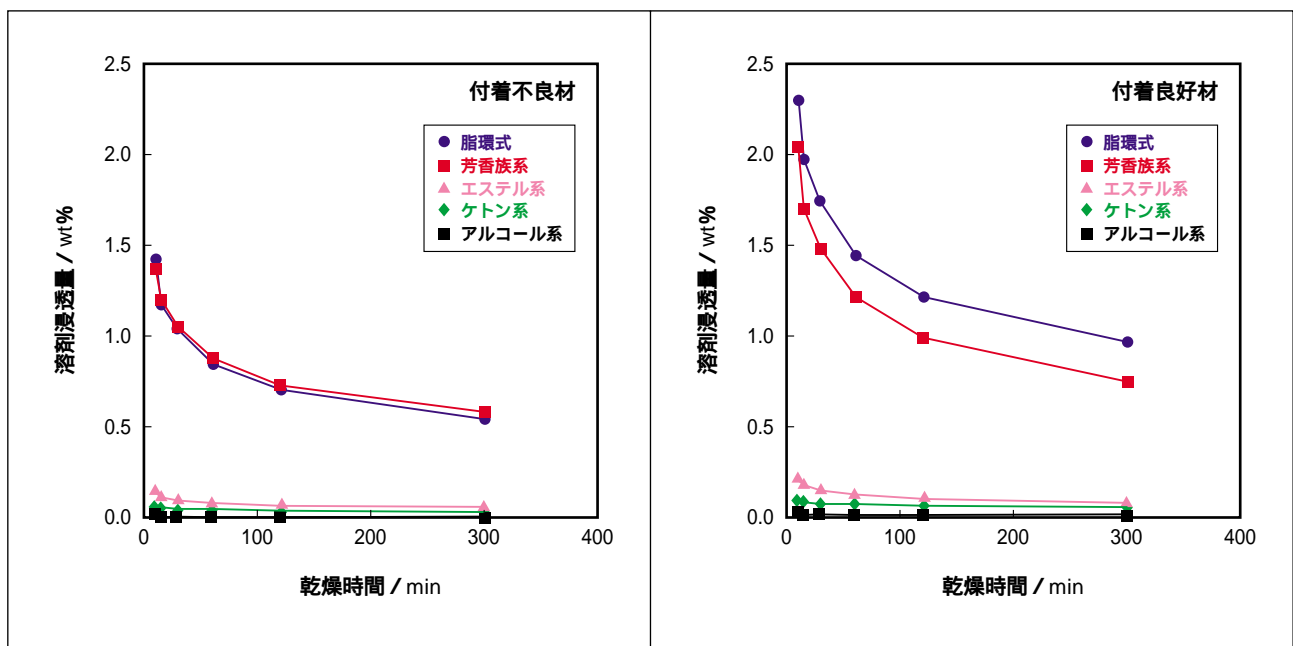


図7 付着良好材と不良材への溶剤浸透量

表2 付着付与剤とポリエステル樹脂との相溶性

(固形分比 50/50)

付着付与剤	表面張力 /mN m <sup>-1</sup>	ポリエステル樹脂										
		62.6	63.1	64.9	65.0	66.3	69.2	72.7	74.4	85.7	87.0	90.0
A	45.8	x	x	x	x	x		x	x	x	x	x
B	51.4	x	x	x		x		x	x	x	x	x
C	55.8											x

相溶性：(良好) ←→ x (不良)

キャリアーとしての機能が期待できる。

**b 塩素含有付着付与剤と併用樹脂との相溶性改良**

付着付与剤と併用樹脂において、相溶性良好な組み合わせを選択した。

表2に3種類の付着付与剤と11種類のポリエステル樹脂との相溶性を示している。相溶性評価は固形分比50/50で混合後ガラス板に乾燥膜厚約100 μmになるように塗布し、

系、アルコール系溶剤よりも低極性の脂環式、芳香族系溶剤が高くなっている。これらの低極性溶剤は本検討に使用している付着付与剤に対しても良溶剤でもあるため、浸透キ

80 10分乾燥して目視で行った。

表2から、塩素含有付着付与剤はポリエステル樹脂との相溶性が悪いが、付着付与剤Cは比較的良好なポリエステル樹脂も存在することがわかる。そこで、相溶性の良好なポリエステル樹脂との組み合わせでモデルキャリアー塗料を作製した。

**c 付着性向上効果**

上記のモデルキャリアー塗膜における付着付与剤の分布状態を図8に示している。相溶性が良好になると付着付与剤が凝集する事なく塗膜内にほぼ均一に分布し、素材界面における付着付与剤も均一に濃度が増加している。その結果、素材への浸透深さも均一に大きくなり、付着性が440g cm<sup>-1</sup>から1200g cm<sup>-1</sup>と飛躍的に増加している。ここで使用したモデル塗料は樹脂組成が異なるものの溶剤組成がほぼ同じであるため、付着力の違いは相溶性の改良効果であると考えられる。

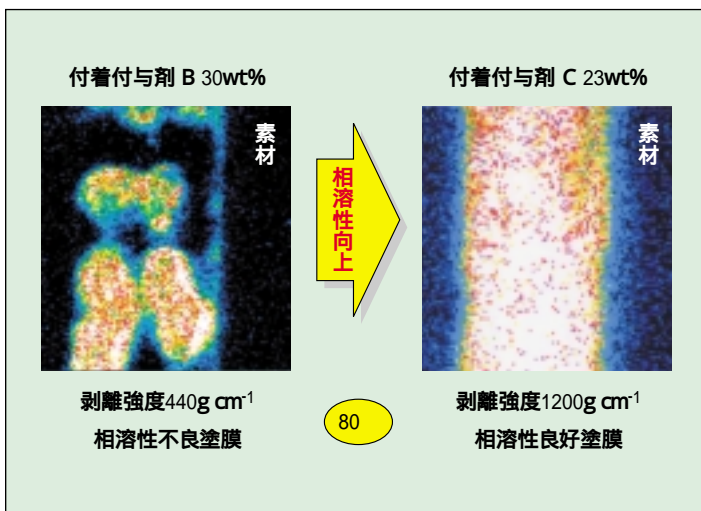


図8 付着付与剤と併用樹脂との相溶性改良効果

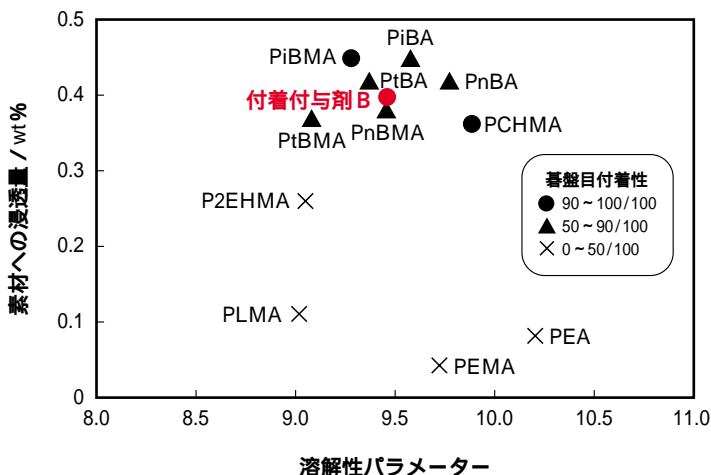


図9 溶解性パラメーターと付着良好材への浸透量

**3.2 非塩素型付着付与剤**

**3.2.1 非塩素型付着付与剤の探索**

塩素含有付着付与剤の付着機構と向上技術を利用して、非塩素型付着付与剤の探索を試みた。探索には要因解析が容易な表1に示すアクリルホモポリマーを利用した。

**a アクリルホモポリマーのSP値とPP素材浸透量**

図9はアクリルホモポリマーのSP値と付着良好材への浸透量を示している。浸透量はSP値9.5付近で最大になっている。しかしながら、SP値が9.5付近であってもPEMA、PLMA、P2EHMAのように浸透量の低い樹脂も存在する。これはPP素材への浸透性にはSP値以外の要因がある事を示唆するものである。

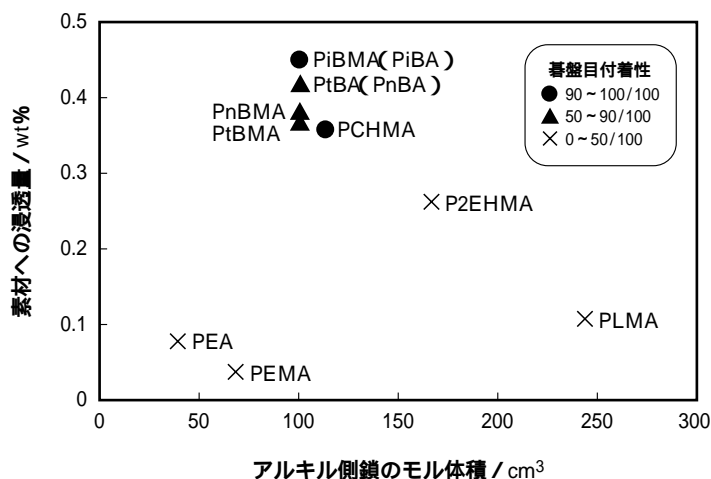


図10 アルキル側鎖のモル体積と付着良好材への浸透量

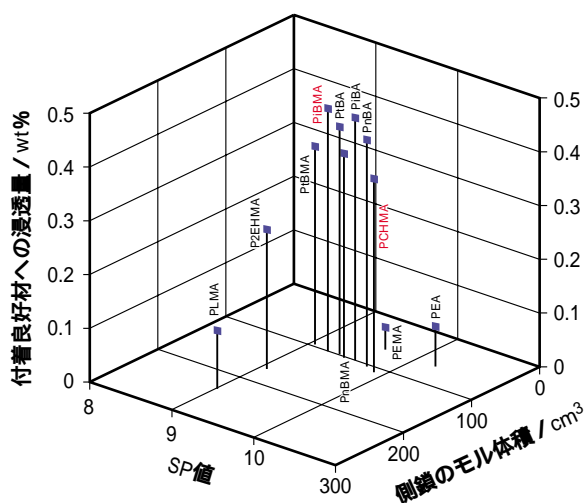


図11 アルキル側鎖のモル体積、SP値、素材浸透量との関連

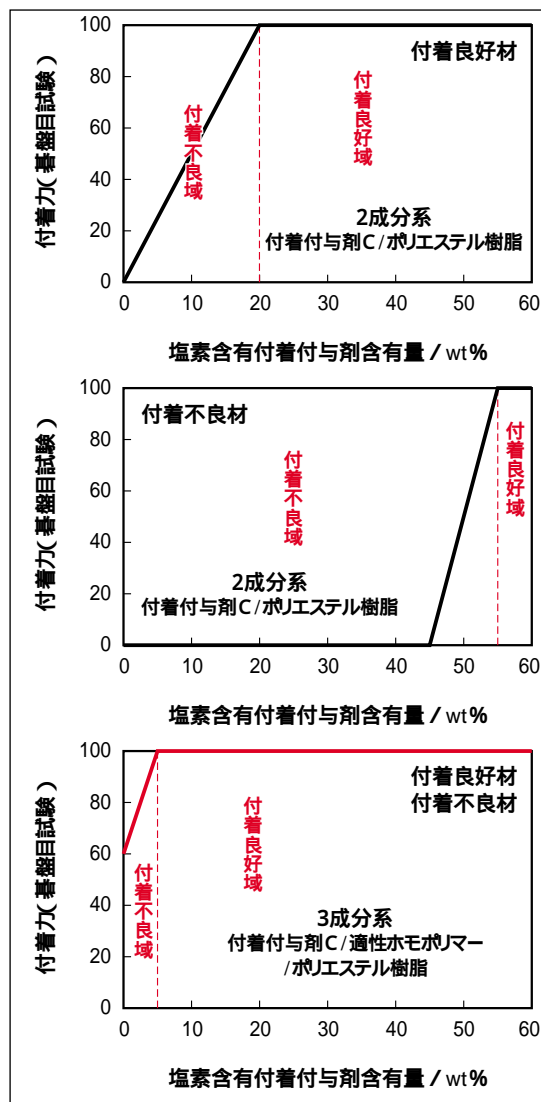
**b アルキル側鎖のモル体積とPP素材浸透量**

奴間等<sup>4)</sup>はアクリルホモポリマー同士の相溶性の評価とその支配機構を報告している。それによると、「樹脂が相溶するためにはSP値とアルキル側鎖のモル体積が近い(2.0%以内)事が必要である」としている。

PP素材への浸透性についても同様の概念があてはまる可能性が高いと考えられる。そこで、アクリルホモポリマーのアルキル側鎖のモル体積をR. F. Fedors<sup>5)</sup>の値を用いて計算し、付着良好材に対する浸透量との相関性を図10に示した。アルキル側鎖のモル体積100cm<sup>3</sup>近傍で浸透量は高くなっている。前述のSP値からは浸透性が期待できると予想されるPEA、PEMA、PLMA、P2EHMA等はモル体積100cm<sup>3</sup>から大きく外れている。従って、PP素材に対する浸透性については相溶性の概念と同様に、SP値とアルキル側鎖のモル体積の両方を考慮する必要がある。

図11はSP値、アルキル側鎖のモル体積、付着良好材への浸透量を3次元マップで示している。

SP値(～9.5)とアルキル側鎖のモル体積(～100cm<sup>3</sup>)を満



硬化条件80 × 30分

図12 適性ホモポリマ - の付着付与効果

たす樹脂群は素材浸透量が高くなっている。すなわち、PP素材に対する付着付与効果が期待できる。

**3.2.2 非塩素型付着付与剤の付着性**

前述の浸透量の高い樹脂群についてアクリルホモポリマー単独でPP素材への付着性を評価した。その結果、適正なモル体積を有するホモポリマーについてはPP素材への高い付着付与効果を確認できた。

図12は塩素含有付着付与剤C / ポリエステル樹脂の2成分系モデル塗料と塩素含有付着付与剤C / 適性ホモポリマー / ポリエステル樹脂の3成分系モデル塗料を作製し、付着良好材及び付着不良材を用いて付着性を評価した結果である。横軸は塩素含有付着付与剤の含有量である。2成分系塗料で十分な付着力を得るためには、付着不良材では塩素含有付着付与剤の含有量約55wt%、付着良好材では20wt%以上が必要である。しかしながら、3成分系モデル塗料では両素材共に塩素含有付着付与剤5wt%でも付着する組み合わせがある事がわかった。すなわち、適性なSP値とモ

ル体積を有するホモポリマ - は塩素含有付着付与剤に変わる付着付与剤としての可能性が見出せた。

#### 4 .まとめ

表面自由エネルギーが低く、塗料に対して十分な付着力が得にくいポリオレフィン系プラスチック素材に対する塩素含有付着付与剤の付着機構を解析し、付着向上技術(最適浸透溶剤、相溶性)について考察した。さらに、これらの技術にSP値とアルキル側鎖のモル体積の概念を加味して、塩素含有付着付与剤に変わる非塩素型付着付与剤を見出した。今後、塗料適性の把握・改良によって実用展開可能となると考えられる。

#### 参考文献

- 1)角谷賢二等：日本接着協会誌、18(8)、345(1982)
- 2)大橋俊彦等：塗装工学：36 [2]、34(2001)
- 3)T. J. Prator, et. al : Journal of Coatings Technology, 68 [857], 83(1996)
- 4)奴間伸茂、河村允文、村田耕一郎：色材研究発表予稿集、40(1990)
- 5)R. F. Fedors : Poly. Eng. Sci., 14, 147(1974)