

表面特性の異なるプラスチック素材への水系塗料の付着に関する研究

Study on Adhesive of Waterborne Coatings to Plastics with Various Surface Properties

技術開発部門 要素技術開発室
Technical Development Division
Core Technology Laboratory



川崎 祥子
Shoko KAWASAKI

技術開発部門 研究部
Technical Development
Division
Research Development
Department



佐野 秀二
Shuji SANO

要 旨

様々な表面特性を有するプラスチック素材に対して幅広く付着する水系塗料の開発を目的に、表面自由エネルギーの異なる2種の樹脂を用いてプラスチック素材に対する付着性について検討した。

その結果、2種の樹脂比率において resin A : resin B = 7 : 3 ~ 6 : 4 からなる塗膜は種々のプラスチック素材への付着性が良好であった。この時、塗膜の表面自由エネルギーはプラスチック素材の臨界表面張力より低い値を示した。一方、樹脂比率がその範囲外では付着性が低下するとともに、塗膜裏面の表面自由エネルギーはプラスチック素材の臨界表面張力より高い値を示すことがわかった。これらの塗膜の表面自由エネルギー変化は界面に存在する2種の樹脂の面積からも示唆された。

Abstract

The waterborne coating was developed by using two kinds of resins (A and B) with different surface energy. And, these resins were used to examine adhesion to plastics with various surface properties.

As a result, it adhered to various plastics when the ratio of resin A : B = 7 : 3 ~ 6 : 4 .

The surface energy of these coating film were lower than critical surface tension of plastic surface. On the other hand, adhesive decreased excluding A : B = 7 : 3 ~ 6 : 4, and the surface energy of the coating film was higher than critical surface tension of plastic surface. The change in the surface energy was shown from the area of the resin that existed in the interface coating film and plastic.

1. はじめに

水系プラスチック塗料を開発するに当たり、被塗物であるプラスチック素材の表面特性を把握することは重要である。プラスチック素材は用途により組成が異なり、同一組成においても射出成形条件の違いにより表面特性は変化する。このような様々な表面特性を有するプラスチック素材に付着する幅広い水系プラスチック塗料の開発が望まれる。

付着には多くの因子が影響しており、付着メカニズムに関して様々な理論が存在する。

本研究では、水系塗料のプラスチック素材への付着メカニズムに関して界面化学理論に着目した。界面化学理論において付着に寄与する力には 共有結合等による化学結合、極性基による水素結合、ファンデルワールス力による分子間の結合が存在するが、本研究に用いた塗料において共有結合は期待できないことから、 W_a の力が寄与すると考えられる。 W_a のファンデルワールス力とは極性の有無に関わらず働く力であり、非常に弱い力ではあるが、ほとんどすべての分子間で働く力であり、合計すると非常に強い力になると考えられる。この水素結合やファンデルワールス力を作用させるためには分子間の距離を2~4 Åまで近づけることが必要とされている。¹⁾²⁾

分子間の距離を近づけるための必要項目として、まずは素材に対して塗料が濡れること、そして乾燥後最終的に塗膜を形成している分子が素材分子に近づくことである。水系塗料中では水、溶剤等により分子鎖の広がりが抑制された状態であり、塗膜が乾燥するまでの間は一つ一つの分子は素材分子に十分に近づいた状態ではないと考えられる。塗料の乾燥過程において、助剤の高濃度化により分子鎖は広がり、プラスチック素材分子との距離が近づくことができるものと考えられる。

一般的に、濡れの評価には接触媒体の表面張力と固体の表面自由エネルギーが用いられる。付着の強さを表す接着仕事 (W_a) は物質1, 2の表面自由エネルギー (γ_1, γ_2)、およびそれらの界面張力 (γ_{12}) を用いて Dupre の式から以下のように表され、表面自由エネルギーが付着に及ぼす影響は大きいと考えられている。

$$W_a = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12} \quad \dots \text{式(1)}$$

本研究では最終的に分子が素材分子に近づくことを分子の濡れと定義し、プラスチック素材に対する付着性との関係を界面化学理論を用いて検討した。

2. 実験

2.1 試料

2.1.1 プラスチック素材

表面特性の異なるプラスチック素材 a, b, c, d, e, f の6種類を準備した。

2.1.2 塗料

表面自由エネルギーの異なる2種の樹脂、resin A、resin B を用いて樹脂比率の異なる8種類の塗料 (resin A : resin B = 10 : 0, 9 : 1, 8 : 2, 7 : 3, 6 : 4, 5 : 5, 3 : 7, 0 : 10) を作製した。

2.1.3 単離膜

イソプロピルアルコールで脱脂したポリプロピレン板上に上記 2.1.2 で作製した塗料を乾燥膜厚が10~20 μm になるように塗装し、70 °C で30分間の強制乾燥を行い、ポリプロピレン板から剥離させることで単離膜を得た。この単離膜のポリプロピレン板側の面を以降塗膜裏面と称す。この単離膜を用いて表面および裏面の表面自由エネルギーを測定した。なお、resin A : resin B = 0 : 10 に関してはポリプロピレン板に密着し剥離できなかったため、塗膜裏面の表面自由エネルギーの測定は行っていない。

2.2 評価方法

2.2.1 付着性評価

樹脂比率の異なる8種類の塗料を各種プラスチック素材に乾燥膜厚10~20 μm 塗装し、70 °C で30分間の強制乾燥を行った。その後、塗膜表面にカッターナイフで2mm間隔の碁盤目(100マス)の切り込みを入れ、その面のセロハンテープ剥離を行った。セロハンテープ剥離後の碁盤目のうち、プラスチック素材に塗膜が残存した

マス の 数 を 付 着 性 と し て 評 価 し た。

2.2.2 塗料の表面張力測定

塗料の表面張力は協和界面科学社製自動表面張力計CBVP-A3を用いてWilhelmy法(プレート法)により25℃の条件下で測定した。

2.2.3 表面自由エネルギー算出

濡れの指標として表面自由エネルギーを用いて評価を行った。表面自由エネルギーは濡れの評価方法として広く使用されている。本研究では塗膜と素材の界面における両者の分子同士の濡れを考察するために、塗膜裏面、すなわち素材側の界面に形成された塗膜と各種プラスチック素材の表面自由エネルギーを以下の方法で測定した。

協和界面科学社製接触角計DM 500を用いて各種プラスチック素材の表面および塗膜裏面に対する流動パラフィンとグリセリンの接触角を測定した。得られた接触角値と液体の表面張力値を用い、式(2)に示すFowkes式を拡張したOwens式、およびYoung式から表面自由エネルギー分散成分(s^d)と極性成分(s^p)を求め、両者の和を表面自由エネルギー(s)とした。³⁾ なお、接触媒体の特性値を以下に示す。⁴⁾⁵⁾

$$\begin{aligned} \gamma(1 + \cos \theta) &= 2(\gamma^d \times \gamma^d)^{1/2} + 2(\gamma^p \times \gamma^p)^{1/2} \\ s &= s^d + s^p \end{aligned} \quad \text{式(2)}$$

ここで、

流動パラフィン ($\gamma / \gamma^d / \gamma^p = 38.1 / 38.1 / 0 \text{ mN/m}$)

グリセリン ($\gamma / \gamma^d / \gamma^p = 63.4 / 37.0 / 26.4 \text{ mN/m}$)

- γ : 接触媒体の表面張力
- γ^d : 接触媒体の表面張力分散成分
- γ^p : 接触媒体の表面張力極性成分
- s : 表面自由エネルギー
- s^d : 表面自由エネルギー分散成分
- s^p : 表面自由エネルギー極性成分

2.2.4 臨界表面張力算出

プラスチック素材に対する濡れの指標として、臨界表面張力(γ_c)の算出を行った。臨界表面張力は固体の濡れを表すパラメータであり、一般的にこの値より低い表面張力を有する液体はその固体に対して濡れるとい

われている。⁶⁾ 各プラスチック素材に対し、流動パラフィン、ホルムアミド、グリセリン、蒸留水の接触角(θ)を測定した。得られた $\cos \theta$ を用いZismanプロットを作成し、近似一次直線上で $\cos \theta = 1$ の時の表面張力を各プラスチック素材の臨界表面張力(γ_c)とした。なお、本研究において臨界表面張力算出に用いた液体のうち、プラスチック素材に対して浸透などによりばらつきが生じるものは除外した。

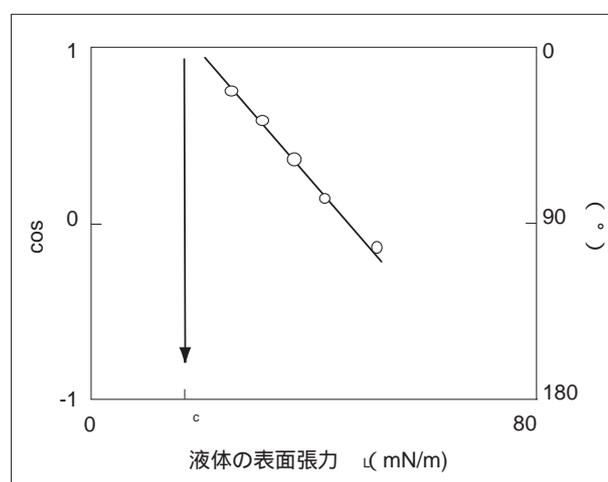


図1 Zismanプロット

ここで、各液体の表面張力 γ (mN/m) を以下に示す。

- 流動パラフィン : 38.1 mN/m
- ホルムアミド : 58.1 mN/m
- グリセリン : 63.4 mN/m
- 蒸留水 : 72.8 mN/m

2.2.5 塗膜裏面の観察

島津製作所社製SPM-9600を用いて塗膜裏面における樹脂分布の解析を行った。SPMとは試料表面を微小な探針で走査することによりその表面形状を観察することができる走査型プローブ顕微鏡である。測定条件はDFM(Dynamic Force Microscope)モードを用い、測定範囲 $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ について塗膜裏面に配向する樹脂分布を確認した。

3. 結果と考察

3.1 付着性

図2に付着性試験結果を示す。その結果、resin Aが多い場合は素材a, bに対して、またresin Bのみでは全ての素材に対して付着性が悪いが、resin A : resin B = 7:3 ~ 6:4の時全ての素材に対して比較的良好な付着性が得られ、特にresin A : resin B = 7:3の時、各プラスチック素材に対して最も良好な付着性が得られた。ここで、プラスチック素材a, bに対してresin A, B単独では付着性が悪いにも拘わらず、両者を混合することで付着するという興味深い結果が得られた。

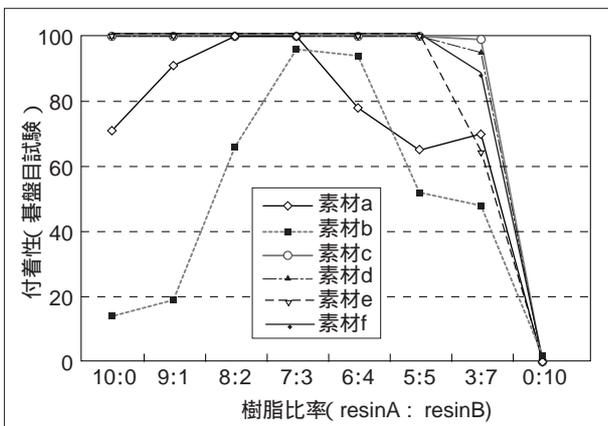


図2 樹脂比率とプラスチック素材への付着性

3.2 プラスチック素材の臨界面張力

図3にプラスチック素材の表面自由エネルギーを示し、図4に臨界面張力を示す。表面自由エネルギーと臨界面張力の傾向はほぼ類似した結果となった。また、本研究で用いたプラスチック素材には極性が僅かに存在していることがわかった。

また図4の結果から、最も付着性が悪い素材bの臨界面張力は、他の素材に比べ低い値を示した。一方、素材aの臨界面張力は最も高く、c, d, e, fに関してはほぼ類似した値を示した。このことから、すべてのプラスチック素材に対して良好な濡れ、すなわち塗料中の樹脂分子を近づけ付着性を得るためには、塗膜裏面の表面自由エネルギーが素材bの臨界面張力値30mN/mより低い値であることが理想であると考えられる。

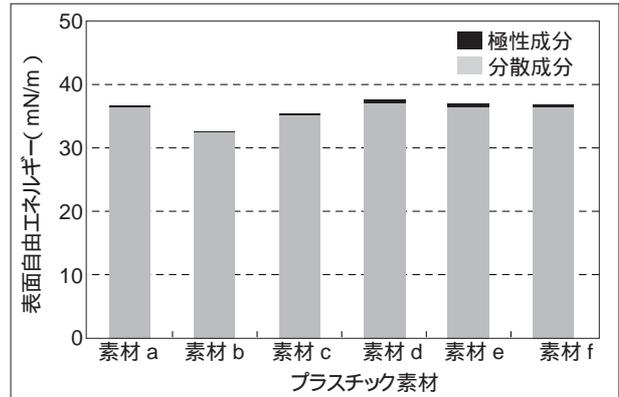


図3 プラスチック素材の表面自由エネルギー

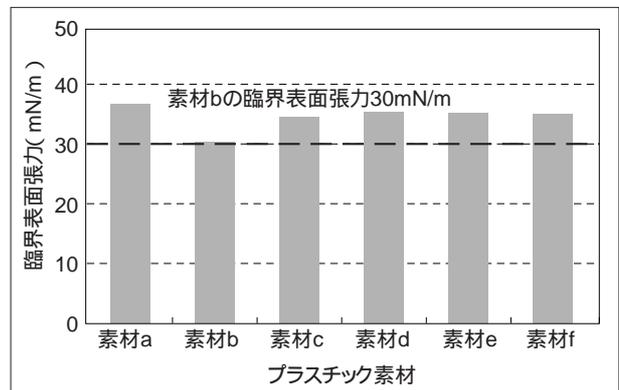


図4 プラスチック素材の臨界面張力

3.3 塗膜裏面の表面自由エネルギーと付着性の関係

図5に塗料(液体)の表面張力を示す。すべての塗料においてプラスチック素材の臨界面張力値より低い値であり、塗料としての素材に対する濡れの条件を満たしていることがわかった。

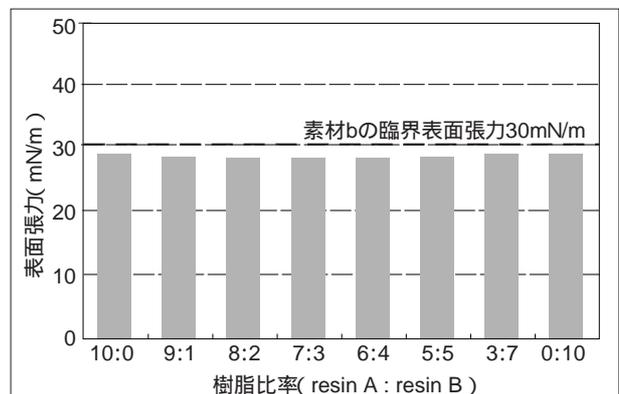


図5 塗料の表面張力

次に塗膜裏面の表面自由エネルギーを図6に示す。その結果、resin A : resin B = 10 : 0の場合、表面自由エネルギーは高く極性も高い。resin A : resin B = 7 : 3、6 : 4では表面自由エネルギーは30mN/m以下となり最も低く、わずかな極性を持つ。resin A : resin B = 5 : 5、3 : 7では表面自由エネルギーはやや高くなるが、極性成分はほぼ0mN/mであった。これは樹脂Bが非常に極性の低い樹脂であることに起因する。以上の塗膜裏面の表面自由エネルギーとプラスチック素材の臨界表面張力との関係から、これらが付着性に及ぼす影響について以下に考察した。

最も付着しにくい素材bの臨界表面張力30mN/mに対してresin A : resin B = 7 : 3、6 : 4のみがこの値を下回る表面自由エネルギーを示した。すなわち、素材分子に対して塗膜裏面の分子が近づくことが期待される。このことから、resin A : resin B = 7 : 3、6 : 4ではプラスチック素材分子との距離が近づくことで、ファンデルワールス力や僅かな極性による付着力が得られたものと考えられる。

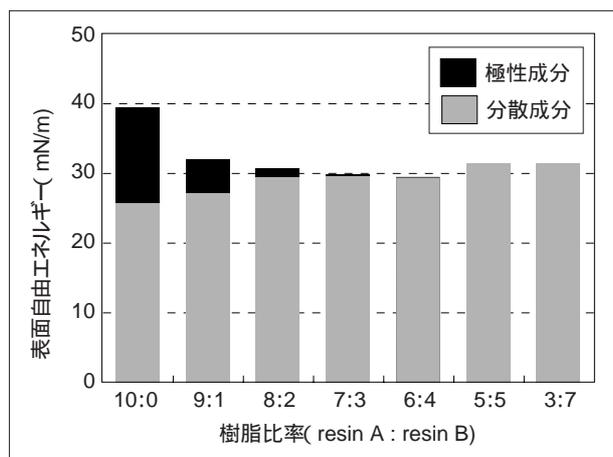


図6 塗膜裏面の表面自由エネルギー

3.4 塗膜裏面の樹脂分布

塗膜裏面におけるresin A、Bの分布を確認するために、島津製作所社製走査型プローブ顕微鏡(SPM)を用いて塗膜裏面の形状を測定した。図7に得られた形状像と位相像、ならびに画像処理により位相像を2値化して算出した面積比を示した。位相像において、形状像では見られない黒色部分と白色部分による海島構造が認められた。SPM(DFMモード)測定ではカンチレバーを振動させることにより試料の表面形状像と位相像が得られ、硬い部分では位相の遅れが小さくなり、柔らかい部分では位相の遅れが大きく検出される。図7の位相像において前者は黒色部分、後者は白色部分として検出され、黒色部分はresin A、白色部分はresin Bである。resin A : resin B = 9 : 1において海 = 黒色部分、島 = 白色部分であり、resin Bの増加に伴い白色部分が増加し、resin A : resin B = 5 : 5、3 : 7では海島が完全に逆転していることが分かる。付着性良好であったresin A : resin B = 7 : 3 ~ 6 : 4のとき、これらの面積比はおよそ50/50 ~ 35/65の間であり、この樹脂分布のバランスが塗膜裏面の表面自由エネルギーの低下に寄与したものと考えられる。全てのプラスチック素材に対して特に付着性が良好であったresin A : resin B = 7 : 3では塗膜裏面の面積比がちょうど50/50を示した。このことから、表面自由エネルギー低下によるプラスチック素材に対する分子の濡れに加え、resin Aの持つ極性が付着に寄与したものと考えられる。以上の結果から、樹脂比率を変えることにより塗膜裏面における樹脂分布は変化し、それに伴い塗膜裏面の表面自由エネルギーも変化することを示唆する結果となった。すなわち、塗膜裏面における樹脂分布を100nmオーダーで制御することで、表面自由エネルギーをコントロールし、表面特性の異なる素材に対して良好な付着を付与できる可能性を見出すことができた。

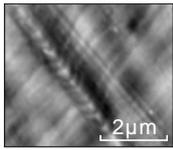
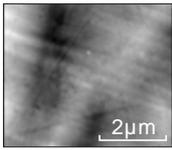
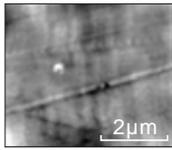
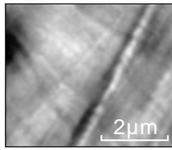
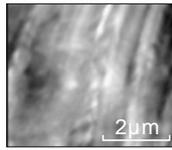
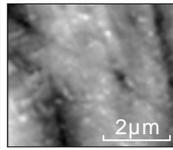
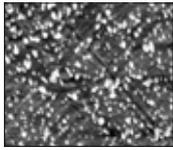
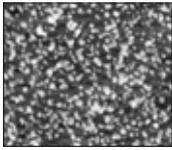
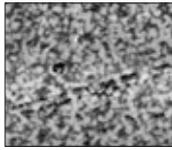
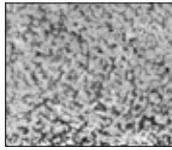
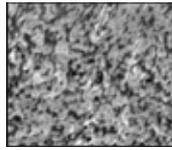
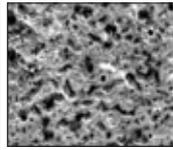
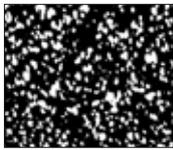
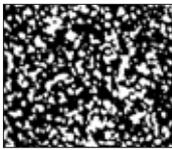
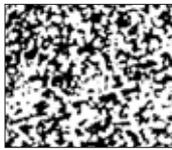
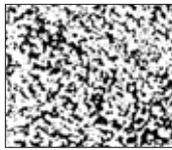
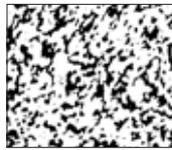
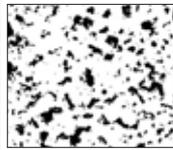
resin A:resin B	9 : 1	8 : 2	7 : 3	6 : 4	5 : 5	3 : 7
形状像						
位相像						
位相像 画像処理による 2値化						
面積比 黒色部/白色部 (resin A / resin B)	81 / 19	66 / 34	47 / 53	36 / 64	30 / 70	10 / 90

図7 樹脂比率の異なる塗膜裏面の形状像と位相像,ならびに画像処理から求めた樹脂面積比

4. 結論

参考文献

様々な表面特性を有するプラスチック素材に対して幅広く付着する水系塗料の開発を目的に、水系塗料の表面自由エネルギーと素材の臨界表面張力との関係、すなわち界面化学理論を用いて検討を行った。その結果、表面自由エネルギーの異なる2種類の樹脂を用いてその塗膜裏面の表面自由エネルギー変化とプラスチック素材への付着性の関係から以下に示す結論を得た。

- 1) プラスチック素材に対する付着性には塗膜分子とプラスチック素材分子間の距離を近づけることが必須であり、素材の臨界表面張力と塗膜裏面の表面自由エネルギーを用いた評価により付着性と相関する結果が得られた。
- 2) 素材の臨界表面張力が塗膜裏面の表面自由エネルギーより大きくなる時、良好な付着性が得られた。
- 3) 表面自由エネルギーの変化は塗膜裏面の樹脂分布の変化に相関することを確認した。
- 4) 塗膜裏面における樹脂分布を100nmオーダーで制御することで、表面自由エネルギーをコントロールし、表面特性の異なる素材に対して良好な付着を付与できる可能性を見出すことができた。

- 1) 佐藤弘三:塗膜の付着, p.13 (1981)
- 2) 佐藤弘三:塗膜の接着, (1999)
- 3) 河合晃:日本接着協会誌, 31, 8 (1995)
- 4) 角谷賢二:日本接着協会誌, 18, 8 (1982)
- 5) 産業調査会:プラスチック材料活用辞典, p.693 (2001)
- 6) W.A.Zisman:J.Paint Technol, 44 (1972)