

# 見本

## 第1節 界面の相互作用と接着性・密着性、耐久性の向上

元 大阪市立大学 三刀 基郷

### はじめに

なぜ物と物とがくっつくかというのは、昔から多くの研究者の興味の対象になっていて、いろいろな説が提唱されている。簡単に紹介すると、

機械的結合説：被着材の凹部に流入した接着剤が固化して界面が結合するという説

化学結合説：接着剤と被着材の界面が化学結合によって結合されているという説

分子間力説：界面が水素結合力やファンデルワールス力などの分子間力によって結合されているという説

静電気説：界面に電気二重層が形成されて、その静電引力によって界面が結合されているという説

拡散説：界面での拡散により界面が結合されているという説

酸-塩基説：金属や金属酸化物と接着剤の分子が、酸-塩基相互作用によって結合されているという説

などがある。しかし、実際の接着接合系においては、接着剤と被着材との組合せによりその系に特異的な相互作用力が発現する。したがって、上述の理論もある接着接合系では適用できても別の系では全く無力で、ケースバイケースで定性的に上述の理論を適用して接着論を展開することになる。その中であって、界面が存在すれば必ず存在する相互作用力がある。分子間力説は、界面の相互作用を普遍的に説明できる唯一の説である。

この節では、接着接合物の接着性と接着耐久性を分子間力による界面の相互作用エネルギーという熱力学的観点から考えてみたい。

### 1. 表面自由エネルギーと接着仕事

紙面の都合から、表面には必ず表面自由エネルギーが存在するという前提で話をすすめる。このエネルギーは仕事のできるエネルギーであり、内部の分子と表面の分子の分子間力の作用の違いによって生ずるもので、単位面積あたりのエネルギー量、 $J/m^2$ という単位をもつ。別の表現をすれば、表面を $1m^2$ 拡げるに必要なエネルギーともいえる。

さて、接着仕事 (Work of Adhesion) という概念がある。図1に示すように、界面で接して

## 第3節 各種金属材料および表面処理鋼板における接着性の改善

住友金属鉱山(株) 山辺 秀敏

## はじめに

金属材料の接着性改善には、カップリング剤と呼ばれる“つなぎ手”が必要となり、実際に使用されるケースが多い。特に金属接着においてカップリング剤は古くから検討され、普及している。それは実際の使用環境下において金属材料接着部には水、熱、(腐食性)イオン、振動・負荷等が常に加わり接着力が低下するため、その改善施策としてカップリング剤が用いられていることが多い。種々の金属接着劣化因子の中で、水は極めて重要なものとして位置づけられている。水分子の金属・接着剤界面への侵入、蓄積により、熱、イオン、振動・負荷等他の劣化因子の影響は更に加速され、最終的な接着部破壊に至る<sup>1)</sup>。金属材料の接着における接着用カップリング剤の役割は、接着界面の強化による水の浸入抑制、つまり耐湿接着性の確保にあるともいえる。本稿では接着性改善におけるカップリング剤の必要性和適用における考え方について解説する。

## 1. 金属接着界面への水の浸入および蓄積

Gledhill と Kinloch<sup>3)</sup>によると、水に対する金属接着界面の安定性は金属と接着剤であるポリマーおよび水の表面自由エネルギーにより定義される接着仕事により予測できる。接着仕事(正の値で接着界面は安定)は、界面を作るため接着部を切り離すのに必要な単位面積当りのエネルギー ( $\text{mJ}/\text{m}^2$ ) として定義される。接着部にファン・デア・ワールス力のような二次結合のみが作用する時、接着仕事  $W_A$  は真空中で式 (1) により表される (図1)：

$$W_A = \gamma_A + \gamma_S - \gamma_{AS} \quad (1)$$

ここで  $\gamma_A$  は接着剤(ポリマー)の表面自由エネルギー、 $\gamma_S$  は基材(金属)の表面自由エネルギー、 $\gamma_{AS}$  は接着剤(ポリマー)と基材(金属)の界面自由エネルギーをそれぞれ示す。

これに対して接着仕事  $W_A$  は液体中では式 (2) により表わされる (図1)：

$$W_{AL} = \gamma_{AL} + \gamma_{SL} - \gamma_{AS} \quad (2)$$

## 第7節 UV硬化材料における密着性の向上 ～硬化収縮の低減～

日本ペイント(株) 肥田 敬治

### はじめに

UV硬化材料は、液状の多官能モノマーやオリゴマーに紫外線を照射することで、瞬時に硬化させるものである。

この原理から

- ・ 短時間で硬化生成物を得られることによる生産性の向上。
  - ・ 硬化に熱を必要としないため、紙やプラスチックといった熱に弱いものや熱容量の大きなものに対しても架橋構造を形成可能。
  - ・ 低粘度のモノマーやオリゴマーを用いた無溶剤化および環境への悪影響の低減。
- などのメリットを活かし、様々な分野で幅広く用いられている。

しかしながら、我々がUV硬化材料を取り扱う場合に硬化収縮による不具合に遭遇する場合がある。

通常、UV硬化材料で多く用いられている硬化形式はラジカル重合により硬化が進行するものであるが、一般に二重結合のラジカル重合による反応は大きな収縮を伴う。

硬化時に収縮を伴うと、造形材料においてはそりやひずみが発生するため、寸法精度が安定しないという問題が発生する。接着剤や塗料の分野においても、収縮による内部応力が発生し、密着不良などの原因となる。

近年、ガラスの代替品としてプラスチック材料が用いられるようになってきている。プラスチック材料は軽量であり成形性に優れるといった長所を有する反面、ガラスと比べると柔らかく傷つきやすい性質を有しているため、通常、表面にハードコート処理がなされる。UV硬化材料は硬化に熱を必要としないため、プラスチック材料のような熱に弱い材料上に緻密な架橋構造を形成するには好適であるが、架橋密度を高めるために、多官能アクリレートを多用すると、硬化収縮のためそりが発生する。特に、フィルムやシート上に塗装されたハードコートの場合に顕著であり、大きな問題となっている。

また、収縮による内部応力が、これら造形材料や接着剤、塗料の凝集力を上回るほど大きくなれば、クラックや剥離の原因となる。

このような硬化時に収縮が発生する理由は、重合前のモノマー間の距離、すなわち二重結合間の距離はVan der Waals距離であるが、これらが重合しポリマーになると共有結合距離にな



## 第1節 付着性付与剤 顔料分散技術の応用

ビックケミー・ジャパン(株) 若原 章博

### はじめに

コーティング材の下地への付着力は、材料設計の重要因子であることは誰もが認める。工業用塗装ではプライマーレスなど工程削減のため、上塗りなどが直接素地へ塗装されることもあり、関心度が高くなってきている。建築塗装分野では、新築にもまして塗り替え需要が高く、旧塗膜への密着性が商品力になりうる。一方塗料に限らず、フィルムやフレキシブル基材へのコーティングや印刷など、濡れと付着性が技術的課題のひとつである。

ここでは付着性付与剤を概観したあと、特に固体粒子の分散安定化技術を用いた新しい発想の付着性付与剤を紹介したい。

### 1. 濡れ性

まずコーティング剤が下地に対して十分濡れる必要がある。接着面積が少なければ、付着性は期待できない。一般に下地よりもコーティング剤の表面張力が低くないと濡れ広がらない。図1に各種素材の表面張力の値を示した。表面張力は分散項と極性項に分解できるが、詳細は専門書をご覧いただきたい。素材によりそれぞれの値は大きく異なる。とりわけ濡れにくい素材は極性項が小さいのが見て取れる。コーティング剤にしかるべき表面調整剤を添加して、液の表面張力を下げる必要がある。溶剤系では溶剤が30mN/m前後であるので、それほど濡れ性の問題が大きくないが、水系塗料などでは重要課題である。濡れ性向上にはシリコン系表面調整剤が用いられる。水系では比較的短いポリジメチルシロキサンをポリエーテルで変性した、界面活性剤構造の表面調整剤が濡れ性もよく、他の不具合も少なく効果的である。溶剤系でも溶剤の揮発に伴い、コーティング液の表面張力が樹脂の表面張力に近くなり、すなわち上がり、下地の表面張力より高くなる。ウェット状態では濡れているように見えるが、乾燥状態では濡れ広がっていないということにつながる。この問題にもシリコン系表面調整剤は有効である。

また、脱脂不良などで表面が汚染されていると、ハジキなどの現象が見られ、付着性にも好ましくない。これは溶剤系・水系を問わず問題であり、まずは清浄な表面にすることが第一義的に求められる。

# 見本

## 第1節 プラスチックフィルムの表面処理と接着性の改善

金沢工業大学 小川 俊夫

### まえがき

高分子材料の最も大きな用途はフィルムの形で用いられる分野である。また、表面処理の目的は全体の材料の性質を変えることなく、表面の性質だけを変化させて主に接着性の改善を行おうとするものである。一般に表面処理は純粋な要素で捉えることが難しく工学と化学、力学と化学といった観点から見ることが必要である。また、工業的に採算の合うことが要求される。表面処理法には以下のような物理的処理法と化学的処理法があるが、現在多く実用されている主な処理法は前者である。手法は目的によりまた材料によって決められるので、簡単には方法の優劣が付け難いが、一般にはコストのかからない方法が選ばれる。また、高分子の中で圧倒的生産量を誇るポリオレフィン類を対象にすることが多いので、コロナ処理法が最も普及している。

物理的処理法	コロナ処理
	低温プラズマ処理
	大気圧プラズマ処理
	火炎処理
	電子線照射
	紫外線処理
化学的処理法	湿式処理
	シランカップリング剤処理
	グラフト化
	コーティング

ところで、接着は通常分子間力が働くことが前提であるので、無極性では論外であるが、極性のある材料同士でも表面張力の関係が適当でないと接着が起らない。この事をよく説明しているのが図1に示すZismanのプロット<sup>1)</sup>である。Zismanのプロットとは表面張力のわかっているいくつかの液体である材料の接触角を測定すると、その材料が完全にぬれる液体の表面張力が予測できるというものである。したがって、その材料を完全にぬらす液体あるいは

# 見本

## 第1節 付着試験に伴う薄膜の応力場の考察および薄膜の密着性改善

成蹊大学 馬場 茂

### はじめに

薄膜の付着は、いつも時代の先端技術の信頼性に直接影響する実用課題として、研究が進められてきた。最近では、MEMS (micro-electromechanical system) 構造における光学的多層膜やセンサーに関連して関心を集めている。付着は界面の物理化学的特性であるが、薄膜内部あるいは基板との界面付近の欠陥に起因して剥離することが多く、原理よりも技術的な問題として解決が図られることが多い。また、薄膜の耐久性あるいは寿命の範疇で付着の強さが評価されている事例も多い。こうした付着の研究が広く議論されないのは、その試験結果が統計的にばらつくことに加え、測定方法や測定条件によって結果が変わってくることがあるからである。しかし、付着試験の結果を薄膜の特性として有効に理解できるよう、付着損傷を記述するいくつかのモデルを説明し、そこで剥離を支配している付着エネルギーの見積もり方を紹介したい。また、付着エネルギーの改善法のいくつかも紹介する。

### 1. 薄膜/基板系の物理的モデル

#### 1.1 界面の熱力学的安定性 (付着エネルギー)

薄膜と基板との界面がどれくらい安定であるかをあらわす薄膜/基板系の付着エネルギー  $W$  は、薄膜および基板の表面エネルギー  $\gamma_f$ ,  $\gamma_s$  から両者の界面エネルギー  $\gamma_{fs}$  を引いたもの (Dupre の式)

$$W = \gamma_f + \gamma_s - \gamma_{fs} \quad (1)$$

で与えられる<sup>1)</sup>。表面エネルギーとして金属が  $1 \sim 5 \text{ J/m}^2$ 、有機物では  $0.01 \sim 0.1 \text{ J/m}^2$  の値を持ち、さらに、界面エネルギーは  $\sqrt{\gamma_f \gamma_s}$  の程度であることを考えると、 $\gamma$  の大きい表面を利用すれば付着性に優れた界面を実現できることが期待される。表面エネルギーや界面エネルギーは原子種とその配置が与えられれば最近では原理的に決定できる量ではあるが、ごくわずかの異種原子によって大きく変わってしまうものである。したがって、現実として、とくに表面原子の化学的特性が付着の特性を左右することになる。

また、固体表面における液滴の力学的釣り合いとして成り立つ Young の式： $\gamma_{fs} = \gamma_s - \gamma_f$