

# 金属表面に対するカップリング剤の処理条件 と濡れ特性ならびにポリエチレンとの接着

黒岩 茂隆\*, 藤松 仁\*\*

(平成5年9月30日受理)

## Wetting Properties of Metal Surface and Conditions of Treatment with Coupling Agent and Adhesion to Polyethylene

\*Shigetaka KUROIWA and \*\*Hitoshi FUJIMATSU

(Received September 30, 1993)

### 1. 緒 言

ポリエチレン (PE) は現在最も大量に使用されている熱可逆性ポリマーであり、耐薬品性、電気絶縁性、耐水性、耐寒性、加工性などにすぐれている。しかし PE は分子鎖中に極性基を含まず、溶解性の良好な溶媒が見いだされていないことから、接着が最も困難な高分子素材のひとつである。これまで多くの研究者により、PE 表面を改質することで、接着性を向上させる試みがなされてきた。例えば、ガス炎、加熱空気、加熱溶媒、コロナ放電、放射線などによる表面処理であり、接着性が向上することが明らかにされているが、いずれも接着強度がそれほど高くないという問題点が残されたままである。

最近、藤松、黒岩ら<sup>1),2)</sup>は、デカリンその他の溶媒により PE がゲル化することを見出して以来、これら PE のゲルを用い、適当に加熱すると PE 成形物を高強度に接着できること<sup>3),4)</sup>、さらにこれを発展させ、銅、鉄などの金属の表面を適当な方法で処理することにより、PE と金属との接着も可能であることを発見した<sup>5),6)</sup>。接着剤としてのゲル中の PE は極性基を有しないため、表面処理をしない金属にはほとんど接着効果を発揮しないが、ある種のカップリング剤、例えばシラン系カップリング剤で金属表面を処理すると、PE ゲルを用いての接着性が向上することは、すでに実験により明らかにされている<sup>9)</sup>。シランカップリング剤は、分子中に 2 個以上の反応基、アルコキシ基を持つ有機ケイ素単量体である。金属表面をシランカップリング剤で処理し、100°C 前後に加熱すると、アルコキシ基が金属表面の水酸基と脱ア

ルコール反応を起こして結合し、金属表面にアルキル基を付与することができる。これは言うまでもなく金属表面の低エネルギー化であり、そこに PE ゲルを塗布すれば、アルキル基と PE 分子間の相互作用により、強力な PE との接着性を生み出すことができる。

そこで本研究では、金属に対するカップリング剤の処理条件と、金属表面の濡れ特性、ならびに接着強度との関係について検討を試みた。

### 2. 実験試料および方法

#### 2.1 銅板と表面処理

金属片としては銅板を用いた。使用した銅板は、株式会社ニカラ Cu-113518、純度99.9%、厚さ1mmのものである。これを10×60mmに切断、研磨紙で研磨した後、アルミナ懸濁液で鏡面仕上げ、トリクロロエチレン中で30分間超音波洗浄した。これを窒素雰囲気中でトリクロロエチレンから引き上げ、以下のように調製したシランカップリング剤に、室温で2時間浸漬して表面処理した。その後同様に窒素雰囲気中で引き上げ、2時間110°Cで加熱、放冷後デシケータ中に保管したものを、濡れ特性、即ち水滴に対する接触角測定に用いた。

##### 2.1.2 研磨紙および研磨剤

耐水研磨紙1500番 (丸山工業株式会社)、およびアルミナ懸濁液100番 (粒度0.1ミクロン) (丸山工業株式会社) を使用。

##### 2.1.3 トリクロロエチレン

和光純薬工業株式会社試薬一級品をそのまま使用。

#### 2.2 シランカップリング剤

シランカップリング剤としては、電気化学工業株式会社より提供された、ジヘキシルジエトキシシラン (C。

\* 教職教養科 化学第1研究室

\*\* 信州大学繊維学部

$\text{H}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$  をそのまま用いた (以下これを DHDES と略記する)。これを  $0.2 \sim 6.0 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$  の範囲内で種々の濃度のメタノール溶液として実験に供した。この DHDES の有する 2 個のエトキシ基は、加熱により金属表面に局在する水酸基と脱アルコール反応を起こし、シラノール基 ( $\text{SiOH}$ ) となり、シラノール化合物を生成する。これがさらに脱水縮合反応によりオリゴマー化され、金属表面に吸着された後、加熱により共有結合が生成されると考えられる (図 1)。

2.2.2 メタノール

和光純薬工業株式会社試薬一級品

2.3 接触角の測定

上述のように表面処理した銅板は、トリクロロエチレン中で30分間超音波洗浄し、濡れ特性、即ち水滴 (蒸留水) に対する接触角の測定に使用した。接触角の測定装置は、協和界面化学株式会社の FACE 接触角計 CA-DT・A 型で、液滴形状法によるものである (直読式に考案されたもの)。本装置の測定原理を図 2 および 3 に示す。

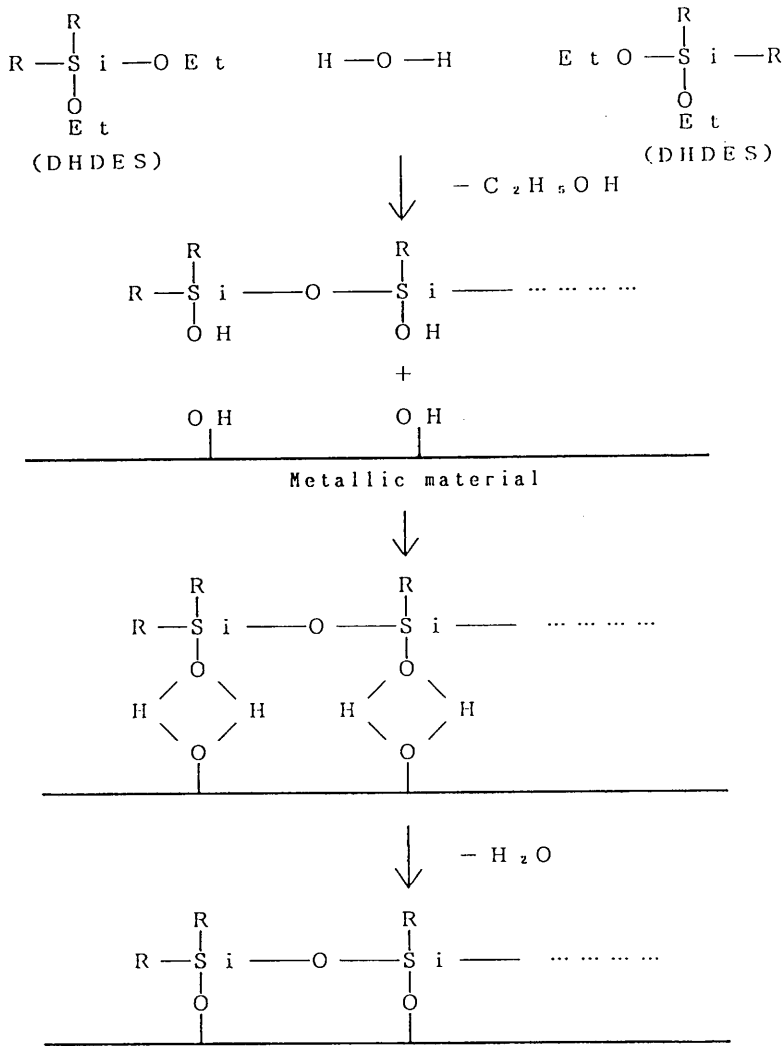


図 1 DHDES による金属表面処理

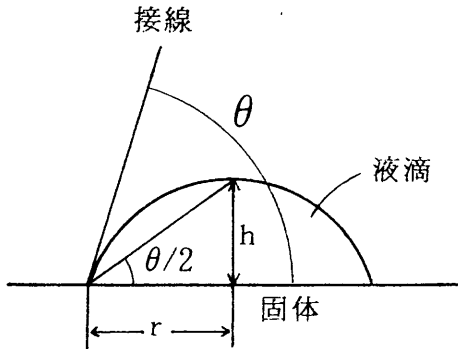


図2 液滴形状法による接触角測定 ( $\theta = 2 \tan^{-1}h/r$ )

### 3. 実験結果

種々の濃度の DHDES メタノール溶液で表面処理した銅板の、水滴に対する接触角と、DHDES 濃度との関係について得られた結果を図4に示す。図4より、接触角は DHDES 濃度と共に急に増大し、 $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol} / \ell$  付近で極大となり、銅板の表面が最も疎水的になることが明らかである。その後は濃度と共に低下するが、 $2.0 \times 10^{-2} \text{ mol} / \ell$  付近で一たん変化が停滞し、 $4.0 \times 10^{-2} \text{ mol} / \ell$  付近で再びわずかに増大、第2の極大を示すという関係を得た。

### 4. 考察

はじめにも述べたように、金属表面をシランカップリング剤で処理すると、PEゲルによる金属とPEとの高強度の接着が実現できる。これは金属表面にある水酸基とカップリング剤のアルコキシ基が結合し、その結果金属表面に付与されたアルキル基とPE分子間の相互作用が行われ、PEとの接着を高強度のものにするためであると思われる。

図5は、藤松、黒岩ら<sup>5) 6)</sup>がDHDESを用いて行った銅板とPEとの接着実験の結果である。図5によると、DHDES濃度 $1.4 \times 10^{-2} \text{ mol} / \ell$ までに接着強度は急激に増大し、単位面積当たり約50kgの値を示すことがわかる。しかしそれ以上に濃度を上げると、 $6.0 \times 10^{-2} \text{ mol} / \ell$ で単位面積当たり5kgまで低下し、さらに高い濃度で強度は再び僅かに増大して第2の極大を示す。 $1.4 \times 10^{-2} \text{ mol} / \ell$ のDHDES濃度で接着強度が最大値になるのは、こ

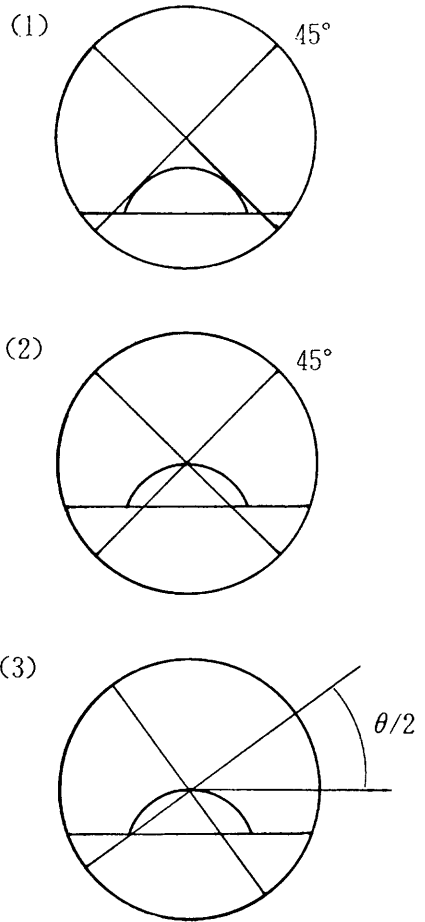


図3 接触角の測定原理

(1)可動十字リングを回して $45^\circ$ に合わせ、これに液滴が接するか、液滴と固体面との接点が $45^\circ$ 線にのるようにする(左右対称)(2)この位置より液滴の像を垂直に上げれば、作図的に液滴の頂点がわかる(3)頂点と液滴と固体面との接点(左側)を結び、角度 $\theta/2$ を直読する

の濃度でDHDESの単分子層が銅板表面に形成され、ヘキシル基が表面をおおい疎水化するためと思われる。またこの濃度以上になると接着強度が急激に低下するのは、金属表面にDHDESの二分子吸着層が形成され、それがヘキシル基同士の相互作用によるため、今度はエトキシ基が表面をおおうので、疎水化が損われる結果と推論される。

図4では図5と同様の銅板を用い、種々の濃度のDHDESメタノール溶液で表面処理した金属表面の濡れ特

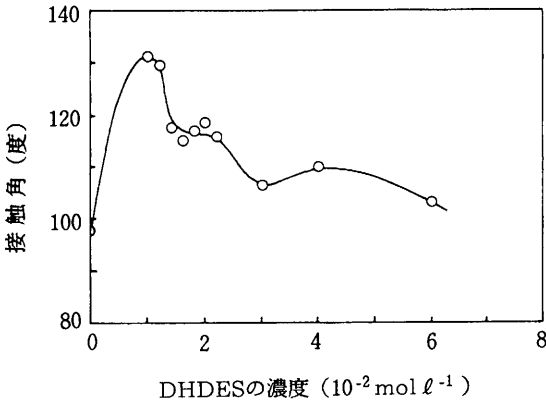


図4 DHDESの濃度と接触角との関係

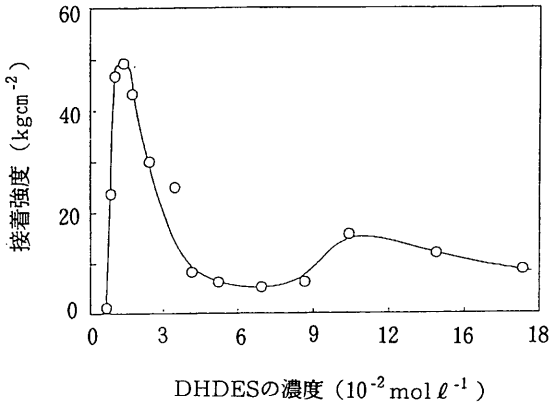


図5 DHDESの濃度と金属(銅)とPEとの接着強度との関係

性、即ち低エネルギー化(疎水化)の尺度として、水に対する接触角を測定し、図のような結果を得たわけである。図4を見ると、DHDESの濃度 $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ 付近で接触角が最大になり(疎水化)、さらに濃度を増大すると、接触角が急に低下するという結果は、正に上述の考えを裏付けるものとして注目される。ただし、DHDESの濃度が $2.0 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ 付近で接触角の低下が一たん停滞するのは、DHDESの単分子層上にさらに二分子吸着するDHDES分子のエトキシ基の、微妙な配向の変化の反映と思われる。また、さらに濃度の高いところで接触角および接着強度が共に僅かに増大して、第2の極大を示すのは、三分子あるいはそれ以上の多分子吸着層が形成され、金属表面の疎水化が若干回復されることによる現象と推察されるが、何れも詳細は今後の研究にまたねばならない(図4と図5で、それぞれの値の変化に対応するDHDES濃度に多少のずれがみられるのは、接着強度実験と接触角の実験で、使用したDHDESの溶媒が互に異なることによると思われる。接着強度実験では、メタノール：蒸留水=4：1の混合溶媒が用いられている)。

以上接着強度実験と接触角測定の結果から、DHDESで処理した後の金属表面の濡れ特性が、PEゲルを用いたPEとの接着性に深い関係があり、接触角の値が大きいほど、つまり濡れ性が小さいほど接着強度が大となることが明らかにされた。濡れ性が小さくなることは、DHDES(シランカップリング剤)処理によって金属表面にヘキシル基(アルキル基)が付与され、金属表面が低エネルギー化したことを意味する。したがって本実験によって、

- (1) 金属表面にDHDES(シランカップリング剤)の単分子吸着層が形成される濃度で、接着強度が最も大となること。
- (2) この濃度以上になると、二分子ないしは多分子吸着層が形成されて、接着強度はかえって低下することが確認された。

#### 謝 辞

本実験は、金属表面処理後直ちに接着強度および接触角測定をしなくてはならない関係上、大部分は栄養学科宮沢富美が信州大学繊維学部精密素材工学科界面制御学研究室で行なった。お世話になった小笠原教授に深甚なる謝意を表する、と共に熱心に実験を遂行した宮沢富美に感謝したい。

#### 文 献

- 1) H. Matsuda, H. Fujimatsu, M. Imaizumi and S. Kuroiwa: *Polym. J.* 13, 807 (1981)
- 2) H. Matsuda, M. Imaizumi, H. Fujimatsu and S. Kuroiwa: *Polym. J.* 16, 151 (1984)
- 3) H. Fujimatsu and S. Kuroiwa: *Colloid & Polymer Sci.*, 265, 747 (1987)
- 4) H. Fujimatsu, S. Ogasawara, N. Satoh, K. Komori and S. Kuroiwa: *Colloid Polym. Sci.*, 267, 500 (1989)
- 5) 黒岩茂隆, 藤松 仁: 国際スキー科学技術研究会, 24, 44 (1991)
- 6) 瀧本恭史: 信州大学繊維学部精密素材工学科学士論文 (1992)