

(財)日本塗料検査協会 技術開発部  
技術顧問 岩井 弘

付着の良し悪しを左右する支配要因として、①被塗面の性状（材質・表面粗さ・清浄の程度など）②樹脂の分子量や極性基の種類とその濃度 ③塗膜形成過程の残留応力の大小 ④塗装環境（温度・湿度・塩分・水分の有無など）等が一般に挙げられている。

これら付着の支配要因を制御し、期待される付着力を発現させるには、付着のしくみについて理解しておくことが必要である。以下に付着を考えるにあたり基本となるバックグラウンドについて、その概要を述べる。

### 1. 付着強さ

ところで、一般に付着試験に於いて測定されている力は、付着力ではなく付着強さである。付着強さと付着力との関係は下記のように示すことが出来る。

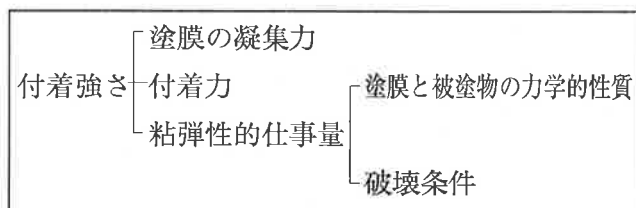


図1 付着強さの意味

図から判るように付着強さは、塗膜の凝集力、付着力および粘弾性的仕事量の総和とすることができる。

### 2. 付着のしくみ

付着のしくみについて、これまで紹介されている諸説を記述する。

#### 2.1 投錨説

錨のように塗料が被塗物の深い細隙に根を下ろすことで、特殊な場合にしか適用できず、第一義的な付着機構と考えることは出来ない。

#### 2.2 界面化学的理論

##### ①塗料が被塗物をぬらすこと

Harkinsは液体の被塗物表面に於ける初期のひろがり係数Sを次式で表した。

$S = \gamma_s - (\gamma_L + \gamma_{SL})$   $\gamma_s$ は固体の表面張力、 $\gamma_L$ は液体の表面張力、 $\gamma_{SL}$ は固/液界面の界面張力を表す。液

体と固体の接触角を $\theta$ とすると

$$\gamma_s = \gamma_{SL} + \gamma_L \cos \theta \text{ となる。}$$

$S > 0$ であれば液体は広がる方向に進み被塗物に対するぬれが良いことになる。

また、ぬれの仕事は

$$W_i = \gamma_L \cos \theta = \gamma_s - \gamma_{SL}$$

で表わされ、この式の右辺は固体表面を液体でぬらすことによる表面自由エネルギーの減少を表わしていることになり、 $\gamma_s - \gamma_{SL}$ の値は大きい方が、表面はぬれやすいことになる。

##### ②付着の仕事が最大になること

付着の仕事 $W_a$ は単位面積当たりの固体表面から液体を引き離し、新しい表面( $\gamma_s$ と $\gamma_L$ )を作り出す仕事に相当するから、

$$W_a = \gamma_s + \gamma_L - \gamma_{SL} = \gamma_L (1 + \cos \theta)$$

になる。付着にとって、 $W_a$ の値が大きいことが望ましく、接触角 $\theta$ は $0^\circ \leq \theta \leq 180^\circ$ の範囲にあるので、 $0^\circ$ に近いほど良いことになる。

##### ③界面張力が最小になること

ぬれの仕事、付着の仕事ともに最大にもって行くには $\gamma_{SL}$ が最小になれば良いことが判る。

### 2.3 SP理論

熱力学的理論から導かれたものである。異種塗膜間の付着に於いて、相溶性の有無が重要な因子であることは良く知られている。要するに似たもの同士は良く混ざると言われるが、その判断基準のパラメーターが溶解性パラメーター、即ち、SP値である。溶解性パラメーターは凝集エネルギー密度の平方根で表される。

$$\delta = \sqrt{E/V}$$

$V$ : 分子容  $E$ : モル蒸発熱  $v$ : 体積分率

また、混合のエンタルピー変化は

$$\Delta H = V (\delta_1 - \delta_2)^2 v_1 v_2$$

で表され、 $\Delta H$ は常に正で、 $\delta$ が近いもの同士の場合には $\Delta H$ は小さくなり混合しやすくなることが判る。両相の溶解性パラメーターが等しいときに、付着が最大になる。

## 2.4 拡散理論

ポリマー同士の付着の場合、界面を超えた分子の拡散が起こり、付着は平面現象でなく、ある深さを有する体積現象であるという考え方である。

## 2.5 レオロジー理論

付着強さの速度依存性や、温度による変化を説明するためのものであり、使用環境に応じて、どのような粘弾性を有する材料を使用するのが適切かなどを決める上で重要である。一般に剥離エネルギーは下記の関係式で表現され、粘弾性特性によるエネルギー損失が大きく関与していることが判る。

$$G (\text{剥離エネルギー}) = \Phi (R \cdot AT) W_i$$

R: 剥離速度

AT: 温度-速度重ね合わせの移動係数

$\Phi (R \cdot AT)$ : 温度、速度に依存する粘弾性  
変形エネルギー損失

$W_i$ : 界面の結合エネルギー

## 2.6 分子間相互作用力

分子間相互作用にはファンデルワールス力、水素結合および共有結合があり、ポリマーの極性基が被塗物の表面に存在する極性基に接近し、その距離が数Åに達すると、ファンデルワールス力または水素結合力が働いて吸着平衡に達し、付着力を発揮する。分子間力の相対的大きさは、おおよそ、ファンデルワールス力 (1) ≪ 水素結合 (10) ≪ 共有結合 (100) と見積もられている。

近年、J.C.Bolgerは金属酸化物表面と有機物との付着現象を酸塩基相互作用としてとらえた接着理論を提案している。Fowkesは無機物表面とポリマーの相互作用は、酸-塩基相互作用が重要であることを次式の形式で示した。通常、金属表面は金属酸化物でおおわれており、酸化物の一部は加水分解を受けて水酸基 (-MOH) となっている。しかも、この-MOHは酸としても塩基としても作用する。

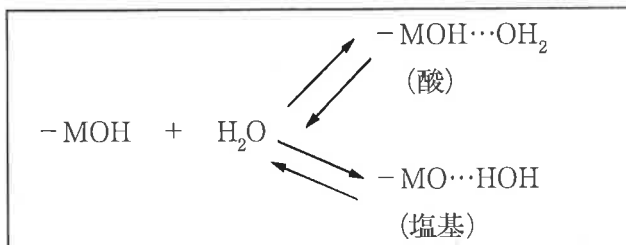
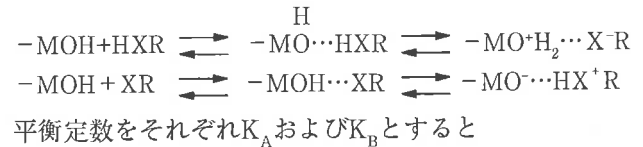


図2 金属酸化物表面の酸・塩基状態

-MOHの酸性、塩基性はゼータ電位が0になる点のpH (IEPS: Isoelectric Point of the Surface: 等電点)を測定し、IEPSが低いと酸性表面、高いと塩基性表面とされている。

今、有機酸をHXR、有機塩基をXRと表示すれば、



$$K_A = \frac{[\text{MOH}^2] [\text{XR}]}{[\text{MOH}] [\text{HXR}]}$$

$$K_B = \frac{[\text{MO}^-] [\text{HXR}^+]}{[\text{MOH}] [\text{XR}]}$$

$\log K_A \equiv \Delta_A$ 、 $\log K_B \equiv \Delta_B$ とし、IEPSと $pK_A$ および $pK_B$ との関係を求めると

$$\Delta_A = \text{IEPS} - pK_A \quad \Delta_B = pK_B - \text{IEPS}$$

で表示できる。

## 2.7 WBL理論

二層の界面で純粋に起きる接着破壊は存在しない。接着破壊に見えても、接着界面に弱い層 (Weak boundary layer) が存在するため、この弱い境界層の凝集破壊を評価しているにすぎないと言う見方であり、この弱い層を除去するかあるいは強化すれば接着は強くなるという考え方である。

Weak boundary layerは例えば、次のようなものである。

- ① 不十分なぬれの結果、界面にトラップされた空気層
- ② 被塗物表面に残存する防錆油、吸着物、汚染物
- ③ ブリードアウトして来る低分子物質
- ④ 界面の劣化により生成する酸化物層、水和物層など

## 3 付着障害

付着強さを向上させるには、付着の障害となる因子を知っておくことが必要である。

### 3.1 付着活性点の減少

油脂・汚れ・水分・レイタンス層・粉などは被塗面の付着活性点 (例えば、極性基) に吸着され、塗料の付着を妨害する。これを防止するには、被塗面の洗浄・表面処理などによって付着活性点の減少を防ぎ、付着力を向上させることが必要である。

### 3.2 ポリマーの極性基相互間の吸着

隣接するポリマーの極性基同士または同一分子内の極性基が相互にリンク状に引っ張り合うことによって、被塗物の極性基との結合のチャンスがそれだけ失なわれ付着力が低下する。

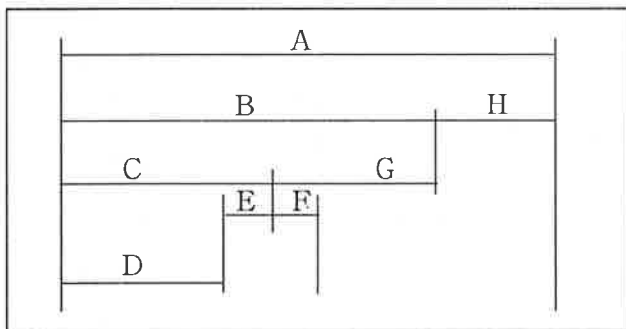
### 3.3 塗膜の内部応力

塗料はその乾燥過程で、体積は収縮する。このため乾燥した塗膜に内部応力が発生するが、この内部応力が付着力より小さい時は塗膜は付着し、付着力を超えると塗膜は剥離する。内部応力は $T_g$ 以上の温度領域におけるエネルギー弾性に基くもので、内部ひずみ $\epsilon$ に比例し、弾性率 $E$ に影響される。

$$P = E \cdot \epsilon$$

一般に塗膜の $T_g$ およびヤング率が高いほど収縮応力は大きく、残留溶剤が多く、可塑剤による可塑化効果が大きいほど、応力緩和しやすいので内部応力は小さくなる。

付着に関与する因子間の関係を次に示す。



注) 出典：高橋勇蔵 理工出版 応用塗料工学 p223 1988

図3 付着に関与する因子間の関係

- A: 分子間に基く最大付着強さ
- B: ぬれによって生じる固有の付着強さ
- C: 残留付着強さ
- D: 実測の付着強さ
- E: 測定法の欠陥に基く実測されない内部応力
- F: 同じ原因による内部応力の減少効果
- G: 内部応力による減少
- H: 不完全ぬれによる減少

## 4 付着性の向上

付着性の向上を図るために一般によく行なわれて方法は脱脂、表面研磨、表面処理、エッチング、陽極酸化およびプライマー塗装などがある。これらはいずれもWBL

を除去し付着性の向上を意図したものである。

### 4.1 WBL (界面脆弱層) の除去

#### 1) 脱脂

##### ①乳化性溶剤洗浄

防錆油等の汚れは一般に石油系炭化水素、芳香族系炭化水素、塩素系炭化水素、例えば、トルエン、キシレン、ソルベントナフサ、ガソリン、トリクロロエチレンなどに浸漬すれば良く混合するので、通常、界面活性剤とアルカリビルダーを混合し、エマルジョンとし、乳化溶液にして洗浄すれば除去可能である。

##### ②溶剤蒸気脱脂

トリクロロエチレンのような塩素系溶剤を用いて行なう蒸気洗浄方式である。

##### ③アルカリ洗浄

アルカリ洗浄剤を水に溶かし、高温に加熱しこの中へ浸漬して脱脂する。除去後、十分な水洗が必要である。

##### ④電解脱脂

両極で発生するガスによる物理的作用による脱脂方式である。アルカリ洗浄水が電気分解されると陽極から酸素が、陰極から水素が発生する。このガスが激しい攪拌を与えたと同様の効果を及ぼす。

一般に非鉄金属は陰極電解脱脂を、鉄類は水素脆性を避け陽極電解脱脂が行なわれる。

#### 2) 表面処理

##### ①金属の表面研磨とエッチング

スチールをサンドブラストまたはサンディングすると、表面に凹凸が出来て有効な付着表面積が増大し、付着性は向上する。しかし、表面研磨のみでは十分とは言えず表面の汚れや吸着水分の除去と合わせて処理することが必要である。

つぎに表面粗さが必ずしも、付着性に寄与しない場合もあり得ることを示す。

Wenzelによれば接触角は表面粗度によって変わり、roughness factorを $r$ とすれば

$$r = \frac{\text{真の表面積}}{\text{見掛けの表面積}} = \frac{\cos \theta}{\cos \theta_0}$$

で表示できるとしている。

$\theta_0$  : 理想平滑面に於ける接触角

$\theta$  : 通常の凹凸のある表面での接触角

表面に凹凸があれば、 $r > 1$ となるから、 $\cos \theta_0$  が正の領域 ( $0^\circ < \theta_0 < 90^\circ$ ) の範囲では  $\cos \theta > \cos \theta_0$

で、 $\theta < \theta_0$  となり、表面粗さが大きいほど濡れやすく、付着に有利となるが、 $\theta$  が  $90^\circ < \theta < 180^\circ$  の範囲では、逆に  $\theta_0 < \theta$  となり、濡れが悪い塗料の場合、表面を研磨し粗くすることは逆効果になる。

表1に鋼板への各種表面処理と表面粗さおよび付着強さをまとめて示した。

なお、磷酸亜鉛、磷酸鉄処理などの工業塗装を前提にした金属表面処理については本稿では触れない。

## ②プラスチックの表面処理

プラスチックへ塗装を行なう場合の前処理としては、表面の清掃あるいは研磨、塩酸水溶液やりん酸水溶液などによる薬品処理、カップリング剤処理、モノマー/ポリマーコーティング、コロナ放電、プラズマ処理、紫外線照射処理、ガス炎処理などの乾式処理などが行なわれている。

これらの表面処理により、表面は極性化（極生基の導入）、表面粗化、多孔化され付着性は向上する。表2にプラスチックへの各種表面処理方法をまとめて示した。

## 4.2 極性基と分子量および溶剤の影響

### ①極性基の影響

塗料では付着性を向上させるため、OH基、COOH基、 $>C=O$ 基、RCONH基、2重結合などの極性基を導入することが多い。

また、一般に高分子は異なる分子量の混合体であり、低分子量成分による濡れの効果と高分子量成分による凝集力効果のバランスで付着強さを確保している。分子量が小さ過ぎると凝集破壊が生じ易く、大き過ぎると被塗物に濡れ難くなる。さらに応力緩和が困難になり付着強さは低下する。

塗膜に可塑剤を添加すると、内部応力が緩和し易くなること、高分子の極性基が被塗物表面に配向し易くなることなどにより、付着性は向上する傾向を示す。

常温乾燥形の塗料では、溶解力の乏しいシンナーが使用された場合、付着性は悪くなる。希釈塗料中の高分子のコンフォメーションによると思われる。また、溶剤の蒸発速度が大きいと乾燥過程での内部応力が大きくなり付着性は劣ってくる。多層系塗膜の場合、上塗りの溶剤の溶解力が強く、下塗り塗膜を膨潤させるような場合、下塗り塗膜の付着性低下を引き起こし易い。

### 4.3 塗装時の湿度の影響

高湿度下で塗装され乾燥された場合、付着障害を来す

ケースが多い。塗装時に於ける温度や湿度の適否には注意する必要がある。高湿度環境で塗装された場合、付着界面に水分の凝集が起こることや付着に有効な活性点が水分に占有される結果として付着性が損なわれる。

コンクリート基材を対象に、エポキシウレタン系塗料の塗装環境条件の付着性への影響を調査するため、以下の条件で試験体の作成を行なった。

- ①標準状態：温度20℃、湿度65%RHの環境で塗装し乾燥する。
- ②結露状態：試験体を温度10℃の環境に4時間冷却した後、温度20℃、湿度65%RHの室に移し直ちに塗装し乾燥する。
- ③低温状態：温度10℃、湿度65%RHの環境で塗装し乾燥する。

図4はその結果をグラフにしたものであるが、温度の影響より素地表面の結露の方が付着性の低下に影響していることが判る。

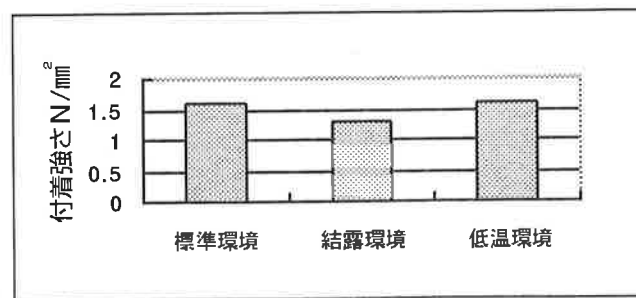


図4 塗装環境の付着性への影響

## 5. まとめ

「塗膜の付着性」は、塗膜に要求される機能の中でも重要な機能であり、試験結果を正しく解釈する上からも、付着性に関する諸因子について総括的な知識を持っていることが必要と考え、ここに記述した。参考にさせていただければ幸いである。

表1 各種表面処理と表面粗さおよび付着強さ

表面処理方法	エポン828の 接触角 (度)	引っ張りせん 断強さ (PSI)	表面あらさ (マイクロインチ)
1.未処理	77.0	500	10-15
2.トリクレン洗浄	42.0	1940	10-15
3.超音波洗浄 (5分)	35.0	2140	10-15
4.クロム酸処理 (PH0.6~0.8)	42.0	1960	10-20
5.クロム酸処理 (PH<0.1)	38.0	2170	10-20
6.塩酸処理 (1分)	38.0	2008	10-20
7.塩酸処理 (3.5分)	37.0	2128	10-20
8.塩酸処理 (7.5分)	35.0	2215	10-20
9.硝酸処理 (1秒)	38.0	2230	10-20
10.硝酸処理 (5秒)	35.0	2500	10-20
11.硫酸_クロム酸処理 (0.5分)	34.0	2060	25-30
12.硫酸_クロム酸処理 (2.0分)	34.0	2020	40-60
13.硫酸_クロム酸処理 (5.0分)	34.0	2100	60-70
14.フッ化水素酸処理 (1分)	29.0	2170	10-15
15.フッ化水素酸処理 (2.5分)	29.0	2240	10-15
16.アルカリエッチング	36.0	2320	10-20
17.グリットブラスト	36.0	2435	80-100
18.#180エメリー研磨	44.0	2090	10-15
19.パフ	44.0	2000	10-15
20.サイザル麻パフ	42.0	2000	5

注) 被塗物: 銅板、M.Levin,G.Ilkka,P.Weis, Adhesives Age Vol.7 24(1964)

表2 プラスチックの表面処理

	処理方式	内容と効果
化学的 処理	薬品処理 (湿)	各種薬品に浸漬し、目的の極性基を表面に導入する。 エッチング効果によって表面に多孔性構造を形成する。
	溶剤処理 (湿)	溶剤に浸漬するか、スプレー等で、汚染物質あるいは低分子成分を除去する。 溶剤による表面膨潤効果。
	カップリング剤処理 (湿)	シラン系、チタン系、クロム系カップリング剤、シリルパーオキサイド 溶液に浸漬し、これらの層を表面に形成させる
	モノマー、ポリマーコーティング (湿)	モノマー吸着層の重合、ポリマーコーティング層の形成、プライマーとしての利用
	表面グラフト化 (湿、乾)	グラフト化前に表面を活性化し、液相あるいは気相グラフト化する方法、
	電気化学的処理 (湿)	電解液中で還元処理を行なう。
物理的 処理	紫外線照射処理 (乾)	表面に紫外線を照射して、酸素を含む官能基、二重結合の生成。
	プラズマ接触処理 (乾)	グロー放電、コロナ放電によりプラズマを発生させ表面に官能基を作る。
	火炎処理 (乾)	酸化炎による表面の酸化。
	プラズマ重合処理 (乾)	プラズマ状態のキャリアガス中にモノマーを入れ、励起して重合膜を作る。
	イオンビーム処理 (乾)	イオンを加速して表面に当て、表面を多孔化する。
	エキシマレーザー処理 (乾)	エキシマレーザーを照射し、表面の化学構造を変えたり、表面粗さを制御する。
	機械的処理 (湿・乾)	メカノケミカル効果による表面活性化、表面粗化。

注) 表面処理対策Q&A1000 編集委員会編 (1998)、表面処理対策Q&A 1000,(株)産業技術サービスセンター、pp.680