(日本化学会誌, 1976, (1), p. 180~184)

アイソタクチックポリプロピレンの接着強さにおよぼす ジカルボン酸存在下の加熱空気表面処理の影響

(1975 年 3 月 26 日 受理)

新保 正樹・喜田村 哲二・木 田 宏*

ポリプロピレンを加熱空気によって表面処理するにあたって、あらかじめポリプロピレンに有機ジカルボン酸を添加すると、加熱空気による表面酸化が促進され、接着強さが向上した。

この過程でメチレン鎖のくり返し数(n)が0~8の有機ジカルボン酸を添加し、その処理効果を調べた結果、 n :2~4の間ではく離強さが最大となることを認めた。またこの領域で球晶直径は最小、X線散乱による(040)面の反射強度は最大となった。

1 緒 言

既報¹⁾ではポリオレフィンの加熱空気による表面処理とその機構を調べ、ポリオレフィンに含窒素錯化合物を添加するとその表面処理効果がいちじるしく促進されることを明らかにした。

本報では加熱空気による表面処理にさいして、有機ジカルボン酸の添加がその処理作用をいちじるしく促進するばかりでなく、ポリプロピレンの結晶性にいちじるしい影響を与え、表面処理効果と結晶性および有機ジカルボン酸の化学構造との間により相関があることが明らかとなったので以下報告する。

2 実 験

2.1 試 料

試料ポリプロピレンはすべて既報¹⁾²⁾と同一のアイソタクチックポリプロピレン(以下IPPと略記する)を用いた。その密度、分子量、分岐度および結晶度は既報¹⁾に示した。添加した有機脂肪酸は、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、マレイン酸、テレフタル酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸およびアジピン酸ナトリウム、コハク酸ナトリウムで、いずれも試薬一級品を用いた。

表面処理後の接着も既報¹⁾²⁾と同じエポキシポリアミド接着剤を用い、被着体も既報¹⁾²⁾と同一の鋼板(SPCC-SD, 新日鉄)を用いた。接触角や臨界面張力の測定に用いた溶剤もすべて既報¹⁾²⁾と同一とした。

2.2 測 定

IPP表面処理法も既報¹⁾と同じライスター熱風機により2×40 mmのノズルから600°Cの加熱空気をあてた。表面処理後のIPPの極性基の検出は回折格子型赤外分光光度計によった¹⁾²⁾。密度^{3)~5)}、結晶度^{3)~5)}、臨界面張力 γ_c ²⁾⁶⁾、接着強さの測定法

のほか、試料への有機ジカルボン酸の混練方法、試料の接着方法いずれも既報¹⁾と同一である。

X線散乱はガイガーフレックス2011X線回折装置(理学電気製)を用い、30 kV, 10 mA, カウント数 2000 Hz で測定した。

3 結果および考察

3.1 ポリプロピレンの表面処理によるく離強さの変化

既報¹⁾ではポリオレフィンの加熱空気による表面処理にあたり、種々な含窒素錯化合物を添加すると、その表面処理効果がいちじるしく促進されることを明らかにした。

本報ではこの錯化合物のかわりに構造を異にする有機ジカルボン酸を添加すると、IPPの表面処理がいちじるしく促進されることが認められた。これらジカルボン酸の構造と処理後IPPのはく離強さ、臨界面張力との関係を調べた。

図1にメチレン鎖の長さを異にする α,ω -ジカルボン酸($\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$) 6種($n=0, 1, 2, 3, 4, 7$)を添加したIPPと、アニールしたIPPを加熱空気処理したもののはく離強さを示した。

図のようにコハク酸($n=2$)、グルタル酸($n=3$)およびアジピン酸($n=4$)の添加はいずれも表面処理効果を強めるが、そのほかのものとアニールしたIPPは表面処理の効果は弱い。

図2にはコハク酸($n=2$)およびアジピン酸($n=4$)添加物と、アニールおよび急冷したIPPの臨界面張力 γ_c ²⁾⁶⁾を示した。図のようにコハク酸およびアジピン酸添加物は γ_c も大きく、急冷した試料がこれにつぎ、アニールして結晶を生長させたものの γ_c がもっとも小さい。

これらの結果は図1に示したはく離強さと定性的には相関があるといえよう。

3.2 添加物による結晶状態の変化

IPPに適当な構造をもつ有機ジカルボン酸を添加すると、加熱空気による表面処理効果をいちじるしく促進する。この間における結晶状態の変化を偏光顕微鏡によって追跡した。

6) W. A. Zisman, "Contact Angle, Wettability and Adhesion", 1, (1964).

* 関西大学工学部, 564 吹田市千里山東

1) 新保正樹, 水本康博, 喜田村哲二, 高分子論文集, 投稿中.
2) 新保正樹, 小林俊夫, 高分子化学, 28, 604(1971).
3) F. P. Price, *J. Chem. Phys.*, 19, 937(1951).
4) J. B. Nichols, *J. Appl. Phys.*, 25, 840(1954).
5) G. Natta, *Ind. Plast. Mod.*, 10, 40(1958).

Fig. 1 Peel strength of filled IPP under hot air treatment.

- $(\text{CH}_2)_n(\text{COOH})_2$
- ▽ : IPP filled with oxalic acid $n=0$
 - △ : IPP filled with malonic acid $n=1$
 - : IPP filled with succinic acid $n=2$
 - : IPP filled with glutaric acid $n=3$
 - : IPP filled with adipic acid $n=4$
 - : IPP filled with azelaic acid $n=7$
 - : IPP (annealed)
 - +: Adherent failure

Fig. 2 γ_c of filled IPP under hot air treatment

- : IPP filled with succinic acid
- : IPP filled with adipic acid
- : IPP (quenched)
- : IPP (annealed)

すなわちシュウ酸 ($n=0$) (Plate 1-(A)) およびマロン酸 ($n=1$) (球晶状況がほぼ同様であるため写真を省略) 添加物いずれも極度に発達した球晶が認められる。これに対してコハク酸 ($n=2$) (Plate 1-(B)), グルタル酸 ($n=3$) およびアジピン酸 ($n=4$) 添加物 (ともに球晶状態がコハク酸添加物に近いため写真を省略) では球晶はきわめて小さく、その直径もすべて 10μ 以下となった。

これに対してアゼライン酸 ($n=7$) (Plate 1-(C)) 添加物は 30μ 程度の球晶直径をもち、図 2 に示した急冷 IPP と同程度の

(A) IPP filled with 0.5 wt% oxalic acid (Peel strength : 1.5 kg/10 mm)

(B) IPP filled with 0.5 wt% succinic acid (Peel strength : 7 kg/10 mm)

(C) IPP filled with 0.5 wt% azelaic acid (Peel strength : 5.5 kg/10 mm)

Plate 1 Cross section of IPP

球晶が認められた。

IPP にこれらの添加物を加えたものの表面状態をみると、グルタル酸 ($n=3$) (Plate 2-(A)), コハク酸 ($n=2$) およびアジピン酸 ($n=4$) 添加物 (ともにグルタル酸添加物に近い表面を示すため写真を省略) のように、表面は微細な粗面となる。これに対してマロン酸 ($n=1$) (Plate 2-(B)) では丘状の大きな起伏を生じ、その起伏の幅は球晶の直径とほぼ等しい。

以上のように IPP の熱処理物とジカルボン酸添加物について、表面処理後の離れ強さ、結晶状態および表面あらさなどの間に相関が認められたので、はく離強さと球晶直径をジカルボン酸のメチレン鎖数 n に対してプロットして図 3 を得た。図のように $n=2\sim4$ の領域でははく離強さは極大値をとり、球晶直径は極小値をとって両者の間に相関が認められる。

IPP の加熱空気による表面処理もやはり酸化反応であり²⁾、その結果カルボニル基のような極性基の生成が考えられる。しかしこの表面の極性基は ATR のような方法によっては明確に検出することはできない。文献でも ATR を試みたものはあるが、極性基の確認や定量に成功したものは見あたらない。

したがって著者らは既報³⁾のようにポリプロピレンの表面酸化をやや強く行ない、極性基がその内部までおよぶ状態で透過法

(A) IPP filled with 0.5 wt% glutaric acid
(Peel strength : 7 kg/10 mm)

(B) IPP filled with 0.5 wt% malonic acid
(Peel strength : 2 kg/10 mm)

Plate 2 Reflection micrograph of IPP

Fig. 3 Peel strength and spherulite size of IPP filled with 0.5 wt% $(\text{CH}_2)_n(\text{COOH})_2$ ($n=0, 1, 2, 3, 4, 7, 8$)
 $n=0$: Oxalic acid, $n=1$: Malonic acid, $n=2$: Succinic acid, $n=3$: Glutaric acid, $n=4$: Adipic acid, $n=7$: Azelaic acid, $n=8$: Sebacic acid
+: Adherend failure

による赤外吸収スペクトルから極性基を検出する方法を選んだ。

すなわち 2,4-ジニトロフェニルヒドラジンのような試剤により、カルボニル基を有色ジニトロフェニルヒドラゾンとして検出することとした。Plate 3-(A) には溶融後徐冷して球晶を発達させた IPP を、加熱空気処理したのちにヒドラゾンとしたものの断面を示し、Plate 3-(B) にはアジピン酸を添加して同一時間同一処理を行なったものの断面を示した。写真に明らかなように徐冷した IPP の着色層は表面から内部に 10~20 μ およぶが、アジピン酸添加物は 1~2 μ にすぎない。この着色層は有色ジニト

(A) IPP (annealed)
(2,4-Dinitrophenylhydrazone)

(B) IPP filled with adipic acid
(2,4-Dinitrophenylhydrazone)

Plate 3 Cross section of hot air treated IPP

フェニルヒドラゾンを示し、加熱空気によりどの程度 IPP 内部までカルボニル基が生成されたかを示している。

この条件下で透過法によって検出されたカルボニル基の濃度が同程度ならば、徐冷した IPP よりもアジピン酸添加 IPP の方が表面層におけるカルボニル基濃度は高くなるものと考えられ、多少のカルボニル基濃度差がある場合にもこの傾向は維持されるであろう。これにともなって表面のぬれが改善され、接着強さも上昇するものと考えられる。

3.3 X線散乱図との関係

IPP の加熱空気による表面処理と試料の結晶状態との相関がかなり明らかになったので、熱処理後徐冷した IPP と、有機ジカルボン酸添加物の X線散乱図を求めた。各ピークの帰属は Weidinger⁷⁾にしたがった。

造核作用⁸⁾の認め難いシュウ酸、マロン酸 (図 4 (b)), アセライン酸およびセバチン酸はアニールした IPP (図 5 (b)) に近い散乱図を示す。これに対して造核作用の顕著なコハク酸 (図 5 (a)), グルタル酸およびアジピン酸 (図 4 (a)) はいずれも (040) ($2\theta=17^\circ$) の反射ピークの強度がいちじるしく高い。

ここで (040) 面の反射の強さを $2\theta=10^\circ$ と $2\theta=27^\circ$ を結ぶ直線に対する高さで仮定し、その値とはく離強さをプロットして図 6 を得た。図のように α, ω -ジカルボン酸のメチレン鎖の数 $n=0\sim 8$ の領域では $n=2\sim 4$ ではく離強さも (040) 面の強度もともに極大値をとる。しかも $n=0\sim 8$ 領域全部にわたって両者の間にはかなりよい相関がみられる。

つぎに球晶直径と (040) 面の強度を $n=0\sim 8$ の領域プロットし

7) A. Weidinger, *Makromol. Chem.*, 50, 452(1967).

8) H. N. Beck, *J. Appl. Polym. Sci.*, 9, 2131(1965).

Fig. 4 X-ray diffraction scan of IPP
(a) : Filled with adipic acid(0.5 wt%)
(b) : Filled with malonic acid(0.5 wt%)

Fig. 5 X-ray diffraction scan of IPP
(a) : Filled with succinic acid(0.5 wt%)
(b) : Annealed

Fig. 6 Diffracted X-ray intensities and peel strength of IPP filled with 0.5 wt% $(\text{CH}_2)_n(\text{COOH})_2$ ($n=0, 1, 2, 3, 4, 7, 8$).

$n=0$: Oxalic acid, $n=1$: Malonic acid, $n=2$: Succinic acid, $n=3$: Glutaric acid, $n=4$: Adipic acid, $n=7$: Azelaic acid, $n=8$: Sebacic acid
+ : Adherend failure

Fig. 7 Diffracted X-ray intensities and spherulite size of IPP filled with 0.5 wt% $(\text{CH}_2)_n(\text{COOH})_2$ ($n=0, 1, 2, 3, 4, 7, 8$)

$n=0$: Oxalic acid, $n=1$: Malonic acid, $n=2$: Succinic acid, $n=3$: Glutaric acid, $n=4$: Adipic acid, $n=7$: Azelaic acid, $n=8$: Sebacic acid

て図7を得た。図のように $n=2\sim4$ の領域で反射強度は最大となり、球晶直径は最少となった。すなわち添加するジカルボン酸のメチレン鎖の数により球晶の直径や反射強度が支配され、図6の結果では同じ $n=2\sim4$ の領域ではく離強さの極大値が得られている。

3.4 添加物の構造とその作用

加熱空気処理した IPP の接着性や表面のぬれやすさと、多塩基性酸のメチレン鎖数の数および球晶構造などの間には前に述べたような相関が認められた。

表1には添加されたジカルボン酸およびその塩の構造と、生成する球晶の直径を示した。表のようにメチレン鎖のくり返し数 $n=2\sim4$ のものの造核作用がもっとも強く、生成する球晶直径も

Table 1 Structure of nucleating agent and spherulite size of IPP

Nucleating agent	Number of repeated unit	Spherulite size(μ)
Oxalic acid $(\text{COOH})_2$	0	100
Malonic acid $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$	1	100
Succinic acid $(\text{CH}_2)_2(\text{COOH})_2$	2	1~5
Glutaric acid $(\text{CH}_2)_3(\text{COOH})_2$	3	5~10
Adipic acid $(\text{CH}_2)_4(\text{COOH})_2$	4	1~5
Azelaic acid $(\text{CH}_2)_7(\text{COOH})_2$	7	30
Sebacic acid $(\text{CH}_2)_8(\text{COOH})_2$	8	30
Sodium succinate $(\text{CH}_2)_2(\text{COONa})_2$	2	100
Sodium adipate $(\text{CH}_2)_4(\text{COONa})_2$	4	100
Nil (IPP annealed)	—	100

Table 2 Structure of nucleating agent and spherulite size of IPP

Nucleating agent	Spherulite size(μ)
Maleic acid $(\text{CHCOOH})_2$	100
Succinic acid $(\text{CH}_2)_2(\text{COOH})_2$	1~5
Terephthalic acid $\text{HOOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$	100
1,4-Cyclohexanedicarboxylic acid $\text{HOOC}-\text{C}_6\text{H}_{10}-\text{COOH}$	1~5
Nil (IPP annealed)	100

ほとんど 5μ 前後であった。これに対して造核作用の弱い $n:7\sim 8$ のものを添加した場合には球晶直径は 30μ 前後となり、造核作用をもたない $n:0\sim 1$ のものを添加した場合の球晶直径は、いずれも 100μ 前後を示した。

また顕著な造核能をもつコハク酸 ($n=2$) およびアジピン酸 ($n=4$) をナトリウム塩とするとその造核能は失われ、添加物の球晶直径はいずれも 100μ 前後を示した。

つぎにこれらのジカルボン酸に芳香核、脂環核および不飽和結合を導入したと考えられるテレフタル酸、シクロヘキサンジカルボン酸およびマレイン酸の例を表2に示した。

飽和鎖をもつコハク酸 ($n=2$) は強い造核能を示し、球晶直径も 5μ 前後となるが、これに不飽和結合を導入したマレイン酸 ($n=2$) では造核能は失われ、球晶直径も 100μ 前後を示した。

脂環構造をもつ 1,4-シクロヘキサンジカルボン酸では顕著な造核能が現われ、球晶直径も 5μ 前後になるのに対して、脂環骨核を芳香核に置換したテレフタル酸では造核能は消失し、球晶直径も 100μ 前後となった。

4 結 論

ポリプロピレンは加熱空気によってほとんど脆化をとまわずに接着性の改善された処理表面を与える。このさい熱処理または有機ジカルボン酸添加によってその処理効果を促進させることができる。

この促進作用はポリプロピレンの結晶状態と相関をもつ。またポリプロピレンに対して造核能のあるジカルボン酸を与えると微細な球晶を生じ、ポリプロピレン表面も微粗面となる。これに対して造核作用のないジカルボン酸添加物は球晶直径はきわめて大きく、その表面も球晶直径と同程度の大きな突起を生ずる。

これらの変化を通じて加熱空気処理されたポリプロピレンの接着強さ、臨界表面張力、球晶直径、表面状態、極性基生成量およびジカルボン酸の化学構造などの間に相関を見いだすことができた。

Effect of Hot Air Treatment on Bond Strength of Isotactic Polypropylene in the Presence of Dicarboxylic Acid

Masaki SHIMBO, Tetsuji KITAMURA and Hiroshi KIDA

Faculty of Engineering, Kansai University;
Senriyama-higashi, Suita-shi 564 Japan

Isotactic polypropylene was treated with hot air without chain scission, resulting in good bondability.

Organic dicarboxylic acids having 0~8 methylene linkages were added to polypropylene, and subjected the same treatment, resulting in maximum value of peel strength between 2~4.

Under the same conditions, minimum value of the spherulite diameter and maximum value of reflection intensity on (040) surface by X-ray diffraction pattern were also observed.