溶融ポリエチレンのぬれと接着性について*

井 町 正 樹**

On the Wetting and Adhesion of Molten Polyethylene*

by Masaki Imachi**

The kinetics of wetting and adhesion of adherends (base materials) by molten polyethylene in argon gas were investigated. The former were followed by the rate of change of cosin of contact angle and the latter by the increase in peel strength according to heating time.

A summary on the results is shown below:

- (1) It is confirmed that the dependence of wetting of glass, copper and teflon on time and temperature follows a law of time-temperature reduction and the master curves obtained on these adherends almost coincide with each other.
- (2) Wettability is closely related to adhesiveness but the rate of adhesion is considerably greater than the rate of wetting.
- (3) The wettability and adhesiveness of copper adherend are respectably inferior to those of glass adherend, in consideration of the wettability by molten polyethylene and surface energy of both adherends. This is explained by the assumption that the numbers of bonds between polyethylene and adherend on unit interface are smaller in the case of copper than glass.

1. 緒 言

高分子材料やある種の金属は、他の材料と組合せていわゆる複合材料として用いられている。プラスチックとガラス繊維 (FRP) やアルミニウムとアルミナ (SAP) の組合せなどはその代表的な例といえる。このような複合材料の性質を左右する主要な因子の一つに、母相と第2相との間のぬれ、接着性の問題がある。他方、高分子接着剤に金属粉末を分散させた導電性接着剤なども複合材料の一種といえるが、この場合は、接着剤に他の材料を添加することによって、被着材に対するぬれ、接着性がどう変化するかが問題となる。

従来から複合材料そのものの性質については、多くの研究があるが、上に述べたようなぬれ、接着の問題については、いまだ説明すべき点が多く残されている。そこで本研究では、これらの事柄に関連した接着問題に着目し、まず第一段階として、溶融高分子の各種材料に対するぬれ速度および接着速度の測定を主体として、それらの間の関係などについて検討した。

なお引続いて、高分子材料に短繊維や充てん材などを含む場合についても同様の検討を進めたが (昭和49年溶接学会秋季全国大会にて発表)、その結果の一部も参考

にした。

2. 供試材料および実験方法

2.1 溶融ポリエチレンのぬれ

2.1.1 供試材料

供試ポリエチレンとしては、酸化防止剤などの添加剤を含まない低密度ポリエチレン (密度 0.920 g/cm^3 , 溶融温度 114°C) を、一辺が 1.1 mm の立方体 (約 1.2 mg) に切断したものをを用いた。

母板は、ガラス ($25 \times 25 \times 1.3$, 単位 mm); 銅 ($25 \times 25 \times 2.0$), テフロン ($25 \times 25 \times 0.1$) の3種類とした。ガラスはあらかじめ、重クロム酸-硫酸混液に浸漬後蒸留水で洗浄して用い、銅は熱トリクレンで洗浄したのち、2%塩酸に浸漬後水洗して用いた。なお銅については、1000番のエメリー研磨紙で表面を研磨したものも比較のために用いた。テフロンは受入れのままの状態で使用した。

2.1.2 実験方法

内部観察が可能な恒温容器内に、母板を水平に保持させたのち、内部の空気をアルゴンガスと置換し、所定の温度まで加熱する。そこで容器のふたを開いてポリエチレン試料を母板上にすばやくおき、ふたを閉じて再び内部をアルゴンガスと置換する。アルゴンガスの圧力は1気圧とした。

*原稿受付 昭和50年6月6日 (昭和48年度秋季全国大会にて発表)

**正 員 福井大学工学部 Faculty of Engineering, Fukui Univ.

ポリエチレンは、約25秒以内に溶融状態となり、その後一たん球形に近い形をとったのち、しだいに母板上をぬらしてゆくのでその過程を定量的に測定した。ぬれの評価は液滴の接触角の余弦を用いておこなった。すなわち、液滴の高さと母板上での半径を顕微鏡（精度0.001 mm）で測定し、その結果より計算によって接触角を求めた。なお、それに先立って、ぬれの過程では液滴がほぼ完全な球の一部をなしていることを確認している。

2. 2 溶融ポリエチレンの接着性

2. 2. 1 供試材料

ぬれ試験に用いたものと同じ低密度ポリエチレンを、厚さ0.14 mmのフィルムに成形し、母材と同じ寸法に切断して実験に供した。

母材についても、ぬれ試験の場合と同じガラス（80×25×1.3, 単位 mm）および銅（80×25×2.0）を用い、銅は1000番のエメリー研磨紙によって表面を長手方向に研磨した。

2. 2. 2 実験方法

母材上にポリエチレンフィルムを重ね合せ、これを所定の加熱温度に保たれている恒温容器内に挿入する。ここでポリエチレンと母材との界面に気泡の生ずることを防ぐために、容器内を一たん真空にし、ポリエチレンが軟化溶融し始めた時点でアルゴンガスを1気圧まで送入する。以後一定時間保持して溶融ポリエチレンを母材に熱融着させる。試験片挿入後ポリエチレンが溶融するまでの時間を、実験温度130°Cから160°Cまでについて示すと、ガラス母材では3.5分から2分、銅母材では6分から4分であった。また、ポリエチレンが溶融してから実験温度付近（実験温度の95%以内とする）に達するまでは、ガラス母材の場合に2分から3分、銅母材では3分から6.5分を要した。得られた試験片を20°Cの恒温室に24時間保持したのち、180°はく離試験によって接着強度を求めた。なお試験機のグリップ移動速度は50 mm/minとし、したがって試験片は25 mm/minではく離させた。はく離に際しては、母材面のポリエチレンをあらかじめ、端から約15 mmはく離させ、はく離したポリエチレンをはさみ込むように、長さ約100 mmの2枚の粘着テープをはり合せて、これをつかみの部分とした。

3. 実験結果および考察

3. 1 溶融ポリエチレンのぬれ

ガラス、銅、テフロンそれぞれのそれぞれに対する溶融ポリエチレン液滴の接触角 θ の余弦の時間的变化は Fig. 1, Fig. 2, Fig. 3 のごとくである。横軸の時間 t については、 $\theta=90^\circ$ の瞬間を基準 ($t=0$) とした。各曲線は

$t < 1$ の範囲が省略されている。ポリエチレンを母板上においてから $\theta=90^\circ$ にいたるまでの時間は、例えばガラス板上140°Cの場合で32分であった。各図とも温度が高くなるほどぬれ速度が早くなることを示している。母板がガラスの場合 (Fig. 1) と銅の場合 (Fig. 2) とでは、互いによく似た結果が得られている。Fig. 2 は母材の銅表面を塩酸で処理した場合の結果であるが、研磨処理の場合と比較してとくに相異は認められなかった。これらの各図において、それぞれの曲線を縦軸あるいは横軸方向に、適当に移動させると一つの曲線に合成で

Fig. 1 Rate of wetting of molten polyethylene on glass

Fig. 2 Rate of wetting of molten polyethylene on copper

Fig. 3 Rate of wetting of molten polyethylene on teflon

きることを確認することができた。すなわち、これらのぬれ現象においては、温度時間換算法則の成立することが明らかとなった。

すでに、Schonhorn^らはアルミニウム、マイカ、テフロン上でのポリエチレンおよびエチレン-酢酸ビニル共重合体について、また山内^らは各種高分子板上でのエチレン-酢酸ビニル共重合体について、ぬれの過程が温度時間換算法則に当てはまることを示しているが、このような現象はつぎのように説明される。

いま、固体母板、液滴、固液界面の表面張力あるいは界面張力をそれぞれ γ_S , γ_L , γ_{SL} とすれば、ぬれの進行にあずかる力 f は (1) 式で示される。

$$f = \gamma_S - \gamma_{SL} - \gamma_L \cos \theta \quad \dots\dots\dots (1)$$

また、 $\cos \theta$ の時間的変化割合がこの f に比例すると考え、比例定数 K_1 を適当に選べば (2) 式が成立する。

$$f = K_1 \frac{d \cos \theta}{dt} \quad \dots\dots\dots (2)$$

(1) (2) 式より

$$\gamma_S - \gamma_{SL} - \gamma_L \cos \theta = K_1 \frac{d \cos \theta}{dt} \quad \dots\dots\dots (3)$$

ここで、 γ_S , γ_{SL} , γ_L は時間に関係なく一定であると仮定する。

(3) 式を解いて、初期条件を、 $t=0$ にて $\cos \theta = 0$ とすれば、(4) 式が得られる。

$$\cos \theta = \frac{\gamma_S - \gamma_{SL}}{\gamma_L} (1 - e^{-\gamma_L t / K_1}) \quad \dots\dots\dots (4)$$

定常状態 ($t = \infty$) における接触角を θ_∞ とすれば、

$$\cos \theta_\infty = \frac{\gamma_S - \gamma_{SL}}{\gamma_L} \quad \dots\dots\dots (5)$$

したがって (4) 式は (6) 式のごとく示すこともできる。

$$\frac{\cos \theta}{\cos \theta_\infty} = 1 - e^{-\gamma_L t / K_1} \quad \dots\dots\dots (6)$$

種々の温度におけるぬれ曲線が (4) 式または (6) 式を満足するような傾向を有する場合には、それらの曲線を平行移動することによって一つの曲線に合成することができることになる。

Fig. 1~Fig. 3 において、縦軸を $\cos \theta / \cos \theta_\infty$ にとり直し、基準温度を 140°C と定めて、各曲線をこの基準曲線まで平行移動して重ね合せた結果が Fig. 4 である。横軸は換算時間、 a_T は移動係数である。各母材および温度に関する移動係数を Table 1 に示す。なお、 θ_∞ の値としては $t = 3 \times 10^3 \text{ min}$ のときの θ の値を用いた。いずれの母板の場合についても一つの合成曲線が得られており、各合成曲線は母板の種類によってほとんど相違しないことが明らかである。変化の時定数 τ の

Fig. 4 Master curves of $\cos \theta / \cos \theta_\infty$ vs. reduced time t/a_T

Table 1 Shift factors (a_T) obtained from the wetting curves of molten polyethylene

Substrate	Temperature ($^\circ\text{C}$)				
	120	130	140	150	160
Glass	2.27	1.59	1.00	0.76	0.62
Copper	2.33	1.53	1.00	0.60	0.46
Teflon	2.30	1.51	1.00	0.69	0.45

値として、 $\cos \theta / \cos \theta_\infty$ が $0.632 (= 1 - e^{-1})$ に達するに要する時間を求めると $\tau/a_T = 170 \text{ min}$ であった。(6) 式によれば、時定数は K_1/γ_L で与えられるが、時定数が、同じ温度では母板の種類によってあまり変わらないことがわかったので、 K_1 は液滴の物性に関連した量と推定される。ここで、(2) 式の物理的意味を推察すれば、 K_1 は液滴の粘度に強く支配される量と考えられる。

Fig. 5 は、種々の温度における最終的なぬれの状態 $\cos \theta_\infty$ を、各母板について示したものである。温度による影響は各母板ともわずかである。ぬれのよさは、銅、ガラス、テフロンの順になっており、表面張力 (表面エネルギー) の低いテフロン上ではもっともぬれがよいことがわかる。定常状態でのぬれと表面張力との関係

Fig. 5 Equilibrium contact angle of molten polyethylene on various materials at each temperature

は、Young-Duprés の式で与えられ、(5) 式はその変形であるが、一般的には、 r_s が大きいほど $\cos\theta_\infty$ は大きい。そして、清浄な金属や無機質の高融点固体などの高エネルギー表面では、すべての液体が広がるといわれている³⁻⁵⁾。

ここで、Fig. 5 についてみると、ガラスおよび銅は高エネルギー表面を有すると考えられるにもかかわらず、熔融ポリエチレン (140°C において表面張力 $r_L = 27.5$ dyne/cm) は、完全な広がり ($\cos\theta = 1$) を示していないことがわかる。なお、高エネルギー表面に対して完全に広がらない例は、Zisman らによって見出されており、それらは、液体分子が固体面に吸着するかあるいは固体面と反応して低エネルギー表面を形成するためであると説明されている⁶⁾ が、高分子であるポリエチレンにこの説を適用することは困難であろう。

さらに、ガラスと銅について比較すれば、両者の表面張力の点では、熔融状態における銅の表面張力が、ガラスのそれよりも約 4 倍大きい⁷⁾ ことから推察して、固体状態での表面張力も銅の方がガラスよりもかなり大きいと考えてよいと思われる。しかるに熔融ポリエチレンのぬれは、銅に対する方がガラスに対するよりもわずかに良好な程度であって、両者間にそれほど著しい差のないことがわかる。また、のちに述べる接着試験の結果では、ぬれのより良好な銅に対するポリエチレンの接着性が、ガラスに対するよりも、かなり低いという事実が明らかにされている。これらの結果については、界面の状態をつぎのごとく考えることによって説明することができる。

ポリエチレンのような高分子は、熔融状態にあっても、低分子液体に比べると、その分子移動や変形がきわめて抑制されている。よってぬれや接着のとくに初期の段階では、見かけ上、液体ポリエチレンが固体と接しているようでも、微視的には十分に固体と結合していない部分が、分布して存在していると考えられる。また、固体表面に微視的な凹凸などの不均一な要素が存在することもあり得るが、そのことによって、界面での結合状態が一様でない場合が生じる。したがって、ぬれや接着過程での界面においては、結合を生じている部分と結合が不十分な部分とが混在しており、時間の経過とともに、前者の占める割合が増してゆくものと考えることができる。

液滴が、ぬれ・広がりを生じるのは、液滴の外周部で固体に接している部分が、(1) 式で示される力 f を受けるためであるが、これをいいかえれば、外周部が $r_{SL}, r_L \cos\theta$ なる力に抗して固体の表面張力の作用を受けることにほかならない。いま、上で述べたような固液

の結合不十分な部分が存在すれば、そこでは固体から受ける力が当然低い。そこで、固体の真の表面張力を r_s とするとき、液滴が実際に作用を受ける平均の表面張力 (これを見かけの表面張力と呼び r_s' とおく) は、 r_s よりも低い。そして両者が比例関係にあると仮定すれば、

$$r_s' = K_2 r_s \quad \dots\dots\dots (7)$$

とおくことができる。ただし、 $0 \leq K_2 \leq 1$ とする。

ここで、 K_2 は液滴の外周部の状態によって定まる係数であって、外周部の固液界面で上述のような結合部分の増加が進行すれば、 K_2 もそれに応じて変化すると考える。しかし、結合部分の増加にはある時間を要するので、その間に液滴が広がり、その結果外周部が常に継続して一定の状態を維持するような場合には、 K_2 も一定と考えられる。

いま、固液界面での結合部分の増加に要する時間が、次節で述べるごとく接着強度の増加に要する時間に対応するとして、これを時定数として求めるならば、例えば 140°C、ガラス母材の場合では 71 分である。一方、同じ 140°C、ガラス板上のぬれについて、一つの目安として、 $t = 850$ min (ぬれの時定数 τ の 5 倍) をとり、そのときの液滴半径の増加速度を求めてみると 1.1×10^{-4} mm/min となる。この 1.1×10^{-4} mm なる距離は、一般の分子間結合 (二次結合) の場合の結合間距離 $5 \text{ \AA}$ の約 200 倍である。以上のことがらを考慮すれば、液滴外周部よりも内側の、界面において生じる結合部分の増加が外周部に与える影響は、ぬれ過程において、かなりの長期間 (少なくとも 5τ 以上) に至るまで無視でき、その間 K_2 も一定と考えて大きな誤りはないと思われる。このことは、他の実験条件の場合にもあてはまる。

銅とガラスでは、それらの表面張力 r_s に大きな差異があるにもかかわらず、ぬれの過程はほぼ同程度であるという前述の事実は、両固体における見かけの表面張力 r_s' が、ほぼ同程度であるという見方を成立させる。このような解釈が成立するならば、銅に関するぬれの途中および最終の K_2 の値が、ガラスよりも小さいことになる。つまり、このことは、銅での界面結合状態がガラスの場合よりも不完全であることを意味しており、次節で述べるごとく、ポリエチレンの銅に対する接着性が、ガラスよりもきわめて低いという結果を矛盾なく説明することができる。

3. 2 熔融ポリエチレンの接着性

ポリエチレン・フィルムを種々の温度でガラスまたは銅の表面に熱融着させたときの接着強度 (平均破断荷重、ただし上下の区画線はバラツキの範囲を示す) を Fig. 6 に示す。横軸は、ポリエチレンが軟化を始めて

Fig. 6 Relation between adhesive strength and heating time at each temperature

からの保持時間である。ぬれにおいてみられたような温度、時間に対する依存性が接着においても認められ、ぬれと接着の間にはかなりの密接な関係の存在することがわかる。

ここで、曲線のもつ傾向について検討する。

熔融状態のポリエチレンは、分子全体が熱運動をおこなっており、その結果分子が母材と接触して、そこに結合を生じる。接着がこのような経過で進行すると考えれば、前節で述べたごとく、母材表面の凹凸などの不均一性と相まって、接着界面には結合部分と結合不完全な部分が形成されると考えられる。そこで界面を点の集合とみなし、界面が結合点と未結合点のみから成るものと単純化して取扱うことにする。接着の進行過程では、結合点が時間とともに増加してゆくのであるが、これを模式的に示したのが Fig. 7 である。いま、接着を開始して

Fig. 7 Schematic drawing of interface in process of wetting and adhesion

から時間 t のちの、はく離時における任意の破断線上での単位長さに存在する結合点数を N 、 N の最終到達値を N_f とする。 N の時間的変化割合が、未結合点数 ($N_f - N$) に比例すると仮定すれば、(8) 式が成立する。

$$\frac{dN}{dt} = K_3(N_f - N) \quad \dots\dots\dots(8)$$

なお、 K_3 は比例定数である。初期条件として、 $t=0$ のとき $N=0$ 、であることを考慮して(8)式を解けば、(9) 式が得られる。

$$N = N_f(1 - e^{-K_3 t}) \quad \dots\dots\dots(9)$$

接着部が破断する場合の破断個所が、界面であっても、また後に説明する Fig. 7 の点線の部分としても、結合点数 N の増加につれて接着強度も増加すると考えられるので、ここで、接着強度 F は N に比例するものと仮定する。このとき接着強度の最終到達値 F_f は N_f に対応するので、(9) 式より (10) 式が得られる。

$$F = F_f(1 - e^{-K_3 t}) \quad \dots\dots\dots(10)$$

時間の基準を、熔融開始時刻としたとき、実際に接着の始まる時刻は、これよりもいく分遅れる。このことは Fig. 6 から明らかである。そこで遅れ時間を t_0 とすれば、(10) 式は (11) 式のようにかけえられる。

$$F = F_f(1 - e^{-K_3(t-t_0)}) \quad \dots\dots\dots(11)$$

ただし、 $t \geq t_0$ とする。

(11) 式を Fig. 6 の実験結果と対比すれば、かなり良好な一致を示していることが確認された。なお、これらの接着曲線を先に示したぬれ曲線と比較すれば、傾向的によく一致していることがわかる。そこで接着曲線の時定数 ($1/K_3$) を求めてみると、たとえばガラスにおける 140°C の場合では 71 分であって、この値はぬれにおける時定数 (=170 分) に比べるとかなり小さいことが明らかとなった。また、その他の場合について比較しても、同様の傾向が認められた。

ポリエチレンの接着強度を、母材がガラスと銅の場合について比較すれば、Fig. 6 に示されるごとく、銅に対する接着強度はガラスの約半分である。熔融ポリエチレンのぬれについては、ガラスよりもむしろ銅の方が良好であったが、それにもかかわらず銅における接着強度がこのように低いことについては、つぎのごとく説明することができる。

接着強度を論ずる場合には、破壊の生ずる箇所が問題となるが、ここでは、はく離に際してポリエチレンが凝集破壊を生ずることが、はく離後の母材面を電子顕微鏡を用いて観察することで確認された。さらに接着強度の大なるほど、母材側に残るポリエチレンの多いことも明らかにされている。

Photo. 1 Electronmicrographs of replicas of adherends ($\times 50,000$)

- (a) Glass surface before adhesion
- (b) Glass surface after peeling test
- (c) Copper surface before adhesion
- (d) Copper surface after peeling test

Photo. 1, (a)～(d)は、接着前および接着はく離後の母材面の電子顕微鏡写真である。(b)は接着はく離後のガラス母材面、(d)は接着はく離後の銅母材面であって、ともに接着強度は 100 g であった。接着前の状態(a), (c)と比較すれば明らかなごとく、はく離後の母材面にポリエチレンの存在することがわかる。したがって、接着過程が、Fig. 7 のような経過をたどるとき、接着強度が接着時間とともに増加してゆくことをも考慮すれば、はく離時の破壊は、図に記入されている点線の部分、すなわち結合部分のポリエチレンにおいて生じるものと考えられる。ここで、結合部分一点あたりの平均強さは、ガラス、銅いずれの場合も同じであると仮定する。一方、銅におけるポリエチレンの単位面積当りの結合数がガラスの場合よりもかなり少ないと推察されることは、前節のぬれに関する検討の結果において示されている。したがって、このことが、銅に関する接着強度の低い理由として考えられる。

4. 結 言

溶融ポリエチレンの各種固体面に対するぬれと接着性

について、実験的な検討をおこなった。得られた結果を要約すればつぎのごとくである。

(1) 各種供試母板（ガラス、銅、テフロン）に対する溶融ポリエチレンのぬれに関しては、温度—時間換算法則の成立することが確認された。また、得られた合成曲線は、母板の種類にかかわらず、互いにほぼ一致することが明らかになった。

(2) 接着強度—接着時間曲線は、ぬれ曲線と傾向的に一致する。しかし、接着の進行速度は、ぬれ速度よりもかなり大きいことが認められた。

(3) 銅については、銅の表面張力値から予想される溶融ポリエチレンのぬれ、およびぬれから予想される接着性が、ガラスの場合と比較してかなり低いことが明らかにされた。このことに関しては、ぬれまたは接着過程にある固液界面が、微視的な接着結合部分と残りの未結合部分から成ると考え、銅においては、ポリエチレンとの接着結合部分の割合がガラスに比べて低いとみることで説明される。

なお、溶融ポリエチレンが固体化する際に、母材との相互作用によって結晶構造的な面で影影を受けることも

考えられるが、このような界面結晶構造と接着強度との関係については、さらに検討を進める予定である。

本研究の実験については、川島 隆、丸山卓郎の両君（当時学生）にご協力いただいたので、ここに感謝の意を表する次第である。

参 考 文 献

1) H. Schonhorn, H.L. Frisch, T.K. Kwei; Kinetics of

Wetting of Surface by Polymer Melts, J. Applied Physics, 37-13 (1966), 4967-4973

2) 山内啓滋, 畑敏雄: 高分子固体に対する高分子液体の接触角, 表面と接着討論会講演要旨集, (1970), 1-8

3) W.D. Harkins, W.W. Ewing; J. Am. Chem. Soc., 42 (1920), 2539

4) W.D. Harkins, A. Fledman; Ibid., 44 (1922), 2665

5) W.D. Harkins, E.H. Grafton; Ibid., 42 (1920), 2534

6) W.A. Zisman; Contact Angle, Wettability, and Adhesion, Am. Chem. Soc., (1964), 23-24

7) A. Bondi; The Spreading of Liquid Metals on Solid Surfaces, Chem. Rev., 417 (1953)

8) 金丸競: 接着と積層, 高分子学会編, 地人書館, (1969), 10

夏期セミナー “Reliability of Welding Structures” の御案内

主 催: Direction of the Summer Session

会 場: Room E 19-356, M.I.T. Cambridge, Massachusetts 02139, U.S.A.

期 間: 1976年6月28日—7月2日

講 師: W.S. Pellini 教授, 増淵教授

テキスト: 両散授著による2冊

※詳細については、直接主催者へお問合せ下さい。