色 材 協 会 誌

第 35 卷 第 3 号 昭和 37 年 3 月

報 文

プラスチック用塗料の研究 (第 2 報)*

UDC
667.643.64:678.742.2
667.633.263.3:678.643

——ポリエチレンにエポキシ樹脂塗料を用いる場合の最適条件——

Studies on paints for plastics (II)

——The optimum condition for polyethylene surface
pretreatment for epoxy resin coating——

山 内 弼 彦**

YAMAUTI Kazuhiko

要 旨

第 1 報の結果に基づいて、引張りせん断試験により成績を判定して次のことを研究した。

(1) ポリエチレン表面がエポキシ樹脂塗料に対して最大付着力を持つためにクロム酸溶液で前処理する最適条件 (着色状態も調査)

(2) エポキシ樹脂とアミンとの最適量比関係

その結果、クロム酸処理は 70°C 10 分、処理液濃度は原液、アミン量は当量に対し 90% のときに最大付着力を示すことを知った。また、70°C 10 分のクロム酸処理でポリエチレンの強度変化がないことを引張り試験で確かめた。

緒 言

塗料に対する付着性が悪く、直接塗装することは不可能といわれているポリエチレンに対し、クロム酸処理を行なうことにより各種塗料の付着性を向上させるとエポキシ樹脂が最も良好な付着性を示すこと、また処理温度の上昇・時間の延長に従って付着性が上昇することを前報に述べた。

本報では実用上の最適条件を知るため、エポキシ樹脂

塗料を採りあげ、クロム酸処理の温度・時間、処理液濃度と付着力との関係を引張りせん断試験によって求めるとともに、ポリエチレン自体の熱による変形とクロム酸処理による変色とを観察し、総合的に考察して実用的処理条件を決定した。

一方エポキシ樹脂塗料は樹脂とアミンとの量の割合により硬化に変化を与えることは明らかなことであるが、付着性に対しても影響を与えるであろうことは容易に考えられる。そこで、前述の最適条件で処理した板を用いてアミン量と付着性の関係を引張りせん断試験で求めた。またこの条件により処理した場合、ポリエチレン自体が機械的強度変化を受ければ、いかに付着性を向上させても実用上の価値はない。そこで処理後のポリエチレンを引張り試験にかけて変化のないことを確かめた。

1. 実 験

1.1 試料および装置

第 1 報と同様に、三井化学社製ハイゼックス 5,000 を原料としたポリエチレン板と重クロム酸カリウムの濃硫酸溶液とを使用した。

エポキシ樹脂塗料は、樹脂はエポソ 1,001、アミンはジエチレントリアミン、硬化剤は In situ amine adducts とした二液性塗料を使用した。

引張り試験には、200 kg ショッパー形引張り試験機を用いた。

昭 36. 11. 2 受理

* 第 1 報 色材 35 [2] (1962) 53~58

** 川上塗料株式会社

1.2 実験方法

1.2.1 ポリエチレン板の熱による変形

図1 ポリエチレン板の熱による変形測定法

図1のように、ポリエチレン板 (15×5×0.3cm) を熱風式均熱電熱炉に入れ自重によってポリエチレン板がわん曲する程度を中央部の垂下距離で測定した。

1.2.2 ポリエチレン板のクロム酸処理による変色

トルオールでふいて乾燥したポリエチレン板を、上記のクロム酸処理液に表1の条件でそれぞれ処理した後、流水で十分洗浄し、乾燥し試験板とした。

表1 ポリエチレン板処理条件

温度	時間	30秒	1分	5分	10分	15分	20分	30分	1時間	2時間	3時間	5時間	24時間
20℃						○		○	○	○		○	○
30 "						○		○	○	○		○	○
50 "			○	○	○		○		○	○	○		
70 "	○	○	○	○	○			○	○	○			
80 "	○	○	○	○	○			○	○	○			

上記の各処理条件において、次の表示方法を用いて着色を観察した。◎…変化なし ○…かすかに着色

△…わずかに着色 ×…かなり着色

××…著しく着色

1.2.3 クロム酸処理液の温度・時間と付着力との関係

(1) ポリエチレン板のクロム酸処理

上記1.2.2と同じ方法で処理し、それぞれの試験板とした。

(2) 付着性試験

付着力測定方法としては、第1報と同様に引張りせん断試験を採用した。その詳細は第1報と同様であるが、ただ第1報では接着面積を2.5×2.5cmとしたところ、使用したショッパー形引張り試験機 (最大荷重 200 kg) の目盛を越すものがあったので、本報では試験片の大き

図2 引張りせん断試験片の接着方法

さを10×1cmとして接着面積を1×0.5cmとした。(図2)

塗装法は、1回スプレー塗装し80℃60分焼付けた後接着して24時間放置し、さらに80℃2時間焼付けた。

1.2.4 処理液濃度と付着力との関係

クロム酸処理液中の重クロム酸カリウムの量を変えて原液・3/4濃度液・1/2濃度液の3種の処理液を調整した後それぞれの処理液について1.2.3と同様に処理して塗装・接着して引張り、引張りせん断強度を測定した。

1.2.5 エポキシ樹脂塗料のアミン含有量と付着力との関係

実験に用いたエポキシ樹脂塗料の配合は表2に示す。

表2 エポキシ樹脂塗料 配合表

主 剤		硬 化 剤	
エポン 1001	50.0%	エポン 1001	50.0%
溶 剤	50.0 "	ジエチレントリアミン	11.0 "
		溶 剤	39.0 "
計	100 "	計	100 "

備考 主剤4に対して硬化剤1の混合割合のとき当量である

硬化剤は、アミン単独ではいろいろの弊害を生じるため、一般に使用されているジエチレントリアミンの In situ amine adducts を使用した。ジエチレントリアミンの使用量は、硬化剤中のエポン 1001 の1分子量に対し2分子量にした。また、主剤中のエポン 1001 の含有量を50%とし、主剤と硬化剤を4対1に混合したときにちょうど当量関係になるようにした。アミンを過剰に使用する場合、および不足に使用する場合の硬化剤の添加量は硬化剤中のエポン 1001 の含有量を考慮しなければならないので、次のようにして算出した。

一般にエポキシ樹脂とポリアミンとの反応は式(1)のように1個のエポキシ基とアミノ基の1個の活性水素との間で起こる。

いま、ジエチレントリアミンを使う場合を考えると、エポキシ樹脂5モルにアミン2モルが当量である。一方硬化剤中にはエポキシ樹脂1モルに対しアミン2モルを含む。当量反応では、アミン2モル分の硬化剤を使うと

すれば主剤中のエポン 1001 は (5-1) モルでよい。当量反応以外では、アミン使用モル数/当量= k とすると、硬化剤中のアミンは $2 \times k$ モル、エポン 1001 は $1 \times k$ モル、主剤中のエポン 1001 は $5-k$ モル。

ここでは、エポン 1001 の濃度は主剤・硬化剤のおおのについて 50% なので、主剤の量を A 、硬化剤の量を B とすれば

$$B/A = k/5 - k \dots\dots\dots (2)$$

式 (2) により、アミン量が当量に対し 140%, 120%, 80%, 60% ($k=1.4, 1.2, 0.8, 0.6$) の場合の B/A を算出し、主剤量 (A) 100 部に対する硬化剤量 (B) を求めた結果は、それぞれ 38.9 部, 31.5 部, 19.0 部, 13.6 部となった。

このようにして作成したそれぞれの塗料について 70°C 10 分のクロム酸処理をしたポリエチレン板について 1.2.3 と同様に引張りせん断強度を測定した。

1.2.6 処理前後のポリエチレン板の引張り強度

着色がわずかにとどまり付着力が最大になる処理条件として 70°C 10 分を選んだ (後述)。この条件で処理したものと無処理の各ポリエチレン板について図 3 のように両端に補助板をはり合わせ補強して、シヨッパ一形引張り試験機で各 10 本の試験片を引張り、切断するに要した力を kg/断面積 cm^2 の平均値で表わした。(無処理板の場合は補強の部分処理してはり合わせた)

図 3 プラスチック試験板の引張り強度測定用試験片の接着方法

2. 結果および考察

表 3 ポリエチレン板の熱による変形

温 度	ポリエチレン板中心の垂下距離
80°C 30 分	1 mm
90 "	2 "
100 "	3.5 "
110 "	5 "

表 4 ポリエチレン板の前処理による変色

温 度	30 秒	1 分	5 分	10 分	15 分	20 分	30 分	1 時間	2 時間	3 時間	5 時間	24 時間
20°C					◎		◎	◎	◎		◎	◎
30 "					◎		◎	◎	◎		◎	◎
50 "		◎	◎	◎		◎		◎	◎	◎		
70 "	◎	◎	◎	○			×	×	×			
80 "	◎	○	×	×			×	×	×			

表 5 ポリエチレン板の処理条件とエポキシ樹脂塗料の付着性

処理温度	処理時間	引 張 り せ ん 断 強 度		
		最 低	最 高	平 均
20°C	15 分	29.6	40.6	36.0
	30 "	31.0	57.4	49.5
	1 時間	39.6	60.6	55.3
	2 "	40.4	78.4	73.5
	5 "	60.6	98.6	87.0
	24 "	76.4	98.2	91.2
30°C	15 分	35.2	48.4	42.5
	30 "	45.6	73.6	67.5
	1 時間	60.4	86.4	77.5
	2 "	56.4	91.2	80.9
	5 "	89.6	113.2	94.5
	24 "	83.0	110.4	90.5
50°C	1 分	36.0	47.4	39.5
	5 "	53.4	67.6	65.4
	10 "	58.4	79.6	76.8
	20 "	61.2	84.8	80.6
	1 時間	86.4	97.0	94.5
	2 "	90.8	101.4	97.5
	3 "	93.2	97.8	95.4
70°C	30 秒	31.4	84.2	41.5
	1 分	47.8	94.0	58.4
	5 "	58.6	97.8	84.0
	10 "	79.0	98.6	91.2
	30 "	73.2	102.4	91.8
	1 時間	74.0	112.0	90.2
	2 "	76.2	108.0	92.3
80°C	30 秒	50.0	59.6	55.0
	1 分	64.0	77.2	72.8
	5 "	83.6	93.8	88.7
	10 "	84.0	102.0	92.8
	30 "	85.4	100.4	95.4
	1 時間	82.0	106.4	90.6
	2 "	89.8	99.6	95.2

図4 ポリエチレン板の処理条件とエポキシ樹脂塗料付着性

表6 ポリエチレン板の処理液濃度と付着力

濃 度	引張りせん断強度 (kg/cm ²)		
	最 低	最 高	平 均
原 液	74.0	108.8	91.5
3/4 濃 度 液	68.6	87.0	75.8
1/2 濃 度 液	58.4	86.0	73.8

表7 ポリエチレン板に対するエポキシ樹脂塗料の
アミン量と付着力

当量に対する アミン量(%)	引張りせん断強度 (kg/cm ²)		
	最 低	最 高	平 均
60	59.2	93.4	71.6
80	86.4	106.0	89.1
100	74.0	108.8	91.5
120	76.0	98.0	83.8
140	72.4	110.0	79.8

表8 処理および無処理ポリエチレン板の引張り強度

種 類	引 張 り 強 度 (kg/cm ²)		
	最 低	最 高	平 均
無 処 理 板	290	321	303
処 理 板	282	319	306

クロム酸処理条件と付着力の関係は、図4に示すように、この実験で選んだ条件では処理時間の進行につれて

曲線はほぼ水平に近くなるが、一方クロム酸処理による変色の観察では表4に示したように、70°Cでは10分間でかすかに変色が始まり、80°Cでは5分で相当に変色する。また熱による変形試験では表3に示すように、80°C30分ではきわめてわずかに変形するにとどまるが、90°Cでは変形がやや大きく、100°Cではさらに大きくなる。

以上の点を総合して考え、クロム酸処理液原液で、70°C 10分の前処理が最良であると判定した。

図5 ポリエチレン板に対するエポキシ樹脂塗料の
アミン量と付着力との関係

またアミン量と付着力との関係は図5のように、当量に対し90%のアミン量の場合に付着力の極大値を示している。

実験により選んだクロム酸処理の条件70°C 10分によるポリエチレン板の引張り強度は、表8に示すように処理前のものと変化はない。