プラスチックの表面性質と塗装

佐 藤 弘 三*

1. ま え が き

プラスチック工業の著しい発展に伴って、プラスチックはあらゆる産業に進出し、金属や木材にかわる材料として利用され、成形技術の進歩によって急速にその用途を広めている。多くのプラスチックはそれ自体を顔料、染料で着色することが可能であり、軽くて腐食しにくいなど、使用の際には鉄鋼のように塗装を必ずしも必要としない。しかし最近のように用途が多様化してくるとともに、製品の品質向上やコスト低下のためには、適切な塗装の必要な場合の多いことが認識されるようになった。

プラスチックの塗装は金属あるいは木材の塗装と異なり、溶剤や塗料の制約をうけ、プラスチックの種類によって塗料に対する挙動が異なる。プラスチックの性質を無視して塗装を行なうと、プラスチック面のヒビ割れや軟化、塗膜の軟化や付着不良などの欠陥を生じやすい。しかし適切な塗装を行なうことによって、プラスチックの欠点を補って製品の品質を向上し、個々のプラスチックでは性能が不十分な用途にも適性を与え、商品価値を高めることが可能となる。

一般に用いられているプラスチックは、ほとんど塗装の対象になる。プラスチック塗装の目的をあげると、次のようである。

- (1) 成形材料着色の合理化
- (2) 耐候性、耐光性、耐薬品性などプラスチック材料の耐久性の向上
- (3) 帯電防止、耐熱性、耐溶剤性など物性の向上または新しい物性の付与
- (4) 硬さ、光沢などの性質の向上
- (5) 色彩、模様との付与
- (6) メタリック感や木目の表現

昭和 46.6.1 受理

Coating and Surface Chemistry of Plastics

* Kozo SATO 三菱レイヨン (株) 研究所

広島県大竹市御幸町 20 番 1 号

(7) 成形の際の表面の傷、接着跡の修正

プラスチック塗装における問題点は、塗料の付着が悪いことであり、ここではプラスチックの表面性質と塗装との関係を、塗料の付着性を中心として概述する。

2. 合 成 木 材

最近発泡成形技術の進歩によって、発泡成形品の使用されることが多くなってきたが、なかでも低～中発泡させたものは比重、機械的強度、外観などが木材のそれに近いことから合成木材と呼ばれ、キャビネット、家具、家庭用品、自動車用品などに使用されている。合成木材にはポリスチレンが最も多く使用されているが、ABS、メタクリル樹脂、ポリプロピレン、硬質ポリウレタンなども使用されている。現段階では合成木材は方向性が小さいために、表-1 に示すように縦方向の強度が弱く、弾性率が非常に低いほか、耐熱性、耐溶剤性が木材より劣る。

合成木材はプラスチック自体の着色や金型に木目の凹凸をつけて、木材の木質感を表現しようとしているが、不満足である。したがって塗装の目的の一つは美粧効果で、塗装によって木質感を強調し、機種変更の色替え、表面のつやの調節が容易にできるなど有利な面が多い。もう一つの目的は一般のプラスチックと同じように、表面性質の改善にある。

合成木材も本質的な化学構造はプラスチックと同じであるから、塗装上の問題点は共通することが多く、塗料の選択は合成木材の原料となるプラスチックの塗装適性に準じればよい。

3. プラスチックの表面性質

プラスチックの塗装はプラスチック表面と塗料との相互関係の問題である。したがってまずプラスチックの表面について知る必要がある。ポリマーの表面の基本的性質としてスレ、摩擦および表面極性の三つの物理化学的特性をあげることができる。これらの基本的性質は表-2 に示すように、ポリマーの実用的な表面の性質と密接に

表-1 木材と合成木材の物性比較

種 別		木 材		合 成 木 材	
項 目	種 別	木	材	合 成	木 材
種 類		シ ナ	ラ ワン	I	II
比 重		0.46	0.62	0.64	0.63
機 械 的 性 質	縦圧縮強さ kg/cm ²	423	849		
	曲げ強さ kg/cm ²	767	740	199	223
	曲げ弾性率 kg/cm ²	62,000	78,000	6,950	9,700
	引張り強さ kg/cm ²	800	950	143	144
	衝撃強さ kg/cm ²	21	50	9	7
	硬 さ (ショアー)	47	55	40	52
全 般 的 強 度 特 性		方向性がある		方向性が小さい 縁が欠けたりし ずらいが、強い棒や 柱はできない	
吸 水 率 %		122	33	1.5	0.9
くき引抜き強さ kg		13	10	13	18
木ねじ締付け強さ kg-cm		13	10	10	13
寸 度 安 定 性		狂 い や す い		ま っ た く 狂 わ な い	
耐 腐 性		腐 り や す い		腐 ら な い	
居 住 性		最 高		やや劣る	
断 熱 性		高 い		高 い	
音 響 効 果		最 高		高 い	
耐 熱 性		高 い		85°C位から変形	
耐 燃 性		燃 え る		弱く有毒ガス発生	
耐薬品性	酸アルカリ	弱	い	強	い
	有機溶媒	強	い	弱	い
加 工 性		良	好	や や 劣 る	

関連している¹⁾。

表-3 に示すように、多くのプラスチックは金属に比べて表面エネルギーが小さく、化学的に不活性で腐食の心配はないけれども、プラスチック表面は本質的に付着しにくい性質をもっている。

ポリマー表面の性質はその化学構造の全部が関係するのではなく、化学構造の中で表面に顔を出している一部の原子、分子によって支配される。また外部のあるいは内部的に表面改質が行なわれた場合には、ポリマーの表面はポリマー自身のものではなくて、改質によって生じた表面改質剤の表面であることに留意すべきである。たとえばポリマーの表面に関する物性値を示すと、表-4²⁾のようにポリマーの側鎖の影響が大きく、側鎖に -OH 基、-COOCH₃ 基のあるものはぬれやすく、フッ素、-CH₃ 基がつくとぬれにくくなる。また塗料皮膜の場合、つやを良くし、色分れを防止するためにシリコン油が添加されるが、Johnson³⁾ の赤外線吸収スペクトル分析

図-1 ラッカーにおける可塑剤とポリマーの濃度比

の結果によると、200ppm しか添加していないシリコン油の濃度は表面では極端に高くなっており、エナメル塗膜の表面はシリコン油であることが確認されている。図-1 はラッカー塗膜の可塑剤とポリマーの濃度比であり、全体としての比率が 4:10 のとき、表面では 8:10 となっていて、可塑剤が表面に濃縮されている。ポリエチレンフィルムには普通滑剤、粘着防止剤としてオレイン酸アミドが添加されているが、赤外線吸収スペクトル分析では、全体のフィルムでは認められなかった 6μ のオレイン酸アミドの吸収が表面層では強く現われ、オレイン酸アミドが表面層に濃縮されている。

4. 塗膜の付着

4.1 めれと付着

塗料が付着するための分子間力が働くためには、まず塗料が適当な流動性をもっていて、ポリマーの表面をぬらすことが必要である。

平滑な固体表面が液体でぬれるときの状態を図-2 に示す。この場合接触角 θ をもって平衡に達した液体に対しては、よく知られているように次の式が成立する。

$$\gamma_S = \gamma_{SL} + \gamma_L \cos \theta \quad (1)$$

ここで、 γ_S : 固体の表面張力

γ_{SL} : 固/液間の界面張力

γ_L : 液体の表面張力

図-2 固体表面の液滴

表-2 高分子の表面の性質

実用的性質	基本的性質			対 象
	ぬれ	摩擦	表面極性	
撥水性	○			繊維, セロファン, 紙
撥油性	○			繊維, プラスチック
無滴性	○			プラスチックフィルム, 塗料皮膜
吸湿性	○		○	合成繊維
汚染防止性	○		○	合成繊維, プラスチック, 塗膜
洗浄性	○		○	合成繊維, プラスチック
接着性	○		○	合成繊維, プラスチック, 塗料
印刷性	○			インキ, 紙, プラスチック
塗装性	○			塗料, プラスチック
柔軟性		○		合成繊維
平滑性		○		合成繊維
離型性		○		プラスチック, ゴム
Anti-block		○		プラスチック
Anti-tack		○		プラスチック
帯電防止性			○	合成繊維, プラスチック, 塗料
サビ止め性			○	塗料, プラスチック
メッキ性	○		○	プラスチック
紫外線吸収性			○	合成繊維, プラスチック
光安定性			○	合成繊維, プラスチック

表-3 表面エネルギーによる物質の分類

物 質	$\Delta E_v/V_l$ (cal/cm ³)	代 表 的 な 例
低エネルギー物質	<50	炭化水素類 フルオールカーボン, メチルシロキサン
中エネルギー物質	50~200	多くの有機化合物, 非金属元素
高エネルギー物質	>200	水, 金属酸化物, 金属

 ΔE_v : 蒸発エネルギー V_l : 液体の分子容

表-4 ポリマーの接触角, 溶解性パラメーター, 側鎖の関係

高 分 子	接触角 (θ 度)	溶解性パラ メーター	側 鎖
ジアセチルセルロース	53	11.3	-OH, COOCH ₃
ポリ酢酸ビニル	63	9.4	-COOCH ₃
ポリ塩化ビニル	68	9.6	-Cl
ネオプレン	73	9.4	-Cl
ポリスチレン	78	9.1	-
ポリエチレン	81	8.1	-CH ₂
ポリイソブチレン	91	7.7	-CH ₃
ポリテトラフロロエチレン	104	6.2	-F

ぬれの仕事 (湿潤張力) W_i は次の式で表わされる。

$$W_i = r_L \cos \theta = r_S - r_L \quad (2)$$

 $\theta = 0^\circ$ のときは $(r_S - r_L)/r_L = 1$ であり, 液体は固体 (テフロンへの n -alkane によるぬれ)図-3 r_L と $\cos \theta$ の関係

を完全にぬらす。この比が $1 \sim 0$ ではぬれは完全ではなく, $0 \sim -1$ ではぬれは悪いかまたは全くぬれない。付着するためにはぬれなければならないから, θ は小さい値になることが望ましい。

また付着の仕事 W_a は固体表面から液体を引き離す仕事に相当し, 次の式のようになる。

$$W_a = r_S + r_L - r_{SL} = r_L(1 + \cos \theta) \quad (3)$$

r_L と $\cos \theta$ の間には図-3 のように直線関係が成立し, $\cos \theta = 1$ すなわち $\theta = 0^\circ$ のときの r_L の外そう値 r_c はそれぞれの固体に特有な値で臨界面張力 (Critical Surface Tension) と呼ばれる。 r_c はポリマーの化学構造と関連があり, 表-5 のようにポリエチレンの水素を塩素で置換すると r_c は高くなり, フッ素で置換すると低くなる⁴⁾。Gardon⁵⁾ は r_c が溶解性パラメーターと密接な関係があることを指摘しており, 表-6 に示すように r_c の高いものは溶解性パラメーターの値も大きい。

$r_L > r_c$ の液体はこの固体表面上で有限の接触角で平衡に達して完全にぬれない。また $r_L \leq r_c$ の液体は自発的にひろがって固体表面をぬらし, 付着の条件として好ましい。

図-4 は r_c の異なるポリマーに粘着テープをはりつけたときのハク離付着力で, この場合には付着力に極大値が存在する⁶⁾。しかも付着極大を示すポリマーの r_{cmax} は用いた粘着テープの r_c に等しく, 同様のことが多くの粘着剤で認められた。Weiss⁷⁾ らは

図-4 ポリマーの臨界表面張力とハク離付着力との関係

図-5 ポリマーの γ_c と付着強度との関係

各種のポリマーをエポキシ系接着剤で接着してせん断付着強度を測定し、図-5 のように直線関係を得た。しかしここで用いたエポキシ系接着剤の表面張力は 50 dyne/cm であり、実験はそれより低い γ_c のポリマーについて行なわれている。図-6 は被着体のポリプロピレンに対してエチレン/酢酸ビニル系共重合体接着剤を用いたときの W_a , W_i と付着力 f の測定結果⁸⁾で、この場合でも W_a , f , W_i にそれぞれ極大値のあることは明らかである。

ポリマーの $\gamma_c = \gamma_s$, 接着剤の表面張力を γ_L として、

表-5 高分子の化学構造と物性

化学構造	臨界表面張力 (dyne/cm)	静摩擦係数
$-\text{CCl}_2-\text{CH}_2-$ (ポリビニリデンクロリド)	40	0.90
$-\text{CHCl}-\text{CH}_2-$ (ポリビニルクロリド)	39	0.50
$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ (ポリエチレン)	31	0.33
$-\text{CHF}-\text{CH}_2-$ (ポリビニルフルオリド)	28	0.30
$-\text{CF}_2-\text{CH}_2-$ (ポリビニリデンフルオリド)	25	0.30
$-\text{CF}_2-\text{CHF}-$ (ポリフルオロエチレン)	22	0.30
$-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$ (テフロン)	18	0.04

表-6 高分子の臨界表面張力, 溶解性パラメーター, 結晶性, ガラス転移温度

高分子	臨界表面張力 (dyne/cm)	溶解性パラメーター	結晶性	ガラス転移温度 (°C)
ポリテトラフルオロエチレン	18.5	6.2	高	-113
ポリジメチルシロキサン	20.7	7.3~7.6	低~中	-123
ポリプロピレン	22	7.8~8.0	高	-10
ポリエチレン	31	7.9~8.1	高	-33
天然ゴム	—	7.8~8.3	低	—
ポリスチレン	33	8.7~9.1	低	100
ポリ酢酸ビニル	—	9.4	低	29
ポリメチルメタクリレート	39	9.2~9.5	低	105
ポリビニルクロリド	39	9.5~9.7	中	82
ポリメチルアクリレート	—	10.1	低	3
エポキシ樹脂	—	9.7~10.9	低	—
塩ビ-酢ビ共重合体	—	10.4	低~中	—
ポリエチレンテレフタレート	43	10.7	高	69, 81
ジアセチルセルロース	—	10.9~11.3	高	—
ニトロセルロース	—	10.6~11.5	高	—
フェノール樹脂	—	11.5	低	—
ポリビニリデンクロリド	40	12.2	高	-17
6,6-ナイロン	46	12.7~13.6	高	50
ポリアクリロニトリル	—	15.4	高	104, 130

$\gamma_s = \gamma_L$ では界面張力 $\gamma_{SL} = 0$, すなわち付着の最適条件は界面張力の極小に対応することを示している。畑⁸⁾は界面自由エネルギーが極小, すなわち二相界面が最も安定になるときに付着力は極大になり, $\gamma_s = \gamma_L$ という条件では両相が似た物質であることを意味し, そのときには両相の間で相溶, 拡散ということも起こり得る可能性のあることを示唆している。

4.2 溶解性パラメーターと付着

プラスチックの付着性や耐溶剤性を考える場合, その指針となるものに溶解性パラメーター (Solubility Para-

図-6 エチレン/酢酸ビニル共重合体の γ_L (150°C) とポリプロピレンに対する付着仕事 W_a (150°C) ぬれの仕事 $\gamma_L \cos \theta$ (150°C) およびハク離付着力 f

(meter)^{9), 10)}がある。

いま2種類の分子を混合した場合、混合の自由エネルギー変化は次の式で表わされる。

$$\Delta F = \Delta H - T\Delta S \quad (4)$$

ここで ΔF : 混合の自由エネルギー変化

ΔH : エンタルピー変化

ΔS : エントロピー変化

T : 絶対温度

溶解が進行するためには自由エネルギーが減少 ($\Delta F \leq 0$) しなければならない。 ΔF が正か負かは熱量項 (ΔH) とエントロピー項 ($T\Delta S$) との均衡によって決定される。一般にポリマーの ΔS は比較的小さいので、 ΔF は ΔH に左右される場合が多い。 ΔH は小さいほど溶解に有利である。

Hildebrand は2~3の仮定を設けて ΔH を計算した。

$$\Delta H = V(\delta_1 - \delta_2)^2 \phi_1 \phi_2 \quad (5)$$

$$\delta = \sqrt{\frac{E}{V}} \quad (6)$$

ここで E : モル蒸発熱

V : 分子容

ϕ : 体積分率

δ : 溶解性パラメーター

$(\delta_1 - \delta_2)^2$ は混合熱 (ΔH) に比例する値であり、混合のむずかしさを表わしている。すなわち $(\delta_1 - \delta_2)^2$ の値の小さいほど混合の障害は少なく、いいかえると互に δ の似たもの同士はよく混合し、ポリマーは δ の似た溶剤に溶けやすい。

δ は付着性や溶解性を考えるときの有効な

指標であるが、この他に分子量、分子間相互作用としての極性、水素結合や結晶性の影響など考慮すべき要因があり、実際には δ は一つの目安と考えた方がむしろ良い場合が多い。一般に結晶性ポリマーは無定形ポリマーに比べて溶解しにくい、それは結晶性ポリマーが溶解に際して結晶をほぐすための融解熱が必要であり、式(4)は次のように補正される。

$$\Delta F = \Delta H - T\Delta S + \Delta H_F \quad (7)$$

ここで ΔH_F : 融解熱

表-6 にはポリマーの δ を、表-7 には溶剤の δ を示す。

最近 δ と付着性との関係を検討した研究が報告されている。図-7 はマイラー/接着剤/マイラー系のハク離付着力と接着剤の δ との関係を示し¹¹⁾、両者の間には見事な対応関係が得られている。すなわち $\delta = 10.3$ のマイラーは δ が 10~11 の間の接着剤とは凝集破壊が起こるほど強固に付着しているが、 δ が 9 以下あるいは 12 以上の接着剤とはうまく付着しない。また図-8 は硬質塩化ビニルの接着におけるハク離付着力と接着剤の δ との関係を示し¹²⁾、この場合もポリ塩化ビニルの $\delta = 9.5$ 付近において付着力が最大になっている。しかし例外もあり、ポリスチレンの δ はポリ塩化ビニルに近いけれどもほとんど付着せず、一方 $\delta = 11$ より大きいものでも -CN 基や -COO 基を含むものはよく付着する。この両図から付着力の極大はポリマーの δ と類似の値を有する接着剤を用いたときであることが認められる。

5. プラスチックの表面処理

ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアセタール、ナ

表-7 溶剤の溶解性パラメーター

溶 剤	δ	溶 剤	δ
ミネラルスピリット	6.9	酢酸エチル	9.1
n-ヘキサン	7.2	ベンゼン	9.1
エチルエーテル	7.7	トリクロルエチレン	9.3
シクロヘキサン	8.2	メチルエチルケトン	9.3
n-酢酸アミル	8.3	二塩化エチレン	9.7
酢酸イソブチル	8.3	アセトン	9.8
メチルイソブチルケトン	8.4	セロソルブ	9.9
酢酸ブチル	8.5	ジオキサン	10.1
四塩化炭素	8.6	n-ブタノール	11.4
セロソルブアセテート	8.7	イリプロビルアルコール	11.5
p-キシレン	8.7	酢酸	12.6
ブチルセロソルブ	8.9	エタノール	12.7
トルエン	8.9	メタノール	14.8
ブチルカルビト	8.9	水	23.4

図-7 ポリエステル（マイラー）フィルムの付着力と接着剤の δ との関係（ δ は接着剤層破断を示す）

接着剤の番号

No. 接 着 剤

1. ポリエチレン
2. ポリイソブチレン
3. ポリスチレン・ブタジエン
4. ポリスチレン
5. ポリクロロブレン
6. ハイパロン
7. アクリレート、メタクリレート
8. エチレン酢酸ビニルポリマー
9. ポリビニルアルコール
10. ポリアクリロニトリル・ブタジエン
11. $\text{HO}(\text{CH}_2)_4\text{-OH}$ と TDI
12. 酢酸ビニルジブチルマレエートポリマー
13. フェノールブロック系イソシアネートポリマー
19. ポリ酢酸ビニル
15. ビニルデノクロリド/アクリロニトリルポリマー
16. アルコキシ-アルキル化ナイロン

イロンのような結晶化度の高いプラスチックは自己凝集力が強く、溶剤に溶解せず、塗料の付着性の悪いことはよく知られている。このようなプラスチックに対して有効な塗料の付着を得るためには、塗装前にプラスチックの表面処理を行ない、表面に対する付着性を向上させなければならない。表面処理の効果は表面を酸化してカルボキシル基やカルボニル基を生成させ、極性化して低エネルギー表面を高エネルギー表面にかえることによって、塗料の付着を可能にすることにある。

プラスチックの表面処理方法としてはクロム酸混液処理、火炎処理、熱風処理、放電酸化、電子衝撃、オゾン酸化、紫外線照射、放射線照射などがあり¹³⁾、これらの処理法は素材の形状、目的その他によって適宜使い分けられている。表-8 は各種プラスチックの塗装における

図-8 硬質塩化ビニルの付着力と接着剤の δ との関係（ δ は材質破断を示す）

接着剤の番号

No. 接 着 剤

1. 天然ゴム
2. ポリイソブチレン
3. S B R
4. ネオブレン
5. ポリスチレン
6. ポリメチルメタクリレート
7. 塩化ゴム
8. ポリ酢酸ビニル
9. 塩ビ/酢ビ共重合体
10. ニトリルゴム
11. ポリウレタン
12. ポリカーボネート
13. エポキシ樹脂
14. P V A
15. ニトロセルロース
16. A S
17. 塩化ビニリデン
18. α -メチルシアノアクリレート

前処理の例を示す¹⁴⁾。

5.1 化学的表面改質

5.1.1 酸処理 (Acid Etching)

ポリマーを硫酸、クロム酸の濃厚水溶液に浸セキする酸処理は、表面に酸化が起こってカルボニル基などの極性基が生成してぬれやすくなる¹⁵⁾。プラスチック塗装の場合にはクロム酸混液処理が使用されており、クロム酸混液の一般的配合は次の通りである¹⁶⁾。

重クロム酸カリ	75 部 (重量部)
蒸 留 水	120 "
濃硫酸 (比重 1.84)	1,500 "

ポリエチレンの場合の処理条件は 70~75°C の温度で 5~10 分間程度浸セキするのが良いとされている。処理液から取り出したら十分に水洗し、室温で乾燥する。処理したポリエチレンは黄色に着色し、表面は水によくぬれるようになる。この方法の特長は複雑な表面に対して

表-8 塗装における前処理と適性塗料

プラスチックの種別	塗 装 に お け る 前 処 理								適 性 塗 料
	研磨	溶 剤 拭 き		水性 クリー ナー	クロム 酸混液 処理	火災 処理	加熱溶 剤処理	特 殊 処 理	
		アルコ ール	炭化 水素						
A B S 樹 脂	○	○		○					塩化ビニル, アクリルラッカー, ポリウレタン, フタル酸系, 低温焼付形アミノアルキド
ポ リ ス チ レ ン	○	○			○				エチルセルロース, ニトロセルロース, アクリルラッカー, エポキシ系 (溶剤組成に注意)
ア ク リ ル 樹 脂	○	○		○					ニトロセルロース, アクリルラッカー, ポリウレタン系 (溶剤組成に注意)
ポリカーボネート	○	○		○					塩化ビニル, ニトロセルロース (溶剤組成に注意)
セルロース系樹脂	○	○		○					酢酸セルロース系ラッカー, アクリルラッカー
ポ リ エ チ レ ン			○		○	○	○	特殊プライマー	表面処理をすれば一般の塗料が付着, エポキシ, ウレタン系プライマーを下塗りすればなおよい
ポ リ プ ロ ビ レ ン			○		○	○	○	特殊プライマー	表面処理をすれば一般の塗料が付着, エポキシ, ウレタン系プライマーを下塗りすればなおよい
塩 化 ビ ニ ル 樹 脂	○	○							塩化ビニル/アクリルラッカー, 特殊ウレタン系
ポリアミド(ナイロン)	○		○	○	○			リン酸浴浸セキエッチングプライマー	エポキシ系がとくに良好, 低温焼付形アミノアルキド
ポ リ ア セ タ ー ル			○	○	○			サテナイズド法特殊プライマー	表面処理をすれば一般の塗料が付着
ポ リ エ ス テ ル	○		○	○				5% NaOH→塩化第一スズ	エポキシ系が良好, 表面処理をすれば一般塗料が付着
フ ェ ノ ール 樹 脂	○		○	○					フェノール, エポキシ系プライマーを使用すればよい。焼付塗料は一般に適用可能
ユ リ ア 樹 脂	○		○	○					熱硬化アミノアルキド, ポリウレタン, エポキシ系
メ ラ ミ ン 樹 脂	○		○	○					アミノアルキド, ポリウレタン系

も, 均一な表面処理の得られることである。

ポリエチレンをクロム酸処理すると, 水に対する接触角が著しく低下する。前述したように, ぬれやすければ付着力も大きいことが期待される。図-9 はクロム酸で種々の時間酸化処理したポリエチレンのエポキシ系接着剤に対する接触角 ($\cos \theta$) と付着力との関係を示し¹⁷⁾, $\cos \theta$ が大きい (すなわち θ が小さい) ほど付着力は直線的に増加している。同様な実験結果を de Bruyne¹⁸⁾ も報告している。Scharder ら¹⁹⁾ はポリエチレン/エポキシ系接着剤/鋼系の接合が図-10 のように, クロム酸処理時間の増加とともに向上することを示し, 同時にクロム酸処理ポリエチレンと未処理ポリエチレンとの応力-ヒズミ曲線にほとんど差のないことから, クロム酸処理

図-9 クロム酸処理したポリエチレンのエポキシ樹脂接着剤に対する接触角 ($\cos \theta$) と付着強度との関係

がポリエチレンの表面に近い分子層だけに影響を及ぼすものとしている。また Throne²⁰⁾ はポリエチレンと印刷インキの付着性が表-9 のように, クロム酸処理によ

図-10 クロム酢処理時間のハク離強度に及ぼす影響 ポリエチレン/鋼系
接着剤: プライオボンド

表-9 ポリエチレンの表面処理と印刷インキとの付着性

表面処理	スコッチテープテスト (%)	付着強度 (g/0.58in²)	
		処理フィルム	処理フィルムをモメンでこする
空 試 験	0	430	450
クロム酸処理 (3分)	100	2,470	330
火 炎 処 理	100	3,270	190
コロナ放電処理	100	2,710	230

ポリエチレンの厚さ 10 mm

って向上するが、モメンでこすって表面処理層を除去すると、効果のなくなることを示している。

表-10 は未処理およびクロム酸混液処理したポリエチレンに対する塗料の付着試験の結果である¹⁶⁾。この表からわかるように、未処理のままではほとんど付着しないが、クロム酸混液処理することによって大幅に改善され、とくに温度を上げるとその効果は顕著に良くなる。クロム酸混液処理によって、塗料の付着性は下塗り塗料なしでもかなり向上するが、エポキシ樹脂塗料を下塗りに使用すれば付着性はさらに改善される²¹⁾。

図-11 は各種の表面処理法でポリエチレンを処理した

図-11 未処理および表面処理した低密度ポリエチレンの γ_c とせん断強さの関係

- (1) トリクロルエチレンで脱脂
- (2) 強度=1,000W, 距離=2インチ, 時間=0.5分
- (3) 温度=900°C, 時間=4分
- (4) 温度=71°C, 時間=30分
- (5) 強度=1,000W, 距離=2インチ, 時間=0.5分
エポキシ/アミノポリアミド系接着剤使用
表面張力 38.7 dyne/cm

ときの γ_c とせん断強度の関係を示し、 γ_c と付着力との間に直線関係がある²²⁾。この図ではポリエチレンの表面処理としては、クロム酸処理と紫外線照射+トリクロルエチレン処理が最も有効であることが示されている。

ポリプロピレンは化学構造上からはポリエチレンに類似し、極性が小さく、結晶化度はかなり高く、常温で溶解できる溶剤はない。塗料の付着性はポリエチレンよりさらに悪く、クロム酸混液処理もさらに高温条件が必要である²³⁾。

5.1.2 火炎処理 (Flame Treatment)

ポリオレフィン系の表面処理として普及している方法に、ガスの酸化炎 (2,000~5,000°F) でポリオレフィン表面を酸化させる方法がある。熱による変形をさけるために、炎を当てる時間を最小限にし (約10秒前後)、反

表-10 ポリエチレンに対するクロム酸混液処理の効果

塗 料	乾燥条件	無 処 理	ペーパー 掛 け	クロム酸混液処理 (浸セキ時分 10分)			
				板処理条件			
				40°C	50°C	60°C	70°C
フタル酸樹脂塗料	常温 1週間	0/100	0/100	0/100	60/100	60/100	84/100
スチレン化アルキド樹脂塗料	同 上	0/100	13/100	100/100	100/100	100/100	100/100
メラミンアルキド樹脂塗料	120°C, 20分	0/100	0/100	30/100	90/100	92/100	100/100
ニトロセルロースラッカー	60°C, 20分	0/100	0/100	22/100	59/100	97/100	100/100
ハイソリッドラッカー	同 上	0/100	1/100	95/100	100/100	100/100	100/100
塩化ビニル樹脂塗料	同 上	0/100	0/100	35/100	85/100	100/100	98/100
エポキシ樹脂塗料	80°C, 60分	0/100	0/100	100/100	100/100	100/100	100/100
脂肪酸変性エポキシ樹脂塗料	常温 1週間	0/100	0/100	0/100	3/100	23/100	89/100
ポリウレタン樹脂塗料	80°C, 60分	0/100	0/100	0/100	28/100	93/100	98/100

注) 数字はゴバン目セロテープ試験の残存個数を示す

表-11 火災処理後のポリエチレンの付着強度

種類 経過時間 接着剤	処理時間	軟質ポリエチレン			硬質ポリエチレン		
		無処理	3 秒	5 秒	無処理	3 秒	5 秒
		無処理	3 秒	5 秒	無処理	3 秒	5 秒
ネオブレン系	2 日	10.2	22.0	21.9	8.9	23.2	22.8
	5 日	—	22.0	22.0	—	22.0	22.0
ブナ N 系	2 日	4.9	9.1	9.0	6.2	10.9	13.3
	5 日	—	13.9	14.4	—	15.8	14.7

ポリエチレンの厚さ 3 mm 付着強度 kg/cm²

図-12 火災処理ポリエチレンの接触角と印刷インキの付着強度との関係

対面を冷却する必要がある。火災処理は炎の温度が高いだけでなく、過剰の空気が必要であり、空気対燃焼ガスの比および処理速度には最適の条件がある。この方法の欠点は不規則または複雑な形状のものには、全表面にわたって均一に処理することが困難なことである。

Rugg²⁴⁾と Rossmann²⁵⁾は火災処理したポリエチレンの表面を赤外線吸収スペクトルで調べて、C=O の存在を認め、C=O の吸収が消失すると付着性もなくなることを確認し、酸化によって表面に生成した C=O が付着性に関連があるとしている。すなわち火災処理は酸素の存在下で行なわれないと付着性に寄与せず、酸素を含まない気体中で加熱しても付着力の向上は得られないという。

表-11 は火災処理したポリエチレンを接着剤で接合したときの付着強度を示し²⁶⁾、火災処理によって付着性の向上することが認められる。Allan²⁷⁾はポリエチレンについて、水に対する接触角と印刷インキの付着強度の関係を検討し、図-12 のように火災処理によって接触角が低下してぬれが良くなると、付着性の向上することを示している。また火災処理によって生成した表面極性層も、モメンでこすって除去すると効果は消失する。

5.1.3 電気的処理 (Discharge Treatment)

電気的処理 (コロナ放電、接触放電、火花放電) によって、プラスチックの印刷あるいは塗装時の付着性が向上する。とくにコロナ放電はポリオレフィン系のフィルム・シートの表面処理として、もっとも普通に採用されている方法である²⁸⁾。電極とロールとの間にすぎ間をおき、高電圧をかけると、電極とロールとの間に放電が起り、ポリオレフィンフィルムはロールに巻かれて走るので、連続的にコロナ放電を受ける。

Rossmann²⁹⁾はポリエチレンにコロナ放電を行ない、化学構造と付着性との関係を赤外線吸収スペクトルの変化から検討し、次の結論を得た。

- (1) コロナ放電による付着性の向上は、C=O の形成によるものである。
- (2) 二重結合 (C=C) は付着にとっては直接関係ないが、酸化の過程で C=O 形成の促進に役立つ。
- (3) 処理したポリエチレンの表面をこすると、付着活性を失ない、赤外線吸収スペクトルでも C=O、C=C の吸収は消失し、放電処理は表面のみに変化を与えている。

なお Heide ら³⁰⁾によると ポリエチレンの場合放電処理の効果はポリエチレン中に添加されている滑剤、粘着防止剤によって妨害される。放電処理をフィルム成形直後に行なった場合と一週間後に行なった場合とを比較すると、後者の方が劣る。これはポリエチレン中の添加剤が、一週間の間にフィルムの表面に移動して、コロナ放電処理を妨害するためであるという。

5.2 物理化学的表面処理

5.2.1 加熱溶剤処理

Herman³¹⁾によると、ポリプロピレンを特定の溶剤を用いて、高温で短時間処理すると、その表面ははげしく膨潤または腐食された非晶質部分と比較的影響を受けない結晶質部分を含む粗面になり、塗料の付着性を向上させることができる。表-12 に示すように、パークロルエチレン、トリクロルエチレン、ペンタクロルエチレン、ベンゼンあるいはデカリンなどの溶剤中で 87°C—15 秒処理することが有効である。この方法の欠点は有効時間が短く、処理後約 48 時間しか効果がなく、また表面をふくと効果が失われる。なお加熱した溶剤浴に浸セキされたとき、成形品が変形しやすいことも障害になる。

川合ら³²⁾は上記の方法にヒントを得て、表面処理と塗装を同時に行なうために、あらかじめ加熱した被塗物を加熱塗料浴に浸セキして塗装する方法について検討している。たとえばポリプロピレン板をアセトン：トルエン

表-12 溶剤処理による付着性の影響

溶 剤	処理温度	浸セキ時間			
		70日間	15秒	15秒	15秒
		常温	50°C	70°C	87°C
塩素系溶剤	パークロロエチレン	P	F	F	E
	トリクロロエチレン	P	P	G	E
	1,2-ジクロロエチレン	P	P	F (60°C)	—
	ペンタクロロエチレン	—	P	F	E
	ジクロロペンタン	—	P	P	F
	1,2,4-トリクロロエチレン	—	P	P	P
芳香族系溶剤	1-クロロナフタレン	—	P	P	P
	ベンゼン	P	P	F	E
脂肪族系溶剤	トルエン	P	P	F	F
	VM & P ナフサ	P	P	F	F
	シクロヘキサン	P	G	G	G
	ミネラルスピリット	P	P	P	P
その他	デカリン	—	P	F	E
	パイノール	P	P	P	P
	ブタノール	P	P	P	P
	ブチルアセテート	P	P	P	P
	セロソルブ	—	P	P	P
その他	メチルイソamilケトン	—	P	P	P

塩化ゴム (Perlon S-20) 系塗料を付け塗りして
常温乾燥

テープハク離試験 P: 全面ハガレ
F: 大部分ハガレ
G: わずかにハガレ
E: ハガレなし

=1:1 の混合溶剤でふき、所定条件で加熱してから、加熱塗料浴に浸セキし、取り出したのち室温で 20 分放置して、その後 50°C で 30 分間乾燥する。この方法で浸セキ条件を変えて各種塗料の付着性を調べ、表-13 の結果を得た。これによると被塗物温度 100°C のときに塗料の付着性が最良となり、浸セキ時間の延長よりも被塗物温度の上昇効果が大きい。この方法により未処理ポリプロピレンでも表面処理品に匹敵する付着性が得られるが、塗面状態がよくないので、さらに検討する必要があるという。

5.2.2 界面活性剤処理

前述の酸、火炎、放電処理などによる表面処理は、酸化による極性表面への転換、すなわち一種の高エネルギー表面への表面改質であるから、物理化学的にポリマーに添加剤を加えて、単分子層を表面に形成させ、高エネルギー面に変えれば、同様に良い付着性が得られるはずである。

丸茂ら³³⁾はポリエチレンに内部用帯電防止剤として、両性界面活性剤金属塩を添加し、この場合には帯電防止効果とともに、水に対する接触角も低下することを認めた。さらに丸茂ら³⁴⁾は印刷インキに内部用帯電防止剤を添加すると、印刷インキの帯電防止効果のほかに、その接触角も低くなり、付着性も良くなることを認めた。

図-13 に示すように、内部用帯電防止剤を添加して接触角を低下させたポリエチレンは、前処理なしでも接触角が小さくなるとともに、印刷インキとの付着強度は増大する。さらに印刷インキへ内部用帯電防止剤を添加する

表-13 ポリプロピレンの加熱浸セキ塗装法における各種塗料の付着性

被塗物温度 浸セキ時間 (秒) 塗 料	30℃			60℃			100℃		
	10	60	180	10	60	180	10	60	180
ハイソリッドラッカー	×× 0/100	× 0/100	△ 0/100	△ 0/100	△ 15/100	△ 23/100	◎ 100/100	◎ 100/100	◎ 100/100
アクリルラッカー	◎ 100/100	◎ 100/100	◎ 100/100	◎ 100/100	◎ 100/100	◎ 100/100	◎ 100/100	◎ 100/100	◎ 100/100
塩化ビニル樹脂塗料	×× 0/100	×× 0/100	×× 0/100	× 0/100	× 0/100	× 0/100	◎ 100/100	◎ 100/100	◎ 100/100
脂肪酸変性 エポキシ樹脂塗料	×× 0/100	×× 0/100	×× 0/100	× 10/100	○ 56/100	○ 70/100	◎ 100/100	◎ 100/100	◎ 100/100
脂肪酸変性ポリウレタン 樹脂塗料	×× 0/100	×× 0/100	×× 0/100	×× 0/100	×× 0/100	×× 0/100	○ 78/100	○ 75/100	○ 88/100
スチレン化アルキド 樹脂塗料	×× 0/100	×× 0/100	×× 0/100	×× 0/100	× 0/100	× 0/100	◎ 100/100	◎ 100/100	◎ 100/100

注) 1) 上段は描画テープ試験、下段はゴバン目テープ試験の結果を表わす。

2) 描画テープ試験の記号

◎…異状なし ○…わずかにハガレ △…相当ハガレ ×…ほとんどハガレ ××…全面ハガレ

図-13 ポリエチレンの接触角と印刷インキの付着強度との関係

図-14 印刷インキの印刷面の接触角とポリエチレンへの付着性

と、付着強度は一層増大する。なお図-14 のようにインキの印刷面の接触角と付着性との関係は、接触角の低下とともに付着性は増大する。

このように界面活性剤を用いて物理化学的に表面改質を行なうことによって、前処理なしでポリエチレンに印刷することができる。プラスチックの塗装において、界面活性剤を用いるという報告はないが、同様にできると考えられる。

5.3 離型剤

プラスチックの性能を改善する目的で加えられる添加剤が、塗料の付着性に悪影響を及ぼすことがある。井上³⁵⁾はニトロセルロースとジュラルミンの付着には、シウノウのような相溶性の良いものは良いが、相溶性のないヒマシ油を添加した場合には、付着性が著しく低下することを示している。表-14 は熱可塑性ポリマーに添加剤を加えた系の鉄に対する付着強度を示し³⁶⁾、相溶性の良いジブチルフタレートは無害であるが、パラフィン

表-14 熱可塑性ポリマーの鉄への付着性に及ぼす添加剤の影響 (熱圧着法)

添 加 剤	付 着 強 度 (kg/cm ²)		
	ポリスチレン	エチルセルロース	ポリ酢酸ビニル
な し	210	160	410
ジブチルフタレート	210	160	410
パラフィン	140	190	260
セチルアルコール	<7	77	150
ステアリン酸	<7	<7	7

添加量 2%

はエチルセルロースとは相溶性が良く、他のポリマーでは析出傾向を示し、それに比例して付着性の低下傾向が認められる。ステアリン酸は界面活性剤であるが相溶性がなく、付着性を著しく阻害している。相溶性のない添加剤はポリマーの表面に押し出されて、付着界面を隔離し、添加剤の多分子層を形成するので、付着強度は添加剤の凝集破壊に支配され、付着性は劣化すると考えられる。

プラスチックの成形工程ではステアリン酸系あるいはシリコン系の離型剤が用いられ、このような離型剤がプラスチックの表面に残っていると、塗料のハジキなど塗装上の障害になりやすく、また塗膜の付着性を阻害する原因となる。

塗装の前処理として素材プラスチックを侵さない溶剤 (アルコールまたは脂肪族系炭化水素) あるいは水性クリーナーで、成形物表面の離型剤を除去しなければならない。多量のステアリン酸系あるいはシリコン系離型剤などは非常に除去が困難である。シリコン系離型剤を完全に除去するためには、溶剤で拭き取ったのち水とぎし、シリコンを被塗面から取り除くことである³⁷⁾。

塗装する製品には、できれば離型剤を使用しない方が無難である。離型剤がどうしても必要な場合には、酒精グリセリン、Paintable Silicone を使用するとよいといわれている。

6. プラスチック塗装における表面欠陥

6.1 ヒビ割れ

ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ABS およびポリカーボネートなどの熱可塑性プラスチック成形品に塗装すると、表面に曇り状の無数の割れを生ずることがある。これはヒビ割れ (crazing) または溶剤のクラック (solvent cracking) と呼ばれる現象である。なおヒビ割れは橋かけによって防止することができ³⁸⁾、通常ヒビ割れは熱硬化性プラスチックには発生しない。

ヒビ割れの発生には、成形品に内部応力 (または外部

図-15 各種温度の四塩化炭素中におけるポリカーボネートの曲げ応力と破壊するまでの浸セキ時間との関係(試験片は100°Cで2hrsアニーリングしたもの)

表-15 プラスチックの破壊エネルギー

プラスチック	抗張力×伸び (in-lb/in²)
6, 6 ナイロン	9,500
ポリエチレン	8,000
セルロースエステル	4,500
硬質塩化ビニル	800
アクリル樹脂	800
ポリスチレン	300

応力)の存在することが重要であり、図-15に示すように応力の大きいほど割れやすい³⁹⁾。表-15にプラスチックの破壊エネルギーを示し⁴⁰⁾、ヒビ割れ抵抗性は破壊エネルギーと比例関係があり、もろいプラスチックに起こりやすい。ヒビ割れ抵抗性は溶剤の種類、浸セキ時間および温度に依存する。図-16はポリカーボネートの限界応力の温度依存性を示し⁴¹⁾、溶剤の種類によって温度上昇とともに割れやすくなるもの、割れにくくなるものおよび極小値を有するものがある。図-17はメタクリル樹脂の限界応力におよぼす溶剤の種類と温度を示し³⁹⁾、この例ではエーテルが最も割れやすく、ついでキシレン、四塩化炭素の順となる。一般にヒビ割れは溶剤の蒸発速度、拡散速度とも関係があり、蒸発速度の早いものほどヒビ割れを生じやすい。

ヒビ割れの発生機構については、現在明らかになっていないが、次のような原因が考えられる。

- (1) プラスチック内の低分子量成分や未反応モノマーが溶剤のために表面から抽出され、その間隙に溶剤が浸透し、間隙圧力を高めるだろう。一方間隙に溶剤が浸透するために、プラスチックの凝集力は低下する。いずれにしろ溶剤の浸透によって、プラスチックの破壊強度は低下する。したが

図-16 ポリカーボネートの限界応力に対する、溶剤および浸セキ温度の関係

図-17 ポリメチルメタクリレートの各種溶剤における温度と限界応力との関係(浸セキ時間10分)

って溶剤の浸透はプラスチックに新たなヒズミを与えるというよりは、既存の内部ヒズミを解放する方向に作用する。内部ヒズミのあるプラスチックに対して、溶剤はヒビ割れを誘発し、一方、内部ヒズミのないプラスチックには溶剤が浸透しても、ヒビ割れは発生し難いと考えられる。

- (2) 樹脂の不均一な部分に溶剤が浸透、凝縮して溶剤の吸着膜がプラスチック内部に生じ、Langmuirの表面圧のような二次元的な圧を発生させ、吸着分子の数の増加とともに圧力が高まり、ついにはプラスチックの抗張力よりも大きくなって割れを生ずる⁴²⁾。

ヒビ割れの防止策は塗料中の溶剤の選択あるいは塗装前にプラスチックをアニーリング (annealing) して残留ヒズミを除くことであり、これによってヒビ割れが緩和され、うまくゆくと完全に防止することができる。ヒビ割れはプラスチック自体の内部ヒズミと密接に関連しており、内部ヒズミはプラスチックの成形工程あるいは機械加工時に生ずることが多いので、プラスチックの成形あるいは機械加工には適正な条件を使って、内部ヒズ

ミの発生をできるだけ防ぐことである。アニーリングの条件は try and error によって決めるべきで、明確には規定しにくい。熱変形温度より低い温度で長時間加熱することが好ましく、メタクリル樹脂のアニーリングの条件として表-16 のような例⁴³⁾もある。また図-18 に示すように、80~85°C の温水中に浸セキする方が、同じ温度の熱風中でアニーリングするよりも適切であるとい

表-16 メタクリル樹脂のアニーリングの温度と時間

板の 厚み (mm)	90°C	80°C	70°C	60°C
1.5 ~ 4	2.0	3.0	5.0	11.0
5 ~ 10	2.5	3.5	5.5	10.5
11 ~ 20	3.0	4.0	6.0	11.0
21 ~ 30	3.5	4.5	6.5	11.5
31 ~ 40	4.0	5.0	7.0	12.0

図-18 成形ヒズミ除去率に及ぼすアニーリング法の影響 成形：射出成形(ABS樹脂)
アニーリング温度：80~85°C

う⁴⁴⁾。表-17 にはプラスチックの熱変形温度と耐溶剤性を示す。

6.2 可塑剤移行 (Migration)

可塑剤を多く含有するポリ塩化ビニルやセルロース系プラスチックの場合には、プラスチック中の可塑剤が塗膜へ移行して、塗膜が軟化、粘着することがある。またラッカー中の可塑剤が逆に塗装プラスチックの内部に吸収され、そのためラッカー塗膜が柔軟性を失って、硬くもろくなることもある。

可塑剤移行のしやすさの条件をあげると、次のようである⁴⁵⁾。

- (1) ポリマーの種類……ポリマーの弾性率が増加し、硬くなるとともに移行性は低下する。また活性の低い、化学的に安定なポリマーや重合度の高いポリマーへの移行性は小さい。
- (2) 可塑剤の種類、性状……移行しやすさは可塑剤の粘度の2乗に反比例するといわれ、可塑剤の鎖状分子の長さの増加とともに減少する。
- (3) 加工方法……温度の高いほど、時間の長いほど、加圧力の高いほど移行性は大きくなる。
- (4) 添加剤……顔料による変化はないが、エチルセルロースの少量添加は移行性の防止に効果がある。

可塑剤の移行を防止する対策としては、次のようなことがあげられる。

表-17 プラスチックの熱的性質と耐溶剤性

プラスチックの種類	熱変形温度 (°C)	塗料の乾燥方式			耐 溶 剤 性				
		常温乾燥	強制乾燥	焼付乾燥	エステル	ケトン	アルコール	芳香族炭化水素	脂肪族炭化水素
ポリエチレン	42~82	○			○	○	○	○	○
ポリプロピレン	55~110	○	○		○	○	○	○	○
ABS樹脂	70~107	○	○				○		○
ポリスチレン	80~110	○	○				○		○
ポリ塩化ビニル	55~75	○	○				○		○
メタクリル樹脂	70~98	○	○				○		○
ポリエステル樹脂	60~205	○	○	○	○	○	○	○	○
ポリアセタール	138~143	○	○	○			○		○
ポリカーボネート	(120~150)	○	○		○	○	○	○	○
ポリウレタン(硬)	107~204	○	○	○	○	○	○	○	○
フェノール樹脂	130~205	○	○	○	○	○	○	○	○
メラミン樹脂	127~182	○	○	○	○	○	○	○	○
尿素樹脂	126~142	○	○	○	○	○	○	○	○
ポリアミド樹脂	46~108	○	○				○		○
CAB	170	○	○	○	○	○	○	○	○

注) ○印は適用して差しつかえないことを表わす。

表-18 可塑剤の溶解性パラメーターと相溶性

可 塑 剤	可塑剤 の δ	アセチル セルロー ス $\delta=10.9$	ポリ塩化 ビニル $\delta=$
ジメチルフタレート	10.5	C	I
ジニチルフタレート	9.9	C	I
ジブチルフタレート	9.4	P	C
ジヘキシルフタレート	9.1	I	C
ジオクチルフタレート	8.9	I	C
ジデシルフタレート	8.8	I	C
ジオクチルフタレート	8.6	I	P
トリフェニルホスフェート	10.5	C	P
トリクレジルホスフェート	9.7	I	C
ブチルエポキシステアレート	9.7	I	C
ブチルオリレート	9.0	I	P

注) C…相溶 P…わずかに相溶 I…非相溶

(1) プラスチック中の可塑剤使用量の低下

例 可塑剤を多量に必要とするプラスチックを可塑剤をあまり必要としない類似品に切り替える。

ポリ塩化ビニル → 塩化ビニル・酢酸ビニル共重合体

アセチルセルロース → セルロースアセテート
ブチレート

(2) 非移行性可塑剤の利用

例 ポリ塩化ビニルに対して、ニトリルゴムのような鎖状ポリマーを可塑剤として使用する。

(3) プラスチック/可塑剤/塗料間の親和性のバランスの適正化

例 プラスチックに含まれている可塑剤と相溶性の良くないポリマーを塗膜成分に選ぶ。

ポリマー/可塑剤間の相溶性については溶解性パラメーターが目安になり、表-18 に可塑剤の δ とアセチルセルロースおよびポリ塩化ビニルとの相溶性を示す。

通常プラスチックの性能は要求品質によって決定されるものであり、塗装のために変更されることは少ない。多くの場合プラスチックに使用されている可塑剤の種類は不明であり、塗料自体をプラスチックに適合するように改質するのがほとんどである。

文 献

- 1) 丸茂, 油化学, 15, 422 (1966)
- 2) 松本, 金属表面技術, 17 [7], 34 (1966)
- 3) W. T. M. Johnson, *Official Digest*, 32, 1487 (1961)

- 4) 丸茂秀雄, 高分子の表面化学, p. 83 (1968) 産業図書
- 5) J. L. Gardon, *J. Phys. Chem.*, 67, 1935 (1963)
- 6) 遠山, 北崎, 渡辺, 日本接着協会誌, 6, 356 (1970)
- 7) M. Levine, G. Ilkka, P. Weiss, *Polym. Letters*, 2, 915 (1964)
- 8) 畑, 工化, 73, 10 (1970)
- 9) 井上幸彦, 塗料及び高分子, p. 178 (1963) 誠文堂新光社
- 10) 吉田, 色材, 44, 186 (1971)
- 11) Y. Iyenger, D. E. Erickson, *J. Appl. Polym. Sci.*, 11, 2311 (1967)
- 12) 沖津, 塗装と塗料 [9], 81 (1970)
- 13) 中尾, 工業材料, 13 [3], 49 (1965)
- 14) 神津, 松井, 工業材料, 17 [2], 38 (1969)
- 15) 角田, 清宮, 佐々木, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 35, 1570 (1962)
- 16) 山内, 色材, 35, 53 (1962)
- 17) M. J. Barbarisi, *Nature*, 215, 383 (1967)
- 18) N. A. de Bruyne, *Nature*, 180, 262 (1957)
- 19) W. H. Scharder, M. J. Bonder, *Plast. Tech.*, 3, 988 (1957)
- 20) J. M. Throne, *Mod. Plast.*, 42 [6], 144 (1965)
- 21) 山内, 塗装技術, 2 [5], 14 (1963)
- 22) 接着, 15 [4], 31 (1971)
- 23) 山内, 色材, 35, 193 (1962)
- 24) F. M. Rugg et al., *J. Polym. Sci.*, 13, 535 (1954)
- 25) K. Rossmann, *J. Polym. Sci.*, 21, 565 (1956)
- 26) 沖津, 色材, 35, 412 (1962)
- 27) A. J. Allan, *J. Polym.*, 38, 297 (1957)
- 28) 日特公昭 37-3285
- 29) K. Rossman, *J. Polym. Sci.*, 19, 141 (1956)
- 30) J. C. Von der Heide, H. L. Wilson, *Mod. Plast.*, 38 [9], 199 (1961)
- 31) R. M. Herman, *Mod. Plast.*, 39 [9], 153 (1962)
- 32) 中島, 川合, 色材, 39, 256 (1966)
- 33) 丸茂, 高井, 工化, 68, 2190 (1965)
- 34) 丸茂, 二宮, 油化学, 15, 525 (1966)
- 35) 井上, 工化, 51, 161 (1948)
- 36) 井上, 色材, 30, 69 (1957)
- 37) 岩崎, 塗装技術, 4 [4], 34 (1965)
- 38) 桜井, 団野, 材料試験, 6, 240 (1957)
- 39) 山口, プラスチックの機械的性質, p. 79 (1967) 日刊工業新聞社
- 40) I. Skeist, *Mod. Plast.*, 33 [5], 121 (1956)
- 41) 中辻, 色材, 39, 355 (1966)
- 42) L. E. Nielsen, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1, 24 (1959)
- 43) 谷山, 工業材料, 6 [11], 131 (1958)
- 44) 友野, 工業材料, 17 [2], 31 (1969)
- 45) 佐々, 本吉, 平松, 保坂, *Plastics Age*, 14 [8] 91 (1968)