テーマ資料

塗 膜 の 付 着 性

井 本 立 也*

1. 付着性とは何か

塗膜が被塗物に付着（すなわち接着）する原因はいろいろ考えられる。a. 化学結合（プライマーはこの結合をしていると考える人がある¹⁾）、b. ファンデルワールス力（とくに吸着説を唱える人々）、c. エンタングルメント（たとえば Voyutskii ら²⁾）、d. 静電力（電気説）、などである。これらによる結合力がわかれば、結合している点、すなわち接触点（単位面積あたり）の数をかければ付着力が求まる。計算できる。

たとえば Anand³⁾ らは二つの物体が粘弾性的に接触するとき、その接触面積が時間的にふえるから、結合力をファンデルワールス力（分散力）に限定すれば、付着力が時間的に増加してゆくその値が求まるとして、計算を行なっている。

2. 付着性は測定できるか

付着性は上述のように一応は計算できる。それでは実測できるかという答は否である。その理由はいろいろある。

まず付着力を測ろうとすれば、その付着している接触点でそれを切断する必要がある。切断に要したトータルの力と接触点の数がわかれば、付着力はわかる。しかし実際上接触点の数もわからなければ、まして接触点で離れたということを保証するすべもない。しかもこの接触点で切れるという「界面破壊」は必ずしも起こるとは限らない。むしろ Bikerman⁴⁾ はこれを強く否定してきているし、たとえ界面破壊と思える破断をしたとしても、それは実は界面付近にある weak boundary layer の内で破断、つまり凝集破壊をしているのだといっている。これについてはまた後で述べる。それはともかく界面破

壊をしてくれない以上、破壊による付着力の測定はできない。測定できるのは破壊した面の強度にすぎない。それをわれわれは付着強度と呼んでいる。そのこと自体に矛盾がある。

まだある。付着している界面は時間とともに質的变化をするということである。たとえば上述の Anand らは粘弾性としてのクリープ変化を考えているが、それでも固体間の接触だから変化は軽い。それが Voyutskii⁵⁾ らの拡散説となると、被塗物と塗膜の間に相溶性がある限り、分子またはセグメントが界面を越えて相互拡散するのであるから、界面がにじんでくる。また溶剤型塗料であれば溶剤分子が界面を越えてゆくこともあろう。また後述のようなプリスター発生となると、界面の変化はとくに著しい。したがってこのような界面の質的变化が起こる以上、付着性というものを、界面での付着力として推定することは、もはや無理となってしまう。

破壊で付着力が測れないというならば、破壊せずに測定する方法はないものだろうか。たしかに世の中には接着強度の非破壊試験法が考案され利用されてきている⁶⁾。それは超音波などの振動を与えてその共振を測る方法などである。しかし、これまで——筆者の知る範囲において——試みられてきたこれらの方法ではいずれも接着部 (adhint) における気ホウ・間げき・不純物のような欠陥を検出することにその本質があるようであり、これでは界面における付着性を測定できるかどうかは疑わしい。恐らく無理であろう。

以上、述べてきたような理由から、塗膜の付着性は原理的に測定することが不可能である。われわれが付着性を測るべく何らかの方法を駆使したとき、それによって測りうるものは、その測定方法自体によって規定されるものの、「付着性に関連する何らかの性質」またはその複合であろう（たとえばつきあわせ接合では一般に強度は接着剤層の厚みとともに減るが、ハク離でのハク離力は厚みとともにふえる⁷⁾）。したがってこの論法を外延すれば、接着強度と接着剤の分子構造（極性とか非極性も含めて）との相関性はでてこないことにもなる。

昭和 47.2.22 受理
Bondability of Paint Film
Tatsuya IMOTO

* 大阪市立大学工学部
大阪市住吉区杉本町 459

ただし付着性が測定できないといっても、それは直接測定のことである。付着や破壊という現象を個々の場合に依じてその機構をつきつめ、プロセス解析をすることができれば、もろもろの測定結果を総合することによって、そのときの付着性の実体を間接ながら評価しうることになる。その解析のための一つのモデル例をつぎに述べておこう。

3. Weak boundary layer

破壊で強度を測る場合、破壊のメカニズムとして、その最も弱い部分で破断するという考え方がある。考え方であると同時に経験上得られてきた真実でもあろう。接着でも同じように弱い部分、つまり層があると考えるのはそう抵抗があるものではない。それを Bikerman は Weak boundary layer (WBL)——強いて訳せば弱い境界層とでもなろうか——と名づけた。そして破壊はこの WBL で凝集破壊として起こるというのである。さらに WBL はつぎの 7 種にわけられる⁸⁾。(1) 不完全ぬれによる空気層、(2) 接着剤からにじみ出てくるもの。たとえば接着剤から抗酸化剤・可塑剤・滑剤などが出てきて“oily”層をつくる。(3) 同じく被着体表面から出てくるもの、(4) 空気と接着剤、(5) 空気と被着体、(6) 接着剤と被着体、(7) 空気と接着剤と被着体から生ずるものなどである。これらの具体例については省略するが、まずありそうなことである。その後 WBL は Schonhorn⁹⁾ や De Lollis¹⁰⁾ らによって立証されてきている。ただし後者は水の影響に関するものである。これは後で述べる。

この WBL はいろいろの方法で確認できる。(1) ヒュウ量法、(2) 放射性物質の利用、(3) ルミネッセンスをもつ接着剤の使用、(4) 赤外線などの光吸収、(5) ぬれの変化、(6) 電子顕微鏡、など。この他 Bikerman は指摘していないが、上述の非破壊試験法でも見いだすことができるだろう。

WBL は目下接着部の破壊について考えられている一つのモデルではあるが、これは当然塗膜の付着性にも適用せられて然るべきであろう。その最も明らかなのはブリストアである。

4. ブリストアの発生

ブリストアは塗膜の付着性をもっとも端的に表わす現象である。そのブリストアはいかにして発生するか。その機構がはっきりすれば、防ぐ手段もみつかることであろう。

ところで De Lollis によると、水というものはあらゆる物質に対して親和性をもち、どこにでも侵入してゆくものである。接着剤の中にも、接着剤と被着体の間にでもどこでも入ってゆく。そして多くの場合接着剤と被着体の間に水層をつくってしまう。つまり WBL であり、そこから破断してしまうという。

Zolin¹¹⁾ はこの考え方を受けついでいる。塗膜の中を空気中からきた水が透過し被着体(金属)界面に到達する。しかもレジソ-ガラス(後者はとくに水に対して親和性がある)界面では、レジソ中より 450 倍もの早さで侵入するという。

このように水が界面がやってくるが、それはさきほどの WBL の第一項、つまり不完全ぬれの空気孔(つまり void)にとくに集まりやすい。この集ってきた水は、塗膜中を通過するときに膜中の何かの成分を溶かして、もちこんできている。しかし被塗物が金属であれば、金属表面にある不純物(酸化物・水酸化物など)を、さらにその上に溶解しようとする。かくてポイドから界面方向に向けて浸透圧が働く(図-1 参照)。

図-1 ブリストアの発生と膜にかかる応力

また塗膜中に水が透過してゆくときには、水による塗膜の膨潤が起こる。その体積増加で膨潤圧を生じ、これが界面において、ズレ応力として働く。さらにまた、水は金属を犯す。このときレジソと金属との引張り合いは断ちぎれる。つまり水はレジソにとって代わる。そして水と金属とで水酸化物が生成する。それはまた体積増加をきたし、そのために何らかの応力が発生する。その上金属酸化物と金属との結合は一般に弱い。ここにも一つの WBL ができる。その WBL が以上述べてきた浸透圧や諸応力によって破断する。そこに水がまた侵入してくる。これらが連続的に継起する。こうしてブリストアができる。やがて塗膜が破れる。内部の水は蒸発してしまう。しかしその破面からまた内部に向かって水が進軍をつづける。

だからこのようなブリストアを防止するためには、金属表面に水がこないようにすればよい。De Lollis はその意味で金属表面に発水性の(シリコン)プライマー

を塗っておけばよいといっているし、その成果を実験的にも証明している。

5. お わ り に

塗膜が被塗物に対して、どのくらい強く永く付着しているかということは、上に述べてきたように一がいに測ることができない。塗料を塗ったときにできる界面はそれ自体時間とともに変化するし、WBL も何らかの形でできる。だから実用的に付着性を調べようとするのであれば、それらの変化を細かに検討してゆかなければならない。これが結論である。

文 献

- 1) N. J. De Lollis, O. Montoya, *J. Adhesion*, 3, 57 (1971)
- 2) S. S. Voyutskii, "Autohesion and Adhesion of High Polymers" (1963): 波木 守, 大浜嘉彦訳

「接着と自着」(高分子刊行会)

- 3) J. N. Anand et al., *J. Adhesion*, 1, 1, 16, 24, 31 (1969); 2, 19, 23 (1970)
- 4) J. J. Bickerman, "The Science of Adhesive Joints" 2nd ed. (1968) Academic Press
- 5) S. S. Voyutskii, *J. Adhesion*, 3, 69 (1971)
- 6) C. V. Cagle, "Adhesive Bonding" (1968) McGraw-Hill: 邦訳あり
- 7) S. Mostovoy, E. J. Ripling, *J. Appl. Polymer Sci.*, 15, 661 (1971)
- 8) J. J. Bickerman, *Testing of Polymer*, 4, 213 (1969)
- 9) たとえば H. Schonhorn, F. W. Ryan, *J. Polymer Sci.*, A-2, 6, 231 (1968)
- 10) N. J. De Lollis, *Adhesives Age*, Dec., 21 (1968); Jan., 25 (1969)
- 11) B. I. Zolin, *Chem. Eng. Prog.*, 66, No. 8, 31 (1970)

新 刊 紹 介

塗料・プラスチック・ゴムのウエザリングに関する文献・規格・資料集 (第3集 1967~1970)

編 集 金属表面技術協会 有機皮膜部会
 体 裁 タイポオフセット印刷 (9 ポ) B5 版
 頁 数 166 ページ
 発行所 金属表面技術協会 有機皮膜部会
 発 行 1971 年 3 月
 価 格 会員 2,500 円 一般 3,000 円
 内 容

第 1 章 塗 料

I 文 献

促進試験, 天然暴露, 促進試験と天然暴露との関係, 試験方法および試験機, ウエザリングの理論・概論・展望, その他

II 規格および仕様書

- 1) 試験機および試験方法
JIS 関係, 防衛庁規格関係, ASTM 関係, Federal 関係, その他
- 2) 材 料
JIS 関係, 防衛庁関係, 国鉄規格関係, ASTM 関係, Federal 関係, MIL 関係, BS 関係

III 資 料

第 2 章 プラスチック・ゴム

I 文 献

促進試験, 天然暴露, 促進試験と天然暴露との関係, 試験方法および試験機, ウエザリングの理論・概論・展望, 老化防止・安定化, その他

II 規格および仕様書

- 1) 試験機および試験方法
ISO 関係, TIS 関係, ASTM 関係, Federal 関係, DIN 関係
- 2) 材 料
JIS 関係, ASTM 関係, Federal 関係, MIL 関係, その他

III 資 料

この本は第1集が1965年に第2集が1967年(1964~1966)に刊行され今回は第3集(1967~1970)である。

第3集の文献収録数は塗料関係約180件, プラスチック・ゴム関係約170件, 規格・資料関係約150件が記録されている。書き方は日本科学技術情報センターの方式に準じて記載されている。

金属表面の保護は有機塗膜で保護される場合が多く, しかも耐候性・耐久性が最も重大な問題である。この種の塗膜物質を整理された編集者の熱意を労するとともに本書が斯界の技術向上に貢献するものと確信する。

(O. F.)