

LOCTITE
確実な成功に向けて

難接着プラスチックに対する表面 処理の効果

Anne Forcum (Henkel Corporation)

LOCTITE®
BONDERITE®
TECHNOMELT®
TEROSON®
AQUENCE®



Excellence is our Passion

要旨

ポリオレフィン、フッ素樹脂などの難接着プラスチックは、多くの業界で広く利用されています。その理由は、材料コストが低いことと、耐薬品性や耐熱性に優れていることです。しかし製造業者にとって、これらの難接着材料を接着する方法を見つけるのは容易ではありません。本書では、難接着材料についての基礎情報を提供し、プラスチックの表面エネルギーを定量化する手法と最新の表面改質法について検討するとともに、これらの被着材を接着するという難題に対応する革新的な接着剤ソリューションをご紹介します。

序論

ポリオレフィンなどの難接着材料は、製造業者にとって様々な利点があるため、生産現場で広く利用されています。生産の過程でプラスチック材料を接着する必要がある場合、これらの材料が問題となります。本書では、これらの難接着材料の組立に利用できる方法について検討します。

まず、難接着材料とは正確にどのようなものを意味するかを定義します。難接着材料とは、表面エネルギーが低く、表面が滑らかで光沢があり、濡れが悪い材料として分類されます。これらの材料の多くは、熱可塑性プラスチックやスーパーエンジニアリングプラスチックです。

本書の目標は、これらの難接着プラスチックの接着性を高めるために利用できる方法を提供することです。これらの方法には、表面処理による改質や、これらの材料を接着するために開発された革新的な接着剤が含まれます。

難接着プラスチックの定義

難接着プラスチックは、低表面エネルギー材料です。これらのプラスチックの表面は、通常、滑らかで光沢があります。低表面エネルギープラスチックの表面に液体を塗ると、接着剤は薄く広がらずに球状になります。接着剤の表面に薄く広がる性質を「濡れ性」といいます。ワックスをかけたばかりの自動車のように、表面エネルギーの低い表面は「濡れ性」が弱いので、水は表面で球状になります。難接着プラスチックには、ポリオレフィン、フッ素樹脂、アセタールホモポリマー、熱可塑性エラストマーなどがあります。製造業者がこれらのプラスチックを選択するのは、最終組立に利点があるからです。これらの材料は一般にコストが低く、耐久性、耐熱性、耐薬品性に優れています。

上記のように、難接着プラスチックは表面エネルギーが低いのが特徴です。プラスチックの表面エネルギーを測定するには、プラスチックの接触角を測ります。図1で、表面エネルギーの低いプラスチックの接触角を表したのが左の図、表面エネルギーの高いプラスチックの接触角を表したのが右の図です。

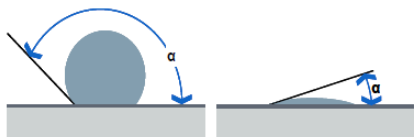


図1. 左の図は表面エネルギーの低いプラスチックの接触角、右の図は表面エネルギーの高いプラスチックの接触角を表している

図1の左側に示した表面エネルギーの低いプラスチックは接触角が大きく、表面の濡れが悪く接着性に劣ります。表面エネルギーの高いプラスチック(図1の右側)は接触角が小さく、液体が球状にならずにプラスチック表面に均等に広がります。プラスチックの表面エネルギーが低くなる主な理由は2つあります。パーツの汚れと表面活性の低さです。

どれほどきれいに見えても、表面には必ずある程度の汚れがあります。汚れの原因として一般的なものには、成形工程で使用した離型剤や、パーツを扱うオペレーターによる汚染があります。汚れがあると、接着剤がパーツに接触できず、接着したアセンブリーの強度が低下します。汚れを軽減する一般的な方法の一つが、イソプロピルアルコールにてパーツの表面を洗浄することです。

表面活性の低さも、パーツの濡れが悪く接着性が低くなる原因になります。プラスチックの表面活性を高め、接着しやすくする方法はいくつかあります。次の項では、これらの方法について紹介します。

表面改質の方法

プラズマ処理

プラズマ処理は、ガスのイオンを表面に衝突させることによってプラスチック表面を改質するために使用されます。プラズマ処理に使用されるガスは何種類かありますが、アルゴン、ヘリウム、窒素、酸素などが一般的です。この処理によって、プラスチックの表面にアミノ基、カルボキシル基、ヒドロキシル基、アルデヒド基が生成されます。これらの官能基は、プラスチックの表面活性と表面エネルギーを増大させます。表面エネルギーの増大を表1に示します。表面エネルギーの増大に応じて接着剤の濡れ性も高まり、その結果、接着強度も増します。

表1: プラズマ処理が表面エネルギーに及ぼす影響
(dyn/cm²)

資料提供: GaSonics International Plasma Corp.

材質	表面エネルギー	プラズマ処理後の表面エネルギー
Polypropylene	29	> 73
Polyethylene	31	> 73
PTFE, FEP	22-37	72-73
Polycarbonate	46	> 73
Polysulfone	41	> 73
Silicone	24	> 73

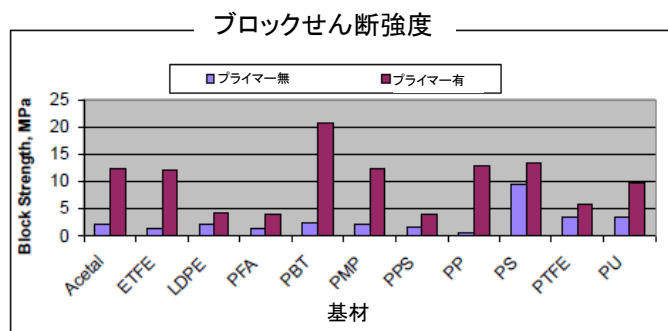
コロナ処理

コロナ処理は、大気中でプラスチックパーツを放電に曝します。この処理の結果、カルボニル、ヒドロキシル、過酸化物、アルデヒド、エーテル、カルボン酸官能基が生成されます。これによってパーツ表面の接着強度が増します。このプロセスは、パーツ表面を粗面化することでも表面を改質します。この処理は、ポリオレフィン系材料に広く使われています。コロナ処理は、製造工程でインライン化するよう設計されているため、生産環境のラインで広く使われています。(「Henkel Bonding Guide」)

プライマー(前処理剤)

プライマーは、主に溶剤を媒体として塗布する下地用処理剤です。これを塗布すると、プライマー中の溶剤が揮発するまで一定の時間がかかります。溶剤が揮発すると、プライマーの活性種が表面に残ります。この活性種は多官能性反応基で、第1の反応部位が表面と反応し、第2の反応部位が接着剤と反応し、全体的にアセンブリーの接着強度が増します。図2に、プライマーが全体的な接着強度に与える影響を示します。(「Henkel Bonding Guide」)

図2: 各種被着材に対するシアノアクリレート系プライマーの効果



火炎処理

火炎処理は、パーツ表面を短時間火炎に曝すことによって行います。この処理によって、ヒドロキシル、カルボニル、カルボキシル、アミド官能基が生成され、表面エネルギーが高まります。火炎処理は、ポリオレフィン、ポリアセタール、ポリエチレンテレフタレート樹脂に最もよく使われます。(「Henkel Bonding Guide」)

実験手順

プラズマイオン噴射、可変化学プラズマ、火炎処理、プライマーによるポリエチレンおよびポリテトラフルオロエチレン樹脂被着材への効果を検証するため、研究が行われました。評価に使用した接着剤は、シアノアクリレート系、エポキシ系、アクリル系光硬化型、ウレタン系です。この研究では、被着材に所定の表面処理方法を施し、24時間以内に接着しました。処理済みのプラスチックラップシエア基材は1インチ重ね合わせて接合し、接着剤を完全に硬化させました。次に、アッセンブリーの引張剪断試験を行って処理を施した場合と施さない場合の接着剤の剪断強度を調べ、各処理が接着剤の剪断強度に与える効果を測定しました。また、低表面エネルギープラスチックを接着するために作られた新しいアクリル系構造用接着剤を表面処理なしで試験し、一般的なエポキシ系接着剤およびポリウレタン系接着剤と比較しました(表4)。

材料

この実験で試験した2種類の被着材は、ポリエチレンとポリテトラフルオロエチレン(PTFE)です。いずれも活性がきわめて低く、表面エネルギーの低い難接着プラスチックです。

結果と考察

ポリテトラフルオロエチレン

表2に、プラズマイオン噴射、可変化学プラズマ、火炎処理、シアノアクリレート系プライマーで得られた接着剪断強度を示します。試験した処理のうちPTFEの接着に最も効果的な表面処理は、シアノアクリレート系接着剤とシアノアクリレート系プライマーによるものです。プライマーによって接着強度は、対照群の0.19MPaから0.93MPaへと向上しました。

表 2: PTFE に対する表面処理の効果

表面処理	シアノアクリレート	光硬化型アクリル	エポキシ	ウレタン
	平均強度 (MPa)	平均強度 (MPa)	平均強度 (MPa)	平均強度 (MPa)
処理なし	0.19	0.29	0.22	0.03
プラズマイオン噴射	0.04	0.29	0.25	0.09
可変化学プラズマ	0.02	0.24	0.22	0.07
火炎処理	0.05	0.23	0.30	0.06
シアノアクリレート系プライマー	0.93			

ポリエチレン

表3に、プラズマイオン噴射、可変化学プラズマ、火炎処理、シアノアクリレート系プライマーによるポリエチレンへの効果を示します。いずれの処理もポリエチレン樹脂の接着剪断強度を高める効果があります。表面処理は接着剤との組み合わせによってさらに効果が高まる場合があるため、使用する接着剤に最も合った表面処理方法を選択することが重要です。たとえば、ポリエチレンのアッセンブリーをシアノアクリレート系接着剤で接着する場合、最適な表面処理法はシアノアクリレート系プライマーです。別のアッセンブリーにエポキシ系接着剤を使用する場合、プラズマイオン噴射処理の方が適しています。

表 3: ポリエチレンに対する表面処理の効果

表面処理	シアノアクリレート	光硬化型アクリル	エポキシ	ウレタン
	平均強度 (MPa)	平均強度 (MPa)	平均強度 (MPa)	平均強度 (MPa)
処理なし	0.15	0.59	0.48	0.40
プラズマイオン噴射	1.5	2.2	4.3	2.8
可変化学プラズマ	0.94	1.1	1.5	2.4
火炎処理	1.4	2.2	2.5	2.4
シアノアクリレート系プライマー	2.9			

ヘンケルは、新しい構造用接着剤製品、ロックタイト 3035 を開発しました。これはポリオレフィン被着材の接着強度を向上させることを目的に開発された製品です。この接着剤は、プラスチックの表面エネルギーを高めるためのプライマー処理や表面処理を使わずに、ほかの接着剤に匹敵する優れた強度を得るために作られたものです。表 4 は、プラスチックに表面処理を行わない場合、エポキシ系やウレタン系の接着剤に比べポリエチレンへの接着が向上することを示しています。

表 4: 新しい低表面エネルギー用接着剤とエポキシ系およびウレタン系標準接着剤の強度比較。試験材はすべて表面処理を施さずに接着

	ポリエチレン 接着剤せん断強度
LOCTITE3035 低表面エネルギー向け接着剤	2.42 MPa
エポキシ系接着剤	0.48 MPa
ウレタン系接着剤	0.40 MPa

難接着プラスチックの接着剤ソリューション

前の項で示したように、表面処理はプラスチックの表面を改質し、表面エネルギーを高めます。これによって接着剤の表面への濡れ性が向上し、接着しやすくなります。難接着プラスチックに伴う問題を克服する革新的な接着剤ソリューションも提供されています。

シアノアクリレート系接着剤は、プライマーシステムとの相性から、難接着材料に広く利用されています。シアノアクリレート系接着剤とプライマーの組み合わせは、これらの材料に高い接着強度を示しますが、一部のプラスチックに対しては劣化させる場合もあります。アクリル系構造用接着剤も一部の低表面エネルギープラスチックの接着に広く使われています。ヘンケルは、ポリオレフィン接着専用の新しいメタクリレート系接着剤を開発しました。

※日本ではロックタイト3035の後継品の取り扱いがございます。詳細はお問合せください。

シアノアクリレート系接着剤

シアノアクリレート系接着剤は、プラスチックを含む多種多様な被着材への接着性に優れた一液型接着剤です。シアノアクリレート系接着剤は、2つの被着材の間に挟むと即座に強度が出るため、瞬間接着剤とも呼ばれます。シアノアクリレートの化学的な仕組みは、酸塩基反応です。シアノアクリレート系接着剤は、使用前内での容器は弱酸により安定しています。パーツ表面の水分は弱塩基で、接着剤と反応して酸による安定化を上回り、接着剤が硬化を開始します。硬化が完了すると、接着剤は熱可塑性接着剤になります。熱可塑性接着剤は、超高温下で軟化する接着剤です。シアノアクリレートの加工上特に重要な利点は、一液型なので混合の必要がないことと、外部エネルギー源を必要としない環境条件下で硬化することです。シアノアクリレートの性能上特に重要な利点は、図 2 に示したように、シアノアクリレート系プライマーを併用することで低表面エネルギープラスチックを接着できることです。

シアノアクリレート系接着剤は、医療機器、家電製品、スポーツ用品など、幅広い接着用途に利用されています。

アクリル系構造用接着剤

アクリル系構造用接着剤は、剪断強度と衝撃強度に優れた接着剤です。これらの接着剤は二液型で、硬化のためにスタティックミキサーによる混合が必要です。硬化反応はラジカル重合によって起こり、架橋した熱硬化性アクリル酸エステル接着剤を形成します。接着剤の優れた強度特性を出すには、接着剤と硬化促進剤を正しい比率で混合する必要があります。アクリル系構造用接着剤の一般的な混合比は 1:1 および 10:1 (接着剤:硬化剤)です。上記のように、これらの接着剤は剪断強度、衝撃強度、はく離強度に大変優れています。これらの強度が高い一因は、接着剤のネットワークに組み込まれたゴム改質剤によるものです。これらの原料は、金属、プラスチック、複合材料など様々な被着材を接着するためのものです。

構造用接着剤は、高い耐衝撃性や耐久性が求められる用途に使われます。代表的な用途として、トラックのパネル、携帯端末、風力タービンのブレード、家電製品などがあります。

まとめ

難接着プラスチックは、耐熱性、耐薬品性の向上など製造業者にとって利点が大きく、広く利用されています。また、難接着材料は一般に低コストなため、生産するアッセンブリー全体のコストを抑えられます。

難接着材料の全体的な接着力を改良する方法の一つは、接着剤を使用する前に、プラスチックの表面エネルギーを高めることのできる表面処理プロセスを選択することです。表面処理には、プラズマ処理、コロナ処理、火炎処理、プライマー処理など様々な種類があります。表面処理は、試験する被着材、使用する接着剤、そのプロセスを製造工程に組み込めるかどうかによって選択する必要があります。

ポリオレフィンなどの難接着プラスチックには、各種接着剤の選択肢もあります。シアノアクリレート系接着剤とアクリル系構造用接着剤の2つは、低表面エネルギープラスチックの接着に特に広く使われています。

【参考文献】

1. Henkel Plastic Bonding Guide, Volume 6, 2011.