

## 技術資料

## ポリエチレン及びポリプロピレンの接着と表面処理について

荒堀康史<sup>\*1)</sup>, 琴原優輝<sup>\*1)</sup>, 辻坂敏之<sup>\*1)</sup>, 植村哲<sup>\*2)</sup>

## Surface treatment of polyethylene and polypropylene for adhesive bonding

ARAHORI Yasushi<sup>\*1)</sup>, KOTOHARA Yuki<sup>\*1)</sup>, TSUJISAKA Toshiyuki<sup>\*1)</sup>, UEMURA Satoshi<sup>\*2)</sup>

ポリエチレンとポリプロピレンの接着特性について検討した。これらの材料はプラスチックの中でも難接着材料として知られているが、火炎処理やプラズマ処理といった簡易な表面処理を行うと、接着剤と表面処理の組み合わせにより無処理の場合と比較して数倍から10倍以上の接着力を発現する場合があった。これらの表面処理を行うと、接触角は小さくなり濡れ性は向上したが、濡れ性と接着強度の向上は一致しない場合があった。

## 1. 緒言

広く使われているプラスチックの中で接着が難しいものの代表にポリエチレンとポリプロピレンがある。これらは通常の接着剤では接着出来ないとされており、一部に対応品と標榜している製品もあるが、他のプラスチックほど強力な接着力の発現は困難である。しかしながらこれらの材料は比較的安価で成形しやすいことから幅広く使われており、接着加工可能になることが広く知られると更に用途は広がると予想される。プラスチックの表面処理には化学的 surface treatment 方法<sup>1)</sup>としてクロム酸を用いる方法やナトリウム-ナフタレン溶液を用いる方法が知られているが、浸漬・水洗・乾燥の工程が必要で、生産ラインが複雑となり生産時間が掛かること。更に廃液処理の問題があるため、環境面の問題や安価に生産したい製品では価格を押し上げてしまう一因となり、日用品の量産には適していないと考えられる。そのため、表面処理後すぐに接着可能で廃液処理の問題も発生しない物理的処理方法<sup>2)</sup>を試みた。

## 2. 実験方法

## 2.1 材料

今回検討対象とした樹脂はポリエチレン（サンテック HDJ320：旭化成（株））及びポリプロピレン（ノバテック PP MA3：日本ポリプロ（株））を用いた。試験片は射出成形により長さ220 mm、幅25 mm、厚さ3 mmの板を成形し、長さ100 mmにカットして作成した。

## 2.2 接着剤について

今回使用する接着剤は、シリル化ウレタン系（超多用途タイプ）、変性シリコン系（標準タイプ）、エポキシ系（弾性タイプ）、スチレンブタジエンゴム（SBR）系溶剤型（プ

ラスチック用）の4種を用いた。シリル化ウレタン系及びスチレンブタジエンゴム系接着剤は、ポリエチレン・ポリプロピレン対応品を用いた。

## 2.3 表面処理について

接着剤を塗布する面の表面処理について検討した。物理的処理方法は幾つかあるが、実用に適した方法として火炎処理とプラズマ処理<sup>3)</sup>を試みた。試験片は無処理・テクルバーナーの外炎に1秒通す火炎処理・プラズマ表面処理装置（COROTEC Corporation Plasma-Jet）による2秒間のプラズマ処理を行った。接着箇所はエタノールで洗浄したのち表面処理を行い、無処理の場合は接着前にエタノールで洗浄することにより脱脂した。

## 2.4 接着作業について

接着作業は23°Cに設定した恒温恒湿室で行った。接着剤は所定の前処理を行った直後に接着する部材両面に塗布し、各接着剤所定の時間放置後張り合わせ、張り合わせ面をステンレス板で挟み、ダブルクリップ2個で固定した。恒温恒湿室で24時間静置後固定を外し、接着力を測定した。

## 2.5 接着力の測定

接着力の測定は、JIS K6850 接着剤-剛性被着材の引張りせん断接着強さ試験方法<sup>4)</sup>に準拠した。インストロン社製万能試験機（インストロン 5565）を用いた。引張り速度は65±20秒で接着部が破断する速度とした。接着強度の測定はばらつきが大きいので、原則n=5以上とJISで規定されているため、n=5の平均値で評価を行った。

## 2.6 接触角の測定

接触角の測定は接触角計 CA-X 型（協和界面科学（株））

\*1) 繊維・毛皮革・高分子グループ, \*2) 元 繊維・毛皮革・高分子グループ

製を用いて、液滴法で水の接触角を一試料につき5点測定した。

### 3. 結果及び考察

#### 3.1 ポリエチレンの接着特性

ポリエチレンをシリル化ウレタン系接着剤で接着した試験片の引張せん断試験では、無処理では接着部がずれていくように破壊し接着強度は90~131 N (平均 114 N)であった。表面処理であるがポリエチレンは2秒の火炎処理を行うと試験片のエッジ部分が丸くなるので1秒にとどめた。火炎処理を行うと接着強度は396~463 N (平均 429 N)と4倍近くに向上し、ばらつきも小さかった。試験後の接着破壊の様子は50%以上凝集破壊であった。プラズマ処理を行った場合、253~450 N (平均 366 N)となり火炎処理ほどではないが接着強度は向上した。接着破壊は界面破壊であったが、破壊箇所に残った接着剤は簡単には剥がれなかった。

今回用いた変性シリコン系接着剤はポリエチレン及びポリプロピレンは接着しないと明記してあり、無処理では接着部が剥がれ接着強度を測定できる状態ではなかった。火炎処理を行うと接着強度は945~1001 N (平均 949 N)と今回用いた他のポリエチレン対応の接着剤より強力な接着強度を発現した。プラズマ処理を行った場合は一部接着不良と思われる試験片もあったが平均接着強度は268~390 N (平均 292 N)となり無処理より向上したが、火炎処理ほどの効果は得られなかった。

今回用いたエポキシ系接着剤にもポリエチレン及びポリプロピレンは接着しないと明記してあり、無処理の試験片は容易に剥がれ接着強度を測定するのに至らなかった。接着面に火炎処理を施すと、接着強度は1221~1376 N (平均 1311 N)とポリエチレンの試験で最大の接着強度を発現した。試験後の接着箇所は50~80%の割合で凝集破壊してい

た。プラズマ処理を行った場合、接着強度は292~763 N (平均 466 N)とばらつきが大きく、接着力は発現しているが不安定であった。接着箇所も最大の接着強度763 Nを発現した試験片では30%程度凝集破壊が見られたが、その他の試験片では界面破壊であった。

スチレンブタジエンゴム系接着剤はポリエチレン対応品ということもあって、無処理でも接着強度は204~234 N (平均 216 N)と安定していた。火炎処理を行った場合の接着強度は163~189 N (平均 176 N)と安定しているが幾分低下した。プラズマ処理を行った場合の接着強度は217~265 N (平均 235 N)とある程度向上したが、前処理の違いでは接着強度の大きい変化は見られなかった。他の接着剤とは接着力の発現機構が違うためと思われる。

#### 3.2 ポリプロピレンの接着特性

ポリプロピレンをシリル化ウレタン系接着剤で接着した試験片の引張せん断試験では、無処理では接着強度は140~179 N (平均 163 N)と小さくばらつきが大きい結果であった。接着箇所の周辺部分は接着剤を弾いたのか、空隙が見られた。続いて火炎処理を行った場合の接着強度は309~594 N (平均 424 N)に増大したが、ばらつきが見られた。接着面は界面破壊と思われるが、接着層は細かく千切れて接着片の両側に残った。プラズマ処理を行った場合、401~594 N (平均 503 N)となり、接着面の約25%で凝集破壊していた。

変性シリコン系接着剤では、無処理の試験片は接着箇所はかなり空隙があるように観察される。接着強度は33~84 N (平均 51 N)と弱く、ほとんど接着しない結果となった。火炎処理を行った場合の接着強度は766~991 N (平均 911 N)と無処理の場合と比較して10倍以上に向上し、ばらつきも小さく、接着層は界面破壊であったが接着した両面に接着剤が残っていた。プラズマ処理した場合は、229~868 N (平均 538 N)とばらつきが大きい結果となった。

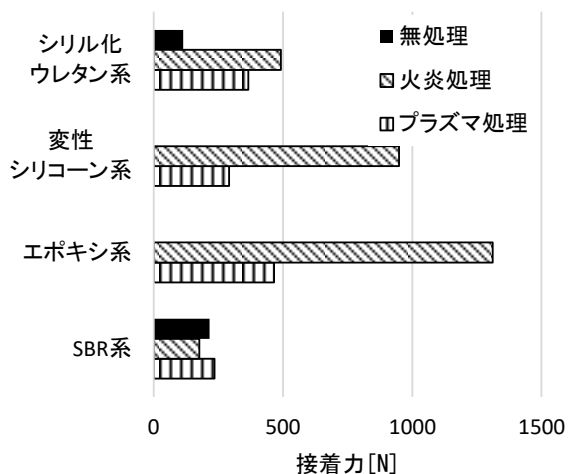


図 1 ポリエチレンの接着力

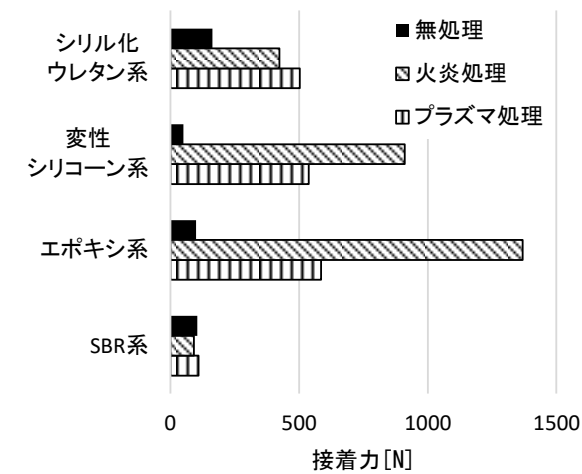


図 2 ポリプロピレンの接着力

表 1 ポリエチレンの前処理と接触角  $\theta$

	無処理	火炎処理	プラズマ処理
1	81.3	59.8	62.5
2	80.8	62.9	56.0
3	86.9	65.5	62.4
4	83.8	64.7	60.5
5	83.2	59.8	57.1
平均	83.2	62.5	59.7
標準偏差	2.16	2.39	2.69

エポキシ系接着剤を用いた場合、無処理では 86~108 N (平均 100 N) と接着強度は弱く、界面から容易に剥がれた。火炎処理を行った場合、接着強度は 1310~1444 N (平均 1369 N) とこちらも 10 倍以上に向上し、ばらつきも小さかった。接着面は凝集破壊と界面破壊が混在していた。プラズマ処理を行った場合、接着強度は 475~728 N (平均 586 N) と火炎処理ほどではないが接着強度は向上した。接着層は界面破壊であったが、接着剤は接着部両面に分散していた。

スチレンブタジエンゴム系接着剤は無処理で 80~135 N (平均 105 N)、火炎処理を行ったものでは 84~101 N (平均 92 N)、プラズマ処理を行ったものでは 90~128 N (平均 108 N) となり、ポリエチレンの場合と同様に前処理による接着力の変化は殆ど見られなかった。接着層は界面破壊で応力によるずれの痕跡が見られた。

### 3.3 前処理と濡れ性

ポリエチレン及びポリプロピレンは表面処理によって接着力が大きく変動した。表面処理によって被着物の表面状態が変化したためと思われるが、確認のため濡れ性の指標である接触角の測定を行った。ポリエチレンの各前処理を行った部分に対する純水の接触角測定を行った結果を表 1 に示す。無処理の場合と比較して火炎処理やプラズマ処理を行った場合、接触角  $\theta$  が小さくなり、濡れ性が大きくなっている。これらの処理を行った場合、接着力は大きくなっているが火炎処理とプラズマ処理を比較した場合、濡れ性は幾分プラズマ処理の方が大きい接着力は火炎処理が大きい傾向であった。接着力には濡れ性も関係があるが、その他の要因もあることが示唆された。

ポリプロピレンの表面処理と接触角の測定結果を表 2 に示す。ポリプロピレンの場合、火炎処理よりプラズマ処理の方が接触角は明らかに小さく濡れ性が大きい傾向が見られた。シリル化ウレタン系接着剤では火炎処理よりプラズマ処理の方が接着力は大きかったが、変性シリコン系接着剤やエポキシ系では火炎処理の方が接着力は大きかった。

表 2 ポリプロピレンの前処理と接触角  $\theta$

	無処理	火炎処理	プラズマ処理
1	89.5	69.7	60.9
2	94.0	78.0	51.4
3	85.8	76.2	40.1
4	90.6	77.1	39.1
5	94.8	73.1	55.8
平均	90.9	74.8	49.5
標準偏差	3.25	3.05	8.60

ポリエチレンと同様、濡れ性も関係するがその他の要因もあることが示唆された。また、プラズマ処理を行った場合の接触角  $\theta$  はばらつきが大きい傾向であった。この原因が作業の不具合に起因するか、プラズマ処理自体に起因するかは不明だが、変性シリコン系接着剤にプラズマ処理の組み合わせで接着力のばらつきが大きい原因の可能性はある。

火炎処理とプラズマ処理の比較で火炎処理の方が接着強度に関しては効果が大きい場合が多いが、濡れ性はプラズマ処理の方が同等~効果が大きいことと、接着剤によって効果が違う理由として考えられるのは、各表面処理で表面に生成する官能基<sup>5)</sup>の違いがある可能性が考えられる。

## 4. 結言

ポリエチレン及びポリプロピレンの接着はそのままでは強力な接着力を得ることは難しいが、接着面に火炎処理を施すと用いる接着剤によっては高い接着力を発揮する。処理時間は 1~2 秒程度で処理後の乾燥等も不要ですぐに接着可能である。火炎処理やプラズマ処理の効果として、濡れ性は改善され接着力は大きくなるが、濡れ性の良さや接着力は比例せず、別の要因も関係していると思われる。

## 参考文献

- 1) JIS K6848-3 (1999) 接着剤-接着強さ試験方法-第 3 部プラスチックの表面調整のための指針, 日本産業標準調査会, 1999
- 2) 鈴木靖昭: 異種材料/接合技術, 51-55, サイエンス&テクノロジー株式会社, 2017
- 3) 小川俊夫: プラスチックの表面処理と接着, 日本接着学会誌, Vol.38 (8), 16-26, 2002
- 4) JIS K6850-3 (1999) 接着剤-剛性被着材の引張りせん断強さ試験方法, 日本産業標準調査会, 1999
- 5) 中田一博監修: マルチマテリアルの異種材料接着・接合技術, 株式会社シーエムシー出版, 62, 2018