フッ素樹脂コーティングの耐浸透性に 及ぼす前処理効果

The Effect on Antipenetration Characteristics of Several Pretreatments in Fluorocarbon Resin Coating





和 田 Koichi Wada 田 村 俊 Toshihiko Tamura

Blister generates on fluorocarbon resin coating film formed on steel surface caused by a percolating solvent such as water.

We examined the effect on antipenetration characteristics of several precoated coupling agents.

This report describes the selection of effective coupling agent and its direction for use in the pretreatment of fluorocarbon resin coating.

えがき

フッ素樹脂は、優れた耐熱性、耐薬品性および電気特性 を有することから, 科学技術の粋である宇宙開発産業から 伐々の日常生活に最も身近な家庭用厨房品にいたるまで, ソリッド製品、シートライニング、あるいはコーティング といった形で広い範囲にわたって使用されている。

その中でフッ素樹脂コーティングは, 施工対象物の形状 こ左右されない自由度の高いフッ素樹脂施工法であり、最 も広い用途に使用されている。従来,フッ素樹脂コーティ ングは、120°C 程度以下の使用温度で耐食あるいは非付 着用途に使用されてきたが、 最近、耐食用途で 150°C, 非付着用途で200°Cという使用条件が要求されている。

以上のことから、従来抜術に新しい表面改質技術を組み **含わせることによりコーティング膜の接合強化を計り、よ** り厳しい条件下での使用に耐えるフッ素樹脂コーティング 支術の開発を目的とした。

١. フッ素樹脂コーティングの概要

|. 1 フッ素樹脂コーティングについて

コーティングに使用されるフッ素樹脂は、主にTFE, PFA, FEPの3種類である。これらの樹脂は、いずれ も金属との自己接着性を持たないためプライマーが使用さ れる。プライマーには、フッ素樹脂の他にポリアミドなど の接着剤成分と濡れ性を良くするための界面活性剤が添加 されている。焼成温度はフッ素樹脂の種類によって若干異 なるが, 350~400°C の範囲である。湿式スプレー若しく は静電粉体塗装で施工されるが、施工1回当りの塗膜厚み は最大でも 150 μm 程度である。耐食用途の場合, 塗膜厚 みで $600 \, \mu m$ を施工するためには, $4 \sim 5 \, \text{回の焼成を必要}$ とする。このため、プライマー中の接着剤成分は熱劣化の 少ないものが選ばれている。

素地金属に対しては、アンカー効果による接着強度効果 向上を考え、 サンドブラストや 金属溶射 などが 施工され る。このほか、ある種のプライマーには添加剤と称して施 工の直前, プライマー中に燐酸, 重金属塩混合液を添加す るものもある。これは、素地金属表面に燐酸塩被膜や重金 属塩被膜を形成して耐浸透性を向上させるとともに、その 玻膜のもつ凹凸がアンカー効果となって,接着強度を向上 させていると考えられる。

1. 2 コーティングにおける課題

フッ素樹脂が水溶液に浸透された場合, 水あるいは水蒸 気が先に浸透する。これは、水の分子直径が 2.7Å と化合 物質中最も小さく、一方フッ素樹脂の分子間距離はこれの 数倍も大きいためである。さらにコーティング膜中に温度 勾配があれば、水蒸気は温度の低い方へ拡散し、金属素地 という不浸透のところで集積が始まる。その時に発生する 圧力(塗膜浸透圧)が金属一コーティング膜界面に作用し 剥離を生じさせる力となる。

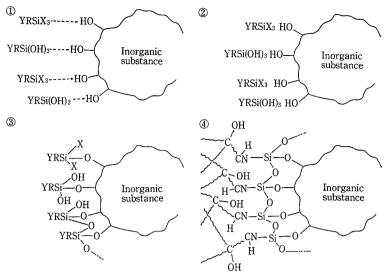
コーティング層と金属との接着が完全であれば、素地金 属が水蒸気の浸透を妨げ、その近傍での水蒸気の拡散速度 は急激に低下する。しかし、金属表面は大小さまざまな凹 凸を持っており、溶融フッ素樹脂の金属表面に対する濡れ 性も悪いため、 界面に ミクロ的な 空気層が 残ることが多 い。その場合, 水蒸気の拡散速度の低下はなく, この局所 的未接着部への水蒸気の浸透と凝縮水による素地金属の腐 食により、局所的界面破壊(膨れ)を生ずる。また、熱膨 張による外力がこの局所的未接着部に応力集中を生じ剥離 を生ずることにもなる。 すなわち、 金属 一 高分子界面の 接着強さとその耐久性には、酸化物層と高分子との機械的 結合、界面の化学結合および酸化物層の安定性が必要であ

その解決策として,

- (1) コーティング膜を厚くし、拡散距離を長くする。
- (2) 金属表面粗さを大きくする。
- (3) 金属表面の濡れ性を改善して、界面の局所的未接着 部を少なくする。 (カップリング処理)
- (4) 前処理により素地金属表面の酸化物層を安定化し, 浸透水に対する耐浸透性を向上させる。(メッキ、化 成処理など。)

などの手段が効果的であろう。

しかし(1)の場合、フッ素樹脂の熱膨張係数は金属のそれ より1桁大きく, コーティング層を厚くすると膜強度が大 きくなり,焼成時の収縮応力や使用時の加熱―冷却による 繰り返し応力などによって、局所的未接着部近傍に応力集 中が生じ、剥離を生じやすくなる。従って、より厳しい使



第1図 シラン系カップリング剤の反応機構

Fig. 1 Reaction mechanism of silane coupling agents

用環境に耐えるフッ素樹脂コーティングを得るためには、 (2)~(4)の手段をうまく組合せた技術の開発が必要である。

2. カップリング処理

2. 1 カップリング剤の用途

無機材料—有機材料系,あるいは異種の有機材料複合系の界面では相が異なるため、材料の密度、弾性率、熱膨張率,表面エネルギーの違いや濡れ性、吸着水などによりさまざまな問題を生じる。カップリング剤は、このような界面で起こる現象をファンデルワールス力、水素結合、イオン結合、共有結合などにより調節する表面改質剤である。カップリング剤は、

- (1) 無機材料とポリマーを結合する機能
- (2) 無機粉体を有機化し流動性を与える機能
- (3) 外力を吸収する機能

などを有し、 顔料等の 密着性向上、 無機粉体の 分散性向上、 ガラス繊維強化複合材料の剛性付与などに寄与する。

2. 2 カップリング剤の種類

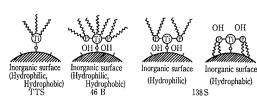
カップリング剤の歴史は、シランカップリング剤によるガラス繊維強化(FRP)が始まりである。その後の広範囲の機能要求により、シラン系カップリング剤に加え、チタネート系、アルミニウム系、ジルコネート系カップリング剤が開発されたが、工業的にはその安定性によりシラン系とチタネート系のみ利用されているのが現状といえる。また、シラン系、チタネート系カップリング剤の中においても、その核となる原子に結合する官能基等の種類により、さらに多くの種類に分類することができるが、ここでは割愛する。

2. 3 カップリング剤の作用機構

シラン系カップリング剤とチタネート系カップリング剤 の作用機構は異なる。シラン系カップリング剤は,一般的 に次の化学構造で表される。

 $Y-R-Si-X_3$

Xは Si 原子に結合している加水分解基であり、クロル



第2図 チタネート系カップリング剤のメカニズム Fig. 2 Mechanism of titanate coupling agents

基、アルコキシ基、アセトキシ基などがあげられる。この加水分解基Xが溶液中または無機材料表面に吸着された水分により加水分解を受け、無機材料表面に

- (1) 共有結合
- (2) 水素結合
- (3) 物理的吸着
- (4) 架橋構造
- (5) 脱水分性

など機構のうちのいくつかの作用にて結合をもたらす。Y は有機材料により選択される有機官能基であり、ビニル基, エポキシ基, アミノ基などがあげられる。アルキル基 Rを介して Si 原子と結合している有機官能基Yは, 有機材料と共有結合, 濡れ性, 相溶性などの機構のうちいくつかの作用にて結合をもたらす。シランカップリング剤の結合生成機構は 第1図に示すように, ①無機材料表面への移行, ②加水分解基の無機材料表面への配向, ③無機材料表面での加水分解基の反応, ④有機官能基と有機材料との結合生成と進行し無機材料一有機材料系での強固な結合が得られる。

チタネート系カップリング剤¹⁾ の作用機構は,無機材料の表面改質による親和性の増大によるものである。チタネート系カップリング剤は,第2図に示すそれぞれの構造に由来する表面改質効果により,

- (1) 親水性および疎水性の表面に対して完全に疎水化するもの。
- (2) 疎水化はするが表面形状の影響を受けるもの。
- (3) 親水性表面をあまり疎水化せず逆に疎水性表面を親水化するもの。
- の3種類に分類される。チタネート系カップリング剤は、 一般的に次の化学構造で表される。

$$X-Ti(-O-Z-R-Y)_3$$

Xは Ti 原子に結合している加水分解基である。この加水分解基Xが溶液中または無機材料表面に吸着された水分により加水分解を受け、無機材料表面のOH基10個に1分子の割合で化学結合をもたらす。一方、有機材料に配向した(-O-Z-R-Y)は、10Å程度の長鎖であり、化学構造的に近い官能基をもつ有機材料とファンデルワールス力に基づいて分子的に絡み合う。このことにより、両者の親和性が増大、加工性改善、接着性向上、耐衝撃性向上、分散性向上など多くの機能を付与することができる。被膜構造に注目すると、シラン系カップリング剤では、近接す

Table 1 Coupling agents list

		mg agents nat
No.		Structural formula
1	Silane coupling agents	CH₃Si(OCH₃)₃
		$CH_2 = CHSi(OC_2H_5)_3$
3		H ₂ N(CH ₂) ₃ Si(OC ₂ H ₅) ₃
4		H ₂ N(CH ₂) ₂ NH(CH ₂) ₃ Si(OCH ₃) ₃
5		CH ₂ -CHCH ₂ O(CH ₂) ₃ Si(OCH ₃) ₃ O
6		CH ₂ =C(CH ₃)-CO-(CH ₂) ₃ Si(OCH ₃) ₃
7		HS(CH ₂) ₃ Si(OCH ₃) ₃
8		(CH ₃) ₃ SiNHSi(CH ₃) ₃
9		H ₂ N(CH ₂) ₂ NH(CH ₂) ₃ Si(CH ₃) (OCH ₃) ₂
10		H ₂ N(CH ₂) ₂ Si(CH ₃) (OC ₂ H ₅) ₂
11		
12		H ₂ N(CH ₂) ₂ NH(CH ₂) ₂ NH(CH ₂) ₃ Si(OCH ₃) ₃
13		$H_2C-N-(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_3$ $ H_2C-N=CH$
14		CH ₂ =CH-C ₆ H ₄ -CH ₂ NH(CH ₂) ₂ NH HCI•(CH ₂) ₃ Si(OCH ₃) ₃
15	Titanate coupling anents	$ \begin{array}{c c} O = C - O \\ & > Ti - [O - PO(OH) - \\ CH_2 - O & -O - PO(OC_6H_{17})_2]_2 \end{array} $
16	E 8 g	

る Si 原子が O 原子を介して互いに連鎖しながら被膜を形成しているのに対し、チタネート系カップリング剤では、表面に自由に広がり各々が独立して単分子被膜を形成している点が異なっている。

3. カップリング処理による接着強化

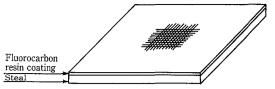
3. 1 試験方法

1) カップリング剤とコーティング材料

評価対象としてのカップリング剤は、母材である鉄とプライマー中のポリアミドイミドとの接着性を考慮しながら、第1表に示すシラン系、チタネート系合わせて16種類のサンプルを選んだ。

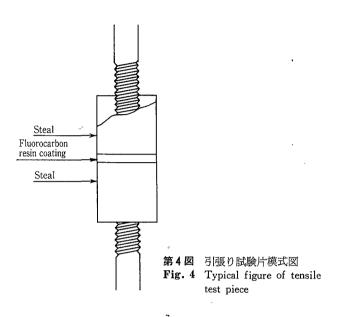
プライマーは、通常神鋼パンテック・レジン(株)にて主として用いている 2 種類(以後AおよびBと称する)を用い、トップコートは、PFAを用いた。プライマーAは、添加剤C(燐酸、重金属塩混合液)を添加することを前提としているが、Cを添加しない場合についても評価試験を行った。

ここで2種類のプライマーの使用目的について説明すると、プライマーAはCを添加することを前提につくられているため、Cを添加しない場合には母材との接着性がほとんど得られないが、Cを添加した場合には、非常に強固な接着性が得られる。しかしこの添加剤Cは、重金属塩を含有しているため、プライマーAの使用は医薬、食品工業以外の分野に限定される。これに対しプライマーBは重金属などの添加剤を含まないため、医薬、食品工業にも使用できるものの、プライマーAほどの強固な接着性が得られない。以上のことから、プライマーAにCを添加した場合の接着強度を基準としその2倍の接着強度と耐浸透性を目標とした。カップリング剤の評価には、碁盤目試験、引張り試験、浸透試験を用いた。



第3図 碁盤目試験片模式図

Fig. 3 Typical figure of cross-cut test piece



2) 碁盤目試験

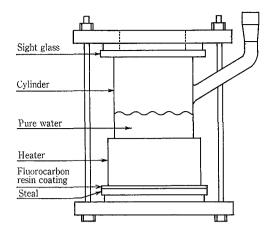
碁盤目試験は最も簡易な評価方法で、カップリング剤の大まかなスクリーニングに用いた。 $100\times100\times3.2\,\mathrm{mm}$ の S S

3) 引張り試験

引張り試験はコーティング膜と母材との接着強度を定量的に評価するために行った。テストピースは,第4図に示すように ϕ 40×40 mmのSS41製のものを2個1組で使用した。5%に希釈したカップリング剤を塗布後,プライマーおよびトップコートをトータル厚みで250 μ m となるよう施工した後,2個のテストピースを対向させ溶融を一体化した。これを引張り試験機によって破断力を求め,断面積(12.56 cm²)から引張り強度を計算した。なお,コーティング面は,カップリング剤の効果のみを観察する目的で3s機械加工仕上げしたもの,実際の施工法での評価をするためにサンドブラストしたもの,さらにアンカー効果を観察するために金属溶射したもの,の3種類を用いた。

4)浸透試験

浸透試験は コーティング 膜の 耐浸透性を 評価する方法で、本試験では純水による耐浸透性を評価した。サンドブラストまたは溶射を施した母材に碁盤目試験の場合と同様の条件によりコーティングを施工した。膜厚は $100~\mu m$ とした。第5 図に示す装置を用いて純水中にて沸騰—冷却の

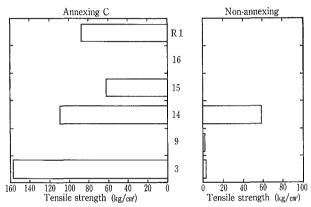


第5図 耐浸透試験装置模式図

Fig. 5 Typical figure of water resistant test apparatus

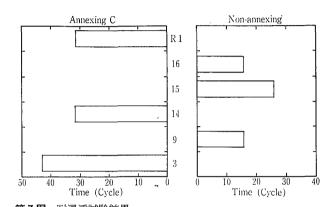
第2表 碁盤目試験結果
Table 2 Results of cross-cut test

No.	Primer A					Primer A			
	Precoating		Precoating and annexing		No.	Precoating		Precoating and annexing	
1		26/100		76/100	10	0	1/100		8/100
2		43/100		39/100	11		28/100		5/100
3	0	1/100			12		9/100		7/100
4		7/100		10/100	13		11/100	0	1/100
5	0	1/100		50/100	14	0	0/100	0	0/100
6		12/100	0	3/100	15	0	0/100	0	0/100
7	0	3/100	0	1/100	16	0	0/100	0	1/100
8		23/100		8/100	R1	0	0/100		
9	0	3/100		4/100	R2		88/100		



第6図 引張り強度測定結果

Fig. 6 Results of measured tensile strength



第7図 耐浸透試験結果

Fig. 7 Results of water resistant test

熱サイクルを与え、ブリズター(コーティング膜上に現れる膨れ)が発生するまでのサイクル数により評価を行った。 なお本試験ではヒーター電源回路にタイマーを設置し、6時間加熱—3時間冷却の熱サイクルを与えた。

3. 2 試験結果

1) カップリング剤のスクリーニング結果

16種類のカップリング剤のスクリーニングのために行った碁盤目試験の結果を**第2表**に示す。表中の番号は**第1表**におけるカップリング剤のサンプル番号であり、R1、R2はそれぞれC添加、無添加の比較テストピースである。

カップリング剤は,エタノール溶液にて,前処理塗布および,前処理塗布+プライマーへの添加の条件にて行い,その結果をRUN. 1,RUN. 2 に示す。総じてプライマーへのカップリング剤の添加は接着性を劣化させる方向であったため,以後カップリング剤は前処理塗布のみにて処理することとした。碁盤目試験の結果 3 ,9 ,14 ,15 ,16 に接着強度向上効果が認められたため,以後主としてこの5 サンプルについて評価を行うこととした。

2) 用途別プライマーに対するカップリング剤の適合性プライマーAにC添加および無添加の条件について引張り試験を行い第6図に示す結果を得た。C無添加の条件下では、C添加比較サンプルR1に匹敵するものはなかったが、C添加の条件下では、サンプル3でR1の1.8倍、サンプル14で1.2倍の強度が得られた。但しこの実験では、

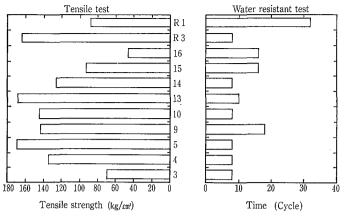
テストピースの試験面を機械加工して行っており、サンプル15、16についてはチタネート系カップリング剤が疎水性のため、プライマーのはじきが起こり評価が行えなかった。

次に、これらのサンプルについて浸透試験結果を**第7図**に示す。C無添加の条件下でサンプル15がR1の0.8倍、C添加の条件下では、サンプル3がR1の1.3倍の耐浸透性を示した。

一方、プライマーBにおいては、第8図に示すように、機械加工面において比較サンプルR3とともに、R1以上の引張り強度を示すサンプルが得られたものの、耐食試験では、R1の0.5倍程度の結果しか得られなかった。また、ブリスターの発生状況もC添加サンプルが何れも $1\sim2$ 個の発生であるのに対し、C無添加のサンプルは、プライマーの種類を問わず多数のブリスターが発生し、接着状況の根本的な機構の違いが明確となった。

3) カップリング剤とその他の表面処理技術の組合せ

プライマーAに添加する添加剤Cは、その成分より母材表面に燐酸被膜、重金属塩被膜を形成し、それにより耐浸透性を向上させる働きがあると推定されるが、燐酸、重金属塩混合液系の処理は、作業環境、廃水処理の点で問題を有するのみならず、そのものの用途を医薬、食品分野以外に限定することとなる。そこで、医薬、食品工業分野での使用に 影響のない 燐酸被膜のみを 母材にあらかじめ 形成



第8図 引張り強度測定結果及び耐浸透試験結果

Fig. 8 Results of measured tensile strength and water resistant test

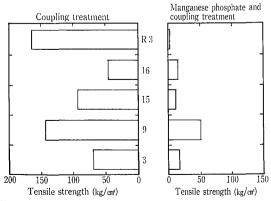
し,その後カップリング処理を行うことを試みた。なお燐酸被膜は,燐酸マンガン(\mathbb{I})一塩基性を10%の水溶液として塗布し,300°Cにて10分間焼成することにより形成させた。第9図に浸透試験の結果を示す。

サンプル3,16において燐酸被膜による耐浸透性効果が 顕著であったほか、燐酸被膜処理をしたテストピースは、 いずれのカップリング剤を用いた場合にも、燐酸被膜処理 を行わないものと比較して発生したブリスターが小さい, 若しくは少ない結果となった。このことから燐酸被膜が耐 浸透性に効果があることが認められた。

次に、機械加工面にこの燐酸被膜処理を施し、その後カップリング処理をしたテストピースにより行った引張り試験結果を**第10**図に示す。

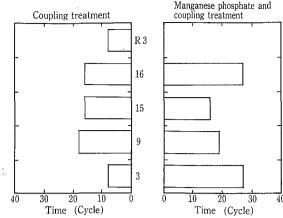
いずれのサンプルにおいてもプライマーBにおける通常 引張り強度よりはるかに小さい値であった。破断面は、燐酸被膜中または燐酸被膜一母材界面であり、燐酸被膜の強 度不足によるものと考えられる。

燐酸被膜処理後にカップリング処理を行った場合、カップリング剤は燐酸被膜上にしか結合をもたらさないため、 燐酸被膜の結合力の弱さが新たな問題となった。燐酸被膜 の耐浸透性を保持しながらその結合力を強化するため、同じく機械加工面にカップリング処理を先に施した。その後 燐酸被膜処理を行ったテストピースと燐酸マンガンとカッ



第10図 引張り強度測定結果

Fig. 10 Results of measured tensile strength



第9図 耐浸诱試験結果

Fig. 9 Results of water resistant test

プリング剤を混合し、塗布を行ったテストピースを作成、 引張り試験を行った。この結果を**第11図**左側に示す。

(1) 3Z

カップリング剤, 燐酸マンガンの順で塗布を行い, 焼成し, 燐酸被膜を形成させた後にコーティング施工した もの。

(2) 3 X

カップリング剤, 燐酸マンガンの順で塗布を行い, 未焼成の上にコーティング施工したもの。

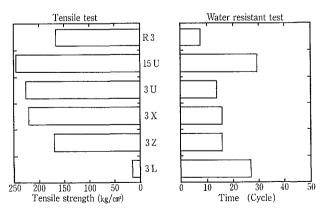
(3) 3 U

10%燐酸マンガン水溶液と5%カップリング剤エタノール溶液を混合比1:1で混合し、塗布を行い未焼成の上にコーティング施工したもの。

(4) 151

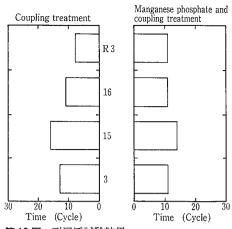
チタネート系カップリング剤によるプライマーの「は じき」を考慮して、機械加工の代わりにサンドブラスト を施した面を用い、上記混合処理液を塗布し未焼成の上 にコーティング施工したもの。

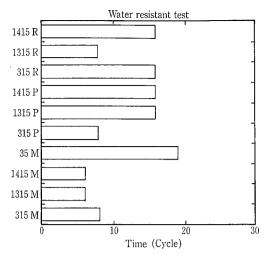
いずれの引張り強度も燐酸被膜形成後にカップリング処理を行った「3L」と比較して,著しい引張り強度の向上が確認できる。第11図右側は,「3Z」,「3X」,「3U」,「15U」の条件で作成したテストピースの耐浸透試験結果を示す。



第11 図 引張り強度測定結果及び耐浸透試験結果

Fig. 11 Results of measured tensile strength and water resistant test





第13 図 耐浸透試験結果 Fig. 13 Results of water resistant test

第12 図 耐浸透試験結果

Fig. 12 Results of water resistant test

ブリスター発生までのサイクル数、ブリスターの大きさ、ブリスターの数などを総合的に判断するとカップリング剤No.3を用いた3つのサンプルとも「3L」と比較して若干劣るものの、なお燐酸被膜効果を有していると言える。またこの3サンプルの中では優劣付け難く、工程の簡易性から判断して、「3U」が優れていると考える。また、カップリング剤No.15を用いたものは、引張り強度、耐浸透性ともに優れており、特に耐浸透性は、化学工業用従来法と同等の耐浸透性を示す結果が得られた。しかし、テストピース表面にピンホールを生じたため、燐酸マンガン水溶液に対するカップリング剤の添加量、処理液の塗布量の最適値選択が今後の課題となった。

4)溶射による耐浸透性効果とカップリング処理

次に、金属溶射処理との組合せを検討した。はじめに金属溶射処理と通常のサンドブラストとの耐浸透性の違いを確認したところ、ブリスターが発生するまでのサイクル数は同じ結果となったが、ブリスターの発生個数に差異が見られた。金属溶射処理を行ったものは、ブリスターの発生個数が通常のサンドブラストの1割未満に減少し、耐浸透性効果を有することが確認された。このことは、

- (1) 溶射材に用いているSUSにより母材の一部が被覆され、腐食される母材面積が減少したこと。
- (2) 溶射層内にできる 空隙が 発生する 錆の吸収層 となり, 見かけ上表面に出てこないこと。

などの理由によるものと思われる。次に、金属溶射処理と カップリング処理の組合せ、金属溶射処理と 燐酸被膜処理、カップリング処理の組合せによるテストピースを作成 し、耐浸透試験を行った結果を第12回に示す。カップリン グ処理により、未処理のものと比較してブリスターの発生 するサイクル数の伸びが確認できたものの、サンドブラス ト面に処理した場合の耐浸透性サイクル数と比較するとほ ぼ同じ値を示した。しかし、カップリング処理に溶射を組 合わせることにより、サンドブラスト面への処理と比較し てブリスターの発生個数が減少した。

5) カップリング剤の多層処理

チタネート系カップリング剤はシラン系カップリング剤と比較して分子が長鎖であるため、立体障害を起こし母材表面にカップリング処理されていない空隙を残していると思われる。この空隙をシラン系カップリング剤の行つ疎水性とシラン系カップリング剤の持つ強固な結合力を兼ね備えたよりも密なカップリング処理の可能性があると考えられるため、シラン系カップリング剤サンプル3、13、14、チタネート系カップリング剤サンプル3、13、14、チタネート系カップリング剤サンプル15を用い、2層処理したテストピースを作成し耐浸透試験を行った。この結果を第13図に示す。添字Mは、2種類のカップリング剤を混合後塗布したもの、添字Pは、シラン系→チタネート系の順で2層塗布したものである。

サンプル 3 とサンプル 5 を混合したもの,サンプル 14,サンプル 15の順で 2 層処理したもの,サンプル 15,サンプル 3 の順で 2 層処理したものが, 1 層処理のものと比較してプリスターの発生が小さい,若しくは少ない結果となった。しかし,燐酸被膜処理のような顕著な耐浸透性効果は認められなかった。

むすび

以上の実験結果から,医薬,食品分野以外の分野用途に対しては,シラン系カップリング剤 No. 3 を前処理途布した後,プライマーAをC添加にて用いフッ素樹脂コーティングすることにより,引張り強度で従来法の1.8倍,耐浸透性で従来法の1.3倍の効果を有するフッ素樹脂コーティング膜の施工が可能となった。また,医薬,食品分野用途に対しては,燐酸マンガン水溶液とカップリング剤 No. 15 の混合液を前処理途布した後,プライマーBを用いてフッ素樹脂コーティングすることにより,引張り強度で従来法と同等,対浸透性で従来法の3.8倍の効果を有するフッ素樹脂コーティング膜の施工の可能性がみいだされた。

[参考文献]

1) 科学技術総合研究所,カップリング剤最適利用技術(1988)