

化成処理法による樹脂被覆金属材料の製造

Preparation of Resin-coated Metal Materials by Chemical Treatments

妹尾 学*・金子 秀昭**

Manabu SENŌ and Hideaki KANEKO

省資源技術として重要な金属の防食および樹脂-金属複合材料の製造の基礎となる樹脂被覆法の新しい方法に関して、我々の研究成果を中心に解説した。新しい化成処理法として、表面重合法と表面析出法とがあり、金属表面での付着強度のかなり強い樹脂被覆が可能である。表面析出法は操作が容易で経済性の高いプロセスであり、また、これと表面重合法とを組み合わせることにより広い適用範囲をもつので、今後の発展が期待される

方式について検討してきた結果を中心に述べる。

1. はじめに

高分子材料による金属表面の被覆は、防錆防食性材料の製造のため、また高分子-金属系分散型複合材料の製造のためのプロセスとして、省資源のための重要な技術である。この場合、環境や省資源問題に対する配慮の外に、技術的にはとくに金属表面-マトリックス間の界面での接着強度が問題になる。我々は先に電解重合法による金属表面の被覆法を提案し、この方法により適切な条件下では界面強度に優れた樹脂被覆が可能であることを示した¹⁾。この方法は流動床電極を利用することによって金属粉体の樹脂被覆に応用することも可能であり、たとえば、Tengらはジアセトンアクリルアミド樹脂によるアルミニウム粒子の被覆を報告している²⁾。

現在、金属表面の樹脂塗装には電着塗装法が広く用いられている。しかし、この方法による被覆は耐食性に問題があり、たとえば十分な性能の樹脂被覆鋼板を得るためにはリン酸化、クロメート処理を必要とし、その工程は洗浄、洗浄、結晶粒径調整、リン酸化、洗浄、クロメート処理、洗浄、乾燥、電着処理、洗浄、硬化のようになりかなり複雑なものとなる。省資源、省エネルギーのためにもより経済性を高めることが必要となっている。

この問題の解決のための方法の一つとして、電子線照射および紫外線照射による樹脂硬化システムが提案されている。しかし、電子線照射法では設備上の問題があり、紫外線照射法では樹脂の種類に限られ、被膜形成速度が遅いなどの問題点がある。また複雑な形状の被覆物では未照射部分ができて均一な重合被膜を形成することが難しい。

これら樹脂被覆に関する問題点を解決する試みの一つとして、ここでは主として界面での化学反応を利用する

2. 表面重合法による樹脂被覆

紫外線あるいは電子線照射硬化システムは、金属表面上にモノマーあるいは重合能のあるプレポリマーを塗布し、これを照射により直接重合せしめる方法であり、近年省エネルギーおよび省資源プロセスとして、また環境問題の解決にも資するため、広く注目されているが、設備などの点で小規模かつ多様な形態の処理には適さない。そこで、まず金属表面など被覆物をあらかじめ重合開始能をもつ物質で処理することによって、被覆物上でモノマーを直接重合せしめる方法を検討した。この方法は、照射硬化法の欠点を克服し、金属-樹脂間の界面強度の優れた樹脂被覆を形成しうる可能性がある。

このような方法の試みとして、過酸化物とビニルモノマーを含む反応液を塗布し、熱重合させる方法³⁾、レドックス重合開始剤を混和し、塗布膜を重合させる方法⁴⁾が提案されているが、実用化には種々問題があるようである。

これらの方法では、あらかじめ重合開始剤とモノマーとを混合し、これを塗布するために、塗布液の安定性に難点がある。また被覆金属表面と塗布液との間に特別な相互作用が働かないため、必ずしも安定な被覆が得られない。そこで金属表面と親和性の強い重合開始能のある物質であらかじめ表面を処理し、それとモノマーを接触させる方法をとった。このためには金属表面上で安定に存在する重合開始種が必要である。まず溶媒和電子系を検討した⁵⁾。溶媒和電子はヘキサメチルリン酸トリアミド、アンモニア、エチレンジアミンなどアミン類、エーテル、テトラヒドロフラン、大環状エーテル、ジメチルホルムアミドなどに、リチウム、ナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属を溶解するときに生成する。これはアニオン重合に対する強い開始剤であることが確かめられたが、たとえば空気中の水分で不活性化され、必ずしも安定と

* 東京大学生産技術研究所 第4部

** 日本パーカラライジング株式会社 技術研究所

はいえない。

そこでより安定な重合開始剤として、アルキルリチウムなどのアルキル金属化合物、グリニャール試薬などの有機金属化合物、さらにROLi, RONa, ROK (Rはアルキル基)などのアルコラート類を検討した⁶⁾。たとえば、エタノール100 ml に金属ナトリウム3gを溶解しナトリウムエトキシド C_2H_5ONa をつくり、これを清浄な乾燥した鋼板上に塗布し、さらにアクリロニトリル中に浸漬させると、約10秒後に激しく重合し、鋼板上に黄色の被膜が形成される。この被膜はポリアクリロニトリルで、厚みは約10 μ mである。鋼板への付着強度を高めるためには、アルコラートを塗布後しばらく放置し余分のアルコールを蒸発除去した後、モノマー処理をする方がよい。

この方法はアニオン重合法のあるモノマー、たとえばスチレン、 α -メチルスチレン、メタクリロニトリル、メチルメタクリレート、メチルアクリレート、メチルビニルケトン、ブタジエン、プロピレン、フッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレンなどに適用できる。また鉄のみでなくアルミニウム、銅などの金属表面にも適用できるが、被膜の付着強度は金属-開始剤-被覆材料の組合せによって変わるようである。

この方法はまた粉末状の金属粒に対しても適用できる。これにより付着強度の強い樹脂被覆金属粒子を製造することが可能であり、これを分散粒子とし、被覆樹脂と親和性の高いマトリックス中に分散させることにより、高強度の分散型複合材料をつくることができる。これは未利用あるいは低価値の金属粒あるいは無機粉末に新しい価値を賦与する技術として注目される。

3. 表面析出法による樹脂被覆

表面重合法により付着強度の大きい樹脂被覆をつくるのが明らかにされたが、その実用化には重合開始種の安定性の問題の外、被覆の均一性、厚みの調節など条件の設定がかなり困難な問題が残されている。

現在、金属表面の樹脂被覆には電着塗装法が広く用いられているが、すでに述べたように、電気エネルギーを消費することの外、多段の操作を必要とし、また粉末状固体の表面処理には適用できない。これらの難点を克服し、またより経済的な方法として、表面での樹脂析出現象を利用する方法について検討を加えた。

金属表面に樹脂を析出させる化学的方法として、

(1) 樹脂を分散させたディスペーションあるいはエマルジョン中に金属を浸漬したとき、金属表面から溶出する金属イオンによって樹脂粒子が析出ゲル化し、金属表面に析出する現象を利用する方法

(2) 重合性のあるモノマーあるいはプレポリマーを含む樹脂分散系に過硫酸塩など過酸化物を加え、これに金属を浸漬させるとき、溶出する金属イオンと過酸化物

とでレドックス系を形成し、重合と同時に樹脂の析出を起こす現象を利用する方法などが考えられる。これらの方法は電着塗装法に比し簡易な経済的な方法と考えられ、また金属板ばかりでなく金属粉に対してもそのまま適用でき、新しい分散型複合材料の製造法として、省資源技術としても役立つと考えられる。

我々はまず過硫酸塩-樹脂系について、この方法を検討した⁷⁾。樹脂としてメチルアクリレート-ブタジエン共重合体のラテックスエマルジョンを用い、これを過硫酸アンモニウム $(NH_4)_2S_2O_8$ を含む水溶液に分散し、 H_2SO_4 - NH_4OH 系でpHを調整し処理液とした。この処理液に表面を清浄にした鋼板を浸漬すると、あるpH範囲で鋼板上に樹脂の析出が起こることが認められた。析出量は浸漬時間とともに増加する傾向を示した。結果の一例を図1に示した。樹脂の析出はpH2.3~8.5の範囲で起こり、もっとも析出量が大きいのはpH6近傍である。

析出の機構を知るために、 $(NH_4)_2S_2O_8$ 水溶液中における鋼板の溶解を測定したところ、図2に示す結果が得られた。鉄イオンの溶出速度はpH2~8ではほぼ一定であり、pH9.5付近で鉄の溶出はとまる。pH3~8で溶液が赤褐色を呈することからも分かるように、 Fe^{2+} の形で溶出した鉄イオンはこのpH領域で容易に酸化され、 Fe^{3+} のヒドロキソ錯体 $Fe(OH)_n^{(3-n)+}$ ($n=1, 2, 3$)として存在する。pH9.5以上で鉄の溶出が起こらないのは、表面に $Fe(OH)_2$ 層が形成され、これが障壁となり酸素の拡散を妨げるからである。またpH3以上では Fe^{2+} の酸化はおそく、水酸化物の形成もないので、溶解した鉄

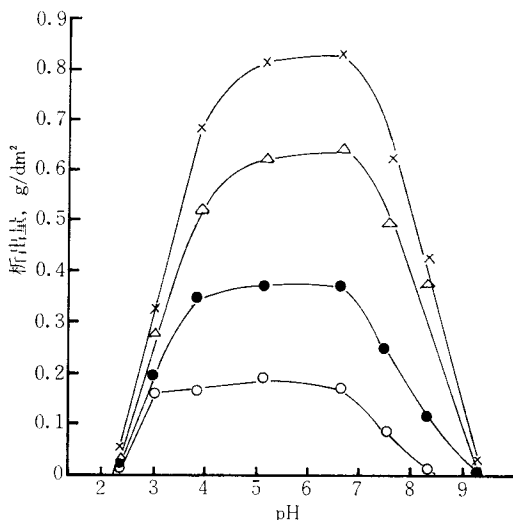


図1 樹脂の析出

アクリルエステル-ブタジエン共重合体 100 g/l,
 $(NH_4)_2S_2O_8$ 5g/l, 20°C
 浸漬時間 ○ 15 s, ● 1 min, △ 3 min, × 5 min

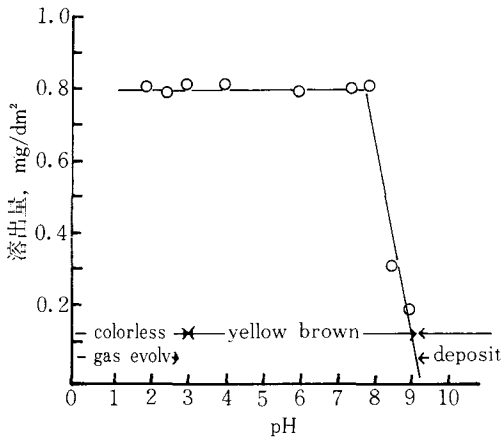


図2 鉄の溶出
(NH₄)₂S₂O₈ 5g/l 水溶液, 20°C

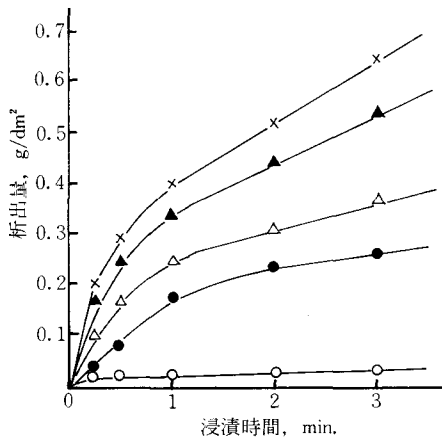


図3 種々の (NH₄)₂S₂O₈ 濃度における樹脂析出量
アクリルエステル-ブタジエンラテックスエマルジョン 10 wt%, pH 5.0, 20°C
(NH₄)₂S₂O₈ 濃度 ○ 1, ● 2, △ 3, ▲ 4, × 5 g/l

はほとんど Fe²⁺ の形で存在する。これらの結果は、樹脂の析出は主として Fe³⁺ またはそのヒドロキソ錯体によることを示し、いまの条件で溶出鉄イオン Fe³⁺ のほぼ25倍重量以上の樹脂析出が起っていることになる。

この方法における過硫酸アンモニウムの役割を知るために、その添加量を種々に変えて樹脂析出量を求めた。結果の一例を図3に示す。図3からも明らかなように、(NH₄)₂S₂O₈が存在しない場合には樹脂の析出は起こらない。(NH₄)₂S₂O₈濃度の増加により樹脂析出量は増加し、一定の浸漬時間で比較すると、過硫酸塩濃度の対数と樹脂析出量との間にほぼ直線的な関係がある。

この系で過硫酸イオンは鉄表面から溶出する Fe²⁺ とレドックス系をつくり、次のように反応するであろう。

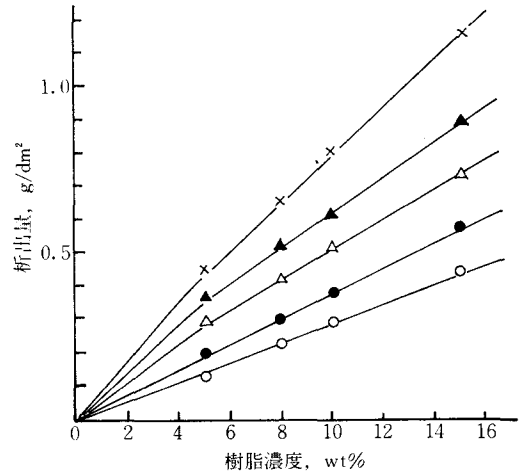
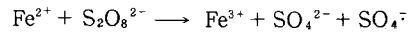


図4 樹脂濃度と析出量との関係
(NH₄)₂S₂O₈ 5g/l, pH 5.0, 20°C
浸漬時間, ○ 30s, ● 1min, △ 2min, ▲ 3min, × 5min.



すなわち、樹脂の析出に直接働く Fe³⁺ の生成を促進する。また硫酸アニオンラジカル SO₄^{·-} が樹脂と直接反応する機構も考えられるかもしれない。

この方法の実用化のために、さらにいくつかの要因を検討した。まず、処理温度の影響であるが、処理温度の上昇とともに樹脂析出量は初め増加するが、40°C 以上では逆に減少の傾向があり、この傾向は処理時間が長くなるほど顕著となる。また、処理液中の樹脂濃度の影響であるが、図4に示すように、析出量は樹脂濃度にはほぼ比例して増加する。厚い樹脂被膜をつくるためには、樹脂濃度を高く、処理時間を長くすればよい。

樹脂被膜の生長過程を調べるために、次のような実験を行った。すなわち、まず顔料を含まない処理液で処理し第一の被膜を形成した後、次に青色顔料を混ぜた処理液で処理したところ、第二の被膜は第一の被膜の上に形成された。すなわち、本法では被膜は順次外側に形成され生長することになる。これに対し、電着法では第二の被膜は第一の被膜の内側に形成され、被膜は常に金属界面で形成され生長することになる。これは明らかにここで開発された方法が電着法とは異なることを示すものである。

本法で形成された被膜の性質(組成)を調べたところ、次のような結果が得られた。まず、鋼板表面に析出する樹脂層の樹脂濃度は、処理液中の樹脂濃度が5%のとき5.4%、10%のとき11.0%、15%のとき19.2%で、処理液に比しいく分高く、処理時間にほとんどよらない。また析出樹脂層中の鉄含有率は、処理時間1minのとき、処理液中樹脂濃度5%のとき、樹脂/鉄重量比45、10

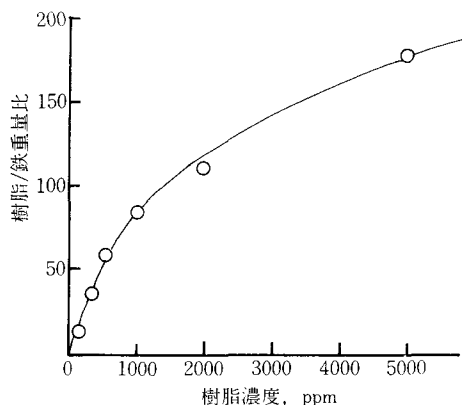


図5 Fe^{3+} による樹脂の凝集性
アクリルエステル-ブタジエンラテックスエマルシ
ョン樹脂, pH 5.0, 20°C

%のとき 112, 15%のとき 149 で、この比は処理時間が長くなるといくらか大きくなる傾向がある。

Fe^{3+} による樹脂ディスページョンの凝集性を調べるために、100~5000 ppmの樹脂分を完全に凝集沈殿させるのに必要な Fe^{3+} の量を、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 水溶液を添加することによって求めた。条件は pH 5.0, 20°Cである。結果を図5に示すように、完全凝集により生成する樹脂沈殿物中の樹脂/鉄重量比は、樹脂濃度の増大とともに増加するが、この数字は先に述べた析出樹脂層中の樹脂-鉄分比の組成をほぼ説明する。

以上、我々の行ってきた研究の概要を述べたが、過硫酸アンモニウム-樹脂分散系で鉄板を処理することにより、pH 4~8で表面塗膜の形成が可能であることが確かめられた。塗膜形成機構は溶出する Fe^{3+} による樹脂分散安定性の破壊による凝集析出であると考えられる。この方法はここで述べてきた鉄の外、亜鉛、銅に対しても適用できる。

表面析出による表面処理法は、Leister⁸⁾ Hall⁹⁾によっても検討されている。詳細は必ずしも明らかでないが、スチレン-ブタジエン系、アクリル系などの樹脂エマルジョンに酸および酸化剤を配合し調製した処理液に、鉄板を浸漬し表面に樹脂を凝集析出せしめる方法で、自動沈着法 (auto deposition) と呼ばれている。典型的には酸として HF (pH 1.6~5.0), 酸化剤として H_2O_2 を用

いる。

金子らは表面析出法の適用性をさらに高めるために、樹脂分の外にモノマーを加え、析出と同時に重合を起こさせ、強い被膜を形成させることに成功している¹⁰⁾この方法はアルミニウムの表面処理に対して適用できる。

4. おわりに

省資源技術として、金属の防食および樹脂-金属複合材料製造に関する新しい技術開発を中心に仕事を続けてきた。省資源の観点から金属の腐食防止技術の重要性はいうまでもないが、エネルギー、環境問題ともからんで、常にその時代においてもっとも経済性の高い防食技術が追求されなければならない。そのためには、腐食機構の解明とともに、金属表面の物理的、化学的特性をうまくいかした処理法の開発が必要である。ここに我々が提案した表面析出法、あるいはこれと表面重合法とを組み合わせた方法は、適用範囲のかなり広いものであり、今後の展開を希望するものである。

この方法はさらに金属粉末の表面樹脂化処理にそのまま適用できるので、分散型複合材料の製造法としても有用であると思われる。とくに分散粒子-マトリックス間の接着強度を高める必要のあるとき、分散粒子の前処理が必要であり、このための方法の一つとして広く利用されることを期待したい。(1981年3月18日受理)

文 献

- 1) 浅原照三, 妹尾学, 土屋満, 金属表面技術, **20**, 576 (1968)
- 2) R. Mahalingam, F. S. Teng, R. V. Subramanian, J. Appl. Polymer Sci., **22**, 3587 (1978)
- 3) 砂盛敏, 特開昭 50-92332 (1975)
- 4) 篠原博, 特開昭 48-56724 (1973)
- 5) 妹尾学, 伊吹忠之, 浅原照三, 日化誌, **1973**, 308, 314
- 6) 妹尾学, 金子秀昭, 生産研究, **32**, 95 (1980)
- 7) 金子秀昭, 妹尾学, 未発表
- 8) H. M. Leister, Tech. Paper Ser. 780188, Soc. Automotive Eng. Inc. (1978)
- 9) W. S. Hall, J. Water Borne Coatings, **1978** (8), 2-10
- 10) 金子秀昭, 特開昭 54-142253 (1979)