

# ホットメルト粘接着剤の耐熱性発現機構

近藤 秀樹

広島大学大学院総合科学研究科

## Mechanical and Thermal Properties of a Hot-melt Adhesive

Hideki Kondo

Graduate School of Integrated Arts and Sciences, Hiroshima University

### Abstract

Mechanical and thermal properties of a hot-melt adhesive made of styrenic triblock copolymer, polystyrene-*block*-poly(ethylene-co-propylene)-*block*-polystyrene] (SEPS), tackifier and plasticizer were examined in terms of the effect of addition of a homopolymer, poly(2,6-dimethyl 1,4-phenylene ether) (PPE), which is miscible with the styrene component and has the glass transition temperature,  $T_g$  ( $\sim 165^\circ\text{C}$ ), higher than that of the styrene component ( $\sim 90^\circ\text{C}$ ). Various methods were applied to examine the properties: atomic force microscopy, shear adhesion failure temperature,  $180^\circ$  peel, dynamic mechanical analysis, and temperature-modulated differential scanning calorimetry. The microscopy indicated a micro-phase separated structure. It has been confirmed that the adhesive properties depend on the  $T_g$  of the styrene domains, which linearly increases with the added content of PPE. Broader glass transition with the addition of PPE indicated the inhomogeneous distribution of PPE in the styrene domains. The heat resistance of the adhesive is sustained by the physical crosslinks made of the glassy styrene domains, which are finally broken down above the  $T_g$  of PPE-rich core of styrene domains.

### 序論

ホットメルト粘接着剤とは、「ホットメルト」+「粘着剤」+「接着剤」の3つの意味を併せ持つものである。「接着剤」とは、粘度の低い液体で接触面積を増加させて（濡れて）、被着体を接合した後に、固化させて緊密な接着力を得るものである。液体であることと被着体を密着させた後に何らかの手段によって固化し接着力を発現することが接着剤の特徴である。接着剤の1種である「粘着剤」は、低弾性の粘弾性体であり、圧着（力）により被着体表面に密着して（濡れて）接着力を

発現する。接着剤と異なり、固化の過程を必要としないで接着が可能であることが粘着剤の特徴である。「ホットメルト」は、上述の接着剤の固化の方法を表し、加熱溶融することにより流動化させ、被着体に密着した後に、冷却固化して接着力を発現させるものである。つまり、ホットメルト粘接着剤とは、低弾性であり、熱により流動化と固化をコントロールすることのできる接着剤である。

ホットメルト粘接着剤では、粘着剤のベースとなる原料として、熱可塑性エラストマーであるスチレン系トリブロックコポリマーがよく用いられ

る。熱可塑性エラストマーとは、加熱により流動化させることのできる、ゴム弾性を有する高分子材料である。スチレン系トリブロックコポリマーは、両末端にスチレンブロックを持ち、その間にスチレンと相溶性の低い中間ブロックを共有結合させた、ABA型のトリブロック構造を持っており、熱可塑性エラストマーの中でも、輪ゴムなどに使われている加硫ゴムに性質が近く、低弾性率で永久圧縮歪が小さい高分子材料である。このコポリマーは、相溶性の低いブロックが共有結合されているため、スチレンブロックと中間ブロックで形成されるドメインにマイクロ相分離する。スチレンドメインのガラス転移温度は約90℃程度で常温ではガラス化している。中間ブロックはガラス転移温度が低い（通常-50℃程度）ものが選ばれ、常温では液状である。スチレン系トリブロックコポリマーは、スチレンドメインの体積分率を十分小さくすることにより、主成分の液状の中間ドメインをガラス状のスチレンドメインで擬似的に架橋して流動化することを防ぐことにより、低弾性で流動化しない（復元する）ゴムとしての性質を発現する。

ホットメルト粘接着剤は、加熱により熔融流動化させることができるため、環境温度が過剰に上昇すると荷重に耐え切れずに流動化し、接着破壊が起こる問題をもつ。本研究の主題である「耐熱性」とは、環境温度の上昇に耐える性質である。流動化して接着破壊する様式は「凝集破壊」と呼ばれ、流動化を起こさずに被着体との界面で剥離する様式は「界面剥離」と呼ばれる。

スチレン系トリブロックコポリマーによるホットメルト粘接着剤の耐熱性は、擬似架橋点であるスチレンドメインのガラス転移温度に強い影響を受ける。このガラス転移に関連して、スチレンドメインに優先的に相溶し、高いガラス転移温度を持つホモポリマーとの二成分系におけるスチレンドメインのガラス転移温度 ( $T_g(\text{StD})$ ) について先行研究で報告されている。本研究では、スチレン系トリブロックコポリマーにタッキファイアと可塑剤を添加した3成分系のホットメルト粘接着剤に対して、スチレンドメインに優先的に相溶し、ガラス転移温度の高い ( $T_g=165^\circ\text{C}$ ) ホモポリ

マーであるポリフェニレンエーテル(PPE) [poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide)]を添加した4成分系の配合物でホットメルト粘接着剤を作成し、その耐熱性の発現機構について検討した。

## モルフォロジー

配合物のマイクロ相分離構造のモルフォロジーを確認し、トリブロックコポリマーの特徴をブレンド後も維持しているかどうか、また、PPEの添加によりモルフォロジーがどのような変化をしているかを確認した。観察方法としては原子間力顕微鏡法(AFM)を用いた。

添加したPPEは、優先的にスチレンドメインに相溶化することが予想される。このスチレンドメイン中のPPEの質量分率をPPE/StD比率とし、比率が0%、8%、29%、46%となるように4種類のサンプルを調整し観察を行った。観察結果からマイクロ相分離構造が確認でき、スチレンドメインのサイズがPPE添加量の増加に伴い増大することが確認できた。0%から29%まではミセル状であり、46%ではシリンダー状のマイクロ相分離構造が確認できた。

## 粘接着性

粘接着剤の耐熱性の指標であるせん断接着破壊温度(SAFT)がPPE/StD比率の増加に伴い高温側にシフトした。SAFTとPPE/StD比率のプロットは、直線で近似でき、その傾きは0.72 ( $^\circ\text{C}/\text{wt}\%$ )であった。

180°剥離測定では、環境温度に対する剥離強度のプロットが逆N字型の曲線になり、低温側では界面剥離、高温側では凝集破壊となった。凝集破壊可能な下限温度 ( $T_{\text{coh}}$ ) を測定し耐熱性の指標とした。 $T_{\text{coh}}$ をPPE/StD比率に対してプロットした結果、直線で近似でき、傾きは $T_{\text{coh}}$ で0.66 ( $^\circ\text{C}/\text{wt}\%$ )であった。

SAFTは低荷重のせん断クリーブ試験、180°剥離測定は、動的な剥離試験であり試験方法が大きく異なっているにもかかわらず、傾きがほぼ一致していた。両試験ともに流動が開始する温度に関

連した試験方法であり、このことから耐熱性は、 $T_g(\text{StD})$ に強く影響を受けていると予想された。

## 熱的性質

$T_g(\text{StD})$ を動的粘弾性測定(DMA)と示差走査熱量測定(DSC)により測定した。DMA測定では $\tan\delta$ の結果からピーク温度を $T_g(\text{StD})$ として得た。PPE/StD比率に対する $T_g(\text{StD})$ のプロットは直線で近似でき、その傾きは、SAFT測定と180°剥離測定で得られた傾きの結果と非常によく一致していることがわかった。

ガラス転移は温度変調DSC(T-M DSC)を用いて詳細に検討した。スチレンドメインの重量分率が低い配合物では、ガラス転移に伴う変化が小さくなるためにT-M DSCが有効である。しかし、ホットメルト粘接着剤配合物試料の測定結果からは、 $T_g(\text{StD})$ を明確に読み取ることができなかった。このためスチレン系トリブロックコポリマー単体にPPEを添加した試料(PPE/StD比率はホットメルト粘接着剤配合物試料と同等に調整)について測定した。この結果、熱容量の変化を明確に読み取ることができた。この変化をさらに明確に読み取るために熱容量を温度微分し、スチレンドメインのガラス転移の開始( $T_{g1}$ )と終了( $T_{g4}$ )温度を読み取った。これらの転移温度をPPE/StD比率

に対してプロットすると直線で近似することができ、その傾きは、 $T_{g1}=0.26$  (°C /wt%)、 $T_{g4}=0.87$  (°C /wt%)であり、PPE/StD比率の増加にともない $T_{g1}$ と $T_{g4}$ の温度差が増加する傾向にあることが確認できた。これらの変化は、スチレンドメイン中でPPEが偏在化し、 $T_{g1}$ はスチレン単体(PPEの薄い)の部分、 $T_{g4}$ はPPEの濃い部分のガラス転移点を示しているものとして説明された。耐熱性を示す指標(SAFT,  $T_{coh}$ )の傾き(0.6-0.7 (°C /wt%))は $T_{g4}$ に近い値を示していることから、耐熱性はスチレンドメイン中のPPE濃度の濃い部分に強く影響を受けていることが確認された。

## 結論

以上から、PPEを添加したスチレン系トリブロックコポリマーによるホットメルト粘接着剤では、PPEはスチレンドメイン中で偏在化し、PPE濃度の高い部分が最も高いガラス転移温度を持ち、この部分により保持されていた架橋点が消失したとき、弾性率が急激に低下し、凝集破壊を起こすものと結論した。すなわち、本研究で検討したホットメルト粘接着剤の耐熱性は、PPEが高濃度に偏在化している部分のガラス転移温度に強く影響を受けていると結論した。