

博士論文

ホットメルト粘接着剤の耐熱性発現機構

平成21年3月

広島大学大学院総合科学研究科

総合科学専攻

近藤秀樹

目次

第1章 序論	1
1.1 ホットメルト粘接着剤	2
1.2 熱可塑性エラストマー	6
1.2.1 エラストマーの挙動	6
1.2.2 熱可塑性エラストマー	7
1.2.3 スチレン系トリブロックコポリマー	8
1.3 スチレン系トリブロックコポリマーホットメルト粘接着剤	10
1.3.1 特徴と配合	10
1.3.2 スチレン系トリブロックコポリマーホットメルト粘接着剤の問題点	11
1.3.3 耐熱性の改良方法	12
1.4 研究目的と実験内容	16
第2章 基礎理論	19
2.1 トリブロックコポリマーのマイクロ相分離構造	20
2.2 粘弾性理論	26
2.2.1 粘弾性の基礎	26
2.2.2 線形粘弾性の古典理論	28
2.2.3 動力学的性質	29
2.2.4 線形粘弾性理論	30
2.3 粘接着理論	32
2.3.1 界面および粘接着剤	32
2.3.2 剥離	33
2.3.2.1 破壊の形態	34
2.3.2.2 剥離測定 of 理論式	36
第3章 モルフォロジー	42

3.1	原子間力顕微鏡(AFM)	43
3.1.1	測定原理	43
3.1.2	AFMの測定モード	44
3.1.3	測定法	44
3.2	サンプル	45
3.2.1	原料	45
3.2.2	配合比率とその調整方法	48
3.3	結果と考察	50
第4章 粘接着性		52
4.1	せん断接着破壊温度(SAFT)	53
4.1.1	SAFT測定	53
4.1.1.1	測定原理	53
4.1.1.2	測定法	55
4.1.2	サンプル	55
4.1.3	結果と考察	55
4.2	180°剥離強度	57
4.2.1	180°剥離測定	57
4.2.1.1	測定原理	57
4.2.1.2	測定法	57
4.2.2	サンプル	58
4.2.3	結果と考察	58
第5章 熱的性質		64
5.1	熱的性質	65
5.1.1	熱的測定の定義と各種測定方法	65
5.1.2	ガラス転移温度	66

5.1.2.1	ガラス転移温度の測定方法	66
5.2	動的粘弾性(DMA)	67
5.2.1	DMA 測定	67
5.2.1.1	測定原理	67
5.2.1.2	温度-時間換算則	68
5.2.1.3	測定法	72
5.2.2	サンプル	73
5.2.3	結果と考察	73
5.3	熱容量の変化	80
5.3.1	示差走査熱量測定(DSC)	80
5.3.1.1	測定原理	80
5.3.1.2	温度変調 DSC (T-M DSC)	81
5.3.1.3	測定法	83
5.3.2	サンプル	83
5.3.2.1	配合比率とその調整方法	83
5.3.3	結果と考察	85
第 6 章 結論		91
6.1	全体の考察	92
6.2	結論	94
6.3	展望	97

第一章 序論

本章では、まず、ホットメルト粘接着剤とはどのようなものであるかについて述べ、そのベース原料である熱可塑性エラストマー、特に本研究で使用するスチレン系トリブロックコポリマーの特徴について述べる。続いて、本研究で検討を行ったスチレン系トリブロックコポリマーホットメルト粘接着剤の特徴と基本的な配合組成について述べ、その問題点である高温環境下での接着力の低下(流動化して接着破壊が起こる=耐熱性の問題)について述べる。

さらにその問題点を改良するための手法について述べ、この改良方法により耐熱温度をコントロールしたサンプルを用いて粘接着性能を測定して耐熱温度を確認し、サンプルの熱測定の結果と比較することにより耐熱性の発現のメカニズムについて検討した実験内容について説明する。

1.1 ホットメルト粘接着剤

ホットメルト粘接着剤とは、「ホットメルト」、「接着剤」と「粘着剤」の 3 つの用語を組み合わせた意味を持つものである。

「接着剤」とは、粘度の低い液体で接触面積を増加させて(濡れる)、被着体を接合した後に、何らかの手段によって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固化させることが接着剤の特徴である。表 1-1 に一般的な接着剤とそれらの固化の方法を示す。

表 1-1 一般的な接着剤とそれらの固化の方法

接着剤の種類	固化の方法
瞬間接着剤	モノマーの反応(化学反応)
溶剤型ボンド	溶剤揮散
デンプンのり	水分揮散
木工ボンド	エマルジョン型(水分の揮散)
ホットメルト接着剤	冷却固化(温度変化)

この固化の方法が、冷却固化(温度変化)によるものを「ホットメルト」型の「接着剤」と呼ぶ。近年ではホームセンターなどでも市販されているが、多くは産業用資材の組み立てなどで使用されており一般的な接着剤ではない。使用方法は、加熱することにより溶融、流動化させたホットメルト接着剤を片側の被着体に塗布し、直後にもう一方の被着体を圧縮する。このとき粘接着剤は薄く塗り広げられて急激に冷却され固化することにより接着が完了する。最大のメリットは、固化の時間、つまり接着が完了する時間が短いことである。

表 1-2 一般的な粘着剤として利用されている接着剤

粘着剤	固化方法
アクリル反応型	化学反応
アクリル溶剤型	溶剤揮散
ゴム系溶剤型	溶剤揮散
エマルジョン型	水分揮散
ゴム系ホットメルト型	冷却固化(温度変化)

次に「粘着剤」について説明する。粘着剤とは「粘着テープ」、「粘着シール」、「両面テープ」などとして知られているもので「接着剤」の一つである。その特徴は、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接着力を発現するものである。「接着剤」と大きく異なる点は、固化の過程を必要としないで接着が可能である点である。「粘着剤」として利用される「接着剤」は、表 1-2 に示すようなものがあり、ゴム(エラストマー)を主原料として使用した非常に低弾性な粘弾性体である。低弾性体であるために被着体に押し付けるだけで濡れが発生し、力を取り除いても密着したままの状態を保つことで接着が完了する。

「ホットメルト(粘)接着剤」とは、「ホットメルト接着剤」と「粘着剤」の2つの用語を掛け合わせたものであり、「熱により溶融し、冷却すると固化する接着剤であり、低弾性率な粘弾性体であることにより粘着力を発現するもの」である。このようにホットメルト粘接着剤は、加熱することにより流動化させ塗布できることが特徴であるが、この性質のために高温環境下では剥離、変形するという問題を持っている。たとえば、粘着テープを夏季の日光にさらされた鉄板の上に貼り付けている場合、はがすときに粘接着剤がきれいにはがれず、粘接着剤がちぎれて鉄板上に残ってしまうような問題を起こすことや、粘接着剤で接着されている壁掛けフックに重いものを吊り下げた場合、温度が上昇すると粘接着剤自身が流動化してフックが壁から剥がれ落ちてしまう問題などが発生する。いずれの場合も、鉄板、壁に粘着剤が残っている状態である。これらはホットメルト粘接着剤が温度の上昇により流動化してしまい、ホットメルト粘接着剤自身が破壊したために起こる問題である。このように荷重に対して粘接着剤が形状を保つことができなくなり流動化した状態を「凝集破壊」という。環境温度の上昇に対して凝集破壊を起こしにくい性質を「耐熱性」と呼ぶ。ホットメルト粘接着剤は、耐熱性が低いことが重大な問題である。

ホットメルト粘接着剤では、低弾性率のエラストマーでありながら、熱可塑性を有する材料が必要となる。このような材料として熱可塑性エラストマーがある。エラストマーでありながらプラスチックと同様に機械成型でき、プラスチックをベースとした材料でありながら用途的には一部のゴム製品と代替しうる材料である。一般的には、スチレン系、塩化ビニル系(soft-PVC,PVC-TPE)、オレフィン系(TPO)、ポリエステル系(Copolyester)、ポリアミド系、ウレタン系(TPU)のエラストマーがあり、最も工業的に幅広く利用されているのが、スチレン系エラストマーである。図 1-1 に示すとおり加硫ゴムと非常によく似た性質をもち、よく伸びて、よく復元する材料である。

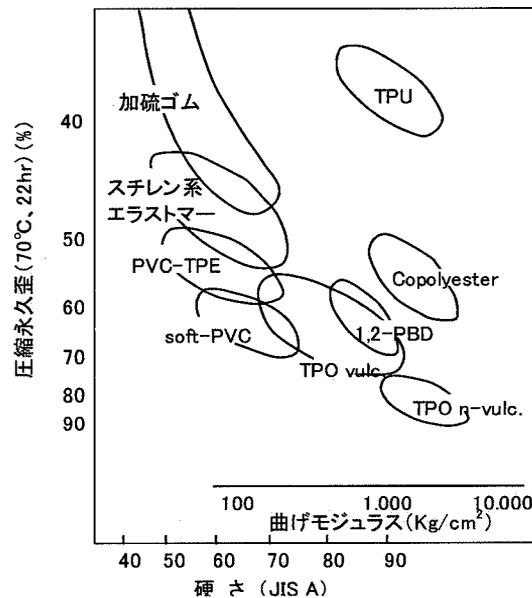


図 1-1 一般的なエラストマーの性質 (加硫ゴムとの比較)[1]

本研究では、熱可塑性エラストマーとして、スチレン系エラストマーを用いた。スチレン系エラストマーの特徴は、ブロックコポリマーであり、ブロックの一つがスチレンブロック(St ブロック)であるということである(図 1-2)。基本的な構造は、St ブロック-中間ブロック-St ブロックというトリブロック構造を持つものであり、スチレン系トリブロックコポリマーと呼ばれる。中間ブロックは、St ブロックと非相溶性の分子構造を持つものが選ばれる。分子内に非相溶性ブロックが共有結合により結合されているため、スチレンドメイン(Stドメイン)と中間ドメインにマイクロ相分離した構造を有する(図 1-3)。

常温では St ドメイン(ガラス転移温度(T_g)が約 90°C)がガラス化して、液状の中間ドメイン(T_g が約 -50°C)を拘束して流動化することを防いでいる。スチレン系トリブロックコポリマーの St ドメインは、ゴムとしての性質を発現するための架橋点である。この架橋点は、化学的に結合(共有結合)されたものではなく、Stドメインのガラス化による擬似的な架橋であるために擬似架橋点と呼ばれる。Stドメインの T_g 以上になると St ドメインは、軟化、流動化する。このようにスチレン系トリブロックコポリマーは、熱可塑性を持つエラストマーである。

本研究では、スチレン系トリブロックコポリマーをベース原料として用いたホットメルト粘接着剤の耐熱性の発現機構について検討を行った。スチレン系トリブロックコポリマーを用いているため、耐熱性は、Stドメインの T_g に強く影響を受け、荷重をかけた状態で環境温度が上昇すると Stドメインが軟化、流動化し

て凝集破壊が起こり、接着破壊が起こる。以下では、材料として用いたスチレン系トリブロックコポリマーホットメルト粘接着剤について、その特性について順を追って説明し、先行研究について紹介し、本研究の目的について説明する。

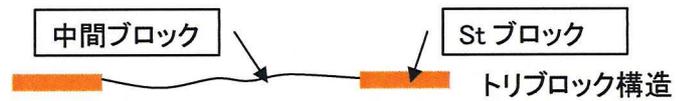


図 1-2 ブロックコポリマーの各種構造の模式図

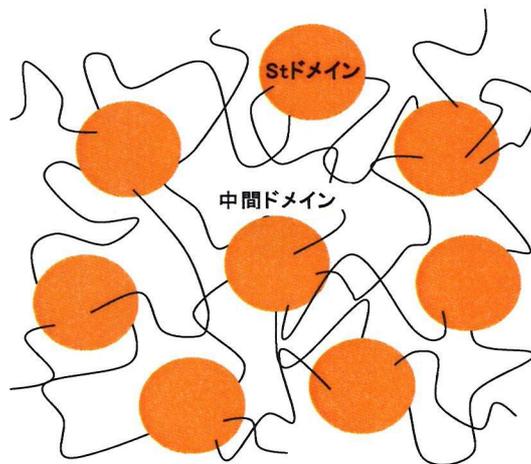


図 1-3 スチレン系トリブロックコポリマーのマイクロ相分離構造の概念図

1.2 熱可塑性エラストマー

1.2.1 エラストマーの挙動 [1,2]

エラストマーはゴム弾性をもつ物質であり、エラストマーの分子は糸のように長い高分子である。図 1-4 はその分子 1 本を表している。(a) は丸まった状態であり、(b) は完全に引張られて一直線に伸ばされた状態である。伸びた(b)の状態では分子のとれる形はこれ一つしかない。しかし、両端 A、B が近いと、(a)、(c)、(d) のようにいろいろな形をとることが出来る。即ち、エラストマーの分子は縮んだ方がエントロピーが大きくなる。そこで伸ばすと縮もうとする力が発生する。このようにして生ずる力を エントロピー弾性(ゴム弾性)という。

次に、代表的なエラストマーである加硫ゴムについて説明する。加硫前のゴムは、線状高分子であるため、分子どうしが互いに絡み合っている。しかし、ゆっくり引っ張ると絡み合いがほぐれ、除荷しても元に戻らない。加硫ゴムでは、加硫による化学結合(架橋)を分子間につくることによって、元の状態に戻る変形が可能となる。

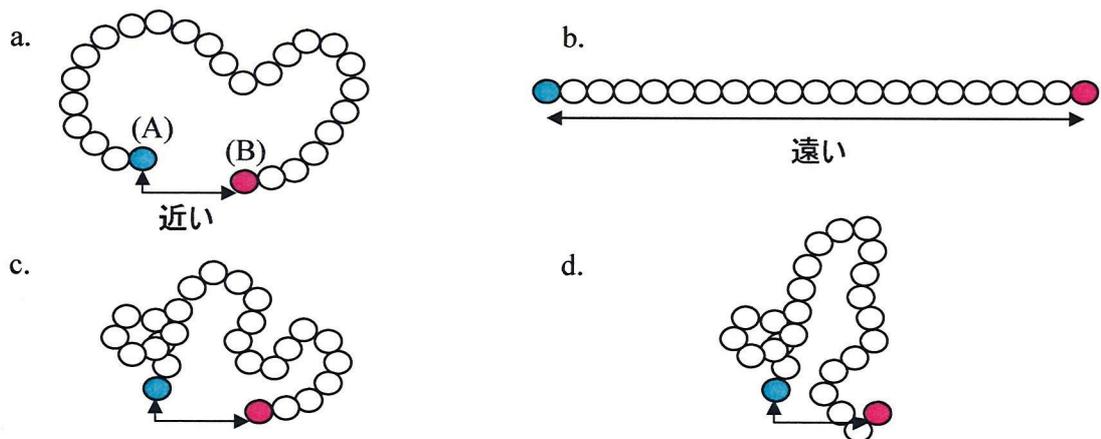


図 1-4 1 本の高分子鎖の末端分子間の距離とその分子が取り得る形状 [2]

エラストマーの高分子鎖は活発に熱運動を行っている。エラストマーの温度を徐々に下げて行くと、分子の熱運動は制限される。分子が自由に動けなくなり始める温度をガラス転移温度 (T_g) と呼ぶ。エラストマーは T_g 以下ではガラスの様に硬くなりゴム弾性を示さなくなる。 T_g は、ポリマーの種類によって異なるが、表 1-3 のように、エラストマーの T_g は通常 0°C 以下である。このように、常温でエラストマーの性質を

示すためには、常温より低いガラス転移温度をもつ直鎖高分子が、架橋されて三次元網目構造をもつことが必要となる。

表 1-3 各種ゴムのガラス転移温度(T_g)($^{\circ}\text{C}$) [1]

BR(高シス) ブチルゴム	-105
IIP イソプレングム	-74
NR 加硫ゴム	-73
SBR スチレンブタジエンゴム	-57
SBC スチレン系ブロックコポリマー	-50
CSM ハイパロン	-34

1.2.2 熱可塑性エラストマー [1, 3]

熱可塑性とは、温度を上げることにより流動する性質である。熱可塑性エラストマーとは、高温では流動可能なゴムという意味である。上述の加硫ゴムなどの化学的(共有結合)架橋されたゴムは、架橋する工程の後では熱可塑性がなくなり、熱成型ができないという問題がある。その問題を解決するために熱可塑性エラストマーが開発された。熱可塑性エラストマーの特徴は、ゴムと同じ弾性体でありながら、プラスチックと同様に機械成型(射出成型、押出成型)ができること、プラスチックをベースとした材料でありながら用途的には一部のゴム製品と代替することができる材料であることである。

加硫ゴム成型の場合、その成型加工は混練、型入れ(予備成型)、加硫といった工程が必要であるが、熱可塑性エラストマーだと、この工程が一挙に短縮され、一回の工程で成型が完了し、製造コスト面で大きなメリットを生むことになる。加えて最近のように、労働力確保が難しくなると機械化、自動化による省力化に焦点が置かれるようになる。この面から熱可塑性エラストマーの出現には大きな関心が持たれ、ゴム加工の特色であった労働集約型からの脱皮を促しただけでなく、多量の熱エネルギーを要したゴム加工の省エネルギー化を促すという加工面の経済性にも大きな効果をもたらした。

現在、製造・販売されている熱可塑性エラストマーとしては、スチレン系エラストマー、塩化ビニル系エラストマー、オレフィン系エラストマー、ポリエステル系エラストマー、ポリアミド系エラストマー、ウレタン

系エラストマーの6種類がある。それらの特徴としては、スチレン系の耐熱性、耐油性、耐候性、耐摩耗性をはじめ、塩化ビニル系の耐熱性、オレフィン系の耐寒性、耐候性、電気絶縁性、ポリエステル系の耐熱性、耐摩耗性、耐油性、耐薬品性、ポリアミド系の耐熱性、耐油性、ウレタン系の耐摩耗性、耐荷重性、耐油性などが挙げられ、これらの性能を利用してゴム靴などの民生用品から工業用品へその用途が拡大している。

熱可塑性エラストマーが、他の高分子材料とは違った特性を発揮している理由は、その構造に由来する。熱可塑性エラストマーの一般的な構造は、ソフトセグメントとハードセグメントからなる。通常のゴムと同様に T_g が室温以下の高分子で構成されるソフトセグメントを T_g あるいは融解温度が室温以上の高分子で構成されるハードセグメントで物理的に架橋することにより、常温ではゴムとしての性能を発現する。熱可塑性エラストマーでは物理的な架橋点が軟化、流動化するので、熱成型することが可能になる。また、成型後の冷却により擬似架橋点が生成し、再度ゴム弾性を示す。

1.2.3 スチレン系トリブロックコポリマー

本研究では、これら熱可塑性エラストマーの中から擬似架橋点がポリスチレンであるスチレン系ブロックコポリマーを用いて検討を行った。一般的なスチレン系ブロックコポリマーには、図 1-5 のような種類がある[1]。これらに共通しているのは、構造がブロック共重合体であり、その末端ブロックが St ブロックであるということである。そして、その構造は、図 1-5 に示すようにジブロックコポリマー、トリブロックコポリマー、ラジアル構造ブロックコポリマーなどがある。St ブロックではない共重合ブロック(中間ブロック)は、常温より十分 T_g の低い構造を持つものが選ばれ、イソプレン、ブタジエン、または、それらを水素添加処理したエチレン・プロピレン、エチレン・ブチレンなどがある。またもう一つ要求される性質として St ブロックと相溶性が低い構造を持つものが選ばれ、そのためマイクロ相分離構造をとる。相分離構造を形成する理論については「第 2 章 2.1 トリブロックコポリマーのマイクロ相分離構造」で述べる。

ポリスチレンの T_g が約 90°C であるため、マイクロ相分離した St ドメインは、室温ではガラス化して、ハードセグメントとして働き、中間ドメインはソフトセグメントとして働く(図 1-5)。この構造をとることによりスチレン系トリブロックコポリマーは、熱可塑性エラストマーとしての性質を発現する。

- SIS : スチレン-イソプレン-スチレン
- SEPS : スチレン-エチレン・プロピレン-スチレン
- SBS : スチレン-ブタジエン-スチレン
- SEBS : スチレン-エチレン・ブチレン-スチレン
- SIBS : スチレン-イソブチレン-スチレン

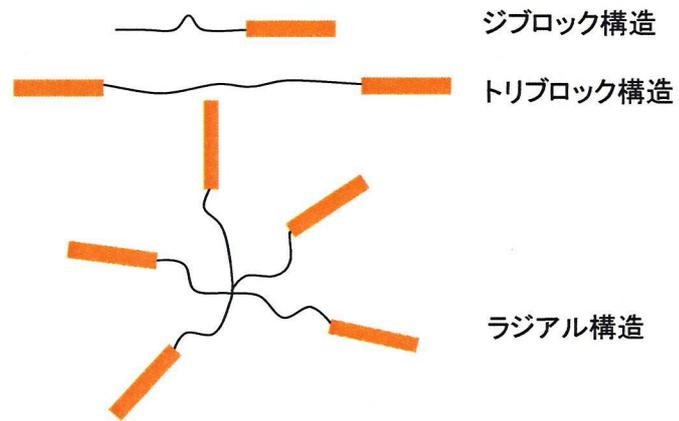


図 1-5 ブロックコポリマーの各種構造の模式図 [1]

1.3 スチレン系トリブロックコポリマーホットメルト粘接着剤

1.3.1 特徴と配合

スチレン系トリブロックコポリマーを用いたホットメルト粘接着剤について説明する [4]。温度変化により液化させて濡れ性を発現させるホットメルト粘接着剤に対して、溶剤を用いて低粘度化する溶剤型粘接着剤や、低分子量の原料を使用し塗工後に架橋反応させる反応型粘接着剤がある。しかし、溶剤型粘接着剤は、溶剤を乾燥する工程(作業工程、乾燥時間)のために発生する製造コストの問題や揮発性の残留有機溶剤など人体や環境への問題がある。また反応型粘接着剤は、貯蔵安定性や作業性の問題、反応完了までの時間がかかるために製造速度が上げられないなどの問題がある。それに対して、ホットメルト粘接着剤は上述の性質を利用することにより以下のようなメリットが発生する。[4]

1. 無溶剤である(環境にやさしい)。
2. 接着スピードが速い(数秒で固化)。
3. 自動化、省力化が図れる。
4. 粗面への接着が可能。
5. 塗工厚みを大きくできる。

スチレン系トリブロックコポリマーの特徴は、ホットメルト粘接着剤配合物となっても持っており、常温では、St ドメインがガラス化することにより擬似的な架橋点として働き、液状の中間ドメインが流動化するのを防いでいる。また、この St ドメインは加熱によって流動を起こし、冷却によってガラス化し、温度変化によりスチレン系ブロックコポリマーのゴム状態と流動状態を可逆的にコントロールすることができる。

スチレン系トリブロックコポリマーホットメルト粘接着剤は、スチレン系トリブロックコポリマーに粘着付与樹脂と可塑剤を配合して設計されている。主に粘着型の接着剤となり、感圧ラベルやテープの粘着剤として、また、衛生材料の紙おむつや生理用ナプキンの組み立て、自動車・建材のシールと接着を兼ねるような部分に多く用いられる。典型的な配合組成と材料の特徴を表 1-4 に示す。

トリブロックコポリマーは、マイクロ相分離構造をとっており、ハードセグメント(St ドメイン)とソフトセグメント(中間ドメイン)を形成している。このとき、ハードセグメントの質量分率は、およそ 3-10wt%程度になるように配合される。これはマイクロ相分離構造においてハードセグメントが連続相にならずにミセル状になるようにコントロールし、系全体の弾性率をなるべく低下させて粘接着性能を向上させるためである。しか

表 1-4 スチレン系トリブロックコポリマーを用いた典型的なホットメルト粘接着剤配合 [4]

材料	配合量	特徴
トリブロックコポリマー (一部が、ジブロックの場合もある)	5-40wt%	ポリスチレンブロックとブタジエン、イソプレンあるいはそれらの水添物のブロックとの共重合体。要求されるタック、凝集力、安全性などで選択される。
粘着付与樹脂	40-60wt%	粘接着性の向上のために添加される。天然系原料と石油系原料があるが、この配合系では天然系が多く使用されている。スチレン部とゴム部に相溶する樹脂を組み合わせさせてタック、粘着力、凝集力などを変化させる。
可塑剤(オイル)	10-30wt%	パラフィン系、ナフテン系のオイルが主で粘度、粘着力、凝集力、コストを調整する。

し、Stドメインの質量分率が小さくなりすぎると無秩序状態となりマイクロ相分離できなくなるためにゴム弾性を示さず、流動を起こすようになり凝集力の低い物質になる(「第 2 章 2.2 エラストマーのゴム弾性理論」参照)。市販されているスチレン系トリブロックコポリマーのスチレン含有率は 15wt%以上なので、粘着付与樹脂と可塑剤は主に中間ドメインに相溶するものが選ばれ、これらを添加することにより中間ドメインの体積分率を増加させ、相対的にStドメインの体積分率を低下させる。また、Stドメインに相溶する材料は、添加剂的に配合される。粘接着性能をコントロールするために粘着付与樹脂が、使用状況や被着体の種類により選択され、粘着力、接着力、保持力などを調整するために添加される。このようにスチレン系トリブロックコポリマー粘接着剤は、常温で流動せず、比較的高い凝集力を持ちながら、耐衝撃性の向上や粘着性を発現するゴム弾性体である。

1.3.2 スチレン系トリブロックコポリマーホットメルト粘接着剤の問題点

ハードセグメントとしての St ドメインの T_g 以上で擬似架橋が消失し、溶融塗工が可能になるので、この熱可塑性は利点となる。しかしながら、この特徴のために永遠の命題とも言える問題がある。それは、耐熱性である。実際に様々な種類のホットメルト接着剤があるが、それらのほとんどは耐熱性のあまり必要でない用途に限定的に使用され、耐熱性が要求される場合でも 80-90°C程度で凝集破壊が起こらないことが要求される程度である。

1.3.3 耐熱性の改良方法

耐熱性の改良のキーポイントは、Stドメインの T_g の制御にある。Stドメインの T_g の増加は、スチレン成分と相溶性があり、かつ高い T_g を持つホモポリマーを添加することにより達成されることが報告されている[5]。これらのホモポリマーが Stドメインに相溶化して、擬似架橋点である Stドメインの T_g を変化させるため、ホモポリマーの T_g がスチレンと比較して高い場合、 T_g を上昇させることができる。ホモポリマーの添加量の増加につれて、動的粘弾性測定(DMA)から得られた損失正接($\tan \delta$)のピーク温度(つまり Stドメインの T_g)が高温側にシフトすることが確認されている。

Baetzold ら[6]は、低分子量のポリフェニレンエーテル(PPE: 分子量 $M_n=2678$ 、 $T_g=161^\circ\text{C}$)とスチレン-エチレン-ブチレン-スチレン(SEBS)コポリマー(St含有率=28.1wt%)のブレンド物のDMA測定結果について報告している。PPEはStドメイン中に相溶して、ゴム状平坦領域の高温域への温度範囲の拡大、室温でのずり弾性率の上昇、Stドメインの T_g の上昇、秩序-無秩序転移温度の上昇など性能の大きな向上をもたらしている。PPEが混合されるStドメインのガラス転移点に起因する $\tan \delta$ のピークの幅が広がる現象が確認され(図1-6)、それは、Stドメイン中心部にPPEが優先的に偏在化していることを示していることが報告されている。PPEが偏在化している様子を図1-7の概念図で示すとPPEの添加量の増加とともにStドメインのサイズが大きくなるため、SEBS単体の場合は低密度であっても中心部まで均一に存在することのできたStブロックが、境界相の近辺に比べて中心部で相対的に低密度になる。その代わりにPPEがその密度の低下する部分を補うように相溶することにより偏在化が起こっていると仮定されている。

この仮定は、Xieら[7]によって、ABAブロックコポリマーとAブロックポリマーの一つのブロックと同一の構造を持つホモポリマーのブレンドの熱力学モデルでの説明が提案されている。彼らは、AブロックがStブロック、ホモポリマーがPPEである場合、StブロックとPPEで構成される混合相中に濃度勾配ができるということを系統立てて説明した。図1-8は、このモデルの概念図を表している。境界相では、Stブロックは高濃度で、ホモポリマーは低濃度である。ブロックコポリマー単体の時には、Stブロックは、均一な密度になるようにドメインの中心部までは少なくとも伸びている。ホモポリマーが添加されると、混合されたドメインのサイズが増加し、Stドメインの境界相から中心部にかけて、Stブロックの濃度が減少するようになる。その反対にホモポリマーは、かなりの密度勾配をもって分散している。つまり、中心部に最も高濃度

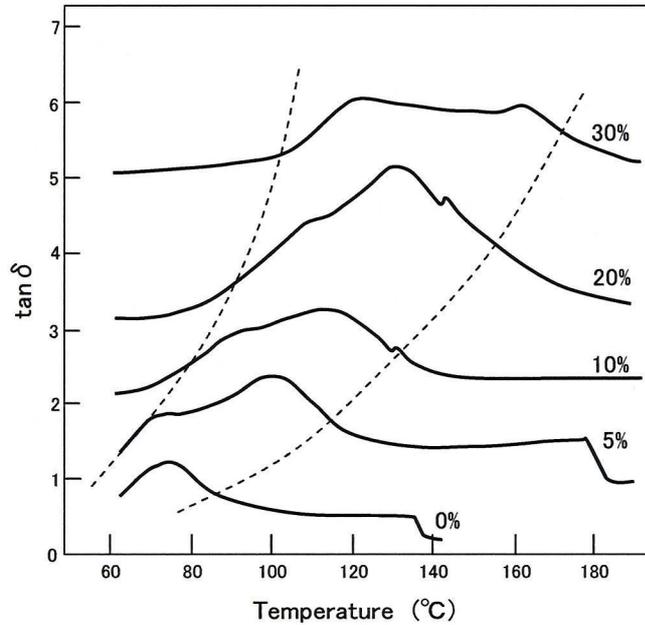


図 1-6 SEBS と PPE のブレンドの $\tan \delta$ の温度依存性曲線。百分率は SEBS に対する PPE の重量分率を示す。5wt%、10wt%、20wt%、30wt% のデータは垂直方向にシフトしてあり、シフト量はそれぞれ 1、2、3、4 である。[6]

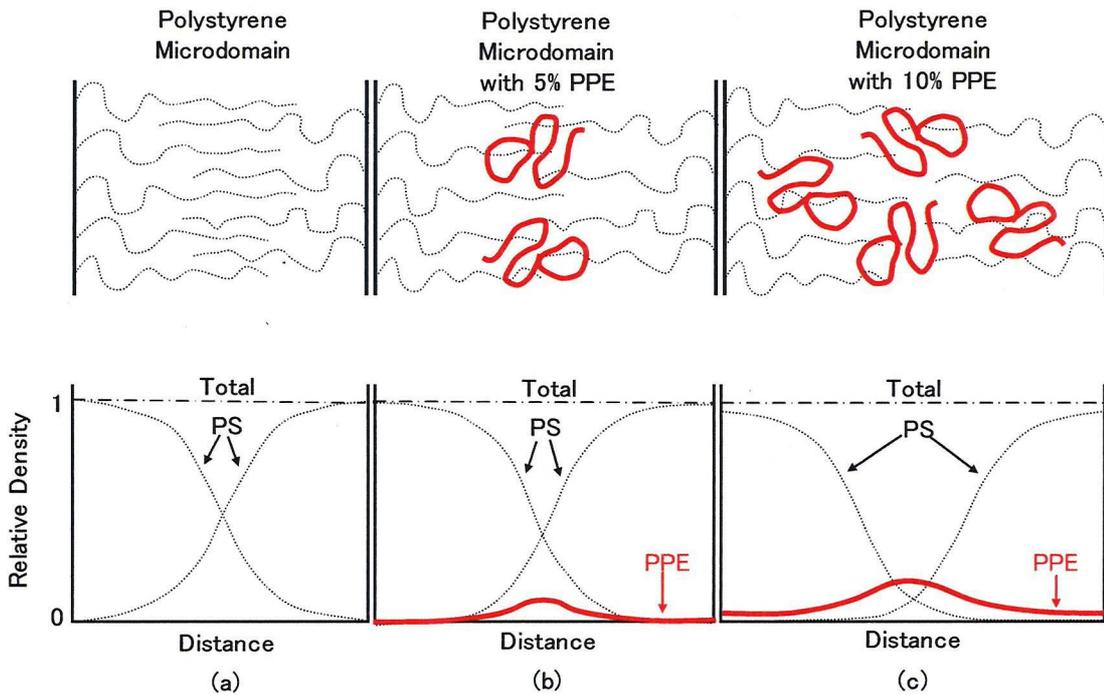


図 1-7 SEBS トリブロックコポリマーの St ドメイン中に相溶する PPE の濃度分布を説明する概念図、(a)SEBS 単体、(b)SEBS に 5wt% の PPE を添加した系、(c)SEBS に 10wt% の PPE を添加した系、上図は St ブロック(点線)と PPE(赤線)の分散状態の概念図、下図は St ブロック(点線)と PPE(赤線)の相対的な密度もしくは濃度の関係を表す。[6]

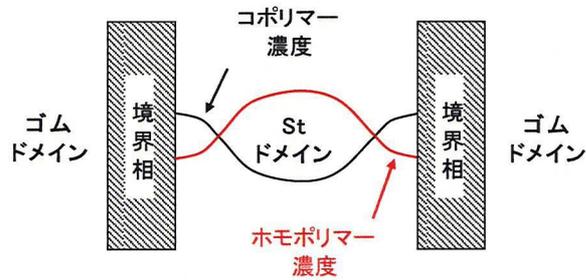


図 1-8 St ドメイン中のホモポリマー(PPE)と St ブロック(SBS)の濃度勾配を示す概念図[7]

で、境界相に低濃度で分散していることが報告されている。SBS/PPE のブレンド系での St ドメインの T_g の幅が広がる現象は、DSC と DMA で評価され、ポリスチレン(PS)ホモポリマーと PPE のブレンドでもこのような濃度勾配が確認されている。

また、Mazard ら[8]によってポリ(スチレン-ブタジエン)ジブロックコポリマー(St 含有率=48.5wt%)に PPE(分子量 $M_w=30,000$ 、 $M_w/M_n=1.8$)をブレンドした系の DMA 測定の結果について報告されている。測定により得られた St ドメインの T_g は、相溶系のブレンドの T_g の予測式である次式の Couchman の式(1.1)とよい一致をした。つまり PPE の添加により T_g が上昇することがこの結果からも確認されている。

$$\ln T_g = \frac{w_1 \Delta C_{p1} \ln T_{g1} + w_2 \Delta C_{p2} \ln T_{g2}}{w_1 \Delta C_{p1} + w_2 \Delta C_{p2}} \quad (1.1)$$

ここで、 ΔC_{pi} は、 i 成分のガラス転移に起因する熱容量変化 ($\Delta C_{pPS}^{373K} = 30.7 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ 、 $\Delta C_{pPPE}^{373K} = 31.9 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$)、 w_i は i 成分の重量分率である。

Mazard らは、St ドメイン中の PPE の偏在化の状態を図 1-9 に示すように様々な状態で偏在化したした場合を仮定して、それぞれがどのような $\tan \delta$ の温度依存性の曲線の形状を示すのかをシミュレートし、実際に測定によりえられた結果と比較して、PPE の分散状態を決定した。その結果、St ドメイン中での PPE の分散状態は完全に均一(図中(a))ではなく、ラメラ状のマイクロ相分離構造の表面付近で PPE の分散が低濃度となる図中の(c)に近い形状を示し、中心部付近に PPE が偏っていると考えられることが報告されている。また、ポリスチレン-ポリ(エチレン-ブチレン)-ポリスチレン:SEBS(St 含有率=48.5wt%)とパラフィンオイルと PPE のブレンドに関する報告もされており、同様に PPE の添加量の増加と共に St ドメインの T_g の上昇が確認されている。

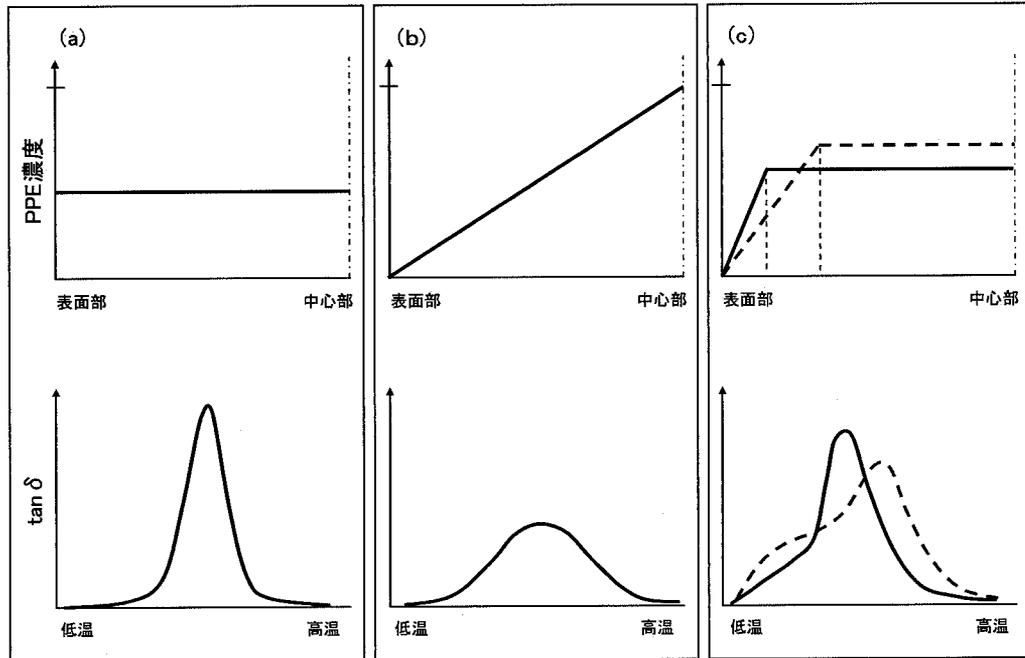


図 1-9 Stドメイン中の PPE の濃度分布のパターンと $\tan \delta$ 曲線の形状のシミュレーション。上図 St ドメイン表面部から中心部にかけての PPE の濃度分布。下図 St ドメインに起因する $\tan \delta$ ピークの形状(DMA 温度依存性)。(a)均一な濃度分布、(b)一定の濃度勾配、(c)中心部は均一で表面付近で一定の濃度勾配[8]

1.4 研究目的と実験内容

上記の改良方法を用いたスチレン系トリブロックコポリマー配合物の耐熱接着性を評価した報告はない。しかし、理論的には耐熱性を上昇させる効果が期待できるため、スチレン系トリブロックコポリマーをベース原料とする粘接着剤の耐熱性に対しても同様の効果が期待でき、この St ドメインの T_g を任意に変化させた粘接着剤の耐熱性を測定することにより、耐熱性がどのようなメカニズムにより発現しているのかを理解することができる。

本研究では、ホットメルト粘接着剤の耐熱性と St ドメインの T_g の相関について検討した。用いた粘接着剤は以下の原料の配合物である。スチレン系トリブロックコポリマーであるスチレン-エチレン・プロピレン-スチレン) (SEPS)、粘着付与樹脂として水添テルペン樹脂(TF)と可塑剤として *n*-パラフィンリッチのパラフィンオイル(OIL)を用いた配合物を基本配合とし、その配合物に対してホモポリマーであるポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル) (PPE、 $T_g=165^{\circ}\text{C}$)を添加した 4 成分配合物を用いた。ポリフェニレンエーテルの添加比率を変化させた配合物のモルフォロジー変化、耐熱性の変化、 T_g の変化を測定しそれらの比較をした。

粘接着剤を理解するうえで重要なスチレン系トリブロックコポリマーのマイクロ相分離を形成する理論、粘弾性に関する理論と粘接着性能の発現の理論について「第 2 章 基礎理論」で述べる。

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、ポリフェニレンエーテル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するために、原子間力顕微鏡(AFM)を用いた。この結果からマイクロ相分離構造が確認できた。マイクロ相分離構造は、PPE の添加量が低い場合はミセル状で、ポリフェニレンエーテルの添加量の増加にともないサイズが大きくなることが確認でき、最も添加量の多い場合は、シリンダー状に転移していることが確認できた。この内容について「第 3 章 モルフォロジー」で述べる。

粘接着剤の耐熱性の評価方法としてせん断接着破壊試験を行った。サンプルの耐熱温度以上に環境温度が上昇したときに接着破壊が起こり、サンプルが凝集破壊する。この温度を耐熱性の指標として測定した。その結果、ポリフェニレンエーテルの添加量の増加にともない、せん断接着破壊温度が上昇し、その上昇の度合いは、PPE/StD 比率(ポリフェニレンエーテルの質量分率/(ポリフェニレンエーテルの質量分率+SEPS の St ブロックの質量分率))に対して直線に近似できることがわかった。この内容について

「第 4 章 4.1 セン断接着破壊温度(SAFT)」で述べる。

もう一つの粘接着剤の耐熱性の評価方法として環境温度を変化させて 180° 剥離測定を用い界面剥離から凝集破壊への転移を起こす温度を耐熱性の指標として測定した。サンプルを塗布したテープを被着体に貼り合わせた後に引き剥がすときの剥離の様子を観察と剥離強度の測定を行った。常温付近では被着体からはがれるときにサンプルの凝集力が高いため被着体との界面ではがれる界面剥離を示すが、温度の上昇にともない凝集力が低下し、ある温度で被着体上にサンプルが引きちぎれて残る凝集破壊を起こした。この温度を凝集破壊の下限温度(T_{coh})として測定した。ポリフェニレンエーテルの添加量の増加にともないこの温度が上昇し、PPE/StD 比率に対して直線に近似できた。この内容について「第 4 章 4.2 180° 剥離強度」で述べる。

これら耐熱性の指標温度と PPE/StD 比率は、直線的な関係にあり、セン断接着破壊温度と T_{coh} の傾きが近似していることから、St ドメインの耐熱性が、粘接着剤の耐熱性と密接に関係していることが推測できる。PPE/StD 比率は、 T_g の高いポリフェニレンエーテルの Stドメイン中での質量分率であることから、ポリフェニレンエーテルを含んだ Stドメインの T_g の変化に影響を受けているということも推測できる。また、モルフォロジー観察結果からもわかるように Stドメインサイズと相分離構造が変化していることも影響を与えているのではないかと考えられる。これらのことから、ポリフェニレンエーテルの添加量の増加による Stドメインの T_g の変化とモルフォロジー変化による影響を詳細に確認するために、サンプルの弾性率の温度依存性を DMA により確認し、熱容量の変化を示差走査熱量測定(DSC)により確認した。

DMA から、粘弾性の温度依存性を検討した結果、モルフォロジー変化による弾性率の変化は確認できたが耐熱性に密接に影響を与える結果は得られなかった。しかし、サンプルの凝集力が急激に変化する温度を損失正接($\tan \delta$)のピーク温度として得ることができ、その温度を Stドメインの T_g として定義した。この DMA から得られた Stドメインの T_g は、ポリフェニレンエーテルの添加量(PPE/StD 比率)の増加にともない上昇することが確認でき、さらにその変化は直線的な比例関係を持っていた。この傾きは、耐熱性の指標の傾きと近似しており、弾性率が急激に減少する温度である Stドメインの T_g が耐熱性を決定していることを示していた。この内容について「第 5 章 5.2 動的粘弾性(DMA)」で述べる。

T_g を測定する方法として、DMA は擬似架橋点である Stドメインの軟化にともなう系全体の弾性率の急激な変化から Stドメインの T_g を決定している方法であり、いわば間接的な方法である。それに対して

DSC は、Stドメインの熱容量を直接的に測定しその変化から Stドメインの T_g を決定する直接的な方法である。この DSC を用いて、さらに詳細に T_g の変化を測定し、耐熱性とどのような関係にあるのかを確認した。特に本研究では、より詳細に熱容量の変化を確認するために温度変調 DSC (T-M DSC) を用いた。その結果、ポリフェニレンエーテルの添加量の増加にともない、PPE/StD 比率に対して Stドメインのガラス転移の開始温度と終了温度をプロットすると比例関係にあった。また、ガラス転移の開始と終了温度の温度幅(転移の幅)が広がる現象が確認できた。つまり、全体として T_g は高温側にシフトしながら、転移幅が広がるという現象が確認された。ガラス転移幅が広がるということからポリフェニレンエーテルが Stドメイン中で偏在化していることが推測され、ポリフェニレンエーテルの濃度の低い(スチレン単体に近い)部分と濃度の高い部分の存在が推測される。このためガラス転移、つまり熱容量の変化が、低温から高温にかけて幅広く起こるようになることが推察される [9, 10]。粘接着力測定結果の耐熱性の指標と近似していたのは、ガラス転移の終了温度、つまり高濃度部分であった。この内容について「第 5 章 5.3 熱容量の変化」で述べる。

これらの結果を総合すると、せん断接着破壊温度と 180° 剥離測定から得られた耐熱性の指標は、Stドメインの T_g の影響を強く受けていることが確認された。ガラス転移の開始温度と終了温度の PPE/StD 比率に対するの変化率(傾き)が異なっており、Stドメイン中でポリフェニレンエーテルが偏在化して濃度の高い部分と低い部分が存在することを示していた。そして、耐熱性の指標の傾きと近似していたのは、終了温度、つまり濃度の高い部分であった。これらのことから結論として、ポリフェニレンエーテルを添加して、Stドメインの T_g をコントロールすることにより変化する粘接着剤の耐熱性は、Stドメイン中のポリフェニレンエーテルが高濃度で偏在化している部分の T_g に強く依存しているということが確認できた。この内容については「6. 結論」の章で述べる。

本論文の内容は、Polymer Journal に掲載されている [11]。

表題「Mechanical and Thermal Properties of a Hot-melt Adhesive of Tribrock Copolymer Added with a Miscible Homopolymer」

著者「Hideki KONDO and Akihiko TODA」

第 2 章 基礎理論

本章では、粘接着剤の基礎理論について説明する。

粘接着剤のベース原料であるスチレン系トリブロックコポリマーがマイクロ相分離構造をとることによりエラストマーとしての性質を発現することを第一章で述べた。このマイクロ相分離構造を形成する理論について述べる。

また、粘接着剤は低弾性な粘弾性体であり、その性質の理解のために粘弾性理論について説明する。第 5 章では、動的粘弾性測定(DMA)から粘接着剤の熱的性質を解析した。この DMA の動力学測定の基礎理論についてもこの章で述べる。

続いて、これら粘弾性体を用いた粘接着剤の粘接着力が発現するメカニズムについて述べ、粘接着剤を被着体から剥離するときに、剥離がどのように進行し、剥離力がどのような要因に依存しているのかについて述べる。

2.1 トリブロックコポリマーのマイクロ相分離構造

種類の異なる高分子は相互溶解しないのが一般的である。相図で示せば、図 2-1 のようになる[12]。2 つ以上のものが相互に溶解し得る性質あるいはその程度のことを相溶性という。図 2-1 のように、相溶領域が、2 層領域よりも高温側にある場合を UCST(Upper Critical Solution Temperature)型相図といい、低温側にある場合を LCST(Lower Critical Solution Temperature)型相図という。

高分子ブレンドの相図の説明や相溶性を議論する場合、最もよく用いられるのが、混合の自由エネルギー F についてのフローリー・ハギンスの格子理論である[13]。

$$F = kT \left[n_A \ln \phi_A + n_B \ln \phi_B + \chi N_A n_A \phi_B \right] \quad (2.1)$$

ここで、 k : ボルツマン定数、 T : 絶対温度、 n_i : i 成分の分子数、 ϕ_i : i 成分の体積分率、 χ : 相互作用パラメーターである。

格子の総数は、 N_i : i 成分の重合度とすると

$$n_t = n_A N_A + n_B N_B \quad (2.2)$$

であり、各成分の体積分率 ϕ_i ($i=A$ または B) は、

$$\phi_i = \frac{n_i N_i}{n_A N_A + n_B N_B} \quad (2.3)$$

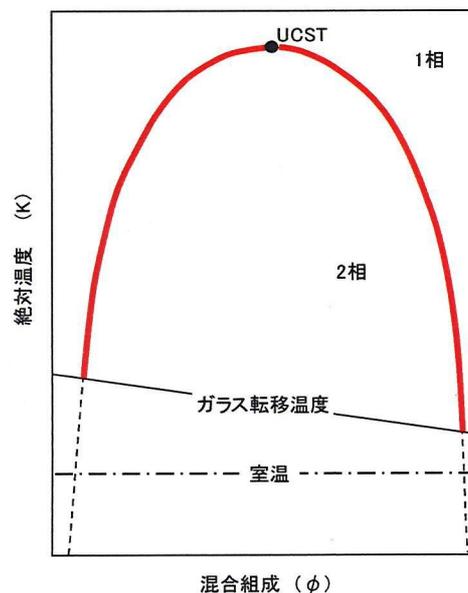


図 2-1 多くのブレンドに見られる UCST 型の相図と各種温度[12]

で与えられる。式(2.1)は、格子の総数 n_t に対する自由エネルギー変化を表すが、格子一つあたりの自由エネルギー F_{cell} は、

$$F_{\text{cell}} \equiv \frac{F}{n_t} = kT \left[\frac{\phi_A}{N_A} \ln \phi_A + \frac{\phi_B}{N_B} \ln \phi_B + \chi \phi_A \phi_B \right] \quad (2.4)$$

となる[12]。図2-2は、2成分混合物の自由エネルギーおよび相図を組成 $\phi (= \phi_A)$ の関数で模式的に示したものである[14]。ここで、自由エネルギーの変数として温度 T の代わりに相互作用パラメーター χ を用いた。 χ は温度の関数(一般に $\chi = A+B/T$; A, B は定数)であるため、UCST系では、温度軸は下向きが高温にとられる。

χ が臨界パラメーター χ_c より小さいとき ($\chi_1 < \chi_c$)、 F_{cell} は全ての ϕ において下に凸となる。この場合には、系の濃度がその平均濃度から揺らぐことによって、系の自由エネルギーは必ず平均濃度の自由エ

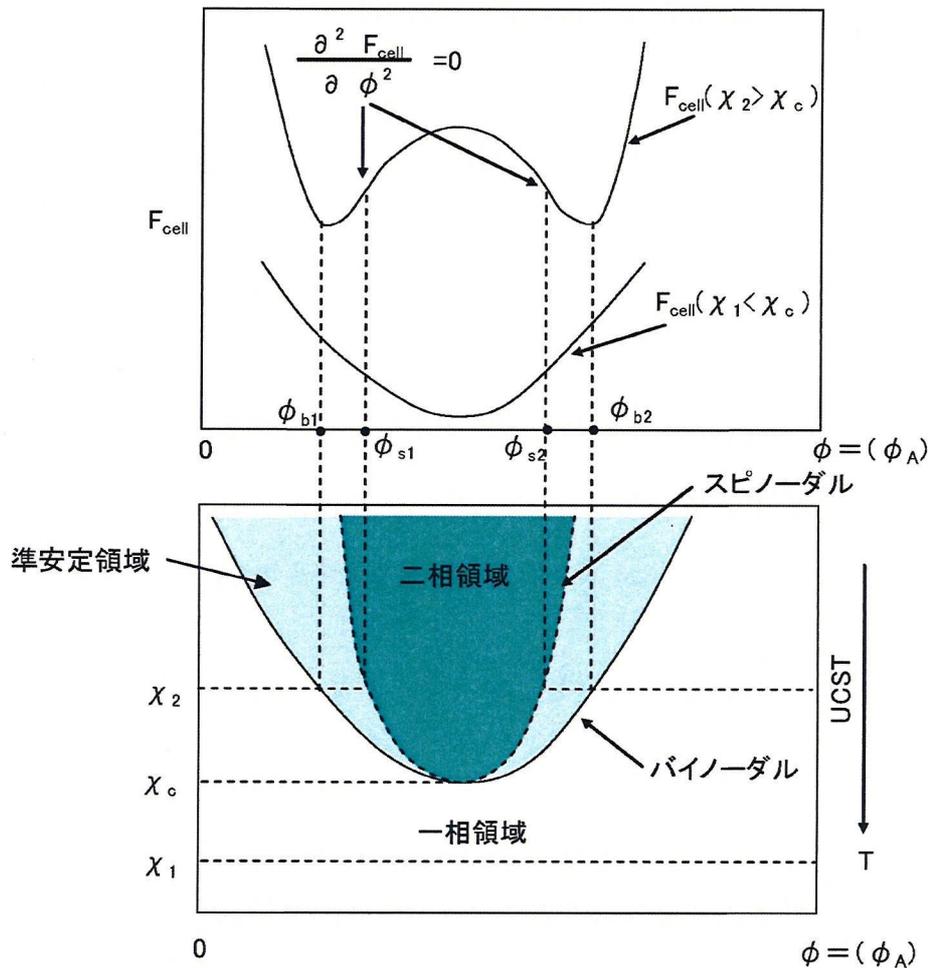


図 2-2 二成分混合系の自由エネルギーと相図 [14]

エネルギーよりも大きくなる。したがって、一相安定状態になる。しかし、 $\chi_2 > \chi_c$ のとき、自由エネルギー曲線は極大値と極小値を持つ。この曲線の $\partial^2 F_{\text{cell}} / \partial \phi^2 = 0$ にあたる変曲点(図中の ϕ_{s1} 、 ϕ_{s2})よりも内側に系の初期濃度がある場合には、 F_{cell} は上に凸であり、 $\partial^2 F_{\text{cell}} / \partial \phi^2 < 0$ であるために、系の濃度が初期濃度から揺らぐことにより系の自由エネルギーは下がり、系は自発的に相分離する(スピノーダル分解)。最終的には、

$$\left. \frac{\partial F_{\text{cell}}}{\partial \phi} \right|_{\phi_{b1}} = \left. \frac{\partial F_{\text{cell}}}{\partial \phi} \right|_{\phi_{b2}} \quad (2.5)$$

を満たす F_{cell} の共通接線の接点 ϕ_{b1} 、 ϕ_{b2} で 2 相が共存することになる。一方で、 $\phi_{b1} < \phi < \phi_{s1}$ または $\phi_{b2} < \phi < \phi_{s2}$ の場合、系は微小な濃度の揺らぎに対しては一相準安定状態となるが、濃度揺らぎが大きくなると、相分離が進行する(核生成と成長)。

各濃度 ϕ_{b1} 、 ϕ_{b2} と ϕ_{s1} 、 ϕ_{s2} をそれぞれ共存点およびスピノーダル点といい、この共存点およびスピノーダル点を種々の温度に対して結んだものは、それぞれバイノーダル曲線、スピノーダル曲線という。また、スピノーダル点とバイノーダル点が一致する点を臨界点と呼ぶ。臨界点では $\partial^2 F_{\text{cell}} / \partial \phi^2 = \partial^3 F_{\text{cell}} / \partial \phi^3 = 0$ が成り立つので、臨界組成 ϕ_c は解析的に求めることができ、次式で与えられる。

$$\phi_c = \frac{N_B^{1/2}}{N_A^{1/2} + N_B^{1/2}} \quad (2.6)$$

また、その臨界 χ パラメーター χ_c は、次式で与えられる。

$$\chi_c = \frac{1}{2} \left[\frac{1}{\sqrt{N_A}} + \frac{1}{\sqrt{N_B}} \right]^2 \quad (2.7)$$

特に $N_A = N_B \equiv N$ で両成分の重合度が等しい場合を考えると、

$$\chi_c = \frac{2}{N} \quad (2.8)$$

であり、重合度が大きくなればなるほど、 χ_c は小さくなり、成分間の χ をかなり小さくしないと相溶させることが困難になることを端的に示している。

このようにポリマーブレンドの相溶性は、各成分間の相互作用パラメーターと重合度により影響を受けることを説明したが、ブロックコポリマーの相分離構造は若干異なる点があり、そのことについて説明す

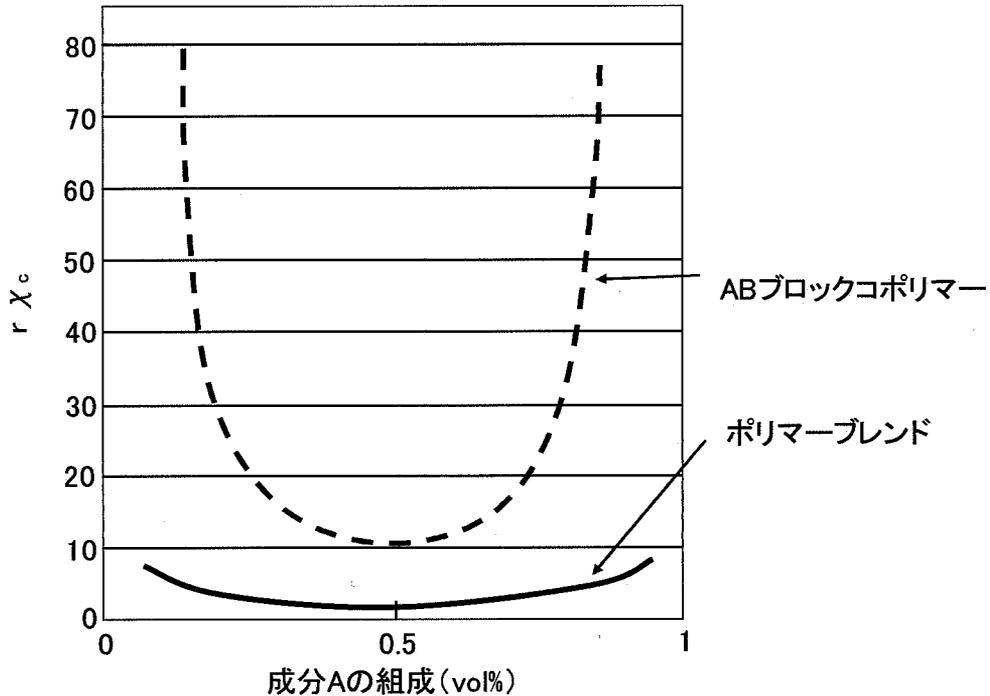


図 2-3 ブロックコポリマーおよびポリマーブレンドの臨界パラメーター χ_c 。[15]

る。ブロック共重合体では、異種ポリマーが化学結合で結ばれているという状態である。そのため特徴的な相構造を示す。AB 型ブロックコポリマーのスピノーダル分解に対応する臨界パラメーター χ_c は、Leibler[15]によって導かれている。図 2-3 に χ_c の組成依存性計算結果を示す。なお r_i はセグメント数 (i 成分の重合度に比例) を示し、 $r = r_A + r_B$ である。(ポリマーブレンドでは、 $r \equiv r_A = r_B$ として取り扱った。) この図よりブロック共重合体の臨界 χ パラメーターは、ポリマーブレンドに比べて大きく、相分離しにくいことがわかる。

図 2-4 に、Self-consistent field theory[16, 17]を用いたモルフォロジーの変化を示す。相の体積分率により数種の「マイクロドメイン構造」と呼ばれる周期構造が形成される。AB 型トリブロックコポリマーでは、非相溶性 A ブロックと B ブロックが化学結合された構造をもっている。そのため通常のブレンド系に見られるような巨視的な相分離は起こらず、分子鎖のサイズに限定された微視的相分離のみが可能であり、マイクロ相分離構造をとる。ブロックコポリマーのマイクロ相は、5-500nm の長さの周期的な秩序構造で相分離する。そのマイクロ相分離構造は、コポリマーの分子構造と組成に依存し、その組成比 (f) が 0.5 のときラメラ構造をとり、組成比が偏るにつれて、シリンダー構造からミセル構造へと転移する。また、ラメラ構造とシリンダー構造の間にジャイロイドなどの複雑な構造が存在することが確認されている。[18, 19]

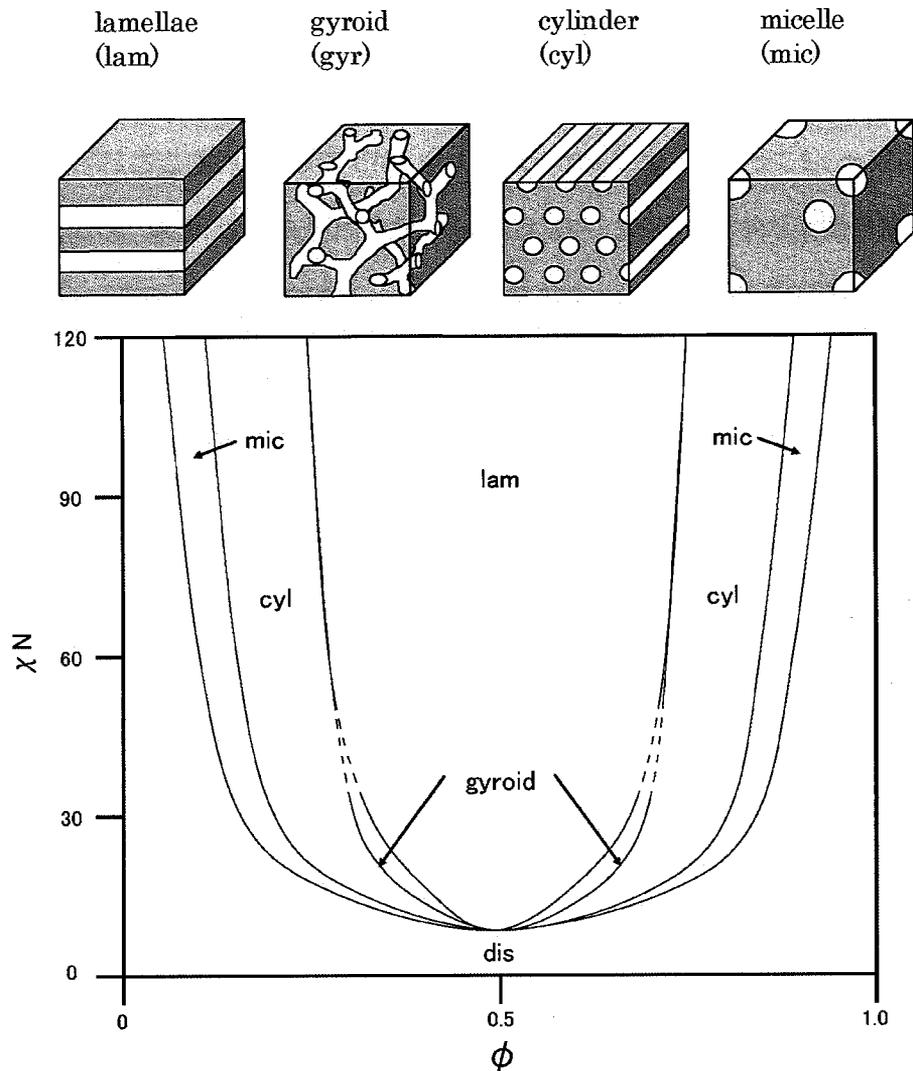


図 2-4 ブロックコポリマーの相図とそのモルフォロジーの対応
(Self-consistent field theory を用いた計算結果) [16, 17]

スチレン系トリブロックコポリマーは、このようなマイクロ相分離構造をとることによりゴムとしての性能を発揮する。スチレンドメイン (St ドメイン) のガラス化による物理的 (擬似的) 架橋構造は、加硫ゴムでの加硫による架橋構造に対応する。スチレン系トリブロックコポリマーの熱的、力学的な性質は、中間ドメインのガラス転移温度 (T_g) と熱可塑性を持つ St ドメインの T_g により大きな影響を受ける。室温付近ではゴムとしての性質を示すように分子設計されている。しかし、中間ドメインの T_g 以下では、系全体がガラス化している状態のため、弾性率が非常に高くなり、硬くてもろい性質を表す。また、St ドメインの T_g 以上では、架橋点として作用していた St ドメインが、軟化、流動するため、荷重をかけて変形した後に荷重を取り去って

も復元しない熱可塑性を示す。このようにトリブロックコポリマーのゴムとしての性質の発現は、各ドメインの T_g によって制限されている。特に耐熱性に関しては、Stドメインの T_g が約 90°C 付近であるため実際の製品性能上問題となることもある。しかし、マイクロ相分離構造(秩序構造)がなくなり均質な状態(無秩序構造)になる秩序-無秩序転移温度(T_{ODT})以下では、ポリスチレンの T_g 以上になっても、一定以上の荷重をかけなければ変形しにくく、重力に逆らえずに流動することはない。また、化学的な架橋構造を持つゴムも、多量の可塑剤の添加や架橋の度合いを低くした場合は、絡み合った高分子鎖が比較的簡単にほどけてしまい比較的低温でも軟化、流動化する。この流動開始温度は、スチレン系トリブロックコポリマーの Stドメインのガラス転移に対応しており、これらの温度以上では、このような化学架橋を持ったゴムも、Stドメインのような物理的な架橋を持ったゴムも同様に流動し耐熱性に大きな影響を与える。しかし、一般的に化学架橋ゴムの流動開始温度は、Stドメインの T_g より十分高く、スチレン系トリブロックコポリマーは、ゴムの中でも耐熱性が低いという問題がある。このように Stドメインの T_g に注目して系の耐熱性を確認することは非常に重要である。

2.2. 粘弾性理論 [20, 21]

2.2.1 粘弾性の基礎

一般的な粘弾性理論の説明をする。

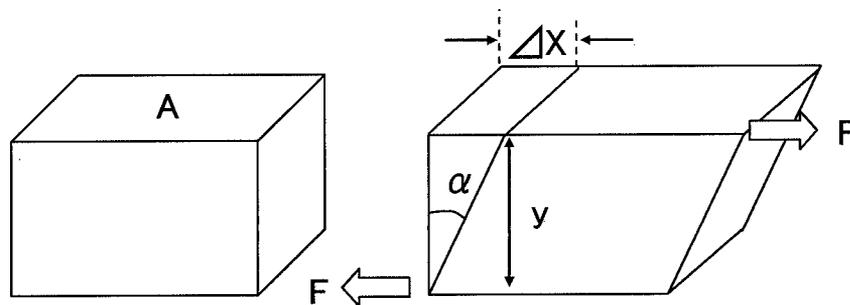
A. 弾性体の取り扱い(フックの弾性体)

エラストマーのように弾性体といわれるものは、与えられた歪みに対して、それが小さな歪みであれば、その歪みに対して比例した応力が働く(フックの法則)。物質に力が働いているときに、その単位面積当たりの力を応力と呼び σ で表す。応力が作用して起こる変形量を元の寸法で割った値を歪みと呼び γ で表す(図 2-5)。単純なせん断によって固体を変形させるときには、歪みは次式で表される。

$$\gamma = \Delta X / y \quad (2.9)$$

$$\sigma = F / A = G \cdot \gamma \quad (2.10)$$

比例定数 G は、せん断弾性率または剛性率と呼ばれる。



せん断変形

図 2-5 引張り弾性率とせん断弾性率 [20]

B. 粘性体の取り扱い(ニュートン流体)

平面上に粘性液体があるとき、液体に力が加わると流動を始める。粘性液体上の面積 A にせん断力がかかったとすると、上面は ΔV の速さで動き始める(図 2-6)。このとき粘性液体の厚さを Δy とすると、

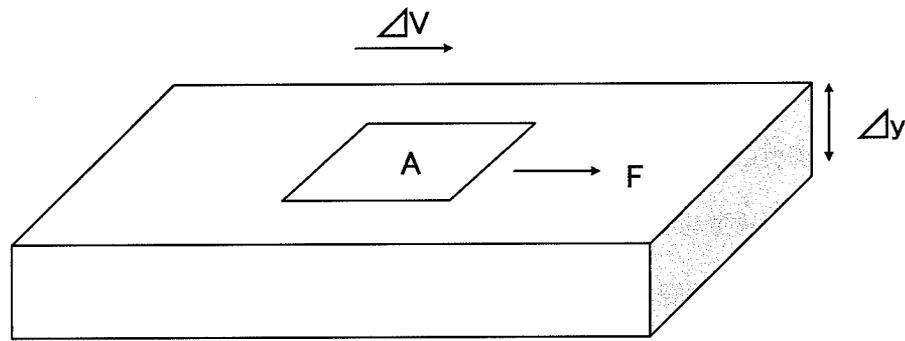


図 2-6 ニュートン流体の流動 [20]

$\Delta V / \Delta y$ は速度勾配、 $F/A = \sigma$ はせん断応力を示す。速度勾配は、せん断速度 ($d\gamma/dt$) に等しい。このような流体をニュートン流体という。ニュートン流体に対しては速度勾配と σ が比例し、次式であらわされるニュートンの粘性の法則が成立する。

$$\sigma = \eta (d\gamma/dt) \quad (2.11)$$

ここで、比例定数 η を粘性係数と呼ぶ。

C. 粘弾性体の取り扱い

粘弾性体を理解するうえでわかりやすいモデルを図 2-7 に示した。図でダッシュポット部分は粘性を、スプリング部分は弾性を示すモデルである。速い応答速度の場合は、スプリング部分が優先的に働き弾性的な応答をする。非常にゆっくりとした応力はダッシュポット部分に働き粘性的な応答をする。



マックスウェルモデル

図 2-7 単純粘弾性モデル [20]

2.2.2 線形粘弾性の古典理論

高分子の溶液や溶融体は一見すると粘生体であるかのように感じられるが、弾性を持っている。その反対に高分子固体は粘性を持っている。このような粘性と弾性を併せ持つ物質を粘弾性体と呼ぶ。図 2-8(a)に粘弾性を示す無定形高分子に瞬間的に応力をかけた場合のひずみの時間変化を示す。荷重がかかった瞬間にひずみが急激に増加し、時間とともにその増加の速度が小さくなり、最終的には時間に比例して増加するような変化を示す。このような変化を「クリープ」と呼ぶ。また、図 2-8(b)に瞬間的にひずみを与えた場合の応力の時間変化を示す。図のように初期応力が急激に減少し、時間と共にその減少速度が小さくなる。そして最終的には 0 に近似していく。このような変化を「緩和」と呼ぶ。

このような無定形高分子の挙動はフックの弾性の法則とニュートンの粘性の法則を組み合わせで説明する必要がある。上述の粘弾性体の緩和現象の理論として、図 2-7 のマックスウェルモデルを用いて弾性要素と粘性要素を組み合わせで説明するマックスウェル緩和の理論がある。マックスウェルモデルの上端を固定し、下端に引張り応力 σ を作用させて伸ばせば、スプリングの弾性変形は、

$$\gamma_1 = \frac{\sigma}{E} \quad (2.12)$$

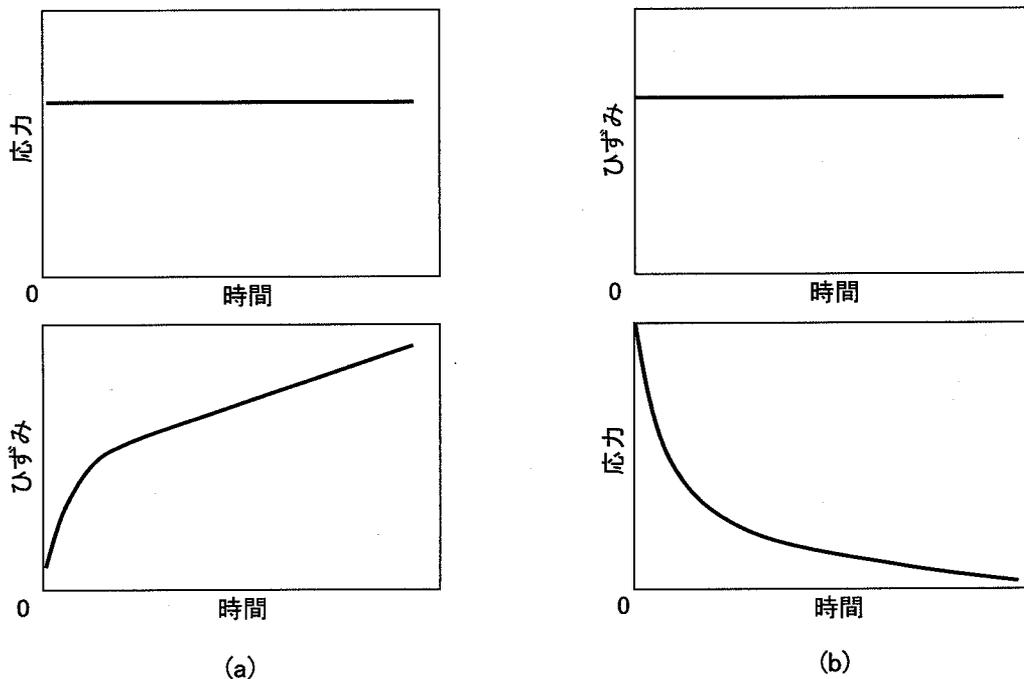


図 2-8 架橋構造のない無定形高分子に(a) 一定応力を加えたときのクリープ と (b) 一定歪みを与えたときの応力緩和 [20]

$$\frac{d\gamma_1}{dt} = \frac{1}{E} \frac{d\sigma}{dt} \quad (2.13)$$

となる。また、ダッシュポットの歪みを γ_2 とすると、

$$\frac{d\gamma_2}{dt} = \frac{1}{\eta} \sigma \quad (2.14)$$

となる。模型全体の歪みは $\gamma = \gamma_1 + \gamma_2$ であるため次式で与えられる。

$$\frac{d\gamma}{dt} = \frac{d\gamma_1}{dt} + \frac{d\gamma_2}{dt} = \frac{1}{E} \frac{d\sigma}{dt} + \frac{1}{\eta} \sigma \quad (2.15)$$

2.2.3 動力学の性質

時間とともに変化する応力または歪みを粘弾性体に与えたときに現れる動力学の性質を調べるために、周期的に変化する(通常サイン波状の)刺激が用いられる。

マクスウェルモデルの動力学の性質は、式(2.15)で $\gamma = \gamma_0 e^{i\omega t}$ とすれば、応力 σ が、

$$\sigma = E \frac{\omega^2 \tau^2 + i\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \gamma = \sigma' + i\sigma'' \quad (2.16)$$

で与えられる。応力は歪みと同相の弾性成分 σ' と、位相が 90° 進んだ粘性成分 σ'' とからなる。位相差 δ は図 2-9 のように

$$\tan \delta = \frac{\sigma''}{\sigma'} = \frac{1}{\omega \tau} \quad (2.17)$$

で表される。このとき弾性率は複素数となり、角周波数 ω とともに変化する。これを G とすると、

$$G \equiv G^* \cdot e^{i\delta} = G' + iG'' = \frac{\sigma}{\gamma} \quad (2.18)$$

となる。 G を動的弾性率、実数部 G' を貯蔵弾性率、虚数部 G'' を損失弾性率、 $\tan \delta$ を損失正接と呼ぶ。

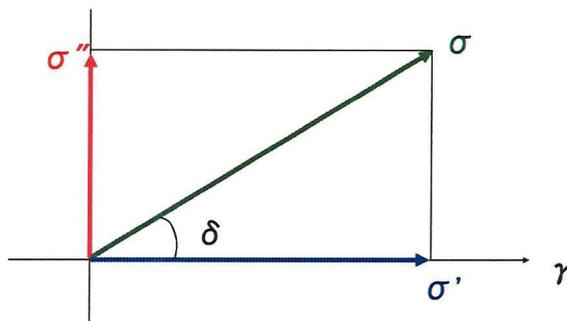


図 2-9 歪みを基準とした時の複素応力 [20]

2.2.4 線形粘弾性理論

A. ビーズ-ばねモデルを使った高分子希薄溶液の粘弾性理論

高分子主鎖を形成している原子間結合は、ある角度を持っており、その結合の周りの回転のためにランダムに曲がりくねった様々な形態をとる。このような高分子鎖の特徴を表すモデルとしてランダムコイルモデルがある。このモデルは、ある長さ l を持つ要素 N 個が結合されており、その結合点で要素は自由に回転しながらマイクロブラウン運動をしている。各要素は体積を持たず、2 つ以上の要素は空間的に重なりあうことができる理想鎖としている。

ランダムコイルの両末端間距離は、Random Walk として解くことができる。両末端間ベクトルが R と $R + dR$ の間にある場合の数 $P(R)$ は、コイルの末端間距離が十分小さいとき ($R/Nl \ll 1$)

$$P(R) = \left(\frac{3}{2\pi N l^2} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{3R^2}{2N l^2} \right) \quad (2.19)$$

となる。また、エントロピー S は、

$$S = k \log P(R) \quad (2.20)$$

で定義される[22]。両末端間ベクトルを dR だけ引き離すのに必要な張力 f は、熱力学の法則より以下の式で表される。

$$f = \left(\frac{dF}{dR} \right)_{V,T} = \left(\frac{dU}{dR} \right)_{V,T} - T \left(\frac{dS}{dR} \right)_{V,T} \quad (2.21)$$

ここで F : 自由エネルギー、 U : 内部エネルギーである。ランダムコイルは、理想鎖であるので内部エネルギーの変化量は0であり、式(2.19)–(2.21)から

$$f = -T \left(\frac{dS}{dR} \right)_{V,T} = \frac{3kT}{N l^2} R \quad (2.22)$$

が得られ、この式よりわかるようにばね定数: $3kT/Nl^2$ のフックの弾性に従う力が生じる。このようにエントロピー減少のために生じる弾性をエントロピー弾性と呼ぶ。

上述のランダムコイルの説明では、完全自由回転を仮定して説明を進めたが、実際には高分子鎖特有の回転角が存在する。各要素は束縛回転であっても自由回転とみなすことができるような集合体をサブモレキュールと定義する。また、高分子鎖の粘弾性を扱うときは、上述のようなエントロピー弾性だけで

なく、粘性の効果も考えなければならない。そのために Rouse は、各サブモレキュール(ばね)の端にビーズを置いて、ビーズが摩擦抵抗を受けるモデルを提案した(図 2-10)。ラウスモデルは、マックスウェルモデルを並列につないだモデルである。図 2-10 のようなモデルを用いて、高分子の粘弾性を説明しようと試みた分子論は、Rouse [23]、Zimm [24, 25] らによって提出された。

ラウスモデルでは、緩和時間の異なる多数のモードが存在し、貯蔵弾性率 $G'(\omega)$ 、損失弾性率 $G''(\omega)$ は、次式のように表される。

$$G'(\omega) = nkT \sum_{p=1}^N \frac{\omega^2 \tau_p^2}{1 + \omega^2 \tau_p^2} \quad (2.23)$$

$$G''(\omega) = nkT \sum_{p=1}^N \frac{\omega \tau_p}{1 + \omega^2 \tau_p^2} \quad (2.24)$$

$$\tau_p = \frac{\tau_1}{p^2} \quad (2.25)$$

ここで、 n : 単位体積中の分子数、 τ_1 : 最長緩和時間である。各要素の弾性率が nkT である。

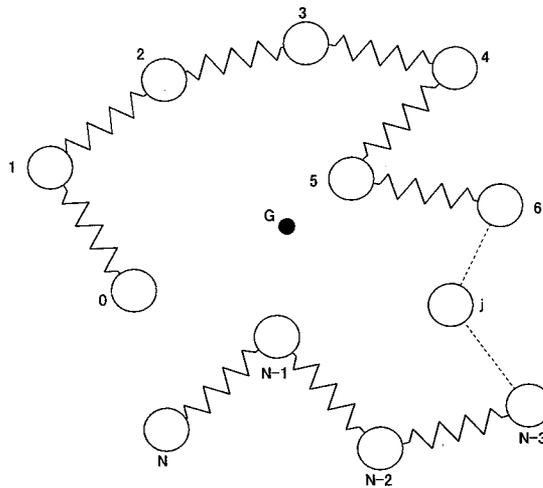


図 2-10 ラウスモデル (G は重心) [20]

2.3 粘接着理論

2.3.1 界面および粘接着剤 [26]

力学的測定である接着力の評価方法について、粘接着の理論から説明する。これまでに、多くの「接着理論」が提案されており、それらは以下のように界面に関するものと、粘接着剤自体に関するものとの分類される。[26]

(1) 界面における物理化学的理論

- ・結合と接着： アンカー効果、化学結合、水素結合、分子間力(ファンデルワールス力)
- ・界面の物理化学的理論： 濡れ性、接触角、Solubility Parameter(SP)値、拡散説、吸着説、静電気説、表面張力、表面自由エネルギーなど

(2) 接着剤の内部(バルク)の問題

- ・力学的解析： 測定法、応力分布、内部歪み、粘弾性、寸法効果など

これらのうちの「一つの理論」ですべての粘接着現象を説明することはできない。以下では本研究で用いるゴム系のホットメルト粘接着剤で注目する点について説明する。

A. アンカー効果[26]

機械的結合、投錨効果、ファスナー効果などとも呼ばれ、昔から支持されている説の一つ。サンドペーパーなどで少し表面に凹凸をつけると、接着強度が増加する効果であり、これは接着剤が被着体の凹部に入り固まる、或いは接着体の凸部が被着体凹部にカギのように入るといったことで、特に硬い接着剤(凝集力の大きな)の場合は効果が大きいといえる。

B. 水素結合と分子間力[26]

エポキシ系接着剤が金属によく接着することからエポキシ樹脂が固まって生成するOH基と金属表面に吸着した水のOH基との水素結合であるという説。水素結合の結合エネルギーは、4~20kJ/mol程度である。分子間力は、水素結合に比べて非常に弱い結合であるが、ホットメルト接着剤や、粘着剤などでプラスチックを接着する際などはこの効果によると言われている。(ファンデルワールス力の結合エネルギーは、数kJ/mol程度)

C. 濡れ性

一般的には、液状の接着剤を被着体表面に塗るとき、その表面に対し濡れが良くなければならない。濡れの尺度としては接触角(θ)が用いられる。

一方、接着剤の内部(バルク)の問題として、接着した後の粘接着剤を引き剥がすとき、「粘接着剤はどのようなメカニズムにより応力に耐えるのか」が問題となる。一般に接着破壊の測定は、(1)接着面に垂直な力による引張り、(2)接着面に平行な力によるせん断、(3)引き剥がす力による剥離、の3つにまとめられる。それぞれ異なる変形をするために接着強さは大きく異なる。測定法に関しても、対応した理論と測定条件の決定が必要である。以下では、本研究で検討した剥離の理論について説明する。

2.3.2 剥離

剥離測定は、支持体に粘接着剤を塗布した粘着テープを被着体に貼り合わせた後、剥離をする方法である。このとき得られる応力である剥離強度により粘接着力を測定する。図 2-11 のように 180° 裏返しのような方向に剥離する場合、180° 剥離測定という。試験の条件は、材料として被着体の材質と表面状態、支持体の種類(厚みや材質)、貼り合わせの幅であり、試験中にコントロールできる変数は、剥離速度と環境温度である。剥離測定中の被着体との親和性や粘接着剤の剥離時の接着(粘着)破壊状態などにより剥離強度が変化することを確認するための測定方法である。180° 剥離測定に関わる現象と影響を及ぼす因子について以下に説明する。

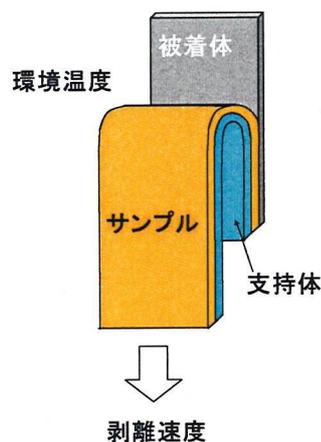


図 2-11 180° 剥離試験方法

2.3.2.1 破壊の形態

粘接着テープを被着体からはがすとき、通常は被着体に粘接着剤を残さずにはがすことができる。これを界面剥離と呼ぶ。これに対して引き剥がし時に被着体に粘着剤の一部が残る場合があり、これを凝集破壊と呼ぶ。

これまでに様々な粘接着剤の剥離測定の結果の解析についての報告が多数ある [27-30]。様々な温度で測定された剥離強度のデータは、温度時間換算則(「5.3.1.2 温度-時間換算則」で詳しく述べる)を用いて基準温度に重ね合わせることができ、マスターカーブとして得ることができる。これらの報告は、温度時間換算則を用いて広範囲での剥離速度依存性の結果として得られたものである。この剥離強度の剥離速度依存性の概念図を図 2-12 に示す。低速が高温に、高速が低温に対応するため図のように横軸を温度で表すことも可能である。

低速(高温) iv 領域では、剥離力は剥離速度に強く依存し凝集破壊となっている。剥離の先端では粘着剤は、糸引き状態で伸び、破壊の際にはその糸が途中で切断されている。これは、粘着剤が粘性流動していることを示している。剥離速度の増加(降温)と共に凝集破壊モードでの剥離強度が増加する。これは、凝集力(粘度)が増加したために切断に必要な応力が増加したためである。さらに糸引きの伸びは速

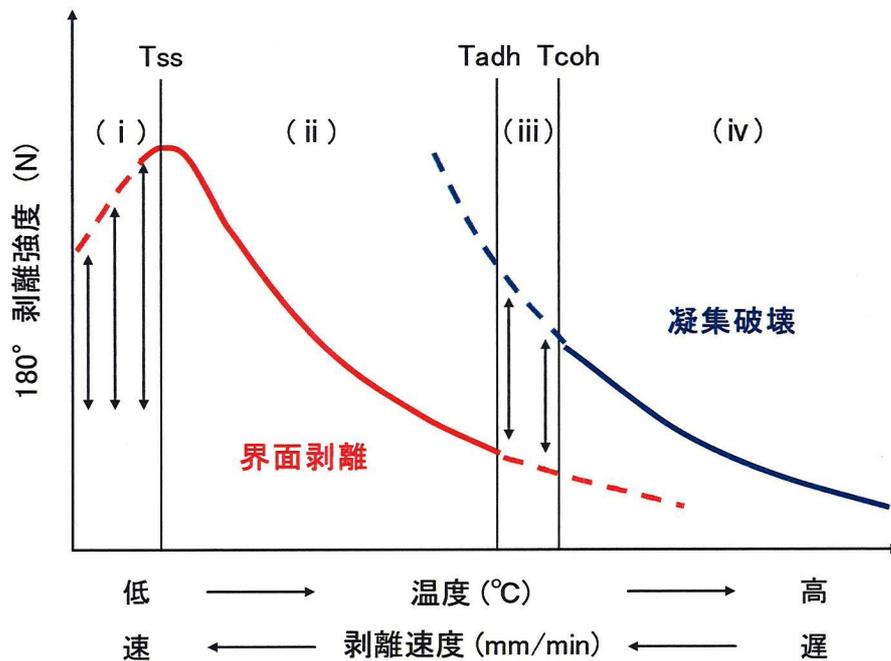
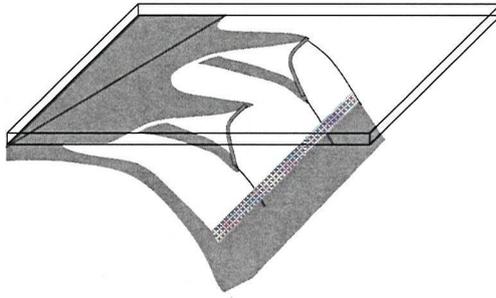


図 2-12 剥離強度と剥離速度の関係の概念図

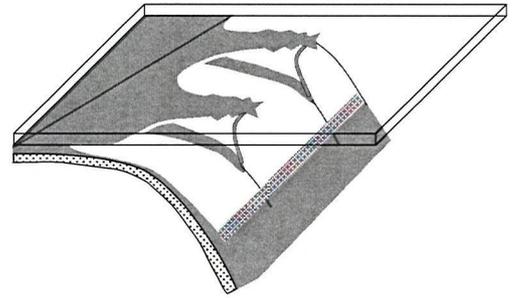
度と共に増加するため、粘接着剤の変形に要するエネルギーも消費され剥離強度の増加に影響を与えていると考えられている。さらに速度を増していくとある速度(温度)で粘着テープに通常確認される形態である界面剥離が観察され、粘接着剤は被着体との界面ではがれる。つまり凝集破壊から界面剥離に転移する。これは、界面の結合力以上に糸引きの糸を切断するのに必要な応力が増加したためである。この速度(温度)の近傍の iii 領域(T_{coh} と T_{adh} の間)では、凝集破壊と界面剥離が周期的に起こり、剥離力が振動するスティックスリップ状態となる。この速度以上では界面剥離状態が安定しており、界面剥離の先端部では粘着剤は iv 領域と同様に糸引き状に伸びているが、剥離の際には伸びきった糸の先端が被着体からはがれる形の破壊をしている。この ii 領域では粘接着剤がゴムの挙動をしている。ii 領域において速度の増加(温度の低下)にともない剥離力が増加している。この理由として以下のことが考えられる。

まず、弾性率は、ゴム状平坦領域に対応しており速度が増加(温度が低下)しても大きく変化をしていないと思われる。そのため界面の結合力が速度の上昇(温度の低下)につれて増加しているということが推察される。その結果、剥離速度が増加するにつれて粘接着剤の伸びが大きくなり、大きな応力を発生させているのではないかと考えられる。しかし、これまでに界面の結合力に関して剥離速度依存性に関する報告はない。さらに高速(低温)領域になるとある速度(温度) T_{ss} で剥離力が極大値を取り、それ以上の i 領域では、スティックスリップ状態となりながら、剥離力が低下していく。この領域では粘接着剤は、ガラス的な挙動をしている。ii 領域から i 領域になるにつれて、剥離の先端の糸の長さが短くなっていく現象が確認されている。この速度域でガラス状態の弾性率に近づいて急激に糸の伸びが短くなったために剥離力が低下していったと考えられる。

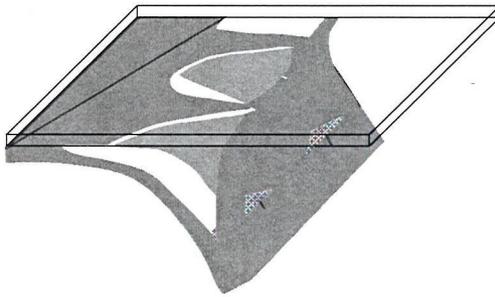
実際の粘接着剤の剥離において糸引き挙動が重要な役割を果たしていることが、多くの研究者によって指摘されており、剥離の先端の粘接着剤の糸引き挙動に関する研究[31-34]として定荷重剥離測定中の剥離の先端の形状を顕微鏡を用いて観察した報告例がある。被着体がフィルム状の場合は、粘着剤の糸引きは鋸刃状になることが確認され(図 2-13)、遅い剥離速度領域での観察では、この鋸刃状に伸びた剥離端の粘接着剤が凝集破壊を起こしており、より高速剥離では、同様な鋸刃状ではあるが、その先端が界面剥離していることが確認されている。



鋸歯状系曳き I の模式図



鋸歯状系曳き II の模式図



鋸歯状系曳き III の模式図

図 2-13 鋸歯状系引きの模式図 [31]

2.3.2.2 剥離測定理論式

Bikerman は、粘接着剤をフックの弾性体と仮定して界面剥離の理論式を導いている[35]。図 2-14 にその剥離モデル(剥離角 90°)を示す。硬い被着体に粘接着剤を用いて支持体を接着する。支持体の長さ、幅、厚みは、それぞれ l 、 w 、 y_s である。粘接着剤の幅、厚みは、 w 、 y_0 である。この支持体の位置 $x=0$ に、荷重 P を吊り下げると粘接着剤が伸びて、ある位置 x の粘接着剤の厚みは y_0+y となり y だけ伸びる。この厚みは x の関数である。粘接着剤の微小領域(長さ dx 、幅 w)は、次式の力 P_x で支持体を保持している。

$$P_x = (y/y_0) E_a w dx \quad (2.26)$$

ここで E_a は、粘接着剤の弾性率である。弾性率 E_s を持つ支持体を図 2-14 のように湾曲させながら剥離する場合、次式が成り立つ。

$$\frac{d^4 y}{dx^4} = - \frac{E_a w y}{E_s I y_0} \quad (2.27)$$

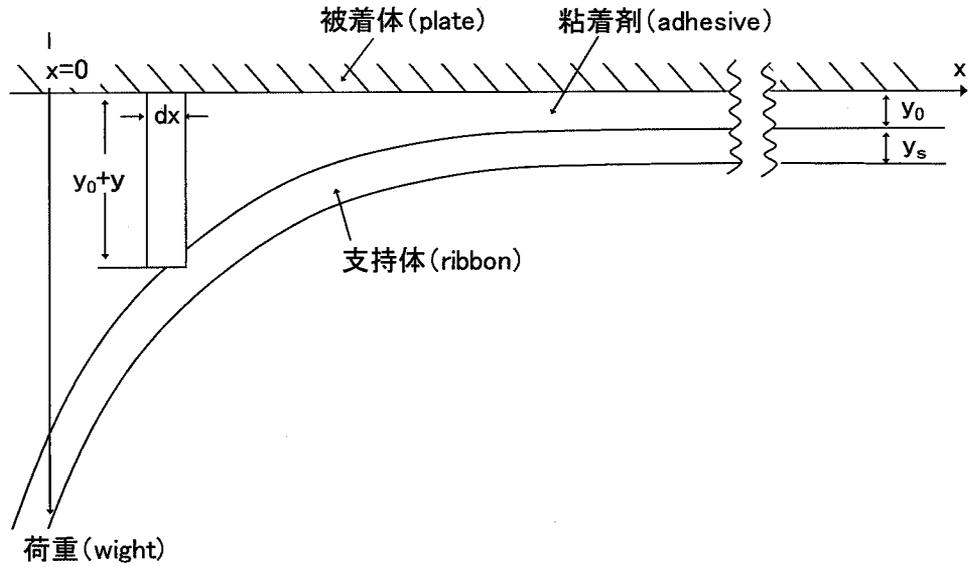


図 2-14 Bikerman の剥離モデル(90° 剥離) [35]

慣性モーメントは $I = w y_s^3 / 12$ であるので

$$\frac{d^4 y}{dx^4} = - \frac{E_a 12y}{E_s y_s^3 y_0} \quad (2.28)$$

となる。この式で

$$n^4 = \frac{3 E_a}{E_s y_s^3 y_0} \quad (2.29)$$

とすると

$$\frac{d^4 y}{dx^4} = -4 n^4 y \quad (2.30)$$

と変形され、この式を解くと、A を定数として粘接着剤が伸びた量 y は次式で定義される。

$$y = A e^{-nx} \cos(nx) \quad (2.31)$$

支持体に荷重 P がかかっているとき、式(2.26)に式(2.31)を代入して、 $x=0$ から ∞ までの力の合計が、荷重 P と釣り合うことから、

$$P = \frac{E_a w A}{y_0} \int_0^{\infty} e^{-nx} \cos(nx) dx = \frac{E_a w A}{2 n y_0} \quad (2.32)$$

つまり

$$A = \frac{2 n y_0 P}{E_a w} \quad (2.33)$$

となる。剥離の起点である $x=0$ での、粘接着剤の伸び $y_{(x=0)}$ は、式(2.31)と式(2.33)より

$$y_{(x=0)} = \frac{2 n y_0 P}{E_a w} \quad (2.34)$$

となり、粘接着剤がフックの弾性体であると仮定しており、粘接着剤の引張り強度を σ とすると

$$y_{(x=0)} = y_0 \sigma / E_a \quad (2.35)$$

この式(2.35)と式(2.34)から

$$P = \frac{\sigma w}{2 n} \quad (2.36)$$

が得られ、この式に式(2.29)の n を代入して

$$P = 0.3799 w \sigma (E_s / E_a)^{1/4} y_s^{3/4} y_0^{1/4} \quad (2.37)$$

が得られる(定数は実験結果から $k=0.3799$ と求められた)。この P は剥離強度を表す。このとき接着剤の種類とその厚さを決めると、

$$P \propto w \sigma y_0^{1/4} / E_a^{1/4} \quad (2.38)$$

すなわち、剥離強度は粘着テープの幅と粘接着剤の引張り強度と厚さの $1/4$ 乗に比例し、粘接着剤の弾性率の $1/4$ 乗に反比例する。

また、粘着剤の剥離端における糸曳き効果について同じく Bikerman[36]の説を引用すると

$$y_{\max} = (1 + \varepsilon_m) y_0 \quad (2.39)$$

ここで y_{\max} は剥離端における糸曳き効果で伸びた破壊直前の粘着剤厚さ、 ε_m は相対的糸引きの伸びである。粘接着剤をフックの弾性体として考えれば、

$$\varepsilon_m = \sigma / E_a \quad (2.40)$$

粘着剤の弾性率 E_a が減少すれば、 ε_m が増加して、糸引きの伸び y_{\max} も大きくなり、剥離強度が増大するはずである。実験からも粘接着剤の弾性率が低下すると、剥離強度が増加することが確認されている。

Kaelble[37、38]は、任意の剥離角度について理論式を導いている。硬い被着体に対して、柔らかい支持体を接着したときに、支持体を剥離角 ω で剥離したときに図 2-22 の様に湾曲する。Bikerman 理論同様に次の式(2.27)が成り立つ。

$$\frac{d^4 y}{dx^4} = - \frac{E_a w y}{E_s I y_0}$$

この式の一般解は、次式になる。

$$y = e^{\beta x} (A \cos(\beta x) + B \sin(\beta x)) \quad (2.41)$$

$$A = (\beta M_c + P \sin \omega) / 2 \beta^2 E_a I \quad (2.42)$$

$$B = M_c / 2 \beta^2 E_a I \quad (2.43)$$

$$\beta = (E_a w / 4 E_s I y_0)^{1/4} \quad (2.44)$$

この一般解を用いると支持体の内部応力は次式で表される。

$$\sigma = \sigma_0 e^{\beta x} (\cos(\beta x) + K \sin(\beta x)) \quad (2.45)$$

$$K = \frac{\beta m_c}{\beta m_c + \sin \omega} \quad (2.46)$$

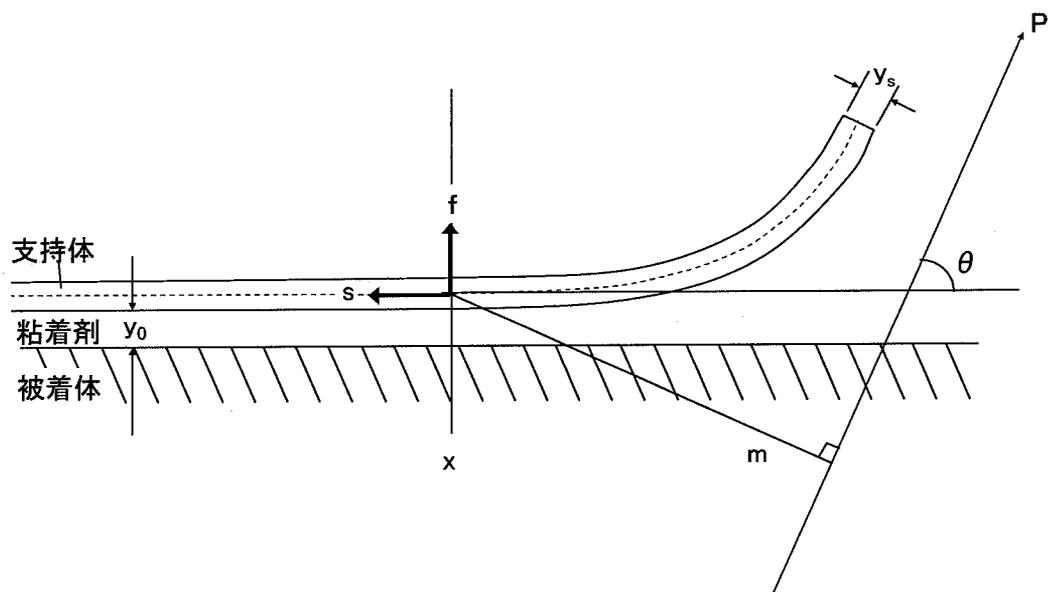


図 2-15 Kaelble の剥離モデル [38]

接着剤内部の開裂方向に働く力 f は、

$$f = -\sigma w dx \quad (2.47)$$

で表される。そして開裂方向の剥離強度 P_c は、位置 $x=0$ から $-\infty$ の合計であり

$$P_c = \sum f = \int_0^{-\infty} f dx \quad (2.48)$$

この式(2.48)に式(2.45)–(2.47)を代入し、

$$P_c = w \sigma_0 (1-K) / 2\beta \quad (2.49)$$

さらに剥離角度が ω であることより、 P_c と剥離強度 P の関係は次式で与えられる。

$$P_c = P \sin \omega \quad (2.50)$$

これらの式(2.44)、式(2.49)、式(2.50)から剥離強度 P は次式で表される。

$$P = 0.380 w \sigma_0 (E_s / E_a)^{1/4} y_s^{3/4} y_o^{1/4} (1-K) / \sin \omega \quad (2.51)$$

この式で Bikerman の理論式と大きく異なるのは $(1-K) / \sin \omega$ が追加されていることである。Bikerman の理論は、 $\omega=90^\circ$ での剥離強度であり $K=0$ に近くなり、この $(1-K) / \sin \omega$ を無視した形になっている [38]。剥離角の違いが剥離強度に影響を与えられることを Kaelble は示し、Bikerman の式を発展させている。

また、Kaelble[39]は剥離測定時の粘着剤の応力分布を実験的に求めている。粘着剤の剥離点より内部に圧縮応力が発生することを確認している(図 2-16)。この圧縮応力は、粘接着テープが曲げられることにより、この作用が働くためとしている。

以上の粘接着剤の剥離の理論は粘接着剤を弾性体として取り扱うことにより、剥離式の複雑さを避けている。このため粘弾性体特有の速度依存性の項が含まれていないが、これらの理論からわかるとおり、剥離測定で得られる剥離強度は、界面の結合力と粘接着剤のバルクの粘弾性の影響を受ける。特にバルクの粘弾性の影響が大きいことがわかっている。

本研究で行う 180° 剥離測定は、剥離強度の温度依存性について測定を行い、凝集破壊から界面剥離へ転移する温度を粘接着剤の耐熱性の指標として測定した。概念図(図 2-12)で示した剥離と同様な変化が確認でき転移の温度を測定することが可能であった。

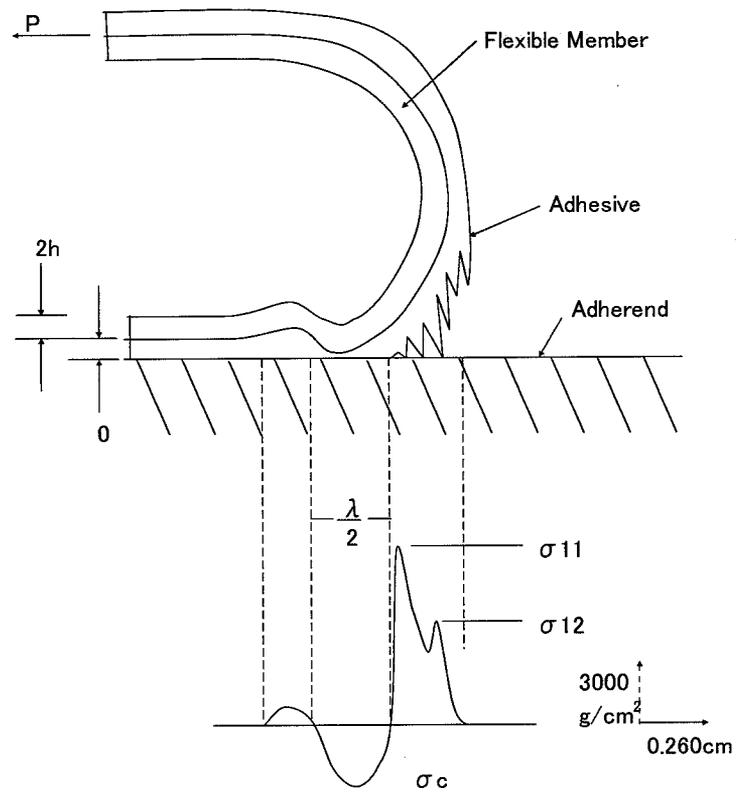


図 2-16 180° 剥離測定時の粘接着剤の応力分布 [39]

第 3 章 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原子間力顕微鏡を用いて観察し、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、ポリフェニレンエーテル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。

観察結果からマイクロ相分離構造が確認でき、ステレンドメイン (St ドメイン) のサイズがポリフェニレンエーテルの添加量の増加にともない大きくなることが確認できた。またミセル状からシリンダー状への転移も観察された。

3.1 原子間力顕微鏡 (AFM) [40]

AFM は、走査型プローブ顕微鏡の一種であり、試料と探針の原子間に働く力を検出して画像を得る (図 3-1)。探針と試料表面間に流れるトンネル電流を利用する STM とは異なり、原子間力はあらゆる物質の間に働くため容易に試料を観察することができる。また電子線を利用する走査型電子顕微鏡のように導電性コーティングなどの前処理や装置内の排気を必要としない。このため、大気中や液体中、または高温から低温など様々な環境で、自然に近い状態で測定できる。現在では、原子レベルの分解能が実現されている。

3.1.1 測定原理

先端の鋭いカンチレバー (探針) を用いて、試料表面をなぞる、または試料表面と一定の間隔を保ってトレースし、その時のカンチレバーの上下方向への変位を計測することで試料表面形状の評価を行う。

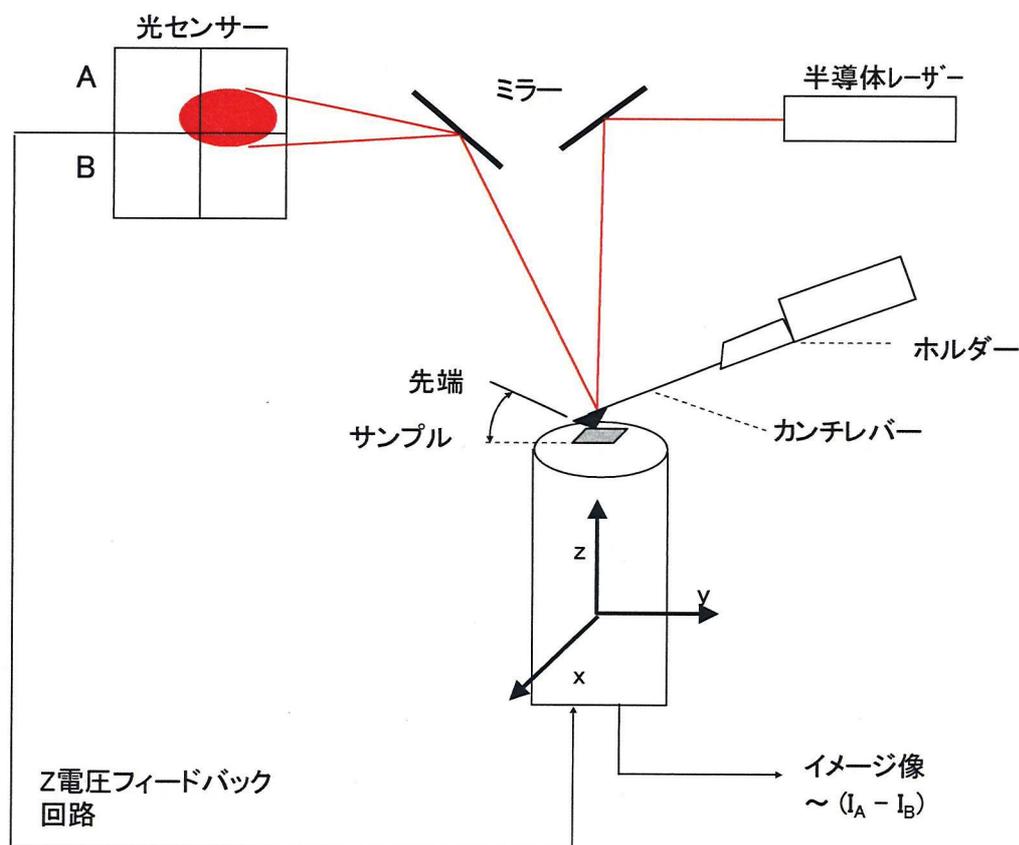


図 3-1 原子間力顕微鏡の装置原理 [40]

3.1.2 AFM の測定モード

AFM にはいくつかの測定方法があるが、本測定ではダイナミックフォースモードを用いた。ダイナミックフォースモードでは、カンチレバーを共振させた状態で、レバーの振動振幅が一定になるように探針・試料間の距離を制御しながら、表面形状を測定する。試料表面の吸着や粘弾性を反映しているカンチレバー振動の位相信号像を表面形状像と同時に得ることができる。弾性率の高い部分は位相差が小さく、低い部分は位相差が大きくなる。本測定では、このモードを用いて、堅いドメインと柔らかいドメインからなるマイクロ相分離構造を観察した。

3.1.3 測定法

離型処理したPETフィルムの間でサンプルを $300\ \mu\text{m}$ に熱プレスし、フィルムをはがしたあとの表面を測定した。AFM 測定は、SII ナノテクノロジー社製の SPA-3800-DMF を用いて、ダイナミックフォースモード（走査周波数 = 1.0Hz ）で測定し、測定範囲 $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ の位相像を得た。カンチレバーは、SII ナノテクノロジー製の SI-DF20（背面アルミ）を用いた。

3.2 サンプル

3.2.1 原料

本研究で使用したトリブロックコポリマーである SEPS は、クラレ社製のセプトン 2007 (図 3-2) (質量平均分子量 $M_w=83,000$ 、スチレン含有率=30wt%、トリブロック含有量=100wt%) の ABA 型のトリブロックコポリマーを用いた。

図 3-3 に SEPS (スチレン含有率=30wt%) の AFM 位相像を示す。図中の色の濃い部分が St ドメインで、薄い部分が SEPS の中間ドメインであるエチレン・プロピレンドメイン (EP ドメイン) であり、マイクロ相分離構造をとっていることがわかる。そのマイクロ分離構造を概念図 (図 3-4) で説明すると、スチレンブロック (St

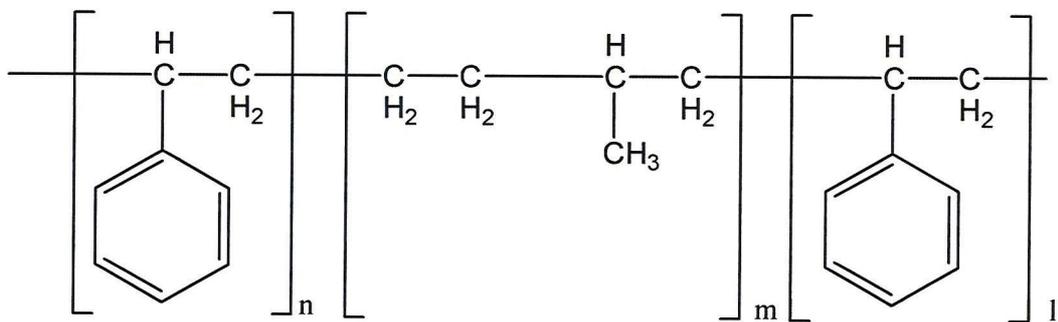


図 3-2 トリブロックコポリマー (SEPS) の化学構造

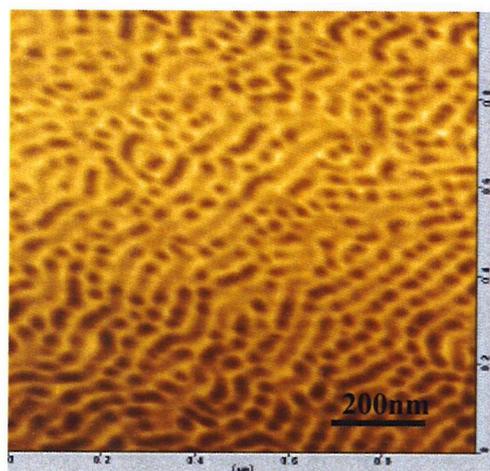


図 3-3 SEPS (スチレン含有率=30wt%) の AFM 位相像

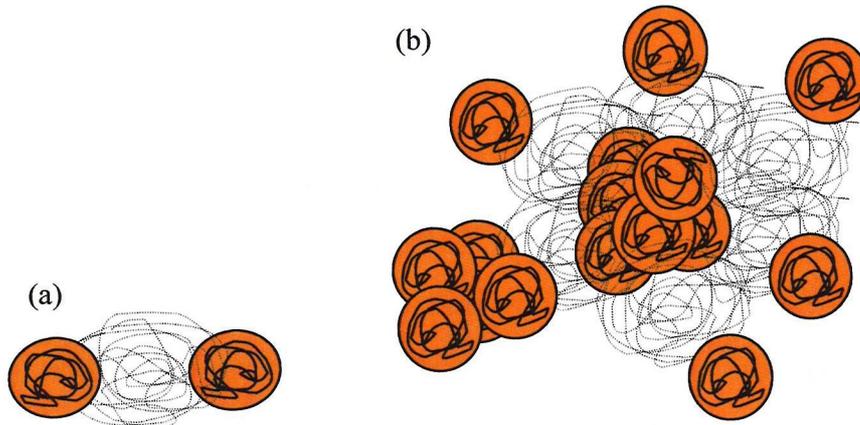


図 3-4 ミクロ相分離構造をとるトリブロックコポリマー分子の概念図

ブロック)もエチレン・プロピレンブロック(EP ブロック)も互いに相溶しないこと、それぞれが高分子であることからランダムコイル(糸まり)状で分離構造をとっており、図(a)のような構造をとっていると考えられる。この分子が多数集まることによって、図(b)のように St ブロックのみが凝集してその周りを EP ドメインが取り囲むように配置される。もう一方の St ブロックでも同様に St ブロック同士の凝集が起こり、系全体で熱力学的に最も安定な形態をとることによってミクロ相分離構造が形成される。

粘着付与樹脂(TF)である水添テルペン樹脂は、ヤスハラケミカル社製 クリアロン P-150 (図 3-5) (環球法軟化点 $=152 \pm 2^\circ\text{C}$ 、ガラス転移温度(T_g) $=97^\circ\text{C}$ 、数平均分子量 $M_n=860$)を用いた。

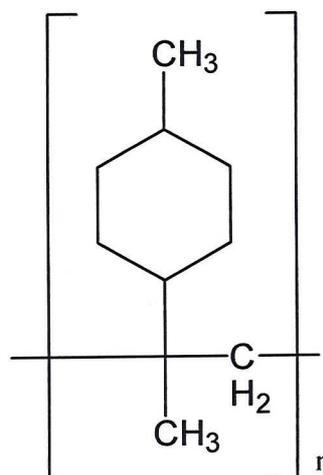


図 3-5 水添テルペン樹脂の推定構造

可塑剤(OIL)であるパラフィンオイルは、出光興産社製 ダイアナプロセスオイル PW-90 (動粘度 at100°C=11.25 mm²/s、パラフィン成分含量=71.7wt%、ナフテン成分含量=28.3wt%、芳香族成分含量=0wt%)である。

スチレン成分に優先的に相溶するホモポリマーとしてポリフェニレンエーテル (poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene ether)) (PPE) (図 3-6)は、GE プラスチック社(現、SABIC イノベティブプラスチック社)製 Noryl SA-120 (重量平均分子量 $M_w=6,300$ 、数平均分子量 $M_n=2,350$ 、 $T_g=165^\circ\text{C}$ 、軟化点=210°C)を用いた。

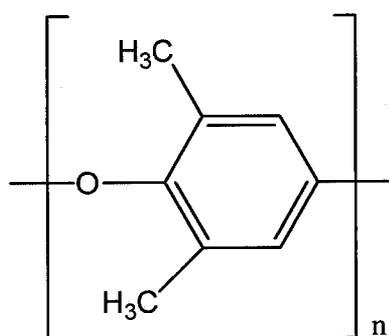


図 3-6 ポリフェニレンエーテルの化学構造

一般的な PPE は、2,6 ジメチルフェニレンオキサイドから重合され、図 3-6 のような化学構造を持っており、ポリサルホン(PSU)、ポリエーテルサルホン(PES)、ポリエーテルイミド(PEI)等と並ぶ、 T_g が 200°C 以上のスーパーエンプラの一つである[41]。エーテル結合を持つことから耐熱性が高く、優れた荷重たわみ温度を示す。しかし、一般的な PPE は成形性が低いので実用的なプラスチックとして利用が困難であった。これを解決したのが、PS とのポリマアロイ化であり、変性 PPE と呼ばれる。変性 PPE は、ポリフェニレンエーテル(PPE)とポリスチレン(PS)のポリマアロイである。フェニレン構造を持つことからスチレンに対して相溶性が高く、全重量分率で相溶することが確認されている。PPE と PS の配合比率を変えることにより荷重たわみ温度、軟化点、 T_g を調整可能である。

変性 PPE は、汎用エンプラとしては機械的性質のバランスがよく、電気的性質も良好である。このため、OA 機器といった電気・電子機器や自動車など、幅広い用途で採用されている。OA 機器向けでは、難燃性グレードの開発が急務になり、変性 PPE ではリン系難燃剤によって難燃性を確保している。PA(ポリ

アミド、ナイロン)とのアロイ化した変性 PPE/PA アロイもある。同アロイは、オンライン塗装に耐えられる耐熱性と耐衝撃性などを持っている。

一般的な PPE は、80,000 程度の分子量をもち、200°C以上の T_g を持ち、加工性などを改良するために PS などとのアロイ物として市販化されているが、本研究で用いた PPE は、分子量が 6,000 程度で比較的 T_g が低く(約 165°C)、加工性に優れるグレードを用いた。変性されたものではなく PPE 単体である。この PPE を SEPS とブレンドすることにより、ハードセグメントである St ドメインの T_g (スチレン単体であれば、90°C程度)をコントロールした。

また、これらの配合物に溶融混練時の熱分解を抑制するためにフェノール系酸化防止剤として住友化学社製の Songnox 1010 を添加した。

3.2.2 配合比率とその調整方法

SEPS、TF、OIL に PPE を添加して配合物を得た。配合物中で、TF と OIL は、EP ドメイン中に相溶し、PPE は St ドメイン中に相溶する[8,9]。そのため、EP ドメインの質量分率は、全質量に対する SEPS 中の EP 成分、TF と OIL の質量の和の比率で表され、St ドメインの質量分率(StD)は、全質量に対する SEPS のスチレン成分と PPE の質量の和の比率で表される。そして PPE/StD 比率は、St ドメイン中の PPE の質量分率を表している。研究で用いたサンプルとして MIX1 シリーズの配合比率を表 3-1 に示す。SEPS/TF/OIL の比率が、40wt%/40 wt%/20 wt%である基本配合を持つ。これら基本配合に対して PPE を添加したとき、PPE/StD 比率が、0.0 wt%、7.7 wt%、29.4 wt%、45.5wt%となるように配合した。これらことから、シリーズ中では EP ドメインの EP 成分、TF、OIL の比率は一定となり、PPE/StD 比率だけが変化している。

これら、MIX1 シリーズは、容量 1L の双腕型ニーダー(図 3-7)を用いて窒素雰囲気下で溶融混練した。原料のニーダーへの投入順序と条件を以下に示す。SEPS と PPE と酸化防止剤(最終配合物の 0.5wt%で添加)を投入して均一になるまで 180°Cで 60 分間混練した後、TF を添加し 200°Cで 20 分間混練を続けた。TF が均一に分散したことを確認した後、最後に OIL を徐々に添加しながら 200°Cで 30 分間混練して、測定サンプルを得た。

表 3-1 配合組成とその配合物の性質

Sample name	PPE/StD 比率 (wt%) ¹⁾	StD (wt%) ²⁾	T_g (StD) (°C) ³⁾	Composition ⁴⁾			
				SEPS(wt%)	TF (wt%)	OIL (wt%)	PPE (wt%)
MIX1-0%	0.0	12.0	84.9	40.0	40.0	20.0	0.0
MIX1-8%	7.7	12.9	88.6	39.6	39.6	19.8	1.0
MIX1-29%	29.4	16.2	121.4	38.1	38.1	19.0	4.8
MIX1-46%	45.5	20.0	133.0	36.4	36.4	18.2	9.1

1) スチレンドメイン中の PPE の重量分率 (wt%)

2) PPE を含むスチレンドメインの重量分率 (wt%)

3) T-M DSC で測定された“Reversing C_p ”の折れ曲がり点により決定されるスチレンドメインのガラス転移温度

4) SEPS: Septon2007, TF: Clearon P150, OIL: Process Oil PW-90, PPE: Noryl SA120 を示す。

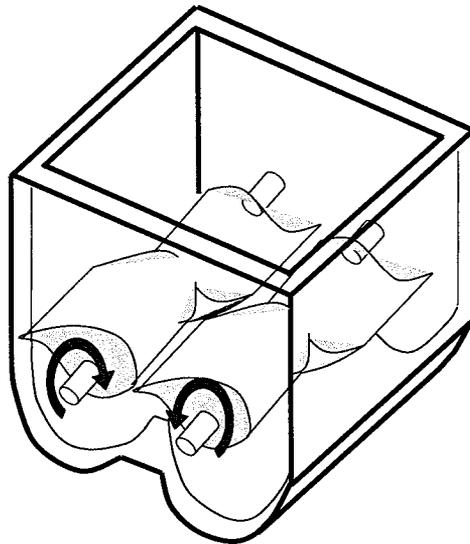


図 3-7 双腕型ニーダーの構造

3.3 結果と考察

トリブロックコポリマーをベース原料とする配合物は、マイクロ相分離しており、その St ドメインが擬似架橋することによりゴム弾性を示し、常温では流動しない性質を示す。その配合物が持つ耐熱性は、この St ドメインの T_g に依存していると考えられるが、実際のマイクロ相分離構造を原子間力顕微鏡を用いて確認した。

図 3-8 の AFM 画像は、MIX1-0% から 46% までのブレンド物のマイクロ相分離構造を表している。これらの図は、ダイナミックフォースモードの位相像であり、弾性率が高い部分は位相差が小さくなり画面上では色が濃く、弾性率が低い部分は、色が薄く表示されている。よって AFM 画像の色の濃い部分は、St ドメインに対応し、その他の部分は EP ドメインに対応している。この結果からこれら配合物がマイクロ相分離構造をとっていることが確認された。また、PPE がスチレン成分と相溶するために PPE の添加量の増加に伴い配合物の St ドメインの重量分率 (StD) が増加したことが確認できる (表 3-1)。そのためマイクロ相分離構造は、PPE の増加につれてミセル状 (MIX1-0% から 29%) からシリンダー状 (MIX1-46%) へと明確に変化した。MIX1-29% の StD が 16.2wt%、MIX1-46% が 20wt% であるため、StD が 16.2wt% から 20wt% の間でモルフォロジーの転移があることがわかった。

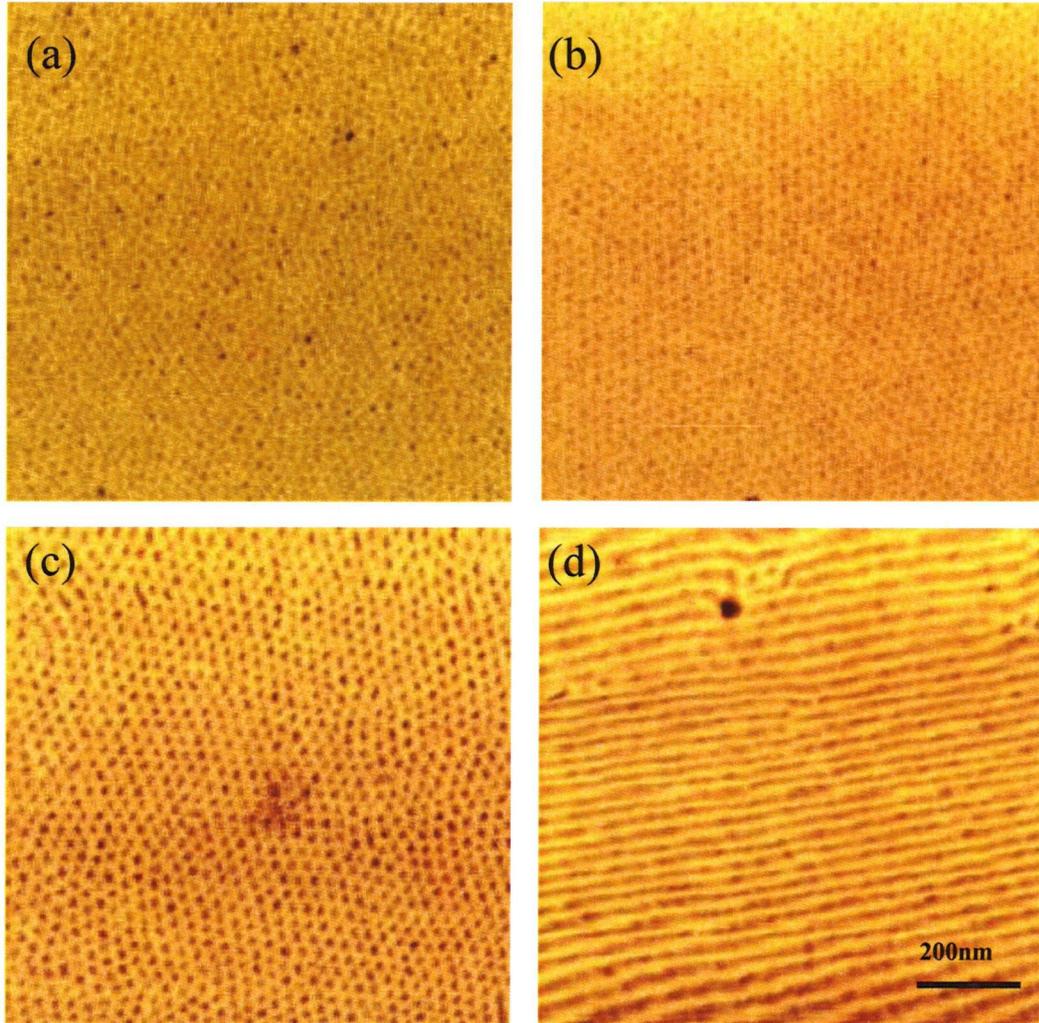


図 3-8 AFM のダイナミックフォースモード測定による配合物の位相像、視野サイズ: $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ 、(a) MIX1-0%, (b) MIX1-8%, (c) MIX1-29% and (d) MIX1-46%.

第4章 粘接着性

PPE の配合されたスチレン系トリブロックコポリマーホットメルト粘接着剤の耐熱性に注目して粘接着性の測定を行った。耐熱性とは、温度の上昇に対して粘接着剤の凝集力が低下しない性能を示す指標である。高温環境下では、ホットメルト粘接着剤は、流動化する。これを凝集破壊と呼ぶ。

せん断接着破壊温度(SAFT)試験では、定荷重をかけた状態で定速昇温した時に凝集破壊をする温度を測定して耐熱性の指標とした。また、180° 剥離測定では環境温度を変化させたときの剥離強度した、剥離状態が界面剥離から凝集破壊へ転移する温度を確認し、その温度を耐熱性の指標とした。SAFT 試験は定荷重のクリープ試験であるのに対して、剥離測定は、定速変形により発生する応力の測定方法であるという違いがある。本研究のいずれの測定においても凝集破壊が起こる条件の確認を目的とした。それぞれの測定結果について述べる。

4.1 せん断接着破壊温度(SAFT)

4.1.1 SAFT 測定

4.1.1.1 測定原理

粘着剤に一定の荷重がかかり、その状態が長期間にわたって続く場合、粘接着剤の多くは流動を起こし、次第に剥がれが発生する。このような状態に対する粘接着剤の抵抗力を保持力(holding power)と呼ぶ。弾性率で考えればクリープ(creep)の問題である。剥がれの様式も、変形しながら界面剥離を起こす場合と凝集破壊を起こす場合がある。

粘接着剤の保持力試験方法は、図 4-1 のように垂直に置かれた被着体に一定の貼合面積で粘接着剤を接着し、もう 1 枚の被着体を貼り合わせる。このもう一枚の被着体に一定荷重をかけて接着破壊を起こさせる方法である。このとき環境温度を一定にして破壊するまでの時間を測定するか、一定時間内に生じたずれの大きさを記録する方法が保持力試験である。また、環境温度を定速昇温し、接着破壊が起こった(荷重錘が落下した)時の温度を測定する方法が、せん断接着破壊温度(Shear Adhesion Failure Temperature: SAFT)である[19、42]。

耐熱性の評価方法として、せん断保持力試験では、粘接着剤が使用される環境の最高温度に設定し、耐熱性があるかどうかを確認する方法や、より過剰な高温環境下で破壊の進行の程度を比較することにより耐熱性を確認する。接着の環境温度への対応性を確認する方法である。それに対して SAFT 試験は、その粘接着剤がどの程度の耐熱性を有しているかを確認する方法であり、物性評価に近い。

本研究では、SAFT 試験を用いて、サンプルの耐熱性を評価した。SAFT 試験に影響を与える要因は、荷重と環境昇温速度である。これら要因について説明する。

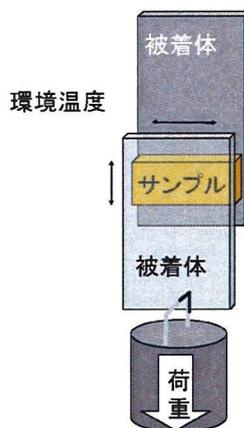


図 4-1 せん断保持力試験方法

荷重については、まずその大きさにより界面剥離か凝集破壊が起こるのかに影響を与える。場合によっては過剰な荷重をかけた直後に界面剥離が起こることも考えられる。また、直後でなくても界面剥離するような荷重をかけて測定した場合、環境温度の影響を確認できない結果となる。適度な荷重とは、数時間かけておいても全く接着破壊が起こらない荷重が望ましい。また、接着強度の試験として界面剥離で測定したい場合と粘接着剤自身の耐熱性の試験として凝集破壊で測定したい場合とで荷重を選定する必要がある。本研究では、凝集破壊を起こさせるように荷重を選定し、本研究では 100gf の荷重とした。

環境昇温速度については、今回の試験が凝集破壊モードの試験であるために、図 4-2 のように、環境温度の影響で凝集破壊の開始温度(開始点)から最終的に剥がれ落ちるまでの温度に時間的なずれがあることに注意しなければならない。この試験方法では、落下した温度である SAFT しか測定できないため、流動開始点と同じであっても、粘度の異なるサンプル(サンプル A とサンプル C の比較)では、SAFT が異なり(SAFT1 と SAFT2 の違い)、その逆に SAFT が同じ(SAFT1)であっても凝集破壊の開始温度(開始点)が異なる場合(サンプル A とサンプル B の比較)が考えられる。このように流動開始温度(≡ガラス転移温度(T_g))とサンプルの粘度の違いにより、荷重や、昇温速度の影響を受けて SAFT は異なってくる。

凝集破壊の開始温度を確認したい場合には、昇温速度を十分遅くすることにより、このような粘度による結果の誤差を小さくすることが可能である。また、実際に貼り合わせられた製品の環境温度の変化に対する性能を確認する場合は、その使用環境の昇温速度にあわせて SAFT を測定することもある。

このように SAFT 試験では、荷重と昇温速度が結果に影響を与える大きな要因である。

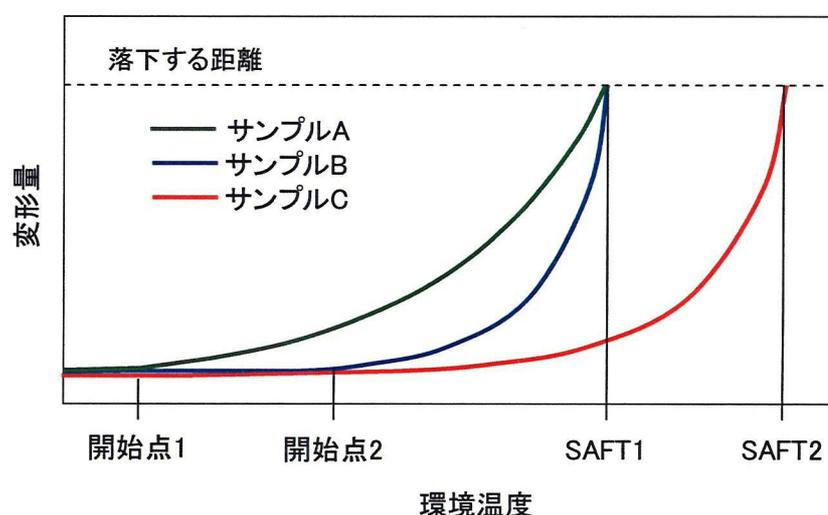


図 4-2 セン断接着破壊温度試験の環境温度とサンプルの変形量の模式図

4.1.1.2 測定法

離型処理された PET フィルムの間で厚さ $60\ \mu\text{m}$ に熱プレスしたサンプルを、 $10 \times 25\text{mm}$ に切り出して、2枚の 1mm 厚のアルミニウムシートを、接着条件 120°C で 0.2MPa の圧力を 1 分間かけて接着して測定サンプルを得た。得られたサンプルの接着部分の短辺 (10mm) 方向に荷重がかかるように 100gf 荷重をかけて環境試験機中に吊り下げた(図 4-3)。環境温度を常温から 2 つの昇温条件、 $0.03^\circ\text{C}/\text{min}$ 、 $0.4^\circ\text{C}/\text{min}$ で昇温したとき接着が破壊し、荷重錘が落下したときの温度を測定した。

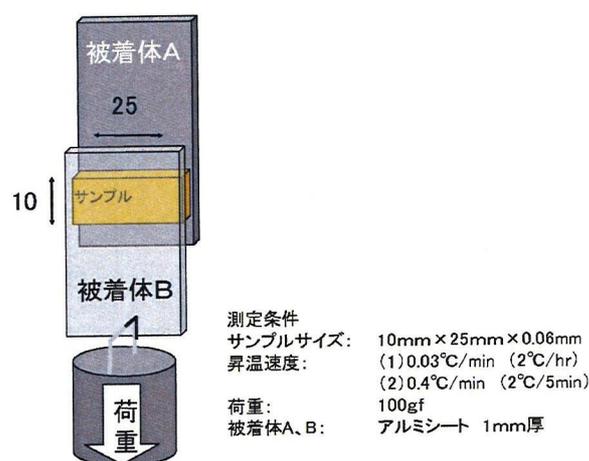


図 4-3 SAFT 測定の模式図

4.1.2 サンプル

「3.2 サンプル」の表 3-1 に示す MIX1-0%、MIX1-8%、MIX1-29%、MIX1-46%をサンプルとして用いた。

4.1.3 結果と考察

SAFT 試験は、せん断応力をかけて一定の昇温速度で環境温度を増加させたときの耐熱温度の測定法である[42]。SAFT の値は、接着破壊が発生したときの温度で規定される。すべての測定において測定後の基材の表面を確認すると、両方の基材上に接着剤が残る状態である凝集破壊が確認された。本研究の目的である、PPE の添加量が SAFT にどのような影響を与えるのかを検討した結果について報告する。

上述のように昇温速度は SAFT に重大な影響をあたえる。本研究ではデータの誤差が小さくなるように比較的低速の昇温速度 $0.03^\circ\text{C}/\text{min}$ と $0.4^\circ\text{C}/\text{min}$ で測定した。図 4-4 に PPE/StD 比率に対する SAFT

の結果を示す。●が0.03°C/minで▲が0.4°C/minの結果である。測定の結果に近似曲線を引くと両方の結果ともPPE/StD比率に対してSAFTが直線的に近似できることが確認でき、0.03°C/minと0.4°C/minは、それぞれ、傾きは、0.72と0.79 °C/wt%で、切片は、88.8と131.6°Cであった。昇温速度が速い0.4°C/minの方がSAFTの値が40°C程度高く、昇温速度により結果が異なることが確認され、昇温速度の違いにより得られる結果が異なることに注意をするべきであることが再確認された。また、粘接着剤が、粘弾性体であるために速度依存性があることも関係していると考えられる。そして、その傾きは、両測定結果とも0.7°C/wt%程度で近似しているということも確認できた。

これらの結果からPPEの添加が、スチレンドメイン(Stドメイン)の T_g を上昇させたために、SAFTが上昇し、耐熱性が向上したことが確認された。

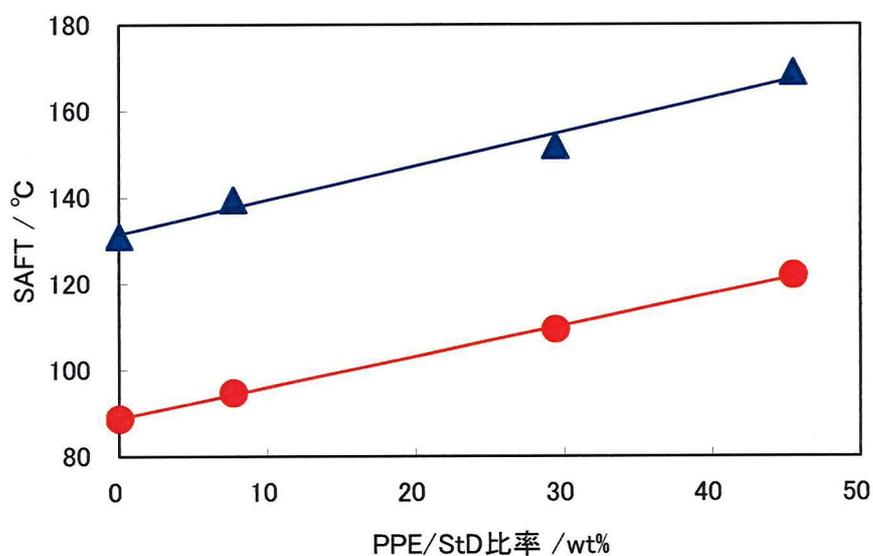


図 4-4 粘接着剤 MIX1 シリーズの PPE/StD に対する SAFT 試験の結果、昇温速度 ●:0.03°C/min、▲:0.4°C/min

4.2 180° 剥離強度

4.2.1 180° 剥離測定

4.2.1.1 測定原理

剥離測定の原理については、「2.2 粘接着理論」の「2.2.2 剥離」を参照。

支持体に粘接着剤を塗布した粘着テープを被着体に貼り合わせた後剥離し、このとき得られる応力である剥離強度により粘接着力を測定する方法である。測定条件は、被着体の材質と表面状態、支持体の種類(厚みや材質)、貼り合わせの幅であり、試験中にコントロールできる変数は、剥離速度と環境温度である。剥離測定中の被着体との親和性や粘接着剤の剥離時の接着(粘着)破壊状態などにより起こる剥離強度の変化を確認する測定方法である。(一般的な剥離強度の温度に対する変化について、図 2-12 を参照。)

4.2.1.2 測定法

サンプルを溶融塗工により 25 μm 厚さの PET フィルム上に塗工し、塗工厚みを 40 μm に調整した。この塗工シートを、アセトンで清拭した 1mm 厚のガラスプレートとアルミニウムシートに貼り合せた。貼り合せ条件は、貼り合せ面積を 60mm \times 25mm とし、ヒートシールテスター(テスター産業社製、TP-700-B)を用いて 120°C で 0.02MPa の圧力で 10 分間の貼り合わせを行った。この貼り合せ試料を室温で 24 時間放置し、状態調整を行った。この貼り合せ試料を引張り試験機(A&D 社製、テンシロン RTC-100)を用いて、

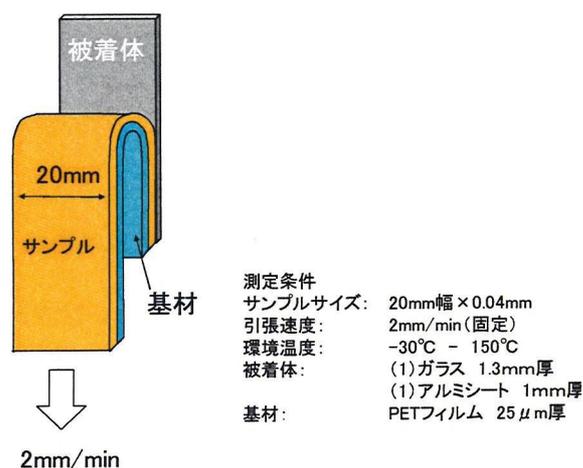


図 4-5 180° 剥離測定の模式図

引張り速度を 2.0mm/min として、環境温度を恒温槽中で-30℃から 150℃の温度範囲で変化させて剥離応力である引張強度を測定した。また測定中にサンプルの剥離状態を目視で観察し、界面剥離状態、凝集破壊状態、スティックスリップ状態を確認した。

4.2.2 サンプル

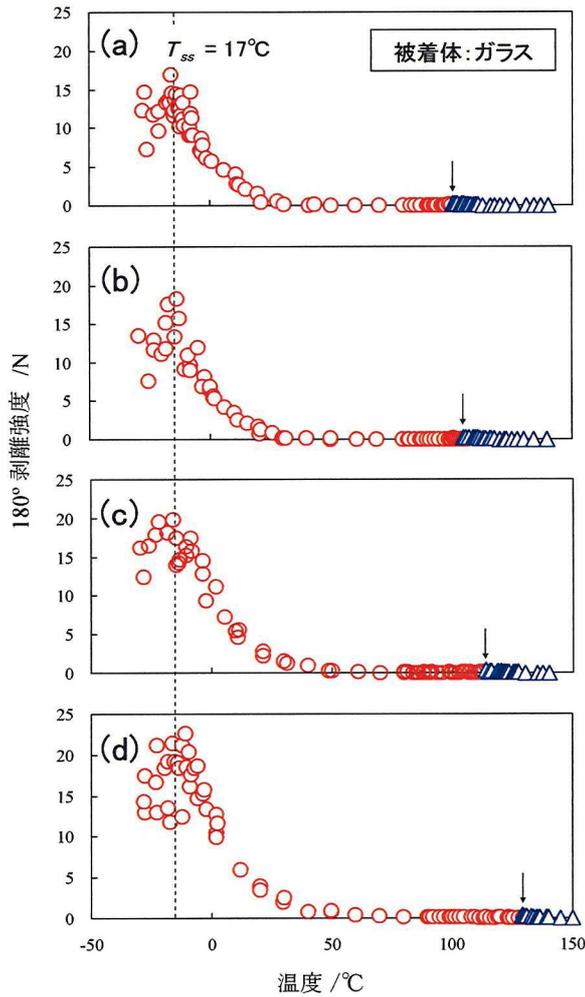
「3.2 サンプル」の表 3-1 に示す MIX1-0%、MIX1-8%、MIX1-29%、MIX1-46%をサンプルとして用いた。

4.2.3 結果と考察

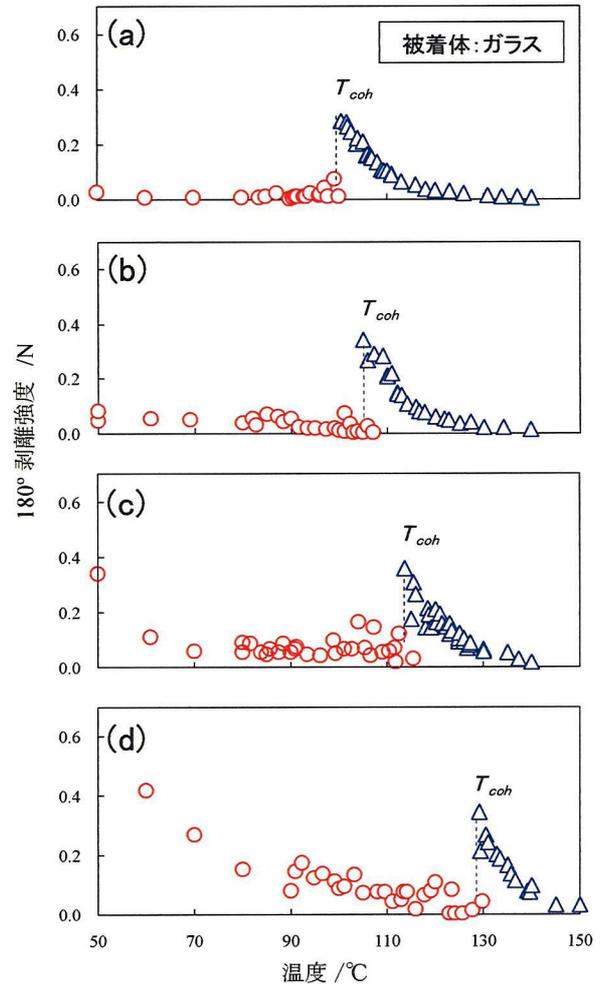
粘接着剤の剥離挙動の確認実験での制御因子は、剥離速度と環境温度である。時間-温度換算則 [43, 44]が物質の熱的・力学的性質において成り立つ場合、環境温度と剥離速度のある限られた範囲で得られた剥離試験のデータは、シフトファクターを掛け合わせた剥離速度と剥離強度のプロットにおいてマスターカーブを与えるように重ね合わせをすることができる。そのような試みが、様々な粘接着剤でなされている[45-47]。これらの場合、マスターカーブは、低速(高温)領域の凝集破壊からより高速(低温)領域の界面剥離への転移と、さらに高速(低温)領域で界面剥離から接着力を失う状態への転移を明確に示す。これらのことから粘接着剤の性能は、原料の粘弾性により決定されていると考えられる。

本研究の材料であるトリブロックコポリマーの配合物については、時間-温度換算則は成り立たないことが知られている。その理由は、相分離構造をとっているそれぞれの成分の熱力学的性質、つまり T_g が異なるためであり[45-48]、それは「5.3 動的粘弾性(DMA)」で述べる。したがって、一定の環境温度条件下で幅広く剥離速度を変化させての測定か、一定の剥離速度で環境温度を幅広く変化させての測定のどちらかで検討を進めなければならない。測定装置の性能上の限界のために剥離速度の範囲が限定されるので、本研究では、剥離速度を 2 mm/min に固定して、幅広い温度範囲での測定を行った。

図 4-6(1)に、MIX1 シリーズの環境温度を-30℃から 150℃まで変化させてガラスプレートを被着体として用いたときの 180° 剥離測定を行った結果を示している。この結果から低温付近にピークがあることが確認でき、ピークより低温側では、剥離力が安定しないスティックスリップ状態であることが確認できた。そして、このピーク温度は、PPE の添加量に影響を受けず-17℃で一定であった。また、100-130℃付近で界面剥離○から凝集破壊△に転移していることが確認でき、その境界の温度が PPE の添加とともに上昇し



(1) 全温度範囲 (-50°C から 150°C)



(2) 拡大図 (50°C から 150°C)

図 4-6 被着体がガラスプレートの場合の粘接着剤の温度に対する 180° 剥離強度と剥離状態の変化、(a) MIX1-0%, (b) MIX1-8%, (c) MIX1-29% and (d) MIX1-46%、剥離状態として、○: 界面剥離、△: 凝集破壊を示す。破線は各転移温度、 T_{ss} と T_{coh} を示している。

ていることが確認できた。この変化を詳細に確認するために、拡大図 4-6(2)を示す。この図より界面剥離から凝集破壊へ不連続的に転移していることが確認できる。この転移前後の剥離強度は、界面剥離では温度の上昇とともに低下し、凝集破壊に転移すると急激に増加し、その後温度の上昇にともない減少していることが確認できる。また、この転移温度では、スティックスリップ状態が確認された。そして、この転移温度が、PPE の添加量の増加につれて高温側にシフトした。

剥離の状態ではなく剥離強度について注目してみると、図 4-6(1)で -17°C 付近のピーク温度での剥離強度を各サンプルで確認すると、PPE の添加量の増加につれて剥離強度が増加していることが確認された。また、図 4-6(2)で 50°C 付近の剥離強度を観察すると、同様に PPE の増加に影響を受けていることがわかる。このことから低温付近のピーク温度から高温付近の転移温度までの間の界面剥離モードの剥離強度は、PPE の添加量に影響を受けて増加しており、PPE の添加量が剥離強度にも影響を及ぼしていることを示している。

同様な変化が被着体がアルミニウムシートの場合でも確認された。(図 4-7)

実際の測定結果が、図 2-12 と同様な変化をすることが確認できた。図 4-6(1)に示されていたように接着破壊モードの変化については、高温領域の凝集破壊から温度が低下するとある温度領域(T_{coh} と T_{adh} の間)で凝集破壊と界面剥離が交互に周期的に起こるスティックスリップ状態になった。そして T_{adh} 以下では安定した界面剥離になり、さらに温度を低下させていくとある温度(T_{ss})以下ではスティックスリップ状態になった。このスティックスリップ状態は、よく伸びるゴム状から伸びのほとんどないガラス状態が周期的に繰り返される状態であった。

剥離強度の変化については、凝集破壊においては温度の低下にともない増加し、凝集破壊から界面剥離への転移のとき強度が転移で急激に減少し、その間では振動して安定しないスティックスリップ状態になった。さらに低温になると剥離強度は再び増加し、 T_{ss} でピークをとり、その後、強度がスティックスリップ状態で振動しながら低下することが確認できた。

温度の低下につれて剥離強度が増加すること、凝集破壊と界面剥離の間で転移すること、界面剥離モードにおいて低温付近に剥離強度がピークをとることは、通常の粘接着剤の剥離挙動において一般的な現象である[49-51]。この現象は、温度と剥離速度により粘接着剤の粘弾性が変化したためであると考えられている。凝集破壊モードでは剥離の最前面で粘接着剤が、糸曳き状に引きちぎられていた。

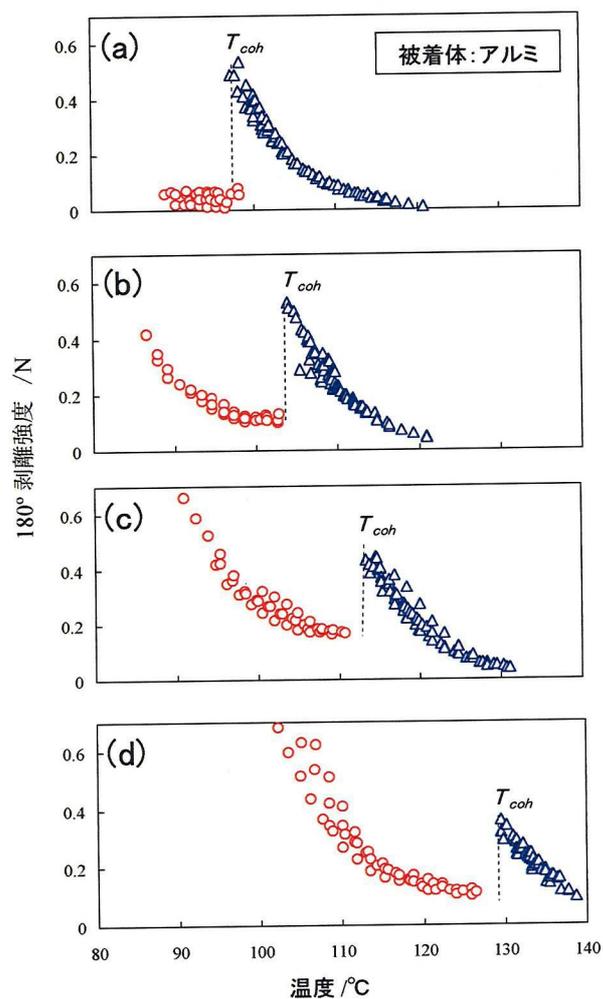


図 4-7 被着体がアルミニウムプレートの場合粘接着剤の温度に対する 180° 剥離強度と剥離状態の変化、(a) MIX1-0%, (b) MIX1-8%, (c) MIX1-29% and (d) MIX1-46%、剥離状態として、○:界面剥離、△:凝集破壊を示す。破線は各転移温度、 T_{ss} と T_{coh} を示している。

この粘接着剤の糸はある程度細くなると切れるが、温度が低下すると凝集力が増加して切れにくくなり、糸を引きちぎるためにより多くの力が必要になる。また、このとき引きちぎるために大きな変形が必要となる。それに対して、界面剥離モードの温度の変化に伴う同様な現象は、界面の結合力が温度に対する減少関数(剥離速度に対する増加関数)でなければならないと考えられる[50, 51]。そして、それは界面付近の粘接着剤の粘弾性により決定されていると推測される。同様に界面剥離での剥離強度が、PPE の添加比率にともない増加する理由も PPE の添加により Stドメイン質量分率が増加したために界面付近の粘接着剤の粘弾性が変化したことにより決定されていると推測される。また、凝集破壊から界面剥離への転移は、温度の低下による界面の結合力の増加量よりも、かなり大きく凝集力が増加したために、凝集破壊が起こる前に界面剥離が起こったということを示している。

被着体がガラスプレートとアルミシートのときの凝集破壊の下限温度(T_{oh})を PPE/StD 比率に対してプロットした図 4-8 を示す。これらの結果は、ほぼ一致しており、両方の値ともに、SAFT の値がそうであったように、PPE/StD 比率に対して直線関係に近似でき、PPE/StD 比率の増加にともない増加している。ガラスプレートとアルミシートでそれぞれ、傾きは、0.59 と 0.66 °C/wt% であり、切片は、99.8 と 97.1°C であった。その傾きは、SAFT から得られた傾きと近似している。したがって、SAFT と 180° 剥離測定から得られた結果は、粘接着剤の性能である耐熱性が、PPE/StD 比率に強く影響を受けていることを明確に示しており、 T_g (StD)のシフトにより引き起こされていると予想される。後述する DMA と T-M DSC 測定において、 T_g (StD)と粘接着剤の力学的性質の関係について検討する。

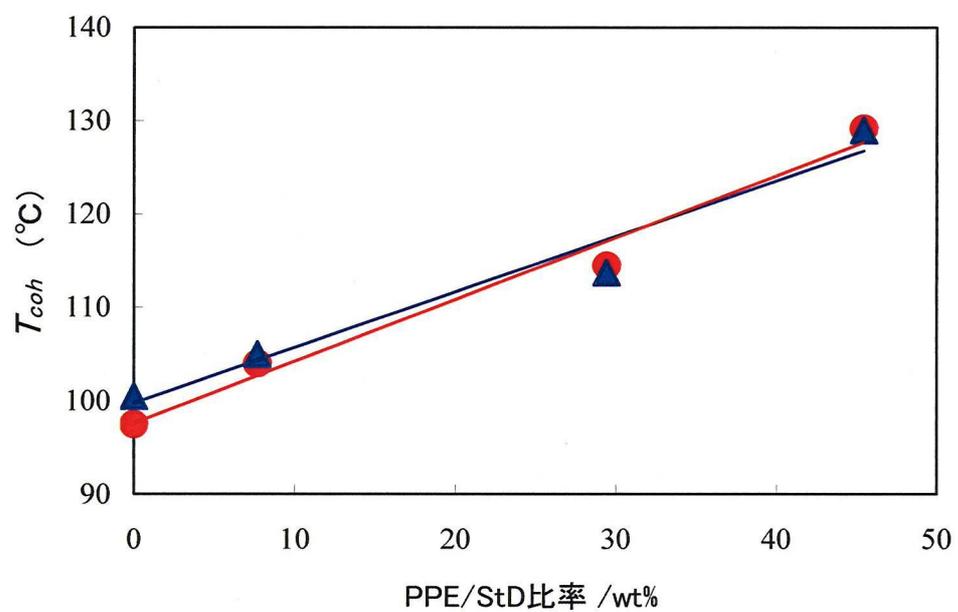


図 4-8 被着体として(▲):ガラスプレートと(●):アルミニウムシートを用いたときの PPE/StD 比率に対する 180° 剥離測定 of 凝集破壊モードの下限温度(T_{coh})の結果

第 5 章 熱的性質

前章で PPE の添加量の増加にともない粘接着性能の耐熱性が改良されていることが確認できた。スチレン系トリブロックコポリマーホットメルト粘接着剤の耐熱性は、スチレンドメイン (St ドメイン) のガラス転移温度 (T_g) と密接に関係していることが推測できる。ホットメルト粘接着剤の耐熱性と比較するために St ドメインの T_g を熱的測定で確認した。動的粘弾性測定 (DMA) による弾性率の変化、示差走査熱量測定 (DSC) による熱容量の変化から T_g を測定した結果について述べる。

5.1 熱的性質

5.1.1 熱的測定の定義と各種測定方法 [52]

国際熱測定連合の定義では、熱的測定とは「物質または、その反応生成物の物理的性質を、コントロールされた温度プログラムにしたがって、温度の関数として測定する一連の技法」とされている。そのため測定チャートの横軸には、温度または温度に換算できる時間がとられ、縦軸には注目する物理量がとられる。そして、物理量の種類に応じて各種の熱的測定方法が存在する。

表 5-1 は熱的測定の分類のまとめ、表 5-2 は各熱的測定と測定対象をまとめたものである。これらの中で高分子に使用頻度が高い方法は、DSC、DMA である。本研究でもこの 2 種類の測定方法を用いた。以下にこれらの測定方法の簡単な説明をする。

表 5-1 熱的測定の分類

名称	測定対象	
DSC	示差走査熱量測定	熱流量
TG	熱重量測定	重量
TMA	熱機械分析	長さ
DMA	動的粘弾性測定	弾性率

表 5-2 各熱的測定と測定対象のまとめ

現象/物性	測定方法			
	DSC	TG	TMA	DMA
融解	○	—	△	△
ガラス転移	○	—	○	○
結晶化	○	—	△	○
反応(硬化・重合)	○	△	○	○
昇華・蒸発・脱水	△	○	△	△
熱分解	△	○	—	—
熱膨張・熱収縮	—	—	○	—
熱履歴の検討	○	—	○	○
熱容量	○	—	—	—

5.1.2 ガラス転移温度

高温で流動状態にある非晶性高分子は、温度が低下すると、ある狭い温度範囲で 弾性率が高くなり、流動性がなくなる(粘度が測定不可能なほど大きくなる)。このときの温度をガラス転移温度(T_g)と呼ぶ。弾性率や比熱などの変化が起こる温度である。そこでガラス転移温度を測定するために、動的粘弾性測定や熱測定が行われる。弾性率はガラス転移温度で急激に変化し、熱容量は階段状に変化する。

ガラス転移温度(T_g)は主に分子構造により決定されているが、高分子の T_g は分子量および系のサイズにも影響を受ける。一般的に分子量 30,000 程度を基準に、それ以上では分子量の影響を受けにくく一定であるが、それ以下では、分子量の低下とともに T_g も低下することが確認されている[52]。また、高分子集合体のサイズが 100nm 以下の場合にはサイズの低下とともに T_g が低下することが確認されている[53]。特に今回のようなマイクロ相分離構造をとる場合、そのサイズは数十 nm 程度であり T_g の低下が考えられる。実際にトリブロックコポリマーである SEPS(スチレン含有率=30wt%、分子量=80,000)の DSC 測定を行ったところ、 T_g は、パルクのポリスチレンの 100°Cではなく、80-90°C程度に低下している。このように本研究で得られた結果については、これら 2 つの要因について注意をする必要がある。

5.2 動的粘弾性(DMA)

5.2.1 DMA 測定

5.2.1.1 測定原理

ポリマーを含む多くの物質は粘弾性と言われる弾性固体と粘性液体の両方の性質を持っている。DMA は、温度と周波数を変化させながら、動的弾性率の変化から物質の粘弾性の変化を測定する方法である[43]。DMA での最も一般的なテスト法は、サンプルにサイン波状の歪み(γ)を与えその時の応力(σ)を測定する動的測定である(図 5-1)。

前述の「2.1.2 粘弾性理論」からも理解できるとおり、線形粘弾性物質に対して振幅が γ_0 、角周波数が $\omega (=2\pi f; f$ は周波数)のサイン波状のずり歪み

$$\gamma(t) = \gamma_0 \sin \omega t \quad (5.1)$$

を長時間にわたって印加すると、ずり応力 $\sigma(t)$ は、 $\gamma(t)$ と同位相とはならず、

$$\sigma(t) = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (5.2)$$

となり、図 5-2 のように δ だけ位相がずれたものとなる。この $\sigma(t)$ を $\gamma(t)$ と同位相の成分 $\sigma'(t)$ と $\pi/2$ だけ位相が進んだ成分 $\sigma''(t)$ に分割し、各成分に対応した弾性率を

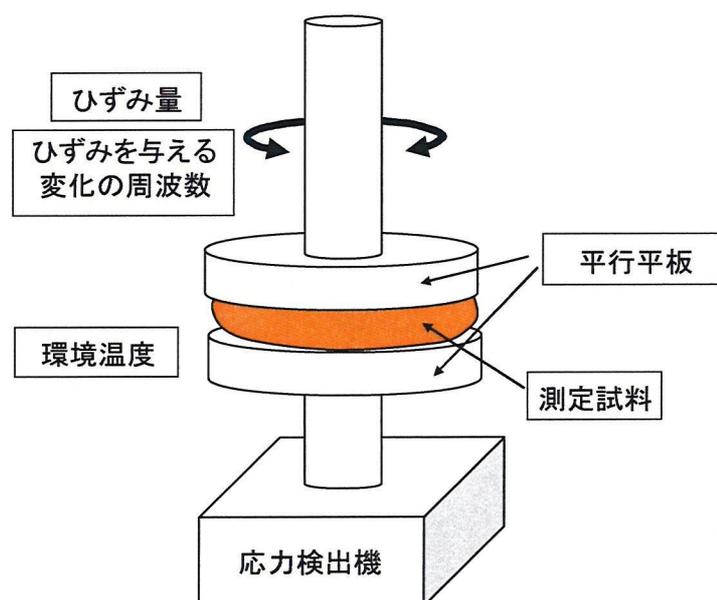


図 5-1 動的粘弾性測定装置の模式図 (レオメーター)

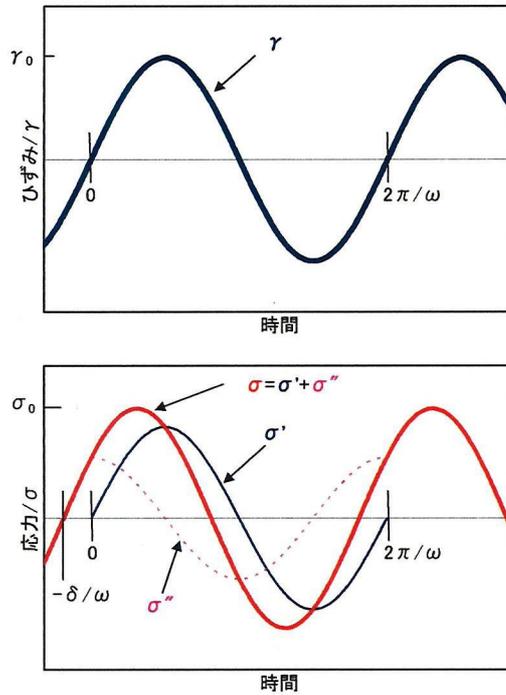


図 5-2 粘弾性体にサイン波状ずり歪みを与えた場合の応力変化 [43]

$$G'(\omega) = (\sigma_0 / \gamma_0) \cos \delta, \quad G''(\omega) = (\sigma_0 / \gamma_0) \sin \delta \quad (5.3)$$

のように定義する。 G' を貯蔵弾性率、 G'' を損失弾性率と呼び、両者の比 $G''/G' = \tan \delta$ を損失正接という。

動的測定に関した量をまとめるときには、複素数の利用が便利である。 $\gamma(t) = \gamma_0 e^{i\omega t}$ (i : 虚数単位)と $\sigma(t) = \sigma_0 e^{i(\omega t + \delta)}$ の関係を、

$$\sigma(t) = G \gamma(t) \quad (5.4)$$

とすると、 G は以下の式で定義される動的弾性率となる。

$$G \equiv G^* \cdot e^{i\delta} = G' + iG'' \quad (5.5)$$

5.2.1.2 温度-時間換算則 [20, 43]

温度-時間換算則とは、経験則であり、高分子の粘弾性測定を行って、ある温度を基準として観測時間軸をずらしてゆくと、図 5-3 のように低温は高周波数側、高温は低周波数側に平行移動することによ

て重なりあうということである[54-57]。このような性質を持つ物質は、温度-時間換算則が成り立つもしくは熱レオロジー的単純性を持つと言われる。通常、1 台の粘弾性測定装置でカバーできる周波数(あるいは時間)の範囲は、たかだか 4 桁程度である。しかし、高分子液体の粘弾性の全容を調べようとする、これよりはるかに広い範囲で粘弾性データを集積する必要がある。何台もの装置を用いて広い周波数範囲をカバーすることは、不可能ではないにしても、きわめて困難である。温度-時間換算則は、この問題を解決し、1 台の装置で実質的に広い周波数範囲をカバーすることを可能とする。

粘接着剤は粘弾性体であり、粘接着性能が粘弾性の影響を大きく受けることが知られている。温度-時間換算則が成り立つなら、環境温度と剥離速度のある限られた範囲で得られた剥離速度(温度)と剥離強度のプロットにおいて重ね合わせをすることができ、幅広い剥離速度(温度)範囲の剥離試験のデータを得ることができる。この温度-時間換算則を用いた広い範囲の剥離試験の報告がされている。

温度-時間換算則では、速度(温度)軸に対しての水平方向への移動と垂直方向への移動がある。水平方向の移動因子に関して動的粘弾性測定の周波数分散の結果に対して温度-時間換算則を適用する場合について説明する。様々な温度で測定された動的測定の周波数依存性の貯蔵弾性率曲線を周波数の対数軸に沿って $\log a_T$ だけ水平移動させてある基準温度 T_0 の貯蔵弾性率曲線に重ね合わせると、1 本の貯蔵弾性率の曲線が得られる。この重ね合わせによって得られた曲線は、マスターカーブと呼ばれる。この水平移動因子 $\log a_T$ は、Williams、Landel、Ferry により経験則として発展させられ、3 人の頭文字

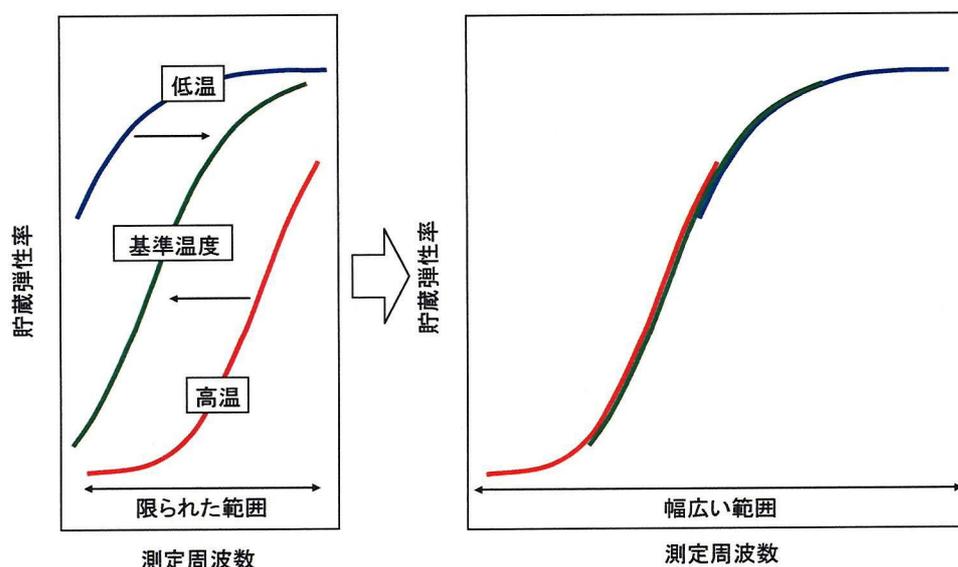


図 5-3 温度時間重ね合わせの概念図

を取って WLF 法として知られている。最も一般的な経験式として次式の WLF 式がある[58, 59]。

$$\log a_t = -C_1 \frac{T-T_s}{C_2+T-T_s} \quad (5.6)$$

ここで、 T_s : ガラス転移温度 T_g より $50 \pm 5^\circ\text{C}$ 高い温度であり各物質固有の基準温度、 C_1 、 C_2 : 温度、物質の種類に無関係な定数(多くの高分子固体では、 $C_1=8.86$ 、 $C_2=101.6^\circ\text{C}$)である。

また、垂直方向の移動因子は、強度換算因子 b_T と呼ばれる異なる温度間の粘弾性緩和強度の換算因子である。粘弾性体の挙動は、エントロピー弾性が支配的であり温度 T と単位体積中の分子数(つまり密度 ρ) に比例する。そのため基準温度 T_r から T への変化により、密度 ρ_r から ρ に変化した場合、貯蔵弾性率の強度は、 $T\rho / T_r\rho_r$ 倍される。よって高分子液体の b_T は、

$$b_T = [T/T_r][\rho/\rho_r] \quad (5.7)$$

であり、ここで、 T 、 T_r は粘弾性データを得た温度と基準温度(ともに絶対値で表す)で、 ρ 、 ρ_r は T 、 T_r における試料の密度である。

温度-時間換算則が成立する場合、温度 T における種々の粘弾性量は、基準温度を T_r とすると、 a_T と b_T を用いて以下のように換算される。[58, 59]

$$G(t/a_T)|_{T_r} = b_T^{-1} G(t)|_T \quad (5.8)$$

$$G'(\omega a_T)|_{T_r} = b_T^{-1} G'(\omega)|_T \quad (5.9)$$

$$G''(\omega a_T)|_{T_r} = b_T^{-1} G''(\omega)|_T \quad (5.10)$$

ここで、 a_T は、 $T > T_r$ で $a_T < 1$ 、 $T < T_r$ で $a_T > 1$ である。

与えられた応力(歪み)にしたがって起こる様々な緩和は、同様な温度依存性を持っているという事実からこの換算則は成り立つ。たとえば、「2.1.2.4 線形粘弾性理論」で説明した Rouse モデルでは、 p 番目の成分は以下のような緩和スペクトルを持つ。

$$G'(\omega) = G_p \sum_{p=1}^N \frac{\omega^2 \tau_p^2}{1 + \omega^2 \tau_p^2} \quad G''(\omega) = G_p \sum_{p=1}^N \frac{\omega \tau_p}{1 + \omega^2 \tau_p^2}$$

$$G_p = nkT \quad (5.11)$$

$$\tau_p = \frac{\tau_1}{p^2} \quad (5.12)$$

ここで、 n :分子の数、 k :ボルツマン定数である。すべての G_p と τ_p が同じ温度依存性を持っているので、シフトファクターを以下のように定義すると、

$$a_T = \frac{\tau_p(T)}{\tau_p(T_0)} \quad , \quad b_T = \frac{G_p(T)}{G_p(T_0)} \quad (5.13)$$

そこで以下の関係が成り立つ。

$$G(\omega) = b_T nkT \sum_{p=1}^N \frac{(\omega a_T)^2 \tau(T_0)_p^2}{1 + (\omega a_T)^2 \tau(T_0)_p^2} + i b_T nkT \sum_{p=1}^N \frac{\omega a_T \tau(T_0)_p}{1 + (\omega a_T)^2 \tau(T_0)_p^2} \quad (5.14)$$

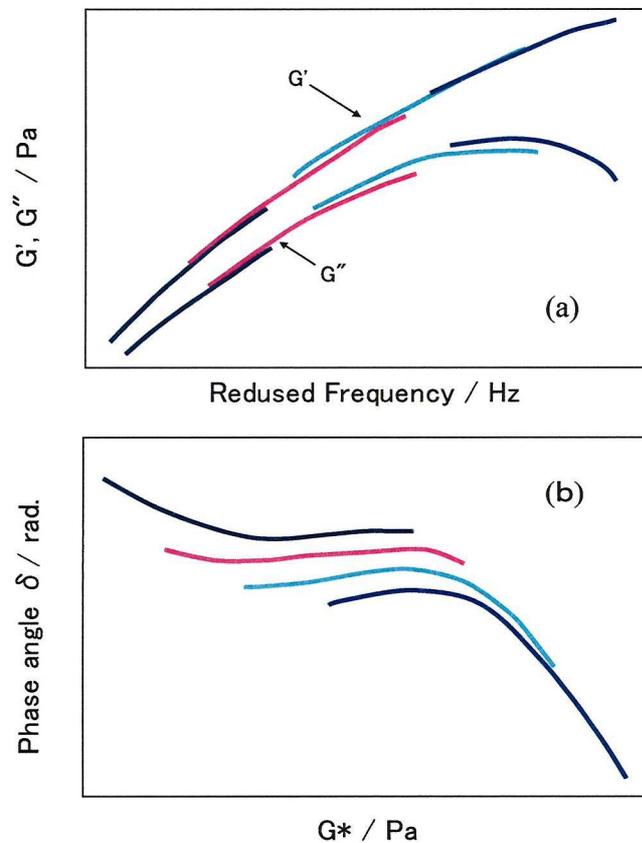


図 5-4 温度時間重ね合わせを行った動的粘弾性測定結果の概念図
 (a) 貯蔵弾性率と損失弾性率の周波数分散測定結果をフリーハンドで重ね合わせを行った結果
 (b) 動的弾性率絶対値と位相角のプロット(Gurp プロット) (測定サンプルのモデルは長鎖分岐 EPDM であり、色の違いは測定温度の違いを表している。)[60]

多くの均質高分子液体について、ガラス転移領域より高温側で温度-時間換算則が成り立つことが知られている。しかし、非相溶高分子ブレンドのような不均質液体については温度-時間換算則は、原理的には成り立たない。この温度-時間換算則が適用できるかどうか判断するときに、人為的な重ね合わせが用いられているが、この方法では、実際には適用できない系でも重ね合わせを行ってしまい、それによって得られたシフトファクターを用いて分析、評価を行ってしまう場合もある。温度時間換算則が適用できるかを人為的なシフトなしで評価する方法について Gurr の報告[60]を紹介する。この方法は、サンプルを様々な温度と測定周波数で測定した結果から得られた位相角 $\delta = \arctan(G''/G')$ に対して動的弾性率の絶対値 $G^* = (G'^2 + G''^2)^{1/2}$ をプロットする方法である。データが単一のマスターカーブ上にある場合、時間-温度換算則が適用可能であることを意味する。通常よく使用される貯蔵弾性率と損失弾性率の測定周波数依存性のプロットにおける重ね合わせでは、図 5-4(a)のようにフリーハンドで行うと重ね合わせができてしまう場合がある。しかし、図 5-4(b)の Gurr プロットでは、フリーハンドで微妙な調整をする余地がなく、重ね合わせができないことが判断できる。

5.2.1.3 測定法

粘弾性(貯蔵弾性率: G' 、損失正接: $\tan \delta$)を測定した。測定は、レオメーター(TA インストルメンツ社製、ARES)を用いて測定した。測定治具は直径 12mmの平行平板を使用し、プレート間隔は、1mmとして測定した。パーズガスとして窒素を使用した。

各サンプル、目的により測定範囲は異なるが、通常の温度分散測定では、周波数 0.01Hz として、温度範囲は-70°Cから 350°Cで測定を行った。

また、温度時間換算則の確認実験においては、周波数範囲 0.01Hz から 63.8Hz、温度範囲 -70°C から 250°Cの範囲で測定を行った。

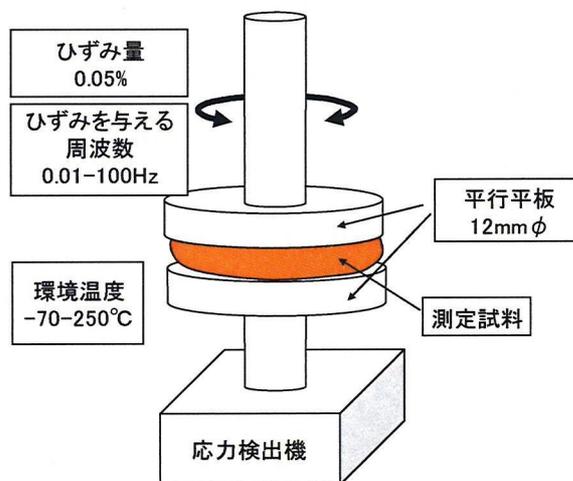


図 5-5 動的粘弾性測定の様式図

5.2.2 サンプル

「3.2 サンプル」の表 3-1 に示す MIX1-0%、MIX1-8%、MIX1-29%、MIX1-46%をサンプルとして用いた。

温度時間換算則の確認のための付加的な実験の材料としてアタクチックポリスチレン(東洋スチレン社製の東洋スチロール GP MW-1-301(MFR = 1.9 g/10min (JISK7210)、ビカット軟化温度=91°C (50N 荷重、JISK7206))を用いた。

5.2.3 結果と考察

図 5-6 は、0.01Hz の周波数での弾性率の温度依存性を示している。温度の上昇にともない、動的弾性率の実部である貯蔵弾性率(G')の減少が、連続的な階段状の変化として現れている。これらの変化は、低温(-20°C付近)に EP 成分の $T_g(T_g(\text{EPD}))$ 、高温(80-130°C 付近)に $T_g(\text{StD})$ として、さらに高温(140°C)以上に秩序-無秩序転移温度(T_{ODT})として現れる。 $T_g(\text{EPD})$ は、PPE の添加量が異なるサンプルで変わらないため、添加された PPE は、EP 成分に対して相溶していないことが確認される。

本研究は、スチレン成分に相溶すると考えられる PPE の添加にともなうスチレン成分の T_g のシフトに注目している。 T_g 以上で、架橋点が粘接着剤中から消失するために、耐熱性が低下する。PPE/StD 比率の増加につれて $T_g(\text{StD})$ に相当する階段状の減少が 80°Cから 130°Cにシフトしたことは、貯蔵弾性率の温度依存性から明確である(図 5-6)。PPE の T_g は 165°Cであることが知られており[15]、添加された PPE が Stドメインに相溶していることを G' の階段状の減少の温度シフトは示唆している。

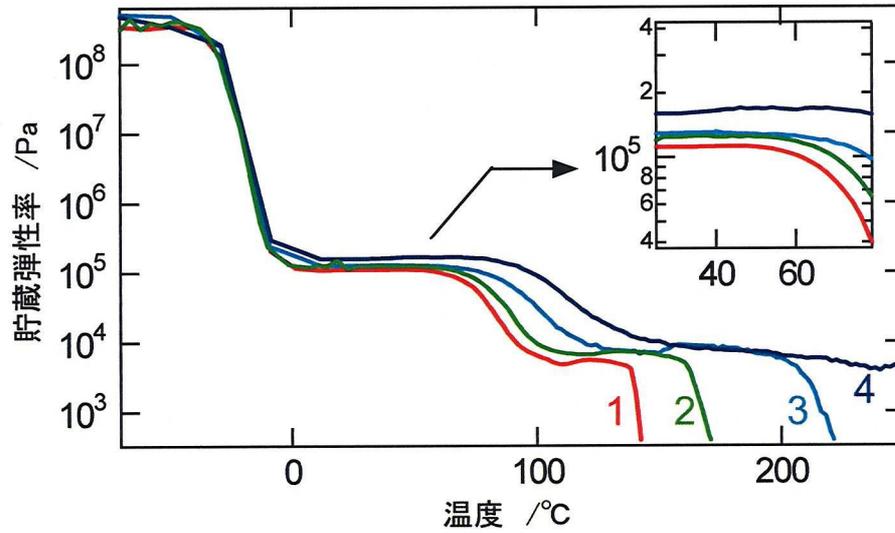


図 5-6 MIX1 シリーズの DMA 測定による貯蔵弾性率の測定温度に対する変化(測定周波数 0.01Hz) 図中の数字は、(1) MIX1-0%, (2) MIX1-8%, (3) MIX1-29% and (4) MIX1-46% の測定結果を示す。

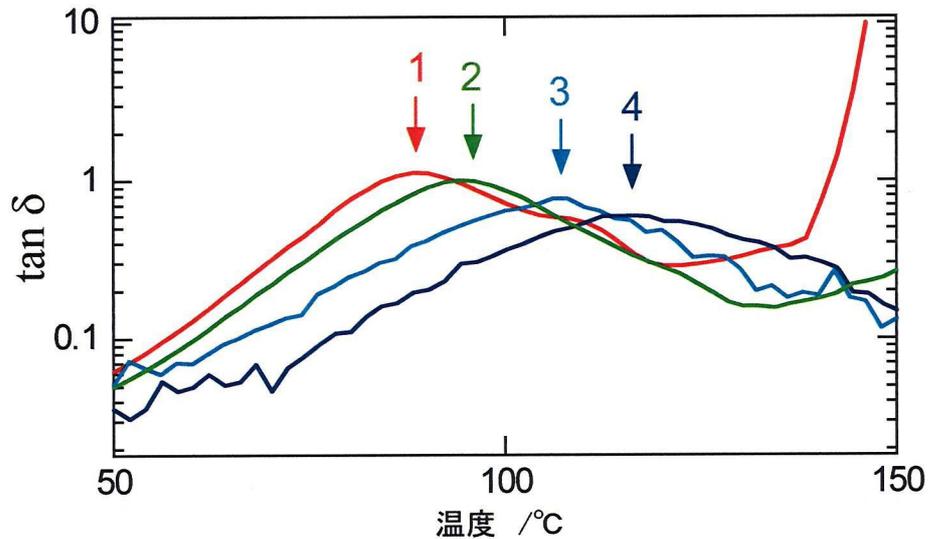


図 5-7 MIX1 シリーズの DMA 測定による損失正接 ($\tan \delta$) の測定温度に対する変化(測定周波数 0.01Hz)、図中の矢印は、ピーク温度を示しており、この温度をスチレンドメインのガラス転移温度 ($T_g(\text{StD})$) とした。(1) MIX1-0%, (2) MIX1-8%, (3) MIX1-29% and (4) MIX1-46% の測定結果を示す。

180° 剥離測定での T_{ss} ($=-17^{\circ}\text{C}$) の結果は、PPE の添加に影響を受けず一定であった。このピーク温度前後の剥離状態がよく伸びる糸引き状から伸びの少ないガラス状に変化したことを考慮に入れると、ゴム状平坦領域からガラス状態への転移温度である $T_g(\text{EPD})$ と関連していることが推測できる。実際に DMA 測定での $T_g(\text{EPD})$ の結果も PPE の添加量に影響を受けず一定であったことから T_{ss} は、 $T_g(\text{EPD})$ と関係があることが確認できる。

DMA 測定での図 5-7 は、 50°C から 150°C の間の $\tan \delta$ の温度依存性を示しており、 $\tan \delta$ ピーク温度を $T_g(\text{StD})$ とする。図 5-8 にピーク温度が PPE/StD 比率に対して直線的に増加していることを示しており、最適化された近似値の傾きと切片は、 $0.66^{\circ}\text{C}(\text{wt}\%)^{-1}$ と 89.3°C であった。その傾きは、SAFT と 180° 剥離測定により耐熱性の指標として得られた傾きと非常によい一致をしていることが確認できた。

PPE の添加にともなう弾性率の変化の測定結果について興味深い点が 2 つある。1 つ目は、 $T_g(\text{EPD})$ と $T_g(\text{StD})$ の間の平坦領域の貯蔵弾性率の値が、PPE/StD 比率の増加に伴い増加している。その増加は、ガラス状の St ドメインの体積分率により引き起こされ、相分離構造がミセル状からシリンダー状に変化したことにより引き起こされたと考えられる。

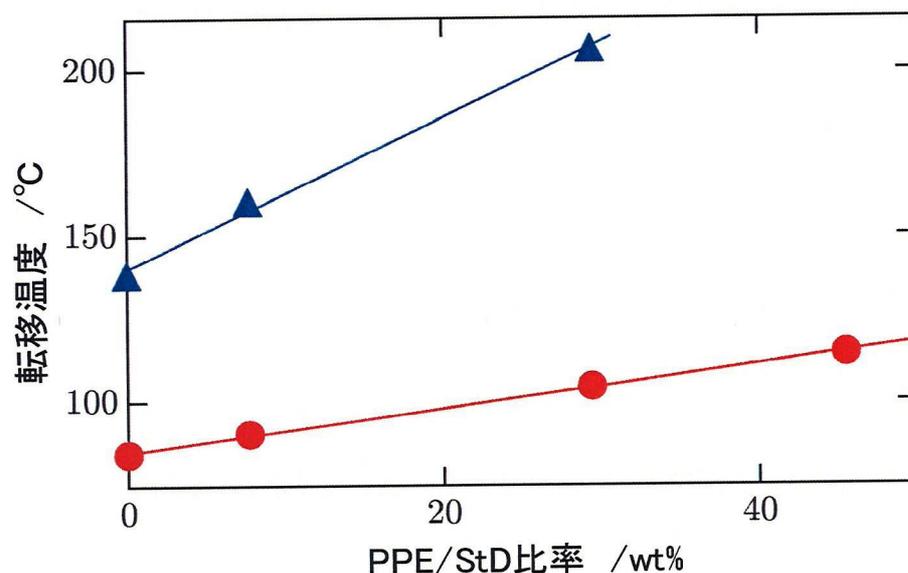


図 5-8 DMA 測定から決定した MIX1 シリーズのスチレンドメインのガラス転移温度: $T_g(\text{StD})$ (●) と秩序-無秩序転移温度: T_{ODT} (▲) の PPE/StD 比率に対するプロット

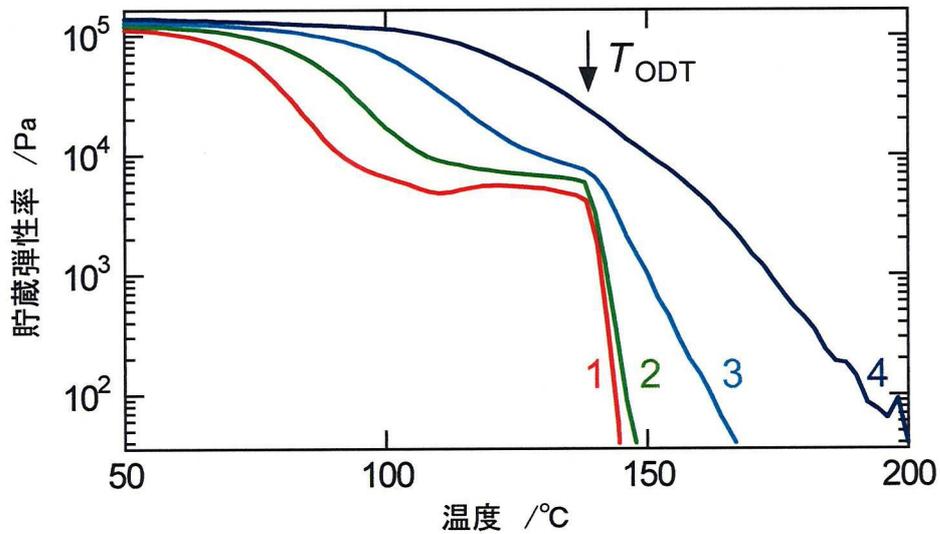


図 5-9 MIX1-0%の貯蔵弾性率の温度依存性に関して、測定周波数を(1) 0.01、(2) 0.1、(3) 1.0、(4) 10.0 Hz と変化させたときの測定結果

2 つ目は、ブレンド物のマイクロ相分離構造の秩序-無秩序転移についてである。MIX1-0%、8%、29%のそれぞれについて 140、160、200°C付近で貯蔵弾性率が急激に減少する。測定周波数を 0.01 から 10.0Hz まで変化させてもこの温度は変化しない。典型的な例として MIX1-0%を様々な周波数で DMA 測定した結果を図 5-9 に示す。この急激な減少が測定周波数に対して変化に依存しないということが、一次相転移である秩序-無秩序転移であることを強く支持する証拠である。図 5-8 にプロットされている T_{ODT} は、PPE/StD 比率の増加につれて増加していることから PPE の添加は、 T_{ODT} に強い影響を与えていることがわかる。この T_{ODT} の傾きは $2.27^{\circ}\text{C}(\text{wt}\%)^{-1}$ 、切片は 140.3°C であり、図 4-4、図 4-8、図 5-8 にそれぞれ示す SAFT、 T_{coh} 、 $T_g(\text{StD})$ の傾きと、 T_{ODT} の傾きの間には大きな違いがある。

図 5-8 から確認できる通り、PPE の添加により影響を受けるのは、 $T_g(\text{StD})$ と T_{ODT} であることが確認された。 $T_g(\text{StD})$ の変化の傾きが粘接着剤の耐熱性に近似していることから、 T_{ODT} ではなく、 $T_g(\text{StD})$ で表される粘弾性により主に粘接着剤の耐熱性が決定されていると考えられる。

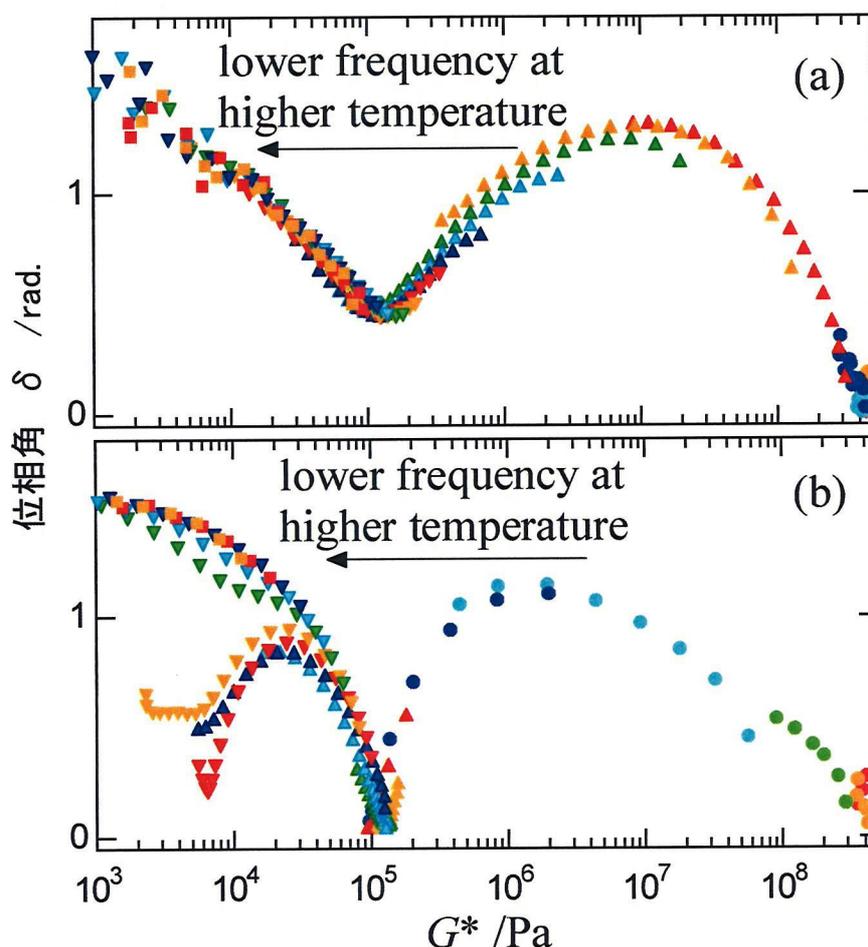


図 5-10 (a) a-PS と(b) MIX1-0%の動的粘弾性測定により得られた位相角: δ と動的弾性率の絶対値: G^* のプロット、同じ色、同じ形のマークは、同じ温度で測定周波数を0.01Hzから10Hzまで変化させて測定した結果である。測定温度範囲は、(a)40-200°Cで10°C毎、(b)-70-130°Cでは20°C毎、140-190°Cでは10°C毎で測定した。

本研究の配合物に温度-時間換算則が適用できないということについての説明を以下に行う。その判定は DMA 測定結果を用いて行うことができる。図 5-10 は、a-PS 単体とトリブロックコポリマーブレンド物である MIX1-0%を様々な温度と測定周波数で DMA 測定した結果から得られた位相角 $\delta = \arctan(G''/G')$ に対して動的弾性率の絶対値 $G^* = (G'^2 + G''^2)^{1/2}$ をプロットした図である。この種のプロットは、時間-温度換算則が適用可能かどうかを判別するのに用いることができる[60]。データが単一のマスターカーブ上にある場合、時間-温度換算則が適用可能であることを意味する。図 5-10(a)は、ポリスチレン単体のデータが単一のマスターカーブ上にあることを示している。図 5-10(b)は、トリブロックコポリマ

ブレンドにおいて $G^* < 10^5$ のデータが単一のマスターカーブ上にはないため、換算則は適用できない。この領域のなかで $10^4 < G^* < 10^5$ の領域は、図 5-9 で確認できるように秩序状態であり、St ドメインのガラス転移領域に相当する。ガラス転移領域を含む温度領域以上で時間-温度換算則が適用できないことを意味している。

実際に、DMA の貯蔵弾性率の周波数分散の測定結果の重ね合わせから得られたシフトファクターを用いて、 180° 剥離測定の結果をシフトさせた結果は、単一のマスターカーブ上に重ね合わせができなかった。MIX1-0%で重ね合わせを行った結果について、図 5-11 に貯蔵弾性率の周波数分散の測定結果から得られたシフトファクターを、図 5-12 に 180° 剥離測定の結果をシフトさせた結果を示す。この結果から本研究で用いた相分離構造を持つサンプルでは温度時間重ね合わせを適用することはできなかった。

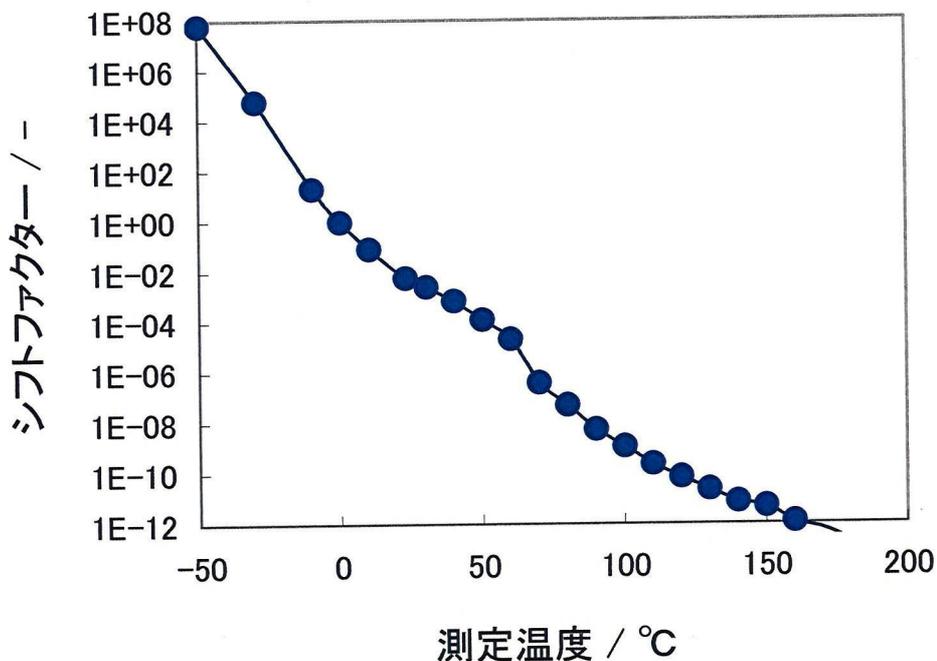


図 5-11 MIX1-0%のシフトファクター（動的粘弾性測定結果の貯蔵弾性率の周波数分散測定結果を温度-時間重ねあわせを行った結果から得られたシフトファクター）

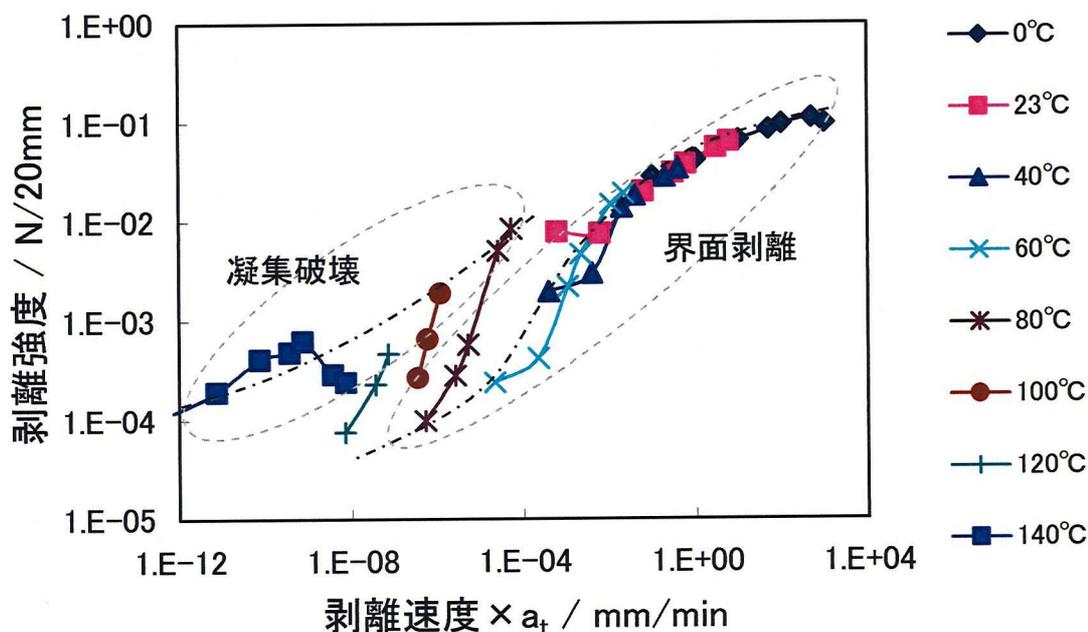


図 5-12 温度時間重ね合わせを適用させた MIX1-0%の 180° 剥離測定の結果 (同一の色、記号は、同一の測定温度を表す。)

したがって時間-温度換算則を利用して重ね合わせにより得られたマスターカーブを用いない方法で解析する必要がある。本研究では、剥離速度は 2mm/min に固定し、-30-150°Cの幅広い温度範囲で 180° 剥離強度の温度依存性を測定した。

SAFT 試験と 180° 剥離測定の結果と DMA 測定から得られた Stドメインの T_g の PPE/StD 比率に対する変化の結果が、近似していることが確認できた。そのため Stドメインの T_g がトリブロックコポリマーを用いたホットメルト粘接着剤の耐熱性に影響を与えていることが推察される。しかし、DMA で検出しているのは、あくまで粘接着剤全体の弾性率の変化である。過熱されたときに物理的架橋点である Stドメインが軟化し、架橋点が崩壊する。このとき貯蔵弾性率は階段状に減少する。この変化を T_g として測定するため、DMA での T_g の確認は間接的な方法である。一方で、DSC による熱的測定法は、サンプルの熱容量の変化を測定する方法であるためガラス転移を直接的に検出する方法である。

5.3 熱容量の変化

5.3.1 示差走査熱量測定(DSC)

5.3.1.1 測定原理

図 5-13 に熱流速 DSC の模式図を示す[52]。試料側(s)と参照側(r)の 2 つの被加熱部と過熱ヒーター部、温度検出部からなっている。sは試料を含む試料容器を示し、rは基準物質を含む容器を示す。

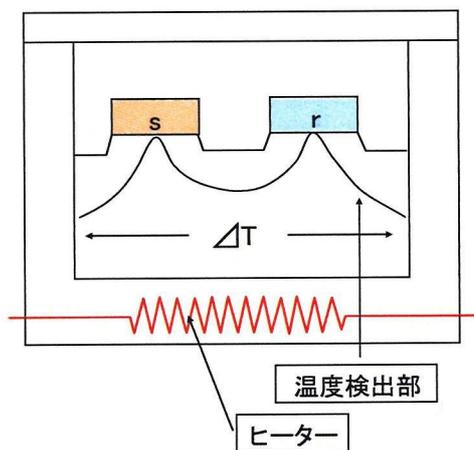


図 5-13 熱流速 DSC の模式図[52]

図 5-14 は、熱源の温度: T_b を時間に対して直線的に挙げたとき(等速昇温)の r の温度 T_r と s の温度 T_s についての模式図である。また、図の下部に s と r の温度差 ΔT を時間に対して示している。熱源と試料容器系の熱抵抗が R のとき、s と r の間に生じる熱流を dq/dt とすると、次式が成立する。

$$\frac{dq}{dt} = \frac{-\Delta T}{R} \tag{5.15}$$

熱の流れは、温度差が大きいほど流れやすく、熱抵抗が大きいほど測りやすくなることを示している。

熱流速 DSC は、チャートの縦軸に熱流の大きさを示す $\Delta T/R$ を記録していく測定方法である。

相転移を起こさない温度域で、圧力 P が一定の条件下では、 dq/dt は、次式のように変形される。

$$\frac{dq}{dt} = \frac{dq}{dT} \frac{dT}{dt} = C_p w \beta \propto C_p \tag{5.16}$$

ここで、 w : 試料の質量、 $C_p = (dq/dT)_p/w$: 定圧比熱容量(熱容量)、 $\beta = dq/dt$: 昇温速度である。式(5.16)

から DSC 曲線の縦軸は、試料の熱容量に比例する量になっている。

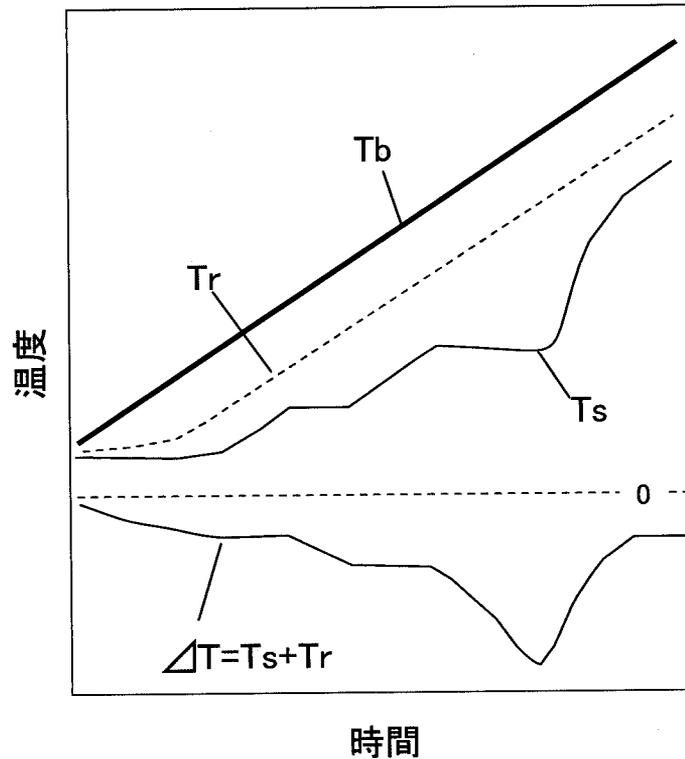


図 5-14 熱源(T_b)を等速昇温させたときの、参照系(T_r)と試料系(T_s)の温度変化[52]

5.3.1.2 温度変調 DSC (T-M DSC)

粘接着剤中の St ドメインの体積分率が小さいために、St ドメインのガラス転移に起因する熱容量の小さな変化を検出することは非常に難しい。サンプルを定速昇温する通常の DSC では、測定原理上ベースラインドリフトの影響を避けられないために T_g の決定はさらに困難になる。T-M DSC は、比較的新しい測定方法であり、定速昇・降温などの温度制御に小振幅の周期的変調を付加し、熱流束に現れる変調成分との関係、すなわち変調成分間の振幅比、位相差から動的熱容量を得ることができる[61-63]。ガラス転移において、動的熱容量(TA インストルメント社での用語として“*Reversing C_p* ”という)は、階段状の変化を示し、通常の DSC から得られる熱容量と同等である[64]。変調周期が十分短ければベースラインドリフトの影響を受けにくい。そのためこの方法は高分子のガラス転移の検出法としてよく用いられる。

T-M DSC は、通常の DSC 装置を用いて測定を行う。しかし、通常の DSC と異なる点は、単調な等速昇温ではなく、図 5-15 の変調温度 (Modulated Temperature) (T) のように定速昇温にサイン波状の周期的変調を加えた方式(温度変調方式)で測定を行う点である。昇温条件の設定項目は、平均昇温速度(β)と

変調振幅(A)と変調周期($2\pi/\omega$ 、 ω は角周波数)である。よって、ある時刻(t)の温度 T は、 T_0 を

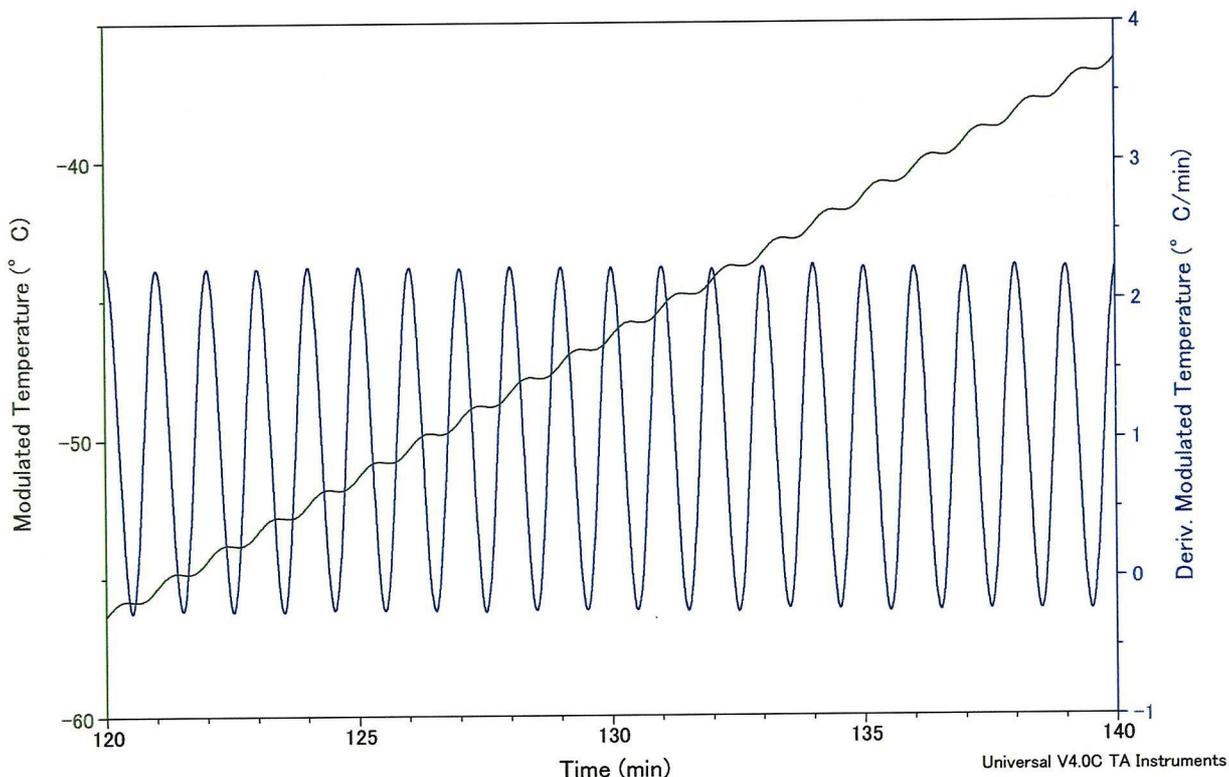


図 5-15 T-M DSC 測定の温度変調昇温の様子と昇温速度のデータ

初期の温度とすると以下のようなになる。

$$T = T_0 + \beta t + A \sin(\omega t) \quad (5.17)$$

平均昇温速度(β) = 1.0°C、変調振幅(A) = 0.2°C、変調周期($2\pi/\omega$) = 60sec の場合、図 5-15 のような結果となる。この Modulated Temperature を時間微分して得られる Deriv. Modulated Temperature は、時間 t における昇温速度である。T-M DSC の昇温速度は、時間とともに振動しており、その平均値は、設定条件の平均昇温速度($\beta = 1.0^\circ\text{C}/\text{min}$)となるが、瞬間最大速度は約 2.2°C/min、瞬間最小速度は約 -0.2°C/min となっている。

DMA では与えた振幅 γ_0 、角速度 ω の周期的歪み γ に対して、応力 σ は、振幅 σ_0 で角速度が歪みと同一で位相差 δ だけずれて検出される。このとき得られた γ_0 、 σ_0 、 δ を用いて、貯蔵弾性率、損失弾性率が得られ、動的弾性率 G が得られる(「5.2.1.1 測定原理」参照)。T-M DSC の“Reversing C_p ”は、DMA の動的弾性率 G と同様の計算方法で得ることができる。T-M DSC において、与えた変調温度(角速度 ω) に対する熱流の応答が、変調温度と同じ周波数で位相差 δ だけずれて得られる。このとき熱容量

“Reversing C_p ”としては温度変調振幅 A 、測定により得られた熱流の振幅 $A_{\Delta T}$ から、次式により計算することができる。

$$\text{“Reversing } C_p\text{”} = \frac{A_{\Delta T}}{A \omega} \quad (5.18)$$

T_g の測定法としては、DMA では系全体に力学的な変化が起こった温度を T_g とするが、T-M DSC では直接試料の熱容量変化を測定し T_g を決定する。

5.3.1.3 測定法

“Reversing C_p ”の変化を測定し、その結果から T_g を確認した。T-MDSC は、TA インストルメンツ社製 DSC Q100(温度変調コントロールソフトインストール済み)を用いた。サンプルは、スタンダードパンに質量 $8.0 \pm 0.1 \text{mg}$ を計量して封入した。以下の測定条件、順序で測定した。(1)サンプルは、窒素雰囲気下で室温から 250°C まで $20^\circ\text{C}/\text{min}$ で昇温した。(2)窒素雰囲気下で 250°C から 20°C まで $20^\circ\text{C}/\text{min}$ で冷却した後、 20°C から -80°C まで $5^\circ\text{C}/\text{min}$ で冷却した。(3)窒素雰囲気下で -80°C から 250°C まで、変調周期:60 秒、変調振幅: $\pm 0.2^\circ\text{C}$ の温度変調条件で平均昇温速度 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ で測定した。

5.3.2 サンプル

5.3.2.1 配合比率とその調整方法

「3.2 サンプル」では、MIX1 シリーズについて説明した。本章では、さらに以下の配合比率、配合方法によって、MIX2シリーズとTBCシリーズを調整して測定を行った。参考までに MIX1 シリーズの配合比率も記載する。

MIX1 シリーズ、MIX2 シリーズの配合比率を表 5-3 に示す。SEPS/TF/OIL の比率が、MIX1 シリーズでは、基本配合 (MIX1-0%) が $40\text{wt}\%/40\text{wt}\%/20\text{wt}\%$ であるのに対して、MIX2 シリーズは、基本配合 (MIX2-0%) が $70\text{wt}\%/20\text{wt}\%/10\text{wt}\%$ である。これらの基本配合に対して PPE を添加して、PPE/StD 比率が、 $0.0\text{wt}\%$ 、 $7.7\text{wt}\%$ 、 $29.4\text{wt}\%$ 、 $45.5\text{wt}\%$ となるように各シリーズともに配合されている。

MIX1 シリーズ同様に MIX2 シリーズも、シリーズ中ではエチレン・プロピレンドメイン (EPドメイン) の EP 成分、TF、OIL の比率は一定に保たれており、PPE/StD 比率だけが変化している。つまり、各シリーズ間では、EPドメイン中の配合比率が異なるが、PPE/StD 比率が同一の配合比率になっている。MIX2 シリー

表 5-3 配合組成とその配合物の性質

Sample name	PPE/StD 比率 (wt%) ¹⁾	StD (wt%) ²⁾	T _g (StD) (°C) ³⁾	Composition ⁴⁾			
				SEPS(wt%)	TF (wt%)	OIL (wt%)	PPE (wt%)
MIX1-0%	0.0	12.0	84.9	40.0	40.0	20.0	0.0
MIX1-8%	7.7	12.9	88.6	39.6	39.6	19.8	1.0
MIX1-29%	29.4	16.2	121.4	38.1	38.1	19.0	4.8
MIX1-46%	45.5	20.0	133.0	36.4	36.4	18.2	9.1
MIX2-0%	0.0	21.0	86.2	70.0	20.0	10.0	0.0
MIX2-8%	7.7	22.4	96.2	68.8	19.7	9.8	1.7
MIX2-29%	29.4	27.4	110.6	64.4	18.4	9.2	8.0
MIX2-46%	45.5	32.8	123.7	59.6	17.0	8.5	14.9

1) スチレンドメイン中の PPE の重量分率 (wt%)

2) PPE を含むスチレンドメインの重量分率 (wt%)

3) T-M DSC で測定された“*Reversing C_p*”の折れ曲がり点により決定されるスチレンドメインのガラス転移温度

4) SEPS: Septon2007, TF: Clearon P150, OIL: Process Oil PW-90, PPE: Noryl SA120 を示す。

ズは、MIX1 シリーズと同様に容量 1L の双腕型ニーダーを用いて窒素雰囲気下で熔融混練した。(「3.2.2 サンプルの配合比率とその調整方法」を参照)

TCB シリーズの配合を表 5-4 に示す。このシリーズは基本配合比率(TBC-0%)を SEPS/TF/OIL を 100/0/0 として TF と OIL が添加されず、トリブロックコポリマー単独に対して PPE を添加した配合物である。表 5-4 の PPE/StD 比率を見てわかるとおり、MIX1、2 シリーズと同様な比率にコントロールした。この配合

表 5-4 TF と OIL を添加しない配合組成とその配合物の性質

Sample name	PPE/StD 比率 (wt%) ¹⁾	StD (wt%) ²⁾	T _g (StD) (°C) ³⁾	Composition ⁴⁾			
				SEPS (wt%)	TF (wt%)	OIL (wt%)	PPE (wt%)
TBC0%	0.0	30.0	92.5	100.0	—	—	0.0
TBC8%	7.7	31.7	102.6	97.6	—	—	2.4
TBC29%	29.4	37.8	120.3	88.9	—	—	11.1
TBC46%	45.5	44.0	130.4	80.0	—	—	20.0

1) スチレンドメイン中の PPE の重量分率 (wt%)

2) PPE を含むスチレンドメインの重量分率 (wt%)

3) T-M DSC で測定された“*Reversing C_p*”の折れ曲がり点により決定されるスチレンドメインのガラス転移温度

4) SEPS: Septon2007, TF: Clearon P150, OIL: Process Oil PW-90, PPE: Noryl SA120 を示す。

物は、粘度が非常に高くニーダーでの十分な混練に適さない。そのため TBC シリーズは、トルエン溶液からのキャスト法により配合物を作成した。所定量の SEPS と PPE を常温でトルエンに溶解させて 20wt%濃度のトルエン溶液を得た。その後、溶液の厚みが 5mm 程度となるように離型処理した PET フィルムで作った容器に入れて、30°C で 7 日間ゆっくりとトルエンを蒸発させた後、重量の減少が確認できなくなるまで 30°C で減圧乾燥した(およそ 3 日間かかった。)。その後 170°C で 4 時間熱処理することにより測定サンプルを得た。

5.3.3 結果と考察

図 5-16(a) は、MIX1-0% から 46% までの “Reversing C_p ” を示している。StD の比率が 2wt%-22wt% と小さいために、MIX1 シリーズの “Reversing C_p ” から階段状の変化を検出することは困難であり、特に PPE の添加率が増加すると困難になった。このため StD の比率を増加させることによって配合物の T_g の測定を容易にするために、TF、OIL はブレンドせず、MIX1 シリーズと同じ PPE/StD 比率となるようにトリブロックコポリマー単体に PPE のみをブレンドした配合物である TBC シリーズを調整した。

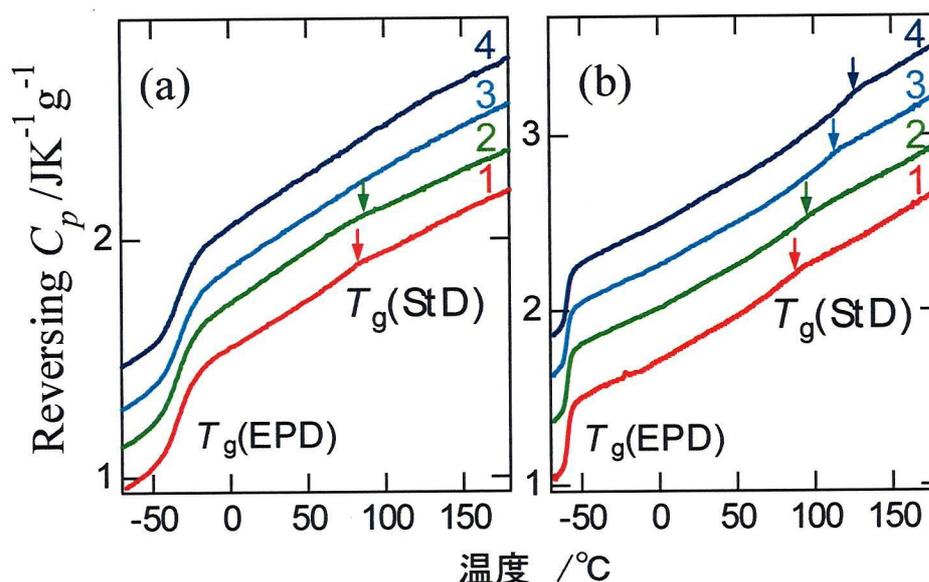


図 5-16 Reversing C_p の温度依存性 (a):(1) MIX1-0%、(2) MIX1-8%、(3) MIX1-29%、(4) MIX1-46%、(b):(1) TBC0%、(2) TBC8%、(3) TBC29% and (4) TBC46%。データは比較しやすくするために縦軸方向にシフトしている。

図 5-16(b)は、TBC-0%から 46%のブレンドの“*Reversing C_p*”を示している。TBC シリーズの StD の比率は、30-44wt%であり、MIX1 シリーズより大きい。そのため TBC シリーズの $T_g(\text{StD})$ での“*Reversing C_p*”の変化は、明確に確認することができた。また、図 5-16(a)では $T_g(\text{EPD})$ がおよそ-35°C、図 5-16(b)ではおよそ-60 °C であった。図 5-16(a)と(b)のそれぞれのプロットで、PPE の添加量に変化しても $T_g(\text{EPD})$ は、変動しなかった。そして TBC シリーズの TF と OIL が添加されていないブレンドでは、MIX1 シリーズと比較して $T_g(\text{EPD})$ が低温側にシフトした。これらの結果から、EP 成分に対して、PPE は非相溶であり、TF と OIL は相溶であることが再確認できる。

図 5-16 の PPE の添加量(PPE/StD 比率)の増加に対する $T_g(\text{StD})$ の変化は、Stドメイン中の組成比の変化のためであると想定される。しかし、系のサイズがおよそ 100nm 以下になった場合、ガラス転移は、そのサイズに依存するということも報告されている[53]。今回の系のドメインサイズは、マイクロ相分離構造をとっており十分小さなサイズであるため $T_g(\text{StD})$ の変化は、Stドメインのサイズに依存しているかもしれないことにも注意が必要である。これら 2 つの効果を区別し、 T_g の変化がどちらの影響を受けているかを確認するために、異なるトリブロックコポリマー比率を持つ 3 つのシリーズ(MIX1、MIX2、TBC シリーズ)の $T_g(\text{StD})$ を比較した。図 5-17(a)は、StD に対する $T_g(\text{StD})$ 、図 5-17(b)は、PPE/StD 比に対する $T_g(\text{StD})$ の図である。もし、 $T_g(\text{StD})$ が、StD で特徴付けられる Stドメインのサイズのみで決定されるなら、図 5-17(a)のデータは、単一のマスターカーブを描かなければならないが、明確にそうではない。その一方で、図 5-17(b)は、PPE/StD 比率で表される Stドメインの PPE の組成比の変化によって $T_g(\text{StD})$ の変化が主に決定されていることを示している。

しかし、図 5-17 (b)で各シリーズを比較すると、MIX1 < MIX2 < TBC シリーズの順に T_g が上昇していることが確認できる。主に PPE/StD 比率に影響を受けて変化していることは確認できたが、Stドメインのサイズの効果が若干あることも確認できた。

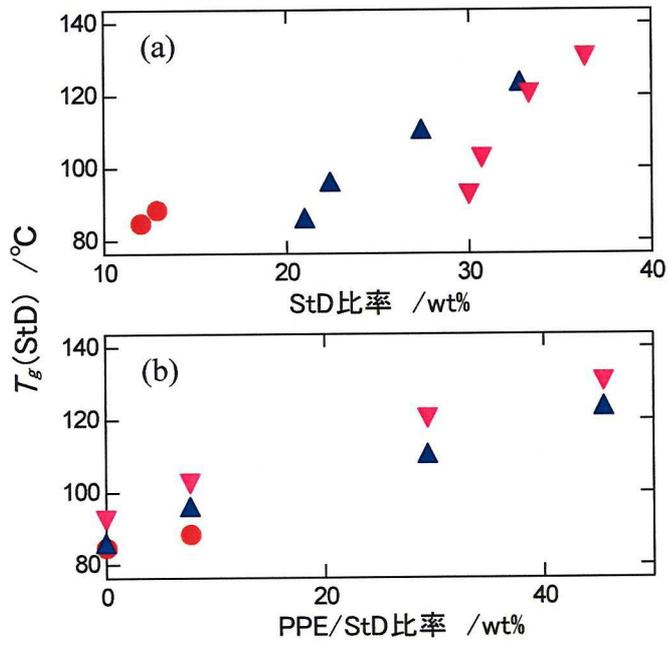


図 5-17 T-M DAS 測定による $T_g(\text{StD})$ 、(a) 図は StD 比率の依存性を、(b)図は PPE/StD 比率の依存性を示す。記号は、MIX1:(●)、MIX2:(▲)、TBC:(▼) シリーズを表している。

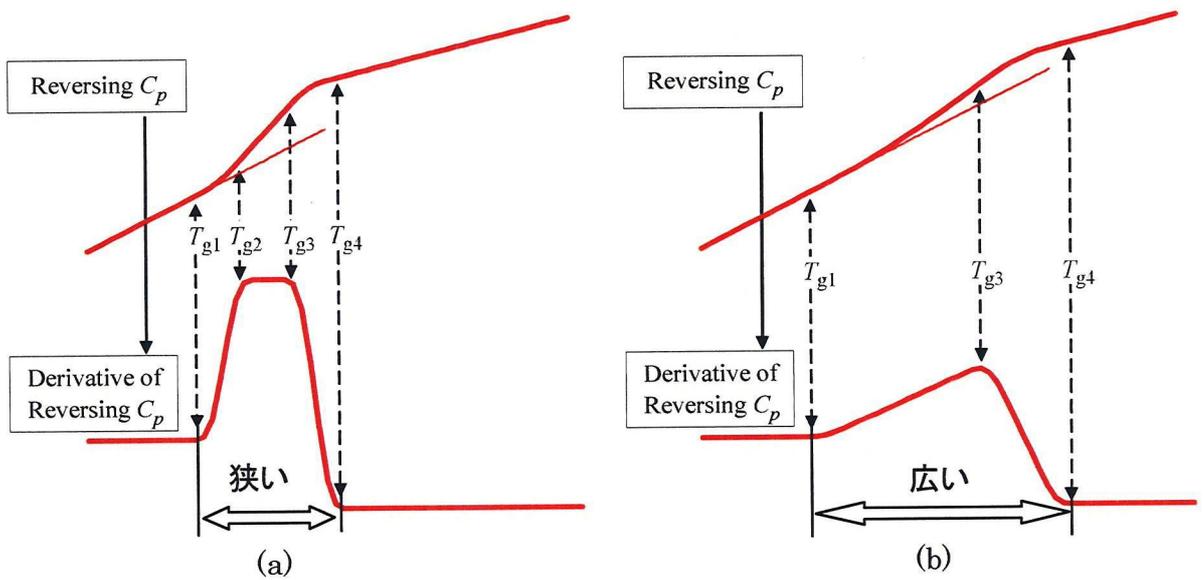


図 5-18 ガラス転移付近の“Reversing C_p ”と“Reversing C_p ”の温度微分の変化の概念図、(a)は転移の幅が狭い場合、(b)は広い場合を表している

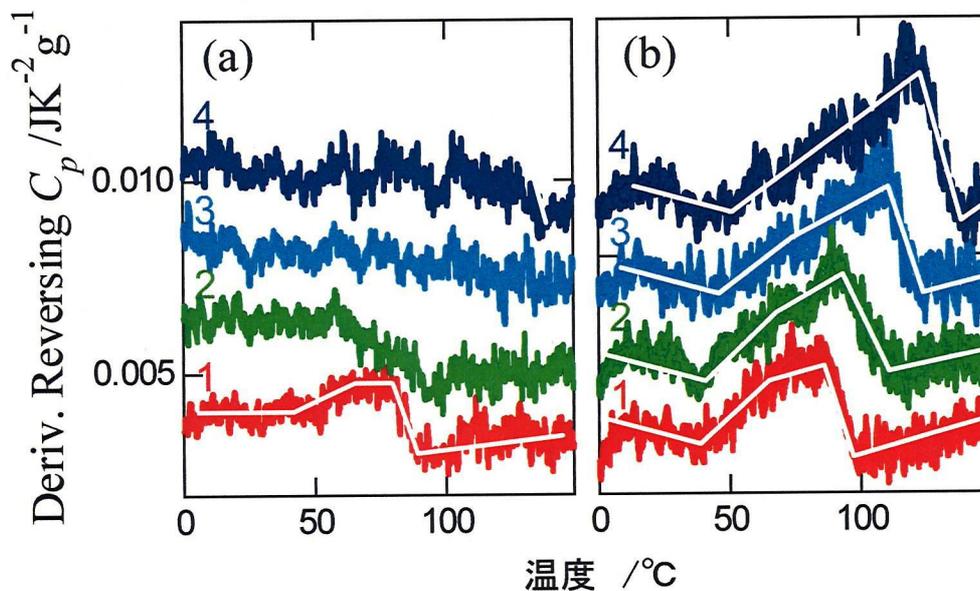


図 5-19 図 5-21 の Reversing C_p を温度微分した結果。(a)は MIX1 シリーズで(1) MIX1-0%、(2) MIX1-8%、(3) MIX1-29%、(4) MIX1-46% を示す。(b)は TBC シリーズで(1) TBC0%、(2) TBC8%、(3) TBC29%、(4) TBC46%を示す。データは比較しやすくするために縦軸方向にシフトしている。

$T_g(\text{StD})$ を決定するために、さまざまな組成比を持つサンプルの熱容量の変化を以下に示す方法により定量的に解析した。図 5-18(a)の概念図に示すように、“Reversing C_p ”でのガラス転移は、ある程度の温度幅を持つ階段状の変化として確認できる。その変化を強調するために、“Reversing C_p ”の温度微分を計算した。温度微分の結果得られた曲線は、台形状の形になり、それが図 5-18(a)に示されている。ガラス転移は、その屈曲点である T_{g1} 、 T_{g2} 、 T_{g3} 、 T_{g4} で規定した。

図 5-19 (b)は、図 5-16 (b)に示されている TBC シリーズの“Reversing C_p ”の温度微分値を測定温度に対してプロットした結果を示している。曲線の台形状の変化が、TBC0%では明確に確認できたが、TBC8%、29%、46%では、 T_{g2} が明確に確認できなかった。この理由として図 5-18 (b)に示されるように、PPE/StD 比率が高い場合、転移領域の幅が増加し、そのため台形の高さが小さくなるためと考えら、その結果として温度微分値の屈曲点は不明確になる。

図 5-19 (a)に MIX1 シリーズ(図 5-16 (a))の温度微分値の同様の図を示す。MIX1-0%にのみ台形状の小さな変化が確認できるが、同シリーズのその他のサンプルでは確認できなかった。PPE の添加量の増加によりガラス転移の幅が広がるため、Stドメインの比率が小さい粘着剤の熱容量の変化を確認する

ことがさらに困難になったためと考えられる。

ガラス転移の幅が広がる原因が、単に混練不良であるかもしれないことが考えられる。この混練不良の影響を確認するために、溶融ブレンドであるニーダー混練法とトルエン中での溶解混合法の2つの異なる方法で MIX1-0% (図 5-20) と MIX2-8% (図 5-21) のサンプルを調整し、それらを T-MDSC 測定して比較を行った。これら2つの異なる混練方法により得られたサンプルの間には、明確な違いはなかった。これらの理由から、St ドメイン中の PPE の不均一分散が、転移幅を広げる原因であると結論付けた。

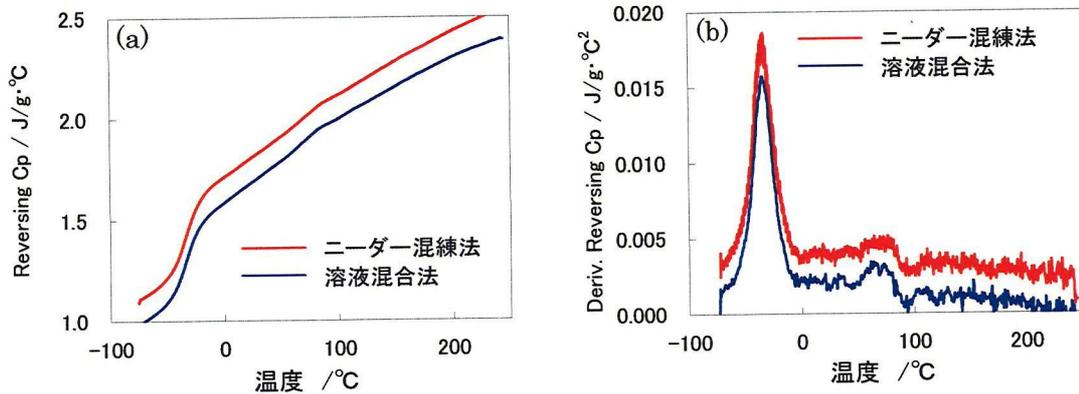


図 5-20 MIX1-0%を T-M DSC 測定による (a) “Reversing C_p ” と (b) Derivative of the “Reversing C_p ” の測定結果、サンプル調整方法として、(1) ニーダー混練法と (2) トルエン中での溶解混合法で作成したものを比較した。

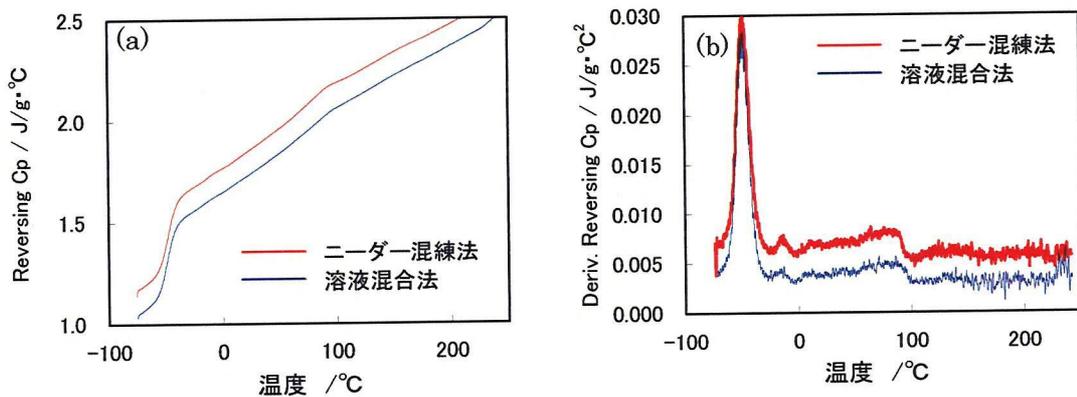


図 5-21 MIX2-8%を T-M DSC 測定による (a) “Reversing C_p ” と (b) Derivative of the “Reversing C_p ” の測定結果、サンプル調整方法として、(1) ニーダー混練法と (2) トルエン中での溶解混合法で作成したものを比較した。

これらの結果から PPE の添加量の増加により転移の幅が広がる原因は、Stドメイン中で PPE が偏在化しているためであると考えられる。 T_g を高温側にシフトさせていることから Stドメインに PPE が相溶していることが確認できるが、その相溶状態での PPE の濃度の高い部分と、低い部分に偏在化していることを示している。

図 5-22 は、TBC シリーズの PPE/StD 比率比率に対する屈曲点の温度 (T_{g1} 、 T_{g2} 、 T_{g3} 、 T_{g4})を示し、この図からすべての屈曲点の温度が、PPE/StD 比率に対して直線的に増加していることが確認できる。PPE/StD 比率が 0%(PPE の添加なし)のときでもガラス転移の開始温度である T_{g1} と終了温度である T_{g4} の間にはある程度の温度幅があり、さらに T_{g4} の方が傾きが大きい。そのため PPE/StD 比率の増加につれて、この温度幅が増加することが確認できた。このため上述の理由から T_{g2} が PPE 比率の増加にともない不明瞭になった。

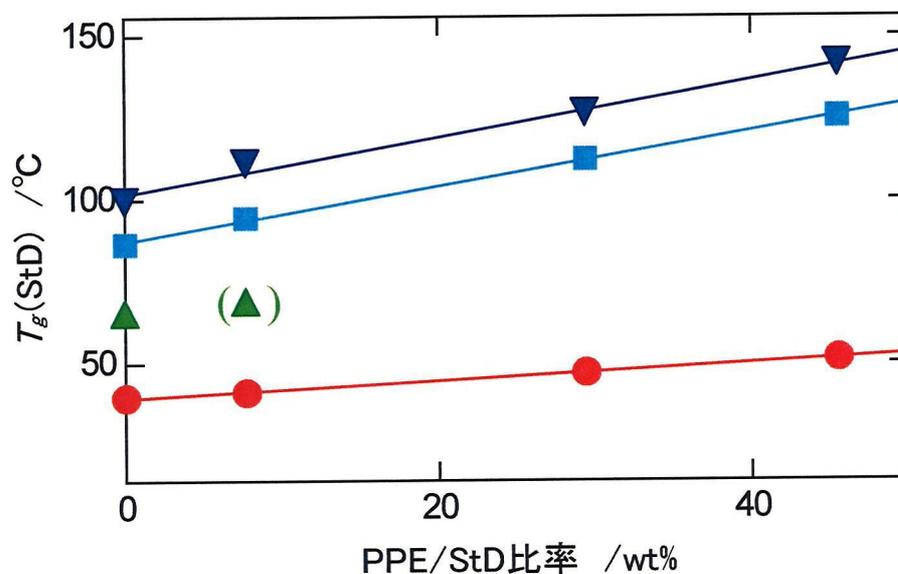


図 5-22 図 5-19(b)の TBC シリーズから得られた $T_g(\text{StD})$ の PPE/StD 比率に対するプロット。

記号は T_{g1} (●)、 T_{g2} (▲)、 T_{g3} (■)、 T_{g4} (▼)を示す。

第 6 章 結論

本章では、これまで得られた耐熱性の測定結果とスチレンドメイン(St ドメイン)のガラス転移温度(T_g):($T_g(\text{StD})$)の測定結果を比較することにより全体の考察を行い、そこから得られた結論について述べる。最後に今後の展望について述べる。

6.1 全体の考察

図 6-1 に本研究で得られたすべての結果をスチレンメイン中のポリフェニレンエーテル(PPE)の重量分率(PPE/StD 比率)に対してプロットした図を示す。

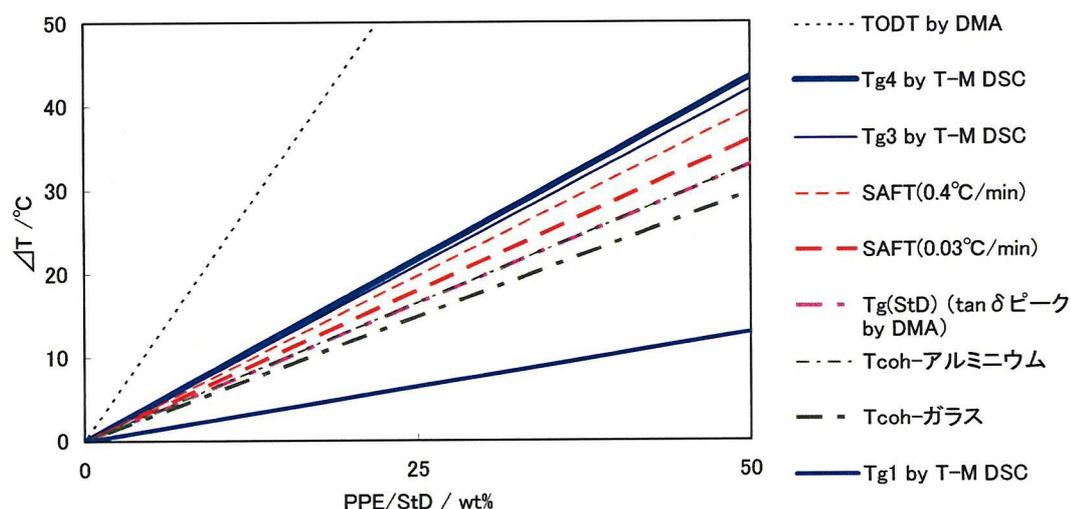


図 6-1 各種測定により得られた転移温度の PPE/StD に対する傾き、SAFT 試験, 180° 剥離測定 (T_{coh}), DMA 測定による $T_g(\text{StD})$ と T_{ODT} 、温度変調 DSC 測定による $T_g(\text{StD})$ (T_{g1} , T_{g3} , T_{g4}) の結果

SAFT はせん断応力下での粘接着剤の耐熱温度を示す。昇温速度の異なる 2 つの測定結果において、PPE/StD 比率に対して直線的な関係にあり、その傾きは昇温速度 0.03°C/min と 0.4°C/min でそれぞれ、0.72 と 0.79 °C/wt%であった。

T_{coh} は 180° 剥離試験で界面剥離から凝集破壊へ転移する温度である。被着体の異なる 2 つの測定結果において、PPE/StD 比率に対して直線的な関係にあり、その傾きはガラスプレートとアルミニウムプレートでそれぞれ、0.59 と 0.66 °C/wt%であった。

これらの結果から PPE を添加することによりスチレン系トリブロックコポリマーブレンド物であるホットメルト粘接着剤の耐熱性が向上することが確認された。得られた耐熱温度以上で、両方の基材上に粘接着剤が残る凝集破壊が起こり、耐熱性能において重大な問題が発生する。それゆえ SAFT と T_{coh} の PPE/StD 比率に対する傾きが大きいほど、PPE の添加による耐熱性向上の効果が大きいといえる。

これら異なる 2 つの粘接着性の測定法により得られた耐熱性を比較すると、傾きがよい一致をしてい

る。そのことから PPE の添加量により変化する性質により、耐熱性が決定されていることが考えられる。

DMA 測定の結果、ガラス転移温度 (T_g) と秩序-無秩序転移温度 (T_{ODT}) のシフトとゴム状平坦領域の貯蔵弾性率の変化が確認された。耐熱性の指標の PPE/StD 比率に対する傾きと比較すると、秩序-無秩序転移の傾きは大きすぎて、この影響ではないと考えられる。 T_g (StD)の傾きとの比較ではよい一致をしており、やはり T_g の変化が、耐熱性に強く影響を与えていることが確認できた。

T_g を測定する方法として、DMA は弾性率の急激な変化から決定している方法であり、いわば間接的な方法である。それに対して DSC は、熱容量を直接的に測定し、その変化から T_g を決定する直接的な方法である。本研究では温度変調 DSC (T-M DSC) を用いて、さらに詳細に T_g の変化を測定し、耐熱性とのような関係にあるのかを確認した。

T-M DSC から得られた熱容量である“*Reversing C_p* ”の変化を詳細に確認すると、PPE の添加量の増加にともない、昇温測定 of ガラス転移の開始温度と終了温度との温度幅 (転移の幅) が広くなる現象が確認できた。また、PPE/StD 比率に対してその開始温度と終了温度をプロットすると直線的な関係にあった。このようにして詳細に T_g を測定した結果、高温側にシフトしながら、ガラス転移幅が広くなるという現象が確認された。このとき、耐熱性の指標とよい一致をしていたのは、 T_g の終了温度であった。ガラス転移幅が広くなるということから PPE が St ドメイン中で偏在化していることが推測され、ガラス転移は、PPE の濃度の低い (スチレン単体に近い) 部分から低温で始まり、最終的には濃度の高い部分で起こるため、ガラス転移幅が広がったことが推察される。DMA の測定により得られた $\tan \delta$ の結果をよく観察すると、同様にピークの幅が広くなり、低温側のピークの始まりはよく一致しているが、高温側は大きくずれていることが確認できる。DMA の測定結果でもこの現象を確認することができた。これらの結果からホットメルト粘接着剤の耐熱性能は、St ドメイン中の PPE 濃度の高い部分の T_g により決定されていると推測できる。

St ドメインという擬似架橋点を持つ本研究の粘接着剤では、St ドメイン全体ではなく、St ドメイン中の PPE の濃度の高い部分の軟化によりその転移が引き起こされると考えられる。この軟化により弾性率の減少が起こり、それは DMA 測定 of T_g (StD) で起こり、その傾きは、 T_{g3} 、 T_{g4} に近似している。このような粘接着剤にとって擬似架橋点の軟化は、擬似架橋のない粘接着剤のゴム状平坦領域から流動領域への変化に対応する決定的な要因であることがわかる。

6.2 結論

本研究では、スチレン-エチレン-プロピレン-スチレン(SEPS)、粘着付与樹脂(TF)、可塑剤(OIL)とスチレン成分に優先的に相溶するポリフェニレンエーテル(PPE)を添加した組成から作られるホットメルト粘接着剤の粘接着性能と熱的性質について検討した。せん断接着破壊温度(SAFT)試験、180°剥離試験、動的粘弾性(DMA)測定、温度変調示差走査熱量(T-MDSC)測定を用いて、PPEの添加量を変化させた粘接着剤サンプルを評価した。SAFT試験、180°剥離試験から接着性能の耐熱性に関する情報を得ることができ、DMAから粘弾性を、T-MDSCから熱的性質の情報を得ることができた。DMAとT-MDSCの結果から、 $T_g(\text{StD})$ と T_{ODT} は、PPEの添加により強い影響を受け、 $T_g(\text{EPD})$ は受けていないことが確認された。PPEはスチレン成分に主に相溶し、EP成分には相溶しないという結果が示された[6]。熱容量の変化の測定結果により、スチレン成分のガラス転移の温度幅が、PPEの添加量の増加につれて幅広くなることも確認された。幅が広くなるということは、Stドメイン中でのPPEの不均一な分布を示している[7、10]。

接着性能の耐熱性の評価のためにSAFT試験と、変形速度を固定して広い温度範囲での180°剥離試験を行った。広い温度範囲で測定しなければならない理由は、ブロック共重合体のブレンド物は、異なる粘弾性を持つ相にマイクロ相分離をしているため温度時間換算則が適用できないからである。SAFT試験の結果は、スチレン成分の T_g の変化に従っていた。180°剥離試験の結果も、剥離モードの転移が同様に振舞っていた。スチレン成分の T_g の変化に従っている。SAFT試験と180°剥離試験の結果は、ガラス転移領域の上限温度が高温での粘接着剤の性能を決定していることを示している。これらの結論は、以下の理由から理にかなっている。

図6-2と図6-3は、マイクロ相分離したStドメインとエチレン・プロピレンドメイン(EPドメイン)の状態(ガラス状態と軟化状態)の概念図である。ガラス状態を折れ曲がった直線で表現し、軟化状態を薄い色の曲線で表現している。また、PPEについては、ガラス状態を赤色で折れ曲がった直線で表現し、 T_g 以上の軟化した状態を薄い赤色の曲線で表現している。図6-2は、PPEを添加していないトリブロックコポリマー粘接着剤系の概念図とDMA測定の貯蔵弾性率： G' とT-MDSC測定の“Reversing C_p ”の結果を示している。図6-3は、PPEを添加した系の概念図と G' と“Reversing C_p ”を示している。

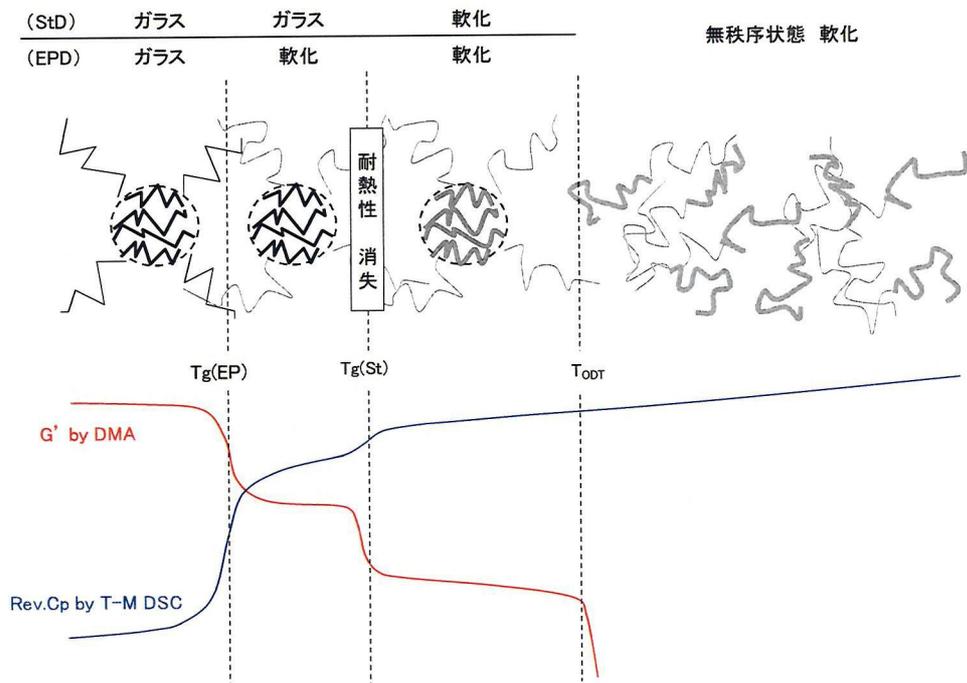


図 6-2 PPE が添加されていない系の状態変化と熱的測定の結果との比較の概念図

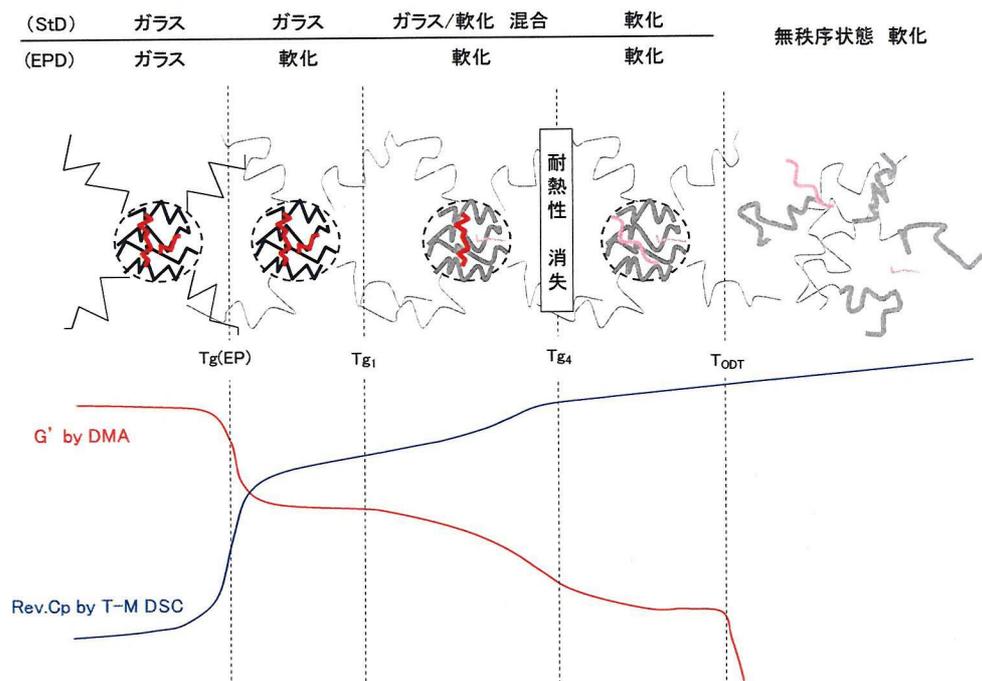


図 6-3 PPE が添加された系の状態変化と熱的測定の結果との比較の概念図

まず、「PPE 添加なし」図 6-2 について説明する。もっとも低温状態では、両ドメイン共にガラス状態であり、ゴムとしての性質は示さない。温度が上昇して EP ドメインの T_g 以上になると EP ドメインが軟化してゴム状態になる。さらに温度が上昇すると St ドメインの T_g になり、その温度以上では系全体が軟化して、荷重をかけると流動化する。しかし、この状態でもマイクロ相分離構造はとっており、さらに温度が上昇して秩序-無秩序転移以上になるとマイクロ相分離構がなくなり均一な状態になる。

これに対して、「PPE 添加あり」図 6-3 の場合は、 T_{g1} 以下では、「PPE の添加なし」と同様な傾向を示す。、 T_{g1} と T_{g4} の間では PPE 濃度の高い部分で流動化が妨げられている。さらに温度が上昇すると全ての St ドメインが軟化して流動化し、耐熱性が消失する。また、この軟化した PPE の存在は、秩序-無秩序転移も高温側にシフトさせることが今回の研究で確認された。

このように系の力学的性質は、 T_{g4} 以上で重大な変化を起こすことが確認された。流動化する温度は、St ドメイン中でも PPE の濃度の最も高く、最も高い T_g を持っている領域の軟化温度で決まる。つまり、PPE の最も濃度の高い部分により保持されていた架橋点が消失することにより、耐熱性が消失することが確認できた。

6.3 展望

今後の課題として以下の2点があげられる。

1つ目は、Stドメイン中にPPEがどのように偏在化しているのかということである。熱的測定において、特にT-M DSCを用いてStドメインの T_g の変化を確認し、Stドメイン中でPPEが偏在化していることが確認できた。しかし、直径が50nm,以下のミクロ相分離したStドメイン中でどのようにPPEが存在しているのかは、本研究では確認できなかった。

Stドメインの質量と添加したPPEの質量から1つのStドメイン中のPPEの分子数を見積もると今回の試料組成では1ドメイン当たり高々1-2分子程度であることがわかる。これは、PPEの分子量(M)が完全に単分散であり、 $M=6,000$ として計算した場合である。たとえば、MIX1-8%では、計算上0.5分子程度しか入っていないことがわかる。今回、すべてのStドメインの熱容量の変化の総和としての結果を得ており、そのガラス転移の幅が広がることを確認した。これは転移する温度が異なる「部分」が存在していることを示している。その「部分」について以下の2つのパターンを考えることができる。

- (1) 1個のStドメイン内でPPEの濃い部分と薄い部分がある。
- (2) 各Stドメイン間でガラス転移温度が異なる。この「部分」とは、比較的高分子量のPPEが入っているStドメインと、低分子量のPPEの入っているStドメインの違いである。

これらのパターンのうちどちらの状態になっているのか、または、これらが混合した状態なのか非常に興味がある。また、これらの状態を確認することによって、より効率的に耐熱性、粘接着性能をコントロールする方法を理解することが可能であり、さらに本論文の結論を立証することができる。これらの状態を確認する方法として、重水素ラベル化したPPEを用いて、中性子散乱法により構造解析をすることなどが考えられる。

2つ目は、界面剥離力がPPEの添加量の増加にともない増加する理由についてである。一般に剥離強度が増加する理由については、以下の2つの可能性が考えられる(「2.2.2 剥離」を参照)。

- (1) 界面剥離強度は、粘着剤の界面に対する接着力(結合力)が大きくなると増加する。
- (2) 弾性率が低いと剥離時の粘接着剤の伸びが大きくなることにより、より糸ひき状態が大きくなり剥離仕事が大きくなり剥離強度が増加する。

今回、PPEの添加量の増加にともない、剥離強度が増加していることが確認された。そこで、上記の(2)に

関しては、全く逆の結果となっている(「第 2 章 5.2 動的粘弾性(DMA)」を参照)。PPE の添加量が、(1) の界面の接着力に影響を与えていることが考えられる。ポリフェニレンエーテルを数 wt% 添加しただけで粘接着剤の極性が変化して結合力が増加したとは考えにくいので、界面剥離ではあるが微視的には界面近傍の凝集破壊が起こっていることも考えられる。剥離時の界面近傍の様子を顕微鏡観察し剥離先端の変化を確認することにより、特徴的な現象を確認できる可能性がある。また、スチレン系トリブロックコポリマーホットメルト粘接着剤は、St ドメインと中間ドメインにマイクロ相分離しており、その架橋点は、St ドメインである。ポリフェニレンエーテルの添加により St ドメインの変形様式が変わり、剥離強度に変化が現れたということも考えられる。引張り測定などの大変形による粘弾性の測定からこの変化を確認できる可能性がある。

参考文献

1. 化学工業日報社, “熱可塑性エラストマー”, 化学工業日報社, 東京, (1991).
2. 小松公栄, 山下晋三, “ゴム・エラストマー活用ノート”, 工業調査会, 東京, (1999).
3. 井手 文雄編, “プラスチック・機能性高分子材料事典”, 産業調査会 事典出版センター, 東京, 402 (2004)
4. 日本接着学会編, “接着ハンドブック”, 第4版, 日刊工業新聞社, 東京, 473 (2007).
5. T. A. Huy, R. Adhikari, T. H. Lupke, G. H. Michler, K. Knoll, *Polym. Eng. Sci.*, **44**, 1534 (2004).
6. J. P. Baetzold, J. T. Koberstein, *Macromolecules*, **34**, 8986 (2001).
7. H. Xie, Y. Liu, M. Jiang, T. Yu, *Polymer*, **27**, 1928 (1986).
8. C. Mazard, L. Benyahia, J. F. Tassin, *Polym. Int.*, **52**, 514 (2003).
9. P. S. Tucker, J.W. Barlow, D.R. Paul, *Macromolecules*, **21**, 1678 (1988).
10. K. Kimishima, T. Hashimoto, *Macromolecules*, **28**, 3842 (1995).
11. H. Kondo, A. Toda, *Polym. J.*, **41**, 74 (2009).
12. 日本接着学会編, “接着ハンドブック”, 第4版, 日刊工業新聞社, 東京, 136 (2007).
13. P. J. Flory, “Principles of Polymer Chemistry”, Cornell Univ. Press, New York, (1953)
14. 高分子学会編, “新高分子実験学 第6巻 高分子の構造 (2)”, 協立出版, 東京, 68 (1997).
15. L. Leibler, *Macromolecules*, **12**, 1602 (1980).
16. M. W. Matsen, M. Schick, *Phys. Rev. Lett.*, **72**, 2660 (1994).
17. M. W. Matsen, F. S. Bates, *Macromolecules*, **29**, 1091 (1996).
18. H. Hasegawa, H. Tanaka, Y. Yamasaki, and T. Hashimoto, *Macromolecules*, **20**, 1651 (1987).
19. Y. Matsushita, K. Mori, R. Sagutchi, Y. Nakao, I. Noda, M. Nagasawa, *Macromolecules*, **23**, 4313 (1990).
20. 小野木重治, “化学者のためのレオロジー”, 第11刷, 化学同人, 京都, (2009).
21. 高分子学会編, “新高分子実験学 第8巻 高分子の物性 (1)”, 協立出版, 東京, 171 (1997).
22. L. Boltzmann, *Pogg. Ann. Erg.*, 624 (1876).
23. P. E. Rouse, Jr., *J. Chem. Phys.*, **21**, 1272 (1953).
24. B. H. Zimm, *J. Chem. Phys.* **24**, 269 (1956).
25. B. H. Zimm, G. R. Reo, and L. F. Epstein, **24**, 279 (1956).
26. 日本接着学会編, “接着ハンドブック”, 第4版, 日刊工業新聞社, 東京, 5 (2007).
27. D. W. Aubrey, *J. Polym. Sci. Chem.*, **15**, 2597 (1980).
28. D. W. Aubrey, *J. Adhesion*, **12**, 189 (1981).
29. D. H. Kaelble, *J. Adhesion*, **1**, 102 (1969)
30. D. H. Kaelble, *J. Adhesion*, **1**, 124 (1969)
31. Y. Urahama, *J. Adhesion.*, **31**, 47 (1986).
32. 浦濱圭彬, *日本接着学会誌*, **23**, (5), 171 (1987)
33. 浦濱圭彬, *日本接着学会誌*, **24**, (2), 45 (1988)
34. 浦濱圭彬, 徳永泰之, 鈴木郁男, 宮城善一, 山本健太郎, *日本接着学会誌*, **24**, (10), 387 (1988)
35. J. J. Bikerman, *J. Appl. Phys.*, **28**, 1484 (1957).
36. J. J. Bikerman, “The Science of Adhesive Joints”, 2nd ed., Academic Press, New York, 182 (1968).

37. D. H. Kaelble, *Trans. Soc. Rheol.*, **3**, 161 (1959)
38. D. H. Kaelble, *Trans. Soc. Rheol.*, **4**, 45 (1960)
39. D. H. Kaelble, *Trans. Soc. Rheol.*, **9**, 135 (1965)
40. 高分子学会編, “新高分子実験学 第6巻 高分子の構造 (2)”, 協立出版, 東京, 523 (1997).
41. 井手 文雄編, “プラスチック・機能性高分子材料事典”, 産業調査会 事典出版センター, 東京, 265 (2004)
42. N. Nakajima, R. Babrowicz, E.R. Harrell, *J. Appl. Polym. Sci.*, **44**, 1437 (1992).
43. J. D. Ferry, “Viscoelastic properties of Polymers”, Wiley, New York, (1980).
44. A. V. Pocius, “Adhesion and Adhesives Technology—an Introduction”, Hanser, Munich, Chap. 3 and 5 (2002).
45. M. Mitoh, K. Nakao, *J. Adhesion Soc. Jpn.*, **19**, 433 (1983).
46. M. Mitoh, K. Nakao, *J. Adhesion Soc. Jpn.*, **19**, 485 (1983).
47. M. Mitoh, K. Nakao, *J. Adhesion Soc. Jpn.*, **20**, 475 (1984).
48. M. D. Gower, R. A. Shanks, *Macromol. Chem. Phys.*, **206**, 1015 (2005).
49. D. Satas, “Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology”, 2nd ed., Van Nostrand Reinhold, New York, Chap. 5 and 13 (1989)
50. K. Sato, A. Toda, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **73**, 2135 (2004).
51. D. H. Kaelble, *J. Adhesion*, **1**, 102 (1969)
52. 高分子学会編, “新高分子実験学 第8巻 高分子の物性 (1)”, 協立出版, 東京, 45 (1997).
53. J. A. Forrest and R. A. L. Jones, “Polymer Surfaces, Interfaces and Thin Films,” A. Karim & S. Kumar, Ed., World Scientific, Singapore, 251 (2000).
54. A. V. Tobolsky, R. D. Anderws, *J. Polym. Phys.*, **11**, 125 (1943).
55. A. V. Tobolsky, J. R. McLoughlin, *J. Polym. Sci.*, **8**, 543 (1952).
56. A. V. Tobolsky, *Appl. Phys.*, **27**, 673 (1956).
57. A. V. Tobolsky, “Properties and SAstructure of Polymers”, John Wiley & Sons, New York (1960).
58. M. L. Williams, R. F. Landel, J. D. Ferry, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 3701 (1955).
59. M. L. Williams, *J. Phys. Chem.*, **59**, 95 (1955).
60. M. Van Gorp, J. Palmen, *Rheol. Bull.*, **67**, 5 (1998).
61. P. S. Gill, S. R. Sauerbrunn, M. Reading, *J. Therm. Anal.*, **40**, 931 (1993).
62. M. Reading, D. Elliott, V. L. Hill, *J. Therm. Anal.*, **40**, 949 (1993).
63. B. Wunderlich, Y. Jin, A. Boller, *Thermochim. Acta.*, **238**, 277 (1994).
64. J. E. K. Schawe, *Thermochim. Acta.*, **261**, 183 (1995).

謝辞

本論文を終えるにあたり、本論文の作成において、終始一貫して丁寧なご指導ご鞭撻を賜りました戸田昭彦教授に心より感謝と敬意の意を申し上げます。

本論文の研究を遂行するにあたり、副指導教員として適切なご指導、ご鞭撻を賜りました海堀正博准教授、田口健准教授および彦坂正道特任教授に深く感謝の意を表します。

学位論文審査の労をお執りくださいました、星野公三教授、小島健一教授、田中晋平准教授には、多くの貴重なご助言と温かいご支援を賜りました。記して感謝申し上げます。

研究の遂行にあたり、多大な協力、助言を頂きました広島大学総合科学部ソフトマテリアル物理研究室の梶岡寛博士、岡田聖香博士ならびに研究室の皆様に深く感謝申し上げます。

また、学会活動を通して、ご意見・ご助言をいただいた多くの先生方に感謝申し上げます。

さらに、広島大学大学院への入学および本研究の遂行にあたり、ご理解を承り、こころよく許可してくださいましたヤスハラケミカル株式会社 安原禎二社長、沖津弘之常務、同社研究二部 榊原良平部長、同技術二部 錦織 良正部長代理、および榊木栄壮氏(元ヤスハラケミカル株式会社 技術二部部長代理)に深く感謝申し上げます。

本研究のサンプル調整、物性測定はヤスハラケミカル株式会社研究二部にて行ったものも多く、研究二部員 藤井元寿氏、竹内将司氏、後藤英夫氏、葛石憲亮氏、ならびに研究二部員、技術二部員のみなさまに多大な協力をいただきましたことに感謝申し上げます。