

# 分子接着技術を用いた樹脂とゴムの接着

2010年9月

森 克 仁

## 第1章 序論

### 1-1 研究の背景

20世紀のものづくりは製造、加工および組立の生産システムを進化させた分業時代であった。資源に乏しい日本は資源を輸入して加工・組立により製品を製造し、輸出することにより日本社会の運営が成り立っていた。しかし、科学技術の進歩と共に生産性を向上させ、世界中での競争に勝つために、加工組立産業内の垂直分業化が著しく進展した。加工組立産業の垂直分業化が人件費の吸収する選択肢を狭め、20世紀末には日本の組立産業が崩壊し、低度加工技術と共に発展途上国へ移行した<sup>1~5)</sup>。その最大の理由としては組立技術が人件費を吸収できなかったことが挙げられる。20世紀末に組立技術のイノベーションが要求されていたが、誰も答えを出せなかった。

児玉ら<sup>6,7)</sup>によれば、製品アーキテクチャーの視点から見ると、産業は製品の構造および構成を変化させながら高度化していくプロセスであるという。構成要素に分割して、これらをどのようにして接合するかという設計思想である。このような観点から産業の高度化には、接合技術の進化が不可欠の重要要素である。設計思想は構成要素間に複雑で綿密な相互依存関係がある「インテグラル型」と、依存関係がルール化され、かつ独立性の「モジュール型」に分けられる。自動車が前者の典型であり、部品間の相互依存性は綿密な調整とすり合わせが必要となり、市場にある部品を自由に選択して使用することはできない。パソコンは部品間の連結がデザインルールとして標準化されており、市場の部品を自由に選択して使用することは可能である。モジュール化した産業は多様なイノベーションを生み出し、経済発展に連結し、繁栄が享受される。しかし、モジュール型の製品は革新的な要素技術(接合技術)の台頭でインテグラル型に移る。このとき、モジュール化したデザインルールはもはや意味を

持たなくなる。モジュール型からインテグラル型への移行は技術体系の転換を伴うから、経済停滞となって現れる。しかし、新しい設計ルールが整備されて、再度モジュール化が進行し繁栄に向かう。産業の発展過程の背後にはある種の普遍性が存在し、産業の多様な展開過程に根本的な設計思想の循環性が観察される。この循環性の中で最も重要な要素技術の一つがものともものをつなぐ接合技術であり、世界競争に打ち勝つ上でこの分野のパラダイム変換が必要となる。すなわち、ものともものをつなぐ新規接合技術が確立されれば種々の製品を高精度で、かつ高い開発速度で製品化できるため、産業が活発化し日本が世界で生き残る道が開けるといえる。

## 1-2 接合技術の変遷

世界最古の接着剤<sup>8)</sup>は B.C.2700 年頃のシュメール文明において、ウルのスタンダードと呼ばれる貝殻とラピスラズリをピッチで固定したモザイクの副葬品(出土)に使用されていたようである。旧約聖書によると、バベルの塔はレンガの接着にアスファルトが使用されており、ノアの方舟の水漏れ防止にアスファルトが使われていたようである。日本では Table 1-1 に示されるように、古墳時代に丸木舟、弓および器物などに接着剤を使用して組立を行った。その後、平安時代までは仏教の普及による建築物や戦争の道具などに、さらに鎌倉時代に入り、文化財や生活用具にも普及した。明治時代に入ると、接着剤は天然物から合成物に変わり、工業用、生活用品用、文化材など広範な用途を生み出し、先端製品製造の要となっている。

ものともものを組み合わせる接合技術は Table 1-2 に示されるように、有史以来脈々と進化し続けている。人類は木皮を用いて木と木または木と石を繋ぎ重縛接合により道具を作り、家を立て、橋を作り、生産活動をしてきた。さらに、木を大地に打ち、石を木に打ち込み、アンカー効果接合により道具の性能を向上させた。金属が普及す

Table 1-1 Adhesive history

時代	年代	接着剤	製品
古墳時代	300~400年	漆	丸木船, 弓, 器もの
奈良時代	700~800年	漆	建築物, 仏像, 工芸品, 玉虫厨子, 十位一面観音
平安時代	900~1000年	にかわ, にべ	鎧, 兜
鎌倉時代	1200~1300年	そくい, しょうふ(もち米, 米)	仏像, 掛物, 経巻, 家具, 建具
明治, 大正時代	1900年代前半	フェノール樹脂, 尿素樹脂	合板, 家具, 建具, 木工
昭和, 平成時代	1900年代後半	酢酸ビニル, ゴム系, エポキシ系, シアノアクリレート系, ホットメルト系	自動車, 飛行機, 船舶, 新幹線の部品の接合

Table 1-2 Generation change in bonding technology

世代	接合技術	接合機構	接着体	被着体
1st	重縛接合	機械的接合	紐、縄、木皮	木, 石など
2nd	機械的接合	アンカー効果	釘、ネジ	木材
3rd	溶接接合	合金形成	熔融金属	金属
4th	接着剤接合	分子間力 アンカー効果	ポリマー	金属, セラミックス, 高分子材料
5th	分子接着接合	化学結合	分子接着剤 (モノマー)	金属, セラミックス, 高分子材料

ると、金属と金属を溶融させて同種および異種金属を接合する技術が開発された。漆や種子ペーストを接着剤に用いて異種材料を接合する技術は古くから使用されてきたが、20世紀初頭にシュタウディンガーにより高分子化合物の概念が確立され、カロサーズによってそれが実証されると、高分子化合物を用いた接着剤による分子間力接合が20世紀後半には全盛期を迎える。モータリゼーションの波は化学結合接合を押しつけて使い易さの観点から分子間力接合を要求した。高分子材料の開発に伴って合成接着剤が使用された。合成接着剤は非常に便利であるが、21世紀に入り使用方法の多様性や緻密性、特性の信頼性などの点や使用方法の点で、先端産業におけるものづくり産業の行詰りの原因となっている。これらは科学技術の急速な進展や普及と国際化により、材料依存性の問題や製品設計の確実性・信頼性の問題を脱却できなかつたためと考えられる。

### 1-3 従来の接着技術

#### 1-3-1 材料間の接合力<sup>8,9,10)</sup>

接着とは接着する材料と接着される被着体から成り立つものであり、接着する材料は必ずしも通常市販されているか、あるいは合成した接着剤である必要は全くない。何らかの力によって接着する材料と被着体が接合することが接着である。分子は共有結合で結ばれているので、原子間に強固な結合力が働いているが、分子間にもある種の力が働いていることは明らかである。例えば、メタンと水の分子量が16と18であり両者が近いにもかかわらず、沸点は $-161^{\circ}\text{C}$ 、 $100^{\circ}\text{C}$ と大きく異なる。この違いは水の場合、分子同士が水素結合により結ばれているためである。一方、メタンにおいても分子同士に何らかの力が働いていなければ、沸点もさらに低く、絶対零度である $-273^{\circ}\text{C}$ になるべきなので、メタン分子同士においても、何らかの力が働いているものと推定される。このように、すべての分子レベルの粒子間には相互作用力が働

いているといえる。

接着は通常高分子間に想定される分子間二次結合(分子間力)に立脚するものであり、上述したような水やメタン分子のような小分子が連なったものが高分子と考えると理解できる。したがって、高分子の分子鎖同士に分子間力、換言すれば接着力が働くことは当然である。異種分子間であれば多種の元素を含むので、一般にはさらに電子の偏りが大きくなり、大きな分子間力(ロンドンの分散力)が働くと考えられる。接着の大半はこの分子間力に由来すると考えられている由縁である。もう一つはメタンの分子内のC-H結合のような共有結合が接着体と被着体との間に成立する場合がある。この場合、分子間力よりはるかに強い力が働く結果、接着力はさらに大きくなることが予想される。このほかにも、金属原子と酸素や窒素原子の間に成立する錯体形成や酸-塩基の関係で成立する結合も接着力に関与することが知られている。これらの結合は水素結合よりも強力でむしろ共有結合力に近い。以下に、分子間力<sup>8,9,10)</sup>の主なものについて説明する。

## (1) 分子間力

### ① 水素結合力

水素原子は極めて小さいので、電子吸引性の性質を持つ酸素原子や窒素分子に結合すると、大きく正に帯電する。分子軌道法で計算したカルボキシル基と水酸基の例<sup>11)</sup>をFig. 1-1に示す。酸素に結合した水素原子は+0.2~0.4ECU(電気化学単位)に帯電する。一方、酸素や窒素は負に帯電する。これら官能基が互いに異種分子中にあれば、それが大きな接着力となる。これが水素結合である。水素に対する相手元素は負に帯電していればどれもよい。ファンデルワールス力の一つに配向力があるが、水素結合力と基本的に同じで、電荷の偏りにより発生する。電荷の偏りという点からいろいろな官能基を比較すると、分子軌道法

による計算結果によれば、極性の程度は以下の順序になる。

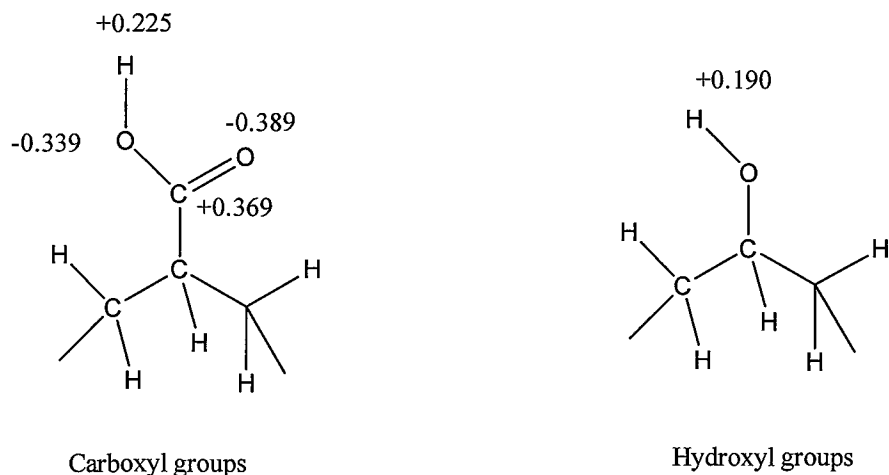
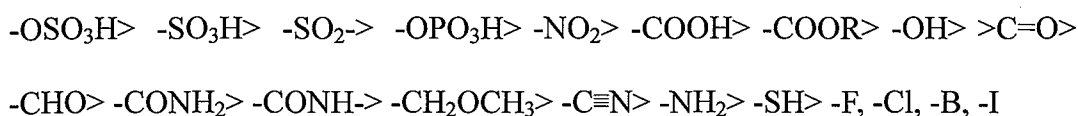


Fig. 1-1 Charge density on the oxygen atoms of carboxyl and hydroxyl groups.

接着に関与する官能基効果もおおよそこの順序で影響していると推定される。ただし、分子間力は官能基・官能基間距離に大きく影響されるので、分子や官能基の立体的な配慮を考慮にいれる必要がある。

## ② ファンデルワールス力

1877年に導かれたファンデルワールスの状態方程式は気体の状態を記述した式として有名である。

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right) \frac{1}{V-b} = RT \quad (1-1)$$

ここで、R, P, V および T はそれぞれ気体定数、気体の圧力、体積、絶対温度を示し、a ならびに b は気体の種類による定数である。特に、a は分子間に働く普遍

的引力を仮定して導かれる。  $a/V^2$  は内部圧とよばれ、「分子間相互の力」があることを示している。この内容に関して、現在では配向力、誘起力および分散力の3種の因子から成り立っているとされている。これら3種の力<sup>12)</sup>を模式的に記したのが Fig. 1-2 である。配向力は水素結合力に近いもので、それぞれの原子の電荷の偏りから発生する。誘起力は電荷の偏りがある分子が存在すると、偏りのない分子も電荷の偏りが発生し、両者の間に力が働く。分子内の電子は極めて高速で運動しているので、瞬間的な電荷の偏りが起こることに起因する力が分散力である。これらはすべてお互いに引き合う力であり、接着に寄与する。

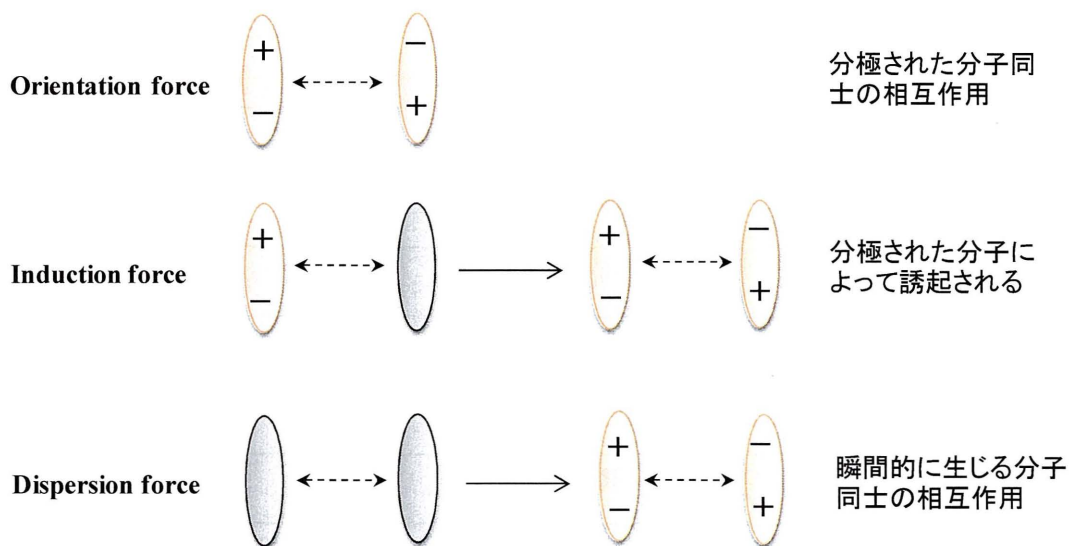


Fig. 1-2 Models for various Van der Waals force.

### ③ 分子間力の接着への寄与

接着の多くは分子間力の寄与によって起こるとされているが、水素結合力とファンデルワールス力がどの程度接着に寄与しているかということになると、実験的な検証例がない。実際の接着強度ははく離や破壊を伴った接着強度であるから、破壊や変形に伴うエネルギーを含んでいるため単純に正しい接着



強度が得られないことが大きな原因と考えられる。ここに分子軌道法によるシミュレーションによって、これらの接着エネルギーへの寄与の程度を予測した例<sup>13, 14)</sup>がある。これはメラミン樹脂、ポリメチルメタクリレート、ポリプロピレンおよび金の表面へアクリル酸あるいはブチルアクリレートの分子が付着するときのエネルギーを計算したものである。その結果を Table 1-3 に示す。接着体と被

Table 1-3 Comparison in intermolecular forces and chemical bonds in various adhesion products

Adhesion products	Effects of Coulomb's law, %	Effects of polarization, %	Effects of Chemical bond, %
AA/melamine resin	80	15	5
AA/PMMA	85	10	5
AA/PP	30	70	0
AA/Au	31	62	7
BA/melamine resin	67	33	0
BA/PMMA	24	76	0
BA/PP	44	56	0
BA/Au	42	58	0

AA:Acrylic acid, BA:Butyl Acrylate

着体の組み合わせによってそれぞれの寄与の程度はかなり異なることがわかる。アクリル酸の場合は静電気効果が大きいですが、ブチルアクリレートの場合にはかなり誘起力や分散力の効果も寄与していることがわかる。なお、接着のエネルギーは 80~330 kJ/mol である。つづいて、水素結合力とファンデルワールス力がどの程度の分子間距離でどの程度働くのかについて、Lennard-Jones 型ポテンシャルエネルギー<sup>U<sup>15)</sup></sup>より考察することにする。水素結合については、

$$U = -\frac{A}{r} + \frac{B}{r^{12}} \quad (1-2)$$

ファンデルワールス力については、

$$U = -\frac{A}{r^6} + \frac{B}{r^{12}} \quad (1-3)$$

ここで、 $r$  は原子間距離、 $A$ 、 $B$  は定数である。これらの式で得られる曲線はシミュレーションで求めた曲線の形状とよく一致している。そして最も安定な分子間距離はポテンシャルエネルギーが最も低い位置であり、実測値<sup>16)</sup>は水素結合の場合 0.27 nm 付近であると推定される。ところで、接着は接着のエネルギーではなく、接着力が重要であるので、式(1-1) および式(1-2)をそれぞれ $r$ について微分すると、

$$F = \frac{dU}{dr} = \frac{A}{r^2} - \frac{12B}{r^{13}} \quad (1-4)$$

$$F = \frac{dU}{dr} = \frac{6A}{r^7} - \frac{12B}{r^{13}} \quad (1-5)$$

(1-4)および(1-5)が得られる。この式を原子間距離と結合力の関係を表したのが Fig. 1-4 になっている。この図からわかることは、水素結合は遠方までおよび、ファンデルワールス力はかなり接着体と被着体が十分に接近したときのみ大きく寄与するということである。接着において、重要なことは接着体と被着体がよくぬれる、あるいは距離を埋めるという、実用的には極めて大切な因子があるが、

水素結合力は接着体と被着体の接近状態が不完全状態にあっても、力が働く可能性を示している。なお、ファンデルワールス力においても、水素結合においても、単独で働くのではなく、例えば水酸基とカルボキシル基との相互作用は Fig. 1-5 のように両者が入り混じり、しかも引力と斥力があり、全体の力学的構造は複雑な関係にあることを付記しておく。

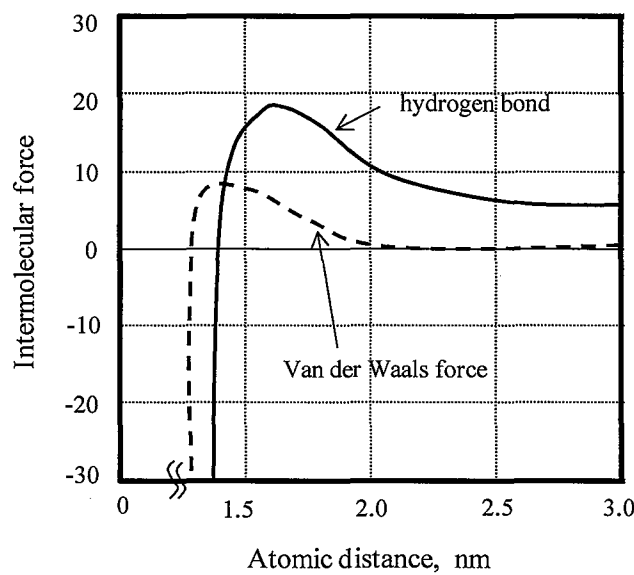


Fig. 1-4 Relation between intermolecular force and interatomic distance.

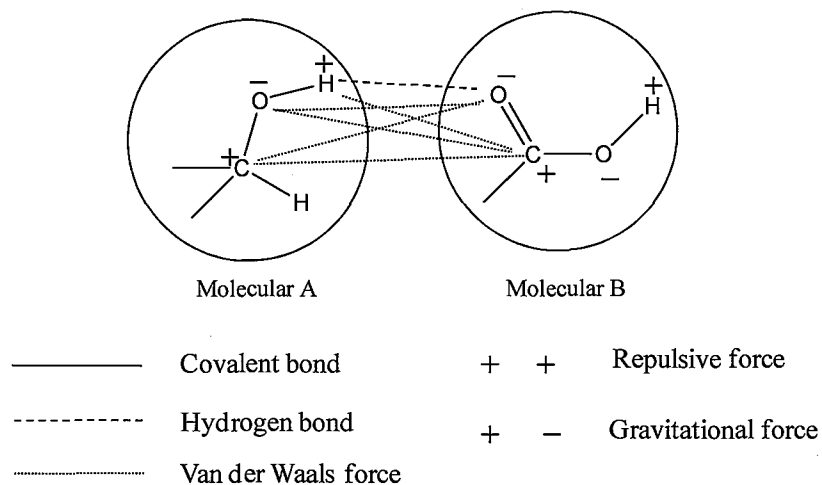


Fig. 1-5 Intermolecular forces to work between intermolecules.

## ④ からみあいおよび分子拡散

有機高分子を念頭に置いた接着は面と面が接するだけでなく、接着中に高分子がお互いに拡散して分子同士がからみあう<sup>17)</sup>ことによって、接着が起こり、強固になる。からみあいの効果も分子間力がその根源にあることはいままでもない。この場合、面と面だけの分子間力を考慮しただけでは不十分である。例えば、ポリエチレン袋などを使った食品包装では、ヒートシールという熱圧着の方法がよく使用されている。これはいかなる接着剤の使用もなく樹脂同士が熔融接合するだけであるが、強固な封印法となっている。通常のはく離あるいは高分子材料のマクロ的な破断は分子鎖の切断ではなく、分子鎖のからみあい状態のほぐれであるので、このような拡散現象が接着に良い結果をもたらすのである。実際、ヒートシールの方法で同じ材料を接着し、はく離試験を行えば、はく離強度が分子量の増大とともに大きくなるのは、からみ合い効果の一つの証拠である。Fig.1-6は低密度ポリエチレンシート同士を140°Cで熱圧着後はく離強度を求めたものであるが、MFRが小さくなるほど、はく離強度は大きくなって

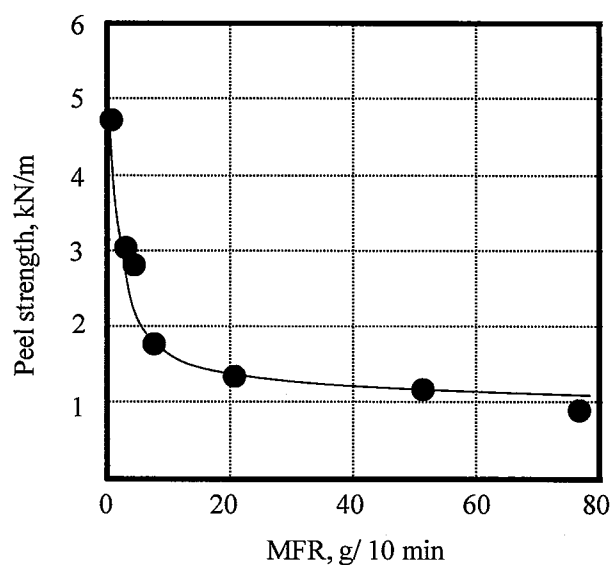


Fig. 1-6 MFR dependence on peeling strength between low density polyethylene sheets.

いる。<sup>18)</sup> ここで、MFR とは一定温度、一定サイズのノズルから熔融押し出しされるポリマーの重量(JIS K7210)であり、分子量の3~5乗に逆比例する。したがって、同図からわかるように、分子量が大きくなるほどからみ合いの効果は増大して、はく離強度が大きくなると解釈できる。同様の現象はポリプロピレンの降伏強度<sup>19)</sup>においても認められている。接着体あるいは被着体が全く熔融しないような低温状態ではポリマー鎖の拡散速度は極めて遅いので、拡散やからみ合い効果は期待できない。分子の相互拡散に伴う接着強度の変化に関してはこのほかに多くの報告例<sup>20,21)</sup>がある。

#### ⑤ アンカー効果

ポリマーの成形物に微細なくぼみを発生させることはかなり困難であるが、金属やセラミックスでは極めて微細なくぼみを発生させることができる。同じ分子間力でも表面粗化によって、表面積が増大し、それだけでも接着力の向上が期待できる。これに関して、Arrowsmith<sup>22)</sup>が主に銅はくとエポキシ樹脂を用いて、表面状態とはく離強度の関係を実験的に求めた結果をFig. 1-7に示す。単純な表面積の増加だけでは接着力の増加はそれほど期待できないがファスナーのような形であって材料を取り込む状態にすれば、接着強度が著しく増加し、単純な平面構造の場合に比べて、3倍以上の強度に達することがわかる。

このように、相手材料を取り込む構造をとりうる紙、布、木材、皮革などにこの考えを適用できると同時に、表面処理効果についてニッケル(Ni)、亜鉛(Zn)、アルミニウム(Al)などの多くの金属にもこのような考え方が適用されている。







Surface topography	Peel strength, kN/m
	0.7
	0.8
	1.0
	1.5
	2.4
	2.3

Fig.1-7 Effects of the fine structure of metal surfaces on the peel strength of EP resin/ metal.

## (2) 化学結合力

電子のやり取りによって、イオン結合、金属結合、共有結合、酸-塩基結合などが考えられる。それぞれに特有の性質があり、かなり複雑であるが、ポテンシャルの概略図<sup>23)</sup>を Fig. 1-8 に示すように、一般的には分子間力よりもはるかに大きな結合力をもって、接着には有利に働くことが期待される。しかし、例えば Na

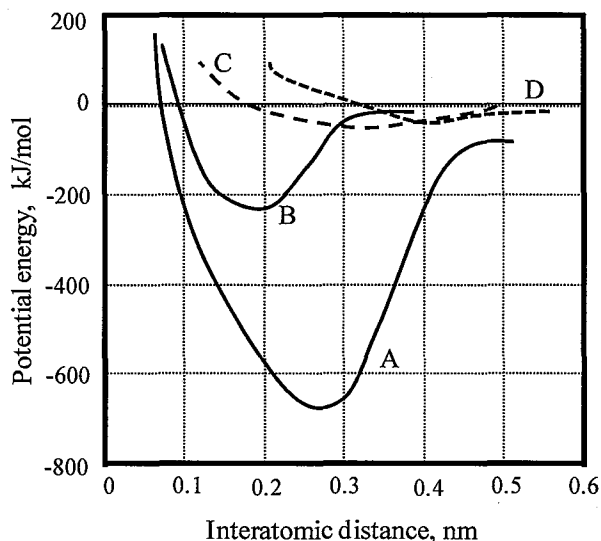


Fig. 1-8 Relation between interatomic distance and potential energy for various bonds.  
 A: Ionic bond, B: covalent bond, C: Hydrogen bond, D: Van der Waals force

Cl のようなイオン結合で成り立つ物質は Na と Cl の間に強固な結合力はあるが、水分子の介入によって簡単に結合が破壊されてしまう。ここでは有機高分子を想定しているため、共有結合について考えることとする。分子間力と化学結合力を比較した例を Table 1-4 に示す。Allen が示した Fig. 1-8 の値とは異なり、化学結合力は分子間力の 200~400 倍である。これは 1 次元の話であるが、これを 2 次元で考えると、化学結合力は分子間力の 40,000~160,000 倍の強度を持つことになる。あるいは化学結合が起これば、その発生点は分子間力の 40,000~160,000 分の 1 で同じ力を発揮することを意味する。したがって、共有結合を発生させることは接着にとって極めて有効な方法である。その方法として、Fig. 1-9 に示されるようなシランカップリング剤やイソシアネート化合物を用いることである。例えば、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシランを芳香族イミド<sup>24)</sup>に用いれば、アミノ基がポリイミドに結合し、シラノール基が金属と結合する例が知られている。エポ

キシ樹脂には Fig. 1-10 のような反応が知られているので，例えば接着体にエポキシ基があり，被着体に水酸基やアミノ基が存在すれば化学結合になり，強力な接着になることが予想される。

Table 1-4 Allen's calculation values for intermolecular strength

Breaking strength in polyethylene chain	21000MPa	} 1/420
Conventional breaking strength in PE	50MPa	
.....		
Breaking energy in C-C bonds	1500kJ/mol	} 1/190
Energy of hydrogen bond	8kJ/mol	

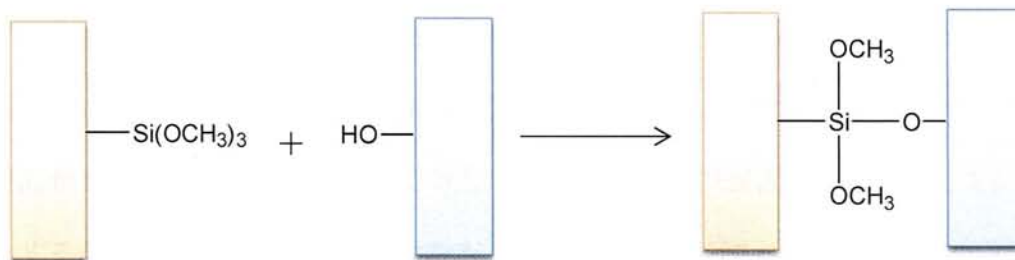


Fig. 1-9 A model for the adhesion using silane coupling agents.



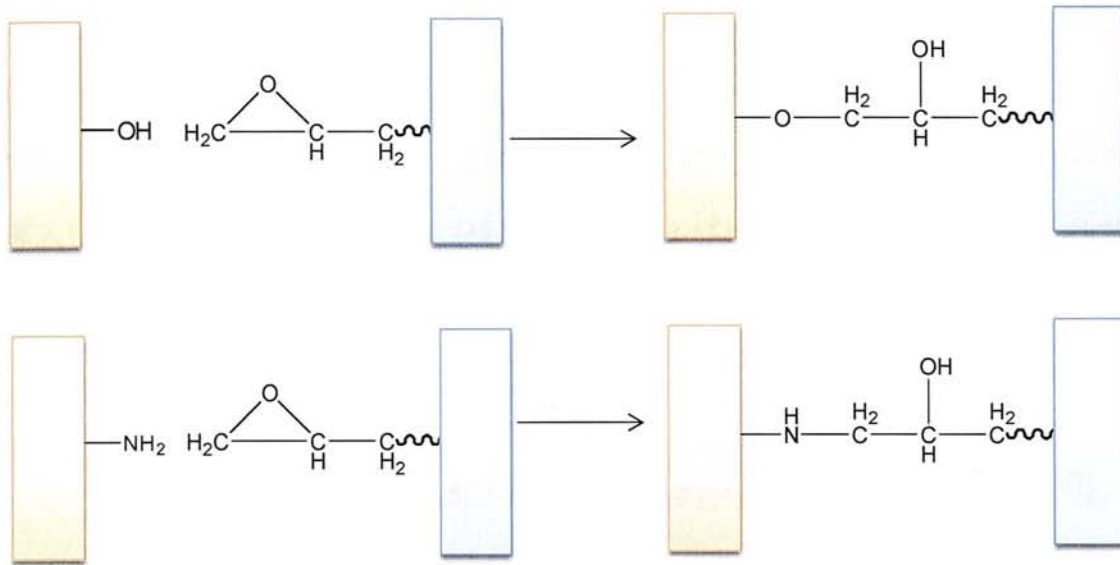


Fig.1-10 A model for the adhesion using epoxide.

### 1-3-2 従来の接着技術-特徴と課題

現在最も良く使用されている接合方式は接着剤接合<sup>25)</sup>といっても過言ではない。接着剤接合は被着体に対する接着体の分子間力によって接着強度を発揮するが、T接着阻害因子<sup>25)</sup>が存在する。接着阻害因子がない理想的な場合、接着物は最大接着強度を示すことになるが、現実にはきわめて稀である。第一の阻害因子は被着体に対する接着体の非接触である。接着は被着体に接着体が接触することが原点である。ものともとの接触するということは表面の分子、原子団および構成する元素がその距離を 0.5 nm の範囲内で保持されることを意味する。したがって、材料間の接触は表面粗さと濡れの2因子によって支配される。被着体の表面粗さを解消して、全面接触するためには接着剤が流動性を有し、被着体に良く濡れることが不可欠である。接着剤の流動性  $\phi$  は下式のように接着剤の粘度 ( $\eta$ ) の逆数で表される。

$$\phi = \frac{1}{\eta} \quad (1-6)$$

接着剤が被着体に良く濡れるためには、接着剤の分子、原子団および原子が被着

体の 0.5 nm の距離以内に接近して何らかの相互作用を形成する必要があり, 材料において「濡れ」または「溶解」現象として扱われる. 材料表面が相互に接触して拡張濡れが起こるかどうかは Flory または Huggins が材料表面の相互作用パラメーターを導入して理論を展開している. すなわち, 混合および接触の自由エネルギー  $\Delta G_m$  は次式(1-7)で示される.

$$\frac{\Delta G_m}{RT} = n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2 + \chi \phi_1 \phi_2 (n_1 + m n_2) \quad (1-7)$$

R; ガス定数, T; 絶対温度,  $n_1$ ; 溶剤のモル数,  $n_2$ ; ポリマーのモル数,  $\phi_1$ ; 溶剤の容積分率,  $\phi_2$ ; ポリマーの容積分率, m: ポリマーと溶剤のモル容積比,  $\chi$ ; ポリマー溶剤相互作用定数である. ただし,  $\phi_1 = n_1 / (n_1 + n_2)$ ,  $\phi_2 = n_2 / (n_1 + n_2)$  である.  $\phi_1 + \phi_2 = 1$  であるから,  $n_1 \ln \phi_1$  と  $n_2 \ln \phi_2$  は負である. したがって,  $\chi \phi_1 \phi_2 (n_1 + m n_2)$  が 0 に近いほど  $\Delta G_m$  は小さくなる. Flory によれば,  $\chi$  は最大臨界値  $\chi_c$  として, (1-8)で与えられる.

$$\chi_c = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{1}{\sqrt{m}}\right)^2 \quad (1-8)$$

m は無限代に大きいので,  $\chi_c = 0.5$  となる. 実験値としてしては  $0 < \chi_c < 0.55$  であり,  $0.5 < \chi_c < 0.55$  の範囲が溶解臨界値である.  $0.45 < \chi_c < 0.5$  の範囲で濡れにくいとか又は貧溶媒となる.  $0.34 < \chi_c < 0.45$  では良く濡れ, 良溶媒となる範囲である.  $\chi$  値は本来, 濡れや溶解に関するパラメーターであるが, 二種類の材料間の相互作用を示すパラメーターとして拡張して使用することは可能である. 接触という観点では  $0.5 < \chi_c < 0.55$  の範囲は材料間の表面の接触がないことになり, 0.5 nm 以上は離れていることになる.  $0.45 < \chi_c < 0.5$  の範囲では部分的に接触し, 部分的に分離している.  $0.34 < \chi_c < 0.45$  の範囲では大半の分子, 原子団および元素間が 0.5 nm の範囲内にあることに

なる。今、 $\chi$  値は  $\Delta G_m = \Delta H + T\Delta S$  であるならば、

$$\chi = \chi_H + \chi_S \quad (1-9)$$

である。 $\chi$  はエンタルピー項  $\chi_H$  とエントロピー項  $\chi_S$  から成る。ここで  $\chi_S = 1/Z(1 - 1/m)$ ,  $m$  は非常に大きいので、 $\chi_S$  は結局  $1/Z$  となり、格子配位数に関係し、およそ 0.34 (0.3 ~ 0.4 の平均値) となる。Hildebrand-Scatchard の正規溶液論から、異なる材料の溶解度パラメーター  $\delta_1, \delta_2$  を用いて、 $\chi_H = V_1/RT(\delta_1 - \delta_2)^2$  が得られ、 $\chi$  は(1-10)で与えられる。

$$\chi = 0.34 + \frac{V_1}{RT(\delta_1 - \delta_2)^2} \quad (1-10)$$

$\chi$  が 0.45 以下になるためには、 $\chi_H$  は 0.11 程度であることが要求される。もちろん  $\delta_1 = \delta_2$  では  $\chi_H$  はゼロとなり、材料間が接触したとき、ほとんどの表面分子鎖、原子団および元素間の界面距離は 0.5 nm の範囲にある事になる。接着剤接着において材料に接着剤が濡れるかどうかは材料が示す溶解度パラメーター ( $\delta_1, \delta_2$ ) のマッチングに依存する。表面分子鎖、原子団および元素間の界面距離が 0.5 nm の範囲にあることはこれらの間に分子間力が発生し、材料間の接着力の発現につながるため重要である。このように、異なる材料間の極性マッチングにおいて与えられている差は 0.11 と非常に少ないことが、接着剤接合において接着強度が材料の種類に依存する材料依存性が高い最大の理由である。材料依存性が高いことはものづくり設計において計画通りにもものづくりができない理由でもあり、接着技術の信頼性が失われている根拠でもある。接着技術が従来の接着剤接合に依存している限り、抜け出すことができないジレンマでもある。

以上のように接着の原点である完全な接触を実現するためには表面粗さを解消し

て、被着体に接着体が完全に濡れることが必要である。この目的を達成するためには被着体と接着体の極性マッチングが必要なことがわかる。しかし、その選択条件は決して広くないところに幾多の課題が存在する。接着剤接合においては許されうる極性マッチングの差を補う意味から、接触面積の増大を図る方法がとられてきた。接着剤を介在させて材料間の接触面積を増大させるために、材料の表面粗さを増加させ実質の表面積を増やす試みである。Fig. 1-11 は平均表面粗さと接着強度の関係を示したものである。平滑面から粗面へ移行するに従い、表面積増加傾向により接着強度は増加するが、その後最大値に達し減少する。減少する理由は不完全な濡れによる非接触部分の増大である。非接触部分の発生は単に接触面積が減じる効果だけでなく、応力集中による接着強度低減の効果としても働く。接着剤接合に使用される接着剤は接着前後で分子量や流動性が著しく変化する。接着前は完全な濡れにより接触面積を確保する目的で、分子量が低く流動性に富む材料を使用する。しかし、接着後は生成した界面を安定化させ保持させるために分子量を増加させ、流動

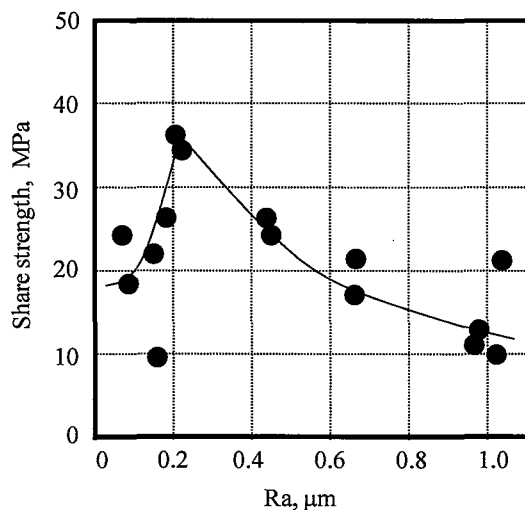


Fig. 1-11 Effects of average surface roughness(Ra) on shear adhesion strength. Adhesive layer: 12 $\mu\text{m}$

性を著しく制限する。界面の安定化は界面結合が発揮されるために界面の分子鎖、原子団および元素がそれぞれ0.5 nmの範囲内に存在することにより実現する。例えば、低分子エポキシ樹脂系接着剤を用いて金属同士を接着した場合、金属と低分子エポキシ樹脂が十分に良く濡れて、両者間に分子間力(接着力)が発揮される。しかしながら、両者間に接着力が存在するのに、金属同士を動かすと、動きに合わせて低分子エポキシ樹脂接着剤が流動するので接着強度はほとんど得られない。接着強度を得るためには低分子エポキシ樹脂系接着剤の分子量を増大させ、接着剤に強度を持たせる必要がある。すなわち、接着剤は接着過程で硬化反応により分子量の著しい増大が不可決となる。分子量の増大は濡れの段階で生成した界面結合を保持し、その状態を安定化するために必要となる。しかしながら、このとき接着剤の硬化により体積収縮を起こし、接着界面層に内部歪となって溜まり、マイナスの接着強度を生む。マイナスの接着強度は応力集中の場ともなり、避けなければならない重要因子の解決課題である。このようなとき、表面粗さはアンカー効果として働き、内部歪の溜りを分散させる効果を有する。

接着剤接合においては界面層の安定のため接着剤分子のエントロピー変化を極度に制限し、接着強度を発揮させる。この過程は接着強度発現のために重要であるが、同時に重大な課題を生む。接着剤の硬化反応は体積収縮により内部歪を発生させると同時に応力の伝達範囲を制限させる。接着剤相に応力が伝達されたとき、応力を担う範囲は接着剤の弾性変形の範囲であり、弾性変形の範囲は接着剤の弾性率に反比例して減少する。接着剤接合において接着剤層の寸法<sup>8)</sup>や厚さ<sup>8)</sup>(Fig. 1-12)が接着強度に強く依存する現象は応力の伝達範囲に原因があるためであり、接着剤接合特有の課題である。接着剤中の内部歪は応力集中をもたらし、接着強度を減少させるが、応力の伝達範囲の影響を強く受ける。弾性変形過程における応力伝達は内部応力を緩和しないため相乗的な接着強度の低下として作用する。

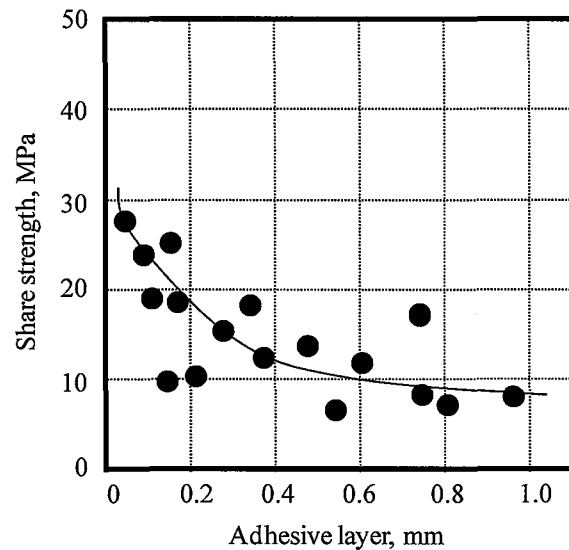


Fig. 1-12 Effects of adhesive layer on share adhesion strength. Ra: 0.02 $\mu$ m

弾性変形過程にある応力伝達は内部応力を緩和しないため、接着物の環境変化にも影響をもたらす。接着物の環境変化は材料間の線膨張係数の違いによっても起こる。弾性変形過程を越える環境変化は内部応力や伝達応力を緩和するが、界面の安定化を削ぎ、結果として膨れなどの問題を起こす。弾性変形過程を越えない環境変化は線膨張係数の変動による内部歪の発生により界面層の破壊を招く結果を生む。以上のように、均一材料における応力の伝達は Fig.1-13 に示されるように、せん断引張試験の場合においても接着界面に引張応力と圧縮応力<sup>8)</sup>が同時にかかることが知られている。このような接着界面における応力分布は接着剤がエネルギー弾性体であるためであるが、これを制御して均一化させることが重要である。この目的を達成するためには接着剤の物性や寸法のコントロールにより、応力集中を緩和させる方策が必要となる。一方、接着過程も応力分布を体積収縮により生むことは前述したが、接触を促進するプレス圧も応力分布<sup>8)</sup>を生む。Fig.1-18 は面圧と接着強度の関係を示しているが、最大値が存在することがわかる。面圧の増加により被着体と接着剤の接触面積が増加し、最大値を超えると面圧が内部応力となって接着界面に溜まるためである。

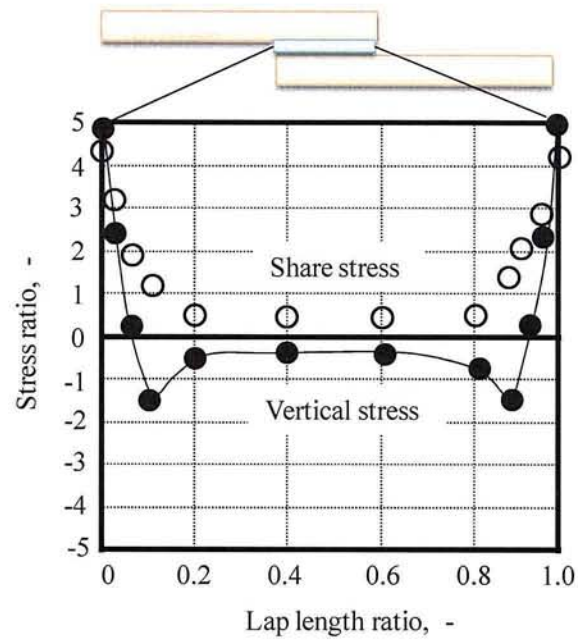


Fig. 1-13 Stress distribution in the share and Vertical stress of adherends.

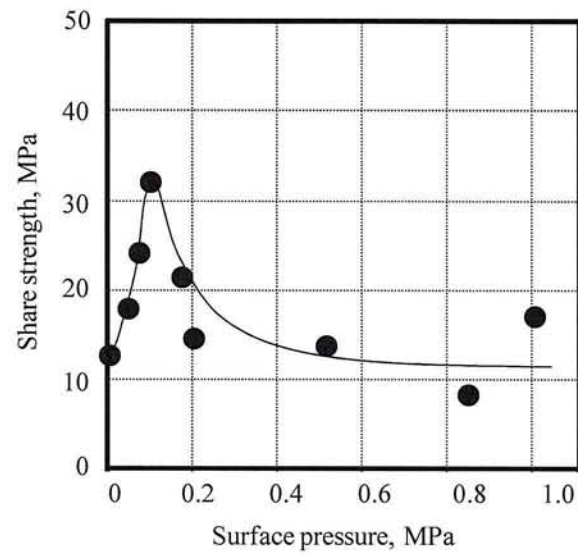


Fig. 1-14 Effects of Surface pressure on share adhesion strength.

## 1-4 分子接着技術

### 1-4-1 新しい接着技術の必要性

ものづくり生産過程における開発速度の律速過程はものどもの、または部材と部材をつなぐ基盤技術と金型の製造技術にあるといわれている。「失われた10年」や「死の谷」が起こった技術的理由は製品設計の実現速度、すなわちつなぐ基盤技術の完成度と金型製造速度にあると考えられる。ものどものをつなぐ基盤技術とは接着接合技術であるが、20世紀に発展した接着技術は分子間力の発現を接着強度の発生の根底に置いているため、材料が変化すると使用する接着剤も材料の表面特性に合わせて変化させる必要がある。このため、接着剤は材料に合わせて変化させる必要があり、設計段階で完成度の高い選定を行うことが困難になっている。

### 1-4-2 分子接着技術の原点

分子接着技術は金属、セラミックス、樹脂およびゴムなどの材料表面に必ず一次結合が生成する官能基を導入して、材料の種類に関係なく同一の手法で接着する技術である。分子接着技術において、接着体と被着体のどちらかが表面粗さを吸収できる場合(流動体接着)とどちらもそうでない場合(非流動体)に分類される。前者を流動体接着、後者を非流動体接着と呼ぶ。

高分子材料を中心とした有機材料が構造材料として強度を有することは高分子化合物の概念の確立に源を見出す。1920年中期ヨーロッパではハーマン・シュタウデンガーは天然ゴムやセルロースにおいて、小分子(天然ゴムやセルロースの繰返単位)が共有結合で連結した高分子量の高分子化合物であり、小分子が会合(分子間結合)したものではない唱え、「高分子」の概念をめぐる大論争が展開された。この論争は1930年前には決着が付き、シュタウデンガーの高分子共有結合説が高分子の概念として定着した。そして、1931年にはジュポン社のウオーレス・カロザース<sup>26)</sup>は当



時すでに既知の化学反応，すなわち有機カルボン酸と有機アミンから酸アミド結合を生成する反応を用いてアジピン酸とヘキサメチレンジアミンからナイロンの合成に成功し，低分子化合物から高分子量のナイロンが得られることを見出した．このように，共有結合で連結されることによって，高分子繊維が得られるわけであり，接着においても共有結合の生成は同じ意味を持つことになる．

### 1-4-3 接着理論の統一化と化学結合の生成の単純化

接着技術を使い易くするためには現在の接着理論を統一化し，その基本をなす界面結合の生成方法を単純化および一般化する必要がある．この課題を達成するためには接着において被着体と接着体が接触することが最も重要である．被着体と接着体間に化学結合を形成させて，保持することは被着体と接着体の接触を絶えず維持することになり，接着の原点に帰着する．そこで，SP 値が同じ材料と SP 値が異なる材料の界面ではどのようにになっているか，それぞれの分子間距離を比較してみることにする．圧力一定下の前者において，分子間距離は分子間力 (4.18~41.8 kJ/U の結合エネルギー) で結合しており，0.2~0.5 nm の範囲内にある．しかし，SP 値の十分に異なる材料では分子間力が 0.5 nm 以上にある．1 気圧下における分子間の結合距離は SP 値によって異なるが，高压になると分子間の結合距離は分子の性質の影響が減少し，圧力の影響を大きく受ける．換言すれば， $\Delta H$  は材料の性質によって決定されるとは考えず，材料の分子間の結合距離によって決まると考えるのである．すなわち，分子間の距離を 0.2~0.5 nm の範囲内に保つことができれば， $\Delta H \neq 0$  が必ず成立することになり，必ず接着する技術が確立できることになる．これまでは接着現象を被着体間との結合エネルギーで論じてきたが，ここでは観点を改めて接着現象を被着体と接着体間の結合距離で考えることを提案する．接着対象となる材料は高分子材料である樹脂とゴムである．これらの材料を化学結合により結ぶことができるの

であれば、接着対象を一定の距離内に置くことは可能である。すなわち、接着を実現するためには被着体と接着体間を化学結合で結ぶことによって材料間の結合距離を一定距離の範囲内に置くと、必ず  $\Delta G < 0$  が必ず保障されるので、接着は必ず達成されるわけである。被着体間の結合距離を一定の距離に保つ方法は多々存在するが、被着体間に化学反応を起こさせて両者間を化学結合で結ぶことの一点に集約して統一化する。被着体間を化学結合で結ぶという接着概念の基本的な考え方が統一されたならば、次にこれを実現するために、後述するようにトリアジンチオール基のような官能基を固体材料表面に導入する試薬とその方法の単純化が必要である。このような試薬は各種材料の固体表面と同じ方法で反応して多種の高反応性を高分子表面に高濃度で付与する化合物でなければならない。

このように固体材料間を結ぶ化合物を「分子接着剤」と呼ぶ。分子接着剤を用いて一方の固体材料表面がトリアジンチオール化合物を結合させると、他方の固体材料は接着過程でこれと反応する工夫さえすればよいので接着技術を単純化することが可能となる。

#### 1-4-4 流動体接着と非流動体接着

従来の接着接合技術において、接着体はメッキ液、溶融樹脂、未加硫ゴムおよび接着剤などのように接着時には必ず流動状態でなければならなかった。この理由は接着体と被着体の十分な接触という接着の原点にある。それらの接着体は接着の過程で流動状態に移行することにより、被着体の凹凸へと流れていき、固化することによりその接触状態を保持することが可能である。例えば、ポリエチレン同士は溶融すれば接着するが、溶融状態でなければ接着しない。

これまで、接着時に流動状態に移行しないものは接着体として使用されたことはない。これは非流動体が被着体の凹凸表面と接触してのその接触状態を保持できない

ため、接着体として使用できない。しかし、被着体と非流動体が圧力などにより接触している過程で、両者の界面で化学反応が起こり、化学結合が生成すると界面が安定化して接触状態を保持することが可能となる。これが非流動体接着ということになる。ここでいう非流動体接着とは材料に応力をかけると変形し、応力を除くと元に戻るものを接着体として使用した場合である。すなわち、厳密には材料の弾性限界内での接着であり、塑性流動などは流動体接着となる。材料の弾性限界内での接着は非流動体接着体と表面凹凸のある被着体が圧力下において接触して、表面凹凸間と非流動体が弾性限界内での歪で接触し、界面反応によって界面化学結合が生成して、その接触状態が保持される結果として発生する。

#### 1-4-5 分子接着技術の原理

固体材料間を化学結合で結ぶ化合物を「分子接着剤」<sup>27~31)</sup>と呼んでおり、分子中に互いに反応しない異なる二種類の官能基を有している。その中の一つである 6-(3-トリエトキシシリルプロピル)アミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジチオールモノナトリウム塩, TES(Fig. 1-15) はアルコキシシリル基とトリアジンジチオール基をもつ化合物である。この異種の官能基はそれぞれが反応しないが同種は反応するので、異種材料の接着に使用した場合、両者の界面で 1 もしくは 2 分子で界面に化学結合を形成することが可能である。従来の接着剤接合は材料依存性があるため種々の課題が発生する。材料依存性を消去するためにはすべての材料に分子接着剤を結合させることにより実現できる。分子接着剤が結合した材料は接着の観点からみればすべて同じ材料ということになる。分子接着は被着体の表面粗さが解消できる場合とそうでない場合に大別される。Fig. 1-16 は材料 A (金属, セラミックス, 樹脂およびゴムなど) に対して、材料 B を接着するとき、材料 B が材料 A の表面粗さを吸収できる場合の流動体分子接着を例示している。分子接着剤 TES を材料 A 表面に結合させるためには材料

A 表面にTESと反応する OH 基が必要である。金属やセラミックスの多くはもともと OH 基を有する。また、樹脂の一部はエポキシ樹脂やフェノール樹脂のように OH 基を有する。一部のセラミックスや多くの樹脂とゴムは元来 OH を持たないが、コロナ放電処理,<sup>32,33)</sup> プラズマ処理,<sup>34)</sup> およびUV照射処理<sup>35)</sup> により表面に OH 基を生成させることが可能となる。このように、固体材料の大半に対して表面に OH 基を導入することが可能であるから、材料 A 表面の OH 基とTESを反応させてトリアジンジチオール基を表面に化学的に結合させた固体材料を容易に得ることも可能である。トリアジンジチオール基表面含有材料 A は材料B(メッキ液<sup>23, 24)</sup>, 未加硫ゴムおよび熔融樹脂<sup>22)</sup>)などと接触させると、トリアジンジチオール基と材料Bと直接または材料 B に含有する添加剤(架橋剤, 架橋促進剤, 触媒など)の作用で間接的に材料B分子鎖と反応して、共有結合を生成する。結果として材料 A とBは界面で化学結合を介在して接着する。

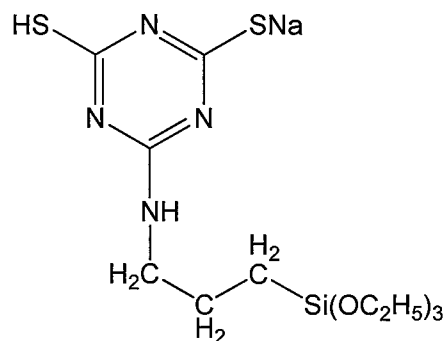


Fig. 1-15 Chemical structure of TES.

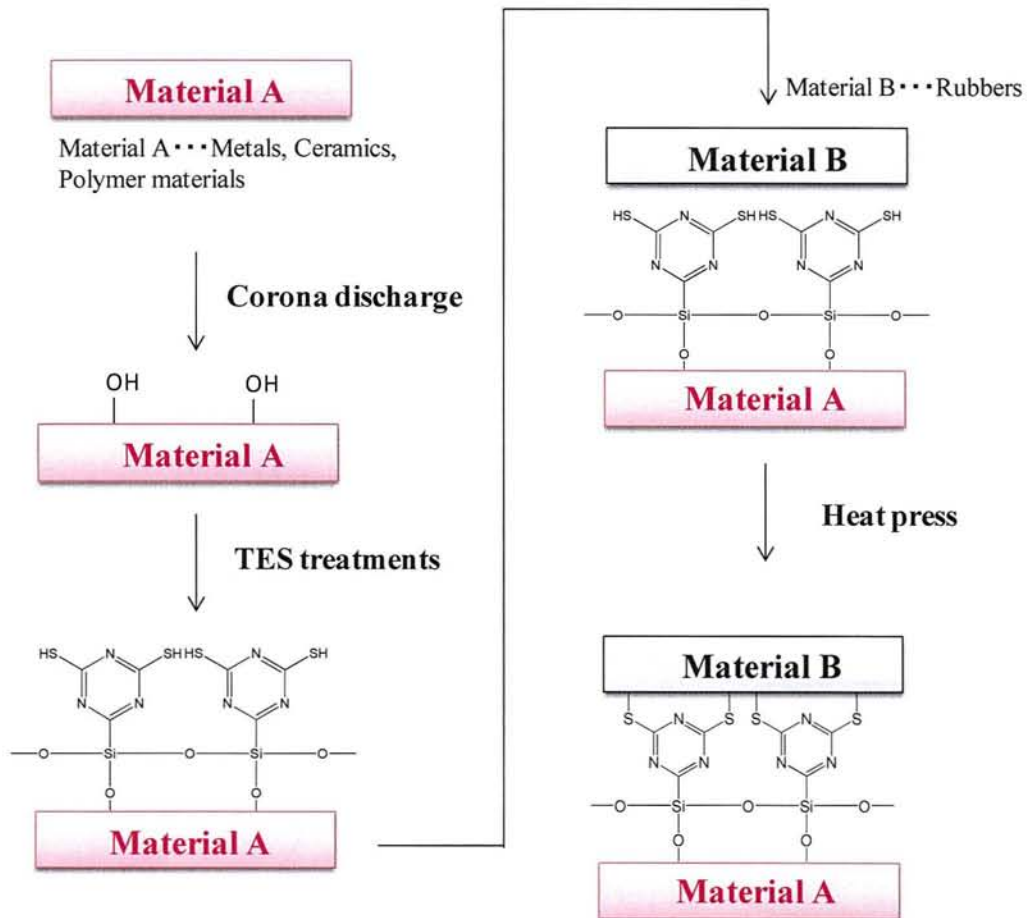


Fig. 1-16 Introduction of TES on materials by chemical bonding and formation of interfacial bonds between both materials.

一方、被着体の表面粗さが解消できない場合、すなわち被着体も接着体も流動しない材料のときの接着はFig. 1-17に示される。この場合には両者を接触させたとしても、真の接触箇所は2箇所以下であり、その接触面積も極端に少ない。接触面積が少ないので、両者の界面で化学結合が生成しても接着強度は非常に小さい。しかし、界面部分に接着剤を介在させて、トリアジンジチオール基が接着剤と反応すれば、材料 A と材料 B 間が接着剤を介在して化学結合で連結されることになる。この接着は材料 A と材料 B の種類が変化しても接着剤の種類と接着条件は全く同じであり、従来の接着剤接合における材料依存性が完全に消失して、確実性の高い接着が迅速に可能となる。分子接着では材料依存性をなくし、確実性の高い接着を迅速に実現

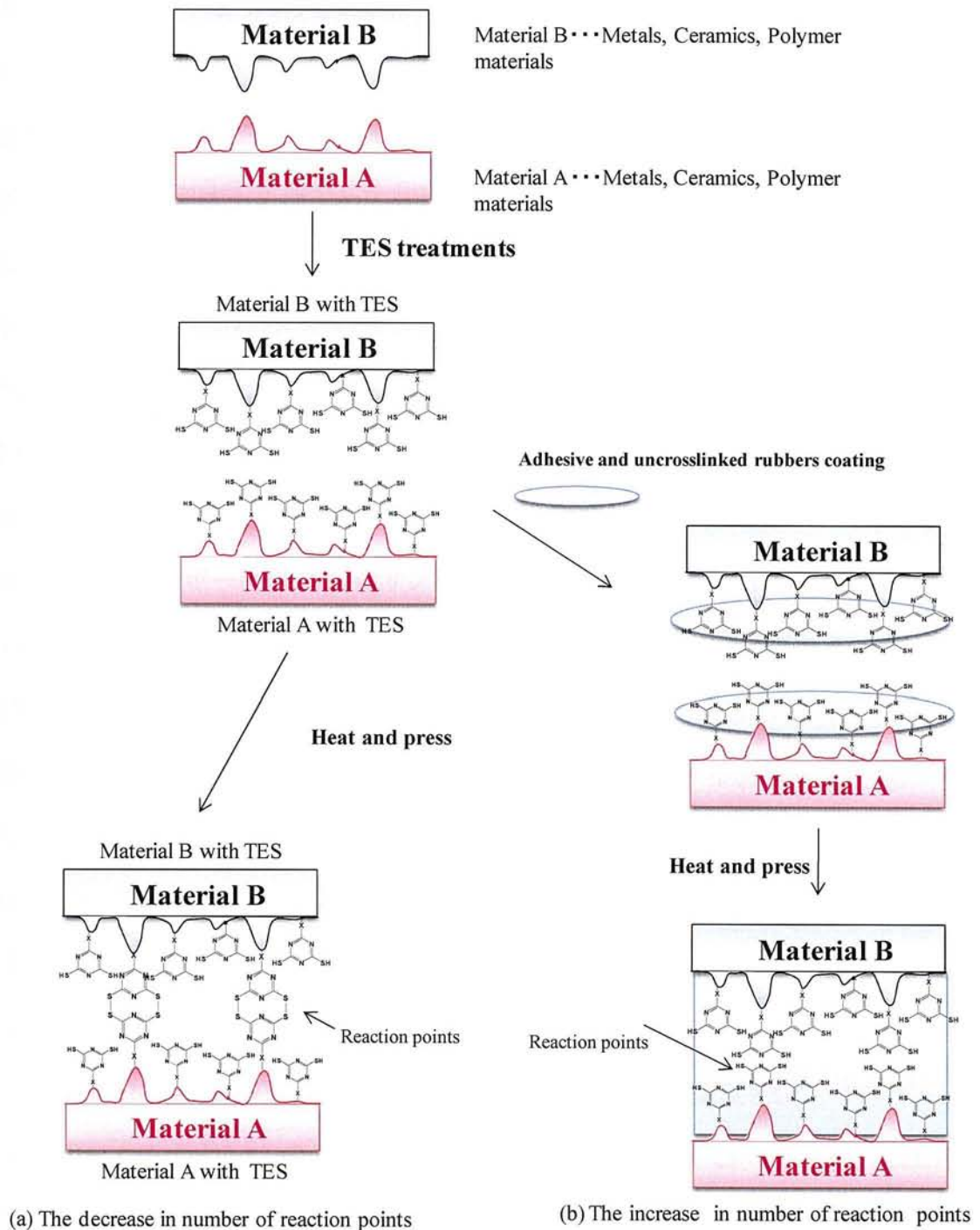


Fig. 1-17 Effects of surface roughness on reaction points.

して、製品の製造が設計どおりに行わせることが目的である。この目的のために、化学結合により接着する考え方を2工程2方式に簡素化した。2工程2方式の接着技術は接着力の低さや耐久性などの課題がどこの工程にあり、対処方法が容易に判断できることが特徴である。Fig. 1-17において、従来の接着剤は流動体であるため、接着剤の厚みの制御は不可能であり、接着剤のはみ出し(バリ)は避けられない。しかしながら、非流動体でもエントロピー弾性体を使用すれば、Fig. 1-22のようにそれ自身表面粗さを解消できないエネルギー弾性体の材料 A と B でも接着は可能である。これはエントロピー弾性体の弾性限界歪が大きく(50%以上)、材料 A と材料 B がエントロピー弾性体と界面反応により界面に化学結合を生成すれば、圧力により表面粗さを解消することが可能であるからである。エントロピー弾性体はそれ自身の強度が弱い、エネルギー弾性体間のサンドイッチ構造により化学結合で連結して存在するとき、エネルギー弾性体材料 A にかかる応力歪範囲が広がってエネルギー弾性体材料 B にかかるために、非常に強い構造材料となる。分子接着において、接着強度は化学結合の濃度に比例して増加するが、界面に存在する主鎖原子の数だけ化学結合が存在すれば材料そのものとなるが、界面の化学結合をこの濃度まで増加させることは非現実的である。どの程度存在すればどのくらいの強度となるかを知るとは製品設計上重要であるので以下に推算する。

今、加硫ゴムの架橋点濃度は  $10^{-4}$  mol/cm<sup>3</sup> 程度と仮定して、カーボン 50 部配合の場合 10~20 MPa(カーボン未配合:1~2 MPa)の範囲の強度をもつ。材料の主鎖原子団を CH<sub>2</sub> とすると、その厚さは  $2.5 \times 10^{-8}$  cm、面積は  $6.25 \times 10^{-16}$  cm<sup>2</sup> と仮定する。アボガドロ数が  $6 \times 10^{23}$ /mol であるから、加硫ゴムの表面層の架橋点(反応点)は  $(10^{-4} \text{ mol/cm}^3) \times (6 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}) = 6 \times 10^{-19} \text{ cm}^{-3}$  である。CH<sub>2</sub> の個数を  $1/(6.25 \times 10^{-16}) = 1.6 \times 10^{15}$  個、単位面積当たりの CH<sub>2</sub> の個数を  $1/2.5 \times 10^{-8} = 4 \times 10^7$ 、単位面積の層数を  $6 \times 10^{19} / 4 \times 10^7 = 1.2 \times 10^{12}/\text{cm}^2$  とすれば、単位面積当たりの架橋点

濃度は  $1.2 \times 10^{12} / 1.6 \times 10^{15} = 0.75 \times 10^{-3} = 0.075\%$  となる。この値は  $\text{CH}_2$  を球体としてみた場合、10,000 個からなる  $\text{CH}_2$  の層があり、上の層と 7.5 個 (反応点又は架橋点) が反応していれば、通常の加硫ゴム (10~20 MPa) 程度の強度が得られることを意味する。ちなみに、エポキシ樹脂の架橋点は  $10^{-3} \text{ mol/cm}^3$  オーダー、フェノール樹脂では  $10^{-2} \text{ mol/cm}^3$  オーダーである。

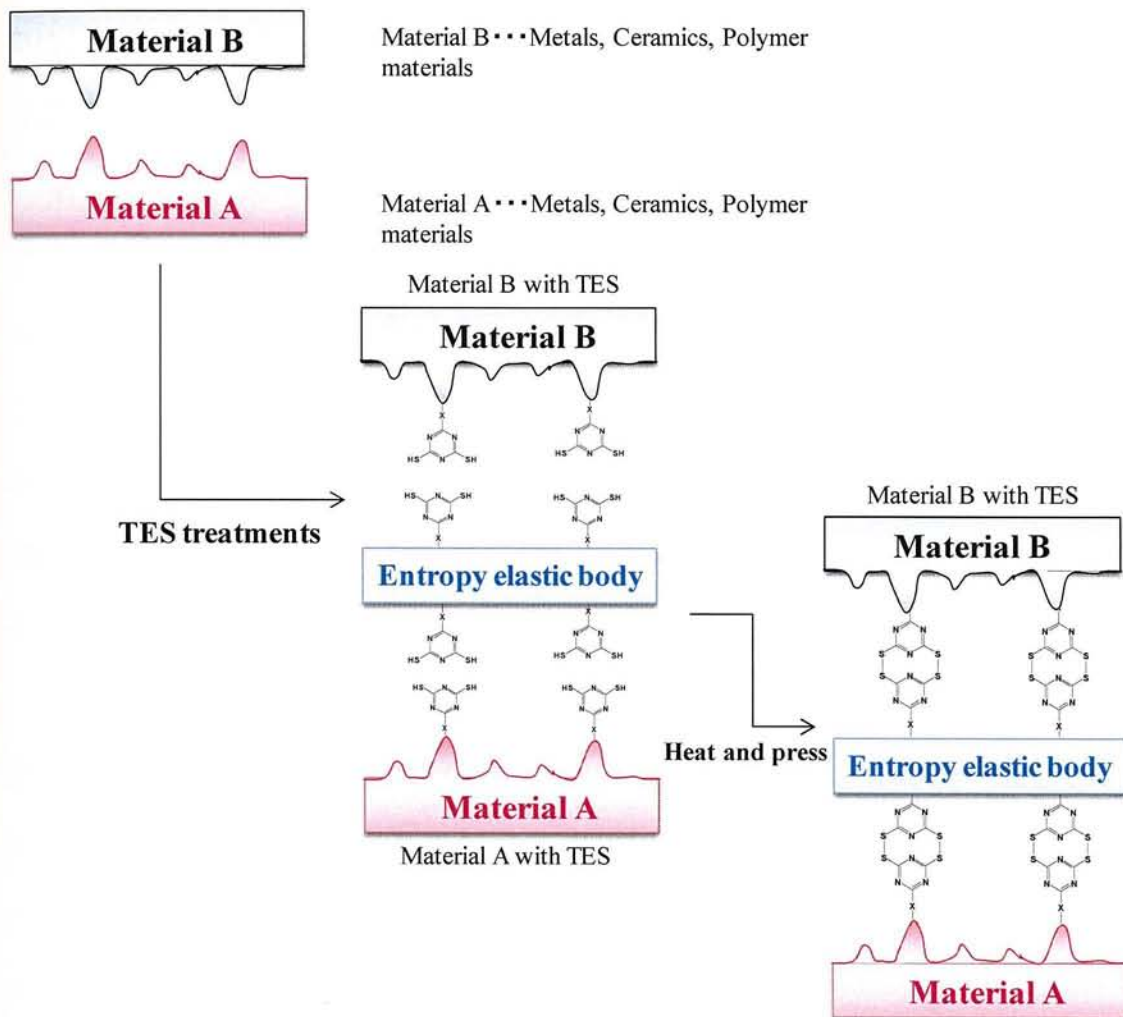


Fig. 1-18 Adhesion mechanism using entropy elastic bodies.



## 1-5 本論文の構成

本研究は分子接着技術の重要課題である材料依存性、樹脂材料に対する官能基の導入、官能基とゴム材料の反応などの解明である。

第一章においては、ものづくり設計思想の転換、20世紀末の経済停滞などについて述べ、接合技術の重要性と新しい接合技術の必要性について明らかにした。つづいて、従来の接合技術の特徴とその問題点について述べ、新たな接合技術の必要性について記した。最後に、新規接合技術である分子接着技術を流動体接着と非流動体接着の観点から記述した。

第二章では、様々な樹脂と含ハロゲンポリマーとの流動体接着に焦点をあて、分子接着技術の特性を明らかにすることを試みた。分子接着剤 6-(3-トリエトキシシリルプロピル)アミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジチオールモノナトリウム塩 (TES) を使用して、樹脂に対する TES の導入、TES と OH 基含有樹脂の反応、TES 結合樹脂と含ハロゲンゴムの接着、結合 TES 濃度とはく離強度の関係および破壊挙動、樹脂材料依存性とゴム材料依存性、接着強度と応力集中などについて明らかにした。

第三章では、樹脂としてポリアセタール (POM) を選択し、パーオキサイド架橋特性の異なるシリコーンゴム、エチレンプロピレンターポリマーおよびアクリロニトリルブタジエン共重合ゴムの流動体分子接着技術について界面反応の観点から考察し、パーオキサイド架橋における接着の課題を解明し、解決策を提示した。

第四章では、架橋シリコーンの非流動体架橋接着を研究するに先立ち、X線光電子分光装置(XPS)、原子間力顕微鏡(AFM)および接触角測定装置を用いて、コロナ放電エネルギーによる表面組成や形状の変化について研究した。さらに、コロナ放電処理からの経時変化による表面組成の変化について角度依存 X

線光電子分光装置(ARXPS)を用いて測定し、表面改質が接着に与える影響について考察した。

第五章では、コロナ放電処理した架橋シリコーンゴム同士の非流動体架橋接着を行い、コロナ放電処理後の経時変化に対する接着性ならびに耐久性について、第四章で得られた知見をもとに考察した。

第六章では、コロナ放電処理シリコーンゴムと各種樹脂(ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、エポキシ樹脂)との非流動体架橋接着の検討を行い、分子接着技術の材料依存性について明らかにした。また、樹脂へのOH基化技術として新規分子接着剤の開発を行い、接着評価を行った。接着物における耐溶剤試験、耐水試験、耐熱試験を行い、分子接着剤を用いた接着の耐久性における問題点、解決策を提示した。

第七章では、結論を述べ、本研究の総括を行った。

## 引用文献

- 1) 齊藤誠一郎: “大転換-日本経済 2007~2015 年”, PHP 研究所 (2006)
- 2) 宮崎義一: “複合不況ポストバブルの処方箋を求めて”, 中央公論社 (1992)
- 3) 村上 龍: “失われた 10 年を問う”, NHK 出版 (2000)
- 4) 岩田規久男: “失われた 10 年の真因は何か・エコノミックシリーズ”, 東洋経済新聞社(2003)
- 5) 小鷲正稔: 経済力創生研究, **2**, 45 (2006)
- 6) 児玉文雄, 柴田友厚, 玄場公規: “製品アーキテクチャーの進化論”, 白桃書房 (2002)
- 7) 柴田友厚: “モジュール製品間の統合は可能か—パソコン NC の成立過程の分析”, 日本経済新聞 (2007)
- 8) 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, 5 (2007)
- 9) 明誠企画(株)編: “先端接着接合技術, 第 1 版”, エヌジーテア (2000)
- 10) 日本ゴム協会編: “ゴム工業便覧, 第 4 版, 粘接着の科学”, 日本ゴム協会 (1994)
- 11) I. Skeist, “Handbook of Adhesives”, Third Edition, Van Nostrand Reinhold, New York (1990)
- 12) キッテル: “固体物理学入門(上)(下)” 第 5 版 宇野良清他訳, 丸善 (1990)
- 13) 南崎喜博, 小林金也: 接着, **48**, 211 (2004)
- 14) 南崎喜博, 田中良和, 小林金也: 日本接着学会誌, **40**, 282 (2004)
- 15) J. N. ISraelachvili: “分子間力と表面力” 近藤保, 大島広行訳
- 16) 日本化学会編, “化学便覧(基礎編□)”, 改定第4版, 丸善, 727 (1993)
- 17) H.Ji, P.-G. de Gennes: *Macromolecules*, **26**, 520 (1993)
- 18) T. Ogawa, T. Sato, S. Osawa: 日本接着学会誌, **41**, 4 (2005)

- 19) T. Ogawa ; *J. Appl. Polym. Sci.*, **44**, 1869 (1992)
- 20) A. T. Kinloch: “Adhesion and Adhesives”, Chapman and Hall, London (1987)
- 21) R. P. Wool: *Rubber Chem. Tech.*, **57**, 307 (1984)
- 22) D. J. Arrowmith: *Trans. Inst. Metal Finishing*, **48**, 88 (1970)
- 23) K. W. Allen; *Anal. Proc.*, **29**, 389 (1992)
- 24) L. P. Buchvalter ; “Polyimides, Fundamentals and Applications”, edited by H. K. Ghosh and K. L. Mittal, Marcel Dekker, 587 (1996)
- 25) 永田宏二: “接着剤と接着技術”, シーエムシー出版 (2007)
- 26) 牧 廣: “高分子の本質”, 地人書館, 78 (1977)
- 27) 森 邦夫: 未来材料, **6**, 52 (2006)
- 28) 森 邦夫: 日本接着学会誌, **43**, 242 (2007)
- 29) 高木和久, 平原英俊, 森克仁, 成田榮一, 大石好行, 森 邦夫: 日本ゴム協会, **81**, 8 (2008)
- 30) 阿部四郎, 工藤孝廣, 大石好行, 森 邦夫: 高分子論文集, **65**, 283 (2008)
- 31) 森 邦夫, 阿部四郎: 表面技術, **59**, 299 (2008)
- 32) Ogawa, T.: *Nippon Secchaku Gakkaishi*, **36**, 126 (2000)
- 33) M. Angipudi, V.: Tirrel, M.; *Langmuir*, **11**, 19 (1995)
- 34) L. Perrone: *Plastic Eng.* **16**, 51 (1980)
- 35) 角田光雄, 小石真澄: 工業材料, **29**, 124 (1981)

## 第2章 エピクロロヒドリンゴムと樹脂の流動体架橋接着

### 2-1 緒言

ものともを繋ぐ技術は接着接合技術であり、加工と組立工程において欠かすことのできない要素技術の一つである。従来の接着接合技術は主に高分子接着剤を利用したものであり、使用目的、実用環境や被着体の種類により様々な接着剤が存在している。<sup>1-3)</sup> 使用する者はこの多種多様な接着剤の中から、接合条件に見合う最適な接着剤を選定しなければならず、この作業には豊富な経験と多大なる労力が必要となっている。<sup>2)</sup> 接着剤の選定を妨げている原因の大部分を占めるのが、接着剤の材料依存性であると考えられる。すなわち、被着体を変えれば接着剤を変えなければならないという問題である。これは接着力の発現が主に分子間力などの二次結合<sup>1-3)</sup>によるためであり、<sup>1)</sup> 被着体に対して極性の近い接着剤の選定が必要となるからである。しかし、接着複合体(接着剤と被着体の接合物)の用途、使用環境や耐久性を考慮したときに、被着体の極性に符合した接着剤を適用することは困難であり、材料依存性の高さは使用する者の頭を悩ませているのが現状である。<sup>2)</sup>

著者らが提案する接着技術は材料依存性の問題に積極的にアプローチした接着接合技術である。<sup>4-7)</sup> これはまず、いかなる材料表面に同一の官能基を導入し、そこに互いに反応しない異なる二種類の官能基をもつ化合物である分子接着剤と化学結合させる。これにより、材料が元々有していた表面特性を分子接着剤結合表面の特性へと変えることが可能となり、材料依存性の問題が極端に軽減される。この分子接着技術は、材料依存性の問題が軽減され、かつ化学結合で異種材料を結ぶことで耐久性の面でも優位性があると考えられ、加工ならびに組立技術の観点から見ても有効

な接着接合技術であるといえる。

分子接着技術<sup>2~5)</sup>の特性を明らかにする上で最も重要なことは接着技術に起因する因子の解明である。第1章で述べたように、分子接着理論は(1)材料AとTESの反応、(2)TESと材料Bの反応に集約される。一度に両方を検証するのではなく、(1)と(2)をわけて、それぞれを独立に検証することで、接着にかかわる様々な不確定因子を減らすことができる。これは分子接着理論の最大の特徴ともいえる。

そこで第2章では、(1)に焦点をあて、エピクロロヒドリンゴム(以下、GECO)とポリアミド6(以下、PA6)の接着検討を行った。GECOについては、クロロメチル基とチオール基が反応することがこれまでの研究<sup>8)</sup>で明らかにされているため、樹脂とTESの反応のみを考えればよく、(1)を解明するうえで最適であると考えられる。樹脂には元来、OH基を含有しているものと、そうでないものが存在するが、後者のほうが圧倒的に多い。ポリアミド6はその後者に属し、また加硫接着の加工条件に耐えうる耐熱性を有することが分子接着技術における初期検討として選択した理由である。そこで、PA6にコロナ放電を照射することにより、OH基の生成を確認し、TESとの反応性を明らかにした。さらには、TESの処理条件を種々変えることで、PA6に対するTESの結合濃度を制御し、はく離挙動にどのような影響をもたらすかについて解明した。これは様々な材料に展開した際に、材料によりTESの反応量が異なることが想定されるため、接着強度を向上させるための指針になると考えられる。さらには、様々な樹脂へと展開してゆき、接着およびはく離の発現要因が何に起因しているのかについて明らかにした。TES結合量が少ない樹脂については、TES反応量を増加させるOH基増幅法の検討も行った。

## 2-2 実験

### 2-2-1 材料および試薬

ポリアミド6 (PA6, 宇部興産(株)製), ポリエチレン (PE, コクゴ), エポキシ樹脂 (FR-4, 大昌電子製), ポリイミド (PI, カプトン 200EN) を成形したものを, シリコンウエハーは単結晶シリコン [(100), Nタイプ 1~20  $\Omega\text{cm}$ ] のものをそれぞれ使用した. エピクロロヒドリンゴム (GECO, 日本ゼオン(株)製, ゼクロン 3100) は市販品を購入した. ゼクロン 3100 はエピクロロヒドリン単位 66 モル%, エチレンオキサイド単位 28 モル%, およびアリルグリンジルエーテル単位 6 モル% から構成されている. 架橋剤, 1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6-トリチオール (TT) と分子接着剤, 6-(3-トリエトキシシリルプロピル)アミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジチオール-モノナトリウム塩 (TES) は(株)いおう化学研究所より恵与された. また, OH 基増幅剤としてポリジエトキシシロキサン (PDES,  $n=4\sim 8$ ) は Gelest 社から購入したものを使用した. その他, FEF カーボンブラックやステアリン酸は市販品をそのまま使用した.

### 2-2-2 シリコンウエハーおよび樹脂の表面改質

#### (1) シリコンウエハーの表面改質

シリコンウエハーをアセトンにて洗浄したのち, 低圧水銀ランプにより 20 min 間照射し, 表面の汚染炭素を除去した.

#### (2) 樹脂の表面改質

樹脂の OH 基化技術として, コロナ放電を用いた. まず, それぞれの樹脂をエタノールもしくはアセトン超音波洗浄 (10 min) した後, コロナ放電処理装置 (信光電気計装

株製コロナマスターPS-1M)を用いて、放電電圧 12 kV(放電電力 34 W)、周波数 14.7 kHz、電極間距離 2 mm(樹脂との距離 1 mm)、走査速度 25 mm/s、放電環境 25°C、30 RH%の条件下で放電処理した。放電電圧ならびに放電電力については高圧プローブより測定した(Table 2-1)。

Table 2-1 Corona discharge energy

Voltage, kV	Cycle, time	Power, W	Energy, kJ/m <sup>2</sup>
12	1	34	14
	2	72	27
	3	102	41
	6	204	82
	10	340	136
	20	720	272

### 2-2-3 樹脂およびシリコンウエハーへの TES 処理

#### (1) シリコンウエハーへの TES 処理

UV 照射により汚染炭素を除去したシリコンウエハーに 2 mmol /L-TES 溶液(Ethanol 95%/H<sub>2</sub>O 5%)に 12 hr 浸漬させた。その後、エタノールによる超音波洗浄を 10 min 行った。表面モルホルジーの観察には AFM を、表面組成比の分析については XPS をそれぞれ用いた。

#### (2) 樹脂への TES 処理<sup>9)</sup>

コロナ処理した樹脂を 0.1~3.0 mmol /L の TES 溶液(Ethanol 95%/H<sub>2</sub>O 5%)に 0.5



から10 min 浸せきし、20°Cから180°Cで1から20 min 熱処理を行った。エタノール超音波洗浄後のTES処理した樹脂をXPS用測定および接着用の試料とした。

### (3) OH基増幅法の検討

0.1 wt%PDES 溶液(EtOH95%/H<sub>2</sub>O5%), 0.1 wt%TES/0.1 wt%PDES 溶液(Ethanol 95%/ H<sub>2</sub>O 5%), 0.5 wt%TES/0.1 wt%PDES 溶液(Ethanol 95%/ H<sub>2</sub>O 5%)を調製し、コロナ放電処理した樹脂に5 min 間浸せきさせた。その後、120°C, 10 min 間熱処理を行い、エタノール超音波洗浄を行った。このTES結合PA6をXPS用測定および接着用の試料とした。

### 2-2-4 GECO 配合と架橋接着

GECO 配合については、GECO 100 phr, FEF カーボンブラック 40 phr およびステアリン酸 1 phr のマスターバッチ 141 phr に TT 0.6 phr および酸化マグネシウム 3 phr を2本ロール上で混合して、架橋接着用のGECOとした。配合したGECOとTES処理を施した樹脂を貼り合わせて金型に入れ、160°C, 20 min, 400 kgf/cm<sup>2</sup>で加圧加熱を行い、GECO/樹脂の接着試料を作製した。PEおよびPPについては120°C, 120 min, 400 kgf/cm<sup>2</sup>で加硫接着を行った。

### 2-2-5 測定と分析

樹脂表面の水に対する接触角の測定はエルマ光学(株)製接触角測定装置 G-1 を用いて、1 mmφ の水滴(蒸留水)で測定した。平均表面粗さ(Ra)の測定には原子間力顕微鏡(AFM,Digital instruments(株)製 Nanoscope III)を用い、走査速度 1.0 kHz, 走

査面積  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$  の条件で行った。樹脂の表面組成や官能基分析にはX線光電子分光装置(XPS, ULVACPHI(株)製 PERKIN ELMER PHI 5600 ESCA SYSTEM)を使用し、X線源  $\text{AlK}\alpha$ 、光電子放出角度  $45^\circ$ 、帯電補正基準  $\text{C1s}=284.6 \text{ eV}$ 、分析面積  $1000 \times 1000 \mu\text{m}$ 、真空度  $3.0 \times 10^{-8} \text{ torr}$  の条件で測定した。PA6 表面上の TES 結合濃度は XPS で検出された硫黄原子濃度%を炭素の原子濃度%で規格化した  $\text{S}_{2p} / 2\text{C}_{1s}$  で表記した。はく離強度 (JIS K6854-4, 1994 改定) の測定については、接着試料に  $1 \text{ cm}$  幅の切れ目を入れて、(株)島津製作所製オートグラフ S-100 を用い、 $90^\circ$  はく離試験法により垂直方向に  $50 \text{ mm/min}$  の速度で測定した。また、PA6-GECO 接着物の膨潤試験については、テトラヒドロフラン (THF) 溶媒に浸漬させ、72 時間後にニッパーなどの工具を用いて引きはがし、目視ではく離状況を確認した。

## 2-3 結果および考察

### 2-3-1 シリコンウエハーと TES の反応

アルキルチオール溶液中に Au を浸漬するとチオールが Au と反応し、自己組織化単分子膜 (以下, SAM) が形成されることはよく知られている<sup>10-18)</sup>。SAM の二次元的な規則構造は主としてこのアルキル鎖間のファンデルワールス力によって決まるとされており、一般にアルキル鎖の炭素数がある程度以上多い場合に、安定・高密度・高配向な膜が形成されるといわれている<sup>10-18)</sup>。TES の場合、アルキル鎖が短く、トリアジン骨格を有するため、SAM の形成が困難であると予想されるが、TES の表面上でのモルフロジーについては非常に興味深い。

UV 洗浄したシリコンウエハーを TES 溶液に浸漬し、洗浄後の表面を XPS で分析した。Table 2-2 に示す。TES 処理後においては窒素原子が検出され、シリコン表面上

に TES が反応していることがわかる。

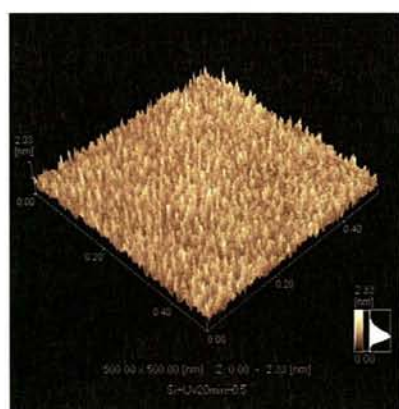
Table2-2 Atomic concentration on the Silicone surface after TES treatment.

TES treatments	Atomic concentration, %				
	C	N	O	Si	S
Before	13.5	0	41.3	45.2	0
After	16.3	2.4	38.6	42.4	0.3

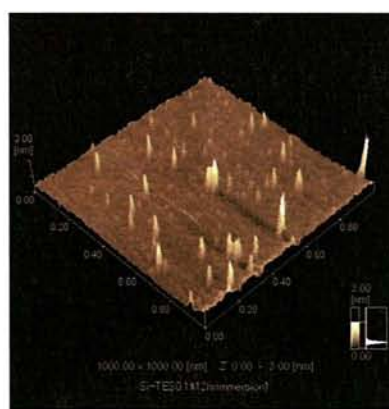
つづいて、Fig.2-1 に AFM の測定結果を示す。TES 未処理については、非常に細かい針状の密度の高い均一な突起が密集しているのが確認されるが、これはシリコン表面が非常に平坦であり、S/N 比が低く、ノイズの影響が表れているためである。これに対して、TES 処理した場合には、密度の低い不均一な突起状が点在していることが明らかとなった。このときの突起物の高さはおよそ 1.5~2 nm であり、TES の分子長から考えて、およそ 1.5~2 個分の大きさに対応している。また、突起物の幅は 10~20 nm 程度であり、TES の凝集が示唆される。なお、未処理で見られたようなノイズに対応する細かい針状のものが消えたのは TES 処理により凹凸が形成され、S/N 比としては向上したためである。また、TES が実際に突起しているのではなく、観察範囲に対して最高の高さを基準にしているため、高さ方向が強調されていると考えられる。

光電子の取り出し角度(Take off angle: TOA)が 45°の場合、シリコン表面から 5.5 nm の深さを分析していることとなる。TES の分子長は 1 nm であるので、シリコンウエ

ハー上に1層のTES膜が形成されたとすると、N原子濃度%は3.6%となり、シリコンウェハー上でTESは点在していることを意味している。この結果はTES処理後のAFM像の結果と一致している。以上のように、TESはいくつかの凝集体となって点在しているが、その凝集体はTESの1層ないし2層程度で構成されていることが明らかとなった。



(a) Before TES treatments



(b) After TES treatments

Fig. 2-2 AFM images of Silicone surface after TES treatment; (a) Before TES treatments, (b) After TES treatments.

### 2-3-2 PA6/GECO の架橋接着

#### (1) コロナ放電によるPA6の表面改質

PA6は元来OH基を含有していないので、コロナ放電によりPA6表面のOH基化を行った。コロナ放電処理後のPA6表面の接触角をFig. 2-3に示す。放電エネルギー13.6 kJ/m<sup>2</sup>で38°程度まで減少していることから、表面エネルギーが大幅に上昇し、極性基の導入が予想される。また、放電エネルギーによる効果は低く、136 kJ/m<sup>2</sup>で放電処理を行っても接触角は34°であった。つづいて、XPSによる原子濃度%、C<sub>1s</sub>

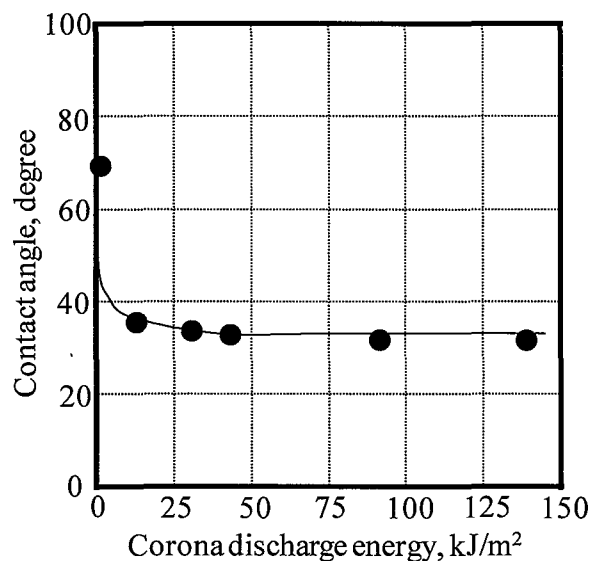


Fig. 2-3 Contact angles of water on the PA6 surface after the corona discharge.

成分の官能基およびその存在量を Table 2-3 に示す. XPS による分析より酸素原子濃度%が増加していることから, PA6 表面に酸素に由来する官能基が新たに導入されたと判断した.  $C_{1s}$  の波形を官能基別に分離処理を行うと, コロナ処理後には  $C=O$  基が 1.8% 増加し, 新しく  $OH$  基ならびに  $COOH$  基がそれぞれ, 4.4%, 2.6% 生成していることが明らかとなった. 一方, Fig. 2-4 からわかるように  $O_{1s}$  成分の波形においても, コロナ処理後には  $C-O$  由来のピーク(532.2 eV)が発現し,  $OH$  基または  $COOH$  基の生成を裏付ける結果となっている.  $C=O$  基の増加や  $COOH$  基の生成は  $OH$  基の酸化が進行したためと考えられる.

Table 2-3 Atomic concentration and C1s component concentration in the XPS analysis of PA6 after the corona discharge treatment

Corona	Atomic concentration, %			C1s component concentration, %				
	C	N	O	C-C/C-H (284.6eV)	C-NH (285.6eV)	C-OH (286.2eV)	C(=O)- NH (287.6eV)	O=C-O (288.6eV)
Before	76.6	12.1	11.4	63.8	20.6	0.0	15.6	0.0
After	69.8	12.5	17.7	57.3	18.7	4.4	17.4	2.6

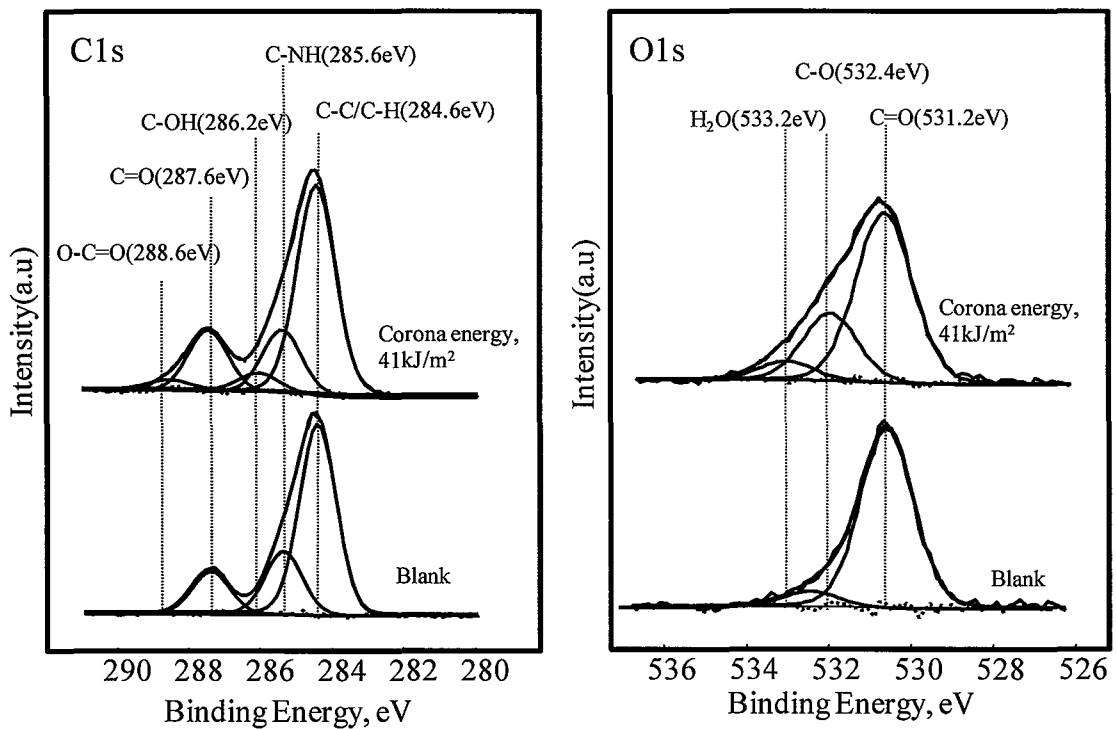


Fig. 2-4 Results of C1s and O1s curve-fitting after corona discharge treatment; Left : C1s curve-fitting, Right: O1s curve-fitting.

(2) PA6 基板への TES 処理

コロナ処理後の OH 基化 PA6 を TES 溶液に浸せきさせ、120°C で 10 min 間熱処理した際の PA6 表面の原子濃度%ならびに接触角を Table 2-4 に示す。TES 処理後の PA6 表面の水に対する接触角は 67° に増大し、ケイ素原子と硫黄原子が新たに検出された。このことから、PA6 表面上に TES が存在していると判断した。続いて、TES 処理前後の PA6 と GECO の加硫接着を行った。その結果 (Table 2-5)、未処理については 0.1 kN/m で界面はく離したのに対し、TES 処理した場合には 8.0 kN/m でゴム破断した。以上のことから、PA6 表面上の TES が溶液に浸せきさせ、熱処理すると、TES は PA6 表面上の OH 基と脱水反応を起こして接着することが明らかとなった。

Table 2-4 Atomic concentration in the XPS analysis of PA6 treated with TES after corona discharge treatment

TES treatments	Atomic concentration, %					Contact angle, degree
	C	N	O	Si	S	
Before	69.8	12.5	17.7	0.0	0.0	34
After	66.2	14.8	14.1	2.2	2.7	67

Table 2-5 Peel strength of PA6/GECO before and after TES treatments

TES treatment	Peel strength, kN/m	Coverage, %
Before	0.1	0
After	8.0	100

## (3) TES とエピクロロヒドリンゴムの反応

本項では界面結合の生成量とはく離強度の関係を明らかにするために、GECO/PA6の架橋接着に焦点を当てた。これは GECO の架橋剤として、ジチオールトリアジニル基を有する化合物が架橋鎖<sup>8)</sup>の形成に有効であることが確かめられており、PA6の界面結合の生成量とはく離強度に直結していると考えたからである。そこで、TESをGECOに配合した場合の架橋特性について調べた。架橋剤としてTT、TESをそれぞれ1~3 phr ずつ配合した場合のキュラストメータの測定結果をTable 2-6に示す。TTと同様にTESについても加硫曲線のトルクの上昇が認められた。これはTESのジチオールトリアジニル基はTTと同様にGECOのクロメチル基と反応してチオエーテル結合による化学結合を生成していると考えられる(Fig. 2-5)。両者の反応速度については、(2-1)式により、

$$\log[M_{90}] - \log[M_{10}] = \frac{kt}{2.303} \quad (2-1)$$

$k$ : 加硫速度定数

$M_{90}$ : 最大トルク値に対して90%トルク値

$M_{10}$ : 最大トルク値に対して10%トルク値

$t$ :  $t_{90} - t_{10}$  ( $M_{90}$ の時間  $t_{90}$  および  $M_{10}$ の時間  $t_{10}$ )

となる。TT、TESの架橋速度定数  $k$  はそれぞれ、0.06、0.13であり、TESの加硫速度が大きい。これはTESのチオール基の酸解離定数  $pK_{a1}$  は5.5付近であるのに対し、TTのそれは6.5であり、クロロエチルに対する反応性が前者の方が高いためである。したがって、界面のチオエーテル化反応は架橋反応より早い<sup>8)</sup>といえる。

つづいて、PA6/GECO 接着物の接着性を調べるために、膨潤試験を行った。その



結果を Fig. 2-6 に示す. TES 未処理は界面はく離したのに対し, TES 処理した接着物は GECO 側が膨潤するものの, ゴムの引き剥がしを行っても PA6 表面から GECO のはく離は見られなかった. THF の SP 値は 9.5 であり, GECO(SP 値は 9.1)に対して良溶媒である. THF に浸漬すると GECO のポリマーの場合は, 分子間力を失い, 分子鎖がほぐれて溶解するが, 架橋した GECO の場合は分子鎖が共有結合しているため膨潤するにとどまる. 膨潤平衡後においても TES 処理した接着物の界面が強固に結合していることは GECO と TES の結合はもとより, PA6 と TES の結合においても共有結合であることを意味している. 以上のことから, TES のアルコキシ基と PA6 表面上の OH 基が脱水縮合し, さらに PA6 表面上の TES のチオール基が GECO のクロロメチル基への求核置換反応により界面結合が形成されることが明らかとなった.

Table 2-6 Curing properties of GECO compounded with TES and TT

Compounds		Curing propeteis			
Curing agent	phr	M10	M90	tc10	tc90
TES	1	0.5	1.1	0.4	6.1
	2	0.6	2.0	0.4	8.6
	3	0.7	2.8	0.4	9.8
TT	1	0.4	2.2	2.8	29.4
	2	0.5	2.5	3.4	32.3
	3	0.4	2.7	3.2	31.5

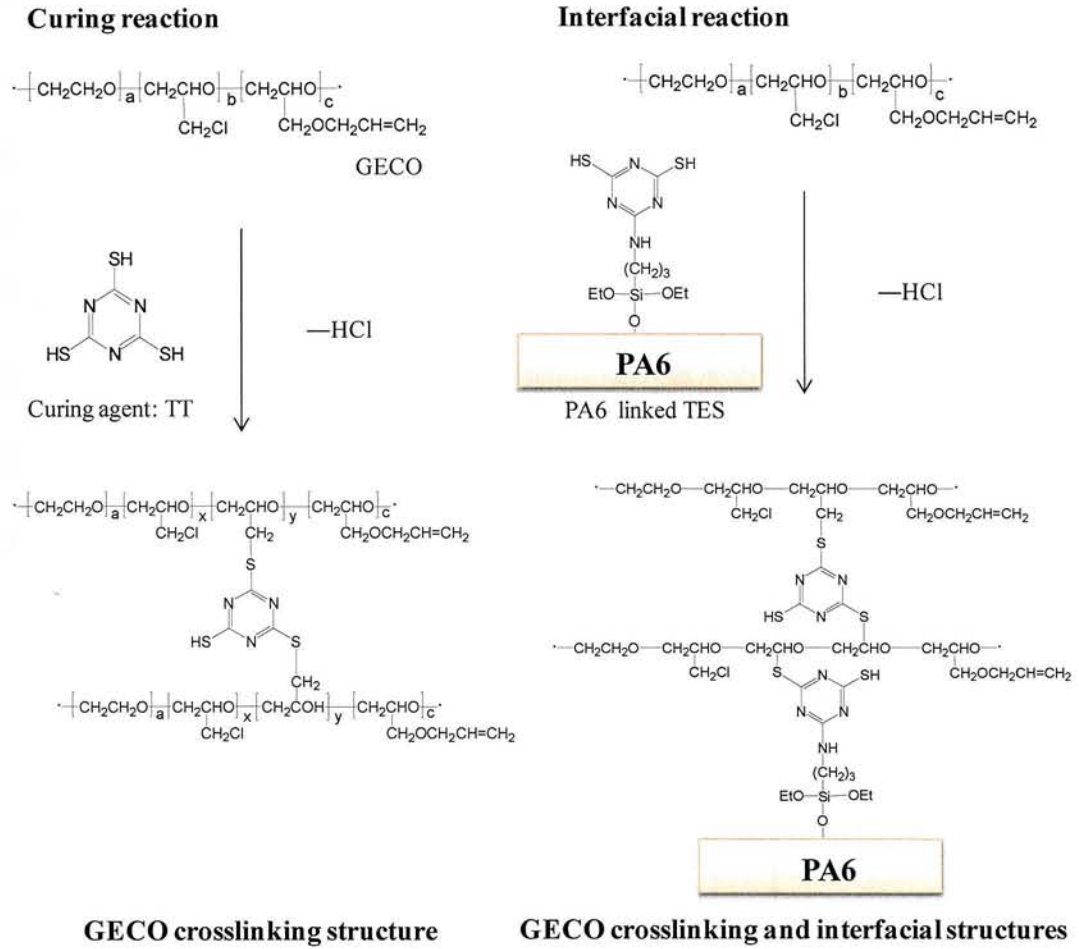


Fig. 2-5 Curing and interfacial reactions in the adhesion between PA6 and GECO during curing.

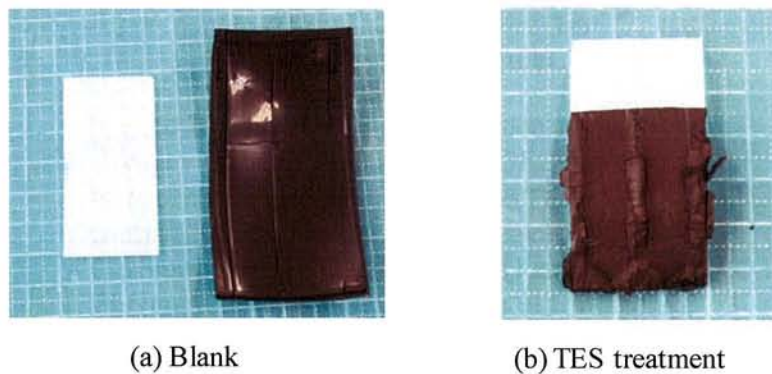


Fig.2-6 Photographs of GECO/PA6 adherends after THF immersion; (a) blank, (b) TES treatment. Immersion time: 72 hr

(4) はく離強度に及ぼす諸因子の影響

PA6表面上のTESの存在により、PA6/GECO接着物が強固に接着していることから、PA6表面上のTES濃度に依存して接着物のはく離強度が変化することが予想される。そこで、PA6表面上のTES結合濃度とGECO/PA6接着物のはく離強度の関係について調べた。TES溶液濃度とはく離強度またはTES結合濃度の関係をFig. 2-7に示す。はく離強度はTES溶液濃度とともに増加し、ある濃度で一定値に達する。TES溶液濃度とPA6表面上のTES結合濃度についても同様の結果となっている。これはPA6表面上のTES結合濃度が接着物のはく離強度に反映されることを示す。このように、

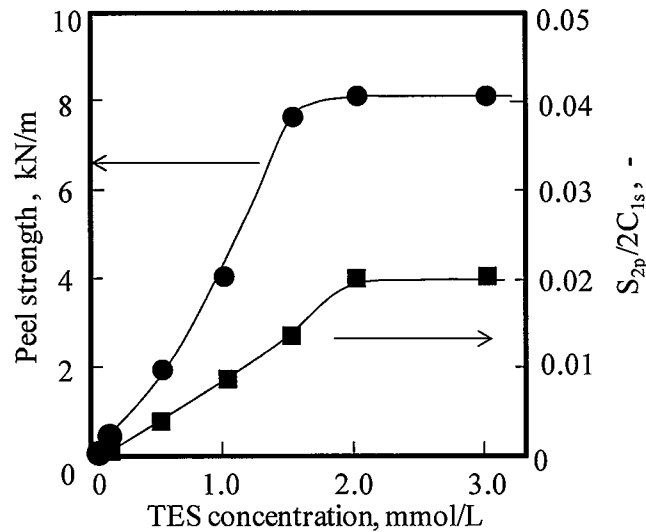


Fig. 2-7 Effects of TES concentration on peel strength in the adhesion between GECO and PA6, using molecular adhesive, and TES content ( $S_{2p}/2C_{1s}$ ) linked on the surface of PA6.  
 Corona discharge: 12 kV, 3 times (41 kJ/m<sup>2</sup>)  
 TES conc. : 0 ~ 3 mmol/L  
 Immersion conditions: 25°C, 5 min  
 Heating conditions: 120°C, 10 min  
 Adhesion conditions: 160°C, 20 min, 400 kgf/m<sup>2</sup>

PA6 表面と結合した TES は接着過程で GECO と反応して界面に化学結合を生成し、接着にいたる。言い換えれば、この過程で生成した界面の化学結合の生成量がはく離強度に反映されていることになる。一方、はく離強度が一定となる TES 濃度と TES 結合量が一定となる TES 濃度が異なり、これは界面結合がゴム網目鎖強度を上回っていることを意味する。Fig. 2-8 に TES 溶液への PA6 の浸せき時間とはく離強度の関係を示す。浸漬時間は短時間であっても熱処理を行うと凝集破壊が起こることが明らかになった。後述するが、浸せき後 PA6 を 20 °C、10 min で保持した際には界面破壊であったことから、浸せきの役割は PA6 表面上の OH 基と TES のアルコキシ基の反応

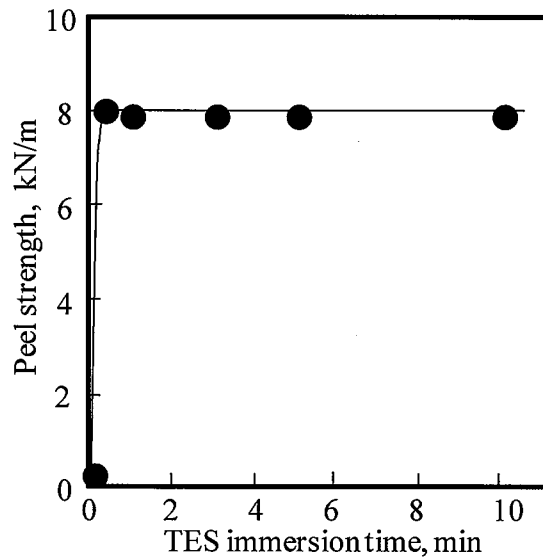


Fig. 2-8 Effects of TES immersion time on peel strength in adhesion between GECO and PA6, using molecular adhesive, TES.  
 Corona discharge: 12 kV, 3 times(41 kJ/m<sup>2</sup>)  
 TES conc. : 2 mmol/L  
 Immersion conditions: 25°C, 0.1 ~ 10 min  
 Heating conditions: 120°C, 10 min  
 Adhesion conditions: 160°C, 20 min, 400 kgf/m<sup>2</sup>

ではなく、PA6 表面への TES の吸着であるといえる。TES 浸せき後の加熱温度とはく離強度の関係を Fig.2-9 に示す。はく離強度は 20℃で保持した場合は低いものの、加熱温度、すなわち反応温度の上昇とともに徐々に大きくなり、100℃～120℃の温度範囲で急激に増大し、凝集破壊にいたった。はく離強度と加熱温度の関係は TES 結合濃度と加熱温度のそれに符合していることから、加熱温度の上昇に伴うはく離強度の増大は TES 結合濃度が増加して、界面における化学結合濃度が増えた結果であると結論づけることができる。

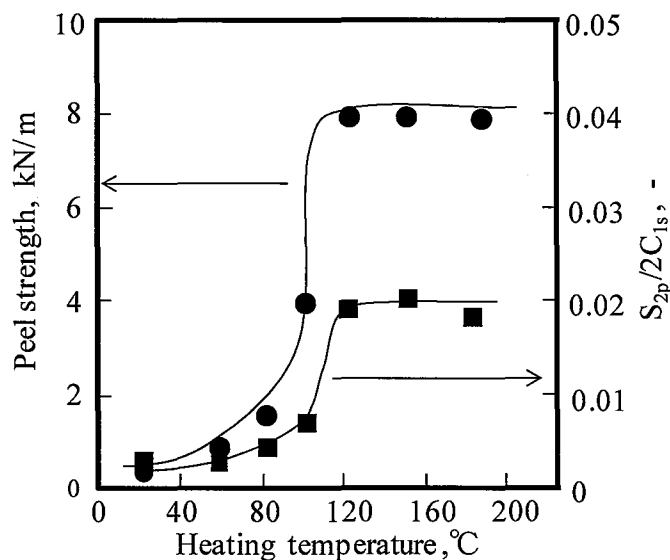


Fig. 2-9 Effects of heating temperature on peel strength in the adhesion between GECO and PA6resin using molecular adhesive, TES and on the linked TES concentration ( $S_{2p}/2C_{1s}$ ) on PA6 surface.

Corona discharge: 12 kV, 3 times(41 kJ/m<sup>2</sup>)

TES conc. : 2 mmol/L

Immersion conditions: 25°C, 5 min

Heating conditions: 20 ~ 180 °C, 10 min

Adhesion conditions: 160°C, 20 min, 400 kgf/m<sup>2</sup>

Fig. 2-10 に、はく離強度に及ぼす 120℃での加熱処理時間の影響を示している。加熱時間とともに TES 結合濃度が増加し、接着過程で生成した化学結合濃度の増加に反映してはく離強度が増加したと説明することができる。以上のことから、はく離強度に及ぼす諸因子は界面の化学結合濃度の増加と密接に関係することが明らかとなった。

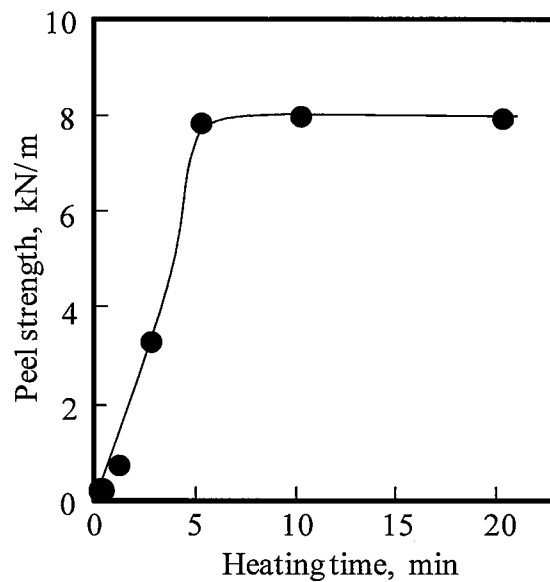


Fig. 2-10 Effect of heating times on the peel strength of adherents between GECO and PA6 resin using molecular adhesives, TES.  
 Corona discharge: 12 kV, 3 times (41 kJ/m<sup>2</sup>)  
 TES conc. : 2 mmol/L  
 Immersion conditions: 25°C, 5 min  
 Heating conditions: 120 °C, 0 ~ 20 min  
 Adhesion conditions: 160°C, 20 min, 400 kgf/m<sup>2</sup>

## (5) 界面の反応点とはく離強度の関係

PA6表面上のTES結合濃度とはく離強度の関係をFig. 2-11に示す。はく離強度とPA6表面のTES結合濃度との間には明瞭な相関関係が認められ、PA6表面上のTES結合濃度の増加とともに、界面破壊、混合破壊(界面破壊+凝集破壊)さらに凝集破壊へと移行していくことが予想される。そこで、Fig. 2-11のPoint A~EでPA6表面におけるGECOの存在を確かめるためにはく離試験後のPA6表面の表面形態の測定ならびに表面組成分析を、AFMおよびXPSを用いて調べた。その結果をTable 2-7およびTable 2-8にそれぞれ示す。PA6表面上のGECOの存在についてはGECOがクロロメチル基を有しているために、塩素原子に着目した。その結果、PA6表面のTES結合濃度がゼロでは、はく離試験後のPA6表面のRaは8.4 nmであり、コロナ処理後のPA6表面のそれとほとんど変化は見られなかった。このとき、塩素原子濃度

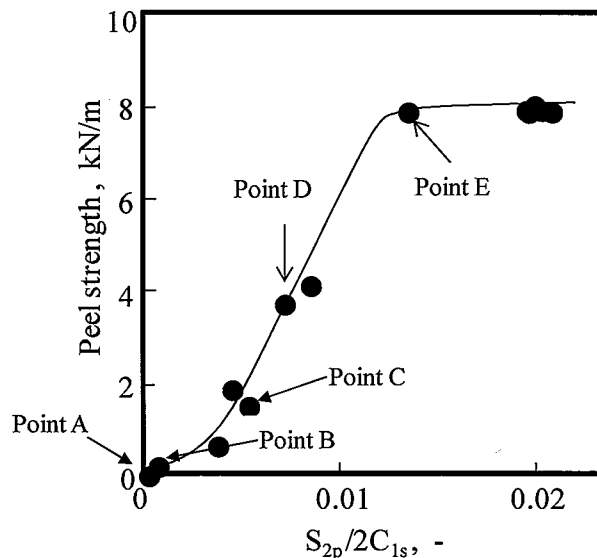


Fig. 2-11 Relation between peel strength and linked TES concentration ( $S_{2p}/2C_{1s}$ ) in the direct adhesion of GECO to PA6 during curing.

Table 2-7 AFM images of PA6 surfaces after peeling test at various linked TES concentration. Area size:  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$

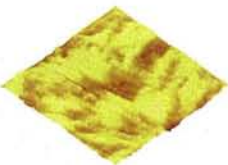


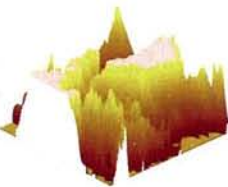

Points	A	B	C
3D images	 Ra=8.4nm	 Ra=8.6nm	 Ra=26.1nm
Points	D	E	
3D images	 Ra=134.8nm	 Ra=113.6nm	

Table 2-8 Atomic concentration of PA6 surfaces after peeling test at various linked TES concentration

Points	Atomic concentration, %							$\text{Cl}_{2p}/\text{C}_{1s}, \times 10^{-2}$
	C	N	O	Mg	Si	S	Cl	
A	76.1	11.7	12.0	0.0	0.0	0.0	0.0	-
B	78.5	6.2	13.9	0.0	0.9	0.5	0.1	0.13
C	74.2	10.5	14.0	0.0	0.3	0.4	0.6	0.81
D	72.6	3.5	15.7	0.2	5.7	0.2	2.1	2.89
E	86.3	0.0	9.3	1.4	0.0	0.0	3.0	3.48



%はゼロであり、GECO 架橋物小片の付着がない完全な界面破壊(Fig. 2-12, 1)であるといえる。一方、Fig. 2-11 の Point C 付近では、GECO 架橋物の小片の存在を目視では確認できないが、Ra は 26 nm まで増加しており、AFM 像からは明瞭な凹凸が見られた。このとき、塩素原子濃度%は 0.6%であり、表面形状の変化をもたらした原因は GECO の存在 にあるといえる。したがって、この範囲は目視で確認できない見かけの界面破壊(Fig.2-12, 2)ということになる。Point D 付近では、GECO 架橋物の付着が明瞭に見られ、見かけ界面破壊と目視で観察できる凝集破壊が混在(Fig. 2-12, 3)している。このときの Ra は 131 nm 程度であり、塩素原子濃度%は 2.1%であった。Point E に達すると、PA6 表面が GECO で覆われる完全凝集破壊(Fig. 2-12, 4)となり、さらに TES 結合濃度が増加してももはや破壊挙動やはく離強度が変化しない。このと

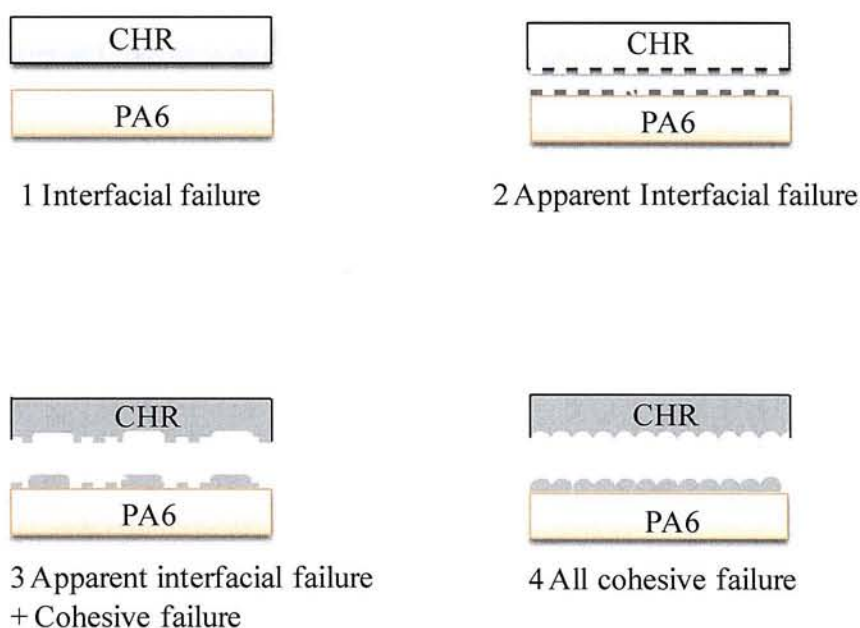


Fig. 2-12 Failure patterns and types in the peeling test of GECO and TES-linked PA6 adherends.

きの Ra は 113 nm であり、塩素原子濃度%は 3.0%であった。Table 2-9 に表面の TES 濃度、はく離強度、はく離後の PA6 表面の Ra ならびに表面組成比をまとめたものを示す。すべての項目が TES 濃度に依存しており、はく離挙動もそれに伴って変化することがわかる。以上のように、PA6 表面の TES 濃度の増加、すなわち GECO に対する反応点の増加とともに、破壊モードが見かけの界面破壊から凝集破壊へと移行することから、以下のことが推察される。見かけ界面破壊とは、局所的に界面の化学結合濃度が GECO 架橋物の平均網目鎖濃度以上であり、その微小領域では凝集破壊が起こっているものの、平均化すれば界面の化学結合濃度は GECO 架橋物の平均網目鎖濃度以下であり、界面強度が GECO 架橋物強度に達しないため、目視では界面破壊と判断されるモードである。一方、完全凝集破壊は、界面の化学結合濃度の平均値が GECO 架橋物の平均網目鎖濃度以上であり、界面強度の方が大きいために目視でも凝集破壊が確認されるモードであるといえる。

Table 2-9 Effects of linked TES concentration ( $S_{2p}/2C_{1s}$ ) on the properties of PA6 surfaces after peeling test

Points	$S_{2p}/2C_{1s}$ , -	P.S, kN/m	Rubber coverage, %	Ra, nm	Cl/C, $\times 10^{-2}$	Failure types
A	0	0.1	0	8.4	-	Interface
B	0.0010	0.3	0	8.6	0.13	Interface
C	0.0053	1.9	0	26.1	0.81	Apparent interface
D	0.0071	3.9	40~60	134.8	2.89	Mixture
E	0.0135	8.0	100	113.2	3.48	Cohesive

## 2-3-3 樹脂/GECO の架橋接着

## (1)各樹脂/エピクロロヒドリンゴムの接着

PA6/GECO の接着より、表面上の TES 結合濃度とはく離強度の間に明確な相関関係があることが明らかになった。これは樹脂の種類が変わっても、表面の TES 結合濃度が GECO の平均網目鎖濃度よりも高ければゴム破断することを意味している。そこで表面エネルギーの異なる 3 種類の樹脂, PE, Epoxy および PI に対して GECO との加硫接着の検討を行い、表面の TES 結合濃度とはく離強度の間に相関関係があるのかを調べた。Table 2-10, Table 2-11 にコロナ放電前後の表面組成ならびに C1s の官能基分析結果を示す。コロナ放電処理を行うことで、どの樹脂においても放電効果があり、C-C/C-H の割合が減少し、OH 基をはじめとする極性基の生成もしくは増加が確認された。続いて、各基板に TES を反応させた場合の表面組成を Table 2-12 に示す。Epoxy, PI について硫黄原子濃度%が 3.0 前後であるのに対し、PE については 0.8% 程度であり、樹脂による明瞭な差が見られた。PE の TES 反応量が少ない原因につい

Table2-10 Atomic concentration in the XPS analysis of PE, Epoxy and PI after the corona discharge treatment

Resins	Corona energy, kJ/m <sup>2</sup>	Atomic concentration, %			
		C	N	O	Si
PE	-	100	0	0	0
	82	83.7	0	16.3	0
EP	-	74.4	3.4	20.5	1.7
	82	64.9	4.4	29.5	1.2
PI	-	73.7	6.8	19.6	0
	82	66.9	7.4	25.7	0

Table 2-11 Results of C1s curve-fitting for PE, epoxy and PI after the corona discharge treatment

Resins	Corona energy, kJ/m <sup>2</sup>	C1s component concentration, %						
		C-C/C-H (284.6 eV)	C-N (285.6 eV)	C-OH /C-O-C (286.3 eV)	C=O (287.6 eV)	N-C=O (288.6 eV)	C(=O)-O (288.8 eV)	$\pi-\pi^*$
PE	-	100.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	82	80.8	0.0	9.3	4.2	0.0	5.6	0.0
EP	-	58.9	4.6	31.7	2.2	0.0	2.1	0.4
	82	46.8	3.9	36.0	5.4	0.0	7.4	0.5
PI	-	50.3	24.7	9.6	0.0	13.9	0.0	0.0
	82	40.6	26.9	12.4	0.0	17.0	0.0	0.0

Table 2-12 Atomic concentration in the XPS analysis of PE, EP and PI after TES treatment

Resins	Atomic concentration, %				
	C	N	O	Si	S
PE	88.6	2.8	7.2	0.7	0.8
EP	66.7	11.3	16.6	1.9	3.5
PI	63.5	12.3	19.3	2.0	2.9

では、樹脂上の OH 基量に起因すると考えられる。コロナ放電処理後のエタノール洗淨の有無についての表面組成ならびに C1s の波形を Table 2-13, Fig. 2-12 に示す。コロナ放電処理をすると、酸素濃度%が大幅に増加し、C1s の官能基分析から OH 基を含む極性基が生成されているのが確認されるが、エタノール洗淨後は酸素濃度%が減少していることがわかる。すなわち、コロナ放電により主鎖の分解が起こり、低分子成分がエタノールに溶解したためと考えられる。TES 処理した基板と GECO の接着について Table 2-14 に示す。TES 結合濃度については、樹脂自体の組成が異なるため、S 原子濃度%で表記した。その結果、PE については界面はく離であったが、そのほかの樹脂に関してはゴム破断しており、TES 結合濃度と接着強度の関係が明瞭に現れているといえる。PE に関しては、GECO に対する反応点が少ない、すなわち PET 上の TES 濃度が小さいことが界面はく離の原因であり、次項では OH 基増幅法の検討を行った。

Table 2-13 Effects of the ultra sonic cleaning on atomic concentration of PE surface after the corona discharge treatments

Resins	Corona Energy, kJ/m <sup>2</sup>	Ultra sonic Cleaning,	Atomic concentration,%		C1s component concentration,%			
			C	O	C-C /C-H	C-OH	C=O	O-C=O
	-	-	100	-	100	-	-	-
PE	272	-	82.2	17.8	80.3	9.3	4.8	5.6
		10 min	95.4	4.6	94.3	4.5	1.0	0.3

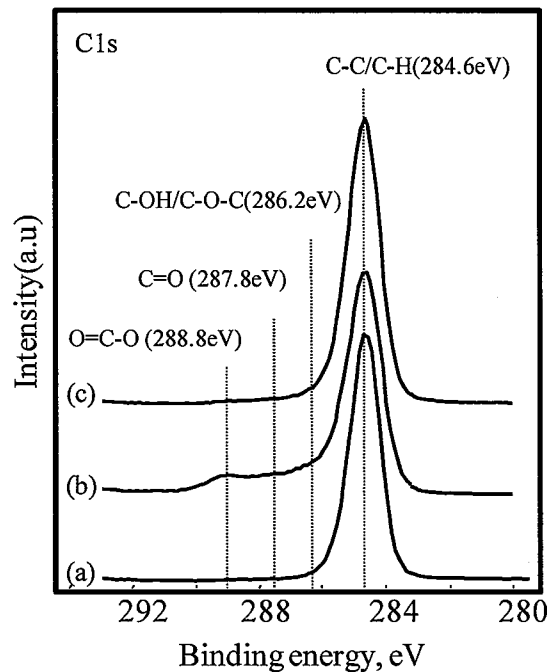


Fig. 2-12 Effects of the ultra sonic cleaning after the corona discharge treatments; (a) Blank, (b) corona discharge treatment(272 kJ/m<sup>2</sup>), (c)Ultra sonic cleaning in the ethanol solvent after corona discharge.

## (2) OH 基増幅法

PE に関しては TES 結合量が少ないこと、すなわち TES に対するそれらの樹脂の反応点が少ないことがはく離強度の低い原因であった。しかし、洗浄後もわずかながら OH 基は残存していた。このような場合、少ない OH 基を利用して、多くの OH 基を生成させるような設計を考えればよい。これに相当するポリマーとして、Fig. 2-13 に示されるように、ポリジエトキシシロキサン(以下 PDES)による増幅法が考えられる。これは単位骨格あたりに 2 つのエトキシ基が存在するポリマーであるため、低濃度の樹脂

の OH 基と反応して, TES のエトキシ基と反応する機会を増やし, さらに表面上の TES 結合濃度を増やすことにより, 界面結合の生成量を増加させることが可能であると考え

る.

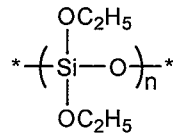


Fig. 2-13 Chemical structure of Poly diethoxy siloxane.

Table 2-15 に PE への表面処理条件, XPS の分析結果およびはく離強を示す. この結果, PDES 処理後に TES 処理した場合にはゴム破断にはいたらないもの, はく離強度は TES 処理に比べて上昇している. 特に, PDES/TES 混合溶液で処理した場合にはゴム破断強度に達することがわかった. XPS 分析結果も TES 処理 < PDES 処理 → TES 処理 < PDES/TES 混合溶液処理の順に硫黄量が増加しており, TES 結合濃度とはく離強度の関係に相関関係がみられる. PDES 処理後の TES 処理と PDES/TES 混合溶液処理した場合において, PE 上の TES 結合濃度およびはく離強度に違いが見られるのは以下の理由と考えられる. すなわち, 前者は PDES 後の熱処理によりエトキシ基同士の脱水反応が起こり, TES の反応点が減少するのに対し, 後者は溶液中で PDES と TES が脱水縮合によりポリマー化されているか, もしくは浸漬熱処理の際に, PDES と TES が脱水縮合するため, TES の反応点としては減少しないためである. PE のように TES に対する樹脂の反応点が少ない場合には, TES および OH 基化された樹脂と反応可能なポリマーを反応させることで TES との反応点を増やし, はく離強度の改善を図ることが可能である(Fig. 2-14).

Table2-15 Results of adhesion of GECO and PE treated for Various Silane coupling agents

No.	Immersion		Heating, °C, min	Immersion		Heating, °C, min
	Silane agents	Conc., wt%		Silane	Conc., wt%	
1	TES	0.1	120, 10	-	-	-
2	TES	0.5	120, 10	-	-	-
3	PDES	0.1	120, 10	-	-	-
4	PDES	0.1	120, 10	TES	0.1	120, 10
5	PDES	0.1	120, 10	TES	0.5	120, 10
6	TES, PDES	0.1, 0.1	120, 10	-	-	-
7	TES, PDES	0.1, 0.5	120, 10	-	-	-

No.	Atomic concentration, %					Adhesion evaluation	
	C	N	O	Si	S	Peel strength , kN/m	Coverage, %
1	86.7	1.7	9.5	0.9	0.7	1.1	0
2	87.0	2.0	9.4	0.9	0.7	1.7	0
3	87.5	0.0	9.9	2.5	0.0	1.9	0
4	83.3	1.7	11.9	2.4	0.6	1.9	10
5	84.7	2.5	9.9	2.1	0.8	2.3	10
6	81.0	3.2	10.4	4.2	1.3	4.1	20
7	73.0	5.2	13.7	5.9	2.2	7.8	100



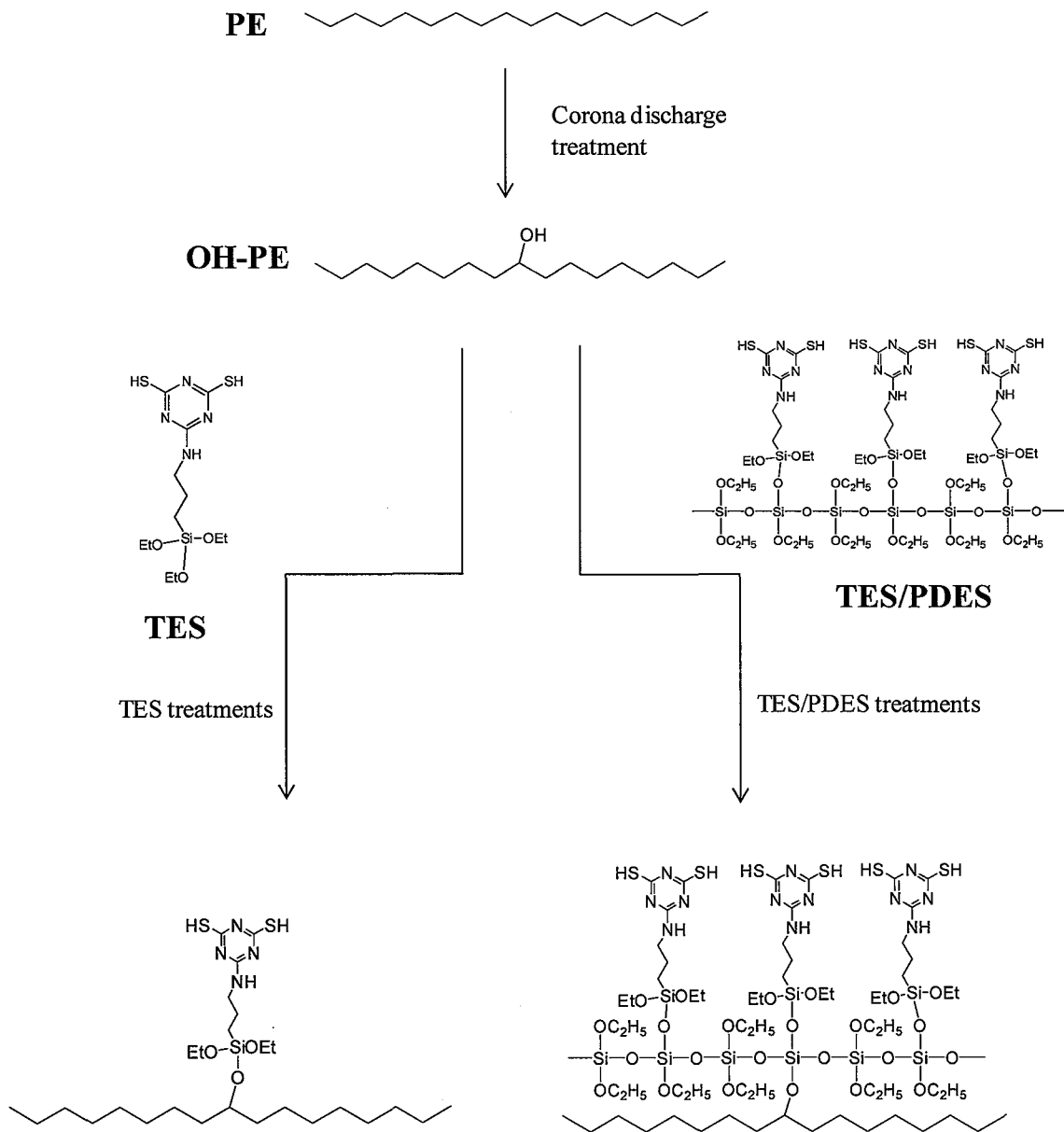


Fig.2-14 Reaction with TES/PDES and PE

最後に様々な樹脂に対するGECOとの接着結果をTable 2-17に示す. 未処理の樹脂はGECOとの架橋接着においては界面はく離するのに対し, TES処理またはOH増

幅処理により OH 基濃度を増加させると、高い接着強度の接着物を与えることが明らかとなった。しかし、一方で PP については OH 基増幅法を適用したが、ゴム破断強度には達しなかった。これはコロナ放電時の主鎖の分解が PE に比べて顕著に起こり、OH 基などの極性基は極性溶剤による洗浄で容易に消失するためである。OH 増幅法は樹脂上の TES 基濃度を増加させて、界面反応点を増加させる効果はあるものの、樹脂表面上の OH 基が存在しなければ効果はない。ゆえに、PP のような分解型の樹脂に対しては限界があるといえる。第6章でも述べるが、表面の分解を極力抑えながら、OH 基およびその前駆体を導入する AziTES-UV 方の開発を行い、PP に対しても有効であることが明らかとなった。接着体と被着体の表面エネルギーを符合させる従来の接着技術とは異なり、材料表面に OH 基およびその前駆体を生成し TES を反応させることで材料表面を分子接着剤表面へと変えることで、材料依存性の低減された接着技術であることが明らかとなった。

Table 2-17 Peel strength and coverage of GECCO/various resins before and after TES treatments

Resins	Blank		TES treatments	
	PS, kN/m	Covarege,%	PS, kN/m	Covarege,%
Poly propylene	0.1	0	0.1 8.2 <sup>a)</sup>	100 <sup>a)</sup>
Poly ethylene	0.1	0	7.8	100
Epoxy resins	1.0	0	6.6	100
Poly oxymethylene	0.1	0	6.6	100
Poly imide	1.4	0	5.9	100
Poly amide 6	0.1	0	8.0	100

a) AziTES treatments

## 2-4 結言

(1) 樹脂に対する TES の界面結合の生成量に及ぼすはく離強度の影響を検討した結果、次のことが明らかとなった。

① PA6 に対してコロナ放電処理を行うと OH 基が生成し、TES 溶液への浸せき処理、加熱処理を行うことにより TES のアルコキシシリル基と反応することが確認された。

② TES 溶液と OH 基化 PA6 の浸せき時間、TES 濃度、PA6 の反応温度および時間などが GECO/PA6 の接着物のはく離強度に影響を与えた。

③ PA6 表面上の TES 結合濃度とはく離強度の間には明確な相関関係があり、GECO/PA6 のはく離挙動は TES 結合濃度とともに、見かけの界面破壊、混合破壊(界面破壊+凝集破壊)最終的に凝集破壊へと移行することが明らかとなった。

(2) 界面結合の生成量とはく離強度の間に相関がみられたことから、各樹脂への展開を行い、以下のことが明らかとなった。

① 樹脂により TES 結合量に差がみられ、その差がはく離強度に反映される。

② PE に関しては TES 結合濃度が小さいためにはく離強度が小さく、この結果はコロナ放電処理による主鎖の分解が起因している

③ 表面への OH 基量が少ない場合には、PDES/TES の混合液を使用することで樹脂上への TES 結合濃度が増加しはく離強度が改善される。この OH 基増幅法は樹脂に存在する少ない OH 基をベースに多くの反応点を生成させることができるため、非常に有効である。

引用文献

- 1) 日本接着協会編: “接着ハンドブック” 第2版, 日刊工業新聞社 (1980)
- 2) 阿部四郎, 工藤孝廣, 大石好行, 森 邦夫: 高分子論文集, **65**, 283 (2008)
- 3) 森 邦夫, 阿部四郎: 表面技術, **59**, 299 (2008)
- 4) 森 邦夫: 未来材料, **6**, 52 (2006)
- 5) 森 邦夫: 日本接着学会誌, **43**, 242 (2007)
- 6) 小川俊夫: 日本接着学会誌, **43**, 242 (2007)
- 7) Mangipudi V., Tirrel M.: *Langmuir*, **11**, 19 (1995)
- 8) Mori K., Nakamura Y.: *Rubber Chem, and Tech.*, **57**, 34 (1984)
- 9) 高木和久, 平原英俊, 森 克仁, 成田榮一, 大石好行, 森 邦夫: 日本ゴム協会,  
**81**, 8 (2008)
- 10) A. Klungland, T. Lindahl: *EMBO J.*, **16**, 3341(1997)
- 11) 松本吉博, 実験医学: **14**, 1548 (1996)
- 12) S. Biade, R. W. Sobol, S. H. Wilson, Y. Matsumoto: *J. Biol. Chem.*, **273**, 898  
(1998)
- 13) 康 東天, 竹重公一朗: 生化学, **68**, 289 (1996)
- 14) S. Shibutani, M. Takeshita, A. P. Grollman; *Nature*, **349**, 431(1991)
- 15) H. Maki, M. Sekiguchi; *Nature*, **355**, 273-275 (1992)
- 16) J. Tchou, H. Kasai, S. Shibutani, M. H. Chung; *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **88**,  
4690 (1991)
- 17) K. G. Au, S. Clark, J. H. Miller, P. Modrich: *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **85**, 2709  
(1991)

- 18) C. Yanofsky, E. C. Cox, V. Horn: *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **89**, 7022 (1991)

## 第3章 パーオキサイド架橋によるポリアセタール/ゴムの流動体接着

### 3-1 緒言

従来の接着技術は材料表面の濡れ性に基本原理を置いて設計されているため、固有の特性として材料依存性<sup>1, 2)</sup>を有することが妥当である。しかしながら、接着における材料依存性は21世紀に入り、製品の開発速度の停滞を誘導し、国際社会での競争からの敗退やビジネスからの撤退を招く事態を発生させている。このような製品もづくりの基盤技術が接着技術の基本原理に起因するだけに、従来の接合技術によって対策を模索し、解決策を探索することは非常に困難な仕事である。しかし、分子接着技術と呼ばれるような新しい接合技術は接着技術の基本原理を濡れによる界面結合(分子間力)から化学結合の生成に脱却する手法を取っている場合には、従来の課題<sup>3~6)</sup>を解決することができるかもしれない。新規接合技術は金属、セラミックスおよび高分子材料などの種々の材料表面に、前もって官能基を導入し、接合中に両者の界面で化学結合を生成させることによって濡れの概念に立脚しない方法で界面結合の生成方法と新規な形態を可能としている。

第2章において、ヒドリンゴムが分子接着剤により化学的に結合された樹脂と容易に接着することを述べた。この接着研究において<sup>7~10)</sup>、界面化学結合の生成はヒドリンゴムと樹脂上に結合したトリアジンジチオール基が反応して生成されることが既知である組み合わせについて研究した。ここで得られた結果は理論的に妥当であり、分子接着技術の特徴をよく表現し、材料依存性がないことを実証した。

一方、パーオキサイド架橋はゴムの架橋技術としてメジャーな方法であるが、生成した炭素ラジカルが空気中の酸素と反応して安定ラジカルを生成し、表面層が架橋しないことが知られている。このようにゴムの架橋中に表面層が架橋しない場合には接着

しない懸念<sup>11,12)</sup>が生まれ、分子接着技術の利用範囲が極端に減少する恐れがある。

そこで、本章では接着剤による接着が不可能であるといわれるポリアセタール樹脂 (POM)を用いて、表面に分子接着剤を結合させて得られた分子接着剤結合 POM と三種類のゴムの過酸化物架橋接着について研究した。

## 3-2 実験

### 3-2-1 材料と試薬

ポリアセタール共重合体 (POM, 旭化成工業(株)製 Tenac-C, オキシメチレン/オキシエチレン単位比=89.6/10.4, 平均表面粗さ 27 nm), シリコンゴム(東レダウコーニング(株)製, SH-851U), アクリロニトリル-ブタジエン共重合ゴム (NBR, 日本ゼオン(株)製, Nipol DN202, 中心アクリロニトリル含量 31wt%) およびエチレン-プロピレン-エチリデンノルボルネン共重合ゴム (EPDM, JSR(株)製, EP98, EBN 量 4.8%) などの未架橋ゴム, ジクミルペルオキシド (DCP, 架橋剤), HAF ブラック, SRF ブラックおよびシリカなどの充填剤, および他の試薬は市販のものを使用した。6-(3-トリエトキシシリルプロピル)アミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジチオールモノナトリウム塩 (TES, 分子接着剤) は(株)いおう化学研究所から恵与された。N, N'-1, 3-マレンイミノベンゼン (m-BMI, mp: 197-9°C), N, N'-1, 4-マレンイミノベンゼン (p-BMI, mp: 300°C以上), トリアリルイソシアヌレート (TAIC, mp: 27°C), エチレングリコール (EGDA, mp: 118°C), トリメチロールプロパン (TMP, mp: 177°C), N, N'-1, 3-マレイイミノジフェニルメタン (BMDM, mp: 159°C), およびテトラエチレングリコールジアセテート (TD, mp: 185°C) および他の試薬は試薬 1 級品を使用した。

### 3-2-2 POM に対する表面処理

POM (1×30×60mm) をアセトン超音波洗浄し、ドライヤーで乾燥して前処理した。

洗浄後の POM は大気圧コロナ放電処理装置(春日電機, AGI-020S)を用いて, 20°C で40 RH%以下の雰囲気下で, 放電電圧 12 kV, 移動速度 2.5 cm/sec, 電極間距離 2mm の条件下で表面に OH 基を生成させる目的でコロナ放電処理を行った. OH 基化 POM を TES エタノール溶液(20°C)に 1~30 min 浸せきし, ドライヤーで乾燥を行った. その後, オープンに入れ 100~160°C で加熱処理を 1~25 min 行い, 未反応分をエタノール超音波洗浄することで洗い流し, 接着および分析用試料とした.

### 3-2-3 未架橋ゴムと架橋接着<sup>9,10)</sup>

EPDM, NBR および Q のゴムコンパウンドを Table 3-1 に示す. ゴム 100 phr, 充填剤 40 phr のマスターバッチをあらかじめ作製し, マスターバッチ 140 phr に対して架橋剤 0.1~7.0 phr, 架橋助剤 2 phr ならびにステアリン酸 1phr を 2 インチ小型ロールで混合した. これらの未架橋ゴムコンパウンドはあらかじめ金型にインサートされた POM または TES 処理した POM 上に接触させて, 160°C, 30 min, 400kgf/cm<sup>2</sup> の条件下で架橋接着を行った.

Table 3-1 Recipes of rubber compounds

Recipe	a	b	c
Rubber, phr	EPDM	NBR	Q
Filler, phr	HAF black, 40	SRF black, 40	Silica, 40
Peroxide, phr	DCP, 0 ~ 7.0	DCP, 0 ~ 3.0	DCP, 0 ~ 3.0
Coagent, phr	m-MBI, 0 or 2	m-MBI, 0 or 2	m-MBI, 0 or 2
Stearic acid, phr	1.0	1.0	1.0



### 3-2-4 測定および分析<sup>9,10)</sup>

脱脂, コロナ放電処理および TES 処理後の表面特性は接触角測定装置(エルマタイプ G-1)による接触角から表面自由エネルギーを導出した. 表面観察や平均表面粗さ(Ra)の測定には原子間顕微鏡(AFM, Digital instruments(株)製 Nanoscope III)を使用し, 樹脂の表面組成や官能基分析には X 線光電子分光装置(XPS, ULVAC PHI(株)製 PERKIN ELMER PHI 5600 ESCA SYSTEM)を用いて, X 線源  $AlK\alpha$ , 光電子放出角度  $45^\circ$ , 帯電補正基準  $C_{1s}=284.6$  eV, 分析面積  $1000 \times 1000 \mu m$ , 真空度  $3.0 \times 10^{-8}$  torr の条件で測定した. トルクや架橋速度定数などの架橋特性値は島津レオメーター(SDR-20)を用いて測定した. はく離強度(JIS K6854-4, 1994 改定)の測定については, 接着試料に  $1$  cm 幅の切れ目を入れて, (株)島津製作所製オートグラフ S-100 を用い,  $90^\circ$  はく離試験法により垂直方向に  $50$  mm/min の速度で測定した.

## 3-3 結果と考察

### 3-3-1 OH 基と TES 結合 POM 表面

TES を用いる分子接着技術においてはまず, POM 表面に OH 基を生成させることが重要である. Table 3-2 にコロナ放電処理前後および TES 処理後の POM の表面粗さ, 表面エネルギーを示す. POM の表面粗さはコロナ放電処理前後で大きな変化は見られなかった. 表面エネルギーについては, コロナ放電処理後で水素結合成分( $\gamma^h$ )と極性成分( $\gamma^p$ )において増加していることがわかった. つづいて, Table 3-3 に各処理後の XPS 表面分析結果を示す. コロナ放電処理後においては酸素原子濃度%が増加し, 炭素原子濃度%が減少しており, 酸素を含む極性基が POM 表面に導入されたことを意味している. Table 3-4 は POM のコロナ放電処理前後の  $C_{1s}$  の波形分離結果を示す. コロナ放電処理前の  $C_{1s}$  成分は  $-CH_2O-$  単位と  $-CH_2CH_2O-$  単位の吸収のみが認められる. 一方, コロナ放電処理すると, Fig. 3-1 に示されるように  $-CH_2CH_2O$

一単位上に CH-OH 基が生成されていることがわかる。また、O=C-O の生成についてはわずかであり、主鎖の切断がほとんど起きていないことを示す。TES 処理後においては TES 由来の窒素、硫黄、ケイ素原子が新たに検出されており、POM 表面への TES の導入が明らかとなった。

Table 3-2 Surface energy and surface roughness(Ra) of POM

Treatments for POM	Ra, nm	Surface energy, mJ/m			
		$\gamma_d$	$\gamma_p$	$\gamma_h$	$\gamma$
Blank	27	43.4	1.8	8.3	53.5
Corona discharge	24	41.7	2.3	19.4	63.4
TES treatments	7	35.5	17.1	18.4	58.4

Table 3-3 Atomic concentration on the POM surface after treatments

Treatments for POM	Atomic concentration, %				
	C	N	O	Si	S
Blank	55.2	0.0	44.8	0.0	0.0
Corona discharge	51.1	0.0	48.9	0.0	0.0
TES treatments	49.3	6.5	39.0	3.5	1.7

Table 3-4 C1s component concentration in the XPS analysis of POM before and after corona discharge treatments

Treatment for POM	C1s component concentration, %		
	C-C/C-H (284.6 eV)	C-O-C/C-OH, (286.3 eV)	O=C-O, (288.8 eV)
Blank	55.7	44.3	—
Corona discharge	51.1	47.8	1.1

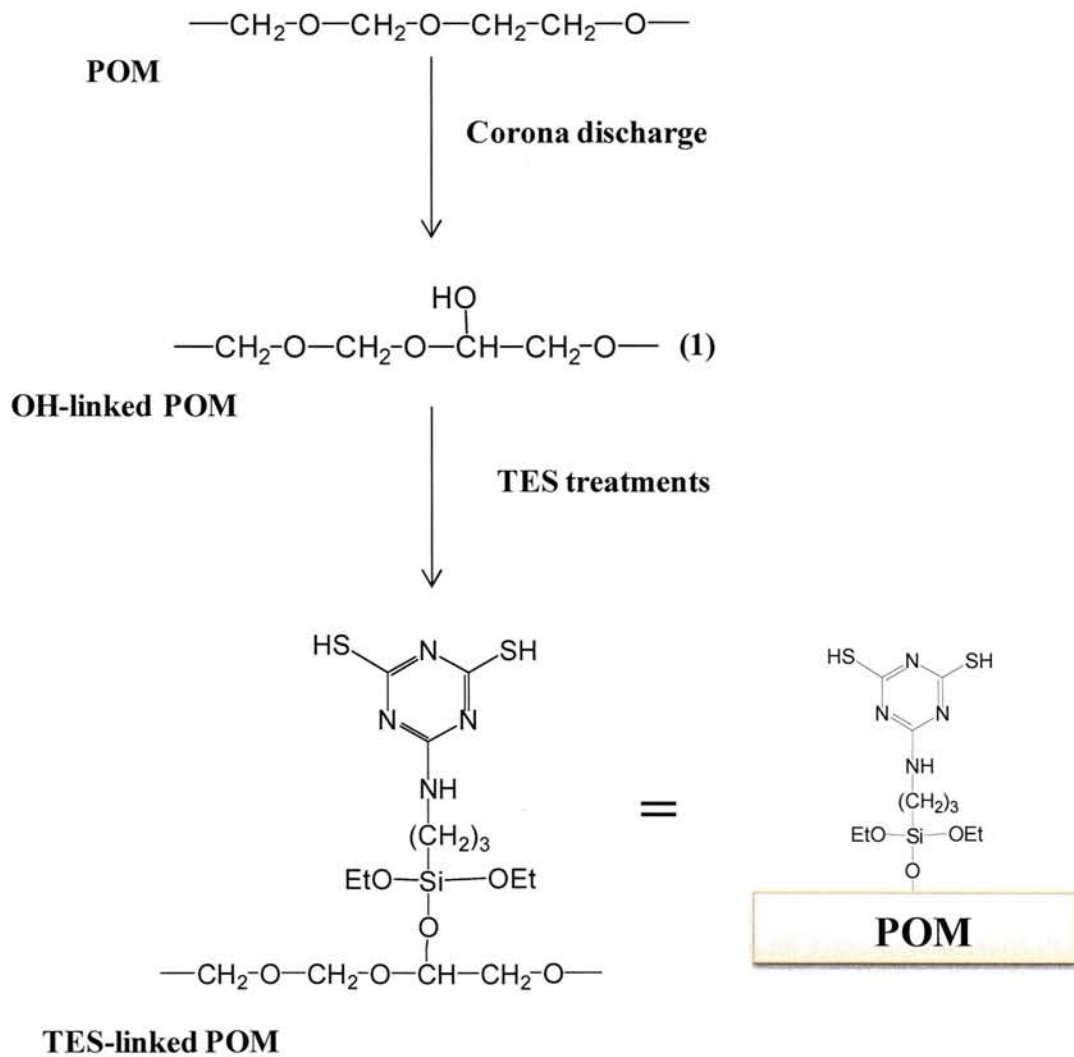


Fig.3-1 The formation of OH groups on POM surfaces and TES-Linked POM.

### 3-3-2 接着強度に及ぼす TES 処理条件の影響

Fig. 3-1 に示されるように、分子接着技術においては官能基を被着体に結合させることにより、接着の材料依存性を消去する手法により界面化学結合の生成を実現している。このため、TES 処理の条件とはく離強度の関係が解明される必要がある。Fig. 3-2

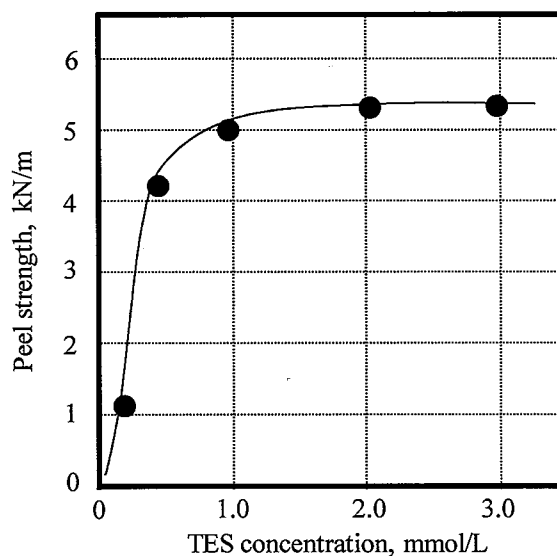


Fig. 3-2 Effects of TES concentration on peel strength in the direct adhesion of NBR compounds to POM during peroxide curing for 30 min at 160 °C.  
 Corona discharge treatments : 12 kV, 4 times,  
 TES conc. : 0.2~3.0 mmol/L  
 Immersion time: 10 min  
 Heating conditions: 150°C, 10 min

は POM と NBR のパーオキサイド架橋接着においてコロナ放電処理した POM の TES 処理濃度とはく離強度の関係を示したものである。はく離強度は TES のアルコール溶液濃度と共に増加し、1 mmol/L 以上の TES 濃度で一定値に達する。この結果は POM と NBR の界面で生成した化学結合濃度が TES 濃度と共に増加し、1 mmol/L 濃度以上の TES 濃度で一定値に達することを意味する。TES 濃度が接着強度と密接に関係しているという理由は第 2 章で述べられている。Fig. 3-3 に TES 処理 POM に対する

NBR コンパウンドの架橋接着においてははく離強度に及ぼす浸漬時間の影響を示す。コロナ放電処理した POM 表面上に吸着した TES 量は TES 溶液への浸漬時間に依存しないことがわかる。これはコロナ放電処理した POM に対する TES の吸着は瞬間的に起こるが、浸漬後にエタノールで洗浄すると TES は完全に除去されることから、浸漬条件ではほとんど起こらないと考えられる。Fig. 3-4 に、はく離強度に及ぼす加熱温度の影響を示す。コロナ放電処理により生成した POM 表面の OH 基は吸着した TES のアルコキシシリル基と 100°C で徐々に縮合反応を起こし、120°C で一定の縮合速度に達する。このような広範囲な温度領域での反応は POM の OH 基に対する TES の拡散過程が律速過程であるためである。Fig. 3-5 は TES 処理後の POM に対する NBR

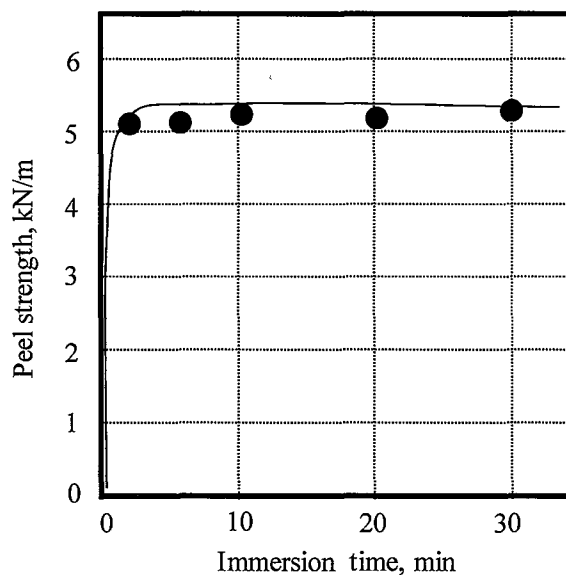


Fig. 3-3 Effects of TES immersion time on peel strength in the direct adhesion of NBR compounds to POM during peroxide curing for 30 min at 160 °C.  
 Corona discharge treatments: 12 kV, 4 times  
 Immersion time : 2~30 min,  
 TES conc. : 2mmol/L,  
 Heating conditions : 150°C, 10 min.

コンパウンドの架橋接着においてははく離強度に及ぼす加熱時間の影響を示したものである。POM 表面の OH 基に対する TES の拡散と脱水縮合により反応するためには 150°C で 10 min の加熱時間を必要とすることがわかる。従来のシランカップリング剤が使用される条件では固体表面に結合させるのに長時間を必要とし、かつ再現性の課題があったが、それぞれの処理過程を正確に実施することにより確実に処理することが可能となった。以上記述したように、TES 処理条件は POM 表面に TES を化学的に結合させることにより架橋接着において界面結合の生成を促し、はく離強度と密接に関係することが明らかとなった。

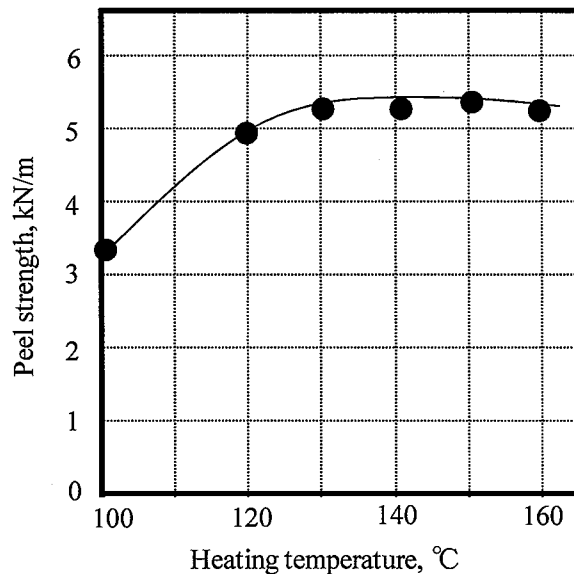


Fig. 3-4 Effects of heating temperature on peel strength in the direct adhesion of NBR compounds to POM during peroxide curing for 30 min at 160 °C.  
 Corona discharge treatments: 12 kV, 4 times  
 TES conc.: 2 mmol/L  
 Immersion time: 10 min,  
 Heating conditions: 100~160°C, 10min

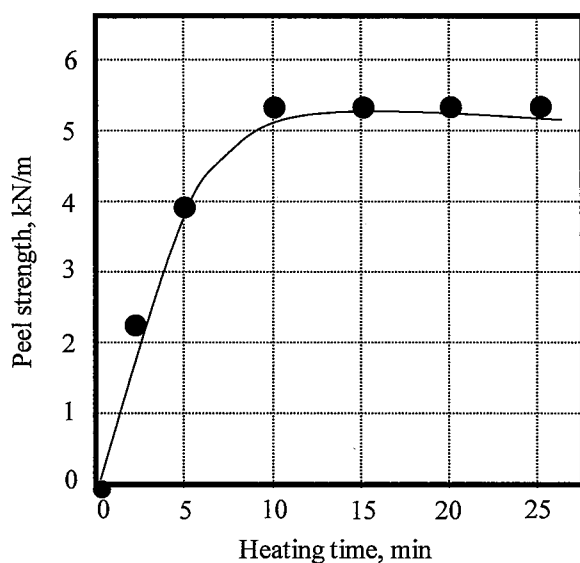


Fig. 3-5 Effects of heating time on peel strength in the direct adhesion of NBR to POM during peroxide curing for 30 min at 160 °C.

Corona discharge treatments: 12 kV, 4 times

Immersion time: 10 min,

TES conc. : 2mmol/L,

Heating conditions: 150°C, 0~25 min.

### 3-3-3 架橋接着中における必須成分

POM表面上に化学的に結合されたTESはパーオキサイド架橋中にゴムコンパウンドと反応し、両者間の界面に化学結合を生成させると考えられる。生成した界面結合はパーオキサイド架橋の場合、ゴムコンパウンドの配合剤によって影響されると予想される。Table 3-5にPOMとゴムコンパウンドのパーオキサイド架橋接着において必須成分の影響を示す。No.1~No.4はDCPとm-BMIの組み合わせである。DCPとm-BMIを含まないゴムコンパウンドNo.1はゴムコンパウンドが全く架橋しないためPOMと全く接着しない。この結果は架橋反応が起こることが接着の条件であることがわかる。DCPは含むがm-BMIを含まないNBRおよびシリコンゴムコンパウンドNo.2はPOMと接着した。シリコンゴムコンパウンドは高いはく離強度と100%ゴム被覆率を与えた。しかし、NBRゴムコンパウンドは十分に架橋するが、100%より低いゴム被覆率を示し、低いはく離強度を与えた。EPDMゴムコンパウンドNo.2は架橋が十分に起こるがPOM

と接着しなかった。これらの結果は DCP が Q や NBR ゴムコンパウンドの接着に直接的な役割をしているが、EPDM の場合には接着に十分な役割をしていないためと考えられる。m-BMI を含むが DCP が含まれないゴムコンパウンド No.3 はゴムコンパウンド No.1 の場合のように架橋しないため全く接着物を与えない。m-BMI と DCP の両方を含むゴムコンパウンド No.4 は Q, NBR, EPDM の三種類のゴムコンパウンドに対して良好な架橋特性を有し、高いはく離強度と 100% ゴム被覆率の接着物を与える。以上の結果は m-BMI と DCP の共存が優れた接着特性や架橋特性を与えると同時に、ゴム分子鎖と POM が界面で TES を介在して化学的に結合するために有効であることを示す。

Table 3-5 Essential components for adhesion of rubber compounds to TES-linked POM during peroxide curing

Compound No.	1			2		
Recipe	EPDM	NBR	Q	EPDM	NBR	Q
DCP, phr	0	0	0	5	2.5	0.5
m-MBI, phr	0	0	0	0	0	0
Peel strength, kN/m	—	—	—	0.8	2.3	2.4
Coverage, %	—	—	—	0	70	100
Compound No.	3			4		
Recipe	EPDM	NBR	Q	EPDM	NBR	Q
DCP, phr	0	0	0	5	2.5	0.5
m-MBI, phr	2	2	2	2	2	2
Peel strength, kN/m	—	—	—	6.4	5.3	3.2
Coverage, %	—	—	—	100	100	100



## 3-3-4 接着と架橋特性

前節で述べたように、パーオキサイド架橋による POM とゴムコンパウンドの架橋接着において界面結合の生成は架橋剤と架橋助剤の共存下によって可能となる。架橋助剤が存在しない場合には、ゴムの種類で違いが認められる。この違いが架橋特性と関係することを解明する目的で、Table 3-6に示されるように POM と EPDM について接着と架橋特性の関係が研究された。EPDM ゴムコンパウンドは m-BMI を 2 phr とし、DCP 添加量を 1~7 phr まで変化して加えられた。90%架橋度に到達する時間におけるトルク  $T_{c90}$  は DCP 添加量と共に増加し、同時に EPDM 架橋物の網目鎖濃度を増加させた。トルクの増加は  $T_{c90}$  における架橋時間で得られた EPDM/POM 接着物のはく離強度を減少させた。EPDM 架橋物の網目鎖濃度の増加は同時に、網目鎖濃度の増加が POM と EPDM 加硫物の界面における化学結合量の増加を招くが、接着強

Table 3-6 Effects of DCP weights on curing properties and peel strength in the direct adhesion of EPDM compounds to TES-linked POM during peroxide curing at 160°C

DCP, phr	Torque, N·m	$T_{c90}$ , min	Peel strength, kN/m
1	3.5	19.2	12.8
2	4.1	12.8	9.5
3	4.5	10.1	8.4
4	4.8	7.7	7.8
5	5.1	6.9	7.6
6	5.3	5.6	7.2
7	5.5	4.3	7.2

度を減少させる。ゴム加硫物の引張強度や引裂き強度のような破壊強度は粘性流動体が応力集中を緩和するのに有効であり、網目鎖濃度の増加と共に応力をよく伝達し、同時に不均一な網目鎖の形成を増幅するので、極大値をへて網目鎖濃度と共に減少することはよく知られている。<sup>13,14)</sup> このようなエントロピー弾性体の特徴が Table 3-7 に示すようにNBR/POM接着物についてもEPDM/POM接着物の場合と同様に認められる。Table 3-8 に、160°Cで 2.7 min から 18 min ( $T_{c90}$  の時間)のパーオキサイド架橋における POM とシリコンゴムコンパウンドの架橋接着における架橋特性とはく離強度の関係をに及ぼす DCP 添加量の影響を示す。パーオキサイド架橋における POM とシリコンゴムコンパウンドの架橋接着において、DCP 添加量とともに  $T_{c90}$  が減少するが、トルクは DCP 添加量にかかわらず一定であった。はく離強度はトルクと DCP 添加量の増加と共に増加し、やがて一定値となる。この場合、生成

Table 3-7 Effects of DCP weight on curing properties and peel strength in the direct adhesion of NBR compounds to TES-linked POM during peroxide curing at 160°C.

DCP, phr	Torque, N·m	$T_{c90}$ , min	Peel strength, kN/m
0.5	2.6	29.1	8.2
1.0	3.0	22.8	7.5
1.5	3.2	17.1	6.4
2.0	3.5	15.6	5.6
2.5	3.6	10.1	5.3
3.0	3.7	6.6	5.3

した界面結合量は DCP 添加量に依存して生成すると考えられるが、網目鎖濃度はトルクが常に一定であるから DCP 添加量にかかわらず一定である。界面化学結合量は DCP から生成した DCP ラジカルが TES の SH 基から水素を引抜いてチイルラジカルとなり、チイルラジカルとポリマーラジカルがカップリングして生成すると考えるので、網目鎖濃度に比例して増加しないといえる。この結果はシリコンゴム分子鎖のビニル基が DCP ラジカルによって付加重合型<sup>15,16)</sup>で開始されるので、シリコンゴムコンパウンドの架橋反応が以下で述べるように、付加重合タイプで起こることを示す。

以上に述べたように、網目鎖の生成機構はゴムの種類で異なり、分子接着技術における接着強度の発現に影響することがわかる。

Table 3-8 Effects of DCP weight on curing properties and peel strength in the direct adhesion of Q compounds to TES-linked POM during peroxide curing at 160°C.

DCP, phr	Torque, N·m	Tc <sub>90</sub> , min	Peel strength, kN/m
0.1	1.8	18.0	0.2
0.3	1.8	9.8	1.0
0.5	1.8	74	1.8
1.0	1.8	4.4	2.3
2.0	1.9	3.2	2.4
3.0	1.9	2.7	2.4

3-3-5 助剤の種類<sup>17,18)</sup>

Table 3-5 に示したように、パーオキサイド架橋による POM に対する EPDM および NBR の架橋接着において、m-BMI のような助剤が高い接着強度を得るための必須添加剤である。パーオキサイド架橋による POM に対するゴムコンパウンドの架橋接着において、接着強度に及ぼす助剤の添加効果を理解することは界面反応の新規手法を示すためにも重要である。Fig. 3-6 に EPDM のパーオキサイド架橋接着におけるはく離強度に及ぼす m-BMI 添加量の影響を示す。はく離強度は m-BMI 添加量の増加と共に増加し、一定に値達する。最初の増加は両者の間の界面に化学結合が生成したためと考えられる。この範囲において、はく離試験後 POM 表面に付着している EPDM ゴム被覆率は目視判定で 0~100%まで変化し、この時被覆表面は海 (POM 面) と島

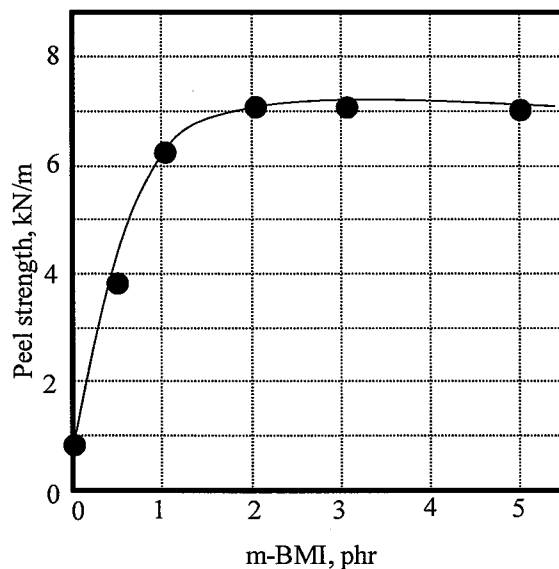


Fig. 3-6 Effects of m-BMI weight on peel strength in the direct adhesion of EPDM to POM during peroxide curing at 160 °C.  
 Corona discharge treatments: 12 kV, 4 times  
 TES conc. : 2 mmol/L  
 Immersion time: 10 min,  
 Heating conditions: 150°C, 10min

(EPDM 付着面)パターンとして観察される。島面積は m-BMI 添加量の増加と共に増加し、最終的に 100%に達する。これは m-BMI が EPDM 加硫物と POM の界面における化学結合の生成に関与していることを示唆する。海面積の部分においても、m-BMI が界面化学結合の生成に関与しているが、界面化学結合の生成による界面強度が EPDM 加硫物の引裂き強度以下であるため海面積が生成すると考えることができる。このような海島模様の変化過程は界面強度が EPDM 架橋物の引裂き強度をこえる様子を示す過程でもある。Table 3-9 および Table 3-10 は 160°C で 30 min の POM の対する EPDM および NBR のパーオキサイド架橋接着における架橋特性に及ぼす

Table 3-9 Effects of coagents on curing properties and peel strength in the direct adhesion of EPDM compounds to TES-linked POM during peroxide curing for 30 min at 160°C

No.	1	2	3	4
Coagent, 2phr	—	m-BMI	p-BMI	TMP
Torque, N·m	2.7	5.1	3.2	3.1
Peel strength, kN/m	0.7	7.2	0.8	0.7
Coverage, %	0	100	0	0
No.	5	6	7	8
Coagent, 2phr	ED	TAIC	BMDA	TD
Torque, N·m	2.9	2.8	4.2	2.8
Peel strength, kN/m	0.4	0.6	5.3	0.4
Coverage, %	0	0	80	0

Table 3-10 Effects of coagents on curing properties and peel strength in the direct adhesion of NBR compounds to TES-linked POM during peroxide curing for 30 min at 160°C

No.	1	2	3	4
Coagent, 2phr	—	m-BMI	p-BMI	TMP
Torgue, N·m	2.1	3.5	2.2	2.1
Peel strength, kN/m	0.1	5.2	0.5	0.3
Coverage, %	0	100	0	0
No.	5	6	7	8
Coagent, 2phr	ED	TAIC	EMDA	TD
Torgue, N·m	2.1	2.1	3.2	2.2
Peel strength, kN/m	0.2	0.1	4.3	0.1
Coverage, %	0	0	90	0

助剤の種類の影響を示す。種々の助剤の検討の中で、POMの対するEPDMおよびNBRのパーオキサイド架橋接着においてm-BMIとBMDAが有効であり、p-BMI、TMP、ED、TAICおよびTDなど他の助剤は有効ではなかった。有効な助剤は有効でない助剤よりトルク、はく離強度およびゴム被覆率等が共通して高いことがわかった。この結果は有効な助剤は界面結合の生成と同時に架橋反応も促進していることを示す。助剤がこれらの効果を発揮するためにはTESのSH基に対して高い反応性を示し、かつポリマーラジカルと反応して架橋反応を促進する必要がある。p-BMIは構造上こ

のような性能を発揮する機能を有するが、その融点が300°C以上と高く分子として作用しないため、効果を発揮しないと考えられる。

### 3-3-6 架橋接着の機構

以上の結果は Fig. 3-7 から Fig. 3-13 に示すように、網目鎖と界面結合の化学構造がゴムの種類と助剤の種類で異なることを示唆している。ゴムコンパウンド中の DCP は Fig. 3-7, (3) に示されるように、先ず DCP ラジカルに分解する。ゴムコンパウンドと POM の界面で、POM 表面上の TES の SH 基は Fig. 3-8, (4) に示すように、DCP ラジカルと反応して POM のチールラジカルを生成する。一方、シリコーンゴム分子鎖は Fig. 3-9, (5) に示すように、DCP ラジカルと反応してシリコーンゴム分子鎖ラジカル<sup>4)</sup>を与える。助剤が存在しないときには、シリコーンゴム分子鎖ラジカルは網目鎖構造を生成を生成するために次の2ルートがある。第一のルートの場合にはシリコーンゴム

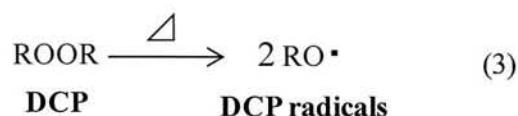


Fig. 3-7 Decomposition of DCP during curing and DCP radicals.

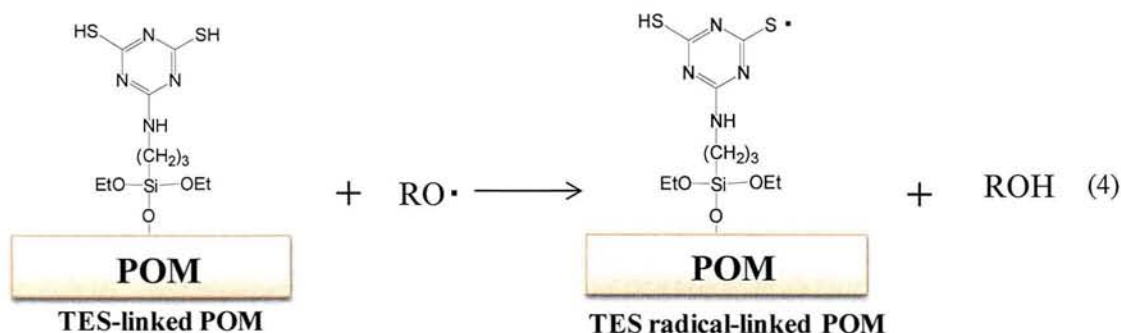


Fig. 3-8 Reaction of TES with DCP radicals and TES radicals.

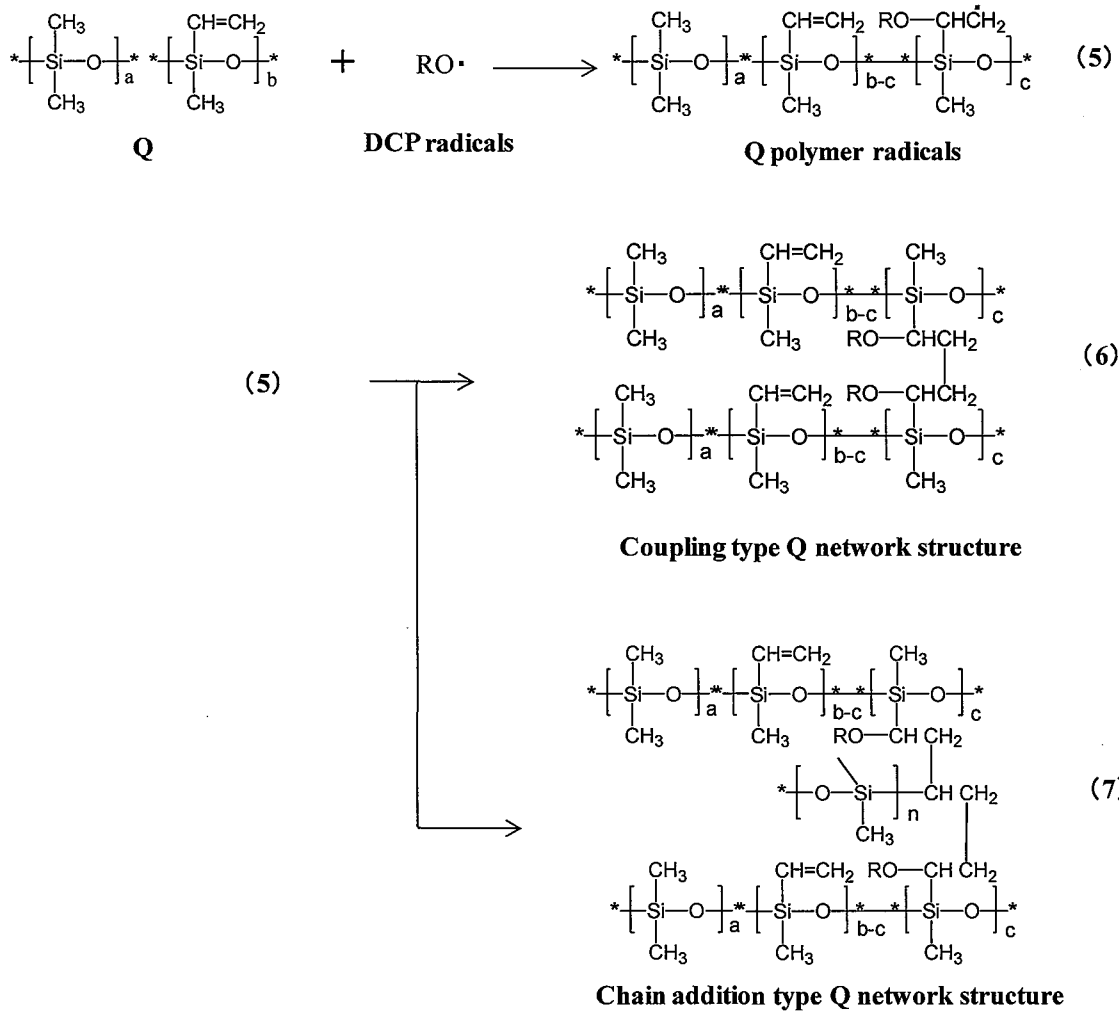


Fig. 3-9 Curing of Q compounds with DCP radicals and curing chain structure.

分子鎖ラジカルが互いに反応してカップリングタイプ<sup>18,21,22)</sup>(Fig. 3-9,(6))の網目鎖構造を生成する。第二のルートの場合にはビニルメチルシロキサン単位<sup>23)</sup>が重合して付加重合タイプ(Fig. 3-9(7))の網目構造を生成する。Table 3-7の結果はQ加硫物の網目鎖濃度がDCP添加量に依存せず、かつは粘強度がDCP添加量に比例して増加するため、シリコンゴムコンパウンドの架橋反応が付加重合型の架橋反応であるといえる。この結果はFig. 3-10, (8)に示されるように、界面結合がシリコンゴム分子鎖ラジカルとPOM上のTESチイルラジカルのカップリング反応によって生成される。シリコ



ーンゴムコンパウンドの場合、m-BMI のような助剤は十分な架橋特性と接着性が多くの場合えられるので必ずしも必要ない。DCP を含有する EPDM ゴムコンパウンドの架橋においては、低い架橋効率<sup>24)</sup>のため、m-BMI のような助剤の無添加において十分な架橋特性と接着性が Table 3-4 や Table 3-8 に示したように得られない。この場合、PDM 網目鎖は Fig. 3-11 (9)および(10)<sup>25)</sup>に示すように、EPDM ゴム分子鎖ラジカルのカップリング反応によって得られる。しかしながら、この時得られる EPDM 網目鎖の生成効率は分解<sup>26,27)</sup>のような副反応や構造に基づく固有の不均化反応<sup>24)</sup>が起こるため、

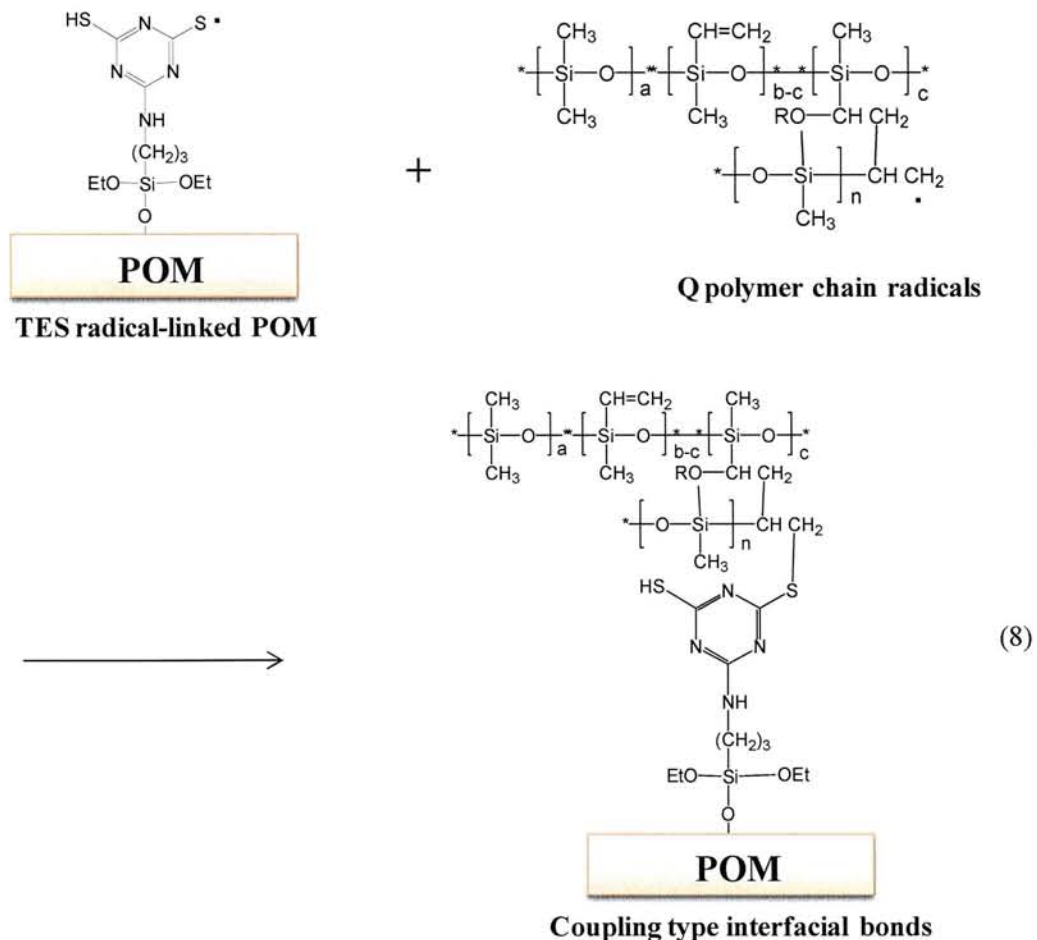
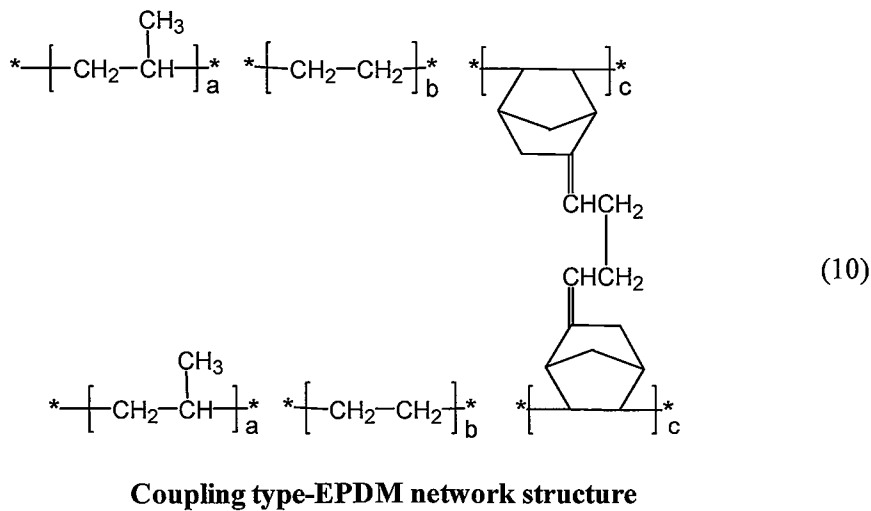
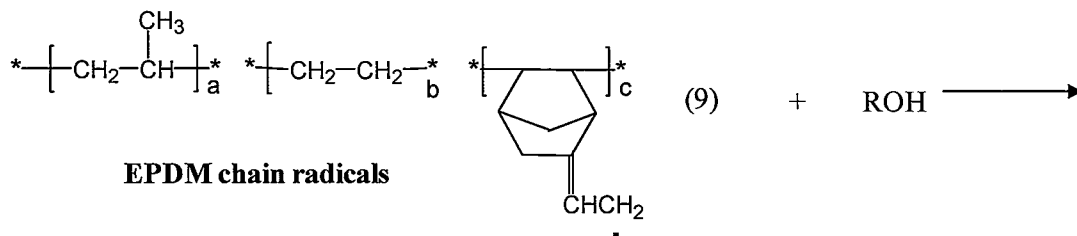
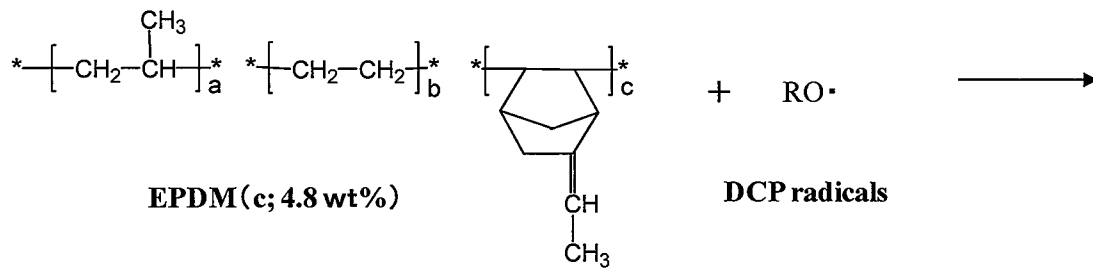


Fig. 3-10 Formation of interfacial from the reaction of TES radical-linked POM with Q polymer chain radicals.

非常に小さい。Fig. 3-12 (12)および(13)に示されるように、m-BMI は架橋効率(Fig. 3-11 (11))を増加させ界面結合を生成させるために有効である。ここで、界面結合は POM 表面上の SH 基と EPDM ゴム分子鎖に結合しているマレイミド基の付加反応によって生成すると考えられる。m-BMI が存在しないときには界面結合が起こらないので、POM 表面上で TES チイルラジカルは生成していないことになる。もし、TES チイルラジカルが生成していれば、何らかの接着現象が観察されるはずである。また、TMP, ED, TAIC および TD など他の助剤が架橋特性に対して効果を示すが、接着に対して全く



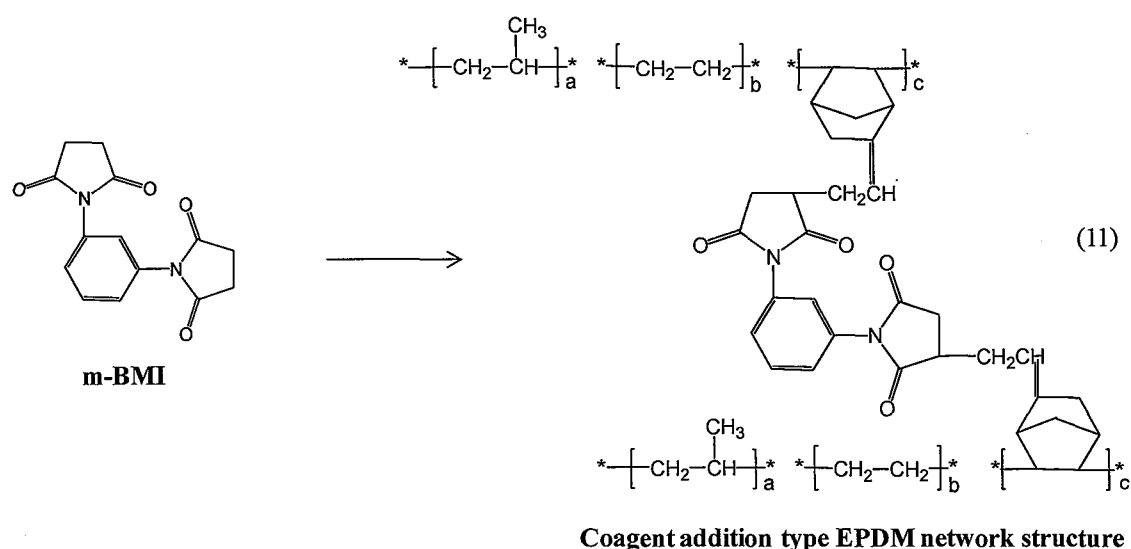


Fig. 3-11 Curing of EPDM compounds with DCP radicals and curing chain structure.

効果を示さないのは SH 基のラジカル的な付加ではなく、イオンの付加であることを示す。したがって、m-BMI の接着への寄与はラジカル反応によってではなく、SH 基のマレイミド不飽和基に対するイオンの付加と考えるべきである。

DCP を含む NBR ゴムコンパウンドの架橋反応において、十分な架橋特性<sup>28,29)</sup>と接着性は Table 3-4 に示したように m-BMI のような助剤が存在しない場合には得られがたい。DCP ラジカルは NBR ゴム分子鎖と反応して  $>C^*HCN$  上に安定なラジカル<sup>28)</sup>と Fig. 3-13(14) に示されるように NBR 分子鎖の不飽和基に付加して活性な炭素ラジカルを与える。前者は架橋反応や界面反応にたいして有効に作用しないが、後者のラジカルは m-BMI の不存下でも互いにカップリング反応してカップリングタイプの網目鎖(Fig. 3-13(15))を形成する。前者のラジカルが架橋反応に寄与しないので網目鎖の生成効率が低い結果となる。m-BMI の存在下において、活性ラジカルと不活性ラジカルの両者が作用して NBR 網目鎖(Fig. 3-13(16))を形成することが可能となり、架橋効率が增加する。Fig. 3-14 (17) および(18) に示されるように、二種類の界面結合が以下の理由から POM に対する NBR ゴムコンパウンドの架橋接着において生成していると

考えることができる. m-BMI の不存下でさえ, はく離強度は十分高くなくかつゴム被覆率も 70%位であるが, NBR/POM 接着物が得られたため, 界面結合は生成している. また, m-BMI が存在する場合にはより高い接着強度と 100%のゴム被覆率が得られことから, 前者とはことなる界面結合が生成しているものと推察される.

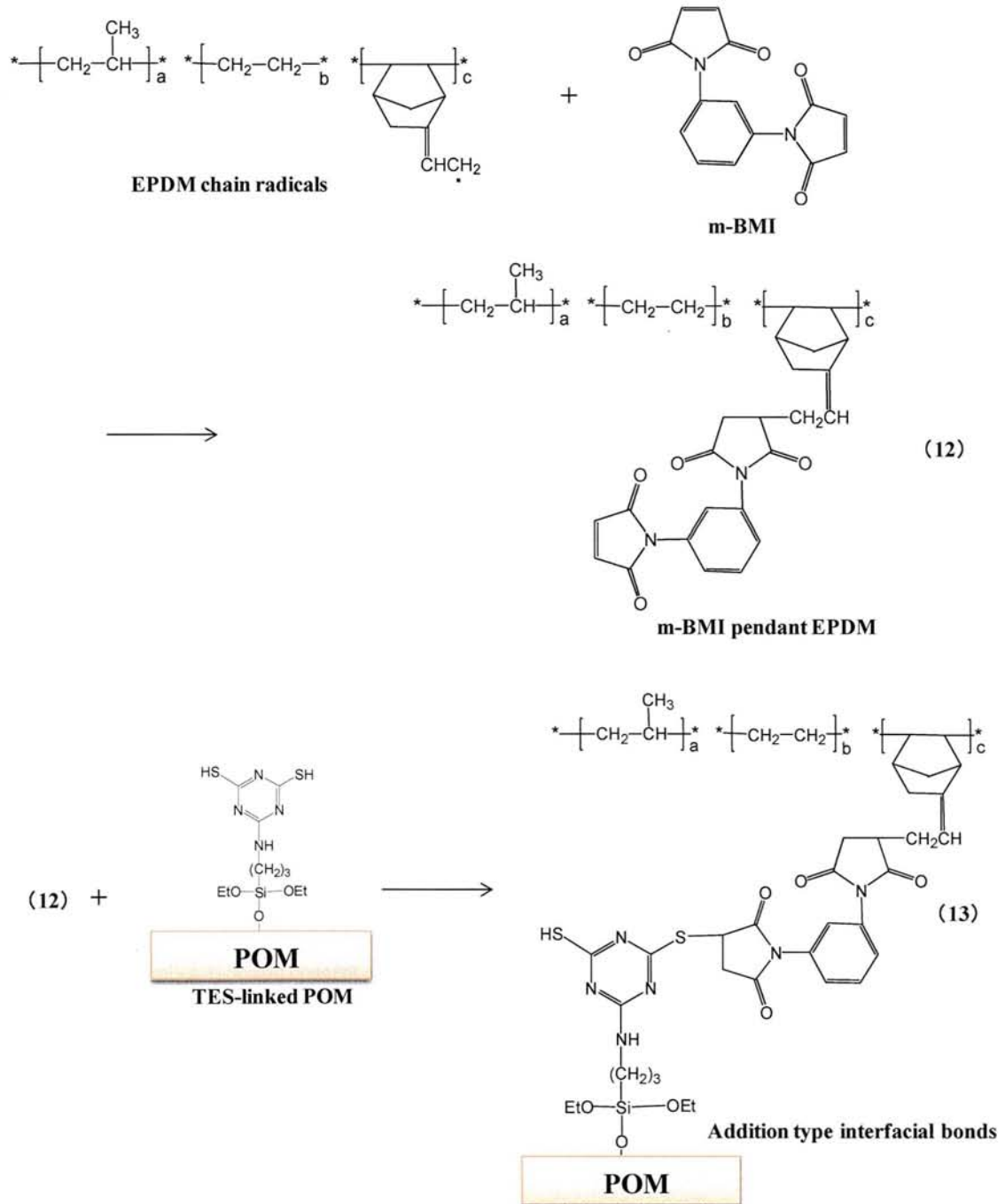


Fig. 3-12 Formation of the interfacial bonds of addition type in the adhesion of EPDM compounds to TES linked POM.

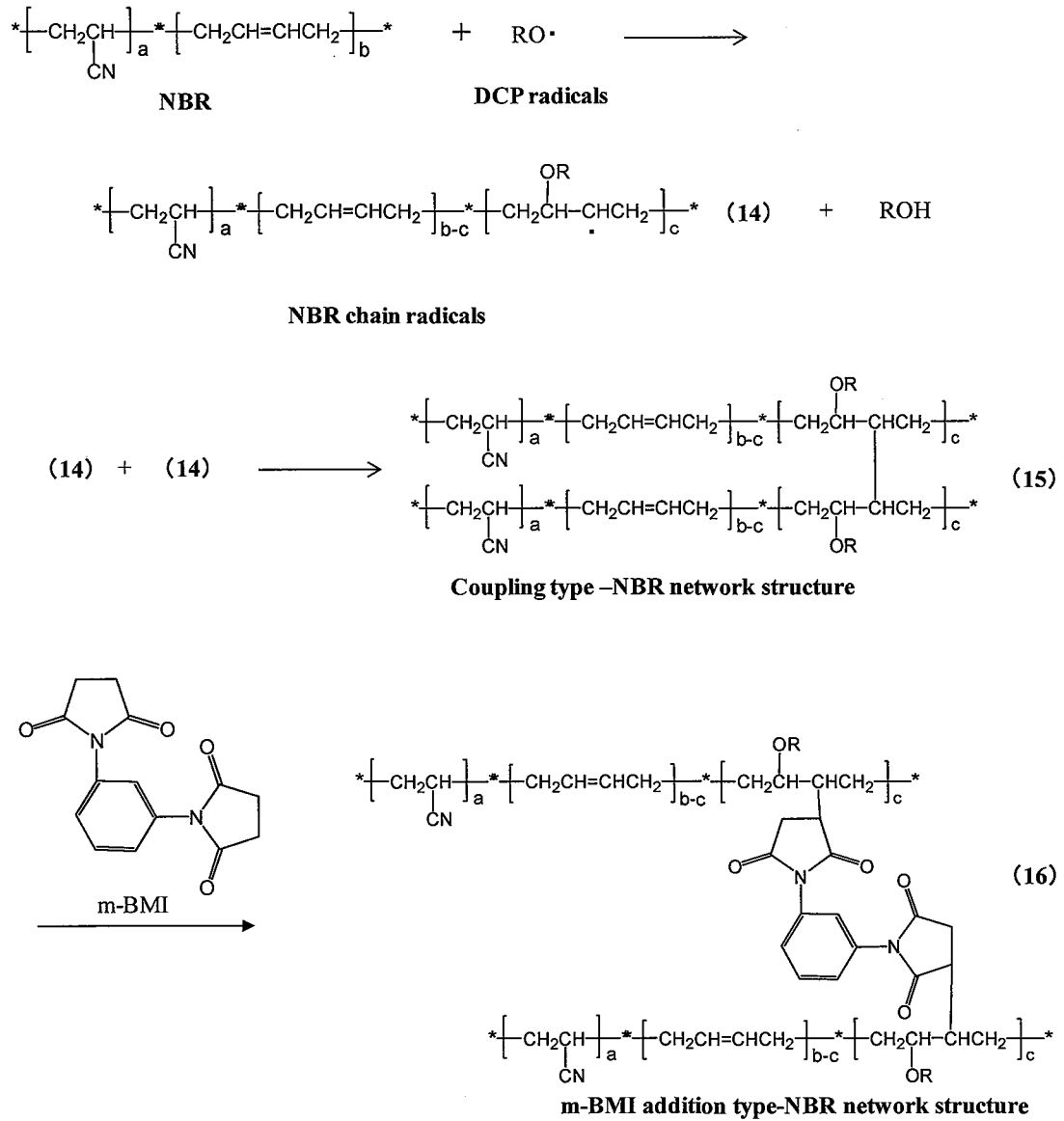


Fig. 3-13 Coupling type and coagent addition type network chains in the absence and presence of m-BMI..

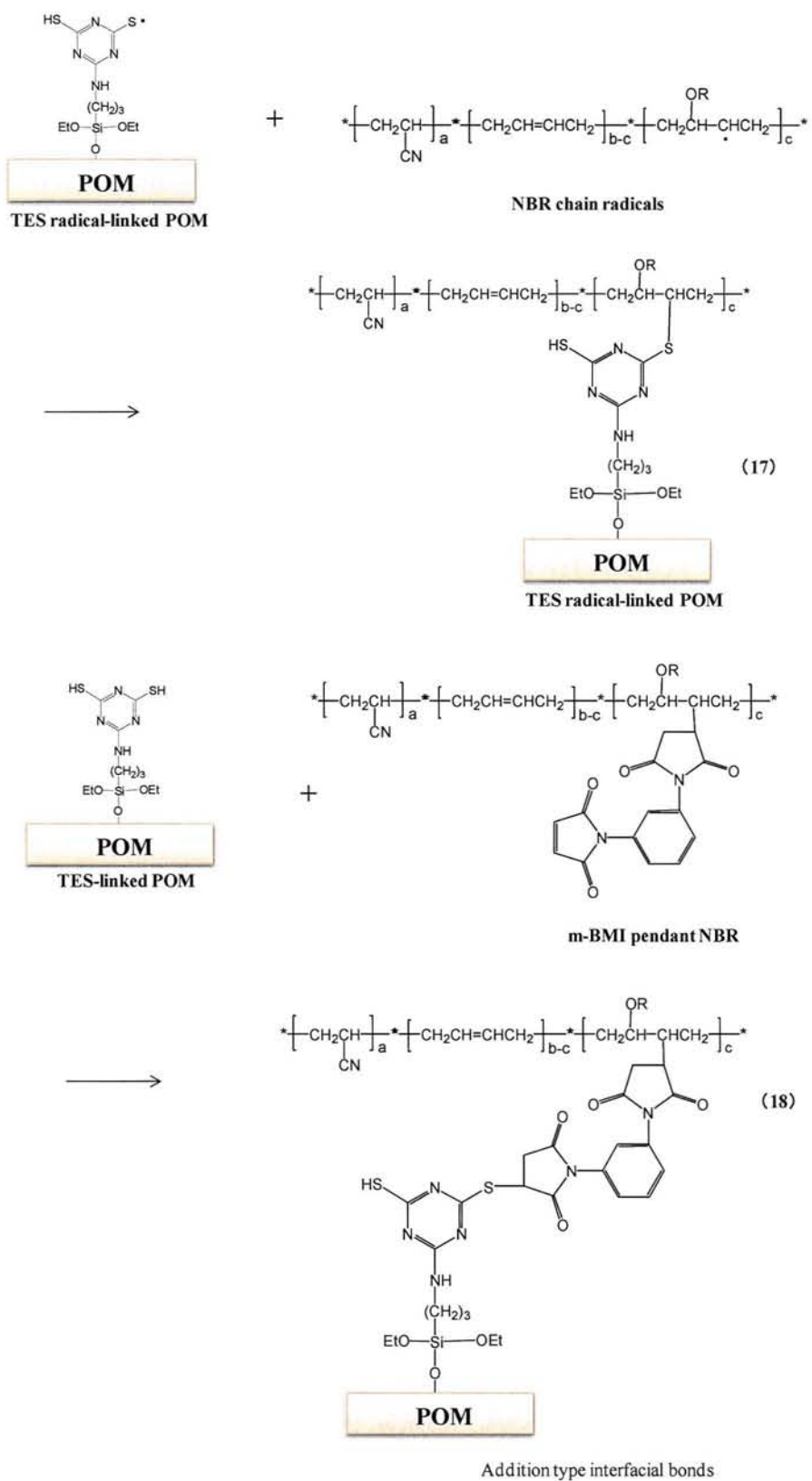


Fig.3-14 Formation of the interfacial bonds of coupling and addition types in the adhesion of NBR compounds to TES linked POM.

### 3-4 結言

分子接着剤 TES を用いて、POM に対する三種類のゴムの架橋接着が POM 表面における OH 基の生成および TES の結合、接着強度に及ぼす TES 処理条件の効果、パーオキサイド架橋における必須配合剤、接着と架橋特性の効果、助剤の役割および架橋接着機構について研究して以下の結果を得た。

1. メチレンオキサイドとエチレンオキサイドコポリマーはコロナ放電処理によって、表面のエチレンオキサイド単位上に OH 基を生成すること、ならびに POM 表面上の OH 基が TES と反応して POM を与えることが XPS 分析とその C1s 波形分離から明らかになった。
2. コロナ放電処理 POM に対する TES 処理条件が POM とゴムコンパウンドの架橋接着に重要な影響を与えるため、はく離強度に及ぼす TES のアルコール溶液濃度、浸漬時間、吸着した TES と OH 基化 POM の反応温度と時間などの影響について研究した。その結果、TES 濃度、反応温度および反応時間などの因子が重要であり、POM 表面に TES を化学的に結合させることにより架橋接着において界面結合の生成を促し、はく離強度と密接に関係することが明らかとなった。
3. POM とゴムコンパウンドのパーオキサイド架橋接着における必須成分の影響を研究した結果、m-BMI と DCP の共存が優れた接着特性や架橋特性を与えると同時に、ゴム分子鎖と POM が界面で TES を介在して化学的に結合するために有効であることがわかった。m-BMI と DCP の共存効果はゴムの種類と架橋特性の影響も受けた。
4. EPDM 架橋物の網目鎖濃度は DCP 添加量と共に増加するが、Q 架橋物のそれは

DCP 濃度に影響されず一定であることから、網目鎖の生成機構はゴムの種類で異なり、分子接着技術における接着強度の発現に影響することがわかる。

5. m-BMI のように有効な助剤は界面結合の生成と同時に架橋反応も促進していること、助剤がこれらの効果を発揮するためには TES の SH 基に対して高い反応性を示すこと、およびこの反応はラジカル反応ではなく、マレイミド不飽和基に対する SH 基のイオンの付加反応であると考えられる。
6. POM に対するゴムコンパウンドのパーオキサイド架橋接着において、界面結合の生成とゴムの架橋反応が重要である。網目鎖の生成はポリマーラジカルのカップリング反応とゴム分子鎖の不飽和基の付加重合反応によって生成するが、シリコーンゴムコンパウンドは後者であり、EPDM や NBR は前者であるというようにゴム分子鎖の種類と構造の影響を受ける。界面結合の生成は、シリコーンゴムコンパウンド以外は架橋助剤を必要とし、POM 表面上に結合した TES のチールラジカルとゴム分子鎖のラジカルのカップリング反応によって生成する。しかし、EPDM の場合は POM 表面上に結合した TES の SH 基とマレイミド不飽和基のイオンの付加反応によって界面結合が生成することがわかった。



引用文献

- 1) A.W.Adamson, A.P.Gast: "Physical Chemistry of Surfaces(6th ed.)", John Wiley & Sons (1997).
- 2) T. Hata: *Kobunshi Kagaku*, **4**, 61 (1947).
- 3) K. Mori: *Nippon Secchaku Gakkaishi*, **43**, 242(2007).
- 4) K. Takagi, H. Hirahara, K. Mori, K. Mori: *Nippon Gomu Kyoukaishi*, **81**, 8 (2008).
- 5) S. Abe, T. Kudo, Y. Oishi, K. Mori: *Kobunshi Ronbunshu*, **65**, 283 (2008).
- 6) K. Mori, S. Abe: *Hyomen Gijutsu*, **59**, 1 (2008).
- 7) K. Mori, H. Hirahara, Y. Oishi, K. Mori: *Nippon Gomu Kyokaishi*, in Press.
- 8) H. Hirahara, K. Mori, Y. Oishi, K. Mori: *Rubber Chem. Technol.*, in Press.
- 9) K. Mori, Y. Nakamura: *J. Polymer Science* , **16**, 2055 (1978)
- 10) K. Mori, Y. Nakamura: *Rubber Chem. Technol.*, **57**, 34 (1984)
- 11) W. O. Lundberg: *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 833 (1947).
- 12) O. S. Privett: *J. Am. Oil Chemicals Soc.*, **30**, 61 (1953)
- 13) P. J. Flory, N. R. John, M. C. Shutter: *J. Polymer Sci.*, **4**, 435 (1948)
- 14) S. Meg, G. J. Amerongen: *Rubber Chem. Technol.*, **29**, 1215 (1956).
- 15) B. M. E. van der Hoff: *Ind. Eng. Chem. PRD*, **2**, 273 (1963)
- 16) J. hayashi, J. Furukawa, S. Yamashita: *Kobunshi kagaku*, **23**, 531 (1966)
- 17) L. D. Loan: *Rubber Chem. Technol.*, **40**, 149 (1967)
- 18) A. E. Robinson, J. V. Morra, L. O. Amberg: *Ind. Eng. Chem. PRD*, **1**, 78 (1962)
- 19) R. Dunn: *J. Macromol. Sci.*, **1**, 739 (1966)
- 20) R. Kovacic, R. W. Hein: *Rubber Chem. Technol.*, **35**, 520 (1962)
- 21) M. L. Dunham, D. L. Baileg, R. Y. Mixer: *Ind. Eng. Chem.*, **49**, 1373 (1957)

- 22) D. K. Thomas: *J. Appl. Polym. Sci.*, **6**, 613 (1962)
- 23) C. R. Parks, O. Lorenz: *J. Polym. Sci.*, **50**, 287 (1961)
- 24) K. W. Scott: *J. Polym. Sci.* **58**, 517 (1962)
- 25) F. P. Baldwin, P. Borzel, C. A. COHen, H. Makowski, J. F. von DE Castle: *Rubber Chem. Technol.*, **43**, 522 (1970)
- 26) L. D. Loan: *J. Appl. Polym. Sci.*, **7**, 2259 (1963)
- 27) G. F. Eondries: *J. Polymer Sci.*, **42**, 441 (1960)
- 28) L. D. Loan: *Pure Appl. Chem.*, **30**, 175 (1972)
- 29) S. Kojiya: *Nippon Gomu Kyokaishi*, **49**, 459 (1976)