



高分子界面の接着特性における元素ブロックの役割

松本, 拓也
西野, 孝

(Citation)

日本画像学会誌, 58(1):122-130

(Issue Date)

2019-02-10

(Resource Type)

journal article

(Version)

Version of Record

(Rights)

© 2019 一般社団法人 日本画像学会

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/90006765>



依頼解説

高分子界面の接着特性における元素ブロックの役割

松本 拓也*, 西野 孝*

(2018.12.10 受理)

Element-blocks at Polymer "Interphase" for Adhesion

Takuya MATSUMOTO*, Takashi NISHINO*

"Element-block" materials with various groups of elements possess unique optical, electrical and reactive properties. The "element-block" also shows attractive properties at restricted surface and interface. Therefore, the "element-block" is accepted in the field of adhesion including image displays. Herein, we focused the cobalt complex as one of typical "element-block" for surface treatment and investigated the primer effect of adhesion properties in detail. From the various measurements, the spatial interface, namely "interphase", was observed and the thickness of the interphase defined adhesive strength. In addition, we evaluated the thickness of interphase using various adhesion systems and revealed the relationship between the thickness of interphase and adhesion strength. We clarified the formation mechanism of the interphase region.

Keywords: Adhesion, Interphase, Raman scattering, *Isotactic* polypropylene, Primer

元素ブロックは、さまざまな元素の特性を活かした光学特性や電気特性・反応特性を持つ原子団であるが、それは表面・界面といった束縛された環境においても同様に、特異な性質を発現する。そのため、接着においても画像表示のディスプレイをはじめとした応用展開が期待できる。本稿では、元素ブロックであるコバルト錯体を表面処理のためのプライマーとした接着機構評価を詳細に紹介した。種々の測定の結果、接着界面が空間的な広がりを持つ "interphase" として存在し、界面厚みが接着強度と強い相関を持つことが明らかとなった。さらに、ポリエチレン (PE)/アイソタクチックポリプロピレン (*it.* PP) の異種高分子界面、PE/PE の同種高分子界面を取り上げ、共焦点ラマン分光法に加え、走査型サーマル顕微鏡やマイクロビーム X 線回折といった多様な手法での界面解析での界面厚みの評価と接着性能との関係性についても紹介し、"interphase" が形成される要因について解明した。

キーワード: 接着, 三次元界面, ラマン散乱, アイソタクチックポリプロピレン, プライマー

1. はじめに

モノとモノをくっつける「接着」は、「ものづくり」において必要不可欠であり、幼児の工作の糊付けから建設現場での資材加工・大型旅客機の機体の製造にいたるまで幅広い領域で利用されている。そのため、要求される接着性能・機能も用途に応じて多岐に亘り、適応例によっては正反対の性能が必要とされることも少なくない。そのため、簡便性や強度、剥離性、信頼性、耐久性等の要求性能項目も多くなる。そのような中で、「画像」においても「接着」は大きく関わっている。その分野は、画像表示におけるディスプレイが中心となる。近年、液晶

から有機 EL へと変遷しつつあるが、それらから取り出される発色や蛍光を鮮明に画像として表示する「画面」における多層構造において、接着が応用展開されている。画面自体にも内部の素子を保護するためにガスバリア性や、画像表示のための光透過性や屈折率、ヘイズ低減、複屈折率など、多くのパラメータにおいて要求を満たすために、多種異材を組み合わせた多層構造となっている。多層構造形成において、重要となる技術の一つが「接着」である。そのため、それぞれの要求性能を満たす部材を張り合わせていくうえで、接着は要となる。実際に接着が完全でない場合、ディスプレイの耐久性低下に留まらず、接着の不均一化による画像の乱れなどのディスプレイ機能への直接的影響も懸念される。さらに、経年劣化による張り合わせ部での気泡の発生や曇化の発生などの問題も存在する。そのような観点からも、高い接着強度や耐久性が要求されると共に、簡便かつ高均一の接着プロセスが重要となる。このように、接着技術は、発色・蛍光素子のパフォーマンスを製品として最大

* 神戸大学大学院 工学研究科
〒657-8501 神戸市灘区六甲台町 1-1
* Graduate School of Engineering, Kobe University
Rokko, Nada, Kobe 657-8501, Japan

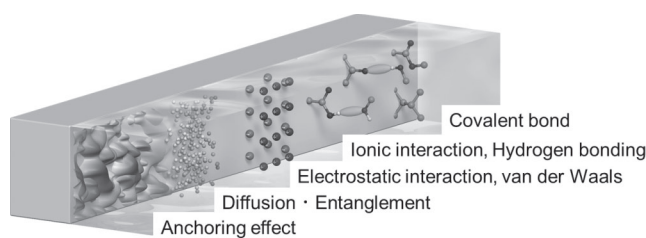


Fig. 1 Interaction at adhesion interface.

限発揮するためには、必要不可欠な基幹技術である。

接着自体の性能の多くは接着剤と基板の界面で決定づけられている。しかし、その界面は、空間的に限定された領域であり、材料内部に埋もれた状態となっているために直接的な観察は非常に困難となる。それに加えて、界面においては、基板と接着剤が複雑に入り組んだ構造を取り、分子スケールでの解析においてはより複雑化する。さらに界面の相互作用として、Fig. 1のような機械的なアンカー効果 (anchoring effect) や拡散 (diffusion) ・絡み合い (entanglement), 静電相互作用 (electrostatic interaction), van der Waals 力, イオン結合 (ionic interaction), 水素結合 (hydrogen bonding), 共有結合 (covalent bond) などが挙げられ、それらが相互に作用することで、結果として高い接着力が実現される。しかし、複雑に関係しあった相互作用同士を一つ一つ解明し、原理を紐解いていくことは難しく、現在でも完全には未だ成し得ていない。このような複雑な現象の重ね合わせの上に成り立つ接着であるが、幅広い利用用途や高い信頼性の担保のためには、分子スケール・ナノスケールの観点からマクロスケールに至るまでの基礎的な知見を積み重ね、分子理論からボトムアップ的に立脚された接着を確立することが重要となる。

接着剤としてさまざまな種類が開発・提案され、それぞれに得手不得手があるため、状況に応じた接着剤の選定も「ものづくり」において重要となる。たとえば、接着剤の素材と基板との相性に加え、接着層の形成過程の差異や硬化条件なども大きな影響を与える。具体的な例を挙げると、でんぷん糊や第一世代アクリル接着剤に代表されるような、溶媒の蒸発乾燥によって固化・接着するもの、瞬間接着剤やエポキシ接着剤のように、空気中の水分や熱、光によって反応・硬化するもの、さらに、熱により一度溶融させ、その後冷却・固化することで使用するホットメルト接着剤などがある。そして高い接着力を生み出すためには、接着剤と基板の親和性も重要となり、基板—接着剤間の相互作用を制御するための、基板の表面処理に関しても多くの研究報告がなされている。代表的な手法としては、表面を物理的に削り取るブラスト処理や、真空下でのプラズマ処理といった乾式処理に加え、化学的な薬品を利用する化学処理がある。特に化学処理の中には、表面に塗布するだけのプライマー処理が工業的にもよく利用されている。そのため、プライマーの種類や接着力に関する研究は多く、多様なプライマーが提案されているものの、その接着力を向上させる機構に関しては深く追及されておらず、プライマー処理が接着界面に与える影響にも明確でない部分が多い。一方で、プライマーに着目す

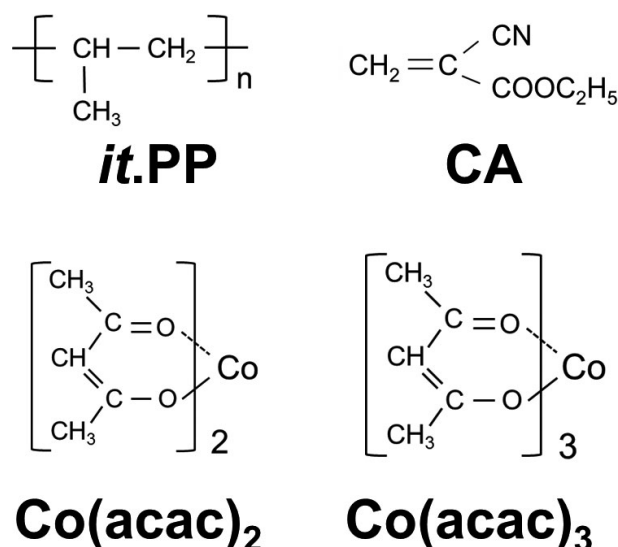


Fig. 2 Chemical structure of *isotactic* polypropylene, ethyl cyanoacrylate, cobalt (II) acetylacetonate and cobalt (III) acetylacetonate.

ると、その構造は、炭化水素を主体とする接着剤や基板と比較して、多岐に亘り、汎用的なアルキルアミンや金属クラスターを形成する錯体までもが存在する¹⁻⁵⁾。本特集の他の解説でも挙げられているように、「元素ブロック」^{6,7)}といえば多彩な元素種を含む発光材料や電気材料などを連想させるが、固体表面・界面の性質を制御するプライマーにも「元素ブロック」を適用可能であり、接着機能を制御する上で固体界面上での元素ブロックの科学的振舞は、非常に重要となる。

本項では、Fig. 2にあるようなアイソタクチックポリプロピレン (*it. PP*) 基板と瞬間接着剤であるエチルシアノアクリレート (CA) の接着に着目し、コバルト (II) アセチルアセトナート ($\text{Co}(\text{acac})_2$) 錯体のプライマー効果を接着剤、基板、そして接着界面の観点から解析した例を紹介する⁸⁾。ポリオレフィンの一種である *it. PP* は、最も工業的に汎用されている樹脂であり、軽量性やコストパフォーマンス、力学物性の面からも魅力的な材料の一つであるため、自動車の車体の軽量化のために、金属の代替が期待される材料である。しかし、化学構造が炭化水素のみから構成される結晶性ポリオレフィンであり、極性基を持たないため、接着性に欠けるという致命的な問題点がある。そのため、*it. PP* の表面処理により接着性を付与する試みがなされている。一方で、CA は瞬間接着剤の一つであり、基板に塗布するのみの簡便なプロセスで、空気中の水分によって接着剤モノマーの重合が開始され、硬化される。これら二者の界面での相互作用を高めるための、プライマーの効果を種々の観点から解明した。本解説では、プライマーとしての $\text{Co}(\text{acac})_2$ が接着強度に与える影響を評価した上で、接着剤 CA とプライマーの $\text{Co}(\text{acac})_2$ と基板 *it. PP* の三者間の相互作用を詳細に解析した。具体的には、接着剤 CA とプライマーの $\text{Co}(\text{acac})_2$ の相互作用や硬化速度を評価するとともに、基板の *it. PP* 上でのプライマーの構造や、*it. PP* 基板と CA 接着剤間の親和性、そして CA 接着剤/*it. PP* 基板の界面厚みと接着性

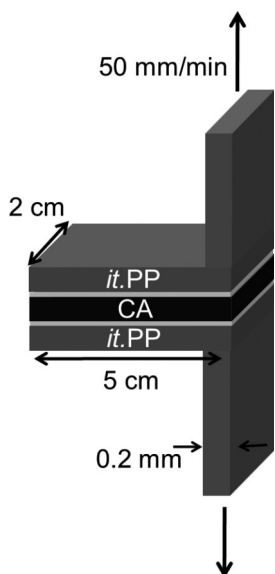
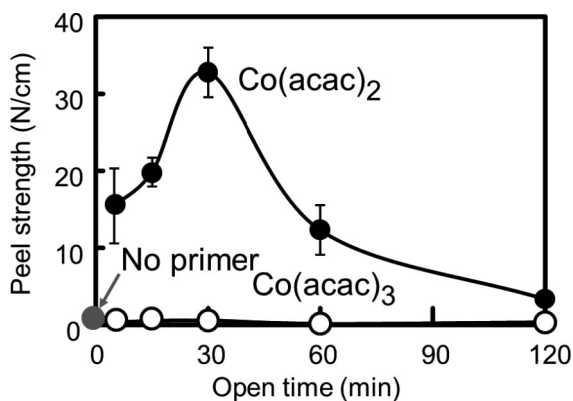


Fig. 3 System of T-peel tests.

Fig. 4 T-peel strength of *it.* PP/CA/*it.* PP with various open time after primer treatments.

の相関について詳細に紹介する。さらに、接着界面の観点から、他の高分子界面における構造解析法や接着との相関についても記す。

2. コバルト錯体の *it.* PP 基板へのプライマー効果

上にも記したように、色々な相互作用の複合の上で成り立っている接着現象を解明するためには、各々の部材における相互作用を一つずつ検証する必要がある。本項目では、コバルト錯体プライマーの *it.* PP 基板と CA 接着剤の界面でのプライマー効果に対し、それぞれの相互作用の観点から評価した。比較として、プライマー効果を持たない、価数の異なる 3 価のコバルト錯体 Co(acac)₃ を用いた際についても同様に各種評価を行った。

2.1 コバルト錯体プライマーの *it.* PP 基板/CA 接着剤への接着力への影響

まず、各コバルト錯体のプライマーとしての *it.* PP 基板/CA 接着剤間の接着への影響について、Fig. 3 のような T 型剥離

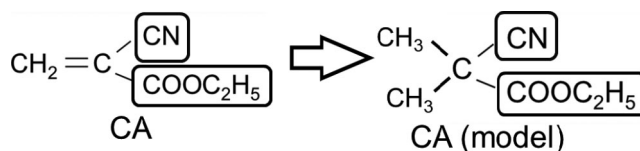


Fig. 5 Chemical structure of cyanoacrylate monomer model.

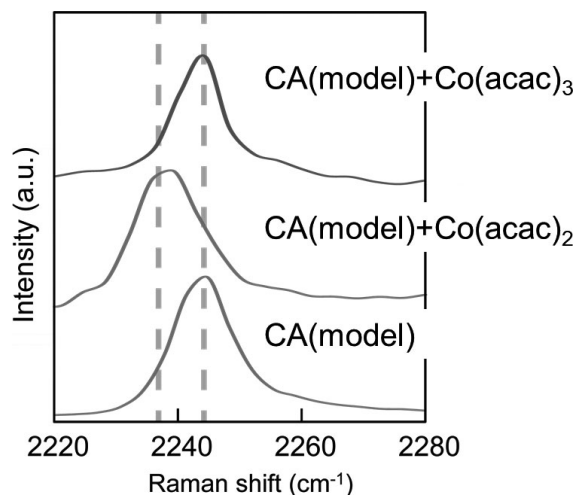


Fig. 6 Raman scattering spectra of nitrile groups of CA (model).

試験による接着強度の評価を行った。実際の実験としては、200 μm の *it.* PP 基板に各プライマーのトルエン溶液をスピコート法により塗布し、一定時間放置した後、CA 接着剤を塗布し、さらに *it.* PP 基板を上から乗せ、一日荷重を掛け、常温常圧下で放置して接着剤を硬化させた。Fig. 4 には、各プライマーを使用した際の接着力とプライマー塗布後の放置時間（オープンタイムと呼ばれる）の関係性を示した。結果として、Co(acac)₂ のみが接着強度の上昇をもたらし、何も塗布しないものや Co(acac)₃ を塗布した試験体は、接着性をほとんど示さなかった。したがって、Co(acac)₃ はプライマー効果を有さないことがわかる。さらに、プライマー効果を示す Co(acac)₂ においても、単純に塗布するだけで接着強度が上昇するだけでなく、コバルト錯体塗布後のオープンタイムが重要となり、放置時間 30 分後が最も高い接着強度を示した（接着強度は、オープンタイムが 5 分の試料に対し、30 分の試料では 2 倍以上に大きくなった）。これは、*it.* PP 基板に塗布したプライマーが *it.* PP 基板の表面に対し、浸透していくのに一定以上の時間が必要なためである。オープンタイムによる接着強度の上昇は、コバルト錯体に限らず、アミン系のプライマー⁵⁾ に対しても観察された。以降では、オープンタイムを 30 分として作製した接着試料について評価した。

2.2 CA 接着剤とコバルト錯体プライマーの相互作用

まず、接着剤とプライマーの相互作用に焦点を当てる。分子レベルの相互作用を評価するために、Fig. 5 にあるような CA 接着剤のモノマーのモデル分子 (CA(model)) とコバルトプライマーの相互作用をラマン分光法により評価した。Fig. 6 に

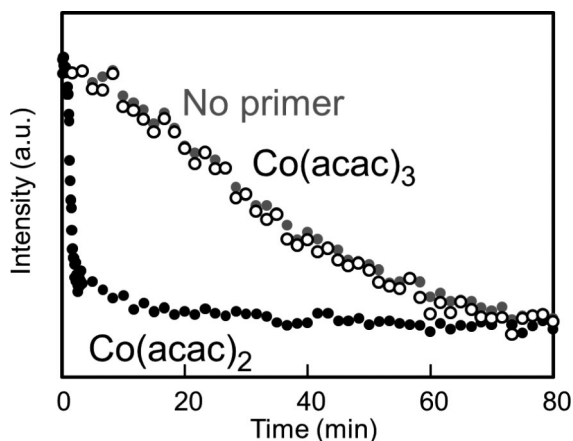


Fig. 7 Raman band intensities of C=C of CA monomer under curing.

示したように CA(model) のニトリル基に由来するラマンバンドが 2240 cm^{-1} 付近に観測される。プライマー効果を示さない $\text{Co}(\text{acac})_3$ を加えた際には、同じ波数にバンドを示したが、プライマー効果を示した $\text{Co}(\text{acac})_2$ を加えた際は、このラマンバンドが低波数側にシフトした。これは、 $\text{Co}(\text{acac})_2$ が空配座を有しているために、そこに CA(model) のニトリル基の電子対が配位し、シフトしたと考えられる。一方で、空配座を有さない $\text{Co}(\text{acac})_3$ では、CA(model) のニトリル基が配位することがないために、ラマンバンドのシフトは観察されなかった。実際の CA 接着剤モノマーにおいても、同様の相互作用が起こることは容易に想像できる。この配位により、CA 接着剤では、炭素炭素二重結合の電子状態が大きく変化し、空气中に存在する水分との反応性が著しく上昇するために、接着剤の効果が大きく加速される。実際の接着サンプルにおいて、プライマー添加時におけるモノマーの減少速度を共焦点ラマン分光により、 1612 cm^{-1} の炭素炭素二重結合のバンド強度の経時変化として評価した結果を Fig. 7 に示した。先ほどの CA(model) のバンドシフトに対応し、 $\text{Co}(\text{acac})_2$ をプライマーとして使用した時のみ、CA 接着剤の反応速度が大幅に増加し、硬化速度が著しく上昇した。この結果は、プライマーの $\text{Co}(\text{acac})_2$ に対しニトリル基が配位したことで、接着剤モノマーの反応性が著しく上昇したことを支持する結果である。

2.3 *it*. PP 基板上でのコバルト錯体プライマー

次に、*it*. PP 基板上におけるコバルト錯体プライマーの状態について、視斜角入射 X 線回折により評価した結果を示す。X 線回折測定において、X 線の入射角を小さくしていくと入射した X 線が全反射する角度、つまり臨界角が存在する。しかし、その全反射する状態であっても入射された X 線は最表面においてエバレッセンス波を発生し、そこからの回折を測定することで、最表面から数十 nm 付近の領域の構造に関する情報を得ることができる。さらに、測定の方向により表面における分子の結晶構造の配向までの評価が可能となる。Fig. 8 には、各コバルト錯体プライマーを塗布した後の *it*. PP 基板の視斜角入射 X 線回折プロファイルを示した。各コバルト錯体プライマーを塗布した後のプロファイルにおいて、“Out-of-

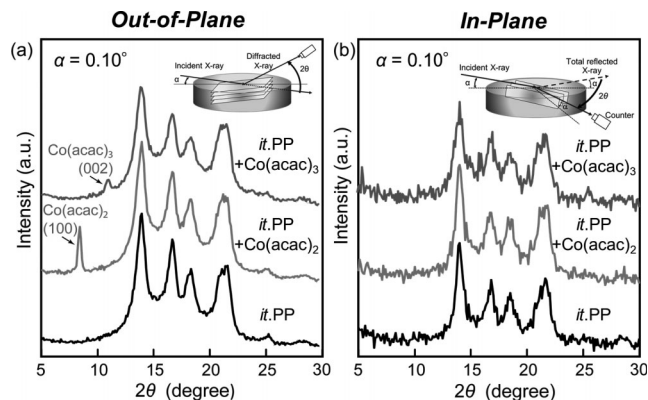


Fig. 8 X-ray diffraction profiles of *it*. PP substrate surfaces after primer treatments.

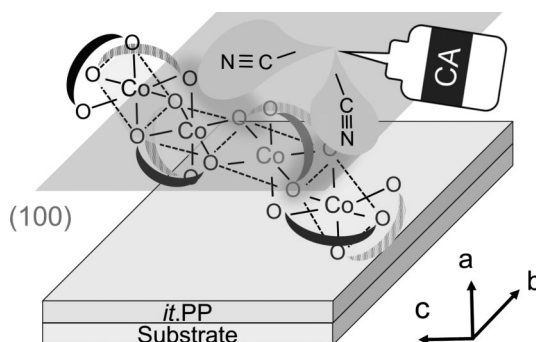


Fig. 9 $\text{Co}(\text{acac})_2$ models on *it*. PP substrate after primer treatments and interaction with CA monomer.

plane” のプロファイルにおいてのみ、各コバルト錯体の結晶構造に関する回折ピークが出現した。このことから、各コバルト錯体プライマーは、化学的な分解を伴わずにそのまま、*it*. PP 基板上で結晶化していることが確認できた。さらに、 $\text{Co}(\text{acac})_2$ では (100) 面、 $\text{Co}(\text{acac})_3$ では (002) 面が基板に対し平行になるような向きで、結晶化していることが示された。これらのことから、Fig. 9 のように $\text{Co}(\text{acac})_2$ では基板表面に対して、CA モノマーのニトリル基を配位する空配座が、表面に向くような配向を取っていることも確認できた。結果として、*it*. PP 基板上の $\text{Co}(\text{acac})_2$ は、より効率的にプライマー効果を発揮することが可能な構造を取っていることが判明した。

2.4 CA 接着剤と *it*. PP 基板の界面での相互作用と構造

最後に CA 接着剤と *it*. PP 基板の相互作用に注目する。特に接着において接着剤と基板の関係性は、接着力を決定づける最も重要な要因となる。

そこでまず、硬化前の CA モノマーと基板の相互作用である「濡れ性」に着目する。モノマーと基板の濡れ性が悪いと、それほど高性能な接着剤であろうと、接着剤と基板の接触面積が減少してしまう。点で固定するボルトやリベットと異なり、接着は面でつなげることで高い強度を発現する。そのため、接着面積を稼げないとすると、その利点を失い、接着強度は大幅に減少してしまう。そのため、高い接着力を実現するためには、接着剤と基板の高い「濡れ性」は必要条件となる。そこで、

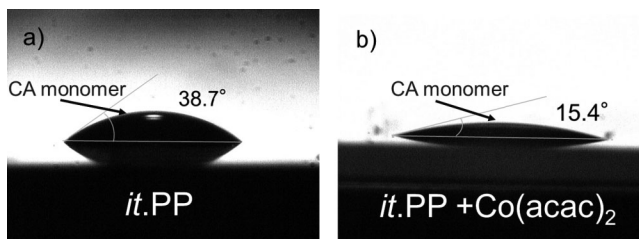


Fig. 10 CA droplets on *it.PP* substrate surfaces (a) before and (b) after primer treatments.

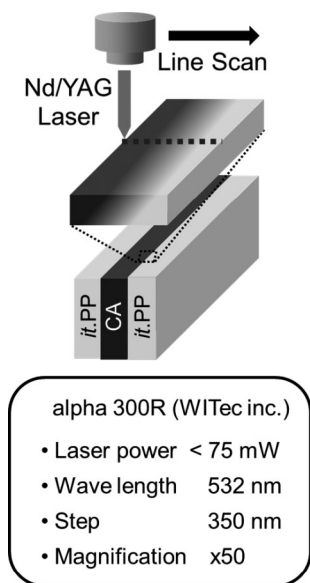


Fig. 11 System of measurements across interfacial region with confocal Raman microscopy.

Fig. 10 のように、 $\text{Co}(\text{acac})_2$ プライマー塗布前後の *it.PP* 基板表面での、CA モノマーの接触角を測定した。プライマー塗布前が 38.7° であったのに対し、塗布後は 15.4° と接触角が大きく減少していた。このことから、 $\text{Co}(\text{acac})_2$ プライマーの塗布により、*it.PP* 基板表面での CA 接着剤の濡れ性が大幅に高くなったことが示された。

次に、CA モノマーが硬化した後の CA 接着剤/*it.PP* 基板の界面の構造の評価結果を紹介する。一般に、接着界面は材料の内部に存在するため、直接的な観察は困難である。そこで、ここでは、接着試料を垂直に切断し、接着界面を面出しすることで、表面に露出させた界面に対して共焦点ラマン分光測定を行った。この際、Fig. 11 のように界面をまたぐように励起レーザーを走査することで、そのラマンバンドの強度分布から界面厚みを評価した。顕微ラマン分光法は、共焦点法により高分解能を実現しており、最高 300 nm の空間分解能での分布評価が可能である。CA 接着剤の層から *it.PP* 基板側へとスキャンしながら、測定したラマンスペクトルを Fig. 12 に示した。CA 接着剤側では、CA のニトリル基に由来する特徴的なピークが 2247 cm^{-1} に確認できる一方で、*it.PP* 基板側では、そのピークが徐々に消失し、*it.PP* の炭化水素の骨格の振動に由来する

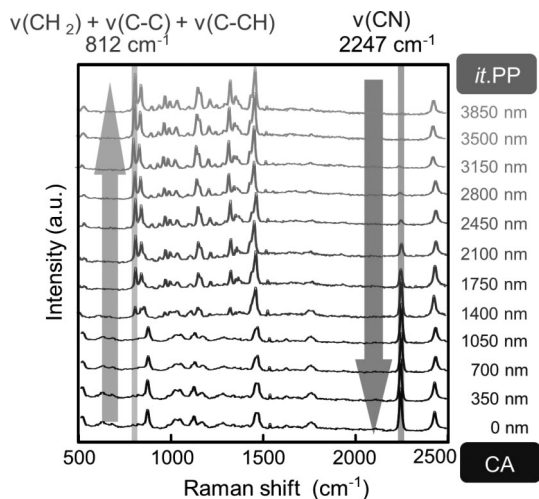


Fig. 12 Raman scattering spectra of *it.PP*/CA/*it.PP* without primer treatment across its interface.

Table 1 Interfacial thickness and T-peel strength of *it.PP*/CA/*it.PP* with and without cobalt complex primers.

Primer	Interfacial thickness		Peel strength	
	μm		N/cm	
None	1.2 ± 0.4		0.6 ± 0.1	
$\text{Co}(\text{acac})_2$	2.3 ± 0.7		32 ± 3.2	
$\text{Co}(\text{acac})_3$	1.4 ± 0.6		0.6 ± 0.1	

812 cm^{-1} のピークが増加した。そして、その間の界面においては、CA と *it.PP* が共存する領域が存在しており、両者の組成が共存する範囲を「界面領域」として評価した。プライマー塗布前や、 $\text{Co}(\text{acac})_2$ および $\text{Co}(\text{acac})_3$ 塗布後の接着界面すべてにおいて、界面領域の評価を行ったところ、Table 1 のように「界面厚み」が観察された。界面厚みとそれぞれの接着強度から、界面厚みが接着強度を決定づける大きな因子であることがわかる。

少し上でも触れたが、従来、ボルトやリベットは点での固定、接着は面で固定と言われてきたが、ここでの結果より、接着は、単純な二次元の“interface”ではなく、空間的・三次元的な広がりを持った界面領域である“interphase”として考える必要性を強く提示するものである。もちろん、界面のみが接着性を決定づけるものではなく、多くの因子が少しでも欠ければ、その接着性能は大幅に減少する。極論を言えば、バランスが大事になるのだが、それは結果論でしかなく、接着自体に高い信頼性を担保するためには、地道な基礎データの蓄積と因子ごとに着目した精密な界面評価を通じたボトムアップの接着理論を構築する必要がある。

3. アイソタクチックポリプロピレン、ポリエチレンの三次元界面“interphase”の事例

これまでは、CA 接着剤/*it.PP* 基板の接着について詳細に紹

介し、その中で接着界面が二次元ではなく、三次元の “interphase” として、空間的な広がりを持つものとして考える必要性を示した。この観点から、CA 接着剤/*it.* PP 基板の接着以外の系でも、“interphase” の界面厚みと接着強度を評価し、両者の相関を見出している。下記では、代表的なポリオレフィンであるポリエチレン (PE) 同士や PE/*it.* PP の融着界面を例に挙げ、“interphase” と接着強度の関係性を紹介する。より複合的な界面の評価のために、測定法においても、共焦点ラマン顕微鏡を利用した分光マッピングに加えて、走査型サーマル顕微鏡による熱伝導率マッピングやマイクロビーム X 線を利用した回折測定といった各種原理を利用した測定法により多角的に評価した。

3.1 PE/*it.* PP 融着界面の界面厚みと熱処理効果

一般に、高分子フィルムにおいて製品として利用されているものの多くが、単一の高分子のフィルムではなく、数種類の高分子フィルムを重ね合わせ、積層させたラミネートフィルムとなっている。そのため、フィルムの光学特性、ガスバリア性や強度といった高機能・高性能化において、ラミネート界面の構造制御は重要な項目の一つになる。ラミネート試料は、PE と *it.* PP フィルムを 150°C で熱圧着することで作製した。熱圧着後、急冷した試料を as-quenched 試料とし、さらに 100°C にて 2 時間熱処理を施した試料を annealed 試料とする。接着強度は T 型剥離試験により評価した。

まず、走査型サーマル顕微鏡 (SThM) を用いた界面評価を紹介する。界面評価のために、熱圧着試料を面出し後、クロスセクションポリリッシャーのアルゴンレーザーによりスパッタリングすることで、測定部分の平滑性を高めた。走査型サーマル顕微鏡 (SThM) は、プローブ顕微鏡の一種であり、前述のラマン分光法を利用した界面評価と比較して、観察試料の表面の凹凸の影響が大きくなる。そのため、微小な界面領域の正確な解析には、より精密な試料表面の加工を必要とする。SThM の原理としては、プローブに電流を流し、発熱させることで見かけ上の熱伝導率を測定している。界面付近での測定のマッピング結果と界面をまたいだ熱伝導率のプロットを Fig. 13 に示した。PE/*it.* PP 圧着界面において、熱伝導率では明確なコントラストが観察されるのに対し、高低差マッピングでは、境界付近に若干の段差がみられるものの PE/*it.* PP の差異はなかった。さらに熱処理前後でのプロファイルから、各ラミネートフィルムの界面厚みを見積もったところ、Table 2 のようになり、熱処理前の 20 μm から熱処理により 5 μm にまで界面厚み

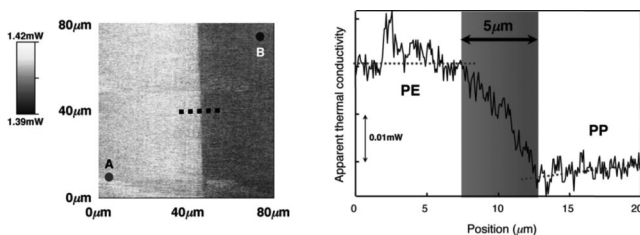


Fig. 13 Apparent thermal conductivity images around the interface of the annealed PE/*it.* PP laminate and profile of apparent thermal conductivity across the interface.

が減少していた。接着強度においても、熱処理により 20% 程度にまで低下していることから、界面厚みと接着強度の相関性が伺える。

次に、同じ系にマイクロビーム X 線を利用した結果を紹介する。通常の実験室の X 線回折装置では、X 線の強度が十分に高くないため、ビームの直径を小さくした場合に強度不足となり、解析評価に用いることができない。一方で、高い強度の X 線が得られる大型放射光施設を利用すれば、1 μm の大きさまでビーム径を絞っても回折評価に十分使用可能な強度を得ることができる。ここで紹介する測定においては、0.9 μm × 1.7 μm の X 線を使用した。接着試料の接着界面をまたぐように切片を作製し、界面と平行になるようにマイクロビーム X 線を照射し、回折を二次元プレートにより検出した。なお、切片の厚みは 50 μm である。X 線の照射位置を、Fig. 14 のように界面と垂直方向に 62.5 nm ずつ移動させることで、各位置での X 線回折を測定した。その結果、Fig. 14 のプロファイルが得られ、場所により PE, *it.* PP に由来する回折が観察され、さらに界面付近では両方の高分子に由来する回折ピークが同時に観察された。ここで両高分子成分の回折ピークが同時に観察できた領域を “interphase” として、界面厚みを算出した。得られた結果を Table 2 に記した。熱処理により、界面厚みは減少した。ここで、先ほどの SThM での結果と対応した結果が得られたことから、これら SThM やマイクロビーム X 線が界面測定の解析手法としてのポテンシャルを有することがわかる。

上記の測定から、異種高分子ラミネートでは熱処理により界

Table 2 Interfacial thickness and T-peel strength of PE/*it.* PP before and after annealing.

Sample	Interfacial thickness with SThM	Interfacial thickness with μ -XRD	Peel strength
	μm	μm	
As quenched	20	20	596
Annealed	5	5	117

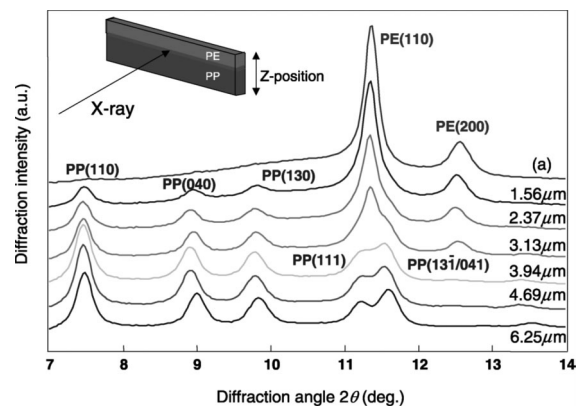


Fig. 14 X-ray diffraction profiles of the laminated films by changing the sample Z-position across the PE/*it.* PP interfacial region.

面厚みが減少し、それに対応して接着強度も大きく減少することが示された。接着強度が減少したのは、界面厚みの減少が原因であるが、界面厚みがなぜ熱処理によって減少したのかを考察する必要がある。一般に結晶性高分子の表面においては、内部のバルクと比較して、結晶性が低いことが知られている。今回のPEや*it*.PPにおいても例外ではない。さらにPEと*it*.PPの相溶性が本質的に悪く、特に結晶化を伴う場合においては、各々の高分子が集合し、個別に結晶化が生じることで相分離が一層促進される。つまり、下記のように熱処理の効果が説明できる。熱圧着させたas-quenched試料では、それぞれにフィルムの表面に多く存在する非晶領域で、相互に微結晶が侵入するように結晶化が進行し、ラメラのインターロックのような状態が形成される。しかし、この状態は、PEと*it*.PPの相溶性の観点からも熱力学的に十分に安定でなく、速度論に支配されて生じた状態となる。そこに熱処理により分子運動を活性化することで、熱力学的に最安定な状態へと近づくため、層分離がより促進される。この際に界面厚みが減少する方が相分離の進行した、より安定な状態となるため、結果として界面厚みが減少したと考えられる。

3.2 PE/PE ラミネートフィルムの界面⁹⁾

これまで、界面を形成する材料が異なる高分子の例を取り上げてきた。高分子が異なる場合は、それぞれの高分子の種類に応じた分光特性や構造、熱物性を持つため、比較的各成分を識別すること自体は容易であり、界面領域の観察も容易となる。しかし、異種高分子であるがために、PE/*it*.PPの系のように、熱処理により相分離が促進し、接着強度が減少するという欠点もある。一方で、同種高分子同士では、界面を識別することは一気に困難となる。相溶性の観点からは、相分離の可能性はなく、より高い接着性が期待できるとともに、界面での結晶化においても互いの成分を巻き込んで進行する。ここで、紹介するのは、PE/PEの同種高分子の融着界面である。界面の識別のために、PEの水素を重水素で置換した重水素化D-PEを用いている。水素化PEの方は、直鎖型低密度ポリエチレン(LLDPE)を使用し、ラミネートを作製した。界面の評価には、先ほどのS_{ThM}に加え、顕微ラマン分光法を用いた。重水素化は、高分子骨格にある軽水素を重水素に置き換えるだ

けとなるため、高分子の物性や構造をほとんど変化させることなく、分光的にのみ変化させることができる。つまり、CH₂の水素がCD₂に置き換わることで、原子の重さが二倍になり、結合振動を評価するラマン分光特性は大きく変化する。このような重水素化体の性質を利用して、界面の識別を行った。

S_{ThM}での評価にあたっては、本来両者の高分子が完全に同じ分子量・分岐度の際は、区別が困難となるが、ここで使用しているLLDPEとD-PEでは、熱伝導率の値が異なるため、Fig. 15のようにS_{ThM}でコントラストが観察できた。そこで界面での熱伝導性のプロファイル評価より、界面厚みを算出した。熱処理前後での界面厚みと接着強度試験の結果をTable 3に示した。PE/*it*.PPの場合と異なり、熱処理により接着強度が増加し、界面厚みも上昇した。界面を構成する高分子が同種であるために、高い相溶性から熱処理により界面厚みが増大したと考えられる。同様にして共焦点ラマン分光法により測定した界面付近のマッピング結果をFig. 16に示す。D-PEとLLDPEが明確に区別できており、界面においても組成が徐々に変化していることがわかる。そしてTable 3にも示したように、熱処理によって界面厚みもS_{ThM}の際と同様に増加していることが確認できた。また、いずれの測定においてもμmオーダーの界面厚みが観測されたことから、“interphase”界面の形成に界面での結晶成長が関与していると考えられた。

4. 界面厚みの測定手法と多異原理での測定法の必須性

これまで、界面厚みの評価においては、共焦点ラマン分光法による測定結果を中心に、走査型プローブ顕微鏡やマイクロビームX線回折を用いた結果も併せて紹介してきた。われわれはこれら以外にも、種々の異種原理に基づく顕微解析に取り組んでいる。たとえば、原子間力顕微鏡(AFM)による界面位相差測定や、透過型電子顕微鏡によるエネルギー分散型X線分析測定(TEM-EDS)、透過型X線顕微鏡によるX線屈折率法などでの評価も同時に進めている。さらに、中性子反射率法やナノ赤外分光法、和周波分光法なども界面測定の有効なツールとなることを示してきた。しかし、いずれの方法も高い空間分解能を有する反面、評価試料に大きな制限や作り込みが必須となり、実際の接着サンプルの試料形状や作製条件と異なってくることは、避けられない。また、今回の共焦点ラマン分光法の測定のように、界面の測定のために接着サンプルを界面に対し垂直に切断し、面出し加工をする必要がある場合も多い。こういった接着サンプルの加工は、サブミクロンレベル以上の

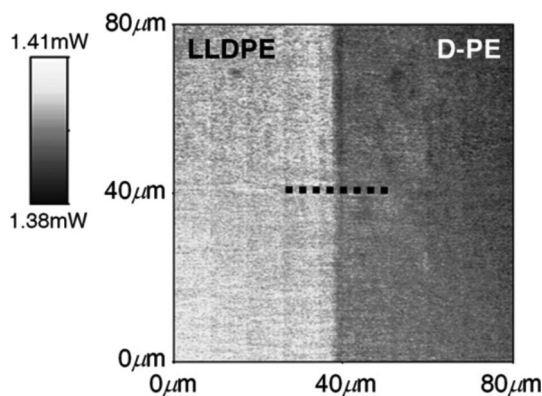


Fig. 15 Apparent thermal conductivity image of annealed LLDPE/D-PE laminate.

Table 3 Interfacial thickness and T-peel strength of LLDPE/D-PE before and after annealing.

Sample	Interfacial thickness with S _{ThM}	Interfacial thickness with Raman	Peel strength
	μm	μm	
As quenched	3	1.7	80
Annealed	5	3	148

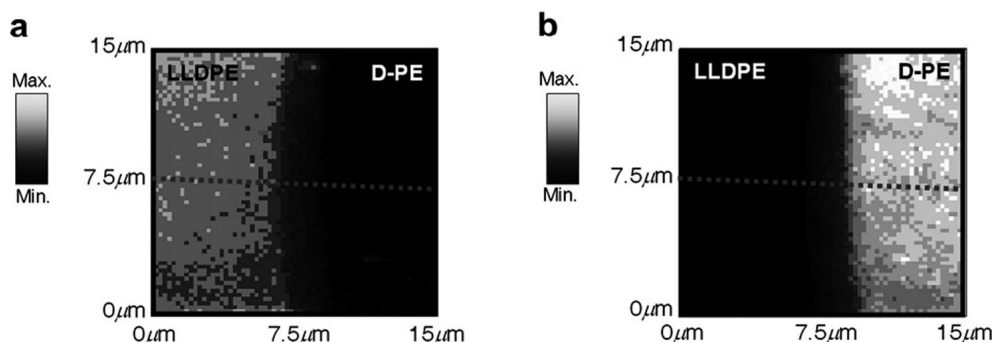


Fig. 16 Two-dimensional Nano-Raman images ((a) : $1047\text{--}1107\text{ cm}^{-1}$ assigned to LLDPE, (b) $962\text{--}1002\text{ cm}^{-1}$ assigned to D-PE) of the annealed LLDPE/D-PE laminate.

精度が要求され、さらに接着界面が微小空間に限定されていることから、サンプルの加工が界面構造に与える影響についても十分に注意を払う必要がある。また、測定原理を異にする場合、界面厚みの絶対値が異なってくる。これは、装置の分解能や精度、測定原理に依存するものであり、界面厚みを一意的に決定することは、困難である。原因としては、装置面の要因もあるが、そもそも界面厚みが「ゼロ」の状態を評価することができておらず、接着における界面が物質の分布とどこまで対応しているのかといった基礎的な部分も今後追究していく必要がある。そのため、接着界面の評価においては、多様異原理の解析法での界面評価が必須となる。しかし、そのように装置によって絶対値などは変化するものの、相対的にはいずれの測定においても類似した結果が得られてくる。

5. おわりに

接着は、身近であり、ごくごく当たり前のように日常で利用しているが、一方で化学的な知見からの接着現象の理解は、まだまだ未解明な部分を多く残している。しかし、接着の高い信頼性の担保のためには、接着現象の一つ一つの要因を系統的・理論的に理解し、基礎的知見に基づいた接着技術の確立が必然である。そのような観点から、接着界面に焦点を絞り、接着研究の新たな展開を本稿では記した。

本稿では、まず、シアノアクリレート系瞬間接着とアイソタクチックポリプロピレン基板との接着における、「元素ブロック」のプライマーのコバルト錯体の表面処理効果と接着強度への影響をそれぞれの相互作用の面から詳細に紹介した。プライマーとして二価のコバルト錯体が、接着剤との反応性改善に留まらず、基板表面改質・接着界面形成のすべてにおいて接着力増強に対し有利に作用することが明らかになった。特に、界面構造評価では、空間的な界面の“interphase”としてとらえることが、接着において重要であり、接着強度を決定づける重要な因子であることを見出した。その他の事例として、種々の接着系における界面厚みと接着強度についても紹介し、界面厚みと接着性に留まらず、界面厚みは接着条件により制御可能であり、界面厚みを持つ原因として界面での基板および接着剤の結晶成長が挙げられることを解明した。

接着界面に関しては、分子スケール、ナノスケールでは未解

明の事象が多く残されており、今後の基礎研究の蓄積や新規解析装置の開発による研究の深化を期待するとともに、基礎概念の確立が接着の工業利用への応用拡大へと連結することを目指していく必要がある。

参考文献

- 1) Y. Okamoto, P.T. Klemarczyk, "Primers for Bonding Polyolefin Substrates with Alkyl Cyanoacrylate Adhesive," the Journal of Adhesion, **40**, pp. 81–91 (1993).
- 2) J. Yang, A. Garton, "Primers for adhesive bonding to polyolefins," Journal of Applied Polymer Science, **48**, pp. 359–370 (1993).
- 3) P. Klemarczyk, "The isolation of a zwitterionic initiating species for ethyl cyanoacrylate (ECA) polymerization and the identification of the reaction products between 1°, 2°, and 3° amines with ECA," Polymer, **42**, pp. 2837–2848 (2001).
- 4) M.F. Sonnenschein, S.P. Webb, P.E. Kastl, D.J. Arriola, B.L. Wendt, D.R. Harrington, and N.G. Rondan, "Mechanism of Trialkylborane Promoted Adhesion to Low Surface Energy Plastics," Macromolecules, **37**, pp. 7974–7978 (2004).
- 5) M. Komada, Y. Nakanishi, T. Matsumoto, M. Kotera, C. Hongo, and T. Nishino, "Enhancement of adhesion by applying amine primer to isotactic polypropylene and open time dependence of primer effect," International Journal of Adhesion and Adhesives, **84**, pp. 173–177 (2018).
- 6) Y. Chujo and K. Tanaka, "New Polymeric Materials Based on Element-Blocks," *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **88**, pp. 633–643 (2015).
- 7) M. Gon, K. Tanaka, and Y. Chujo, "Recent Progress in the Development of Advanced Element-Block Materials," Polymer Journal, **50**, pp. 109–126 (2018).
- 8) Y. Nakanishi, T. Matsumoto, M. Kotera, C. Hongo, H. Hakukawa, S. Horiuchi, and T. Nishino, "Adhesive interphase analyses of isotactic polypropylene and cyanoacrylate with cobalt complex primers," Polymer, **137**, pp. 63–71 (2018).
- 9) M. Kotera, Y. Urushihara, D. Izumo, and T. Nishino, "Interfacial structure of poly- α -olefin laminate by using scanning thermal microscope," Thermochemica Acta, **531**, pp. 1–5 (2012).
- 10) M. Kotera, T. Nishino, T. Taura, M. Saito, A. Nakai, T. Koyama, and Y. Kagoshima, "Interfacial Structure Analysis of Polymer Laminate using SPring-8 X-ray Microbeam," Composite Interfaces, **14**, pp. 63–72 (2007).

- 11) M. Kotera, Y. Urushihara, D. Izumo, and T. Nishino, "Interfacial structure of all-polyethylene laminate using scanning thermal microscope and nano-Raman spectroscopy," *Polymer*, **53**, pp.1966-1971 (2012).



松本 拓也

2014年 日本学術振興会特別研究員 DC2.
2015年 京都大学大学院工学研究科博士後期課程修了及び博士(工学)取得. 2015年 神戸大学大学院工学研究科 助教着任(現在に至る)



西野 孝

1985年 神戸大学工学部 助手. 1996年 神戸大学工学部 助教授. 2004年 神戸大学工学部 教授. 2007年 神戸大学大学院工学研究科 教授(改組による所属変更). 2011年 日本接着学会 学会賞. 2015年 高分子学会 学会賞. 2016年 日本材料学会学術貢献賞