

## 論文の内容の要旨

生物材料科学専攻

平成 10 年度博士課程進学

氏 名 竹本基嗣

指導教官名 小野 擴 邦

### 論文題目 Phase Structure and Adhesive Properties of Hot Melt Adhesives (和訳 ホットメルト型接着剤の相構造と接着特性)

ホットメルト型接着剤は、冷却後固化する性質を利用して熔融状態で基材上に塗布することで、製本や縁張りなどに広く用いられている。ホットメルト型接着剤とは主剤、粘着付与剤、可塑剤などからなるポリマーブレンドである。主剤としては熱可塑性ポリマー、中でもエチレン酢酸ビニル共重合体(EVA)が工業的に最もよく用いられていることから、これまでに大きな理論的かつ実験的注目を集めてきた。EVAは構造的に不飽和結合を持たないことから、柔軟かつ熱的に安定である。EVAはエチレンと酢酸ビニルのランダム共重合体であり、後者の割合が異なる様々なもの入手が容易である。粘着付与剤は、EVA系のホットメルト型接着剤にとっては主剤の次に重要な成分である。ポリマーブレンドの性質を考察するに当たっては、接着剤としての性質を含め、そのブレンドの相溶性を調べることが不可欠である。なぜなら、相溶性は相の構造や物理的性質、また全体として発揮される特性に大きく影響しているからである。我々を含め、多くの研究者がEVA・粘着付与剤ブレンドの粘弾性と接着特性の関わりについて検討してきた。しかしながら、それらの相溶性と接着特性の関係について系統的に研究した例は少ない。我々はこの状況に鑑み、この相溶性と接着特性の関係を明らかにしようと考えた。本研究では、様々なEVAと粘着付与剤の相溶性を相図として表わし、ブレンドの熱的性質を検討した。そして、古典的フローリー・ハギンズの理論に基づいて相図を定性的に分析した。次に、これらのブレンドのうちのいくつかを用いて引張り接着強さとはく離強さを測定し、相溶性との関係を考察した。最後に、ブレンドの相構造がその接着特性に影響を与えて証拠を得るために、相構造を固定してその構造とはく離強さの関連を検討した。

## 実験

市販のエチレン酢酸ビニル共重合体と粘着付与剤を用いた。EVA は酢酸ビニル含量が 10~47wt% のものを、粘着付与剤はロジン系、テルペン系を中心に用いた。

### ● 相溶性の測定

EVA と粘着付与剤をクロロベンゼンに溶かし、ブレンドの重量比が 9:1、7:3、5:5、3:7、1:9 になるようにガラス板上にキャストした。これらを 24 時間一定温度で真空乾燥し、透明性を基準に相溶性を目で観察した。この手順を 60~180°C の温度範囲で繰り返し、相図に表わした。またブレンドをテフロンシートに挟み、140°C でホットプレスしてフィルム成形した後、放冷した。このとき、スペーサーを用いてフィルム厚を 0.3mm とした。こうして調製したフィルムを、熱的性質の測定等に用いた。

### ● 熱的性質と粘弾性の測定

示差走査熱量測定(DSC)はパーキン・エルマーDSC7を用い、ヘリウム雰囲気下、昇温速度毎分 20°C でガラス転移温度  $T_g$  と融点  $T_m$  を測定した。いくつかのブレンドについて、パーキン・エルマーDMA5を用いて動力学的分析(DMA)を行い、窒素雰囲気下、測定周波数 10Hz、3 点支持モード、昇温速度毎分 3°C で測定を行った。

### ● 接着強さの測定

#### (1) クロスラップ引張接着試験

カバ材を被着材として用いた。接着温度と圧力は 160°C、1MPa である。接着剤が完全に平衡状態になるように測定を行う一週間前から 20°C、65% 相対湿度下に置いた。引張り接着強さの測定はオリエンテック製テンシロン UCT-5T を用い、クロスヘッドスピード 50mm/min で 20~60°C の温度範囲で行った。測定結果は同じ条件で測定した 5 個の測定結果の平均である。

#### (2) T 型はく離試験

ポリエチレンテレフタレート(PET)フィルムを被着材として用いた。はく離試験片はスペーサーを用いて厚さ 0.3mm で調製した。接着温度と圧力は 140°C、80kgf/cm<sup>2</sup> (7.87MPa) である。接着剤が完全に平衡状態になるように測定を行う一週間前から 20°C、65% 相対湿度下に置いた。はく離強さの測定は島津製オートグラフを用い、はく離速度 200mm/min で 20~120°C の温度範囲で行った。試験結果は同じ条件で測定した 5 個の測定結果の平均である。

### ● 相構造の固定

最初に、液体窒素中にてわずかに数秒間で試験片の調製温度(140°C)から -200°C まで急冷することにより、140°C における相構造が固定されたはく離試験片を作り出すことを試みた。これらのはく離強さを測定することで、急冷しない場合との比較を行った。引張り接着試験については急冷処理を試みなかったが、これは被着材である木材が急冷するには厚すぎることに、接着剤と被着体の熱膨張率の違いにより試験片が破壊される可能性を考慮したためである。相図の臨界温度が試験片調製温度である 140°C より低温側に位置するような、試験片作成温度と実際の測定温度で相構造が異なるブレンドを用いた。はく離試験の結果を比較し、相溶性とはく離強さ、またその絶対値の関係を考察した。急冷処理時間を 5 秒、はく離強さを測定する急冷後の経過時間を 10 分、6 時間、24 時間、48 時間、100 時間、200 時間とした。

## 結果と考察

### ● 相溶性

様々なエチレン酢酸ビニル共重合体(EVA)と粘着付与剤の相溶性を相図に表した。これらを(1)相溶型、(2)下限臨界共溶温度(LCST)型、(3)上限臨界共溶温度(UCST)型、(4)非相溶型の4種類に分類すると、EVAとロジン系粘着付与剤のブレンドはLCST型の、EVAと石油樹脂系粘着付与剤のブレンドはUCST型の相図を持つ傾向がみられた。また、相図の酢酸ビニル含有率の増加に伴う系統的变化を古典的フローリー・ハギンズ理論を用いて解釈することが可能であることがわかった。

### ● 相溶性と引張り接着強さ

測定温度において相溶である系では、引張り接着強さが極大となる温度がブレンド中の粘着付与剤が増加するにつれて高温側へ移動する傾向がみられた。これは粘着付与剤の割合が増加するにつれてガラス転移温度が上昇する事実と対応している。ブレンド中の粘着付与剤の割合が30-50%のとき、引張り接着強さは20°C以下で大きく、40-60°C以上では非常に弱かった。これは粘着付与剤の $T_g$ が高いためであろう。一方、相溶性が引張り接着強さの絶対値に影響している証拠はみられなかった。

### ● 相溶性とはく離強さ

測定温度において相溶である系では、はく離強さが極大となる温度がブレンド中の粘着付与剤が増加するにつれて高温側へ移動する傾向がみられた。この傾向は、粘着付与剤の割合が増加するにつれて貯蔵弾性率曲線や、 $\tan \delta$ の極大値が高温側へ移動する事実と対応している。また100°C以上の高温域では、全ブレンドで引張り接着強さの温度依存性曲線にはみられなかった2個目のはく離強さの極大値がみられた。試験片の破壊形態は60°C付近で界面破壊から凝集破壊へと変化した。ブレンドの粘着付与剤の割合が30-50%のとき、はく離接着強さが60°C以下で大きく、80°C以上で非常に弱かった。これは粘着付与剤の $T_g$ が高いためであろう。一方、相溶性がはく離強さの絶対値に影響している証拠はみられなかった。

### ● 相構造とはく離強さ

今回の実験を行った限りでは、液体窒素を用いたブレンドの相構造の固定効果については意図したような結果が得られず、疑問が残った。しかしながらこの急冷処理により、全ブレンドで急冷しない場合よりもはく離強さが高く、結果的にはく離強さを強める効果があることが示され、特にいくつかのブレンドではこの効果が顕著にあらわれた。これはEVA中のエチレンが急激な冷却によって凝集し、結晶化したことにより、EVAの弾性率が上昇したことを示していると考えられる。一方本研究で得られた結果を相溶性と粘着剤特性の関係についての報告と比較すると、ホットメルト型接着剤においては相溶性あるいは相構造ははく離強さの絶対値に影響を及ぼす主たる要因ではなく、水と油のような極端な相分離でない限り、ホットメルト型接着剤としての性能にはそれほど影響しないものと推測される。