

東京電機大学

博士論文

接着剤と低表面自由エネルギー被着体との
接着強度に関する研究

Study on adhesive strength between
adhesive and low surface free energy
adherends

2024年9月

山内 賢太郎

目次

第1章 序論	4
1.1. 研究の背景	4
1.2. 接着現象の多様性	5
1.3. 接着に関する破壊力学的検討についての従来理論	7
1.4. 低表面自由エネルギー被着体の接着についての特異的事項	12
1.5. 本論文の目的	12
1.6. 研究課題	12
1.7. 研究課題の解決方法	13
1.8. 低表面自由エネルギー被着体表面上の動的接着現象への応用	14
1.9. 本論文の概要	15
第2章 低エネルギー表面における接着強度と表面自由エネルギーの直線関係を支配する法則の適用限界	21
2.1. はじめに	21
2.2. 実験方法	21
2.3. 結果	31
2.4. 考察	41
2.5. 結言	42
第3章 エポキシ樹脂とポリマーの接着強度と表面自由エネルギーについて	44
3.1. はじめに	44
3.2. 理論	44
3.3. 実験方法	46
3.4. 結果および考察	50

3.5.	結言	56
第4章	応力特異場パラメータの表面自由エネルギー依存性	59
4.1.	はじめに	59
4.2.	特性方程式についての理論	60
4.3.	実験方法	63
4.4.	結果	67
4.5.	結言	75
第5章	低表面自由エネルギー表面上の動的接着現象	77
5.1.	はじめに	77
5.2.	理論	77
5.3.	従来の実験結果への理論の適用	78
5.4.	結言	82
第6章	総括	85
6.1.	第1章 序論	85
6.2.	第2章 接着強度の表面自由エネルギー依存性	85
6.3.	第3章 接着強度についてのぬれ性を考慮したGriffithの理論	86
6.4.	第4章 応力特異場パラメータの表面自由エネルギー依存性	86
6.5.	第5章 低表面自由エネルギー表面上の動的接着現象	87
6.6.	第6章 総括	87
付録A	せん断引張試験 試験片破面画像	88
付録B	各被着体と卵白添加エポキシ樹脂の接着における破断荷重, 接着面積, 接着強度	

第1章 序論

1.1. 研究の背景

古くから接着剤として、にかわ、アスファルト、漆、でんぷんなどの天然素材が使われてきたが¹⁾、近年にいたって合成樹脂や合成ゴムの出現により接着剤の高性能化、大量生産化が進んだ。1950年代にエポキシ樹脂が出現しあらゆる産業分野での接着剤の適用が進んだ²⁾。とりわけ自動車や航空³⁾・宇宙産業⁴⁾では接着剤の利用は軽量高強度の部材を実現するための不可欠な要素となった。最近ではスマートフォン、デジタルカメラなどのエレクトロニクス実装⁵⁾の分野や衛生・医療材料への分野⁶⁾で接着剤が用いられている。これらの分野では被着体が金属やセラミック等ばかりでなくポリマーである場合⁵⁾が多くなっている。

ポリマーは金属やセラミックスと比較して低表面自由エネルギーであり、接着強度の表面自由エネルギー依存性が明らかになれば高精度金型の離型剤の開発や防汚性や抗菌性に優れた材料の開発など新たな機能材料の開拓につながる。被着体が低表面自由エネルギーであるポリマーの場合、エポキシ樹脂との接着強度はポリマーの表面自由エネルギーの増加に対し直線的に増加することが報告⁷⁾されている。ただしこの報告では表面自由エネルギーが20mN/m以下の領域での接着強度の振る舞いについては不明であった。

本研究では20mN/m以下の低表面自由エネルギー領域を含む領域での接着強度と表面自由エネルギーとの関係を実験的および理論的に明らかにすることにより、低表面自由エネルギー材料の機械工学分野は無論のこと医療分野等における応用範囲拡大を目的とする。

1.2. 接着現象の多様性

上記の課題を解決するためには接着の素過程に立ち返って接着現象を検討する必要がある。しかしながら接着には、液化、流動、拡散、ぬれ、接着、固化、変形、破壊という多くの素過程があり接着現象の多様性を示している⁸⁾。

接着現象については現在まで以下の視点からの検討が進められてきた。

1.2.1. 機械的結合説

この説は McBain ら⁹⁾によって提案された説である。機械的結合というのは、接着剤と被着体の界面の相互作用を一切考慮せず、ボルト・ナット・リベットのよ
うな結合をイメージし、典型的には接着剤の凹部に流入した接着剤が固化して界面が結合するというものであり、アンカー効果とも呼ばれている。

1.2.2. 化学結合説

接着剤と被着体の界面において化学結合が存在するという説である。化学結合はイオン結合、金属結合、共有結合、酸/塩基結合等がある。界面そのものを直接観察する手段がないので化学結合が確かに存在するということを証明することは難しい¹⁰⁾。

1.2.3. 分子間力説

接着は分子間力によるものとする説である¹¹⁾。Fig. 1.1 に示すように分子間力には量子力学的な分散力、極性分子が関与する配向力、水素結合力などがある。

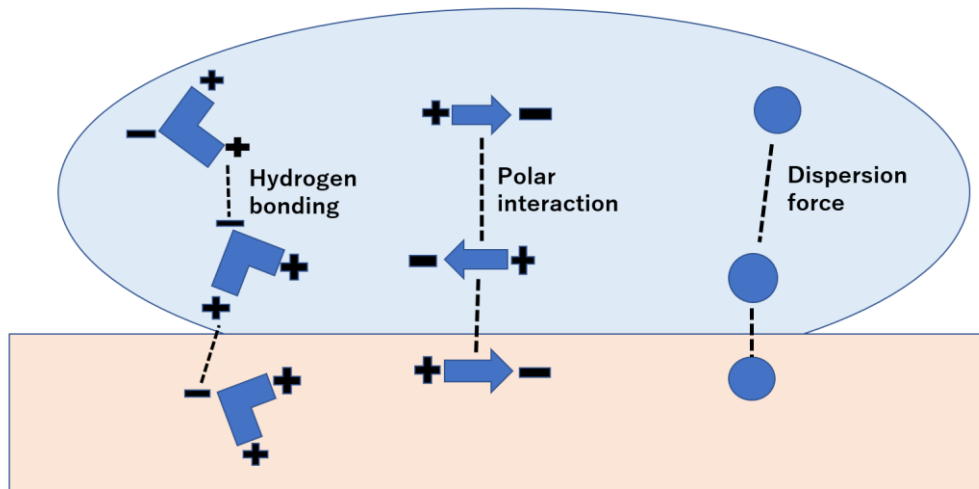


Fig. 1.1 Inter molecular force

分子間力は表面自由エネルギーと関連する。接着強度と表面自由エネルギーの関係を論じる場合、界面が存在するかぎり必ず存在する分子間力説が参考となる¹⁰⁾。

1.2.4. 静電気説

Deryagin¹²⁾は電子状態の異なる2種類の物体が接触した場合、界面を通じて電子の移動がおり電子を供与した面には正の電荷が帯電し、電子を受容した面は負に帯電するので両者に静電気力が生じるという説を唱えた。

1.2.5. 拡散説

接着は界面における高分子の拡散によるという説である¹³⁾。加硫操作をする前のゴムを重ねておくと自然にくっつく現象の説明にはこの説が有効である。同位

体を用いた拡散の実験や電子顕微鏡による界面拡散層の確認などから、ある種の条件下では起こりうる接着機構として認められている。

1.2.6. 酸-塩基説

酸性表面と塩基性表面が互いに相互作用で引き合っているという説である¹⁴⁾。特に金属酸化物が被着体の場合は、この説が適合するとされる。

1.2.7. 接着現象の多様性についての従来の研究のまとめ

上述したように接着現象についてさまざまな説が報告されているが、実際の接着系においては、接着剤と被着体の組み合わせに応じて特異的な界面相互作用が働く。上述した諸説はある接着系では有効であっても別の接着系では適用できないことがある。その中であって界面が存在すれば必ず存在する相互作用である分子間力説がある¹⁰⁾。分子間力は表面自由エネルギーと直接関係するので、本論文では分子間力説に基づき、接着強度が表面自由エネルギーに依存するメカニズムを解明する。

1.3. 接着に関する破壊力学的検討についての従来理論

接着に関する破壊力学的理論としては以下に示す3つの理論が存在する。

1.3.1. Griffith の理論

破壊の発生と伝播の力学は Griffith¹⁵⁾によって提案された。下記に示す Griffith の条件式(1.1)は引張強度と表面自由エネルギーを結びつける式である。

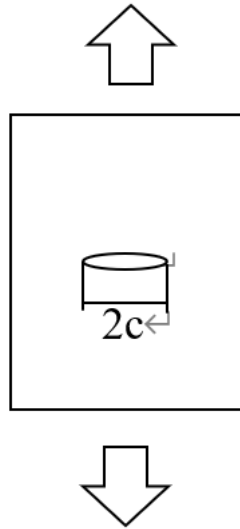


Fig. 1.2 Schematic model for Griffith theory

Fig. 1.2 に示す試験片のき裂に垂直な方向に一様応力 σ を受けているとき、以下の条件を満たした場合に破壊にいたる。

$$\sigma \geq \sqrt{\frac{2\gamma E'}{\pi c}} \quad (1.1)$$

$$E' = \frac{E}{1-\nu^2} \quad (1.2)$$

ただし σ : 破壊応力

γ : 表面自由エネルギー

E : ヤング率

c : き裂の大きさ

ν : ポアソン比

しかしこの条件式は単体の物質の破壊に関するものであり、この式をそのまま異種材料の接着の破壊に適用することはできない。

1.3.2. 界面上にき裂の存在を想定した異種接着材料の破壊力学

材料の機能性を向上させる目的から、プラスチックと金属材料、セラミックスと金属等、いろいろな組み合わせの異種接着材料が開発されている。異種接着材料においては界面ないし界面端に応力が集中し、界面にそって破壊が生じやすく応力値のみでは高精度な接着強度評価ができない。そのため以下に示す、界面上のき裂を想定した破壊力学が提案された¹⁶⁻²⁴⁾。Fig. 1.3 に示す界面き裂を考える。図中、 E_1, μ_1, ν_1 は材料 1 の縦弾性係数、横弾性係数、ポアソン比である。また E_2, μ_2, ν_2 は材料 2 の縦弾性係数、横弾性係数、ポアソン比である。

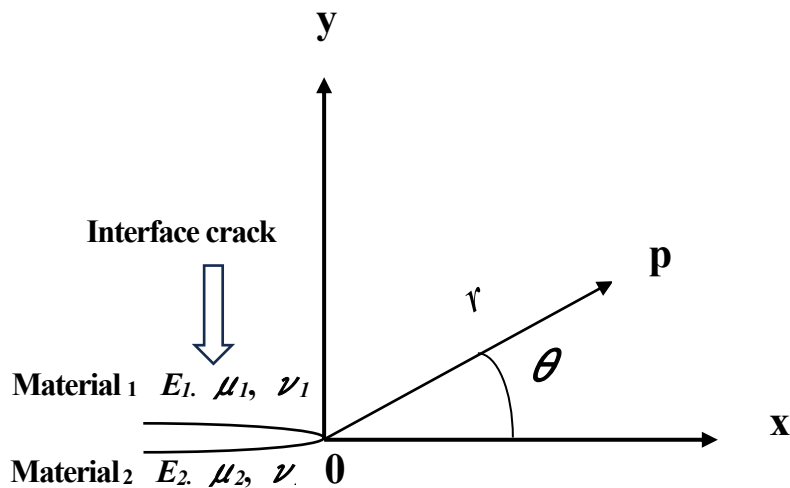


Fig. 1.3 Interface crack and coordinate system

$\theta = 0$ の場合のき裂先端近傍の応力場 σ_y, τ_{xy} は次式で表される。

$$\sigma_y + i\tau_{xy} = (K_I + iK_{II}) \{ \cos(\epsilon \ln(r/L)) + i \sin(\epsilon \ln(r/L)) \} / (2\pi r)^{1/2} \quad (1.3)$$

ここで r : 動径

L : 代表長さと呼ばれる任意の長さ

$K_I + iK_II$: 複素応力拡大係数

ここで ε はバイマテリアル係数と呼ばれ以下で定義される.

$$\varepsilon = (1/(2\pi)) \ln\{(\kappa_1/\mu_1 + 1/\mu_2) / (\kappa_2/\mu_2 + 1/\mu_1)\} \quad (1.4)$$

材料₁と材料₂が同一材料の場合, ε の値は0となる.

また κ_i は次式で与えられる.

$$\kappa_i = 3 - 4\nu_i \quad i=1,2 \quad (\text{平面ひずみ状態}) \quad (1.5)$$

$$\kappa_i = (3 - \nu_i)/(1 + \nu_i) \quad i=1,2 \quad (\text{平面応力状態}) \quad (1.6)$$

式 (1.3) には材料₁, ₂の横弾性係数やポアソン比を含むが材料₁, ₂の表面自由エネルギーは含まれない. したがって界面上にき裂の存在を想定した破壊力学では引張強度すなわち接着強度と表面自由エネルギーを関係づけることはできない.

1.3.3. 界面上にき裂の存在を想定しない異種接着材料の破壊力学

き裂の存在を想定した異種接着材料の破壊力学では単一体のき裂を想定した破壊力学解析のような純粋な K_I , K_{II} モードは存在せず, 評価パラメータの選択が困難であった²⁵⁾. ただし, K_I はモード I の応力拡大係数, K_{II} はモード II の応力拡大係数を示す. 服部ら²⁵⁻³²⁾は接着端応力特異場が近似的に Fig. 1.2 で表されると

して、接着強度が応力特異場の強さ K と特異性の指数 λ の二つのパラメータで表せるとした。

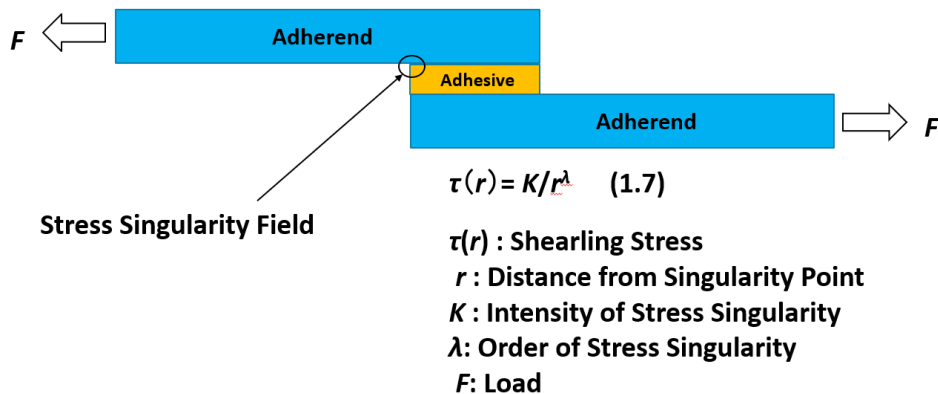


Fig. 1.2 Stress Singularity Parameters in Singular stress field

K と λ の二つのパラメータは有限要素法により求めることができる。 λ については特性方程式を解くことによっても求めることができる。しかし応力特異場の強さ K , 特異性の指数 λ はいずれも被着体の表面自由エネルギーとは関係がない。したがって界面上にき裂の存在を想定しない異種接着材料の破壊力学から理論的に K と λ の表面自由エネルギー依存性を導き出すことはできない。

1.3.4. 接着に関する破壊力学的検討についての従来の理論のまとめ

以上述べたように、Griffith の理論では表面自由エネルギーが関与するが単体の物質の破壊に関するものであり異種材料の接着には適用できない。き裂の存在を想定した異種接着材料の破壊力学理論、き裂の存在を想定しない異種接着材料の破壊力学理論のいずれの場合も、接着強度の表面自由エネルギー依存性を説明するものではない。

1.4. 低表面自由エネルギー被着体の接着についての特異的事項

エポキシ樹脂と低表面自由エネルギーのポリマーとの接着ではぬれ性が悪くエポキシ樹脂がポリマーと十分接触しないという現象がある⁵⁾。液状エポキシ樹脂の表面自由エネルギーより低い表面自由エネルギーを有するポリマーを被着体とした場合、ぬれ性が悪く接着剤が被着体の微細な凹部まで侵入できず接着強度が低下するという因子⁵⁾を考慮した接着メカニズムの提案が必要となる。

1.5. 本論文の目的

本研究は、エポキシ樹脂接着剤と低表面自由エネルギーポリマーの接着において、接着メカニズムに基づいて接着強度の表面自由エネルギー依存性を明らかにすることを目的とする。接着強度と表面自由エネルギーの直線関係を支配する法則の下限を求め、接着メカニズムを明らかにすることにより、機械工学分野は無論のこと医療業界等における低表面自由エネルギー被着体の用途拡大を目指す。

1.6. 研究課題

上記目的を達成するためには以下の二つの課題を解決する必要がある。

1.6.1. 実験的課題

従来、エポキシ樹脂とポリマーとの接着強度の表面自由エネルギー依存性の下限が20mN/mであったこと理由は、この値以下の表面自由エネルギーを有する被着体の作製が困難であったためである。すなわち20mN/mは低表面自由エネルギー被着体を作製するうえで下限となる表面自由エネルギーである。このため新たな低表面自由エネルギー被着体作製方法を検討する必要がある。

1.6.2. 理論的課題

上記 1.3.4. で述べたように既存の Griffith の理論, き裂の存在を想定した異種接着材料の破壊力学理論, き裂の存在を想定しない異種接着材料の破壊力学理論のいずれの場合も, 接着強度の表面自由エネルギー依存性を説明するものではない. 接着強度の被着体表面自由エネルギー依存性を説明するためには新たな理論を提案する必要がある.

1.7. 研究課題の解決方法

本研究では以下に示すように実験的課題および理論的課題の解決をはかる.

1.7.1. 実験的課題の解決

金属試料の上に PTFE 粒子を含む液体塗料などの低表面自由エネルギー塗膜を塗布し, 20mN/m より低い表面自由エネルギーを有する被着体を作製することにより, エポキシ樹脂とポリマーの接着強度に関し, 従来検証されていない 20 mN/m 以下の表面自由エネルギー領域へと拡張し, 接着強度と表面自由エネルギーとの直線関係を支配する法則の下限を探索する. この直線性を支配する法則がエポキシ樹脂だけに適用できるのかあるいは一般的なものであるかを確認するためエポキシ樹脂に卵白紛を混入させエポキシ樹脂を希釈した場合についても検討する.

1.7.2. 理論的課題の解決

界面が存在すれば必ず存在する相互作用である分子間力説¹⁰⁾に基づき理論的課題の解決を試みる. エポキシ樹脂とポリマーとの接着体を両者の平均的な物性を有する単体とみなしその単体に対し Griffith の理論¹⁵⁾を適用する. さらに液状の

エポキシ樹脂の表面自由エネルギーより低い表面自由エネルギーを有するポリマーの表面ではぬれ性が悪く接着剤が被着体の微細な凹部まで侵入できず接着強度が低下するという因子⁵⁾を考慮した。ぬれ性の効果を Griffith の理論にとりいれることにより接着強度の表面自由エネルギー依存性を理論的に明らかにする。

ここまでは接着強度としてせん断引張強度が用いられてきた。しかし接着界面では、はく離の発生の起点となる接着端で材料および形状の不連続のため応力特異場となっておりせん断引張強度のみでは高精度な接着強度評価ができない²⁵⁾。このため応力特異場の重要性に着目し、特異性の指数 λ と応力特異場の強さ K という二つの応力特異場パラメータによって接着強度を評価することが提案されている²⁵⁾。これら二つのパラメータのうち特異性の指数 λ は特性方程式を解く理論解による解析が一般的である²⁵⁾。本研究では、エポキシ樹脂と表面自由エネルギーの異なるポリマーの接着において特性方程式をとくことにより特異性の指数 λ の値を求め特異性の指数 λ の表面自由エネルギー依存性を明らかにする。

1.8. 低表面自由エネルギー被着体表面上の動的接着現象への応用

接着剤と低表面自由エネルギー被着体の接着強度の表面自由エネルギー依存性の結果を、動的接着現象に応用する。低表面自由エネルギーの接着については、レジンモールドされた半導体デバイスの接着のような静的な接着への応用²⁵⁾にとどまらず含浸軸受³³⁾や抗菌材料³⁴⁾のような動的接着現象への応用の可能性を有している。本研究では動的接着現象の応用例として低表面自由エネルギー上での粒子のランダムウォークを取り上げる。20mN/m 以下の低表面自由エネルギー表面では粒子の付着力が弱いことからランダムウォークによる平均移動距離が増加する。この理論を光触媒粒子分散抗菌材料の抗菌性向上という現象³⁴⁾に適用する。

1.9. 本論文の概要

第1章 序論

研究の背景, 目的, 従来の研究の問題点, 本研究の基本的考え方について述べる.

第2章 接着強度の表面自由エネルギー依存性

本章では, 金属試料の上に PTFE 粒子を含む液体塗料などの低表面自由エネルギー塗膜を塗布し, 20mN/m より低い表面自由エネルギーを有する被着体を作製することにより, 接着強度と表面自由エネルギーとの直線関係を支配する法則の下限を明らかにした. エポキシ樹脂とポリマー間の接着における接着強度と表面自由エネルギーとの直線関係が以前に報告されている⁷⁾. しかし, この直線関係は, 20 mN/m 以上の表面自由エネルギー領域で認められたが 20 mN/m 未満の表面自由エネルギー領域では研究報告が見当たらない. 本章では, 表面自由エネルギーが 20 mN/m 未満の領域での接着強度を検討することにより, 接着強度と表面自由エネルギーとの直線関係を支配する法則の下限を明らかにした. 直線性を支配する法則がエポキシ樹脂だけに適用できるのかあるいは一般的なものであるかを確認するため, エポキシ樹脂接着剤を希釈した場合の直線関係についても検討した. 低表面自由エネルギー領域での研究報告が見当たらない主な理由は, 低表面自由エネルギーの被着体を作製することが困難であることに起因する. 本研究では, PTFE 粒子分散複合層で被着体をコーティングすること等によって低表面自由エネルギー被着体を作製した. 低表面自由エネルギー被着体を用いることにより接着強度と表面自由エネルギーとの直線関係を支配する法則の下限値を, 従来値の 20mN/m から 15.3mN/m へと低下させた. 15.3 mN/m 未満から 2.3 mN/m

の表面自由エネルギー領域では、接着強度はほぼ一定であり、これは直線関係からのずれである。また、エポキシ樹脂を卵白で 40vol%まで希釈した場合においても上記と同様の現象が観察された。

第3章 接着強度についてのぬれ性を考慮した Griffith の理論

既存の Griffith の理論、き裂の存在を想定した異種接着材料の破壊力学理論、き裂の存在を想定しない異種接着材料の破壊力学理論のいずれの場合も、接着強度の表面自由エネルギー依存性を説明することはできなかった。その理由は表面自由エネルギーの異なる被着体は弾性係数やポアソン比が異なるため接着強度と表面自由エネルギーの関係を統一的に説明することが困難であったためである。

本研究では、エポキシ樹脂とポリマーの接着体を両者の平均的な物性を有する物体とみなし、その物体に対し Griffith の理論を適用した。さらにこの理論に液状エポキシ樹脂の表面自由エネルギーより低い表面自由エネルギーを有するポリマーの表面ではぬれ性が低下し接着強度が低下するというファクターを乗じることにより接着強度の表面自由エネルギー依存性を表す式を導出した。この理論式は表面自由エネルギーが 15.3mN/m 以上の領域で実験値と一致した。表面自由エネルギーが 2.3mN/m の場合の接着強度は被着体表面が PTFE 粒子分散材料であることから説明される。

第4章 応力特異場パラメータの表面自由エネルギー依存性

第3章においてエポキシ樹脂とポリマーとの接着において接着強度の表面自由エネルギー依存性についてそのメカニズムを明らかにした。この場合、接着強度はせん断引張強度を用いている。しかし接着界面では、はく離の発生の起点とな

る接着端で材料および形状の不連続のため応力特異場となっておりせん断引張強度のみでは高精度な接着強度評価ができない²⁵⁾。このため服部は接着強度をせん断引張強度ではなく応力特異場の重要性に着目し、特異性の指数 λ と応力特異場の強さ K という二つの応力特異場パラメータによって接着強度を評価することを提案した²⁵⁾。これら二つのパラメータのうち特異性の指数 λ は特性方程式を解く理論解による解析が一般的であるが、応力特異場の強さ K は材料の組み合わせや接合形式に依存するため有限要素法などの数値解析によって求める³⁵⁾。本章では、エポキシ樹脂と表面自由エネルギーがそれぞれ異なるポリマーの接着において特性方程式を解くことにより特異性の指数 λ の値を求め特異性の指数 λ の表面自由エネルギー依存性を明らかにした。

本研究では、すでに服部らによって報告されている λ と E_1/E_2 (接着剤のヤング率/被着体のヤング率の比) との関係²⁶⁾において、 E_1/E_2 を表面自由エネルギー γ へと変数変換を行い、 λ と γ の関係を明らかにした。その結果、 γ が減少すれば λ は増加傾向がみられ 20.4 mN/m で飽和値 0.5 に達する。 γ が 15.3mN/m まで低下した場合も λ は 0.5 と変わらない。この値は λ の低表面自由エネルギー側の限界値と考えられる。

γ が減少すれば λ は増加傾向がみられることは、表面自由エネルギー γ が小さな被着体では接着強度が低いことに対応していると考えられる。

エポキシ樹脂とポリマーの接着強度にせん断引張強度を用いた場合、接着強度は表面自由エネルギー γ の増加に対し直線的に増加するが、特異性の指数 λ については γ の増加に対し接着強度とは異なる表面自由エネルギー依存性が認められた。

第5章 低表面自由エネルギー表面上の動的接着現象

接着剤と低表面自由エネルギー被着体の接着強度の表面自由エネルギー依存性の結果を、動的接着現象に応用する。本章では動的接着現象の応用例として20mN/m以下の低表面自由エネルギー上での粒子のランダムウォークを取り上げた。低表面自由エネルギー表面では付着力が弱いことからランダムウォークによる平均移動距離が増加する。この理論を光触媒粒子分散抗菌材料の抗菌性向上という現象³⁴⁾に適用し、光触媒粒子を低表面エネルギー上に分散させた場合の抗菌性向上メカニズムを明らかにした。

第6章 総括

本論文の総括を行う。

文献

- 1) 柳澤誠一：“接着剤技術の系統化調査”，国立科学博物館 技術の系統化調査 調査報告書, 17, pp.367-444, 独立行政法人 国立科学博物館産業技術史資料情報センター (2012),
- 2) 日本接着学会：“接着ハンドブック”，p.6, 日刊工業新聞社 (2007).
- 3) 大栗靖弘：溶接学会誌, 73, p.211 (2004).
- 4) 吉田修：溶接学会誌, 60, p.212 (1991).
- 5) 鈴木靖昭：日本接着学会誌, 54, p.169 (2018).
- 6) 日本接着学会：“接着ハンドブック”，p.1203, 日刊工業新聞社 (2007).
- 7) M. Levine, G. Ilkka, P. Weiss: Polym. Letters, 2, p.915 (1964).
- 8) 畑敏雄：工業化学雑誌, 72, p. 10 (1970).
- 9) J. W. McBain, D. J. Hopkins: J. Phys. Chem., 29, p.88 (1925).

- 10) 三刀基郷 : 溶接学会誌, **81**, p. 503 (2012).
- 11) D. K. Owens, R. C. Wendt: J. Applied Polymer Science, **13**, p.1741 (1969).
- 12) B. V. Deryagin, N. A. Krotova, V. P. Smilga: “Adhesion of Solid”, Consultant Bureau (1978).
- 13) S. S. Voyutskii: “Autohesion and Adhesion of High Polymers”, Interscience Publ. (1963).
- 14) F. M. Fowkes: J. Adhesion, **4**, p.155 (1972).
- 15) A. A. Griffith: Phil. Trans. Ser. , **A 221**, p.163 (1920).
- 16) 岸本喜久雄 : 材料, **49**, p.238 (2000).
- 17) M. L. Williams: Bulletin of the Seismological Society of America, **49**, p.199 (1959).
- 18) F. Erdogan: J. Applied Mechanics, **32**, p.403 (1965).
- 19) A. H. England: J. Applied Mechanics, **32**, p.400 (1965).
- 20) 池田徹, 宮崎則幸, 祖田敏弘, 宗像健 : 日本機械学会論文集, **A-58**, p.2080 (1992).
- 21) J. R. Rice, G. C. Sih: J. Applied Mechanics, **32**, p.418 (1965).
- 22) M. Comninou: J. Applied Mechanics, **44**, p.631 (1977).
- 23) C. Atkinson: International Journal of Fracture, **18**, p.161 (1982).
- 24) A. F. Mak, L. M. Keer, S. H. Chen, J. L. Lewis: J. Applied Mechanics, **47**, p.347 (1980).
- 25) 服部敏雄 : 日本機械学会論文集, **A56**, p.618 (1990).
- 26) 服部敏雄, 坂田荘司, 初田俊雄, 村上元 : 日本機械学会論文集, **A54**, p.597 (1988).
- 27) 服部敏雄, 岩佐正明 : 材料, **49**, p.123 (2000).
- 28) 渡部嗣道, 井上 亮輔, 宮野道雄, 藤田忍, 土井正, 馬場明生 : 生活科学雑誌, **2**, p.133 (2003).
- 29) 岸本喜久雄 : 日本応用数理学会論文誌, **5**, p.314 (1995).

- 30) 野田尚昭, 宮崎達二郎, 内木場卓巳, 李戎, 佐野義一, 高瀬康 : エレクトロニクス実装学会誌, 17, p.132 (2014).
- 31) 井岡誠司, 村田崇, 久保司郎 : 材料, 51, p.1373 (2002).
- 32) 服部敏雄 : 界面強度評価ハンドブック, p.35 日本材料学会 (2011).
- 33) 渡邊恍尚 : 粉体および粉末冶金, 48, p.769 (2001).
- 34) K. Yamauchi, Y. Yao, T. Ochiai, M. Sakai, Y. Kubota, G. Yamauchi: J. Nanotechnology, **Article ID 380979**, p. 7, (2011).
- 35) 小田和弘 : 日本材料学会, 第 161 回破壊力学部門委員会予稿, (2018).

第2章 低エネルギー表面における接着強度と表面自由エネルギーの直線関係を支配する法則の適用限界

2.1. はじめに

エポキシ樹脂とポリマー間の接着における接着強度 F と被着体の表面自由エネルギー γ_s との間の直線関係は、Levine et al.¹⁾によって報告されている。しかし、被着体の γ_s が 20 mN/m 以下の領域でのデータは報告されていない。本章の目的は、 γ_s が 20 mN/m 以下の領域で直線関係を支配する法則の下限を明らかにすることである。直線性を支配する法則がエポキシ樹脂だけに適用できるのかあるいは一般的なものであるかを確認するため、エポキシ樹脂接着剤を卵白で希釈した場合の直線関係についても検討した。

γ_s が 20 mN/m 以下の領域でのデータが報告されていない主な理由は、20 mN/m 以下の低 γ_s 被着体の作製が困難であったためである。本研究では、被着体に PTFE 粒子分散層などの低 γ_s 層をコーティングすることにより、低 γ_s 被着体を作製した。これらの低 γ_s 層被覆被着体を用いて、接着強度の挙動を検討した。

接着のメカニズムについては、さまざまなメカニズム²⁻⁹⁾が提案されているが、本研究では表面自由エネルギーの起源である分子間力⁵⁾に基づいて行った。

2.2. 実験方法

2.2.1. 試料作製

低表面自由エネルギー被着体は、Fig. 2.1 に示すように NTT アドバンステクノロジー (NTT-AT) 社製 PTFE 粒子分散層 (HIREC 1100)¹⁰⁾を金属 (Steel Plate Cold Commercial Steel ; SPCC) 上に塗布して作製した。他の種類の被覆被着体を一般的なポリマー被着体とともに Table 2.1 に示す。

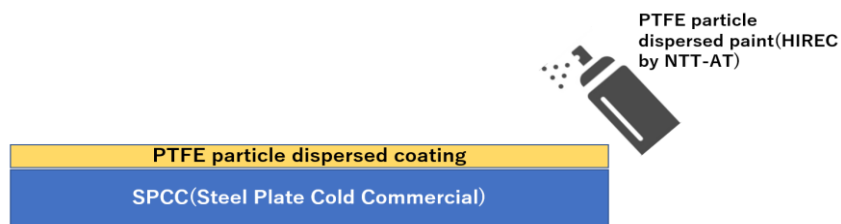


Fig. 2.1 Preparation of the low surface free energy adherend

Table 2.1 Adherends for adhesion strength test.

Adherend	Specification	Manufactured
PTFE dispersion composite coated	HIREC1100	NTT-AT ¹⁰⁾
Fluorine resin coated	INT333	Noda screen ¹¹⁾
Silicone resin coated	KR400	Shin-Etsu Silicone KR400 ¹²⁾
Silicone resin coated	KR4000G	Shin-Etsu Silicone KR4000G ¹³⁾
Polytetrafluoroethylene	PTFE	Standard Test Piece ¹⁴⁾
Polyethylene	PE	Standard Test Piece ¹⁴⁾
Polyethylene terephthalate	PET	Standard Test Piece ¹⁴⁾

エポキシ樹脂接着剤にはセメダイン社製セメダインハイスーパー5¹⁵⁾を使用した。

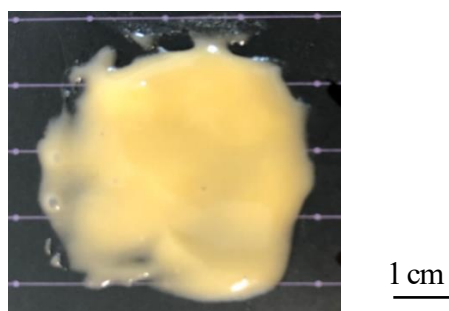


Fig. 2.2 The epoxy resin diluted by 40 vol.% egg white.

卵白で希釈したエポキシ樹脂接着剤も用意した。卵白の接着力は住木らにより 0.17MPa と報告されている¹⁶⁾。卵白をエポキシ樹脂の希釈剤として用いた研究報告は見当らない。住木らの報告では被着体として櫟を用いている。木(櫟)の表面自由エネルギーの報告は見当らないが、梶田らは木(檜)の水接触角は時間とともに低下し 8 分後にほぼ 0 度になる¹⁷⁾、と報告している。本研究で用いた被着体で最も水接触角が小さいのは PET の 79.6 度である。水接触角を比較すれば木(檜)の表面自由エネルギーは PET の表面自由エネルギー 41.6mN/m よりも大きいと考えられる。エポキシ樹脂と PET の接着強度は 1.97MPa であるので、エポキシ樹脂と木(檜)の接着強度は 1.97MPa よりも大きいと考えられる。檜と櫟は共に木材でありその構成成分に大きな違いはないと考えれば、卵白と木(櫟)の接着強度 0.17MPa はエポキシ樹脂と木(檜)の接着強度 1.97MPa 以上より小さく卵白が希釈剤として有効であることを示している。エポキシ樹脂中の卵白の添加量は、それぞれ 10 vol.%, 20 vol.%, 40 vol.%, 50 vol.%とした。一例として卵白 40 vol.% で希釈したエポキシ樹脂を Fig. 2.2 に示す。

2.2.2. FTIR 測定による PTFE, PE, PET の同定

PTFE, PE, PET については TENSOR (Bruker 製 FT-IR) を用い、Table 2.2 の条件で FTIR 測定を行い同定した。

Table 2.2 Condition for FTIR measurement

Item	Condition
Light source	Glober
Purge gas	N ₂
Detector	LaTGS
Resolution	4 cm ⁻¹
Accumulation count	256 times
Attachment	Attenuated Total Reflection
ATR crystal	Ge

2.2.3. 接触角測定

接触角の測定原理は Fig. 2.3 に示される。液滴の底面の円の直径 $2r$ と高さ h を測定し、 $\theta = 2 \tan^{-1}(h/r)$ より接触角 θ を算出した。

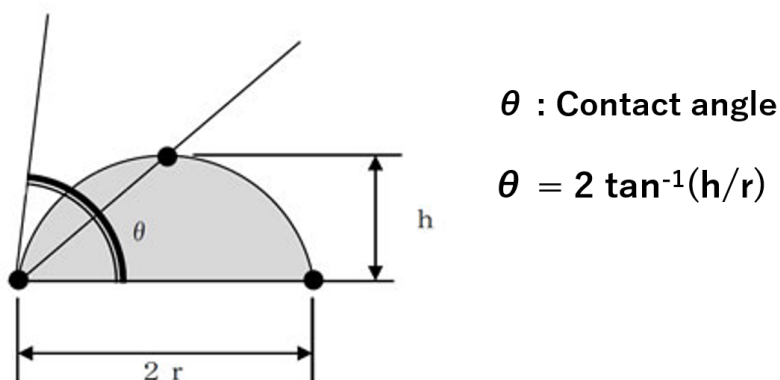


Fig. 2.3 Method to calculate contact angle

測定に用いた接触角測定装置は Excimer Smart Contact Mobile 5 であり Fig. 2.4 に示す.



Fig. 2.4 Excimer Smart Contact Mobile 5

各試料について異なる 5 点で接触角を測定し, その平均値を接触角とした.
表面粗さがある場合の接触角は下記の式(2.1)の Wenzel の式¹⁸⁾で示される.

$$\cos \theta_{\text{rough}} = r \cdot \cos \theta_{\text{smooth}} \quad (2.1)$$

ただし θ_{rough} : 表面粗さがある場合の接触角測定値

θ_{smooth} : 表面粗さがない場合の接触角, 表面自由エネルギー
に関連

r : 見かけの面積に対する実面積の比, 表面粗さの度合いを示す

θ_{smooth} は以下の(2.2)式に示す Young の式¹⁹⁾をとおして試料の表面自由エネルギー γ_s に関連する.

$$\gamma_s = \gamma_L \cdot \cos \theta_{\text{smooth}} + \gamma_{LS} \quad (2.2)$$

ただし, γ_s : 固体試料の表面張力(= 固体試料の表面自由エネルギー)

γ_L : 液体の表面張力

γ_{LS} : 液体固体間の界面張力

θ_{smooth} : 表面粗さがない場合の接触角

(2.1)式, (2.2)式で示されるように表面粗さがある場合の接触角測定値 θ_{rough} は, 表面粗さの度合いを示す変数 r と表面自由エネルギーに関連する $\cos \theta_{\text{smooth}}$ の相乗効果によって決定される. すなわち θ_{rough} の測定値から表面粗さの情報 r と表面自由エネルギーの情報 $\cos \theta_{\text{smooth}}$ を分離することはできない.

表面粗さの接触角への影響が顕著に表れるのは本論文の第3章の Fig.3.3 に示す PTFE 分散層被覆試料の場合である.

2.2.4. 表面自由エネルギーの算出

ISO²⁰⁾が推奨する Owens と Wendt の理論⁵⁾に従って表面自由エネルギーを算出した. Owens と Wendt の理論によれば, 付着仕事 W は次のように表される.

$$W_{SM} = \gamma_M(1 + \cos \theta_M) = 2(\gamma_s^d \gamma_M^d)^{1/2} + 2(\gamma_s^p \gamma_M^p)^{1/2} \quad (2.3)$$

$$W_{SW} = \gamma_W(1 + \cos \theta_W) = 2(\gamma_s^d \gamma_W^d)^{1/2} + 2(\gamma_s^p \gamma_W^p)^{1/2} \quad (2.4)$$

ただし S は固体試料, M はジヨードメタン, W は水を示す.

γ_M : ジヨードメタンの表面自由エネルギー

γ_W : 水の表面自由エネルギー

θ_M : ジヨードメタンの接触角

θ_W : 水の接触角

γ_s^d, γ_s^p : 固体の表面自由エネルギーの分散力成分と極性水素結合成分

γ_M^d, γ_M^p : ジヨードメタンの表面自由エネルギーの分散力成分と極性水素結合成分.

γ_W^d, γ_W^p : 水の表面自由エネルギーの分散力成分と極性水素結合成分

(2.3), (2.4)において, γ_s^d と γ_s^p は未知数である. $\gamma_M, \gamma_W, \gamma_M^d, \gamma_M^p, \gamma_W^d, \gamma_W^p$ と θ_M, θ_W を(2.3), (2.4)に代入することにより(2.5)の二元連立方程式が得られる.

$$\begin{pmatrix} (\gamma_M^d)^{1/2} & (\gamma_M^p)^{1/2} \\ (\gamma_W^d)^{1/2} & (\gamma_W^p)^{1/2} \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} W_{SM}/2 \\ W_{SW}/2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} (\gamma_s^p)^{1/2} \\ (\gamma_s^d)^{1/2} \end{pmatrix} \quad (2.5)$$

この方程式を解き γ_s^d, γ_s^p の値が得られれば下記の(2.6)式より固体の表面自由エネルギー γ_s の値を得る.

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p \quad (2.6)$$

ISO²⁰⁾は接触角の測定に供する液体として水とジヨードメタンを指定している。これら2種類の液体は Table 2.3 に示すように、表面自由エネルギー成分が互いに異なるので、Owens と Wend の理論により表面自由エネルギーを算出できる。

Table 2.3. Surface free energy and its components of water and Diiodomethane (mN/m).

γ_L^d : Dispersion component γ_L^p : Dipole-hydrogen bonding component

γ_L : Surface free energy of liquid

	γ_L^d	γ_L^p	γ_L	Ref.
Water	21.8	51.0	72.8	ISO ²⁰⁾
Diiodomethane	50.8	0.0	50.8	ISO ²⁰⁾

2.2.5. せん断引張試験

せん断引張試験は、Fig. 2.5 に示す A & D's MCT-2150 desktop tensile tester を用いて測定した。試験条件は Table 2.4 に示すとおりである。

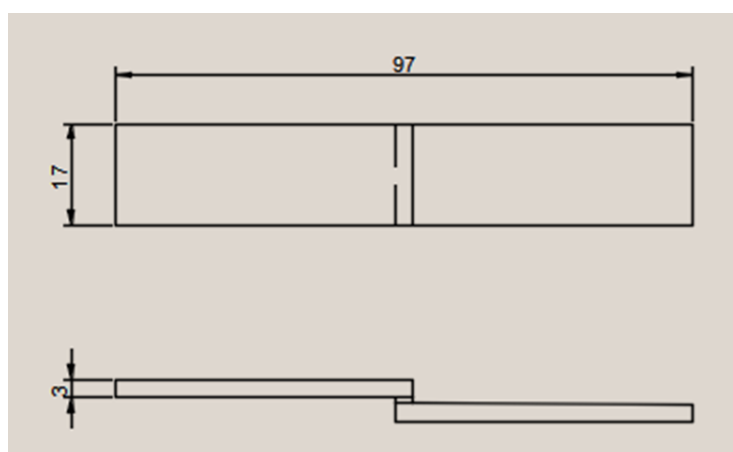


Fig. 2.5 A & D's MCT-2150 desktop tensile tester

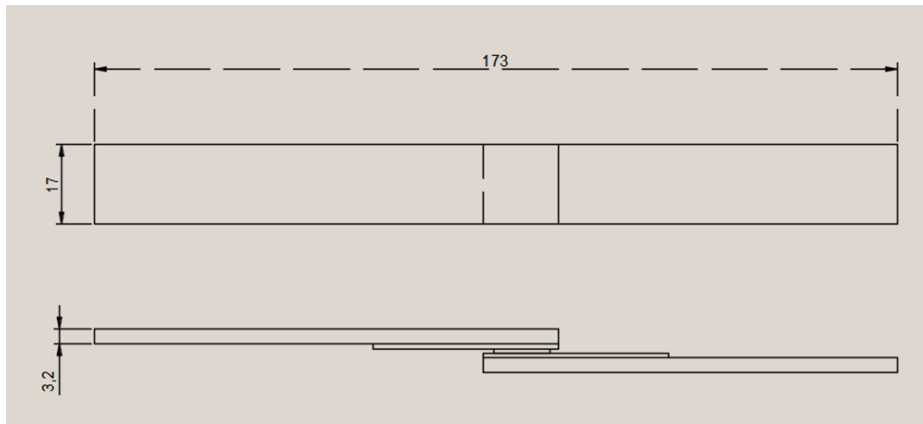
Table 2.4 Specification of A & D's MCT-2150 desktop tensile tester

Resolution (N)	0.01
Maximum Load (N)	500
Crosshead Stroke (mm)	370
Effective Stroke (mm)	285
Load Measuring Accuracy	500 – 50 N : $\pm 0.2\%$ 50 – 5 N : $\pm 2\%$ Less than 5 N: Within $\pm 0.1\text{ N}$
Displacement Expression (mm)	Minimum 0.01 mm 0.1 mm Expression for 100 mm

エポキシ樹脂接着剤および各被着体を用いたせん断引張試験は、JIS K 6850 に準拠して実施した。試験片の形状を Fig.2.6 に示す。



(a) Sample shape of PTFE, PE, PET



(b) Sample shape of coated type sample

Fig. 2.6 The shape of the shear tensile test pieces.

Table 2.1 に示す各試料のせん断引張試験は、Fig. 2.7 に示す界面破壊でのせん断引張強度を測定した。

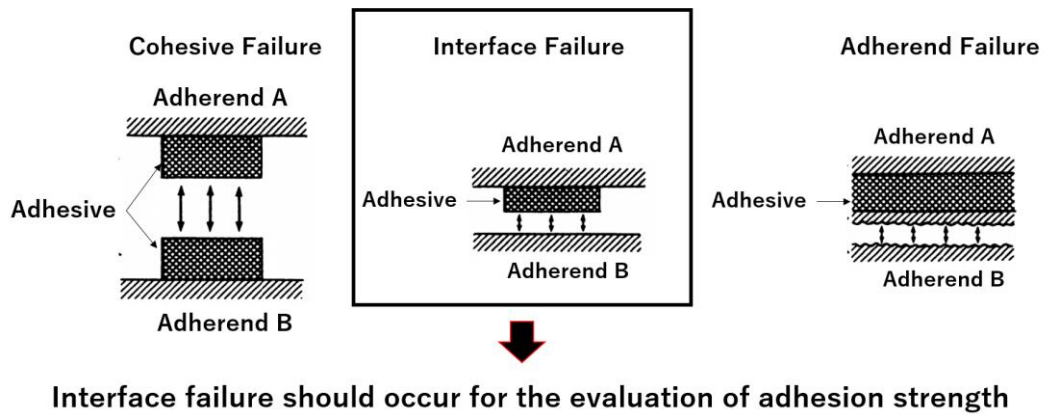


Fig. 2.7 Types of failure between adhesive and adherend

以後、せん断引張強さを接着強度と呼ぶことにする。

2.3. 結果

2.3.1. FTIR 測定結果

PTFE, PE, PET 試料の FTIR 測定結果を Fig. 2.8, Fig. 2.9, Fig. 2.10 に示す。

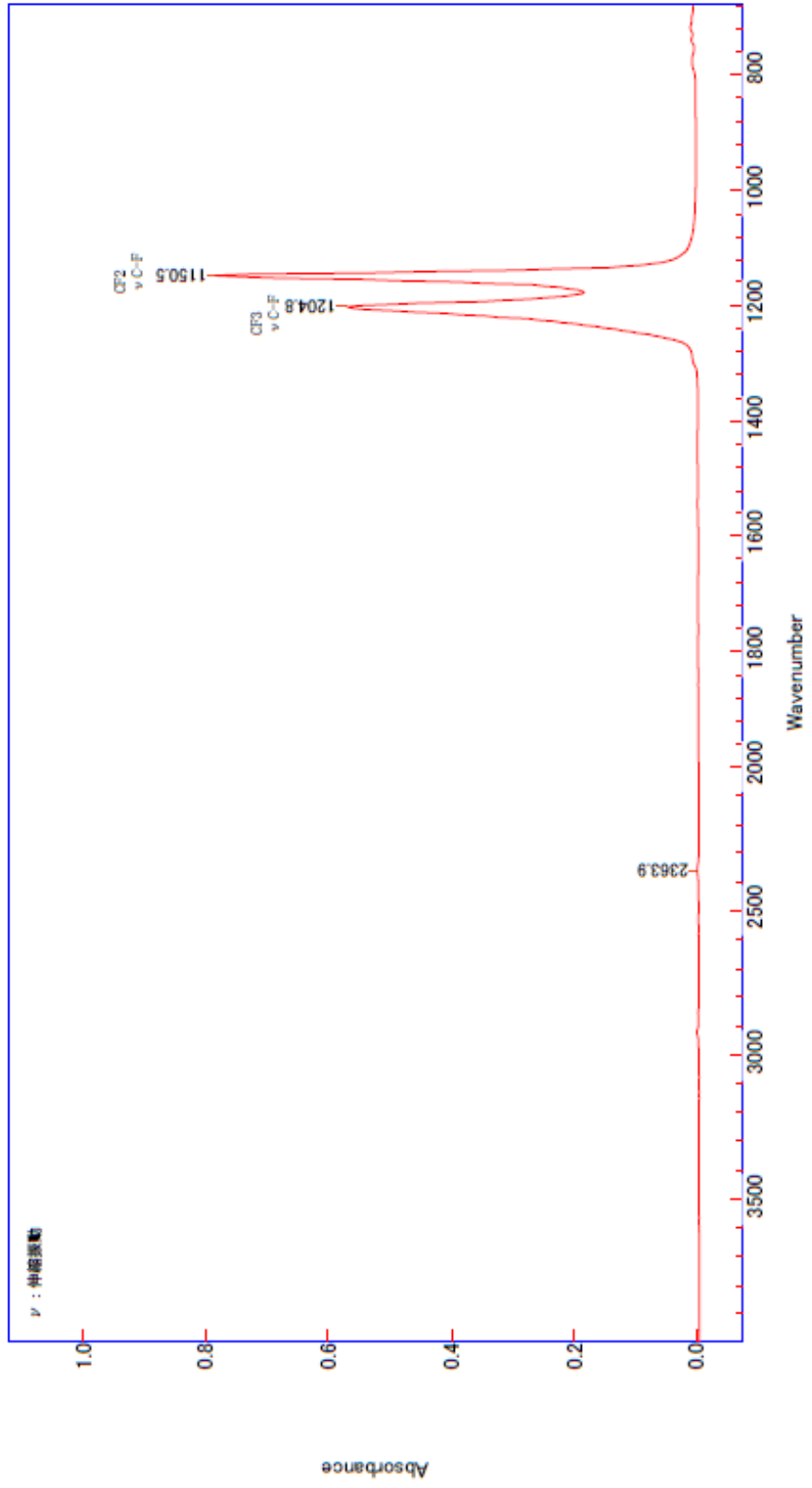


Fig. 2.8 Identification of PTFE sample by FTIR measurement

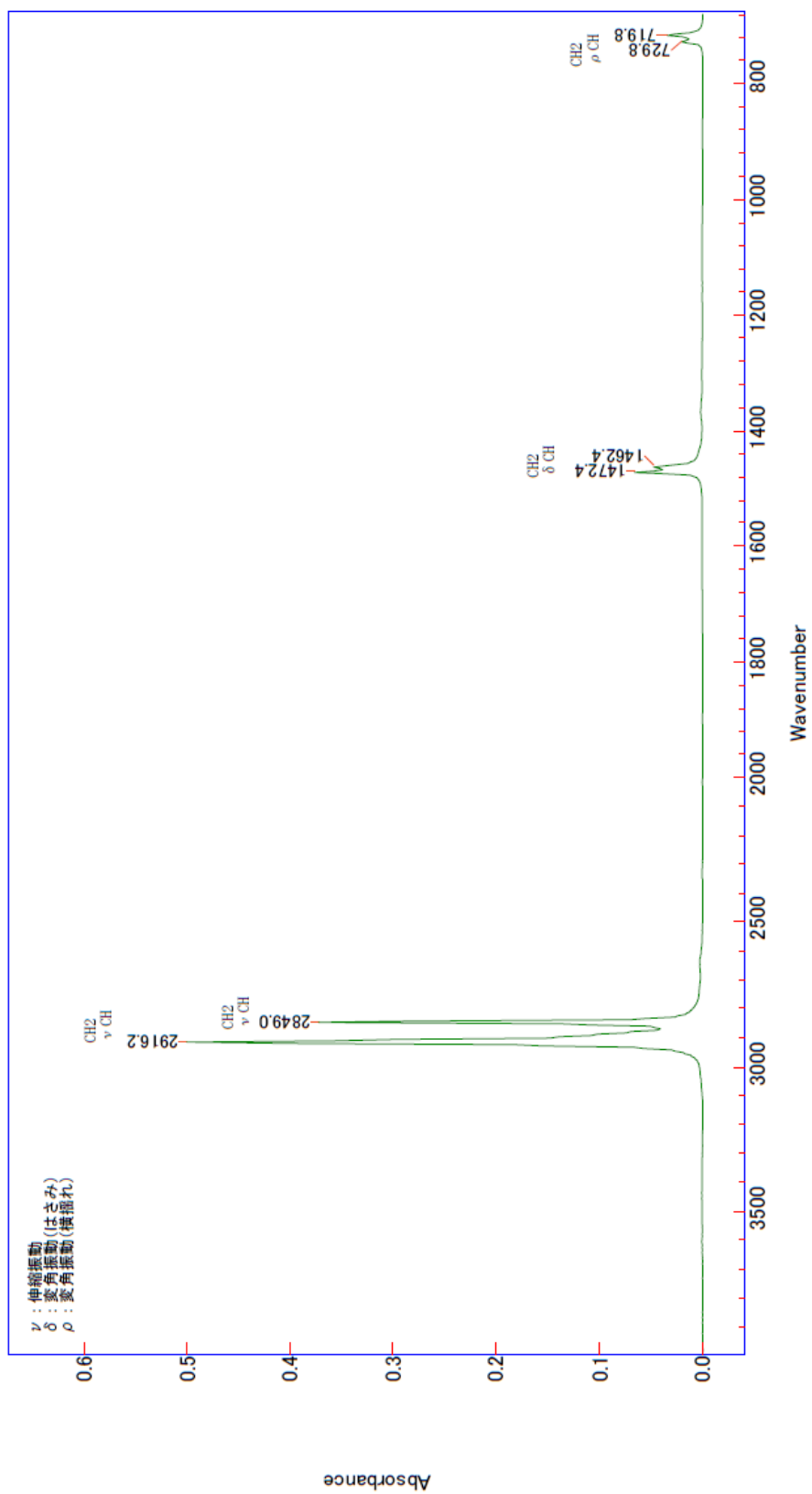


Fig. 2.9 Identification of PE sample by FTIR measurement

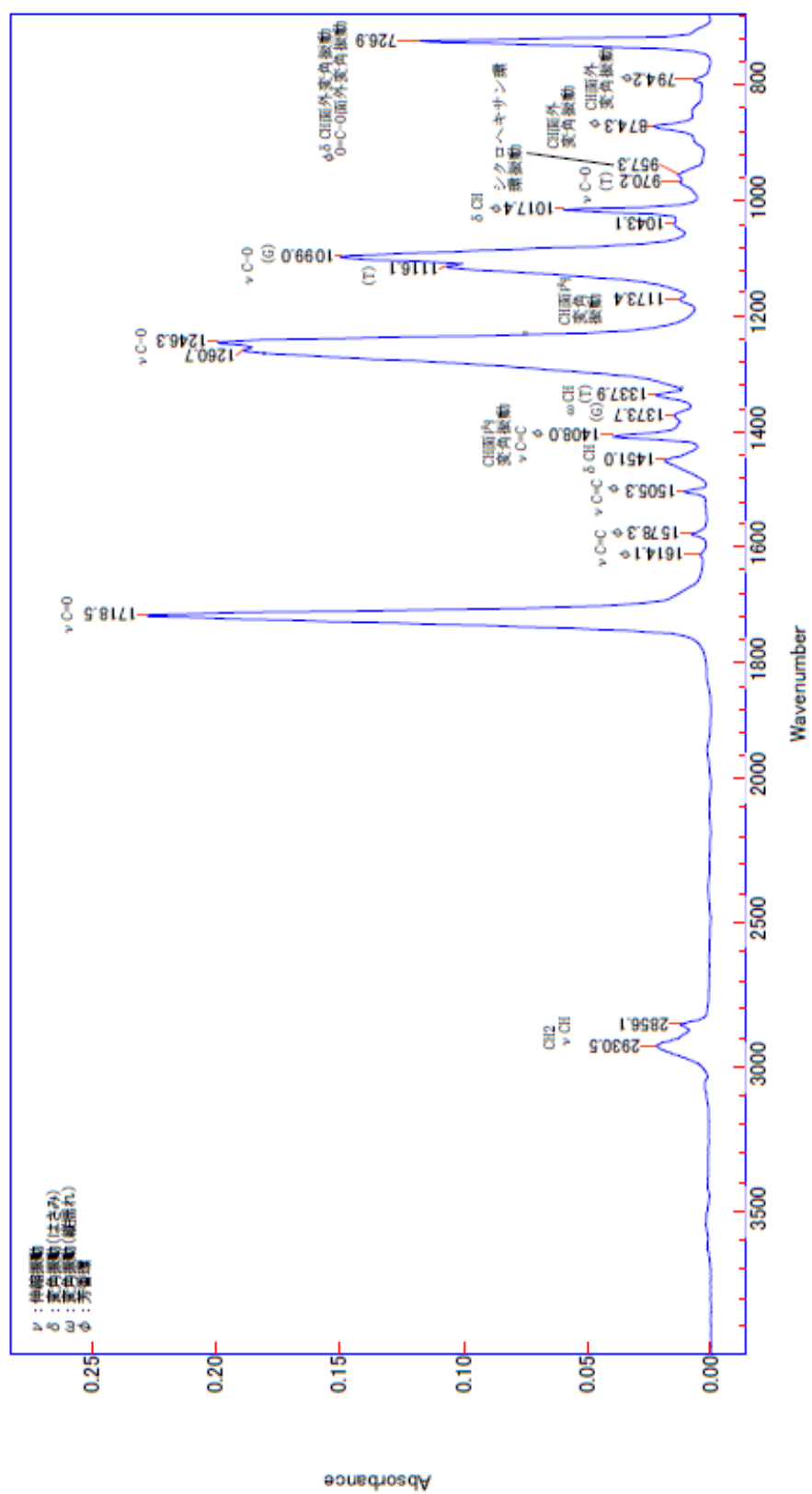


Fig. 2.10 Identification of PET sample by FTIR measurement

Fig. 2.8 より PTFE 固有の CF_2 , CF_3 のピークが認められ PTFE と同定された。

Fig. 2.9 より PE 固有のピークが認められ PE と同定された。

Fig. 2.10 より PET 固有のピークが認められ PET と同定された。

これらの結果から被着体として用いた PTFE, PE, PET の各試料はそれぞれ同定された。

2.3.2. 接触角と表面自由エネルギー

各試料上の水とジヨードメタンの接触角を Table 2.5 に示す。

Table 2.5 Contact angle of Water and Diiodomethane on each adherend

Adherend	Specification	Water contact angle (degree)	Diiodomethane contact angle (degree)
PTFE dispersion composite coated	HIREC1100	140	125
Fluorine resin coated	INT333	112	84.5
Polytetrafluoroethylene	PTFE	104	74.6
Silicone resin coated	KR4000G	101	67.0
Silicone resin coated	KR400	91.0	61.5
Polyethylene	PE	84.7	52.0
Polyethylene terephthalate	PET	79.6	38.0

Table 2.3 と Table 2.5 の値を Owens と Wendt の式(2.5)に代入することにより, 各試料の表面自由エネルギーが得られ Table 2.6 に示される.

Table 2.6 Surface free energy of adherends

Adherend	Specification	Surface free energy γ_s (mN/m)
PTFE dispersion composite coated	HIREC	2.3
Fluorine resin coated	INT333	15.3
Polytetrafluoroethylene	PTFE	20.4
Silicone resin coated	KR4000G	24.6
Silicone resin coated	KR400	28.5
Polyethylene	PE	34.3
Polyethylene terephthalate	PET	41.6

2.3.3. 接着強度

せん断引張試験において界面破壊を生じた場合の破断面の例を Fig. 2.11 に示す. その他の試料の破断面は付録 A にて示す.

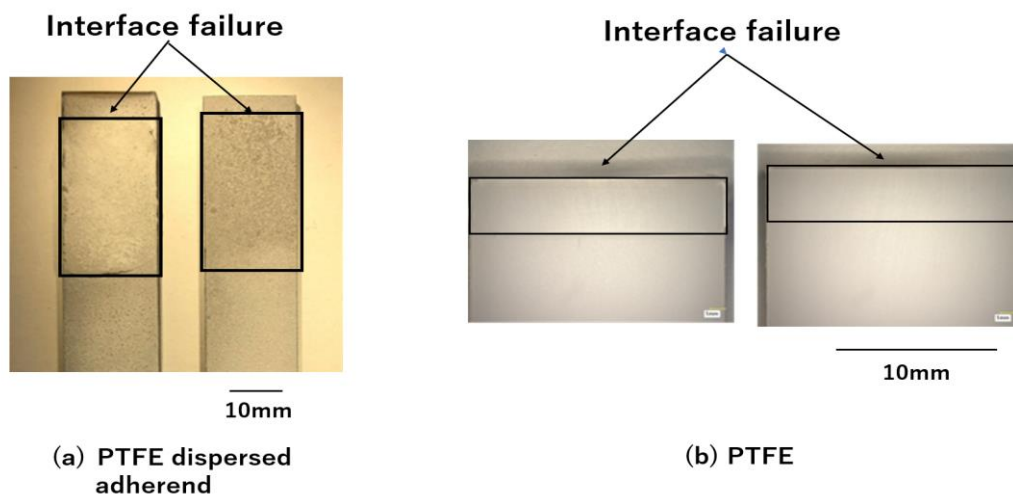


Fig. 2.11 Photo of the interface failure between the epoxy resin and adherends

各被着体とエポキシ樹脂，卵白添加エポキシ樹脂との接着強度は，せん断引張試験における破断荷重を接着面積で除することにより得られる。それぞれの破断荷重，接着面積，接着強度は付録の Table B-1 から Table B-21 に示される。

エポキシ樹脂とポリマーの接着において，表面自由エネルギー γ_s が 20 mN/m 以上の領域では接着強度 F が γ_s の増加に伴って直線的に増加することが以前に報告されている¹⁾。Fig. 2.12 より， F と γ_s の直線関係の下限值が従来の 20 mN/m から 15.3 mN/m まで拡張された。 γ_s が 15 mN/m 未満の領域では F はほぼ一定であり，直線関係から外れている。

Fig. 2.13, Fig. 2.14, Fig. 2.15 に示すように，エポキシ樹脂接着剤を卵白で 40 vol.% まで希釈した場合でも，上記と同様の関係が観察された。エポキシ樹脂単体とポリマーの接着の場合，卵白添加エポキシ樹脂とポリマーの接着の場合のいずれの場合も，接着強度 F と表面自由エネルギー γ_s の直線関係の下限は 15.3 mN/m であり，15.3 mN/m から 2.3 mN/m の間の領域では F の値は一定であることが明らかとなった。

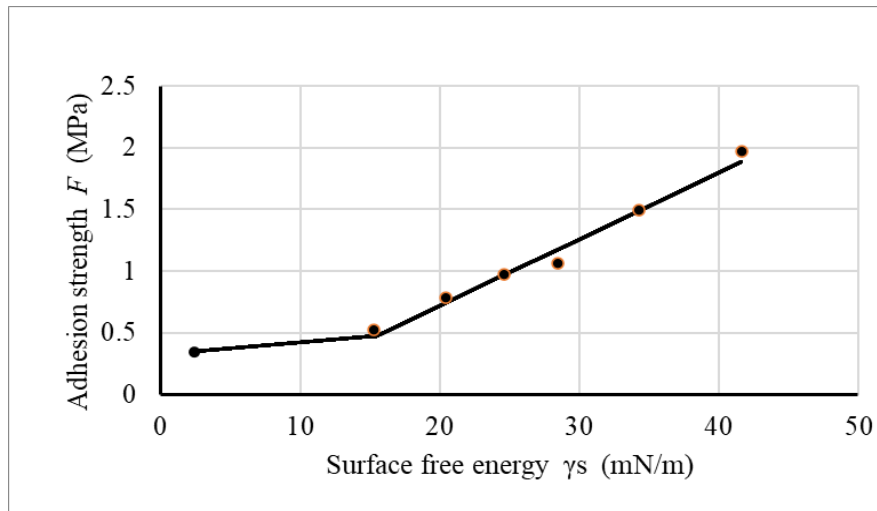


Fig. 2.12 The relationship between the adhesion strength F and the surface free energy γ_s of adherends. (a) 0 vol.% Egg white.

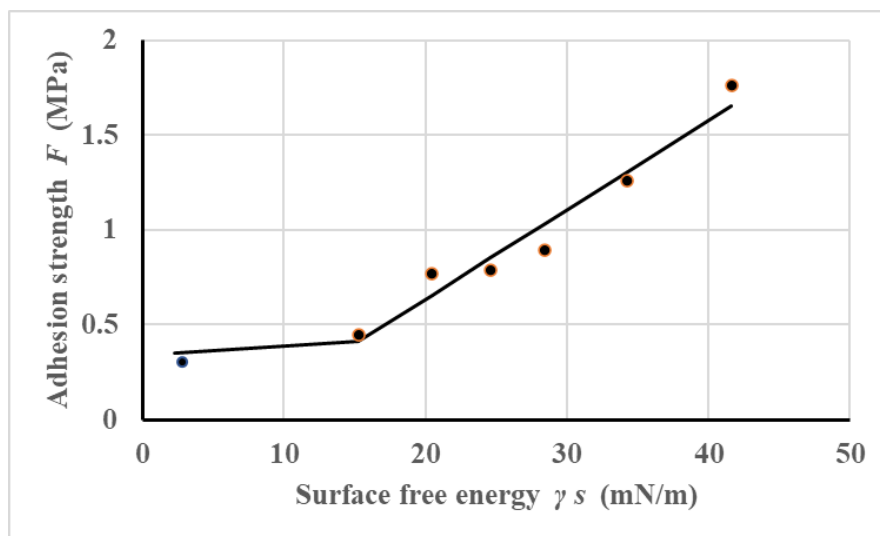


Fig. 2.13 The relationship between the adhesion strength F and the surface free energy γ_s of adherends. (b) 10 vol.% Egg white.

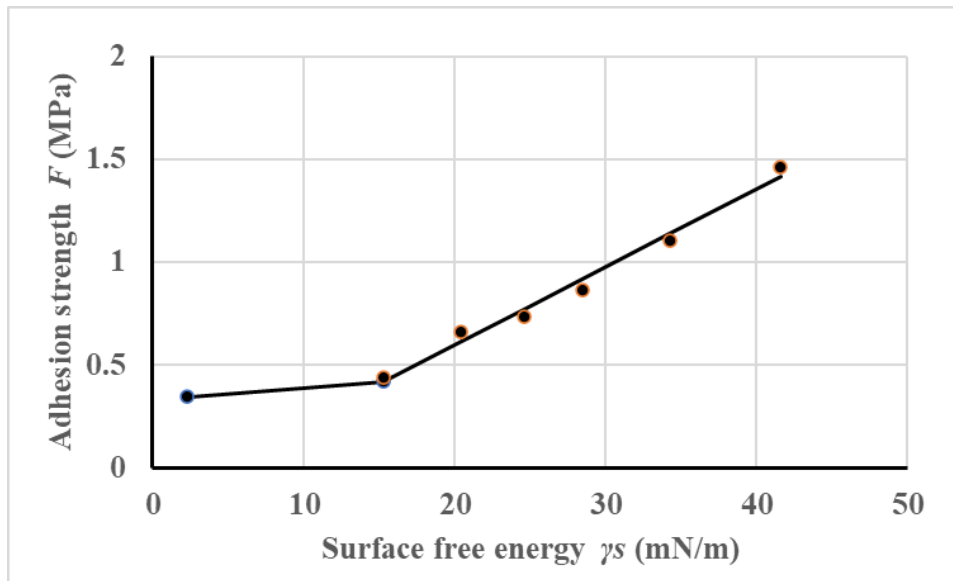


Fig. 2.14 The relationship between the adhesion strength F and the surface free energy γ_s of adherends. (c) 20 vol.% Egg white.

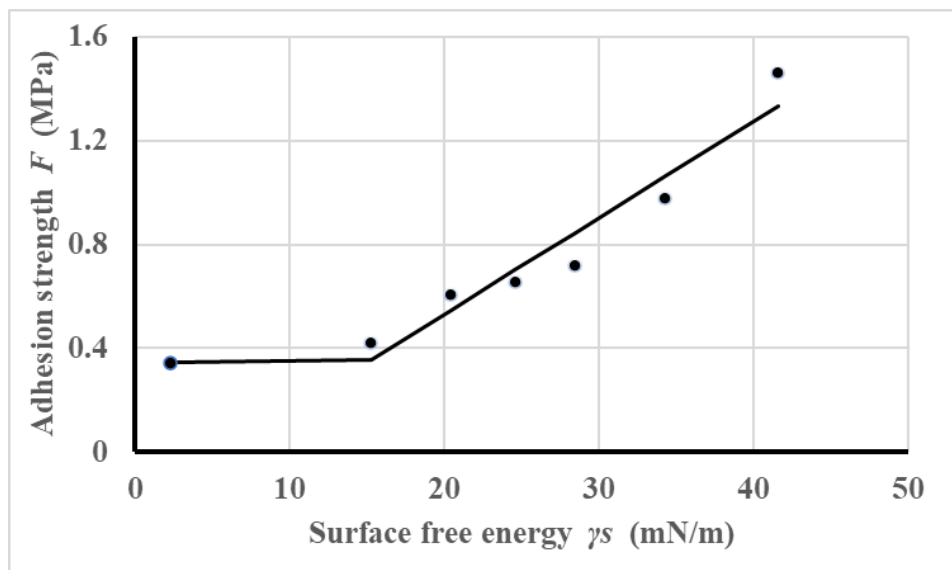


Fig. 2.15 The relationship between the adhesion strength F and the surface free energy γ_s of adherends. (d) 40 vol.% Egg white.

卵白を 50vol.%含むエポキシ樹脂では, Fig. 2.16 に示すように接着強度と表面自由エネルギーの直線関係を支配する法則からの乖離が認められた。

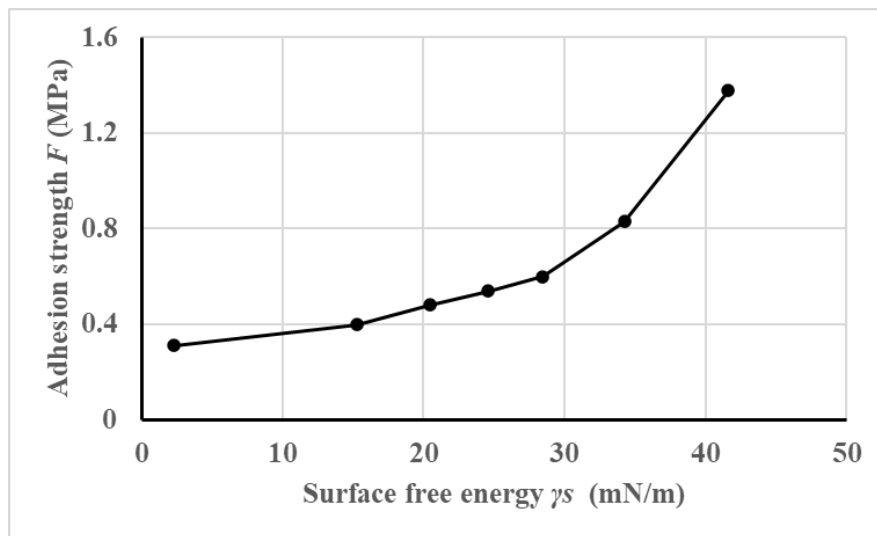


Fig. 2.16 The relationship between the adhesion strength F and the surface free energy γ_s of adherends. (e) 50 vol.% Egg white.

付着強度の卵白 vol.%依存性を Fig. 2.17 に示す。Fig. 2.17 より、接着強度は HIREC \Rightarrow PET の順に大きくなっており、Table 2.6 に示す被着体の表面自由エネルギーの順に一致している。これは卵白添加エポキシ樹脂とポリマーとの接着において接着強度 F はポリマーの表面自由エネルギー γ_s の増加とともに増加することを示している。表面自由エネルギー γ_s が 41.6 mN/m である PET の場合を除き接着強度 F は卵白添加量の増加とともに直線的に減少する。

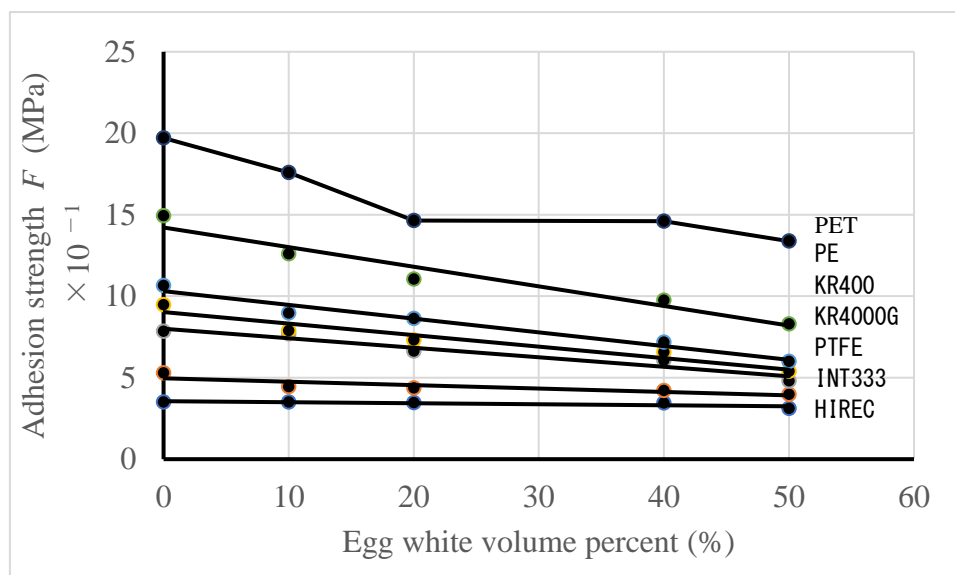


Fig. 2.17 The dependency of the adhesion strength on the egg white volume ratio.

2.4. 考察

2.4.1. 低表面自由エネルギー領域における直線関係からのずれ

Fig. 2.12 から Fig. 2.16 に示すように、2.3 mN/m から 15.3 mN/m までの低表面自由エネルギー領域での接着強度はほぼ一定である。低表面自由エネルギー領域での接着強度に影響を与える因子は、表面自由エネルギーとは無関係である。表面自由エネルギーの起源は、Owens and Wendt⁵⁾による分散力や極性水素結合力などの分子間力である。接着強度が一定であることは接着強度が分子間力とは関係なく、Brant ら²⁾によるアンカー効果によって引き起こされる機械的力などの他の要因に関係していると考えられる。

2.4.2. 付着力と卵白体積分率との関係

Fig. 2.17 より、卵白添加エポキシ樹脂と PET との接着強度の表面自由エネルギー依存性が特異であることが認められる。40 vol.% および 50 vol.% の卵白を含む

エポキシ樹脂の接着強度の値は、他のポリマーの場合と比較して大きくなっている。このため、Fig.2.17に示すように直線関係からずれている。卵白の体積分率が40~50vol.%と大きい場合、エポキシ樹脂と卵白粉末を均一に混合することが困難であったことが特異性と関係していると考えられる。

2.5. 結言

低表面エネルギー層で塗布した被着体を実現することにより、低表面自由エネルギー領域における接着強度 F と表面自由エネルギー γ_s との直線関係を支配する法則の下限が以下の通りであることを明らかにした。

- (1) 接着強度と被着体の表面自由エネルギーとの直線関係を支配する法則の下限は 15.3 mN/m である。
- (2) 表面自由エネルギーが 2.3 mN/m と 15.3 mN/m の間の領域では接着強度は一定であり、直線関係から外れる。
- (3) エポキシ接着剤を卵白で 40vol.%まで希釈した場合でも、上記と同様の関係が認められる。
- (4) PET の場合を除き、接着強度は卵白の体積分率の増加に伴って直線的に減少する。PET の場合、卵白を 40 vol.% および 50 vol.%含むエポキシ樹脂との接着強度が他のポリマーの場合に比べて特異的に大きくなる。

文献

- 1) M. Levine, D. G. Ilkka, P. Weiss: Polym. Letters **2**, p.915 (1964).
- 2) J. W. McBain, D. G. Hopkins: J. Phys. Chem., **29**, p.88 (1925).
- 3) W. J. van Ooji: "Industrial Adhesion Problems", D. M. Brewis, D. Briggs, editors, Orbital Press, Oxford, UK, Chapter 4, "Metal-Polymers Interfaces", (1985).

- 4) F. L. Browne: Ind. Eng. Chem., **23**, p.290 (1927).
- 5) D. K. Owens, R. C. Wendt: J. Applied Polymer Science, **13**, p.1741 (1969).
- 6) B. V. Deryagin, N. A. Krotova, V. P. Smilga: “Adhesion of Solid”, Consultant Bureau (1978).
- 7) S. S. Voyutskii: “Autohesion and Adhesion of High Polymers”, Interscience Publ. (1963).
- 8) F. M. Fowkes: J. Adhesion, **4**, p.155 (1972).
- 9) J. C. Bolger, A. S. Michelis: “Interface Conversion for Polymer Coatings”, Ed. By P. Weis & G. D. Cheevers, Elsevier, p.3. (1968).
- 10) NTT-AT: https://keytec.ntt-at.co.jp/environ/prd_4001.html (2022.11.8).
- 11) Noda screen: <https://www.ipros.jp/product/detail/2000674977/> (2022. 12. 27).
- 12) Shin-Etsu Silicone KR400: https://www.silicone.jp/guide/resin_oligomers/kr-400/ (2022.11.8).
- 13) Shin-Etsu Silicone KR4000G: https://www.silicone.jp/guide/resin_oligomers/kr-4000g/ (2022.11.8).
- 14) Standard Test Piece: <https://standard-testpiece.com/> (2022. 12. 27).
- 15) Cemedine: <https://www.cemedine.co.jp/home/adhesive/epoxy/highsuper5.html>(2022. 12. 30).
- 16) 住木諭介, 松島賢 : 日本農芸化学会誌, 第 22 卷, pp.127-130 (1949).
- 17) 梶田熙, 中戸莞二 : 京都大学農学部演習林報告, 第 38 卷, pp.215-229 (1966).
- 18) R. N. Wenzel:Ind. Eng. Chem., **28**, 988 (1936).
- 19) T. Young: Philos. Trans. R. Soc. London, **95**, pp.65-87 (1805).
- 20) ISO, 19403-2: 2017(E) (2017).
- 21) P. Brant, A. Karim, J. Douglas, F. Bates: Macromolecules **29**, p. 5628 (1996).

第3章 エポキシ樹脂とポリマーの接着強度と表面自由エネルギーについて

3.1. はじめに

エポキシ樹脂とポリマーの接着において接着強度はポリマーの表面自由エネルギーが 20 mN/m 以上の領域では直線的に増加することが報告されている¹⁾。接着強度と被着体の表面自由エネルギーとの直線関係を支配する法則の下限については不明であった。第2章において、山内らはフッ素樹脂塗料等を金属に塗布することにより低表面自由エネルギー試料を実現し、表面自由エネルギーの値が 15.3 mN/m 以上の領域で接着強度が直線的に増加することを明らかにした²⁾。一方、2.3 mN/m から 15.3 mN/m までは接着強度は直線関係から乖離し、ほぼ一定の接着強度であることを明らかにした²⁾。しかしこれらのデータを説明する接着メカニズムについては不明であった。その理由は、表面自由エネルギーの異なる被着体は弾性係数やポアソン比が異なるため接着強度と表面自由エネルギーの関係を統一的に説明することは困難であったためである。

本研究では接着メカニズム解明のため、エポキシ樹脂とポリマーとの接着体を両者の平均的な物性を有する単体とみなしその単体に対し Griffith の理論³⁾を適用する。さらに液状のエポキシ樹脂の表面自由エネルギーより低い表面自由エネルギーを有するポリマーの表面ではぬれ性が悪く接着力が低下することに着目した⁴⁾。ぬれ性の効果を Griffith の理論にとりいれることにより接着強度の表面自由エネルギー依存性を明らかにする。

3.2. 理論

Fig. 3.1 に示す試験片の両端に応力 σ を受けている場合、以下の条件を満たした場合に破壊にいたる⁵⁾。

$$\sigma \geq \sqrt{\frac{2\gamma E'}{\pi c}} \quad (3.1)$$

$$E' = \frac{E}{1-\nu^2} \quad (3.2)$$

ただし σ : 破壊応力

γ : 表面自由エネルギー

E : ヤング率

c : き裂の大きさ

ν : ポアソン比

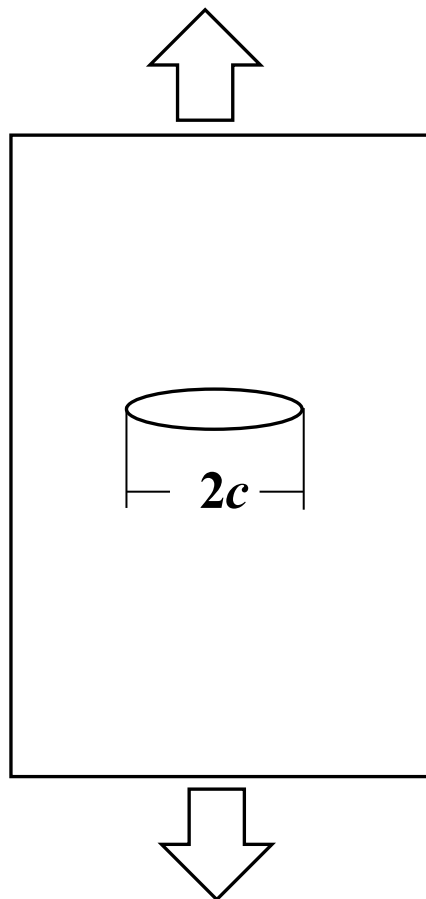


Fig. 3.1 Schematic model for Griffith theory

単一材料の破壊については Griffith の理論で説明されるが、この式をエポキシ樹脂とポリマーの界面破壊に適用できるように以下の仮定を設ける。エポキシ樹脂とポリマーとの接着体を両者の平均的な物性を有する単体ととらえその単体に対し Griffith の理論を適用する。すなわち、(3.1)式は(3.3)式となる。

$$\sigma \geq \sqrt{(\gamma_E + \gamma_p)(E'_E + E'_p)/(2\pi c)} \quad (3.3)$$

ここで添え字 E はエポキシ樹脂、添え字 p はポリマーを表す。

さらにぬれ性のファクターを考慮する。液状のエポキシ樹脂の表面自由エネルギー $\gamma_{LE} = 50 \text{ mN/m}^4$ よりもポリマーの表面自由エネルギーが小さい場合にはぬれ性が悪く接着力が低下する⁴⁾。(3.3)式にぬれ性のファクター γ_p/γ_{LE} を乗じた以下の(3.4)式をぬれ性を考慮した Griffith の式とする。 σ_w はぬれ性を考慮した場合の応力である。

$$\sigma_w \geq \left(\frac{\gamma_p}{\gamma_{LE}}\right) \sqrt{\frac{(\gamma_E + \gamma_p)(E'_E + E'_p)}{2\pi c}} \quad (3.4)$$

3.3. 実験方法

3.3.1. 試料作製

低表面自由エネルギー試料は金属(Steel Plate Cold Commercial steel; SPCC)に NTT-AT 社製 PTFE 粒子分散複合塗料(HIREC1100)等を塗布するにより作製した。塗料はエタノール洗浄した金属試料より 25cm 離れた位置より 3 回スプレー塗布

し、3時間経過後、溶剤成分の酢酸ブチルが乾燥し、厚さ 15 μm の PTFE 粒子分散層が形成される。他のフッ素樹脂被覆試料、シリコン樹脂被覆試料、ポリマー試料とともに Table 3.1 に示す。

Table 3.1 Adherend for adhesion strength test.

Adherend	Specification
PTFE dispersion composite coated	HIREC1100 ⁶⁾
Fluorine resin coated	INT333 ⁷⁾
Silicone resin coated	KR4000G ⁸⁾
Silicone resin coated	KR400 ⁸⁾
Polytetrafluoroethylene	PTFE ⁹⁾
Polyethylene	PE ⁹⁾
Polyethylene terephthalate	PET ⁹⁾

3.3.2. 接触角測定

接触角測定装置 Excimer Smart Contact Mobile 5 を使用して、サンプル上の水とジヨードメタンの接触角を測定した。これらの 2 種類の液体を選択したのは、Table 3.2 に示すように、主たる表面自由エネルギー成分が互いに異なるためである。接触角は各サンプルについて異なる 5 点で測定し、その平均値を接触角とした。

Table 3.2 Surface free energy and its components of water and Diiodomethane (mN/m).

γ_L^d : Dispersion component,

γ_L^p : Dipole-hydrogen bonding component,

γ_L : Surface free energy of liquid

	γ_L^d	γ_L^p	γ_L	Ref.
Water	21.8	51.0	72.8	10)
Diiodomethane	50.8	0.0	50.8	10)

3.3.3. 表面自由エネルギー測定

試料の表面自由エネルギー γ_s の導出には ISO¹⁰⁾が推奨する Owens の方法¹¹⁾を用いた. Table 3.2 に示す水とジヨードメタンの表面自由エネルギー γ_L の分散力成分 γ_L^d , 極性水素結合成分 γ_L^p を試料上の水とジヨードメタンの接触角の値とともに下記の連立方程式に代入し, 未知数である固体の表面自由エネルギーの分散力成分 γ_s^d , 極性水素結合成分 γ_s^p を求める.

$$\gamma_{L1}(1+\cos\theta_1) = 2(\gamma_s^d\gamma_{L1}^d)^{1/2} + 2(\gamma_s^p\gamma_{L1}^p)^{1/2} \quad (3.5)$$

$$\gamma_{L2}(1+\cos\theta_2) = 2(\gamma_s^d\gamma_{L2}^d)^{1/2} + 2(\gamma_s^p\gamma_{L2}^p)^{1/2} \quad (3.6)$$

ただし 1 は水, 2 はジヨードメタンを示す.

下記の式より γ_s の値を求める.

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p \quad (3.7)$$

3.3.4. 試料観察

PTFE 粒子分散試料の界面破壊後の SEI 観察は Carl Zeiss 社製 ULTRA55 を使用し、Os を蒸着した後に観察した。

3.3.5. せん断引張試験

せん断引張試験は A&D 社製卓上型引張圧縮試験機 MCT-2150 を用いた。エポキシ樹脂接着剤とポリマーとのせん断引張試験片は JIS K 6850 に準じ Fig. 3.2 よび Table 3.3 に示す形状とした。せん断引張試験片を、せん断引張試験装置にとりつけ、引張速度 10 mm/min で界面破壊が生じるまで試験した。

せん断引張試験を 1 試料につき 5 回行い 5 個のせん断引張強度の平均値をせん断引張強度とした。バット継手の引張応力は厚肉被着材の引張せん断応力と等しい¹²⁾のでせん断引張強度を接着強度とする。

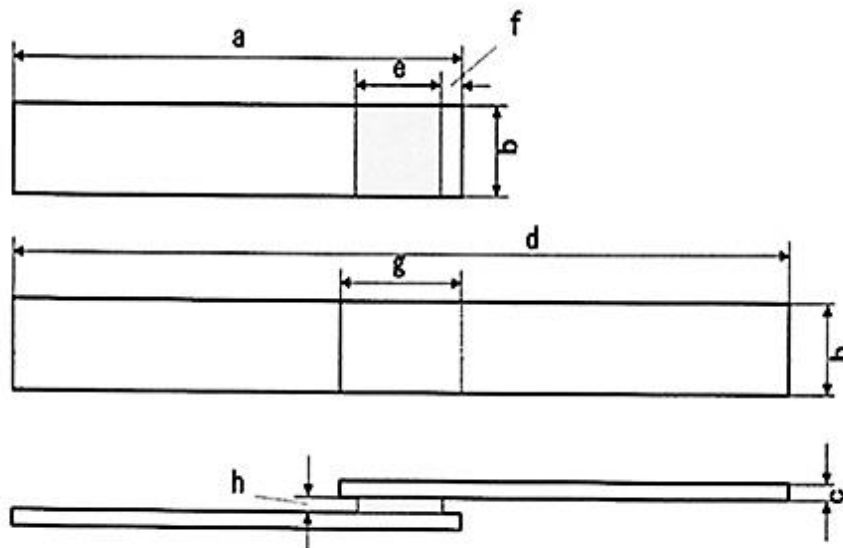


Fig. 3.2 The shape of the shear tensile test pieces.

Table 3.3 Size parameters of the shear tensile test pieces (mm).

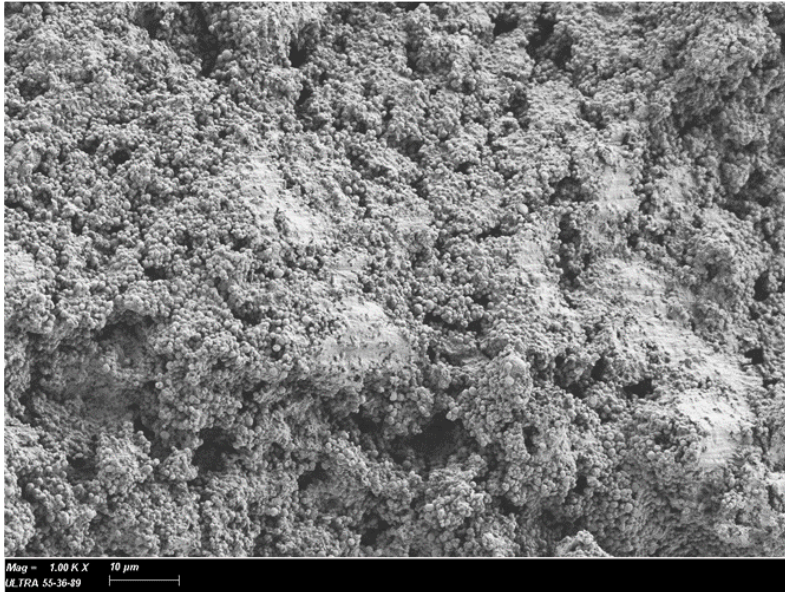
	a	b	c	d
Coated adherends	100	17	3.2	173
PTFE, PE and PET	50	17	3	97
	e	f	g	h
Coated adherends	19	4	27	1
PTFE, PE and PET	3	0	3	1

3.4. 結果および考察

3.4.1. SEI 観察

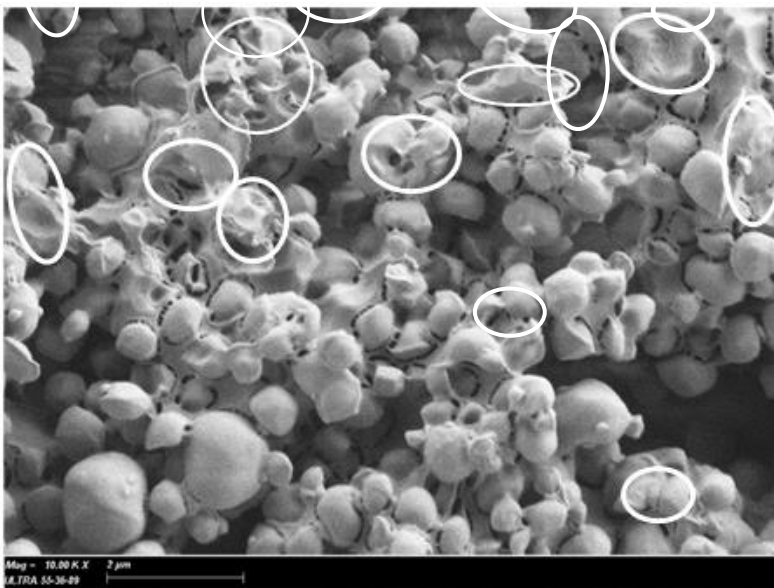
PTFE 粒子分散塗膜で被覆された試料のせん断引張試験後の破断面の SEI(Secondary Electron Image)観察像を Fig. 3.3 に示す.

この塗膜は 80 vol.%の PTFE 粒子と 20 vol.%の PVDF バインダより構成される¹³⁾. Fig. 3.3 (a)の SEI (secondary electron image)像より明らかなように, せん断引張試験後の破断面界面は主として PTFE 粒子の堆積物で覆われている. 倍率を上げて観察すると Fig. 3.3 (b)に示すように少量であるが PTFE 粒子を担持していた PVDF バインダも観察される. PVDF バインダについては図中の白い楕円で示す.



a) Example of SEI of failure surface interface

10 μm



b) Magnified image of SEI image a)

1 μm

Fig. 3.3 Failure surface interface of PTFE particle dispersed adherend.

White circles indicate PVDF binder.

3.4.2. 接触角測定結果

水とジヨードメタンの試料上の接触角は Table 3.4 に示される.

Table 3.4 Contact Angle of Water and Diiodomethane (Degree).

Adherend	Specification	Water	Diiodomethane
PTFE dispersion composite coated	HIREC1100	140	125
Fluorine resin coated	INT333	112	84.5
Polytetrafluoroethylene	PTFE	104	74.6
Silicone resin coated	KR4000G	101	67.0
Silicone resin coated	KR400	91.0	61.5
Polyethylene	PE	84.7	52.0
Polyethylene terephthalate	PET	79.6	38.0

3.4.3. 表面自由エネルギー

Table 3.2 と Table 3.4 の値を, Owens and Wendt の式(3.5), (3.6)に代入し γ_s^d , γ_s^p が得られ, (3.7)式より 試料の表面自由エネルギー γ_s を求めた. γ_s はポリマーの表面自由エネルギーであるので γ_p と表しその結果を Table 3.5 に示す.

Table 3.5 Surface free energy γ_p of adherends (mN/m).

Adherend	Specification	γ_p
PTFE dispersion composite coated	HIREC	2.3
Fluorine resin coated	INT333	15.3
Polytetrafluoroethylene	PTFE	20.4
Silicone resin coated	KR4000G	24.6
Silicone resin coated	KR400	28.5
Polyethylene	PE	34.3
Polyethylene terephthalate	PET	41.6

3.4.4. 接着強度の表面自由エネルギー依存性

Griffith の理論式にぬれ性を加味した接着強度 σ_w の式(3.4)において表面自由エネルギー γ_p とき裂の大きさ c を変数とした場合の σ_w を Fig. 3.4 に示す. ただし $E'_E=632$ MPa, E'_p については PTFE, PE, PET の平均値をもちい $E'_p=733$ MPa, エポキシ樹脂の表面自由エネルギー $\gamma_E=43.5$ mN/m, $\gamma_{LE}=50$ mN/m⁴)を用いた. エポキシ樹脂, ポリマーのポアソン比 ν の値は 0.35 とした.

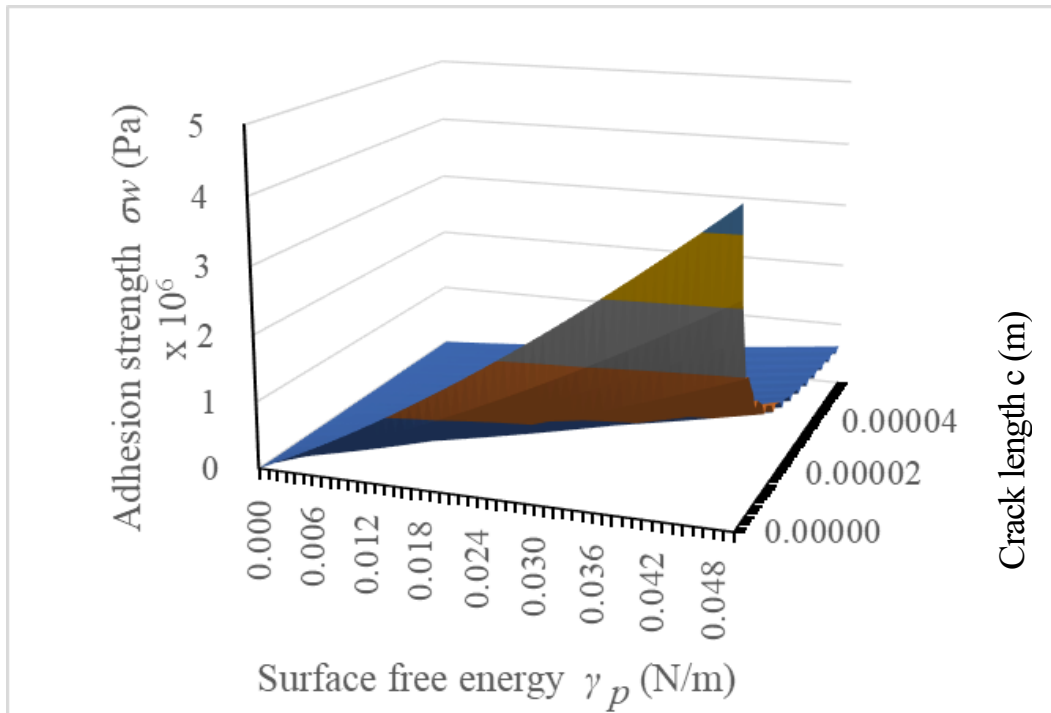


Fig. 3.4 Adhesion strength σ_w as a function of surface free energy γ_p and crack length c .

σ_w の値はどの c の値の場合でも γ_p の増加とともに γ_p の 1.5 乗にしたがって増加する。 σ_w の値は c の増加とともに c の (-0.5) 乗にしたがって減少する。

各試料の接着強度の値を Table 3.6 に示す。

Table 3.6 Adhesion strength σ_w of epoxy resin and adherends (MPa)

Adherend	Specification	σ_w
PTFE dispersion composite coated	HIREC	0.35
Fluorine resin coated	INT333	0.53
Polytetrafluoroethylene	PTFE	0.78
Silicone resin coated	KR4000G	0.95
Silicone resin coated	KR400	1.07
Polyethylene	PE	1.49
Polyethylene terephthalate	PET	1.97

Table 3.5 と Table 3.6 より接着強度と表面自由エネルギーの関係が得られ Fig. 3.5 に示される. 理論式(3.4)において $c=3.7 \mu\text{m}$ とした場合 15.3 mN/m 以上の領域において実線で示される理論値と実験値は一致した.

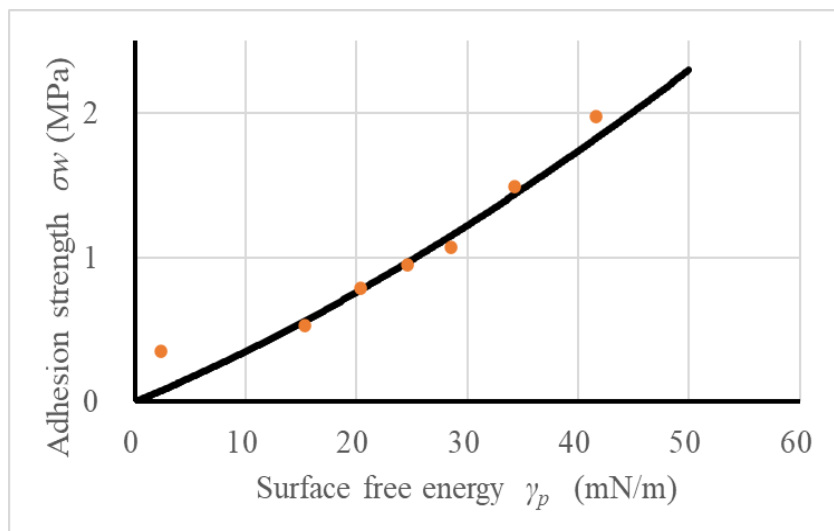


Fig. 3.5 Adhesion strength and surface free energy relation. Solid line indicates theoretical value with crack length $c = 3.7 \mu\text{m}$.

しかし表面自由エネルギーが 2.3 mN/m の PTFE 粒子分散材料を被覆した被着体の接着強度は理論値より大きい 0.35 MPa の値であった。この被着体は 80 vol.% の PTFE 粒子が 20 vol.% の PVDF バインダに担持されたものである¹³⁾。この組成比は Fig.3.3 (b)に示す破断面界面の SEI 像からも裏付けられる。PTFE 粒子間の付着力は無視できるのでエポキシ樹脂との接着はバインダとエポキシ樹脂との接着によるものと考えられる。

PVDF の表面自由エネルギーは 40.2 mN/m であり¹⁴⁾、この値を Fig. 3.5 の理論値に適用すれば 1.7 MPa の接着強度が得られる。被覆層の PVDF の体積は 20 vol.% を占めるので接着強度は $1.7 \text{ MPa} \times 0.2 = 0.34 \text{ MPa}$ となる。この値は Table 3.6 と Fig. 3.5 に示す PTFE 粒子分散材料を被覆した被着体の接着強度 0.35 MPa とほぼ一致する。すなわち表面自由エネルギーが 2.3 mN/m の場合の接着強度が理論式から乖離したのは、被着体が 80 vol.% を占めるが接着強度に貢献しない PTFE 粒子と 20 vol.% を占める接着力のある PVDF バインダから構成されるためであると考えられる。

以上よりエポキシ樹脂とポリマーの接着において接着強度はポリマーの表面自由エネルギーが 15.3 mN/m 以上の領域ではぬれ性を考慮した Griffith の理論式によって実験値を説明できる。表面自由エネルギーが 2.3 mN/m における接着強度の実験値は塗布した材料が PTFE 粒子分散材料であることから説明できる。

3.5. 結言

エポキシ樹脂とポリマーとの接着強度については 15.3 mN/m 以上の表面自由エネルギー領域では直線的に増加する関係であり、2.3 mN/m から 15.3 mN/m までの領域ではほぼ一定であると報告されていたが、その接着メカニズムについては不

明であった。表面自由エネルギーの異なる被着体は弾性係数やポアソン比が異なるため接着強度と表面自由エネルギーの関係を統一的に説明することは困難であった。本研究の結果、以下に示すように接着強度と表面自由エネルギーの関係を理論的に明らかにした。

- (1) エポキシ樹脂とポリマーとの接着体を両者の平均的な物性を有する単体としてとらえその単体に対し Griffith の理論を適用する。さらに液状のエポキシ樹脂の表面自由エネルギーよりも低い表面自由エネルギーを有するポリマーではぬれ性が低下することを考慮した式を提案した。この理論式によれば接着強度は表面自由エネルギーの 1.5 乗にしたがって増加する。
- (2) この理論式は表面自由エネルギーが 15.3mN/m 以上の領域において実験値と一致する。
- (3) 表面自由エネルギーが 2.3 mN/m の場合の接着強度は、被着体が体積分率 0.8 を占めるが接着強度に貢献しない PTFE 粒子と体積分率が 0.2 であるが接着力に寄与する PVDF バインダから構成されることから説明できる。

文献

- 1) M. Levine, G. Ilka, P. Weiss: Polym. Letters, **2**, p.915 (1964).
- 2) K. Yamauchi, Y. Shiotani, H. Saito: Procedia Structural Integrity, **45**, p.125 (2023).
- 3) A. A. Griffith: Phil. Trans. Ser. , **A 221**, p.163 (1920).
- 4) 鈴木靖昭,日本接着学会誌: **54**, pp.169-186 (2018).
- 5) 大路清嗣, 中井善一: 材料強度, p.36, コロナ社 (2010).
- 6) https://keytech.ntt-at.co.jp/enviro/ prd_40025.html (2023.5.23).
- 7) <https://www.ipros.jp/ product/detail/2000674977/> (2023.5.23).
- 8) http://www.silicone.jp/catalog/pdf/Resins_Oligomers_J.pdf (2023/5.23).

- 9) <https://standard-testpiece.com/>.
- 10) ISO 19403-2: 2017(E) (2023.5.23).
- 11) D. K. Owens, R. C. Wendt: J. Applied Polymer Science, **13**, pp. 1741-1747 (1969).
- 12) 鈴木靖昭: 接着工学, p.145-148, 丸善 (2018).
- 13) K. Yamauchi, G. Yamauchi, K. Takai: J. the Society of Materials Science, **60**, pp. 259-264 (2011).
- 14) 北崎寧昭, 畑敏雄: 日本接着学会誌, **8**, pp.131-137 (1972).

第4章 応力特異場パラメータの表面自由エネルギー依存性

4.1. はじめに

接着強度は一般に被着体の表面自由エネルギーと関係があり、第2章では接着強度と表面自由エネルギーの直線関係およびそのずれを実験的に明らかにし¹⁾第3章では接着強度の表面自由エネルギー依存性を理論的に明らかにした²⁾。この場合、接着強度は接着剤と被着体の単純重ね継手でのせん断引張強さによって評価されている。しかしながら接着界面の強度評価で最も困難な点は、はく離の発生の起点となる接着端では材料および形状の不連続のため、応力の特異場となっており、せん断引張強さのみでは高精度の評価ができないことである³⁾。服部らは、この応力特異場を近似的に表現する、特異性の指数 λ と応力特異場の強さ K の二つの応力特異場パラメータによって接着強度評価を行う方法を提案した³⁻⁷⁾。本章では接着強度を応力特異場の立場から検討し、特異性の指数 λ の表面自由エネルギー依存性を明らかにすることを目的とする。

接着剤と被着体の接着の例を Fig. 4.1 に示す。

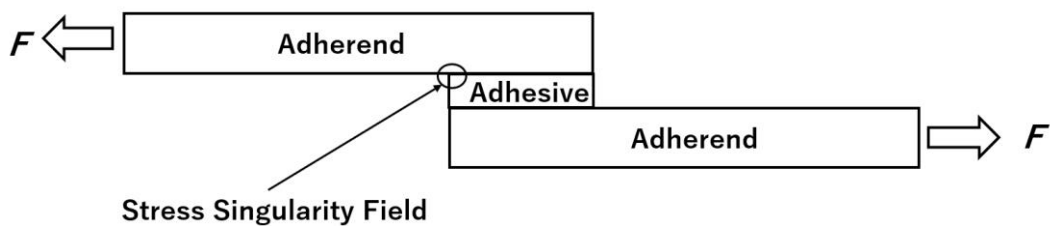


Fig. 4.1 Stress singular field of adhesion. F denotes load.

図中○印で囲んだ接着端近傍では応力が無限大となる応力特異場となっている。応力特異場近傍の応力分布が近似的に下記(4.1)式で表される⁵⁾。

$$\tau(r)=K/r^\lambda \quad (4.1)$$

ただし

$\tau(r)$: 応力, r : 特異点からの距離

λ : 特異性の指数, K : 応力特異場の強さ

これら二つのパラメータのうち特異性の指数 λ は特性方程式を解く理論解による解析が一般的であるが, 応力特異場の強さ K は材料の組み合わせや接合形式に依存するため有限要素法などの数値解析によって求める⁸⁾.

本章では, エポキシ樹脂と表面自由エネルギーの異なる種々のポリマーとの接着において, 特性方程式を解くことにより特異性の指数 λ を求め, λ の表面自由エネルギー依存性を検討する.

4.2. 特性方程式についての理論

特異性の指数 λ は, 特性方程式の解である固有値 p を求め, 下記(4.2)式から算出される⁵⁾.

$$\lambda=1-p \quad (4.2)$$

特性方程式は, エポキシ樹脂とポリマーとの接着端の形状が Fig. 4.2. であると表される⁵⁾.

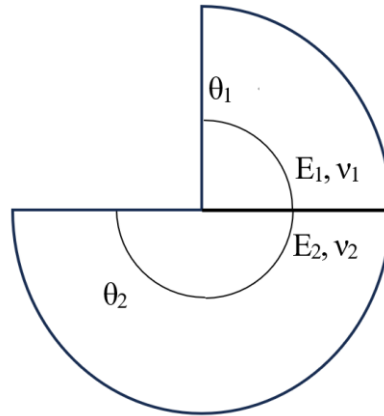


Fig. 4.2. Geometry of bonded edge

Where $\theta_1: \pi/2$, $\theta_2: \pi$ E : Young's modulus, ν : Poison ratio

1: Epoxy resin, 2: Polymer

特異性の指数 λ を決定する特性方程式 $Q(\theta_1, \theta_2, \alpha, \beta; p)$ は以下で表される⁵⁾.

$$Q(\theta_1, \theta_2, \alpha, \beta; p) = A(\theta_1, \theta_2; p)\beta^2 + 2B(\theta_1, \theta_2; p)\alpha\beta + C(\theta_1, \theta_2; p)\alpha^2 + 2D(\theta_1, \theta_2; p)\beta + 2E(\theta_1, \theta_2; p)\alpha + F(\theta_1, \theta_2; p) = 0 \quad (4.3)$$

この特性方程式の変数は p のみである。 A, B, C, D, E, F および α, β は以下のよ
うに求められる。

まず G_i と m_i を定義する。

$$G_i = E_i / (2(1 + \nu_i)) \quad i=1,2 \quad E: \text{ヤング率} \quad \nu: \text{ポアソン比} \quad (4.4)$$

$$m_i = 4(1 - \nu_i) \quad i=1,2 \quad (4.5)$$

材料 1 と材料 2 のヤング率の値とポアソン比の値を(4.4)式と(4.5)式に代入すれば G_i と m_i の値が求まる。得られた G_i と m_i の値を以下の(4.6)式と(4.7)に代入すれば α と β の値が求まる。

$$\alpha = (G_1 m_2 - G_2 m_1) / (G_1 m_2 + G_2 m_1) \quad (4.6)$$

$$\beta = ((G_1(m_2 - 2) - G_2(m_1 - 2)) / (G_1 m_2 + G_2 m_1)) \quad (4.7)$$

次に A, B, C, D, E, F の具体的な関数を求める。(4.8)に示す $H(p, \theta)$ を用いて A, B, C, D, E, F は下記の(4.9)式で表される。

$$H(p, \theta) = \sin^2(p\theta) - p^2 \sin^2(\theta) \quad (4.8)$$

$$A(\theta_1, \theta_2; p) = 4H(p, \theta_1) H(p, \theta_2)$$

$$B(\theta_1, \theta_2; p) = 2p^2 \sin^2(\theta_1) H(p, \theta_2) + 2p^2 \sin^2(\theta_2) H(p, \theta_1)$$

$$C(\theta_1, \theta_2; p) = 4p^2(p^2 - 1) \sin^2(\theta_1) \sin^2(\theta_2) + H(p, (\theta_2 - \theta_1))$$

$$D(\theta_1, \theta_2; p) = 2p^2(\sin^2(\theta_2) \sin^2(p\theta_1) - \sin^2(\theta_1) \sin^2(p\theta_2))$$

$$E(\theta_1, \theta_2; p) = -D(\theta_1, \theta_2; p) + H(p, \theta_1) - H(p, \theta_2)$$

$$F(\theta_1, \theta_2; p) = H(p, (\theta_1 + \theta_2))$$

(4.9)

$\theta_1 = \pi/2$, $\theta_2 = \pi$ を(4.9)式に代入すれば(4.10)式が得られる。

$$A = 4((\sin^2(\pi p/2) - p^2)\sin^2(\pi p))$$

$$B = 2p^2\sin^2(\pi p)$$

$$C = \sin^2(\pi p/2) - p^2$$

$$D = -2p^2\sin^2(\pi p)$$

$$E = (2p^2 - 1)\sin^2(\pi p) + \sin^2(\pi p/2) - p^2$$

$$F = \sin^2(3\pi p/2) - p^2$$

(4.10)

(4.6)式, (4.7)式で α , β の値が求まり(4.10)式で A, B, C, D, E, F の具体的な関数が求まったので, これらを(4.3)式に代入すれば p を未知数とした特性方程式が得られる.

(4.2)式の特性方程式は代数的に解けないので p の値を 0 から 1 まで変化させ Q の値を求めていき, Q の値が 0 となった時の p の値が解となる⁹⁾. この値を固有値 (Eigen Value) と呼ぶ. p の値が求まれば, (4.2)式によって特異性の指数 λ が求まる.

4.3. 実験方法

4.3.1. 試料作製

特性方程式には接着剤と被着体のヤング率が必要となる。ヤング率測定用の試料の種類は Table 4.1.に示す.

Table 4.1 Samples for Young's modulus measurement.

Samples	Specification
Fluorine resin-coated steel	INT333 ¹⁰⁾
Polytetrafluoroethylene	PTFE ¹¹⁾
Polyethylene	PE ¹¹⁾
Polyethylene terephthalate	PET ¹¹⁾
Epoxy resin	Cemedine S. 5 ¹²⁾

引張試験用に柵上のポリマー樹脂からマシニングセンタを用いて各ポリマー樹脂製のダンベル型試験に加工した試料を用いた。Fig. 4.3 から Fig. 4.8 には引張試験で用いた各ポリマー樹脂製のダンベル型試験片の寸法および実際のダンベル型試験片を示す。

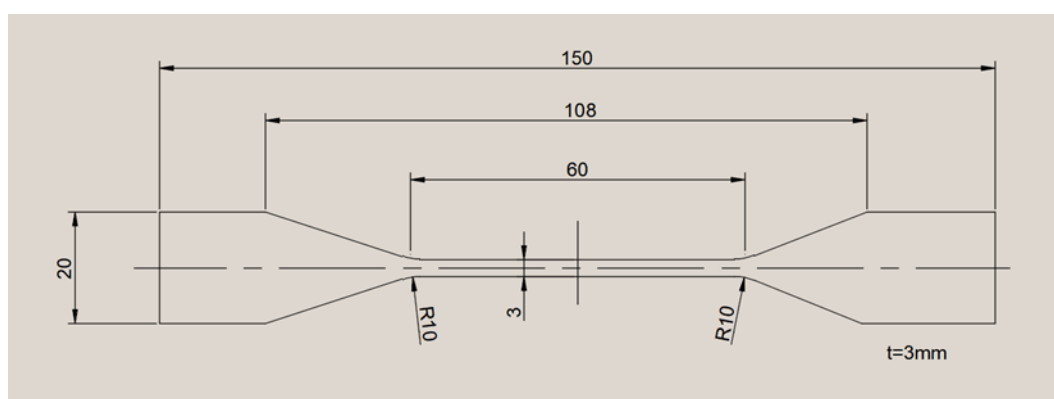


Fig. 4.3. Dimension of dumbbell-shaped test piece made of PTFE.

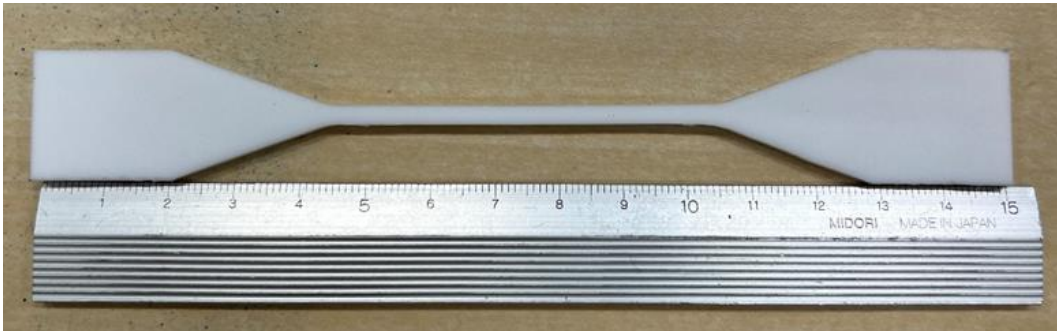


Fig. 4.4. Dumbbell-shaped test piece made of PTFE.

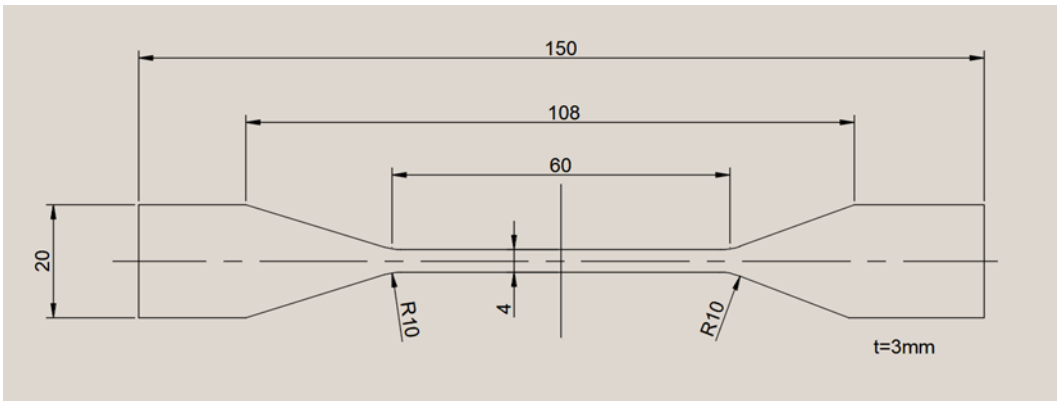


Fig. 4.5. Dimension of dumbbell-shaped test piece made of PE.



Fig. 4.6. Dumbbell-shaped test piece made of PE.

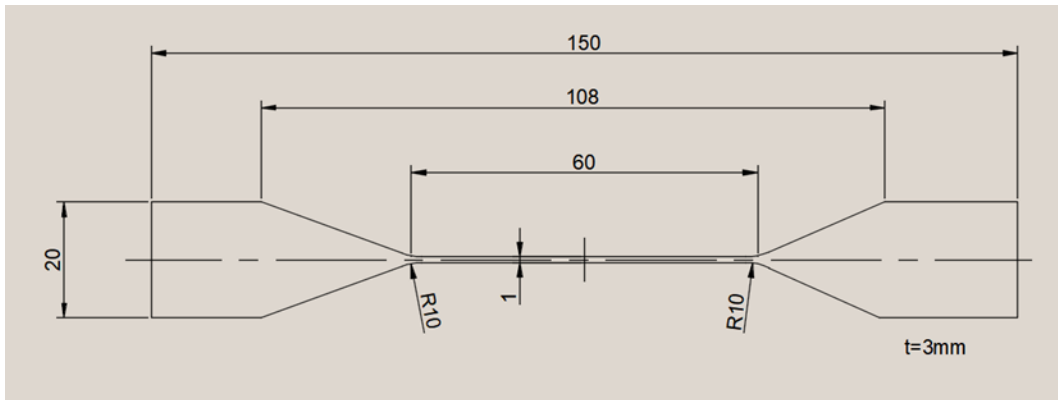


Fig. 4.7. Dimension of dumbbell-shaped test piece made of PET.



Fig. 4.8. Dumbbell-shaped test piece made of PET.

エポキシ接着剤は立方体状に固化させた後、上記のポリマー樹脂と同様に引張試験から負荷荷重と伸び量を求め、ヤング率を計算した。実際に用いた試験片を Fig. 4.9 に示す。



Fig. 4.9. Epoxy resin made test piece for Young's modulus measurement

4.3.2. 引張り試験

特性方程式に必要なヤング率を求めるため被着体とエポキシ接着剤の各々について引張り試験を行った。引張り試験では被着体、エポキシ接着剤の負荷荷重と伸び量を求め以下の(4.11)式を用いてヤング率を計算した。

$$E = \frac{FL}{A\Delta L} \quad (4.11)$$

上式において、 E はヤング率、 F は荷重、 L はダンベル型試験片の平行部分の長さ、 ΔL は伸び量、 A は断面積を示している。

4.4. 結果

4.4.1. ヤング率の測定結果

以下の Table 4.2 に被着体とエポキシ接着剤のヤング率の測定結果を示す。ただし INT333 については製造元である野田スクリーン社での測定結果である。

Table 4.2 Young' modulus of samples (MPa)

	INT333	PTFE	PE	PET	Epoxy resin
Young's modulus	129	168	697	1071	556

Fig. 4.9 に示すとおり、ヤング率測定用のエポキシ樹脂試験片は液状の接着剤を固めたものであり表面に欠陥らしきものも認められる。液状の接着剤が固化する過程は必ずしも試料全体が一様に固化するものでなく不均一な欠陥も生じヤング率の実験値は製品としての板材のヤング率 $2.0\text{GPa}^{13)}$ と比較して低化したものと考えられる。

4.4.2. 特性方程式の計算結果

特性方程式に必要とされる INT333, PTFE, PE, PET, エポキシ樹脂のヤング率は Table 4.2 に示す実験値, 129, 168, 697, 1071, 556 MPa の値を用いた。ポアソン比はいずれの場合も 0.3 とした。INT333, PTFE, PE, PET とエポキシ樹脂の接着の場合のそれぞれの特性方程式の計算結果は Fig. 10 から Fig. 13 に示される。

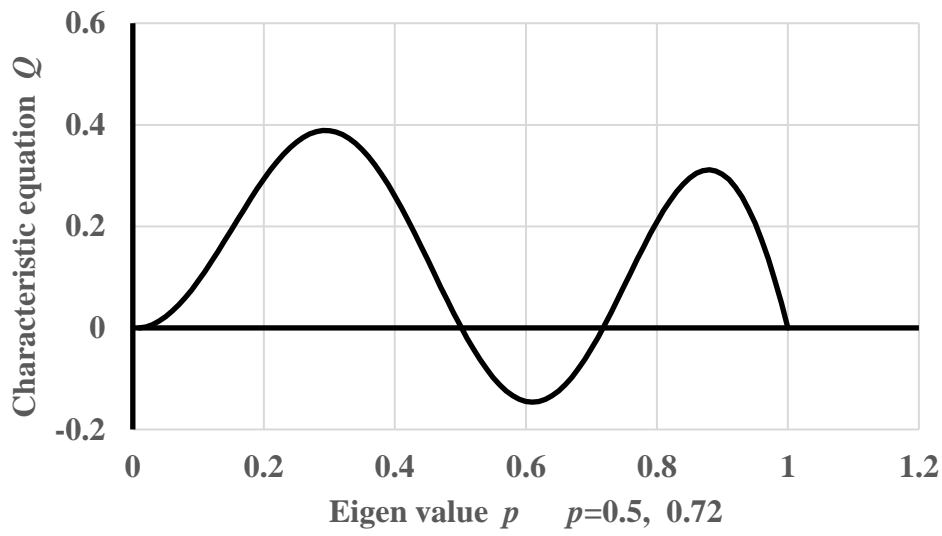


Fig. 4.10 Characteristic equation for the adhesion between epoxy resin and INT333

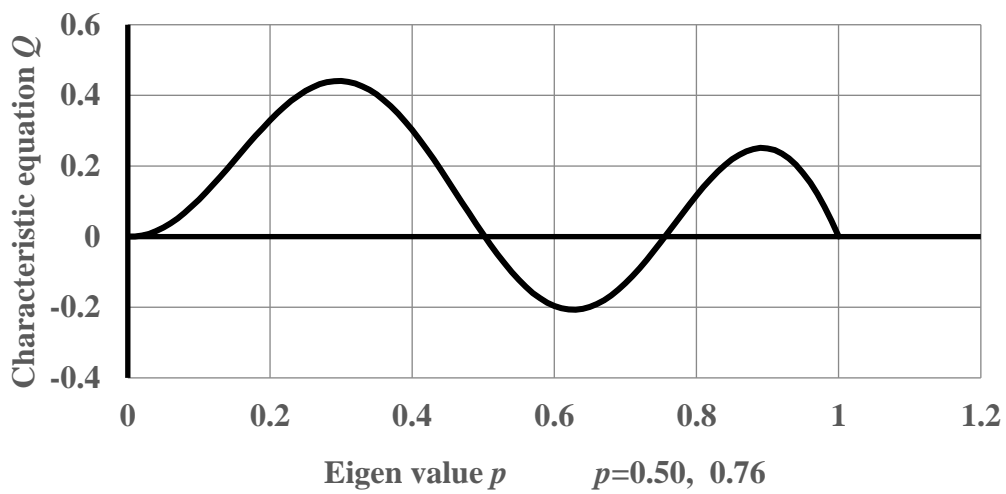


Fig. 4.11 Characteristic equation for the adhesion between epoxy resin and PTFE

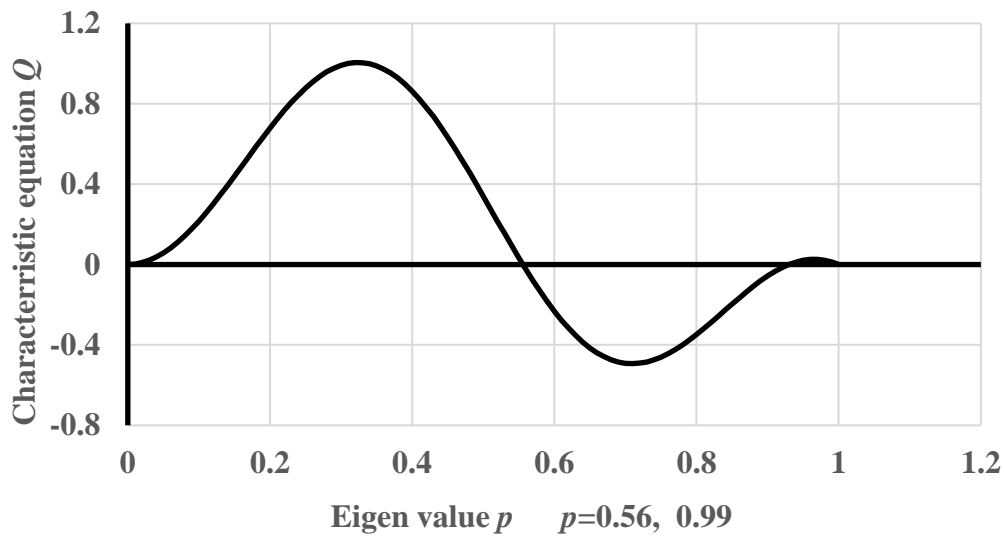


Fig. 4.12 Characteristic equation for the adhesion between epoxy resin and PE

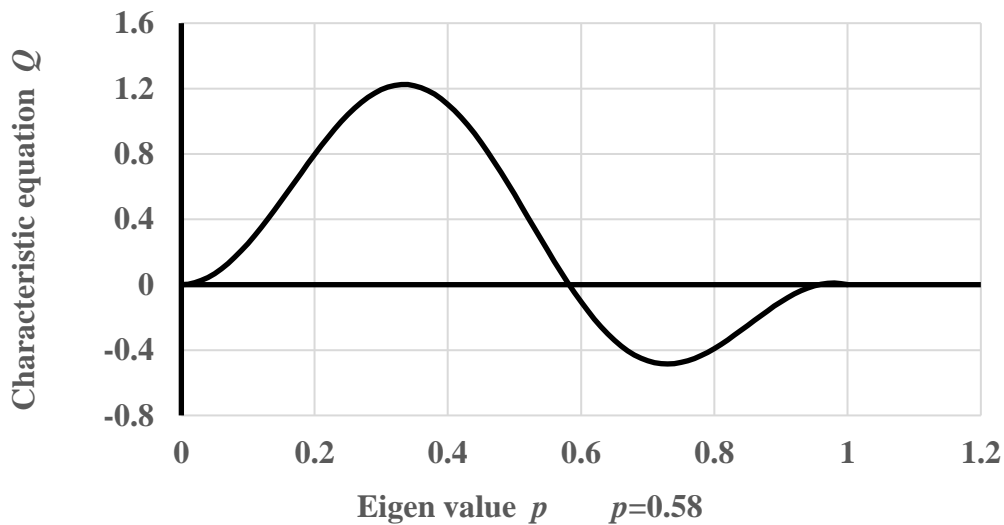


Fig. 4.13 Characteristic equation for the adhesion between epoxy resin and PET

INT333, PTFE, PE, PET の p の値が求まったので p の値を式(4.2)に代入し λ の値を求める。PTFE の場合、 $\lambda=1-0.5=0.5$ と $\lambda=1-0.75=0.25$ の二つの値となった。この場合には応力分布の性状を最も強く支配する最大の実数部を採用する

⁵⁾ので $\lambda=0.5$ を採用する. 同様な方法で INT333, PT, PET の λ の値が求まり結果を Table 4.3 に示す.

Table 4.3 λ calculated from Characteristic equation

	INT333	PTFE	PE	PET
λ	0.50	0.50	0.44	0.42

応力特異場パラメータである特異性の指数 λ のポリマー被着体の表面自由エネルギー γ 依存性について考察する.

服部は, E_1/E_2 の値を種々変化させその都度特性方程式を解くことにより, Fig.14 に示すように特異性の指数 λ と E_1/E_2 との関係を明らかにした⁵⁾. ただし E_1 は接着剤のヤング率, E_2 は被着体のヤング率である.

Table 4.2 に示した INT333, PTFE, PE, PET, エポキシ樹脂のヤング率の値から各試料の E_1/E_2 の値をもとめた結果を Table 4.4 に示す.

Table 4.4 E_1/E_2 of INT333, PTFE, PE, and PET.

	INT333	PTFE	PE	PET
E_1/E_2	4.3	3.3	0.85	0.52

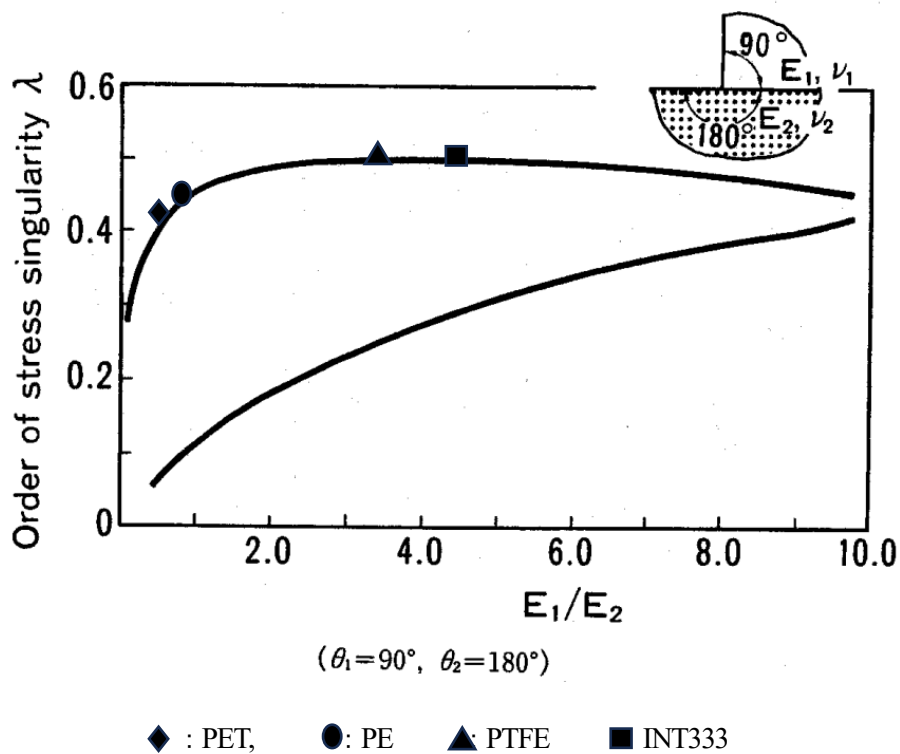


Fig. 4.14 Relation between order of stress singularity λ and E_1/E_2 . Solid lines were calculated by Hattori et al.⁵⁾ λ of each polymer is plotted

Table 4.3 の λ のデータと Table 4.4 の E_1/E_2 データから INT333, PTFE, PE, PET の λ の値を Fig. 4.14 中にプロットすると、これらの値は実線で示す服部の計算値と良い一致を示す。

Fig. 4.14 における E_1/E_2 と、被着体の表面自由エネルギー γ との間で対応関係を見出すことができれば、特異性の指数 λ と γ の関係を得ることができる。

INT333, PTFE, PE, PET の表面自由エネルギーは Yamauchi らによって報告されており¹⁾, Table 4.5 に記す。

Table 4.5 Surface free energy γ of INT333, PTFE, PE and PET¹⁾.

	INT333	PTFE	PE	PET
γ (mN/m)	15.3	20.4	34.3	41.6

Table 4.4 と Table 4.5 より E_1/E_2 と γ の対応関係が得られ、結果を Fig 4.15 に示す.

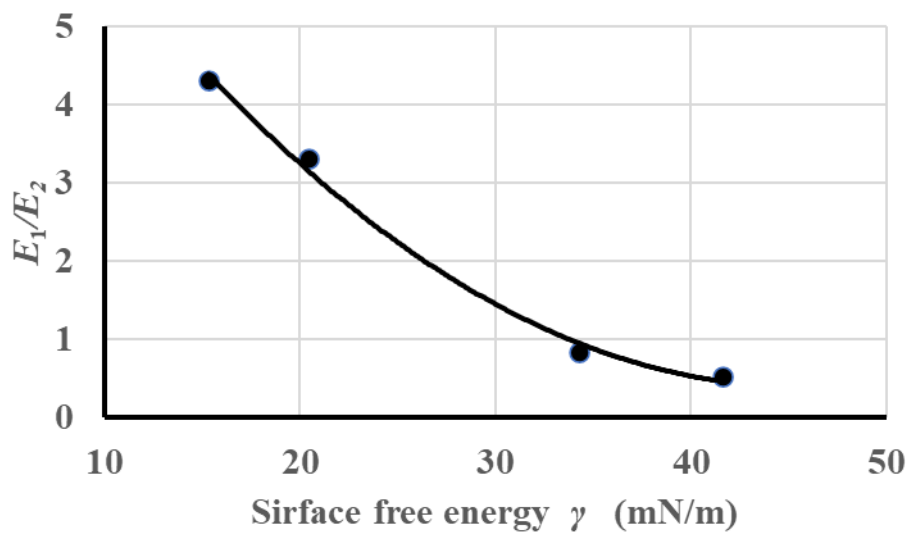


Fig. 4.15 Relation between E_1/E_2 and surface free energy γ .

Fig. 4.15 の関係を用い、Fig. 4.14 の E_1/E_2 を表面自由エネルギー γ に置き換えれば、Fig. 4.16 に示す特異性の指数 λ と被着体の表面自由エネルギー γ の関係が得られる.

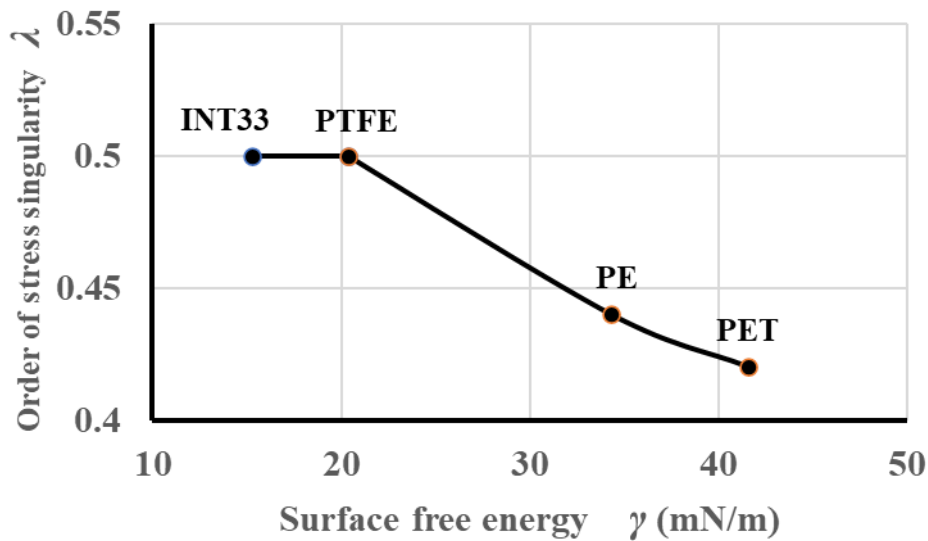


Fig. 4.16 Relation between the order of stress singularity λ and surface free energy γ of adherends.

Fig. 4.16 から明らかなように、表面自由エネルギー γ の低下とともに特異性の指数 λ は上昇し、20.4 mN/m で飽和値 0.5 に達する。 γ が 15.3 mN/m まで低下した場合も λ は 0.5 と変わらない。実用材料としての表面自由エネルギーの下限は 15 mN/m 近傍と考えられるので、特異性の指数 λ の低表面自由エネルギー側の限界値は 0.5 であると考えられる。

渋谷¹⁴⁾は特異性の指数 λ などの応力特異場パラメータの物理的意味は不明確であると報告した。本研究の結果は表面自由エネルギー γ が減少すれば特異性の指数 λ が上昇することを示している。 λ が大きい場合には $\tau(r)=K/r^\lambda$ で示される応力特異場の応力が特異点近傍で急峻に増大することを示している。これは表面自由エネルギー γ が小さな被着体では接着強度が低いことに対応していると考えられる。

4.5. 結言

前章では接着強度の評価にせん断引張強度を用いた。応力特異場の観点から特異性の指数 λ と応力特異場の強さ K により接着強度を評価することが提案されている³⁻⁷⁾。本章ではエポキシ樹脂とポリマーの接着において特異性の指数 λ と表面自由エネルギー γ との関係を実験的に明らかにした。すでに報告されている λ と E_1/E_2 (接着剤のヤング率/被着体のヤング率の比) との関係において、 E_1/E_2 を γ へと変数変換を行い、 λ と γ の関係を明らかにした。その結果は以下に示される。

- (1) 実験的に求めたヤング率を代入した特性方程式を解くことにより、INT333, PTFE, PE, PET の特異性の指数 λ の値を得た。
- (2) 上記 (1) で得た λ の値は、服部が計算した λ と接着剤と被着体のヤング率比 E_1/E_2 との関係を表す理論式と一致した。
- (3) E_1/E_2 とポリマーの表面自由エネルギー γ との対応関係を実験的に求め、この対応関係を利用して E_1/E_2 を γ に置換することにより、 λ と γ の関係を明らかにした。
- (4) γ が減少すれば λ は増加傾向がみられ 20.4 mN/m で飽和値 0.5 に達する。 γ が 15.3mN/m まで低下した場合も λ は 0.5 と変わらない。この値は λ の低表面自由エネルギー側の限界値と考えられる。
- (5) γ が減少すれば λ は増加傾向がみられることは、表面自由エネルギー γ が小さな被着体では接着強度が低いことに対応していると考えられる。

これらの結果から、エポキシ樹脂とポリマーの接着強度にせん断引張強度を用いた場合、接着強度は表面自由エネルギー γ の増加に対し直線的に増加するが、

特異性の指数 λ については λ の増加に対し接着強度とは異なる表面自由エネルギー依存性が認められた。

文献

- 1) K. Yamauchi, Y. Shiotani, H. Saito, *Procedia Structural Integrity*, **45**, p.125 (2023).
- 2) 山内賢太郎, 塩谷勇来, 齋藤博之 : *材料技術*, **41**, p. 17 (2023).
- 3) 服部敏雄 : *日本機械学会論文集*, **A56**, p.618 (1990).
- 4) D. B. Bogy : *J. Appl. Mech.*, **38**, p. 377 (1971).
- 5) 服部敏雄, 坂田荘司, 初田俊雄, 村上元 : *日本機械学会論文集*, **A-54**, p.597 (1988).
- 6) 笠野英秋, 松本浩之 : *日本接着学会誌*, **21**, p. 373 (1985).
- 7) 服部敏雄, 岩佐正明 : *材料*, **49**, p.123 (2000).
- 8) 小田和弘 : *日本材料学会*, 第 161 回破壊力学部門委員会予稿, (2018).
- 9) 結城良治, 許金泉, 劉金橋 : *生産研究*, **44-4**, p. 206 (1992).
- 10) <https://www.ipros.jp/product/detail/2000674977/> (2023.5.23).
- 11) <https://standard-testpiece.com/> (2023.5.23).
- 12) <https://www.cemedine.co.jp/home/adhesive/epoxy/index.html> (2023.5.23).
- 13) 横井輝之, 三輪寛, 武野明義, 佐野二郎, 渡邊明 : *SEN'I GAKKAISHI*, **57**, p. 326 (2001).
- 14) 渋谷忠弘 : *エレクトロニクス実装学会誌*, **7**, p. 639 (2004).

第5章 低表面自由エネルギー表面上の動的接着現象

5.1. はじめに

第2章から第4章において低表面自由エネルギーを有する被着体の接着強度は表面自由エネルギーの増加とともに増加することを定量的に明らかにした。続く本章では低表面自由エネルギー材料の動的接着現象の応用例として低表面自由エネルギー表面上に光触媒粒子を分散させた材料の抗菌性向上について検討した。具体的にはこの材料上での粒子のランダムウォークを検討し、低表面自由エネルギー材料の動的接着現象の新たな応用例を提示する。

5.2. 理論

光触媒粒子を低表面自由エネルギー表面上に分散させた材料を考える。この表面上を速度 V で移動し平均 σ 秒で1回方向を変える粒子を考える。この動きはランダムウォークであり、 n 回後の粒子の平均移動距離 Dn は(5.1)式で表される¹⁾。

$$Dn = \sigma V \sqrt{n} \quad (5.1)$$

この低表面自由エネルギー表面上に光触媒粒子が面密度 N_2 で分散しているとす。この時 t 秒後に1個の粒子が会う可能性のある光触媒粒子数 N は以下で表される。

$$N = \pi Dn^2 \cdot N_2 = \sigma \pi N_2 \cdot V^2 \cdot t \quad (5.2)$$

1個の粒子がこれらの光触媒粒子のひとつと出会う確率は(5.3)式で表される。

$$1/N = 1/(\sigma\pi N_2 \cdot V^2 \cdot t) \quad (5.3)$$

n_E 個の粒子がこれらの光触媒粒子と出会う確率は(5.4)式で表される.

$$n_E/N = n_E/(\sigma\pi N_2 \cdot V^2 \cdot t) \quad (5.4)$$

n_E の値が N の値と一致する場合, すなわち粒子が光触媒粒子と出会い光触媒粒子により分解される粒子の数は, (5.4)式より

$$n_E = \sigma\pi N_2 \cdot V^2 \cdot t \quad (5.5)$$

となる.

n_E は時間 t に比例して増加し, V^2 の大きさに依存する. 低表面自由エネルギー上では V の値が大きく抗菌性が向上することが考えられる.

5.3. 従来の実験結果への理論の適用

従来報告された大腸菌に対する光触媒 N-doped TiO₂ 粒子分散抗菌材料の抗菌性についての実験結果²⁾の詳細を, 付録 C に記述する. その結果によれば, Fig. 5.1 に示されるように表面自由エネルギーが 40.2 mN/m の表面に光触媒を分散させた NT 試料と比較して表面自由エネルギーが 24.8 mN/m の表面に光触媒を分散させた PTFE-NT 試料の方が速く大腸菌が死滅する²⁾. この実験結果に上記理論を適用する.

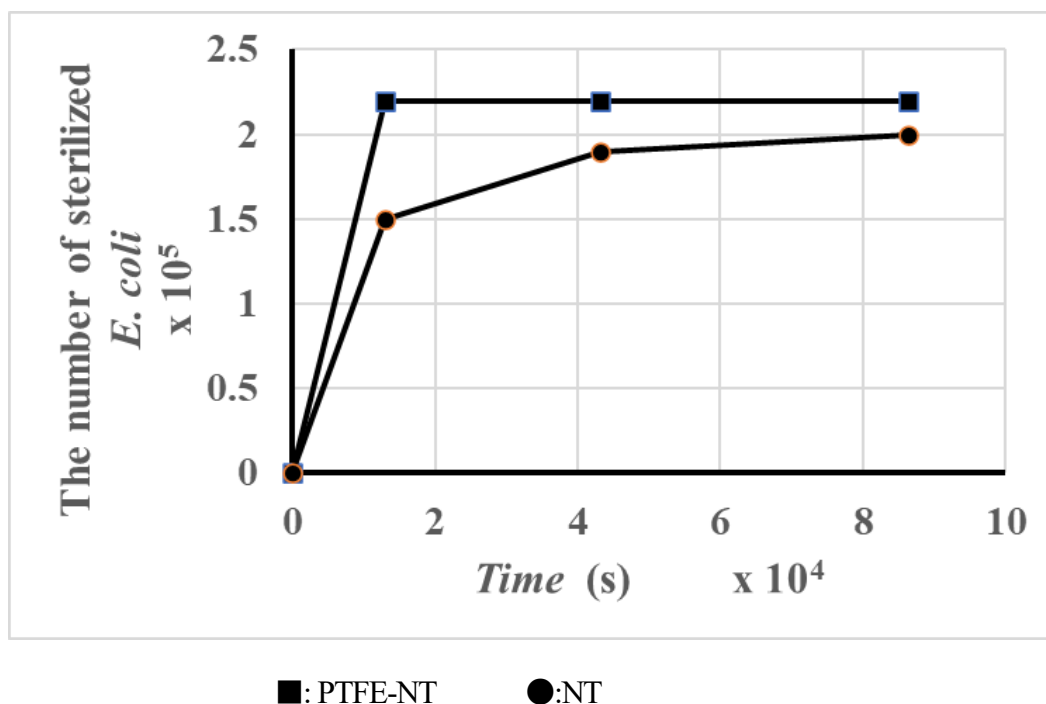


Fig. 5.1 Relation between the number of the sterilized *E. coli* and visible light irradiation time

2),*).

光触媒 N-doped TiO₂ の面分率 f が既知の場合, 面密度 N_2 は以下で表される³⁾.

$$N_2 = 3f / (2\pi r_m^2) \quad (5.6)$$

*) このデータは著者が大同大学産学連携共同研究センター研究員であった時, 科学技術振興機構シーズ発掘試験(08-201)の支援のもとで得たものである. 抗菌性評価は神奈川科学技術アカデミーに委託した. 抗菌性評価結果は, 第1章文献34), 第5章文献2)に報告された.

ここで f は光触媒粒子の体積分率, r_m は光触媒粒子の半径を示す.

付録の Table C.1 より $f=0.044$, また $r_m=6.0 \times 10 \text{ nm}$ である⁴⁾ので N_2 は以下となる.

$$N_2 = 6.1 \text{ (個/}\mu\text{m}^2) \quad (5.7)$$

(5.5), (5.7)式より, 光触媒反応によって殺菌される大腸菌の数 n_E は(5.8)式で表される. ただし, (5.5)式において σ の値は 1.5 s/回 とした⁵⁾.

$$n_E = 2.9 \cdot 10^{13} \cdot V^2 \cdot t \quad (5.8)$$

(5.8)式を Fig. 5.2 に図示する. n_E は時間 t に対しては直線的に増加するが大腸菌の移動速度 V に対しては放物線的に増加する.

Fig. 5.1 のデータから得られた表面自由エネルギーが小さい PTFE-NT 試料の場合の t の傾きの値 $17/\text{s}$ を(5.8)式の t の係数と等しいととすれば

$$2.9 \cdot 10^{13} \cdot V^2 = 17$$

となり PTFE-NT 試料上の大腸菌の速度として $V=0.77 \mu\text{m/s}$ が得られる.

同様に表面自由エネルギーの大きい NT 試料の場合の t の傾きの値 $12/\text{s}$ より NT 試料上の大腸菌の速度として $V = 0.64 \mu\text{m/s}$ が得られる.

Fig. 5.2 に示されるように PTFE-NT 試料の方が NT 試料よりも早く殺菌され抗菌性能がすぐれている。これは NT 試料に表面自由エネルギーの小さい PTFE を加えることにより試料上での大腸菌の移動速度 V が増し光触媒粒子と遭遇する機会が増加するので抗菌性が促進すると考えられる。

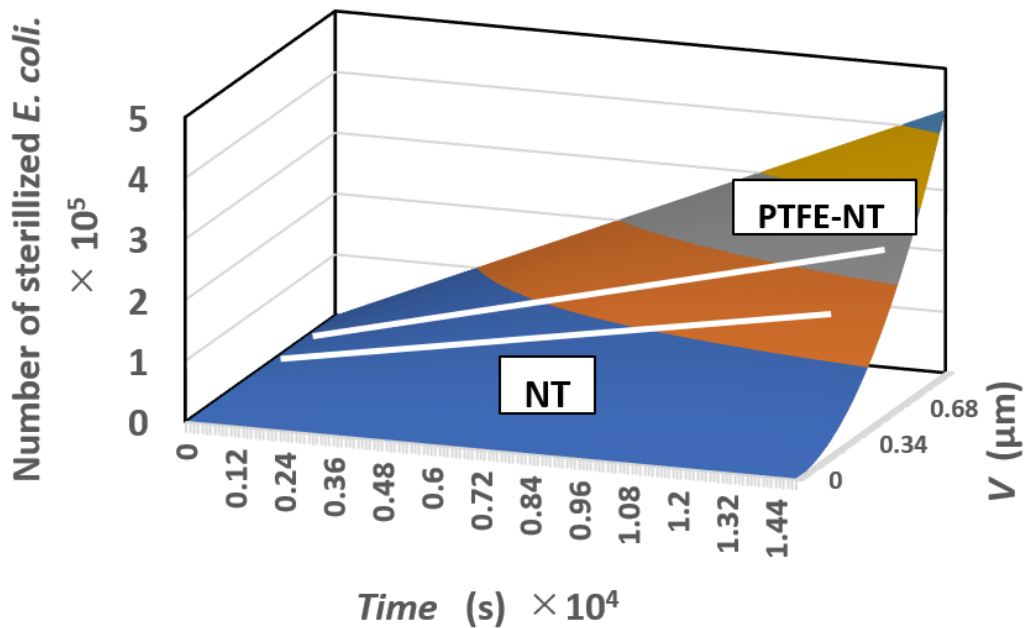


Fig. 5.2 The number of sterilized *E. coli* plotted against time t and velocity V of *E. coli*. White lines show dependency of sterilized *E. coli* number on irradiation time for PTFE-NT sample and NT sample respectively.

大腸菌の移動速度 V が増したのは被着体の表面自由エネルギーが低下すれば有機物の密着力が低下すること⁶⁾によるものと考えられる。表面自由エネルギーが 40.2 mN/m の PVDF マトリックス⁷⁾に表面自由エネルギーが 21.5 mN/m の PTFE⁷⁾を加えることにより Table 1 に示す組成比からマトリックスの表面自由エネルギー

一が 24.8 mN/m へと低下する。これが大腸菌の密着力低下をもたらす大腸菌移動速度の増加につながったと考えられる。

PTFE-NT 試料と NT 試料の大腸菌の移動速度 $V = 0.77 \mu\text{m/s}$ と $V = 0.64 \mu\text{m/s}$ の値は、水中の遊泳移動速度 $10 \sim 35 \mu\text{m/s}$ ⁸⁾ より小さく、固体表面でのスウォーミング（べん毛などによる固体上での移動）による移動速度 $3 \mu\text{m/s}$ やトウイッテチング（線毛による固体上での移動）による移動速度 $0.03 \sim 0.15 \mu\text{m/s}$ ⁸⁾ と同程度である。これは大腸菌が水中を遊泳するのではなく沈降し固体試料上で移動することに対応する。大腸菌は固体試料上で移動し光触媒粒子と遭遇すると考えられる。

5.4. 結言

低表面自由エネルギー被着体の動的接着現象の応用例として低表面自由エネルギー表面上に光触媒粒子を分散させた材料の抗菌性について検討した。

光触媒を担持した抗菌材料はメンテナンス不要な抗菌材料であるが光触媒が菌のみならず担持するバインダを分解させるという欠点があった⁹⁾。光触媒担持抗菌材料に PTFE を添加すれば抗菌効果を促進することが報告され²⁾、この欠点が改善されたが、そのメカニズムは不明であった。

本研究では PTFE の添加によりマトリックスの表面自由エネルギーが低下しランダムウォークによる大腸菌の移動速度が増すというモデルを提案し以下の結論を得た。

- (1) 光触媒粒子が分散している抗菌材料上で大腸菌が殺菌される数 n_E は、大腸菌の移動速度 V の 2 乗に比例し、時間 t に比例して増大するとの理論式を導出した。

- (2) 従来報告された PTFE-NT と NT の大腸菌に対する抗菌性データに本研究で得られた理論式を適用した。その結果、PTFE と光触媒を含む PTFE-NT 試料上の大腸菌の移動速度は $0.77 \mu\text{m/s}$ であるのに対し、PTFE を含まないが光触媒を含む NT 試料上の大腸菌の移動速度は $0.64 \mu\text{m/s}$ であった。
- (3) NT 試料に対し抗菌性促進効果の認められた PTFE-NT 試料上の大腸菌の移動速度 V が大きかったことは、 V が増せば大腸菌の死滅数 n_E が増大するという上記 (1) の理論式の妥当性を示している。
- (4) 上記 (2) の試料上の大腸菌移動速度 $0.77 \mu\text{m/s}$, $0.64 \mu\text{m/s}$ の値は大腸菌の水中での移動速度 $10\sim 35 \mu\text{m/s}$ より小さく、固体表面上のスウォーミングによる移動速度 $3 \mu\text{m/s}$ やトウイッティングによる移動速度 $0.03\sim 0.15 \mu\text{m/s}$ と同程度であった。これは大腸菌が水中を遊泳するのではなく沈降し固体試料上で移動し光触媒粒子と遭遇することと対応する。
- (5) 光触媒を含む NT 試料に PTFE を添加した PTFE-NT 試料において大腸菌の移動速度 V が増したのはマトリックスの表面自由エネルギーが低下し大腸菌の密着力が低下したことと関連がある。

以上から、低表面自由エネルギー材料の動的接着現象の新たな応用例が提示された。なお、抗菌性に関するデータは大同大学にて得られたものであり、詳細は付録 C にて記す。東京電機大学においては抗菌性データに対する理論解析を行った。

文献

- 1) 米沢富美子: “ブラウン運動”, p.16, 共立出版 (2014).

- 2) 山内五郎, 山内賢太郎, 姚燕燕, 石黒斉, 中野竜一 : 会報 光触媒, **33**, pp. 100-101 (2010).
- 3) G. Yamauchi: Trans. JSCM, **3**, pp.45-52 (1977).
- 4) 酒谷能彰, 奥迫顕仙, 須安祐子, 村田誠, 井上勝喜, 沖泰行 : “高活性可視光応答型光触媒の開発”, 住友化学, **1**, pp. 14-23 (2009).
- 5) 林博司 : 化学と生物, **18**, p.138 (1980).
- 6) K. Yamauchi, Y. Shiotani, H. Saito: Procedia Structural Integrity, **45**, p.125 (2023).
- 7) 北崎寧昭, 畑敏雄: 日本接着協会誌, **8**, pp. 131-142 (1972).
- 8) 奥正太: 生物工学会誌, **94**, p. 81 (2016).
- 9) 橋本和仁, 藤島昭: “酸化チタン光触媒のすべて”, p.288, シーエムシー (1988).

第6章 総括

6.1. 第1章 序論

研究の背景, 目的, 従来の研究の問題点, 本研究の基本的考え方について述べた。本研究では, 接着剤と 20mN/m 以下の低表面自由エネルギー被着体を含む被着体の接着において接着メカニズムに基いて接着強度の表面自由エネルギー依存性を明らかにし, 低表面自由エネルギー被着体の機械工学分野は無論のこと医療分野等への用途拡大を目的とする。

6.2. 第2章 接着強度の表面自由エネルギー依存性

本章では, 従来の実験的課題であった低表面自由エネルギーを有する被着体の作製を, PTFE 粒子分散複合層などの低表面自由エネルギー塗膜で被着体をコーティングすることによって解決し, 低エネルギー表面における接着強度と表面自由エネルギーとの直線関係を支配する法則の適用限界を実験的に検証した。エポキシ樹脂とポリマー間の接着における接着強度と表面自由エネルギーとの直線関係が以前に報告されている。しかし, この直線関係は, 20 mN/m 以上の表面自由エネルギー領域で認められたが 20 mN/m 未満の表面自由エネルギー領域では研究報告が見当らなかった。

本章では, 実験的課題を解決することにより, 接着強度と表面自由エネルギーとの直線関係を支配する法則の下限値を, 従来値の 20mN/m から 15.3mN/m へと低下させた。15.3 mN/m 未満から 2.3 mN/m の表面自由エネルギー領域では, 接着強度はほぼ一定であり, 直線関係からのずれがあることを明らかにした。また, エポキシ樹脂を卵白で 40vol%まで希釈した場合においても上記と同様の現象が観察された。

6.3. 第3章 接着強度についてのぬれ性を考慮した Griffith の理論

本章では、接着剤と低表面自由エネルギー被着体の接着強度の表面自由エネルギーを説明する理論がないという理論的課題を解決し、エポキシ樹脂とポリマーとの接着強度の表面自由エネルギー依存性を理論的に明らかにした。Griffith の理論は引張強度と表面自由エネルギーを結びつけるものであるが、この理論は単体に対して適用できるがそのままの形ではエポキシ樹脂とポリマーの接着体には適用できない。この接着体をエポキシ樹脂とポリマーの両者の平均的な物性を有する物体とみなし、その物体に対し Griffith の理論を適用した。さらにこの理論に液状エポキシ樹脂の表面自由エネルギーより低い表面自由エネルギーを有するポリマーの表面ではぬれ性が低下し接着強度が低下するというファクターを乗じることにより接着強度の表面自由エネルギー依存性を表す式を導出した。この理論式は表面自由エネルギーが 15.3mN/m 以上の領域で実験値と一致した。表面自由エネルギーが 2.3mN/m の場合の接着強度は被着体表面が PTFE 粒子分散材料であることから説明される。

以上により、エポキシ樹脂とポリマーの接着における接着強度の表面自由エネルギー依存性を理論的に明らかにした。

6.4. 第4章 応力特異場パラメータの表面自由エネルギー依存性

第2章と第3章において接着強度としてせん断引張強度を用いた。しかしエポキシ樹脂とポリマーの接着において接着端の応力特異場に着目した場合、せん断引張強度の代わりに特異性の指数 λ と応力特異場の強さ K の二つの応力特異場パラメータを用いることが提案されている。本章では実験的に求めたヤング率の値をパラメータとする特性方程式を解くことによりエポキシ樹脂とポリマーの接着に

おける特異性の指数 λ を求めた。すでに報告されている λ と E_1/E_2 (接着剤のヤング率/被着体のヤング率の比) との関係において, E_1/E_2 を γ へと変数変換を行い, λ と γ の関係を明らかにした。

γ が減少すれば λ は増加傾向がみられ 20.4 mN/m で飽和値 0.5 に達する。 γ が 15.3mN/m まで低下した場合も λ は 0.5 と変わらない。この値は λ の低表面自由エネルギー側の限界値と考えられる。 γ が減少すれば λ は増加傾向がみられることは, 表面自由エネルギー γ が小さな被着体では接着強度が低いことに対応していると考えられる。エポキシ樹脂とポリマーの接着強度にせん断引張強度を用いた場合, 接着強度は表面自由エネルギー γ の増加に対し直線的に増加するが, 特異性の指数 λ については γ の増加に対し接着強度とは異なる表面自由エネルギー依存性が認められた。

6.5. 第5章 低表面自由エネルギー表面上の動的接着現象

これまでの章で接着剤と低表面自由エネルギー被着体との接着強度の表面自由エネルギー依存性を実験的および理論的に明らかにした。本章ではその応用例として動的接着現象である低表面自由エネルギー上でのランダムウォークを取り上げた。低表面自由エネルギー表面では付着力が弱いことからランダムウォークによる平均移動距離が増加する。この理論を光触媒粒子分散抗菌材料の抗菌性向上という現象に適用し, 抗菌性向上メカニズムを明らかにした。

6.6. 第6章 総括

本研究の総括を行った。

付録A せん断引張試験 試験片破面画像

せん断引張試験より得られた試験片の接合部の破面画像を以下に示す。各図において、左右に1つの試験片を作成するにあたって使用した2枚の被着体の破面を示している。

1. PET を用いたせん断引張試験より得られた試験片の接合部の破面画像を以下に示す。

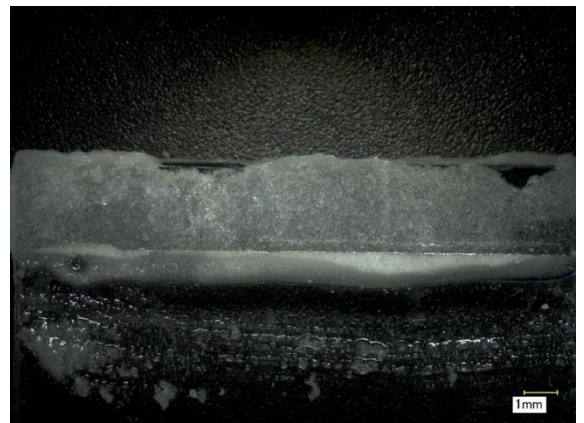
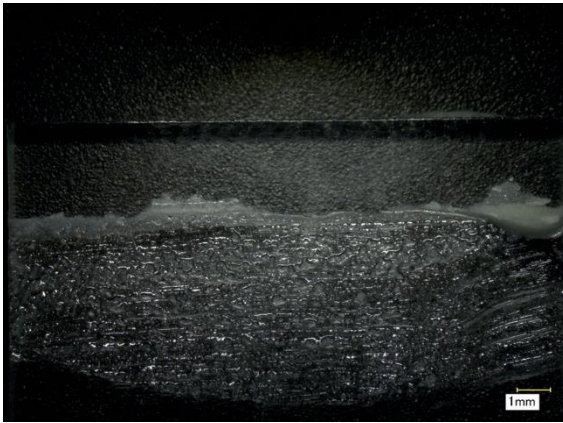


Fig. A.1 粉末卵白添加率 10%における PET の破面画像

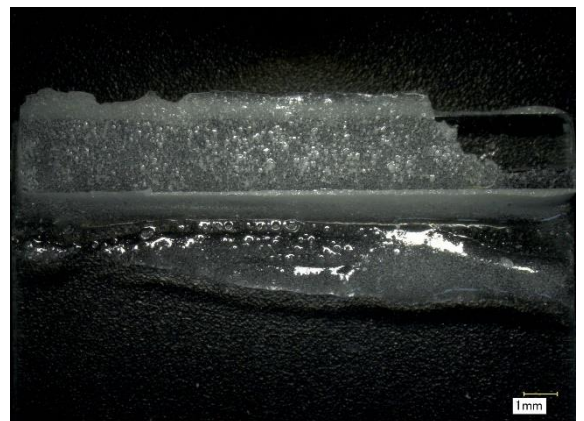


Fig. A.2 粉末卵白添加率 20%における PET の破面画像

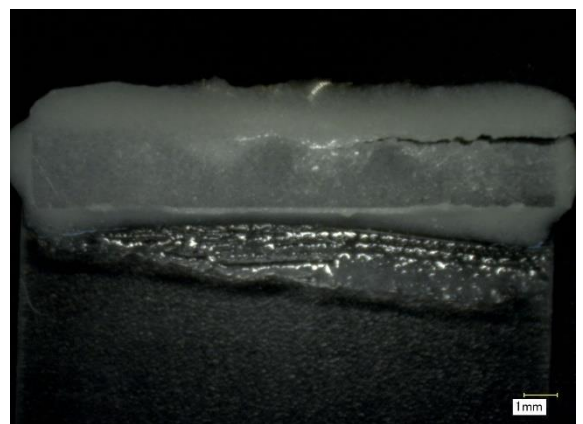


Fig. A.3 粉末卵白添加率 40%における PET の破面画像

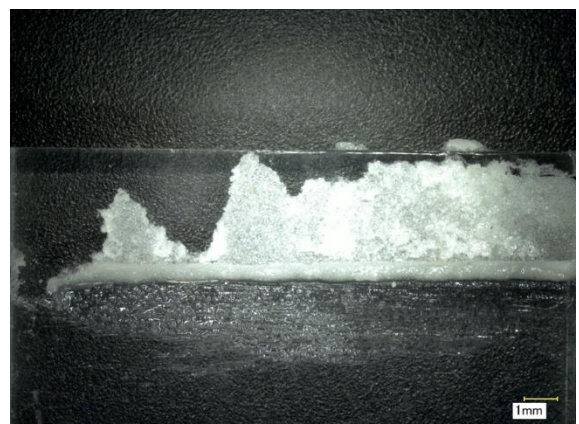
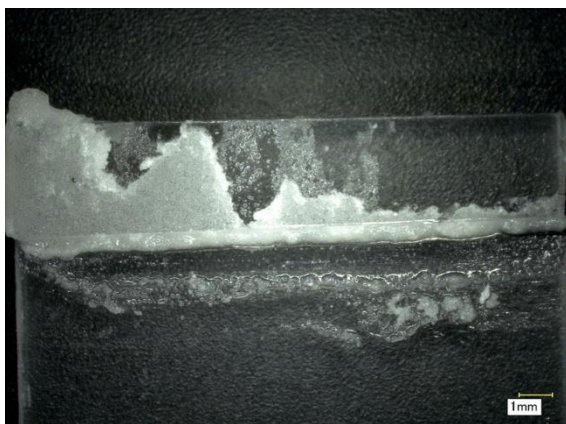


Fig. A.4 粉末卵白添加率 50%における PET の破面画像

PE を用いたせん断引張試験より得られた試験片の接合部の破面画像を以下に示す。



Fig. A.5 粉末卵白添加率 10%における PE の破面画像



Fig. A.6 粉末卵白添加率 20%における PE の破面画像

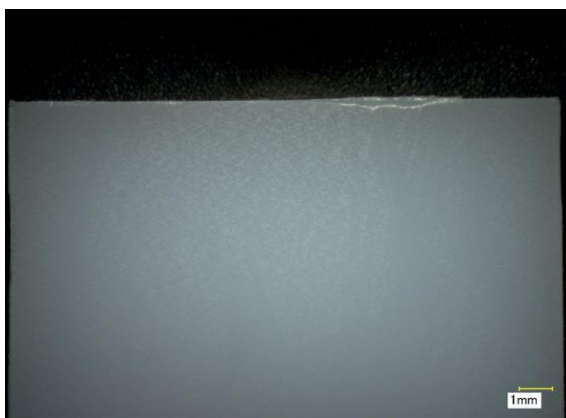


Fig. A.7 粉末卵白添加率 40%における PE の破面画像

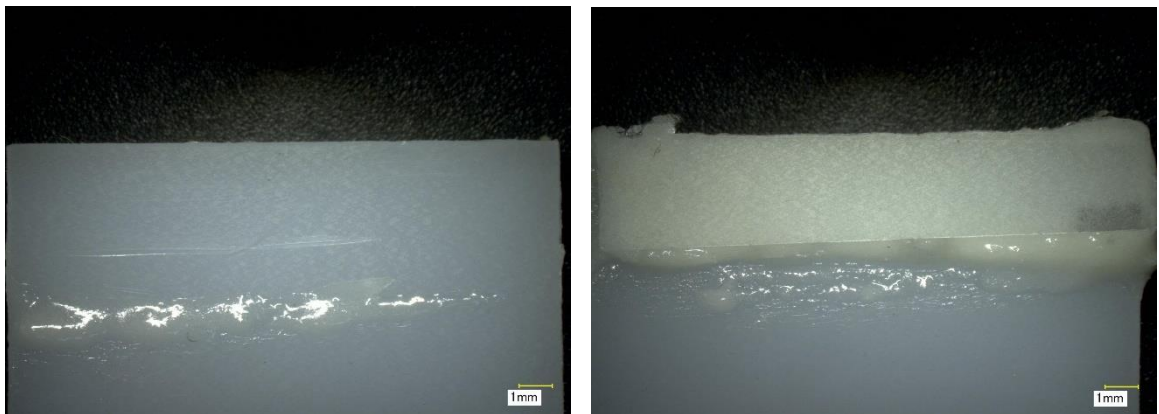


Fig. A.8 粉末卵白添加率 50%における PE の破面画像

PTFE を用いたせん断引張試験より得られた試験片の接合部の破面画像を以下に示す.

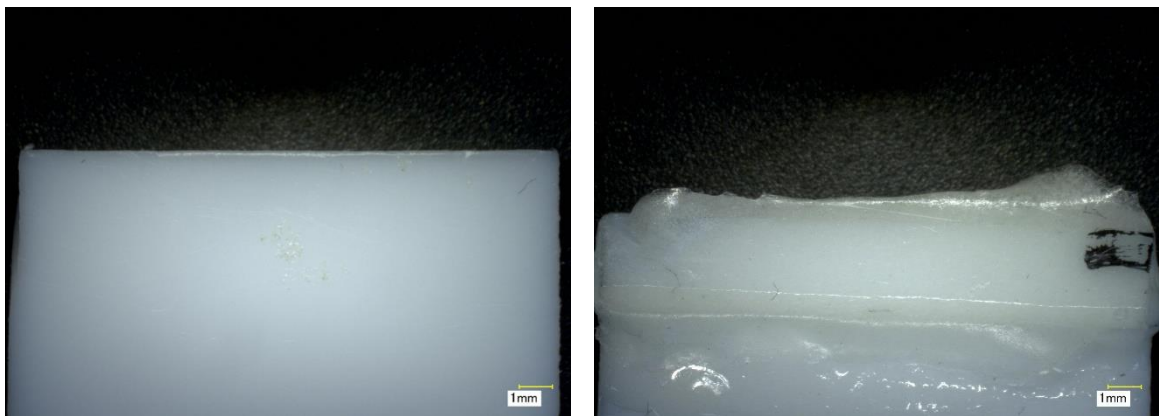


Fig. A.9 粉末卵白添加率 10%における PTFE の破面画像

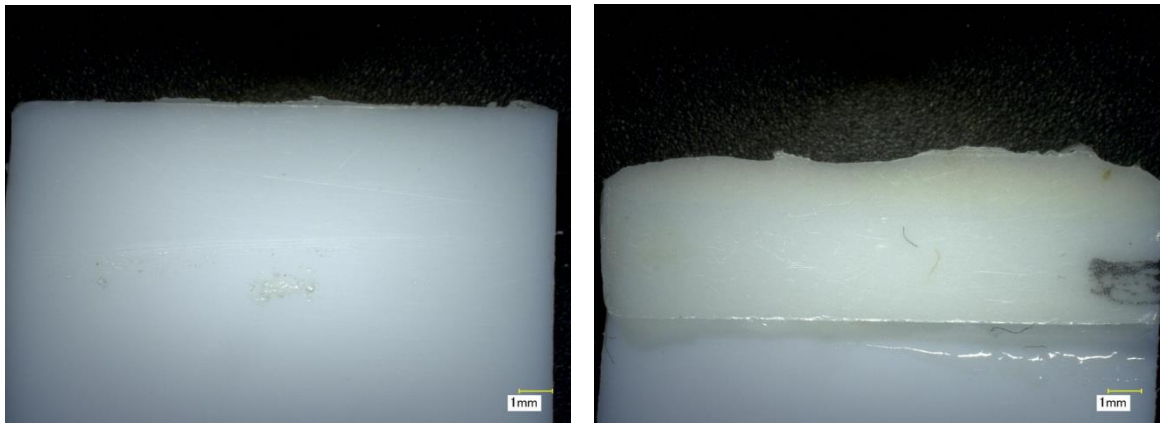


Fig. A.10 粉末卵白添加率 20%における PTFE の破面画像

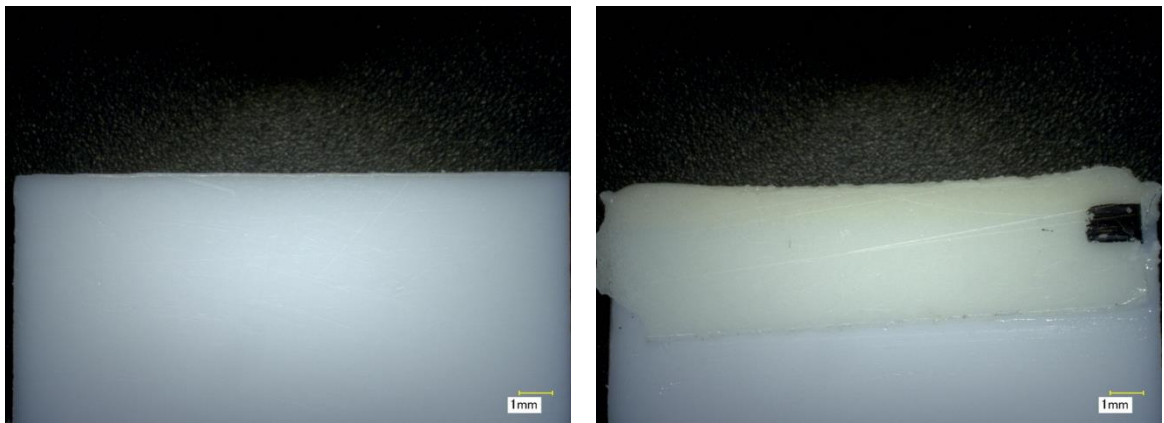


Fig. A.11 粉末卵白添加率 40%における PTFE の破面画像

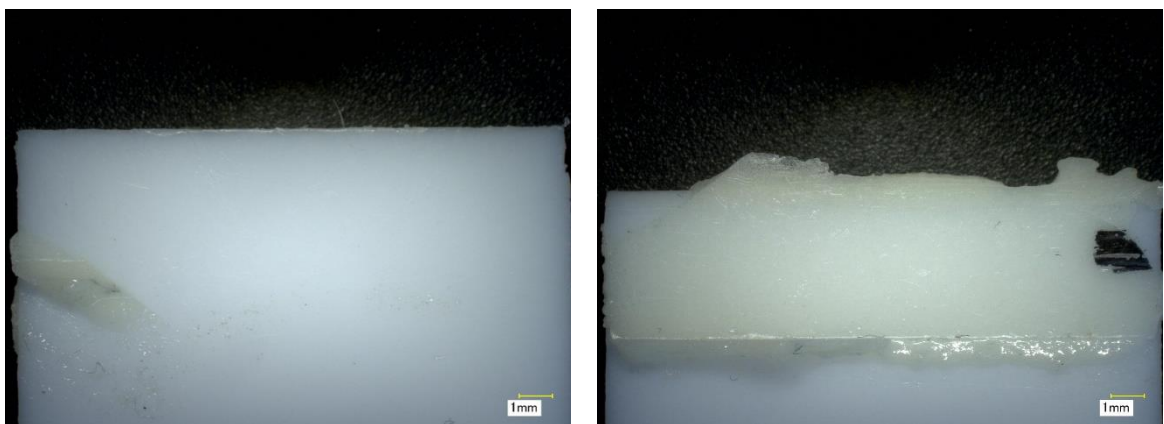


Fig. A.12 粉末卵白添加率 50%における PTFE の破面画像

HIREC を用いたせん断引張試験より得られた試験片の接合部の破面画像を以下に示す.

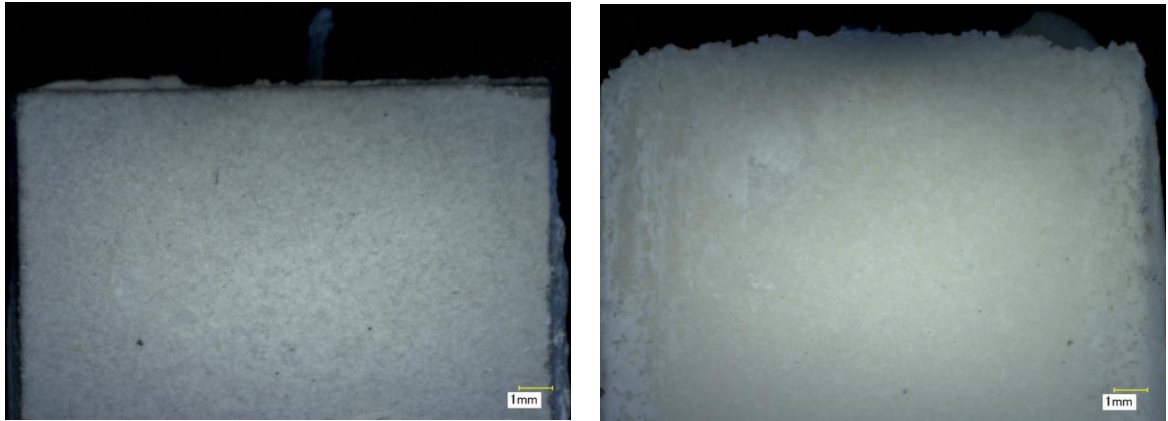


Fig. A.13 粉末卵白添加率 10%における HIREC の破面画像

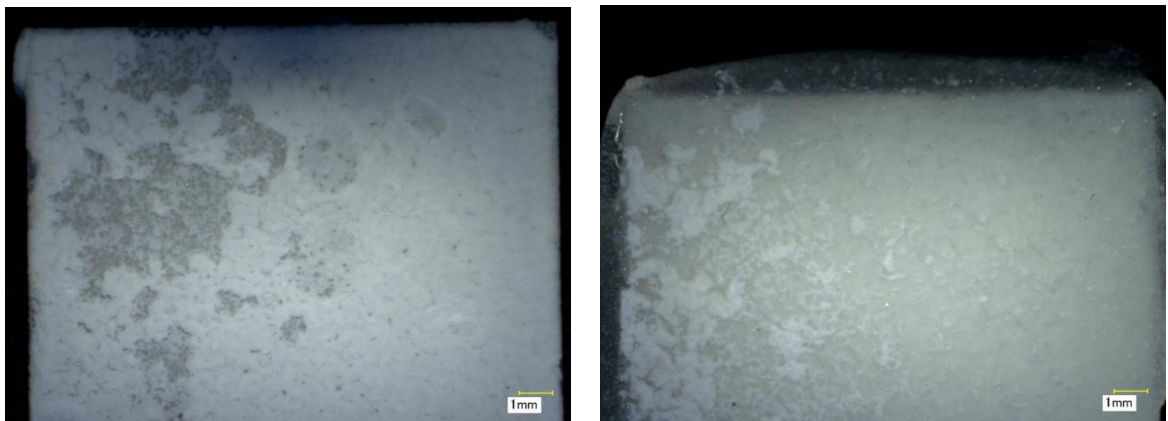


Fig. A.14 粉末卵白添加率 20%における HIREC の破面画像

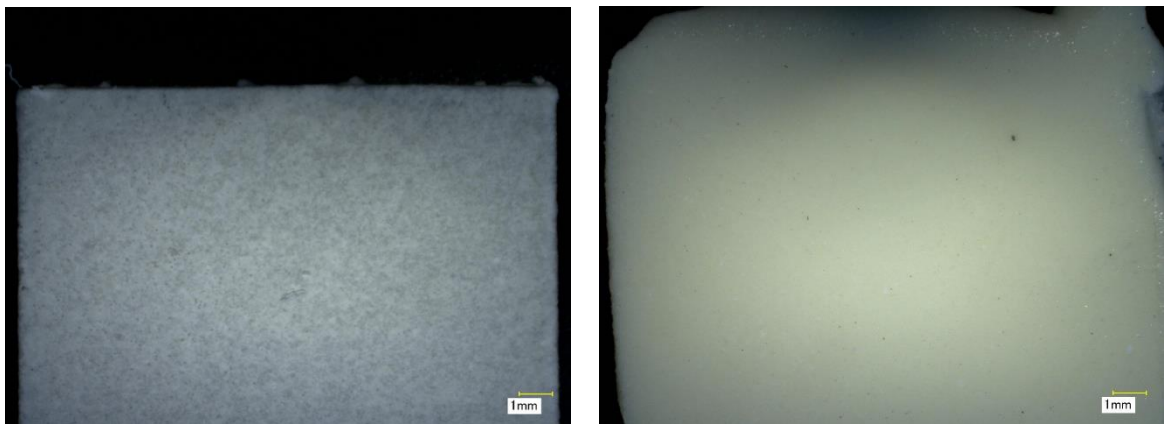


Fig.A. 15 粉末卵白添加率 40%における HIREC の破面画像

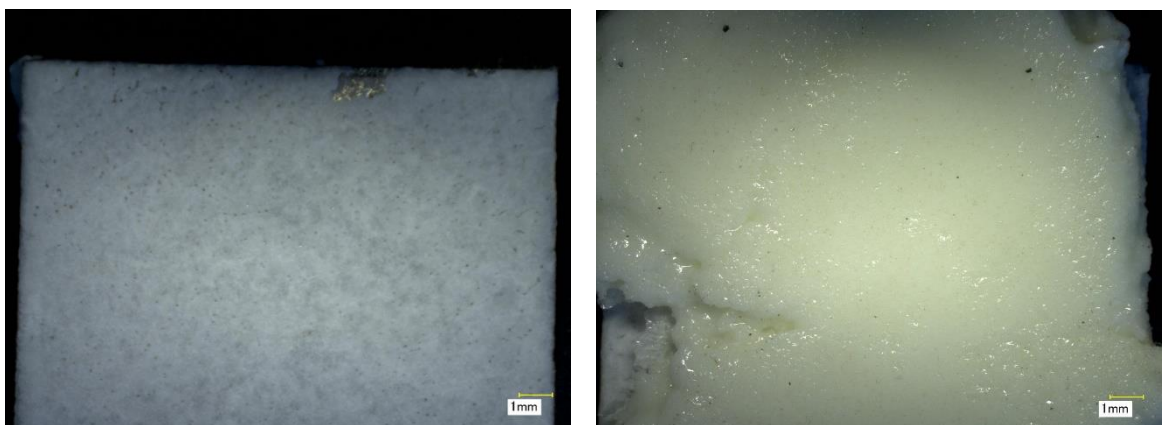


Fig. A.16 粉末卵白添加率 50%における HIREC の破面画像

INT333 を用いたせん断引張試験より得られた試験片の接合部の破面画像を以下に示す.

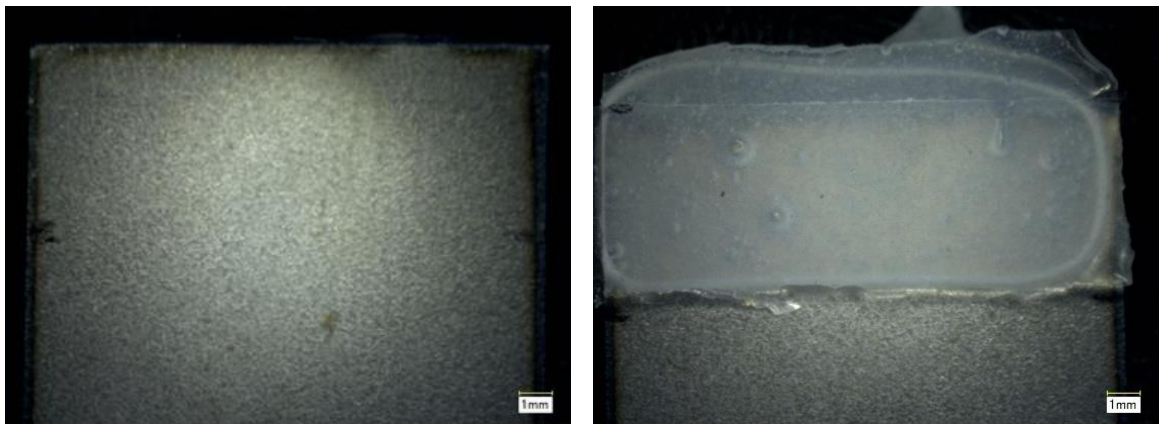


Fig. A.17 粉末卵白添加率 0%における INT333 の破面画像

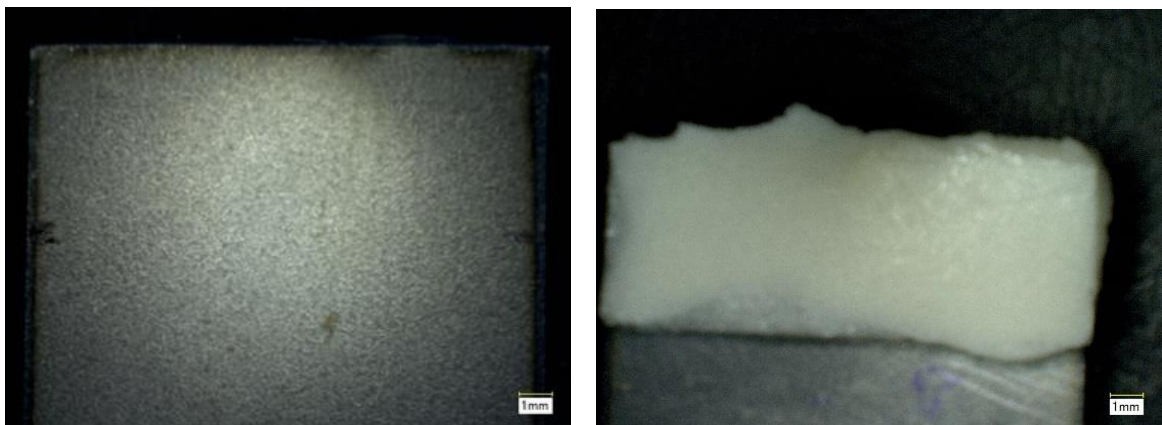


Fig. A.18 粉末卵白添加率 10%における INT33 の破面画像

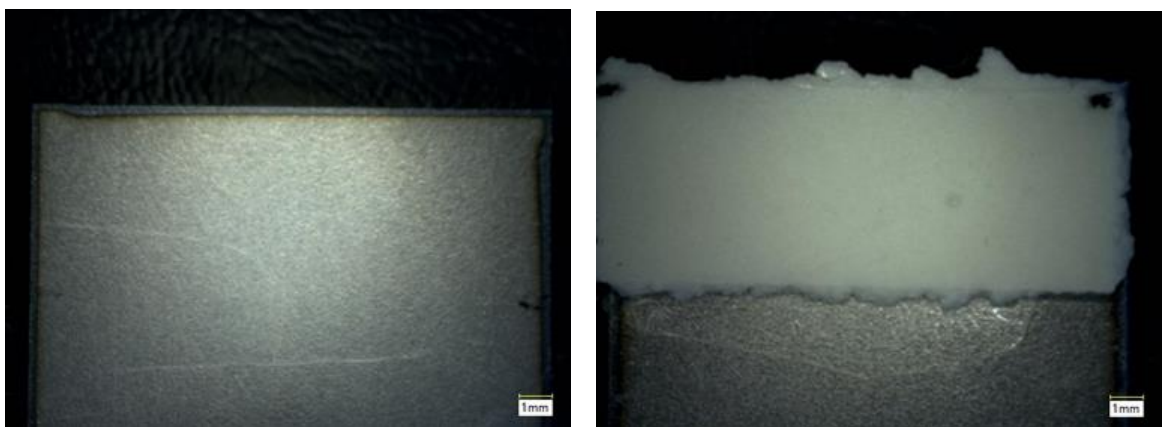


Fig. A.19 粉末卵白添加率 20%における INT33 の破面画像

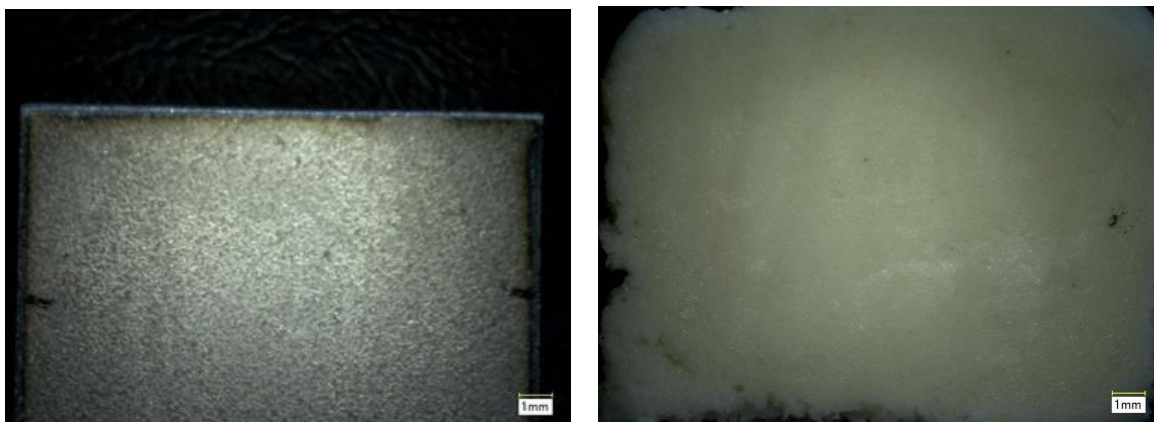


Fig. A.20 粉末卵白添加率 40%における INT333 の破面画像

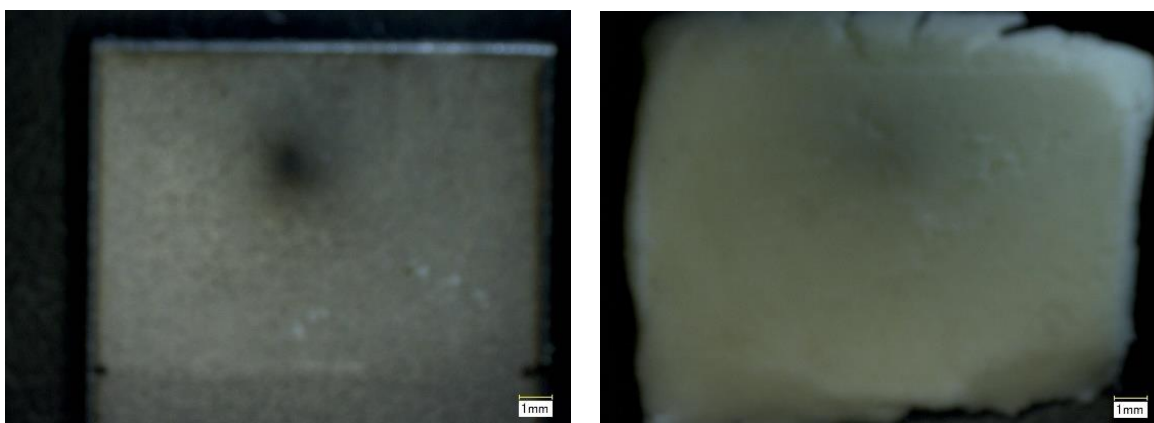


Fig. A.21 粉末卵白添加率 50%における INT333 の破面画像

KR400 を用いたせん断引張試験より得られた試験片の接合部の破面画像を以下に示す.

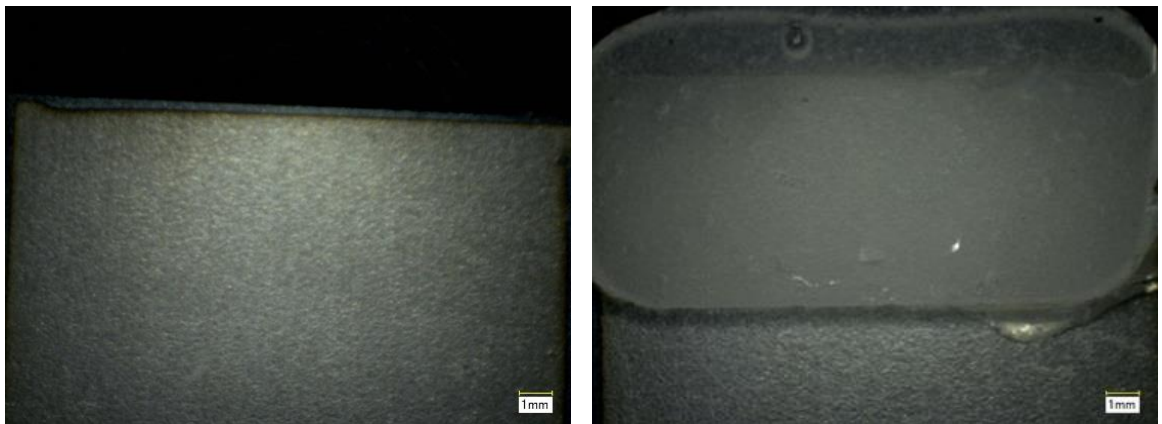


Fig. A.22 粉末卵白添加率 0%における KR400 の破面画像

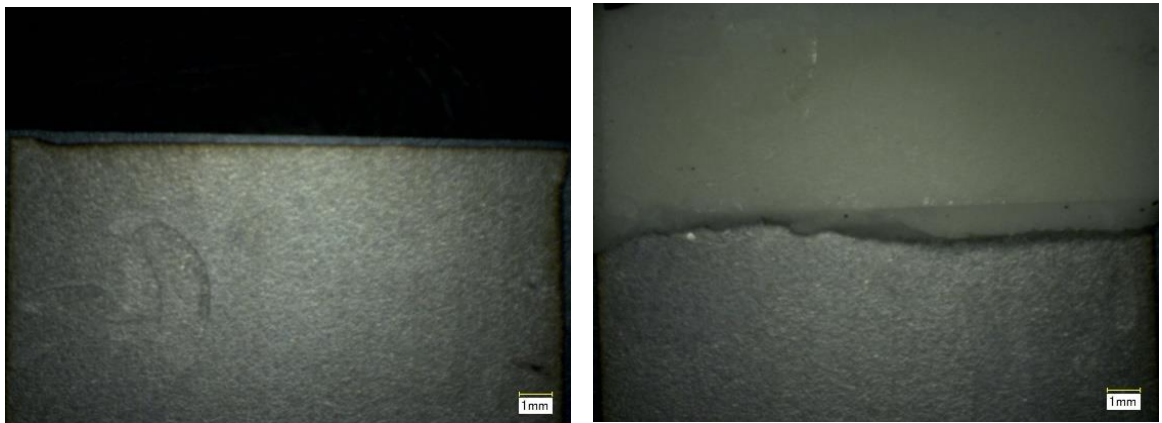


Fig. A.23 粉末卵白添加率 10%における KR400 の破面画像

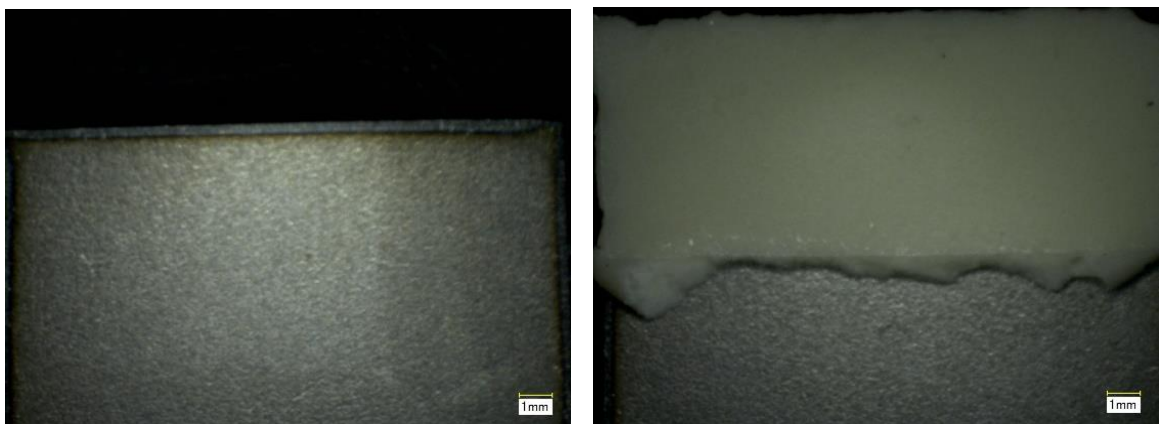


Fig. A.24 粉末卵白添加率 20%における KR400 の破面画像

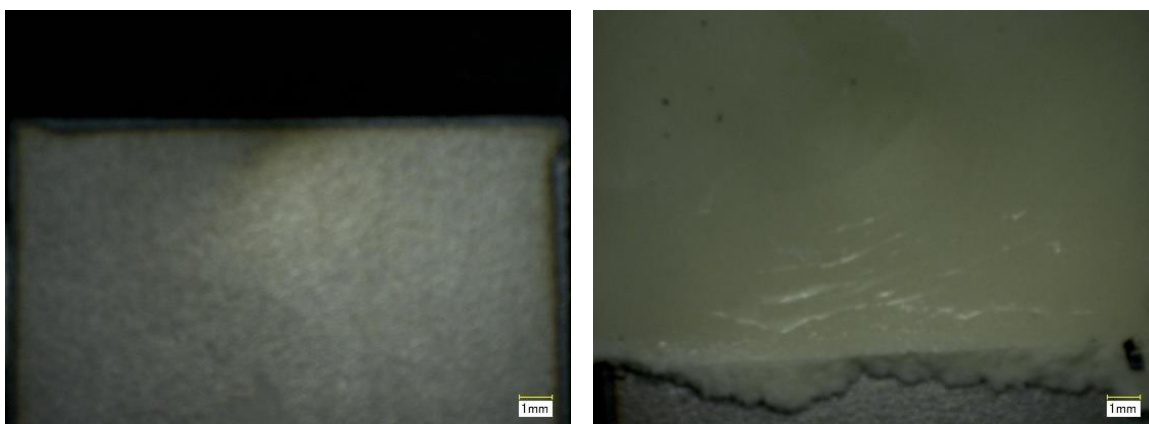


Fig. A.25 粉末卵白添加率 40%における KR400 の破面画像

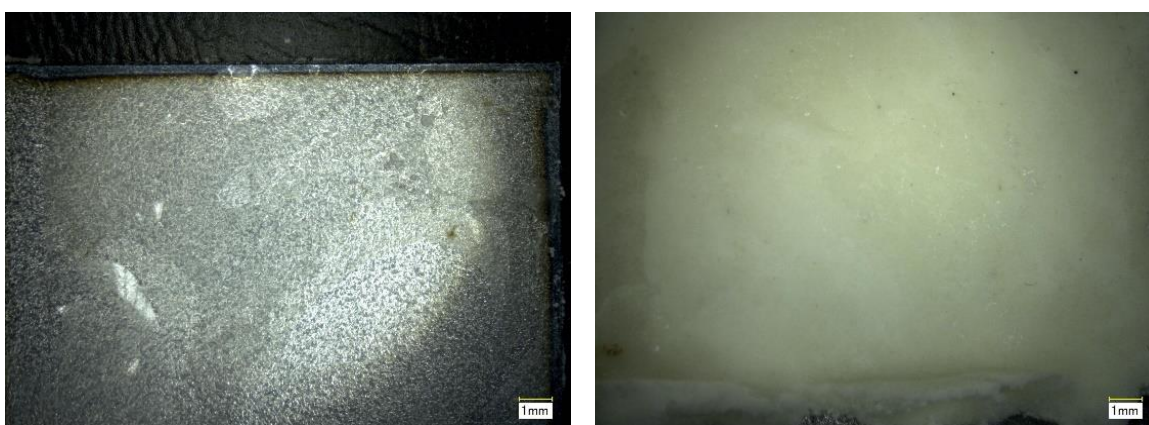


Fig. A.26 粉末卵白添加率 50%における KR400 の破面画像

KR4000G を用いたせん断引張試験より得られた試験片の接合部の破面画像を以下に示す.

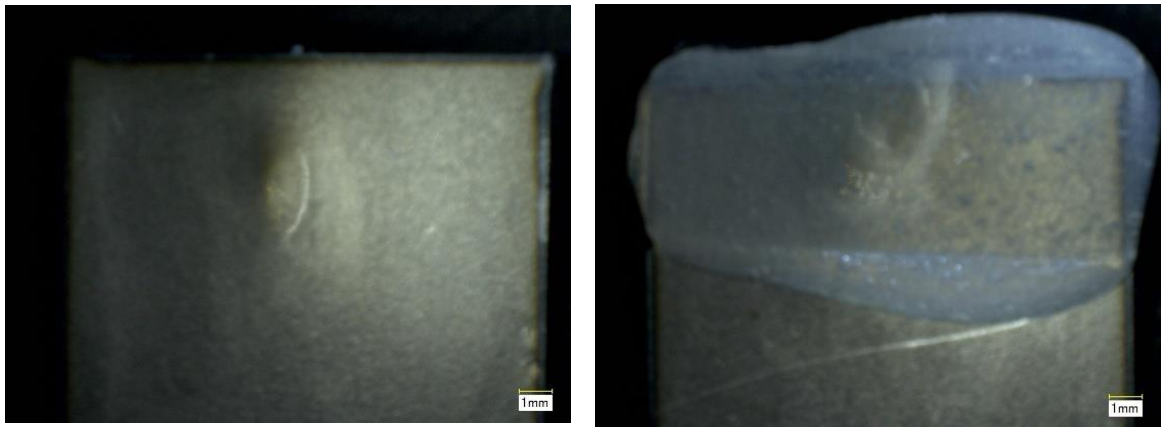


Fig. A.27 粉末卵白添加率 0%における KR4000G の破面画像

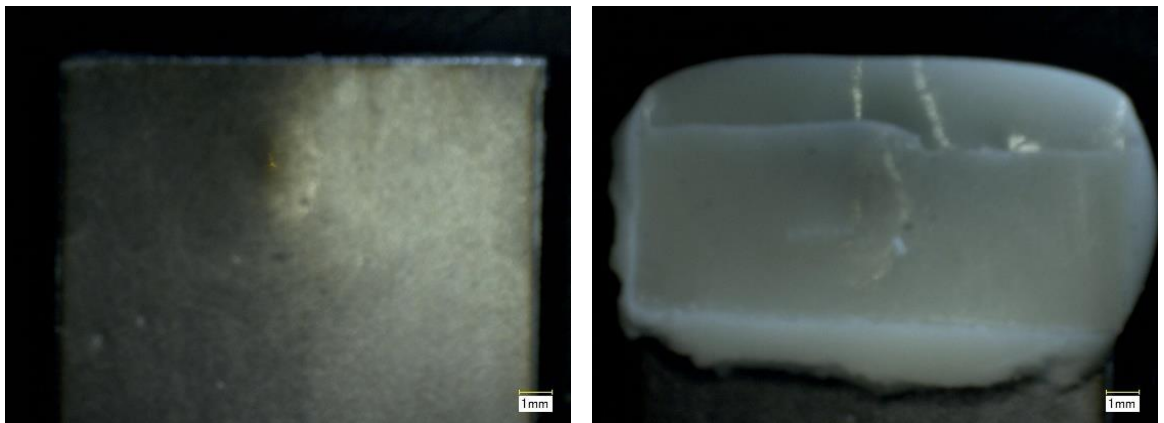


Fig. A.28 粉末卵白添加率 10%における KR4000G の破面画像

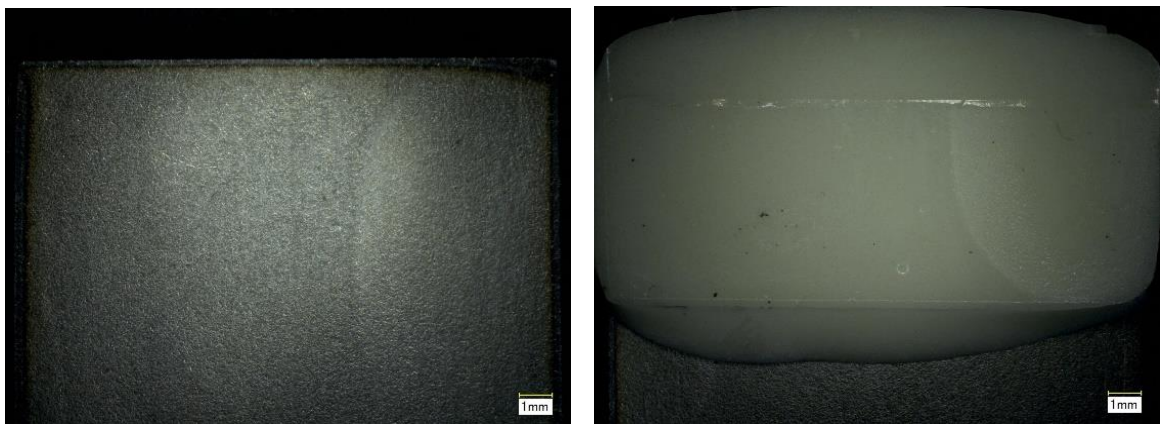


Fig. A.29 粉末卵白添加率 20%における KR4000G の破面画像

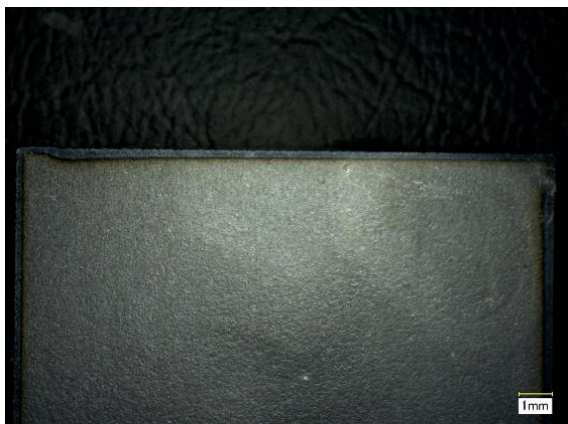


Fig. A.30 粉末卵白添加率 40%における KR4000G の破面画像



Fig. A.31 粉末卵白添加率 50%における KR4000G の破面画像

付録 B 各被着体と卵白添加エポキシ樹脂の接着における破断荷重, 接着面積, 接着強度

Table B.1 Breaking load of PE in shear tensile test

Egg white volume fraction	Breaking load (N)					
	①	②	③	④	⑤	Average
0	66.9	98.7	68.0	96.1	125.1	91.0
0.1	85.9	113.8	104.8	155.7	118.1	115.7
0.2	105.5	92.3	88.0	93.6	108.6	97.6
0.4	51.6	50.6	48.5	48.0	50.0	49.8
0.5	37.8	49.3	38.8	39.1	62.2	45.4

Table B.2 Adhesion area of PE in shear tensile test

	①	②	③	④	⑤	Average
0	51	51	51	68	85	61.2
0.1	68	102	85	102	102	91.8
0.2	85	85	85	85	102	88.4
0.4	51	51	51	51	51	51
0.5	51	51	51	51	68	54.4

Table B.3 Adhesion strength of PE in shear tensile test

Egg white volume fraction	Adhesion strength (N/mm ²)					
	①	②	③	④	⑤	Average
0	1.31	1.93	1.33	1.41	1.47	1.49
0.1	1.26	1.12	1.23	1.53	1.16	1.26
0.2	1.24	1.09	1.04	1.10	1.06	1.11
0.4	1.02	0.99	0.95	0.94	0.98	0.98
0.5	0.74	0.97	0.76	0.77	0.91	0.83

Table B.4 Breaking load of PET in shear tensile test

Egg white volume fraction	Breaking load (N)					
	①	②	③	④	⑤	Average
0	26.7	35.7	178.4	123.4	141.5	101.1
0.1	121.5	104.7	92.9	153.4	94.0	113.3
0.2	98.5	119.2	85.1	94.8	95.7	98.7
0.4	104.4	95.0	122.3	86.2	88.7	99.3
0.5	111.6	119.4	99.3	106.9	98.4	107.1

Table B.5 Adhesion area of PET in shear tensile test

Egg white volume fraction	Adhesion area (mm ²)					
	①	②	③	④	⑤	Average
0	27	34	68	51	51	46
0.1	68	68	51	85	51	65
0.2	68	85	51	68	68	68
0.4	68	68	68	68	68	68
0.5	85	85	68	85	68	78

Table B.6 Adhesion strength of PET in shear tensile test

Egg white volume fraction	Adhesion strength (N/mm ²)					
	①	②	③	④	⑤	Average
0	0.99	1.05	2.62	2.42	2.77	1.97
0.1	1.79	1.54	1.82	1.81	1.84	1.76
0.2	1.45	1.40	1.67	1.39	1.41	1.46
0.4	1.53	1.40	1.80	1.27	1.30	1.46
0.5	1.31	1.40	1.46	1.26	1.45	1.38

Table B.7 Breaking load of PTFE in shear tensile test

Egg white volume fraction	Breaking load (N)					
	①	②	③	④	⑤	Average
0	53.2	20.1	77.3	59.8	55.5	53.2
0.1	55.3	56.8	62.1	65.7	51.0	58.2
0.2	53.8	53.5	60.6	58.6	52.4	55.8
0.4	33.2	30.6	29.4	29.5	31.9	30.9
0.5	69.9	74.6	76.2	96.2	99.6	83.3

Table B.8 Adhesion area of PTFE in shear tensile test

Egg white volume fraction	Adhesion area (mm ²)					
	①	②	③	④	⑤	Average
0	85	51	85	51	68	68
0.1	102	85	68	68	68	78
0.2	68	102	85	86	86	85
0.4	51	51	51	51	51	51
0.5	153	153	153	204	204	173

Table B.9 Adhesion strength of PTFE in shear tensile test

Egg white volume fraction	Adhesion strength (N/mm ²)					
	①	②	③	④	⑤	Average
0	0.63	0.39	0.91	1.17	0.82	0.78
0.1	0.54	0.67	0.91	0.97	0.75	0.77
0.2	0.79	0.52	0.71	0.68	0.61	0.66
0.4	0.65	0.60	0.58	0.58	0.63	0.61
0.5	0.46	0.49	0.50	0.47	0.49	0.48

Table B.10 Breaking load of KR400 in shear tensile test

Egg white volume fraction	Breaking load (N)					
	①	②	③	④	⑤	Average
0	112.5	114.3	105.0	100.3	111.7	108.7
0.1	97.9	92.1	97.5	87.7	81.9	91.4
0.2	85.1	86.8	86.9	92.8	89.2	88.1
0.4	155.0	145.9	127.1	162.5	141.7	146.4
0.5	118.8	110.2	123.8	132.6	102.6	117.6

Table B.11 Adhesion area of KR400 in shear tensile test

Egg white volume fraction	Adhesion area (mm ²)					
	①	②	③	④	⑤	Average
0	102	102	102	102	102	102
0.1	102	102	102	102	102	102
0.2	102	102	102	102	102	102
0.4	204	204	204	204	204	204
0.5	204	204	204	204	204	204

Table B.12 Adhesion strength of KR400 in shear tensile test

Egg white volume fraction	Adhesion strength (N/mm ²)					
	①	②	③	④	⑤	Average
0	1.10	1.12	1.03	0.98	1.09	1.07
0.1	0.96	0.83	0.85	0.85	0.91	0.88
0.2	0.83	0.85	0.85	0.91	0.87	0.86
0.4	0.76	0.72	0.62	0.80	0.69	0.72
0.5	0.58	0.54	0.61	0.65	0.50	0.58

Table B.13 Breaking load of KR4000G in shear tensile test

Egg white volume fraction	Breaking load (N)					
	①	②	③	④	⑤	Average
0	93.5	99.4	98.4	94.4	97.8	96.7
0.1	80.2	75.6	77.8	80.3	88.0	80.4
0.2	76.3	71.9	79.0	74.1	72.8	74.8
0.4	134.4	135.0	137.3	132.5	131.4	134.1
0.5	105.4	110.6	108.5	112.5	113.6	110.1

Table B.14 Adhesion area of KR4000G in shear tensile test

Egg white volume fraction	Adhesion area (mm ²)					
	①	②	③	④	⑤	Average
0	102	102	102	102	102	102
0.1	102	102	102	102	102	102
0.2	102	102	102	102	102	102
0.4	204	204	204	204	204	204
0.5	204	204	204	204	204	204

Table B.15 Adhesion strength of KR4000G in shear tensile test

Egg white volume fraction	Adhesion strength (N/mm ²)					
	①	②	③	④	⑤	Average
0	0.92	0.97	0.96	0.93	0.96	0.95
0.1	0.79	0.75	0.70	0.77	0.73	0.75
0.2	0.75	0.70	0.77	0.73	0.71	0.73
0.4	0.66	0.66	0.67	0.65	0.64	0.66
0.5	0.52	0.54	0.53	0.55	0.56	0.54

Table B.16 Breaking load of INT333 in shear tensile test

Egg white volume fraction	Breaking load (N)					
	①	②	③	④	⑤	Average
0	50.2	53.4	54.7	56.7	55.1	54.0
0.1	48.3	47.2	42.8	44.8	44.4	45.5
0.2	45.9	45.0	46.0	41.7	44.2	44.6
0.4	85.4	86.8	82.7	90.2	83.9	85.8
0.5	83.6	79.4	79.9	87.9	75.7	81.3

Table B.17 Adhesion area of INT333 in shear tensile test

Egg white volume fraction	Adhesion area (mm ²)					
	①	②	③	④	⑤	Average
0	102	102	102	102	102	102
0.1	102	102	102	102	102	102
0.2	102	102	102	102	102	102
0.4	204	204	204	204	204	204
0.5	204	204	204	204	204	204

Table B.18 Adhesion strength of INT333 in shear tensile test

Egg white volume fraction	Adhesion strength (N/mm ²)					
	①	②	③	④	⑤	Average
0	0.49	0.52	0.54	0.56	0.54	0.53
0.1	0.47	0.45	0.44	0.45	0.41	0.44
0.2	0.45	0.44	0.45	0.41	0.43	0.44
0.4	0.42	0.43	0.41	0.44	0.41	0.42
0.5	0.41	0.39	0.39	0.43	0.37	0.40

Table B.19 Breaking load of IHIREC in shear tensile test

Egg white volume fraction	Breaking load (N)					
	①	②	③	④	⑤	Average
0	149.1	202.2	138.8	198.3	132.7	164.2
0.1	167.4	167.7	233.8	209.7	224.6	200.6
0.2	139.4	145.3	135.4	215.6	166.4	160.4
0.4	139.4	145.3	135.4	212.6	166.4	159.8
0.5	209.3	137.6	92.2	100.4	204.2	371.9

Table B.20 Adhesion area of HIREC in shear tensile test

Egg white volume fraction	Adhesion area (mm ²)					
	①	②	③	④	⑤	Average
0	459	476	459	476	459	466
0.1	459	459	459	459	459	459
0.2	459	459	459	459	459	459
0.4	459	459	459	476	459	462
0.5	493	459	459	459	493	473

Table B.21 Adhesion strength of HIREC in shear tensile test

Egg white volume fraction	Adhesion strength (N/mm ²)					
	①	②	③	④	⑤	Average
0	0.32	0.42	0.30	0.42	0.29	0.35
0.1	0.36	0.30	0.32	0.30	0.47	0.35
0.2	0.30	0.32	0.30	0.47	0.36	0.35
0.4	0.30	0.32	0.30	0.45	0.36	0.34
0.5	0.42	0.30	0.20	0.22	0.41	0.31

付録C 光触媒抗菌材料についての従来の研究結果

C.1. 試料

Table C. 1 に示す組成の3試料が作製された。PTFE とフッ素系バインダ(PVDF) を含むが光触媒 N-doped TiO₂ を含まない Control 試料, PTFE とフッ素系バインダ (PVDF)と光触媒 N-doped TiO₂ をすべて含む PTFE-NT 試料, フッ素系バインダ (PVDF)と光触媒 N-doped TiO₂ を含むがPTFE を含まないNT 試料が作製された²⁾。

Table C. 1 Components of the test pieces for the antibacterial test (Vol. %)

Component \ Sample	PTFE	PVDF	N-doped TiO ₂
Control	80	20	0
PTFE-NT	73.4	22.2	4.4
NT	0	95.2	4.8

C. 2. 抗菌性評価

大腸菌に対する抗菌性評価には JIS R 1702¹⁾が準拠された。2.2×10⁶ 個/ml の大腸菌を含む水溶液 0.1ml を 4cm×4cm の試料に接種し、可視光照射された。抗菌性評価には以下に定義される抗菌活性値 R が用いられた。

$$R = [\log(B/A) - \log(C/A)] = \log(B/C) \quad (C. 1)$$

ただし A : 無加工試験片の接種直後の生菌数の平均値 (個)

B：無加工試験片の 24 時間後の生菌数の平均値（個）

C：抗菌加工試験片の 24 時間後の生菌数の平均値（個）

抗菌活性値 2.0 以上(99%以上の殺菌率)で抗菌効果があると定義されている。

各試料に可視光を 24 時間照射した場合の抗菌活性値は Table C. 2 に示される。

Table C. 2 より光触媒 N-doped TiO₂ を含まない Control 試料では照度の大小にかかわらず抗菌活性値は 0 で抗菌効果は認められなかった²⁾。光触媒 N-doped TiO₂ を含む PTFE-NT 試料, NT 試料では抗菌効果が認められた。特に PTFE と光触媒 N-doped TiO₂ を含む PTFE-NT 試料においては抗菌効果が促進することが認められた²⁾。

Table C. 2 Antibacterial activity value of each sample after irradiation of visible light for 24 hours¹⁰⁾

Sample	Antibacterial activity value			
	0 lx	300 lx	1000 lx	2000 lx
Control	0	0	0	0
PTFE-NT	0	2.4	4.5	5.5
NT	0	0.8	1.7	2.2

C. 3. 従来の実験結果への抗菌理論の適用

光照射前の大腸菌数 2.2×10^5 個から Table C. 2 にて得られる可視光照射後の各試料上の残存大腸菌数を引けば各時間照射後の死滅大腸菌数が求まり結果は Table C. 3 に示される。ただしこの過程で光の照度の変化を照射時間の変化に置き

換えた。光触媒反応は光子の数しか反応しない³⁾ため、たとえば 1000 lx で 24 時間の照射は 2000 lx で 12 時間の照射と置き換え Table C. 3 を得た。

Table C. 3 のデータは Fig. 5.1 に図示される。この図から明らかなように PTFE と光触媒ともに含む PTFE-NT 試料では照射後 3.6 時間で当初存在した 2.2×10^5 個の大腸菌がすべて殺菌された。

PTFE と光触媒ともに含む PTFE-NT 試料では大腸菌が殺菌される速度が速いことが認められる。特に可視光照射後 3.6 時間までの殺菌速度を比較すれば PTFE-NT 試料では 17/s であるのに対し NT 試料では 12/s であった。

本研究で導出した殺菌される大腸菌の数 nE についての式(5.5)を、従来得られた結果を基に算出した Table C. 3, Fig. 5.1 に適用する。ただし、 σ の値は 1.5 s/回とした⁴⁾。

Table C.3 Number of sterilized E. coli before and after visible light irradiation with 2000 lx

*) Calculated from original data taking account the photon number

Time \ Sample	0 h	3.6 h	12 h	24 h
PTFE-NT	0	$2.2 \times 10^{5*})$	$2.2 \times 10^{5*})$	2.2×10^5
NT	0	$1.5 \times 10^{5*})$	$1.9 \times 10^{5*})$	2.0×10^5

文献

- 1) JIS R 1702
- 2) 山内五郎, 山内賢太郎, 姚燕燕, 石黒齊, 中野竜一: 会報光触媒, **33**, pp. 100-101 (2010).
- 3) 橋本和仁, 藤島昭: “酸化チタン光触媒のすべて”, p.33, シーエムシー (1988).
- 4) 林博司: 化学と生物, **18**, p.138 (1980).

研究業績目録

[本研究に関する論文]

1. 山内賢太郎, 塩谷勇樹, 齋藤博之: “抗菌性に及ぼす光触媒と PTFE の相乗効果”, 材料技術, **41**, p. 25 (2023).
2. 山内賢太郎, 齋藤博之: “エポキシ樹脂と低表面自由エネルギー被着体の接着強度と表面自由エネルギーについて”, 材料技術, **41**, p. 18 (2023).

[本研究に関する国際会議プロシーディングス]

1. K. Yamauchi, Y. Shiotani, H. D. Saito: “Deviation of the Linear Relation between Adhesion strength and Surface Free Energy on the Low Energy Surface”, Procedia Structural Integrity, **45**, pp. 125-131 (2023).

[本研究に関する学会発表]

1. 山内賢太郎, 齋藤博之: “接着剤の弾性限・付着強度と被着固体の表面自由エネルギーの関係”, 日本ばね学会春季講演会, (2021).

[その他の論文]

1. K.Yamauchi and G.Yamauchi: “Visible Light Sensitive Photocatalyst added Water Repellent and Antibacterial Coating Material” J. Japan Coating Technology, **45**, pp.341-347 (2010).

2. K.Yamauchi, Y.Yao, T.Ochiai, M.Sakai, Y.Kubota and G.Yamauchi: “Antibacterial Activity of Hydrophobic Composite Materials Containing a Visible-Light-Sensitive Photocatalyst ” *J.Nanotechnology*, 2011, **Article ID 380979**, 7 pages, doi: 10.1155/2011/380979.
3. K.Yamauchi, G.Yamauchi and K.Takai: “Wetting Characteristics of Different Types of Liquid on Particulate Composite Materials” *J. the Society of Material Science*, **60**, pp.259-264 (2011).
4. Y.Yao, K.Yamauchi, G.Yamauchi, T.Ochiai, T.Murakami and Y.Kubota: “Synergistic Antibacterial Performance of a Cu/WO₃-Added PTFE Particulate Superhydrophobic Composite under Visible-Light Exposure”, *J. Biomaterials and Nanobiotechnology*, **3**, pp.421-430 (2012).
5. K.Yamauchi, T.Ochiai and G.Yamauchi: “The Synergistic Antibacterial Performance of a Cu/WO₃-Added PTFE Particulate Superhydrophobic Composite Material ” *J. Biomaterials and Nanobiotechnology*, **6**, pp.1-7 (2015)
6. 山内賢太郎、山内五郎: “院内感染防止用抗菌性撥水材料の開発” *材料試験技術*, **61**, pp.36-40 (2016).

謝辞

本研究の遂行にあたり、東京電機大学大学総合研究所長兼研究推進社会連携センター所長 齋藤博之教授にご指導を賜り厚く感謝の意を表します。また、本論文に関しご指導とご助言を賜った東京電機大学工学部機械工学科学科長 五味健二教授、東京電機大学ものづくりセンター長 柳田明教授、東京電機大学大学院工学研究科 田村昌一教授に厚く御礼申し上げます。実験に協力いただいた東京電機大学大学院工学研究科 塩谷勇来氏、東京電機大学工学部 井上和樹氏、河野雅樹氏、和田開斗氏、中山主理氏に感謝申し上げます。

本研究を実施するにあたり、第2章の研究において東京電機大学総合研究所より研究助成をいただいたことを記し謝意を表します。