

特集 ポリブチレンテレフタレートの接着挙動に及ぼす 熱処理条件の影響*

Influence of Annealing Treatment on the Adhesion Behavior of Poly (butylene terephthalate)

岡本 泰志

Yasushi OKAMOTO

高原 淳

Atsushi TAKAHARA

泉 隆夫

Takao IZUMI

梶山 千里

Tisato KAJIYAMA

青木 孝司

Takashi AOKI

加藤 和生

Kazuo KATO

田中 敬二

Keiji TANAKA

Poly (butylene terephthalate) (PBT), which is a typical engineering plastic, has been widely used for electrical components and also automobile parts due to its heat resistance and dimensional stability. In general, PBT should be annealed to obtain superior dimensional stability at a temperature above that of the glass transition temperature prior to practical use. In this study, the influence of the annealing treatment on the adhesion behavior of PBT with epoxy adhesive was studied. The tensile adhesion strength decreased after the annealing treatment of PBT. In the case of untreated PBT, the failure depth after the failure was nearly 0nm. Once the PBT was annealed, the average failure depth became 4 nm. The above results imply that the failure mechanism for the system transformed from interfacial failure to cohesive fracture upon annealing treatment. This can be easily understood by taking into account that a mechanically weak layer is formed in the surface region of PBT after the annealing. The presence of such a weak boundary layer was evaluated by grazing incidence X-ray diffraction measurement and by scanning viscoelasticity microscopy. Improvement of the adhesive properties was attained by surface treatment.

Key words: Adhesion, PBT (Poly-Butylene Terephthalate), Epoxy, Interface, WBL (Weak Boundary Layer), Crystallization

1. 緒言

近年、自動車を取り巻く環境は大きく変化しており、安全性、環境適合性、快適性、および利便性が要求されている¹⁾。自動車業界ではこれらの要求を満足する製品が進んでおり、省エネルギーのための軽量化や製品小型化のためのエレクトロニクス化が着実に進展している。これに伴い、自動車部品の材料は鉄から樹脂やアルミニウムに変わり、エレクトロニクス製品は小型化、高密度実装化が進んでいる。その結果、部品間の接合は従来の溶接、ろう付け、はんだ等の金属接合から、接着、樹脂溶着等の接合方法に変わりつつある。

一方、自動車部品は高い信頼性を要求されるため、高度の接着信頼性が必要である。高度の接着信頼性を確保するためには、初期の接着強度を向上させ界面剥離から凝集破壊モードに変える接着性制御技術と、ストレス環境下でも破壊しないような接着接合の寿命向上技術の二つが必要である。本報告は接着性制御技術、および寿命向上技術を確立する上で必要な接着メカニズムに関するものである。

従来、接着接合は接着剤あるいは、被着体のバルク物性、組成の解析によりそのメカニズムを検討するのが中心であった。しかし、近年筆者らの研究により、高分子表面ではバルクに比較して分子鎖熱運動性が活性化しており、高分子表面とバルクとは異なった物性を発現することが明らかになってきた²⁾。そこで、ナノメータオーダーレベルでの高分子表面の物性を解析し、接着のメカニズムを解明することができれば、接着制御技術、寿命向上技術の開発が可能となり、高い接着信頼性を確保できると考えられる。

本研究では、接着接合を適用している自動車部品の約30%を占めるポリブチレンテレフタレート (PBT) 樹脂³⁾とエポキシ接着剤の組み合わせを接着接合の代表事例として選定した。PBT樹脂は一般に成形加工後、接着処理前に寸法安定性⁴⁾を高める目的で熱処理 (アニーリング) を実施するが、これまでこのアニーリングにより接着性が低下する現象が多く報告され、接着性低下メカニズムの解明および接着性向上の対策が急務であった⁵⁾。

* 「日本接着学会誌」 Vol.43 No.7 (2007)より、一部加筆して転載

2. 実験

2.1 試料

被着体には添加剤フリーのPBT樹脂 (American Polymer Standards Corp.製, Mw=29k, Mw/Mn=1.81) を用いた。PBTサンプルはSiウェハ上にスピんキャスト法にて薄膜を調製した。1.0wt% PBT/HFIP (1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol) 溶液を空气中, 室温, 3000 r/min, 60秒間の条件で成膜した。513 Kで10分間加熱した後急冷して, PBTをアモルファスとした。このPBTを減圧下453 Kでアニーリングした。

接着強度試験用サンプルは, PBT薄膜上に2 mm×2 mmの穴を開けたテフロンテープを貼付し, 接着剤を塗布してM4ナットを接着した。接着剤には添加剤フリーのエポキシ樹脂(ジャパンエポキシレジン社製, 主剤: エピコート828, 硬化剤: エポメートB002) を用いて, 主剤/硬化剤=100/60 (wt/wt) の割合で混合し, 室温で7日間硬化させた。

2.2 接着強度試験

接着強度試験は引張試験とし, 万能試験機 (A&D製Tensilon RTC-1250, ロードセル: 1 kN) を用いて接着面積4 mm², 引張速度5 mm/minの条件で大気中, 室温で評価した。

2.3 PBTの表面凝集構造評価

接着強度試験後の破断面を原子間力顕微鏡 (AFM, エスアイアイナノテクノロジー製E-sweep, AFMモード, プローブSI-AF01, Si製, 矩形, ばね定数0.12 N/m, 探針の先端径10 nm) にて評価した。

PBT表面とバルクの分子量を評価するために, PBT表面10 nm程度を溶解する溶媒を探索し, 9.0wt% HFIP/chloroform混合溶媒を選定した。この混合溶媒によりPBT表面を, またHFIPによりPBTバルクをそれぞれ溶解し, ゲル浸透クロマトグラフ (GPC) 法により分子量を評価した。GPC分析は, 東ソー社製カラムTSKgel GMHHR-M (7.8 mm I.D.×30 cm×2本) + TSKgel G2000HHR (7.8 mm I.D.×30 cm×1本) および紫外吸光度計 (UV) 検出器を有する日本分光社製高速液体クロマトグラフ装置GULLIVER980システムにより, chloroform (1 mL/min) を遊離液として検出波長300 nm, カラム温度313Kにて行った。PBT表面およびバルクを溶解した溶液は一旦蒸発乾固し, 秤量した後HFIP/chloroform (1/1) 溶液で再溶解した。chloroformで希釈した後0.5 μmのフィルタでろ過

し, ろ液をGPC分析に供した。分子量はポリスチレン (PS) および分子量既知のPBTにより校正を行った。

アニーリング前後のPBTの表面およびバルクの結晶性を微小角入射X線回折法 (GIXD6), SPring-8, BL13XUビームライン, 波長0.1117 nm, スリット0.06 mm×0.20 mm, 露光時間3秒/step, 2θ=4-27度, 間隔0.05度/step, 入射角α_i=0.09度または0.18度) にて評価した。

PBTを表面界面切削解析装置 (SAICAS7), ダイブラ・ウィンテス製NN-04, 切削角度0.06度) を用いて斜め切削し, 走査粘弾性顕微鏡 (SVM8), エスアイアイナノテクノロジー製E-sweep, VE-AFMモード, プローブSI-AF01, ばね定数0.12 N/m) により表面力学物性を評価した。

2.4 表面処理による接着性向上検討

アニーリング後のPBTを表面処理し, 接着性向上を検討した。表面処理には大気圧プラズマ処理装置 (松下電工製Aiplasma) を用いてAr 2.14 L/min, O₂ 27 mL/min, 高周波周波数13.56 MHz, 出力140 Wの条件でプラズマを発生させ, 走査距離5 mm, 走査速度30 mm/s (5 mmピッチ) で1回処理した。また処理前後の表面元素組成および官能基組成をX線光電子分光分析装置 (XPS, アルバック・ファイ製APEX, Al Ka (1486.7eV), 14 kV, 200 W, 検出角度45度) により分析した。

3. 結果および考察

3.1 アニーリング時間による接着強度の変化

アニーリング時間を変化したときの引張接着強度の変化をFig. 1 (■) に示した。アニーリング時間に伴い, 接着強度は低下した。接着強度試験後の破断面をAFMにより観察し, 破壊領域と非接着領域の平均高さの差を破壊深さとして求めたところ, Fig. 1 (◆) に示したようにアニーリング前は破壊深さ0 (界面破壊) であったのに対し, アニーリング20時間後は約4 nm (PBTの凝集破壊) であることを確認した。この結果からアニーリングによりPBT表面に力学的に弱い層 (WBL: Weak Boundary Layer)⁹⁾ が生成することが示唆された。

3.2 アニーリングによる分子量の変化

接着強度試験後の破面解析においてアニーリングによりPBT表面にWBLの生成が示唆された。一般に

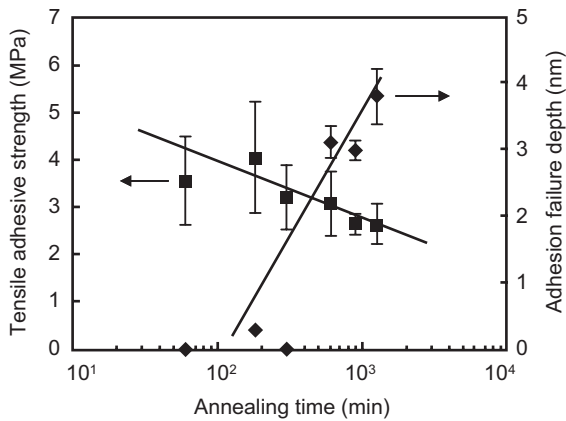


Fig. 1 The tensile adhesive strength (■) and failure depth (◆) of annealed with epoxy resin

WBLは材料中のオリゴマーや添加剤等の低分子成分が表面に凝集して生成するといわれている。そこでアニーリングによる分子量の変化をGPC法により評価した。Table 1にアニーリング前後の表面およびバルクの分子量変化を示した。アニーリング後に分子量が増大しており、PBT分子の縮合が示唆された。また表面とバルクの分子量を比較すると表面の方が小さい傾向を示したが大きな差はなく、表面での接着性に影響するほど低分子成分が濃縮しているとは考えにくい。このことより、WBL形成はPBTの低分子成分の表面濃縮に起因するものではないことが明らかとなった。

3.3 アニーリングによる表面結晶凝集状態の変化

WBLが低分子成分の表面凝縮ではないことが明らかになったため、アニーリングにより表面とバルクの結晶性に差が生じたのではないかと考え、GIXD⁶⁾による評価を行った。GIXDは大型放射光施設SPring-8のBL13XUビームラインにて面内 (in-plane) 測定を行った。得られたGIXDプロファイルに対してGaussおよびLorentz関数を用いて波形分離を行ない、結晶由

来およびアモルファス由来のピーク面積比から見かけの結晶化度を算出してTable 2に示した。アニーリングにより見かけの結晶化度は表面、バルク共に向上したが、表面の見かけの結晶化度はバルクより低い値を示した。表面結晶化度と破壊深さの結果 (Fig. 1◆) から、WBLはアニーリング後に表面数nmに残存する非晶層ではないかと考えられる。ただし、Table 2に示すようにアニーリング前も見かけの結晶化度はバルクよりも表面の方が低い。これはWBLが約4 nmに対してX線のみこみ深さが約10 nmであり、アニーリング後は表面の結晶化度にバルクの情報を含んでいるため本来のWBLの結晶化度よりも大きくなっていることが考えられる。しかし本結果のみではWBLが非晶層であることを確認できないため、表面の力学物性の解析を行った。

3.4 表面力学物性解析

アニーリング前後の表面とバルクの力学物性を評価するために、SAICAS⁷⁾によりPBTを斜め切削し、切削面の弾性率をSVM⁸⁾により評価した。Fig. 2は、アニーリング前後の形状像 (AFM) と弾性率像 (SVM) である。図中、白破線が切削開始点であり、破線の右側が表面、左側がバルクである。AFM像から、アニーリング前は切削開始点と実際の切削面は一致しているが、アニーリング後は切削面が切削開始からずれていた。これは切削角度が0.06度と非常に小さいため、切刃が表面を上滑りしたためと考えられる。アニーリング前(a)のSVM像では表面とバルクの間でコントラストはほぼ等しい、すなわち弾性率に差は見られなかった。アニーリング後(b)のSVM像では表面とバルクでコントラストが生じていた。SVM像においては弾性率が高いほうが明るく表示されるので、表面はバルクに比較して弾性率が低いことが明らかとなった。SVM測定では、同一サンプル内の相対比較が可

Table 1 The change of molecular weight (Mw) by annealing at 453 K

	Mw	
	Surface	Bulk
Original	30000	32000
Annealing	57000	63000

Table 2 The change of apparent crystallinity by annealing at 453 K

	Apparent crystallinity (%)	
	Surface	Bulk
Original	35	41
Annealing	52	57

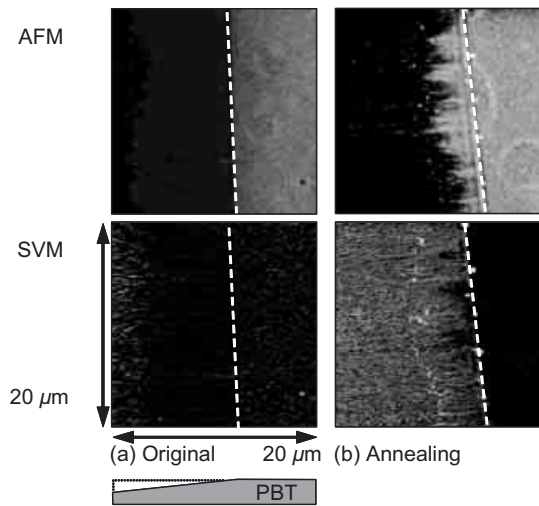


Fig. 2 The AFM and SVM images at the surface region of PBT prepared by section under tilting geometry (a) Original (b) Annealing

能であり、アニーリング前後の弾性率の比較を高い精度で行うことは極めて困難である。しかし、アニーリングにより結晶化度が増大していることから、バルクの結晶性が向上したのに対して表面層では非晶分子が残存したため弾性率が低下したと考えられる。すなわち前章の仮説を支持する結果と言える。

3.5 アニーリングによる結晶配向性の変化

PBTの接着においては分子中のエステル結合のC=O官能基が接着性に関与していると考えられる。Fig. 3はPBTの結晶単位格子^{3e)}である。C=O基に注目するとb軸に平行である。3.3節でアニーリングにより結晶化度が増大することを述べた。結晶化が進行する際に表面の微結晶の配向性が変化し、C=O官能基の向きが変化するのではないかと考え、GIXDの面外 (out-of-plane) 測定を行なった。out-of-plane測定では、サンプル表面に対して平行な結晶面からの回折が得られる。Fig. 4は、アニーリング前後のPBT表面のout-of-plane GIXDプロファイルである。図中の q (nm^{-1})は、 $4\pi\sin\theta/\lambda$ (θ : Bragg角, λ : 入射X線の波長) で表される波数ベクトルである。ここでb軸と平行なC=O官能基の向きに対して、垂直な(010)面由来のピーク ($q=12.3 \text{ nm}^{-1}$) と平行な(100)面由来のピーク ($q=16.4 \text{ nm}^{-1}$) に注目した。アニーリング前と比較して、アニーリング後には(010)面からの回折が弱くなっているように見える。しかし $q=16.4 \text{ nm}^{-1}$ のピークには(011)面由来のピーク ($q=16.1 \text{ nm}^{-1}$) が重なっ

ている^{3e)}。そこで得られたGIXDプロファイルに対してGaussおよびLorentz関数を用いて波形分離を行ない、(010)面および(100)面由来のピーク面積比をTable 3に示した。アニーリングにより(010)面からの回折が弱くなっており、PBT表面の結晶配向性が(100)面優先であることが確認された。この結果より、Fig. 5に示すようにC=O官能基がアニーリング後には内部にもぐり込む構造モデルが提案できた。

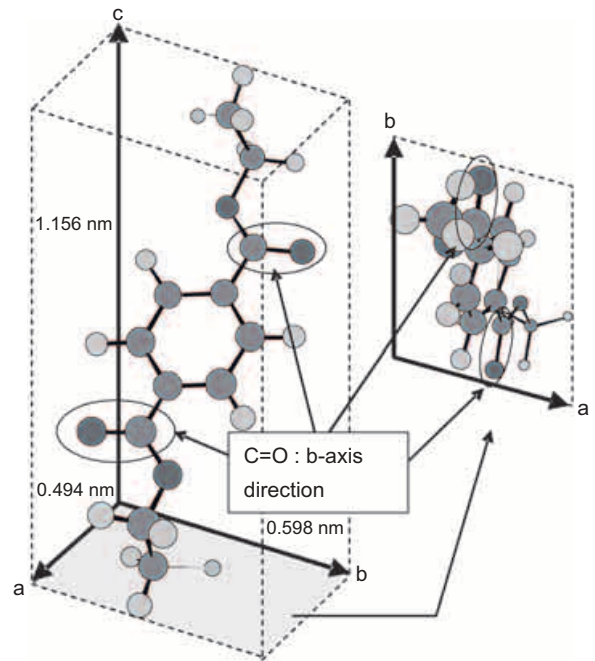


Fig. 3 Crystal lattice of PBT^{3e)}

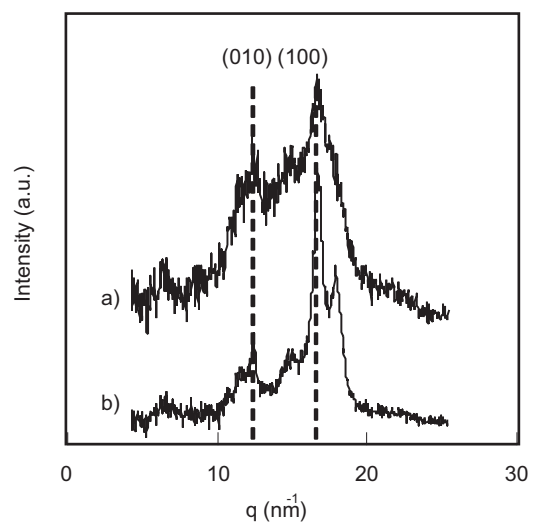


Fig. 4 Out-of-plane GIXD profile for PBT (a) before and (b) after annealing at 453 K

Table 3 The change of ratio of diffraction peak area from (100) and (010) by annealing at 453 K

	Ratio of peak area (010)/(100)
Original	0.56
Annealing	0.27

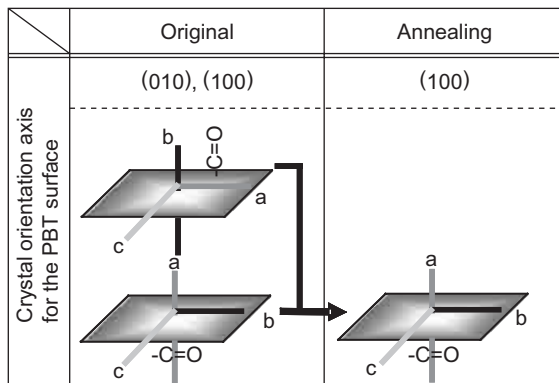


Fig. 5 Orientation of C=O functional group at the surface region

3.6 接着低下メカニズム

以上の結果からアニーリングによるPBTの接着性低下メカニズムをFig. 6のように考察した。すなわち、

- (1) アニーリングによってPBTの結晶化は進行するが表面10 nm以下の領域に非晶層が残存し、C=O官能基が内部にもぐりこむことによりWBLが生成する。
 - (2) エポキシ接着剤はWBLに浸透して内部でC=O官能基と相互作用して接着する。
 - (3) WBLとバルク間で力学特性に差が生じるため、その境界で破壊し接着強度が低下する。
- と考えられる。

3.7 接着性向上検討

本知見より、接着性を向上させるためには表面に生成したWBLを選択的に除去することが有効であると考えられる。その一例としてPBT表面をプラズマ処理した結果をFig. 7に示した。オリジナル (■), アニーリング後 (▲) に比較してプラズマ処理後 (◆) の接着性は大幅に向上することが確認された。このとき表面官能基組成をXPSにて評価したところ、含酸素官能

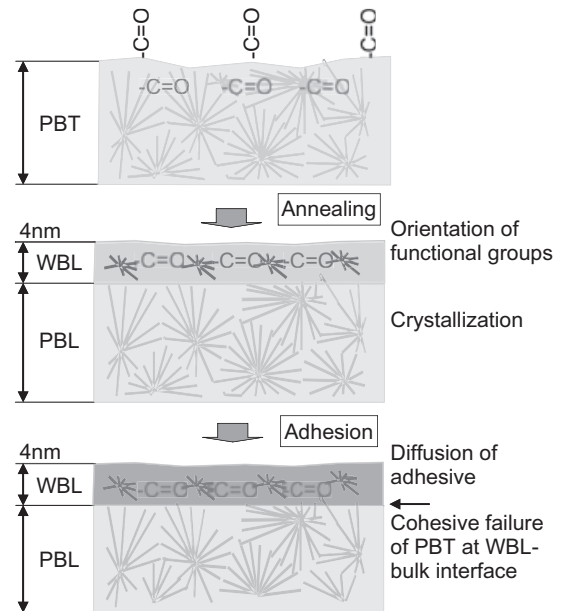


Fig. 6 Schematic representation of mechanism of adhesive property depression of PBT by annealing

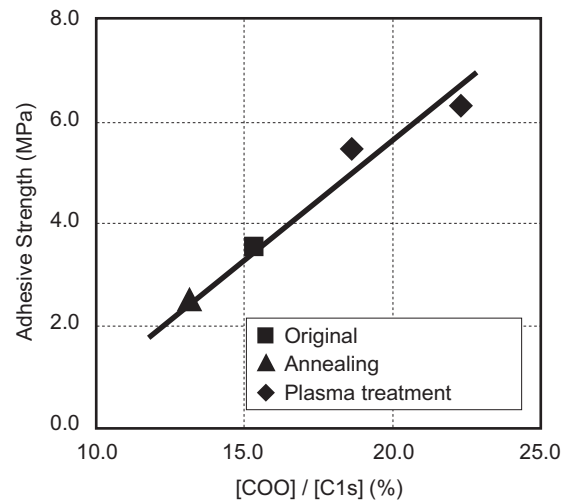


Fig. 7 Relationship between C=O group ratio and tensile adhesive strength

基が増加していることが明らかになった。プラズマ処理によりWBLが除去され、導入された含酸素官能基と接着剤が相互作用して強い接着性が発現したものと考えられる。

4. 結言

アニーリングによるPBTの接着性低下メカニズムを解明するために、破面解析および表面結晶性、表面力学特性を評価した結果、以下の結論を得た。

- (1) アニーリングによってPBTの結晶化は進むが表面10nm以下の領域に非晶層が残存し、C=O官能基が内部にもぐりこむことによりWBLが生成する。
- (2) エポキシ接着剤はWBLに浸透して内部でC=O官能基と相互作用して接着する。
- (3) WBLとバルク間で力学特性に差が生じるため、その境界で破壊し接着強度が低下する。

この知見に基づき、プラズマ処理によりWBLを分解すると接着性が向上することを確認した。

謝辞

SPring-8でのGIXD測定にあたり、財団法人 高輝度光科学研究センターの坂田修身博士、佐々木園博士の多大な協力と貴重な助言に感謝いたします。

本研究は、NEDO（新エネルギー・産業技術総合開発機構）より受託して2001年度から実施している精密高分子技術プロジェクトの成果である。

<参考文献>

- 1) 山田忠利, 三菱電機技報, 74, 546 (2000).
- 2) a) T. Kajiyama, K. Tanaka, A. Takahara, *Macromolecules*, 30, 280 (1997). b) T. Kajiyama, K. Tanaka, A. Takahara, *Polymer*, 39, 4665 (1998). c) T. Kajiyama, K. Tanaka, N. Satomi, A. Takahara, *Macromolecules*, 31, 5150 (1998). d) T. Kajiyama, K. Tanaka, N. Satomi, A. Takahara, *Sci. Tech. Adv. Mater.*, 1, 31 (2000). e) K. Tanaka, A. Takahara, T. Kajiyama, *Macromolecules*, 33, 7588 (2000).
- 3) a) I. M. Ward, M. A. Wilding, *Polymer*, 18, 327 (1977). b) C.-S. Park, K.-J. Lee, S. W. Kim, Y. K. Lee, J.-D. Nam, *J. App. Polym. Sci.*, 86, 478 (2002). c) M. Yokouchi, Y. Sakakibara, Y. Chatani, H. Tadokoro, T. Tanaka, K. Yoda, *Macromolecules*, 9, 266 (1976). d) K. Tashiro, Y. Nakai, M. Kobayashi, H. Tadokoro, *Macromolecules*, 13, 137 (1980). e) J. Liu, P. H. Geil, *J. Macromol, Sci.-Phys*, B36, 263 (1997).
- 4) D. Chauhan, V. Hauk, *Materialwiss. Werkst.*, 23, 309 (1992).

- 5) T. Izumi, K. Tanaka, R. Narita, S. Horiuchi, A. Takahara, T. Kajiyama, *Composite Interfaces*, 11, 325 (2004).
- 6) 佐々木園, 矢可部公彦, 梶山千里, *機能材料*, 23, 36 (2003).
- 7) a) N. Nagai, *Anal. Sci.*, 17 Suppl., i671 (2001). b) N. Nagai, T. Imai, K. Terada, H. Seki, H. Okumura, H. Fujino, T. Yamamoto, I. Nishiyama, A. Hatta, *Surf. Interface Anal.*, 34, 545 (2002).
- 8) a) T. Kajiyama, K. Tanaka, I. Ohki, S.-R. Ge, J.-S. Yoon, A. Takahara, *Macromolecules*, 27, 7932 (1994). b) K. Tanaka, A. Taura, S.-R. Ge, A. Takahara, T. Kajiyama, *Macromolecules*, 29, 3040 (1996). c) N. Satomi, A. Takahara, T. Kajiyama, *Macromolecules*, 32, 4474 (1999). d) N. Satomi, K. Tanaka, A. Takahara, T. Kajiyama, T. Ishizoe, S. Nakahama, *Macromolecules*, 34, 8761 (2001).
- 9) a) J. J. Bikerman, *Adhesive Age*, 23 (1959). b) J. J. Bikerman, *Ind. Eng. Chem.*, 9, 40 (1967).

<著 者>



岡本 泰志
(おかもと やすし)
材料技術部
理学博士
接着，分析の基盤技術開発に従事



泉 隆夫
(いずみ たかお)
材料技術部
高密度実装技術開発に従事



青木 孝司
(あおき たかし)
材料技術部
高密度実装技術開発に従事



加藤 和生
(かとう かずお)
材料技術部
非金属材料開発に従事



田中 敬二
(たなか けいじ)
九州大学大学院 工学研究院
応用化学部門 准教授
博士 (工学)
高分子物性，界面科学の研究に
従事



高原 淳
(たかはら あつし)
九州大学 先導物質化学研究所
分子集積化学部門 教授・副所長
工学博士
高分子物性，ソフトマターの
表面・界面科学の研究に従事



梶山 千里
(かじやま ちさと)
九州大学 総長
工学博士
高分子構造・物性，有機材料の
研究に従事