PIBの接着はく離の温度特性*

野 中 保 雄**

Temperature Dependence of Peeling Strength of Polyisobutylene

by

Yasuo NONAKA

(The Composite Research & Development Center, Toyo Seikan and Toyo Kohan Co., Yokohama)

The analytical method for obtaining the relation between the peeling rate and the peeling strength has recently been reported by using the numerical solution of peeling stress distribution. It has been experimentally known that the relation changes with temperature at which it was peeled. This paper presents the data for temperature dependence of peeling strength of polyisobutylene (PIB) at temperature far above its glass transition.

The analysis of the relation between the peeling rate and the peeling strength showed that our theoretical estimation predicts the data fairly well at temperatures lower than 20°C, but the coincidence is not so good at temperatures higher than 50°C. From the analysis of the relation, three essential parameters are derived. They are P_0 , the constant peeling strength at lower peeling rate, P_∞ , the constant peeling strength at higher peeling rate and τ , the relaxation time of the three element viscoelastic model which is assumed to show the mechanical property of adhesive interlayer.

The temperature dependence of τ are similar to that of a_T for PIB and they agree with WLF equation except for PIB-PTFE (polytetrafluoroethylene) system. But the value of the constants differs from the value of their equation. The temperature dependence of τ for PIB-PVC (polyvinyl chloride) system shows an abrupt change at a temperature between 70°C and 90°C. The temperature dependence of P_0 and P_∞ also changes abruptly at the corresponding temperature. It may be considered that the property of adhesive interlayer changes at the temperature and that the change is accounted for by the glass transition of PVC. The temperature dependence of τ for PIB-PTFE system also seems to reflect the rheological properties of PTFE.

The mechanical property of adhesive interlayer may be determined by the mechanical properties of both the materials forming the interlayer.

(Received Mar. 2, 1967)

1 ま え が き

引きはがしはく離におけるはく離速度とはく離荷重の関係は、両対数軸上でS字型特性を示すことはよく知られている。畑はこの関係に理論的な説明を与えており、筆者もはく離時の接着面における応力分布を用い、接着層の性質を3要素モデルで表わすことにより、その理論的關係を求め、実験値とかなりよく一致することを示した。

この関係ははく離時の温度を変えると変化するが、畑は可塑化 vinylite とガラスの接着はく離について時間(速度)温度の換算則が成立し、その温度に関する移動因子がWLF式に従うことを示した。そこでわれわれはポリイソブチレン(PIB)についてこのような関係が成立するかどうかを検討した。

2 実 験

PIBはクロロホルムに溶解し、これをガラス、ポリ塩化ビニル(PVC)などの適当に処理された清浄な面

の上に流し塗りし、乾燥させてはく離試験片を作成した。はく離角は90°とし、荷重を一定とする方法ととり、恒温槽中で一定長さの接着部がはく離する時間を測定し、これからはく離速度を算出した。

3 はく離荷重とはく離速度の関係

はく離の平衡状態においては、接着面ではく離点(接着部の端の点 $x=0$ とする)近傍の非常に狭い範囲(通常柔らかいほうの被着体の厚さの0.2~0.4倍程度)に張力が働き、それより離れた部分では圧力となっている。この張力の部分を近似して、はく離応力を $\sigma = A \exp(-kx) - C$ と表わす(A, C, k は定数)。一方、接着層としてきわめて薄い境界層を考え、この部分の力学的性質が3要素モデル(緩和時間 τ とする)で表現できるものと仮定する。また、はく離は局所におけるひずみが一定値に達したときに起こるものとするれば、はく離速度 v とはく離荷重 P の間に次の関係が得られる。

$$P^{1/2} = \frac{1}{A_0 + A_1 \left\{ \frac{1 - k\tau av}{k\tau v + 1} + \frac{k\tau av}{k\tau v + 1} \exp\left(-\frac{x_0}{\tau v}\right) \right\}} \quad (1)$$

* 原稿受理 昭和42年3月2日

** 東洋製出東洋鋼板総合研究所 横浜市保土谷区岡沢町

ここで A_0 , A_1 は一定値を示し, α の値ははく離応力分布の式の定数から $\alpha = Q/(A-Q)$ として求められる. また, ∞_0 ははく離応力が張力となっている部分の幅を示す.

各温度で得られたはく離データをこの式にあてはめ, 最もよく一致するよう A_0 , A_1 , τ を定める. 一例として, PIB とガラスのはく離に関するデータおよびそれにあてはめた(1)式で示される曲線を Fig. 1 に示す.

Fig. 1. Relations between peeling rate and peeling strength at various temperatures for PIB-glass system.

他の材料も同じ傾向を示し, 20°C以下では曲線とデータとはかなりよく一致するが, 50°C以上では一致はあまりよくない.

4 温度特性

各温度でのはく離データに対して(1)式をあてはめ, その特性を示す数値として $P_0 (=1/(A_0 + A_1))$, $P_\infty (=1/A_0)$ および τ を取る. これらの値を温度の関数として示すと Fig. 2~4 のようになる. P_0 , P_∞ は高温になると減少する傾向があるが, 一般に表面自由エネルギーは温度とともに減少する傾向があり, これと何かの関係があるのではないかと考えられる.

τ の値も温度の上昇に伴って減少する傾向があり, これは PIB の粘弾性の性質の時間温度換算則における移動因子 a_T と同じ傾向であるが, 減少のしかたが

Fig. 2. Comparison of the temperature dependence of shift factor a_T for PIB and that for PIB and adherend systems.

Fig. 3. Temperature dependence of P_0 for various systems.

Fig. 4. Temperature dependence of P_∞ for various systems.

少ない. Fig. 2~4 において PIB-PVC 系の90°Cにおける P_0 , P_∞ , τ の値はすべて他の温度のそれぞれの値と異なった傾向を示し, 70~90°Cの間になんらかの変化があったことを示している. これはおそらく PVC のガラス転移 (T_g は約80°C) に関係があるのであろう. また, PIB-PTFE (ポリ四フッ化エチレン) 系での τ の値も20~30°C付近で上に凸となり, 異常を示しているが, PTFE の力学的損失 $\tan \delta$ は30°C付近にピークをもち, これが関係しているのであろう.

Fig. 5. Relation between τ and $1/(T-T')$. T' is arbitrary chosen to fit the data.

Table I. Values of constants T_s , C_1 and C_2 in the WLF equation derived from the temperature dependence of τ .

Substrate	$C_1 C_2$	T' ($=T_s - C_2$)	$T_s = 240^\circ\text{K}$		$C_1 = 8.86$	
			C_1	C_2	T_s	C_2
Glass	69.9	188	1.3	52	196	7.9
PVC	109.7	206	3.2	34	218	12.4
Polyethylene	163.2	206	4.8	34	224	18.4
Chromium plated steel sheet	85.0	215	3.4	25	225	9.6

5 考 察

τ の温度特性について検討するため, $\log \tau$ を $1/(T - T')$ に対して図示したのが Fig. 5 である. ここで T' は最も直線性がよくなるよう選んだ. PIB-PTFE 系は直線性がよくないので省略し, PIB-PVC 系については 90°C のデータをはずした. この直線性がかなりよいことは WLF 式と同じ形の式で表わされることを示しており, Fig. 5 からその式の定数 C_1 , C_2 , T_s の関係が得られる. これらの値は一つを定めれば他は自動的に定まることになり, たとえば $T_s = 240^\circ\text{K}$

(PIB の場合に近似) とすると C_1 , C_2 は Table I のように与えられる. また, C_1 を合わせて 8.86 とすると, C_2 , T_s の値は Table I のようになり, T_s は小さく, C_2 も小さくなる.

PIB-PVC 系および PIB-PTFE 系において τ の変化に異常がみられること, WLF 式にあてはめるときに定数の値が一致しないことなどから考えて, この場合接着はく離は PIB のみの性質では定まらず, 相手側の材料の性質によっても変化していると考えなければならない. 相手側の材料の性質がどのように関係するかはいま結論をだすことは困難であるが, 接着が境界層の問題であり, はく離特性が両方の材料の性質によって定まると考えてよからう.

(昭和41年11月24日 第15回レオロジー討論会にて講演)

参 考 文 献

- 1) 畑敏雄, 材料, **13**, 341 (1964).
- 2) 野中保雄, 接着協会誌, **2**, 153 (1966).
- 3) 野中保雄, 接着協会誌, **1**, 319 (1965).
- 4) 畑敏雄, 蒲生真郷, 小島克己, 中村孝義, 高分子化学, **22**, 160 (1965).

(455頁より)

Journal of Applied Physics, Vol. 37

4. Stress Optical Behavior of Rubber Networks at Large Deformations, K.J. Smith, Jr. and D. Puett, 346.
5. Thermoelasticity, Chain Conformation, and the Equation of State for Rubber Networks, A. V. Tobolsky and M.C. Shen, 1952.
6. Mechanical Relaxations in Single Crystals of Polyethylene, K.M. Sinnott, 3385.
7. Anisotropic Relaxation Functions and Strength of Oriented Solids, S.R. Moghe and C.C. Hsiao, 3965.
8. Plasticity of Oriented Glassy Polymers, R.E. Robertson and C.W. Johnson, 3969.
9. Scattering of Light by Films Having Nonrandom Orientation Fluctuations, R.S. Stein, P. F. Erhardt, S.B. Clough and G. Adams, 3980.
10. Measurement of Pole Figures and Orientation Functions for Polyethylene Films Prepared by Unidirectional and Oriented Crystallization, C.R. Desper and R.S. Stein, 3990.
11. Stress-Strain Isotherms for Poly-(Dimethylsiloxane) Networks, J.E. Mark and P.J. Flory, 4635.
12. Direct Determination of the Flow Curves of Non-Newtonian Fluids IV. Parallel Plane Rotational Viscometer, I.M. Krieger and M.E. Woods, 4703.

Journal of Applied Polymer Science, Vol. 10

13. Viscosity of Concentrated Polymer Solutions I. Polyvinyl Chloride in Cyclohexanone, G. Pezzin and N. Gligo, 1.
14. Viscosity of Concentrated Polymer Solutions II. Application of a Free-Volume Treatment to Solutions of Polyvinyl Chloride in Cyclohexanone and to Other Polymer Solutions, G. Pezzin, 21.
15. The Steady Flow Shear Modulus of Polymer Melt, L.L. Blyler, Jr. and J.W. Huseby, 75.
16. Simple Theory of Stress-Strain Properties of Filled Polymers, L.E. Nielsen, 97.

(493頁へ)