

「宇宙空間で粘着性を維持できる素材の選定」

報告書

(ホームページ公開用簡易版)

Advanced Algorithm & Systems

平成20年3月

目次

1. はじめに
2. 粘着素材への要求仕様
 - 2A. 力学的（機械的）性質に対する要求
3. 粘着の基礎
 - 3A. 粘着三特性
 - 3B. 粘着特性に影響する因子
4. 材料設計のための指針
 - 4A. 高分子材料の粘弾性
 - 4B. 材料パラメータと粘弾性、あるいは、粘着特性（シリコーンの場合）
5. まとめと今後の課題

1. はじめに

小天体サンプルリターン計画においては、天体表面が粉体ないし砂利層に覆われていることが保証できれば、その状況に適した試料採取機構を検討する余地が生じる。有力な一案はいわゆる「とりもち」である。すなわち粘着性素材を天体表面に押し付けることで表層試料を採取する方法である。

「とりもち」機構の実現のためには、打上げから数年後まで探査機の降下による押し付け力で試料が貼り付くのに十分な粘着性を維持できる素材の選定が必要である。ここでは、そのような素材の選定作業を、次のような段階に分けて行うことを提案する。

(1) 素材に要求される仕様の割り出し、および、その仕様を実現するためのメカニズムの明確化

(2) 宇宙環境における素材諸特性の劣化の評価

最終的にはこれら両方のアプローチに基づいて素材の絞込みを行う必要があると考えられるが、本文書の目的は、主に(1)のアプローチに沿った調査の結果について報告をすることである。(2)の内容の調査、および、最終的な素材選定は今後の課題である。これら内容については第五節で再び触れることにする。

本報告書の構成は次のとおり。第二節では、粘着性素材の使用がどのような環境で行われるかをまとめ、素材への要求仕様の抽出を試みる。第三節では、その仕様を実現するためのメカニズムを明確にすることを目標に、粘着特性とはどのようなものを指すかを説明し、また、その特性にどのような因子が影響を与えるかについて、一般的に知られている

内容をまとめる。第四節では、どのような材料パラメータを動かせば粘着特性が最適化されるか、という材料設計における問題について調査した結果について報告する。最後に、第五節では、本報告書をまとめ、今後の課題について言及する。

2. 粘着性素材への要求仕様

粘着性素材に求められる性能を具体的に示すためには、探査機の打ち上げから地上での試料回収までの間に、素材が置かれている環境がどのように移り変わってゆくかを明らかにする必要がある。そのような素材状態の推移を正確に示すことは難しいが、本報告書では、およそ、次のような段階を経てその状態が変化してゆくことを想定することにする：

1. 打ち上げから天体表面まで — 数年程度
粘着素材は保管されている。素材には、まだ、試料が付着していない。
2. 天体表面上 — 1秒程度
粘着素材を天体表面に圧着し、天体表面上の試料を採取。
3. 天体表面から地上への帰還まで — 数年程度
粘着素材は保管されている。素材には試料が付着している。
4. 地表への着地、あるいは、衝突時 — 数分の1秒程度
試料の付着した粘着性素材は衝撃を受ける。
5. 地上（実験室内など） — 数秒程度
粘着性素材から試料をピンセット等で引き剥がす。（試料一片を引き剥がすのにかかるおよその時間を「数秒程度」とした。）

この節では、これらの各段階において粘着性素材がおかれる環境についてまとめ、そこから素材に要求される仕様の割り出しを試みる。

2 A. 力学的（機械的）性質に対する要求

上で記した5段階の中で、段階1と段階3は、比較的期間が長いため、粘着性素材の動的変形に関わる問題よりも、素材自体の紫外線、宇宙線、熱サイクル、高真空などによる劣化や、素材との接触による採取試料の化学的汚染の進行、が主要な問題になると考えられる。このような長期的な粘着性素材の劣化、および、採取試料への影響についての評価は今後の課題とすることにして、以下では、その他の段階2、4、5にあるような、比較的短時間に起こる素材変形に関する問題について、各段階に分けて議論し、粘着性素材に対して要求される性能をまとめたい。

段階2：圧着

速さ10cm/sで移動している探査機が停止する間に受ける力積は、探査機の重量を500kgとすると、50N・sである。ここでは、簡単のため、これと同程度の力積の押し付けで天体表面上の試料を採取すると仮定する。押し付けに費やされる時間が1sとすれば、平均して50Nの力が押し付け力として与えられることになる。（時間が10sなら、力は5N。）実際に

は、粘着素材が天体表面に接触する際の速度が、天体表面に平行な成分を持つことは避けられない。このように、多少、「ずれ」ながら圧着するような状況でも、試料の回収性能が低下しないことが粘着性素材には求められる。

上記のような力学的な問題とは別に、天体表面の熱力学的状態、例えば、平衡温度、気圧（あるいは、真空度）が粘着性能に影響する可能性がある。平衡温度は、天体を黒体と仮定して計算することにより（計算は海外研究機関によりなされた）、太陽から 0.8AU にあるものは 36°C、1.5AU にあるものは -43°C と見積もることができる。一方、気圧は $10^{(-5)}$ Pa より小さい状況を想定している。

以上のような使用条件において、天体表面上に分布する砂、小石などの試料を相当量（100g 程度と想定）採取することが、この段階に置かれた粘着性素材に求められる性能の概略である。

段階 4：被衝撃

この段階では、地上への着地、あるいは、衝突の際に受ける衝撃で採取試料の分布が乱されたり、試料が破壊されたりすることがないかということが問題になる。衝撃の強さ自体は、どのような速度で、どのような状態の地上表面へ衝突するのか、あるいは、粘着素材がどのような容器に収納されているか、といったことが複雑にからみあって決まるため、現時点で理論的に見積もることは難しいと考えられる。しかし、ここで想定しているような状況下でも、粘着性素材は十分に採取試料の状態を保持できることが海外プロジェクトの実験結果により報告されていることは注目に値する。

段階 5：剥離

採取試料を粘着性素材から引き剥がす作業は、常温、常圧の実験室等で、人の手により行われることを想定する。この状況において粘着性素材へ求められる主な条件は、引き剥がされた試料に素材の残留物が付着しないことである。残留物の量は、引き剥がしにかかる時間と、引き剥がしの力の両方に依存することが経験的に予想されるので、ここでは、これらの値を見積もることとする。引き剥がす作業はピンセット等を用いて人の手で行うと考え、引き剥がし時間は、砂や小石、一辺につき、数秒程度、また、引き剥がしの力は、10g 程度のおもりを持ち上げるときに必要な力の大きさ（およそ 0.1N）程度と見積もってよいだろう。

3. 粘着の基礎

粘着性素材に対しては、応用的、基礎的側面の双方に渡って非常に広範な研究がなされており、膨大な実験結果と理論的研究の財産が蓄えられている。ここでは、それらの先行研究結果を踏まえ、粘着とはどのような性質を指し、その特性の発現にどのような因子が影響するのかという内容を概説する。なお、本節の内容は、主に、粘着剤全般について総括した、文献[1][2][3][4]に基づいている。以下で述べるような粘着のメカニズムが、実際に、第二節で説明した粘着性素材への要求仕様とどのように関係するかということが非常に重要な問題であるが、これは今後明らかにすべき課題とした。

3 A. 粘着三特性

市販されている粘着性素材の性能は、粘着三特性と呼ばれる、「タック」、「粘着力」、「保持力」で評価されることが多い。素材を開発している企業も、性能評価にこれらの値を用いることが一般的なようである。ここでは、この三特性について簡単に説明したい。

タック

タックは粘着性素材が速やかに被着体に付着する能力を評価する場合に用いられ、ボールタックテスト、プローブタックテストなどで測定する。

ボールタックテストは、傾斜した斜面に粘着性素材を置き、金属球などのボールを斜面上方から転がすことにより行われる。ボールの半径を変化させて測定を繰り返すと、ある半径以下のボールは全て素材上で静止するが、ある半径を超えるボールは素材上では静止しない、というような、ボール半径の臨界値があることが観察される。この臨界値をもってボールタックの測定値とすることが一般的に行われている。

一方、プローブタックテストは、円筒状の物体（金属等）の端面を水平に置いた粘着性素材に短時間押し付けたあと、速やかに引き剥がすことにより実行する。引き剥がしている間に測定される引張り力は時間的に変化するが、その間の引っ張り力の最大値、あるいは、引き剥がされるまでの引っ張りに費やした仕事量をもってプローブタックの測定値とすることが多い。このプローブタックの値は、一般に、押し付け時の速度、引き剥がし時の速度に依存して変化すると考えられる。

粘着力

粘着力は、剥離強度の評価に用いられ、金属などの試料に十分な時間、十分な圧力で圧着させたテープ上の粘着性素材を引き剥がすことで測定する。剥離はテープ状材料の一端をある角度方向に引っ張ることで進行させ、その剥離進行中の引っ張り力をもって粘着力の測定値とすることができる。よく用いられる引っ張り角度は、90度と180度である。このように測定される粘着力は、通常、引っ張り速度に依存して変化する。

保持力

保持力は、せん断方向に力が加えられて時の抵抗能力であり、例えば、垂直な壁と一枚の平板を粘着性素材をはさんで圧着させ、平板に垂直下向きの力を加えて測定する。一定の力を加えると平板はずれ始めるが、ある時間後のずれの距離をもって保持力の測定値とすることができる（ずれの距離が短ければ短いほど保持力がある）。

3 B. 粘着特性に影響する因子

粘着特性は、原理的には、微視的構成要素に働くメカニズムを用いて説明されるであろう。例えば、粘着力は、ファン・デル・ワールス力などの分子間力により発現する、という考え方がよく知られている。しかしながら、工業的応用や材料設計の立場からは、より巨視的なスケールのメカニズムに起因を求める場合がある。比較的巨視的スケールの物質の特性で、粘着特性に影響を与えるものとしては、粘弾性、ぬれ性、および、剥離過程の性質、などを挙げる事が出来る。ただし、これらの物性と3 A節で述べた（更に巨視的な力学的性質である）粘着三特性との関係が、一般にどのような定量的関係にあるかということは、非常に重要であるが、いまだ明確にされていない難しい問題であることをここで断っておく。このような状況にある原因の一つは、粘着三特性が、接着過程と剥離過程が合わさった、複雑な現象に基づく評価基準であるためであると考えられる。

粘弾性

粘着性素材は粘弾性を持つことが経験的に知られている。ここで、粘弾性とは、ダンパーの性質（粘性）とバネの性質（弾性）を合わせもつ物質材料の特性のことである。粘着における接着過程では粘性が低いことが必要になる。この段階では、粘着素材は印加された応力を吸収し、被着体の形状にあわせ速やかに、しかも、自由に変形することが期待される。一方、剥離過程では弾性率が高いことが重要になる。この段階では、粘着性素材は、引き剥がし応力に対して材料自体が凝集することによる高い抵抗力を示すことが期待される。このような、一見、相反する性質を持ち得ることが、粘弾性を有する材料の大きな特徴である。

上のような力学的性質と熱的性質を結ぶ重要な経験則として、粘弾性の温度依存性と速度依存性が比較的単純な関係式で相関することを主張する、温度-速度換算則（あるいは、温度-時間換算則）がある（この内容については、粘弾性を扱うレオロジーの標準的な解説書が参考になる）。この法則から、例えば、高温で軟らかく振舞い、低温で硬く振舞う物質は、高速変形に対しては硬く振舞い、低速変形に対しては軟らかく振舞う、という内容が導かれる。実際にこのような性質が多くの粘弾性を有する材料にあてはまることは、レオロジーの分野では、よく知られた経験的事実のようである。

粘着性素材の材料設計の分野においては、いわゆる、ダルキストの基準が、重要な指針となっているようである。これは、「測定周波数 1Hz の（動的）弾性率が 0.1MPa 以下でないと十分な粘着性は発現しない」という内容を主張するものである。端的に述べると、粘着性が発現するためにはゴムのように柔らかい必要があるということである。

ぬれ性

大きな粘着力を得るためには、できるだけ被着体表面との接触面積を増やす必要がある。このような粘着性素材と被着体とのなじみやすきを判断する基準として被着体表面のぬれ性があり、その一つの評価方法として知られているものに、接触角の測定がある。ここで、接触角とは、滑らかな表面に垂らした液滴と、その表面とが接触点でなす角のことを指し、接触角が大きいとき、表面のぬれ性が優れていると考えられる。一般に、この接触角が大きくなるのは液滴の表面張力が小さい場合である。（これは、表面張力が大きいと液滴はより丸くなるとうし、接触角が小さくなることから理解できる。）このことから、被着体表面との接着面積を増やすためには、粘着性素材の表面張力は小さいほうが望ましい、といえる。

剥離過程の性質

粘着は、接着と剥離を合わせた現象と考えることができる。剥離過程では、粘着性素材自体の凝集破壊と、粘着性素材が接触している被着体表面における接着破壊が複雑に絡み合って進行する。このとき観察される現象には、剥離初期のポイド（空隙）形成、剥離中後期の糸曳き、などがある。これらの構造の形成がどのように発展するかは、被着体表面の幾何学的形状にも依存する。

4. 材料設計のための指針

粘着性素材には高分子材料を選ぶことが多い。実際、製品化されている粘着剤は、高分子ゴム、高分子樹脂を組み合わせ（配合して）製造することが一般的なようである[1][2][3]。高分子は、単量体（モノマー）と呼ばれる基本単位が繰り返されて長い鎖のような構造を持っている。高分子材料の構成単位である高分子鎖のなすネットワークはきわめて複雑であり、その複雑性が材料自体に興味深い性質を与えているとされる。この節では、粘着性素材への応用において重要な役割を果たす、高分子材料の粘弾性について簡単に説明する。また、宇宙環境用の粘着素材として有望なシリコーンについては、その材料パラメータと粘弾性、粘着特性との関係の概略をまとめる。なお、これらの内容には、粘着性素材を開発している企業に対し直接質問して[10]得た知見も含まれている。

4 A. 高分子材料の粘弾性

（以下の内容のより詳しい説明については、例えば、文献[5] [6] を参照。）

ゴム状の高分子材料の温度を下げていくと、ある温度より低温では、ガラス状物質のような粘弾性的振舞いをする、という現象が観測されるという。このような臨界温度はガラス転移温度と呼ばれている。一方、同じゴム状材料の温度を上げ続けると、ついには粘性の小さい流動性のある状態へと移り変わることが観測されることがある。逆に、この液体状態にある高分子材料の温度を下げ続けると、ある温度より低温では、粘性が極端に増加し、流動性が失われる、というような境界温度が観測される。この温度は、それまで自由に熱運動していた高分子鎖同士が整列し、結晶質を形成し始める結晶化温度に相当すると考えられている。

実在の高分子材料が完全結晶になることは不可能であるとされる。したがって、ゴム状高分子材料は結晶質と非結晶質の混合体であるといえる。このような観点からは、ガラス転移温度は非結晶質部分の熱的揺らぎが凍結する温度として解釈される。一般に、高分子材料を基本成分とする粘着剤の使用可能温度は、ガラス転移温度と結晶化温度の間にある。これは、ガラス転移温度より低いと、素材が十分な軟らかさを保つことができない一方で、結晶化温度より高いと、素材が被着体試料を保持し続けることができないためである。

（参考として、図1には典型的な高分子材料の静的弾性率（あるいは、動的弾性率）の温度依存性（あるいは、温度-速度変換則から、速度依存性）の概略を図示した。）

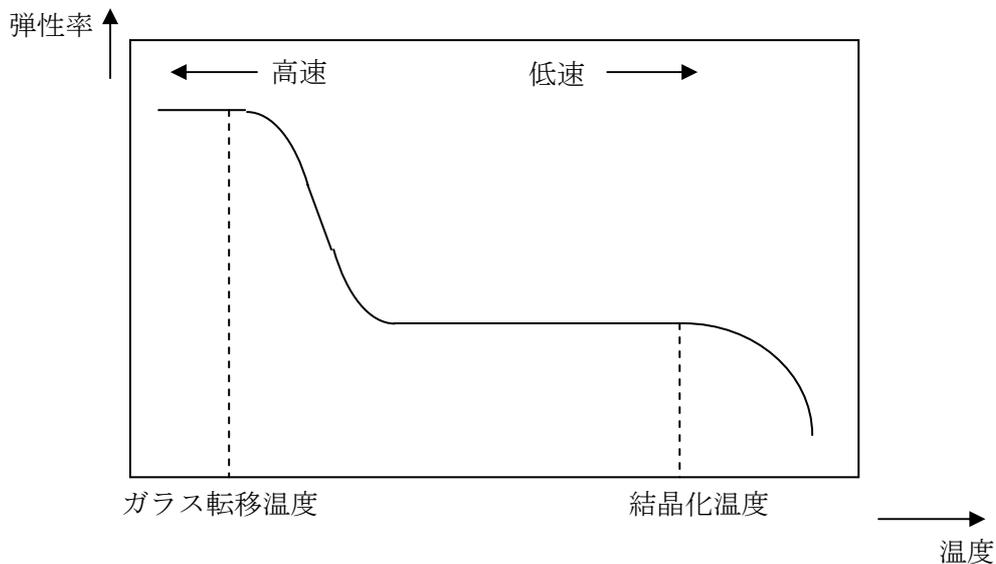


図1. 高分子材料の弾性率の温度依存性（速度依存性）の概略

補足. ガラス転移温度と「タック」の関係は比較的単純なようである(文献[6]の五章参照)。

4 B. 材料パラメータと粘弾性、あるいは、粘着特性（シリコーンの場合）

市販されている粘着性素材は、その構成高分子により、天然ゴム系、アクリル系、そして、シリコーン系などに分類することが出来る[1][2][3]。天然ゴム系は安価であるが、高温特性、耐紫外線特性が悪く、熱分解や酸化を受けやすいとされる。アクリル系は高温特性、対紫外線特性が良好とされるが、低温での粘着力が小さいことが欠点とされる。これらに比べシリコーン系は、低温特性に優れ、しかも、高温における熱分解や酸化に抵抗性を示すなど、使用温度範囲が広いことが最大の特徴であることなどから注目されているようである[7][8][9]。

第三節で説明したような宇宙環境での使用のためには、粘着性素材には、超高真空下でも安定して性能を発揮することが求められる。このような観点から考えると、真空装置内の潤滑剤としての真空グリースを粘着性素材の代替とすることは自然である。予備的に行った調査では、市販されている真空グリースは、その主成分にシリコーンを含むものが多くあることがわかった。これは、シリコーン系の粘着性素材が、ある程度の耐真空性を有し、本報告書で想定している宇宙環境中でも十分その性能を発揮することを示唆する注目すべき事実である。

以下では、特にシリコーン系の粘着性素材について、その特徴（長所と短所）、そして欲

しい粘着特性を得るためには、どのような材料パラメータを動かせばよいかという内容を、文献を調査したり、企業に直接質問するなどして得た結果について報告する。

シリコーン系粘着性素材の特徴

高分子鎖は、その鎖が伸びる方向に沿った主鎖と、主鎖から横の方向に伸びる側鎖から構成される。シリコーンは主鎖をシロキサン結合(Si-O)とする高分子鎖を含む材料の総称であり、次のような一般的特徴があるとされる：

[長所] 耐寒性に優れている。耐熱分解性に優れている。

耐紫外線特性・耐放射線特性に優れている。

表面張力が小さい。

[短所] 接着強度にやや欠ける。

酸・アルカリと化学反応する（真空中では反応が激しくなる傾向あり）。

耐寒性に優れているのは、シリコーンのガラス転移温度が低いことの帰結であり、熱分解に強いのはシロキサン結合の結合エネルギーが（その他の種類の結合に比べ）比較的高いためであるとされる。これらの内容は、シリコーン系粘着性素材の使用可能温度の範囲が広い（-60℃から 200℃まで）ことを説明するものである。シリコーンが紫外線や放射線に強いという内容は、一般的に認識されているようであるが、宇宙環境での使用を念頭に、より詳しく調査する必要がある。その他、小さな表面張力と、低い接着強度は、構成分子に働く分子間力が小さいためであり、また、耐酸特性・耐アルカリ特性が優れていない理由は、シロキサン結合がイオン結合的な性質を持つためと解釈されている。

シリコーン系粘着性素材の材料パラメータ

シリコーン系粘着性素材は、主に、シリコーンゴムとシリコーン樹脂（レジン）からなるシリコーン組成物である。材料開発の現場では、構成しているゴムとレジンの成分比を変化させることにより、粘弾性や粘着特性を制御するということが一般的に行われているようである。（例えば、ゴム／レジン比を動かしガラス転移温度を変化させ粘弾性を制御するということも可能なようである。）以下の図 2 には、参考として、ゴム／レジン比と粘着三特性との関係の概念図を示した。

粘着特性

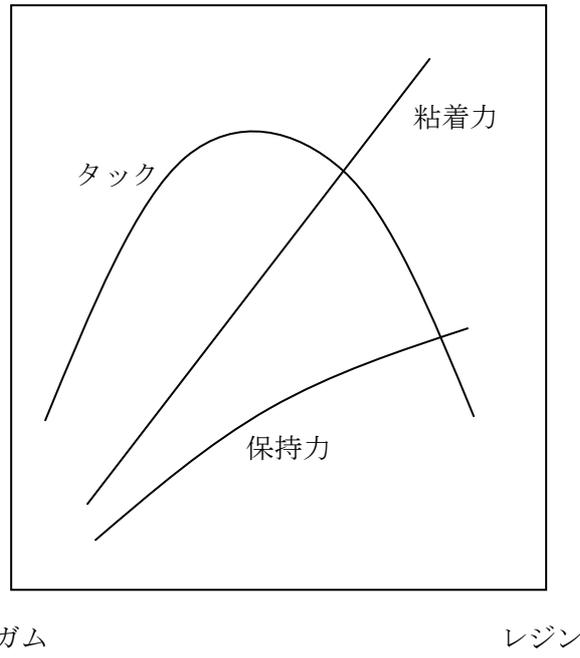


図 2. ゴム／レジン比と粘着特性との関係の概念図

5. まとめと今後の課題

小天体サンプルリターン計画では、粘着性素材を天体表面に押し付けることで表層試料を採取する「とりもち」の方法が検討されている。その実現のためには、打ち上げ数年後の試料採取まで、十分な粘着性を維持できる素材の選定が必要である。具体的に素材を選定するためには、まず、素材に要求される仕様を割り出し、その仕様を実現するためのメカニズムを明確にする必要があると考えられる。本文書では、このアプローチに基づく調査結果を報告した。

第二節では、探査機打ち上げから地上での試料回収までの間に起こりうる事象を順序づけ、粘着性素材への要求仕様を時系列的に割り出すことを試みた。今回は、そのような事象のなかでも特に、天体表面での圧着、地表への着地、実験室等での試料回収、という項目に着目し、これら各段階でどのような性能が素材に求められるか、という内容の概略を示した。

第三節では、粘着の科学として一般的に認知されている内容を解説した。具体的には、「タック」「粘着力」「保持力」という粘着三特性と、そのような粘着特性に影響を与える因子として、「粘弾性」「ぬれ性」「剥離過程の性質」について現在まで行われてきた研究により明らかにされている部分をまとめた。また、そのような影響因子と粘着三特性との間の定量的相関関係を明らかにすることは、先駆的な問題であることも指摘した。

粘着性素材には、高分子材料を選ぶことが多い。第四節では、どのような材料パラメータを変化させれば、高分子材料からなる粘着性素材の特性を制御できるかという問題について、現在知られている内容についてまとめた。特に、シリコーン系粘着性素材についての内容には、これを開発している国内企業から得た[10]知見も含めた。

今回明らかに出来なかった内容、あるいは、今後取り組むべき課題を以下に列記し、報告書を結ぶ。

1. 機械的性能についての要求仕様と粘着三特性との関係を明確にする

今回の調査では、(第二節で考えたような) 機械的性能についての要求仕様が、「タック」「粘着力」「保持力」とどのように関わり合うのか明らかにされなかった。本課題の内容は、先行研究などを基にした調査で、このような隔たりをできるだけ減らすことである。これが実現できれば、粘着性素材の選定作業がよりスムーズに行えるようになること期待できる。また、(例えば、粉体で覆われた小石でも十分な量を採取できる

能力を有すること、など) 要求仕様自体をより詳しいものにするこも、本課題の内容にふくまれる。

2. 粘着三特性とこれに影響を及ぼす因子との間の定量的関係を明らかにする

今回は、粘着三特性に影響を及ぼす因子として「粘弾性」「ぬれ性」「剥離過程の性質」に注目したが、これらと粘着三特性との間にどのような定量的関係があるのか、という内容は明らかにされなかった。本課題は、そのような明確化を先行研究などを調べて行うことである。また、他にも重要な影響因子があれば、これを抽出することも本課題の内容に含まれる。

3. 粘着三特性 (あるいはこれに影響を与える因子) と材料パラメータとの関係を明確にする

今回行った企業との面談で、粘着性素材の基本とする高分子材料を決めてしまうと、動かさる材料パラメータはそれほど多くはないことがわかった。本課題の内容は、そのような材料パラメータと粘着三特性、あるいは、課題2で述べたような諸特性との定量的関係を先行研究などを調べ明らかにすることである。

4. 宇宙環境における高分子材料の劣化について調査する

長期間、宇宙環境に曝されると、紫外線、宇宙線、そして、熱サイクルにより高分子物性が変化し、粘着性能が低下する可能性がある。本課題の内容は、どのような仕組みで高分子材料の劣化が進行し、その劣化が課題2で述べたような諸特性にどのような影響を与えるか、という内容を文献調査などにより明らかにすることである。また、どのような処置を施せば宇宙環境から粘着性素材を守れるか、あるいは、どのような条件が揃えば宇宙空間でも数年間は粘着性を維持できるか、といった問題を考察することも本課題の内容に含まれる。

5. 粘着性素材に付着した天体表層試料を効率的に剥離する方法の調査

今回は、粘着性素材から試料を引き剥がす作業は、ピンセットなどを用いて行われることを想定したが、より効率的な試料回収方法があるかもしれない。本課題の内容は、そのような方法を先行研究などから調べることである。また、どのような条件が満たされれば汚染されていない状態の試料を入手できるか、という内容も動じに明らかにすることも本課題の目標である。

6. 素材選定

素材選定は、それまで行った調査結果を総合的に判断して行う。この段階での最終目標は、どのような装置と組み合わせて使用すれば試料採取量が最大化するか、といった、試料採取装置の設計に対する指針を与えることである。

参考文献

1. 日本接着学会編, 接着ハンドブック, 日刊工業新聞社(1996).
2. 山口章三郎監修, 接着・粘着の辞典, 朝倉書店(1986).
3. 福沢敬司監修, 粘着製品の開発技術, シーエムシー出版(2003).
4. B.Lestriez, et.al., Probe tack tests as a characterization tool in pressure sensitive adhesives, Proceedings of the PSTC Technical Seminar TECH XXIV, Orlando, USA, 2-4 May 2001. pdf.; C.Creton and P.Fabre, Tack, URL:<http://www.espci.fr/usr/creton/publications/P34.pdf>.
5. M.T.Shaw, et.al., Introduction to Polymer Viscoelasticity, Wiley-Interscience Published (2005) .
6. 高分子学会編, 基礎高分子科学, 東京化学同人(2006).
7. 牧野成昭, シリコーン粘着剤とその応用, 日本接着学会誌 Vol.33 No.4(1997) p.17.
8. 新見英雄, シリコーン粘着剤, 日本接着学会誌 Vol.19 No.9(1983) p.37.
9. Shaow B.Lin, et.al., Recent advances in silicone pressure-sensitive adhesives, Journal of Adhesion Science Technology Vol.21 No.7(2007) p.605.
10. 粘着性素材の材料開発について知見を有する国内企業との面談