粘着テープの基礎と物性

4. 粘着剤はく離挙動のモルフォロジー 2

浦 濱 圭 彬*

Fundamentals and Mechanical Properties of PSA Tapes

4. Morphological Analysis at Peeling PSA Tapes - Part 2

Yoshiaki URAHAMA (Project Researcher, Yamagata University, Venture Business Laboratory)

The unknown factors governing interfacial separation in cross-linked polymer adhesives at low pulling rates as demonstrated by their stringiness phenomenon are investigated.

Cohesive failure and adhesive/substrate interfacial separation of uncross-linked polymer adhesives have been adequately explained. However, in lightly cross-linked polymer adhesives, where cohesive failure cannot occur because there is no viscous flow, there are two regions of interfacial separation at low rate and this phenomena cannot be readily explained by present viscoelastic theories.

Investigation of the stringiness phenomenon of peeling pressure-sensitive adhesive tapes at constant loads shows that two peeling speeds exist for any peeling load up to the vicinity of 200g/25mm. Also it is clear that stringiness structure differs greatly at each peeling speed. The stringiness phenomenon of each of these two regions is analyzed using Miyagi's observation apparatus. These two measurements are then reversed and a comparison shows that the two peeling speeds correspond to each steady peeling region.

This field of investigation, when added to the present viscoelastic property studies should lead to a new peeling adhesive theory, which in turn will lead to the development of new high peel force pressure-sensitive adhesives.

Key Words : Pressure sensitive adhesive, Stringiness phenomena, Stick-slip, Peel, Honeycomb structure, Sawtooth shape structure

4.4 接着力のはく離速度依存性

4.4.1 接着力速度スペクトル すでに述べたように、粘着テープの特性が粘着剤バルクの物性に大きく依存することから、はく離接着力の速度スペクトル(速度依存性)が数多く研究され、その挙動解析が粘弾性物性の時間依存性より試みられている²⁰⁻²⁴⁾。

図4-10は未架橋ブチルアクリレート系粘着剤のはく離接着力の速度スペクトルである。また図4-11は未架橋および架橋アクリル系粘着剤の低はく離速度ではく離接着力である。図4-10に示すように未架橋粘着剤のはく離接着力の速度スペクトルは、A, B, C, 3つの定常はく離領域と、それぞれの領域の間でのA-B, B-Cという2つのStick-slipはく離領域にと、はく離モードは5つの領域に明確にわけられる。この現象は、はく離速度の変化もしくは測定の時間領域の変化につれて粘着剤の粘弾性物性が変化することにより、説明されている^{25,26)}。

図4-12は図4-10を模式的に描いたものである。A領

域では、粘着剤の凝集力は弱く界面接着力のほうが大きいために、はく離は粘着剤バルク内部で起こり凝集破壊となっている。また、はく離接着力は強い引張り速度依存性を示している。これは、粘着剤の粘弾性物性や破断強度が大きな時間依存性を示すため、引張り速度がはく離接着力に大きく影響するのである。B領域では、はく離接着力の速度依存性はかなり減少している。このはく離速度が大きい(短時間領域の)範囲では、粘着剤の弾性率が大きくなり、粘着剤の凝集力が界面接着力に勝ち、はく離が起こる位置は粘着剤と被着体との界面となる。はく離接着力は緩やか

*山形大学大学院プロジェクト研究員、工博。
(自宅〒546-0031 大阪市東住吉区田辺3-4-31)昭和44年、大阪大学基礎工学部化学工学科卒業。同年、日東電工㈱入社。平成14年、退職。専門は、粘着テープの物性評価。日本粘着テープ工業会技術顧問。

図 4-10 はく離接着力の速度スペクトル

図 4-11 低はく離速度ではく離接着力

な速度依存性があることが分かる。これが粘着テープをはく離するときに普通に観察される破壊形式である。A-B間のStick-slipはく離は狭いはく離速度範囲で起こり、粘着剤の凝集破壊から粘着剤と被着体との界面はく離への移行段階であり、はく離は粘着剤と被着体との界面で起こるが、被着体への糊残りがわずかに発生する。

また架橋粘着剤では低速で凝集破壊領域は存在せず粘着剤/被着体間の界面破壊のB領域のみであるとされてきた。たしかにA領域およびA-B領域での相違を除くと、未架橋と架橋した粘着剤の、基準温度に換算した接着力のはく離速度依存性は非常に似ている。

4.4.2 低速度領域のはく離挙動 しかしながら、図4-13に示すように、包装用紙粘着テープに用いられている架橋天然ゴム系粘着剤では低速度領域で粘着剤と被着体との間の定常界面はく離領域が2つと、その2つの領域の間での1つのStick-slipはく離領域が存在しており、またそれぞれの定常界面はく離領域ではく離力が引張り速度依存性を示している。同一組成の未架橋粘着剤では 3×10^{-1} mm/min 以下のはく離速度では凝集破壊が起こる速度領域(AubreyのA領域、以下同様)であり、はく離速度が大きくなると凝集破壊と界面破壊が混在する遷移領域となり、更に大きくなると粘着剤/被着体間での界面はく離

図 4-12 接着力速度スペクトルの概念図

図 4-13 天然ゴム系粘着剤の定速はく離

が起こる速度領域(B領域)となっている。これはGent²⁰⁻²²⁾やAubrey^{23,24)}の測定結果と一致している。

一方、架橋粘着剤では粘着剤が架橋されているので非常に遅いはく離速度領域でも凝集破壊が起こらず粘着剤/被着体間の定常界面はく離となっており、またはく離速度とともにはく離力は増加している。これは旧来の知見と一致しているようである。しかしはく離挙動を詳細に観察すると、 10^{-1} mm/min付近でStick-slip現象が起っており遷移現象の速度領域が存在している。更にはく離速度が大きくなると2回目の粘着剤/被着体間の定常界面はく離が起こる速度領域となる。

このように架橋粘着剤においても2つの粘着剤/被着体間での定常界面はく離をおこす速度領域が存在することが明らかとなった。接着力の速度依存性を見掛上1つのマスター・カーブで表されるように見えても、低はく離速度域で粘着剤/被着体間の定常界面はく離が起こる速度領域が2つと、その間のStick-slip現象が起こる遷移現象の速度領域とが存在しているのである。

このことは粘弾性物性に基づく今までのはく離理論からは説明できない。すなわち粘着剤/被着体間の定常界面はく離速度領域ではく離力が粘着剤の弾性率の変化のみによるものであれば、2つの定常界面はく離速度領域に分かれずはく離速度とともに単調に増加するはずである²⁵⁾。

図4-14 天然ゴム系粘着剤の定荷重はく離

図4-15 定速はく離と定荷重はく離の比較

しかも図4-13を詳細に見ると約1 N/25mmのはく離接着力を示すはく離速度が 10^{-2} mm/minと3 mm/minの2つ存在している。あたかも二次方程式のように解が2つ存在するのである。この現象を解明するために次に定荷重はく離の測定を行った。

余談だが、なぜこのStick-slip現象が見逃されてきたのか？

これには研究体制、とくにリサーチャーとワーカーの問題が大きいと思う。はく離接着力は一般に25mm幅の粘着テープを長さ方向に約50mmはく離して5点測定し、その平均値を採用している。このためワーカーの接着力測定結果のみをプロットすると図4-11の架橋粘着剤のような滑らかな曲線となってしまい、リサーチャーはStick-slip現象を見逃してしまう。筆者が粘着テープの研究を始めたとき当時の部長から、「はく離接着力は他人に測定さすな。自分で測定しなさい。はく離試験中の粘着テープの挙動やチャートに記録された形、はく離後の被着体表面の汚染など得られる情報量が非常に多い試験法である。」と注意されたことがある。このことを実践した結果Stick-slip現象が見つかったのだと思う。

(a) 未架橋粘着剤 (A領域)

(b) 未架橋粘着剤 (B領域)

(c) 架橋粘着剤 (A領域)

(d) 架橋粘着剤 (B領域)

写真4-7 天然ゴム系粘着剤の糸曳き

4.4.3 定荷重はく離との比較 図4-14は未架橋および架橋粘着剤の定荷重はく離の測定結果である。このように0.5 N/25mmから3 N/25mmのはく離荷重の範囲では未架橋・架橋の2種類の粘着テープとも、1つのはく離荷重に対し2つのはく離速度が存在している。

図4-14を反転して、図4-13に重ね合わせた結果を図4-15に示した。それぞれの粘着テープの2つのはく離速度は図4-13のA領域およびB領域に対応していることがわかる。また、はく離形態も、未架橋粘着剤のA領域では凝集破壊、B領域では粘着剤/被着体間の定常界面はく離であり、また架橋粘着剤の場合A領域およびB領域ともに粘着剤/被着体間の定常界面はく離である。これらは定速はく離試験での測定結果と一致している。また当然のことではあるが図4-13のStick-slip領域は、定荷重はく離試験では現れなかった。そしてその領域に相当するところは、図4-14より明らかなように、はく離速度が存在していない。それぞれのはく離形態の観察結果を次に示す。

4.4.4 糸曳き形態 はく離荷重1 N/25mmでの各領域の糸曳き形態を写真4-7に示した。(a)と(b)は未架橋粘着剤の(c)と(d)は架橋粘着剤の糸曳き形態である。

写真4-7-aの未架橋粘着剤のA領域(凝集破壊)では非常に長く伸びた等間隔の規則的な鋸歯状の糸曳きとなっており、しかもこの糸曳き部分で粘着剤が被着体を完全に濡らしている。また、写真4-7-bのB領域(界面はく離)の糸曳き形態は規則的な凹凸をもつ単純な鋸歯状で、この鋸歯の付け根付近に小さな蹼(みずかき)がみられる。

また写真4-7-cの架橋粘着剤のA領域の糸曳き形態と、写真4-7-dのB領域の糸曳き形態を比較すると、A・B領域ともに粘着剤/被着体間の定常界面はく離であ

(a) A領域の糸曳き模式図

(b) B領域の糸曳き模式図

図4-16 各領域の糸曳き形態

るにもかかわらず、糸曳き形態は全く異なっていることがわかる。すなわち、A領域では“単純な鋸歯状糸曳き”であり、B領域での糸曳き形態は“はく離部前縁に達する蹼を有する鋸歯状糸曳き”である。

写真4-7-dは未架橋粘着剤での写真4-7-bと同じ糸曳き形態であり、未架橋粘着剤のB領域と架橋粘着剤のB領域の界面ははく離は同じ挙動であると考えられる。それに対し写真4-7(c)のA領域は、写真4-7-dのB領域とも、未架橋粘着剤のA領域の写真4-7-aとも全く異なった糸曳き形態である。この糸曳き形態は、写真4-7-aの未架橋粘着剤のA領域での凝集破壊による糸曳き形態が、架橋により凝集力が大きくなったため破壊形態が界面はく離へと移行し、その結果生じたものである。またこの糸曳き形態でははく離部前縁に小突起が数多く分岐し応力が分散している。

このように低はく離速度域で粘着剤/被着体間の定常界面はく離が起こる速度領域が2つ存在すること、言い換えると1つのはく離荷重に対し2つのはく離速度が存在していることが明らかとなり、またその理由はそれぞれの速度領域に対応する全く異なる2つの糸曳き形態の存在に因ることが明らかとなった。それぞれの領域の糸曳きの模式図を図4-16に示した。

架橋粘着剤のA領域の糸曳き形態は、応力が集中している小突起がはく離部前縁に数多く分岐し、このため応力の分散によりはく離速度が遅くなりB領域と1桁以上のはく離速度の差となっている。

4.5 はく離後の粘着剤表面

4.5.1 糸曳き形態による粘着剤表面の変化 粘着剤は高粘度の粘弾性体であり、はく離過程で種々の糸曳き形態に変形した粘着剤層が、はく離後直ちに貼付前の滑らかな粘着剤表面に戻るとは考えられない。むしろはく離直後の粘着剤表面には種々の糸曳き挙動の影響が残っていると考えられる。はく離後の粘着剤表面の観察により、はく離過程で直接顕微鏡観察が出来ない高速はく離での糸曳き挙動の解明が可能となる。そこでこの天然ゴム系粘着剤のはく離直後の粘着剤層の形状観察を行った。

写真4-8ははく離荷重0.6N/25mmでの糸曳き形態でA領域のはく離をしている。

写真4-8 定荷重はく離での糸曳き形態

写真4-9 はく離後の粘着剤表面

この条件ではく離した直後の粘着剤表面を写真4-9に示した。これははく離進行中に高速で引剥がした直後の粘着剤表面である。粘着剤層に溝のような筋が等間隔に並んでできている。そしてこの筋の間隔は写真4-8のピッチの間隔とほぼ同じである。また写真の左側には、溝に繋がった楕円形が見える。この部分には、薄い粘着剤の膜と見られる影が撮影されておりそれが溝の上部を覆っている。したがって、この筋は単なる溝ではなく中空体であり、はく離後粘着剤層内部にトンネルが出来ていることがわかる。楕円形の部分は粘着剤層中にできたトンネルの開口部であり写真4-8の糸曳き部分に繋がっていると推測される。このようにA領域のはく離では、はく離後の粘着剤層内部に多数のトンネルが出来ており、しかもトンネルの間隔は、鋸歯状糸曳きの歯の間隔と一致している。したがって、糸曳きによりできた図4-16-aの粘着剤の壁およびはく離部前縁の蹼が、はく離後そのまま粘着剤層表面にもどりトンネル状になったと考えられる。この蹼と粘着剤層内部のトンネルとは互いに繋がっているのである。

またはく離荷重2 N/25mmでB領域の状態ではく離したときの、はく離直後の光学顕微鏡による肉眼観察では粘着剤表面に薄い平行な陰影の筋が認められるが、写真上では明確にできなかった。このようにB領域の糸曳き形態では、はく離直後の粘着剤表面はA領域の糸曳きのはく離直後に比べ滑らかである。

4.5.2 定速はく離後の粘着剤表面 以上のようにはく離後の粘着剤表面を観察することにより、A領域のはく離かB領域のはく離かが判別できることが明らかとなった。そこで、はく離速度を変化させはく離後の粘着剤表面の観察を行った。写真4-10(a)~(c)にStick-slip領域のはく離後の粘着剤表面を示した。

(a) はく離速度 0.1mm/min

(b) はく離速度 0.3mm/min

(c) はく離速度 0.5mm/min

写真 4-10 各はく離速度での粘着剤表面

これらの写真では、粘着剤層内部にトンネルができてい
る部分と無変化の部分とがはく離の進行方向に規則的に交
互に現れている。このことから、A領域の糸曳き形態とB
領域の糸曳き形態とが規則的に交互に現れていることがわ
かる。しかもはく離速度が速くなるほど、A領域のはく離
形態の特徴である粘着剤層内部のトンネルが短くなり、B
領域のはく離形態が多くなっている。そしてはく離速度が
0.7mm/minになると粘着剤層内部のトンネルが現れず、B
領域のはく離形態のみとなった。これは接着力の測定結果
と一致している。

Stick-slip 領域の接着力の変動の例を図4-17に示した。
これは上限と下限が限定された最大値と最小値が規則的に
交互に現れる典型的なStick-slip現象であり、この繰返し
の間隔は0.91mmであった。

以上の結果よりStick-slip現象というのは、A領域のは
く離形態とB領域のはく離形態とが規則的に交互に現れる
現象であることが明らかとなった。そしてはく離接着力が
最大値と最小値を規則的に上下することは、糸曳き形態に
よる接着力の差より説明できる。

4.6 速度スペクトルの役割

このように、接着力の速度スペクトルのマスターカーブ
は3本の曲線からなっていることが明らかとなった。そし
てそれらは、図4-18に示すように、それぞれ“使われて
いるとき”、“性能を評価するとき”、“使うとき”の速度領
域となっている。粘着テープが接着剤としての機能を発揮
して“使われているとき”（接着している時）には、長時間
にわたりはく離に抵抗している。非常に遅いはく離速度で
ある(10^{-3} mm/minでも1日に数mmはく離していること
になる)。粘着テープを巻戻して“使うとき”には、その
はく離速度は工業用や包装用の機器では100m/min以上に

なり、また家庭で使うときなど人手で解きほぐす場合
でも数10m/minになる。このため、図のように“使
うとき”はStick-slip領域になることが多く、ビビリ
音による騒音や巻戻し力の規則的な変動によるテンシ
ョンコントロールの困難さ等種々の問題が生じてい
る。オムツ用の粘着テープなど再圧着タイプの粘着テ
ープでははく離後の糊面の荒れによる、再圧着時の接
着力の低下が問題となる。曲面からの浮きやダンボー
ル箱の蓋の跳ね上がり等の長時間領域の実用特性は1
日で数mmの浮き(はく離)を問題としている。すなわ
ち 10^{-2} mm/min程度以下の速度領域であり、図の領
域Aでの挙動が問題となるのである。それに対し今
までの測定は超低速はく離と言ってもせいぜい
 10^0 mm/minであり領域Bのみの測定であった。言い
換えると現在の粘着テープ評価法は、実際の使用上の
特性とは異なる曲線上の特性を測定していることにな
る。このことが接着力と実用特性とが完全には一致し
ない原因と思われる。

4.7 おわりに

はく離挙動の観察により基材形状が多孔質であるか非多
孔質であるかの違いが、粘着剤の糸曳き形態に及ぼす影響
について検討を行った。遅いはく離速度領域での観察の結
果、多孔質基材の粘着テープの糸曳き形態は蜂の巣状に、
また非多孔質基材では鋸歯状にと、基材形状により糸曳き
形態が大きく2分されることが明らかとなった。

そして、アクリル系モデル粘着テープのはく離挙動形態

図 4-17 定速はく離試験のチャート

図 4-18 粘着テープはく離挙動の速度依存性

観察を基に、定荷重はく離挙動が、はく離速度により次の2つの領域に分けられることを明らかにした。

(A)はく離速度が充分遅くはく離荷重と粘着テープの変形による応力分散とが釣り合っている平衡状態の領域

(B)はく離荷重が充分粘着剤中に応力分散する前にはく離している非平衡な状態の領域

このように2つの組み合わせからなるはく離挙動にたいし、今までの測定は超低速はく離といってもせいぜい1 mm/min程度であり、(B)領域のみの測定であった。それに対し実際の使用では、数ヶ月ないし数年にわたるので、(A)の領域が実用上問題となるのである。言い換えると現在の粘着テープ評価法は、実際の使用上の特性とは異なる曲線上の特性の測定を行っていることになり、今後早急に(A)領域の評価法を確立しなければならない。

また、粘着剤糸曳き挙動の観察およびはく離後の粘着剤表面の観察により、現在の粘弾性物性に基づく接着理論・はく離理論からは解析することができなかった、Stick-slip現象を解明することができた。Stick-slip現象というのは、A領域のはく離形態とB領域のはく離形態とが規則的

に交互に現れる現象であることが明らかとなった。そしてはく離速度が速くなるほど、A領域のはく離形態の特徴である粘着剤のトンネルが短くなり、B領域のはく離形態が多くなっており、B領域へと連続的に移行しているのである。

Stick-slip現象の特徴となっているはく離接着力が、上限と下限が限定された、最大値と最小値を規則的に上下することも、糸曳き形態による接着力の差によって説明できるのである。

参 考 文 献

- 20) Gent, A.N., Petrich R.P.: *Proc. Roy.Soc.*, **A.310**, 433 (1969)
- 21) Gent, A.N.: *J. Polym. Sci.*, **A-2**, 9, 283 (1971)
- 22) Gent, A.N.: *J. Polym. Sci.*, **A-2**, 9, 659 (1971)
- 23) Aubrey, D.W., Welding G.N., Wong T.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **13**, 2193 (1969)
- 24) Aubrey, D.W., Sherriff M.: *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **18**, 2597 (1980)
- 25) Aubrey, D.W.: in "Adhesion-3" (K.W.Allen Ed.), Applied Science Publishers, London, Chap.12, 191 (1977)
- 26) Aubrey, D.W.: in "Adhesion-8" (K.W.Allen Ed.), Applied Science Publishers, London, Chap.2, 19 (1984)

*

*

*

*

*

本会発行出版物ご案内

ゴ ム 工 業 便 覧

(第四版)

B 5 版 1350 頁

(1994.1 発行)

定 価 36,750 円 (税込)

会員価格 33,075 円 (税込)

送 料 (当方負担)

〔 ゴムの物性から製造、加工、製品、測定、分析に至るまでを、現在第一線で活躍中の斯界の権威者150余名の執筆陣により、最も新しいゴムの科学・技術を提供いたします。 〕

* お申込の場合は、必要事項(送付先住所、勤務先、氏名、電話番号など)をご記入のうえ、FAXして下さい。

社団法人 日本ゴム協会 図書係あて

FAX 03 (3401) 4143