粘着剤のレオロジー*

鎌形一夫** 遠山三夫***

The Rheological Properties of Pressure Sensitive Adhesives

by

Kazuo KAMAGATA and Mitsuo TOYAMA

(Development Department, Nichiban Co., Ltd., Tokyo)

Hereunder is reported the study made of the rheological properties of pressure-sensitive adhesives by measurement of viscosity, Young's modulus, compliance and relaxation modulus, and the discussion made of the relationship between the rheological properties and the tackiness.

The adhesive systems are blends of masticated natural rubber and the pentaerythritol ester of partially hydrogenated rosin.

It is known from observations with an electron microscope and measurements of mechanical loss that the compositions containing no less than 40wt-% resin are homogeneous mixtures, and when the resin concentration exceeds 40 wt-%, the phase separation occurs and the disperse phase is resin containing a small amount of rubber.

The tackiness measured with probe tack tester for a short contact time (0.2 sec) takes the maximum value at the 60 wt-% resin concentration and for a longer contact time (2-20 sec) takes the maximum value at the 70 wt-%.

While the viscosity and Young's modulus, measured at 20°C, takes the minimum value at the 70 wt-% resin concentration, the instantaneous compliance takes the maximum value at the 60 wt-% and the steady-state compliance takes the maximum value at the 70 wt-%.

When the wettability of adhesive to the adherent therefore reaches the maximum, the maximum in the tackiness is obtained.

The relationship between the tackiness and relaxation spectrum was also made the subject of our discussion.

(Received Jan. 29, 1972)

1 緒 言

粘着剤のレオロジー的研究は主にテープ状試料のはく離¹⁾によってなされてきた。はく離²⁾に関しては、Gardon³⁾, Kaelble⁴⁾, 畑⁵⁾, 野中⁶⁾, 福沢⁷⁾等の研究があり、マックスウェル、フォークトあるいは3要素模型を用いて理論式も導かれており、実験値とかなりよく一致することが報告されている。しかし、粘着剤はレオロジー的には粘弾性液体であり、被着体との接触時間により、粘着力は異なる。接着され、破壊するまでの過程を結合過程と破壊過程にわけて考えるならば、粘着剤のはく離に関する研究は主に破壊過程を、レオロジー的に取り扱ったものである。この場合には、完全に接着されていることが前提条件となっている。わずかな圧力と時間で接着することを使命とする粘着剤の場合には、破壊過程だけでなく、結合過程および粘着剤自体のレオロジー的考察が必要である。

粘着剤の粘弾性と粘着力との関係については、Kaelble⁶⁾, Dahlquist⁷⁾の実験がある。

著者らは、一つの典型的な粘着剤として、素練した天然ゴムと水添ロジンのペンタエリスリトールエステルの混合物を試料として、クリープ、応力緩和、動的損失などを測定し、粘着力との関係を検討した結果について述べる。

2 試料および測定方法

2・1 試料

エラストマーとしての素練した天然ゴム ($\bar{M}_0 = 5.72 \times 10^5$) と粘着付与剤樹脂としての部分水添ロジンのペンタエリスリトールエステル ($\bar{M}_n = 900$, 軟化点 96°C) を種々の割合で *n*-ヘキサンに溶解し、充分かく拌して混合した。粘着力、クリープコンプライアンス測定用試料はプライマー処理を施したポリエステルフィルム(ルミラー #25) に天然ゴム、樹脂混合溶液を塗布し、*n*-ヘキサンを除去して粘着剤の厚みが 0.05 ± 0.005 mm になるように作製した。プライマー処理は粘着剤⁸⁾ ($\gamma_c = 30-37$ dyne/cm) とポリエステルフィルム ($\gamma_c =$

* 原稿受理 昭和47年1月29日

** ニチバン(株)開発部 東京都練馬区貫井

*** 正会員 ニチバン(株)開発部 東京都練馬区貫井

42-43 dyne/cm⁹⁾の両方に親和性を有し、かつ凝集力の高い物質の溶液を塗布することにより行なった。プライマー処理したポリエステルフィルムから粘着剤が被着材の方へ移行しないことを確認してから使用に供した。

溶剤は粘着剤塗布面をヘアードライヤーで熱風を送り、乾燥して除去した。さらに、約1週間、減圧乾燥して残りの溶剤を除去した。応力緩和、引張試験用試料は混合溶液をシリコン処理したガラス板に流し、*n*-ヘキサンを除去した後、熱プレスで厚みが0.8mmになるように作製した。粘度測定用試料はガラス板上で*n*-ヘキサンを除去したのみのものを用いた。動的損失測定用試料は混合溶液をロ紙にしみ込ませ、*n*-ヘキサンを除去したのものを用いた。

2・2 測定方法

粘着力の測定はすでに報告したFig. 1に示すプローブタックテスターを用いて20°Cで行なった。クリープコンプライアンスの測定はFig. 2に示す装置で行なった。固定したベークライト板に試料を貼りつけ、その上に接触端子をシアノアクリレート接着剤ではりつけた試料の下端に分銅を釣下げ、変位を与え、その変位をストレングージで検出し、増幅して記録した。応力緩和実験は-20°C～+60°Cに調整された恒温槽中で一定ひずみを印加し、応力をストレングージで検出し、増幅して記録した¹¹⁾。粘度は高化式フローテスターを用いて求め、引張試験はインストロンタイプの引張試験機(TOM 30型)で行なった。測定温度は20°C、引張

B: backing, A: adhesive, W: weight, P: probe, C: carrier, I: insulation, E: electrical contacts, CC: probe holder, G: gauge, D: dashpot, L: lead screw, CL: clutches, T: transmission, M: motor, TC: time and controls

Fig. 1. Schematic diagram of probe tack tester.

Fig. 2. Schematic diagram of assembly measuring shear creep.

速度は0.5 cm/minで行なった。

3 結果および考察

天然ゴムと水添ロジンのペンタエリスリトールエステル混合物についてはすでに報告したように、樹脂量が40 wt-%までは均一混合であり、60 wt-%になると樹脂を多く含む相が出現することが電子顕微鏡観察より明らかとなった。これはFig. 3に示した動的損失の結果からも明らかである。樹脂量が60 wt-%となると-42°Cのピークの他に、-30°Cにショルダーがあらわれる。この相の状態をモデル的に示したのがFig. 4である。Fig. 1のプローブタックテスターを用いて求めた粘着力を樹脂量に対してプロットするとFig. 5の

Fig. 3. Temperature dispersion of mechanical loss for blends of natural rubber and the pentaerythritol ester of partially hydrogenated rosin. Percentage figures refer to the concentration in wt-% of resin in each blend.

Fig. 4. Schematic representation of structures of blends of rubber and resin.

Fig. 5. Probe tack value as function of resin concentration. Contact time: (○) 0.2 sec, (◐) 2.0 sec, (●) 20 sec.

ようになる。接触圧は 100 g/cm^2 であり、引張速度は 1 cm/sec で行なった。接触時間が 0.2 sec の場合には $60 \text{ wt}\%$ で極大となり、 2 sec , 20 sec では $70 \text{ wt}\%$ で極大となる。

粘着剤の粘度およびヤング率を示すと Fig. 6, 7 のようになり、樹脂量 $70 \text{ wt}\%$ に極小値を示す。プローブタック（粘着力）を結合過程と破壊過程にわけて考えるならば、結合過程において粘度、ヤング率は低い方が微視的な意味でのぬれが容易に生じ、ミクロ的に粗な被着材表面に接近し易くなる。破壊過程においては、はく離が粘着剤層での凝集破壊ならば、粘度、ヤング率が高い方が粘着力は高くなるが、以前に報告したように、 1 cm/sec の引張速度では可視的には界面破壊であり、被着体への密着のよい低粘度、低弾性率の方が高い粘着力を示すと考えられる。

プローブタックの場合、接触時間は一般に短かく、圧力も 100 g/cm^2 と小さいがこの場合はプローブヘッドで粘着剤がどれだけ変形するかをみるために、粘着剤のクリープコンプライアンスを測定した。

Fig. 2 の方法で求めたクリープ曲線を Fig. 8 に示す。Dahlquist の考察によると、粘着剤の 1 秒でのコン

Fig. 6. Relationship between resin concentration and apparent viscosity at various temperature. (○) 20°C , (◐) 40°C , (●) 60°C , (●) 80°C .

Fig. 7. Relationship between resin concentration and Young's modulus. (○) 50% elongation, (◐) 100% elongation, (●) 200% elongation.

プライアンスを $1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{dyne}$ とすると、粘着剤上に 100 g/cm^2 ($\approx 10^5 \text{ dyne/cm}^2$) の荷重をかけて圧着した場合、粘着剤は 1 秒で約 10% の変形を受ける。1 秒でのコンプライアンスが $1 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{dyne}$ 以下になると、 10^5 dyne/cm^2 の圧力では粘着剤の変形は小さくなり、したがって粘着力はほとんどなくなる。

よい瞬間粘着性を有する粘着剤は瞬間粘着性のわるい粘着剤よりも非常に短かい時間で高いコンプライアンスを有することになる。

Fig. 8. Creep compliance for blends of natural rubber and the pentaerythritol ester of partially hydrogenated rosin. Percentage figures refer to the concentration in wt-% of resin in each blend.

Fig. 9. Relationship between resin concentration and creep compliance. (○) instantaneous compliance, (●) steady-state compliance.

1秒のコンプライアンスと定常状態コンプライアンスを樹脂濃度に対してプロットするとFig. 9のようになる。1秒でのコンプライアンスは樹脂量60wt-%で極大となり、定常コンプライアンスは70wt-%で極大となる。この結果とFig. 5のプロブタックテストの結果とを比較すると、接触時間が0.2 secのプロブタックは60 wt-%の樹脂量で極大となり、2~20 secでは70 wt-%で極大となることによく対応している。

接着の初期条件としてのぬれは粘着剤の粘度が低く、コンプライアンスが高いほど有利であり、プロブヘッドとの接触をよくし、高い粘着力を示す。

粘着剤の被着材への微視的な意味でのぬれを容易にするため粘度を下げるには低分子量のゴムを加えてもよいが一般には樹脂¹²⁾を加えた方が粘度が同一の場合には粘着力は高くなる。粘着力は本質的には、被着材を垂直方向にひっぱった時のプロブの半径方向への粘着剤の流動に対する抵抗だと考えられるため、粘性流動のみかけの活性化エネルギーの高いものほど粘着力は高くなる。

昭和47年5月

Fig. 10. Arrhenius plots of temperature dependence of resin.

Fig. 11. Relaxation spectra of blends. Resin concentration.

(—) 0 wt-%, (— · —) 20 wt-%,
(- · - · -) 40 wt-%, (·····) 60 wt-%,
(- · - · - · -) 70 wt-%

Fig. 10に低分子量のPIB($\bar{M}_n=1000$), ポリ(β ピネン) (軟化点 16.5°C , $\bar{M}_n=510$) およびロジンのトリエチレングリコールエステル (軟化点 -3°C , $\bar{M}_n=510$) の粘度のアレニウスプロットを示す。図から明らかなように、樹脂の見かけの活性化エネルギーはPIBのそれにくらべて約2倍になる。したがって、樹脂の場合の方が流動に対する抵抗が大きくなり、粘着力は高くなる。

次に、 $-20 \sim +60^\circ\text{C}$ の温度で測定した緩和弾性率を時間軸に沿って移動して得た合成緩和曲線から、第一

次近似で算出した緩和スペクトルを Fig. 11 に示す。¹¹⁾

そのスペクトルは短時間側は“くさび型”分布, 長時間側は“箱型”分布で近似できる。樹脂量が増加すると箱型の部分がなくなり, くさび型部分だけとなる。

粘着剤の被着体へのぬれをよくするにはゴム状平坦領域は低い方がよい。樹脂量が 70 wt-% の場合にはゴム状領域がほとんどなく, このような場合には接触時間が短かいと粘着力を示さないようになる。

粘着剤に要求されるもう一つの要因である保持力をよくするには, ゴム状領域の長いものほどよい。この図から判断すると, 樹脂量 40 wt-% の場合がもっともよい。これは構造的には均一混合状態にある。

複素弾性率と粘着力との関係を論じた Dahlquist の実験結果は著者らの結果とまったく逆であり, 粘着力の極大を示す樹脂量のところで複素弾性率が極大となる。しかし, 詳細な実験データがないため, 十分な議論はできない。

(昭和46年10月19日 第19回レオロジー討論会にて講演)

参 考 文 献

- 1) Gardon, J. L., J. Appl. Polym. Sci., **7**, 643 (1963).
- 2) Kaelble, D. H., Trans. Soc. Rheol., **3**, 161 (1959); **4**, 45 (1960); **9**, 2, 135 (1965).
- 3) 畑 敏雄, 材料, **13**, 341 (1964).
- 4) 野中保雄, J. Adhesion **1**, 180 (1969).
- 5) 福沢敬司, 日本接着協会誌, **5**, 294 (1969).
- 6) Kaelble, D. H., J. Adhesion **1**, 102 (1969).
- 7) Dahlquist, C. A., "Adhesion, Fundamentals and Practice" p. 143 (1966) Ed. D. D. Eley, MacLaren and Sons Ltd., London
- 8) 鎌形一夫, 小坂英夫, 比野欣之輔, 遠山三夫, J. Appl. Polym. Sci., **14**, 2 039 (1970).
- 9) 遠山三夫, 北崎寧昭, 渡辺 愛, 日本接着協会誌, **6**, 356 (1970).
- 10) 鎌形一夫, 斎藤次雄, 遠山三夫, 日本接着協会誌, **5**, 364 (1969); J. Adhesion **2**, 279 (1970).
- 11) 鎌形一夫, 小坂英夫, 遠山三夫, 日本接着協会誌, **7**, 332 (1971).
- 12) 神戸博太郎, 鎌形一夫, 日本接着協会誌, **4**, 224 (1968); J. Appl. Polym. Sci., **13**, 493 (1969).

(391頁より)

79. Characterization of NBR networks from stress-strain and swelling equilibrium measurements, A. M. Hassan, L. N. Ray, Jr, 1837.
80. The influence of chemical structure on the dynamic properties of sulfur-vulcanized carbon black-reinforced natural rubber, G. M. Doyle, R. E. Humphreys, R. M. Russell, 1855.
81. Bead-spring model of dilute polymer solutions: Continuum modifications and explicit constitutive equation, R. J. Gordon, A. E. Everage, Jr., 1903.
82. Influence of hysteresis on tensile and fatigue failure in rubbers, A. R. Payne, R. E. Whittaker, 1941.
83. Viscous behavior of some liquid rubber resins, Y. Peyser, J. M. Dealy, M. R. Kamal, 1963.
84. Rheology of concentrated suspensions, J. S. Chong, E. B. Christiansen, A. D. Baer, 2 007.
85. Craze relaxation: A rapid and simple method for glass transition temperature determination in amorphous polymers, G. Salee, 2 049.
86. Some aspects of PVC paste rheology, G. Butters, G. Roberts, 2 357.
87. Viscoelastic properties of epoxy resin. I. Effect of prepolymer structure on viscoelastic properties, N. Hata, J. Kumanotani, 2 371.
88. Energy adsorption in polymeric forms. II. Prediction of impact behavior from Instron data for foams with rate-dependent modulus, D. M. Schwaber, E. A. Meinecke, 2 381.
89. Rheological and heat transfer aspects of the melt spinning of monofilament fibers of polyethylene and polystyrene, D. Acierno, J. N. Dalton, J. M. Rodriguez, J. L. White, 2 395.
90. Properties of poly(alkylene oxide) elastomers, H. L. Hsieh, R. F. Wright, 2 417.
91. The secondary relaxation process of poly(vinyl chloride) and its derivatives, V. Heidingsfeld, J. Zelinger, V. Kuška, 2 447.
92. Chemorheological study of vulcanized rubbers under mechanical stress, T. Kusano, Y. Suzuki, K. Murakami, 2 453.
93. Unidirectional fiber-polymer composites: Swelling and modulus anisotropy, A. Y. Coran, K. Boustany, P. Hamed, 2 471.

(400頁へ)