ホットメルト接着剤にみる界面偏析

太刀掛 美幸

Miyuki Tachikake

ホットメルト接着剤 (Hot Melt Adhesive; HMA) とは、水や溶剤を全く含まず、常温では固体で、加熱溶融により流動体として塗付し、冷却により固化し接着力を発揮する熱可塑性材料からなる加熱溶融型の接着剤である。HMA の最大の特徴は接着の速さである。それは接着剤の性能により異なるが、なかでも包装用に使用される HMA は 2~10 秒という非常に短い時間で接着が完了する。この短い時間のあいだに HMA の界面はさまざまな偏析を起こすことが最近の研究でわかった。界面偏析はプラスチックの成形物などに関して多く報告されている現象である¹⁾。

包装用 HMA は分子量が数万の EVA (エチレン-酢酸ビニル共重合体)、数百~数千の粘着付与樹脂、そして低分子量の WAX からなる、多成分の混合物である。HMA 中のこれらの成分の相溶性が互いに悪ければ界面偏析を起こしやすくなるであろう。また、HMA を接着したいもの (被着材) に塗付した際、その界面では界面自由エネルギーが発生する。このエネルギーが小さいほど界面は安定になるという熱力学の原則に従えば、被着材の表面張力 (表面自由エネルギー) が大きい時は HMA 中の極性物質が、表面張力が小さい時には HMA 中の無極性物質が界面近傍に偏析すると考えられる。

その界面偏析の様子を ESCA で調べたので結果の一部をここで紹介する [被着材: PP, コロナ表面処理 PP (t. PP), PET; HMA: <配合 A> EVA+石油樹脂+WAX <配合 B> EVA+テルペンフェノール系樹脂 (T 樹脂)+WAX]。HMA を 180°C の溶融状態で被着材に塗付し、固化後液体窒素中で界面破壊させ、HMA の表面を ESCA で測定し、酸素/炭素のスペクトルの面積比を深さ方向に分析した。HMA 中の極性基としては、EVA の O-CO 基 (エステル基)、T 樹脂の OH 基があり、石油樹脂や WAX は炭化水素化合物で無極性物質である。

結果を図 1 に示す。θ は光電子の脱出角で、sin θ が 0 に近づくほど最表面をあらわす。配合 A、図 1(a) は被着材の表面張力に対応した偏析が表面の極く近傍においてのみ見られるが、配合 B、図 1(b) では被着材間の O/C 比の差ははっきりとしている。こ

図 1 O/C 比の深さ方向分析結果

の違いは HMA の相溶性によると考える。配合 A の 3 成分は EVA と石油樹脂は相溶性が悪く、WAX と EVA、WAX と石油樹脂の相溶性は比較的良い。被着材が低エネルギー表面の PP の場合には無極性の WAX や石油樹脂が偏析しようとするが、そこに WAX と相溶性の良い EVA も引き込まれて結果として O/C 比が理論値よりも大きくなっている。さらに最表面に近づくと、C が若干多くなっている。t. PP と PET は PET の方が表面張力が大きい、それに対応するような酸素含有物質の濃縮がみられる。一方、配合 B は EVA と T 樹脂の相溶性が非常に良く、WAX と EVA は比較的良いが、WAX と T 樹脂は悪い。結果として WAX ははじきだされる傾向にある。PP と t. PP の場合、O/C 比が理論値より低いのは、はじき出された WAX によると考えられる。PET の場合、酸素含有基の濃縮が比較的深いところから始まっている。このように HMA の界面は被着材の表面組成や表面張力と HMA と相溶性によって影響を受けている。この界面偏析は接着強度にも影響を与えると考えられる。

文 献

- 1) 例えば J.J. O' Malley *et al.*: *Macromol.*, **12**, 323 (1979)

(新田ゼラチン (株) 接着剤事業部技術開発室)