粘着テープの接着強さと界面の密着性

中村 吉伸^a, 山村 和広^a, 藤井 秀司^a

^a 大阪工業大学 工学部 応用化学科 (〒535-8585 大阪府大阪市旭区大宮 5-16-1)

Adhesion Strength and Interfacial Adhesion of Pressure-Sensitive Adhesive

Yoshinobu NAKAMURA^a, Kazuhiro YAMAMURA^a and Syuji FUJII^a

^a Department of Applied Chemistry, Osaka Institute of Technology (5-16-1, Ohmiya, Asahi-ku, Osaka-shi, Osaka 535-8585)

Keywords : Pressure-Sensitive Adhesive, Adhesion Strength, Interfacial Adhesion, Tack, Pulse NMR

1. はじめに

粘着テープの粘着強さは、被着体の表面にどれだけ濡れ広がっているかという界面の密着性と、引き剥がしに対して抵抗するための粘着剤自身の凝集力の2つの因子に依存している^{1),2)}。粘着強さに対して界面の密着性と凝集力は掛け算で効いており、片方が0になると粘着強さは0になる。

著者ら^{3)~19)}は、粘着強さを向上させるためにこれら2つの因子をいかにコントロールすべきか、また、界面の密着性と凝集力の個々の評価方法の開発等を目的とした一連の研究を行っている。本稿では、これらから得られた粘着強さと密着性の関係について解説する。

2. 界面の密着性の寄与を知るには？

粘着強さへの界面の密着性と凝集力の相対的な寄与を評価するために、著者らは以下のような検討を行った^{9),16)}。

モデル粘着剤は、ソフトなポリアクリル酸ブチル(PBA)とハードなポリメタクリル酸メチル(PMMA)から成るアクリル系トリブロックコポリマー(MAM, PMMA含有量: 23 wt%, 重量平均分子量 M_w : 80,000)とした。この易動性を向上させるため、同じ成分から成るアクリル系ジブロックコポリマー(MA, PMMA含有量: 6.3 wt%, M_w : 86,000)、あるいはPBAオリゴマー(OLI, M_w : 3000)を添加した。それぞれMAM, MAM/MA (7/3, w/w) および MAM/OLI (8/2, w/w) と呼び、これらのPMMA含有量は18 wt%である。MAMのPBAブロックの分子運動性は、両末端のPMMAブロックにより拘束されているが、MAのPBAブロックは片末端がフリーであるために自由度がより高い。OLIは両末端がフリーで、しかも低分子量であるので、分子運動性はさらに高いはずである。

図1は、モデル粘着剤単独の動的粘弾性測定による貯蔵弾性率(E')の温度依存性である。 -50°C 付近の E' の急激な低下はPBAのガラス転移温度(T_g)に基づく。これ以上の温度で E' が温度にともなって緩やかに低下する部分をゴム状平坦領域という。この部分の E' はMAM > MAM/MA $\approx$ MAM/

OLIであった。

図2は、モデル粘着剤単独の引張試験による応力-歪曲線である。破断応力、破断伸びともにMAM > MAM/MA $\approx$ MAM/OLIであった。図1、図2の結果から、モデル粘着剤の凝集力はMAM > MAM/MA $\approx$ MAM/OLIであると推定される。

粘着特性は「タック」で評価した。タックとは「ごく軽く

図1 MAM系の貯蔵弾性率の温度依存性

図2 MAM系の応力-歪カーブ

被着体に触れるだけで短時間に被着体に粘着する特性」と定義されている^{20),21)}。実際の評価には多くの方法があるが、著者らは「プローブタック試験」で行った。これは、金属製のプローブが粘着剤層に軽い荷重で短時間接触し、これを引き剥がすときの最大応力からタックを評価する²²⁾。このようにタックの定義のイメージに近い評価法である。粘着剤評価の規格では接触・剥離速度は10 mm/s、接触荷重は9.8 kPa、接触時間は1.0 sと決められている²²⁾。

著者らの装置を図3に示した^{9),16),22)}。プローブは、直径5 mmのステンレス鋼製である。①試料粘着テープをボビン状の重りに貼り付け、その重りを支持板上に置く。試験開始で支持板が一定速度で下降する。プローブは固定されている。②プローブが重りを突き上げると一定荷重での接触が開始される。著者らの荷重は0.1 Nである。プローブの直径が5 mmなので、プローブ先端の全面が粘着剤と接触していると仮定すると5.1 kPaに相当する。③一定接触時間後に支持板が上昇し、剥離が起こる。応力-歪カーブの最大荷重からタックを算出する。支持板の速度(=接触、剥離速度)は上記規格²²⁾に準拠して10 mm/sで、接触時間は安定な接触を得るために規格より長い30 sで行った。

図4は、タックの接触時間依存性である。接触時間とともにタックが上昇していた。これは界面の密着性が時間とともに向上するためである。タック値は、MAM/MA ≒ MAM/OLI > MAMであった。図1および図2より、粘着剤

の凝集力はMAM単独が最も大きいものにもかかわらずタックがこの順であったのは、MAM/MAやMAM/OLIの界面の密着性がより高いためであることを示している。この場合のタックは、凝集力より界面の密着性が支配的であることがわかる。タックの接触時間依存性から、本来、界面の濡れ速度が比較できるはずである。ただし、図4の結果は3種のモデル粘着剤の明確な傾向を示していない。

図3の装置の写真の部分は恒温槽で、種々の温度でのタック測定が可能である。そこで、他の条件を一定にしてタックの測定温度の影響を調べた。得られたタックの温度依存性を図5に示した。温度にともなってタックは上昇した。これは、界面の密着性の向上による。そして最大値を示した後に低下している。最大値を示す温度は、MAM > MAM/MA > MAM/OLIであった。最大値がより高温側に出現するものほど凝集力の寄与の程度が大きいものと考えられる。つまり、粘着強さへの凝集力の寄与が相対的に高い順はMAM > MAM/MA > MAM/OLIで、界面の密着性の寄与の順はこの逆である。また、最大値はMAM/MA > MAM/OLI > MAMであった。つまり、界面の密着性と凝集力が最もバランスよく寄与したのがMAM/MAであることを示している。このようにプローブタック試験の温度依存性の結果から、粘着強さへの界面の密着性と凝集力の相対的な寄与が推定できることがわかった。

上述のように、粘着剤が被着体表面に濡れ広がるためには粘着剤分子の易動性が高いほど有利なはずである。著者らは、パルスNMRによる緩和時間が粘着剤の易動性の指標になると考えた^{16),17)}。パルスNMRは、ポリマー鎖中の水素原子の核スピンを磁場中で配向させ、この緩和時間を測定する。Tanakaら^{23),24)}は、ポリスチレン系ブロックコポリマーのパルスNMR測定を行い、得られた緩和カーブを連続相のソフト成分、ドメインのハード成分およびその中間相部分の3成分に回帰し、得られた緩和時間の解析からモルフォロジーの考察を行っている。彼らの手法にしたがって回帰を行い、得られたPBAブロック(ソフト成分)の緩和時間を図6に示した。-20℃付近から緩和時間が温度とともに上昇した。また、-20℃以上の温度範囲で緩和時間はMAM/OLI >> MAM/MA > MAMであった。つまり、この順に易動性が高いことを示しており、これはタック試験から推定した粘着強さへの界面の密着性の寄与の順と一致していた。

図3 プローブタック試験機

図4 MAM系のタックの接触時間依存性

図5 MAM系のタックの温度依存性

図6 MAM系のパルスNMRによる長時間成分の緩和時間

3. 界面の密着性は剥離への抵抗

粘着剤分子が単に被着体表面に濡れ広がっていることだけが界面の密着性の意味なら、図6の結果からMAM/OLIが優れていることになる。また、図1、図2の粘着剤の力学特性から推定された凝集力はMAM>MAM/MA≈MAM/OLIなので、MAM/OLI>MAM/MAであってもいいのに、実際には図5からこの逆であった。この原因を明らかにするために、タック試験時のプローブ先端の剥離挙動を直接観察しようとした^{18),19)}。このために図3のプローブタック試験のプローブを高速マイクロスコープで観察した。この観察は、MAMとMAM/MA (1/1, w/w, PMMA含有量:15 wt%)について行った。

図7には、MAMおよびMAM/MAのタックの測定温度依存性を示した。MAMのタックは温度とともに上昇し、50℃で最大値を示してからそれ以上で低下した。MAM/MAのタックは、50℃以上ではMAMのそれより低かったが、40℃以下でこれより高く、特に20～30℃の室温付近で顕著であった。MAM/MAはMAMと比較してタックのピークがより低温に存在することから、界面の密着性の寄与はMAM/MAの方がMAMより高いことがわかる。

図8には、MAMの室温(23～25℃)における剥離過程の観察結果を示した。観察したポイントは、図中のタック試験中の発生力-時間カーブの矢印付近である。MAM単独(a)は、剥離はプローブのエッジ部から中央に向かって進行していた。剥離した部分と未剥離の部分の境界が明確に観察された。

図7 MAM系のタックの温度依存性

図8 MAM系の剥離の高速マイクロスコープイメージ

MAM/MA (b)では、エッジ部の粘着剤層に多くの空洞が発生していた(キャビテーション)が、剥離は起こっていなかった。さらに矢印の直後の観察も行った結果が(c)である。空洞の発生は、プローブの中央に向かってより広い範囲に広がっていた。ただし、ここでも剥離は起こっていなかったが、この直後に界面剥離が起こった。

剥離の開始がもっと遅く、剥離までに粘着剤層が糸状に大きく引き延ばされるフィブリル化現象が起こると図8中の発生力-時間カーブの最大値から落ちた後にショルダーが生じ、剥離までのエネルギーが増加する²⁵⁾。MAM/MAではこれは起こっていなかった。

図9には、MAMとMAM/MAの剥離過程の観察結果を模式的に示した。MAM (a)は、剥離がプローブのエッジから中央に向かって弾性的に進行していた。MAM/MA (b)は、エッジ部に多くの空洞が発生し、これが中央に向かって広がっていったが、剥離は起こっていなかった。引き剥がしによる歪エネルギーを、前者は剥離の進行により緩和していたが、後者は粘着剤層の変形により緩和し、剥離の開始を抑制していた。

以上の結果から、界面の密着性はMAM/MAがMAMより遥かに高いことがわかった。MAのPBAユニットは、片末端がPMMAユニットに拘束されていないために自由度が高い。この分子運動性の高さ、つまり変形性の高さに起因していると考えられる。粘着における優れた界面の密着性とは、剥離に対する抵抗性が高いことである。

図9 MAM系の剥離メカニズム

4. 基盤目テープ剥離試験

粘着テープの密着性が応用されているのが、塗装鋼板の塗料と鋼板の密着性を評価する基盤目テープ剥離試験である。これは塗装鋼板の1×1 cm角に縦横各1 mm幅の傷をカッターで導入し、ここに粘着テープを貼り付け、引き剥がす時に剥がれた1 mm角の正方形の個数で密着性を評価するもので、簡便であるために広く行われており、JISで基本的な規格が定められている²⁶⁾。この試験で粘着テープとの界面については、塗膜の表面状態、貼り付けや剥離条件、作業者に依存せずに常に一定の密着性であることが必要であり、この前提によって正確に塗膜の密着性を評価することができる。本稿で解説した粘着における界面の密着性の観点から、既報^{27),28)}においてJISの規格の妥当性を検証したので、その粘着テープに関する部分を以下に示す。

JIS²⁶⁾で「粘着テープの貼り付け条件」として規定されているのは以下である。

- ①温度 $23 \pm 2^\circ\text{C}$ 、相対湿度 $50 \pm 5\%$ で試験を行う。
- ②貼り付ける前に、やわらかいはけで、前後に数回ブラッシングする(前処理)。
- ③新しい試験のシリーズを始める際には、粘着テープのリールから2巻きのラップを捨てる。
- ④粘着テープを貼り付ける前のリールからの巻き戻しは、「一定の速度」で行う。
- ⑤キズを導入した塗装鋼板への粘着テープの貼り付けは、指先でしっかり貼り付ける。ただし、旧JIS²⁹⁾では消しゴムで擦らとなっていた。
- ⑥圧着後、測定までの放置時間は5分以内とする。

なお、粘着テープについては、JISでは幅(25 mm)とピール粘着強さの値のみが規定されているが、セロハン粘着テープが最も広く用いられている。

①はこの条件で問題ない。ただ、著者ら²⁷⁾の検討結果では、試験用粘着テープの保管時の温度、湿度も界面の密着性や粘着強さに影響するのでこれも明記する方がよい。

②、③は、これでよい。

④の粘着テープのリールからの巻き戻しは、低速で行う必要がある。粘着剤は典型的な粘弾性体であるために、変形速度で硬さが変わる⁵⁾。速い速度での巻き戻しでは、剥離の進行、停止を繰り返すStick-slip破壊が起こってテープ面の平滑性が低下し、これを貼り付けると十分な界面の密着性が得られない。粘着テープを速い速度で巻き戻すと「ビリビリ」と音がするのはこのためで、このような場合、テープの粘着剤面を見ると縞状の凹凸が見える。著者ら²⁸⁾の検討結果からは、角度 180° で10 mm/s (600 mm/min)程度で巻き戻すのが適していた。これはセロハンテープ1巻きを30秒で巻き戻す速度にほぼ相当する。この条件で、安定的に平滑なテープの粘着剤面が得られた。

⑤の貼り付け条件は、消しゴムなど種々の条件で検討した²⁷⁾が、特に明確な差はなかった。

⑥の圧着後の測定までの放置時間、5分以内は、この範囲では問題ない。粘着剤は、時間とともに被着体への密着性が向上する¹⁵⁾。

図10 ピール強度の速度依存性

粘着テープの剥離条件として規定されているのは以下である。

- ⑦温度 $23 \pm 2^\circ\text{C}$ 、相対湿度 $50 \pm 5\%$ で試験を行う。
- ⑧粘着テープの剥離は0.5～1.0秒で行う。
- ⑨剥離角度は 120° (JISの記載では 60° だが、通常の粘着テープの評価法では 120° に当たる)。

⑦は問題ない。⑧の剥離速度0.5～1.0秒は、基盤目は10 mm角であるので10～20 mm/sに相当する²⁷⁾。図10は、ステンレス板を被着体としたセロハンテープのピール粘着強さの速度依存性である²⁷⁾。10～20 mm/sは測定範囲の最も高速側で、十分なピール粘着強さが得られている速度であるので問題ない。

⑨の 120° は、比較的安定して剥離することができる角度なので妥当である。

以上のように、JIS記載の基盤目テープ剥離試験の粘着テープに関する条件は、一定の密着性を得るために妥当と考えられるが、一部に著者ら^{27),28)}は追加が必要と考えている項目もある。ただ、実際には鉄鋼メーカー、塗料メーカーでカッターによる傷の導入も含めてそれぞれの慣習で独自の基準を用いている項目もあるようで、さらに作業者の影響も加わるので各社間で比較できる結果が得られないのが現状のようである。

5. おわりに

以上のように粘着剤の界面の密着性を高めるためには、被着体表面に濡れ広がる易動性だけでなく、剥離に抵抗する適度な弾性、および引き剥がしにより生じた歪エネルギーを緩和する適度な粘性を兼ね備えることが必要である。

(Received September 27, 2012)

文 献

- 1) M. F. Tse ; *J. Adhesion Sci. Technol.*, **3**, 551 (1989).
- 2) H. W. H. Yang ; *J. Appl. Polym. Sci.*, **55**, 645 (1995).
- 3) M. Sasaki, K. Fujita, M. Adachi, S. Fujii, Y. Nakamura, Y. Urahama ; *Int. J. Adhesion Adhesives*, **28**, 372 (2008).
- 4) Y. Nakamura, Y. Sakai, M. Adachi, S. Fujii, M. Sasaki, Y. Urahama ; *J. Adhesion Sci. Technol.*, **22**, 1313 (2008).
- 5) Y. Nakamura, M. Adachi, Y. Tachibana, Y. Sakai, S. Nakano, S. Fujii, M. Sasaki, Y. Urahama ; *Int. J. Adhesion Adhesives*, **29**, 806 (2009).
- 6) 中村吉伸, 足立 学, 橘 祐太, 酒井 悠, 仲野慎治, 藤井秀司, 佐々木真利子, 浦濱圭彬 ; 日本接着学会誌, **45**, 130 (2009).

- 7) M. Sasaki, M. Adachi, Y. Kato, S. Fujii, Y. Nakamura, Y. Urahama, S. Sakurai ; *J. Appl. Polym. Sci.*, **118**, 1766 (2010).
- 8) 中村吉伸, 加藤陽介, 今村圭吾, 足立 学, 藤井秀司, 佐々木真利子, 浦濱圭彬 ; 日本接着学会誌, **46**, 359 (2010).
- 9) 中村吉伸, 今村圭吾, 伊東慶子, 茄子由香利, 大田和栄, 藤井秀司, 佐々木真利子, 浦濱圭彬 ; 日本接着学会誌, **46**, 466 (2010).
- 10) Y. Nakamura, M. Adachi, Y. Kato, S. Fujii, M. Sasaki, Y. Urahama, S. Sakurai ; *J. Adhesion Sci. Technol.*, **25**, 869 (2011).
- 11) Y. Nakamura, M. Adachi, K. Ito, Y. Kato, S. Fujii, M. Sasaki, Y. Urahama, S. Sakurai ; *J. Appl. Polym. Sci.*, **120**, 2251 (2011).
- 12) 中村吉伸, 加藤陽介, 今村圭吾, 藤井秀司, 浦濱圭彬, 永田員也 ; 日本接着学会誌, **47**, 138 (2011).
- 13) 中村吉伸, 酒井 悠, 伊東慶子, 今村圭吾, 藤井秀司, 浦濱圭彬 ; 日本接着学会誌, **47**, 344 (2011).
- 14) 伊東慶子, 浦濱圭彬, 中村吉伸 ; 日本接着学会誌, **47**, 249 (2011).
- 15) Y. Nakamura, Y. Sakai, K. Imamura, K. Ito, S. Fujii, Y. Urahama ; *J. Appl. Polym. Sci.*, **123**, 2883 (2012).
- 16) Y. Nakamura, K. Imamura, K. Ito, S. Nakano, A. Sueoka, S. Fujii, M. Sasaki, Y. Urahama ; *J. Adhesion Sci. Technol.*, **26**, 231 (2012).
- 17) Y. Nakamura, S. Nakano, K. Ito, K. Imamura, S. Fujii, M. Sasaki, Y. Urahama ; *J. Adhesion Sci. Technol.*, DOI:10.1080/01694243.2012.705516 (2012).
- 18) 山村和広, 藤井秀司, 中村吉伸, 藤原和子, 日笠茂樹, 浦濱圭彬 ; 日本接着学会誌, 印刷中(2012年12月号).
- 19) K. Yamamura, S. Fujii, Y. Nakamura, K. Fujiwara, S. Hikasa, Y. Urahama ; *J. Appl. Polym. Sci.*, 印刷中.
- 20) 日本粘着テープ工業会編 ; 粘着ハンドブック(第3版)(日本粘着テープ工業会, 2005).
- 21) 遠山三夫 ; 感圧接着剤(粘着剤)-その機能と仕組み-(株高分子刊行会, 1991).
- 22) ASTM-D2979-71.
- 23) H. Tanaka, T. Nishi ; *J. Chem. Phys.*, **82**, 4326 (1985).
- 24) H. Tanaka, T. Nishi ; *J. Chem. Phys.*, **85**, 6197 (1986).
- 25) C. Creton, J. Hooker, K. R. Shull ; *Langmuir*, **17**, 4948 (2001).
- 26) JIS K 5600.
- 27) 中村吉伸, 藤田和也, 足立 学, 橘 祐太, 飯田健郎, 浦濱圭彬 ; 日本接着学会誌, **42**, 138 (2006).
- 28) 中村吉伸, 足立 学, 藤田和也, 橘 祐太, 飯田健郎, 浦濱圭彬 ; 鉄と鋼, **92**, 676 (2006).
- 29) JIS K 5400.

~~~~~