高性能粘着剤

浦 濱 圭 彬*

High Performance Pressure-Sensitive Adhesive

Yoshiaki URAHAMA*

Key Words: Evaluation of PSA, Acrylic PSA, Adhesive, Pressure-Sensitive

粘着剤の特徴を概説し、特に接着剤と大きく異なるのは離接着力の経時変化及び指タックについて、最近の成果を述べた。またアクリル系粘着剤による粘着剤の設計についても、その概要を述べた。

1. はじめに

一般的に、粘着テープと呼ばれている感圧性接着テープ (Pressure-Sensitive Adhesive Tape) は、電気・絶縁から、電子工業、シール、表面保護、固定結束、表示・装飾、銘板固定、塗装、印刷、包装、事務、医療から一般家庭に至るまで、広い分野で多様な使われ方をしている。

この広い分野で多様に使われている粘着テープであるが、その構造は非常に簡単で、図1に示すように粘着剤とそれを支える基材 (支持体) が主な構成要素である¹⁾。

これらの粘着テープに使われている基材は、クラフト紙、布、セロファンから、OPP、軟質塩ビ、ポリエステル等のプラスチックフィルム、そしてウレタン、軟質塩ビ、ポリエチレン等の種々の発泡体、さらにはアルミニウムや銅などの金属箔まで多岐にわたっている。

粘着剤も素練り天然ゴムに各種変成ロジンを配合した天然ゴム系粘着剤から、溶剤型アクリル系粘着剤へと発展し、また近年は生産過程での無公

害ということからエマルジョン型アクリル系粘着剤が広く使われ始めている。

さらにSIS系ホットメルト型粘着剤が、主に包装用のクラフト紙粘着テープやOPP粘着テープに用いられ始めた。これはスチレンドメインの擬似架橋により凝集力を上げたもので、製造法もスチレンの融点以上に加熱して、押し出し機により直接クラフト紙やOPPフィルムに塗工している。このように塗工時に溶剤を使用しないことから、製造ラインの無公害化に有力な手段となっている。

図1 粘着製品の構造

* 日東電工㈱ (〒567 大阪府茨木市下穂積1-1-2)
Nitto Denko Co. (1-2, Shimohozumi 1-chome,
Ibaraki-shi, Osaka 567)

またこの溶剤を使用しないことは、原材料費やエネルギー収支などから有利な製造法であり、米国で広く用いられている。

粘着テープを接着剤としてみると比較的高価である。それにもかかわらず、広範囲に使用されているのは、通常の接着剤のような使用にあたっての態の変化（液体から固体）を必要とせず、貼り合わせると直ちに実用に耐える接着力を発揮する（感圧性タック）という使用上の簡便さや、使用に当たり溶剤や加熱を必要としない無公害、安全性、良好な作業性のためである。

また、接着という機能を考えた場合、通常の液体の接着剤では、使用現場で均一な厚さに塗布するのは相当に困難であるが、両面粘着テープを使用すれば、標準偏差数 μm という均一な接着剤層が容易に入手できる。この均一性や作業性のために、高価であるにもかかわらず、電化製品の外装・装飾（アルミパネルの貼り合わせ）や自動車の内装に用いられている。

このように、粘着テープは取扱いが容易なことや、接着剤としてそこそこの実用性能を持っていることから、工業用、医療用から家庭用に至るまで非常に広い範囲にわたり種々の用途に用いられている。また一方では、非常に高性能な粘着テープが上市され、ユーザーに受け入れられるようになってきた。このように粘着テープに対するユーザーの見方も、どこにでも手軽に使える接着剤、接着シートという汎用品から、特別の機能が要求される特殊品まで多様化している。

2. 粘着剤の特性

粘着テープの特性とは、一般に接着力、凝集力及びタックが代表的なもので、特にこの3つは粘着3特性と言われている。その中でもタックは他の2つの特性にも大きく関与しており、最も良く粘着剤の性質を現している。

粘着剤というのは、貼り合わせると直ちに接着力を発揮し、しかもその接着力は経時時間と共に上昇するという特徴がある。この接着剤と最も異なっているはく離接着力（ピール）およびタック（指タック）について以下に簡単に解説する。

図2 接着力の接触時間変化

2.1 はく離接着力（ピール）

この方法では、粘着テープがはく離するときテープの幅全体にわたってはく離が進行するため、平均化の法則が適用され、測定値のバラツキが小さくなるというメリットがある。

粘着剤の流動性のために、接触時間（貼付時間）と共に接触面積は多くなり、接着力は上昇する。測定の時間領域を拡げ4桁以上にわたる測定を行い、得られた接着力の時間スペクトルを解析し、接着力を接触時間および圧着力の関数として表すことが試みられている。測定結果を図2に示した²⁾。

分散分析の結果、主効果の接触時間 T と圧着力 P は危険率1%で高度に有意となり、また T と P の交互作用の有意性は認められない。いいかえると、接触時間 T を長くしても、圧着力 P を高くしても共に接着力 F は高くなるが、その過程は異なっているのである。このことから接着力を、接触時間および圧着力を独立変数とした関数として表すことが可能となる。

$$F = F_0 + aP + F_0 \{1 - \exp(-T/\tau_1)\} + F_0 \{1 - \exp(-T/\tau_2)\} \cdots \cdots (1)$$

ここで F_0 は接触時間0：圧着力0の時の接着力、 τ_1 、 τ_2 は接触過程の遅延時間、 P は圧着力である。

本式から、測定時間領域外の短時間領域や長時間領域への外挿が可能となり、実際の使用条件下での特性の予測ができ、また粘着テープ特性の全般を把握することができる。

一方、はく離接着力の測定方法の欠点としては、すべて基材付きで測定されることである³⁾。この基材が接着力に及ぼす影響については種々検討されているが^{4, 5)}、一般に接着力は粘着剤と基材の、厚さと弾性率の影響力を大きく受けている^{6~8)}。このため、接着力の速度スペクトルを測定した場合、はく離速度ごとに基材の接着力への影響度合いが異なり、粘着テープ本来の特性を把握することができない。また特定の速度領域で起こるスティック・スリップ現象も基材の弾性率、伸びが大きく関与している⁹⁾。

しかも接着力の測定では、はく離過程で基材による再圧着が必ず起こっている^{8, 10)}。このため粘着剤単独の特性をとらえにくい。

2. 2 指タック

タックの定義は厳密には規定されておらず、PSTC, ASTM, 及びJIS等の規格には“非常に軽い力で、被着体に接触後、短時間に接着力を発揮することができる機能。”と表現されている^{11~13)}。このようにタックとは、粘着剤が被着体に短時間に濡れていく（接触していく）能力であるが、粘着剤と被着体を短時間接触後、分離するのに必要な力として測定・評価されるところに問題がある。

このようにタックの定義が曖昧で、1つの極限値を求めたものであり、現在の技術ではその定義どおりの測定が困難である。そのため種々の方向からのアプローチが試みられ、測定法が非常に多く存在する結果となった。その中でも特に、プローブタックは、Wetzelが開発しHammondの改良によりASTMのタック測定法として採用され、さらに宮城らにより球面プローブへと発展した。これらはいずれも指タックをシミュレートしたものであり、押付け力、接触時間、はく離速度等を厳密に規定した変化させることにより、指タックを定量化し、タックの本質である粘着剤が被着体に短時間に濡れていく（接触していく）能力を解明し、理論的考察を行うものであった。

しかしながら、これらの測定法はいずれもタックを、粘着剤が被着体に短時間接触後、分離するのに必要な力として測定・評価されるところに問題がある。すなわち接触過程を評価するのにはく離力という異なった測定でもって代用しているの

である。

この接触過程を定性的にせよ表現できる唯一の測定法が指タックである。指タックに関して遠山も以下のように述べている¹⁴⁾。“試験条件が規定化されず、試験者の熟練もしくは訓練度に影響される要素が大きく、指表面は指紋の凹凸を持ち、油分や水分で汚染され、判定が主観的であるなど、試験・評価の具としては欠陥ばかりが顕著である。それにもかかわらず、当の製造作業者、監督技術者、さらに開発担当者にしても密かな信頼を寄せている。その由来するところを考察すると、指タック機構の特徴は微小圧、極小時間の接触と引離しをいかなる機器による測定でも困難とする条件で行うところにある。また、指先の水分・油分による汚染は試験法としては欠陥となっても、粘着テープの実際の使われ方を考えると、指紋の凹凸とともに実用性能との関連が深いように思われる。”

3. アクリル系粘着剤

以上に述べてきたように粘着剤というのは、接触過程での流動性（濡れ易さ）と、はく離に抵抗するための凝集力の2つが必要である。すなわち液体の性質と固体の性質とが同時に必要とされているのである。この相反する要求特性を満たすために粘着テープは組成・配合・構造の面から種々の工夫がなされている。以下にアクリル系粘着剤の概要を述べる。

3. 1 モノマー

粘着剤用ポリマーは、常温での流動性が必要であり、 T_g を低くしなければならない。このため、主にアルキル基の炭素数が2~10程度のアクリル酸アルキルエステルの共重合体が用いられている。また粘着剤の構成としては、天然ゴムなどと異なりポリマー自身が粘着性を有しているために、ポリマー単独で用いられるが、タックや接着力を上げるために粘着付与樹脂を添加する場合もある。

さらにアクリル系ポリマーは粘着性を与える主モノマー、凝集性を与えるコモノマー、粘着性を与え架橋点となる官能基含有モノマーよりなっている。

主モノマーとしてはホモポリマーの T_g が -50°C

図3 アルキル基の炭素数と T_g の関係

以下のアクリル酸アルキルエステルが通常使用される。アルキル基の炭素数と T_g の関係を図3に示した¹⁵⁾。このようにn-アルキルの場合では、 T_g は C_8 のところで最小となっている。これは側鎖のアルキル基の炭素数が増加とともにポリマー鎖が接近しにくくなり、ポリマー鎖が運動しやすくなり T_g が低下していく。一方さらに炭素数が増加すると側鎖の結晶化傾向が強くなり T_g を上昇させると考えられる¹⁶⁾。このため T_g は炭素数が8のところで極小値を示すのである。

コモノマーとしては低級アルキル基のアクリル酸エステル、メタクリル酸アルキルエステル、酢酸ビニル、スチレン、アクリロニトリルなど、主モノマーと共重合可能で T_g が高くなるようなモノマーが使用されている。これらコモノマーは凝集性を高めるだけでなく、粘着性、耐水性、透明性、加工性など粘着剤の性能向上に役立ち、特殊性を発現するのに寄与する。共重合体の T_g は次式により推定される¹⁷⁾。

$$1/T_g = W_1/T_{g1} + W_2/T_{g2} + \dots + W_n/T_{gn} \dots (2)$$

ここで W は各モノマーの重量分率、 T_g は各モノマーのガラス転移温度である。

官能基含有モノマーは粘着剤の架橋点の形成や、粘着性を向上させるために用いられる。アクリル酸やメタクリル酸などのカルボキシル基含有モノマーや水酸基、エポキシ基、アミノ基などがその例である。表1にこれら極性基含有モノマーとそれに対応する架橋剤の例を示した。これらコモノマーや官能基含有モノマーの共重合する反応速度

表1 官能基含有モノマーと架橋剤

官 能 基	反応性モノマー	架 橋 剤
-COOH	アクリル酸 メタクリル酸 イタコン酸	エポキシ樹脂 メラミン樹脂 尿素樹脂 ポリイソシアネート
-OH	アクリル酸ヒドロキシエチル メタクリル酸ヒドロキシプロピル アクリル酸プロピレングリコールモノエステル	エポキシ樹脂 ポリイソシアネート シアラデヒド メチロールポリマー
-COONH ₂	アクリルアミド メタクリアミド	エポキシ樹脂 メラミン樹脂 尿素樹脂
-CH=CH ₂ O	アクリル酸グリシジル メタクリル酸グリシジル	酸 類 酸無水物 アミン酸
-COOCH ₂ CH ₂ N-R R'	メタクリル酸ジメチルアミノエチル メタクリル酸tert-ブチルアミノエチル	エポキシ樹脂 ポリイソシアネート シアラデヒド

表2 各種モノマーの $Q-e$ 値

モノマー	Q	e
無水アクリル酸	1.27	0.51
アクリル酸ブチル	0.50	1.06
アクリル酸メチル	0.42	0.60
アクリル酸エチル	0.52	0.22
アクリル酸プロピル	0.66	0.72
アクリル酸オクタデシル	0.42	1.12
メタクリル酸	2.34	0.65
無水メタクリル酸	1.60	1.03
メタクリル酸メチル	0.74	0.40
メタクリル酸エチル	0.73	0.52
メタクリル酸イソプロピル	0.85	0.34
メタクリル酸シクロヘキシル	0.82	0.45
メタクリル酸2-(ジエチルアミノ)エチル	2.08	0.42
酢酸ビニル	0.03	-0.22
無水マレイン酸	0.23	2.25

は、モノマーの共鳴因子 Q と極性因子 e に関係する。表2に各種モノマーの $Q-e$ 値を示した。

一般にアクリル酸アルキルエステル同志の共重合は、反応性の差が小さいので共重合しやすく、仕込み組成と共重合組成の差が比較的少ない。しかしコモノマーまたは官能基含有モノマーの共重合性がアクリル酸アルキルエステルと大きく異なる場合には、共重合体の組成は重合の進行とともに

に変化し不均一となる。ポリマー中にモノマーおよび極性官能基含有モノマーがどのように分布するかによって粘着特性は変化する。ポリマー中へのモノマーの分布をコントロールしたものにグラフトポリマーやブロックポリマーがある。

このようにアクリル系粘着剤も、種々のアクリレートとアクリル酸の組合わせが用いられており、比較的 T_g が高く硬いブチルアクリレートと少量のアクリル酸の共重合体から、 T_g が低く軟らかいアクリルアクリレートと多量のアクリル酸の共重合体まで、粘着テープメーカーの思想により各種の粘着剤が生産されている。さらに近年は、ポリマーアロイの理論より3元共重合体やポリマーブレンドによる多相構造など新しい粘着剤が研究・開発されている。

3.2 アクリル系粘着剤の配合

(1) 一般粘着テープ用粘着剤

先に述べたように粘着テープは、広い分野で多様な使われ方をしている。作業環境も大きく異なり、それらの使用条件に耐えるタフな特性が要求される。“比較的低温において軽く粗面（表面粗度の大きな被着体）に貼り合わす”という作業条件も考えられ、このような条件下でも良好な接着性が要求される。

このような粘着剤に要求される物性は、①弾性率が低く流動性が大きいこと、② T_g も低く低温でも柔軟性を保っていること、③表面張力が小さく濡れ性が良好なことである。

したがってここで使用される主モノマーは、アクリル酸アルキルエステルではアルキル基の鎖長が4～10の炭素数のもの、たとえばn-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、iso-オクチルアクリレート、iso-ノニルアクリレートなどである。また極性官能基含有モノマーの酢酸ビニルやメタクリル酸メチル、アクリロニトリル、アクリル酸、メタクリル酸は少量にとどめ、 T_g を低く保つようにする。また構造的にも、架橋度をできるだけ小さくし、樹脂などの低分子量物を添加することもある。表3に一般粘着テープ用粘着剤の特性を示した。

(2) 強接着粘着剤

自動車や家電製品などの部品固定用として用い

表3 一般粘着テープ用粘着剤の特性

測定項目	粘着剤	
	溶剤型	エマルジョン型
ブローバック (g)	150	180
粘着力 (g/20mm)	1,900	2,100
せん断接着力 (kg/cm ²)	10	6
保持力 (mm/hr) at 40°C	0.4	2.2

られる永久接着用の粘着テープには強接着タイプの粘着剤が使用されている。一般用途の粘着テープとは異なり、用途、用法はかなり限定されている。したがって作業条件は規定されており、滑らかな表面に充分な圧着力で張り合わされることが多い。このような粘着剤は、タックよりもはく離接着力、せん断接着力が要求され、また耐候性、耐溶剤性などの耐久性が重要な特性となる。

したがって主モノマーは、アクリルエステルではアルキル基の鎖長が8～10の炭素数のもの、たとえばiso-オクチルアクリレートやiso-ノニルアクリレートなどが用いられ、モノマーのアクリル酸を多く配合し T_g を高く設定している。また粘着剤ポリマーの重合も、酢酸エチルなどの連鎖移動定数の小さな溶剤を使用し高分子量化を図っている。そして耐熱性や耐溶剤性などの耐久性を向上させるため、構造的にもポリマーの架橋度をできるだけ大きくし、また樹脂などの低分子量物の添加は避けている。一般粘着テープ用粘着剤のポリマーのゲル分率は0～50%程度であるのに対し、強接着用粘着剤のそれは40～95%程度である。

従来、強接着用粘着剤の重合は、溶液重合法で行われていた。しかし近年、UV重合法による製造方法も特許等で開示されている。表4に強接着用粘着剤の特性を示した。

表4 強接着用粘着剤の特性

測定項目	粘着剤	
	サンプル1	サンプル2
ブローバック (g)	70	90
粘着力 (g/20mm)	3,200	4,000
せん断接着力 (kg/cm ²)	20	25
保持力 (mm/hr) at 40°C	0.0	0.0

4. おわりに

粘着テープは取扱いが容易なことや、接着剤としてそこそこの実用性能を持っていることから、非常に広い範囲にわたり種々の用途に用いられている。また一方では、非常に高性能な粘着テープが上市され、ユーザーで受け入れられるようになってきた。このため粘着剤には、液体の性質と固体の性質という相反する特性が同時に要求され、これを満たすために粘着テープは組成・配合・構造の面から種々の工夫がなされている。ここではアクリル系粘着剤を例に、その概要を述べた。

(1989-10-9 受理)

参考文献

- 1) 日本粘着テープ工業会；粘着ハンドブック，30 (1985)
- 2) 宮城善一，鈴木孝政，山本健太郎；日本接着協会誌，23，81 (1987)
- 3) “Test Methods for Pressure Sensitive Tapes”，

- 7th Ed., PSTC-3 “Peel Adhesion for Double Coated Tapes at 180 Angle”
- 4) D. Satas & F. Egan ; *Adhesives Age*, 9, 22 (1966)
- 5) J. Johnston ; *Adhesives Age*, 11, (4), 20 (1968)
- 6) J. J. Bikerman ; *J. Appl. Phys.*, 28, 1484 (1959)
- 7) J. L. Gardon ; *J. Polym. Sci.*, 2, 216 (1959)
- 8) D. H. Kaelble ; *Trans. Soc. Rheol.*, 9 : 2, 135 (1965)
- 9) D. W. Aubrey ; in “Adhesion-3” (K. W. Allen Ed.), Cap. 12, p.191 (Applied Science Publishers, London, 1977)
- 10) A. D. Crocombe & R. D. Adams ; *J. Adhesion*, 12, 127 (1981)
- 11) “Test Methods for Pressure Sensitive Tapes” 7th Ed., Pressure Sensitive Tape Council
- 12) ASTM D 907-74, “Standard Definitions of Terms Relating to Adhesives”
- 13) JIS Z 0109-1981, “粘着テープ・粘着シート用語”
- 14) 遠山三夫；接着，29，356 (1985)
- 15) 伊保内賢；工業材料，17，(1)，50 (1969)
- 16) 伊藤俊男；日本接着協会誌，13，22 (1977)
- 17) H. W. Coover Jr. & T. H. Wicker Jr. ; *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, 1, 246 (1964)