

論文

粘着性能と表面性能との相関関係

伊藤 寿^{*1)} 榎本一郎^{*2)}

Influence of surface characteristics to the property of pressure sensitive adhesives

Hisashi ITO and Ichiro ENOMOTO

Abstract The correlation between properties and the surface characteristics of pressure sensitive adhesives (PSAs) composed of polystyrene-polyisoprene copolymer and cycloaliphatic resins was studied. The surface characteristics were evaluated by the critical surface tension(CST) obtained from contact angle measurement. The CST value of the surface of the PSA was peculiarly high when the ingredients of the PSA had poor miscibility. Therefore it was clarified that the surface characteristics were closely related to the miscibility which is one of the properties of PSA. Furthermore, peel strengths against various adherends which each have CST value were examined. As a result, peel strength increased with the CST value of each adherend except for special conditions.

Keywords Pressure sensitive adhesives, Surface characteristics, Critical surface tension, Miscibility

1. はじめに

粘着剤は身の周りの日用品から工業用途まで幅広く利用され今や欠かせないものとなっている。しかしその粘着剤は単独で使われることはなく、図1のように支持体や被着体と組み合わせて利用される。そのため粘着性能とは、粘着剤や支持体、被着体それぞれバルクの物理的・化学的性質だけでなく、それらの表面・界面性能をも含んだ複合的な性質であるといえる。このような点から、粘着剤の開発は粘着性能を様々な使用条件に合わせて評価あるいは予測する事が必須となり、常に評価法の開発が同時に行われてきた。例えば粘・接着性能の基本3物性である剥離力、タック力、保持力があり、またそれら

に付随する耐候性、耐熱性、耐水性等の評価法、あるいは粘弾性等のレオロジー的性質やこれら材料の表面・界面性能が挙げられる。その中でも特に表面や界面性能と粘着性能との関係は古くから活発に議論がなされているが未だに解決されていない問題を多く抱えている。

そこで合成ゴム系粘着剤の一種であるスチレン-イソプレンプロック共重合体を主剤とした粘着剤を用いて、その相容性と表面性能との関係、また電子線照射効果について検討を行った。また粘着性能と各種被着体の表面性能との相関についてもあわせて検討を行ったので報告する。

2. 実験方法

2.1 実験試料

粘着剤の基本成分は弾性体と粘着付与剤である。本研究では弾性体に、ポリスチレン-ポリイソプレンプロック共重合体(SIS)を用いた。また粘着付与剤は完全水添型脂環族樹脂(付与剤A)、未水添型脂環族樹脂(付与剤B)をそれぞれ用いた。粘着剤はSISと粘着付与剤をトルエン中に溶解させ、一晩攪拌混合した。熱分析(DSC)測定及び表面性能、粘着性能の試験試料にはポリエステルフィルムに粘着剤をキャストし、1週間乾燥、養生させ、粘着シート状に加工した試料を用いた。電子



図1 粘着剤の利用形態

*1) 放射線応用技術グループ

*2) テキスタイル技術グループ

線照射は電子線照射装置により、加速電圧200kV、照射線量100kGyで行った。なお、粘着シートの乾燥・養生開始後1日の時点で照射を行った。また粘弾性測定用にはシャーレ上にキャストして厚さ1mmになるよう調製した試料を用いた。

対象の被着材としてはポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、ポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)、ポリ塩化ビニル(PVC)、ポリメチルメタクリレート (PMMA) の代表的なポリマー5種類を用いた。

2.2 相容性の評価

弾性体と粘着付与剤の相容性を評価するため、DSC測定と粘弾性測定を行った。SISはスチレン相とイソブレン相にマイクロ相分離しており、粘着付与剤はいずれかの相に選択的に相容するとされている。SISはそのブロック共重合体の特性上、マトリックスであるイソブレン相はDSC測定によりガラス転移点(Tg)の測定が可能であるが、スチレン相の測定はできない¹⁾。そこでDSC測定によりポリイソブレン相のTg測定を行い、また粘弾性測定の正接(tan δ)のピークからポリスチレン相のTgを求めた。これらの結果から、それぞれ相容性の評価を行った。

2.3 表面性能の評価

接触角測定法から求めた臨界面張力によって粘着剤、被着体の表面性能の評価を行った。接触角とは表面張力の異なる各液体を測定対象固体に滴下すると、それぞれ液体の表面張力に応じた任意の接触角をなす。その液滴の接触角は図2のように示され、それぞれ Sは固体の表面張力、Lは液体の表面張力、SLは固体と液体間の界面張力である。一般的に測定対象固体表面よりも液滴の表面張力が大きければ液滴はその滴形を保ち、逆にそれよりも小さければ広がってよく濡れる状態となる。またそれぞれの接触角の余弦を表面張力に対してプロットすると直線になり、その余弦が1(つまり完全に濡れる点)となるような点に外挿した点の表面張力の値を臨界面張力(σ_c)とZismanらは定義した²⁾。なお本実験では液滴としてジブロピレングリコール(33.9mN/m)、ベンジルアルコール(39.0mN/m)、n-チオジグリコール(54mN/m)、グリセロール(63.4mN/m)を用いた。

2.4 粘着力試験

テープ状に加工した粘着剤は、JIS-Z-0237の180°引きはがし粘着力の規定に従い粘着力試験を行った。被着体には2.1に示したポリマーの板状成型物をそれぞれ用いた。

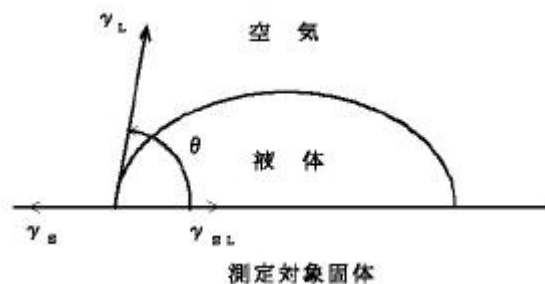


図2 固体表面における液体の接触角

3. 結果と考察

3.1 相容性の測定

非晶性高分子ブレンドの相溶性の良否はブレンド試料のTgをDSC測定することにより定性的に判別できる。相溶の場合、1個のTgだけが観測されるのに対して非相溶の場合には複数のTgが観測される。DSC測定からSISと付与剤A、付与剤Bそれぞれで得られたTgを組成比に対してプロットしてCouchman式³⁾の適用を試みた。

$$\ln Tg = \frac{W_1 \Delta C_{P1} \ln Tg_1 + W_2 \Delta C_{P2} \ln Tg_2}{W_1 \Delta C_{P1} + W_2 \Delta C_{P2}} \quad [1]$$

[1]式は特別な相互作用の無い相溶系の非晶高分子 - 非晶高分子ブレンドを表した式である。ここでTgは混合系のガラス転移温度、Tg₁、Tg₂はそれぞれ弾性体と付与剤のガラス転移温度、W₁、W₂はそれぞれの重量分率、C_{p1}、C_{p2}はそれぞれガラス転移前後の比熱容量の差である。その結果、付与剤AをSISにブレンドした場合(図3)、全ての組成比においてTgは1個しか確認されず、式[1]の理論値と良く一致した。したがってこれらのブレンド系は特別な相互作用の無い、樹脂がイソブレン相中に均一に分散したいわゆる相溶状態であると考えられる。

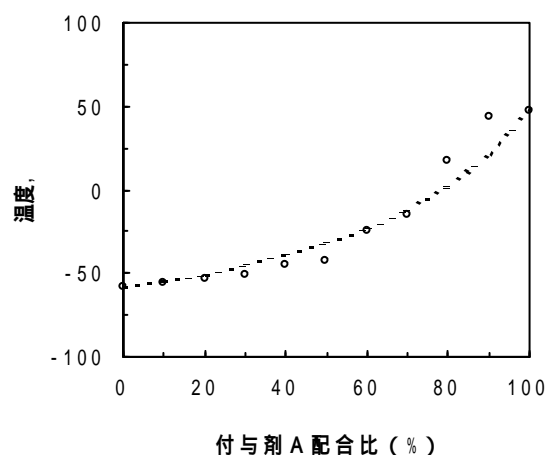


図3 DSC測定により得られた混合系Tg(O)と理論値との比較(--)

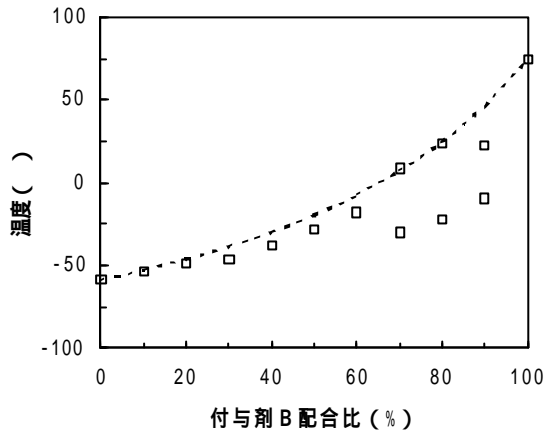


図4 DSC測定により得られた混合系 Tg()と理論値との比較(--)

一方、付与剤BをSISに加えた場合(図4)、樹脂の組成比が70wt%以上になるとTgは2個観察されたため相分離を起こすことが分かった。しかし、組成比が60wt%以下においては理論値と良く一致した。したがって、このブレンド系は部分的に相溶であると考えられる。

以上より、付与剤Aはイソプレン相との相溶性が良く、付与剤Bは良くないと考えられる。

次にSISのスチレン相と付与剤A、Bの相容性について検討した。スチレン相のガラス転移点はDSC測定では測定できないため、粘弾性測定によるtan δの温度分散曲線のピーク温度から決定した。付与剤とスチレン相の相溶性が良好であればTgは粘着付与剤の組成比の変化に伴い影響を受ける。本測定では、スチレン相のTgを組成比に対してプロットした直線の傾きから、スチレン相と各付与剤の相溶性を評価した。その結果、図5に示したようにスチレン相との相溶性は付与剤Bが良く、付与剤Aは良くないことがわかる。このことからSISのイソプレン相中で相分離を起こした付与剤Bは、組成比の増加によってスチレン相に収まりきれなくなったためイソプレン相でドメインを形成したためであると考えられる。以上の結果から、付与剤Aはイソプレン相容型の完全相容系、付与剤Bはスチレン相容型の部分相容系であることがわかった。

3.2 表面性能と相容性の関係

図6に各配合粘着剤の臨界表面張力の結果を示す。付与剤Aの配合は配合比に対してあまり変化せず、全体を通して約35mN/mの値を示している。しかし付与剤Bは付与剤Aの配合と比較すると全体的に大きな値を示し、特に付与剤濃度40、50%において大きな値を示している。またこの大きな値を示す付与剤濃度40~50%は粘着力やタック力を最大に発現する点であることが非常に興味深い。この原因として、SISと付与剤の相容性が原因と

して考えられる。3.1に示したように付与剤Aの配合は完全相容系であるが付与剤Bは部分相容系である。付与剤Bは養生期間内に系内で表面部分への偏析を起こしてい

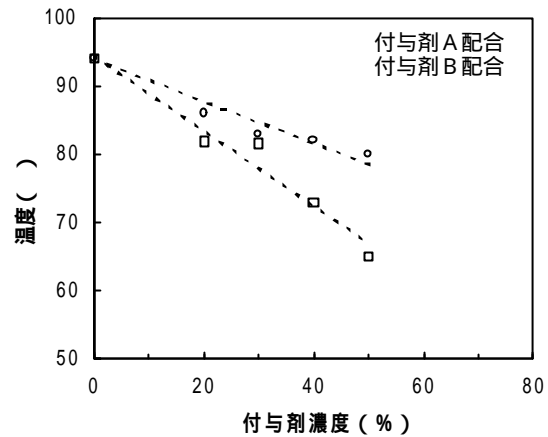


図5 粘弾性測定により得られた スチレン相 Tg の変化

ることが考えられる。そこで付与剤Bの付与剤濃度40%の試料に対して、養生期間初期に電子線照射を行いその表面張力の違いについて検討を行った。

表1に示したように照射試料では38mN/mという低い値を示した。この結果は、電子線照射により粘着剤配合物に架橋構造が形成されたため付与剤の系内移動を抑えたものであると考えられる。以上の結果から、粘着剤の相容性と表面性能には密接な関係があることが明らかとなった。また電子線照射は粘着剤配合物の系内移動を抑える効果があり、粘着性能の安定性に寄与すると考えられる。

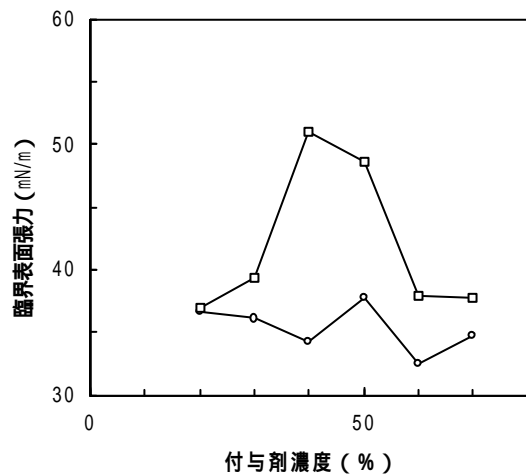


図6 各配合粘着剤(付与剤A:○、付与剤B:□)の臨界表面張力

表1 電子線照射による臨界面張力の違い

試料	未照射	照射
臨界面張力(mN/m)	51	38

試料：付与剤B配合 付与剤濃度4.0%

3.3 表面性能と粘着力の関係

異なる臨界面張力をもつ被着体に対して付与剤Aを配合した粘着剤の粘着力について検討を行った。表2に各被着体の臨界面張力の測定値と文献値⁴⁾の比較を示す。PP, PE, PVCで低い値を示したが傾向としては文献値と合致している。値がずれる原因としてアルコール系液体で測定したこと、これら被着体ポリマーの成型条件や配合剤の影響が考えられる。

表2 被着剤の臨界面張力(mN/m)

	PTFE	PP	PE	PVC	PMMA
。(測定値)	18.8	25.8	28.1	34.6	39.9
。(文献値)	18.5	29.0	31.0	39.0	39.0

これら被着体臨界面張力の測定値に対して粘着力試験の結果をプロットしたものを図7に示した。全体的な傾向としては被着体の臨界面張力が大きくなるほど粘着力が大きくなる傾向を示したが、PP(25.8mN/m)の時に大きな値を示している。この原因として一つの仮説を示す。

固体表面から液滴を引き離すための熱力学的接着仕事 W_a は以下の式に表される。

$$W_a = S + L - SL$$

また図2から以下の式が成り立つ。

$$S = SL + L \cos \theta$$

従ってこれらの式から次式のようになる。

$$W_a = L(1 + \cos \theta)$$

これは θ が0, すなわち接触角が小さいほど、よく表面を濡らすほど接着仕事は大きくなるということである。一方で, θ と $\cos \theta$ の値の関係は直線関係にあり臨界面張力を求める実験グラフの形²⁾から以下のように示される。

$$\cos \theta = 1 + b(c - L)$$

ただし b は直線の傾斜である。この式と前式から W_a について求めると

$$W_a = (2 + b \cdot c) \cdot c - b \cdot L^2$$

したがって L についてプロットすると上に凸のグラフとなり W_a の極大値が得られる。このことから、ある一定の粘着剤に対して異なる表面張力を持つ被着体との接着仕事を考えた場合、極大を示す可能性があることを示している。しかし図7では極大後、臨界面張力が大き

くなる著再び増加する傾向を示す。これは大きな臨界面張力をもつ固体表面は、それ自身の表面への水や空気、それ以外の低分子物質等の吸着などの現象が起きやすくなり、一概にこの仮定にはのらなくなるためと考えられる。ただし、この仮説を裏付けるためには多くの問題を含んでおり更なるデータの蓄積が必要である。

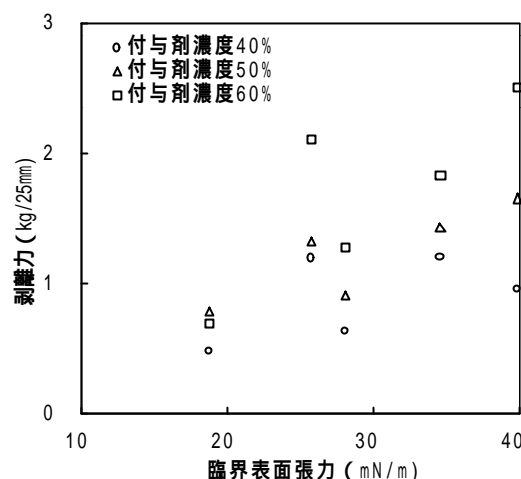


図7 被着体の臨界面張力に対する粘着力のプロット

4. まとめ

粘着性能と表面性能との相関関係について以下のような事が明らかとなった。

粘着剤の相容性と表面性能の関係では、粘着剤組成が完全相容系でない場合、粘着剤組成の系内移動がおこり表面性能に影響を及ぼす。しかし電子線照射により架橋構造を形成することでこの系内移動を抑制し表面性能の変化を抑えることが可能である。

被着体の表面性能と粘着力の関係では、被着体の臨界面張力が増加するほど粘着力は増加する傾向にある。ただし一定の表面性能の条件下では粘着力が極大を示す可能性がある。

これらの結果は粘着剤の設計や開発、評価を行う上で有用な知見になると考える。

参考文献

- 1) L.A.Utracki, 西敏夫訳, ポリマーアロイとポリマーブレンド, 東京化学同人 (1991).
- 2) H. W. Fox, W. A. Zisman, J. Colloid. Sci., 7, 428 (1952).
- 3) P. R. Couchman, Macromolecules, 11, 1156(1978)
- 4) M. Toyama, T.Ito and H.Nukatsuka, J. Appl. Polym. Sci., 17, 3945 (1973).
- 5) 畑敏雄, 接着ハンドブック, 27 (1970).

(原稿受付 平成12年8月2日)