

# ●タッキファイヤーを表面偏析させた粘着剤における粘着力の角度依存性 Peel Angle Dependence of Adhesion for Pressure-Sensitive Adhesive Based on Surface Segregation of Tackifier.

竹谷 伸幸

Nobuyuki Takeya

Key Word : Adhesion, Peel Angle, Extension Angle, PSA, Surface Segregation, Tackifier

## 1 緒言

これまでに当社では、溶剤型アクリル系粘着剤のベースポリマー (BP) に特定のタッキファイヤー (TF) を添加することで、BPよりもガラス転移温度 ( $T_g$ ) の高いTFを粘着シート表面にナノメートルオーダーで偏析させる技術を見出した<sup>1)</sup>。TFを表面偏析させた粘着剤 (TF偏析粘着剤) は、柔軟なバルク特性を維持しつつ、被着体との界面接着力が向上するという特長をもつ。

図1にガラスに対し、速度3 mm/min、角度90°、室温で剥離した際の側面観察像を示す。TF偏析粘着剤は、TF未添加粘着剤に比べて、大きく伸長している。このような大きな伸長は、バルクの柔軟性と高い界面接着力を両立したTF偏析粘着剤ならではの現象と言える。



図1 側面観察像の比較

粘着剤：アクリル系粘着剤 (左)TFなし、(右)TF偏析  
構成：ガラス(1mm厚)/粘着剤(50 $\mu$ m厚)/PETフィルム  
(100 $\mu$ m厚)

一般的に粘着剤の粘着力は、180°引き剥がし法あるいは90°引き剥がし法によって評価されるが<sup>2)</sup>、剥離角度に大きく依存することが知られている<sup>3~5)</sup>。また実際のユーザーの使用状況を考慮すると、応力のかかる角度は様々であるため、TF偏析粘着剤においても剥離角度が粘着力に与える影響を理解することは重要である。

そこで本報では、角度可変剥離試験機を使用してTF偏析粘着剤の粘着力の角度依存性を調べ、TF未添加粘着剤と比較した。さらに光学顕微鏡により剥離過程を側面から観察することで、剥離角度に対する粘着剤剥離先端部の伸長角度の可視化を試みた。

## 2 実験

### 2.1 粘着シートの作製方法

粘着剤のベースポリマー (BP) はアクリル系ポリマー (重量平均分子量 約500,000、 $T_g = -35^\circ\text{C}$ ) を用いた。TFは、メタクリル酸メチルとスチレンの共重合体で、ラジカル重合により合成した (重量平均分子量 約5,500、 $T_g = 80^\circ\text{C}$ )。BPおよびBP/TF (TF添加量3.8 wt%) の酢酸エチル30 wt%溶液に、イソシアネート架橋剤を配合し、剥離フィルム上にドクターブレードで塗工し、80°C、4分で酢酸エチルを蒸発させた。乾燥後、剥離力の異なる剥離フィルムを貼り合せ、40°Cで5日間養生し、厚さ50 $\mu$ mの基材レス両面粘着シートを作製した。

### 2.2 剥離試験条件

2.1で作製した基材レス両面粘着シートを各種支持体と被着体に転写し、支持体/粘着剤/被着体から成る積層体を作製した。圧着は卓上加圧脱泡装置TBR-200 (千代田電気工業社製) を用いて50°C、0.5 MPa、20分の条件で行った。支持体は、PETフィルム (厚さ100 $\mu$ m、弾性率  $2 \times 10^9$  Pa) およびポリウレタンフィルム (厚さ100 $\mu$ m、弾性率  $7 \times 10^7$  Pa) を用いた。被着体は、ガラス (FL11A、AGCファブリテック社製、厚さ1 mm) およびPP (住友ノーブレンMH8、住友化学社製、厚さ2 mm) を用いた。

粘着力は、VPA-2S (協和界面科学(株)製、図2) を使用し、剥離速度3 mm/min、剥離角度60°~180°の範囲で30°刻み、剥離距離20 mmで測定した。また装置搭載の光学顕微鏡により粘着積層体側面から剥離過程の観察を行った。

東亜合成株式会社 R&D総合センター 応用研究所

Applied Research Laboratory, General Center of R&D, Toagosei Co., Ltd.



図2 角度可変剥離試験機 (VPA-2S)

図3に側面から見た粘着剤剥離過程の模式図を示す。図中に示すように、被着体水平面に対し支持体を引っ張る角度を剥離角度とし、被着体水平面に対し粘着剤の剥離先端部が伸長する角度を伸長角度とした。

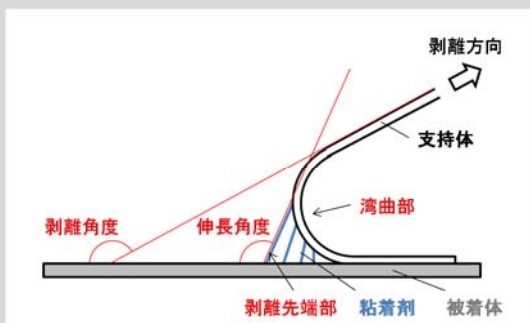


図3 粘着剤剥離過程の模式図

### 3 結果と考察

#### 3.1 粘着力の角度依存性

図4にTF偏析粘着剤およびTF未添加粘着剤の粘着力の角度依存性を示す。また図5に各剥離角度における側面観察像を示す。構成はPETフィルム/粘着剤/ガラスであり、剥離モードはすべての角度において界面剥離であった。どちらの粘着剤においても粘着力は、剥離角度が大きくなるにつれて低下していき、120°近傍で最小となった。剥離角度120°以降では、粘着力は徐々に上昇していくが、TF偏析粘着剤の方が顕著に上昇した(角度依存性が大きい)。

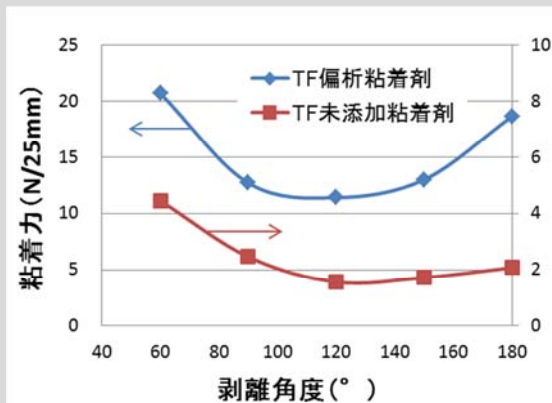


図4 粘着力の剥離角度依存性

この角度依存性の差異の原因を探るため、剥離角度120°以降における剥離先端部の伸長角度に着目した。図6に剥離角度と剥離先端部の伸長角度の関係を示す。TF偏析粘着剤は、剥離角度が大きくなるにつれて伸長角度が大きくなった。これは、界面接着力が高いことで支持体に変形し、支持体の湾曲部の曲率が大きくなったためと考えられる。それに対し、界面接着力の低いTF未添加粘着剤では、剥離角度が大きくなっても伸長角度はほとんど変化していなかった。この伸長角度の違いが粘着力の角度依存性に関与していると考えられる。

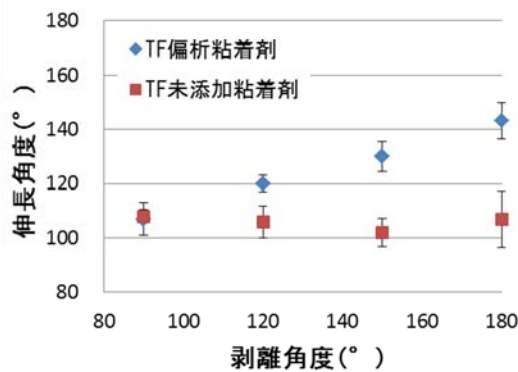


図6 剥離角度と剥離先端部の伸長角度

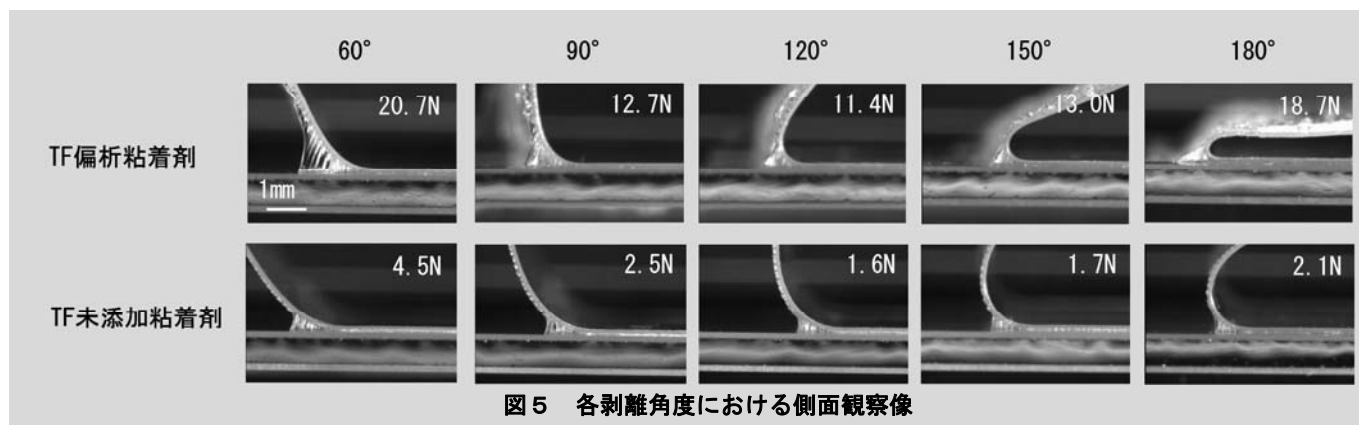


図5 各剥離角度における側面観察像

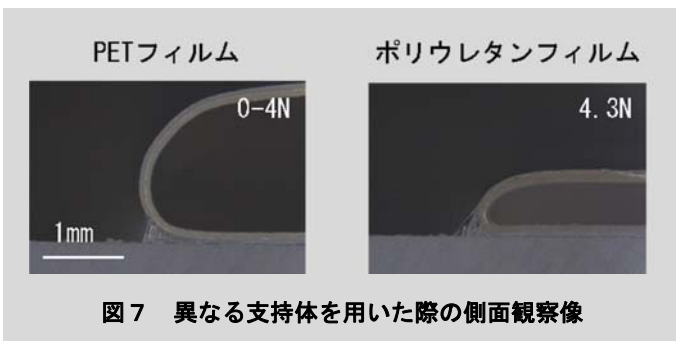
### 3.2 支持体の弾性率と伸長角度の関係

前節で、同じ剥離角度であっても界面接着力の違いによって、支持体湾曲部の曲率が変わり、伸長角度に大きく影響することが明らかとなったが、支持体湾曲部の曲率は、「支持体の弾性率」や「支持体の厚み」にも影響される。

そこで、TF偏析粘着剤の支持体に、同一厚みで弾性率の異なるPETフィルムおよびポリウレタンフィルムを用いて、PPに対する180°剥離測定を行った。図7にそれらの剥離過程の側面観察像を示す。弾性率が高いPETフィルムでは、曲率が小さく、Stick-Slip破壊（剥れる速度が遅いstick状態と速いslip状態が周期的に現れ、それに伴い粘着力が変動する剥離現象）となり、粘着力は0～4 N/25mmとなった。一方、弾性率が低いポリウレタンフィルムでは、曲率が大きく、界面剥離し、粘着力は4.3 N/25mmとなった。

Stick-Slip破壊のslip状態は、粘着剤伸長部が面として一気に剥れる現象である。被着体が接着しにくいPPであることに加え、PETフィルムが支持体の場合では、伸長角度が90°に近いので、剥離の力が接着面に対して垂直方向に働き、かつ粘着剤伸長部全体に分散したことで、slipしやすくなったと考えられる。一方、湾曲部の曲率が大きいポリウレタンフィルムでは、伸長角度が130°程度となり、剥離の力が接着面に対し水平方向にも働くため、粘着剤剥離先端部に力が集中したことで界面剥離したと考えられる。

このように、支持体の弾性率の違いによっても粘着剤の伸長角度が変わり、剥離モードや粘着力に影響を与えることを確認した。



### 4 まとめ

TF偏析粘着剤の粘着力の角度依存性を調べたところ、120°近傍が最小となるすり鉢型の依存性を示した。

また剥離過程の側面観察によって、同じ剥離角度であっても粘着剤の界面接着力や支持体の弾性率の違いによっても粘着剤剥離先端部の伸長角度は大きく異なった。伸長角度の違いは、粘着剤の粘着力や剥離モードに影響を与えた。以上の結果より、粘着力測定時には、剥離過程の伸長角度を観察することが重要である。

### 5 謝辞

角度可変の粘着力測定は、早稲田大学 理工学術院 山崎研究室の装置を利用し実施した。測定のご協力およびご助言を頂きました同研究室の山崎義弘 教授には感謝の意を表します。

### 引用文献

- 1) 中村賢一, 森徳高, 東亜合成グループ研究年報, **18**, 13(2015).
- 2) 日本粘着テープ工業会編, “粘着ハンドブック”, 第3版, (2005) p. 232.
- 3) 浦濱圭彬, 接着の技術, **16**, 2, 22(1996).
- 4) 田中良和, コンバーテック, **10**, 124(2007).
- 5) 稲男洋一, 日本接着学会誌, **48**, 9, 308(2012).