
粘着・剥離のメカニズムと粘着製品の評価方法

SAMPLE

目次

第1章 粘着・剥離現象の基礎	7
	(山口哲生)
1 はじめに.....	7
1.1 粘着-剥離のメカニズム.....	7
1.2 粘着剤とは?.....	8
2 粘着剤の力学的特徴.....	9
3 粘着・剥離過程の可視化実験.....	11
4 粘着・剥離過程のモデリング.....	14
5 粘着・剥離現象の定量的制御を目指して.....	15
第2章 粘着剤・粘着テープの設計と評価	18
	(中村吉伸、藤井秀司、平井智康)
1 はじめに.....	18
2 ブロックコポリマーによる粘着剤の設計とパルスNMRによる評価.....	20
3 タッキファイヤによる相構造の設計とパルスNMRによる評価.....	24
4 粘着剤の速度依存性とローリングシリンダータック試験による評価.....	37
5 架橋アクリル系粘着剤のプローブタック試験による評価.....	44
6 糸曳きやAFMのフォースカーブによる評価.....	53
7 おわりに.....	55
第3章 粘着シール・ラベルの設計と評価	61
	(野崎 聡)
1 概要.....	61
2 はじめに.....	61
3 シール・ラベル用の粘着素材について.....	62
3.1 シール・ラベル用の粘着素材の市場性.....	62
3.2 シール・ラベル用の粘着素材 基本.....	63
3.3 シール・ラベル用の粘着素材 紙編.....	65
3.4 シール・ラベル用の粘着素材 フィルム編.....	66
3.5 シール・ラベル用の粘着素材 粘着剤編.....	74
3.6 シール・ラベル用の粘着素材 剥離材編.....	76
3.7 シール・ラベル用の粘着素材 粘着理論.....	78

3.8	シール・ラベル用の粘着素材 製造方法	82
4	シール・ラベルの基本設計	84
4.1	シール・ラベルの基本設計	84
4.2	シール・ラベルの製造方法	86
5	シール・ラベルの用途別設計方法と評価	91
5.1	注意すべき点	92
5.2	劣化の想定	93
5.3	用途別設計方法	93
5.4	評価方法	97
6	今後	101

第4章 粘着、接着製品の表面・界面分析事例		
～局所物性・構造評価技術を中心に～		102
		(生井勝康)
1	はじめに	102
2	局所領域評価技術 (AFM-IR、SPM) を用いた粘着剤、 接着剤関係での評価事例	106
2.1	表面形状・物性・組成によるアプローチ	106
2.2	熱特性、摩擦特性によるアプローチ	115
2.3	濡れ性評価 (親疎水性) によるアプローチ	122
3	局所領域評価技術 (AFM-IR、SPM) を用いた厚み方向での劣化解析	125
3.1	耐候性試験 (光+熱+酸素) により劣化させた CF (炭素繊維) / 熱硬化性樹脂での評価事例	125
4	局所領域評価技術 (AFM-IR、SPM、TEM) を用いた 接着界面での評価事例	130
4.1	熱老化試験 (熱+酸素) により劣化させた GF (ガラス繊維) / 熱可塑性樹脂での評価事例	130
5	まとめ	137

複製・再配布などの二次利用はご遠慮ください

粘着・剥離のメカニズムと粘着製品の評価方法

SAMPLE

第1章 粘着・剥離現象の基礎

東京大学
山口哲生

1 はじめに

1.1 粘着-剥離のメカニズム

粘着・剥離は、端的にいうと「くっつく」と「剥がれる」からなる現象である。粘着においては、2つの物体間に引力的相互作用が働くことで2つの物体が一体化した状態となり、剥離の際には、その一体化した2つの物体が、力学的仕事を始めとするエネルギーの印加によって互いに引き離される。

もう少し詳しく、粘着・剥離についてみていくことにする。前述のように、粘着のメカニズムは2物体間（たとえば粘着剤と被着体との間）の引力相互作用である。引力相互作用として、ファンデルワールス相互作用、極性相互作用、水素結合などが考えられる¹⁾。また、粘着の際のエネルギー的な議論を行なうための指標として、デュプレの接着仕事という物理量が提案されている²⁻⁶⁾。

$$W_0 = \gamma_A + \gamma_B - \gamma_{AB} \quad (1)$$

ここで、 γ_A 、 γ_B はそれぞれ物体A、Bの表面張力、 γ_{AB} はAB間の界面張力であり、それぞれ、表面（あるいは界面）を生成することによる単位面積当たりのエネルギーの増加分である。また、接着仕事は、**図1**のように単位面積の2物体を全く変形させずにお互いを準静的に無限遠まで引き離すのに必要な仕事を意味しており、同時に、粘着によって得られる単位面積当たりのエネルギーの利得を表わす。式1に表面張力、界面張力の数値を当てはめて計算してみると、 $W_0 = 50 \text{ mJ/m}^2$ 程度の値が得られる。

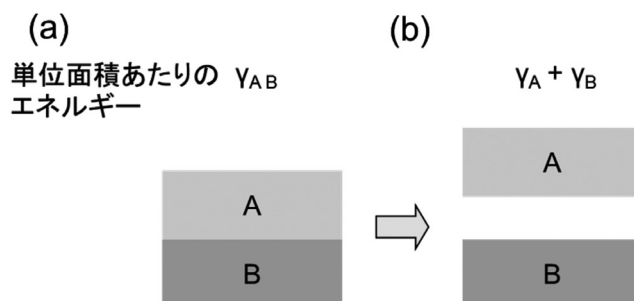


図1 接着仕事の概略図。(a) 引き離し前。物体AとBとの間に働く引力相互作用によって安定化している。
(b) 接着仕事を与えることによって分離した状態になる

第1章 粘着・剥離現象の基礎

一方、剥離は式1で表わされる（単位面積当たりの）エネルギーを加えることで、原理的には完結する。また、この粘着剤が塗布された粘着テープの剥離力 F は、次式で表現される^{2,4)}。

$$F = \frac{W_0 b}{1 - \cos\theta} \quad (2)$$

ここで、 b はテープ幅、 θ はピール角である。

しかしながら、実際はそう単純ではない。ここで考慮されていない複数の過程が強く影響し、式1や式2による定量的な予測から大きく逸脱するからである（例えば、式2に $W_0 = 50 \text{ mJ/m}^2$ 、 $b = 25 \text{ mm}$ 、 $\theta = 90^\circ$ を代入してみると、 $F = 1 \text{ mN}$ 程度となるのに対し、剥離力の実測値はその1万倍くらい大きな値をとる^{4,8)}）。それでは、実際に単位面積の粘着剤を剥離させる際に必要な仕事である剥離エネルギーや、ピール試験の際に働く剥離力は、いったいどのように決まるのだろうか？

1.2 粘着剤とは？

粘着剤は、基本的には高分子からなる有機物質である。粘着剤には、天然ゴムを主成分とする天然ゴム系、アクリル酸エステルを主体としたアクリル系、ブロック共重合体のマイクロ相分離によって擬似的な架橋点を持つ熱可塑性エラストマー系など、さまざまな種類のものが存在するが、それらに共通する特徴は、極めて緩く架橋されたゴム（エラストマー）状の物質だということである³⁾。そのため、低弾性率、巨大変形性、大きな粘弾性など、ゴムと比較しても際立った力学特性を示す。また、粘着剤は、硬化時間を経て強度を発現する接着剤とは異なり、被着体に接触させると瞬時に接着力が得られるだけでなく、剥がしたり、再接着したりすることもできる。そのため、粘着剤は、物体同士を短時間かつ容易に接合するための物質として、粘着テープ、絆創膏、画面保護フィルムなど身の回りで用いられているほか、液晶パネル、半導体の加工、外科手術における固定、ウェアラブルセンサーの装着など、最先端のエンジニアリングを支える基盤物質となっている（図2参照）⁴⁾。

本章では、粘着剤の力学的性質を簡潔に説明した後、粘着剤が被着体とくっつく際に界面でどのような変形を生じ、どのように剥がれていくか、また、その際にレオロジーがどのように関与するかについて議論する。最終的に、粘着剤の振る舞いからどのように剥離エネルギーが決まるかを解説する。

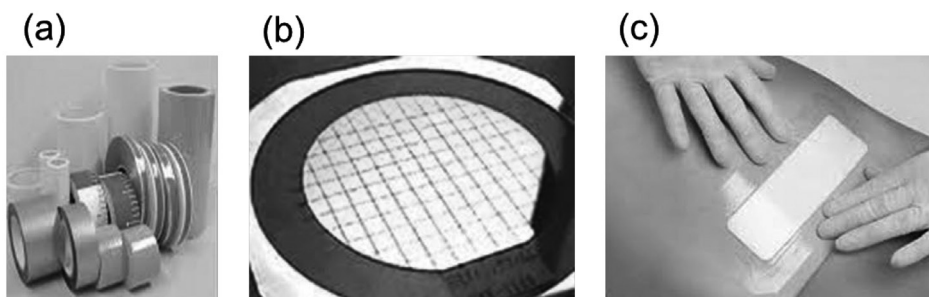


図2 さまざまな粘着製品の例。(a) 粘着テープ、(b) ダイシングテープ、(c) 外科手術用テープ

2 粘着剤の力学的特徴

前述の通り、粘着剤は緩く架橋された（架橋密度の小さな）ゴム状物質である。そのため、ゴムと比べて小さな弾性率を示す。また、高分子同士の絡み合いにより、大きな粘性を持つ。つまり、粘着剤は、線形粘弾性における貯蔵弾性率が（ゴムと比べて）小さく、損失弾性率が大きな物質である。一例として、図3には架橋密度の異なる3種類のアクリル系粘着剤（標準試料、架橋密度10倍、30倍）の貯蔵弾性率 G' および損失弾性率 G'' の周波数依存性を示した⁹⁾。

いずれの試料においても、 G' は低周波数領域において平坦部を持つ。すなわち、粘着剤は液体ではなく固体である。また、その弾性率は、標準試料において約2 KPaと極めて小さい。一方、損失弾性率は貯蔵弾性率に同程度に大きく、粘性の大きな物質であることがわかる。

このように、粘着剤は微小変形に対する力学特性である線形粘弾性において際立った特徴を示すが、同時に、巨大変形においてもユニークな挙動を見せる。図4には、1軸伸長変形に対する応力-伸長比曲線を示した¹⁰⁾。架橋密度の異なる粘着剤試料においても1000%を上回る大きな変形を示している。

このような性質は、粘着剤が被着体に接着するときにも、剥離するときにも大きな影響を与える。まず、被着体と接着する場合、もし粘着剤、被着体の表面がともに平滑であり、かつ平行に接触するときには、図1aのような完全な接触が起こり、接着仕事で表わされる理想的なエネルギーの利得が得られる。しかしながら、図5aに描かれているように、実際には粘着剤、被着体ともに粗さを持ち、かつ平行に接触させることはできない。その結果、（他の物質に比べて小さいものの）粘着剤の弾性のため自在に変形して被着体に追従することはできず、不完全な接触にとどまる。また、濡れ広がる際に粘性が働くため、粘着剤は被着体に対しじわじわと時間をかけて濡れ広がっていくように振る舞い、十分な接触には時間をかける必要がある。つまり、粘着剤の持つ粘弾性の効果は、被着体との接着に少なからず負の影響を与える。

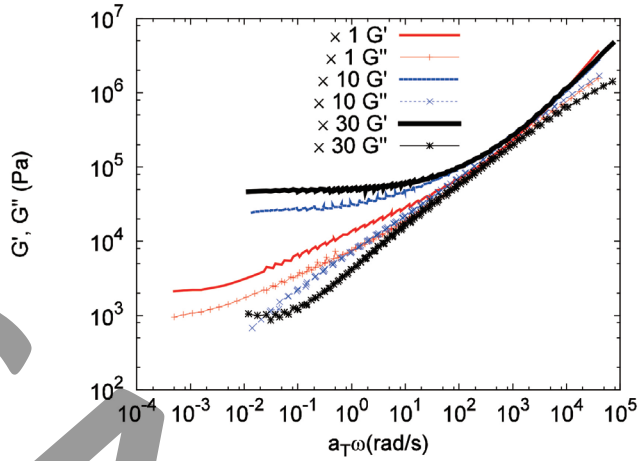


図3 架橋密度の異なる3種類のアクリル系粘着剤における、貯蔵弾性率 G' および損失弾性率 G'' の周波数依存性⁹⁾

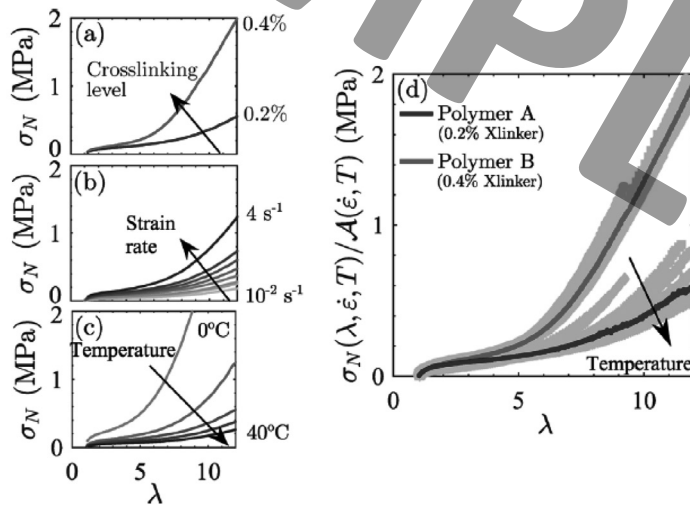


図4 アクリル系粘着剤における、1軸伸長時の応力-伸長比曲線。(a) 架橋密度依存性、(b) ひずみ速度依存性、(c) 温度依存性、(d) 2つの試料に対するマスターカーブ¹⁰⁾

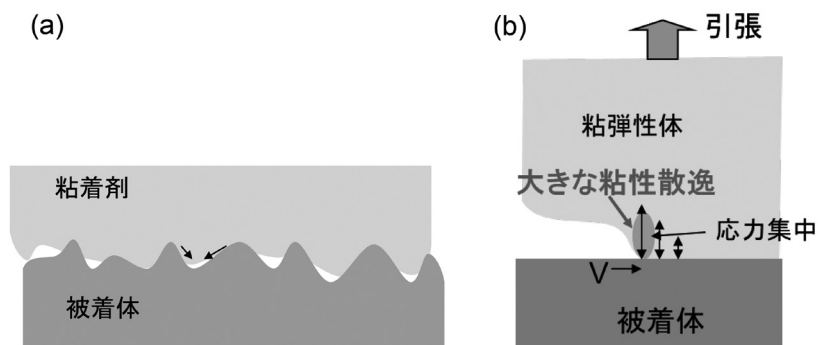


図5 粘着剤と被着体との粘着・剥離における粘弾性の効果。(a) 粘着時、および (b) 剥離時の変形挙動の模式図

一方、剥離の際にも、粘着剤の粘弾性は大きな影響を及ぼす。その鍵となるのが、剥離の際に界面での結合の破断以外に生じる、剥離先端近傍における巨大変形や粘性散逸である。粘着剤が被着体から剥離しようとする時、同時には起こらず、図5bのように、必ずあるところから順番に剥がれていくことになる。そのとき、その端っこである剥離先端では、応力が他のところと比べて大きくなる（つまり、応力集中が起こる）。また、粘着剤中の高分子網目は大きく変形し、界面のみならず、網目サイズの数倍程度の範囲にまで巨大変形が及ぶことになる。その領域が剥離すると、そこで蓄えられた弾性エネルギーが一気に解放されるため、大きなエネルギー散逸が起こる。これは、エラストマーのバルクにおける破壊機構であるLake-Thomas理論（機構）¹¹⁾と同様なものであり、式1に現われる接着仕事を増幅するものと考えられる⁵⁾。一方、粘性散逸も極めて重要な要素である。粘性散逸が起こると、外から加えた仕事の一部が熱として失われてしまう。従って、界面での結合を破断させるには、より大きな仕事を与えなくてはならない。ここで大事なのは、変形が粘着剤内部のあらゆる領域で均一に起こっているわけではなく、剥離先端近傍で集中的に起こり、また、剥離先端での粘性散逸に支配されるということである。その結果、実際に単位面積の粘着剤を剥離させるのに要する仕事（剥離エネルギー）は、接着仕事に比べて数百倍から数千倍にもなる大きな値をとり、剥離先端の進展速度に強く依存するようになる^{5,7,8)}。この、粘着剤と被着体との間に生じる剥離エネルギーの増幅効果は、粘着時の負の効果（粘弾性による不完全な接触状態）を打ち消すのに十分であり、実際の製品において積極的に活用されている。

3 粘着・剥離過程の可視化実験

2項において、粘弾性に富みよく伸びる粘着剤が、粘着・剥離の際にどのように振る