

新しいゴム系粘着剤の開発

Development of Novel Rubber-based Pressure-Sensitive Adhesive

山元 和彦*

Kazuhiko Yamamoto

(2006年6月7日 受理)

キーワード：粘着剤，熱可塑性エラストマー，SIS，グラフト，粘着特性，粘弾性

1. はじめに

接着剤の1つである粘着剤（感圧接着剤）は、被着体に貼った瞬間にある一定の接着強度を発現するという特徴を持ち、強く接着していても容易に剥がせ、剥がしたとき相手を傷つけたり、汚したりしないという特徴を持っている。このように貼ったり剥がしたりできる粘着剤には、「タック」、「粘着力」、「保持力」の3つの基本物性が重要となっている。JIS Z 0109¹⁾には「タック」、「粘着力」、「保持力」が、表1のように定義されている。「タック」は、初期粘着力ともいわれている。「粘着力」は、単位長さ当りの荷重で示され、はく離強さとして表される。粘着テープなどを剥がそうとする時に抵抗する力であり、粘着剤と被着体の界面で働く結合破壊に抵抗する力と、粘着剤が有する粘弾性による変形で抵抗する力との和とされている。「保持力」は、粘着剤として自らの形を保持し、流動しないための特性であり、被着体から落下するまでの時間あるいは一定時間にずれる距離で表示される。粘着剤は、タックと保持力のバランスが重要であるといわれている。

粘着剤は形態により、溶剤系粘着剤、ホットメルト系粘着剤、エマルジョン系粘着剤に分類される。粘着性能では溶剤系粘着剤が一番優れているが、最近の環境問題を背景に、有機溶剤を用いない環境配慮型粘着剤であるホットメルト系粘着剤やエマルジョン系粘着剤へ移行しつつある。ホットメルト系粘着剤の主成分の1つとして、熱可塑性エラストマー SISがある。SIS

はポリスチレン-ポリイソプレンブロック共重合体の略である(図1)。物理的架橋によりポリスチレン相を形成しているため、室温付近では高い凝集性を示すが、高い温度では軟化しゴム全体が流動するという性質を持っている。しかし、SISのみでは粘着力が無く、粘着剤として機能しないため、現状では天然樹脂や合成樹脂などの粘着付与剤を添加している。そのため、粘着剤製造時において、SISと粘着付与剤の混合の煩わしさを伴う。

そこで、この点を改良するために、高分子材料の改質の手段として用いられているグラフト化を利用

表1 基本特性の定義(JIS Z 0109)と単位

用語	定義	単位
タック	軽い力で短時間に被着体に粘着する力	試験法による
粘着力	粘着テープ及びシートの粘着面と被着体との接触によって生じる力	N/mm
保持力	粘着テープ及びシートを被着体に貼り、長さ方向に静荷重をかけたとき粘着剤がずれに耐える力	落下時間 min または ずれ長さ mm

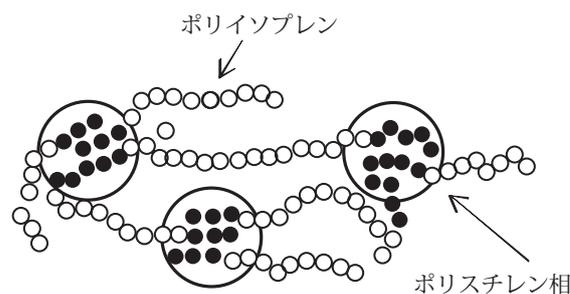


図1 SISの構造

* 化学環境部 化学材料系

した²⁾。SISのグラフトポリマーに関する研究は少なく³⁻⁵⁾、それらの内容も、枝ポリマーとして高いガラス転移温度 (T_g) を有する硬いポリメタクリル酸メチルをグラフト化したグラフト物の、接着剤特性に関する報告である。

本研究では、SISに対し、粘着性を持つポリマーのグラフト重合を行い、粘着付与剤を添加しない一成分系の新しい粘着剤の開発を試みた。ここでは、幹ポリマーとして異なるゴム弾性を有する2種類のSISに対して、枝成分として粘着性を有するメタクリル酸ラウリル (LMA) をグラフトした重合物の、粘着特性 (タック, 粘着力, 保持力) 及び粘弾性挙動について検討した。

2. グラフト重合物の合成

幹ポリマーとして用いたSISは、QTC 3530 (日本ゼオン製, スチレン含有量 16%, SIジブロック含有量 10%, 平均分子量 240,000, 以下SIS-A) と, QTC 3433N (日本ゼオン製, スチレン含有量 16%, SIジブロック含有量 56%, 平均分子量 170,000, 以下SIS-B) の2種類である。2つのSISでは、分子量とSIジブロック含有量の違いにより、SIS-Aはゴム弾性に優れ、SIS-Bは粘着性に優れた性質を示す⁶⁾。

グラフト重合は、200 mlの4ッ口フラスコに28 gのSIS, 12 gのLMA及び溶媒として60 gのトルエンを入れ、0.171 gの過酸化ベンゾイル (LMAに対して1.5 mol%に相当) を開始剤として加え、窒素雰囲気下で70°C, 10時間重合させた。重合後、反応液をメタノール中に投入して重合物を沈殿させ、沈殿物の重量より、重合率 (仕込みモノマー量に対する重合したモノマーの重量パーセント) を求めた。

グラフト重合物の精製は、沈殿したポリマーを1-ペンタノールで室温下24時間浸漬により行った。この操作を6回繰り返し、抽出したLMAホモポリマーの重量を求めた。これより、グラフト率 (SISに対するグラフトしたPLMAの重量パーセント), グラフト効率 (重合したモノマーに対するグラフトしたPLMAの重量パーセント) を求め、さらにグラフト重合物中のPLMA含有量を求めた。その結果を表2に示す。重合率は、それぞれ100%と96.7%と非常に高く、グラフト効率も93.2%と92.3%と高く、LMAは効率良くほぼ同じ割合でSISにグラフト重合したことがわかった。SIS-A, LMAのホモポリマー及び精製したSIS-Aグラフト物の赤外線分光分析の測定結果を図2に示す。SIS-A (1) のスペクトルにはポリスチレン由来の吸収が3027 cm⁻¹, 1599 cm⁻¹, 1492 cm⁻¹, 696 cm⁻¹ に、ポ

表2 SISへのLMAのグラフト重合

SIS	重合率 (%)	グラフト率 (%)	グラフト効率 (%)	PLMA含有量 (%)
SIS-A	100	40.0	93.2	28.5
SIS-B	96.7	37.9	92.4	27.5

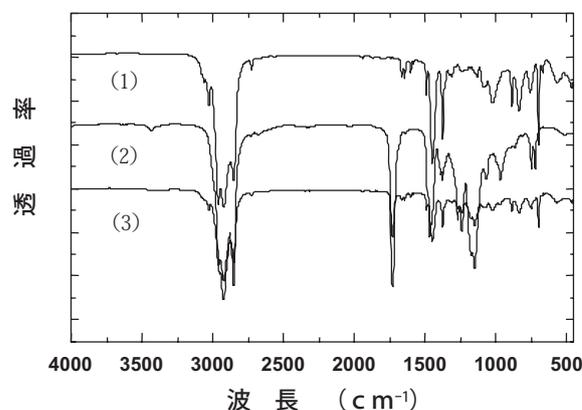


図2 (1) SIS-A, (2) LMAのホモポリマー, (3) SIS-Aグラフト物の赤外線吸収スペクトル

リソブレン由来の吸収が1654 cm⁻¹に認められる。LMAのホモポリマー (2) には1726 cm⁻¹, 1240 cm⁻¹, 1146 cm⁻¹が認められる。そして今回合成し精製したSIS-Aグラフト物 (3) には両方の特有の吸収が認められ、グラフトしていることがわかった。

3. 粘着特性の評価

グラフト物の33 wt%トルエン溶液を調製し、ドクターブレードを用いて、厚さ50µmのPETフィルム上に溶液キャストし、乾燥して粘着テープを作製した。得られた粘着テープは、粘着剤層の厚さが約30µm (透明) であり、以後の粘着特性の測定に使用した。

(1) タック

タックは、粘着テープにとって非常に重要な特性であり、その評価方法として、プローブタック法、ボールタック法、ローリングボールタック法、ループタック法などの測定方法が考案されている。本研究では、JIS Z 0237⁷⁾に従って行った。その測定方法は、ボールタック法を改良した傾斜式ボールタック法である。具体的には、30度の傾斜角度をもつ傾斜台に助走路10 cmをとり、その下端に10 cm幅の粘着テープを、粘着面を上にして貼り付ける。助走路10 cmの上部から直径1/32 ~ 1インチまでのベアリング球をころがし、粘着テープ面で停止 (5秒以上ボールが動かないこと) するボールのうち、最大球のボールナンバーをタック

値としている。この傾斜式ボールタック法で測定した2種類のSISと、それぞれのグラフト物のタック値を表3に示す。2つのSISともLMAをグラフトすることによりボールナンバーが大きくなり、タックが大きくなった。

(2) 粘着力

粘着力は、被着体から粘着剤を引き剥がす時のはく離強さで表される。その試験はJIS Z 0237により行われ、180°はく離、90°はく離、ロール状引き剥がしの方法がある。そこで、幅20mmの短冊状の粘着テープを用いて、180°はく離法により粘着力を調べた。具体的には、粘着テープを、予め清浄にしたステンレス板に2kgのハンドローラーを1往復させて圧着し、20分経過後、粘着テープの遊び部分を180°に折り返し、その上端と試験板の下部をつかみ、毎分200mmの引張速度で試験を行い、はく離強さを求めた。さらに、接着時間を6日間にした時のはく離強さも求めた。その結果を表4に示す。用いたSISのはく離強さは、接着時間20分では、粘着性のあるSIS-Bが0.5Nで、SIS-Aの0.2Nよりも高い値を示した。またグラフト物でも、SIS-Bグラフト物が1.9Nで、SIS-Aグラフト物の0.3Nよりも高い値を示している。ほぼ同程度のPLMAが、それぞれのSISにグラフトしたにもかかわらず、接着時間20分での、グラフト化によるはく離強さの変化は、SIS-Aが1.5倍(0.2N→0.3N)に対して、SIS-Bは約4倍(0.5N→1.9N)であった。著者は⁸⁾以前に、PLMA含有量が異なるSIS-グラフト物の、表面におけるPLMA由来のカルボニル酸素量を、X線光電子分光分析で測定した結果、グラフトしたPLMAが、SIS-グラフト物表面に蓄積することを確認している。ちなみに、遠山らは⁹⁾、天然ゴム/粘着付与樹脂/溶媒系の粘着剤で、はく離強さが、粘着剤表面層の粘着付与樹脂量と関係することを示した。これらのことより、SIS-Bグラフト物がSIS-Aグラフト物よりも高いはく離強さを示したのは、SIS-Bグラフト物の方が、グラフトしたPLMAが表面層に多く蓄積されたためと考えられる。また、粘着力は、SIS-グラフト物内の粘性により、大きく変化することがわかった。接着時間20分と6日間のはく離強さの変化を比較すると、SIS-Aが43倍(0.2N→8.6N)に対して、SIS-Bが27.4倍(0.5N→13.7N)であった。グラフト物では、SIS-Aグラフト物は44.3倍(0.3N→13.3N)で界面破壊を示したが、SIS-Bグラフト物は凝集破壊を示した。これは、粘着性のあるSIS-BにPLMAをグラフトすることにより、SIS-Bグラフト物内部の凝集力がさらに弱くなったために、粘着剤層内で破壊を起こし凝集破壊したと考えられる。比較のため、粘着力が

表3 グラフト重合物のタック

ボールナンバー (インチ数)		
SIS-A	4	(4/32 インチ)
グラフト物	8	(8/32 インチ)
SIS-B	5	(5/32 インチ)
グラフト物	10	(10/32 インチ)

表4 グラフト重合物のはく離強さ

	はく離強さ (N/20mm)	
	接着時間 20分	接着時間 6日
SIS-A	0.2 (界面破壊)	8.6 (界面破壊)
グラフト物	0.3 (界面破壊)	13.3 (界面破壊)
SIS-B	0.5 (界面破壊)	13.7 (界面破壊)
グラフト物	1.9 (界面破壊)	21.2 (界面破壊)

表5 グラフト重合物の保持時間

保持時間 (hr)	
SIS-A	> 96
グラフト物	16.8
SIS-B	> 96
グラフト物	1.1

高い市販のクラフトテープを同条件で測定したところ、接着時間20分で11.0N(界面破壊)、6日後では14.9N(界面破壊)を示し(増加率は36%)、SIS-Aグラフト物が、市販のクラフトテープと同程度のはく離強さを示すことがわかった。SIS-グラフト物の、接着時間によるはく離強さの増加が、クラフトテープに比べて著しく高い原因を明らかにすることは、今後、粘着メカニズムを解明する上で重要であると考えられる。一方、粘着剤は、剥がした後も基材を汚染しないことが必要であるため、SIS-グラフト物の幹ポリマーに、ゴム弾性に富んだものを用いるか、枝ポリマーのPLMAグラフト量を少なくすることによって改良できると考えられる。

(3) 保持力

段ボール箱の封緘などの包装用粘着テープ、結束用粘着テープなどは、テープの接触部分に働く反発力のために、ずれを生じる場合がある。このときのずれ抵抗を評価する方法として保持力試験があり、その試験には重錘式クリープ試験装置が用いられている。測定は、清浄したステンレス板に、20mm×20mmの粘着面積で短冊状粘着テープを固定し、75℃、1kg負荷の条件下で、粘着テープがステンレス板から落下した時間を求めた。その結果を表5に示す。

どちらのSISも、96時間以上ステンレス板に保持されたが、SIS-Aグラフト物は16.8時間、SIS-Bグラフト

物は 1.1 時間という短時間で落下し、保持力が大きく低下することがわかった。これは、物理的架橋でゴム弾性を発現する SIS において、グラフトした PLMA がポリスチレン間の物理的架橋内に入り込み、物理的架橋が弱くなり、ゴム弾性が低下することにより、保持力が低下したと考えられる。

4. グラフト重合物の粘弾性

これまでに、タックが、粘着剤の各成分の相溶性により大きく変化することが報告されている¹⁰⁾。また、本研究により、SIS-グラフト物の粘着力や保持力は、粘性とゴム弾性により大きく変化することがわかった。そこで、SIS-グラフト物の粘性とゴム弾性の関係を明らかにし、SIS とグラフトした PLMA の相構造を確認するために、動的粘弾性測定を行った。SIS-グラフト物を、厚さ約 1 mm のシート状にし、上下 2 枚の平行板の間に挟み、一方より、ずり方向に正弦波振動ひずみを与えたときの、応力と位相差を測定することにより、SIS-グラフト物の弾性部分を貯蔵せん断弾性率(G')として、粘性部分を損失せん断弾性率(G'')として求めることができる。また、SIS-グラフト物バルクのミクロ構造を知る上で、貯蔵せん断弾性率(G')に対する損失せん断弾性率(G'')の割合、 G''/G' で示される損失正接($\tan\delta$)が重要な因子となっている。この動的粘弾性測定で求めた、SIS とグラフト物の G' と $\tan\delta$ の温度依存性の結果を、図 3 と図 4 に示す。

図 3 より、 $-30\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 付近のゴム状領域では、SIS-A と SIS-B は、ほぼ同程度の G' を示した。また、それぞれのグラフト物の場合でも、ほぼ同程度の G' を示しているが、もとの SIS に比べて約 $1/10$ の G' であり、グラフト化により弾性が低下することがわかった。このことは、SIS がグラフト物よりも高い保持時間を示した結果と一致している。しかし、SIS-A グラフト物のはく離強さが、接着時間 20 分で 0.3 N に対して、SIS-B グラフト物が 1.9 N と大きな違いがあることや、SIS-B グラフト物の保持時間が SIS-A グラフト物よりも極端に短くなった理由は、この粘弾性挙動では説明することは困難である。これは、動的粘弾性測定が SIS-グラフト物バルクの評価であるのに対し、粘着力や保持力は、SIS-グラフト物バルクのみならず、SIS-グラフト物表面と被着体との相互作用に大きく関係するためと考えられる。

図 4 より、どちらの SIS にも、ポリスチレン相に由来する T_g によるショルダーが $125\text{ }^{\circ}\text{C}$ に、ポリイソプレン相に由来する T_g によるピークが $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$ に観察された。

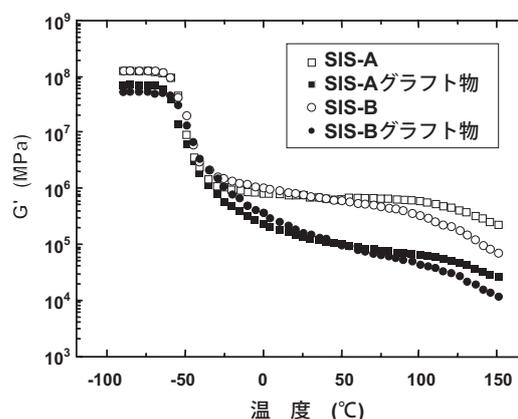


図 3 貯蔵せん断弾性率 (G') の温度依存性

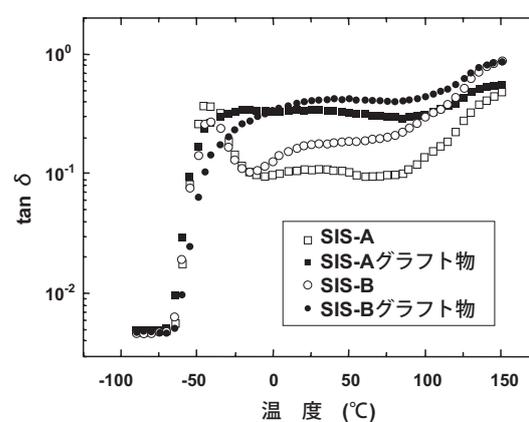


図 4 損失正接 ($\tan\delta$) の温度依存性

この結果から、2つのポリマー相は互いに相溶せず、相分離構造をしていることがわかった。また、グラフト物では、どちらも、ポリスチレン由来のショルダーは保持される一方で、ポリイソプレン由来のピークが小さくなり、新たに、 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 付近に PLMA 相由来のショルダーが現れた。このことから、SIS-グラフト物中の PLMA は、SIS のポリスチレン相やポリイソプレン相に相溶せずに独立した相構造をとっており、SIS-グラフト物は、ポリスチレン相、ポリイソプレン相、枝の PLMA 相のミクロ相分離構造をしていると考えられる。

粘弾性測定により、SIS-グラフト物の表面が、粘着力や保持力に関係することが明らかになったので、今後、原子間力顕微鏡や透過型電子顕微鏡を用いて、SIS-グラフト物の表面形態の観察を行い、表面構造と粘着力や保持力との関連性について検討を行いたい。

5. まとめ

本研究では、粘着付与剤を用いない、一成分系の新しい粘着剤を開発した。粘着性のある成分を、SIS に化学的にグラフト化したグラフトポリマーを開発し、

種々の粘着特性と粘弾性挙動について検討した。グラフトすることにより、タックや粘着力を増加させることができたが、保持力は逆に低下した。しかし、用いる熱可塑性エラストマー SIS の種類や、グラフトする粘着成分の導入量を変化させることにより、種々の粘着特性を有するグラフト型粘着剤の開発が可能であることがわかった。

謝 辞

粘着剤の合成及び評価を行うにあたり、試料を提供して頂いた日本ゼオン株式会社に心より感謝します。

参考文献

- 1) JIS Z 0109 (1992)；粘着テープ・粘着シート用語
- 2) 井出文雄：グラフト重合とその応用，新高分子文庫 (1987)
- 3) 奥村城次郎，北出清光，山口幸一：高分子論文集，**47** (1990) p.223
- 4) 倉持智宏，松田文弘，橋本和彦：日本ゴム協会誌，**69** (1996) p.834
- 5) Z. Mitov, R. Velichkova and T. Zlatkov: Eur. Polym. J., **29** (1993) p.1129
- 6) SIS Quintac の粘着物性，日本ゼオンカタログ 2 (1999) p.3
- 7) JIS Z 0237 (1991)；粘着テープ・粘着シート試験方法
- 8) 山元和彦：大阪府立産業技術総合研究所平成 14 年度研究発表会要旨集，(2002) p.102
- 9) 遠山三夫，伊藤俊男，比野欣之輔，糠塚ひろし，石川とも子：日本接着学会誌，**9** (1973) p.241
- 10) H. J. Kim, H. Mizumachi: J. Adhesion, **49** (1995) p.113