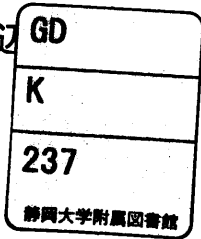


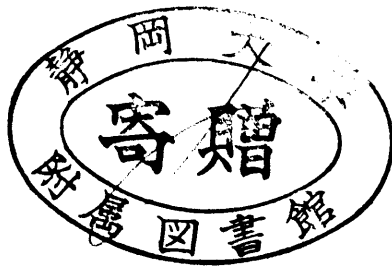
理工学研究科河辺



0002514552 R

静岡大学 博士論文

粘着テープの粘着力に関する研究



1999年12月

静岡大学大学院理工学研究科
物質科学専攻

河辺雅義

要 旨

第1章 序論

粘着テープは工業用途および医療用途から一般家庭用途まで幅広く使用されており、なくてはならない材料となっている。粘着テープの基本構成材料は基材フィルム（もしくは紙・布など）と粘着剤であり、相手材料（被着体）に貼り付けられたり、被着体同士を貼り合わせたりする目的で使用される。粘着テープにおいてはJIS-C2107などで測定方法が定められている「タック」「粘着力」そして「保持力」が粘着の3特性と呼ばれ、その中でも「粘着力」は、粘着テープにとって最も重要な代表特性であり、粘着力に関与する因子を明確にすることは新規な高性能粘着テープ設計にとって重要である。

粘着テープの粘着力は剥離力とも呼ばれるように、被着体から粘着テープを引き剥がすことで測定される粘着特性である。引き剥がし時に、粘着剤は変形することにより応力を分散させ粘着力を発現している様子は、目視あるいは顕微鏡観察などから比較的容易に確認できることなどから、粘弾性特性に重きを置いた研究は数多く報告されており、粘着力寄与要因として「バルクの粘弾性因子による効果」は広く受け入れられている。その結果、粘着力コントロールを実現する方法として、粘弾性因子が重点的に研究され、界面接着力因子の研究は取り残されてきた。その大きな原因は、貼り合せ界面（粘着剤／被着体界面）における相互作用（界面接着力）は引き剥がし時の応力分散に比べ絶対値が小さく、かつ直接確認（測定）することが一般に困難なことにある。さらに、界面接着力因子を変化させる目的でアクリル酸のような極性成分の量を変化させた粘着剤を重合しても同時に粘弾性因子も変化するため、界面接着力因子のみを変化させた粘着テープ試料を作成することが困難なことなどにある。

しかし、界面接着力因子は粘弾性因子と同様に、粘着力にとって重要な因子であると考えられる。粘着力に対する界面接着力因子の効果を明確にすることは、

高性能粘着テープ設計にとって非常に重要であるが取り残された課題となっている。そこで、本研究では粘着テープの粘着力に対する界面相互作用（界面接着力因子）の効果を明確にすべく検討を行った。

第2章 被着体界面における粘着剤の拡散挙動

高分子被着体界面において、分子量数十万の粘着剤ポリマーも拡散するのかという問題は界面接着力因子の効果を考える上で重要である。ポリイソブチレン（以下PIBと記す）/ポリブチルアクリレート（以下PBAと記す）界面および、PIB/ウレタン塗膜界面についてPIB粘着剤の拡散挙動について検討を行った。具体的にはFTIR-ATR法を利用し、貼り合せ界面における拡散挙動を追跡した。拡散量と時間との関係、拡散時間と分子量の関係などが明らかとなり、粘着剤ポリマーも高分子被着体界面では拡散することが確認できた。

第3章 被着体界面における粘着剤官能基の相互作用

金属被着体界面における粘着剤官能基（カルボキシル基とエステル基）の被着体に対する分子間相互作用が分析的に確認できるか？ カルボキシル基とエステル基の被着体に対する相互作用の差異は？ そして、アクリル系粘着剤の粘着力経時上昇性が説明できるか？ についてFTIR-ATRにて使用する内部反射エレメントを被着体と想定し検討を行った。カルボキシル基とエステル基の被着体に対する相互作用の差異が検出できた。そして、粘着剤の粘着力経時上昇性は接触面積の増加とカルボキシル基の相互作用の進行が寄与していることを示唆する結果が得られた。

第4章 窒素プラズマによる粘着剤の表面改質

バルクの粘弾性因子を変えずに塩基性窒素官能基を粘着剤表面層に導入した粘着テープの作成を目指し、窒素プラズマ処理にてPIB粘着剤およびPBA粘着剤の表面改質を試みた。

- (1) 窒素プラズマ処理により，P B A粘着剤およびP I B粘着剤ともに粘着特性が変化した．P B A粘着剤の窒素プラズマ改質ではステンレス被着体に対する粘着力が低下し，P I B粘着剤では向上した．
- (2) 窒素プラズマ処理では塩基性と考えることが出来るアミド官能基がP B A粘着剤表面およびP I B粘着剤表面に形成された．窒素プラズマ処理により改質される表面層（改質層）の厚さは2～50nmであった．
- (3) P B A粘着剤およびP I B粘着剤では窒素プラズマによる改質反応に大きな違いがあった．P B A粘着剤では，表面層でP B Aポリマー鎖間に架橋反応が起き，表面が硬くなった．P I B粘着剤では分解反応による低分子量成分が表面に生成した．
- (4) 窒素プラズマによるP B A粘着剤およびP I B粘着剤に対する異なる反応が，異なる粘着挙動を導いたと考えられた．表面架橋により硬くなったP B Aの表面はタックを失い，濡れ性が低下し，結果としてP B A粘着テープのステンレス被着体に対する粘着力が低下した．P I B粘着剤では，粘着剤表面層に生成した分解生成物が濡れ性を向上させ，その結果ステンレス被着体との粘着力が向上した．

第5章 酸素プラズマによる酸素官能基の導入

更なる粘着力向上効果が期待できるカルボキシル基などの酸素官能基の導入を目指し，酸素プラズマ処理にて粘着剤の表面改質を試みた．

- (1) ステンレス被着体に対するP I B，P B A粘着テープの粘着力は，酸素プラズマ処理により大きく向上した．P I B粘着テープの粘着力はプラズマ処理時間の増加に伴い向上し，90秒以上ではほぼ一定となった．P B A粘着テープの粘着力はプラズマ処理時間の増加とともに増加し，更に処理時間が長くなると粘着力は減少に転じた．また，試料のプラズマ処理位置も粘着力に影響を及ぼした．
- (2) 酸素プラズマ処理により，表面改質層が粘着剤表面に形成された．改質層に

は酸素プラズマ処理にて数種類のカルボニル基が導入された。官能基導入層（改質層）の厚さはマイルドな処理条件の場合、10 ~ 300 nmだった。

- (3) P B A 粘着剤の分子量分布は酸素プラズマ処理により、ほとんど変わらなかった。しかし、P I B 粘着剤では酸素プラズマ処理により、低分子量分解物が1 ~ 3 %ほど生成した。これが酸素プラズマ処理におけるP B A, P I B 粘着剤の相違点であった。
- (4) 導入カルボニル基量とピール粘着力の間には正の相関が認められ、ステンレス被着体に対する粘着力向上にカルボニル基が大きな要素となる可能性が示された。粘着剤表面のカルボニル基量を自由に変化させることができれば、粘着力コントロールが可能になると考えられる。

第6章 粘着力と表面力

プラズマ改質の均一性評価とともに、ミクロの粘着力（界面接着力）の直接評価を目指し、原子間力顕微鏡（A F M）を用いて、粘着剤の表面力（凝着力とも表現される）計測を試みた。窒素プラズマ処理、酸素プラズマ処理ともにP I B では不均一な改質になっていたが、P B A では均一な改質が得られていることが確認できた。A F M フォースカーブ法にて得られる表面力（凝着力）と表面硬さには概ね負の相関が認められ、カンチレバー先端の接触面積が粘着剤最表面層の硬さにより変化していることをうかがわせた。バルク特性である粘着力と表面力（凝着力）の相関を解析した結果、粘着力とA F M 表面力（凝着力）は良好な比例関係を示す場合もあるが相関が得られない場合も認められ、粘着剤表面のA F M 表面力（凝着力）にはカンチレバー先端の接触面積が強く関与しており、界面接着力を直接示すものではないことを明らかにした。

第7章 結論

本研究にて得られた結論をまとめるとともに、プラズマ処理に対する今後の期待を述べた。

目次

第1章 序論

1.1 はじめに	1
1.2 粘着剤	3
1.3 粘着特性と粘着のメカニズム	4
1.4 粘着理論の歴史と現状	8
1.5 本研究の目的と構成	14
1.6 参考文献	18

第2章 被着体界面における粘着剤の拡散挙動

2.1 はじめに	20
2.2 FTIR-ATR法による in-situ 相互拡散測定法	21
2.3 実験方法	22
2.3.1 試料	22
2.3.2 FTIR-ATR測定	23
2.3.3 粘着剤貼り合わせ界面の in-situ 測定	24
2.4 結果と考察	24
2.4.1 PIB/PBA界面挙動	24
2.4.2 PIB/塗膜界面挙動	32
2.5 まとめ	37
2.6 参考文献	38

第3章 被着体界面における 粘着剤官能基の相互作用

3.1 はじめに	40
----------	----

3.2	実験方法	42
3.2.1	試料	42
3.2.2	粘着力の経時変化測定方法	42
3.2.3	FT-IR法による経時追跡方法	43
3.3	結果と考察	45
3.3.1	粘着力の経時変化	45
3.3.2	FTIR-ATR法による経時波数シフト	46
3.3.3	FTIR-ATR法による深さ方向分布	51
3.3.4	FTIR-PAS法による深さ方向分布	54
3.4	まとめ	57
3.5	参考文献	58

第4章 窒素プラズマによる粘着剤の表面改質

4.1	はじめに	59
4.2	実験方法	61
4.2.1	試料	61
4.2.2	窒素プラズマ処理	62
4.2.3	ピール粘着力測定	63
4.2.4	接触角測定	64
4.2.5	表面硬さ測定	64
4.2.6	XPS測定	64
4.3	結果と考察	65
4.3.1	窒素プラズマ処理した粘着テープの粘着力	65
4.3.2	窒素プラズマ処理した粘着テープの接触角	67
4.3.3	窒素プラズマ処理した粘着テープの表面特性とバルク特性	72
4.3.4	窒素プラズマ処理における改質反応	73
4.4	まとめ	84

4.5 参考文献	85
----------	----

第5章 酸素プラズマによる酸素官能基の導入

5.1 はじめに	87
5.2 実験方法	88
5.2.1 試料	88
5.2.2 酸素プラズマ処理	88
5.2.3 ピール粘着力測定	89
5.2.4 XPS測定	90
5.2.5 FTIR-ATR測定	90
5.2.6 TEM測定	91
5.3 結果と考察	91
5.3.1 酸素プラズマ処理した粘着テープの粘着力	91
5.3.2 酸素プラズマ処理した粘着テープの表面解析	94
5.3.3 プラズマ改質層の厚さと粘着剤バルク特性	107
5.3.4 酸素プラズマ処理における粘着力向上要因	111
5.4 まとめ	113
5.5 参考文献	115

第6章 粘着力と表面力

6.1 はじめに	117
6.2 実験方法	119
6.2.1 試料	119
6.2.2 プラズマ処理	119
6.2.3 バルク粘着力測定	121
6.2.4 原子間力顕微鏡による表面観察と表面力評価	121
6.3 結果と考察	124

6.3.1	窒素プラズマ処理 P I B 粘着剤の表面形態	124
6.3.2	酸素プラズマ処理 P I B 粘着剤の表面形態	127
6.3.3	窒素プラズマ処理 P B A 粘着剤の表面形態	130
6.3.4	酸素プラズマ処理 P B A 粘着剤の表面形態	133
6.3.5	プラズマ処理粘着剤の表面硬さと表面力	136
6.3.6	バルク粘着力と表面力	143
6.4	まとめ	150
6.5	参考文献	152
第 7 章 結論		153
本論文に関する主要論文および参考論文		158
謝辞		160

略号表

略号	英語	日本語
JIS	Japanese Industrial Standards	日本工業規格
Tg	Glass Transition Temperature	ガラス転移温度
SBR	Styrene-Butadiene-Rubber	スチレン・ブタジエン ゴム
SIS	Styrene-Isoprene-Styrene	スチレン・イソプレン・スチレン
PSA	Pressure-Sensitive Adhesive	粘着剤
SP	Solubility Parameter	溶解性パラメータ
WBL	Weak Boundary Layer	弱境界層
SIMS	Secondary Ion Mass Spectrometry	二次イオン質量分析法
SERS	Surface Enhanced Raman Scattering	表面増強ラマン分光法
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectrometry	フーリエ変換赤外分光法
ATR	Attenuated Total Reflection	全反射吸収スペクトル法
IRE	Internal Reflection Element	内部反射エレメント
PIB	Poly(isobutylene)	ポリイソブチレン
PBA	Poly(butylacrylate)	ポリブチルアクリレート
PET	Poly(ethyleneterephthalate)	ポリエステル
Mw	Weight-Average Molecular Weight	重量平均分子量
Mn	Number-Average Molecular Weight	数平均分子量
TGS	Triglycine Sulfate	硫酸三グリシン
Mc	Critical Molecular Weight	臨界分子量
XPS	X-ray Photoelectron Spectrometry	X線光電子分光法
TEM	Transmission Electron Microscope	透過電子顕微鏡
PAS	Photoacoustic Spectrometry	光音響分光法
CA	Caprolactone Acrylate	カプロラクトンアクリレート
BA	Butyl Acrylate	ブチルアクリレート
AA	Acrylic Acid	アクリル酸
R-G	Rosencwaig-Gersho	アール・ジー
SUS	Steel Use Stainless	ステンレス鋼の品番
PTFE	Poly(tetrafluoroethylene)	ポリテトラフロロエチレン
PE	Poly(ethylene)	ポリエチレン
PP	Poly(propylene)	ポリプロピレン
AFM	Atomic Force Microscope	原子間力顕微鏡
CASING	Crosslinking by Activated Species of Inert Gases	ケーシング
GPC	Gel Permeation Chromatography	ゲル・パーミエーション・クロマトグラフ法
UV	Ultraviolet Spectrometry	紫外分光法
TOF	Time of Flight	飛行時間法

第1章 序論

1.1 はじめに

粘着テープは基材フィルム（もしくは紙・布など）に粘着剤を塗布したもので、相手材料（被着体）に貼り付けられたり、被着体同士を貼り合わせたりする目的で使用される。

被着体同士を貼り合わせる（接着する）ことを目的とした材料には粘着テープのほかに接着剤がある。粘着剤と接着剤は共に相手（被着体）に接着するという点では同じであるが、その形と性状に大きな違いがあり、使用目的により使い分けられている。

ここで、粘着と接着はどのように違うのかを、定義から比較してみることにする。JISでは接着を次のように説明している。「接着とは同種または異種の固体の面と面とを貼り合わせて一体化した状態。接着方法としては一般に接着剤が使用され、接着剤には溶剤系・水分散系・ホットメルト系・反応系などがある。」一方、JISでは粘着について、「接着の一種で一時的な接着。一般的には永久接着に対して用いる語。特徴として、水、溶剤、熱などを使用せず、常温で短時間わずかな圧力を加えるだけで接着することができ、また、凝集力と弾性を持っているので強く接着する反面、硬い平滑面から剥がすこともできる。ただし、後処理によって永久接着になるものもある。」と説明している。

接着剤と粘着剤について、使用時における接着強度および状態変化を Figure 1.1 に示した。接着剤は一般に液状であり、固化して固体となり強度を発現させるが、粘着剤は液体と固体の中間的性質を有する粘弾性体であり、被着体に貼り合せた直後から粘弾性体性質により、ある程度の接着強度を発現させている。

粘着剤をフィルムなどに塗工した物が粘着テープであるがその代表的構造を Figure 1.2 に示した。粘着テープの主な用途としては包装用、事務用、両面接着用、マスキング用、表面保護用、防食用、電気絶縁用、電子部品用、医療・衛生用、タック・ラベル用などがある。

現在、粘着テープは工業用途および医療用途から一般家庭用途まで幅広く使用されており、なくてはならない材料となっている。粘着テープの歴史を遡ると、1845年の「Adhesive Plaster」（天然ゴムが配合され米国特許となった絆創膏）にたどり着く。そして1870年代にサージカルテープ、1890年代に電気絶縁用のブラックテープの生産が始まった。1930年には現在も一般に使用されているセロハンテープが米国の3M社にて発明された¹⁾。

日本では1911年（明治44年）に最初のゴム絆創膏が開発された。同じ年に電気絶縁用の国産ブラックテープも発売され、大正時代に入り電気事業の伸びとともにブラックテープの需要が増加し、その後、品質の向上とともに各種粘着テープへと発展していった。現在では日本は質・量ともに米国に次ぐ粘着テープの生産国になっており、その市場は3,000億円と考えられている。なお、世界市場は日本市場の10倍弱の規模である。

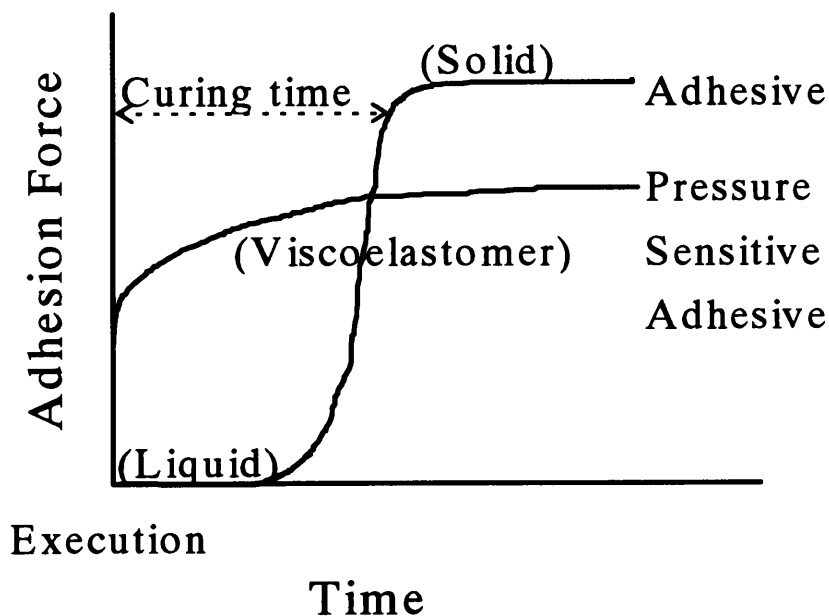


Figure 1.1 Adhesion force of adhesive and pressure-sensitive adhesive²⁾.

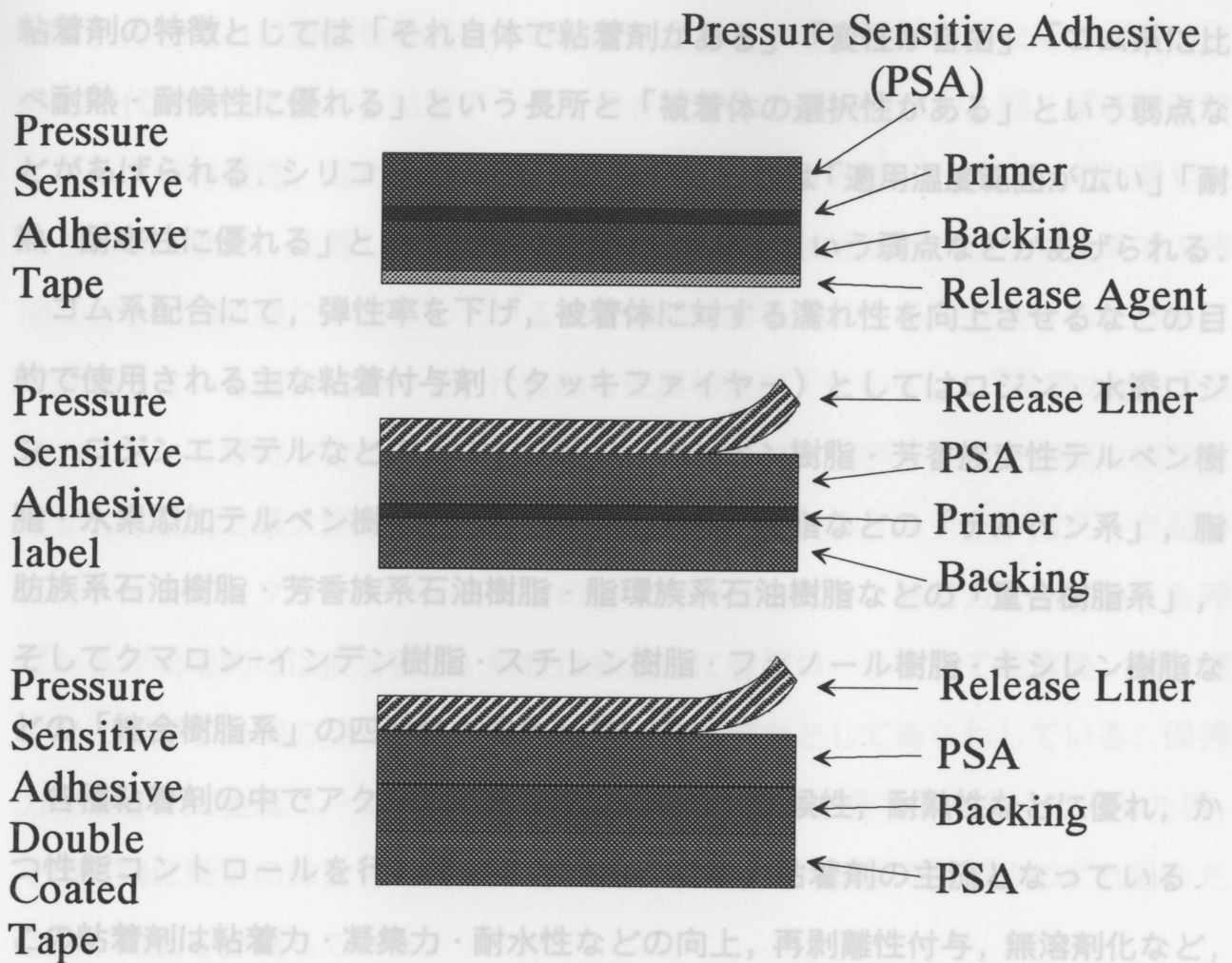


Figure 1.2 Structure of pressure-sensitive adhesives.

1.2 粘着剤性と粘着のメカニズム

粘着剤ポリマーとしては一般に室温または外気温での貼り付け作業が基本となるため、ガラス転移温度 (T_g) の低いポリマーが用いられ、天然ゴム・SBR・ブロックSISなどが主エラストマーとして用いられるゴム系粘着剤、アクリル酸ブチルなどのアクリル酸エステル共重合体が主成分となっているアクリル系粘着剤、そしてシリコンゴムにシリコンレジンなどが配合されたシリコン系粘着剤の三種類に分けられる。ゴム系粘着剤の特徴としては「価格が安い」「被着体の選択性が小さい」「極性基を一般に有しないので粘着力の上昇性が小さい」という長所と「耐熱・耐候性に劣る」という弱点などがあげられる。アクリル系

粘着剤の特徴としては「それ自体で粘着剤がある」「変性が自由」「ゴム系に比べ耐熱・耐候性に優れる」という長所と「被着体の選択性がある」という弱点などがあげられる。シリコン系粘着剤の特徴としては「適用温度範囲が広い」「耐熱・耐寒性に優れる」という長所と「価格が高い」という弱点などがあげられる。

ゴム系配合にて、弾性率を下げ、被着体に対する濡れ性を向上させるなどの目的で使用される主な粘着付与剤（タッキファイヤー）としてはロジン・水添ロジン・ロジンエステルなどの「ロジン系」、テルペン樹脂・芳香族変性テルペン樹脂・水素添加テルペン樹脂・テルペンフェノール樹脂などの「テルペン系」、脂肪族系石油樹脂・芳香族系石油樹脂・脂環族系石油樹脂などの「重合樹脂系」、そしてクマロン-インデン樹脂・スチレン樹脂・フェノール樹脂・キシレン樹脂などの「縮合樹脂系」の四系統が使われている。

各種粘着剤の中でアクリル系粘着剤は透明性、耐候性、耐熱性などに優れ、かつ性能コントロールを行い易いことから、現在、粘着剤の主流となっている。この粘着剤は粘着力・凝集力・耐水性などの向上、再剥離性付与、無溶剤化など、多くの改良が検討³⁾され、溶接やリベットの合理化用途から自動車塗膜の一時保護まで幅広く、応用^{4) 5) 6)}されている。

1.3 粘着特性と粘着のメカニズム

前項にてJISによる粘着の定義を述べたが粘着剤の特徴は、必要な時に何にでもすぐに付着し、剥がしたい時にはいつでも容易に剥がすことができることである。一般的に接着剤のような強い接着力は期待されない場合が多いが、接着特性の向上によりこれまで接着剤が使用されていた分野にも使用範囲が広がりつつある。用途によっては一時的な保護という機能を果たした後はできるだけ軽くはがれる軽接着性が要求される場合もある。粘着テープが使用される被着体（粘着テープが貼り合せられる材料）の種類は限りなく多く、その目的および必要性能も多様である。従って、粘着テープの性能を一義的に判定することは難しく、そ

して、それぞれに必要な物性をその都度、定量化することは困難な場合が多い。そこで代用特性として、粘着テープを巻き戻すときに必要な力、軽く短時間圧着したときの付着性、定められた圧着方法で貼り合わせた後、一定角度で剥離したときの破壊強さ、圧着した後に一定のせん断加重を加え加重が落下するまでの時間などを破壊試験にて測定しているのが現状である。JISに規定された方法にて測定している諸特性の中で、代表的な代用特性が「タック」、「粘着力」、「保持力」という呼称で定義されている。タック特性は、傾斜した粘着剤面に鋼球を転がし停止する最大鋼球の直径で評価する傾斜式ボールタックや、指タックをシミュレートしたプローブタックなどの方法で評価される。粘着力（剥離力とも呼ばれるが物理的には接着強さ）特性は被着体に金属ローラーにて圧着後、180度方向に剥離した時の接着強さを求め、180度粘着力としてあらわしている。保持力は被着体に金属ローラーにて圧着後、試験片が垂直に垂れ下がるようにした後、その下端に所定の加重を加え、所定の温度での一定時間後の試験片のずれ量または落下時間を評価している。

この三特性の中でも重要な特性が「粘着力（接着強さ）」であり、粘着力に代表される粘着特性は、次に示す過程を経て発現すると考えることができる。

①：貼り合せ過程，分子レベルで接近する

被着体表面は平滑でなく微細な凹凸が存在する。この被着体表面凹凸に粘着剤が入り込み、粘着剤は全体で被着体表面と分子レベルで接近する。この結果、粘着剤／被着体表面の間で分子間力が発生し、粘着力が生じる。貼り合せ過程のモデル図を Figure 1.3 に示した。このように粘着剤が被着体表面の微細な凹凸に入り込むには粘着剤は柔らかく被着体表面を濡らすことが必須である。

この過程においてしばしば観察されるのがいわゆる接触面積の増大である。三木ら⁷⁾はガラス製直角プリズムを被着体と見立て、接触面積の検討を行い、圧着時の接触面積は粘着剤の粘性ではなく弾性によって決まり、流体の濡れ概念による接着メカニズムの説明は適当でないと報告している。

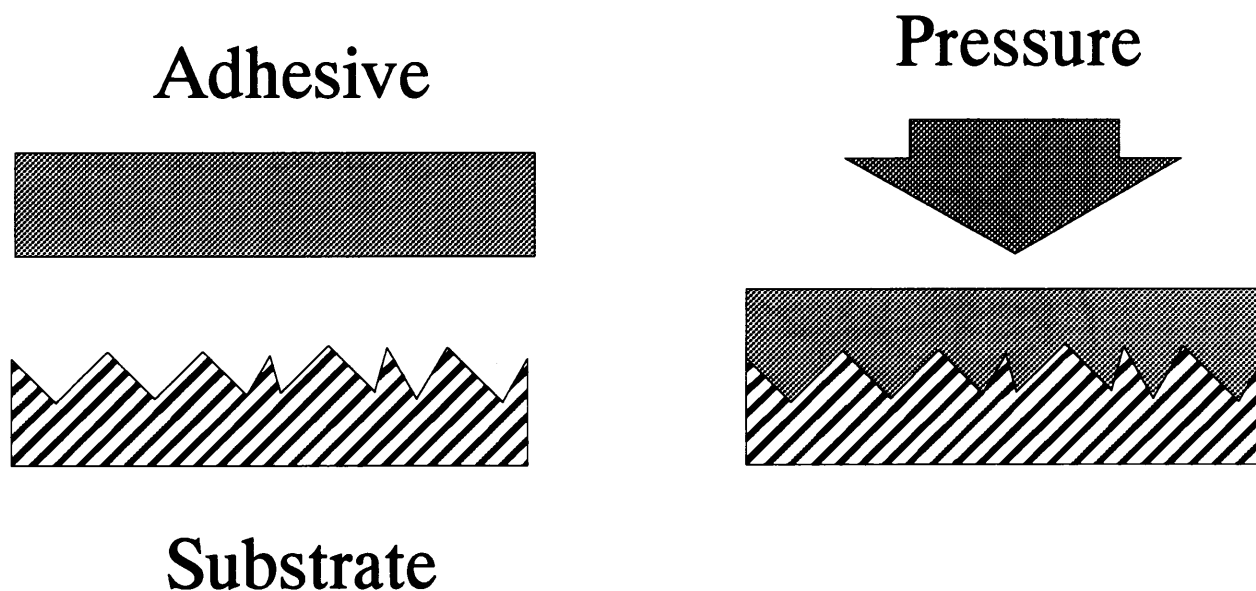


Figure 1.3 Mechanism of adhesion (Contact in molecular level).

②：界面科学過程，分子間力発現

Figure 1.4 のように，分子レベルまで粘着剤が被着体に接近すると，粘着剤／被着体間で分子間力が発現する．また，粘着剤/高分子被着体界面では粘着剤の高分子鎖が被着体相へ拡散する．逆に被着体の高分子鎖が粘着剤相へ拡散する．このようにして相互拡散が起こり，直ちに高分子鎖の絡み合いが発生する．発現する分子間力は粘着剤と被着体の組み合わせによって異なり，ファンデルワールスカや水素結合，酸・塩基相互作用，そして相互拡散による絡み合いなどが主な効果である．

従って，粘着剤／被着体間の分子間力は表面極性および官能基が，また粘着剤／被着体界面での相互拡散は高分子鎖の運動性が密接に関係すると予想できる．この意味から被着体表面を改質することが許される場合，被着体の表面改質は重要な技術となる．

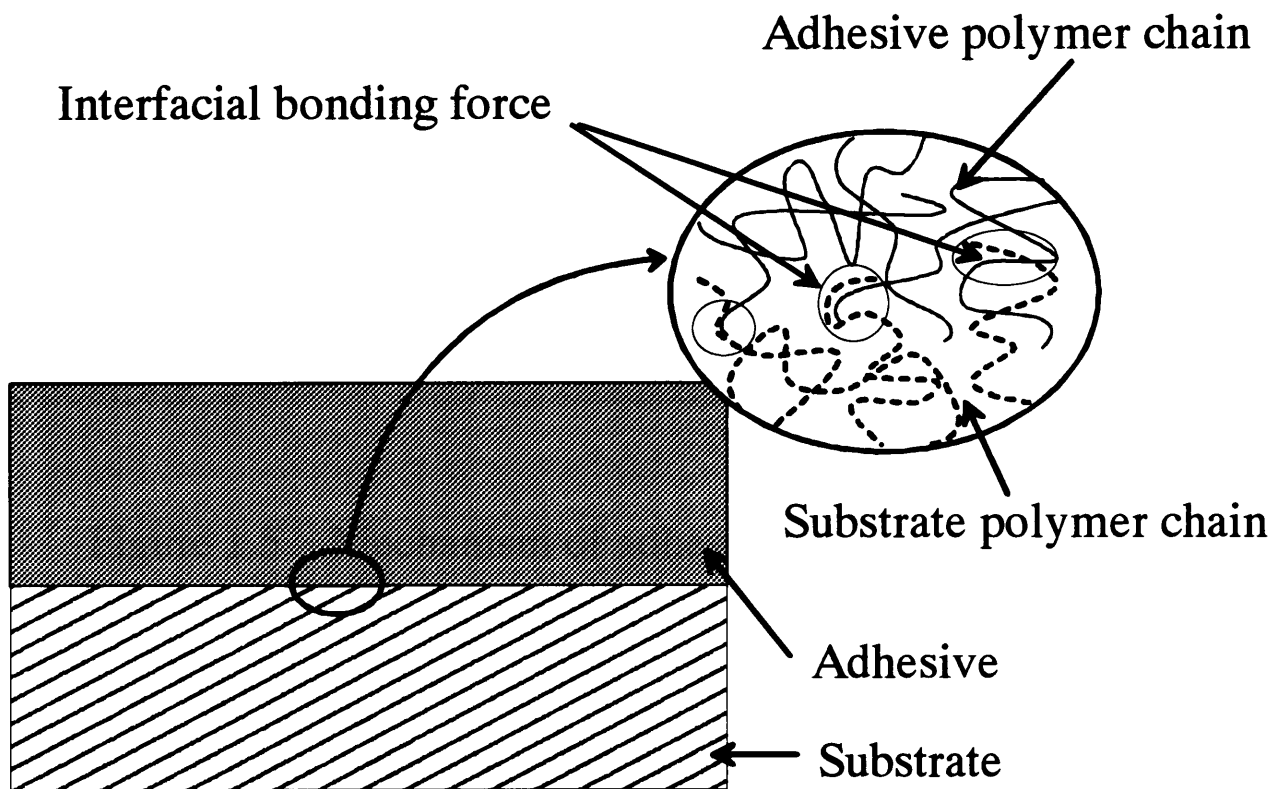


Figure 1.4 Mechanism of adhesion (Interfacial bonding).

③：剥離過程，剥離外力に耐える

剥離過程では粘着テープと被着体の接着部に外力が加わることにより，Figure 1.5 のように粘着剤／被着体間の分子間力の効果が働き，粘着剤が変形する^{8) 9)}．この変形によって接着端部に加わった応力が分散され，剥離しようとする外力に対抗し，その結果，外力のエネルギーを消費する．従って，粘着力は粘着剤の粘弾性的性質によって大きく左右される．

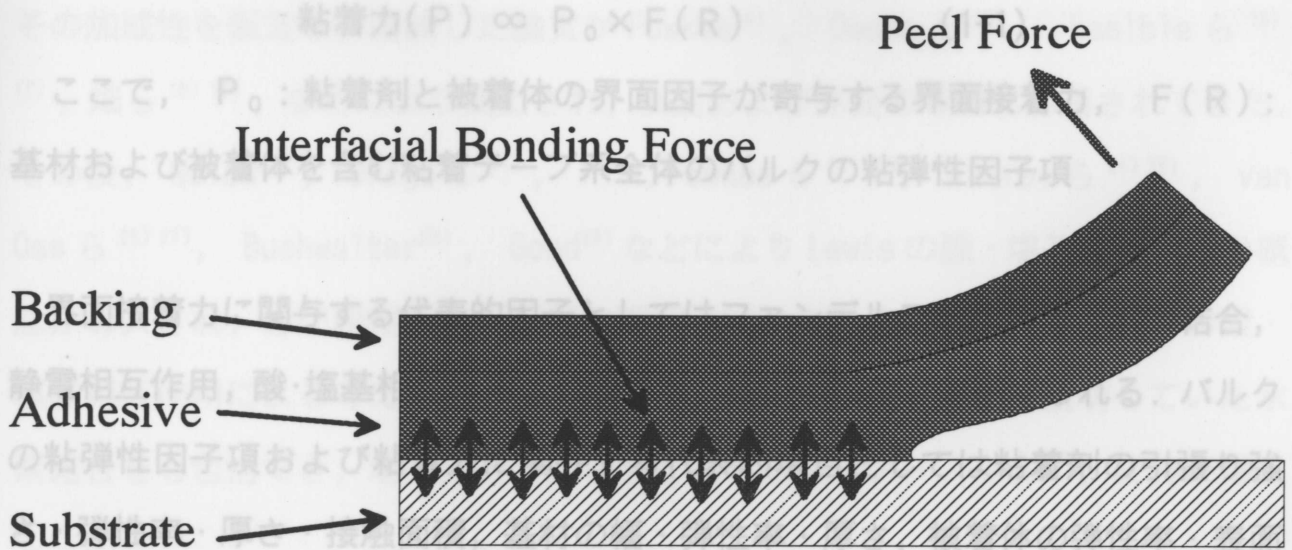


Figure 1.5 Mechanism of adhesion (Peeling-off process).

以上述べた3段階の過程を経て粘着特性が発現する。従って、粘着テープの粘着力は粘着剤が被着体表面と界面を作ること、その界面で分子間相互作用が働くこと、粘着剤の変形により応力を分散させることが要因であると判断できる。境界領域の科学技術であって、関係する学問の分野も高分子の物理と化学、熱力学、界面化学、材料力学、レオロジー、そして固体の表面科学などたいへん多面的である。それゆえ粘着現象が関係する分野からさまざまな接着理論が提案されてきた。

1.4 粘着理論の歴史と現状

粘着テープの場合、粘着剤を英語で Pressure-Sensitive Adhesive(P S A)と表記するように、非常に弱い貼り合せ圧力で目的の被着体に付着するように設計されており、そのガラス転移温度 (T_g) は一般に -10°C 以下である。これは不可能で、どれも接着(粘着)の一面が特定の物質の組み合わせや特定の条件で我々は、ピール剥離試験によって得られる粘着テープの粘着力には、粘着剤/被着体界面における分子間相互作用と粘着剤の変形による応力分散が重要要因であり、その関係は次式で示すことができると考えている。の最適条件が実現すると論じられてきた。この考え方は更に表面張力を分散力成分と極性力成分に分け、

$$\text{粘着力}(P) \propto P_0 \times F(R) \quad (1-1)$$

ここで、 P_0 ：粘着剤と被着体の界面因子が寄与する界面接着力、 $F(R)$ ：
基材および被着体を含む粘着テープ系全体のバルクの粘弾性因子項

界面接着力に関与する代表的因子としてはファンデルワールスカ、水素結合、
静電相互作用、酸・塩基相互作用、拡散効果、投錨効果などが挙げられる。バルク
の粘弾性因子項および粘着力に関与する代表的項目としては粘着剤の引張り強
さ・弾性率・厚さ・接触面積、基材の幅・弾性率・厚さ、被着体の弾性率・表面
形状・WBL、そして粘着力測定時の温度・貼り合せ条件（圧力・速度・温度な
ど）・測定までの放置時間・剥離角度・剥離速度などが挙げられる。

ここで、これまでに数多く報告されている粘着理論の歴史と現状を振り返ること
にする。

「境界領域の科学技術という言葉があるが、粘着は文字どおり名実ともに境界
領域の科学技術であって、関係する学問の分野も高分子の物理と化学、熱力学、
界面化学、材料力学、レオロジー、そして固体の表面科学などたいへん多面的で
ある。それゆえ粘着現象が関係する分野からさまざまな接着理論が提案されてき
た。

それには、投錨説、界面化学説、静電気説、溶解性パラメータ（SP）説、拡
散説、レオロジー論、WBL（Weak Boundary Layer）説などがある。しかし、「こ
れらのどの理論によっても接着（粘着）はすべての現象と機構をカバーすること
は不可能で、どれも接着（粘着）の一面か特定の物質の組み合わせや特定の条件
で成り立つにすぎない」と畑¹³⁾は17年前に述べている。

この状況は今でも同じである。従来、接触角からの界面化学的考察により、粘
着剤と被着体間の界面自由エネルギーが最小のときに粘着の最適条件が実現する
と論じられてきた。この考え方は更に表面張力を分散力成分と極性力成分に分け、

その加成性を仮定し、議論した論文が Fowkes¹⁴⁾ , Owens ら¹⁵⁾ , Kaelble ら¹⁶⁾ ¹⁷⁾ , 畑ら¹⁸⁾ ¹⁹⁾ , などにより提出され、表面および界面の考察に応用されてきた。その後、Weiss²⁰⁾ , Drago ら²¹⁾ , F. M. Fowkes ら²²⁾ ²³⁾ , Aubrey ら²⁴⁾ ²⁵⁾ , van Oss ら²⁶⁾ ²⁷⁾ , Buchwalter²⁸⁾ , Good²⁹⁾ などにより Lewis の酸・塩基相互作用の概念が導入され、分子間相互作用問題の理解と定量化に応用され始めた。この酸・塩基相互作用による考え方は、従来から極性基による粘着効果を説明していた水素結合をも包括でき、現実分野での現象を説明できるケースが多く、支持が増えつつある。

粘着テープ性能の代表として測定される粘着力には、剥離速度および剥離角度の影響、基材材質（弾性率）の影響、粘着剤層厚さの影響などが存在するが、剥離過程（破壊過程）としてのアプローチが試みられている。

Bikerman³⁰⁾ は粘着剤をフックの弾性体と仮定し、弾性率や厚さなどの効果を盛り込んだ剥離の理論式（1-2）を導いた。

$$W = k w f (E_s / E_a)^{1/4} \delta^{3/4} t_a^{1/4} \quad (1-2)$$

ここで、 W : 剥離強さ、 f_a : 粘着剤の引張り強さ、 E_a : 粘着剤の弾性率、 t_a : 粘着剤の厚さ、 w : 基材の幅、 E_s : 基材の弾性率、 δ : 基材の厚さ

その後、Kaelble³¹⁾ は巧妙な装置を用い、剥離時の粘着剤の応力分布から剥離点より内部に圧縮応力が発生することを確認した。畑ら³²⁾ は界面化学的接着仕事と粘弾性的要因を統合し、粘着テープの剥離粘着力（ P ）と接着仕事（ W_a ）の関係を（1-3）式のように示した。

$$W_a + W_d = P (1 - \cos \theta) \quad (1-3)$$

ここで、 W_d : 粘着剤の非可逆的な変形仕事、 θ : 剥離角度

90度ピール粘着力においては、 $\cos\theta=0$ なので(1-3)式は(1-4)式となる。

$$W_a + W_d = P \quad (1-4)$$

また、Voigtモデルを使い、剥離速度を組み込んだ、(1-5)式に示すような、90度剥離における理論式を導いた³³⁾。

$$P - C_1 P^{1/4} V + C_2 P^{1/2} V^2 = W_a \quad (1-5)$$

$$C_1 = 2 (2 t_a)^{1/2} (3 (E_s I_s)^{1/4})^{-1} (f / E_a)^{3/2}$$

$$C_2 = 2 ((E_s I_s)^{1/2})^{-1} (\eta / E_a)^2 f$$

ここで、 W_a ：剥離仕事、 P ：外力、 V ：剥離速度、 I_s ：基材の慣性能率、 f ：界面力、 η ：粘性係数

(1-4)式のように「 W_a 」は「 W_d 」との和の形で示された。しかし、企業における粘着テープの研究・開発に関わる技術者の間で「 W_d 」の効果は製品設計に多く取り入れられたが、「 W_d 」に比べ「 W_a 」の効果は製品設計に直接取り入れられることが少なかった。それには二つの理由があった。ひとつは粘弾性変形に伴う散逸エネルギーが桁違いに大きいこと、そして界面化学的理論が難しいこと、そして「 W_a 」を直接観察することが困難なことが挙げられる。

その後、Gentら^{34) 35)}は90°剥離について(1-6)式(1-7)式を提案した。

$$\theta = P / t_0 \quad (1-6)^{31)}$$

ここで、 θ ：破壊エネルギー、 P ：接着強さ、 t_0 ：粘着テープの幅

$$W = W_0 \times f(R) \quad (1-7)^{32)}$$

ここで、 W ：接着エネルギー、 W_0 ：表面エネルギー項、 $f(R)$ ：剥離速度を含む粘弾性項

そして、Andrews ら³⁶⁾は(1-7)式とほぼ同じ(1-8)式を提案した。

$$\theta = \theta_0 \times F(R) \quad (1-8)$$

ここで、 θ ：破壊エネルギー、 θ_0 ：真の破壊エネルギー、 $F(R)$ ：剥離速度と温度を含む粘弾性項

その後、Schultz ら³⁷⁾は(1-7)式(1-8)式を発展させ、(1-9)式を提案した。

$$W = W_0 \times g(M_c) \times f(R) \quad (1-9)$$

ここで、 W ：測定される剥離エネルギー、 W_0 ：粘着の可逆的エネルギー（物理的および化学的結合エネルギー）、 $g(M_c)$ ：接着している間のC-C結合の数に等しい分子分散因子、 $f(R)$ ：バルク変形に伴う粘弾性的応力分散因子

(1-9)式では、測定される剥離エネルギー(W)は「 W_0 」に比例することを積の形で示しており、界面の重要さが改めて注目されるようになった。

そして、水町ら³⁸⁾は高速の剥離速度領域では粘着力が低下する現象を緩和時間と歪み速度を用いて説明した。

90年代に入り、三木³⁹⁾は剥離力は接着界面に働く界面力の反力であることを示し、「接着の強さの根源の大部分は接着系の変形仕事によるものであると理解するより、接着の強さの根源は接着界面全域の界面力にあると理解する方がより本質的であり、そうすれば界面の性質や系の粘弾性的性質が接着強さに反映されてくることを理解しやすい。」と述べている。

Tse^{40) 41)}, 吉田⁴²⁾らはホットメルト系ブロックポリマーの場合として、結合過程と解結合過程の項に分け、(1-10)式を提案している。「界面接着力因子」と「バルクの粘弾性因子 $P = P_0 \times B \times D$ 」あり、積の形で示すこと(1-10)と考えている。ここで、 P ：接着強さ、 P_0 ：界面力、 B ：貼り合わせ時の圧力による結合過程項、 D ：バルクの粘弾性因子による解結合過程項に重要なことである。これまでに粘着力特性を解析するため、「バルクの粘弾性因子」については各方面から検討結果の報告がある。例えば、粘着特性を発現するためには、粘着剤はある範囲各研究者が研究に用いた試料こそ違え、(1-7)～(1-10)式は我々の考えている(1-1)式と非常に近い。"viscoelastic Windows)"と呼ばれている⁴³⁾。またこの結論は、Figure 1.7, Figure 1.8 に示したようにバルクの粘弾性特性の効果を目的ピール剥離における力の釣り合いを、Figure 1.6 にイメージ図として示した。

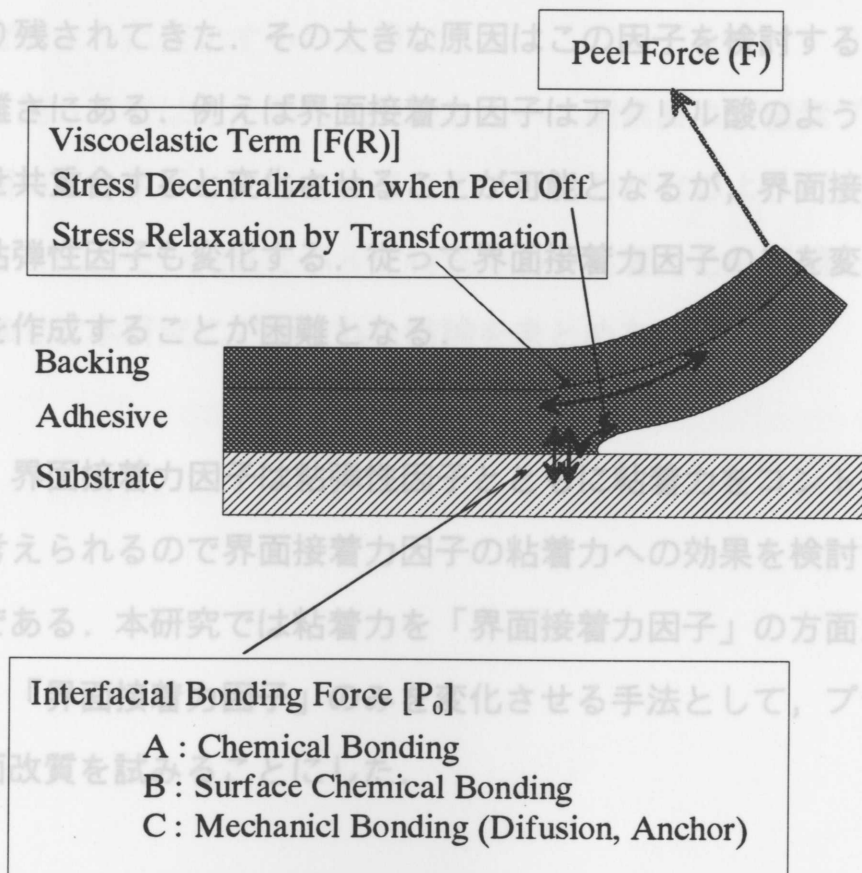


Figure 1.6 Power balance of peeling process.

1.5 本研究の目的と構成

粘着テープの粘着力（剥離力）は前節で述べたように、「界面接着力因子」と「バルクの粘弾性因子」に関係しており、積の形で示すことが出来ると考えている。粘着力は粘着テープの代表特性であり、その特性に寄与する要因を明確にすることは、新規な高性能粘着テープ設計にとって非常に重要なことである。これまでに粘着力特性を解析するため、「バルクの粘弾性因子」については各方面から検討結果の報告がある。例えば、粘着特性を発現するためには、粘着剤はある範囲の G' （貯蔵弾性率）と G'' （損失弾性率）に入ることが必要とされており、その範囲は“粘弾性の窓（Viscoelastic Windows）”と呼ばれている⁴³⁾。またこの結論は、Figure 1.7, Figure 1.8 に示したようにバルクの粘弾性特性の効果を目視できるまでになっている。

一方、粘着力要因のうち、界面接着力因子についての検討は粘弾性因子の場合に比べ取り残されてきた。その大きな原因はこの因子を検討するにあたって試料作成の困難さにある。例えば界面接着力因子はアクリル酸のような極性成分の量を変化させ共重合すると変化させることが可能となるが、界面接着力因子の変化と同時に粘弾性因子も変化する。従って界面接着力因子のみを変化させた粘着テープ試料を作成することが困難となる。

しかし、界面接着力因子は粘弾性因子とともに粘着力をコントロールする要因であると考えられるので界面接着力因子の粘着力への効果を検討することは意義深いことである。本研究では粘着力を「界面接着力因子」の方面から検討することにした。「界面接着力因子」のみを変化させる手法として、プラズマによる粘着剤の表面改質を試みることにした。

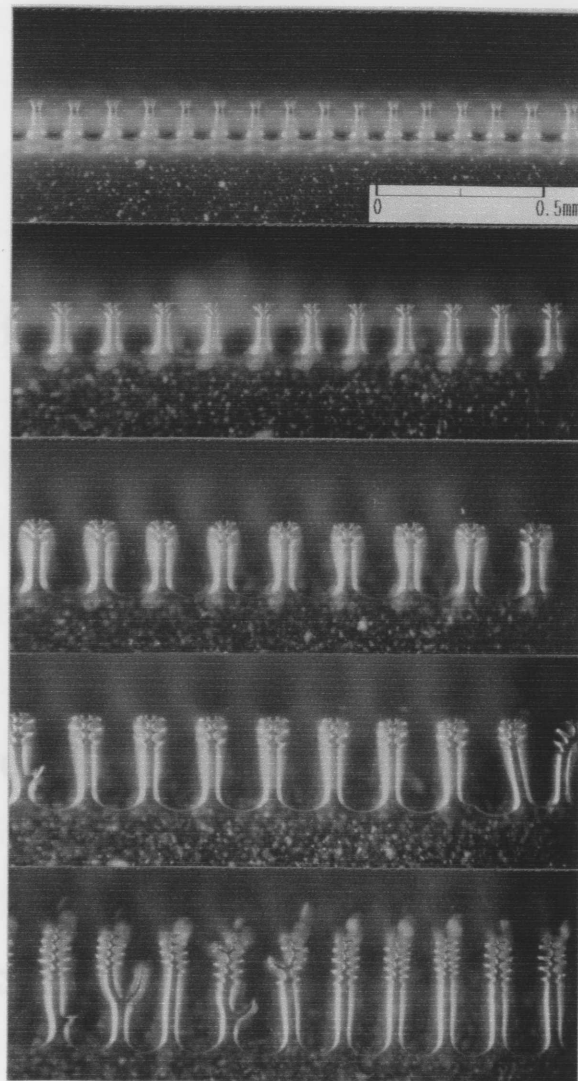
粘着剤が被着体と接触すると、その界面を通して互いの高分子鎖が拡散する。また、官能基間で分子間力が働き、粘着力が生ずる。このような「界面接着力因子」による現象が果たして起こっているのかどうかをまず検討することにした。

第2章では、PIB/PBA、PIB/ウレタン塗膜の界面において粘着剤であるPIB高分子鎖が果たして他相へ拡散しているかどうかを検討した。さらに、第3章ではエステル基およびカルボン酸の2種の官能基を有する粘着剤(CA-BAA)をステンレス板あるいはGe板と貼り合せたとき、これらの官能基と被着体表面との間に相互作用(水素結合)が起きるか否かを検討した。これら二つの章の検討により、粘着剤が被着体と貼り合わされたとき、界面接着力因子が働くことを確認した

つづいて、「バルクの粘弾性因子」を変えずに「界面接着力因子」の変化が粘着力にどのように影響するかを検討した。まず第4章では粘着剤表面に塩基性窒素官能基の導入を計ることを意図して窒素プラズマ処理によって粘着剤の表面改質を試みた。第5章では粘着剤表面に酸素官能基の導入を酸素プラズマ処理にて計った。これらの窒素官能基、酸素官能基を粘着剤表面に導入したことによって粘着力がどのように変化するかを検討した。

最後に、第6章では原子間力顕微鏡を用い、酸素および窒素プラズマによって粘着剤表面のみを改質したとき、最表面の表面力がどのように変化するかを検討した。さらに、その結果とバルク特性である粘着力との相関を検討した。

第7章では本研究にて得られた結論をまとめた。



12 μm

25 μm

38 μm

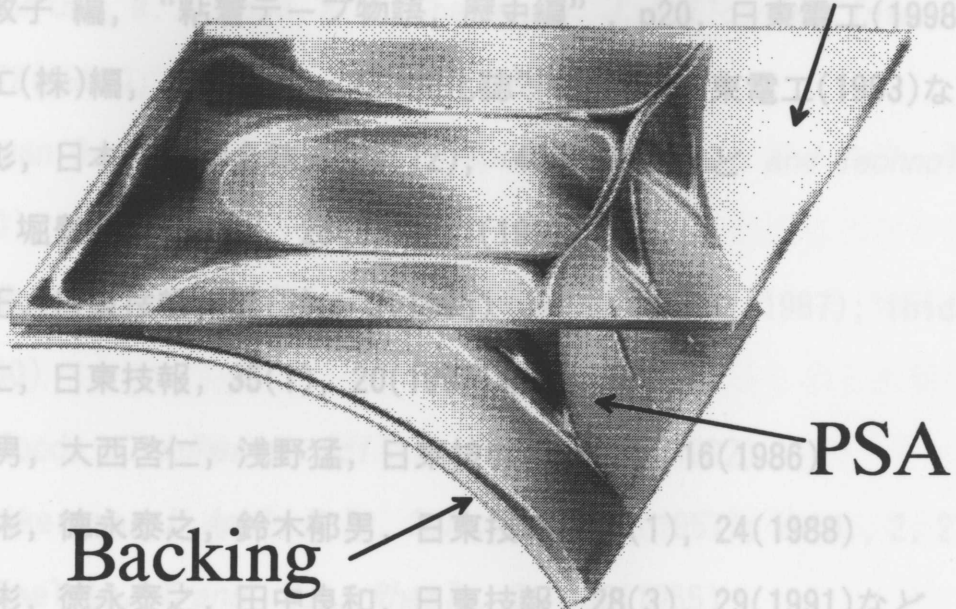
50 μm

75 μm

Figure 1.7 Photomicrograph of stringiness patterns of pressure-sensitive adhesive tape at backing thickness of 12 to 75 μm .⁹⁾

1. 6 参考文献

Substrate



Backing

PSA

Figure 1.8 Peel image of pressure-sensitive adhesive²⁾.

参考までに代表的な界面接着力因子の例を下に示した。

界面接着力因子

表面科学的因子

ファンデルワールス力

水素結合

静電相互作用

酸・塩基相互作用

機械的因子

拡散効果

投錨効果

1.6 参考文献

- 1) 江里口敦子 編, “粘着テープ物語, 歴史編”, p20, 日東電工(1998)など
- 2) 日東電工(株)編, “粘着テープの文化誌”, p96, 日東電工(1993)など
- 3) 竹中義彰, 日本接着学会誌, 34(12), 494(1998)など
- 4) 砂川誠, 堀豊, 日東技報, 28(3), 11(1991)
- 5) 植村剛正, 日東技報, 33(2), 7(1995)
- 6) 大西啓仁, 日東技報, 35(1), 20(1997)など
- 7) 三木祥男, 大西啓仁, 浅野猛, 日東技報, 24(2), 16(1986)
- 8) 浦濱圭彬, 徳永泰之, 鈴木郁男, 日東技報, 26(1), 24(1988)
- 9) 浦濱圭彬, 徳永泰之, 田中良和, 日東技報, 28(3), 29(1991)など
- 10) H. N. Cheng, *Adhesive Age*, December, 37(1988)
- 11) 押野知光, 接着, 42(5), 206(1998); *ibid.*, 42(6), 261(1998) など
- 12) 中前勝彦, 水町浩, 浦濱圭彬 著, “接着・粘着の化学と応用”, p7, 大日本
図書 (1998)
- 13) 畑敏雄, 日本接着協会誌, 18(19), 420(1982)
- 14) F. M. Fowkes, *I & E.C.*, 56, 40(1964)
- 15) D. K. Owens, R. C. Wendt, *J. Appl. Poly. Sci.*, 13, 1719(1969)
- 16) D. H. Kaelble, *J. Adhesion*, 1, 102(1969)
- 17) D. H. Kaelble, K. C. Cy, *J. Adhesion*, 2, 50(1970)
- 18) 畑敏雄, 高分子, 17, 594(1968)
- 19) 北崎寧昭, 畑敏雄, 日本接着協会誌, 8, 131(1966)
- 20) P. Weiss, *J. Poly. Sci. Part C*, 12, 169(1969)
- 21) R. S. Drago, G. C. Vogel, T. E. Needham, 93, 6014(1971)
- 22) F. M. Fowkes, M. A. Mostafa, *Coating and plastic Preprints*, 37, 142(1977)
- 23) F. M. Fowkes, *J. Adhesion Sci. Tech.*, 4, 669(1990)
- 24) D. W. Aubrey and M. Sherriff, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 18, 2507
(1980)

- 25) D. W. Aubrey, and S. Ginosatis, *J. Adhesion*, 12, 189(1981)
- 26) C. J. van Oss, R. J. Good, M. K. Chaudhury, *J. Colloid and Interface Sci.*, 111, 378(1986); *Langmuir*, 4, 884(1988)
- 27) C. J. van Oss, R. J. Good, *J. Dispersion Science and Technology*, 11, 75(1990)
- 28) L. P. Buchwalter, *J. Adhesion Sci. Tech.*, 1, 341(1987); *ibid.*, 4, 697(1990)
- 29) R. J. Good, *J. Adhesion Sci. Tech.*, 6, 1269(1992)
- 30) J. J. Bikerman, *J. Appl. Poly. Sci.*, 28, 1484(1957); *ibid.*, 2, 216(1959)
- 31) D. H. Kaelble, *Trans. Soc. Rheol.*, 9, 135(1965)
- 32) 畑敏雄, 蒲生真郷, 土井康夫, 高分子化学, 22, 152(1965)
- 33) 畑敏雄, 材料, 13, 341(1964)など
- 34) A. N. Gent, A. J. Kinloch, *J. Poly. Sci. Part A-2*, 9, 659(1971)
- 35) A. N. Gent, J. Schultz, *J. Adhesion*, 3, 281(1972)
- 36) E. H. Andrews, A. J. Kinloch, *Pro. Roy. Soc.*, A332, 385(1973) ; *ibid.*, A332, 401(1973)
- 37) A. Carre, J. Schultz, *J. Adhesion*, 17, 135(1984) ; *ibid.*, 18, 171(1985)
- 38) 秦野恭典, 水町浩, 木材学会誌, 35, 243(1989)
- 39) 三木祥男, 接着, 34, 156 (1990)
- 40) M. F. Tse, *J. Adhesion Sci. Technol.*, 7, 551(1989)
- 41) M. F. Tse, *J. Adhesion*, 48, 149(1995)
- 42) 吉田亨義, 接着, 34, 370 (1990) ; *ibid.*, 34, 418(1990)
- 43) E.P. Chang, *J. Adhesion*, 34, 189(1991)

第2章 被着体界面における粘着剤の拡散挙動

2.1 はじめに

粘着剤・粘着テープの設計には物性と界面からの考察が必要となり、粘着剤単独および基材を含む粘着テープ全体を対象とした粘弾性特性面などからの力学的研究¹⁾²⁾や粘着剤と被着体表面との界面化学的な研究が必要となる。粘着テープを被着体に貼り合せた時の粘着特性は、貼り合せ過程に関するものと剥離過程に関するものに分けることができる。通常、粘着特性として測定される「タック」「粘着力（剥離力）」はいずれも被着体から粘着剤を剥離する過程における特性である。

剥離過程では前章に示した Figure 1.6 のように、粘着テープと被着体の接着部に外力が加わる時、粘着剤／被着体間に発現している界面接着力効果により粘着剤が変形する。浦濱ら³⁾⁴⁾⁵⁾は粘着剤の変形形態が剥離粘着力に及ぼす影響について報告しているが、この変形によって接着端部に加わった応力が分散され、剥離しようとする外力に対抗し、その結果、外力のエネルギーを消費する。そして、粘弾性体である粘着剤の力学特性には温度－時間換算則⁶⁾⁷⁾⁸⁾が適用できる。こうして得られる粘着特性の代表が粘着力である。

この粘着力は前章(1-10)式で述べたように、「粘着剤と被着体の界面因子が寄与する界面接着力」と「バルクの粘弾性因子項」の積に比例するのではないかと我々は考えている。そして、粘着剤と被着体との界面因子は便宜的に水素結合や酸・塩基相互作用などの表面科学的因子⁹⁾¹⁰⁾と、拡散やアンカー効果などの機械的因子に分けて考えると理解しやすくなる。もちろん、それぞれの因子が単独で関与しているのではないことは言うまでも無い。

可塑剤など低分子量成分の拡散はポリ塩化ビニル樹脂の可塑剤移行など、身近に多く観察され、理解しやすい。しかし、貼り合わせ界面において拡散が起きた場合、引き剥がし時の引き抜き抵抗により粘着力（剥離力）に大きな効果を及ぼすと考えられる高分子量成分の拡散が確認された事例はあまり多くない。近年、

ポリスチレン界面ではSIMS¹¹⁾や表面増強ラマン(SERS)¹²⁾を用い、界面におけるレプテーション挙動¹³⁾¹⁴⁾が報告されつつある。粘着剤と被着体の界面においても、粘着剤高分子鎖のレプテーションによる相互拡散が起きていると推測されるが、粘着剤のレプテーション挙動について確認された事例は見当たらない。なお、高分子界面におけるレプテーション挙動についての説明は成書¹³⁾などに詳しくまとめられているので割愛させていただく。

本章では、「粘着剤と被着体の界面因子が寄与する界面接着力」が積の形で関与するという考え方を実験データから検討することを第一の目的とし、前頁で述べた「界面因子」のうちの「機械的因子」に寄与する「拡散効果」を分子量と拡散時間の面より確認すべく、「粘着剤ポリマーの被着体への拡散挙動確認」を行った。具体的には、高分子材料の表面分析に良く利用されているFTIR-ATR法を用い、粘着剤貼り合せ界面における粘着剤ポリマーの拡散挙動をin-situにて経時追跡し、粘着剤の高分子/高分子界面における相互拡散効果をレプテーション挙動の考え方から検討した。

2.2 FTIR-ATR法による

in-situ 相互拡散測定方法

FTIR-ATR法ではFigure 2.1に示すように内部反射エレメント(IRE)と試料の界面で光の全反射が起きる時、光の一部が界面から試料にしみ込み、その結果として試料表面層の吸収スペクトルが得られる。界面におけるしみ込み光はエバネッセント波と呼ばれ、エバネッセント波が界面での振幅に対して $1/e$ に減衰する距離がしみ込み深さ(dp)と定義され次式¹⁵⁾で与えられる。

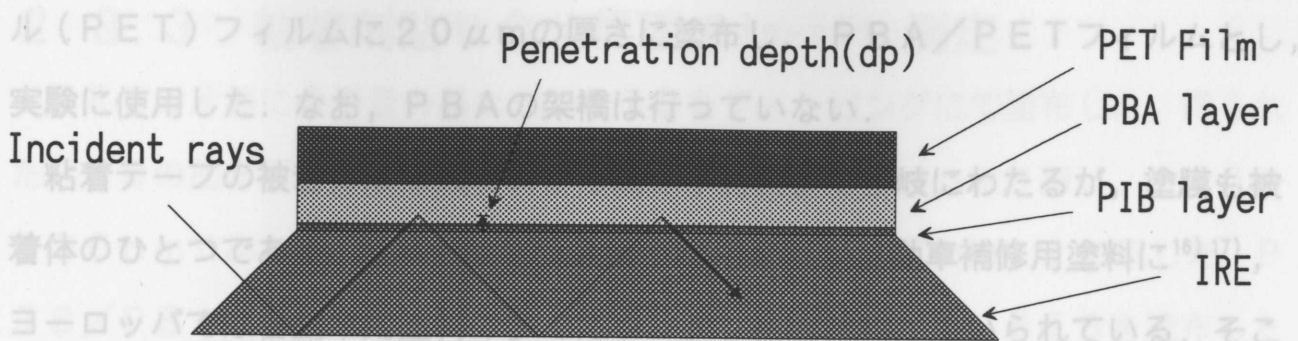


Figure 2.1 Construction of FTIR-ATR measurement.

Table 2.1 Test samples

Adhesives	Mw ^{a)} x 10 ³	Mw/Mn ^{b)}	λ Conc. ^{c)} (wt.%)	Thickness (nm)
PIB-1	3.0	2.23	5.0	470
PIB-2	9.3	2.81	5.0	600
PIB-3	42.5	1.91	2.5	300
PIB-4	69.5	1.85	2.5	520
PIB-5	343	1.85	2.5	100
PBA	558	3.32	—	—

$$dp = \frac{\lambda}{2\pi n_1 \sqrt{\sin^2 \theta - (n_2/n_1)^2}} \quad (2-1)$$

ここで、dp: しみ込み深さ λ: 波長 θ: 入射角

n₁: IRE の屈折率 n₂: 試料の屈折率

(2-1)式より粘着剤層の厚さを dp より薄く塗布して作成した場合、エバネッセント波のしみ込み深さは貼り合せた被着体層まで到達する。従って、Figure 2.1 のように試料を IRE に貼り合せた状態で FTIR-ATR スペクトルを経時で追跡することにより、貼り合せ界面における相互拡散を in-situ にて検出することができる。

2.3.2. FTIR-ATR測定

2.3 実験方法

2.3.1 試料

粘着剤の分子量による相互拡散挙動の違いを経時追跡するために、粘着剤として、Table 2.1 に示した市販ポリイソブチレン (PIB) 5種類と、重合して得た1種類のポリブチルアクリレート (PBA) を用いた。PBAはポリエステ

ル (PET) フィルムに 20 μm の厚さに塗布し, PBA/PET フィルムとし, 実験に使用した. なお, PBA の架橋は行っていない.

粘着テープの被着体は無機材料から高分子材料まで多岐にわたるが, 塗膜も被着体のひとつである. 日本ではプラスチック用塗料や自動車補修用塗料に^{16) 17)}, ヨーロッパでは自動車用塗料の多くにウレタン樹脂塗料が用いられている. そこで, 高分子被着体としてウレタン樹脂塗膜を用いた. ウレタン樹脂塗膜は焼き付けし (80 $^{\circ}\text{C}$ \times 30 分加熱硬化にて作成, 硬化塗膜の T_g : 24 $^{\circ}\text{C}$), 使用した.

Table 2.1 Test samples

Adhesives	Mw ^{a)} $\times 10^3$	Mw/Mn ^{b)}	Conc. ^{c)} (wt.%)	Thickness (nm)
PIB-1	3.0	3.23	5.0	470
PIB-2	9.3	2.81	5.0	600
PIB-3	42.5	1.91	2.5	300
PIB-4	69.6	1.65	2.5	520
PIB-5	343	2.58	1.0	100
PBA	558	3.32	—	—

a: Weight-average molecular weight in polystyrene conversion

b: Number-average molecular weight in polystyrene conversion

c: n-hexane solution

2.3.2 FTIR - ATR測定

FTIRは Perkin-Elmer社製 “Spectrum 2000-FTIR” を使用した. ATR装置は Perkin-Elmer社製の角度可変MIR装置と, 内部反射エレメント (IRE) として Ge-45 度を使用し, TGS 検出器にて分解能 4 cm^{-1} , 積算回数 8 回にて測定した.

2.3.3 粘着剤貼り合せ界面のin-situ測定

I R Eの片面に分子量の異なったP I Bをディッピングにて塗布した。得られたP I Bの塗布厚さはエバネッセント波のしみ込み深さ d_p より薄い、100～600 nmであった。使用したP I Bの濃度と塗布量は Table 2.1 に示した。P I B/P B A界面における拡散実験は、Figure 2.1 のように、P I Bを塗布したI R EにP B A/P E Tフィルムを貼り合せ、貼り合せ6分後から936時間後までin-situにてF T I R - A T R測定を行い、P I Bの C H_3 基に帰属される特性吸収 (1366 cm^{-1}) とP B Aのエステル基に帰属される特性吸収 (1732 cm^{-1}) の吸光度変化を追跡した。P I B/ウレタン塗膜界面における拡散実験は、同様にウレタン塗膜を貼り合せ、P I Bの C H_3 基に帰属される特性吸収 (1366 cm^{-1}) とウレタン樹脂塗膜のカルボニル基に帰属される特性吸収 (1727 cm^{-1}) の吸光度変化を追跡した。

なお、貼り合せ1時間経過後からは、I R Eに試料を貼り合せた状態で 50°C に加温し、粘着剤/高分子界面における相互拡散の進行を促進した。

2.4 結果と考察

2.4.1 P I B/P B A界面挙動

P I BおよびP B AのF T I R - A T Rスペクトルを Figure 2.2 , Figure 2.3 に示した。P I Bの特徴吸収ピークとしては、 1366 cm^{-1} に現れている、 $-\text{C}(\text{C H}_3)_2-$ 構造のメチル基による変角振動が、P B Aの特徴吸収ピークでは 1732 cm^{-1} に現れている、エステル基のカルボニル結合による伸縮振動があげられる。

P I B/P B A貼り合せ6分後から7日後までのF T I R - A T Rスペクトル例を Figure 2.4 , Figure 2.5 , Figure 2.6 に示した。貼り合せ後の経過時間の進行により、 1732 cm^{-1} に現れているP B Aのエステル基による吸収ピークが増加し、 1366 cm^{-1} に現れているP I Bのメチル基による吸収ピークが

減少した。その増減速度は貼り合せたPIBの分子量により異なっており、PIBが低分子量である程それぞれの成分に帰属される特性吸収の増減速度は大きかった。

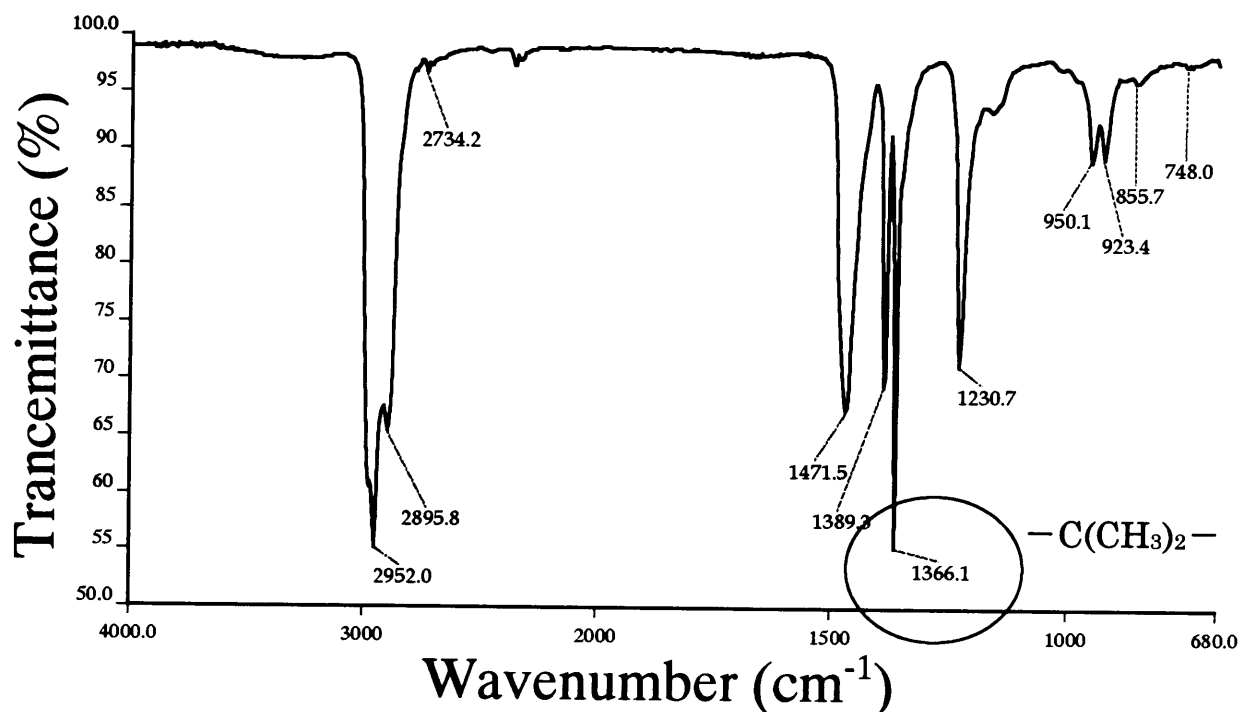


Figure 2.2 FTIR-ATR spectrum of PIB:Mw=343K.

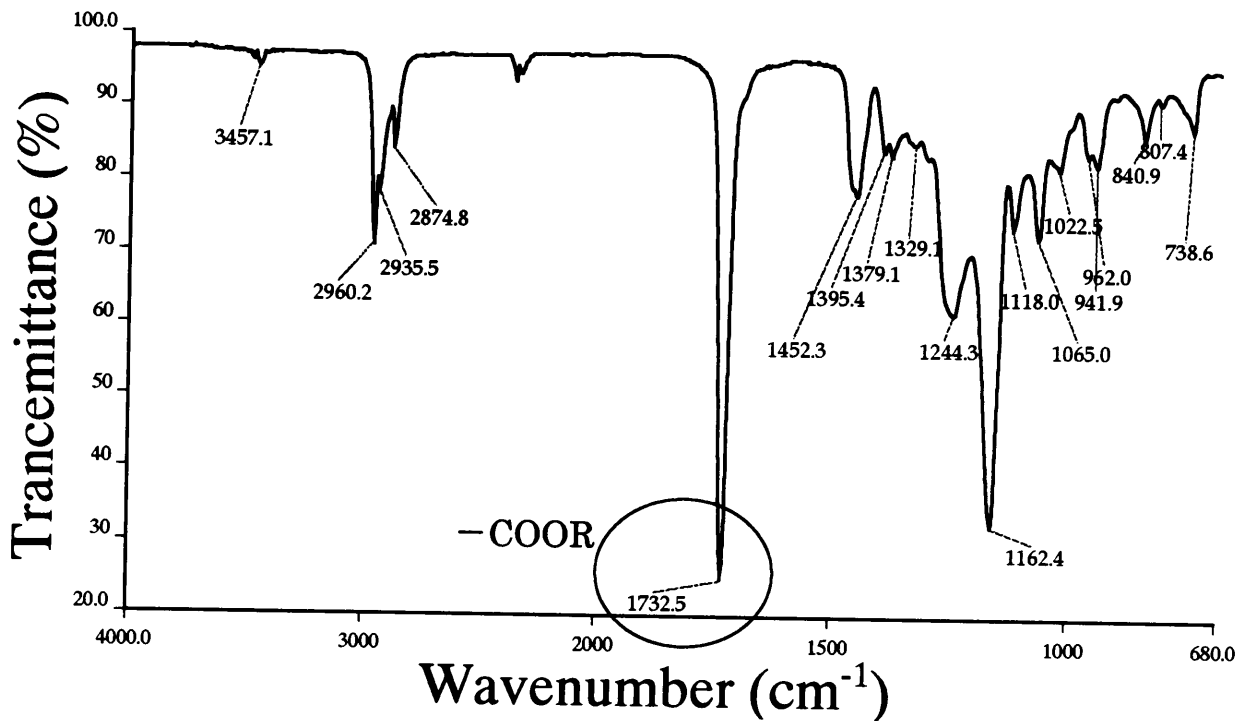


Figure 2.3 FTIR-ATR spectrum of PBA.

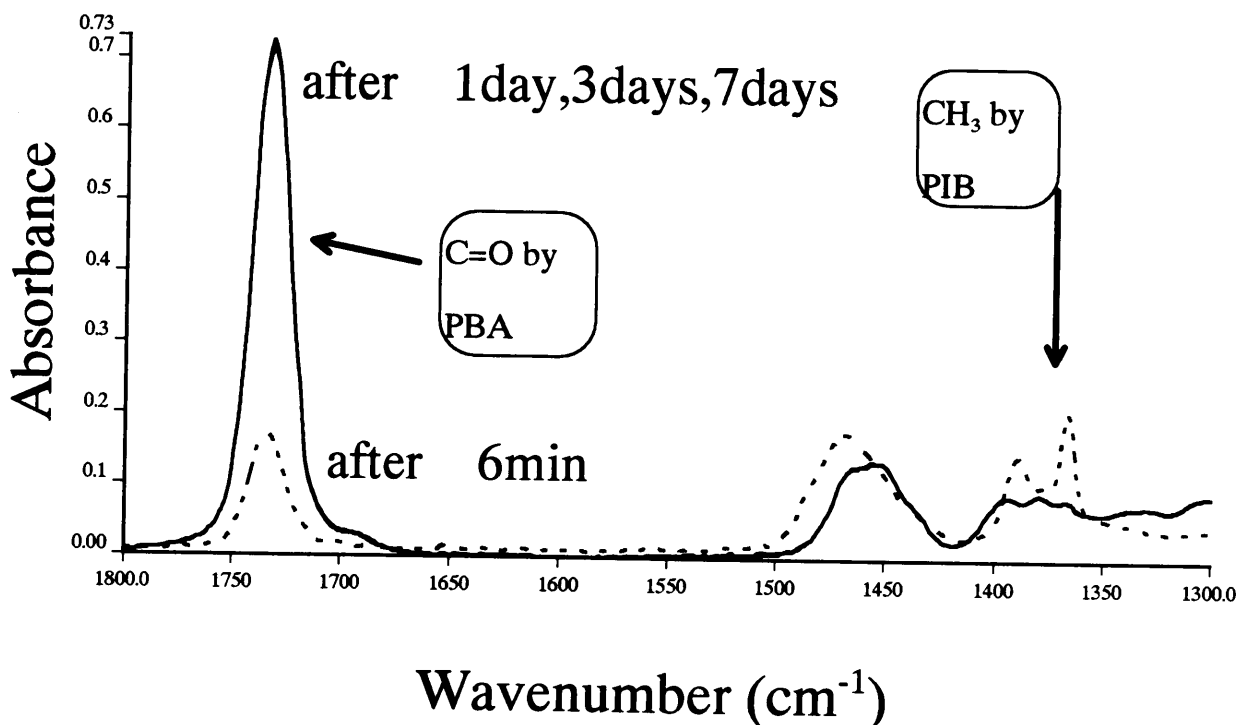


Figure 2.4 Changes in FTIR-ATR spectra for PBA/PIB interface as a function of storage time.

(Storage time: 6min, 1day, 3days and 7days. PIB: Mw=3.0K.)

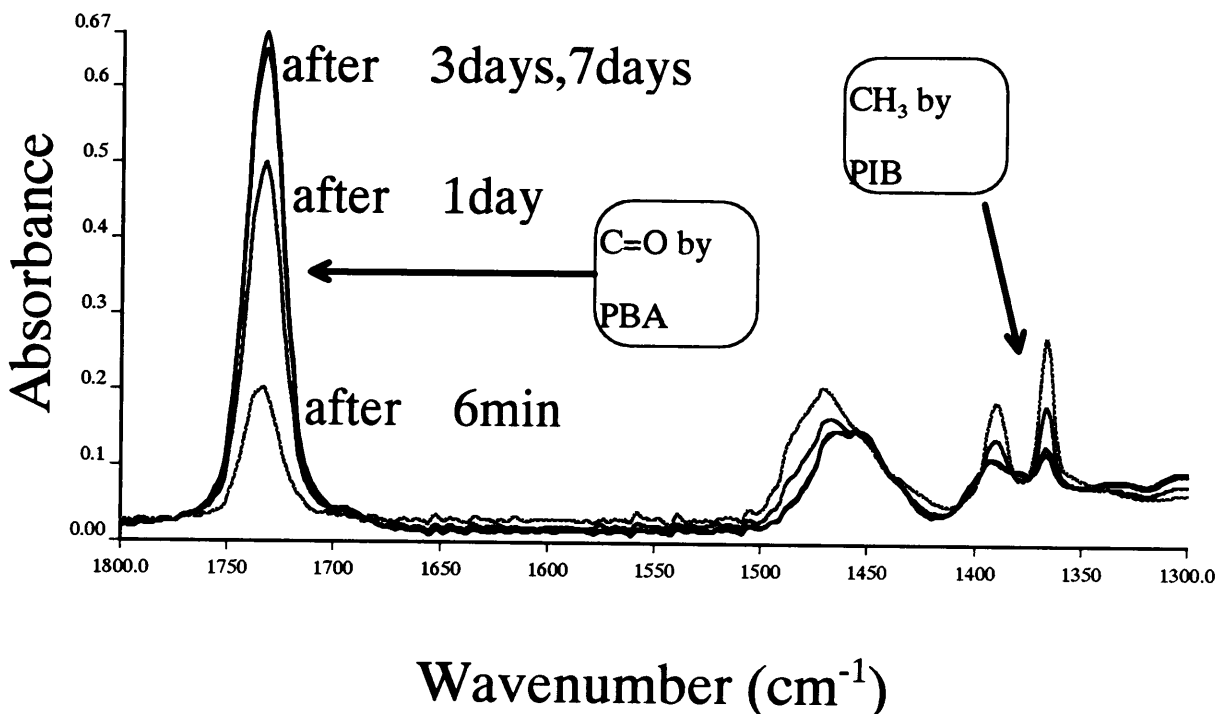


Figure 2.5 Changes in FTIR-ATR spectra for PBA/PIB interface as a function of storage time. (Storage time:6min, 1day, 3days and 7days. PIB:Mw=42.5K.)

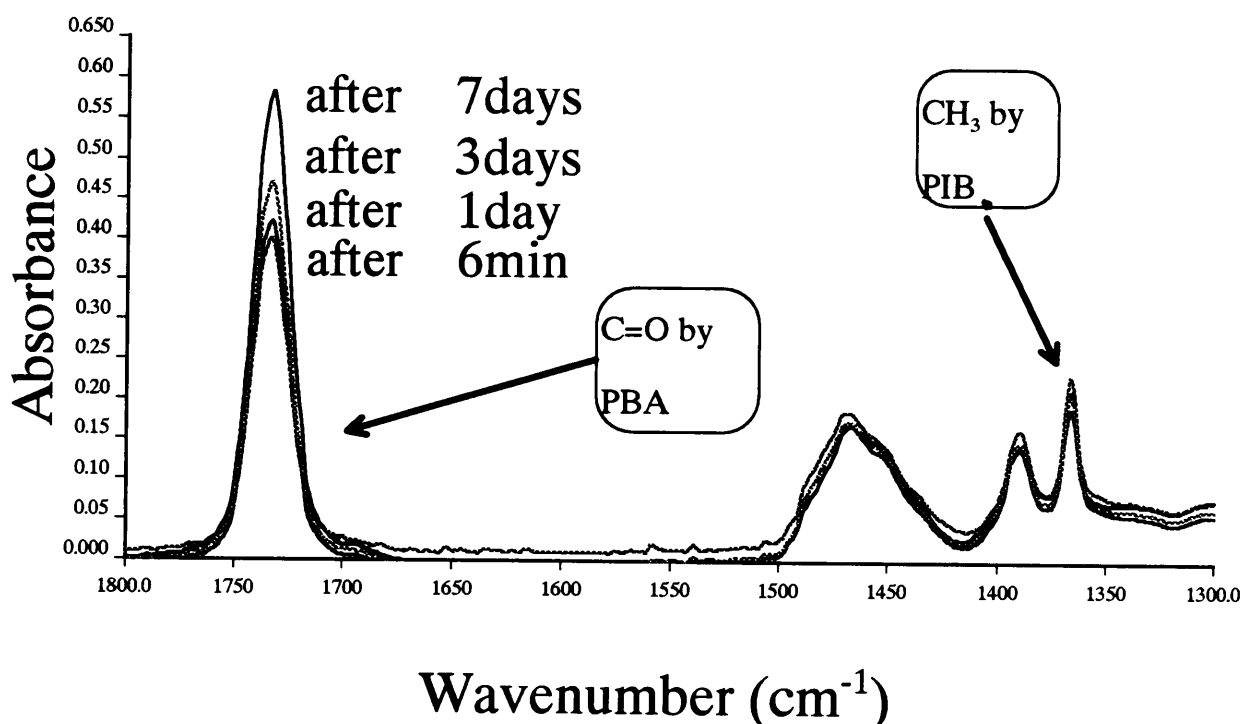


Figure 2.6 Changes in FTIR-ATR spectra for PBA/PIB interface as a function of storage time. (Storage time:6min, 1day, 3days and 7days. PIB:Mw=342K.)

PIBの特性吸収として 1366 cm^{-1} に現れるメチル基による吸収ピークを選び、PIB/PBA貼り合せ6分後におけるメチル基の吸光度を100とし、経時による吸光度の減少率を求め、時間に対してプロットし、Figure 2.7 を得た。PIB分子量によるPIB/PBA相互拡散速度の違いが明らかとなった。

次に、試料間のPIB初期厚さによる差異を消去するためにPIBメチル基の減少割合を示す縦軸を次式で規格化しFigure 2.8 を得た。

$$\text{規格値} = (A_t - A_i) / (A_f - A_i) \quad (2-2)$$

ここで、 A_t : 時間 t における吸光度

A_i : 貼り合せ6分後の吸光度

A_f : 936時間後の吸光度

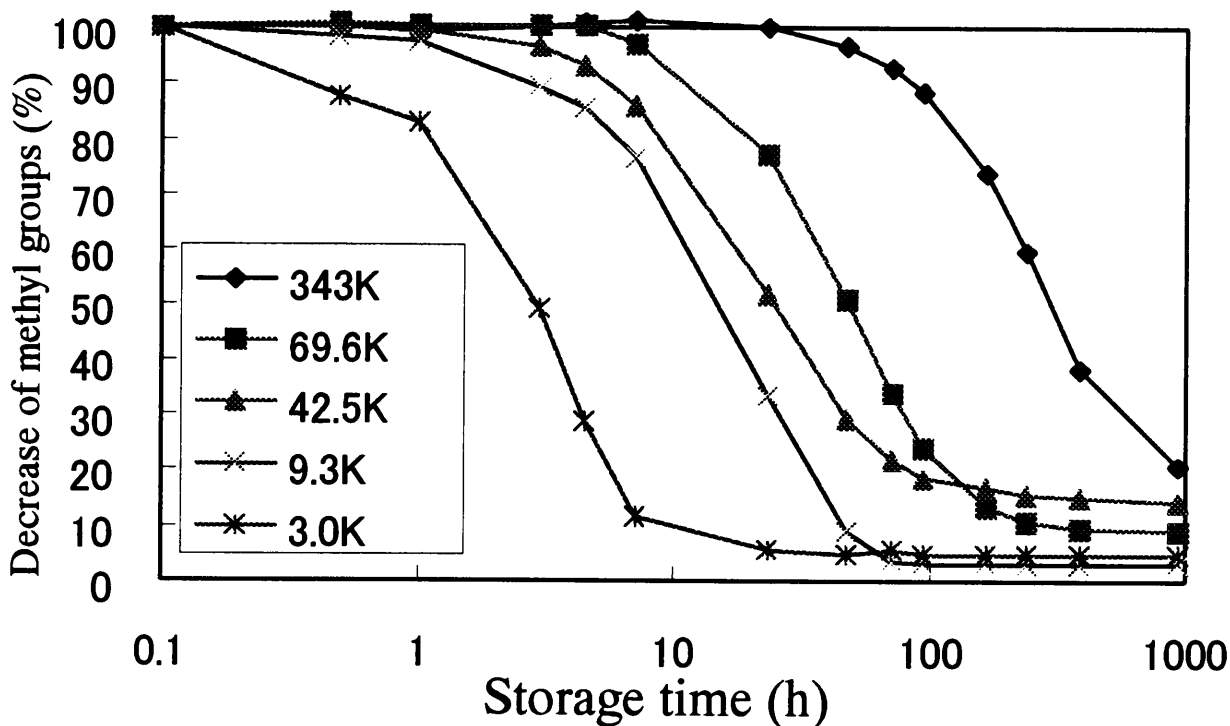


Figure 2.7 Absorbance decrease of methyl groups at PIB/PBA interface as two functions of storage time and molecular weight of PIB.

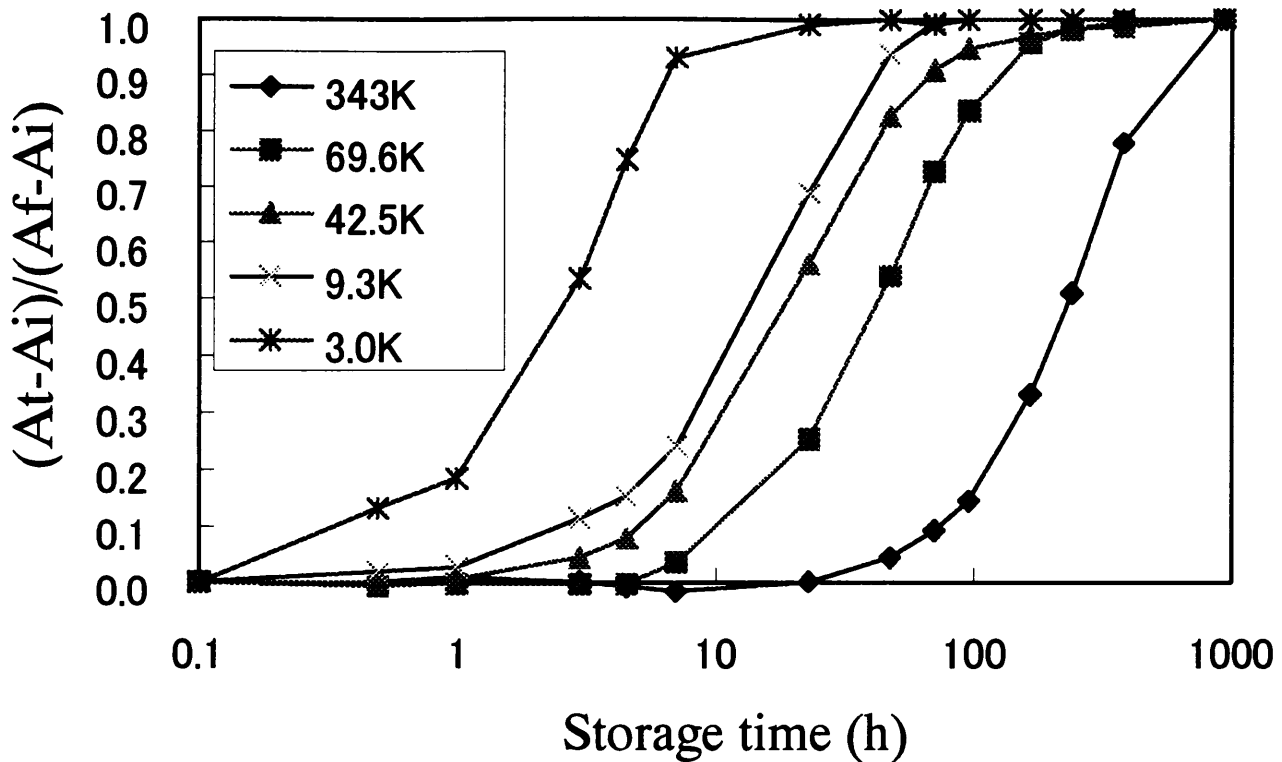


Figure 2.8 Experimentally measured absorbance data for PIB through PBA measured at 50°C as two functions of storage time and molecular weight of PIB. Absorbance has been normalized with respect to the initial (Ai) and final (Af) absorbances.

いずれの組み合わせにおいても貼り合せ経過時間が短時間領域と長時間領域では規格値の増加勾配が異なり，その立ち上がりはPIBの分子量が高いほど長時間側にシフトした．PIBとPBAの相溶性パラメータ（SP値）をFedorsの式¹⁸⁾から求めるとPIBでは7.6，PBAでは9.8となる．これよりPIB/PBAは非相溶系と考えることができ，非相溶性ポリマー間の相互拡散を観察していることになる．この分子量による拡散時間の違いは粘着剤のレプテーション挙動¹³⁾を示しているのではないかと考え，Figure 2.9のように変曲点時間(T_1)と規格値が0.5となる時間(T_2)を求め，PIB分子量に対してプロットし，Figure 2.10，Figure 2.11を得た．

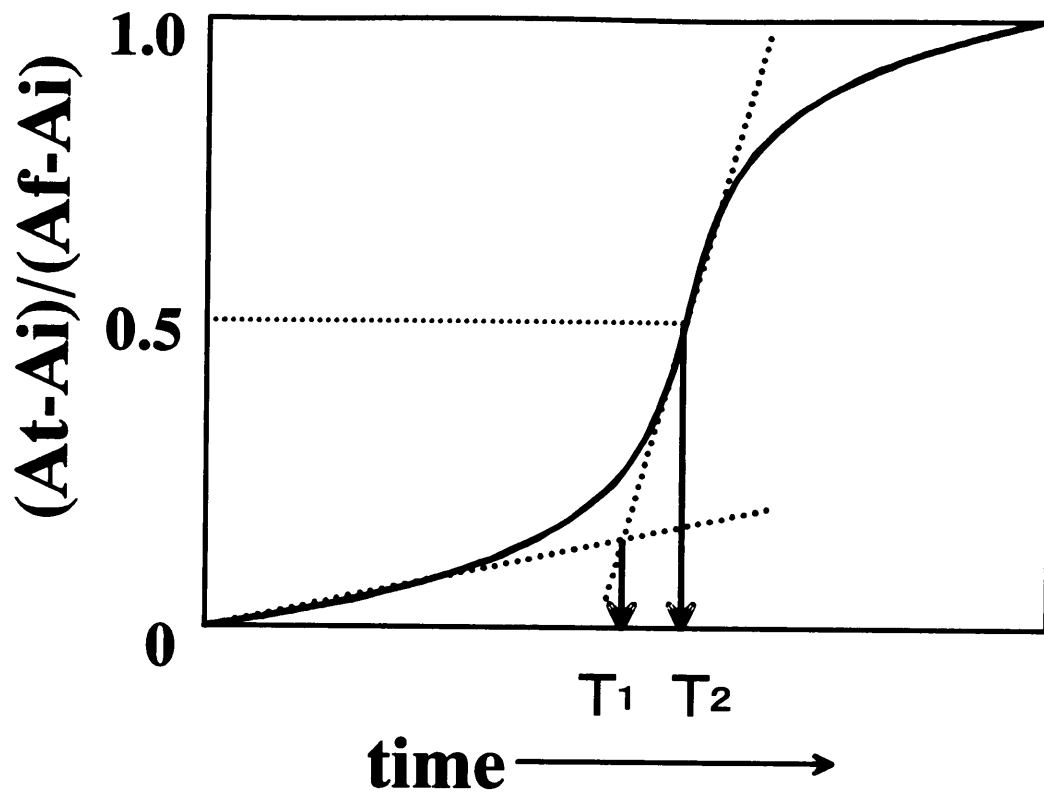


Figure 2.9 Determination of T_1 and T_2 time.

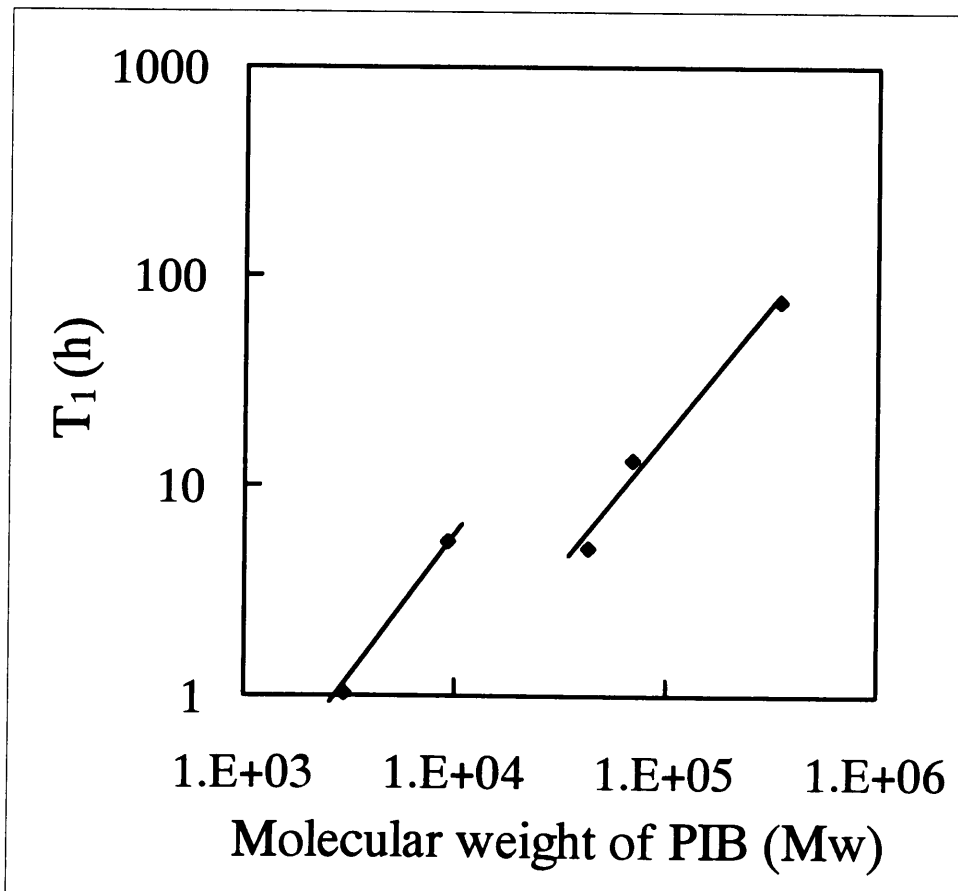


Figure 2.10 Relationship between T_1 and Mw.

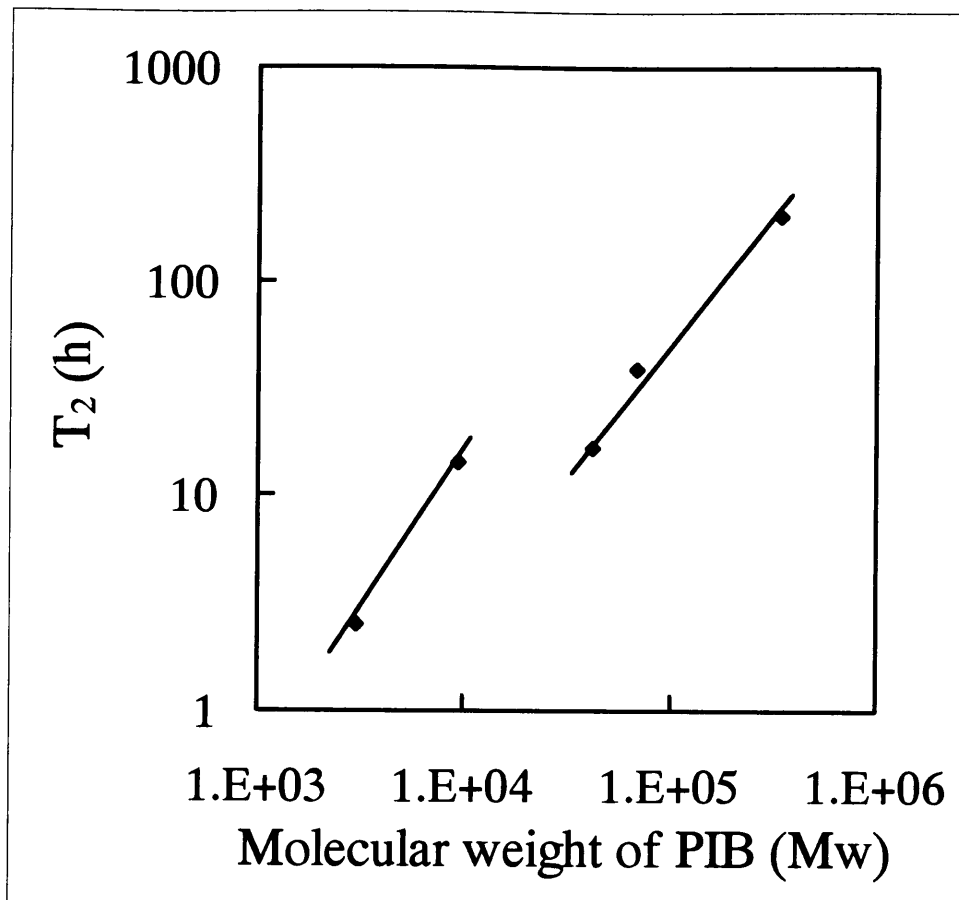


Figure 2.11 Relationship between T_2 and Mw.

Figure 2.9 に点線で示した 2 本の直線の傾きから，界面における拡散量と考えることができる縦軸の規格値 $[D(t)]$ と時間には次式の関係が認められた。

$t < T_1$ では(4)(5)式のように P I B の分子量により差異が認められ，

$$\text{Mw} : 10 \times 10^3 \text{ 未満} : D(t) \sim t^{0.15 \sim 0.17} \quad (2-3)$$

$$\text{Mw} : 40 \times 10^3 \text{ 以上} : D(t) \sim t^{0.04 \sim 0.07} \quad (2-4)$$

$t > T_1$ では(6)式のように P I B の分子量に関わらず，

$$D(t) \sim t^{0.8 \sim 0.9} \quad (2-5)$$

であった。 $t < T_1$ では P I B の分子量により時間との関係が異なる値となったが， $t > T_1$ では “Polymer Interfaces”¹³⁾ に記載されている「界面に存在する総分子数と時間の関係 ($\sim t^{3/4}$)」に近い値が得られ， P I B / P B A 界面におけるレプテーション挙動を支持した。

Figure 2.10, Figure 2.11 では、分子量 1.0×10^3 以上と以下で2本の直線関係が認められ、その傾きから次式に示す分子量との関係が得られた。

$$T_1 \sim M^{1.4} \quad (2-7)$$

$$T_2 (\text{Mw} : 1.0 \times 10^3 \text{ 未満}) \sim M^{1.5} \quad (2-8)$$

$$T_2 (\text{Mw} : 4.0 \times 10^3 \text{ 以上}) \sim M^{1.2} \quad (2-9)$$

いずれも $\sim M^{3/2 \sim 5/4}$ に近く、“Polymer Interfaces”¹³⁾ に記載されているレプテーション挙動による「Diffusion front length と分子量の関係」、
「界面を交わる鎖の数と分子量の関係」などに一致した。「Diffusion front length」は界面層の厚さを示すことから拡散経過時間の関数であり、同様に「界面を交わる鎖の数」も時間の関数であり、 T_1 、 T_2 と分子量の関係が一致したことは、やはり P I B / P B A 界面におけるレプテーション挙動を支持した。また、分子量 1.0×10^3 以上と以下で2本の直線に分かれるのは、その間に P I B の臨界分子量 (M_c) が存在することを示唆しており、これもレプテーション挙動を支持する結果となった。

2.4.2 P I B / 塗膜界面挙動

前項と同様に P I B / ウレタン塗膜界面における拡散挙動を検証した。ウレタン塗膜の F T I R - A T R スペクトルを Figure 2.12 に示した。ウレタン樹脂塗膜の特徴吸収ピークでは 1727 cm^{-1} に現れているカルボニル基による伸縮振動があげられる。

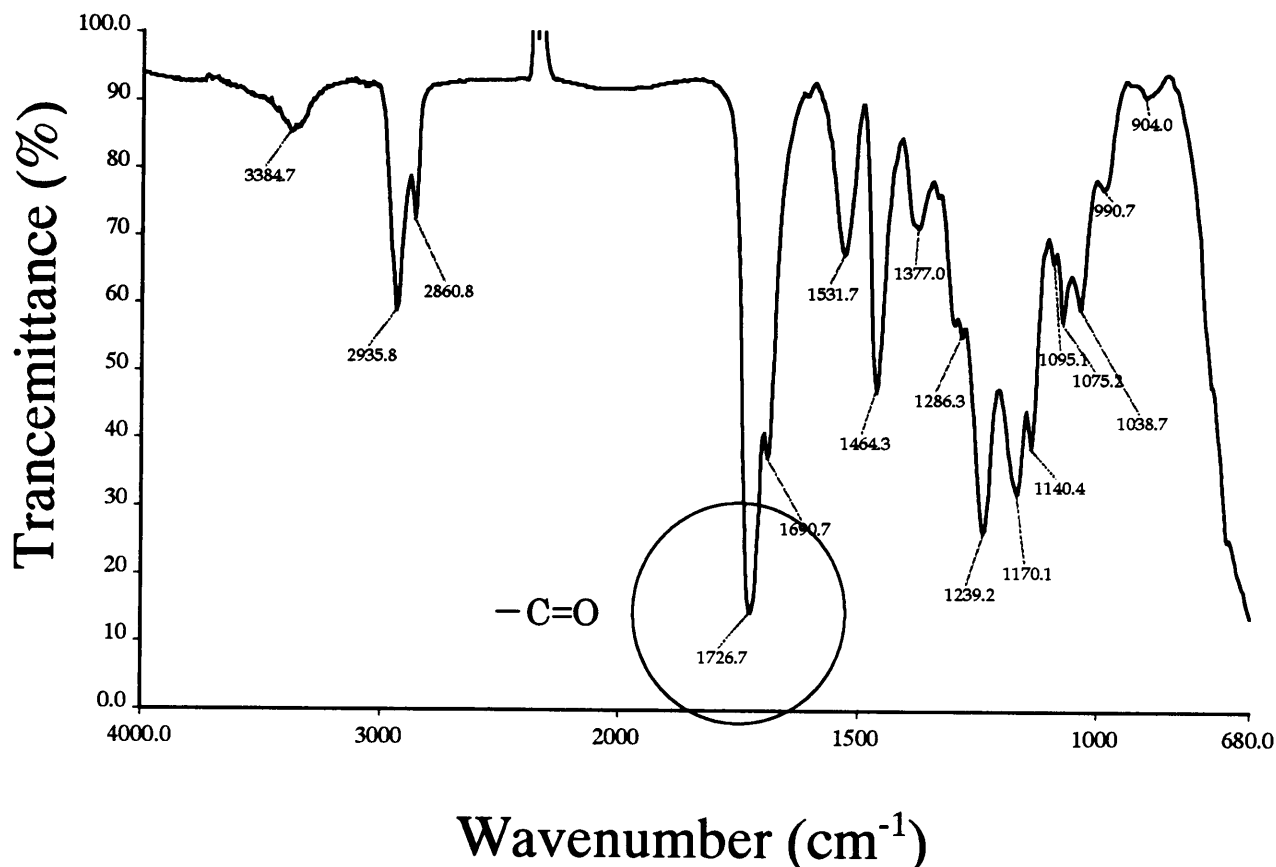


Figure 2.12 FTIR-ATR spectrum of urethane paint film.

P I B/ウレタン塗膜貼り合せ後，経過時間の進行により， 1727 cm^{-1} に現れた塗膜のカルボニル基による吸収ピークが増加し， 1366 cm^{-1} に現れてた P I B 粘着剤のメチル基による吸収ピークが減少した．その増減速度は貼り合せた P I B 粘着剤の分子量により異なっており，P I B 粘着剤が低分子量である程それぞれの成分に帰属される特性吸収の増減速度は大きかった．

塗膜の特性吸収として 1727 cm^{-1} に現れたカルボニル基による吸収ピークを選び，P I B 粘着剤/塗膜貼り合せ 6 分後におけるカルボニル基の吸光度を初期量として 0 とし，経時によるカルボニル基ピークの増加率を求め，時間に対してプロットし，Figure 2.13 を得た．P I B の分子量が 3.0×10^3 および 9.3×10^3 では塗膜に帰属されるカルボニル基の吸収度が経時とともに大きく増加し，936 時間後には 650% と 490% の増加率となった．P I B 分子量が 42.5×10^3 以上ではほとんど吸光度の増加は認められず，936 時間後で

3%の増加率（分子量： 3.43×10^3 ）に止まった。

同様にしてPIB粘着剤の特性吸収として 1366 cm^{-1} に現れるメチル基による吸収ピークを選び、PIB粘着剤/塗膜貼り合せ6分後におけるメチル基の吸光度を100とし、経時によるメチル基の残存率を求め、時間に対してプロットし、Figure 2.14 を得た。PIB粘着剤の分子量が低いほど残存率の低下が早く、PIB分子量が 3.0×10^3 の試料では塗膜貼り合わせ数時間で20～30%の減少が認められるが分子量が 3.43×10^3 の試料では塗膜貼り合わせ100時間まで減少が認められなかった。これはPIB粘着剤が低分子量であるほど塗膜内部への拡散が早いことを示しており、その拡散速度はPIBの分子量が 9.3×10^3 以下と 42.5×10^3 以上で大きく異なることがFigure 2.14 より明らかとなった。この分子量の間に臨界分子量（ M_c ）が存在し、粘着テープの粘着剤構成成分として使用する場合、 M_c 以下と以上では経時粘着特性に大きな違いが現れることを示唆した。

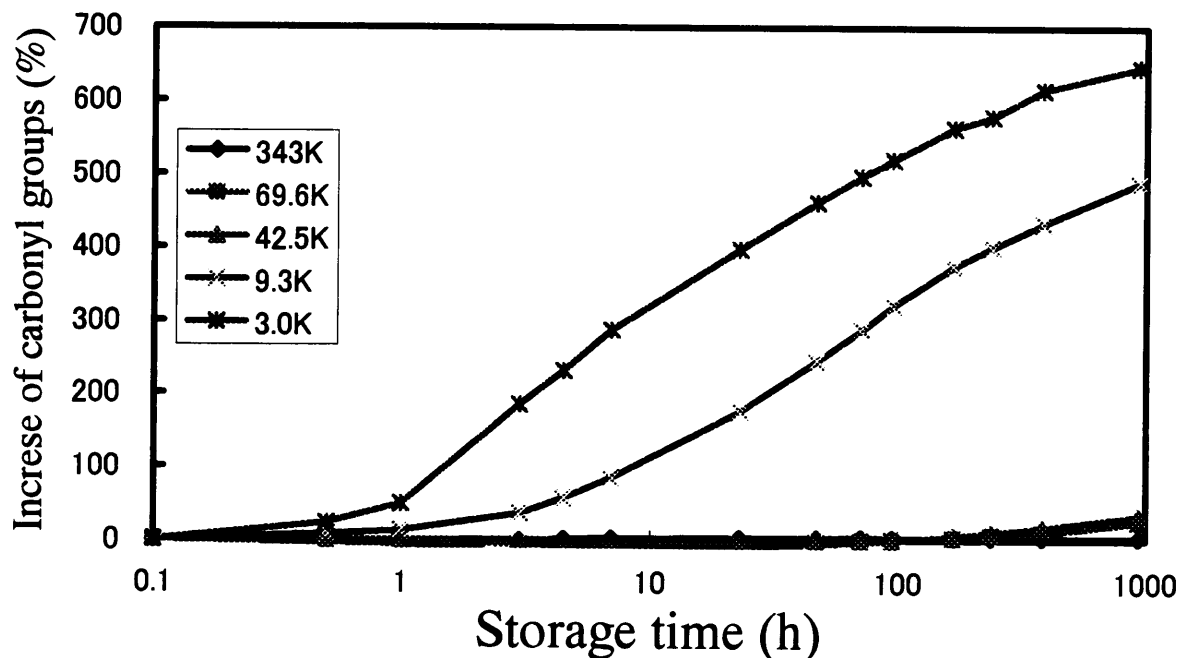


Figure 2.13 Absorbance increase of carbonyl groups at PIB/urethane paint interface as two functions of storage time and molecular weight of PIB.

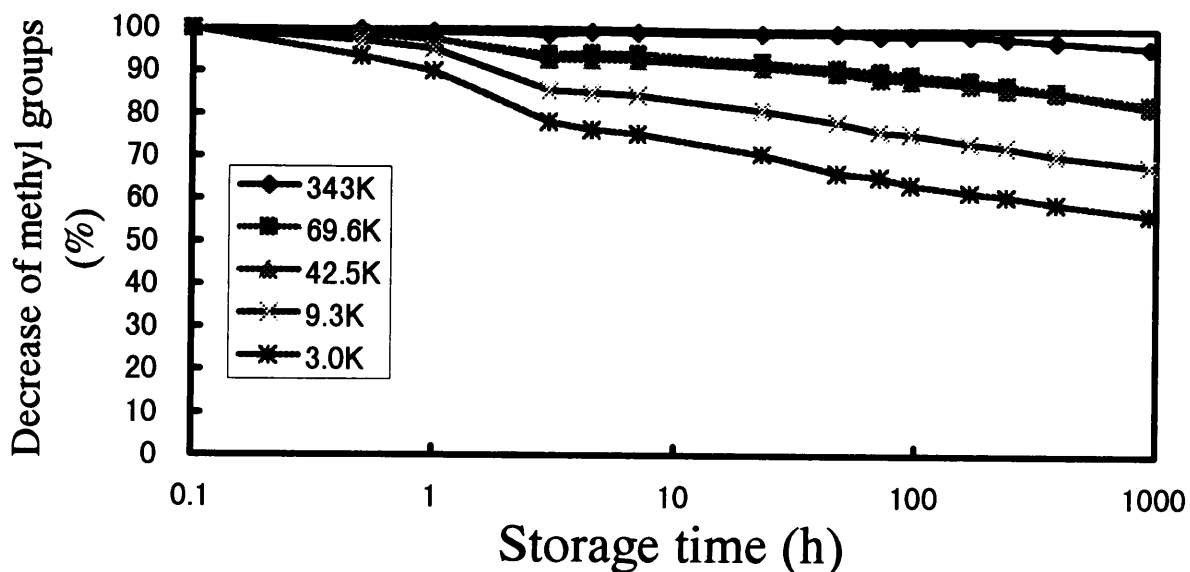


Figure 2.14 Absorbance decrease of methyl groups at PIB/urethane paint interface as two functions of storage time and molecular weight of PIB.

次に、試料間のPIB初期厚さによる差異を消去するためにPIBメチル基の減少割合を示す縦軸を(2-3)式で規格化しFigure 2.15を得た。

いずれの組み合わせにおいても貼り合わせ1時間後から勾配が増加した。この変化は50°C加温による拡散促進効果と考えられる。貼り合わせ3~8時間後の領域では勾配が緩やかになり、PIB分子量が 69.6×10^3 以上の試料ではほぼ平坦となった。10時間後からは再び勾配が増加した。ウレタン塗膜は加熱硬化させてから使用しているがその硬化反応は完全には完了しておらず貼り合わせ後に硬化がゆっくり進行し、架橋構造変化が起きていることが考えられる。

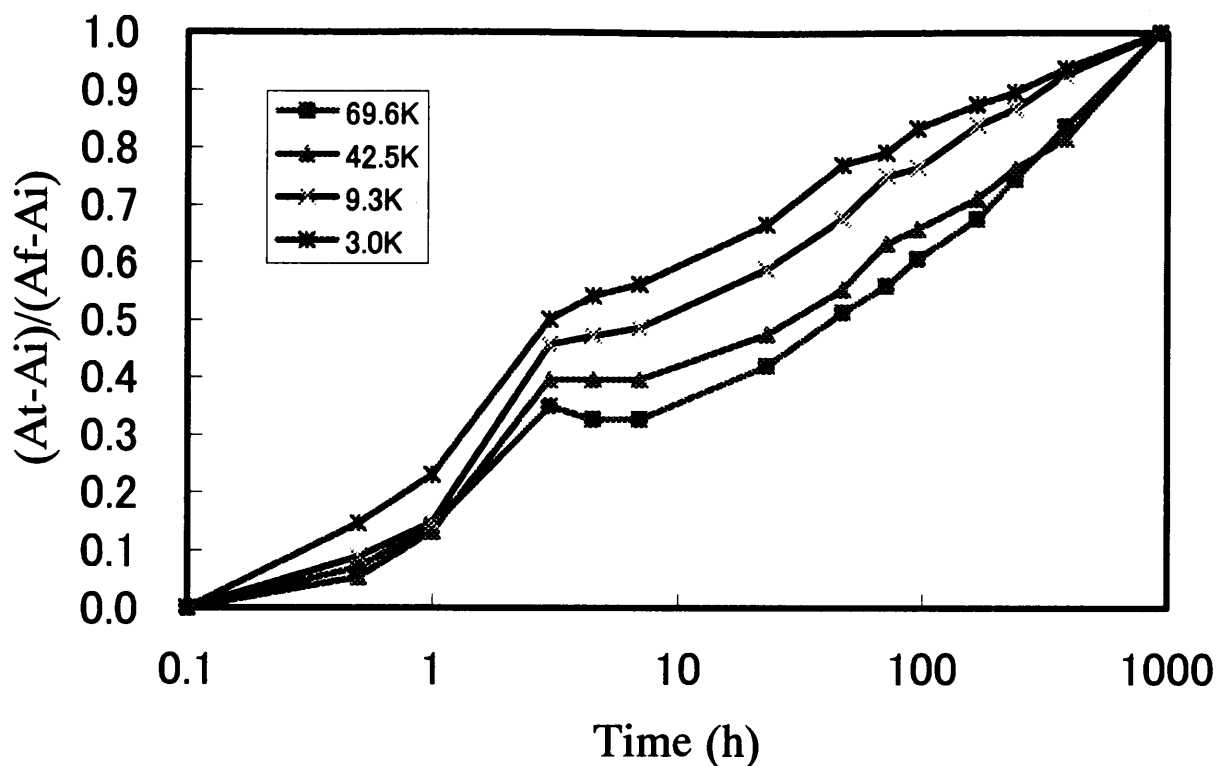


Figure 2.15 Experimentally measured absorbance data for PIB through urethane paint measured at 50°C as two functions of storage time and molecular weight of PIB. Absorbance has been normalized with respect to the initial (Ai) and final (Af) absorbances.

Figure 2.15 より、縦軸の規格値 $[D(t)]$ と時間には次式のような関係が認められた。

$$0.1 \sim 1 \text{ 時間領域} : D(t) \sim t^{1/4} \quad (2-9)$$

$$1 \sim 3 \text{ 時間領域} : D(t) \sim t^{1/2} \quad (2-10)$$

$$3 \sim 7 \text{ 時間領域} : D(t) \sim t^0 \quad (2-11)$$

$$10 \text{ 時間以上領域} : D(t) \sim t^{1/4} \quad (2-12)$$

上記の関係は“Polymer Interfaces”¹³⁾に記載されているレプテーション挙動における「界面を交わる鎖の数と時間の関係 ($\sim t^{1/4}$)」および「拡散距離と時間の関係 ($\sim t^{1/2}$)」と一致しており、拡散量は時間の1/4乗に比例する結果となった。なお、3～7時間領域では塗膜の架橋構造変化が起き、PIB粘着剤の拡散が進行していないことを示唆していると考えられる。

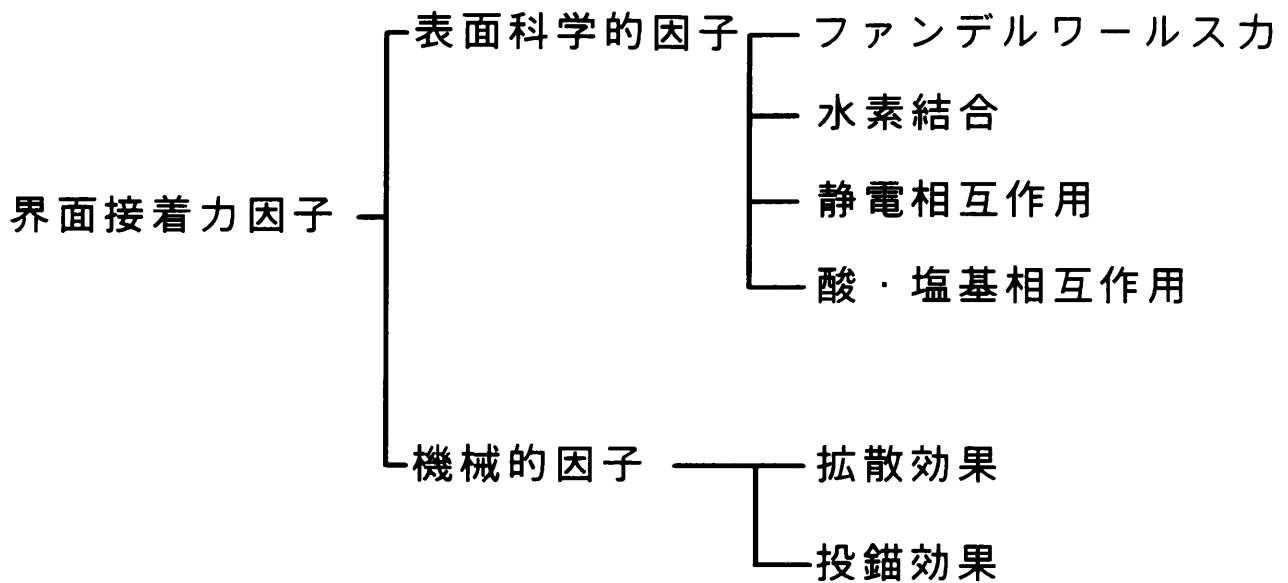
PIB粘着剤/PBA粘着剤界面における拡散量は時間の3/4乗に比例した。しかし、PIB粘着剤/ウレタン塗膜界面における拡散量は時間の1/4乗に比例する結果となった。これはPIB粘着剤/PBA粘着剤界面においてはPIB、PBAが相互に拡散し、PIB粘着剤/ウレタン塗膜界面ではPIBの単独拡散であることを示唆している。また、PIBの分子量が 10×10^3 以上と以下で拡散挙動に差異が認められることより、その分子量の間にPIBの臨界分子量(M_c)が存在することを示している。

2.5 まとめ

低分子量添加物ではしばしば観察される貼り合せ界面における成分拡散が、粘着剤/高分子被着体貼り合せ界面でも起きているのか？ 検討を行った。PIBの高分子被着体界面における拡散検討結果は以下のようにまとめることができる。

FTIR-ATR法をPIB/PBA粘着剤界面、およびPIB粘着剤/ウレタン塗膜界面における相互拡散解析に応用し、in-situ 追跡を行い、粘着剤拡散量と拡散時間の関係および、粘着剤分子量と拡散時間の関係を求めた。すると、PIB粘着剤の分子量による界面拡散挙動の違いが明確に確認でき、粘着剤の高分子被着体との貼り合せ界面における拡散速度などが「レプテーション挙動」で説明できることが明らかとなった。

最後に、第1章で説明した界面接着力因子を改めて次頁に記した。次章では粘着テープにおける「界面科学的因子」について検討を行う。



2.6 参考文献

- 1) 三木祥男, 接着, 34, 156(1990)
- 2) 古田享義, 接着, 34, 370(1990)
- 3) 浦濱圭彬, 日本接着協会誌, 23, 171(1987); *ibid.*24, 44(1988)
- 4) 浦濱圭彬, 徳永泰之, 鈴木郁男, 宮城善一, 山本健太郎, 日本接着協会誌, 24, 387(1988)
- 5) Y.Urahama, *J.Adhesion*, 31, 47(1989)
- 6) M.L.Williams, R.E.Landel, J.D.Ferry, *J.Am.Chem.Soc.*, 77, 3701(1955)
- 7) J.D.Ferry(村上謙吉,高橋正夫訳), “高分子の粘弾性”, 東京化学同人,(1964)
- 8) A.V.Tobolsky (村上謙吉, 高橋正夫, 中村茂夫訳), “高分子の物性と構造”, 東京化学同人,(1965)
- 9) 河辺雅義, 日本接着学会誌, 29, 291(1993); *ibid.*29, 361(1993)
- 10) 河辺雅義, 高分子, 41, 346(1992)
- 11) S.J.Whitlow, R.P.Wool, *Macromolecules*, 22, 2648(1989); *ibid.*24, 5926(1991)

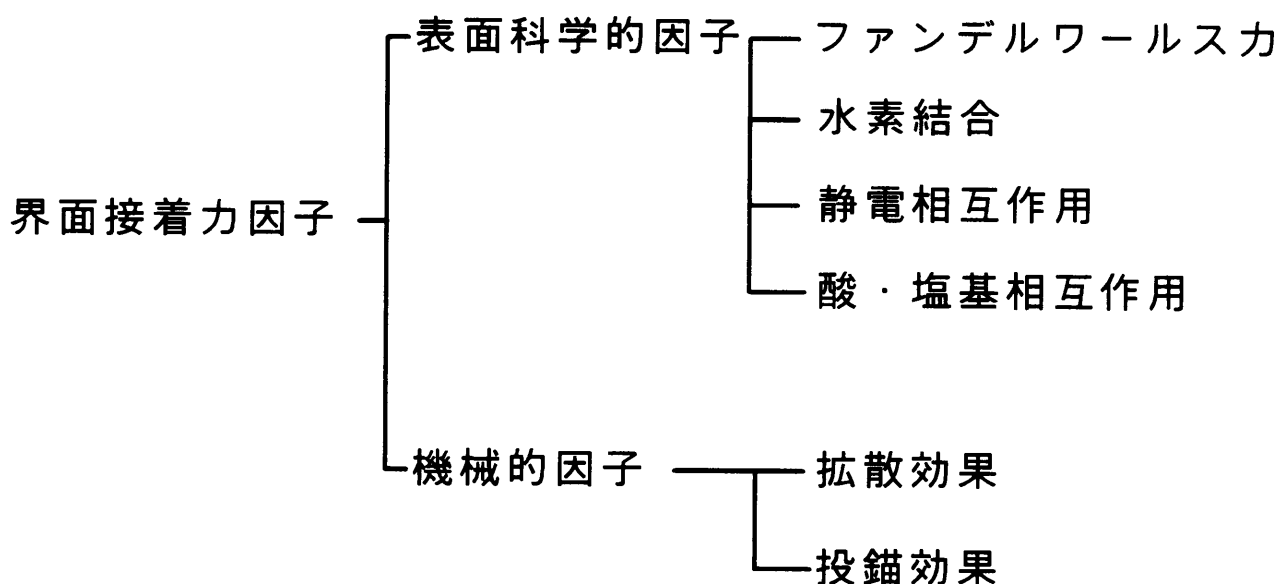
- 12) P.P.Hong, F.J.Boerio, S.J.Clarson, S.D.Smith, *Macromolecules*, 24, 4770(1991)
- 13) R.P.Wool, "Polymer Interfaces", Hanser/Gardner Publications, Inc. (1995)
- 14) S.J.Hubert, M.Krzywinski, I.L'Heurex, G.W.Slater, *Macromolecules*, 31, 181(1998)
- 15) 錦田晃一, 岩本令吉, "赤外法による材料分析", 講談社, p.92~134(1986)
- 16) 祐島肇, 塗料の研究, 128, 34(1997)
- 17) 清家孝一, 石黒正春, 中井昇, 本間弘衛, 塗料の研究, 128, 51(1997)
- 18) R.F.Fedors, *Polym,Eng,Sci.*, 14, 147(1974)

第3章 被着体界面における粘着剤官能基の相互作用

3.1 はじめに

第1章にて説明したが、粘着力には「界面因子が寄与する界面接着力」と「バルクの粘弾性因子項」が積の形で関与していると考えている。

そして「界面因子」としては下に示すように、水素結合や酸・塩基相互作用などの「表面科学的因子」そして、拡散効果や投錨効果などの「機械的因子」などが考えられる。



前章では、「界面接着力因子」のうちの「機械的因子に寄与する粘着剤ポリマーの拡散挙動確認」を行い、粘着剤の高分子被着体との貼り合せ界面における拡散速度などが「レプテーション挙動」で説明できることを明らかにした。

本章では、「界面科学的因子」として働くと考えられる多くの官能基の中でも粘着テープにおいて代表的官能基であるカルボキシル基とエステル基を同一高分子鎖に含むモデル粘着剤を試料として選び、粘着剤官能基の被着体界面に対する界面挙動（特に分子間相互作用の変化）について検討を行った。

粘着剤・粘着テープの設計には物性と界面からの考察が必要となり、粘着剤単独および基材を含む粘着テープ全体を対象とした粘弾性特性面などからの力学的研究¹⁾²⁾や粘着剤と被着体表面との界面化学的な研究が必要となる。従来より、粘着剤を被着体に貼り合わせた場合、粘着剤と被着体との界面付近において分子間力が働くこと、分子鎖間に絡み合いが生じること、および投錨効果が生じることなどより接着機構が説明³⁾されているが、実際に証明された事例は少ない⁴⁾⁵⁾。近年、表面・微小部の分析装置の性能が向上し、XPS⁶⁾・顕微FTIR⁷⁾・顕微ラマン・TEMなどを用いて表面および界面の詳細な研究が可能となってきた。

多くの粘着テープは基材フィルムと粘着剤から構成されており、基材フィルムと粘着剤両者の表面および界面、そして被着体表面と粘着剤貼り合わせ後の界面に関する情報が、高性能粘着テープの開発にとって重要である。一般に、アクリル系粘着テープをステンレス板のような極性被着体に貼り合わせた時、経日で粘着力が上昇し、ポリプロピレン板のような非極性被着体に貼り合わせた時、経日での粘着力上昇は少ない。この経日粘着力上昇性は、カルボキシル基を多く含む粘着剤ほど大きいことが実験的に確認されており、接触面積の増加以外に界面科学的になんらかの変化が起きていると推測される。

本章では高分子材料の表面分析に良く利用されているFTIR-ATR法で使用する内部反射エレメント(IRE)を被着体と想定し、被着体に対する粘着剤表面層のカルボキシル基とエステル基の分子間相互作用の違いについて検討を行った⁸⁾⁹⁾¹⁰⁾。

さらに、分子間相互作用を引き起こす官能基は粘着テープとして製膜後、再配列を引き起こし、粘着剤層の厚さ方向になんらかの配向をしていることが考えられる。そこで、FTIR-ATR法およびFTIR-PAS(光音響スペクトル)法にて粘着剤表面層のカルボキシル基とエステル基の深さ方向分布と、その変化について検討を行った。

3.2 実験方法 I R法による経時追跡方法

3.2.1 試料

カルボキシル基の追跡を行うために、カルボキシル基を多く含むカプロラクトンアクリレート (CA) - ブチルアクリレート (BA) - アクリル酸 (AA) 三元共重合体 (CA-BA-AA=100-26-25) を重合した。このモデル試料のカルボキシル基当量はおおよそ、210となった。この粘着剤を厚さ50 μ mのポリエステル (PET) フィルム上にアプリケーションにて塗布した後、シリコーン処理した剥離紙を貼り合わせ、Figure 3.1 に示すような粘着テープ状に作成した。得られたモデル粘着テープの糊厚さは50 μ mである。

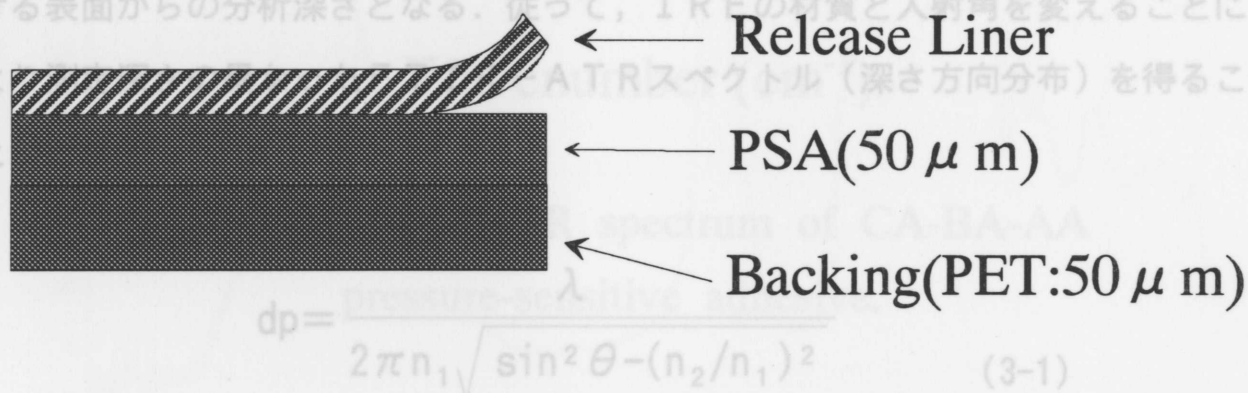


Figure 3.1 Construction of sample.

ここで、 dp : しみ込み深さ、 λ : 波長、 θ : 入射角、 n_1 : IRE の屈折率、 n_2 : 試料の屈折率。

3.2.2 粘着力の経時変化測定方法

ピール粘着力は J I S Z 0 2 3 7 - 1 9 9 1 に従い、前項で作成したモデル粘着テープを幅 20 mm、長さ 100 mm の大きさに切断し、被着体として S U S 4 3 0 B A ステンレス板を用い、2 k g の金属ローラーで圧着した後、島津製作所製オートグラフ A G 1 0 0 A 型引張り試験機を使用し、引き剥がし角度 1 8 0 度にて測定した。

3.2.3 FT-IR法による経時追跡方法

FTIRは Perkin-Elmer 社製 “1760X-FTIR” を使用した。ATR装置は Perkin-Elmer 社製の角度可変MIR装置と、Ge-45度のIREを使用し、TGS検出器にて測定した。測定条件は波数シフトの実測を行うために分解能 1 cm^{-1} ，積算回数30回とした。

FTIR-ATR法ではIREと試料の界面で光の全反射が起きる時、光の一部が界面から試料にしみ込み、その結果として試料表面層の吸収スペクトルが得られる。界面におけるしみ込み光はエバネッセント波と呼ばれ、エバネッセント波が界面での振幅に対して $1/e$ に減衰する距離がしみ込み深さ (dp) と定義され、(3-2) 式¹¹⁾で与えられる。このしみ込み深さがFTIR-ATR法における表面からの分析深さとなる。従って、IREの材質と入射角を変えることにより測定深さの異なったFTIR-ATRスペクトル（深さ方向分布）を得ることができる。

$$dp = \frac{\lambda}{2\pi n_1 \sqrt{\sin^2 \theta - (n_2/n_1)^2}} \quad (3-1)$$

ここで、 dp :しみ込み深さ、 λ :波長、 θ :入射角、 n_1 :IREの屈折率、 n_2 :試料の屈折率。

深さ方向分布ではIREとして、Ge-60度、Ge-45度、Ge-30度、ZnSe-60度、ZnSe-45度を用いてFTIR-ATRスペクトルの測定を行い、得られたスペクトルより吸光度比等の計算を行った。経日変化は、IRE (Ge-45度) にモデル粘着テープを貼り合わせた状態で14日間、追跡測定を行った。得られたFTIR-ATRスペクトルの例を Figure 3.2 に示した。

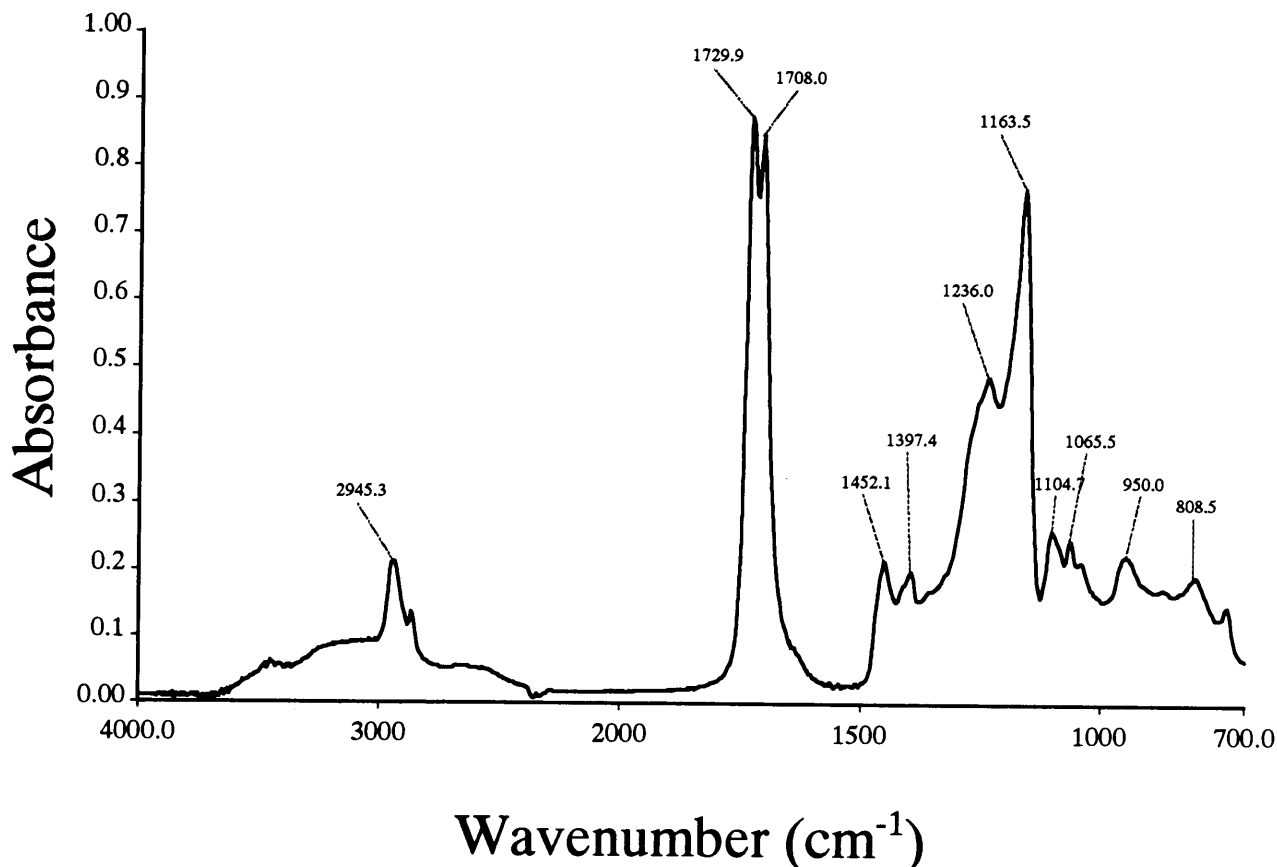


Figure 3.2 FTIR-ATR spectrum of CA-BA-AA pressure-sensitive adhesive.

FTIR-ATR法より内部の深さ分布を確認する方法としてFTIR-PAS法がある。FTIR-PAS法は、赤外光が試料表面に吸収され、熱に変化したものを、音圧変化として試料室に設置されたマイクロフォンにて検出する測定手法で、その分析深さはR-G理論¹²⁾より熱拡散長 (μs) として次式¹²⁾¹³⁾にて計算することができる。

$$\mu s = \sqrt{2k_s / 4\pi V \nu \rho c} \quad (3-2)$$

ここで、 μs : 熱拡散長, k_s : 熱伝導度, V : 鏡の移動速度, ν : 波数, ρ : 密度, c : 比熱.

FTIR-PASスペクトルは、MTEC Photoacoustic社製200型PAS検出器を使用し、ミラー移動速度0.1cm/sec, 0.2cm/sec, 0.4cm/sec, 1.0cm/sec, 分解能4cm⁻¹, 積算回数100回~800回にて測定した。そして(3-3)式にて深さ方向分布を計算した。得られたFTIR-PASスペクトルの例をFigure 3.3に示した。

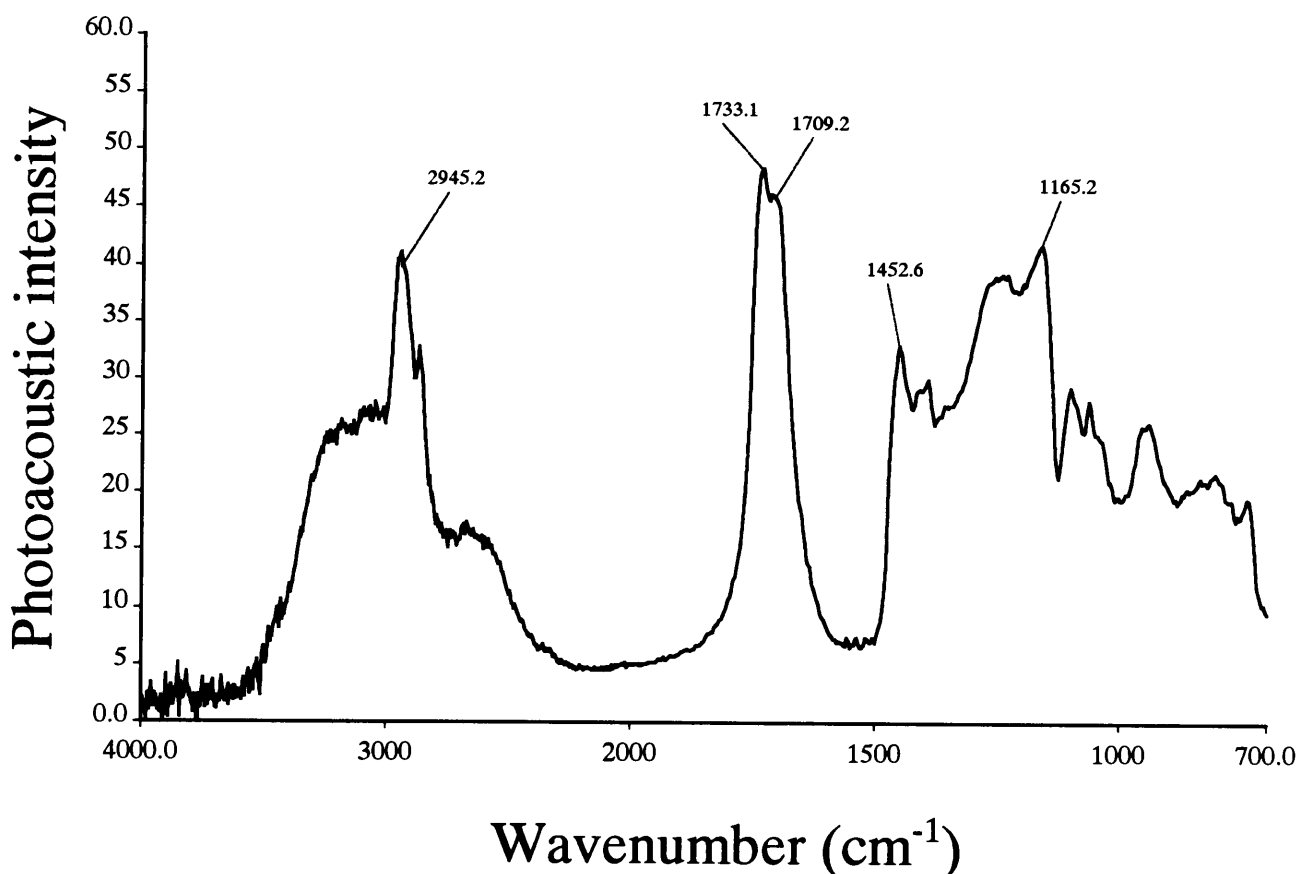


Figure 3.3 FTIR-PAS spectrum of CA-BA-AA pressure-sensitive adhesive.

3.3 結果と考察

3.3.1 粘着力の経時変化

モデルアクリルポリマー (CA-BA-AA=100-26-25) をSUS430BAステンレス板に貼り、得られた粘着力経日変化をブチルアクリレートホモ

ポリマー（PBA, BA=100）の粘着力経日変化とともに, Figure 3.4 に示した. 比較に用いたPBAの粘着力は経日でもほとんど変化しなかったが, モデルアクリルポリマー（CA-BA-AA）の粘着力経日変化は, 2週間で約1.9倍となった.

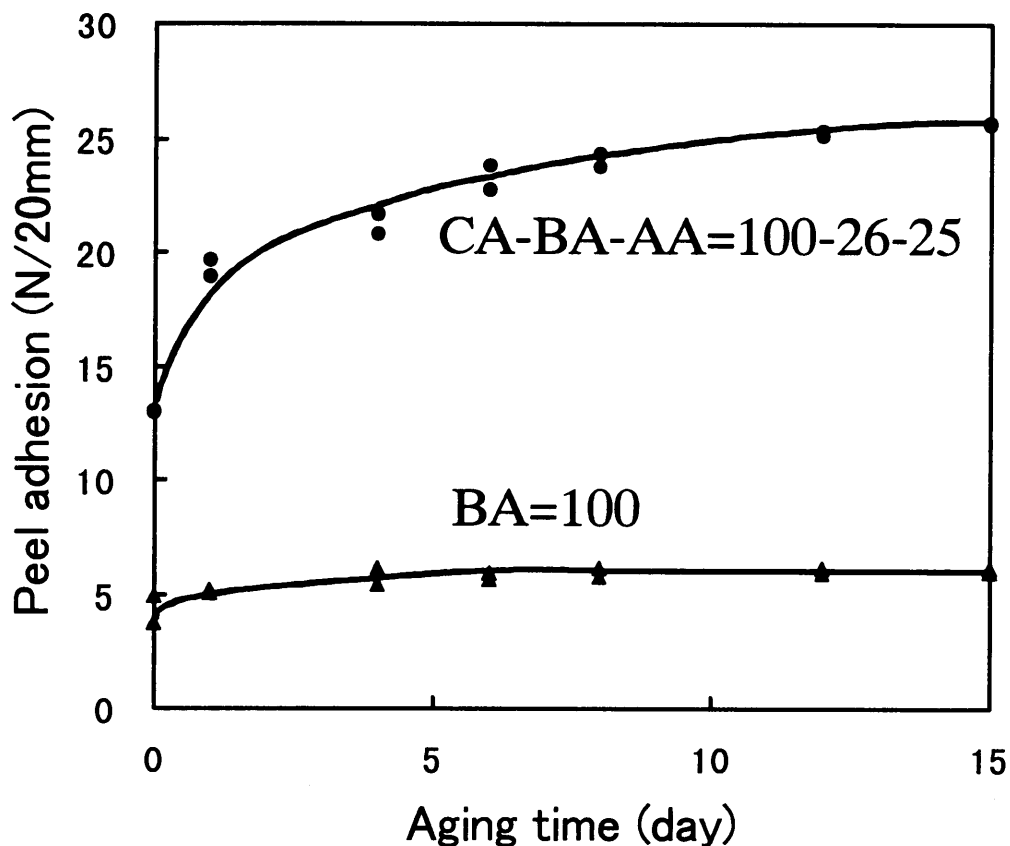


Figure 3.4 Peel adhesion between CA-BA-AA pressure-sensitive adhesive and SUS430BA as a function of Aging time.

3.3.2 FTIR-ATR法による経日波数シフト

IREにモデルアクリルポリマー（CA-BA-AA）を貼り合わせた状態でのカルボキシル基とエステル基の吸光度経日変化を, 貼り合わせ直後の吸光度を基準に相対吸光度変化として, Figure 3.5 と Figure 3.6 に示した. カルボキシル基, エステル基ともに吸光度は4日目まで増加し, その後安定した. この吸光度

の増加は、約1.2倍であった。

Figure 3.5 と Figure 3.6 で明らかとなった経日による吸光度の増加は、I R Eに貼り合わせた粘着剤のミクロな接触面積が増加したことによるものと判断できる。

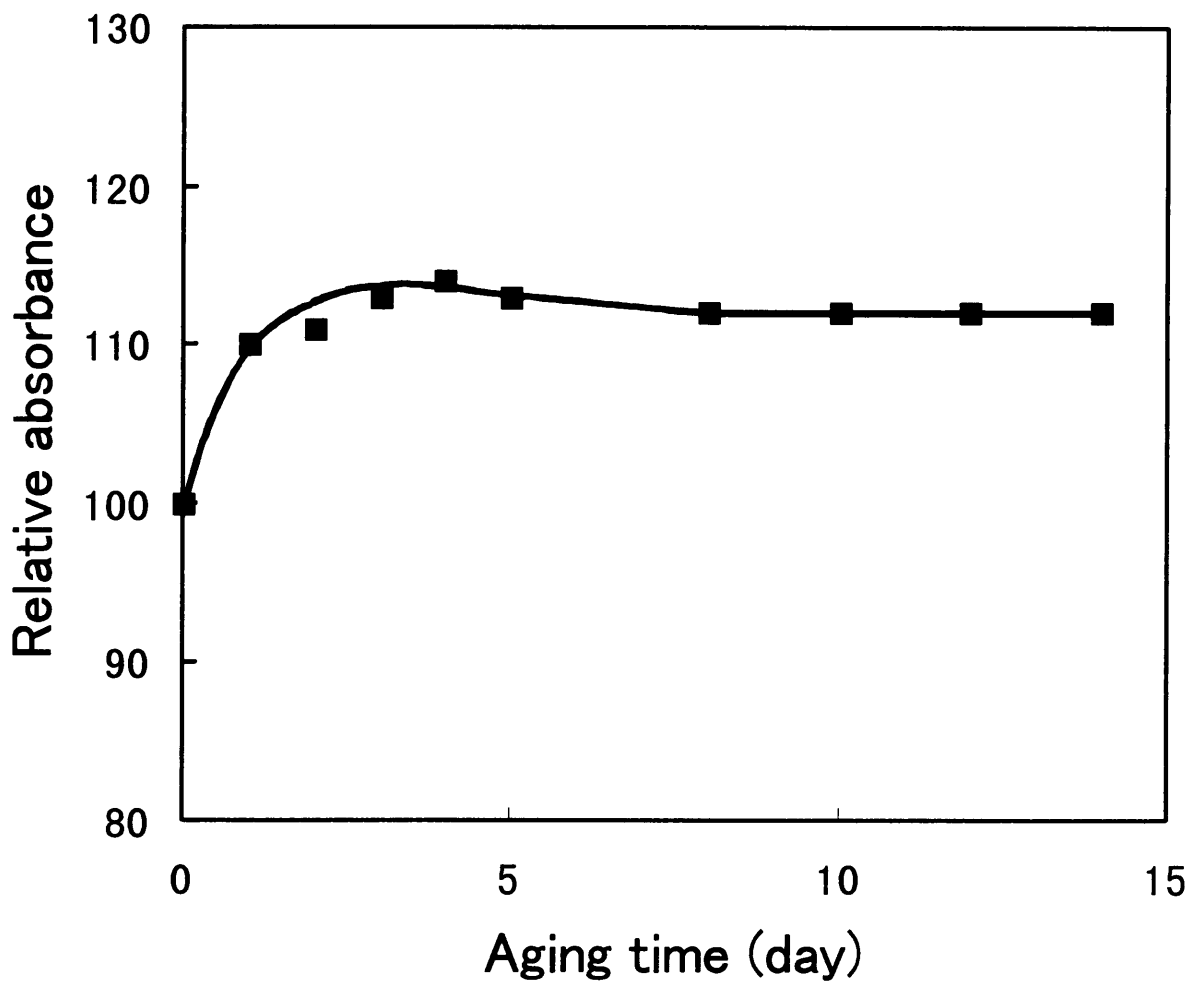


Figure 3.5 Absorbance of carboxyl groups in CA-BA-AA pressure-sensitive adhesive as a function of aging time.
(IRE:Ge,45degrees)

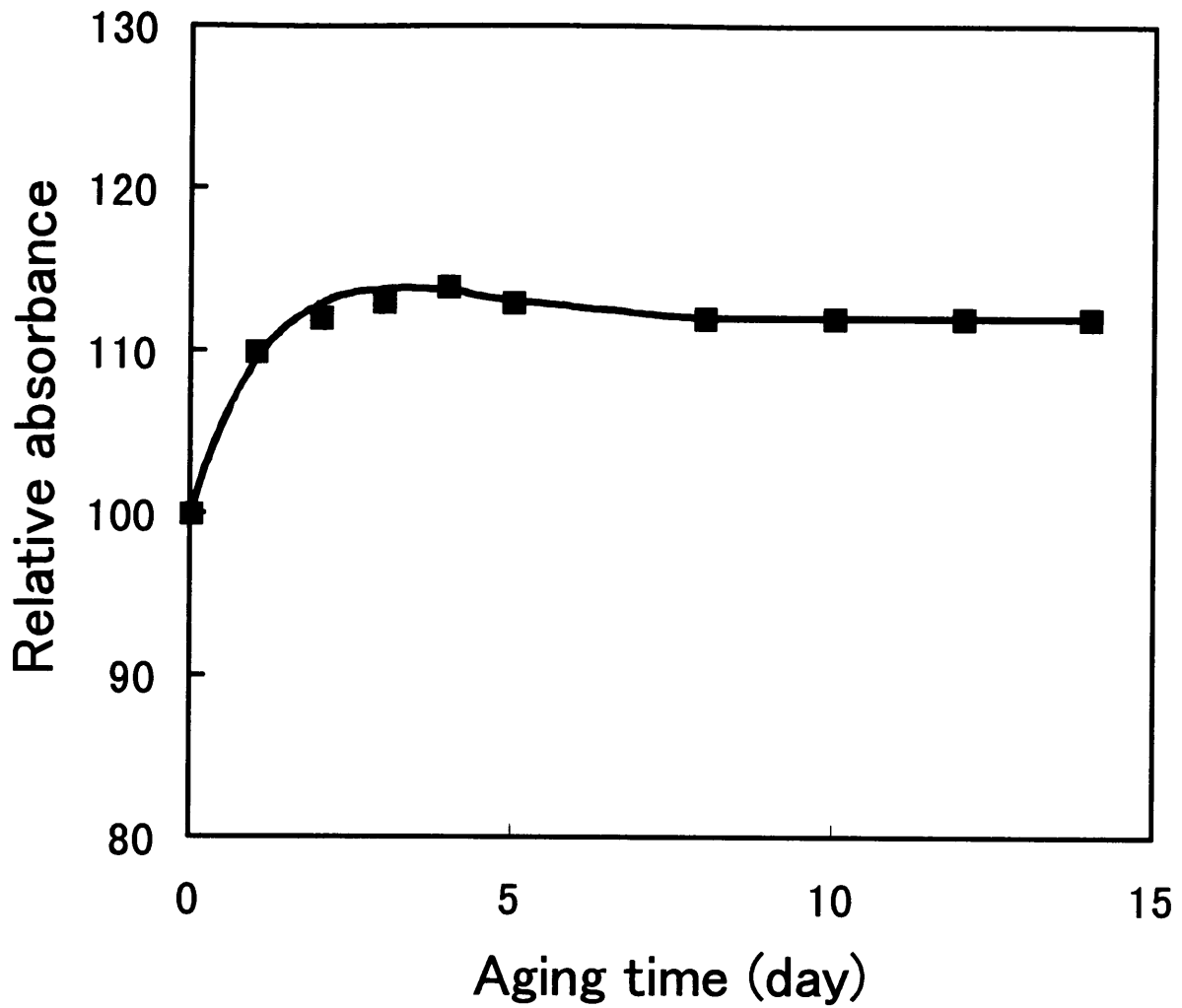


Figure 3.6 Absorbance of ester groups in CA-BA-AA pressure-sensitive adhesive as a function of for aging time.
(IRE:Ge,45degrees)

次ぎに相互作用の変化による影響が現れやすいピーク波数の変化を調べた。ピーク波数の経日変化は Figure 3.7 , Figure 3.8 に示すように、貼り合わせ4日目までカルボキシル基のピーク波数はやや低波数側にシフトし、エステル基のピーク波数は大きく高波数側にシフトするという特異な変化を示した。ピーク波数の変化は分子間相互作用の変化を示唆しており、カルボキシル基では Figure 3.5 , Figure 3.7 より、貼り合わせ時に抱き込んだ空気中の水分を介して、IRE表面との分子間相互作用（水素結合）が経日で進行し、分子振動が制限され、その結果ピークが低波数側へシフトしたと考えられる。

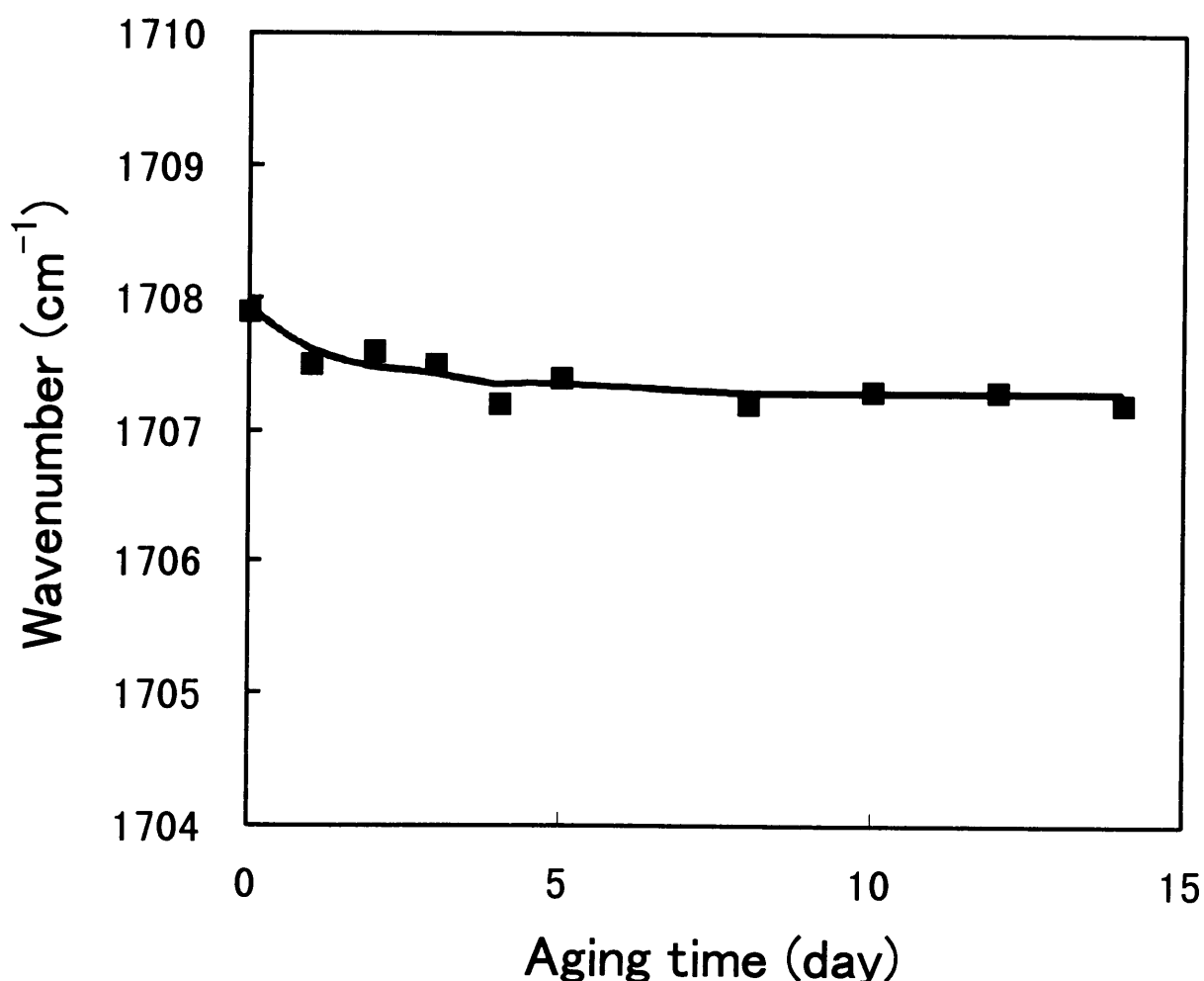


Figure 3.7 Peak shift of carboxyl groups in CA-BA-AA pressure-sensitive adhesive as a function of aging time. (IRE:Ge,45degrees)

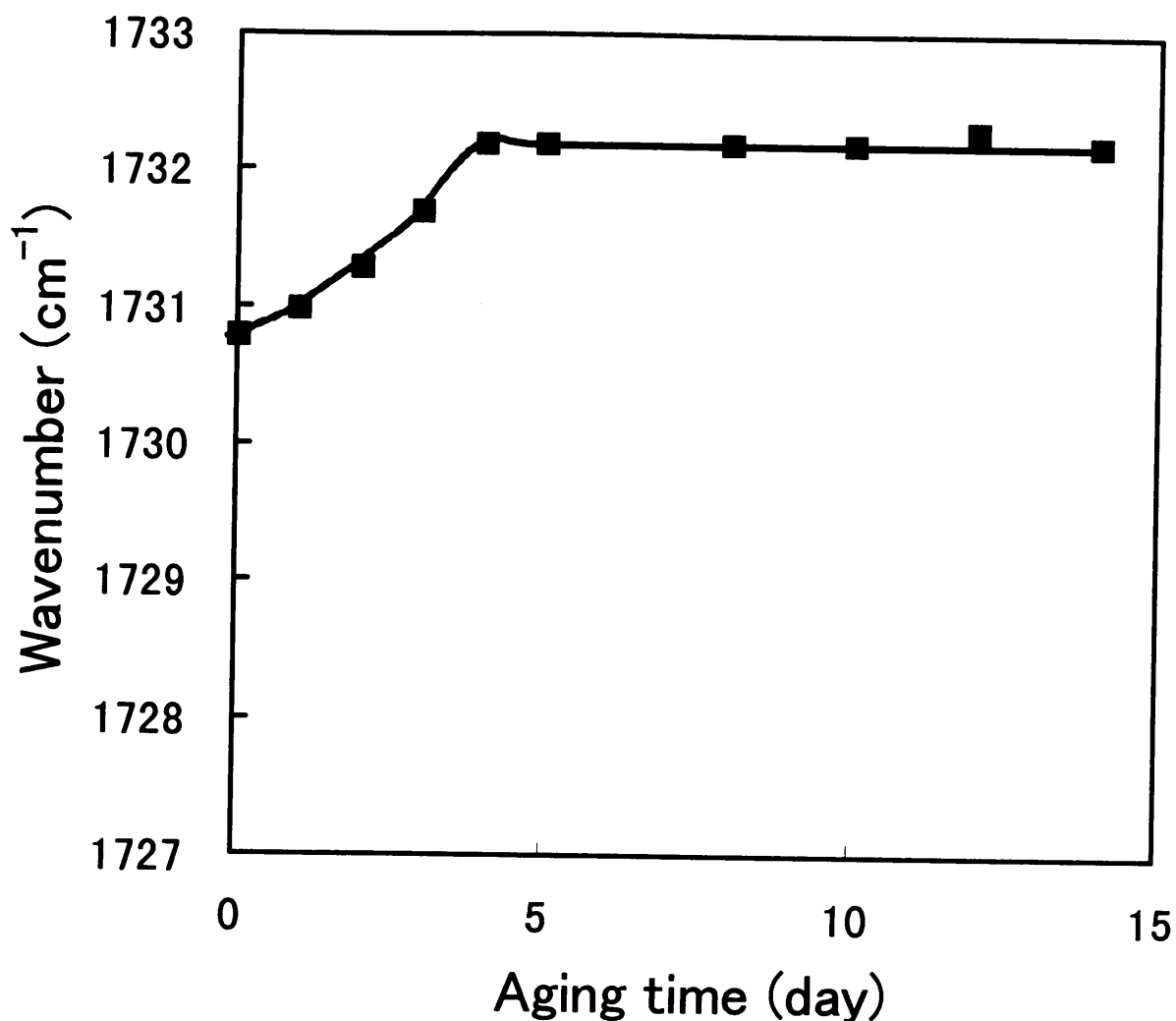


Figure 3.8 Peak shift of ester groups in CA-BA-AA pressure-sensitive adhesive as a function of aging time. (IRE:Ge,45degrees)

エステル基では Figure 3.6 , Figure 3.8 より, カルボキシル基と I R E 表面との分子間相互作用 (水素結合) の進行により, エステル基に対するカルボキシル基の影響が減少し, 合わせて高分子鎖のモルフォロジー的緩和も同時に進行した結果, ピークが高波数側にシフトしたと考えられる. これはカルボキシル基にとってエステル基との水素結合を維持するより, I R E 表面との水素結合を形成したほうがよりエネルギー的に安定する (界面自由エネルギーが減少する) ことを示唆している.

3.3.3 FTIR-ATR法による深さ方向分布

透過法とATR法のカルボキシル基とエステル基のピーク波数をTable 3.1に示した。Table 3.1に示すように透過法に比べATR法ではカルボキシル基、エステル基ともに滲み込み深さが深いほど低波数側へシフトしており、透過法との最大シフトはエステル基ではマイナス6.7 cm^{-1} にもなっている。しかし、これは分子間相互作用によるシフトではなく、成書⁸⁾に詳しく述べられている試料屈折率 (n_2) の異常分散によるシフトと考えられる。

Table 3.1 Wavenumber of functional groups

Method	Carboxyl group (cm^{-1})	Ester group (cm^{-1})
Transmission	1710.0	1734.7
ATR Ge-60	1708.4	1730.8
ATR ZnSe-45	1704.6	1728.0
Maximum shift	-5.4	-6.7

FTIR-ATRスペクトルより、カルボキシル基 (約1700 cm^{-1})、エステル基 (約1730 cm^{-1})、アルキル基 (約1450 cm^{-1}) それぞれの吸光度を、(3-2)式にて計算したカルボキシル基とエステル基のアルキル基に対する吸光度比の深さ方向分布の確認を行った (Figure 3.9)。そして、モデル粘着テープ (CA/BA/AA) の剥離紙を剥離し、粘着剤を6日間空気に接触させた後の深さ方向分布をFigure 3.10に示した。

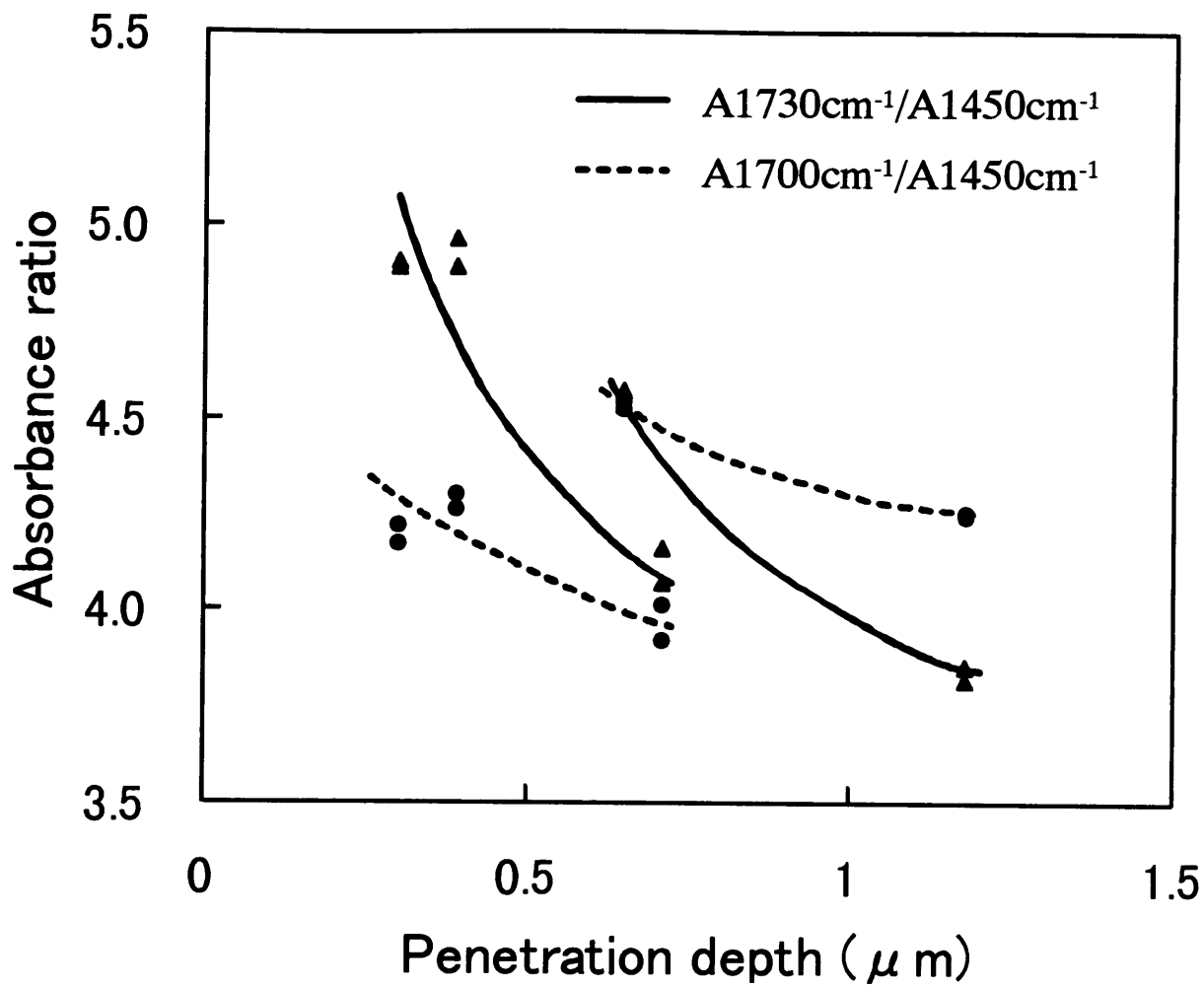


Figure 3.9 Depth profile of ester and carboxyl groups in CA-BA-AA pressure-sensitive adhesives. (immediately after release)

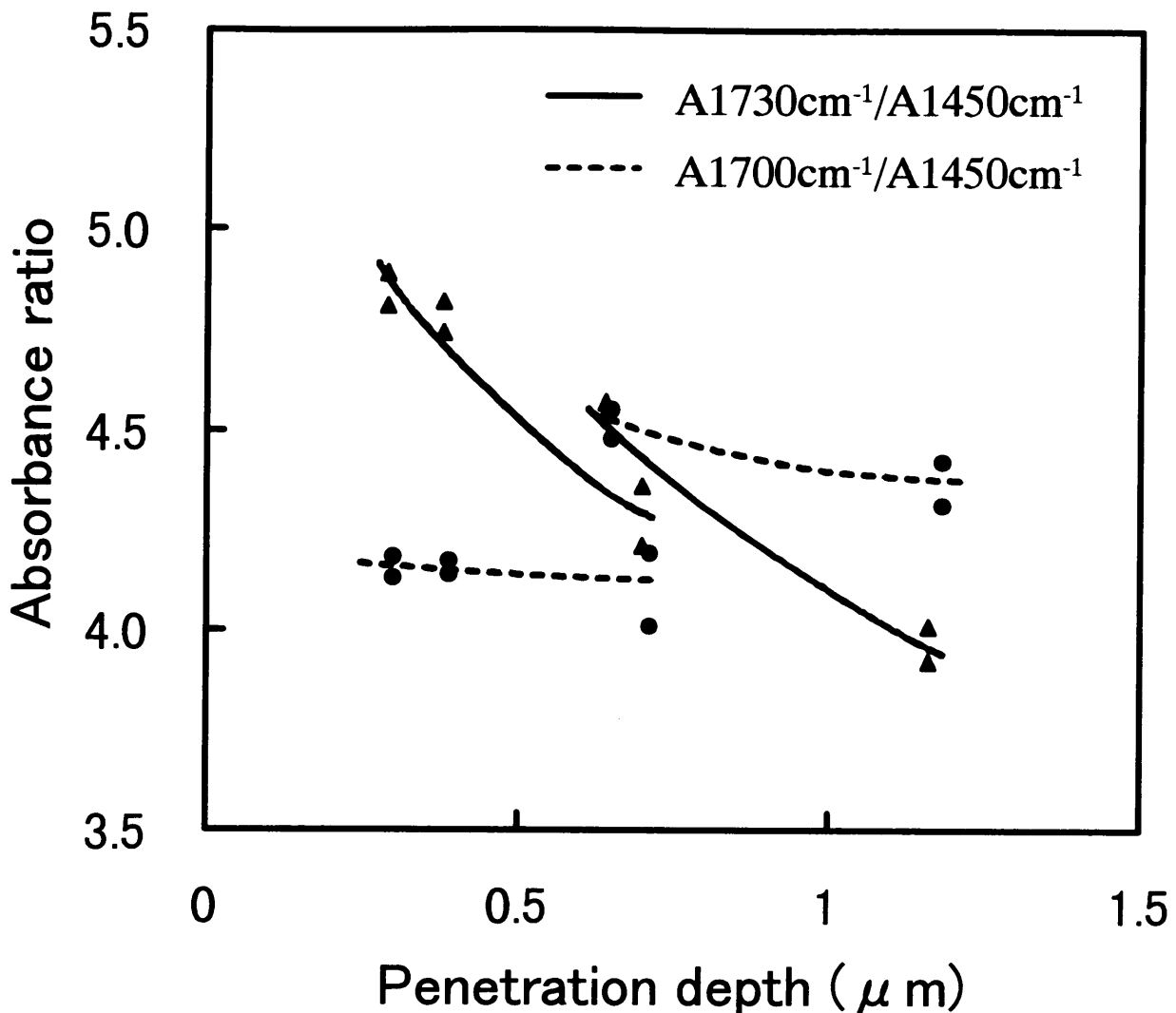


Figure 3.10 Depth profile of ester and carboxyl groups in CA-BA-AA pressure-sensitive adhesives. (after 6 days)

Figure 3.9 の深さ分布では、実験に使用した内部反射エレメントの材質により Ge (滲み込み深さ：約0.7 μm以下) と ZnSe (滲み込み深さ約：0.7 μm以上) 不連続性を示した。これは試料屈折率 (n_2) の異常分散の影響と考えられる。

注目すべきことは、粘着剤表面に近づくほど、カルボキシル基/アルキル基の吸光度比 (約 $1700\text{ cm}^{-1}/1450\text{ cm}^{-1}$)、エステル基/アルキル基の吸光度比 (約 $1730\text{ cm}^{-1}/1450\text{ cm}^{-1}$) とともに増加を示したことである。そ

して、Figure 3.10 に示すように粘着剤を空気に接触させた後の深さ方向分布では Figure 3.9 に比べ、カルボキシル基のプロファイルだけがフラットに変化した。これより、深さ方向分布の形状は n_2 の異常分散の影響による見掛けの分布だけでは考えにくく、試料が単一の共重合ポリマーであることより、官能基の配向（再配列）を示唆していると考えられる。更に、剥離紙界面から空気界面に変わることにより粘着剤表面 $1 \sim 2 \mu\text{m}$ のカルボキシル基が粘着剤内部に潜り込んでいく（反転する）ことを示唆している。

3.3.4 FTIR-PAS法による深さ方向分布

FTIR-PAS法による剥離紙を剥離した直後の深さ方向分布と粘着剤を7日間空気に接触させた後の深さ方向分布の比較を Figure 3.11, Figure 3.12 に示した。FTIR-PAS法では、粘着剤の表面に近づくほどカルボキシル基の強度比とエステル基の強度比が単純に増加するプロファイルが得られ、空気に接触させても深さ方向分布はほとんど変化しなかった。

FTIR-ATR法では (3-2) 式にあるように n_2 の影響を常に受けるため、得られたプロファイルの判断に不安が残るが、FTIR-PAS法では (3-3) 式のように熱拡散長に n_2 が含まれない。FTIR-PAS法による Figure 3.11, Figure 3.12 の深さ方向分布では、粘着剤の表面に近づくほどカルボキシル基の強度比とエステル基の強度比が単純に増加するプロファイルが得られ、FTIR-ATR法の不連続性を除いたプロファイルを支持する結果となった。しかし、空気に接触させても深さ方向分布はほとんど変化せず、空気接触の影響は表面 $1 \sim 2 \mu\text{m}$ までで、 $2 \mu\text{m}$ 以上の内部は影響を受けないことを示唆した。

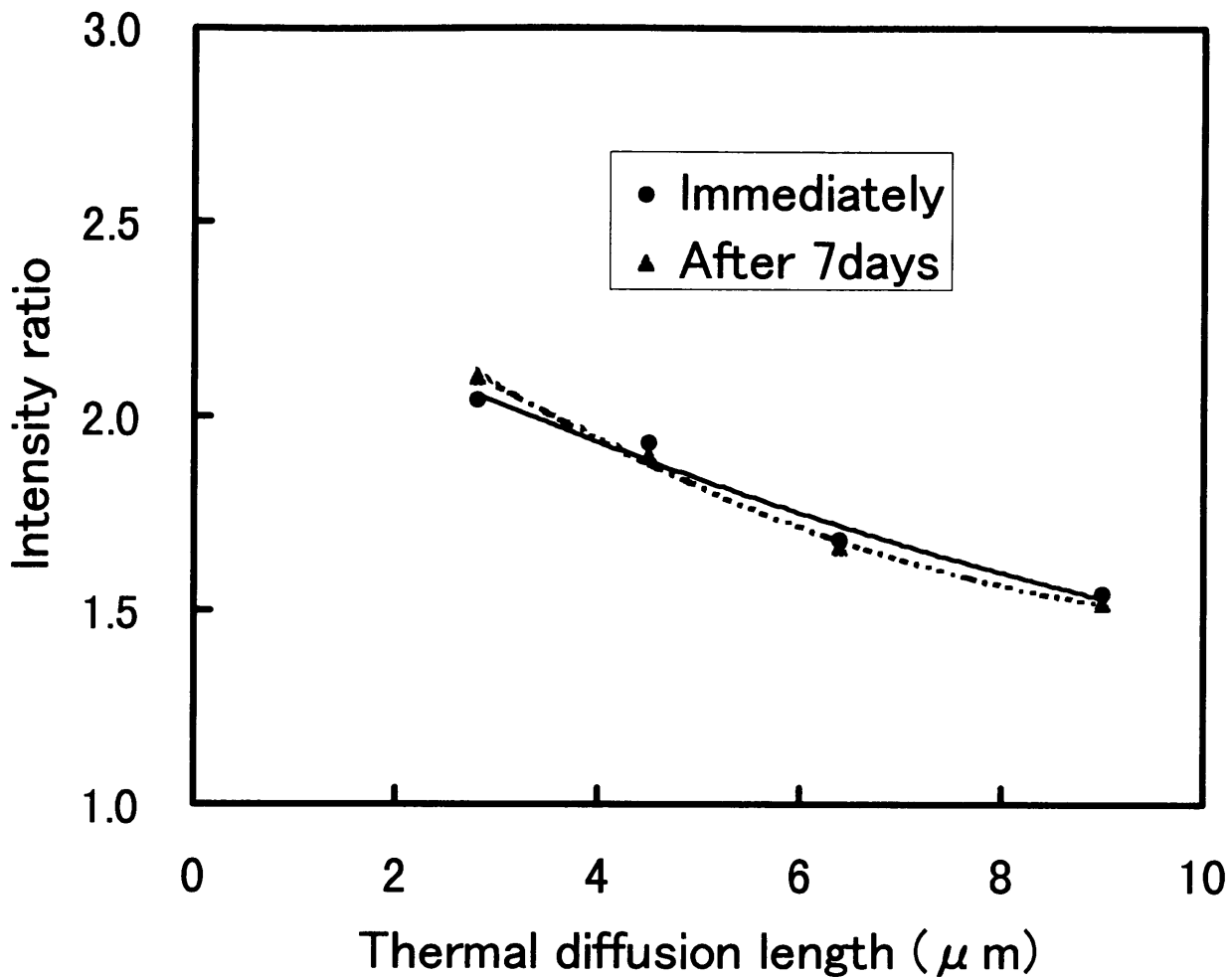


Figure 3.11 Depth profile of carboxyl groups in CA-BA-AA pressure-sensitive adhesives.

- : measured immediately after release
- ▲: measured after air exposure for 7 days

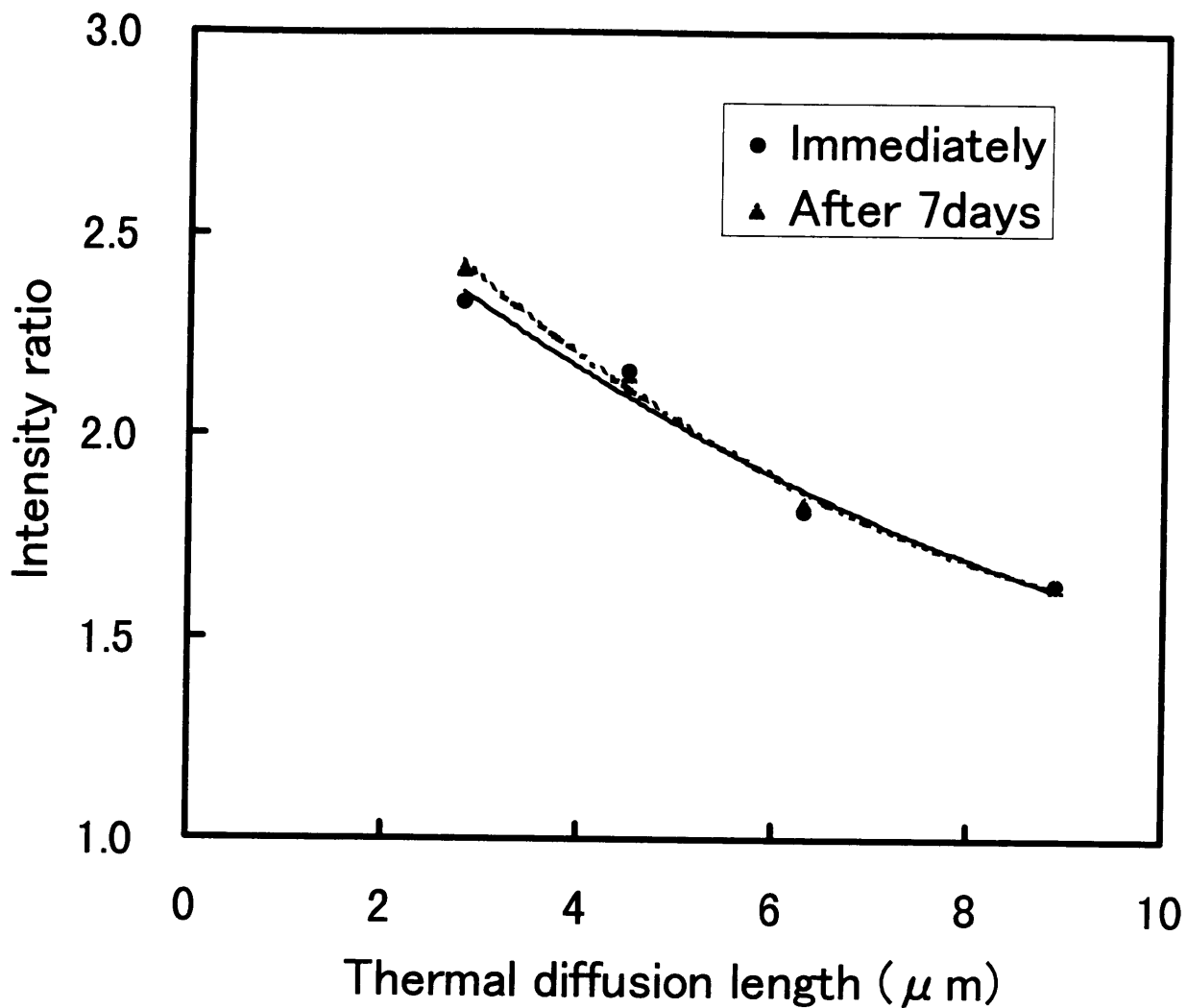


Figure 3.12 Depth profile of ester groups in CA-BA-AA pressure-sensitive adhesives.

●: measured immediately after release

▲: measured after air exposure for 7 days

3.4 まとめ

FTIR-ATR法で使用するIREを被着体と想定し、粘着剤官能基の被着体に対する界面挙動の確認を行った。

IREに貼り合わせた粘着剤表面層のピーク波数経日追跡では、カルボキシル基のピーク波数が低波数側にシフトし、エステル基のピーク波数が高波数側にシフトするという特異な変化を検出した。ピーク波数の変化は分子間相互作用の変化を示唆しており界面科学的因子の存在を支持した。そして、粘着剤中のカルボキシル基と被着体との分子間相互作用（界面接着力因子）が粘着力に強く関与していることが確認できた。

更に、粘着剤表面層ではカルボキシル基とエステル基が深さ方向に対し再配列し、その結果、内部に比べ表面層ではカルボキシル基の比率が少なくなっていることを示唆する結果が得られた。そして、粘着剤表面を空気に晒した場合、粘着剤表面層1～2 μm のカルボキシル基が粘着剤内部に潜り込んでいく（官能基が反転する）ことを示唆する結果が得られた。

3.5 参考文献

- 1) 三木祥男, 接着, 34, 156(1990)
- 2) 古田享義, 接着, 34, 370(1990)
- 3) ヴォユツキー, “接着と自着”, 高分子刊行会, p.6 ~118(1967)など
- 4) 三木哲郎, 二瓶好正, 表面, 22, 199(1984)
- 5) 加納義久, 斎藤隆則, 接着, 32, 396(1988)
- 6) 田村 成, 文珠四郎秀明, 池田重良, 第7回表面科学講演大全講演要旨集, 2B13, 140(1987)
- 7) 西岡利勝, 西川 孜, 分析化学, 38, T59(1989)
- 8) 河辺雅義, 日本接着学会誌, 29, 291(1993)
- 9) 河辺雅義, 日本接着学会誌, 29, 361(1993)
- 10) 河辺雅義, 日東技報, 33(2), 20(1995)
- 11) 錦田晃一, 岩本令吉, “赤外法による材料分析”, 講談社, p.92~134(1986)
- 12) A.Rosencwaig, A.Gersho, *J.Appl.Phys.*, 47, 64(1976)
- 13) M.W.Urban, J.L.Koenig, *Appl.Spectrosc.*, 40, 994(1986)

第4章 窒素プラズマによる粘着剤の表面改質

4.1 はじめに

前章では、粘着剤官能基の貼り合わせ界面における経時挙動を調べ、表面科学的因子に関与すると考えられる粘着剤表面官能基と被着体との相互作用についての検討を行った。その結果、粘着剤中のカルボキシル基と被着体との分子間相互作用が粘着力に強く関与していることを明らかにした。

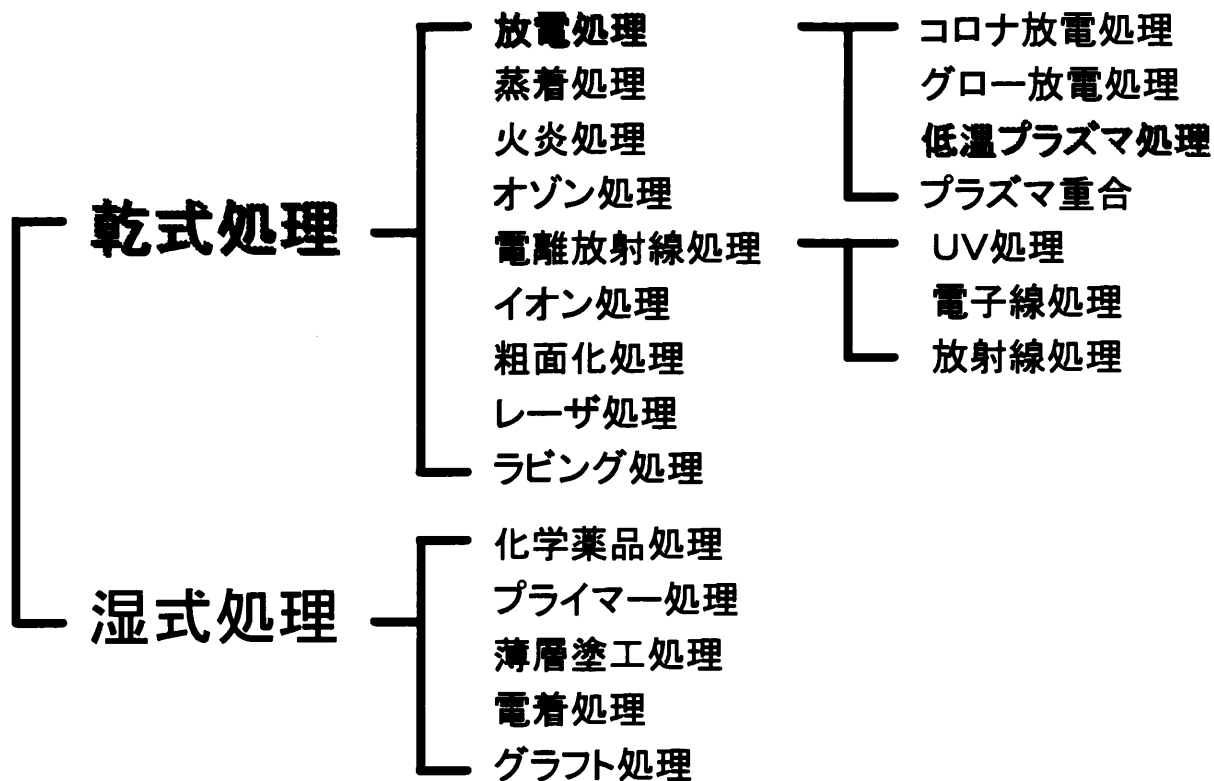
粘着テープの粘着力には(4-1)式のように粘着剤と被着体の界面因子が寄与する界面接着力が積の形で関与しており、界面接着力因子を変化させれば粘着力が変化すると考えている。

$$\text{粘着力}(P) \propto P_0 \times F(R) \quad (4-1)$$

ここで、 P_0 ：粘着剤と被着体の界面因子が寄与する界面接着力、 $F(R)$ ：基材および被着体を含む粘着テープ系全体のバルクの粘弾性因子項

界面接着力因子項のみを変化させ、バルクの粘弾性因子項は変化せずに定数として考えることの出来る粘着テープ試料が作成でき、その試料で粘着力を評価することができれば上式に示した考え方の妥当性が検討できる。界面接着力因子項のみを変化させる方法として表面改質が考えられる。そして、高分子材料の表面改質手法としては次頁に示すような各種の処理方法が知られている。

下記手法の中より、粘着テープのバルクの粘弾性因子項を変えずに界面接着力因子項を変化させることが期待できる処理法としてプラズマ処理法を採用し、検討を行った。



プラズマ処理は高分子の表面の化学的性質と物理的性質の両方を変えることができる表面処理法の一つである。この手法ではプラズマ中の活性種である電子、イオン、およびラジカルと高分子表面との相互作用により、新たな官能基が高分子表面に導入され表面改質が達成される。通常、高分子のプラズマ処理では最初に水素引き抜きが起き、次いで、ラジカル生成、分子鎖切断、ラジカルの再結合などが起きる¹⁾⁻⁵⁾。その結果、官能基の導入、高分子鎖の架橋反応、低分子量成分生成などが高分子表面層に発生し改質される¹⁾⁻⁵⁾。改質される表面層は通常、数10 nmの厚さであり、高分子試料のバルクには影響を及ぼさない。その結果、プラズマで改質されるのは高分子試料の表面特性だけで、バルク特性は変化しないという特徴を有している。一般に、プラズマ処理はポリテトラフルオロエチレン (PTFE) やポリエチレン (PE)、ポリプロピレン (PP) など、素材そのままでは接着性が不十分なため、他材料との組み合わせに制限を有する材料の接着性改善⁶⁾⁻¹⁰⁾ や、撥水性改善などを目的とした研究¹¹⁾ が行われている。しかし、粘着テープの粘着剤面にプラズマ処理を検討した報告事例は見当たらない。

界面接着力関与因子として官能基を考えた場合、被着体が金属のような無機材料では酸・塩基相互作用による効果が期待できる。その場合、塩基性官能基および酸性官能基それぞれについて検討できることが望ましい。そこで、本章ではバルクの粘弾性因子項を変えずに、アミン・アミドなどの塩基性窒素官能基を粘着剤表面層に導入した粘着テープ試料の作成を目指し、窒素プラズマ処理にて粘着剤の表面改質を試みた。そして、粘着テープの粘着剤面をプラズマ処理した時、表面改質がどのように粘着性に影響を及ぼすのかについて研究を行った。

4.2 実験方法

4.2.1 試料

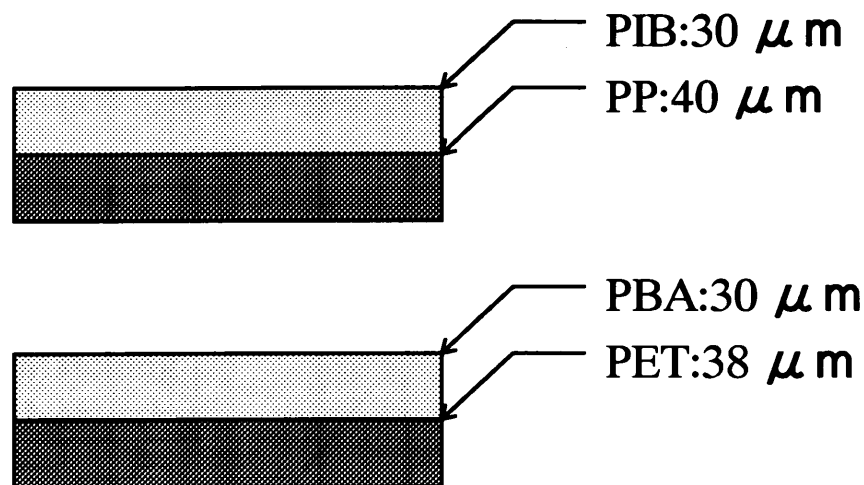
一般の粘着剤には、第一章で述べたように大きく分けてアクリル系粘着剤とゴム系粘着剤がある。本研究では、アクリル系粘着剤の代表としてポリブチルアクリレート (PBA) を、ゴム系粘着剤の代表としてポリイソブチレン (PIB) を用いた。

PBAは重合開始剤としてAIBN (0.2%) を用い、酢酸エチル溶液中で重合 ($60^{\circ}\text{C} \times 10\text{h}$) した。得られた重合物の分子量はポリスチレン換算で、 $M_w = 5.1 \times 10^5$ 、 $M_w/M_n = 7.2$ であった。PIB (商品名: ビスタネックス MML-80, $M_w = 6.5 \times 10^5$ 、 $M_w/M_n = 1.67$) はエクソンケミカル社から購入した。

粘着テープの基材フィルムとして、ポリエステル (PET) フィルム (東レ製, ルミラー S-10, 厚さ: $38\mu\text{m}$) とポリプロピレン (PP) フィルム (東レ製, トレファンB0 40 - T2745, 厚さ: $40\mu\text{m}$) を使用した。

PBA粘着テープ試料は、PBAの酢酸エチル溶液をPETフィルムに塗布し作成した。PIB粘着テープ試料は、PIBのn-ヘプタン溶液をPPフィルムに塗布し作成した。粘着剤溶液の塗布はアプリケータを使用した。溶剤の乾燥は、乾燥機にて $80^{\circ}\text{C} \times 3$ 分間行った。溶剤乾燥後、PBA粘着テープは電子線架橋 (12 Mrad) を行った。作成した粘着テープ試料の粘着剤層厚さは $30\mu\text{m}$ であった。

試料の構成をFigure 4.1 に示した.



Rubber-based model PSA tape : PIB/PP

Acrylate-based model PSA tape : PBA/PET

Figure 4.1 Structure of pressure-sensitive adhesive tape samples.

4.2.2 窒素プラズマ処理

粘着剤表面のプラズマ処理は Figure 4.2 に示したリモートプラズマ処理装置³⁾⁵⁾¹²⁾を用いた。処理装置は筒状のパイレックスガラスチューブ（直径：45 mm，長さ：1000 mm）と円柱状のステンレスチャンバー（直径：300 mm，高さ：300 mm）から構成されている。パイレックスガラスチューブの片端にはプラズマ処理用窒素ガスの導入口と2枚の銅板プラズマ電極（周波数：13.56 MHz）が取り付けられている。ステンレスチャンバーには真空システム（回転ポンプ：320 l/min+拡散ポンプ：550 l/s）が連結されている。そして、パイレックスガラスチューブは、バイトンO-リングを用いたフランジを介し、ステンレスチャンバーに接続されている。

粘着テープをパイレックスガラスチューブの内部，銅電極の中心から一定の距離（0 mm ~ 800 mm）にセットし，処理装置内に窒素ガスを導入後，およそ

$1.3 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ の真空にした。なお、窒素ガス流量は $10 \text{ cm}^3 (\text{STP}) / \text{min}$ とした。窒素プラズマ処理は、真空度を 13.3 Pa に保ちながら、出力 100 W で 120 秒間行った。プラズマ処理時間終了後、処理装置内へ空気導入することにより系内を大気圧に戻し、プラズマ処理された粘着テープを取り出した。

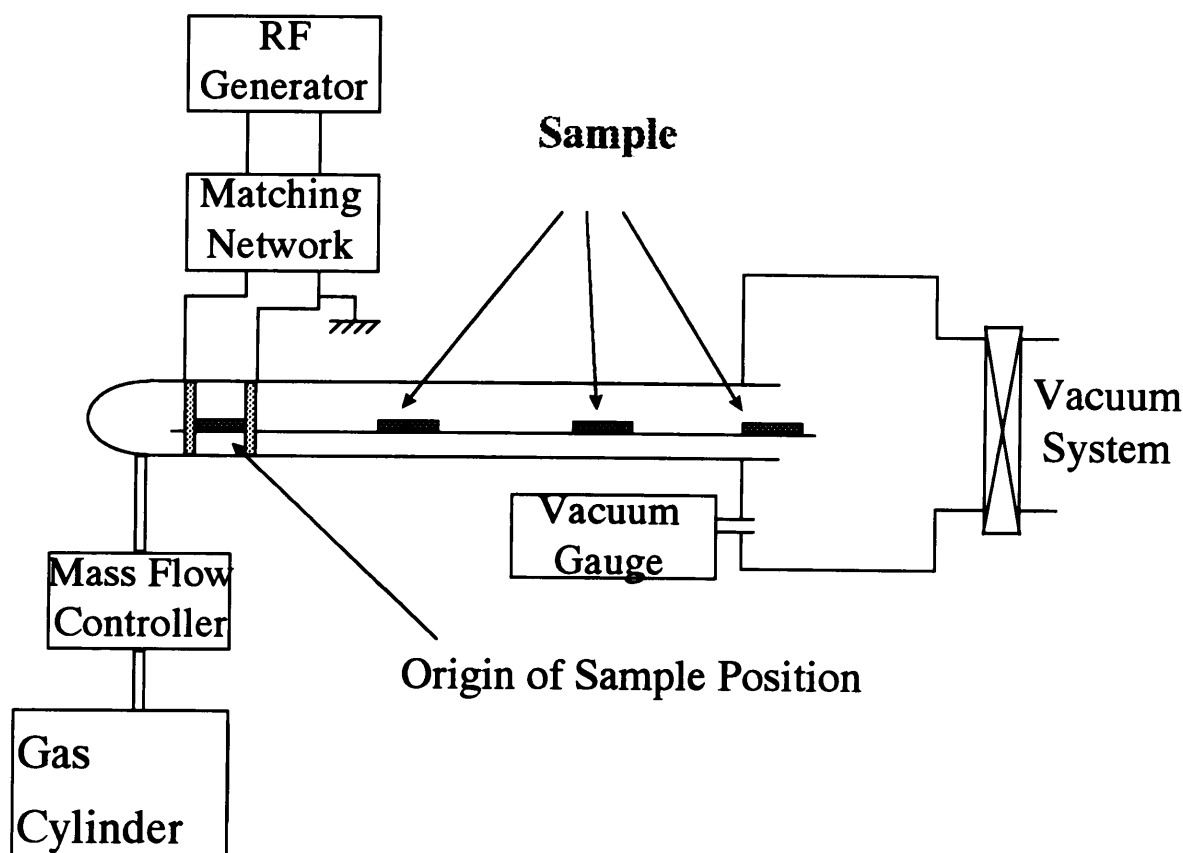


Figure 4.2 Schematic representation of plasma reactor.

4.2.3 ピール粘着力測定

ピール粘着力はJIS C 2107-1991に従い、被着体としてSUS430BAステンレス板を用い、剥離角度 180 度で測定した。粘着テープ（幅： 20 mm ，長さ： 50 mm ）をSUS430BAステンレス板に 2 kg ローラー1往復にて貼り合せ、室温にて 48 時間放置後、インストロンタイプ引張試験機（ミネピャ社製、TCM-1kNB型）を使用し、剥離速度： $300 \text{ mm} / \text{min}$ にて 180 度ピール試

験を行った。ピール粘着力はN/20 mmの単位で求めた。

4.2.4 接触角測定

窒素プラズマにて処理した粘着テープの水の接触角は、20°Cにてエルマー社のG-1型接触角計を用い、10回の測定を行い、最大値と最小値を除去後、8回の平均値として測定した。

4.2.5 表面硬さ測定

窒素プラズマによって処理した粘着剤表面の表面硬さは、デジタル・インスツルメンツ（D I）社製、Nanoscope III a型原子間力顕微鏡（A F M）を用い、コンタクトモードのフォースカーブ¹³⁾⁻¹⁷⁾の傾きから評価した。フォースカーブ法では、表面硬さは無次元数として測定される。フォースカーブ測定に使用したカンチレバーは、材質： Si_3N_4 ，ばね定数：0.6 N/mの市販品を用いた。なお、フォースカーブの詳細は第6章にて述べる。

4.2.6 X P S測定

窒素プラズマ処理した粘着剤表面のX P Sスペクトルは、パーキン・エルマー・ファイ社製ESCA5400型X P Sにて測定した。励起エックス線としてMg K α 線を用い、エックス線出力：15 k V，20 m A，真空度： 3×10^{-6} P aにて行った。光電子の脱出角度はサンプルの表面に対し45度で測定した。光電子の結合エネルギーは、チャージアップ効果の影響を除去するために、炭化水素（C H）によるC 1 sピークの結合エネルギーを285.0 e Vに補正した。

4.3 結果と考察

4.3.1 窒素プラズマ処理した粘着テープの粘着力

粘着テープの粘着挙動は基材および粘着剤層の粘弾性的性質や場合によっては被着体の弾性率も関与する複雑な現象である。そして、一般にプラズマ処理はPTFE（ポリテトラフルオロエチレン）やPE（ポリエチレン）などの難接着性材料の表面処理に使用されており、もともと粘着特性を有する粘着剤表面をプラズマ処理した場合、どの様になるのか報告事例は無い。そのため、粘着剤へのプラズマ処理は、「窒素プラズマ処理にて粘着剤の表面改質は可能か？ そして、粘着挙動は変化するのか？ そして、表面改質により粘着力は増加するのか？ 減少するのか？」など、興味深い問題であった。

PBA, PIB粘着テープの窒素プラズマ処理を100 Wで120 秒間（以後100 W×120 Sと記す）行った。そして、窒素プラズマ処理した粘着テープのピール粘着力を測定した。代表的なピール粘着力の結果を、プラズマ処理装置のサンプル位置を横軸としてFigure 4.3, Figure 4.4に示した。なお、ピール粘着力測定時の破壊モードは全て界面破壊モードであった。

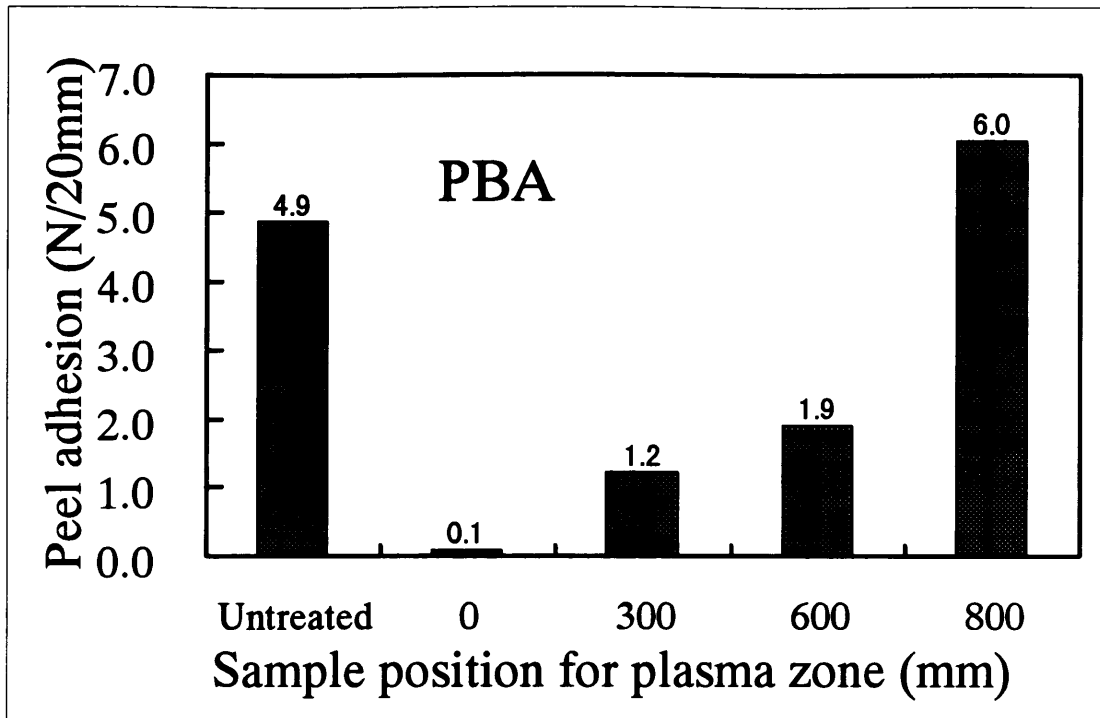


Figure 4.3 Peel adhesion of nitrogen plasma-treated PBA pressure-sensitive adhesive tapes as a function of sample position in plasma reactor.

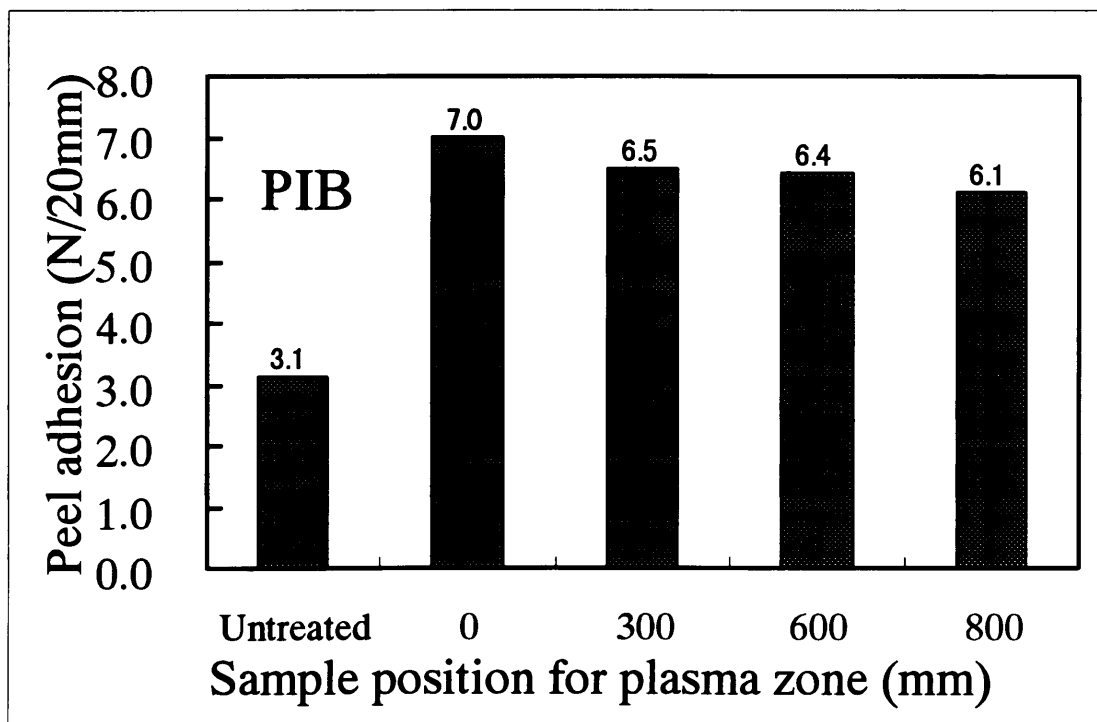


Figure 4.4 Peel adhesion of nitrogen plasma-treated PIB pressure-sensitive adhesive tapes as a function of sample position in plasma reactor.

Figure 4.3 と Figure 4.4 に示すように、ピール粘着力は窒素プラズマ処理により大きく変化した。窒素プラズマ処理による粘着力への効果は、P B A 粘着剤と P I B 粘着剤で反対の結果となった。窒素プラズマ処理により P B A 粘着剤では粘着力が低下したが、P I B 粘着剤では粘着力が増加した。P B A 粘着剤ではサンプル位置に依存を示したが、 $4.9 \text{ mN}/20 \text{ mm}$ から $0.1 \text{ N}/20 \text{ mm}$ (サンプル位置: 0 mm の場合) と $1/57$ に低下した。サンプル位置は、粘着テープ試料がプラズマゾーンからどれくらい遠くに置かれたかを意味する。 300 mm のサンプル位置におけるピール粘着力は $1.2 \text{ mN}/20 \text{ mm}$ 、 600 mm では $1.9 \text{ N}/20 \text{ mm}$ 、とプラズマゾーンに近いサンプル位置ほどプラズマ処理前より粘着力が低下した。そして最もプラズマゾーンから離れた 800 mm のサンプル位置では、 $6.0 \text{ N}/20 \text{ mm}$ とプラズマ処理前より粘着力が向上した。プラズマゾーンに近づくほどピール粘着力が低くなっているのは、窒素プラズマ処理効果が強くなっているためである。従って、窒素プラズマ処理は「P B A 粘着剤の粘着挙動に悪影響を及ぼした」と判断することができる。

また、窒素プラズマ処理は P I B 粘着剤に対しても粘着特性を変化させた。窒素プラズマ処理により、P I B 粘着剤では $3.1 \text{ N}/20 \text{ mm}$ から $7.0 \text{ N}/20 \text{ mm}$ と 2.2 倍、ピール粘着力が増加した。また、ピール粘着力はサンプル位置に依存を示し、 300 mm で $6.5 \text{ N}/20 \text{ mm}$ 、 600 mm で $6.4 \text{ N}/20 \text{ mm}$ 、そして 800 mm では $6.1 \text{ N}/20 \text{ mm}$ となった。ピール粘着力の増加レベルが、サンプル位置が遠くなるに従い低下した、これは窒素プラズマ効果が減少したためである。従って「窒素プラズマ処理は P I B 粘着剤の粘着挙動を改善した」と判断することができる。

4.3.2 窒素プラズマ処理した粘着テープの接触角

窒素プラズマ処理した P B A 粘着剤と P I B 粘着剤の、水に対する接触角を Table 4.1 に示した。未処理の P B A 粘着剤の接触角は 120 度であったが、窒素

プラズマ処理後は 106 度となった。そして、未処理の P I B 粘着剤の接触角は 107 度であったが、窒素プラズマ処理後は 92 度であった。この結果から、窒素プラズマ処理により P B A 粘着剤、P I B 粘着剤ともに水の接触角が少し低下したが、粘着剤表面が親水性になったとは言えない程度の改質レベルであった。しかし次の二つの疑問が生じる。

第 1 の疑問：粘着剤の T g は非常に低いので生成した官能基は比較的短時間で粘着剤内部へ反転するのではないか？ その場合、プラズマ処理粘着剤の評価は処理後の経過時間により変化してしまう恐れがある。

第 2 の疑問：接触角の変化が小さいことは官能基の導入も少ないことを示すのか？ しかし、窒素プラズマ処理により、明らかに粘着特性は変化している。この粘着力の変化に表面官能基は寄与していないのか？

Table 4.1 Contact angle of water against nitrogen plasma-treated PBA and PIB pressure-sensitive adhesive surfaces and their atomic composition

Adhesive	Sample position in nitrogen plasma treatment (mm)	Contact angle of water (degree)	Atomic composition	
			N/C at. Ratio	O/C at. ratio
PBA	(untreated)	120	0.00	0.25
	0	-	0.14	0.33
	300	-	0.19	0.30
	600	-	0.05	0.33
	800	106	0.03	0.35
PIB	(untreated)	107	0.00	0.00
	0	-	0.10	0.15
	300	-	0.28	0.15
	600	-	0.19	0.16
	800	92	0.09	0.15

第1の疑問を明らかにするために、プラズマ処理後の接触角の経時変化を追跡し、結果を Figure 4.5 に示した。プラズマ処理後の接触角は1時間後には大きく増加し、24時間以上でほぼ一定(PBA:処理直後106度→108~109度, PIB:処理直後92度→98~99度)となった。この結果は、多留ら¹⁸⁾がプラズマ処理したポリプロピレンについて報告しているように、粘着剤表面に生成した官能基が短時間で粘着剤内部へ反転していることを示している。従ってプラズマ処理粘着剤の評価は、プラズマ処理直後の官能基反転途中で行うよりも官能基が反転した後行うほうが結果の比較が行いやすいと判断できる。この結果より、本研究におけるプラズマ処理粘着剤の評価は全てプラズマ処理後、室温にて48時間以上保存した後、実施した。

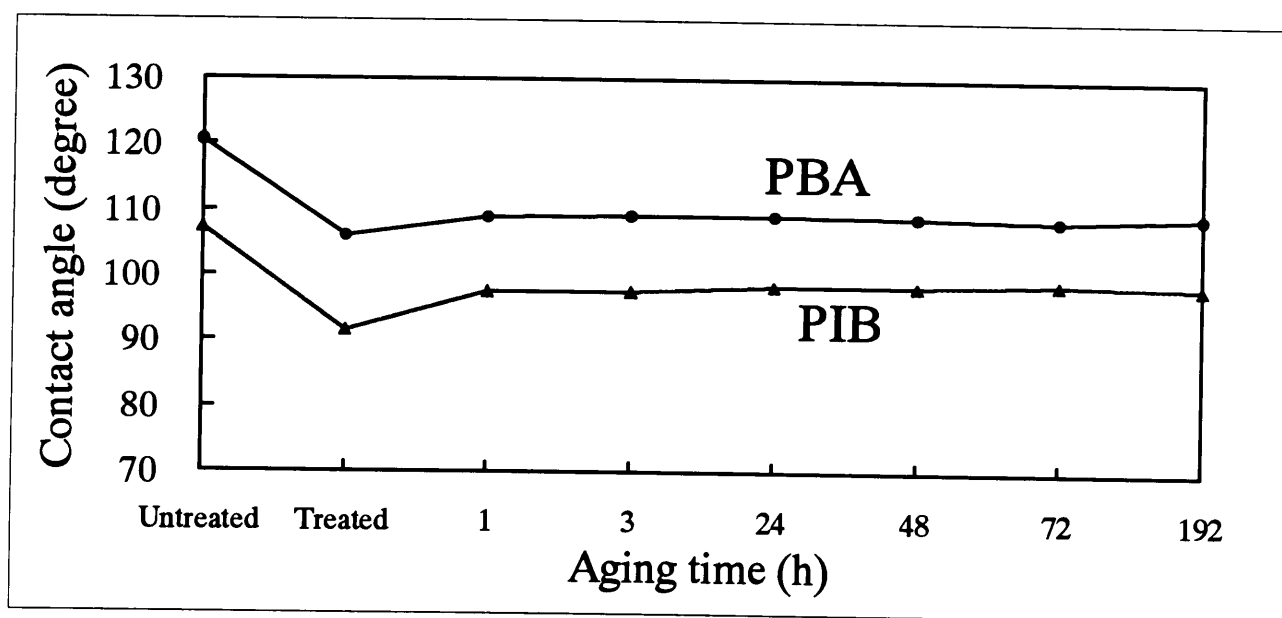


Figure 4.5 Contact angle of water on surface of nitrogen plasma-treated pressure-sensitive adhesive as a function of aging time.

第2の疑問を明らかにするために、窒素プラズマ処理したPBA粘着剤およびPIB粘着剤の表面をXPSにて分析し、表面のN/CとO/Cの原子比を求め、Table 4.1に示した。N/CとO/Cの原子比は、Table 4.1に示すように窒素プ

ラズマ処理で大きく増加した。N/Cの原子比はPBA粘着剤，PIB粘着剤ともに0.00が0.03～0.19へ，そして0.00が0.09～0.28へと増加した。そして，O/Cの原子比はPBA粘着剤，PIB粘着剤ともに0.25が0.30～0.35へ，そして0.00が0.15～0.16へと増加を示した。これは窒素官能基と酸素官能基が窒素プラズマ処理により，PBA粘着剤表面およびPIB粘着剤表面に形成されたことを意味する。酸素官能基はプラズマ処理された試料が大気中に取り出された時，窒素プラズマによる水素引き抜き反応で粘着剤表面に形成された炭素ラジカルに，大気中の酸素が反応し，形成されたものと考えられる。

従って，接触角の変化は少なかったが官能基の導入量が少ないとは言えず，逆にかなりの量の官能基が導入されていることが確認できた。そして，この官能基が粘着力変化に寄与していると推測することができた。

窒素プラズマ処理により，PBA粘着剤およびPIB粘着剤はどの程度の深さまで改質されたか？ PBA粘着テープおよびPIB粘着テープのTEM断面写真から確認した。なお，TEM観察用超薄切片は，粘着テープ試料を酸化ルテニウムにて染色後，クライオシステム付きウルトラミクロトームにて作成した。Figure 4.6に窒素プラズマ処理したPBA粘着テープおよびPIB粘着テープのTEM断面写真（粘着剤表面層部分の断面写真）を示した。未処理のPBA粘着剤層およびPIB粘着剤層は酸化ルテニウムによって染色されなかったが，窒素プラズマ処理したPBA粘着剤表面およびPIB粘着剤表面は濃く染色された。染色層の厚さはおよそ2～50 nmであった。この染色層は窒素プラズマ処理によって生成したと判断できる。

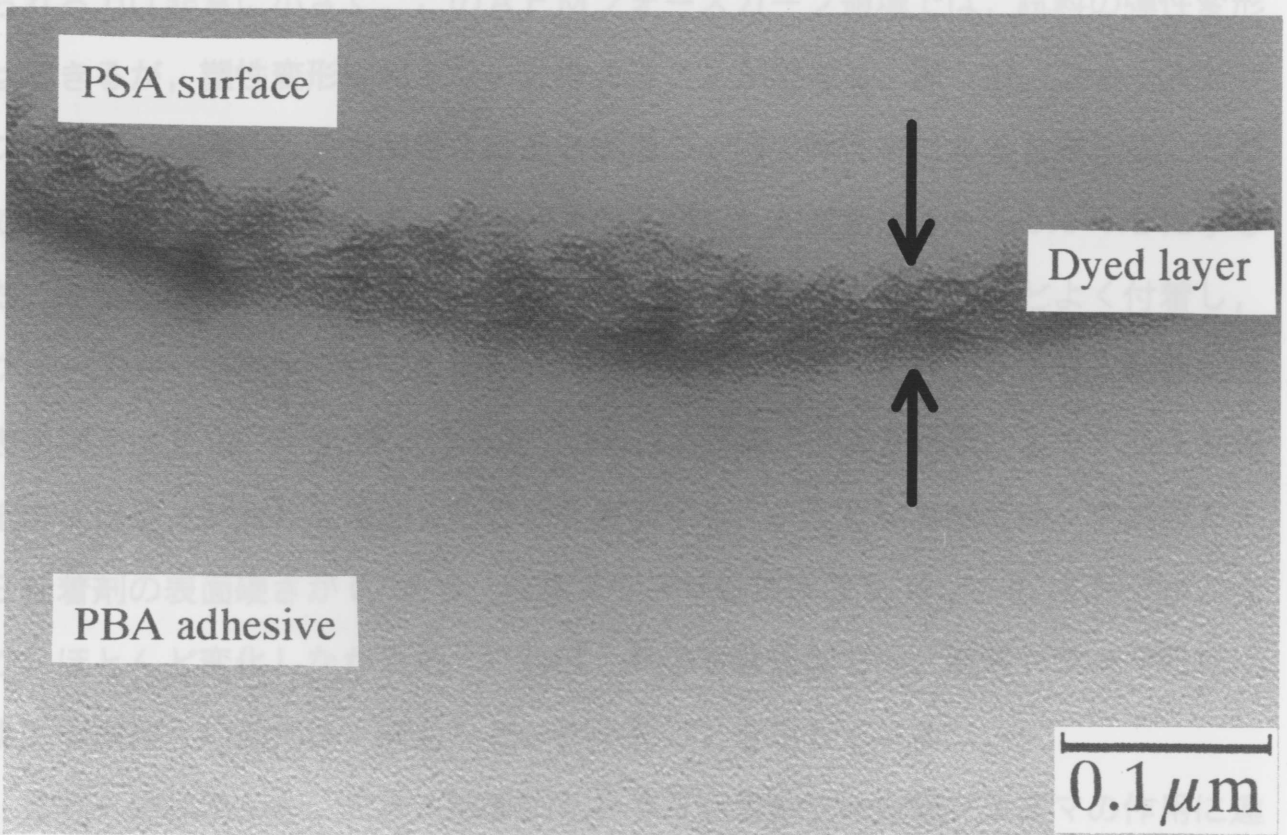
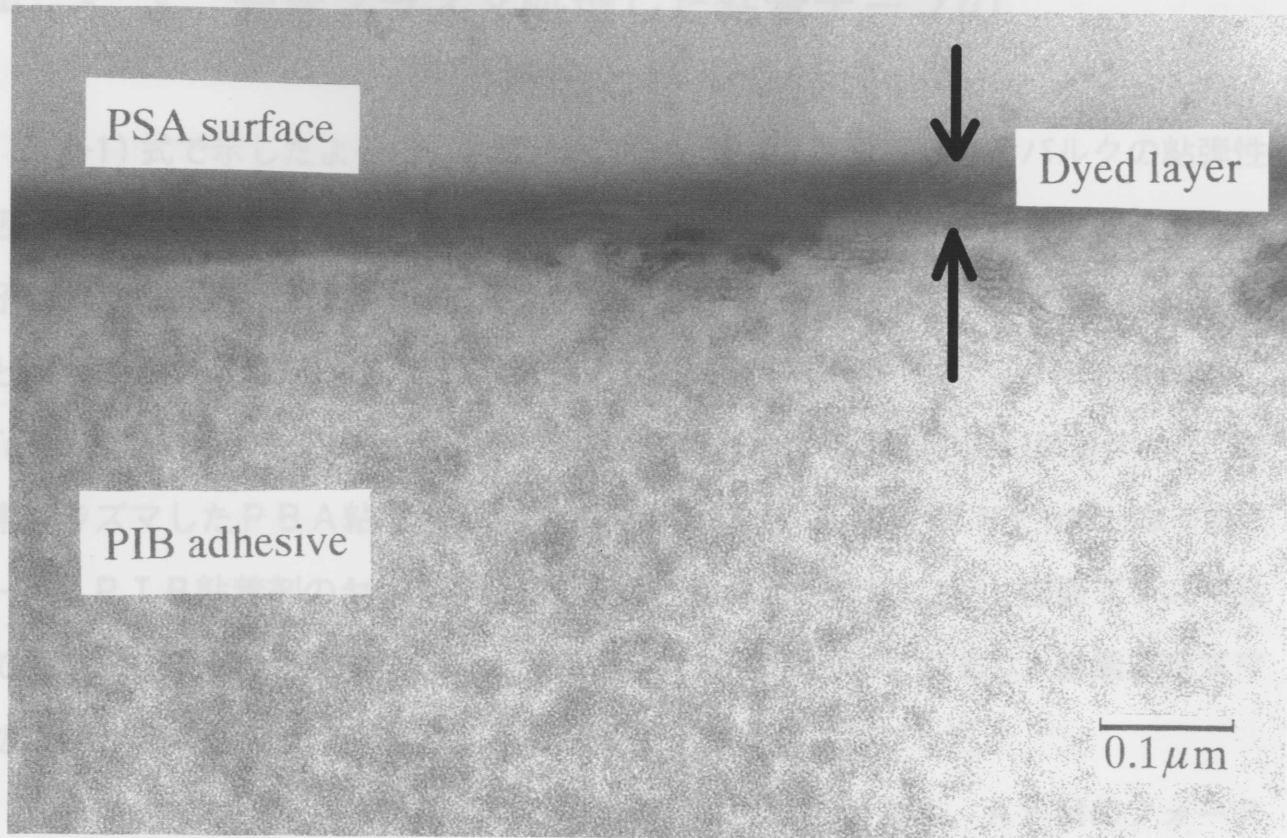


Figure 4.6 TEM photograph of nitrogen plasma-treated PIB and PBA pressure-sensitive adhesive tapes.

4.3.3 窒素プラズマ処理した粘着テープの 表面特性とバルク特性

(4-1)式で示したように、粘着テープの粘着力は界面接着力とバルクの粘弾性因子項の積に比例すると考えている。本項では窒素プラズマ処理による粘弾性因子の変化の有無を確認した。バルク特性および表面特性の代表として、ヤング率と表面硬さを選んだ。応力-歪み曲線の初期のスロープからヤング率を計算し、Table 4.2に示した。未処理のPBA粘着剤のヤング率は $0.12 \times 10^6 \text{ N/m}^2$ 、窒素プラズマしたPBA粘着剤のヤング率は $0.13 \sim 0.16 \times 10^6 \text{ N/m}^2$ となった。一方、PIB粘着剤のヤング率は未処理物で $0.85 \times 10^6 \text{ N/m}^2$ 、窒素プラズマ品で $0.73 \sim 1.02 \times 10^6 \text{ N/m}^2$ とほとんど変わらなかった。つまり、窒素プラズマ処理は、粘着剤のヤング率にほとんど変化をもたらさなかった。

AFMのカンチレバーが試料に接触する力は非常に小さく、AFMのフォースカーブでは試料のごく表面における物理特性が得られる。AFMでは試料に加えられる力は非常に小さく、このAFMフォースカーブ領域では、試料の弾性変形は起きるが、塑性変形は起きないと考えることができる。従って、フォースカーブの傾きから得られる表面硬さは最表面層の一種の弾性率であると考えることができる。AFMフォースカーブの傾きから得られた表面硬さをTable 4.2に示した。未処理のPBA粘着剤では、探針が試料から離れなくなるほどよく付着し、フォースカーブの測定ができなかったが、窒素プラズマ処理したPBA粘着剤の表面硬さは $0.08 \sim 0.11$ となった。これは、窒素プラズマ処理によりPBA粘着剤の表面硬さが著しく増加したことを意味する。PIB粘着剤では、未処理PIB粘着剤の表面硬さが 0.14 で、窒素プラズマ処理後は $0.12 \sim 0.18 \text{ N/m}$ となり、ほとんど変化しなかった。これは、PIB粘着剤では、窒素プラズマ処理による表面硬さの変化は、ほとんどなかったことを示している。

これらの結果から、PBA粘着剤とPIB粘着剤では窒素プラズマの作用に違いがあると判断できる。窒素プラズマ処理により、PBA粘着剤の表面は硬くなり、PIB粘着剤の硬さは変化しなかった。表面硬さの増加はPBA粘着剤の粘

着力低下に関与していると考えられる。また，表面硬さの増加はPBAポリマー鎖の間にCASING(Crosslinking by Activated Species of Inert Gases)¹⁹⁾による架橋が起きたためと推察できる。

Table 4.2 Young's modulus and surface indentation rate of nitrogen plasma-treated PBA and PIB pressure-sensitive adhesives

Adhesive	Sample position in plasma treatment (mm)	Young's modulus* ¹ (x 10 ⁶ N/m ²)	Surface indentation rate* ²
PBA (untreated)	—	0.12	not measured* ³
	0	0.16	0.11
	300	0.15	0.10
	600	0.14	0.09
	800	0.13	0.08
PIB (untreated)	—	0.85	0.14
	0	1.02	0.18
	300	0.73	0.12
	600	0.75	0.12
	800	0.85	0.14

*1: calculated from the initial slope of stress-strain curves.

*2: calculated from the AFM force curves.

*3: the surface was sticky.

4.3.4 窒素プラズマ処理における改質反応

前項ではプラズマ処理した粘着剤の表面特性について検討を行った。窒素プラズマ処理により，PBA粘着剤とPIB粘着剤では表面特性において異なった改

質効果が得られた。P B A粘着剤では、粘着力が低下し、表面硬さは増加した。一方、P I B粘着剤では、粘着力が向上し、表面硬さは変化しなかった。この違いは、窒素プラズマ処理によって引き起こされる表面改質反応の違いから生じていると考えられる。そこで、表面改質反応を明確にすべく、窒素プラズマ処理したP B A粘着剤表面およびP I B粘着剤表面をX P Sにて分析した。

窒素プラズマ処理したP B A粘着剤と処理前のP B A粘着剤のC1sスペクトルをFigure 4.7, Figure 4.8に、O1sスペクトルをFigure 4.9, Figure 4.10に示した。副線で示したようにC1sスペクトルは3~4個のピークに分離できた。それぞれのピークは、285.0 eV(CH), 285.5~285.6 eV(C-OとC-N), 287.3 eV(C=O), 288.3~288.9 eV(C(O)O)のように帰属²⁰⁾できる。ピーク分離した成分の構成比率はTable 4.3に示した。未処理のP B A粘着剤のC1sスペクトルはCH, C-O, C(O)O, の3個のピークに分離でき、その構成比率は75, 11, 14%だった。この結果はP B A粘着剤の化学構造(-CH₂-CH(COOC₄H₉)-)から計算される構成比率(それぞれ72, 14, および14%)に近い値であった。窒素プラズマ処理したP B A粘着剤のC1sスペクトルはCHとC-OとC-N + C=OおよびC(O)Oの4個のピークに分離でき、その構成比率は72, 14, 7, 7%だった。プラズマ処理により、未処理のP B A粘着剤のC(O)O成分が減少し、(C-N + C=O)成分が新しく増加したことを示した。Figure 4.10に示した未処理のP B A粘着剤のO1sスペクトルはアクリル基のエステル構造に帰属でき、532.0 eV(O=C)と533.4 eV(O-C)の2成分(58%と42%)にピーク分離できた。Figure 4.9に示した窒素プラズマ処理したP B A粘着剤のO1sスペクトルは532.2 eV(O=Cに帰属)と533.5 eV(O-Cに帰属)の2成分(67%と33%)にピーク分離できた。これは窒素プラズマ処理により、O-Cが減少しO=Cが増加したことを示している。窒素プラズマ処理したP B A粘着剤のN1sスペクトルは400.2 eVに現れ、半価値は2.6 eVだったが、ピーク強度が弱いのでピーク分離解析は行わなかった。しかし、N1sのピーク位置より、窒素プラズマ処理によりP B A粘着剤表面に導入された窒素官能基は、アミノ基(NH₂-), イミノ基(NH=),

アミド基 (NH-C(O)) あるいは シアノ基(N=C-)であり, 405eV 付近に現れるニトロ基(NO₂-) やニトロソ基(NO-) ²⁰⁾ ではないと考えられる. XPSスペクトルの変化から, PBA粘着剤のアクリル基の一部が窒素プラズマ処理により変化し, カルボニル基が形成されたと判断できた.

Table 4.3 Chemical composition of PBA and PIB pressure-sensitive adhesive surfaces treated with nitrogen plasma

Adhesive	Atomic composition		C1s components (%)				O1s components (%)		N1s component (peak position in eV)	
	O/C at. ratio	N/C at. ratio	CH	C-O	C=O C-N	C(O)O	O=C	O-C		
PBA	untreated	0.25	0.00	75	11		14	58	42	400.1
	treated	0.33	0.14	72	14	7	7	67	33	
PIB	untreated	0.00	0.00	100						400.2
	treated	0.15	0.10	86	5	5	4	33	67	

[nitrogen-plasma treatment condition]

rf power:100W, treatment time:120s, sample position for plasma zone:800mm

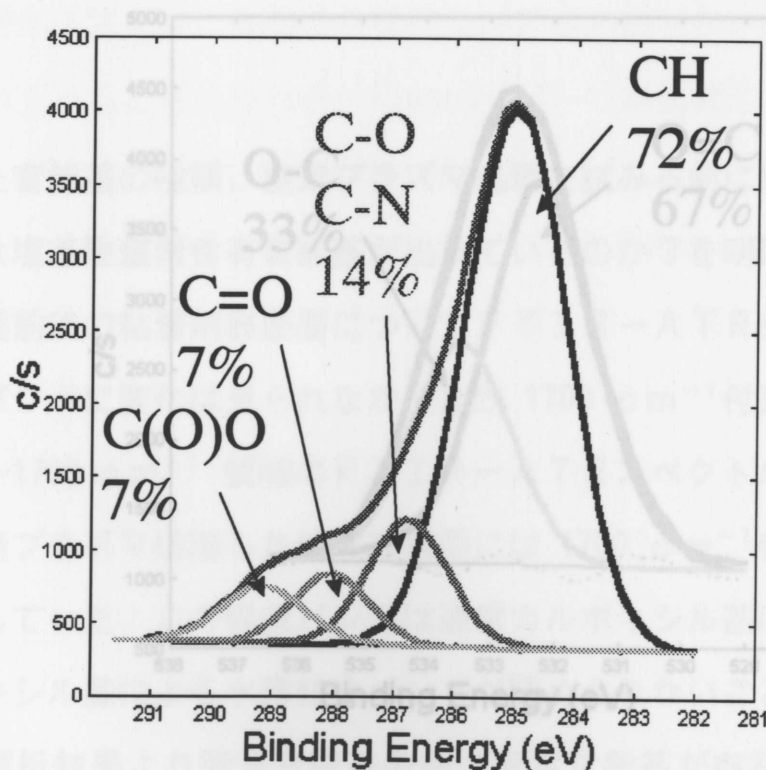


Figure 4.7 C1s spectrum of nitrogen plasma-treated PBA pressure-sensitive adhesive.

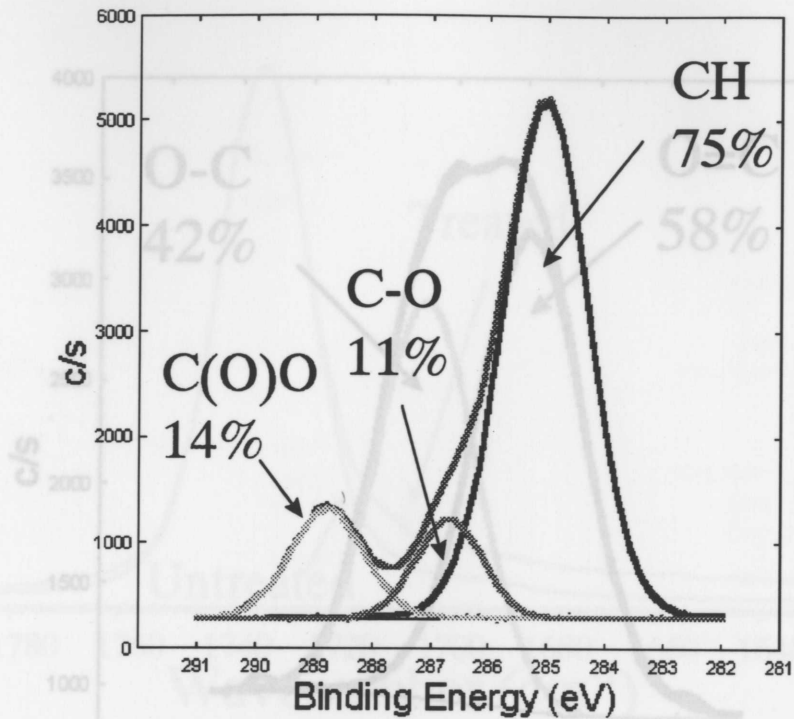


Figure 4.8 C1s spectrum of untreated PBA pressure-sensitive adhesive.

Figure 4.10 O1s spectrum of nitrogen plasma-treated PBA pressure-sensitive adhesive.

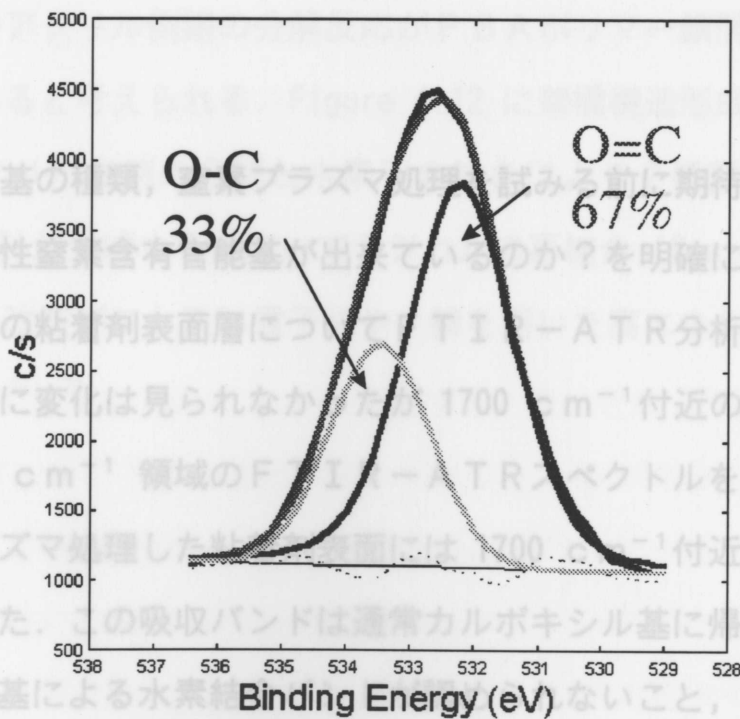


Figure 4.9 O1s spectrum of nitrogen plasma-treated PBA pressure-sensitive adhesive.

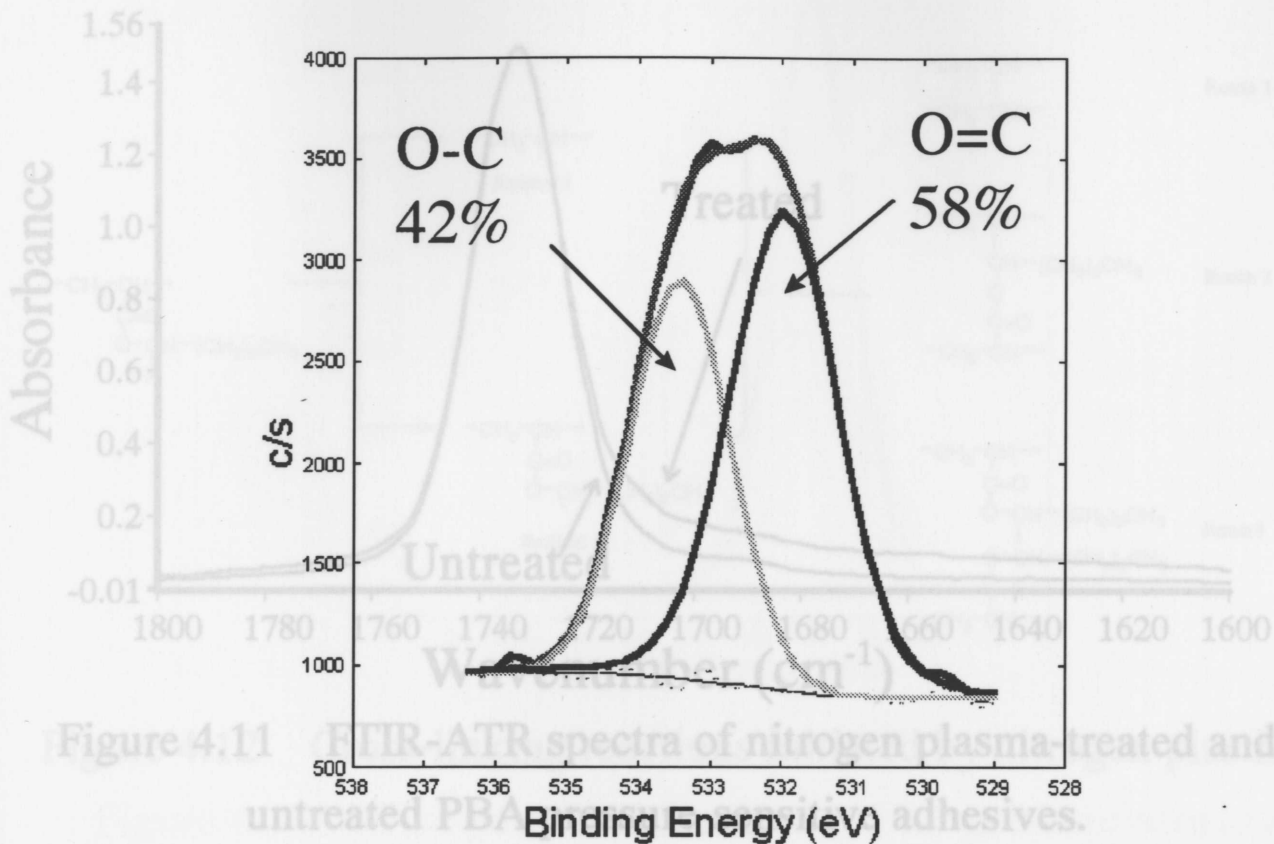


Figure 4.10 O1s spectrum of untreated PBA pressure-sensitive adhesive.

PBA粘着剤のアクリル側鎖の分解反応がPBAポリマー鎖間の架橋を引き起こす主な反応であると考えられる。Figure 4.12 に架橋構造形成プロセスの推測導入できた官能基の種類、窒素プラズマ処理を試みる前に期待したアミン・アミドのような塩基性窒素含有官能基が出来ているのか？を明確にするために窒素プラズマ処理前後の粘着剤表面層についてFTIR-ATR分析を行った。ほとんどの吸収バンドに変化は見られなかったが 1700 cm^{-1} 付近のみ変化が認められた。 $1800\sim 1700\text{ cm}^{-1}$ 領域のFTIR-ATRスペクトルをFigure 4.11に示した。窒素プラズマ処理した粘着剤表面には 1700 cm^{-1} 付近のショルダーバンドが増加していた。この吸収バンドは通常カルボキシル基に帰属される。しかし、カルボキシル基による水素結合バンドが認められないこと、そしてXPSスペクトルの解析結果より酸素官能基の他に窒素官能基が存在することからこの 1700 cm^{-1} 付近のショルダーバンドはアミド基と判断できた。

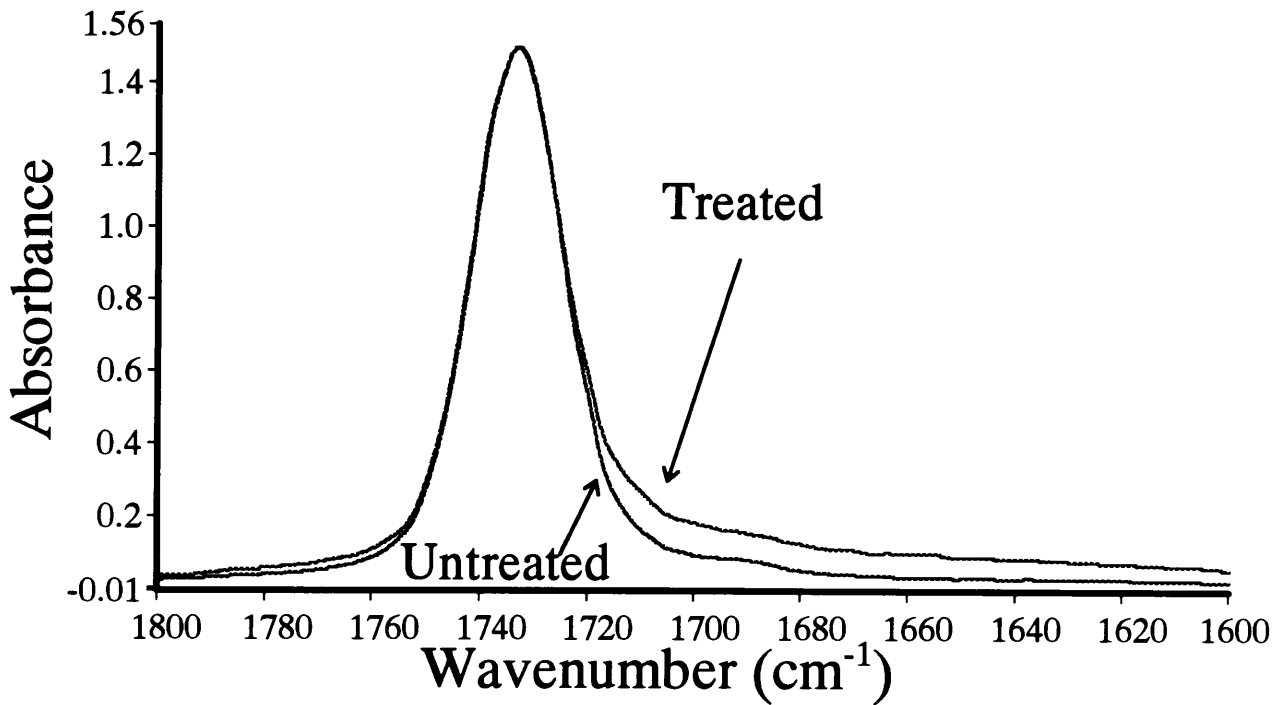


Figure 4.11 FTIR-ATR spectra of nitrogen plasma-treated and untreated PBA pressure-sensitive adhesives.

PBA粘着剤のアクリル側鎖の分解反応がPBAポリマー鎖間の架橋を引き起こす主な反応であると考えられる。Figure 4.12 に架橋構造形成プロセスの推測図を示した。アクリル側鎖の分解と水素引き抜きにより2種類の炭素ラジカル (Radicals I と II) が生成する。次いでラジカルの再結合 (Routes 1, 2 および 3) が起きる。同様の改質プロセスは電子線や γ 線を用いた高エネルギー放射線改質で報告されている^{21) -23)}。

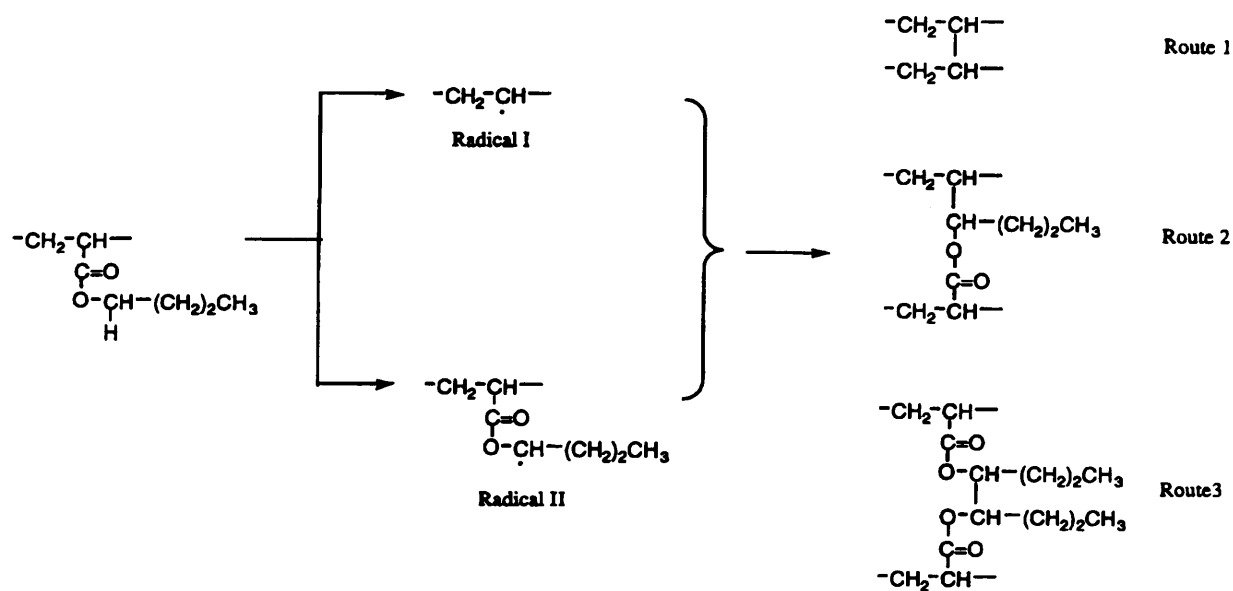


Figure 4.12 Cross-linking reactions initiated by nitrogen plasma treatment.

未処理のPI B粘着剤ではCHに帰属できるC1sスペクトル (Figure 4.13) 以外は検出されなかったが、窒素プラズマ処理したPI B粘着剤ではC1s, O1s, N1sスペクトルが検出され、C1sスペクトル (Figure 4.14) ではCHとC-O + C-NとC=OそしてC(O)Oの4成分にピーク分割でき、ピーク比率はそれぞれ86, 5, 5, 4%だった。窒素プラズマ処理したPI B粘着剤のO1sスペクトル (Figure 4.15) はC=OとC-Oに帰属できる2成分にピーク分割でき、それぞれ33%と67%であった。窒素プラズマ処理したPI B粘着剤のN1sスペクトルは400.2eV(半価幅: 2.6eV)に現れたが、ピーク強度が弱いためピーク分離は行わなかった。しかしPI B粘着剤の表面に形成された窒素官能基は、N1sスペクトルのピーク位置から、アミノ基(NH₂-)、イミノ基(NH=)、アミド基(NH-C(O)), シアノ基(N=C-)のいずれかと推定された。

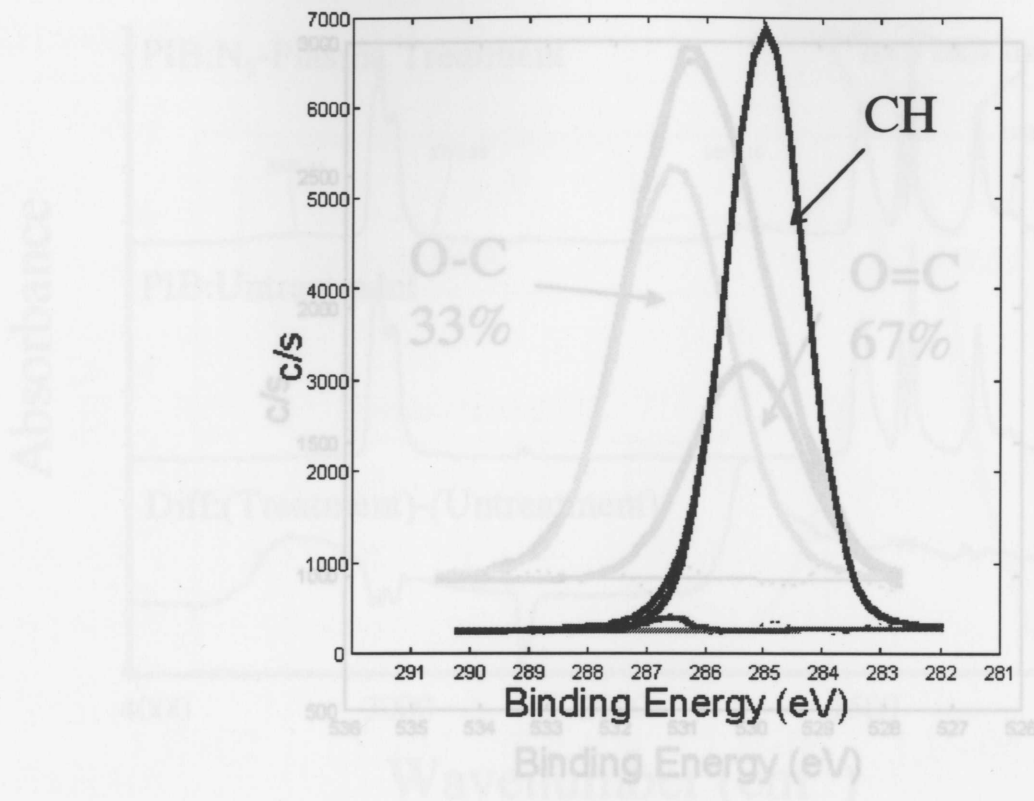


Figure 4.13 C1s spectrum of untreated PIB pressure-sensitive adhesive.

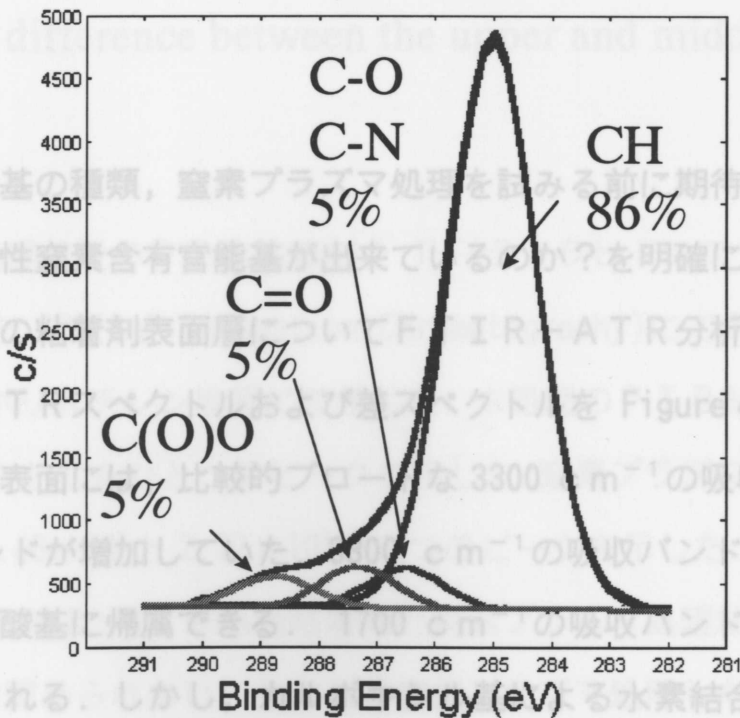


Figure 4.14 C1s spectrum of nitrogen plasma-treated PIB pressure-sensitive adhesive.

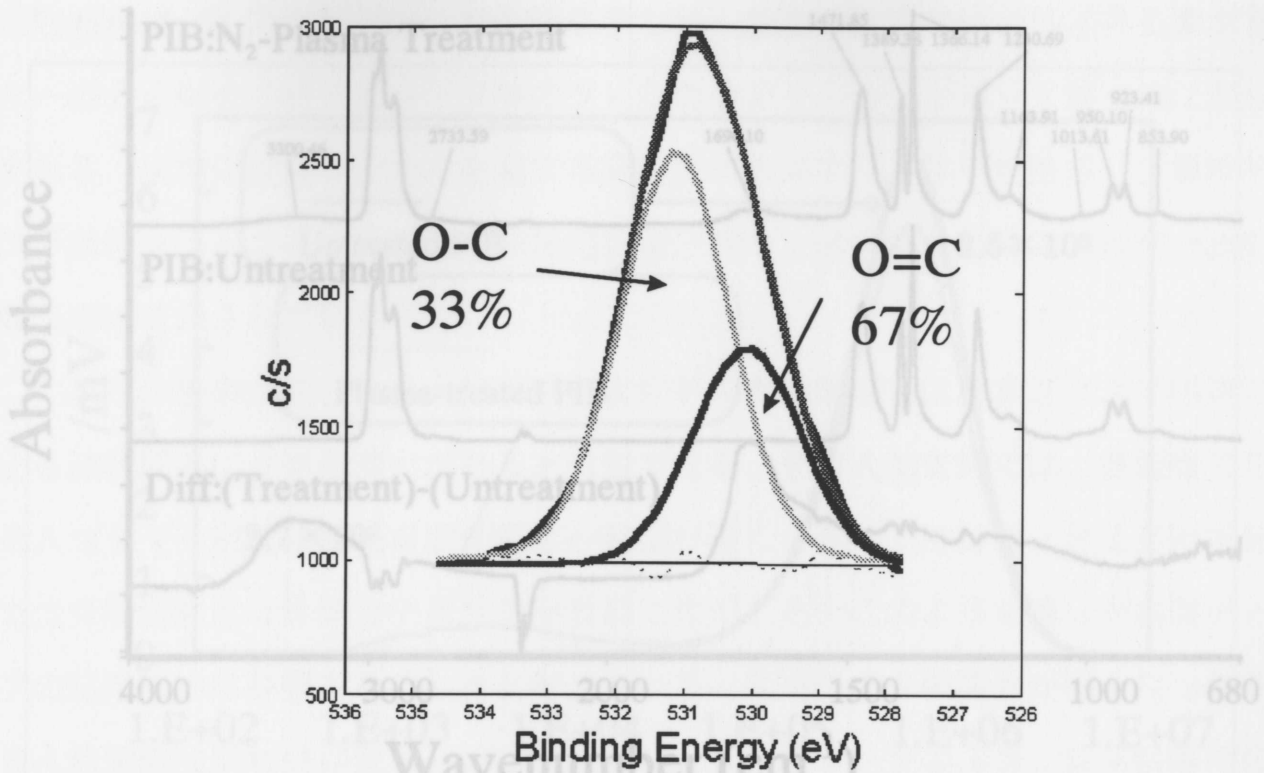


Figure 4.15 O1s spectrum of nitrogen plasma-treated PIB pressure-sensitive adhesive.

導入できた官能基の種類，窒素プラズマ処理を試みる前に期待したアミン・アミドのような塩基性窒素含有官能基が出来ているのか？を明確にするために窒素プラズマ処理前後の粘着剤表面層についてFTIR-ATR分析を行った。得られたFTIR-ATRスペクトルおよび差スペクトルを Figure 4.16 に示した。窒素プラズマ処理表面には，比較的ブロードな 3300 cm^{-1} の吸収バンドと 1700 cm^{-1} の吸収バンドが増加していた。 3300 cm^{-1} の吸収バンドはその広がりから水素結合した水酸基に帰属できる。 1700 cm^{-1} の吸収バンドは通常，カルボキシル基に帰属される。しかし，カルボキシル基による水素結合バンドが 3000 cm^{-1} 領域に認められないこと，そしてXPSスペクトルの解析結果では酸素官能基の他に窒素官能基が存在することから，この 1700 cm^{-1} の吸収バンドはアミド基と判断できる。

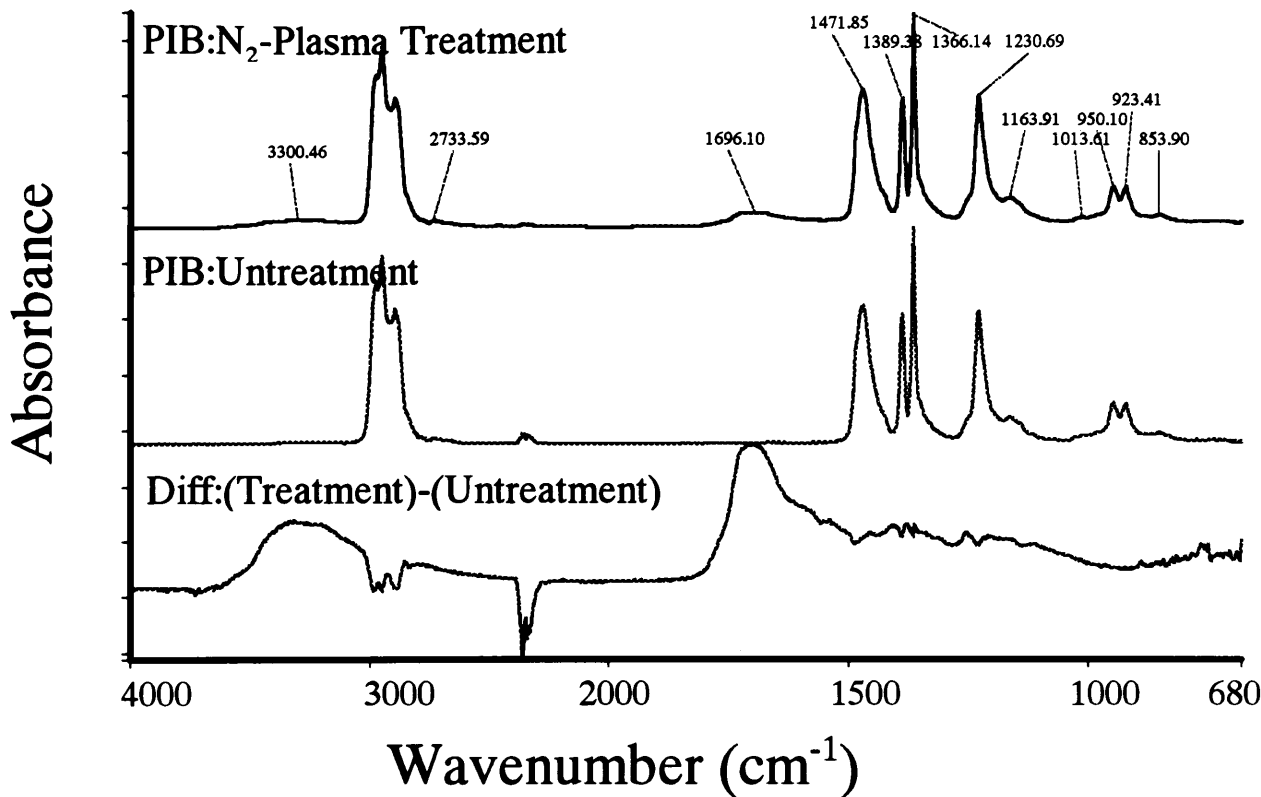


Figure 4.16 FTIR-ATR spectra of nitrogen plasma-treated and untreated PIB pressure-sensitive adhesive. Upper spectrum is plasma-treated PIB, middle spectrum is untreated PIB, and lower spectrum is difference between the upper and middle spectra.

窒素プラズマ処理前後のPIB粘着剤をTHF(テトラヒドロフラン)に溶解し、その分子量分布をGPC(Gel Permeation Chromatography)にて測定した(Figure 4.17)。分子量はポリスチレン換算にて示した。未処理のPIB粘着剤は、分子量 3.59×10^5 をピークとしたひとつのピークを示した。窒素プラズマ処理したPIB粘着剤は分子量 3.46×10^5 と 2.72×10^3 の二つのピークを示した。このピークのピーク面積比は92:8であった。未処理粘着剤と窒素プラズマ処理粘着剤で主ピークの分子量に変化は認められない。しかし、窒素プラズマ処理したPIB粘着剤には低分子量(2.72×10^3)成分が増えていた。これは、窒素プラズマ処理により、PIB粘着剤の分解反応が起きたことを示している。

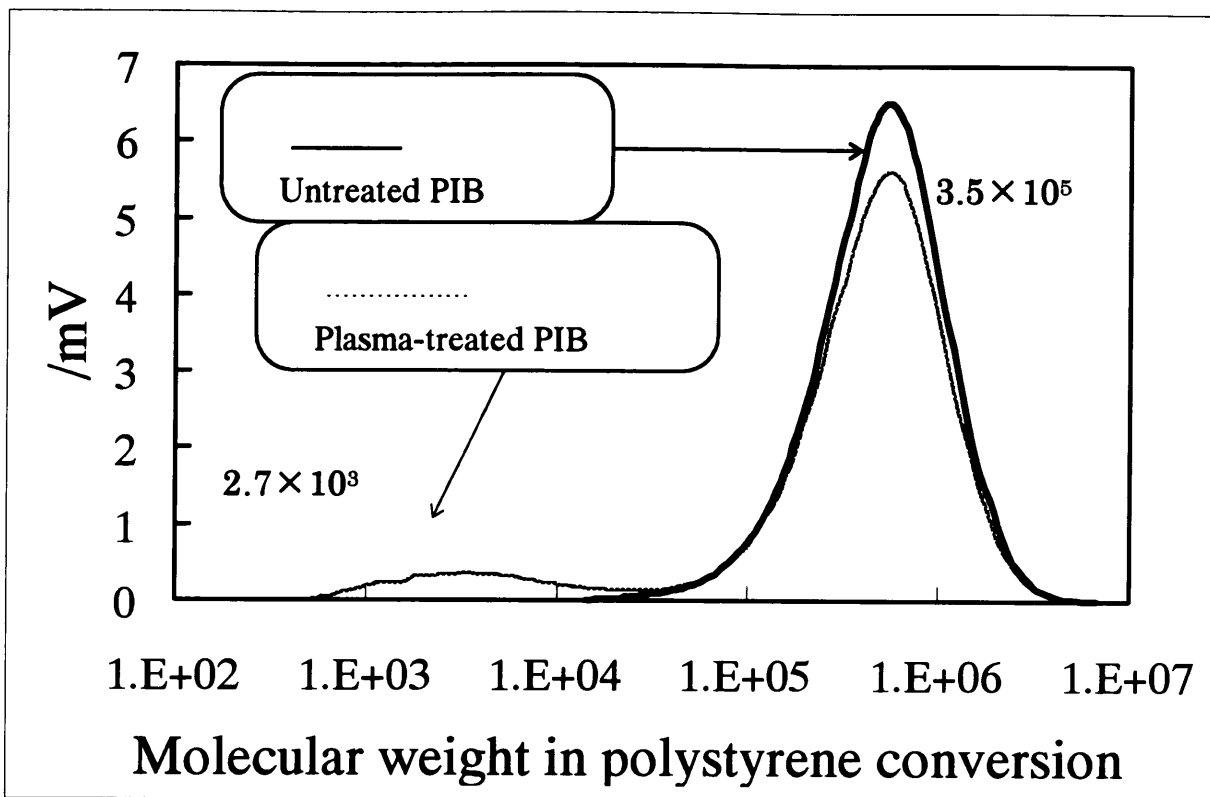


Figure 4.17 GPC curves of nitrogen plasma-treated and untreated PIB pressure-sensitive adhesives.

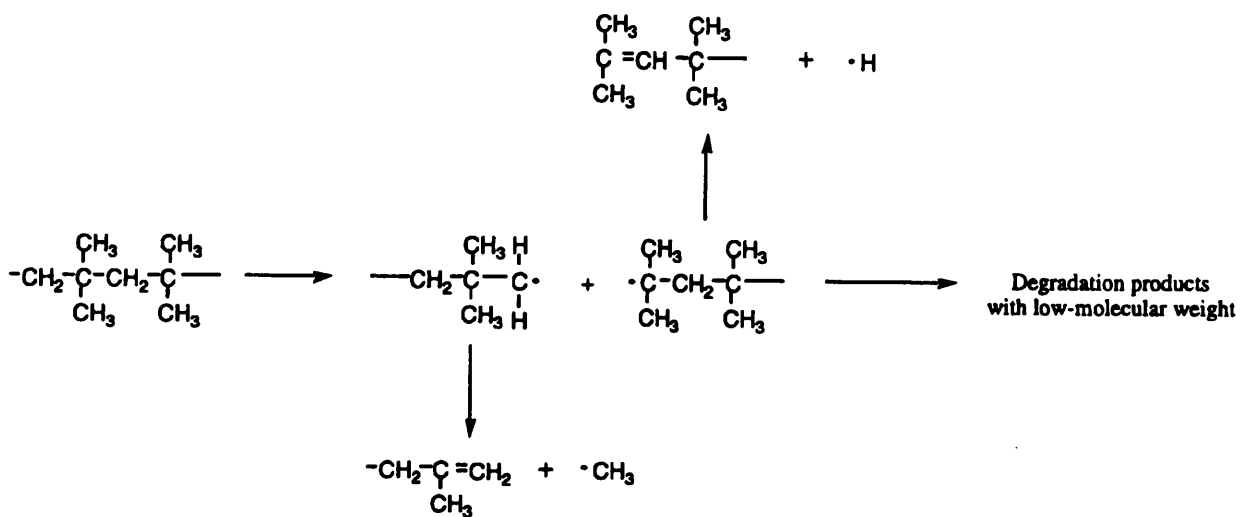


Figure 4.18 Degradation reactions of the PIB pressure-sensitive adhesive initiated by nitrogen plasma treatment.

Figure 4.18 に分解反応の推定図を示した。窒素プラズマにより、P I B ポリマーの C-C 結合切断が起き、2つのタイプの炭素ラジカルがポリマ鎖末端に形成される。末端に炭素ラジカルを有する分解生成物はオリゴマーを形成し、最終的に不飽和末端となる。同様の分解反応は電子線や γ 線のような高エネルギー放射線処理にて知られている²³⁾²⁴⁾。

これらの結果から、P B A 粘着剤および P I B 粘着剤では窒素プラズマ処理による改質反応に大きな違いがあると結論できる。P B A 粘着剤では、表面層で P B A ポリマー鎖間に架橋反応が起き、表面が硬くなった。そして、P I B 粘着剤では分解反応による低分子量成分が表面に生成した。このような違いが粘着テープの粘着特性に影響を及ぼしたと考えられる。架橋により表面層が硬くなった P B A 粘着剤は濡れ性が低下し、その結果 P B A 粘着テープのステンレス被着体に対する粘着力が低下した。P I B 粘着剤の表面層に生成した分解生成物は、ゴム系粘着剤配合に使われる粘着付与剤のように粘着剤の表面弾性率を低くし、濡れ性を向上させ、その結果ステンレス被着体との粘着力が向上した。

4.4 まとめ

粘着テープに使われる粘着剤の表面改質効果と粘着挙動への影響を研究した。粘着剤の代表として P B A (ポリアクリル酸ブチル) と P I B (ポリイソブチレン) を選び、窒素プラズマ処理にて粘着剤の表面改質を行った。粘着挙動の評価としてステンレス被着体に対するピール粘着力を測定した。窒素プラズマ処理による表面改質効果は以下のようにまとめることができる。

- (1) 窒素プラズマ処理により、P B A 粘着剤および P I B 粘着剤ともに粘着特性が変化した。P B A 粘着剤の窒素プラズマ改質ではステンレス被着体に対するピール粘着力が低下し、P I B 粘着剤では向上した。

- (2) 窒素プラズマ処理では塩基性と考えることが出来るアミド官能基がP B A粘着剤表面およびP I B粘着剤表面に形成された。窒素プラズマ処理により改質される表面層（改質層）の厚さは2~50nmであった。
- (3) P B A粘着剤およびP I B粘着剤では窒素プラズマによる改質反応に大きな違いがあった。P B A粘着剤では、表面層でP B Aポリマー鎖間に架橋反応が起き、表面が硬くなった。P I B粘着剤では分解反応による低分子量成分が表面に生成した。
- (4) 窒素プラズマによるP B A粘着剤およびP I B粘着剤に対する異なる反応が、異なる粘着挙動を導いたと考えられた。表面架橋により硬くなったP B Aの表面はタックを失い、濡れ性が低下し、結果としてP B A粘着テープのステンレス被着体に対する粘着力が低下した。P I B粘着剤では、粘着剤表面層に生成した分解生成物が、粘着付与剤のように働き、濡れ性を向上させ、その結果ステンレス被着体との粘着力が向上した。

4.5 参考文献

- 1) 長田義仁, “低温プラズマ材料化学”, 産業図書,(1994)
- 2) 稲垣訓宏, 日本ゴム協会誌, 67, 469(1994)
- 3) N. Inagaki, “Plasma Surface Modification and Plasma Polymerization”, Technomic, Lancaster, PA. (1996)
- 4) 内藤壽夫,加藤信子, 日本ゴム協会誌, 70, 325(1997)
- 5) 稲垣訓宏, 日本接着学会誌, 34, 73(1998)
- 6) 高田忠彦,古川正嗣, 日本ゴム協会誌, 63, 209(1990)
- 7) 栢村知之,岡田義克,藤井正之, 日本接着学会誌, 26, 106(1990)
- 8) 小川俊夫,河原博幸,志保沢正幸, 日本接着学会誌, 30, 161(1994)

- 9) K. L. Mittal, "Polymer Surface Modification: Relevance to Adhesion", VSP BV, Netherlands, (1996)
- 10) 中村吉紀, 中前勝彦, 杉山淳司, 諸橋智彦, 日本接着学会誌, 33, 136(1997)
- 11) 西野孝, 土田秀樹, 伊須豊, 中前勝彦, 日本接着学会誌, 35, 391(1999)など
- 12) Y. Yamada, T. Yamada, S. Tasaka, and N. Inagaki, *Macromolecules*, 29, 4331 (1996)
- 13) A. Kawai, *Thin Solid Films*, 273, 308 (1996)
- 14) A. Ikai, *Surface Science Reports*, 26, 261 (1996)
- 15) 河合晃, 日本接着学会誌, 33, 103(1997)
- 16) 猪飼篤, 表面, 36, 471(1998)
- 17) 堀口博司, 河合晃, 表面科学, 19, 491(1998)
- 18) 多留康矩, 高岡京, 高分子論文集, 43, 361(1986)
- 19) H. Schonhorn, R. H. Hansen, *J. Appl. Polym. Sci.*, 11, 1461(1967)
- 20) G. Beamson and D. Briggs, "High Resolution XPS of Organic Polymers", Wiley, Chischester, UK.(1992)
- 21) A. R. Shultz and F. A. Bovey, *J. Polym. Sci.*, 22, 485(1956)
- 22) A. Todd, *J. Polym. Sci.*, 42, 223(1960)
- 23) E. M. Fettes, Ed., "Chemical Reactions of Polymers", Interscience, New York (1964)
- 24) A. Charlesby, "Atomic Radiation and Polymers", Pergamon, Oxford (1960)

第5章 酸素プラズマによる酸素官能基の導入

5.1 はじめに

第1章では粘着テープの粘着力に対する考え方を中心に本研究の目的を述べた。

第2章では「界面接着力」に関与すると考えられる界面における高分子鎖の拡散挙動について検討を行った。

第3章では同じく「界面接着力」に関与すると考えられる粘着剤表面官能基と被着体との相互作用について検討を行った。

第4章では「界面接着力」のみを変化させた粘着テープの作成および粘着剤表面への塩基性官能基の導入を目指し、窒素プラズマ処理法の検討を行った。プラズマ処理¹⁾⁻⁵⁾は高分子の表面の化学的性質と物理的性質の両方を変えることができる表面処理法の一つであるが、粘着テープの粘着剤面にプラズマ処理を検討した報告事例は見当たらない。実験の結果、窒素プラズマ処理により粘着剤表面層が改質され、粘着テープの粘着挙動が大きく変化することが確認できた。

本章では、カルボキシル基のような酸性酸素官能基の導入により更なる改質効果が得られる可能性を有する酸素プラズマ処理にて粘着剤の表面改質を試みた。

接着および粘着についてはこれまでに多くの考え方¹⁾⁻⁸⁾が提案されている。最近、接着の分野では界面科学効果として酸・塩基相互作用の考え方⁹⁾⁻¹⁷⁾が報告されているが、粘着テープの分野では酸・塩基相互作用に関する報告は見当たらない。しかし、主に塩基性化合物から表面層が形成されているステンレス板に対する粘着テープのピール粘着力では、粘着剤表面に存在するカルボキシル基などの酸性官能基が重要な役割を果たしていると思われる。実験的に粘着挙動を確認するためには、粘着テープのバルク特性を変えないで表面官能基のみを変えたテープサンプルが必要となる。高分子表面の改質法には、火炎処理、オゾン化、プラズマ処理、UV処理、レーザー処理、グラフト共重合など多くの手法がある。この

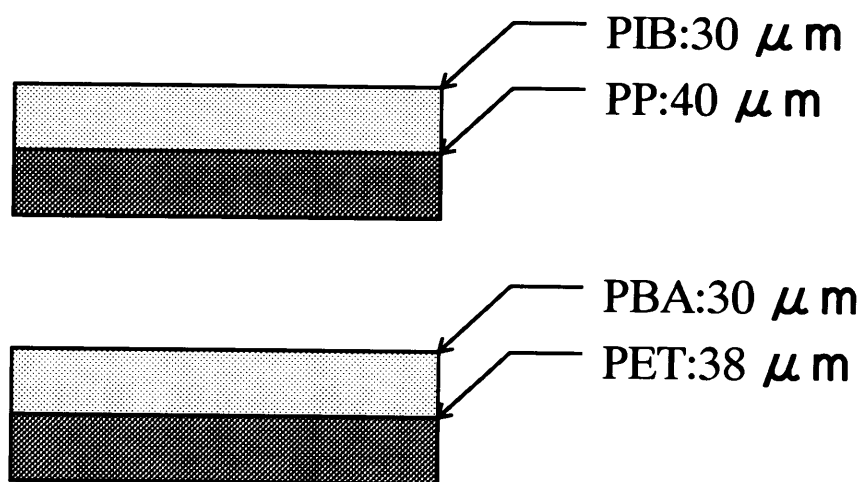
中でもプラズマ処理法¹⁸⁾⁻²²⁾は、バルク特性を変えずに表面層に官能基を導入することのできる改質法であり、酸素プラズマ処理ではカルボキシル基を含むカルボニル基の導入が期待できる。プラズマ処理法の詳細は第4章にて説明したのでここでは割愛する。

5.2 実験方法

5.2.1 試料

実験には第4章と同一方法にて改めて作成した試料を使用した。

用いたPBA粘着テープ試料とPIB粘着テープ試料の構成をFigure 5.1に示した。



Rubber-based model PSA tape : PIB/PP

Acrylate-based model PSA tape : PBA/PET

Figure 5.1 Structure of pressure-sensitive adhesive tape samples.

5.2.2 酸素プラズマ処理

粘着剤表面のプラズマ処理は第4章と同じリモートプラズマ処理装置²⁰⁾²²⁾²³⁾を

用いた (Figure 5.2) . 本装置の詳細は第 4 章にて説明したのでここでは省略する.

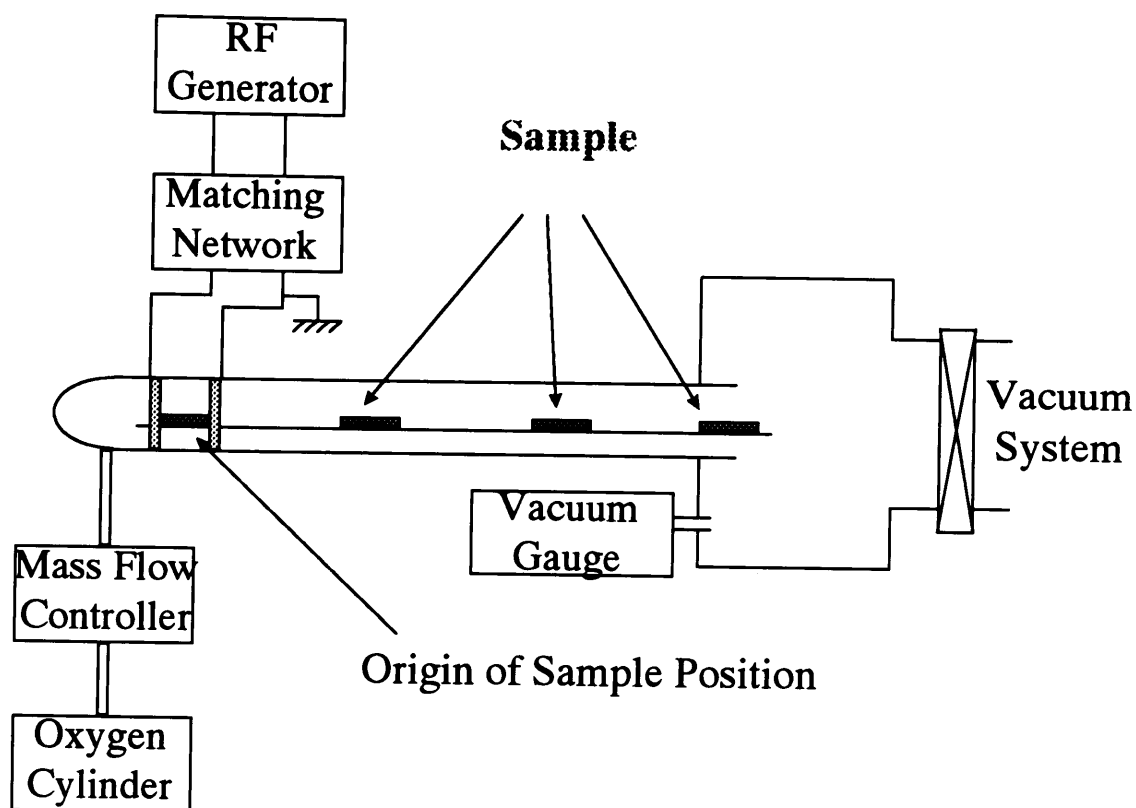


Figure 5.2 Schematic representation of plasma reactor.

粘着テープ試料(幅: 20 mm, 長さ: 50 mm)は, プラズマ電極の中心から 0 ~ 800 mmの一定の距離に置き, 酸素プラズマ処理した.

5.2.3 ピール粘着力測定

ピール粘着力は第 4 章と同じく, J I S C 2 1 0 7 - 1 9 9 1 に従い, 被着体として S U S 4 3 0 B A ステンレス板を用い, 剥離角度 180 度で測定した. 粘着テープ (幅: 20 mm, 長さ: 50 mm) を S U S 4 3 0 B A ステンレス板に 2 k g ロールー 1 往復にて貼り合せ, 室温にて 48 時間放置後, インストロンタイプ引

張試験機（ミネビア社製,TCM-1kNB型）を使用し，剥離速度：300 mm/minにて180度ピール試験を行った．ピール粘着力はN/20 mmの単位で求めた．

5.2.4 XPS測定

酸素プラズマ処理した粘着剤表面のXPSスペクトルは，パーキン・エルマー・ファイ社製 ESCA5400 型XPSにて測定した．励起エックス線としてMgK α 線を用い，エックス線出力：15 kV，20 mA，真空度： 3×10^{-6} Paにて行った．光電子の脱出角度はサンプルの表面に対し45度で測定した．光電子の結合エネルギーは，チャージアップ効果の影響を除去するために，中性炭素によるC1sピークの結合エネルギーを285.0 eVに補正した．

更に，酸素官能基，特にカルボニル基とエステル基を区別するためにトリフルオロエタノールを用いた気相修飾XPS法²⁴⁾⁻²⁶⁾にて分析した．プラズマ処理した粘着剤表面をトリフルオロエタノールにて気相修飾後，SSI社製モノクロタイプSSX-100型XPSにて測定した．励起エックス線としてAlK α 線を用い，エックス線出力：10 kV，20 mA，光電子の脱出角度：35度で測定した．粘着剤表面に導入されたカルボキシル基量はふっ素濃度から計算した．

5.2.5 FTIR-ATR測定

酸素プラズマ処理したPBA，PIB粘着剤表面のFTIR-ATRスペクトルは，パーキン・エルマー社製 Spectrum 2000 型FT-IRとMIR型多重反射アクセサリを使用して測定した．そして，できる限り表面層のFTIR-ATRスペクトルを得るために，ATR用内部反射エレメント（IRE）として，しみ込み深さの浅いゲルマニウムプリズム（Ge 45度）を使用した．

5.2.6 TEM測定

酸素プラズマ処理したPBA, PIB粘着テープはTEM観察の前処理として、酸化ルテニウムを用い染色を行った。そして、クライオシステム付きウルトラミクロトーム（ライカ社製：REICHERT-NISSEI FCS + EM-ULTRACUT-S）にて超薄切片を作成し、日立製：H-7100FA型TEMにて断面写真を得た。

5.3 結果と考察

5.3.1 酸素プラズマ処理した粘着テープの粘着力

PBAおよびPIB粘着剤表面を酸素プラズマ処理（出力：50～100 W，処理時間：30～120秒）し、ステンレス被着体に対するPBAおよびPIB粘着テープの粘着力を測定した。各プラズマ処理位置による粘着力の代表例（出力：100 W，処理時間：120秒）を、酸素プラズマ処理時間を横軸として、Figure 5.3とFigure 5.4に示した。酸素プラズマ処理は、PBAおよびPIB粘着テープの粘着力に、大きな効果を示した。ただし、PIB粘着テープでは、試料位置0 mmでプラズマ処理（出力：100 W，処理時間：30～120秒および出力：75 W，処理時間：120秒）した場合のみ、基材フィルムがプラズマ処理時の熱により熔融し、粘着力の測定は出来なかった。なお、酸素プラズマ処理試料を粘着力測定した時の破壊モードは界面破壊から凝集破壊および投錨破壊まで各種混在した。

Figure 5.3に示すように、PIB粘着テープの対ステンレス粘着力は酸素プラズマ処理時間の増加に従い向上し、3.3 N/20 mmから90秒後には8.7 N/20 mmまで向上した。また、試料のプラズマ処理位置も粘着力に影響を及ぼした。それぞれの処理位置における最大粘着力は、試料位置が300 mmの時6.1 N/20 mm，600 mmの時8.7 N/20 mm，そして800 mmの時は6.5 N/20 mmとなった。酸素プラズマ処理による粘着力向上効果は、酸素プラズマ処理がピール粘着力の改善に有効であることを示した。また、この粘着力向上効果は酸素官能基の導入によるものであると考えた。

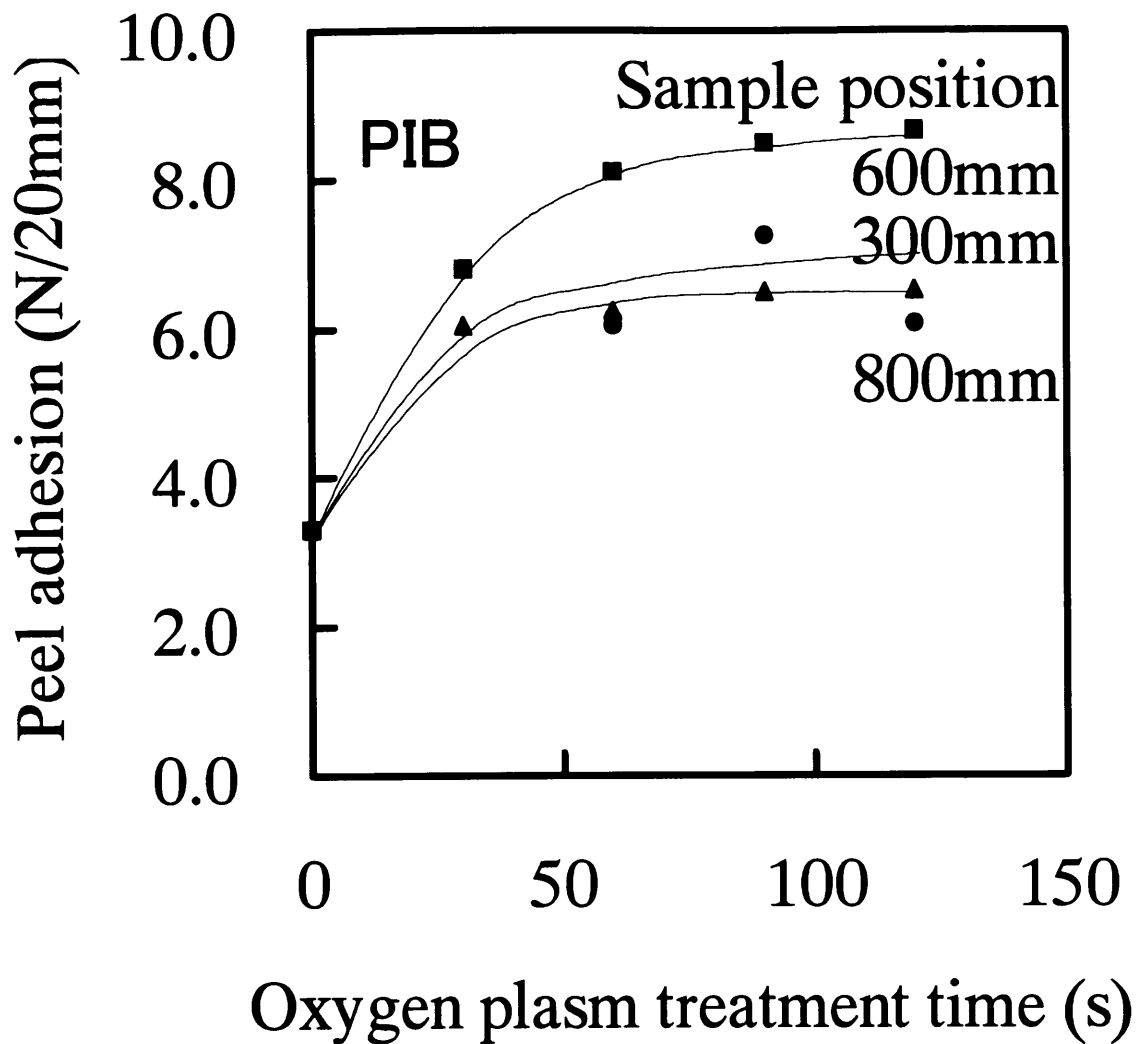


Figure 5.3 Peel adhesion of PIB pressure-sensitive adhesive tapes treated with oxygen plasma at rf power of 100 W as functions of plasma treatment time and sample position.

Figure 5.4に示すように、酸素プラズマ処理によりPBA粘着テープも粘着力に大きな変化を示した。PBA粘着テープでは酸素プラズマ処理時間の増加に従い、粘着力が3.9 N/20 mmから13.7 N/20 mmまで増加した。更に酸素プラズマ処理時間が長くなると粘着力は減少を示した。そして、試料処理位置も粘着力に影響を及ぼした。それぞれの処理位置における最大の粘着力は、処理位置が300 mmの時は6.1 N/20 mm、600 mmの時は6.9 N/20 mm、そして800 mm

の時は 13.7 N/20 mm となった。

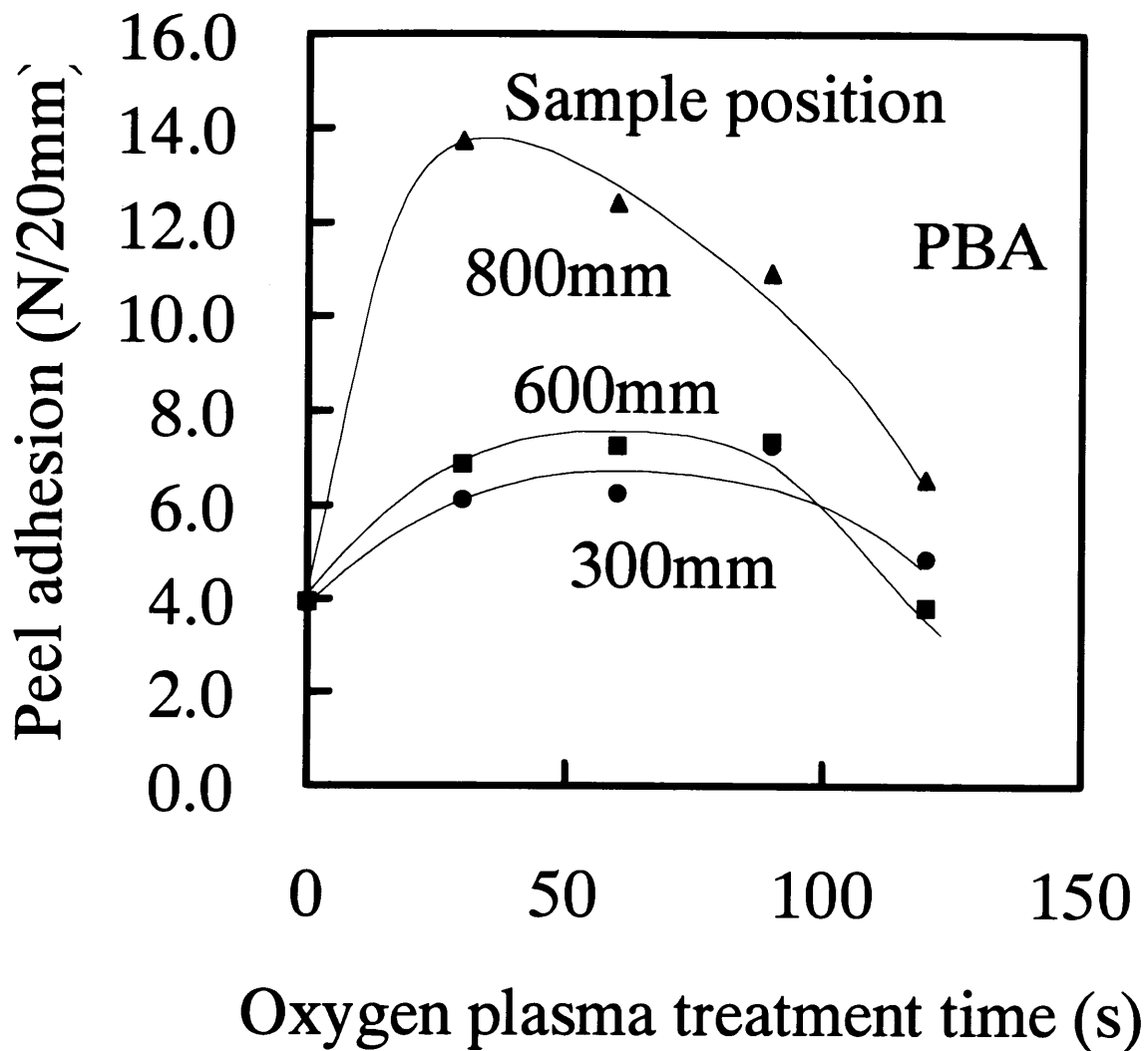


Figure 5.4 Peel adhesion of PBA pressure-sensitive adhesive tapes treated with oxygen plasma at rf power of 100 W as functions of plasma treatment time and sample position.

上記の結果から、酸素プラズマ処理はPIB、PBA粘着テープともに、粘着力特性を向上させることができると言える。粘着力特性の向上レベルは、酸素プラズマ処理時間と処理位置で異なった。この粘着特性の向上は「粘着剤の表面に酸素官能基が導入されたことによる」と考えることができる。そこで、FTIR

－ A T R 法， X P S 法にて酸素プラズマ処理した粘着剤表面層の分析を行った。

5.3.2 酸素プラズマ処理した粘着テープの表面解析

酸素プラズマ処理により P I B および P B A 粘着剤表面層に導入された酸素官能基を明確にすべく，酸素プラズマ処理された粘着剤表面を F T I R - A T R 法にて分析した。プラズマ処理出力 100 W，処理時間 120 秒で処理した P I B および P B A 粘着テープを用いて酸素プラズマ処理した粘着剤表面の F T I R - A T R スペクトルを測定した。F T I R - A T R スペクトルの代表例を Figure 5.5 と Figure 5.6 に示した。F T I R - A T R 測定における，赤外光のしみ込み深さ (d p) は (5-1) 式²⁷⁾²⁸⁾で計算することができる。

$$dp = \frac{\lambda}{2\pi n_1 \sqrt{\sin^2 \theta - (n_2/n_1)^2}} \quad (5-1)$$

ここで， λ ：波長， θ ：入射角度， n_1 ：内部反射エレメント (I R E) の屈折率， n_2 ：試料の屈折率。

試料の屈折率 (n_2) を 1.5，I R E として用いた G e 4 5 度の屈折率 (n_1) を 4.0 として， 1700 cm^{-1} (カルボニル基による特性吸収近傍の波数) におけるしみ込み深さ (d p) は，およそ $0.4 \mu\text{m}$ と計算される。従って，本研究にて測定した F T I R - A T R スペクトルは，「表面層 $0.4 \mu\text{m}$ の領域の成分を示す赤外吸収」と考えることができる。酸素プラズマ処理した P I B 粘着剤表面と未処理の P I B 粘着剤表面の F T I R - A T R スペクトルを Figure 5.5 に示した。酸素プラズマ処理した P I B 粘着剤表面には，約 3400 cm^{-1} と約 1700 cm^{-1} に新しい特性吸収ピークが増えた，この特性吸収ピークは水酸基とカルボニル基に帰属²⁹⁾することができる。

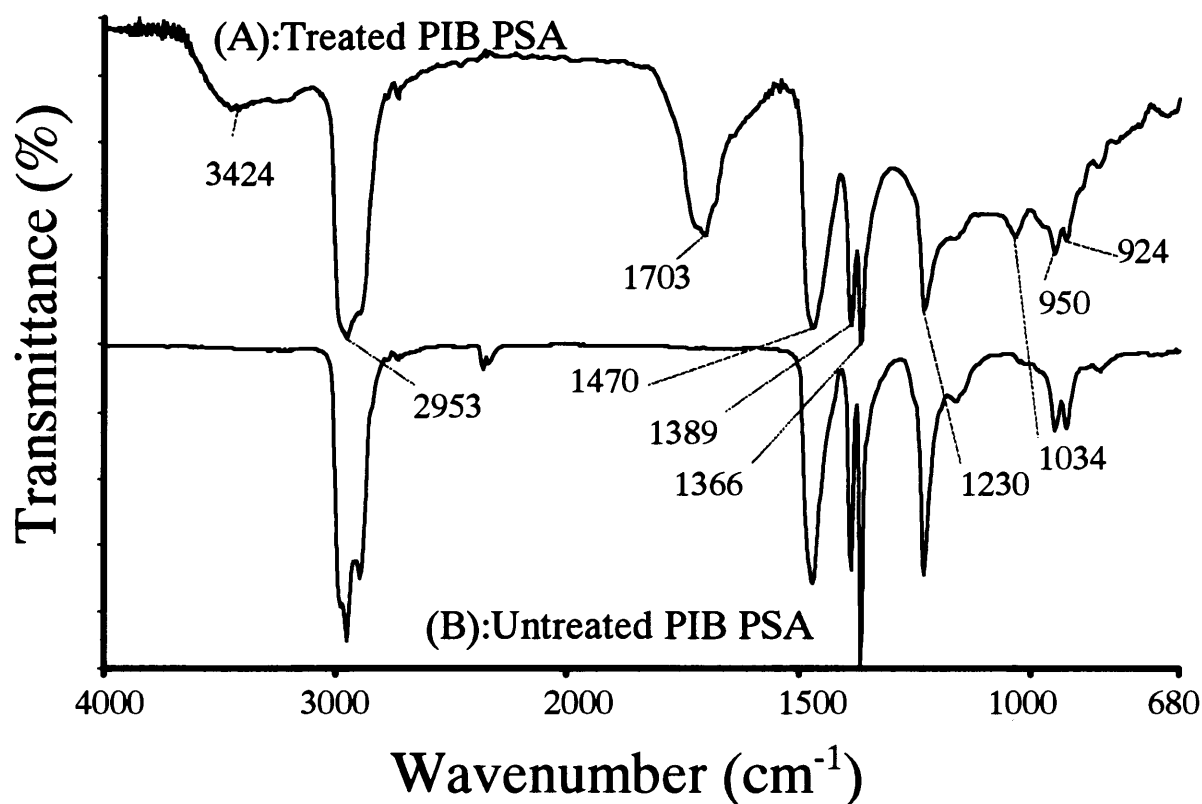


Figure 5.5 FTIR-ATR spectra of oxygen plasma-treated PIB pressure-sensitive adhesive at rf power of 100w for 120 s.

(A) : oxygen plasma-treated PIB pressure-sensitive adhesive.

(B) : untreated PIB pressure-sensitive adhesive.

酸素プラズマ処理したPBA粘着剤表面と未処理のPBA粘着剤表面のFTIR-ATRスペクトルをFigure 5.6に示した。酸素プラズマ処理したPBA粘着剤表面には、約3500、約3200と約1700 cm^{-1} に特性吸収ピークが現れた。この新しい特性吸収ピークは、水酸基とカルボニルに帰属²⁹⁾することができる。これらの新しい特性吸収ピークの生成は、酸素プラズマ処理により「PIB、PBA粘着剤表面にカルボニル基と水酸基が導入された」ことを示した。

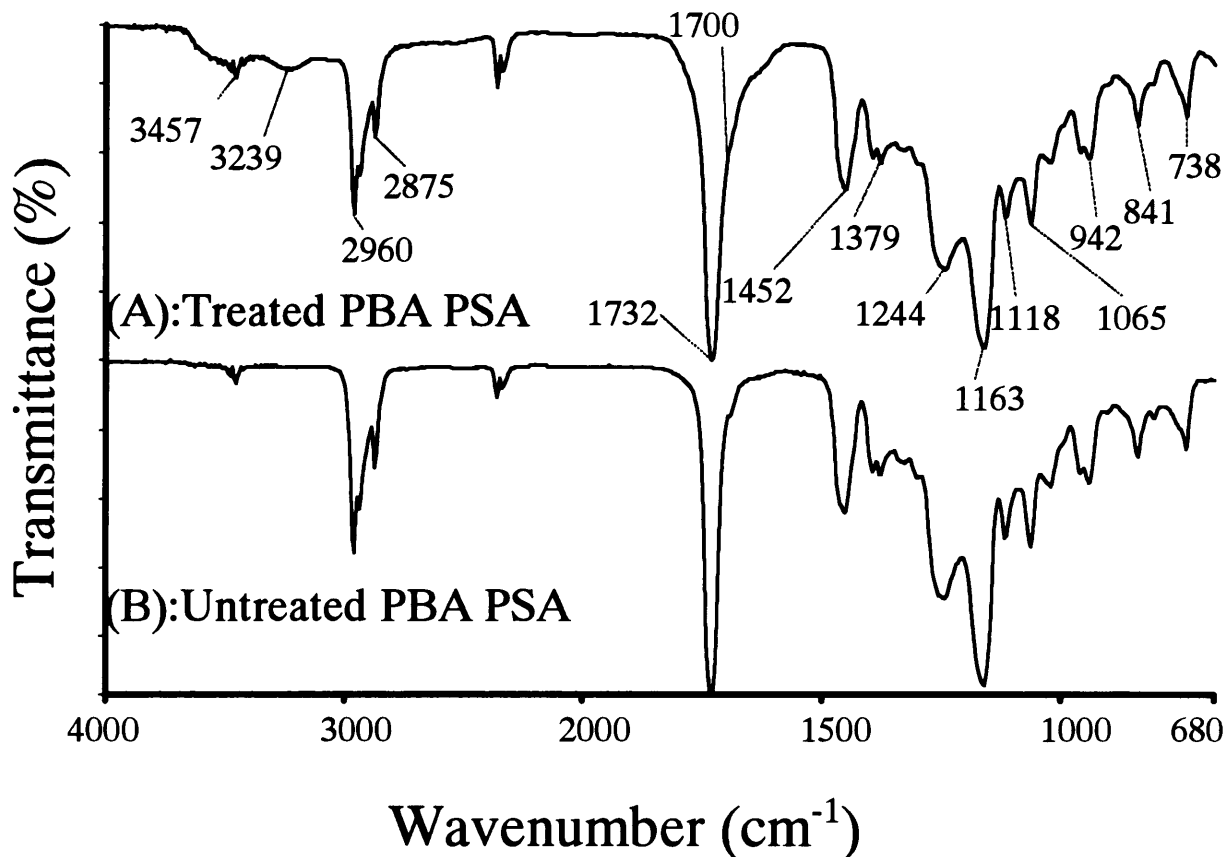


Figure 5.6 FTIR-ATR spectra of oxygen plasma-treated PBA pressure-sensitive adhesive at rf power of 100w for 120s.

- (A) : oxygen plasma-treated PBA pressure-sensitive adhesive.
 (B) : untreated PBA pressure-sensitive adhesive.

酸素プラズマ処理によりPIB, PBA粘着剤表面に導入されたカルボニル基量をFTIR-ATR測定より求めた。IRスペクトルより,カルボニル基(1703 cm^{-1})のピーク面積とアルキル基(CH_2 と CH_3 による 1470 cm^{-1})のピーク面積の吸光度面積比($A_{1703\text{ cm}^{-1}}/A_{1470\text{ cm}^{-1}}$)としてカルボニル基導入量を求めた。PIB粘着剤表面へ導入されたカルボニル基の面積比は,酸素プラズマ処理時間の増加に従い,0.03から1.0に増加し,処理時間が60秒以上では一定になった。

PAB粘着剤表面へのカルボニル基の導入量は,カルボニル基(1700 cm^{-1})とエステル基(1730 cm^{-1})の吸光度比($A_{1700\text{ cm}^{-1}}/A_{1730\text{ cm}^{-1}}$)

から計算した。P A B粘着剤表面へ導入されたカルボニル基の吸光度比は、酸素プラズマ処理時間の増加に従い、0.05 から 0.15 に増加し、90 秒付近で最大に達した後、減少した。酸素プラズマ処理による粘着剤表面へのカルボニル基導入量の代表的な結果を、酸素プラズマ処理時間とサンプル位置の関数として Figure 5.7 と Figure 5.8 に示した。酸素プラズマ処理により、カルボニル基がP I B, P B A粘着剤表面層へ導入された。

酸素プラズマ処理にてP I B, P B A粘着剤表面層に導入されたカルボニル基量は、酸素プラズマ処理時間の関数で示すことができた。酸素プラズマ処理時間によるカルボニル基量の増加傾向は、粘着力の傾向 (Figure 5.3 と Figure 5.4) と類似であった。粘着力に対するカルボニル基の影響については 5.3.4 項にて述べる。

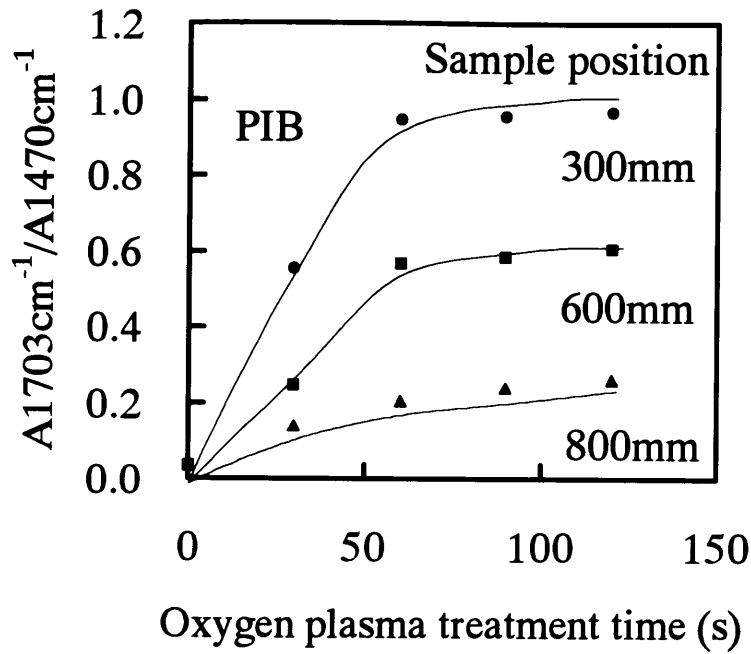


Figure 5.7 Concentration of carbonyl groups of PIB adhesives treated with oxygen plasma at rf power of 100 W as functions of plasma treatment time and sample position.

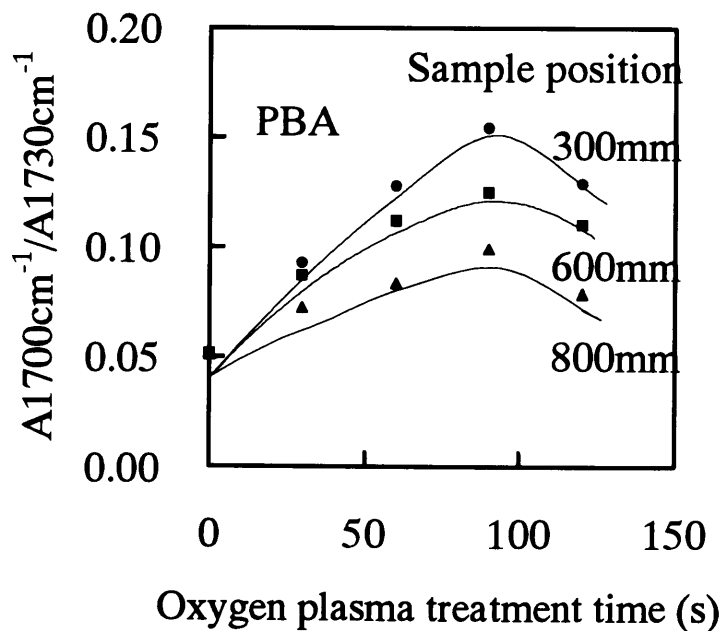


Figure 5.8 Concentration of carbonyl groups of PBA adhesives treated with oxygen plasma at rf power of 100 W as functions of plasma treatment time and sample position.

酸素プラズマ処理によって粘着剤表面層に導入されたカルボニル基には、ケトン基、アルデヒド基、エステル基、そしてカルボキシル基などが含まれていることは確かである。しかし、それらのカルボニル基をIRスペクトルのみにて区別することは不可能である。そこで、酸素プラズマ処理によって導入されたカルボニル基の種類を区別するために、XPS法、気相化学修飾XPS法²⁴⁾⁻²⁶⁾、そしてFTIR-ATR転写法にて分析を行った。

最初に酸素プラズマ処理(100 Wにて120秒間)したPIB、PBA粘着剤表面をXPSにて分析した。そして、O 1sとC 1sスペクトルの相対ピーク強度から、O/C原子比を計算した(Table 5.1)。PIB粘着剤表面のO/C原子比は酸素プラズマ処理により、0.01(未処理のPIB粘着剤表面)から0.13 ~ 0.15(酸素プラズマ処理したPIB粘着剤表面)まで増加した。また、PBA粘着剤表面のO/C原子比は酸素プラズマ処理により、0.26から0.29 ~ 0.44へ増加した。粘着剤に含まれるカルボキシル基が粘着力向上に効果³⁾³⁰⁾があることが知られており、カルボキシル基がどの程度生成しているかは興味深い問題である。

そこで、酸素プラズマ処理した粘着剤表面のカルボキシル基量を気相化学修飾XPS法²⁴⁾⁻²⁶⁾にて分析した。しかしながら、酸素プラズマ処理にて粘着剤表面層へ導入されたカルボキシル基量は、Table 5.1に示したように少なく、導入されたカルボニル基の主成分ではないことが明らかになった。

Table 5.1 Chemical composition of PIB and PBA adhesives treated with oxygen plasma at 100W for 120s

Adhesives	Sample position (mm)	O/C atom ratio	Concentration of carboxyl group (number/1000 carbons)
PIB	(untreated)	0.01	0
	0	-	-
	300	0.15	-
	600	0.14	-
	800	0.13	2
PBA	(untreated)	0.26	0
	0	0.34	-
	300	0.44	-
	600	0.37	-
	800	0.29	4

酸素プラズマ処理した粘着テープのステンレス板に対する 180 度ピール粘着力試験では、粘着剤層の表面近傍で破壊するプリント破壊（凝集破壊）を示した。粘着力試験前後の粘着剤表面の F T I R - A T R スペクトル例を Figure 5.9（P B A の場合）と Figure 5.10（P I B の場合）に示した。酸素プラズマ処理した P B A 粘着テープでは、導入されたカルボニル基が消え、180 度ピール粘着力試験後の粘着剤表面は改質前の粘着剤表面と同じであった。そして、酸素プラズマ処理した P I B 粘着テープでは、180 度ピール粘着力試験前後の粘着剤表面で導入されたカルボニル基量が減少していた。ピール粘着力試験時の剥離（破壊）ポイントのイメージ図を Figure 5.11（P B A の場合）と Figure 5.12（P I B の場合）に示した。

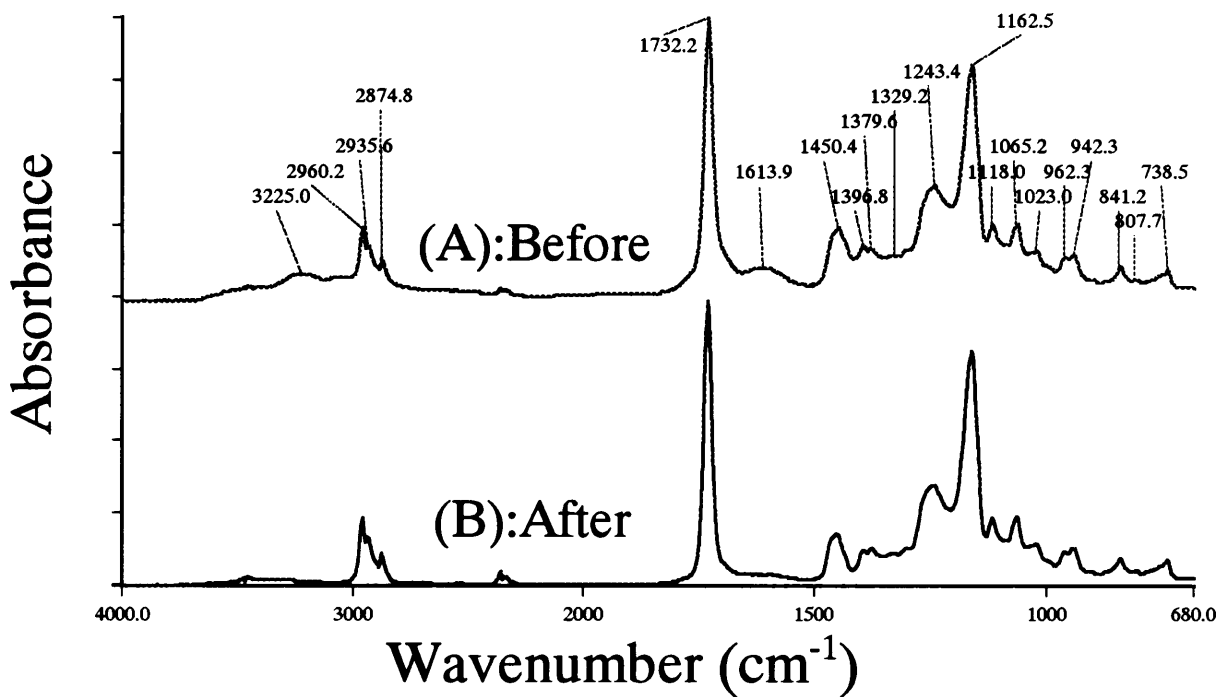


Figure 5.9 FTIR-ATR spectra of oxygen plasma-treated PBA pressure-sensitive adhesive.

(A) : before peeling. (B) : after peeling.

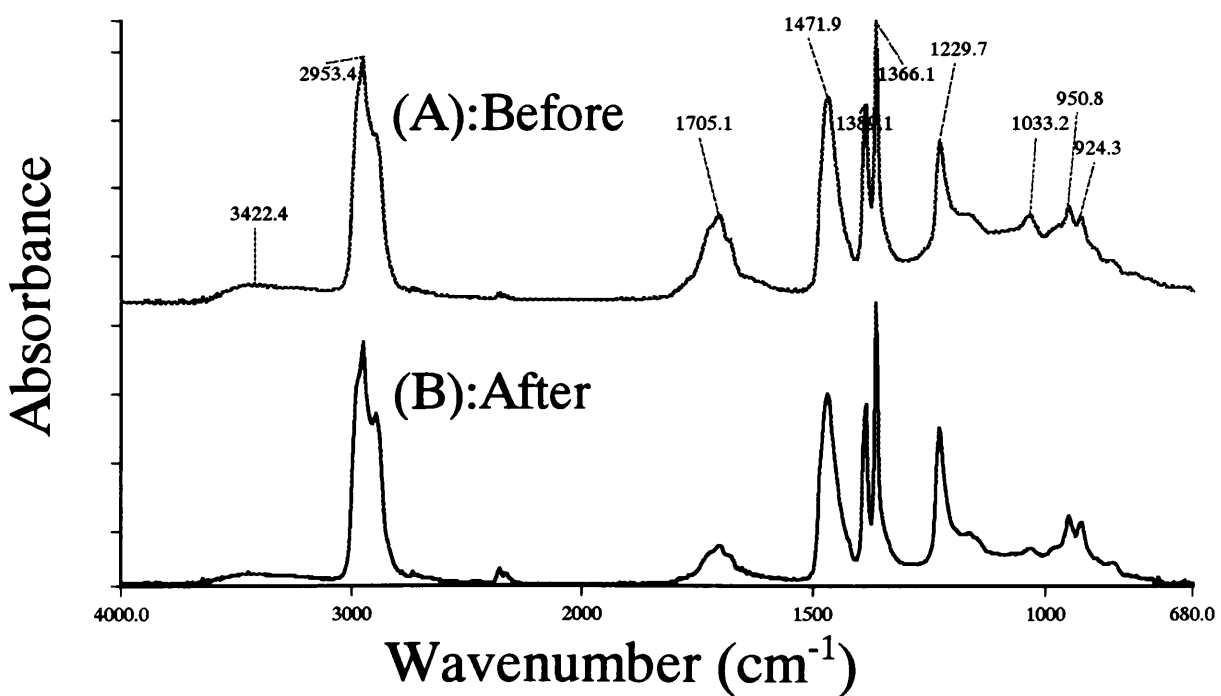


Figure 5.10 FTIR-ATR spectra of oxygen plasma-treated PIB pressure-sensitive adhesive.

(A) : before peeling. (B) : after peeling.

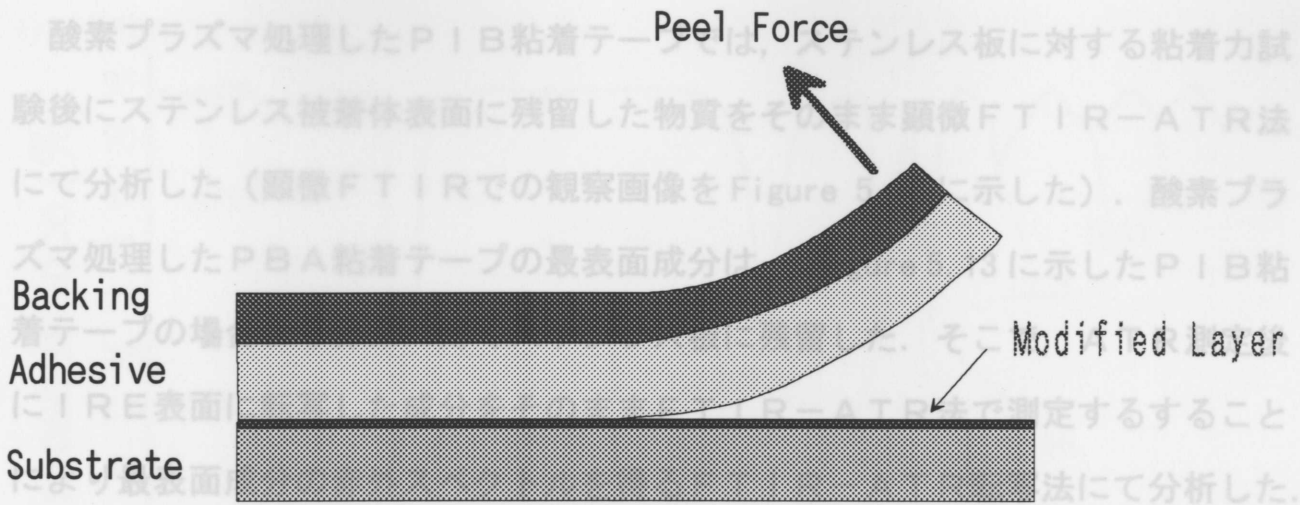


Figure 5.11 Peeling process of oxygen plasma-treated PBA pressure-sensitive adhesive tape.

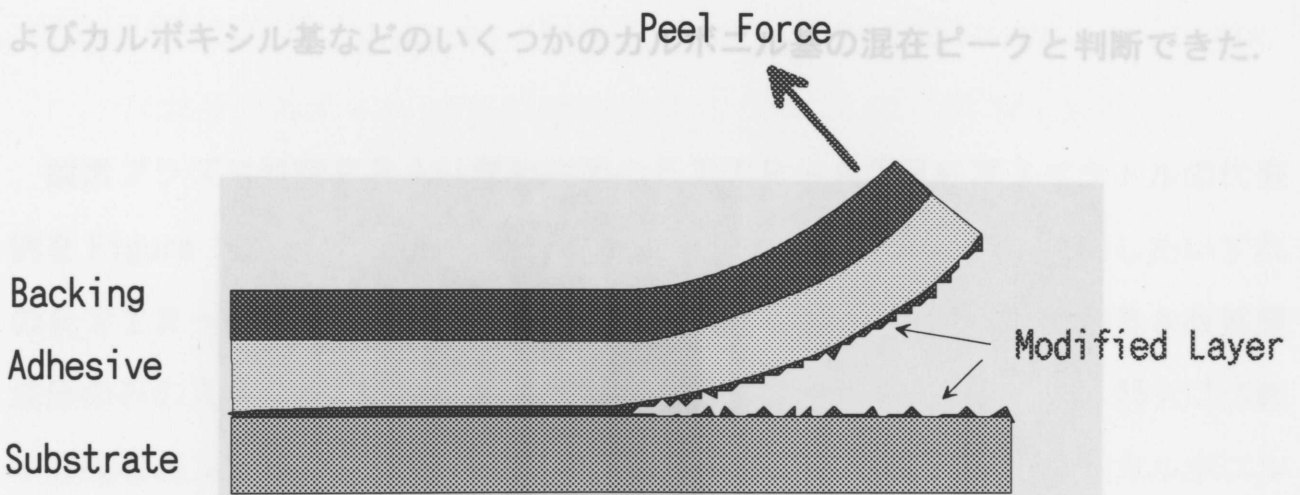


Figure 5.12 Peeling process of oxygen plasma-treated PIB pressure-sensitive adhesive tape.

Figure 5.13 Microscope picture of stainless steel surface peeled
次に、酸素プラズマ処理にて導入されたカルボニル基の種類判断の参考とすべく、「改質された粘着剤の最表面層を多く含む転写物」の分析を行った。

酸素プラズマ処理したPIB粘着テープでは、ステンレス板に対する粘着力試験後にステンレス被着体表面に残留した物質をそのまま顕微FTIR-ATR法にて分析した（顕微FTIRでの観察画像をFigure 5.13に示した）。酸素プラズマ処理したPBA粘着テープの最表面成分は、Figure 5.13に示したPIB粘着テープの場合より非常に薄くステンレス板に残留した。そこで、ATR測定後にIRE表面に転写した成分をそのままFTIR-ATR法で測定することにより最表面成分の赤外スペクトルを得るFTIR-ATR転写法にて分析した。このFTIR-ATR転写法は顕微FTIR-ATR法より検出感度が優れる。

ステンレス被着体に残留した酸素プラズマ処理PIB粘着剤表面成分の顕微FTIR-ATRスペクトルの代表例をFigure 5.14に示した。ステンレス被着体に残留した成分の赤外スペクトル（Figure 5.14）と、Figure 5.5の上段（A）に示したFTIR-ATRスペクトルは、ほとんど同じであったが、約 1710 cm^{-1} 付近に現れている大きなピークは、ケトン基、アルデヒド基、エステル基、およびカルボキシル基などのいくつかのカルボニル基の混在ピークと判断できた。

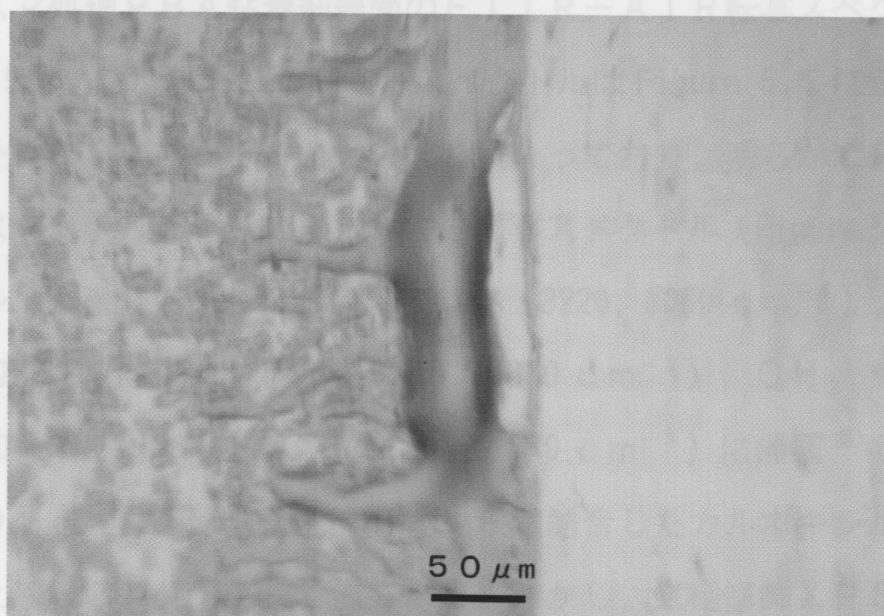


Figure 5.13 Microscope picture of stainless steel surface peeled off from stainless steel/PIB adhesive tape treated with oxygen plasma at rf power of 100w for 120 s.

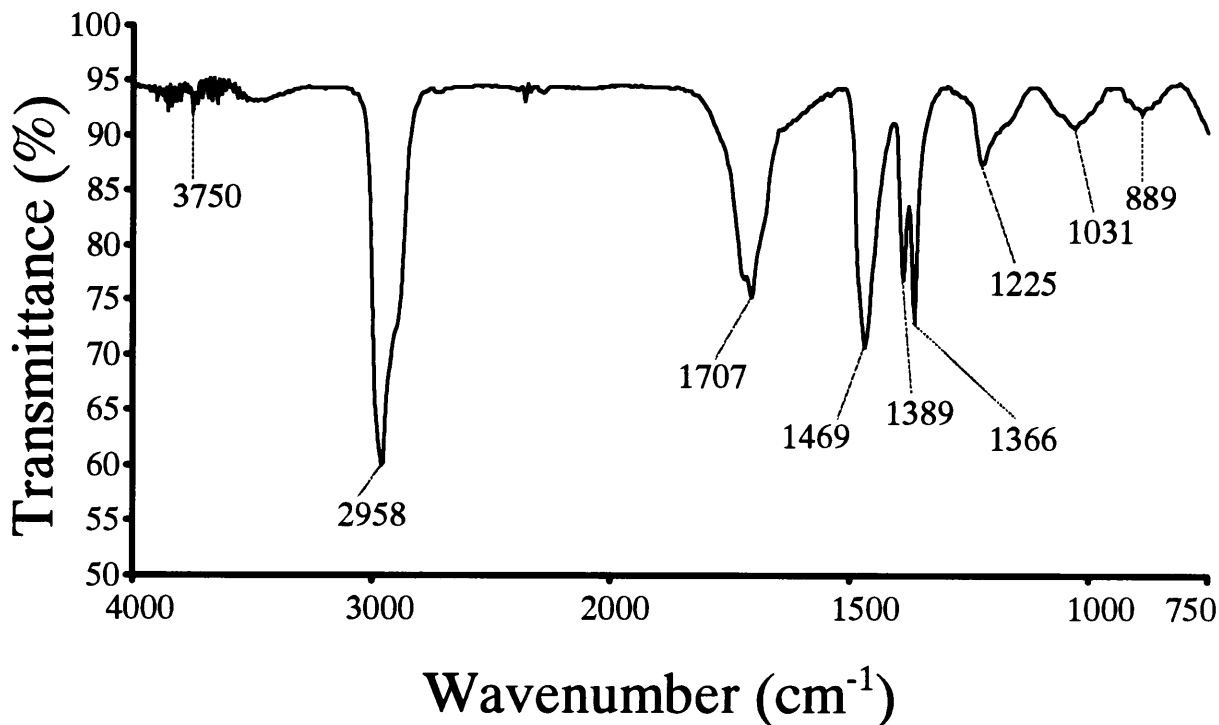


Figure 5.14 Micro FTIR-ATR spectrum for stainless steel surface peeled off from stainless steel/PIB pressure-sensitive adhesive tape treated with oxygen plasma at rf power of 100w for 120 s.

酸素プラズマ処理PBA粘着剤表面のFTIR-ATR転写スペクトルの代表例をFigure 5.15 に示した。この転写スペクトルはFigure 5.6 に示したいずれのFTIR-ATRスペクトルとも大きく異なっており、明らかにPBA改質層成分のみのスペクトルと判断できた。この転写スペクトル (Figure 5.15) には数本の吸収バンドが確認でき、OH吸収バンド (3220, 3060 cm^{-1})、カルボニル基バンド (1730 cm^{-1})、吸着水バンド (1600 cm^{-1})、 CH_2 、 CH_3 バンド (2960, 1430 cm^{-1}) そしてCOバンド (1170 cm^{-1}) に帰属²⁹⁾できる。

3220, 3060 cm^{-1} に現れてたバンドは、水素結合したカルボキシル基および酸無水物等による吸収バンドに良く似ている。しかし、気相修飾XPS法により、カルボキシル基の生成はごく少量であり、主成分ではないことが明確になっている。この転写スペクトル (Figure 5.15) 成分が酸素プラズマ処理により生成した、改質PBA粘着剤の最表面成分であることに疑いはない。そこで、この改質層成

分の化学構造を決定すべく、TOF-SIMSにて分析を試みた。

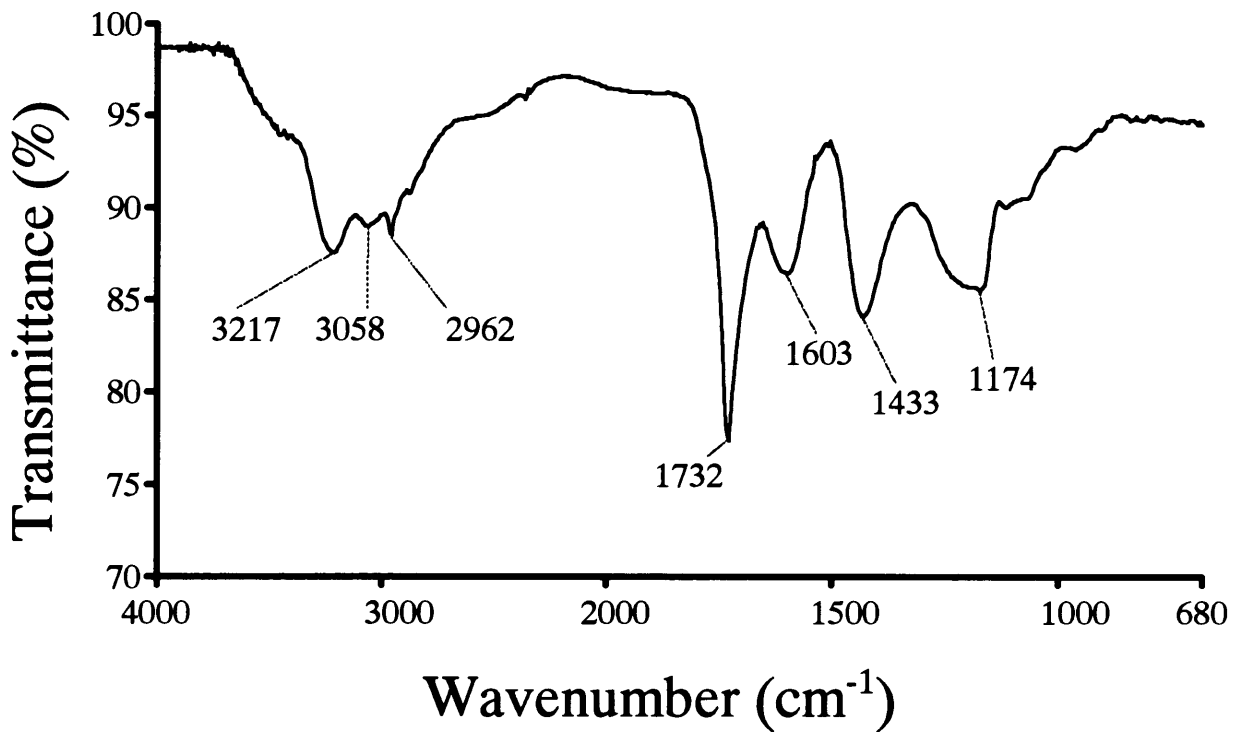


Figure 5.15 FTIR-ATR spectrum for germanium IRE surface after FTIR-ATR analysis of PBA pressure-sensitive adhesive tape treated with oxygen plasma at rf power of 100w for 90 s.

酸素プラズマ処理 (100 W × 120 s) した PBA 粘着剤表面と未処理の PBA 粘着剤表面の TOF-SIMS フラグメントを詳細に比較したところ、酸素プラズマ処理した PBA 粘着剤表面からは、 $C_3H_3O_3^-$ フラグメントおよび $C_2HO_4^-$ フラグメントの増加が認められた。CH⁻ フラグメントの強度を基準として、主なフラグメント強度を規格化し、Table 5.2 に示した。

Table 5.2 Typical negative fragment ions from PBA pressure-sensitive adhesive surface

Fragment		Intensity(normalized)	
Mass(amu)	Formula	Untreated	Plasma-treated
13.01	CH ⁻	1	1
15.99	O ⁻	1.64E+00	1.72E+00
17.00	OH ⁻	1.04E+00	1.07E+00
25.01	C ₂ H ⁻	2.63E-01	2.58E-01
41.00	C ₂ HO ⁻	4.89E-02	5.03E-02
43.02	C ₂ H ₃ O ⁻	1.17E-02	1.23E-02
55.02	C ₃ H ₃ O ⁻	2.86E-03	3.19E-03
65.00	C ₄ HO ⁻	3.22E-03	3.40E-03
71.05	C ₄ H ₇ O ⁻	4.36E-02	5.09E-02
73.06	C ₄ H ₉ O ⁻	2.36E-02	2.44E-02
87.01	C ₃ H ₃ O ₃ ⁻	6.69E-05	5.06E-04
89.00	C ₂ HO ₄ ⁻	8.62E-05	4.77E-04
93.00	C ₃ HO ₂ ⁻	7.11E-04	6.68E-04

Intensity is a ratio against intensity of CH⁻ fragment ion.

TOF-SIMSフラグメント情報（網掛けで示したC₃H₃O₃⁻フラグメントおよびC₂HO₄⁻フラグメントの増加）および、Figure 5.15 に示したFTIR-ATR転写スペクトルより、酸素プラズマ処理により形成されたPBAの改質層成分は、「過酸化物や酸無水物に似た特殊な構造を有する成分」と判断することができる。考えられる生成ルートとその化学構造の一例をFigure 5.16に示した。未処理のPBA, PIB粘着テープでは、同一条件で酸化ルテニウム染色しても濃く染色される表面層は認められなかった。従って、粘着剤表面の染色層は、酸素プラズマ処理にて導入された官能基（カルボニル基）と反応したルテニウム原子によるものであると推定できる。この推定が正しければ、PBA, PIB粘着テープの酸素プラズマ処理で改質される部分は、粘着剤最表面層の非常に薄い表面層（10 ~ 300 nm）に限定されると言える。

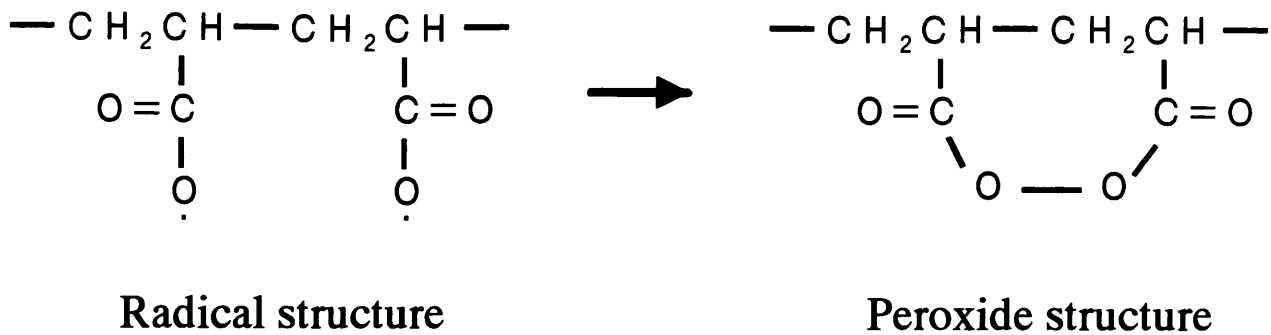
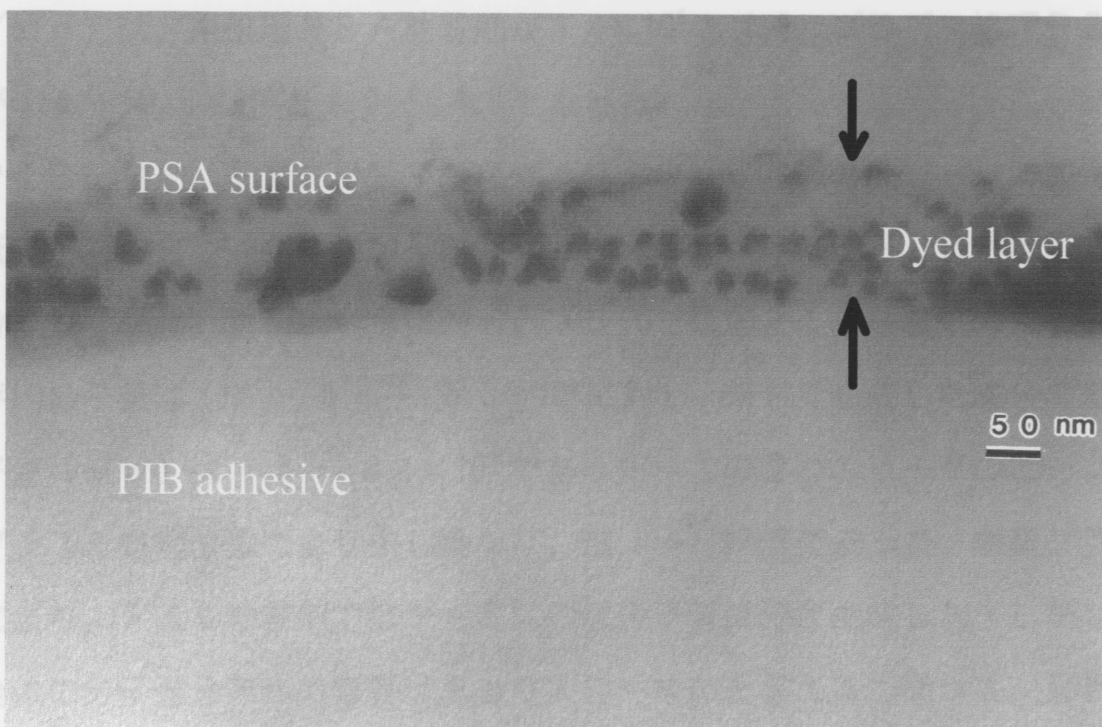
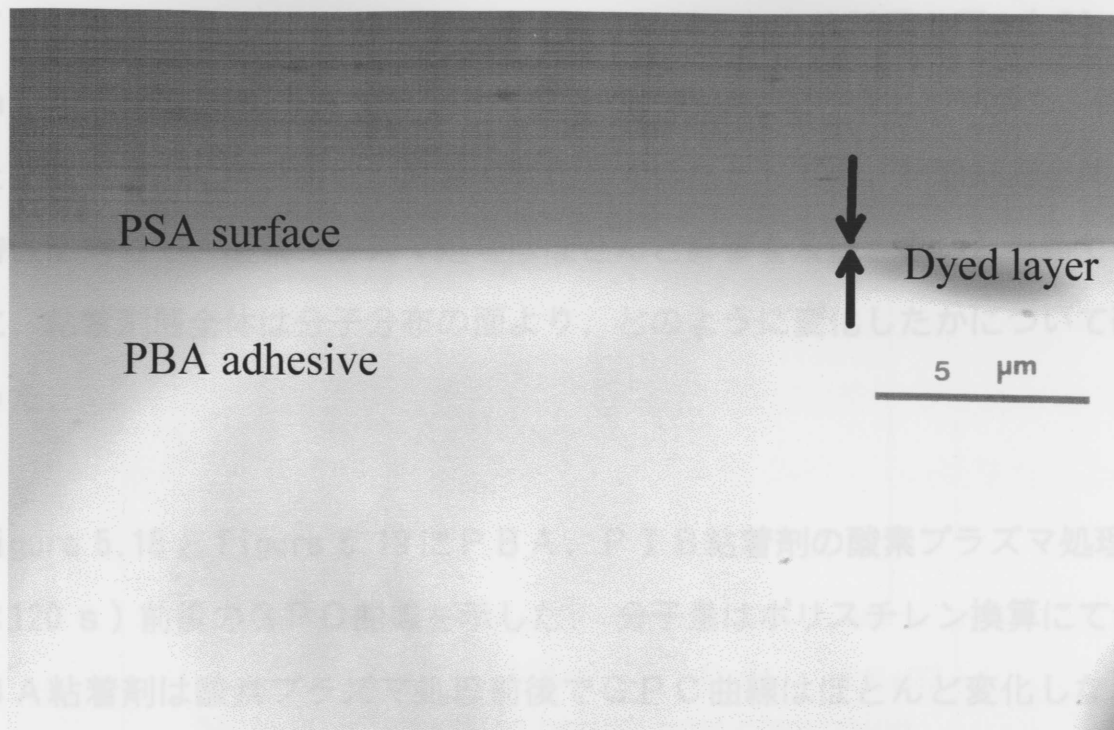


Figure 5.16 Chemical structure of surface component of PBA pressure-sensitive adhesive surfaces treated with oxygen plasma.

5.3.3 プラズマ改質層の厚さと粘着剤バルク特性

酸素プラズマ処理にて改質されたPBA, PIB粘着テープの改質層の厚さはどの程度なのか, 断面TEM法にて測定した. 酸素プラズマ処理されたPBA, PIB粘着テープは酸化ルテニウムにより染色後, クライオシステム付きウルトラミクロトームを用いて超薄切片を作成し, 得られた断面切片のTEM観察を行った. 代表例として, Figure 5.17にプラズマ出力100Wおよび75Wにて30秒間, 酸素プラズマ処理した粘着テープの粘着剤表面近傍の断面TEM写真を示した. 酸素プラズマ処理されたPBA粘着剤の表面には濃く染色された表面層が検出された. 染色層の厚さは, 試料処理位置により異なり, およそ100~300nmであった. 同様に, 酸素プラズマ処理されたPIB粘着剤表面にも濃淡を有する染色層が検出され, 染色層の厚さは試料処理位置により異なり, およそ10~300nmであった. 未処理のPBA, PIB粘着テープでは, 同一条件で酸化ルテニウム染色しても濃く染色される表面層は認められなかった. 従って, 粘着剤表面の染色層は, 酸素プラズマ処理にて導入された官能基(カルボニル基)と反応したルテニウム原子によるものであると推定できる. この推定が正しければ, PBA, PIB粘着テープの酸素プラズマ処理で改質される部分は, 粘着剤最表面層の非常に薄い表面層(10~300nm)に限定されると言える.



I B粘着テープのバルク特性に、大きな変化はなかったと判断できる。

Figure 5.17 TEM photographs of oxygen plasma-treated PBA and PIB pressure-sensitive adhesive tapes. (A) :PBA pressure-sensitive adhesive tape treated with oxygen plasma at rf power of 100W for 30s. (B) :PIB pressure-sensitive adhesive tape treated with oxygen plasma at rf power of 75W for 30s.

T E M観察結果より,酸素プラズマにより改質された改質層の厚さ(50 ~ 300 n m) は粘着剤層の厚さ (30 μ m) に比べ, 非常に薄いことが判った. 従って, たとえ改質層の粘弾性特性が大きく変化していたとしても, 粘着剤層全体の粘弾性特性に対して, 酸素プラズマ処理はほとんど影響を及ぼさないと判断できる. 更に, 粘着剤層全体は分子分布の面より, どのように変化したかについて確認を行った.

Figure 5.18 と Figure 5.19 に P B A, P I B 粘着剤の酸素プラズマ処理 (100 W \times 120 s) 前後の G P C 曲線を示した. 分子量はポリスチレン換算にて示した. P B A 粘着剤は酸素プラズマ処理前後で G P C 曲線はほとんど変化しなかった (Figure 5.18). 重量平均分子量 (M w) と重量平均分子量 / 数平均分子量比 (M w / M n) は, 未処理 P B A 粘着剤が 1.4×10^5 と 4.3, プラズマ処理 P B A 粘着剤が $1.4 \sim 1.5 \times 10^5$ と 4.0 ~ 4.6 となった.

P I B 粘着剤は酸素プラズマ処理により, G P C 曲線の主ピークに加え, 少量の低分子量成分ピークが増加した (Figure 5.19). 未処理 P I B 粘着剤の重量平均分子量 (M w) は 6.9×10^5 に対し, プラズマ処理 P I B 粘着剤の主ピークの重量平均分子量は (M w) $5.4 \sim 6.3 \times 10^5$ に対し, 新しく生成した成分の重量平均分子量 (M w) は $4.3 \sim 8.1 \times 10^3$ であった. この 2 つのピークのピーク面積比はプラズマ処理位置により少し異なり, 99:1 ~ 97:3 であった. 酸素プラズマ処理により, P I B 粘着剤では 1 ~ 3 % の低分子量成分が生成した. しかし, 粘着剤全体の分子量分布への影響はあまり大きくないと言える. 従って, P B A, P I B 粘着テープのバルク特性に, 大きな変化はなかったと判断できる.

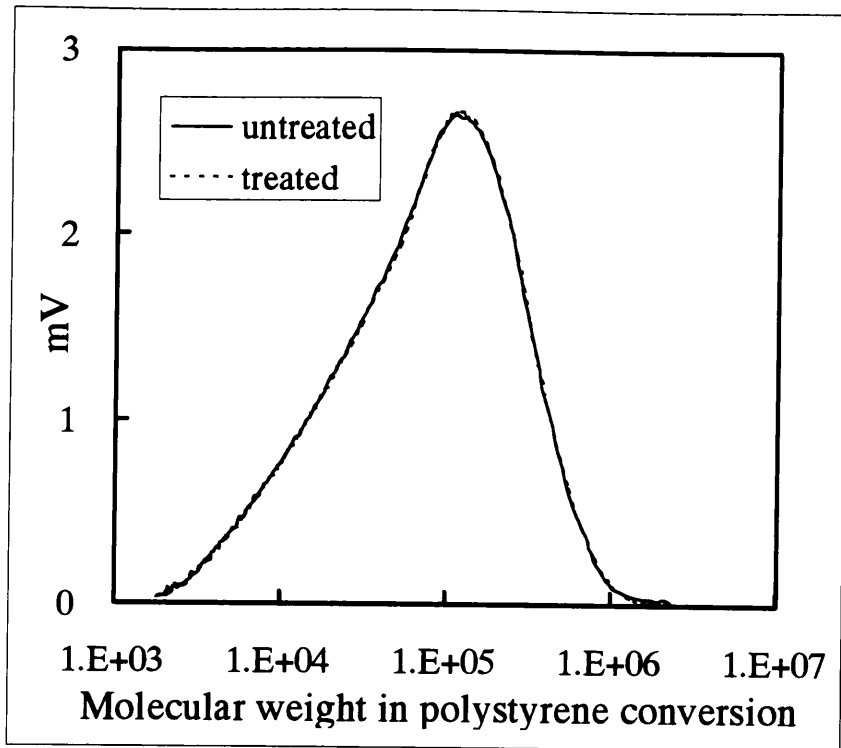


Figure 5.18 GPC curves of oxygen plasma-treated PBA pressure-sensitive adhesive at rf power of 100 W for 120 s.

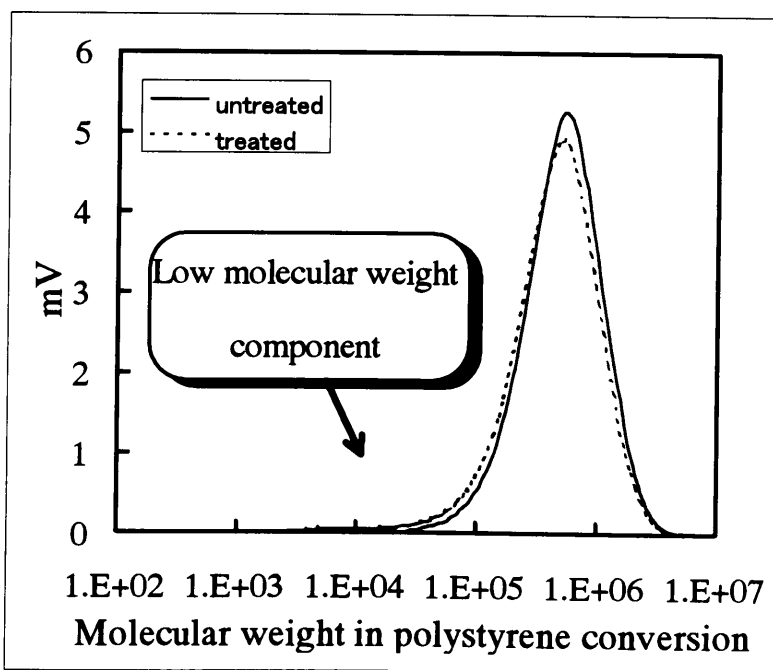


Figure 5.19 GPC curves of oxygen plasma-treated PIB pressure-sensitive adhesive at rf power of 100 W for 120 s.

5.3.4 酸素プラズマ処理における粘着力向上要因

Figure 5.3 と Figure 5.4 に示すように、酸素プラズマ処理により P I B, P B A 粘着テープの粘着力は向上した。(5-1)式に示したように、粘着力は「表面科学が関係する界面接着力」と「レオロジーが関係するバルクの粘弾性因子項」の積で示すことができると考えている。粘着剤表面の改質層の厚さが(10 ~ 300 nm)と限られた領域であったこと、そして改質層には酸素官能基が導入されたことから、酸素プラズマ処理による P I B, P B A 粘着テープの粘着力向上は、粘弾性因子効果より界面接着力効果によると判断することが出来る。

酸素プラズマ処理により粘着剤表面層に導入された酸素官能基(カルボニル基)による粘着力向上効果について検証を行った。粘着剤表面層に導入されたカルボニル基量に対する粘着力の相関をプロットし、50 W で 120 秒間、酸素プラズマ処理した P I B 粘着テープの例を Figure 5.20 に、100 W で 30, 60, 90 秒間、酸素プラズマ処理した P B A 粘着テープの例を Figure 5.21 に示した。なお、カルボニル基量は F T I R - A T R スペクトルの吸光度より計算した。Figure 5.20 と Figure 5.21 に示したように、P I B, P B A 粘着テープともに粘着力とカルボニル基量は正の相関を示した。

Figure 5.20 と Figure 5.21 の結果は、ステンレス被着体に対する粘着力向上を目指す場合、カルボニル基が大きな要素となる可能性を示している。粘着剤表面のカルボニル基量を自由に変化させることができれば、粘着力コントロールが可能になると考えられる。また、粘着剤表面のカルボニル基とステンレス表面は貼り合わせ界面において、なんらかの分子間相互作用(たとえば酸・塩基相互作用^{9) -17)})を発現していると推測できる。

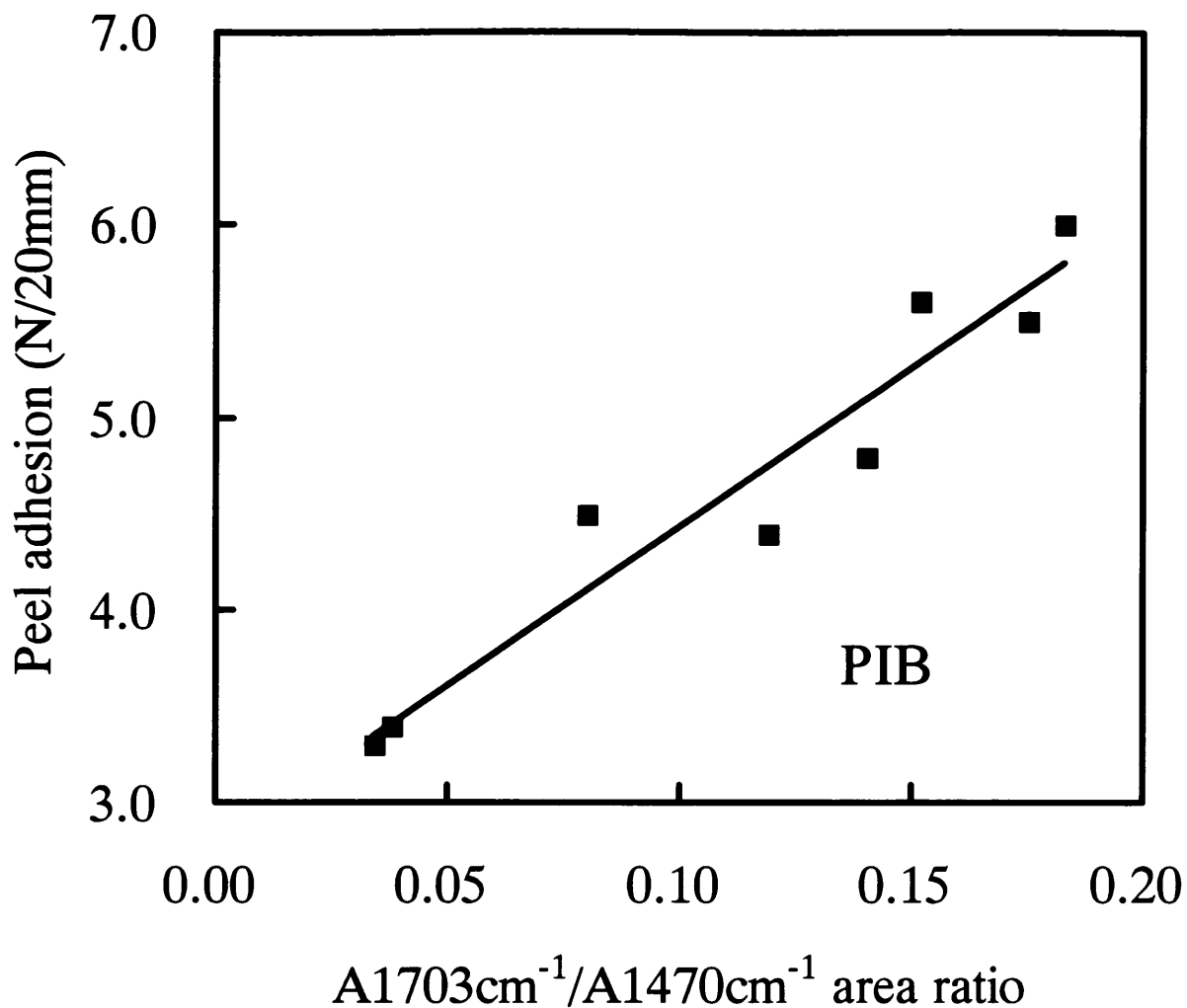


Figure 5.20 Relationship between the peel adhesion and absorbance area ratio ($A_{1703\text{cm}^{-1}}/A_{1470\text{cm}^{-1}}$) of the carbonyl groups on PIB surfaces treated with oxygen plasma at rf power of 50 W for 120 s.

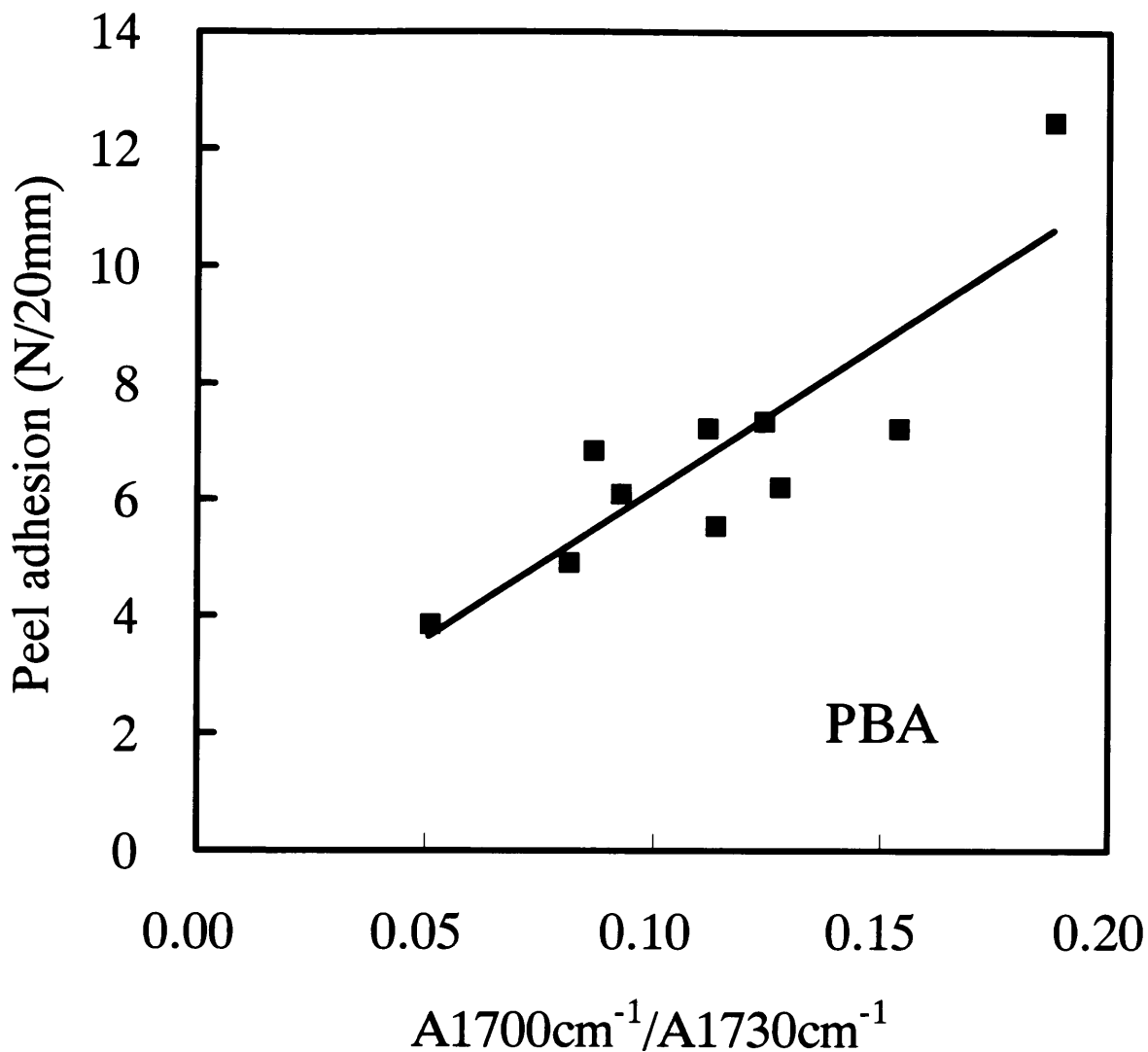


Figure 5.21 Relationship between the peel adhesion and absorbance ratio ($A_{1700\text{cm}^{-1}}/A_{1730\text{cm}^{-1}}$) of the carbonyl groups on PBA surfaces treated with oxygen plasma at rf power of 100 W for 30 to 90 s.

5.4 まとめ

PIB, PBA粘着テープの表面改質効果と粘着挙動への影響を研究した。粘着テープの粘着剤面を、酸素プラズマ処理にて表面改質した。粘着挙動として、PIB, PBA粘着テープの対ステンレス板 180度ピール粘着力を測定した。酸

素プラズマ処理にて粘着剤表面層へ導入された官能基の分析を行い，さらに改質層の厚さを測定した．そして，ステンレス被着体に対する官能基の効果について議論を行った．酸素プラズマ処理による表面改質効果は以下のようにまとめることができる．

- (1) ステンレス被着体に対する P I B，P B A 粘着テープの 180 度ピール粘着力は，酸素プラズマ処理により向上した．P I B 粘着テープの粘着力はプラズマ処理時間の増加に伴い向上し，90 秒以上ではほぼ一定となった．P B A 粘着テープの粘着力はプラズマ処理時間の増加とともに増加し，更に処理時間が長くなると粘着力は減少に転じた．また，試料のプラズマ処理位置も粘着力に影響を及ぼした．
- (2) 酸素プラズマ処理により，表面改質層が粘着剤表面に形成された．そして，改質層には酸素プラズマ処理により，数種類のカルボニル基のような酸素官能基が導入された．P B A，P I B 粘着テープの場合，酸素プラズマ処理で改質される部分は，粘着剤最表面層の非常に薄い表面層（10 ～ 300 nm）に限定された．
- (3) P B A 粘着剤の分子量分布（G P C 曲線）は酸素プラズマ処理により，ほとんど変わらなかった．しかし，P I B 粘着剤では酸素プラズマ処理により，低分子量分解物が 1 ～ 3 % ほど生成した．これが酸素プラズマ処理における P B A，P I B 粘着剤の相違点であった．
- (4) 導入カルボニル基量と 180 度ピール粘着力の間には正の相関が認められた．これより，ステンレス被着体に対する粘着力向上に，カルボニル基が大きな要素となる可能性が示された．粘着剤表面のカルボニル基量を自由に変化させることができれば，粘着力コントロールが可能になると考えられる．また，粘着剤表面のカルボニル基とステンレス表面は貼り合わせ界面において，なんらかの分子間相互作用（たとえば酸・塩基相互作用^{9) -17)}）を発現していると推測できた．

5.5 参考文献

- 1) D. H. Kaelble, *J. Adhesion*, 1, 102 (1969)
- 2) D. W. Aubrey and M. Sherriff, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 18, 2507 (1980)
- 3) D. W. Aubrey, and S. Ginosatis, *J. Adhesion*, 12, 189 (1981)
- 4) A. Carre, and J. Schultz, *J. Adhesion*, 17, 135 (1984)
- 5) A. Carre, and J. Schultz, *J. Adhesion*, 18, 171 (1985)
- 6) Y. Urahama, *J. Adhesion Soc. Jpn.*, 24, 44 (1988)
- 7) K. W. Allen, *Sechaku Kenkyu Happyokai Kouen Yoshishu*, 27, 38 (1989)
- 8) I. Benedek, "Development and Manufacture of Pressure-Sensitive Products", Marcel Dekker, New York, NY., 1999, pp73-116
- 9) T. Sugama, L. E. Kukacka, C. R. Clayton, and H. C. Hua, *J. Adhesion Sci. Tech.*, 1, 265 (1987)
- 10) L. P. Buchwalter, *J. Adhesion Sci. Tech.*, 1, 341 (1987)
- 11) C. J. van Oss, R. J. Good, and M. K. Chaudhury, *Langmuir*, 4, 884 (1988)
- 12) T. S. Oh, L. P. Buchwalter, and J. Kim, *J. Adhesion Sci. Technol.*, 4, 303 (1990)
- 13) F. M. Fowkes, *J. Adhesion Sci. Technol.*, 4, 669 (1990)
- 14) L. P. Buchwalter, *J. Adhesion Sci. Technol.*, 4, 697 (1990)
- 15) R. J. Good, *J. Adhesion Sci. Technol.*, 6, 1269 (1992)
- 16) J. F. Watts, *Int. J. Adhesion and Adhesives*, 13, 85 (1993)
- 17) D. W. Dwight, *ANTEC '95*, 53RD, 2744 (1995)
- 18) 長田義仁, "低温プラズマ材料化学", 産業図書,(1994)
- 19) 稲垣訓宏, 日本ゴム協会誌, 67, 469(1994)
- 20) N. Inagaki, "Plasma Surface Modification and Plasma Polymerization", Technomic, Lancaster, PA. (1996)
- 21) 内藤壽夫, 加藤信子, 日本ゴム協会誌, 70, 325(1997)

- 22) 稲垣訓宏, 日本接着学会誌, 34, 73(1998)
- 23) Y. Yamada, T. Yamada, S. Tasaka, and N. Inagaki, *Macromolecules*, 29, 4331 (1996)
- 24) Y. Nakayama, T. Takahagi, F. Soeda, K. Hatada, S. Nagaoka, J. Suzuki, and A. Ishitani, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 26, 559 (1988)
- 25) Y. Nakayama, F. Soeda, A. Ishitani, and T. Ikegami, *ANTEC 90*, 1028 (1990)
- 26) Y. Nakayama, K. Takahashi, and T. Sasamoto, *Surf. Interfaces. Anal.*, 24, 711 (1996)
- 27) 錦田晃一, 岩本令吉, “赤外法による材料分析”, 講談社, p.92~134(1986)
- 28) J. Harrick, “Internal reflection spectroscopy”, Harrik Scientific, New York, p30 (1987)
- 29) N. B. Colthup, L. H. Daly, and S. E. Wiberley, “Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy”, Academic Press, London, p247-337 (1990)
- 30) 河辺雅義, 日本接着学会誌, 29, 291 (1993)

第6章 粘着力と表面力

6.1 はじめに

第1章では粘着テープの粘着力に対する考え方を中心に本研究の目的を述べた。第2章および第3章では高分子被着体および無機材料被着体との貼り合わせ界面における粘着剤の表面挙動を検討した。そして、第4章および第5章にて「バルクの粘弾性因子項」を変えずに「界面接着力」のみを変化させた粘着テープの作成を目指し、粘着剤表面のプラズマ処理を試みた。

本章では、プラズマ処理後の粘着剤最表面層の粘着挙動（ナノレオロジー）を明らかにすべく、原子間力顕微鏡（AFM）にて解析を試みた。具体的には、AFM位相イメージング法¹⁾²⁾にて粘着剤最表面形態観察を試みるとともに、AFMフォースカーブ法³⁾⁻¹³⁾にて表面硬さと表面力の計測を行い、両者の関係を調べ、さらに、バルク特性である粘着力と表面力の相関検証を試みた。なお、AFMにて粘着剤表面形態を観察した報告事例および、粘着剤の表面硬さ、表面力についての報告事例は見当たらない。

プラズマ処理にて粘着剤表面層を改質すると粘着特性が大きく変化した。この粘着特性の変化は第4章、第5章にて「粘着剤表面の架橋」、「粘着剤分解反応による低分子量成分の生成」そして「粘着剤表面への酸素官能基の導入」などによるものであることを明らかにした。そして、弱い酸素プラズマ処理では導入カルボニル基量とピール粘着力の間に正の相関が確認でき、界面因子が寄与する界面接着力が粘着力に比例するという考え方を支持する結果を得た。

しかし、プラズマ処理条件が強くなるとラジカルと同時に発生するイオンなどの作用による粘着剤表面に対するエッチング効果が大きくなり、結果として粘着剤層の厚さが減少してしまうことも認められた。従って、例え弱い処理条件といえども、「粘着力と導入カルボニル基量の間に関係が認められた試料では粘着テ

テープ全体のバルクの粘弾性因子項は 100%変化していない」と断言できるだけのデータとは言い難いのも事実である。

ここで、見方を変え、プラズマ処理にて「粘着テープ全体のバルクの粘弾性因子項：F(R)」が変化していないのであれば、(1-10)式に示した「F(R)」は一定値と考えることができ、次式のように変形できる。

$$\text{粘着力}(P) \propto P_0 \cdot D \quad (6-1)$$

ここで、 P_0 ：粘着剤と被着体の界面因子が寄与する界面接着力、 D ：ある定数

A FMを用いたフォースカーブ法³⁾⁻¹³⁾から求めることのできる表面力(P_s)はピール試験にて測定しているバルクの粘着力(P)と異なり、ミクロな粘着力でありバルクの粘弾性の影響が少ない物性値であると考えることができる。その場合、(6-2)式のようにA FMの表面力(P_s)は界面因子が寄与する界面接着力(P_0)に比例し、結果として(6-3)式のように粘着力(P)に比例すると期待できる。

$$P_0 \propto P_s \cdot D' \quad (6-2)$$

$$P \propto P_s \cdot D'' \quad (6-3)$$

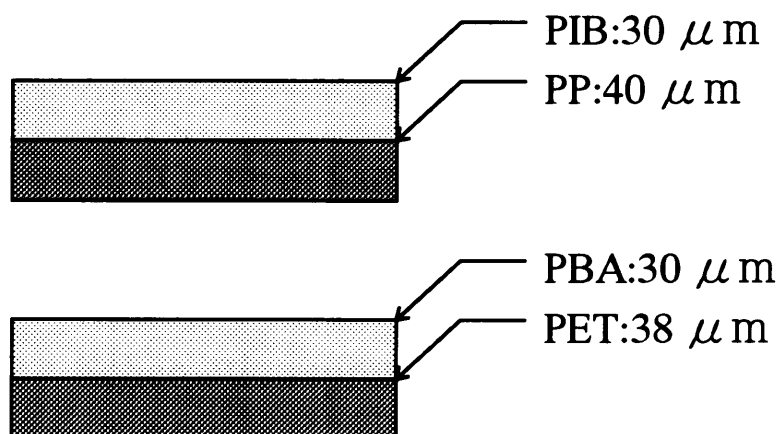
ここで、 P ：粘着力、 P_0 ：粘着剤と被着体の界面因子が寄与する界面接着力、 P_s ：A FM表面力、 D' ：ある定数、 D'' ：ある定数

そこで、A FMを用い、プラズマ処理後の粘着剤最表面層の粘着挙動（ナノレオロジー）を明らかにすべく、フォースカーブ法³⁾⁻¹³⁾にてプラズマ処理粘着剤表面の表面力測定を試み、ピール粘着力との比較検討を行った。

6.2 実験方法

6.2.1 試料

実験には第4章および第5章と同じ試料を使用した。用いたPBA粘着テープ試料とPIB粘着テープ試料の構成を改めてFigure 6.1に示した。



Rubber-based model PSA tape : PIB/PP

Acrylate-based model PSA tape : PBA/PET

Figure 6.1 Structure of pressure-sensitive adhesive tape samples.

6.2.2 プラズマ処理

粘着剤表面は第4章，第5章と同様にプラズマ処理した。用いたリモートプラズマ処理装置をFigure 6.2に示した。

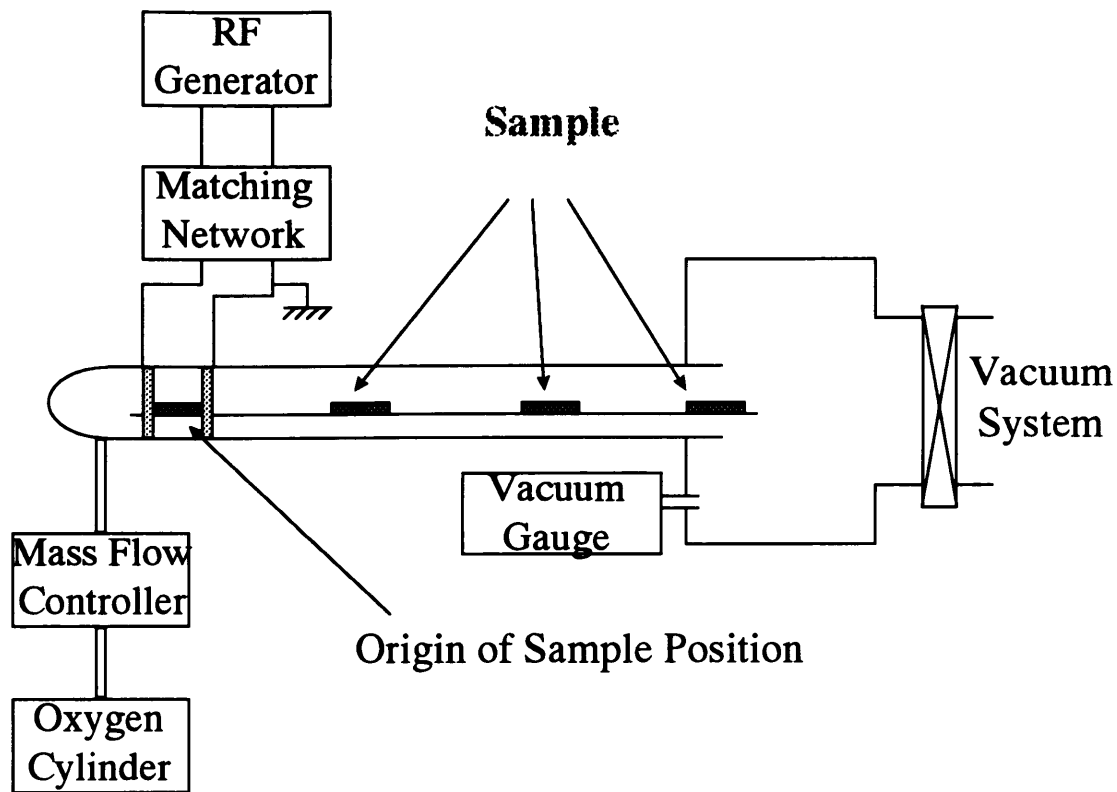


Figure 6.2 Schematic representation of plasma reactor.

粘着テープ試料(幅 : 20 mm, 長さ : 50 mm)は, プラズマ電極の中心から 0 ~ 800 mm の一定の距離に置き, 窒素および酸素ガスにてプラズマ処理した.

プラズマ処理後の粘着テープ試料のイメージを Figure 6.3 に示した.

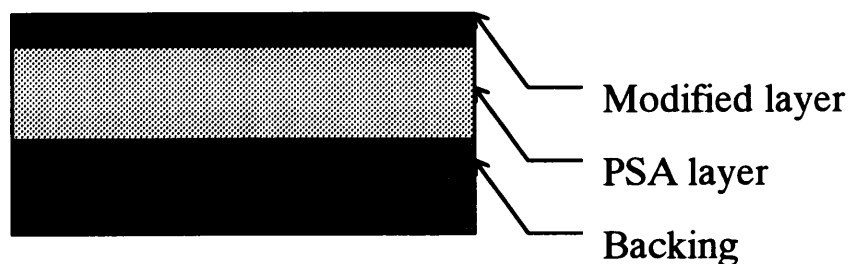


Figure 6.3 Schematic illustration of pressure-sensitive adhesive tape treated by plasma.

6.2.3 バルク粘着力測定

バルク粘着力は、第4章および第5章にて測定した貼り合わせ48時間後のピール粘着力の値を使用した。従って、バルク粘着力の被着体はSUS430BAステンレス板である。バルク粘着力の値はN/20mmの単位で示した。

6.2.4 原子間力顕微鏡による表面観察と表面力評価

原子間力顕微鏡(AFM)はデジタル・インスツルメンツ(DI)社製、Nanoscope III a型を用いた。AFMによる表面形状観察は、短冊型Siカンチレバー(DI社製、型番：TESP、長さ：125 μ m、共振周波数：297-345 KHz、曲率半径：5-10 nm、先端形状：四角錐)を用い、測定条件 scan rate 1 Hzにて、タッピングモードの位相イメージング法¹⁾²⁾(Figure 6.4)で行った。表面硬さと表面力の評価は、ばね定数0.6 N/mのSi₃N₄(Oxide Sharpened)V字型カンチレバー(DI社製、型番：DNP-S、長さ：120 μ m、共振周波数：5-50 KHz、曲率半径：5-40 nm、先端形状：四角錐)を用い、コンタクトモードのフォースカーブ³⁾⁻¹³⁾(Figure 6.5)から評価した。フォースカーブ測定はコンタクトモードにて試料表面形状を観察後、代表的ポイントを選び、同一ポイントにてZ scan rate 1 Hzで5回測定を行い、その平均値を一つのフォースカーブとして測定し、表面硬さと表面力を計測した。同様に同一試料について計5個所のポイントについてフォースカーブ測定を行い、表面硬さと表面力を計測した。表面硬さと表面力ともに、得られた5個所の平均値を求め、その試料の値とした。

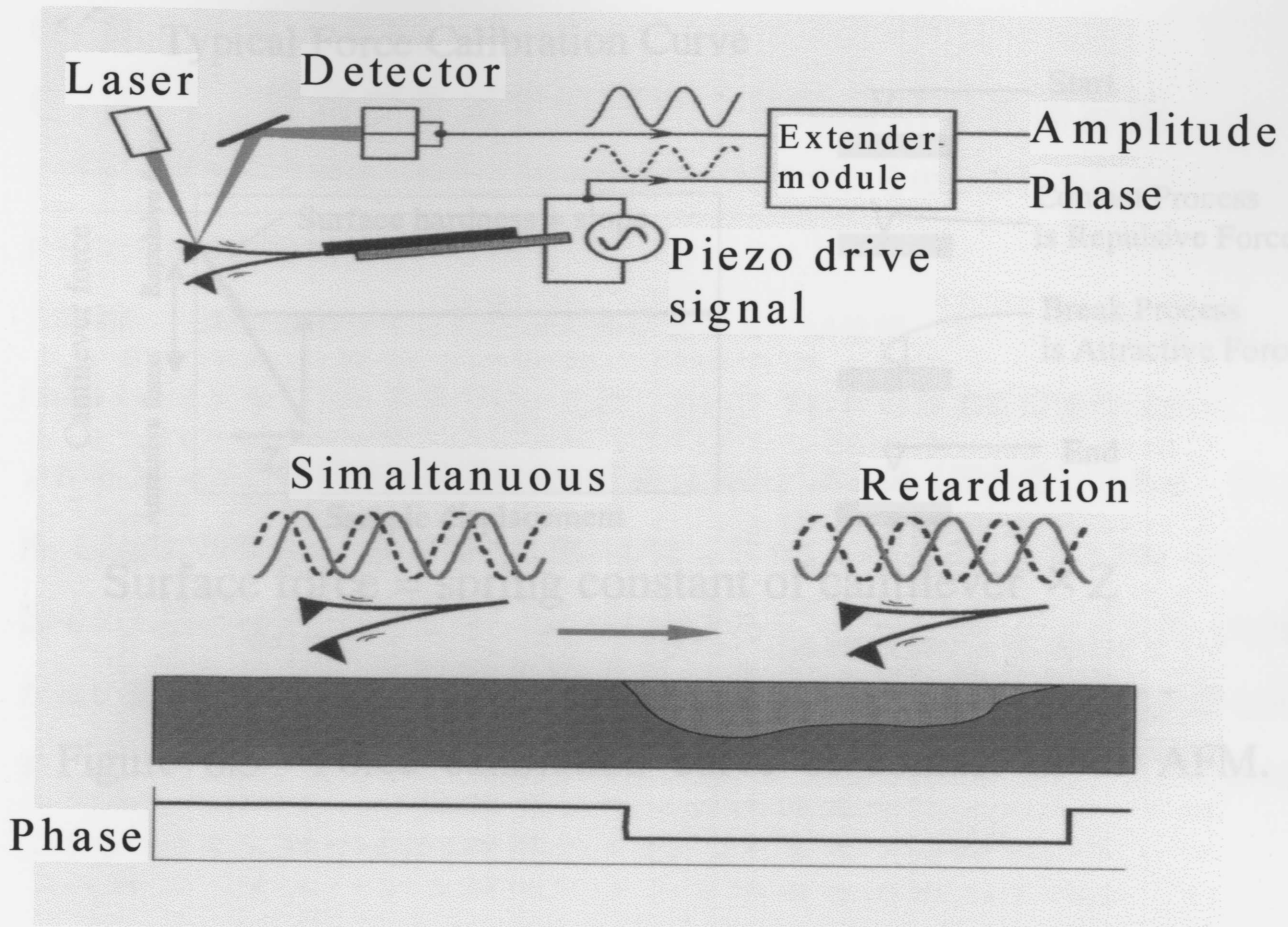
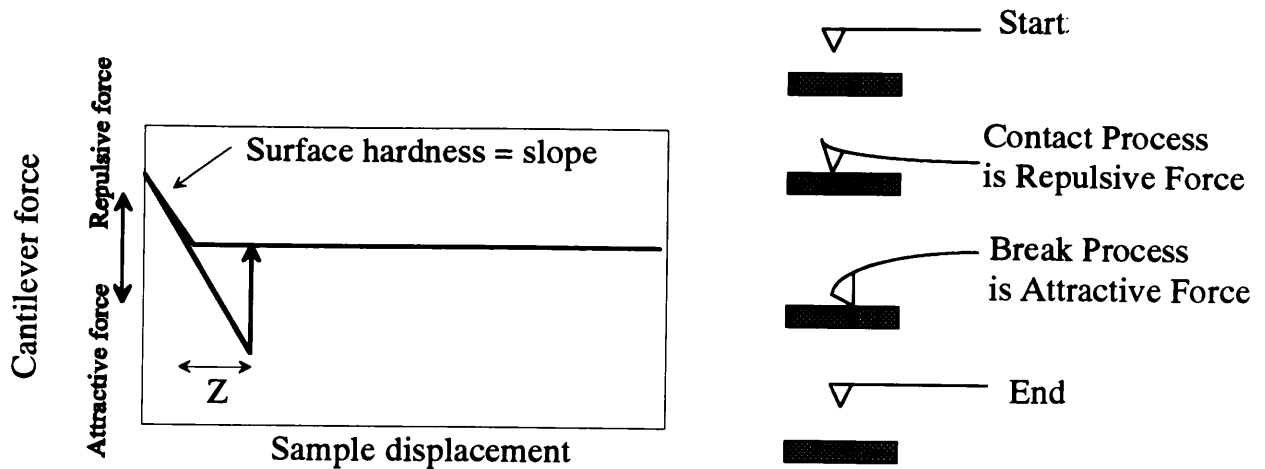


Figure 6.4 Concept of phase imaging method by AFM.

Difference in surface properties reflects phase difference in a tapping mode of cantilever ¹⁾.

位相イメージング法 ¹⁾²⁾とは、Figure 6.4に示すようにタッピングモードで観察を行う時、試料の表面物性の違いにより起きるカンチレバー振動の位相のずれをマッピングする観察技術である。従って、この位相イメージング法では、試料の組成、凝着力、摩擦力、粘弾性などによる表面物性の違いを検出することができ、コンタミネーションの確認、複合材料の相分離マッピングすることができる。

Typical Force Calibration Curve



$$\text{Surface force} = \text{spring constant of cantilever} \times Z$$

Figure 6.5 Force calibration curve of contact mode AFM.

フォースカーブ法³⁾⁻¹³⁾とは, Figure 6.5 に示すようにカンチレバーを試料表面に接近させて行くと, カンチレバーの先端が試料に接触する. 更にカンチレバーを試料に下げていくと, 相互作用が斥力となりカンチレバーは上向きに反る. 通常の表面形状観察ではこの斥力領域で行う. 次にカンチレバーを上げていくと相互作用は引力に変わり, カンチレバーの先端は試料表面に付着したまま下向きに反る. 更にカンチレバーを上げていくと, 試料表面とカンチレバーの間の相互作用よりカンチレバーのばねの力が大きくなり, 試料表面から離れ, 初期位置に戻る. この工程を動作図として測定する方法がフォースカーブ法である. カンチレバーの接近工程でカンチレバーが上向きに反る傾きは試料表面の硬さを反映し, カンチレバーの離脱工程で下向きに反り離れるまでの相互作用力が試料の表面力を反映することになる.

6.3 結果と考察

6.3.1 窒素プラズマ処理PIB粘着剤の表面形態

フォースカーブ測定の前に、均一な改質ができているのか確認を行うためにAFMにて表面形態観察を行った。

最初に、未処理のPIB粘着剤表面形態のAFM位相イメージング観察画像をFigure 6.7に示した。本章では、比較し易いように表面形態観察画像は全て、 $50\ \mu\text{m} \times 50\ \mu\text{m}$ の観察結果を示した。左側の画像が高さ像（凹凸像）であり、高い所（凸部）が明るく、低い所（凹部）が暗くなっている（Zレンジ：300 nm）。図中の右側の画像が同時に得られた位相像であり、位相の遅れの大きな所（粘性が高い部分）が暗く表現される。ただし、位相像には試料表面の凹凸の影響も同時に現れるため、全ての暗い部分が位相の遅れた粘度の高い部分と一義的に結論づけるべきではない。

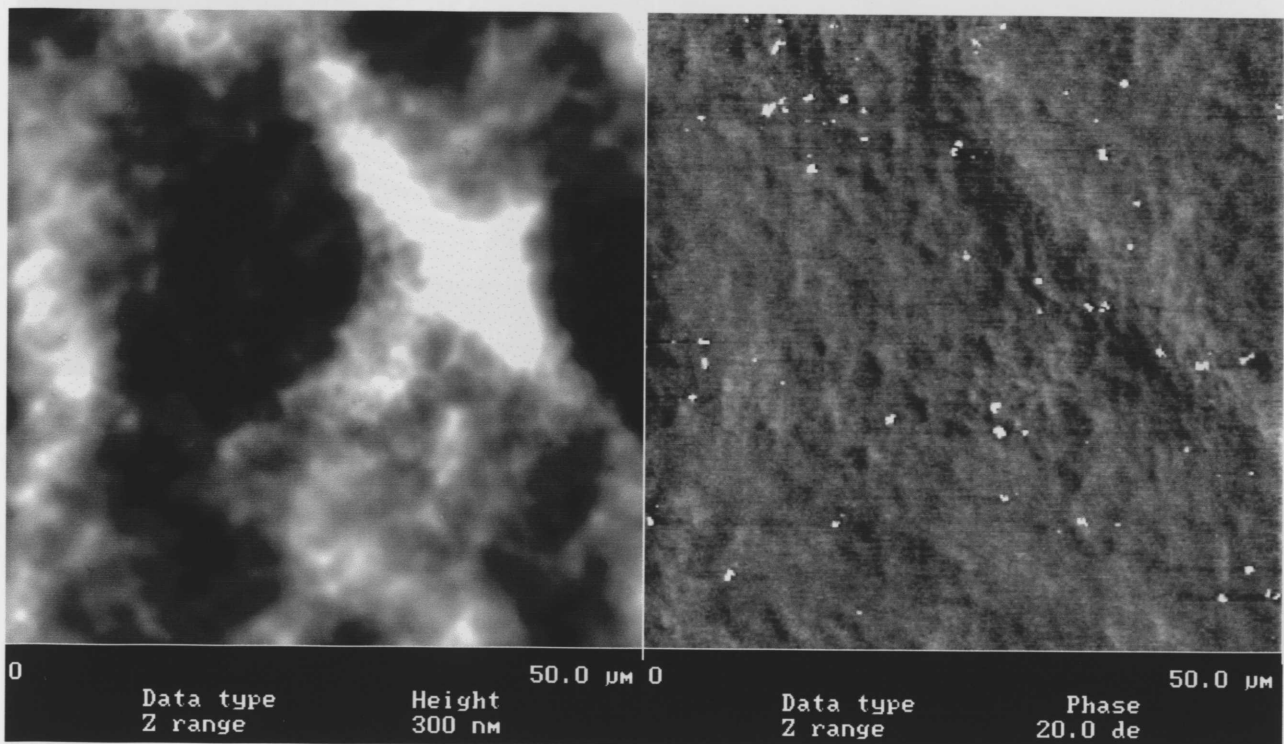


Figure 6.7 AFM images of untreated PIB. Left picture is height image (z range:300nm). Right picture is phase image.

View area is $50\ \mu\text{m}$ square.

Figure 6.7 の位相像には多数の小さな白い粒子状物質と狭い領域での濃淡の繰り返し模様が観察されている。狭い領域での濃淡の繰り返し模様は、高さ像の凹凸パターンと一致しているので粘弾性など物性の違いによるものではないと判断できる。小さな白い粒子状物質に見える成分は、粘着テープ試料を作成した時に使用した剥離紙表面のシリコンがPIB粘着剤面に転写したものと推定される。そこで、後で述べる表面硬さと表面力を評価するフォースカーブ測定では、白い粒子状物質の存在しない部分について測定した。

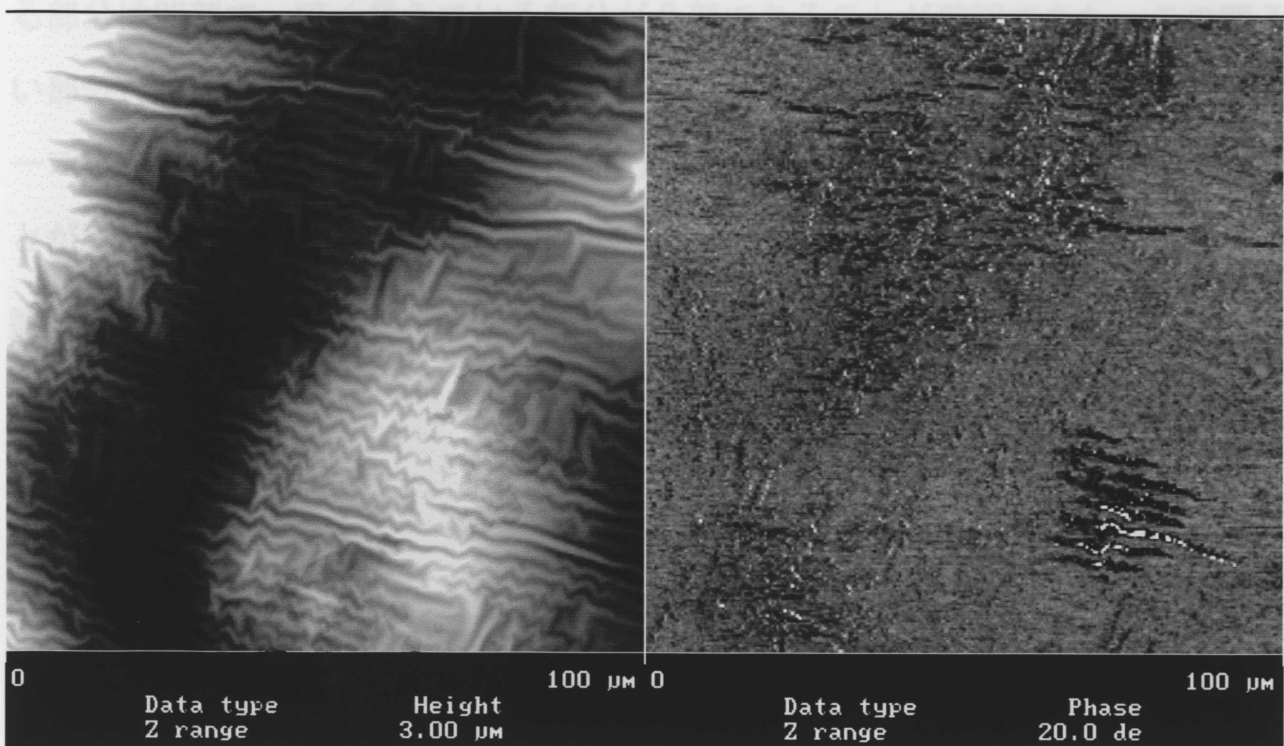


Figure 6.8 AFM images of nitrogen plasma-treated PIB (100W × 120s, 0mm position). Left picture is height image (z range : 3000 nm). Right picture is phase image. View area is 100 μ m square.

Figure 6.9 AFM images of nitrogen plasma-treated PIB (100W × 120s, 800mm position). Left picture is height image

窒素プラズマ処理（試料位置：0 mm，プラズマ出力 100 Wにて 120 秒間処理）したPIB粘着剤表面形態のAFM位相イメージング観察画像を Figure 6.8 に

示した. 高さ像ではZレンジを 300 nmから 3000 nmに上げなければ表示できないほど, 粘着剤表面の凹凸が激しくなり, 細かな多数のしわ状模様となっていた. この模様は拡大倍率を下げ, 広範囲の観察を行うことにより, 不均一な放射状模様となっていることが確認できた.

同一処理条件で, 試料位置のみ異なる試料 (試料位置: 800 mm) の表面形態を Figure 6.9 に示した. 高さ像は, ほとんどコントラストが得られないほど均一となっていたが, 位相像ではひび割れのような観察結果が得られた. 高さ像のZレンジを変え, 位相像との比較を行ったところ, 右側の位相像で明るく見えている部分は凹部で, 暗く見えている部分が凸部であることが確認できた. この明るい部分と暗い部分の段差はおよそ 2~3 nmであった. そして, 後で述べるフォーカスカーブ測定により, 暗い部分は明るい部分に比べ表面力が高い部分であることが確認できた.

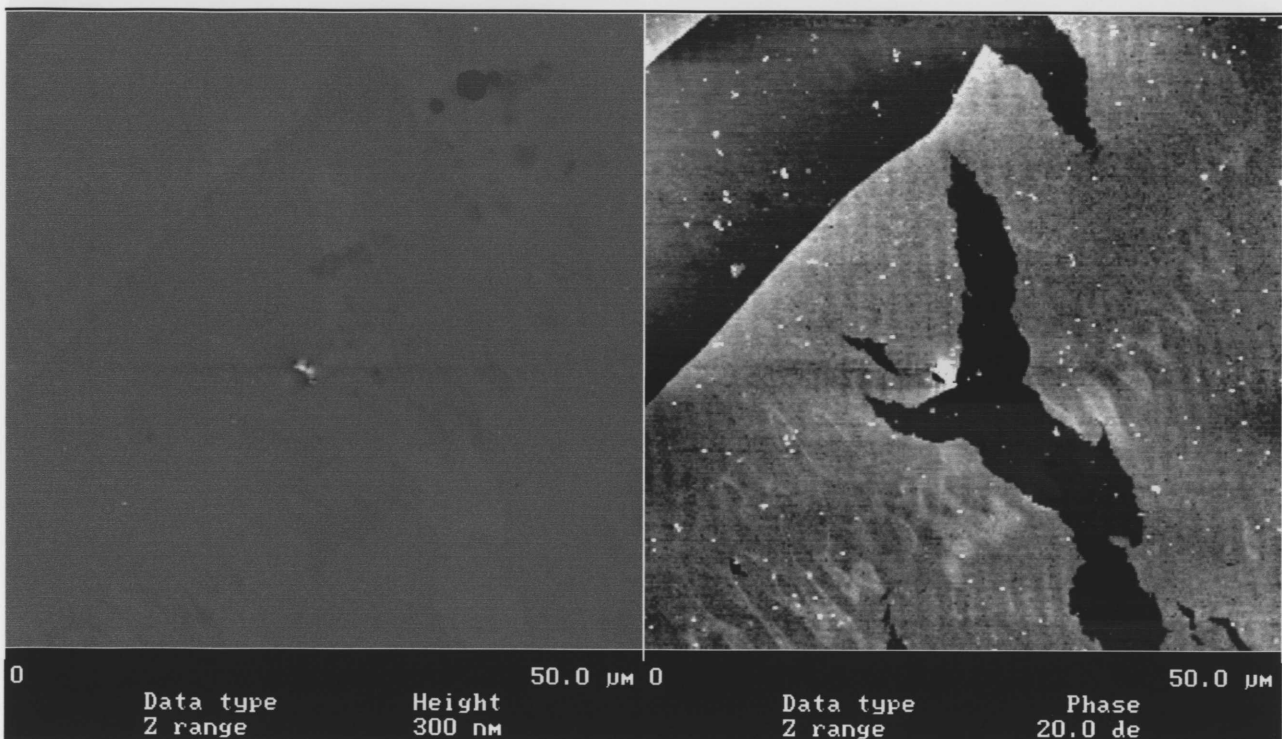


Figure 6.9 AFM images of nitrogen plasma-treated PIB (100W × 120s, 800mm position). Left picture is height image (z range:300 nm). Right picture is phase image. View area is 50 μ m square.

6.3.2 酸素プラズマ処理PIB粘着剤の表面形態

酸素プラズマ処理（試料位置：300 mmおよび600 mm，プラズマ出力100 Wにて120秒間処理）したPIB粘着剤表面形態のAFM位相イメージング観察画像を，Figure 6.10, 6.11に示した。高さ像のZレンジはともに200 nmである。高さ像では処理前（Figure 6.7）に比べ，表面エッチングまたは表面の熱熔融によると推定される緩やかな凹凸表面への変化が認められた。位相像では明らかな不均一構造が観察された。位相像で明るく見えている部分は凹部で，暗く見えている部分が凸部である。この明るい部分と暗い部分の段差は，試料位置300 mmで処理したFigure 6.10では100 nmで，試料位置600 mmで処理したFigure 6.11では40 nmと小さくなっていた。

Figure 6.11 AFM images of oxygen plasma-treated PIB (100W × 120s, 600mm position). Left picture is height image

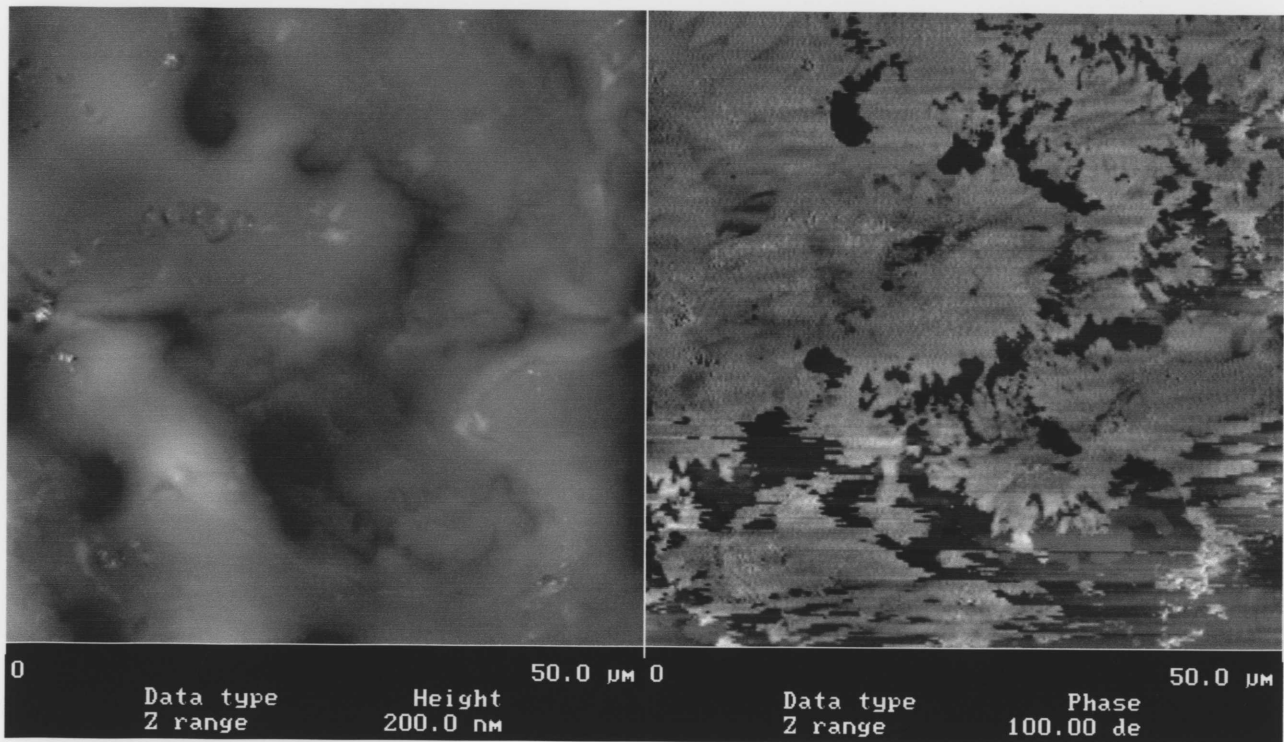


Figure 6.10 AFM images of oxygen plasma-treated PIB (100W × 120s, 300mm position). Left picture is height image (z range:200 nm). Right picture is phase image. View area is 50 μ m square.

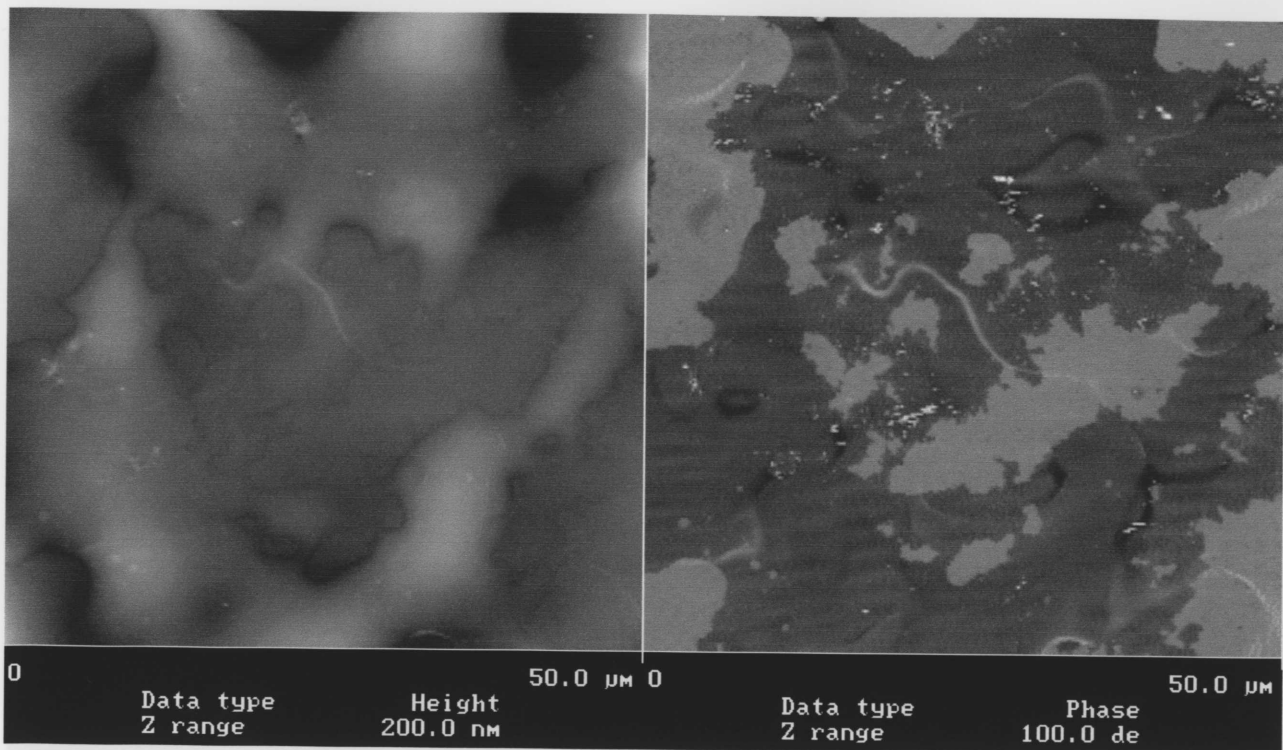


Figure 6.11 AFM images of oxygen plasma-treated PIB (100W × 120s, 600mm position). Left picture is height image (z range:200 nm). Right picture is phase image.

View area is 50 μ m square.

Figure 6.12, 6.13 の高さ像に示したように、出力 100 Wにて 120 秒間、酸素プラズマ処理した P I B 粘着テープ表面はかなりの形状変化を示していた。そこで、プラズマ処理条件を少しマイルドに変え (75 W × 30 s), 粘着剤表面の観察を行った。(30s, 300mm position). Left picture is height image

酸素プラズマ処理 (試料位置 : 300 mm および 800 mm, プラズマ出力 75 W にて 30 秒間処理) した P I B 粘着剤表面形態の A F M 位相イメージング観察画像を、Figure 6.12 と Figure 6.13 に示した。高さ像の Z レンジはともに 100 nm である。粘着剤表面は処理前 (Figure 6.7) に比べ、Figure 6.9 のようなフラット形状に変化した。位相像ではやはり Figure 6.9 のようなひび割れ状構造が観察され、試料位置が処理電極から離れるほど細かなひび割れ構造に変化した。位相像で明るく見えている部分は凹部で、暗く見えている部分が凸部である。この明る

い部分と暗い部分の段差は非常に小さく、試料位置 300 mmで処理した Figure 6.12 で 1~3 nm, 試料位置 600 mmで処理した Figure 6.13 で 1~2 nmであった。 Figure 6.10~ Figure 6.13 より, PIB粘着テープの酸素プラズマ処理の場合, 出力 100 W×120 秒間のプラズマ処理は「ハードな処理」, そして出力 75 W×30 秒間のプラズマ処理は「ソフトな処理」と言えることが確認できた。

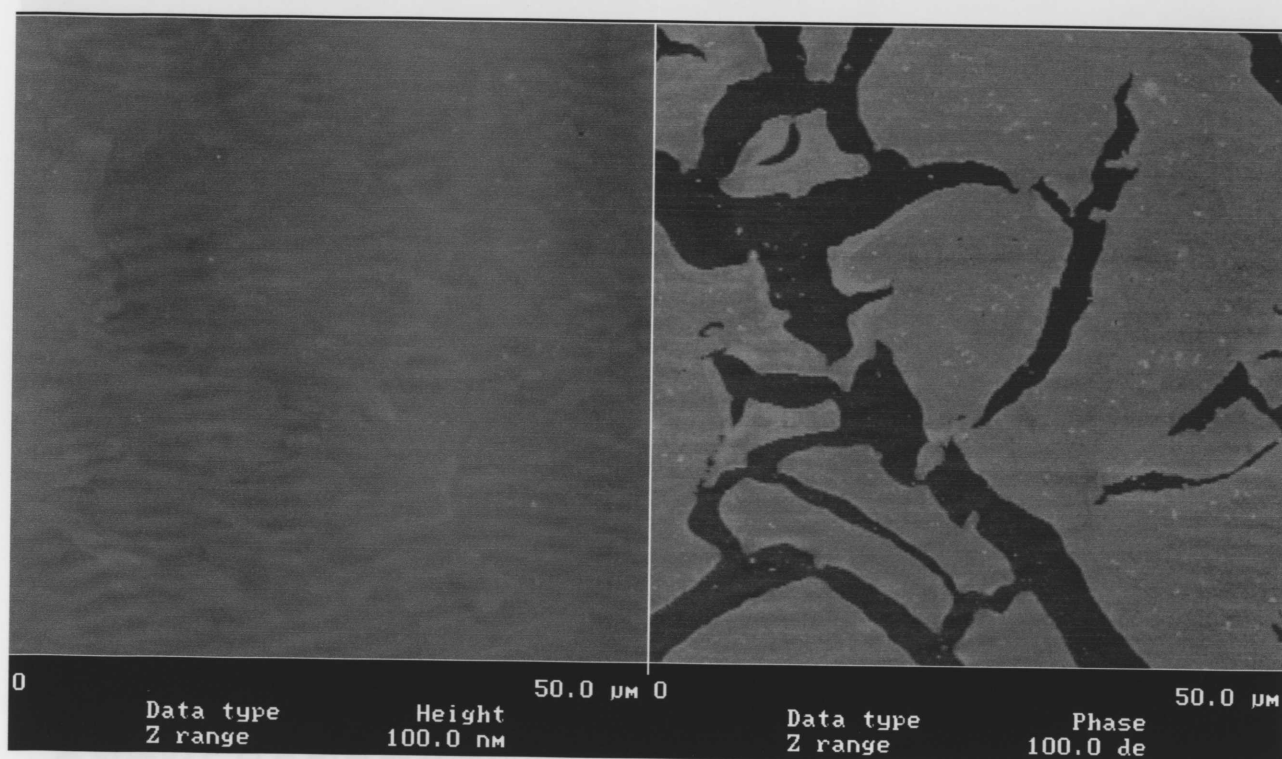


Figure 6.12 AFM images of oxygen plasma-treated PIB (75W × 30s, 300mm position). Left picture is height image (z range:100 nm). Right picture is phase image. View area is 50 μ m square.

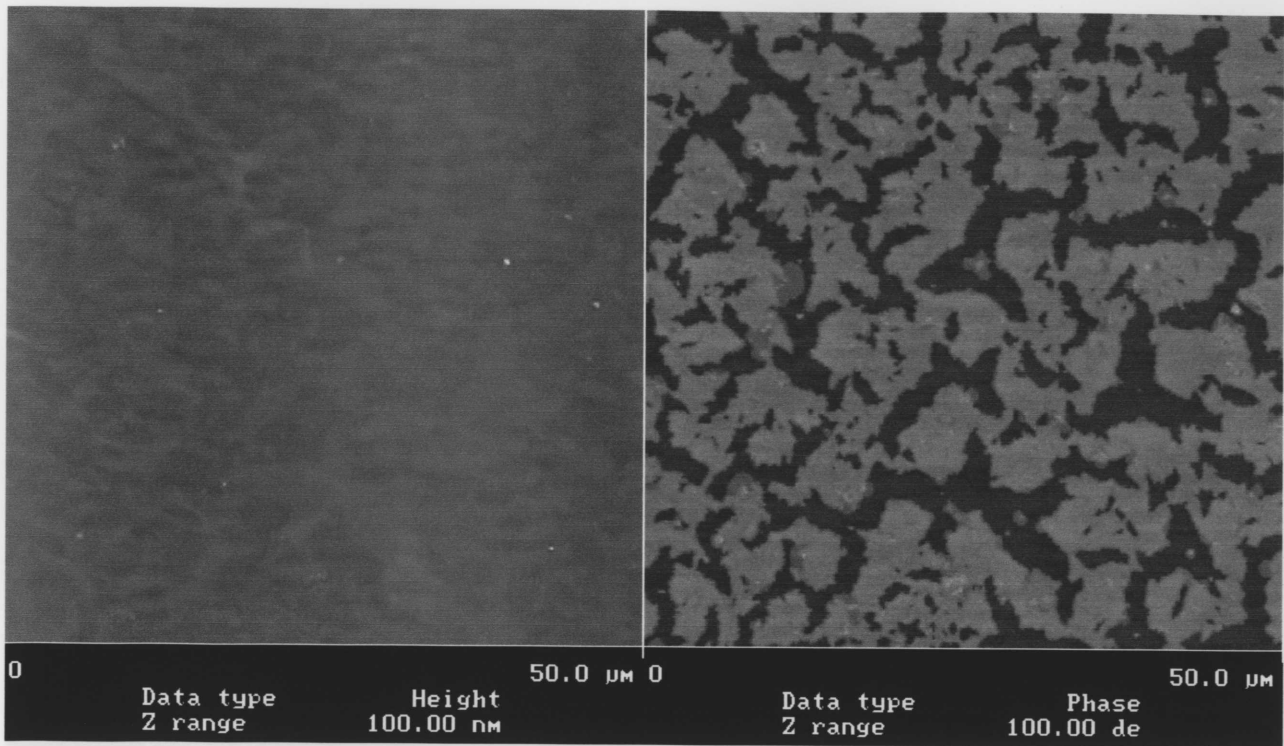


Figure 6.13 AFM images of oxygen plasma-treated PIB (75W × 30s, 800mm position). Left picture is height image (z range:100 nm). Right picture is phase image.

View area is 50 μ m square.

6.3.3 窒素プラズマ処理PBA粘着剤の表面形態

未処理のPBA粘着剤表面形態のAFM位相イメージング観察画像を Figure 6.14 に示した。高さ像のZレンジは500 nmである。位相像では不定形の板片状模様が僅かに観察される。この板片状模様は高さ像の凹凸パターンと必ずしも一致していないことより、未処理のPIB粘着剤表面同様に剥離紙からごく微量転写したシリコンと推定される。

されたいことより、PBA粘着剤の窒素プラズマ処理では均質な表面改質ができていると判断できる。

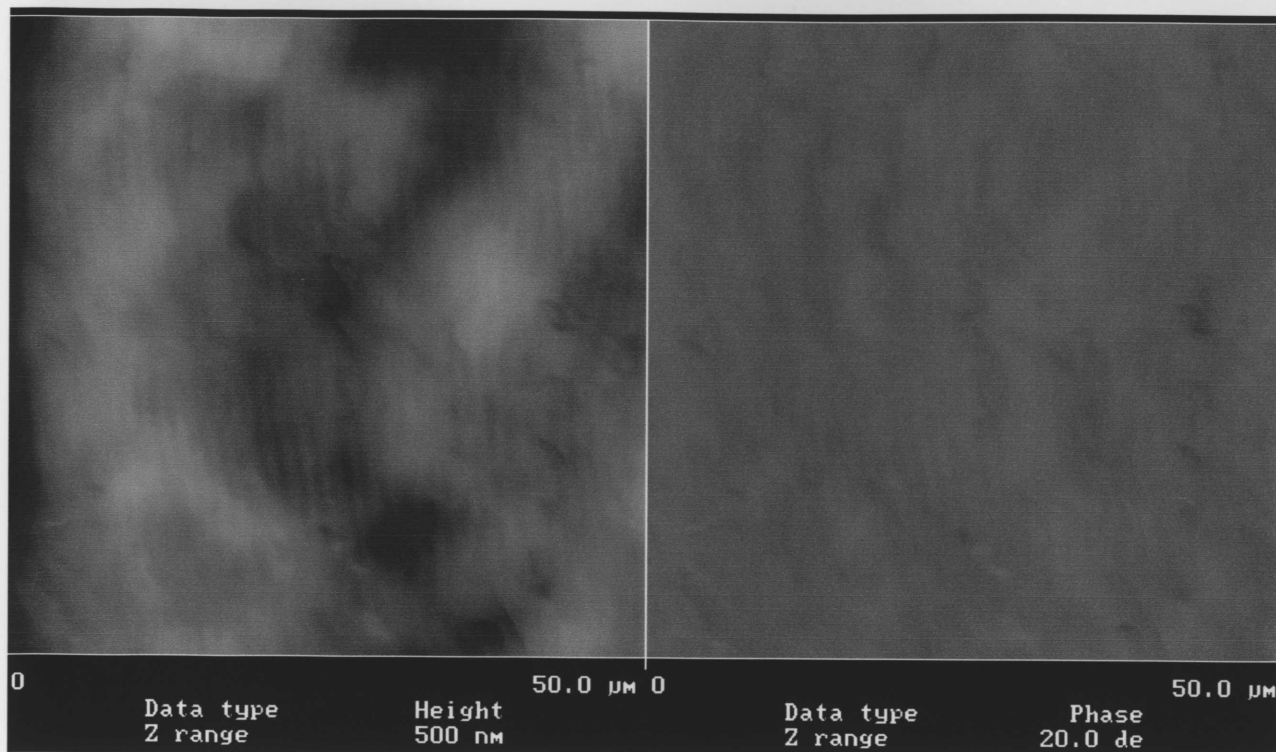


Figure 6.14 AFM images of untreated PBA. Left picture is height image(z range:500nm). Right picture is phase image. View area is 50 μ m square.

窒素プラズマ処理（試料位置：0 mmおよび 800 mm，プラズマ出力 100 Wにて 120 秒間処理）した PBA 粘着剤表面形態の AFM 位相イメージング観察画像を，Figure 6.15 と Figure 6.16 に示した．高さ像の Z レンジはともに 500 nm である．高さ像では処理前（Figure 6.14）に比べ，明らかに表面凹凸が大きくなった．しかし，位相像では転写してきたシリコンが集合したと考えられる粒子状模様以外の不均一構造は観察されないことより，PBA 粘着剤の窒素プラズマ処理では均質な表面改質ができていると判断できる．

Figure 6.16 AFM images of nitrogen plasma-treated PBA (100W \times 120s, 800mm position). Left picture is height image (z range:500 nm). Right picture is phase image. View area is 50 μ m square.

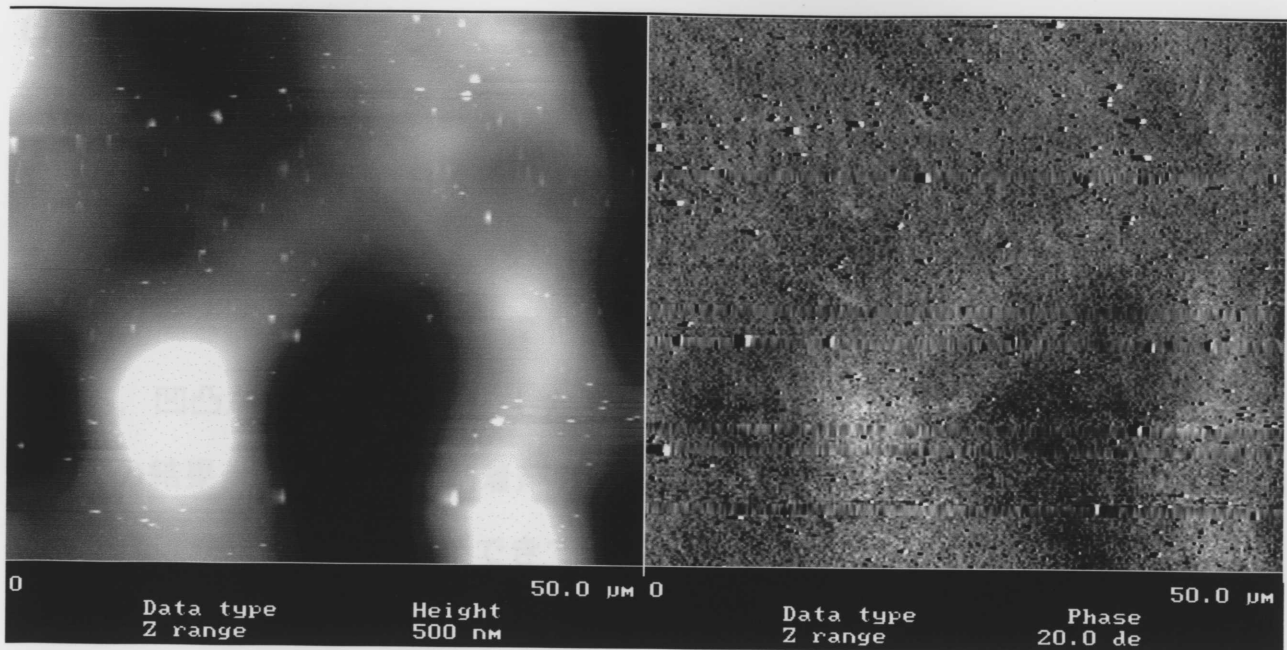


Figure 6.15 AFM images of nitrogen plasma-treated PBA (100W \times 120s, 0mm position). Left picture is height image (z range:500 nm). Right picture is phase image. View area is 50 μ m square.

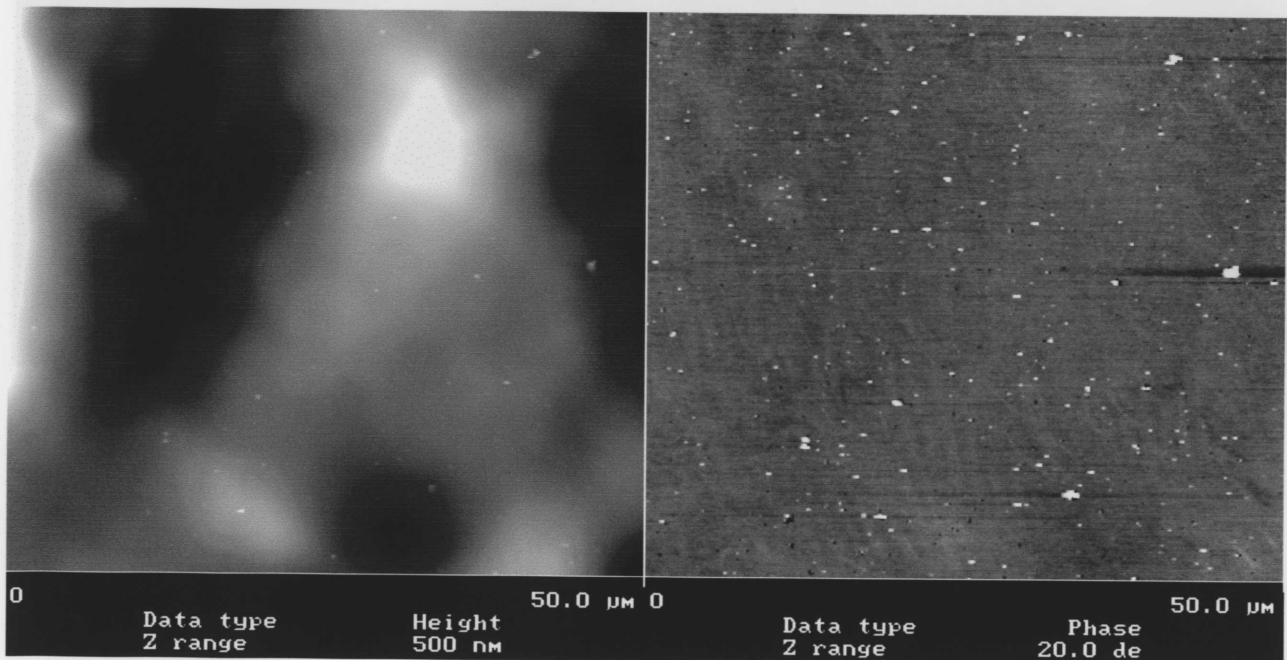


Figure 6.16 AFM images of nitrogen plasma-treated PBA (100W \times 120s, 800mm position). Left picture is height image (z range:500 nm). Right picture is phase image. View area is 50 μ m square.

6.3.4 酸素プラズマ処理PBA粘着剤の表面形態

酸素プラズマ処理（試料位置：0 mmおよび800 mm，プラズマ出力100 Wにて120秒間処理）したPBA粘着剤表面形態のAFM位相イメージング観察画像を，Figure 6.17とFigure 6.18に示した．高さ像のZレンジはともに1000 nmである．高さ像ではZレンジを2倍に上げているように，処理前（Figure 6.14）に比べ，凹凸が大きくなった．しかし，位相像では不均一構造は観察されなかった．この結果より，PBA粘着剤の酸素プラズマ処理では，少し表面凹凸が増加したがほぼ均質な表面改質ができていると判断できる．

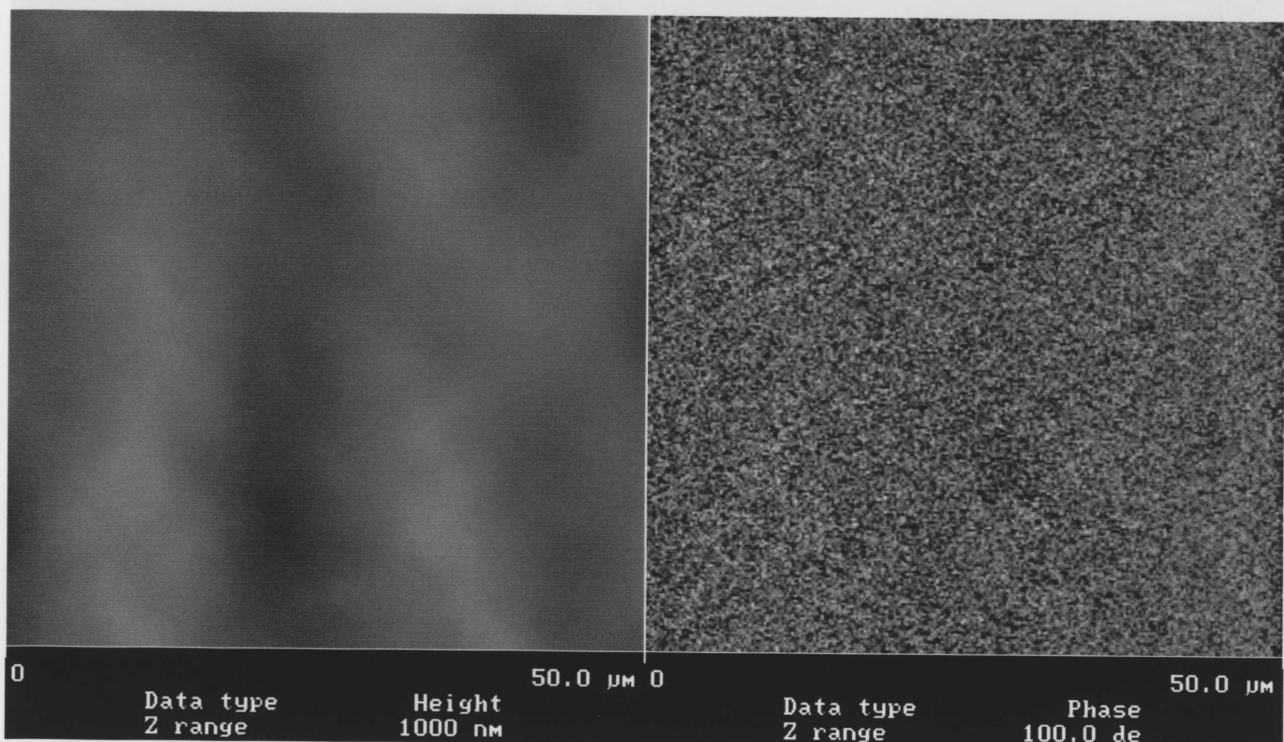


Figure 6.17 AFM images of oxygen plasma-treated PBA (100W × 120s, 0mm position). Left picture is height image (z range:1000 nm). Right picture is phase image.

View area is 50 μ m square.

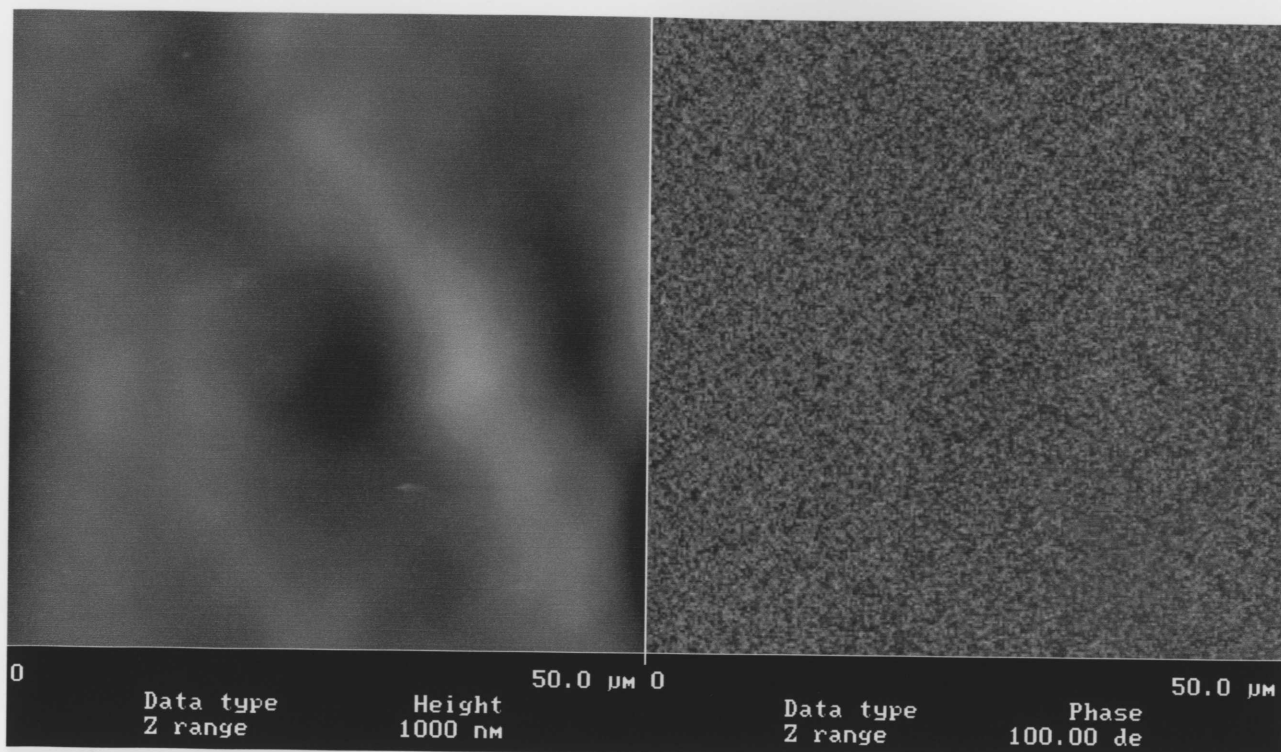


Figure 6.18 AFM images of oxygen plasma-treated PBA (100W × 120s, 800mm position). Left picture is height image (z range: 1000nm). Right picture is phase image. View area is 50 μ m square.

120 秒間処理では表面凹凸の増加が認められた。そこでもう少しマイルドな表面処理を目指し、短時間プラズマ処理（100 W × 30 s）での粘着剤表面観察を行った。

短時間、酸素プラズマ処理（試料位置：0 mm および 800 mm，プラズマ出力 100 W にて 30 秒間処理）した PBA 粘着剤表面形態の AFM 位相イメージング観察画像を，Figure 6.19 と Figure 6.20 に示した。高さ像の Z レンジはともに 500 nm である。未処理品と比較して粘着剤表面凹凸形状および位相像ともに，ほとんど変化は認められなかった。Figure 6.17～ Figure 6.20 より，PBA 粘着テープの酸素プラズマ処理の場合，100 W × 120 秒間処理，100 W × 30 秒間処理ともに均一な表面改質が達成できた。そして短時間処理は，よりマイルドな処理と言えた。

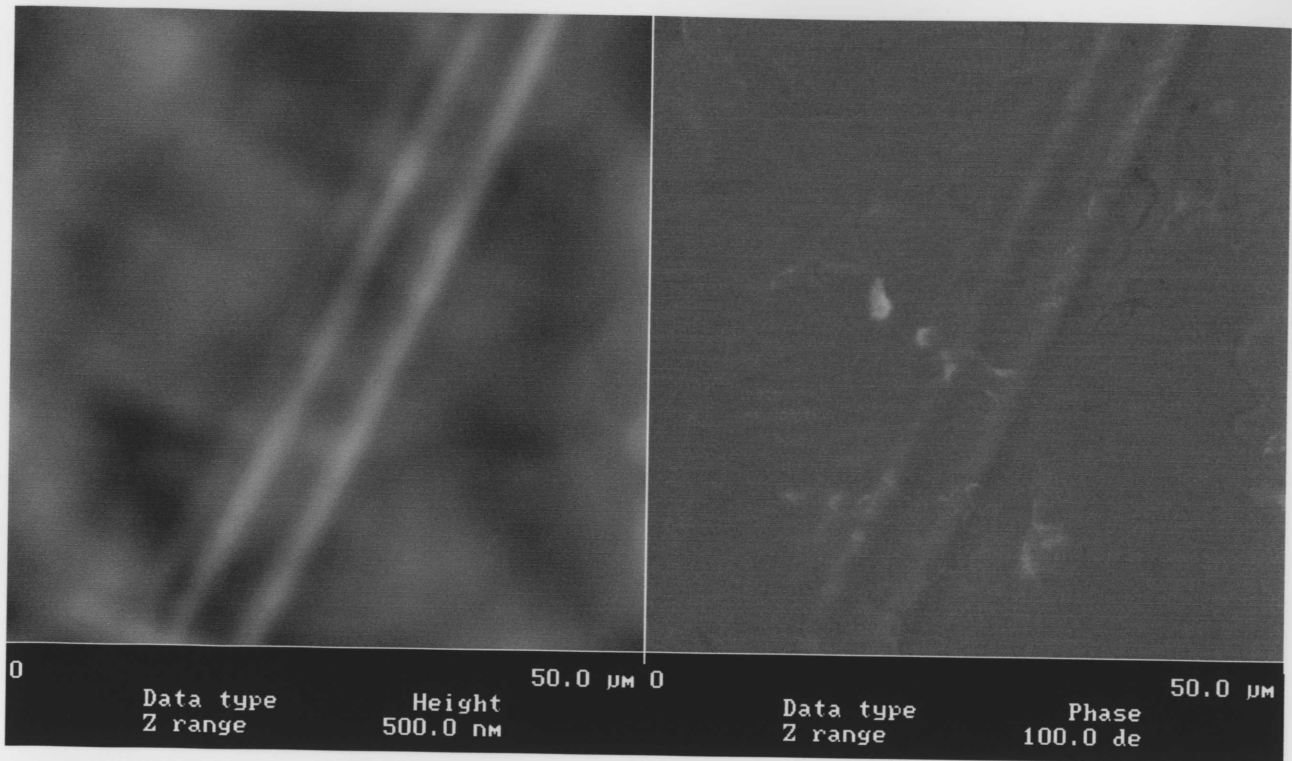


Figure 6.19 AFM images of oxygen plasma-treated PBA(100W × 30s, 0mm position). Left picture is height image(z range:500nm). Right picture is phase image. View area is 50 μ m square.

6.3.5 プラズマ処理粘着剤の表面硬さと表面力

表面形態変化が把握できたので、それぞれの試料について代表的部位のフォースカーブ測定を行い、表面硬さおよび表面力を求めた。AFMにて表面力を評価する場合、カンチレバーのばね定数と先端チップ形状が結果に影響を及ぼす。同一品種のカンチレバーを用いた場合、ばね定数の変化は無視できる範囲と考えられるが、先端チップ形状は微妙に異なっている可能性がある。しかしその確認は非常に困難である。そこで、同一カンチレバーを用い、同一日に測定したデータ間で比較を行った。実際に得られたPBA粘着剤のフォースカーブ例を Figure 6.21 (100W, 30秒間, 300mm位置にて酸素プラズマ処理)と Figure 6.22 (100W, 30秒間, 600mm位置にて酸素プラズマ処理)に示した。そして、未処理PIB

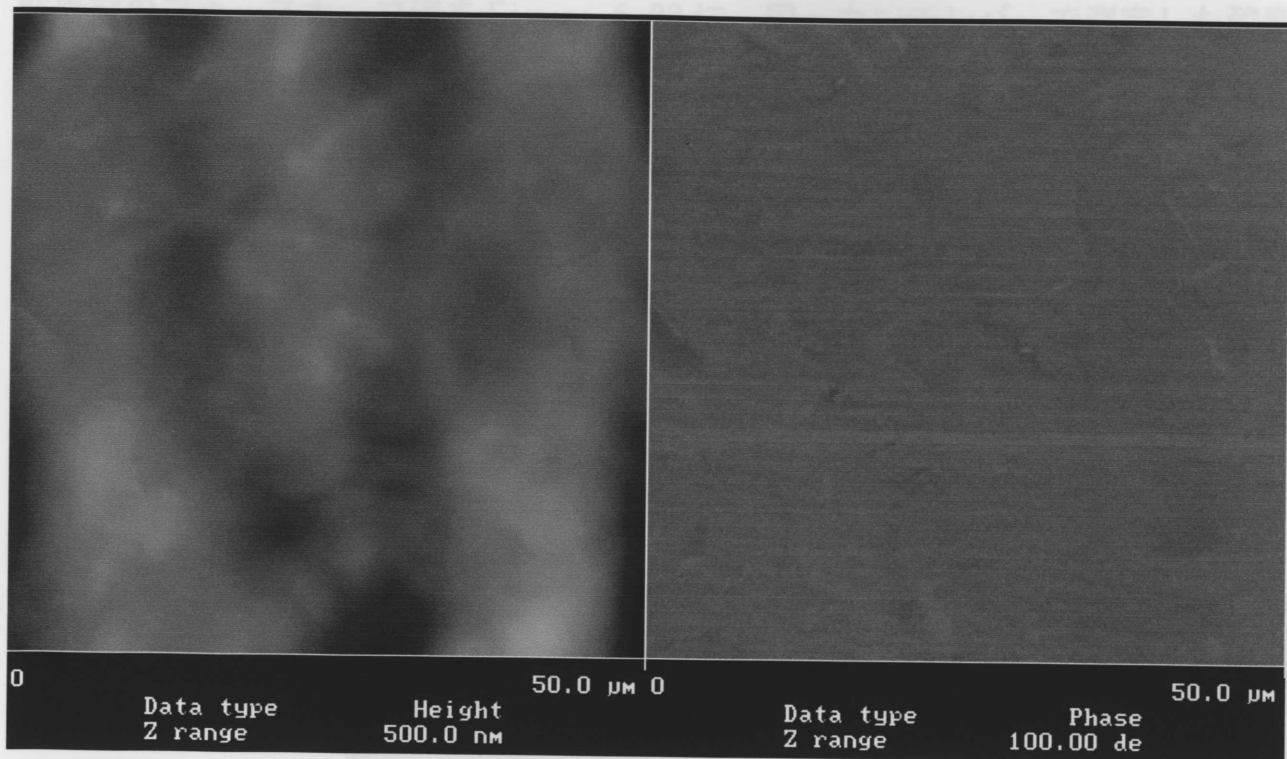


Figure 6.20 AFM images of oxygen plasma-treated PBA (100W × 30s, 800mm position). Left picture is height image (z range:500 nm). Right picture is phase image. View area is 50 μ m square.

Figure 6.21 Force curve of oxygen plasma-treated PBA

6.3.5 プラズマ処理粘着剤の表面硬さと表面力

表面形態変化が把握できたので、それぞれの試料について代表的部位のフォースカーブ測定を行い、表面硬さおよび表面力を求めた。AFMにて表面力を評価する場合、カンチレバーのばね常数と先端チップ形状が結果に影響を及ぼす。同一品種のカンチレバーを用いた場合、ばね常数の変化は無視できる範囲と考えられるが、先端チップ形状は微妙に異なっている可能性がある、しかしその確認は非常に困難である。そこで、同一カンチレバーを用い、同一日に測定したデータ間で比較を行った。実際に得られたPBA粘着剤のフォースカーブ例を Figure 6.21 (100W, 30 秒間, 300 mm位置にて酸素プラズマ処理) と Figure 6.22 (100W, 30 秒間, 600 mm位置にて酸素プラズマ処理) に示した。そして、未処理PIB

粘着剤のフォースカーブ例を Figure 6.23 に、同一カンチレバーで測定した酸素プラズマ処理（100W, 120 秒間, 800 mm位置にて酸素プラズマ処理）PIB粘着剤のコンタクトモードAFM像とそのフォースカーブ例を Figure 6.24（Figure 6.23 中にAと示したAFM像の高い部分）と Figure 6.25（Figure 6.23 中にBと示したAFM像の低い部分）に示した。

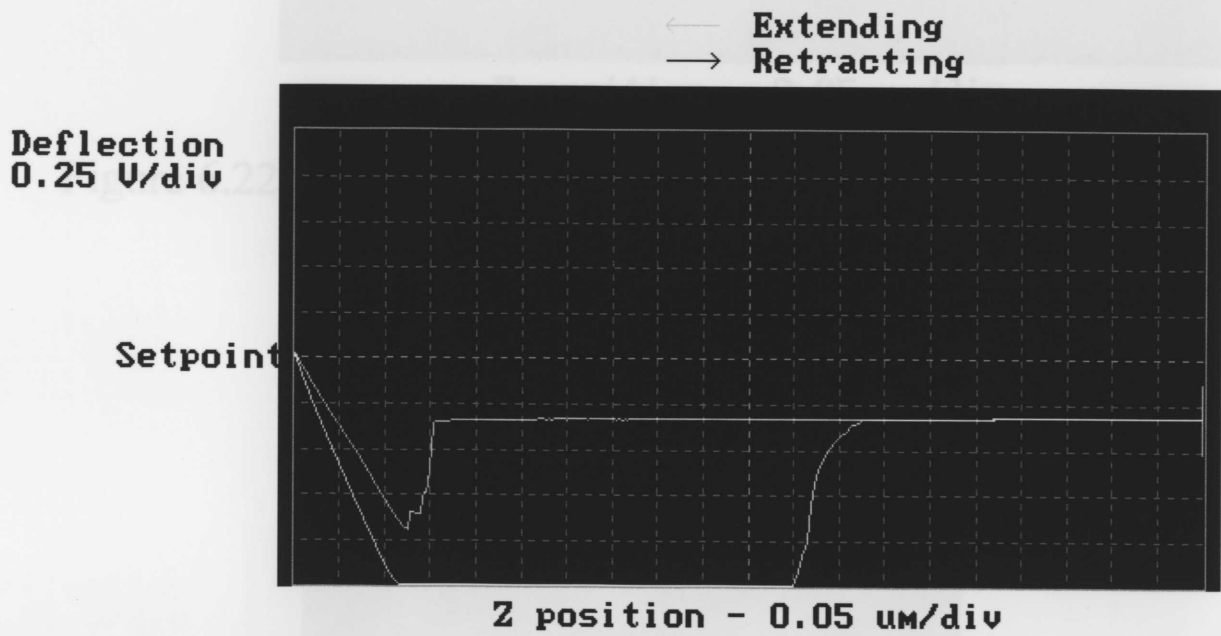


Figure 6.21 Force curve of oxygen plasma-treated PBA (100W \times 30s, 300mm position).

Figure 6.23 AFM image of oxygen plasma-treated PIB (100W \times 120s, 800mm position). View area is 50 μm square.

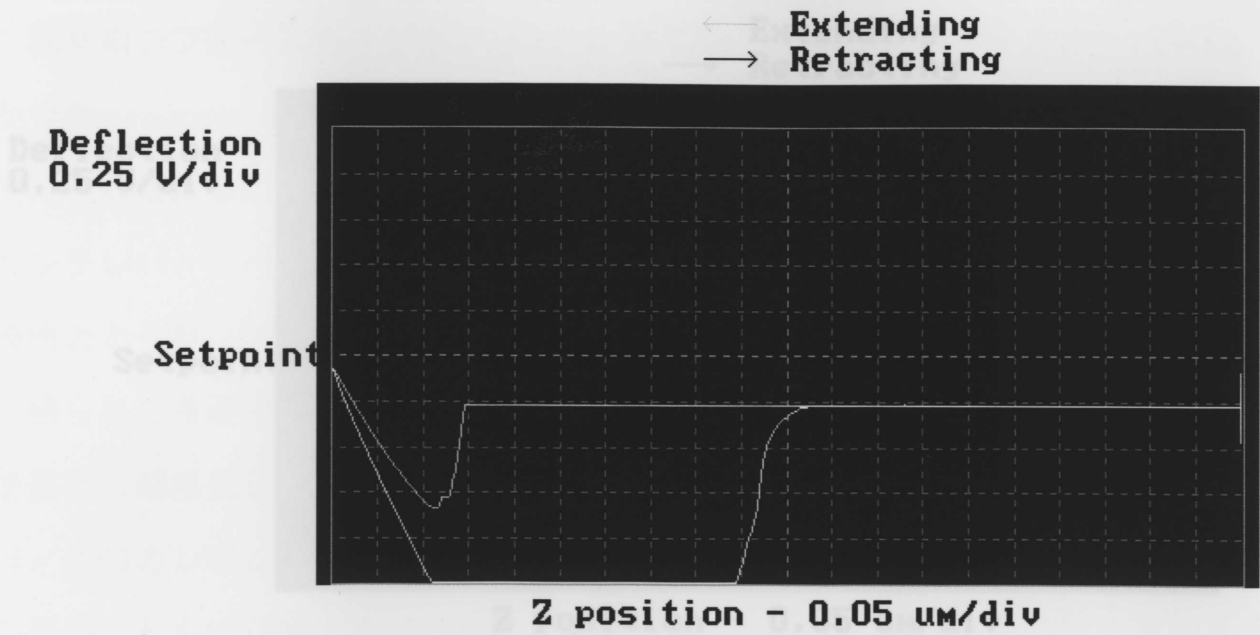


Figure 6.22 Force curve of oxygen plasma-treated PBA (100W × 30s, 600mm position).

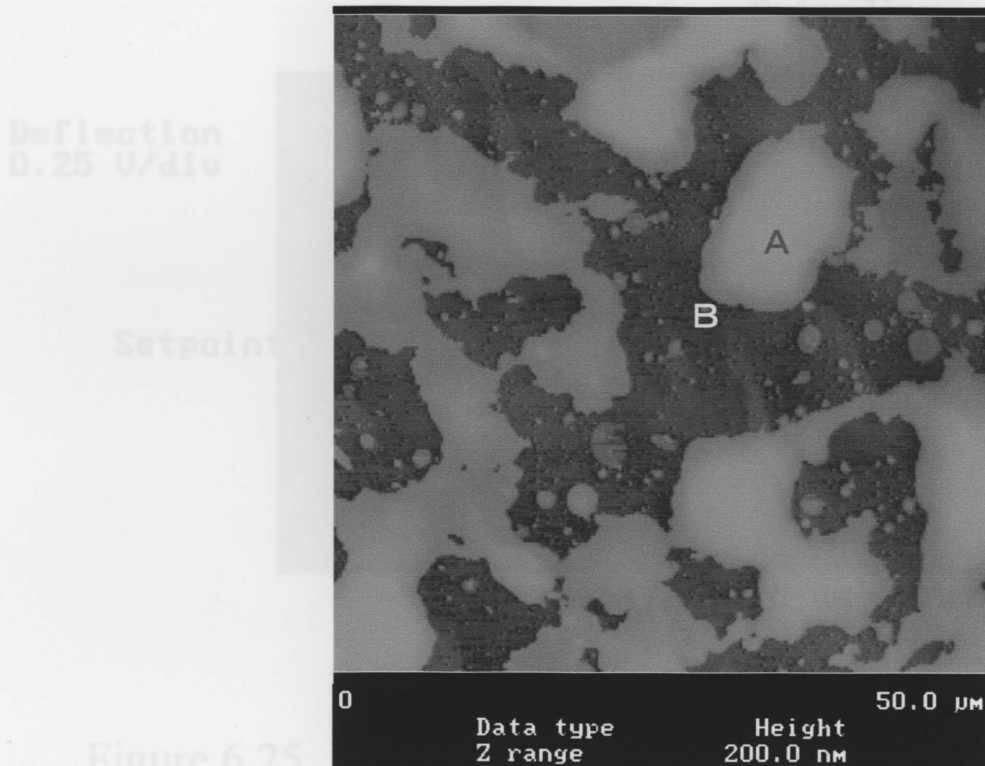


Figure 6.23 (AFM image of oxygen plasma-treated PIB (100W × 120s, 800mm position). View area is 50 μm square.

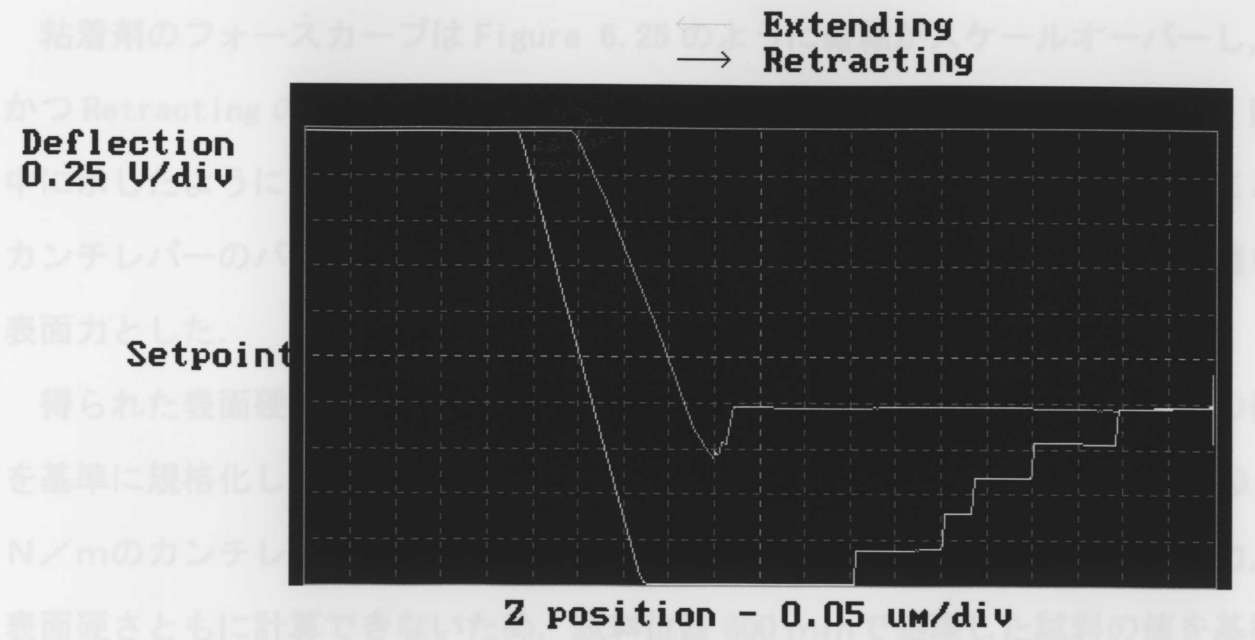


Figure 6.24 Force curve of oxygen plasma-treated PIB (100W × 120s, 800mm position). Point A.

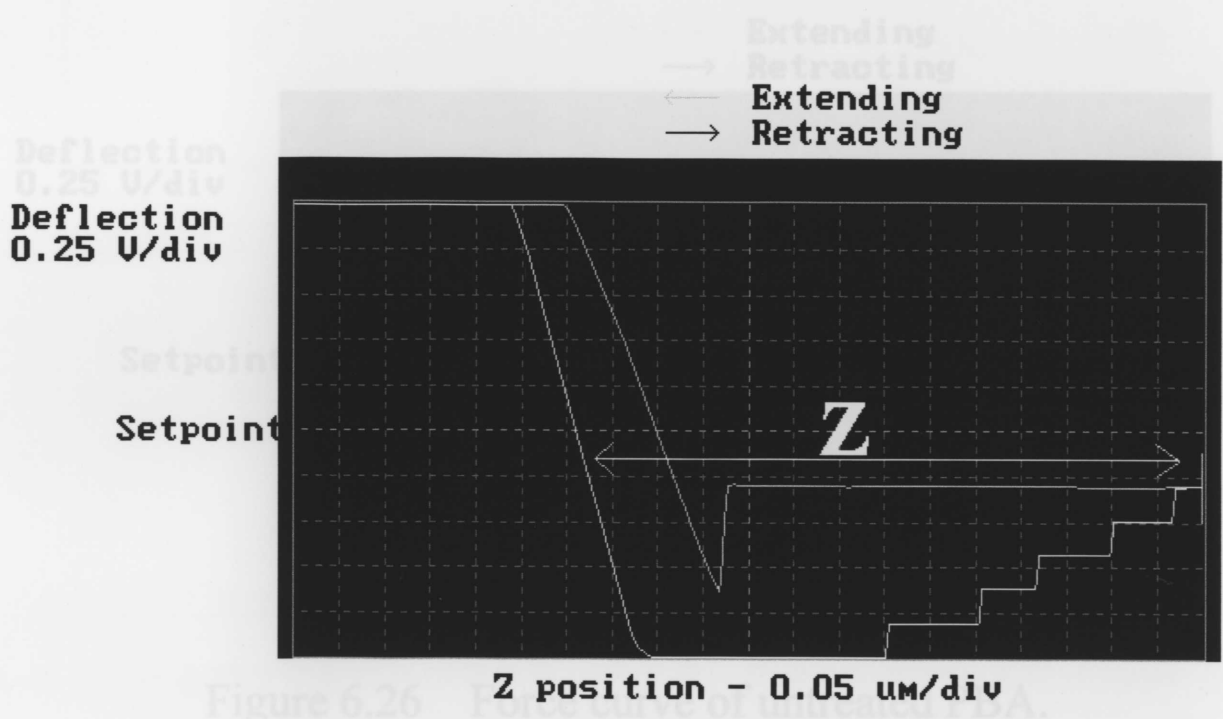


Figure 6.25 Force curve of oxygen plasma-treated PIB (100W × 120s, 800mm position). Point B.

粘着剤のフォースカーブは Figure 6.25 のように縦軸がスケールオーバーし、かつ Retracting の工程ではカンチレバーがゆっくり戻ることが多い。従って、図中に示したようにカンチレバーが完全に元に戻るまでの距離を Z とし、この Z とカンチレバーのバネ定数から Figure 6.5 に示したように計算し、得られた値を表面力とした。

得られた表面硬さの値は規格化し比較した。PIB 粘着剤では未処理試料の値を基準に規格化した。PBA 試料では未処理試料の表面力が大きく、ばね定数 0.6 N/m のカンチレバーでは Figure 6.26 のようなフォースカーブになり表面力、表面硬さともに計算できないため、試料位置 800 mm で処理した試料の値を基準に規格化した。

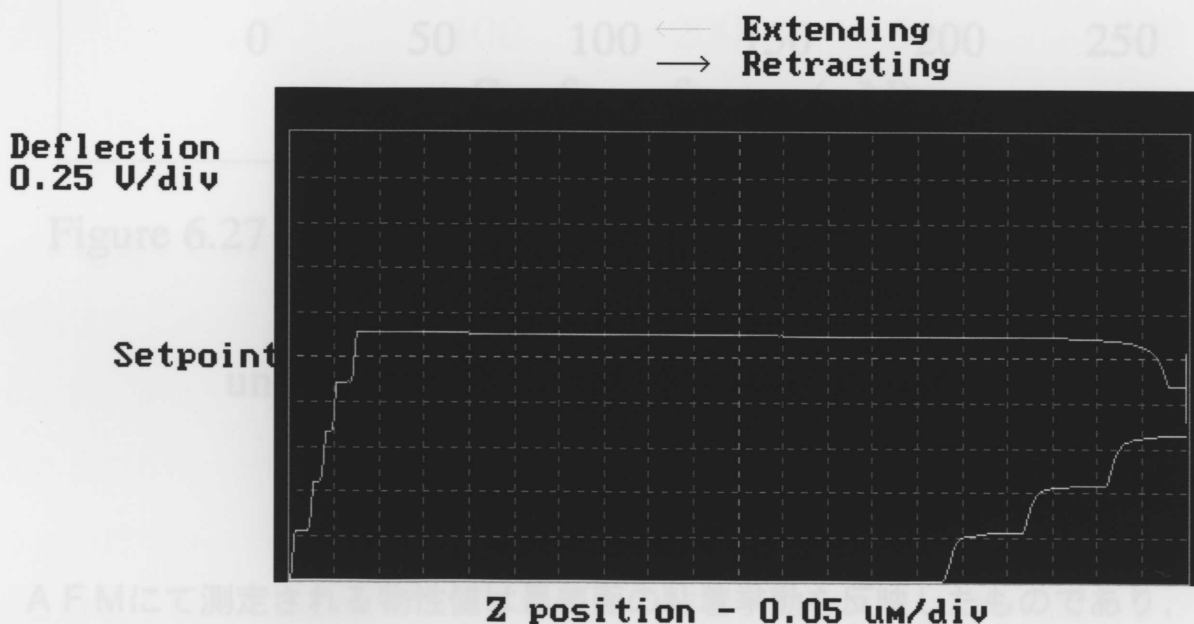


Figure 6.26 Force curve of untreated PBA.

このようにして得られた表面硬さと表面力の相関を Figure 6.27 (窒素プラズマ処理した PIB 粘着剤) と Figure 6.28 (窒素プラズマ処理した PBA 粘着剤) に示した。

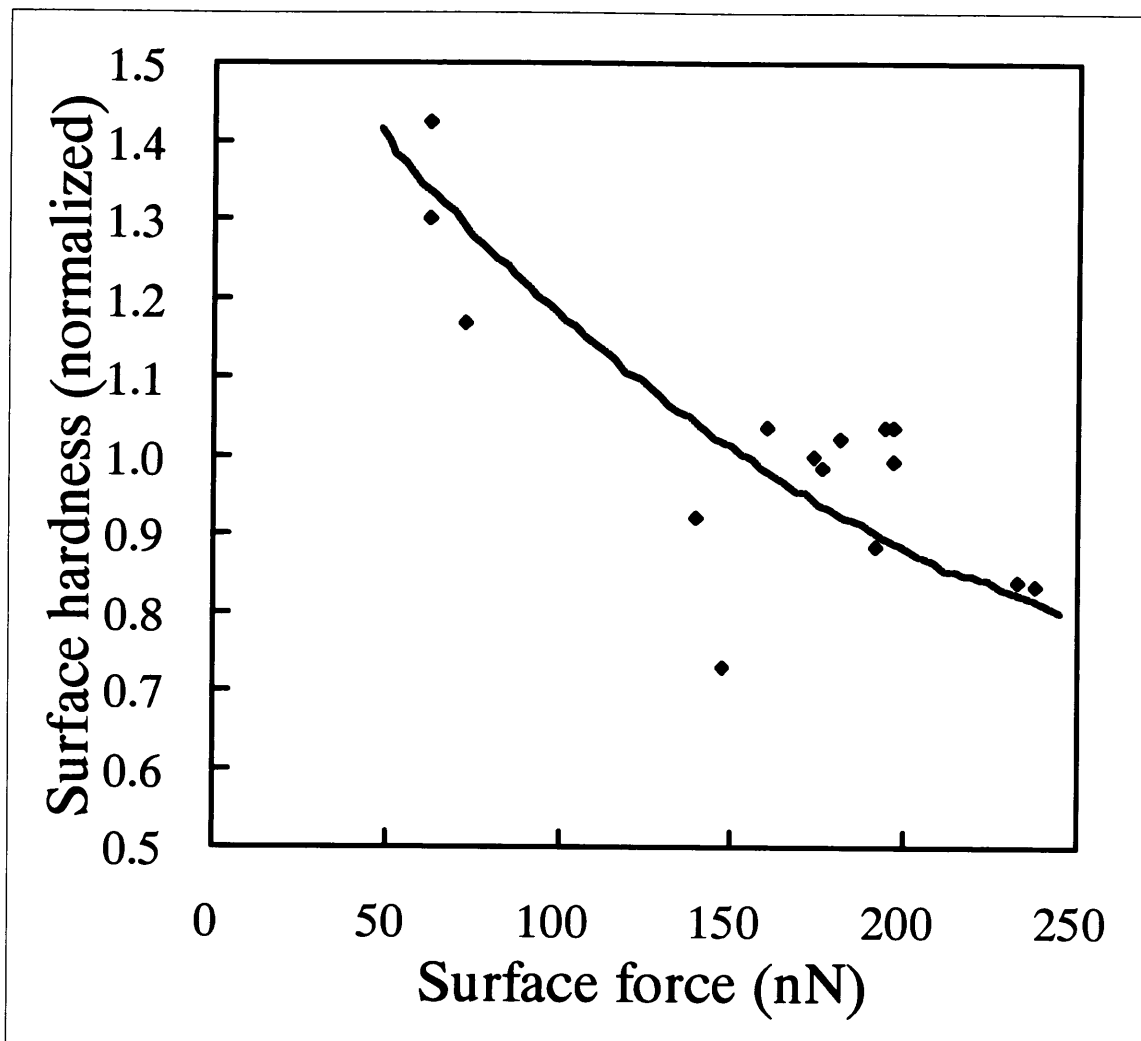


Figure 6.27 Relationship between the surface hardness and surface force of PIB surfaces untreated and treated with nitrogen plasma.

A F Mにて測定される物性値は最表面の粘着挙動を反映したものであり，ナノレオロジーと表現することができる．PIB，PBA粘着剤ともに Figure 6.27 と Figure 6.28 に示すように，ナノレオロジー領域においては粘着剤表面が硬いほど表面力は低く，逆に粘着剤表面が軟らかいほど表面力は高くなり，表面硬さと表面力は負の相関を示した．

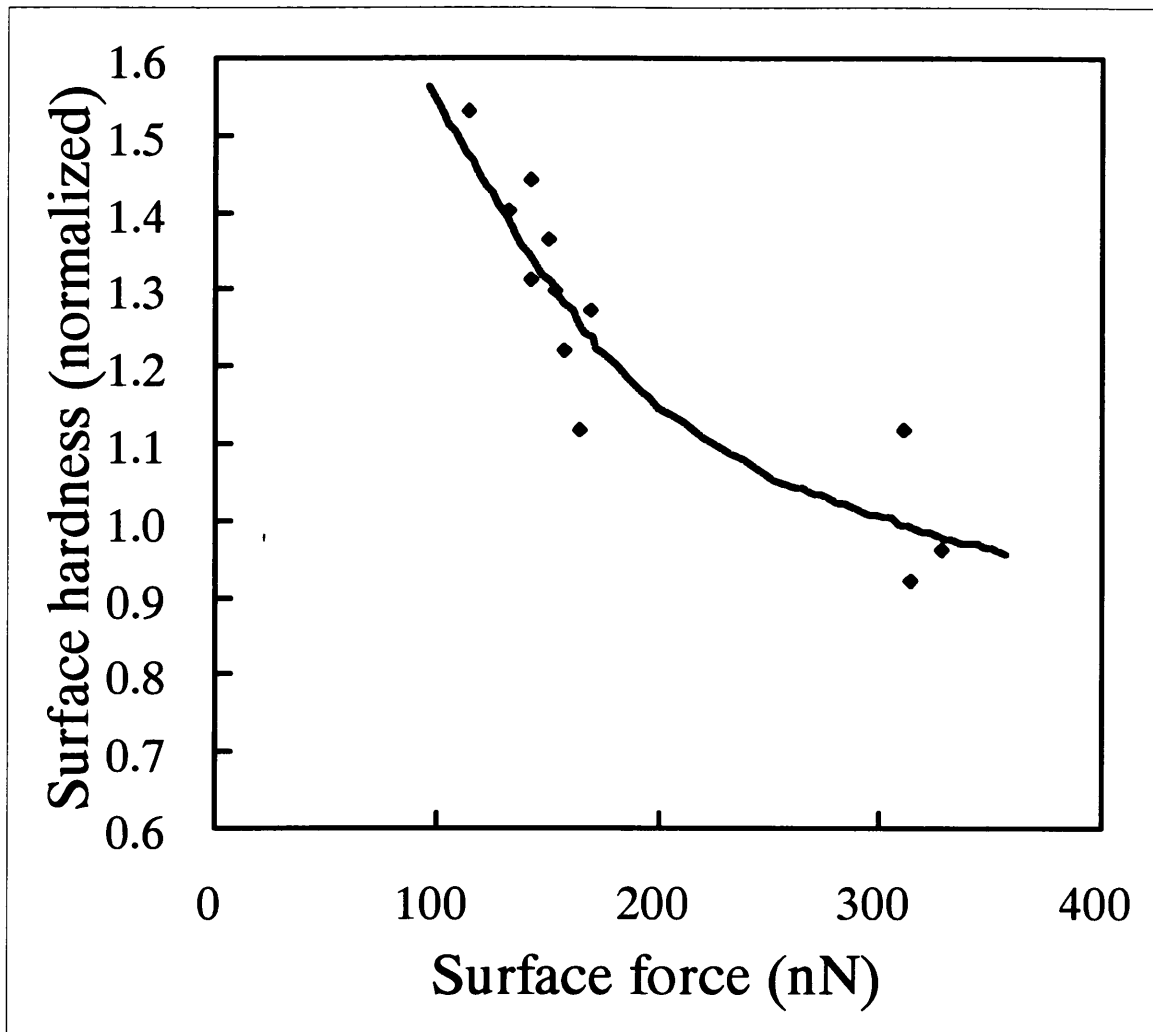


Figure 6.28 Relationship between the surface hardness and surface force of PBA treated with nitrogen plasma.

このような負の相関は、フォースカーブ測定時にカンチレバー先端チップを軟らかな粘着剤表面層へごくわずかながら瞬間的に押し込んだ時、その時の押し込み量が粘着剤表面硬さにより変化し、その結果先端チップの接触面積が変化しているためと考えることができる。

フォースカーブ測定時にカンチレバー先端チップが粘着剤表面層へ瞬間的に押し込まれた時のイメージを Figure 6.29 に示した。

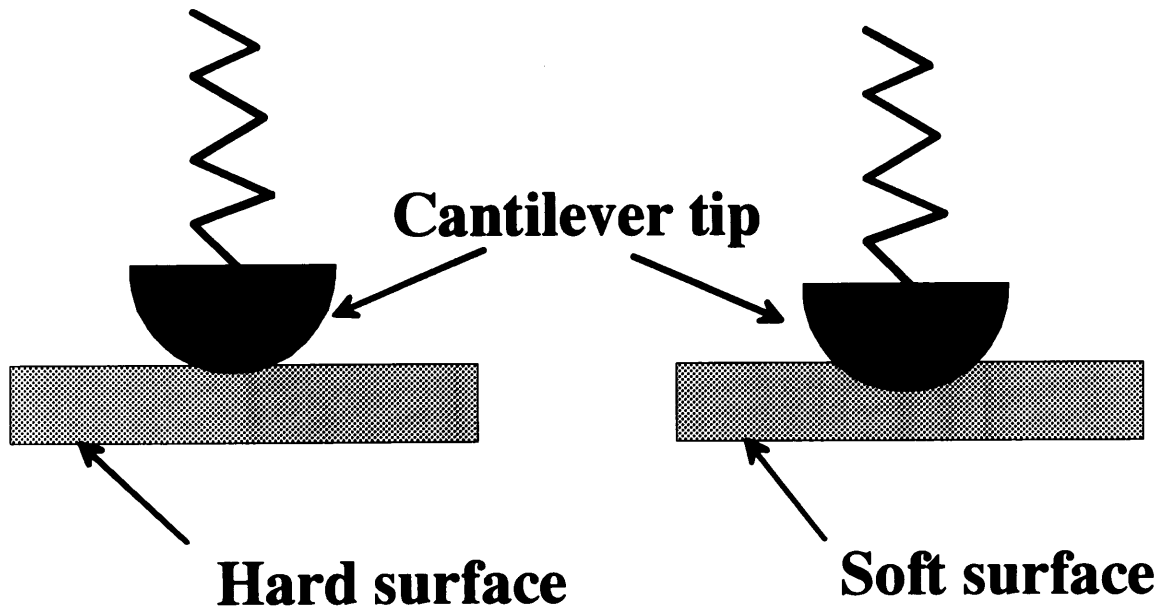


Figure 6.29 AFM tip image on pressure-sensitive adhesive surface.

6.3.6 バルク粘着力と表面力

フォースカーブ法から求めた表面力は (6-2) 式のように界面因子が寄与する界面接着力に比例し、結果として (6-3) 式のように粘着力に比例するのか検討すべく、180 度ピール粘着力 (バルク粘着力と表現する) と表面力の相関を確認した。これまでのカンチレバーでは P B A 未処理試料は Figure 6.26 に示すように表面力が測定できない。そこで、プラズマ処理試料と異なるカンチレバーになるが比較のために P B A 未処理試料のみ、より硬いカンチレバーを用いてフォースカーブ測定を行い表面力を求めた。P B A 未処理試料のフォースカーブ測定にはバネ定数 2.9 N/m の短冊型 S i カンチレバー (D I 社製, 型番: F E S P, 長さ: $225 \mu\text{m}$, 共振周波数: $60\text{--}100 \text{ KHz}$, 曲率半径: $5\text{--}20 \text{ nm}$, 先端形状: 四角錐) を用いた。得られたフォースカーブ測定例を Figure 6.30 に示した。

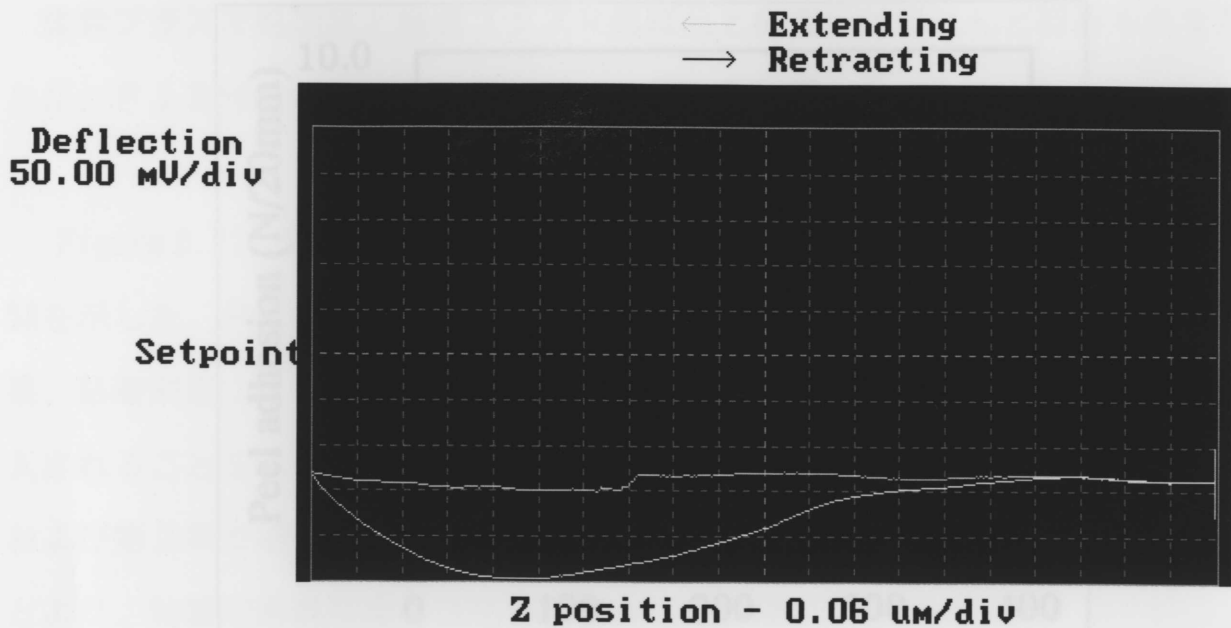


Figure 6.30 Force curve of untreated PBA.

Spring constant of cantilever is 2.9N/m.

プラズマ処理したPIB, PBA粘着剤の, 180度ピール粘着力と表面力の相関を, Figure 6.31 (窒素プラズマ処理したPIB粘着剤), Figure 6.32 (酸素プラズマ処理したPIB粘着剤), Figure 6.33 (窒素プラズマ処理したPBA粘着剤)そして Figure 6.34 (酸素プラズマ処理したPBA粘着剤)に示した.

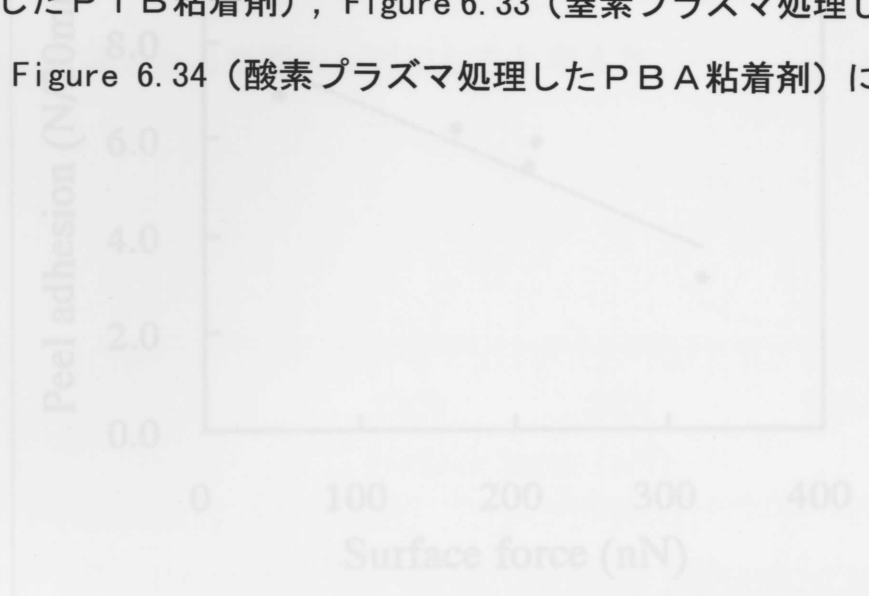


Figure 6.32 Relationship between the peel adhesion and surface force of PIB untreated and treated with oxygen plasma at rf power of 75W for 30s.

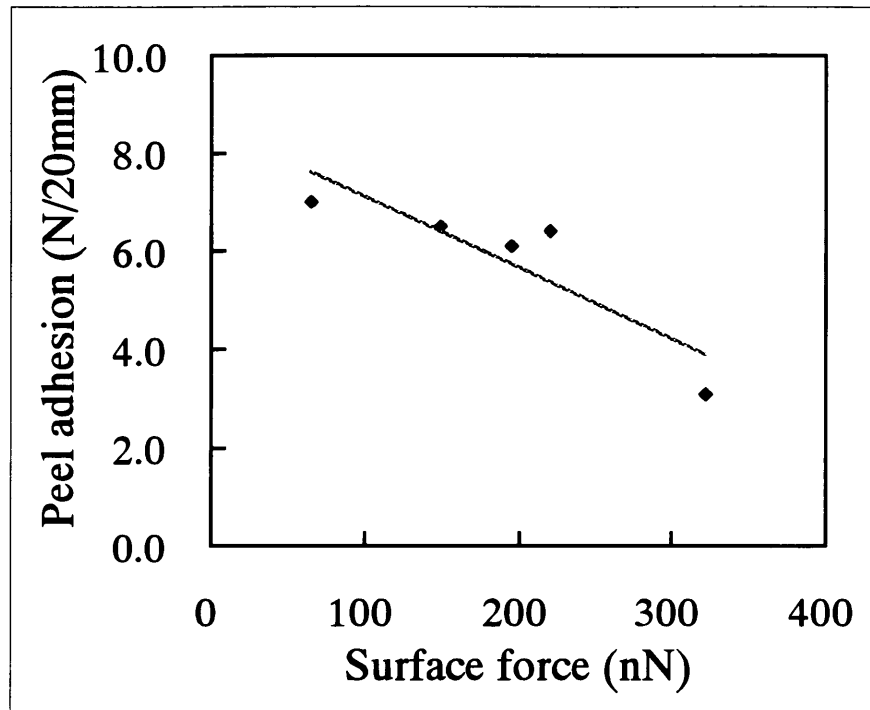


Figure 6.31 Relationship between the peel adhesion and surface force of PIB untreated and treated with nitrogen plasma at rf power of 100W for 120s.

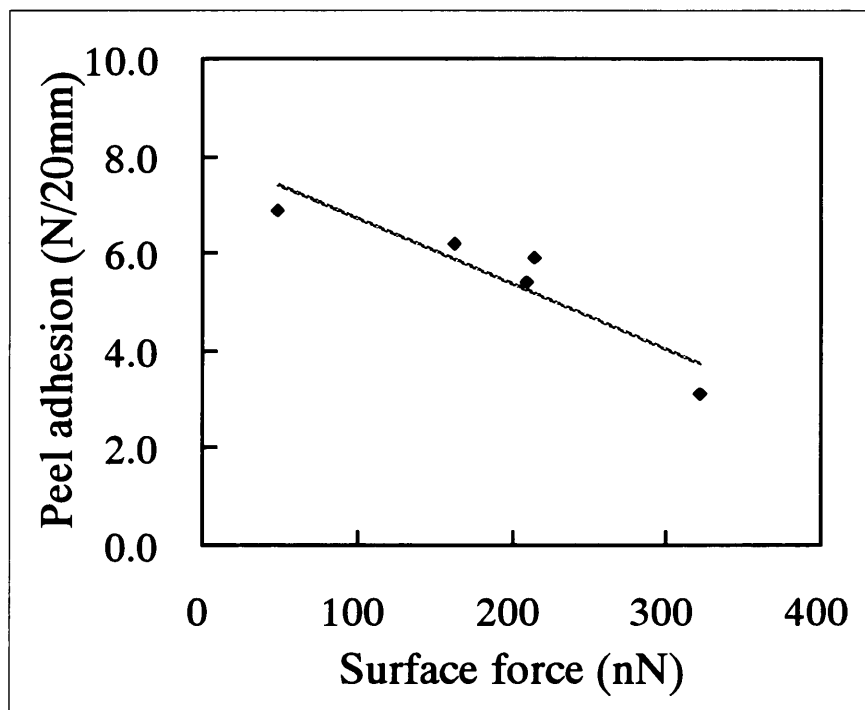


Figure 6.32 Relationship between the peel adhesion and surface force of PIB untreated and treated with oxygen plasma at rf power of 75W for 30s.

窒素プラズマ処理品と酸素プラズマ処理品との違いはほとんど認められなかったが、P I B粘着剤とP B A粘着剤では異なる結果となった。

Figure 6.31, 6.32 に示したP I B粘着剤ではピール粘着力と表面力は負の相関を示した。P I B粘着剤ではプラズマ処理を行なうと分子鎖切断が起きその結果、粘着剤層にP I Bの低分子量成分が生成すること、そして同時に官能基が導入されることを第4章にて第5章で述べた。この低分子量成分はその生成過程、および第2章で述べた分子量による拡散速度の違いそして分子鎖末端の運動性などより、粘着剤最表面層に存在していることに疑いはない。

低分子量成分生成効果および官能基導入効果により被着体にプラズマ処理粘着テープを貼り合せた場合、貼り合せ界面では濡れ易くなりかつ分子間相互作用が強くなる。その結果としてピール粘着力が向上したと判断できる。

次にP I B表面力について考察する。被着体に貼り合せていないプラズマ処理粘着剤表面では、導入した官能基間での相互作用が発現しナノ領域表面では表面硬さが上昇する。そしてフォースカーブ測定時のカンチレバー先端チップ押し込み量が少なくなり、チップ先端の粘着剤に対する接触面積が少なくなる。その結果、測定値として得られる表面力が減少したと考えた。

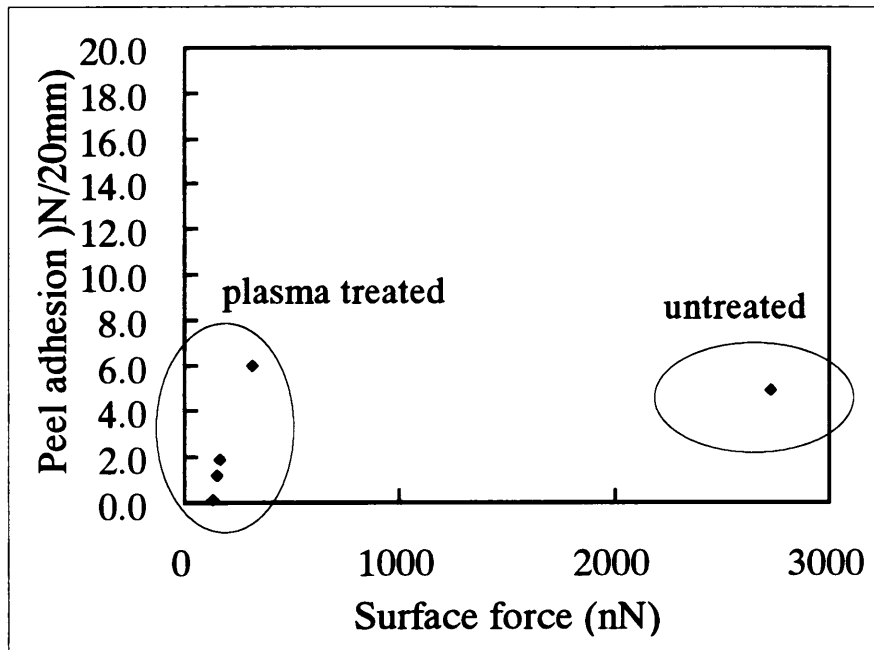


Figure 6.33 Relationship between the peel adhesion and surface force of PBA untreated and treated with nitrogen plasma at rf power of 100W for 120s.

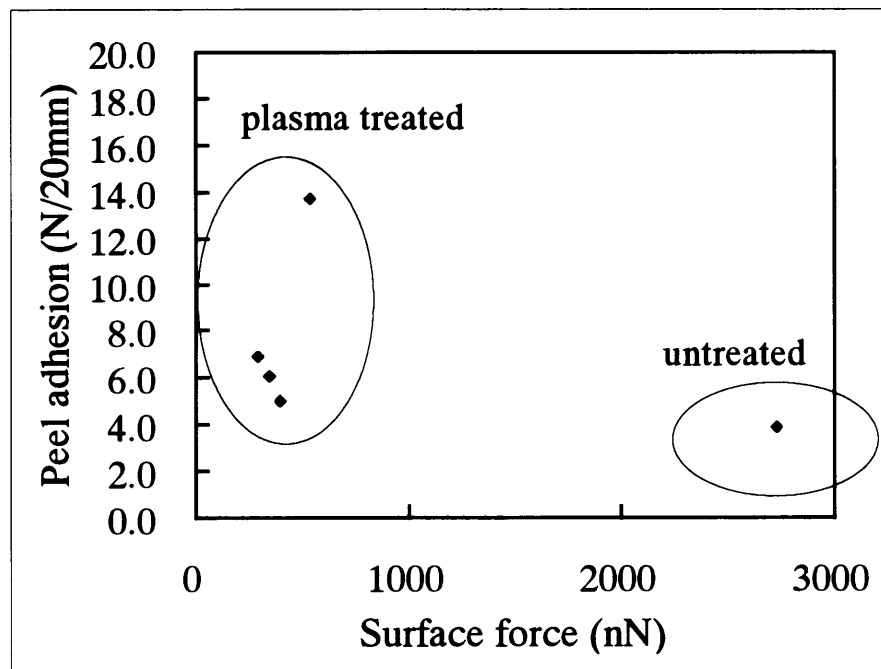


Figure 6.34 Relationship between the peel adhesion and surface force of PBA untreated and treated with oxygen plasma at rf power of 100W for 30s.

Figure 6.33, 6.34 に示した P B A 粘着剤では窒素プラズマ処理，酸素プラズマ処理ともに未処理品とプラズマ処理品で表面力が大きく異なり，二つのグループに分かれた．なお， Figure 6.33, 6.34 で未処理品のピール粘着力に差異があるのは実験用粘着テープ試料を酸素プラズマ処理では改めて作成しているためと考えている．表面力の値は酸素プラズマ処理用に作成した未処理品での測定結果を Figure 6.33 でも使用した．

P B A 粘着剤の窒素プラズマ処理では表面架橋（C A S I N G）と同時に官能基が導入されることを第 4 章にて述べた．

表面架橋効果により粘着剤の表面弾性率が上昇し，被着体にプラズマ処理粘着テープを貼り合せた場合，貼り合せ界面では濡れ性が低下し，その結果としてほとんどの試料でピール粘着力が低下したと判断できる．唯一粘着力が僅かだが向上したのは試料位置 800 m m で処理した試料であることから，表面架橋というマイナス効果より官能基導入というプラス効果が上回った結果と判断できる．

次に P B A 表面力について考察する．表面架橋効果および導入した官能基間の相互作用によりナノ領域表面の表面硬さも上昇する．そしてフォースカーブ測定時のカンチレバー先端チップ押し込み量が少なくなり，チップ先端の粘着剤に対する接触面積が少なくなる．その結果，測定値として得られる表面力が減少したと考えた．

P B A 粘着剤の酸素プラズマ処理では粘着剤の分子量分布は変化せず，酸素官能基が導入されることを第 5 章にて述べた．

酸素官能基導入という界面接着力因子のプラス効果により粘着力が向上したと判断できる．表面力は導入した官能基間の相互作用によりナノ領域表面の表面硬さが上昇し，フォースカーブ測定時のカンチレバー先端チップの粘着剤に対する接触面積が少なくなり，表面力が減少したと考えた．

Figure 6.33, 6.34 で使用した表面力の値はバネ弾性率の異なる 2 種類のカンチレバーを使用しており、フォースカーブ測定時の接触面積も異なっていると考える必要がある。従って、絶対値の直接比較は好ましくない。そこで、同一カンチレバーで測定しているプラズマ処理品のみのデータを使用し、改めて粘着力と表面力の相関を検討した。結果を Figure 6.35, 6.36 に示した。

Figure 6.36 に示した酸素プラズマ処理 P B A 粘着剤ではデータのばらつきが大きいが、Figure 6.35 に示した窒素プラズマ処理 P B A 粘着剤ではピール粘着力と表面力は明かに比例する結果となった。これは、(6-3)式を支持する結果であることに疑いはない。この Figure 6.35 に示した範囲では粘着力、表面力ともに粘着剤試料表面の弾性率が大きく支配している結果と判断した。

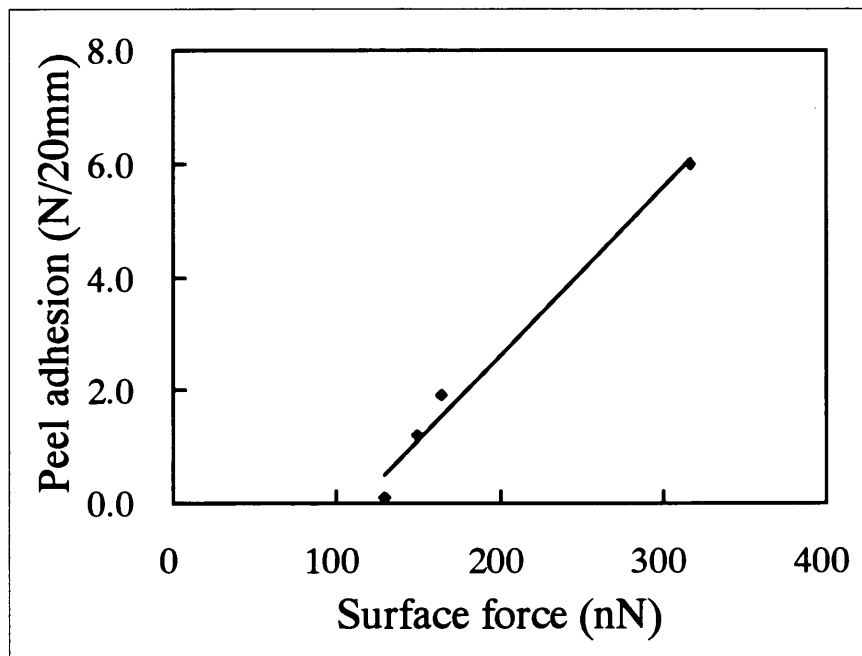


Figure 6.35 Relationship between the peel adhesion and surface force of PBA treated with nitrogen plasma at rf power of 100W for 120s.

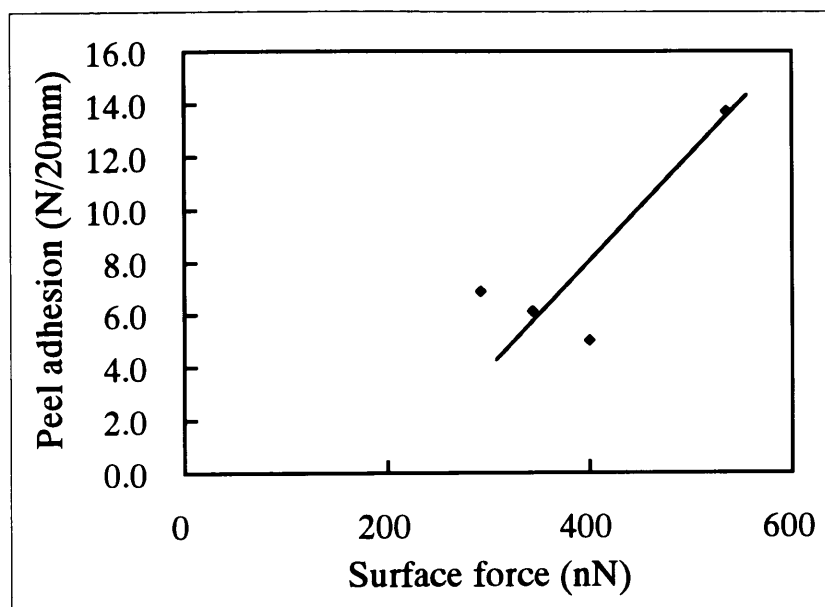


Figure 6.36 Relationship between the peel adhesion and surface force of PBA treated with oxygen plasma at rf power of 100W for 30s.

6.4 まとめ

プラズマ処理したPIB, PBA粘着剤の表面形態をAFM位相イメージング法にて観察を行うとともに, AFMフォースカーブ法よりプラズマ処理した粘着剤最表面の表面硬さと表面力を測定し, バルク特性であるピール粘着力との関係を議論した. AFMによる観察および測定結果は以下のようにまとめることができる.

- (1) AFM位相イメージング法にて粘着剤表面形態および表面改質層の均一性が評価できた.
- (2) PIB粘着剤では窒素プラズマ処理・酸素プラズマ処理ともに表面改質層は不均一構造となっていることが確認できた. そして, マイルドなプラズマ処理条件を用いれば均一性が向上することが確認できた. PBA粘着剤では窒

素プラズマ処理・酸素プラズマ処理ともに表面の凹凸が大きくなるが、表面改質層は均一構造となっていることが確認できた。そして、プラズマ処理時間を短くすれば表面凹凸は改善できることが確認できた。

- (3) AFMフォースカーブ法により、粘着剤最表面の表面硬さと表面力が評価できた。
- (4) PIB粘着剤・PBA粘着剤ともに、表面硬さと表面力は負の相関を示した。これは、フォースカーブ測定時にカンチレバー先端チップを軟らかな粘着剤表面層へごくわずかながら瞬間的に押し込んだ時、その時の押し込み量が粘着剤表面硬さにより変化し、その結果先端チップの接触面積が変化しているためと判断できた。これはナノレオロジー挙動の一つと考えられる。
- (5) 表面力とピール粘着力の相関性比較では表面硬さが上昇した粘着剤を除き、正の比例関係は得られなかった。これは、フォースカーブから求める表面力では粘着剤のような表面硬さが軟らかな試料の場合、カンチレバー先端チップの接触面積が変化する影響を強く受け、表面力に比例しなくなると判断した。そして、窒素プラズマ処理PBA粘着剤では表面架橋により粘着剤表面硬さが上昇し、カンチレバー先端チップの接触面積変化が少なくなる。その結果、同一面積での比較が出来るようになり、粘着力と表面力は比例するようになったと判断できた。

6.5 参考文献

- 1) 東陽テクニカ/D I社, アプリケーション・ノート, 005 (1995)
- 2) S. N. Magonov, V. Elings, M. H. Whangbo, *Surf. Sci.*, 375, L385 (1997)
- 3) N. A. Burnham, R. J. Colton, *J. Vac. Sci. Technol.*, A7, 4, 2906 (1989)
- 4) H. A. Mizes, K. G. Loh, R. J. D. Miller, S. K. Ahuja, E. F. Grabowski, *Appl. Phys. Lett.*, 59, 2901 (1991)
- 5) A. Kawai, H. Nagata, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 31, L977 (1992)
- 6) A. Kawai, H. Nagata, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 102, 1102 (1994)
- 7) 河合晃, 日本接着学会誌, 31, 237 (1995)
- 8) A. Kawai, *Thin Solid Films*, 273, 308 (1996)
- 9) A. Ikai, *Surface Science Reports*, 26, 261 (1996)
- 10) 河合晃, 日本接着学会誌, 33, 103 (1997)
- 11) 中嶋健, 西俊夫, 表面, 35, 370 (1997)
- 12) 猪飼篤, 表面, 36, 471 (1998)
- 13) 堀口博司, 河合晃, 表面科学, 19, 491 (1998)

第7章 結論

本研究では、粘着テープの粘着力に関与する因子を明らかにすべく、検討してきた。粘着テープにおいては、「タック」「粘着力」そして「保持力」が粘着の3特性と呼ばれ、その中でも「粘着力」は、粘着テープにとって最も重要な代表特性であり、粘着力に関与する因子を明確にすることは新規な高性能粘着テープ設計にとって重要となる。

粘着テープの粘着理論分野では、大きく分けて二つの流れが存在する。一つは接触角（表面エネルギー）などから考察される接着仕事の考え方であり、もう一つは粘弾性測定などから考察される粘着剤の変形仕事からの考え方である。粘着テープの粘着力は剥離力とも呼ばれるように、被着体から粘着テープを引き剥がすことで測定される粘着特性である。引き剥がし時に、粘着剤は変形することにより応力を分散させ粘着力を発現している様子は、目視あるいは顕微鏡観察などから比較的容易に確認できることなどから、粘弾性特性に重きを置いた研究は数多く報告されており、粘着力寄与要因として「バルクの粘弾性因子による効果」は広く受け入れられている。その結果、粘着力コントロールを実現する方法として、粘弾性因子が重点的に研究され、界面接着力因子の研究は取り残されてきた。その大きな原因は、貼り合せ界面（粘着剤／被着体界面）における相互作用（界面接着力）は引き剥がし時の応力分散に比べ絶対値が小さく、かつ直接確認（測定）することが一般に困難であり、さらに界面接着力因子を変化させる目的でアクリル酸のような極性成分の量を変化させた粘着剤を重合しても同時に粘弾性因子も変化するため、界面接着力因子のみを変化させた粘着テープ試料を作成することが困難なことなどにある。

しかし、界面接着力因子は粘弾性因子と同様に、粘着力にとって重要な因子であると考えられる。粘着力に対する界面接着力因子の効果を明確にすることは、高性能粘着テープ設計にとって非常に重要であるが取り残された課題となっている。そこで、本研究では界面接着力因子のみを変化させた粘着テープ試料を作成

すべく、難接着被着体の表面改質などに効果が認められているプラズマ処理にて粘着剤の表面改質を試みた。そして、得られた改質粘着テープ試料を用い、粘着力に關与する界面接着力因子の效果について検討を行った。

まず、粘着剤の高分子被着体界面における拡散挙動の解明を試みた。具体的には、FTIR-ATR法を用いた貼り合せ界面における in-situ 測定法を考案し、約 1000 時間まで高分子鎖の拡散挙動追跡を行った。PIB/PBA 界面では、貼り合せ後の時間領域と分子量で異なる拡散挙動を示した。貼り合せ短時間領域では粘着剤の分子量により拡散速度が異なり、臨界分子量以下では時間 (t) の 0.15~0.17 乗に比例し、臨界分子量以上では時間 (t) の 0.04~0.07 乗に比例した。そして、貼り合せ長時間領域では粘着剤の分子量に関わらず、時間 (t) の 0.8~0.9 乗に比例することが判った。PIB/ウレタン塗膜界面では、粘着剤の分子量に関わらず貼り合せ後の時間領域で異なる拡散挙動を示した。貼り合せ後の経過時間が 1 時間後までは時間 (t) の 1/4 乗にし、その後拡散速度が上昇し、時間 (t) の 1/2 乗に比例した。しかし貼り合せ後の経過時間が 3 時間後から 7 時間後までは塗膜の架橋構造変化により拡散の進行が停止し、構造変化終了後は再び時間 (t) の 1/4 乗に比例することが判った。

次に、粘着剤官能基の表面挙動解明を試みた。具体的には、FTIR-ATR 法にて使用する IRE を被着体と想定した貼り合せ界面における in-situ 測定法を考案し、14 日間における粘着剤官能基 (エステル基とカルボキシル基) の波数シフトを追跡した。そして官能基の深さ分布の変化を検討した。IRE を被着体と想定した粘着剤官能基のピーク波数追跡では、カルボキシル基が低波数側にシフトし、エステル基が高波数側にシフトするという異なる変化を示し、粘着剤/被着体界面における相互作用の存在を支持する結果が得られた。そして、粘着力経時変化との比較より、カルボキシル基と被着体との分子間相互作用 (界面接着力因子) が粘着力に強く關与していることが確認できた。更に、カルボキシル基とエステル基は深さ方向に対し、再配列し、表面層では内部に比べカルボキシル

基の比率が低くなっていることが確認できた。

次いで、粘着力に対する表面官能基の効果を明らかにすべく、バルクの粘弾性特性を変えずに表面官能基のみを変化させた粘着テープの作成を目指した。具体的にはP I B粘着テープとP B A粘着テープを用い、塩基性窒素官能基の導入を期待した窒素プラズマ処理、そして酸性酸素官能基の導入を期待した酸素プラズマ処理を試みた。窒素プラズマあるいは酸素プラズマにて粘着剤表面層を処理すると、粘着テープの粘着力は大きく変化した。しかし、粘着剤により異なる改質結果が得られた。P I B粘着テープでは窒素プラズマ処理・酸素プラズマ処理ともに、粘着剤表面層における分子鎖切断による低分子量成分の生成と官能基の導入が起き、その結果粘着力が向上した。P B A粘着テープの窒素プラズマ処理では分子鎖の架橋が起き、粘着力は低下した。ところが、P B A粘着テープの酸素プラズマ処理では官能基の導入効果により粘着力が大きく向上した。酸素プラズマ処理したP I B粘着テープとP B A粘着テープでは、導入カルボニル基量と粘着力が正の相関を示し、粘着力向上に寄与したのは導入カルボニル基（界面接着力に寄与する因子）であると判断できた。なお、粘着テープの粘着剤面にプラズマ処理を試みた報告事例は見当たらない。

最後に、プラズマ改質の均一性確認と合わせ、ミクロの粘着力（界面接着力）の直接評価を目指し、原子間力顕微鏡（A F M）にて解析を試みた。具体的には、A F Mにて粘着剤最表面形態観察を試みるとともに、A F Mフォースカーブ法にて表面硬さと表面力の計測を行い両者の関係を調べ、さらに、バルク特性である粘着力と表面力の相関検証を試みた。もちろんA F Mにて粘着剤表面形態を観察した報告事例および、粘着剤の表面硬さ、表面力についての報告事例は見当たらない。P I B粘着剤では窒素プラズマ処理・酸素プラズマ処理ともに表面改質層は不均一構造となっていること、そしてマイルドなプラズマ処理条件を用いれば均一性が向上することが確認できた。P B A粘着剤では窒素プラズマ処理・酸素プラズマ処理ともに粘着剤表面の凹凸が大きくなるが、表面改質層は均一構造となっていた、そしてプラズマ処理時間を短くすれば表面凹凸は改善できることが

確認できた。PIB粘着剤・PBA粘着剤ともに、表面硬さと表面力は概ね負の相関を示した。これはフォースカーブ測定時にカンチレバー先端チップの押し込み量が粘着剤表面硬さの違いにより変化していることを示していると判断できた。

バルク特性であるピール粘着力とAFM表面力の相関を解析した結果、表面硬さが上昇した試料を除き正の比例関係は得られなかった。これは粘着剤のような表面の軟らかな試料の場合、AFMフォースカーブ測定時にカンチレバー先端チップの接触面積が変化してしまうためと判断できた。しかし、表面架橋により粘着剤表面硬さが上昇した試料ではカンチレバー先端チップの接触面積変化が少なくなり、粘着力と表面力は比例してくることが確認できた。

以上より、界面接着力の直接評価はできなかったが、粘着テープでは粘弾性因子と同様に界面接着力因子も粘着力に大きく寄与する重要な因子であることが明らかとなった。

また、プラズマ処理は粘着特性コントロールを目的とした粘着剤表面改質法としても期待できることが明らかとなった。均一処理や表面平滑性、そして新規機能の導入や短時間処理など、さらなる研究による表面改質法としての確立が望まれる。

最後にプラズマ処理したPBA粘着テープと市販されている高性能粘着テープ（商品名：No.5000N, HJ-9150, HJ-0240, いずれも日東電工製両面粘着テープ）との粘着力比較結果を Figure 7.1 に示した。被着体、貼り合せ条件そして測定条件等は第5章と同じである。プラズマ処理した粘着テープの粘着剤層厚さは30 μm 、そして比較に用いた高性能粘着テープの粘着剤層厚さは50~400 μm と大きく異なるが、プラズマ処理した粘着テープはかなり良好な粘着特性を示した。粘着剤層の厚さは Table 7.1 に示した。

注：一般に粘着剤層の厚さは厚いほど粘着力は高くなる。

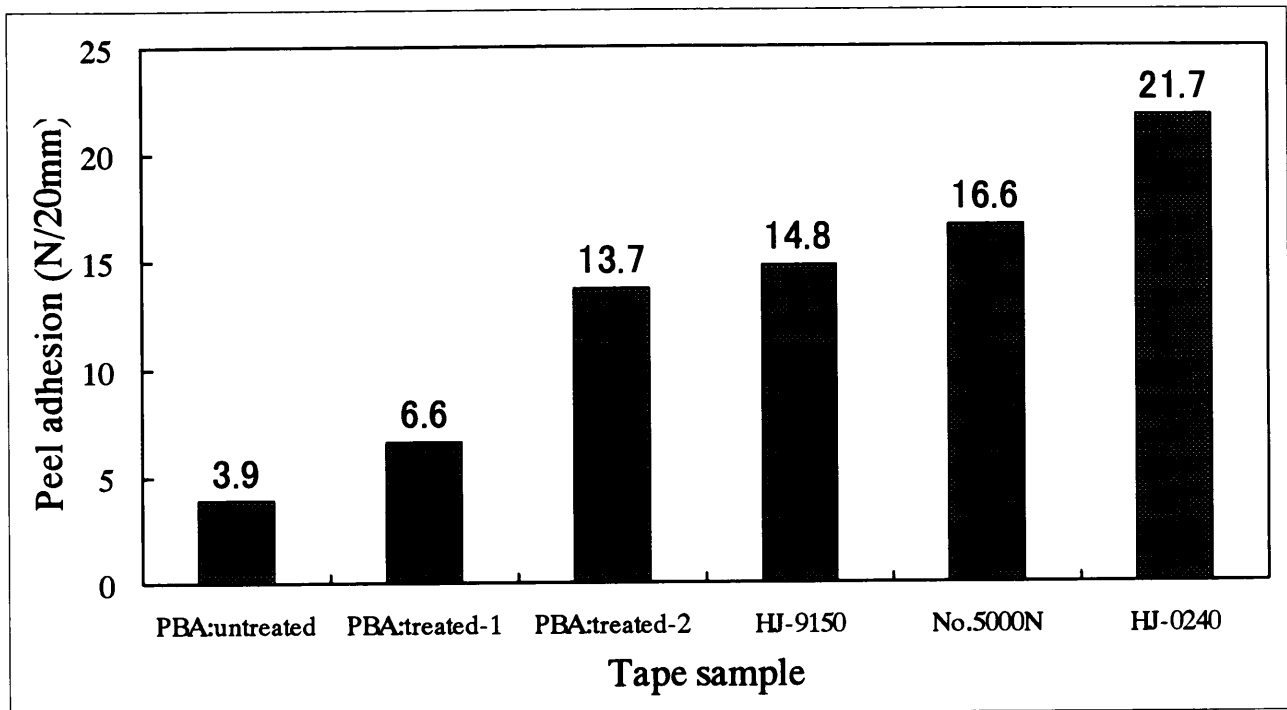


Figure 7.1 Peel adhesion of oxygen plasma-treated PBA pressure-sensitive adhesive tapes and high performance pressure-sensitive adhesive double coated tapes.

PBA-1 treated with oxygen plasma at rf power of 100W for 120s.

PBA-1 treated with oxygen plasma at rf power of 100W for 30s.

Table 7.1 Test pressure-sensitive adhesive tapes

Tape sample name	Thickness of adhesive layer (μ m)	Failure mode
PBA : untreated	30	interfacial failure
PBA : treated-1	28	anchor failure
PBA : treated-1	30	cohesive failure
HJ-9050	50	interfacial failure
No.5000N	160	interfacial failure
HJ-0240	400	interfacial failure

以上

以上

本論文に関する主要論文および参考論文

主要論文

- (1) F T I R - A T R法によるアクリル系粘着剤表面挙動の解明, 第1報
河辺雅義
日本接着学会誌, 29, 291(1993)
- (2) F T I R - A T R法によるアクリル系粘着剤表面挙動の解明, 第2報
河辺雅義
日本接着学会誌, 29, 361(1993)
- (3) Effects of nitrogen plasma treatment of pressure-sensitive adhesive layer surfaces on their peel adhesion behavior
M.Kawabe, S.Tasaka, N.Inagaki
J. Adhesion Sci. Technol., 13, 573(1999)
- (4) ポリイソブチレン/ポリブチルアクリレート界面における拡散挙動
河辺雅義, 林 圭治, 片山 茂
日本接着学会誌, 36, 17(2000)
- (5) ポリイソブチレン/塗膜界面におけるポリイソブチレンの拡散挙動
河辺雅義, 林 圭治, 片山 茂
日本接着学会誌, 印刷中
- (6) Effects of surface modification by oxygen plasma on peel adhesion of pressure-sensitive adhesive tapes
M.Kawabe, S.Tasaka, N.Inagaki
submitted in *J. Appl. Poly. Sci.*

参考論文

- (1) F T I R - A T R法によるアクリル系粘着剤表面挙動の解明
河辺雅義
日東技報, 33, 20(1995)

口頭発表

- (1) F T I Rによる被着体界面付近のアクリル系粘着剤深さ方向分析
河辺雅義, 村上佳秀
第 29 回日本接着学会年次大会, 1991.6.21 (名古屋)
- (2) F T I Rによる粘着テープ表面の解析
河辺雅義, 村上佳秀
平成 4 年繊維学会年次大会研究発表会, 1992.6.17 (東京)
- (3) F T I Rによる粘着テープ表面及び界面の解析
河辺雅義, 村上佳秀
第 23 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 1992.10.6 (愛知県豊田市)
- (4) プラズマ処理によるポリイソブチレンおよびポリブチルアクリレートの表面改質と粘着特性
河辺雅義, 田坂 茂, 稲垣訓宏
第 47 回高分子学会年次大会, 1998.5.29 (京都)
- (5) プラズマ処理によるポリイソブチレンおよびポリブチルアクリレートの表面改質と粘着特性
河辺雅義, 田坂 茂, 稲垣訓宏
第 47 回高分子討論会, 1998.10.1 (名古屋)
- (6) リモート酸素プラズマを用いた粘着テープの表面改質と粘着挙動の変化
河辺雅義, 田坂 茂, 稲垣訓宏
第 48 回高分子学会年次大会, 1999.5.28 (京都)
- (7) Effects of surface modification of pressure sensitive adhesive tapes by remote oxygen plasma on their adhesive property
M.Kawabe, S.Tasaka, N.Inagaki
ACS National Meeting, 1999.8.26 (USA, New Orleans)
- (8) A F Mによるプラズマ処理粘着剤の表面構造と表面粘着特性評価
河辺雅義, 田坂 茂, 稲垣訓宏
第 48 回高分子討論会, 1999.10.7 (新潟)

謝 辞

本研究を進めるにあたり、3年間正副指導教官として終始ご指導とご鞭撻を賜りました静岡大学工学部 稲垣訓宏 教授、静岡大学理学部 山崎昌一 助教授に深く感謝の意を表します。また、プラズマ処理実験に際し多大の便宜を計って下さった静岡大学工学部 河合秀司 技官、そして一緒に勉強をさせていただきました静岡大学工学部 稲垣・田坂研究室の学生の方々に厚く感謝致します。

なお、ご校閲を賜りました静岡大学工学部 溝口健作 教授、藤波達雄 教授ならびに田坂 茂 助教授に心から感謝致します。

また、社会人入学を快く許可して頂きました日東電工株式会社の山本英樹 社長、相沢幹雄 取締役、アドバイスおよびご支援を頂きました片山 茂 様、大西啓仁 様、佐野建志 様に、試料作成のご協力を頂きました鈴木喜八 様、村上佳秀 様、林 圭治 様、大河内直樹 様、洞田 満 様に、そして日常の業務にご配慮頂きました山本康郎 日東電工株式会社信頼性評価センター長および信頼性評価センターメンバーの方々に深く感謝致します。社会人として大学での研究を進める上での貴重なご助言を賜りました日東電工株式会社の浦濱圭彬 博士および株式会社日東技術情報センターの土屋 肇 博士に厚く御礼申し上げます。

最後に、かげながら支えてくれた妻の久美子 氏に深く感謝致します。