

この PDF ファイルの内容は 下記の講演で使用したものです。  
あらためて、主催者の方々ならびに試料をご提供いただいた各社  
に謝意を表するものです。

## 日本接着学会 粘着研究会第 29 回例会\*

(\*平成 5 年 3 月 26 日、大阪市立工業研究所)

### 1 SEBS系粘着剤(ヤスハラケミカル様 提供) の測定結果 (1994)

- 1-1) せん断モードでの温度分散データの比較 (周波数 110Hz, 11Hz, 1.1Hz, 0.11Hz)
- 1-2) せん断モードでの周波数分散測定結果
  - ①マスターカーブ(横軸は換算周波数)
  - ②測定の時間経過(横軸は経過時間→測定所要時間)
  - ③貯蔵弾性率の生データ (横軸は実際温度→温度精度)
  - ④貯蔵弾性率生データの周波数依存性 (横軸は実際の測定条件の周波数)
  - ⑤シフトファクタ

## 第 16 回粘着技術研究会\*2

(\*2 日本粘着工業会主催、平成 7 年 9 月 13 日、大阪科学技術センター)

### 2 SIS系粘着剤(荒川化学様 提供) の測定結果 (1995)

- 2-1) せん断モードでの温度分散データ
- 2-2) 引張モードでの温度分散データ
- 2-3) 引張モード・せん断モードでの温度分散データの重ねがき
- 2-4) せん断モードでの周波数分散、マスターカーブとシフトファクタ

### 3 NR系粘着剤(荒川化学様 提供)の測定結果 (1995)

- 3-1) せん断モードでの温度分散データ
- 3-2) 引張モードでの温度分散データ
- 3-3) 引張モード・せん断モードでの温度分散データの重ねがき
- 3-4) せん断モードでの周波数分散、マスターカーブとシフトファクタ

## 日本接着学会 粘着研究会 第 49 回例会\*3

(\*3 平成 10 年 2 月 20 日、大阪科学技術センター)

### 4 アクリル系粘着剤 (日本触媒様 提供)の測定結果 (1998)

試料 3 種、架橋度：Aはなし，B，C の順でアップ

- 4-1) A，B，C について温度分散、せん断モード (A,B,C 架橋度での差も比較)
- 4-2) C について温度分散、引張モード測定
- 4-3) A，B，C 3 試料の周波数分散データ
- 4-4) シフトファクタとアレニウスプロット、見かけの活性化エネルギー
- 4-5) 試料 C 引張モードでの測定
- 4-6) 試料 C 引張、せん断両モードでの温度分散データの重ねがき

# 1 SEBS 系粘着剤(ヤスハラケミカル株様 提供) の測定結果 (1994)

## 1-1) せん断モードでの温度分散データの比較

- ① 周波数 110Hz, 昇温速度 5°C/min
- ② 周波数 11Hz, 昇温速度 5°C/min
- ③ 周波数 1.1Hz, 昇温速度 5°C/min
- ④ 周波数 0.11Hz, 昇温速度 2.5°C/min

以上各条件で行ったせん断モードでの測定を 貯蔵、損失弾性率および  $\tan \delta$  について比較した結果を本頁後半から連続してしめす。

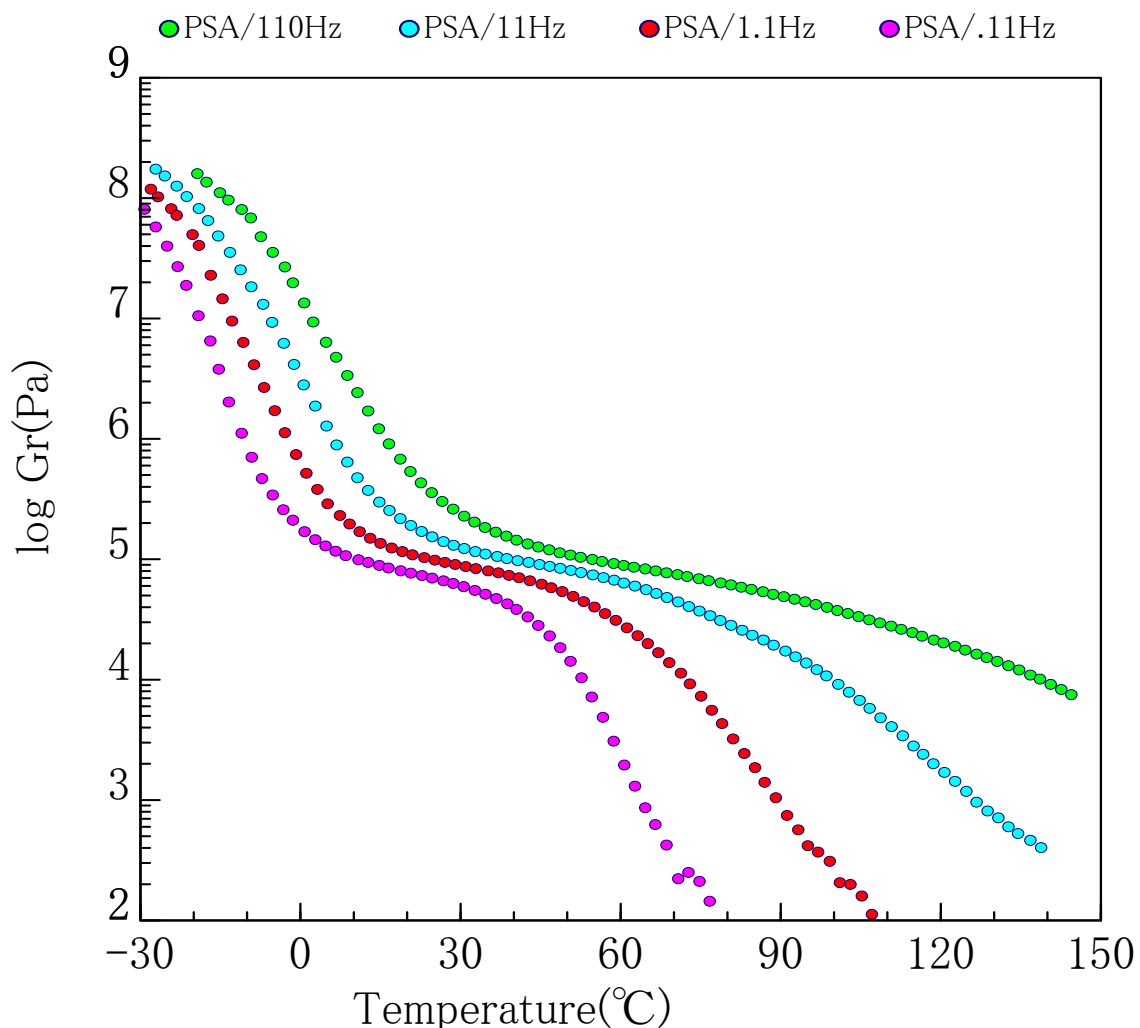
SEBS 系ホットメルト粘着剤の温度分散データについてのまとめ：

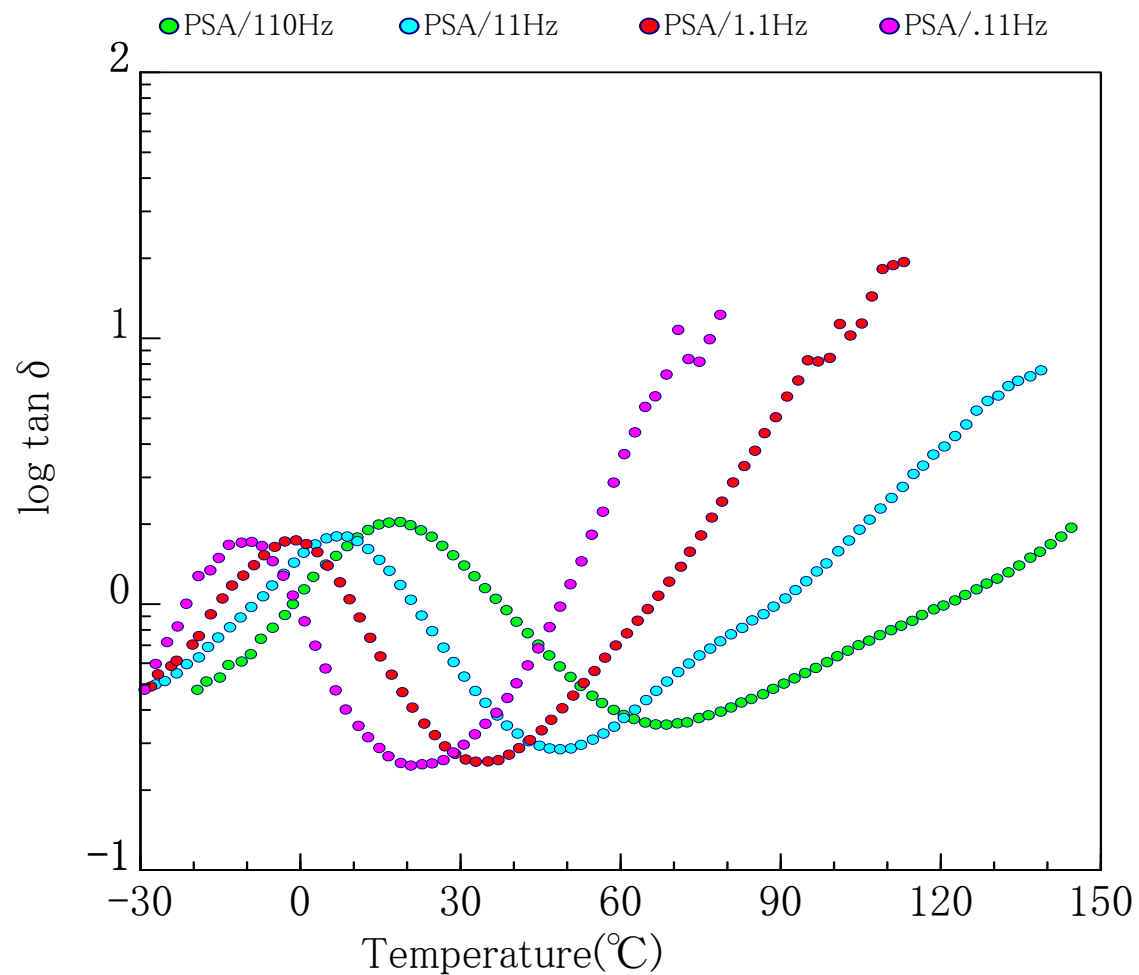
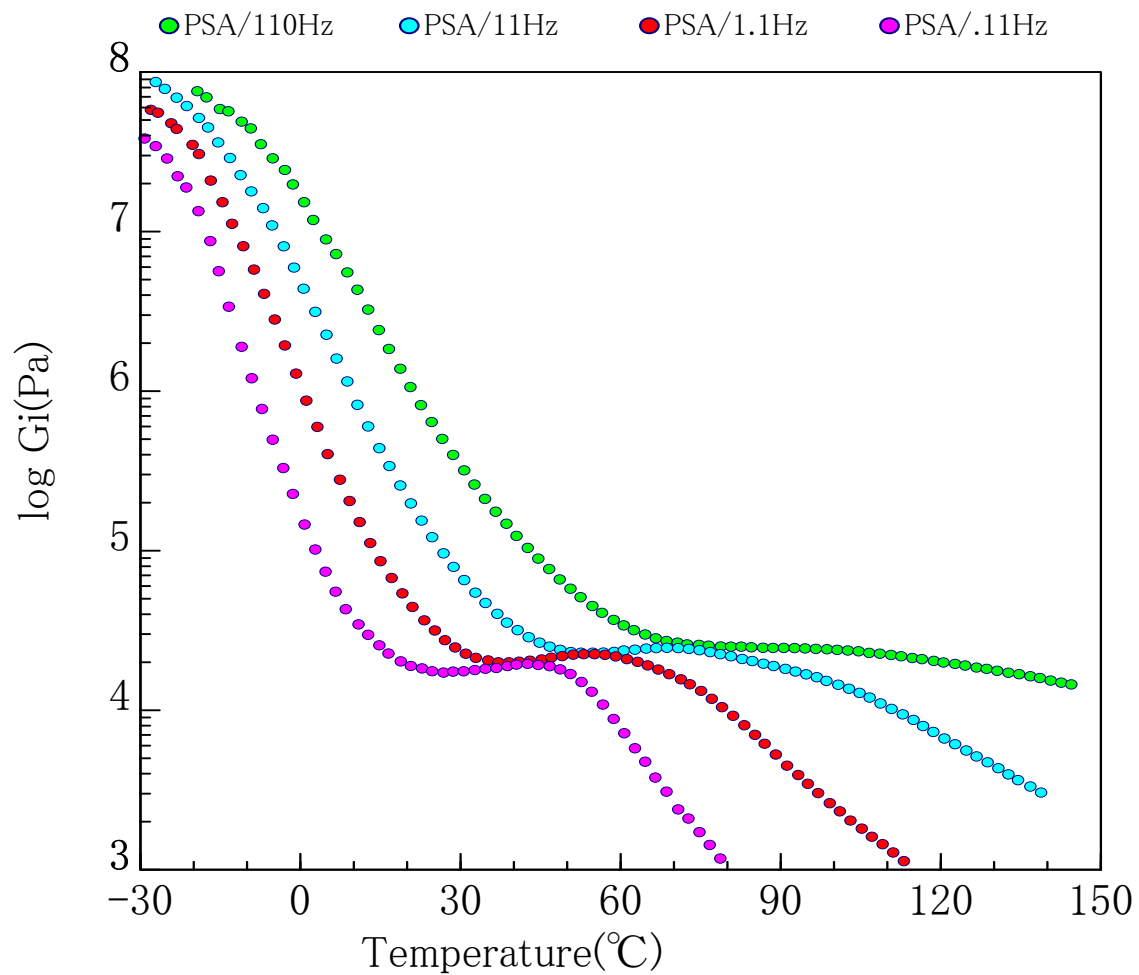
試料について、

- (1) SEBS 系ホットメルト粘着剤は高温領域でも周波数依存性が大変大きい。

装置について、

- (2) DVA-200(測定装置)せん断モードでは弾性率  $10^8 \sim 10^{2.5}$  Pa でよいデータが得られる。
- (3) 弾性率  $10^8$  Pa 以上では装置コンプライアンスのため、弾性率は小さめに評価される。
- (4) 弾性率  $10^{2.5}$  Pa 以下では、検出される力が小さいのでデータにバラツキがでる：  
Gi (損失弾性率) は値が  $10^3$  Pa 以上でありきれいなカーブだが、Gr (貯蔵弾性率) は  $10^{2.5}$  Pa 以下になりバラツキがでる。それを反映し両者の比である損失正接では、 $\tan \delta > 10$  でバラツキがみられる。なお  $\tan \delta > 10$  は粘稠な液体といえる領域である。



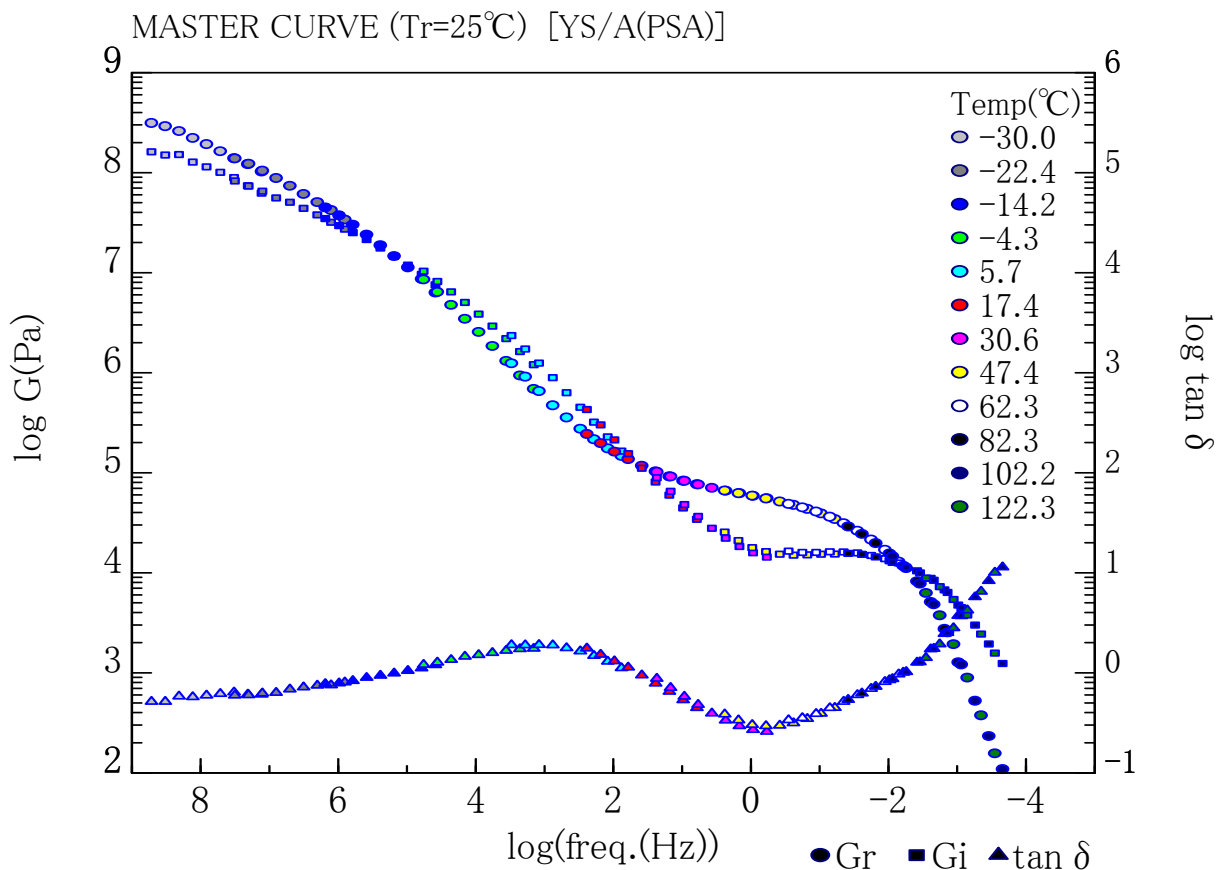


## 1-2) せん断モードでの周波数分散測定とマスターカーブ作成

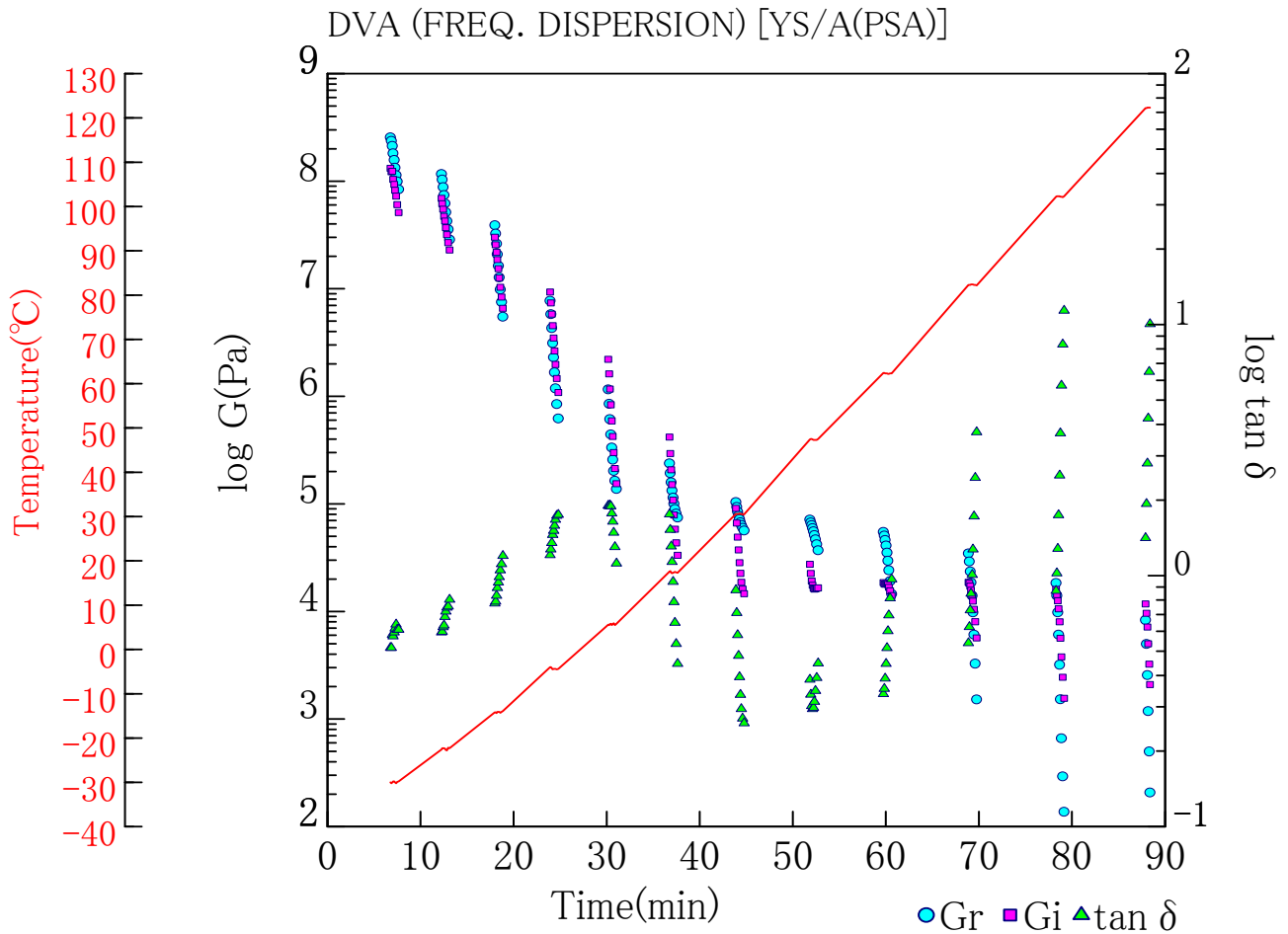
- ① マスターカーブ(横軸は換算周波数)
  - ② 測定的时间経過(横軸は経過時間)、
  - ③ 貯蔵弾性率の生データ (横軸を实际温度)
  - ④ 貯蔵弾性率生データの周波数依存性 (横軸は实际の測定条件の周波数)
  - ⑤ シフトファクタ (貯蔵弾性率の生データの重ね合わせ=マスターカーブ作成でもちいた時間温度の換算関係)
- の 5 図を連続してしめす。

### ① マスターカーブ(横軸は換算周波数)

$E_r$  で重ね合わせのシフトをおこなっている。  $E_i$ ,  $\tan \delta$  についても同一のファクタを使用してシフトしている。 各変数はかなりきれいにそれぞれ、1本のかさねあわせカーブになっている。

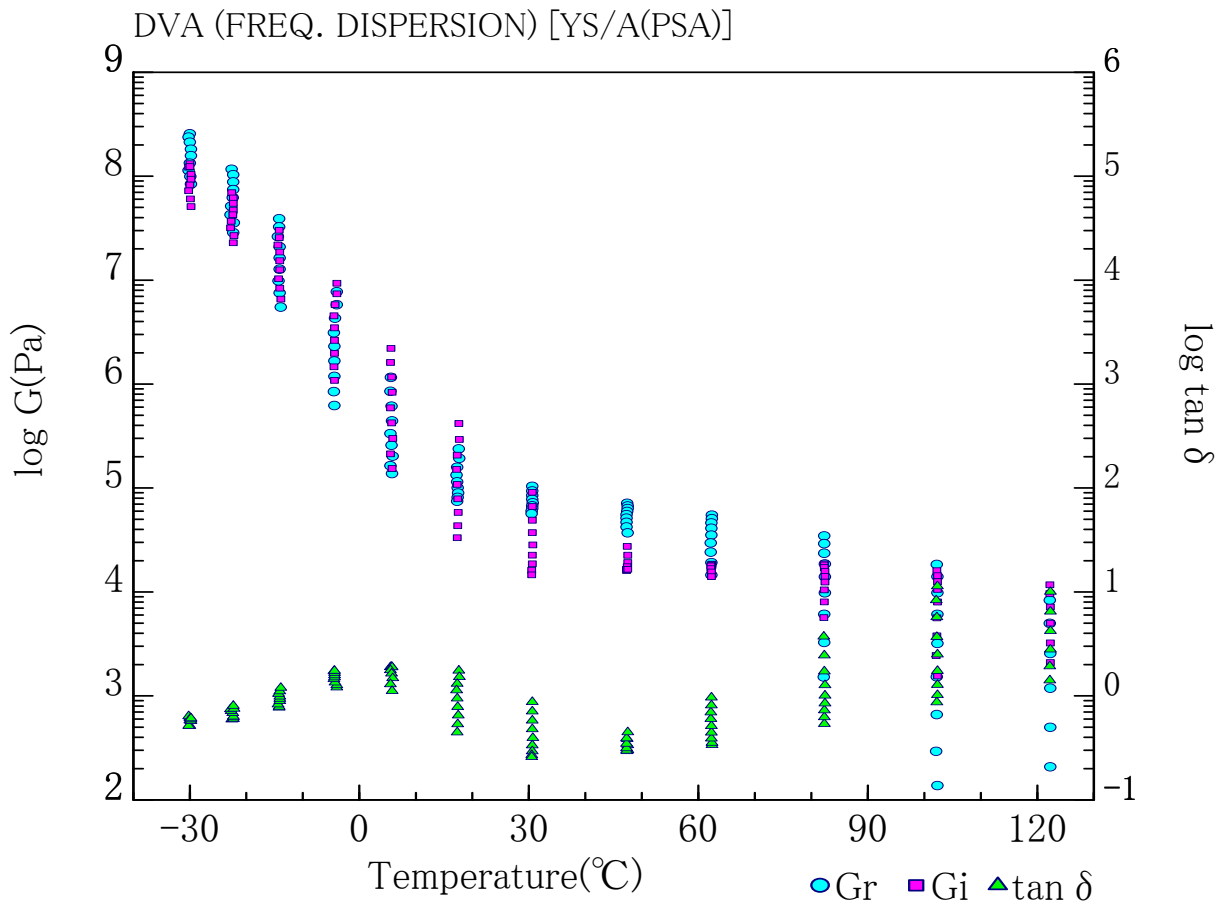


② 測定の時間経過(横軸は経過時間) → DVA での周波数分散測定の迅速さ

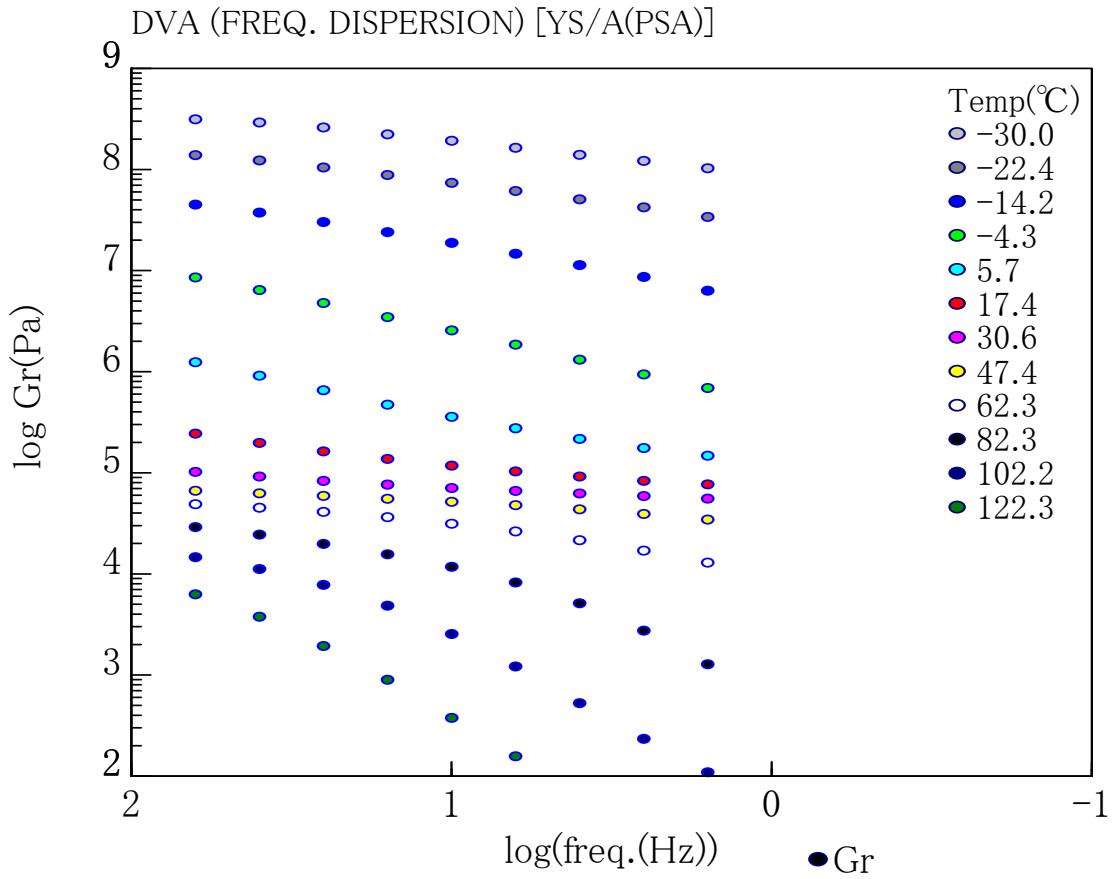


③貯蔵弾性率生データの実測温度表示 (各ステップの温度安定性わかる)

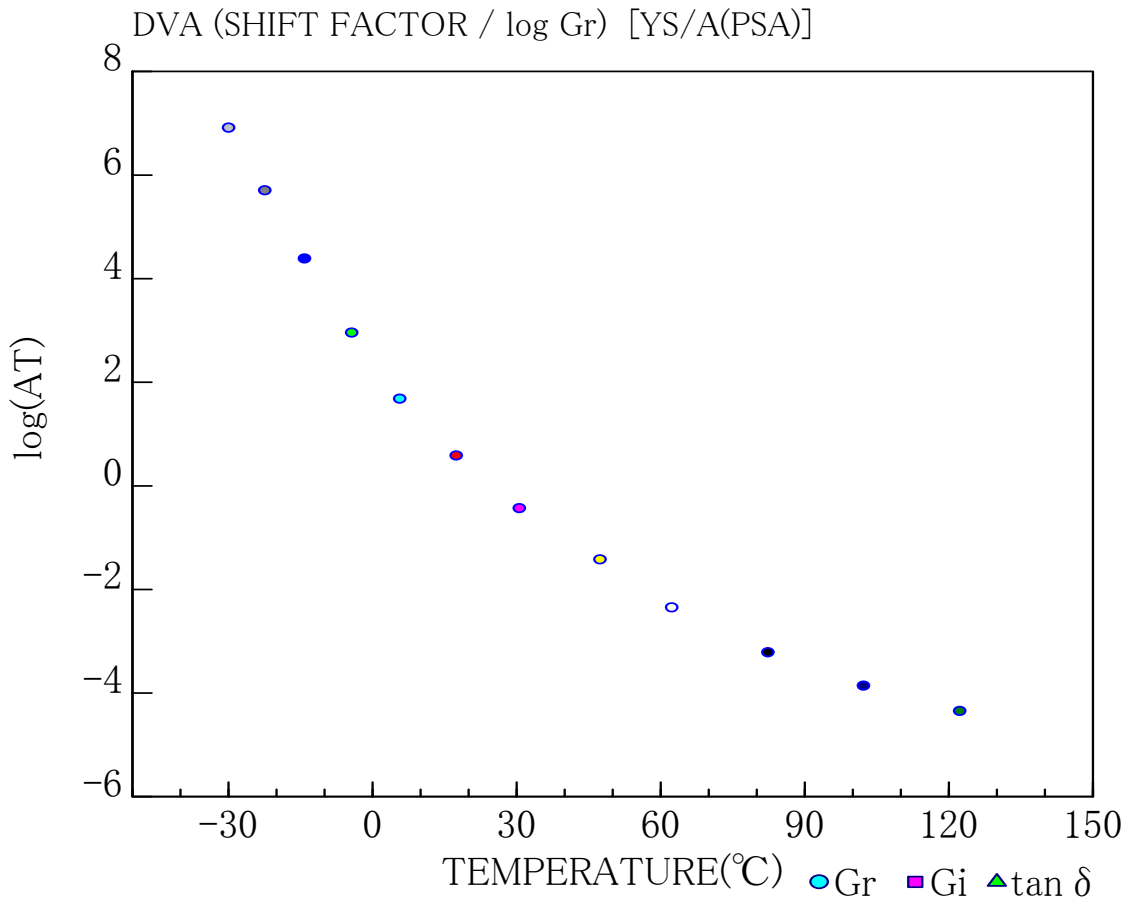
→ DVA の温調精度の高さ



④ 貯蔵弾性率生データの周波数依存性（横軸は実際の測定周波数）



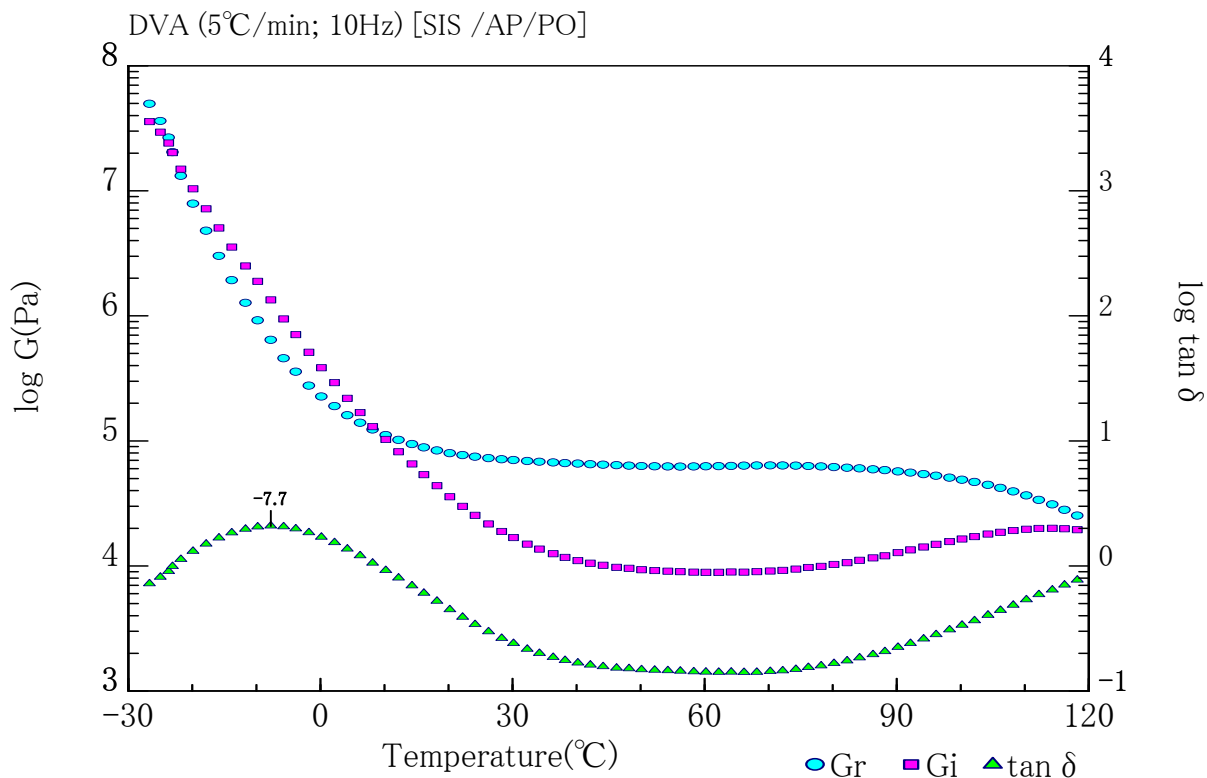
⑤ シフトファクタ、すなわちマスタカーブ作成でもちいた時間温度の換算関係  
 → 滑らかなカーブが得られる理由は力学精度以外に温調精度にあると推定



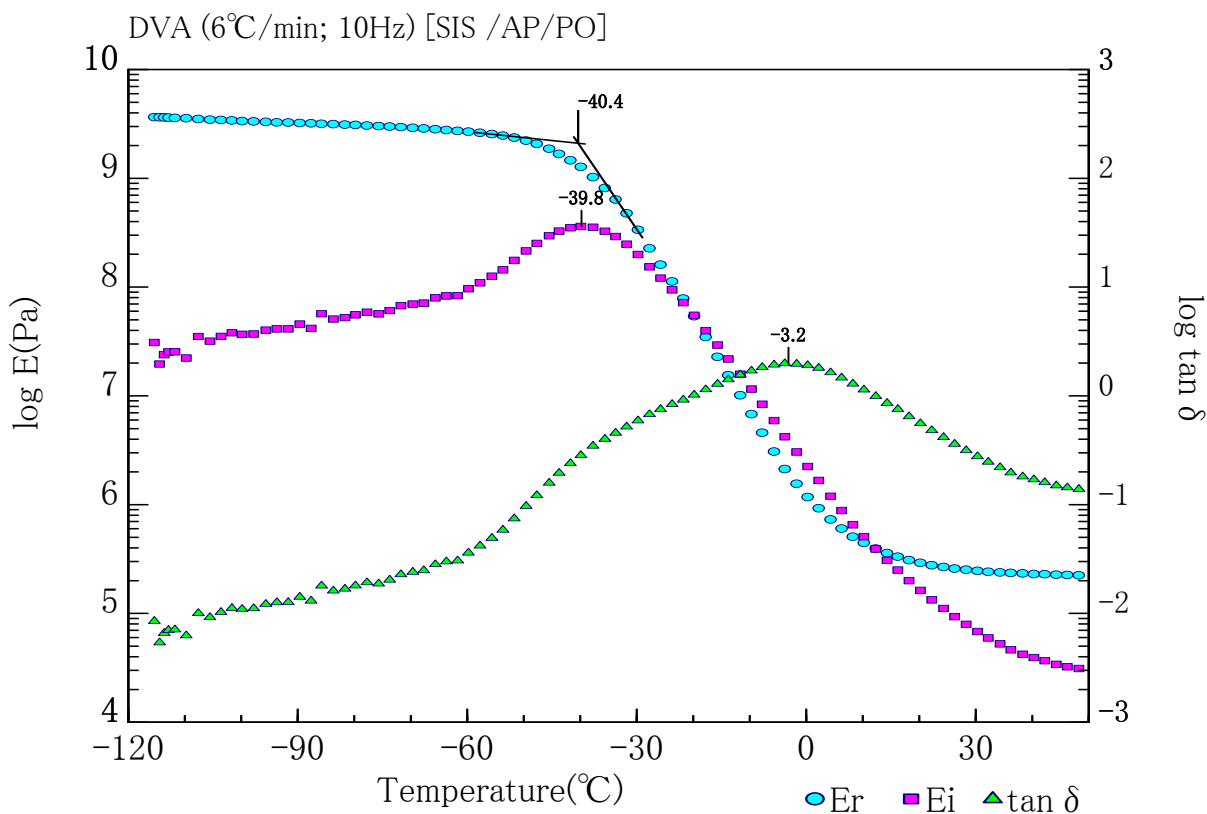
## 2 SIS系粘着剤(荒川化学株様 提供) の測定結果 (1995)

注) この粘着剤組成はホットメルトとしても使用可であるが、試料はトルエン溶液から流涎法で作成されたものである (SIS系特有のドメイン構造を反映し流涎法試料はホットメルト法にくらべて高めのゴム状弾性率を示す場合がある)。

### 2-1) せん断モードでの温度分散データ :

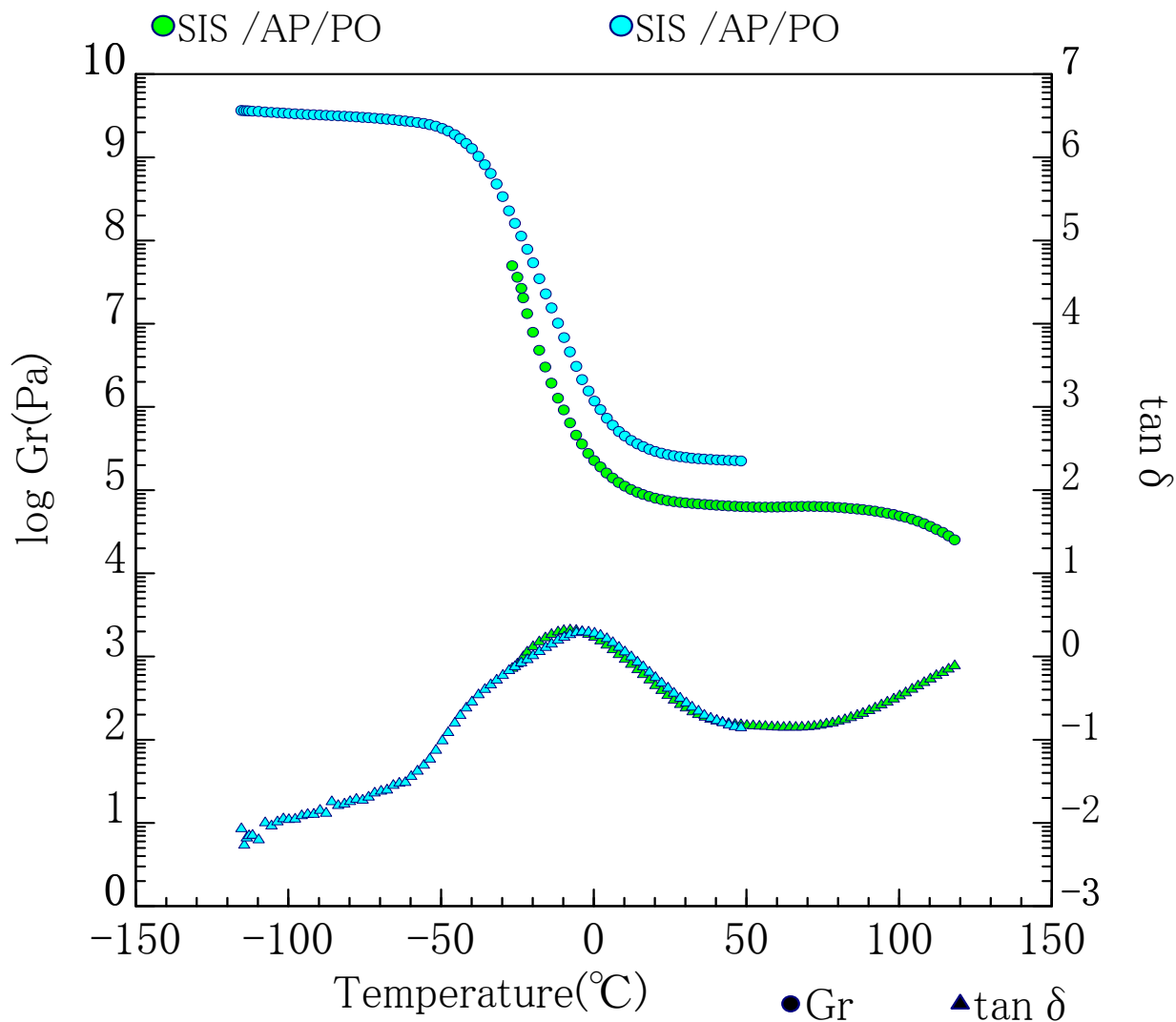


### 2-2) 引張モードでの温度分散データ :



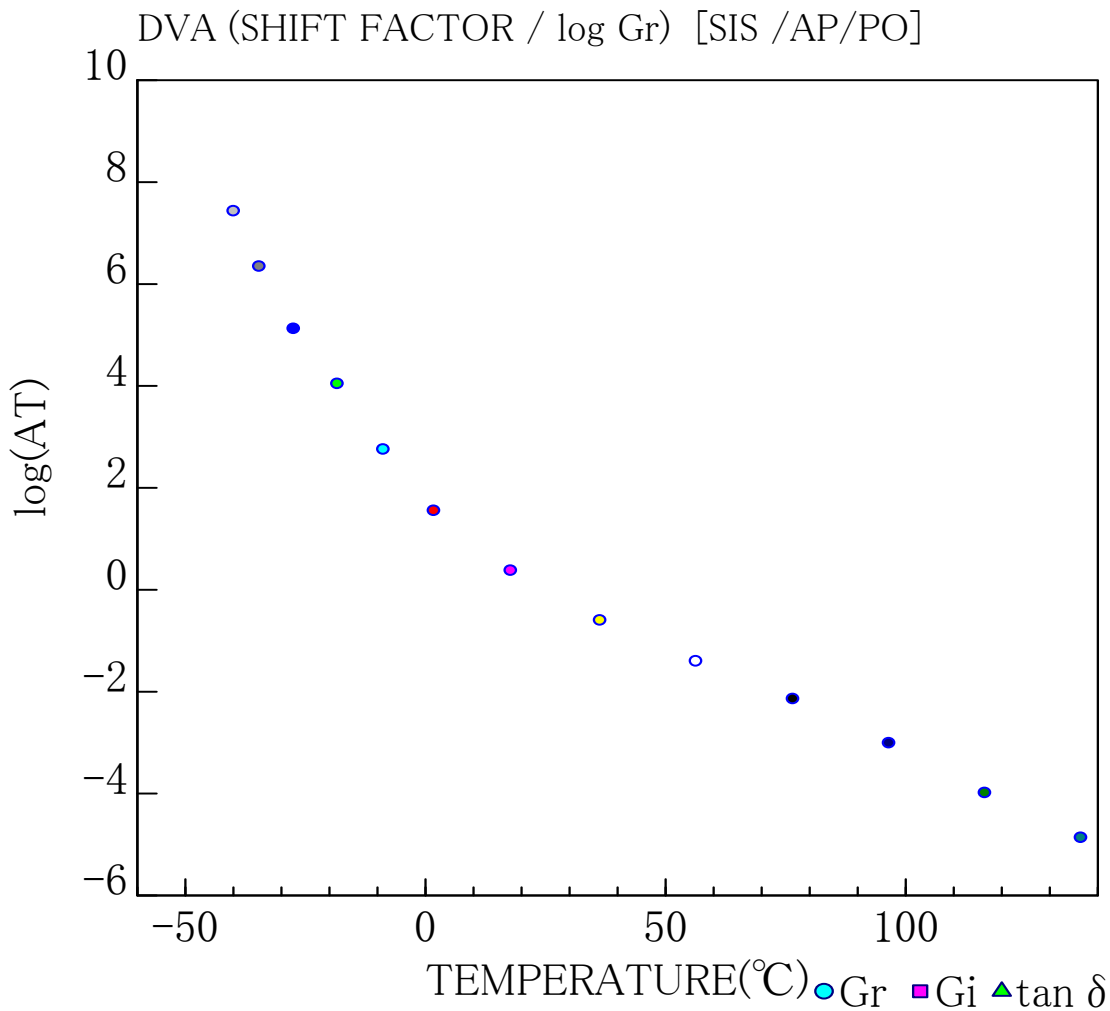
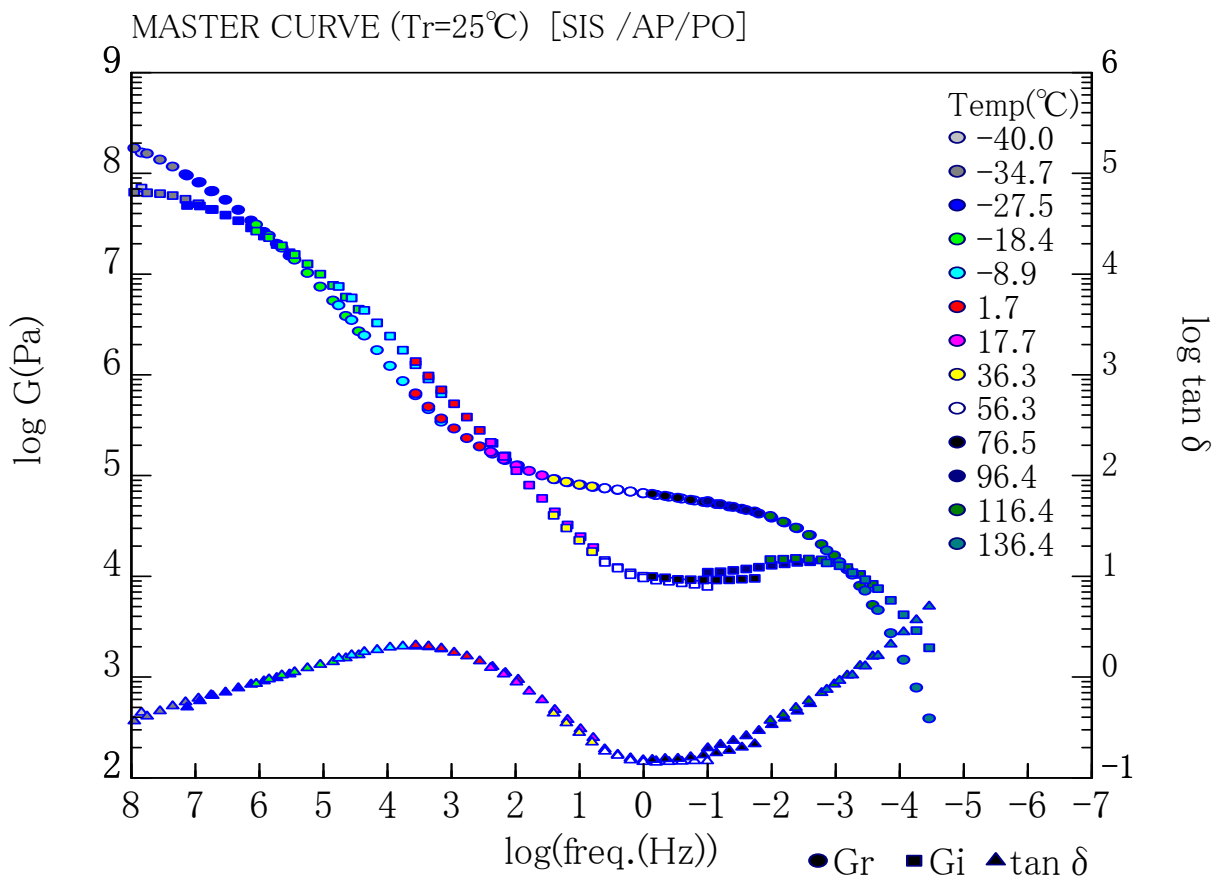
2-3) 引張モード・せん断モードでの温度分散データの重ねがき

図では  $\log(\text{Gr})$  と記されているが せん断、 $\log(\text{Gr})$  引張、 $\log(\text{Er})$ をプロットしている。両者のゴム状領域での差は  $\log 3$  程度で妥当なものである。  $\tan \delta$  は大体一致している。





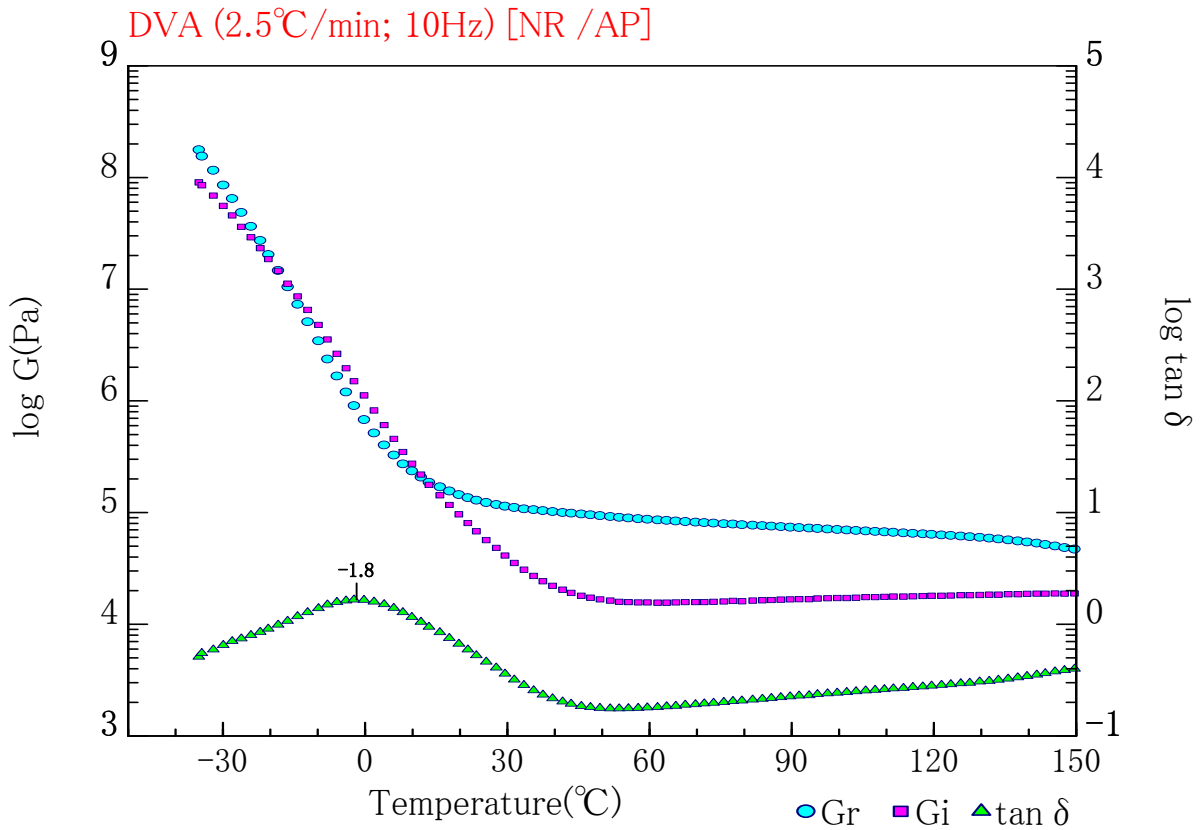
2-4) せん断モードでの周波数分散データから求めたマスタカーブ(上図)とシフトファクタ(下図)



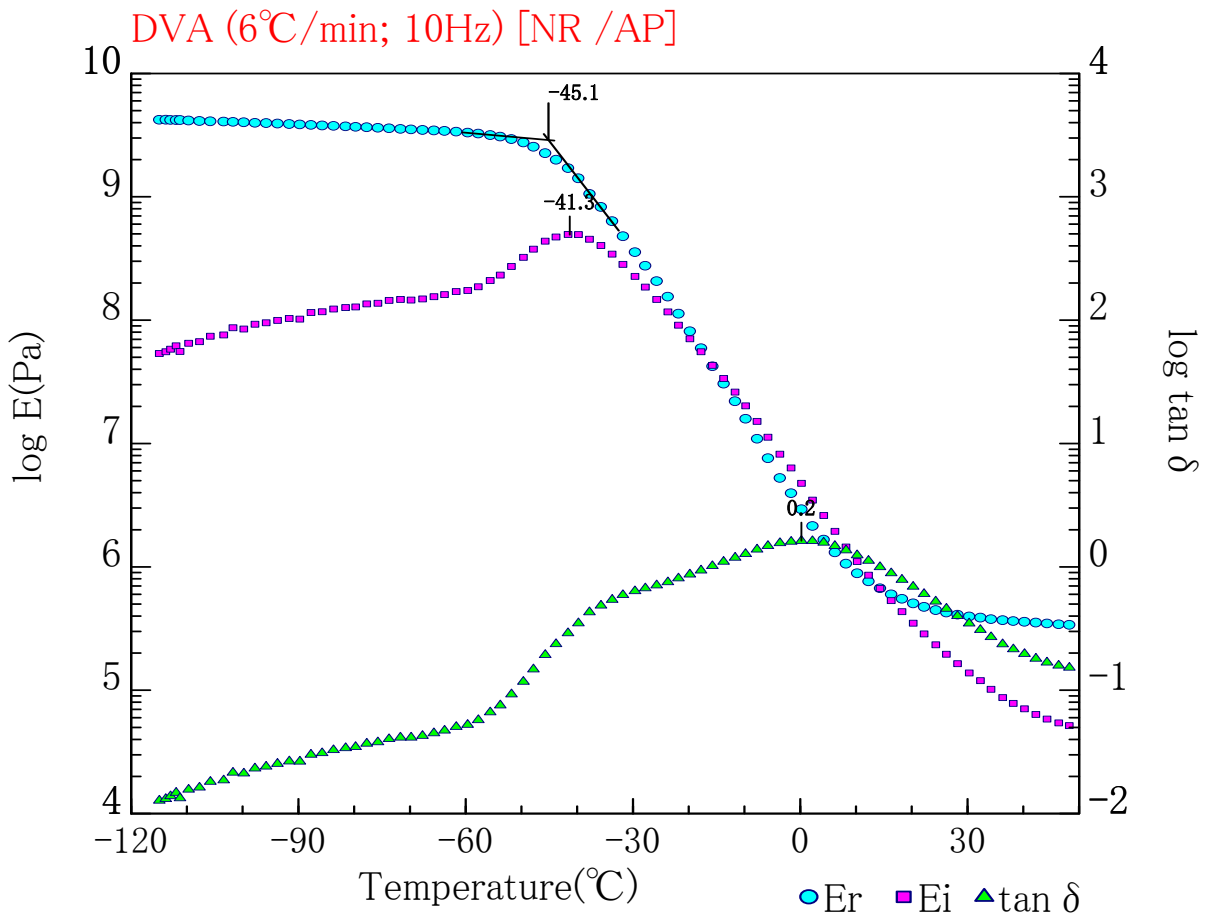
### 3 NR系粘着剤の測定結果 (1995)

(荒川化学㈱様 提供、試料はトルエン溶液から流涎法で作成)

#### 3-1) せん断モードでの温度分散データ

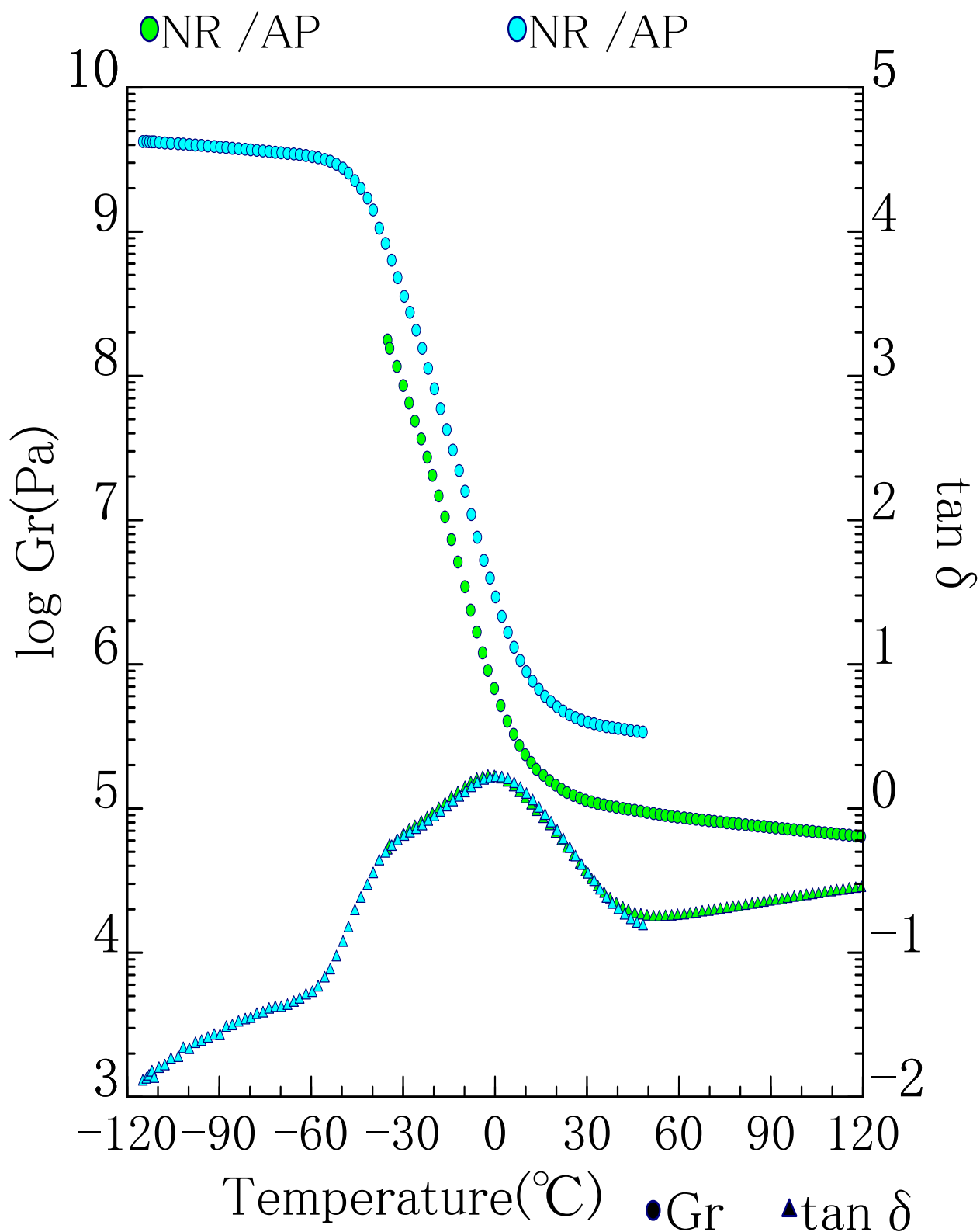


#### 3-2) 引張モードでの温度分散データ

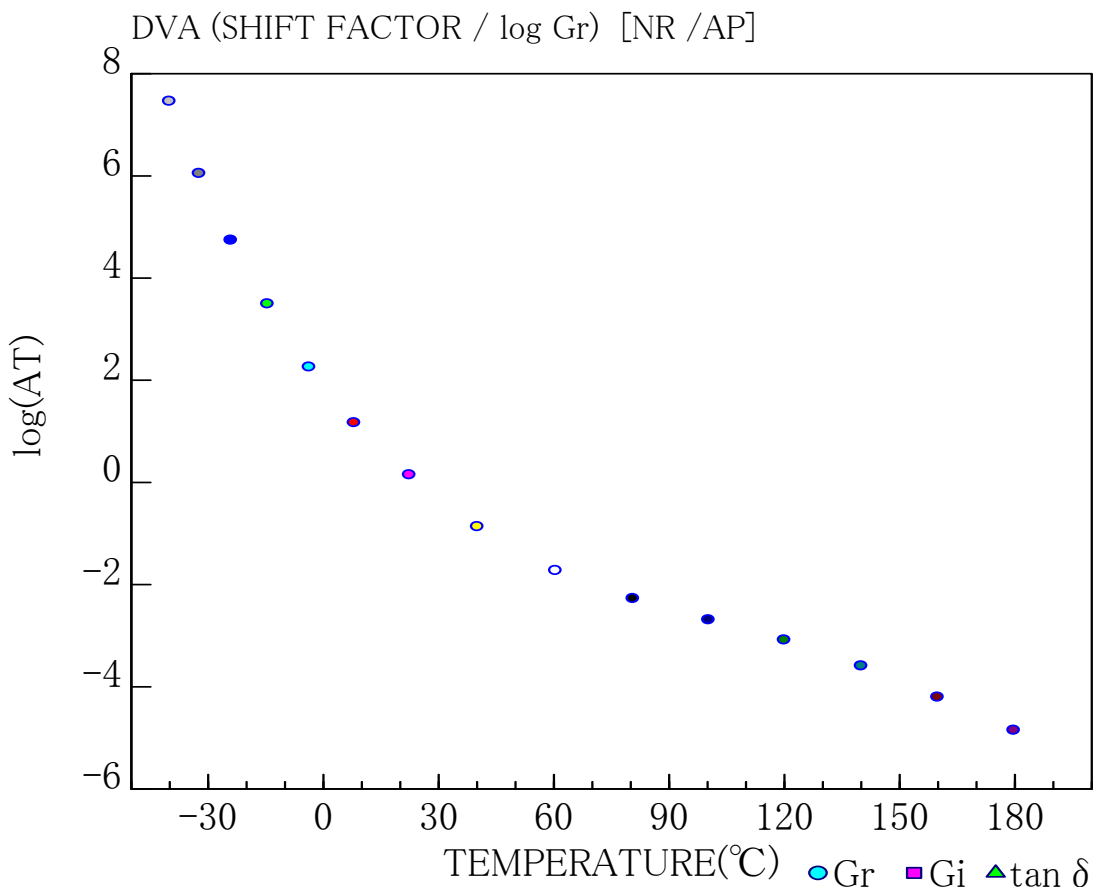
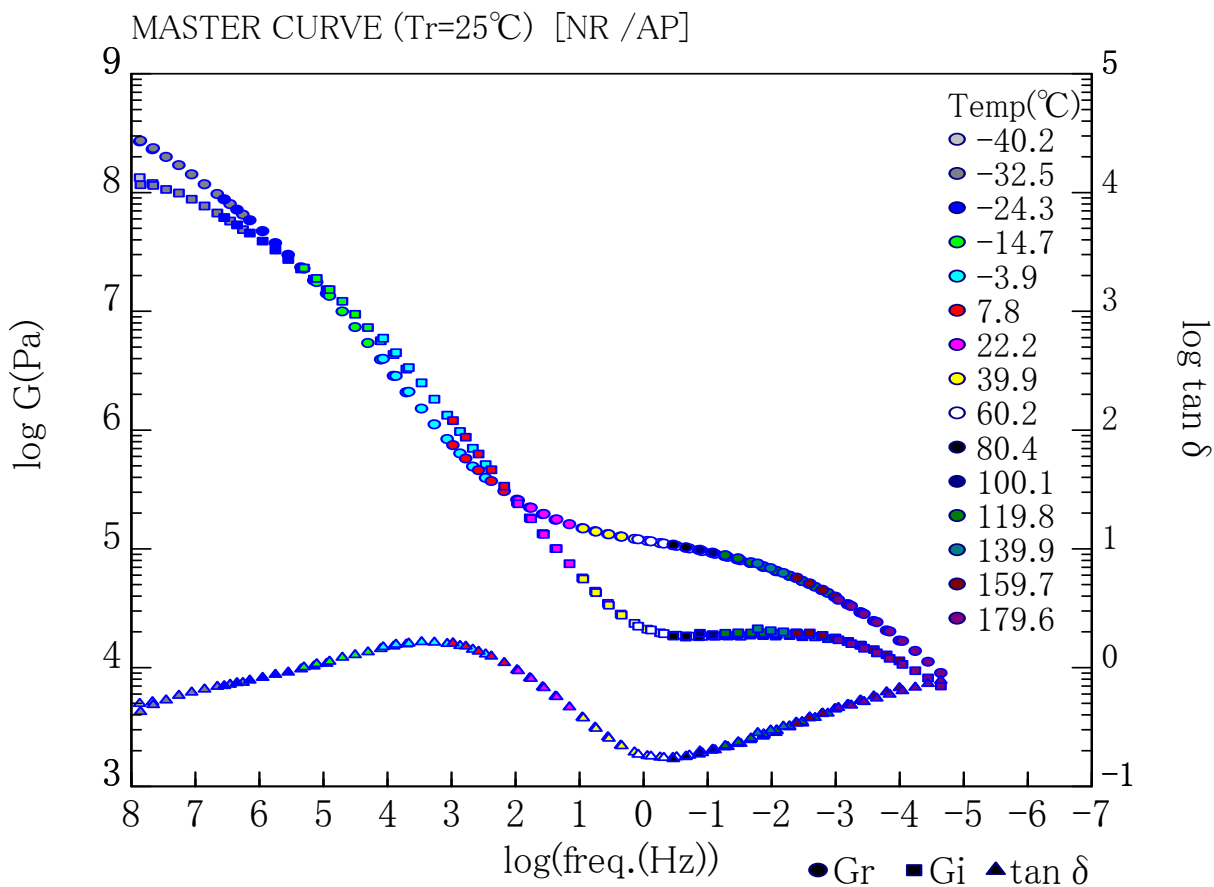


3-3) 引張モード・せん断モードでの温度分散データの重ねがき

図では  $\log(\text{Gr})$  と記されているが せん断、 $\log(\text{Gr})$  引張、 $\log(\text{Er})$ をプロットしている。両者のゴム状領域での差は  $\log 3$  程度で妥当なものである。  $\tan \delta$  は大体一致している。



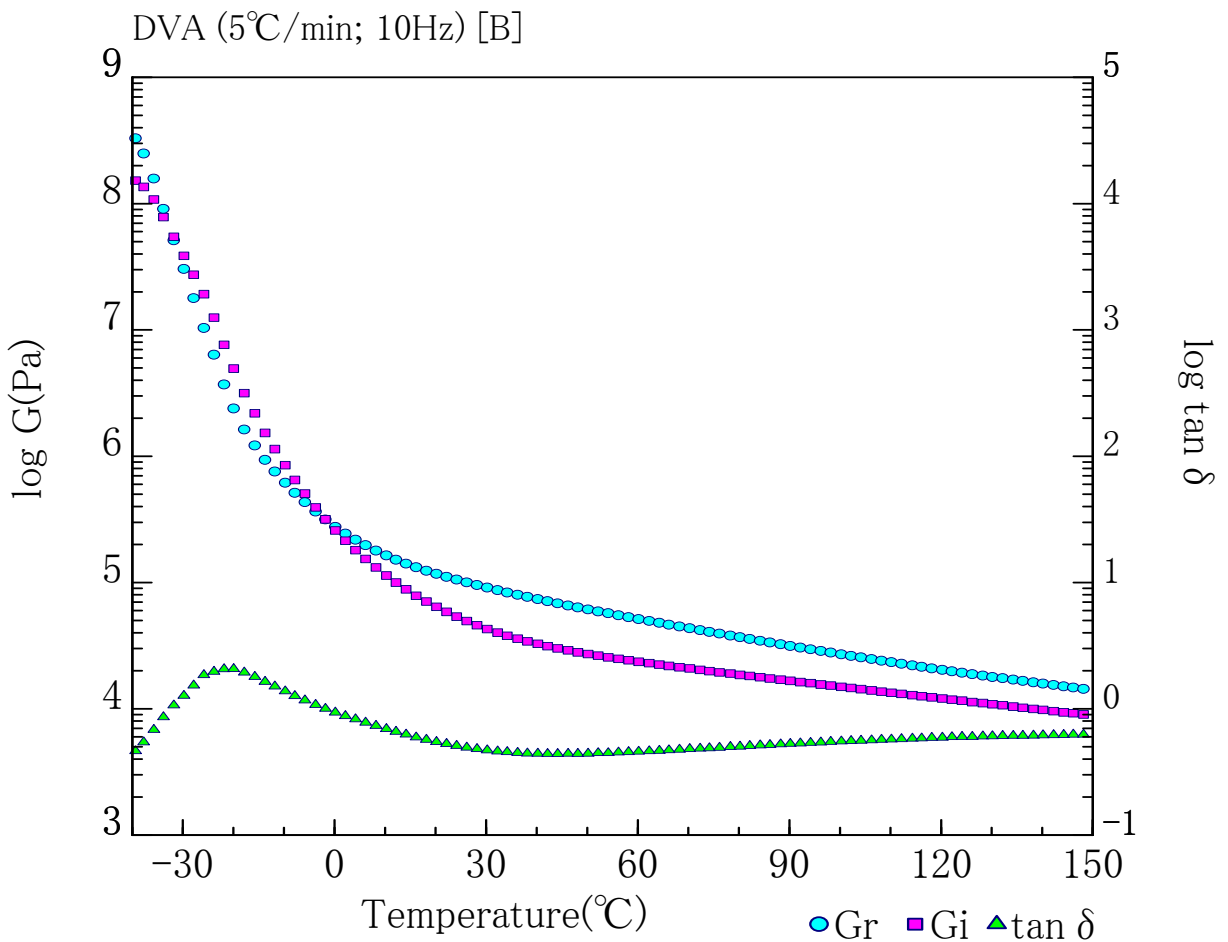
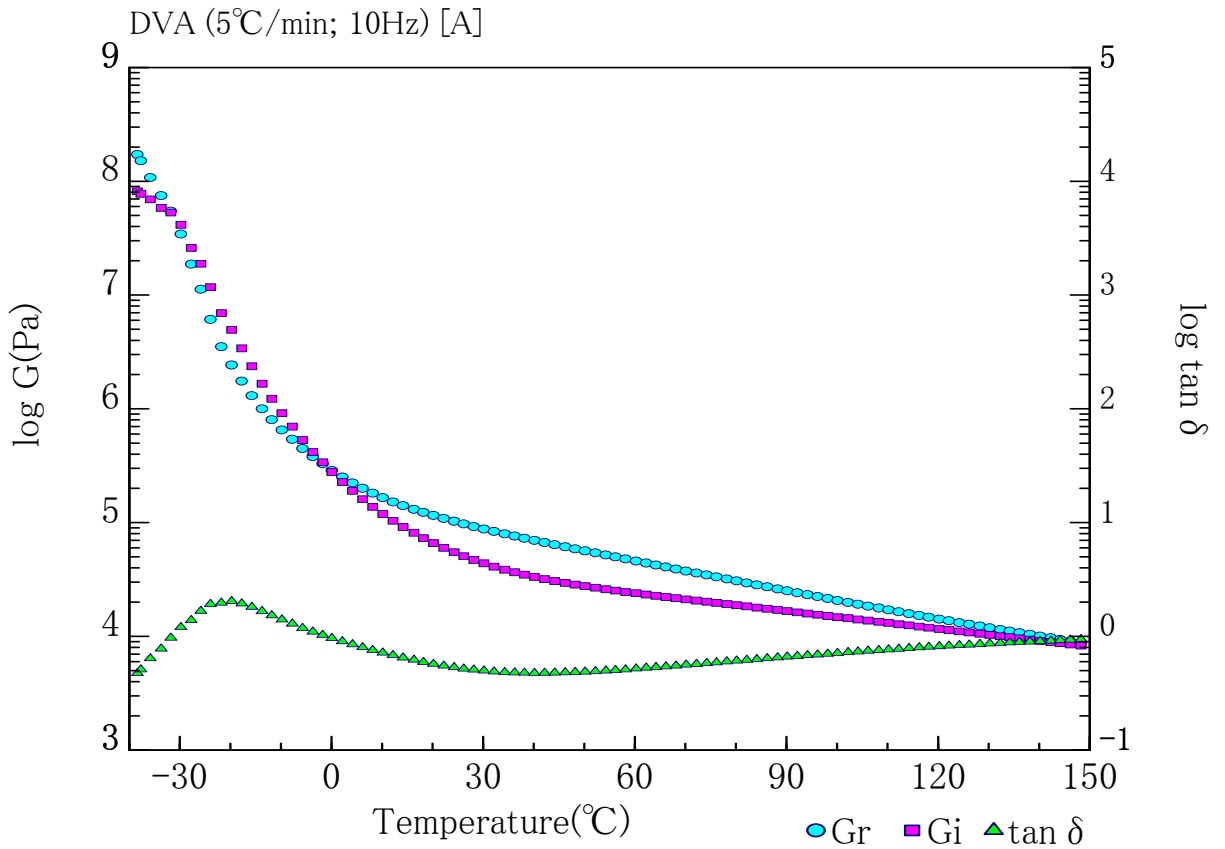
3-4) せん断モードでの周波数分散データから求めたマスターカーブ(上図)とシフトファクタ(下図) SIS系とくらべ、こちらのNR系のほうがマスターカーブの3変数がそれぞれ1本の線に収まっている程度が高い。 流涎法で作成したSIS系は加熱でドメイン構造が多少、変化するなどの可能性などもあり、将来、検討に値する課題である。



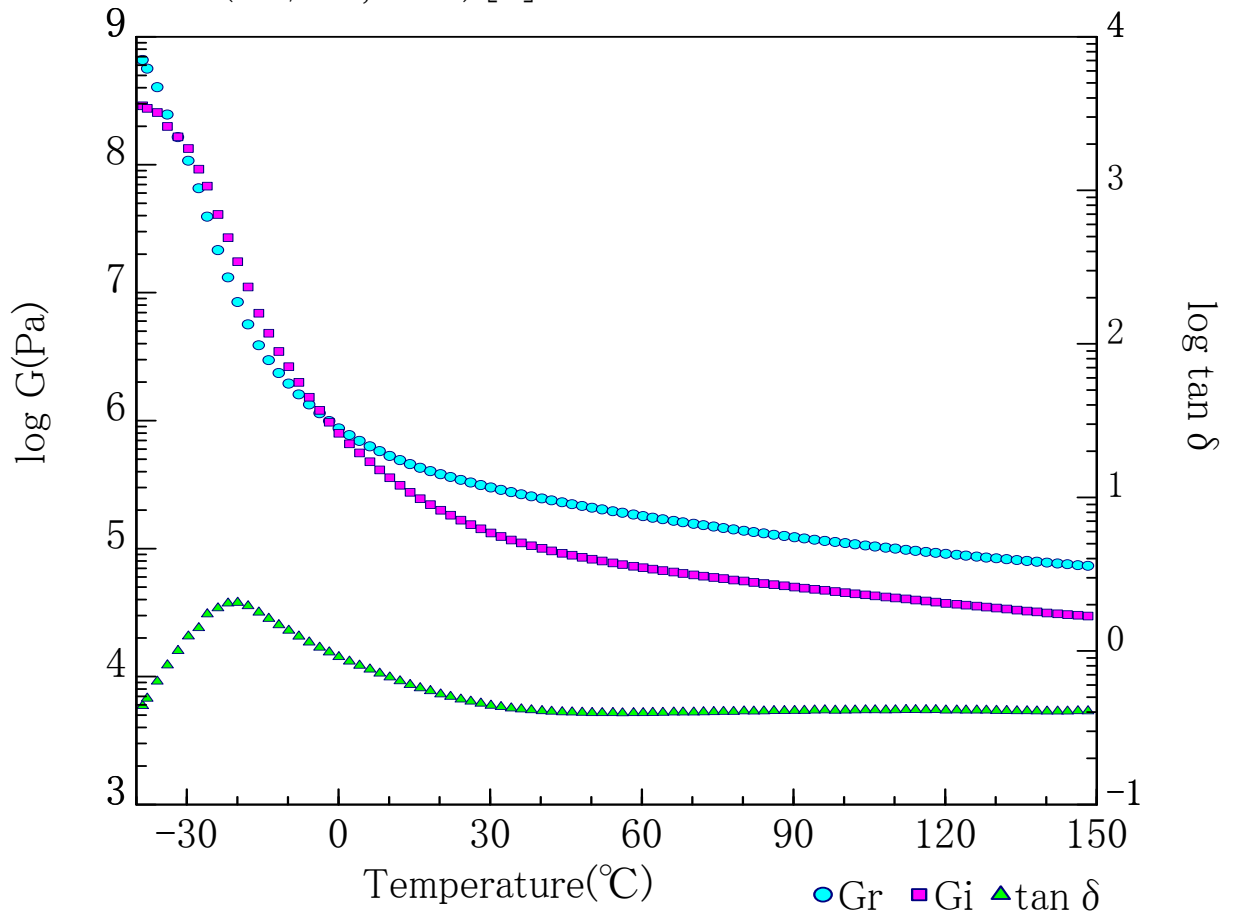
#### 4 アクリル系粘着剤の測定結果 (1998)

日本触媒(株)様 提供、試料は酢酸エチル溶液から流涎法で作成)。 A 架橋なし、B、C の順で架橋度アップしている

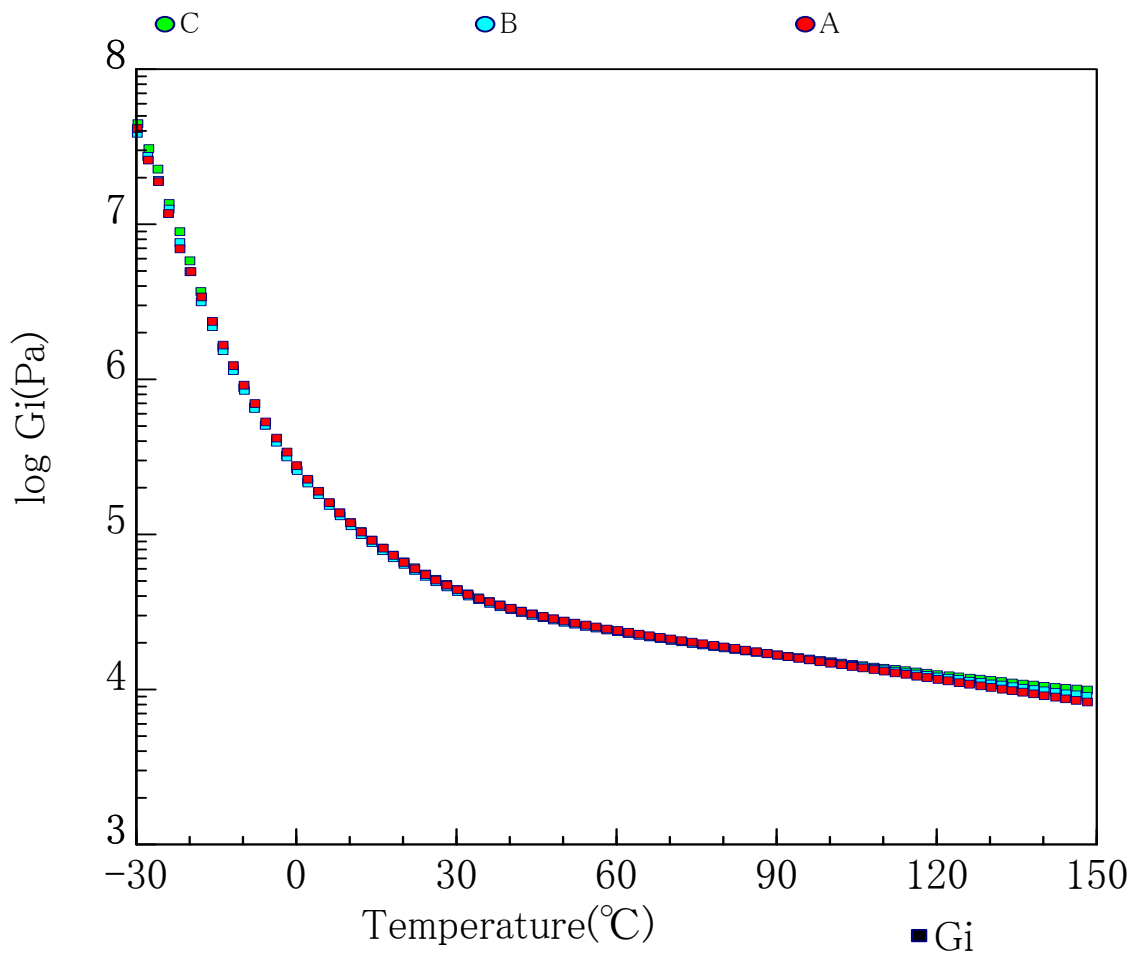
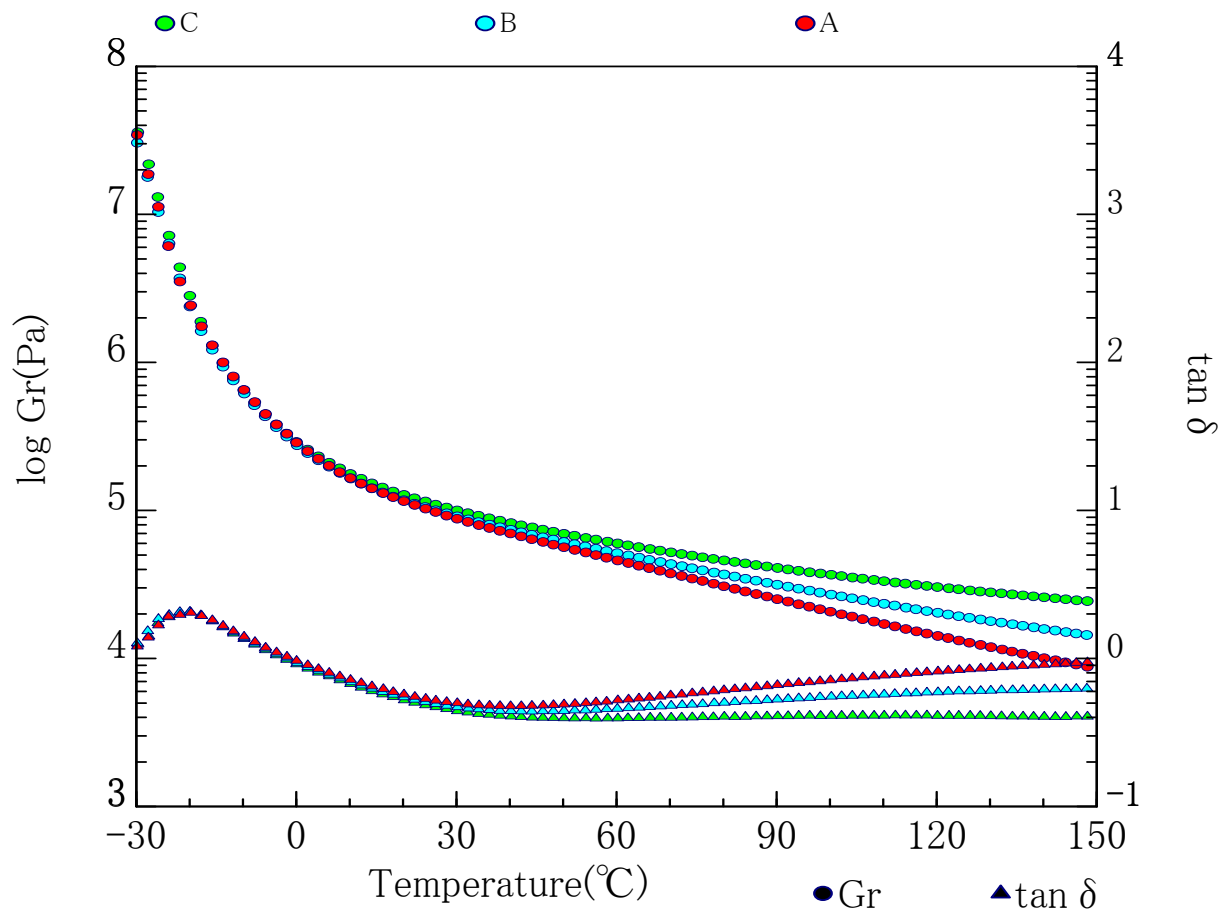
4-1) 温度分散 せん断 A,B,C の順でしめす。



DVA (5°C/min; 10Hz) [C]

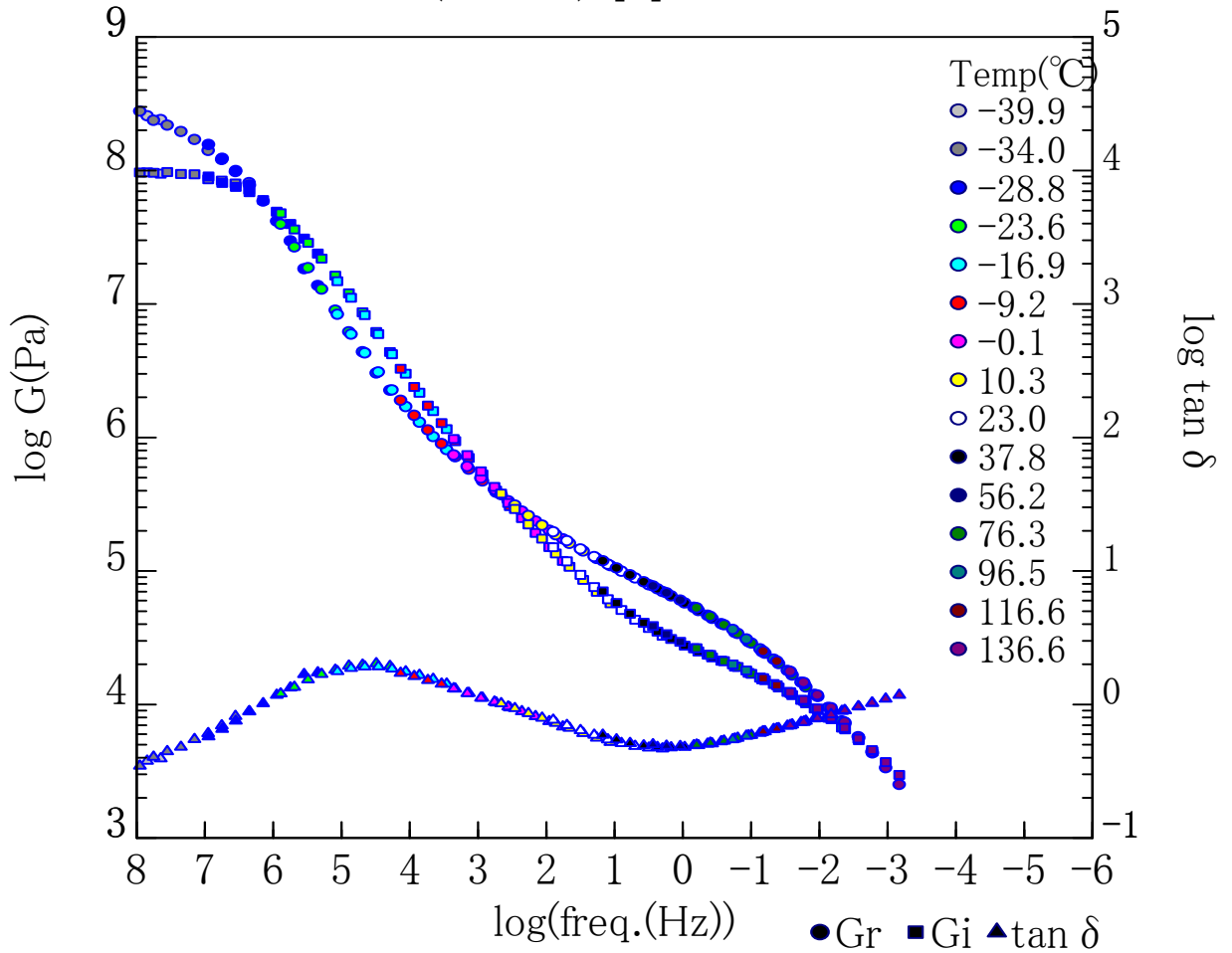


4-2) A, B, C, 3 試料の温度分散データ比較。 上図 Er と  $\tan \delta$ 、下図 Ei

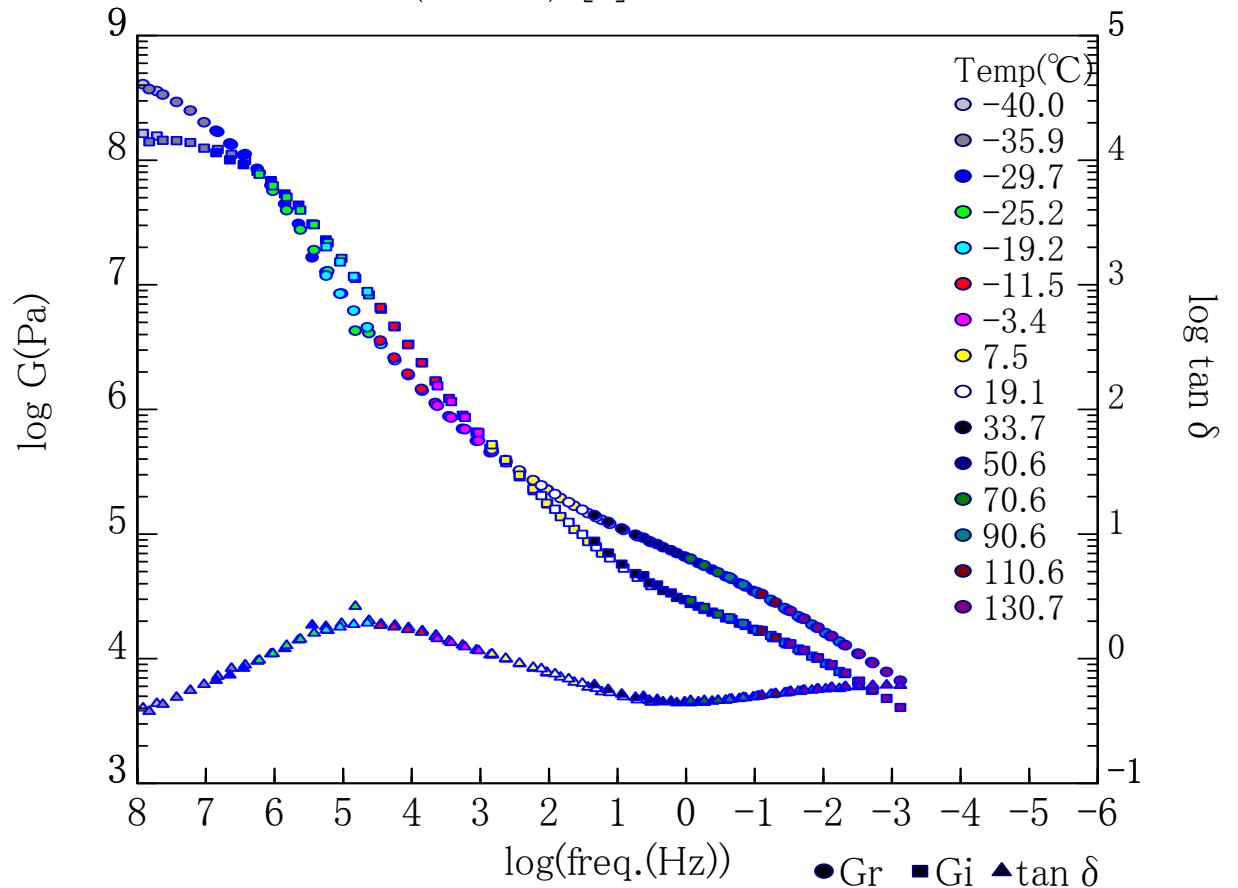


4-3) A, B, C, 3 試料の周波数分散データ

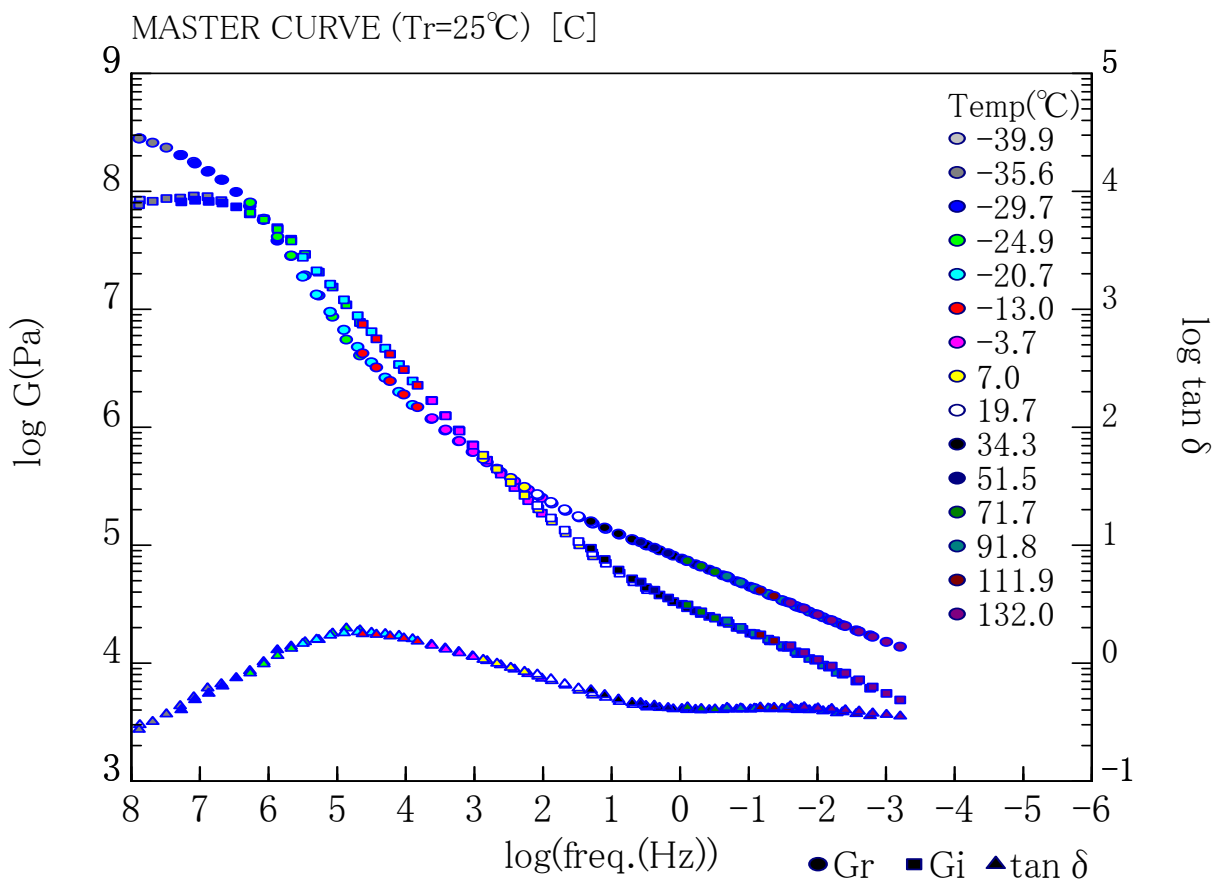
MASTER CURVE (Tr=25°C) [A]



MASTER CURVE (Tr=25°C) [B]



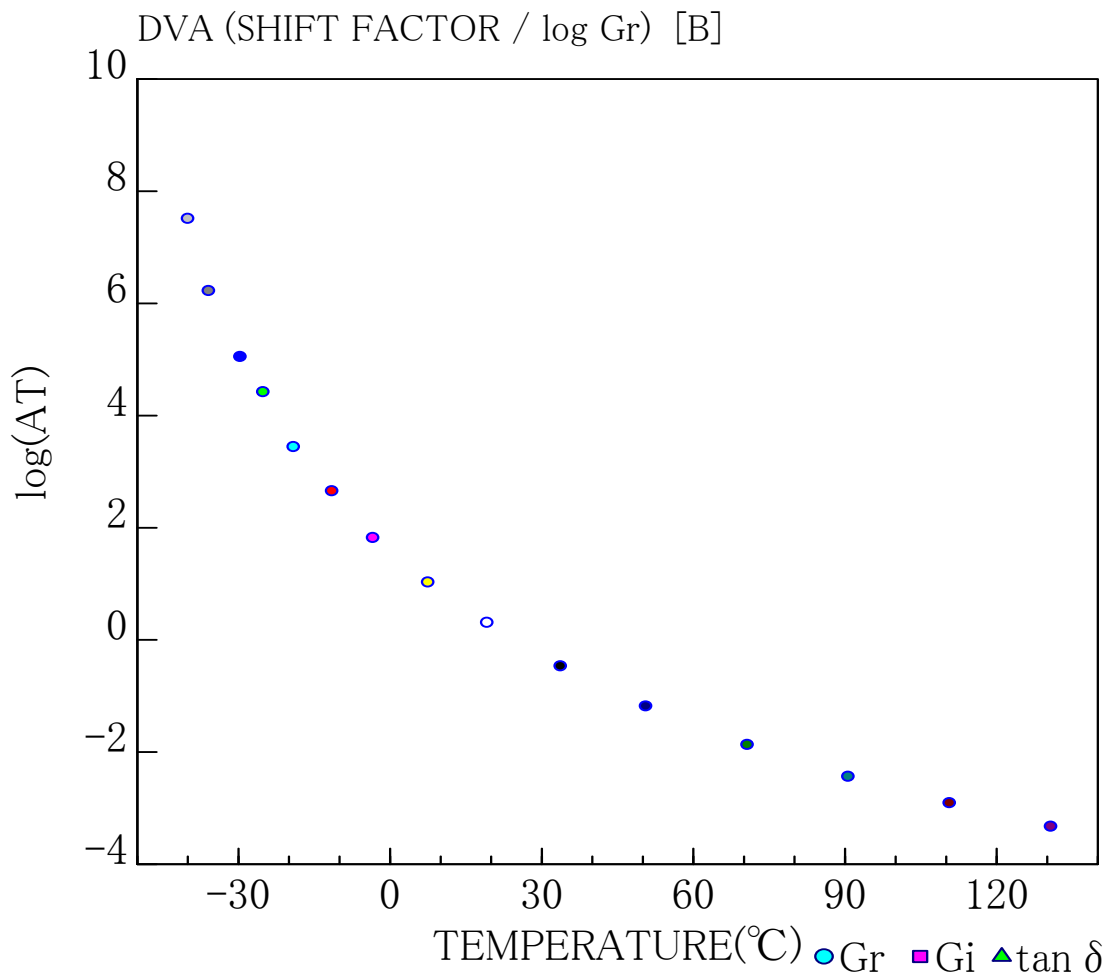
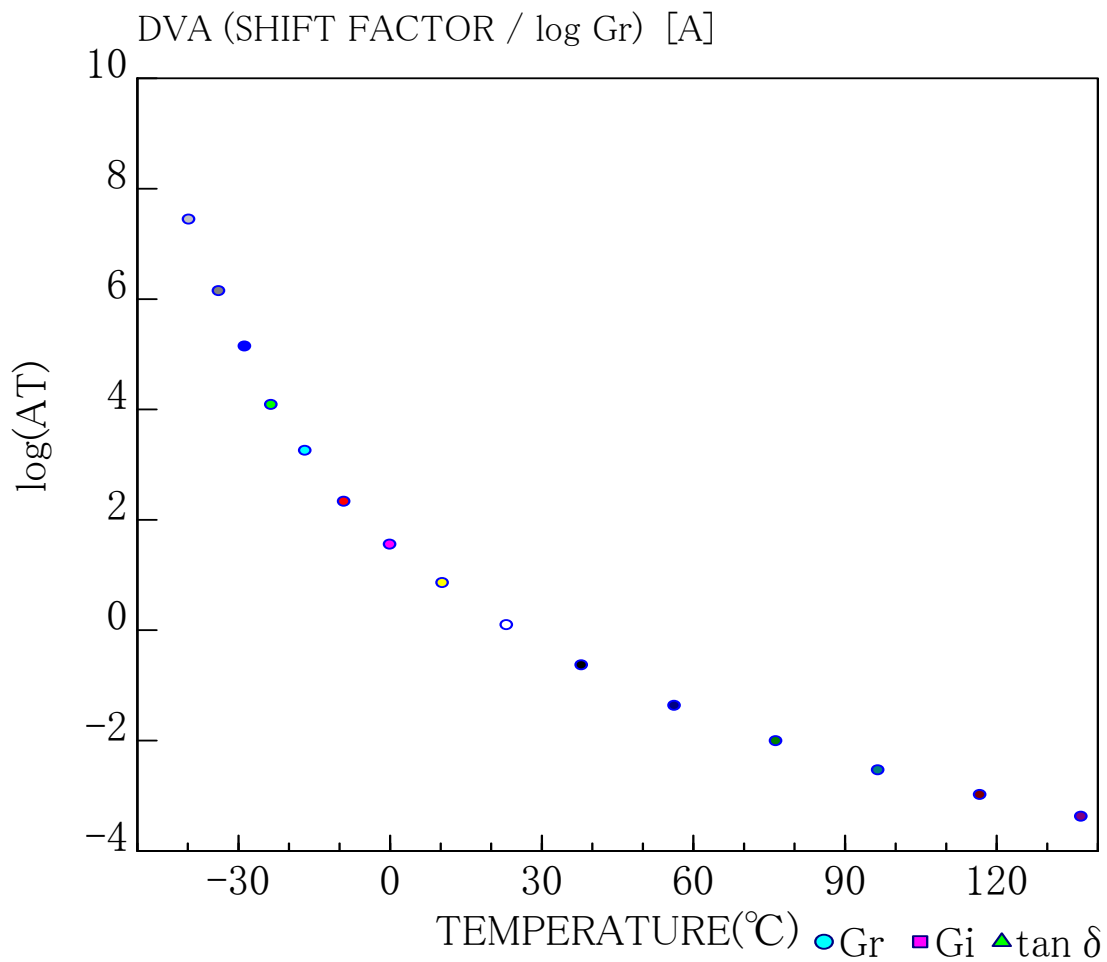


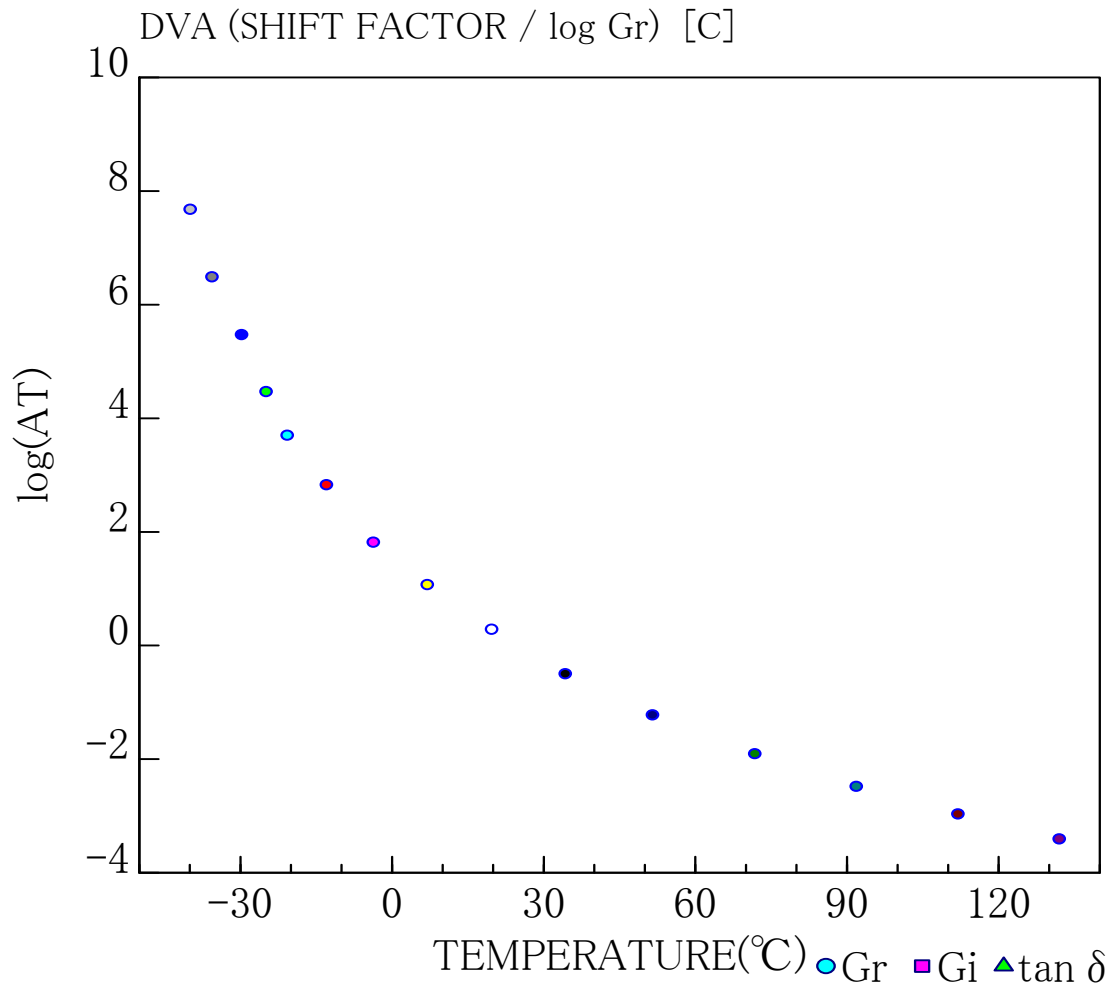


以上、アクリル粘着剤のマスタカーブは同一のシフトファクタで3変数とも、きれいに重ね合わせができる。マスタカーブをつくることにほとんど疑問を感じない例である。(一方、ドメイン構造をつくる SIS 系では 今後さらなる研究が必要と考える)。

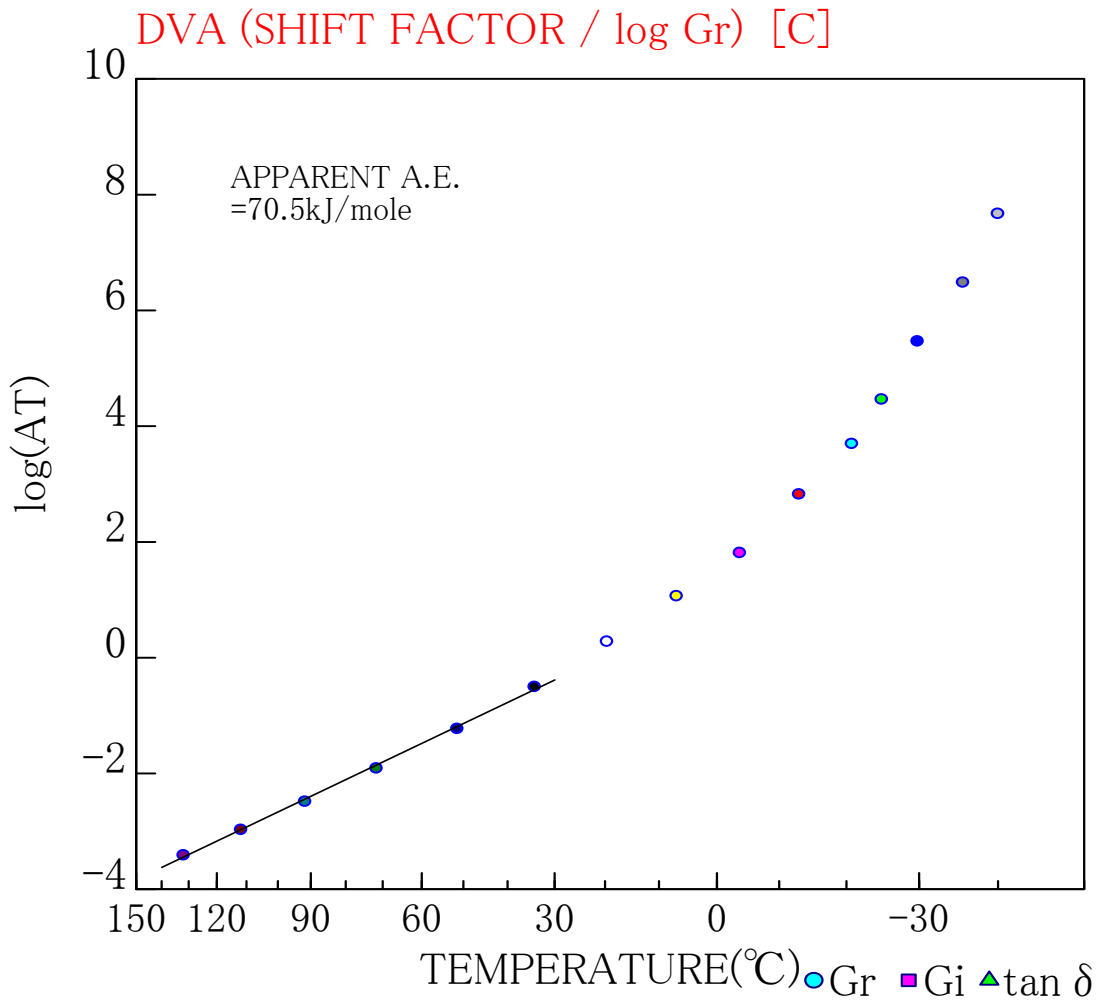
#### 4-4) シフトファクターとアレニウスプロット、見かけの活性化エネルギー

次頁に 4-3) でのシフトをおこなった シフトファクタをしめす。A,B,C 間で形は大体同じである。すなわち、粘着剤のような微架橋ではシフトファクタはあまり変わらないといえる。これらのシフトファクターグラフで横軸を  $(1/\text{絶対温度})$  スケールとし、流動域での活性化エネルギーを求めることもよく行われる。DVA ソフトではそれらの操作も自動化している。こうして求めた流動域での活性化エネルギーもまた、A,B,C 間 (架橋にはの差) ではほとんど差がみられなかった。後者はアレニウスプロットとも呼ばれる。次々頁に C についての結果のみ提示する。

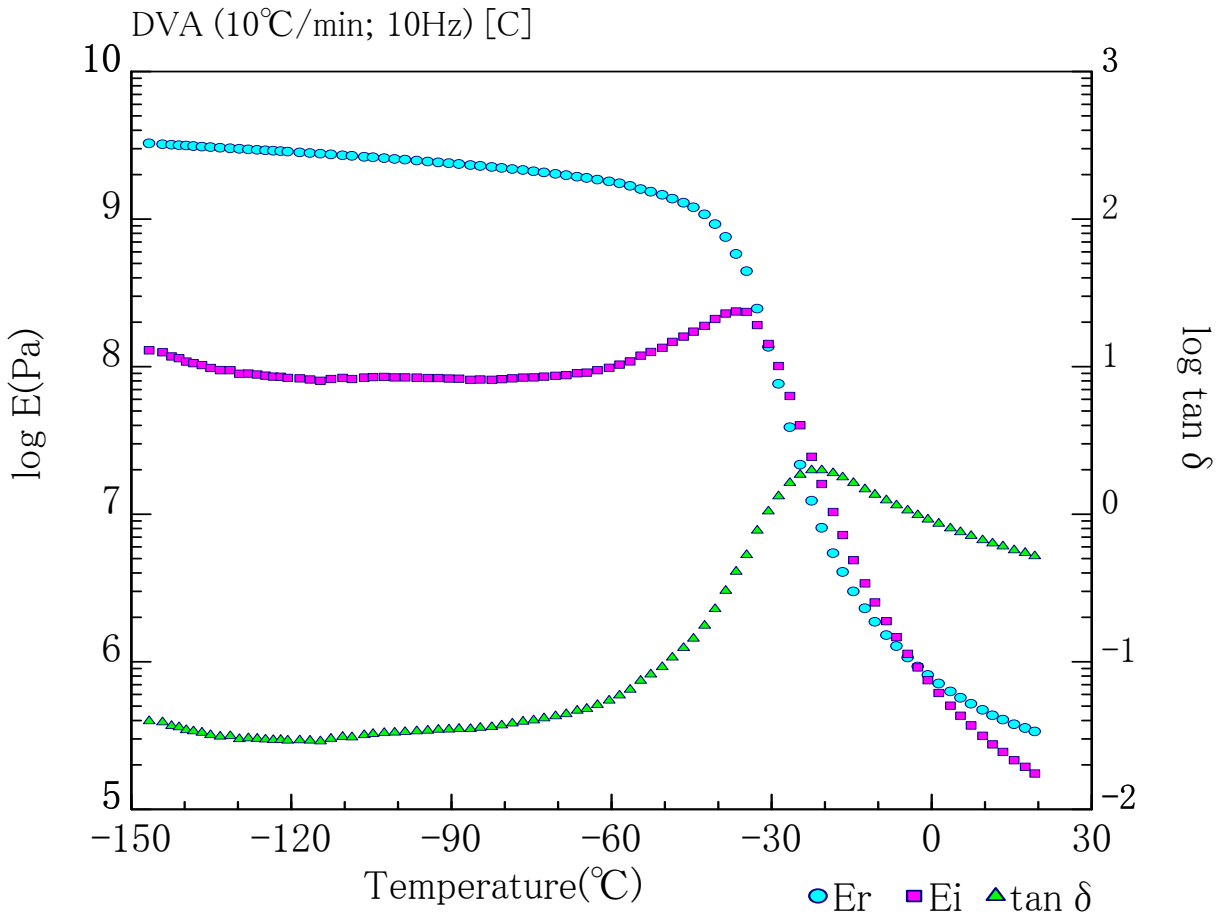




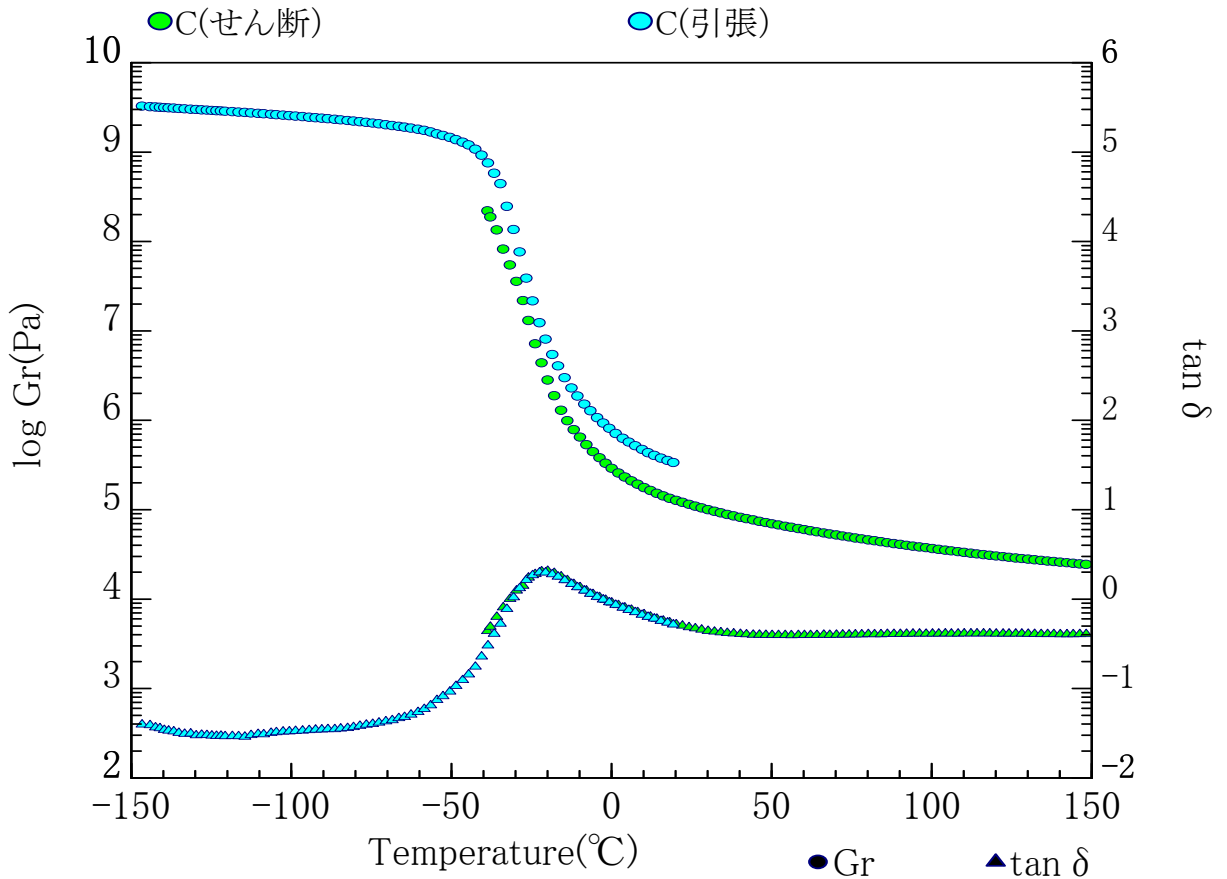
アレニウスプロット、見かけの活性化エネルギー



4-5) 試料 [C] 引張モードでの測定



4-6) 試料 C 引張、せん断両モードでの温度分散データの重ねがき  
 予想される結果である。 tan δ の山の形、位置はよく一致している。



(1) 供試した粘着剤試料 (ヤスハラケミカル (株) 御提供)

---

YS/A : YSレジンTO105配合品 (芳香族変性テルペン樹脂)

YS/B : YSレジンTR105配合品 (芳香族変性テルペン樹脂)

配合 シェル化学 (株) クレイトンG1657 (SEBS) : 100部  
樹脂 : 200部

出光興産 (株) PS-32 (パラフィン系オイル) : 100部

チバガイギー (株) イルガノックス1010 (老防) : 2部

---

(2) 供試した粘着剤試料 (荒川化学 (株) 御提供) の記号と組成

---

SIS系: SIS / AP / PO

配合 100 / 100 / 30 (50%トルエン溶液より乾燥)

天然ゴム系: NR / AP

配合 100 / 100 (20%トルエン溶液より乾燥)

☆AP : 荒川化学 (株) アルコンP100 (脂環族飽和炭化水素樹脂)

SIS : シェル化学 (株) <sup>カリフレックス</sup> TR1107 : 100部

NR : 素練り品使用

PO : DIプロセスPW90 (パラフィン系オイル)

---

注) 本文の図中、SEBS系で PSA と記載しているものは、上記の YS/A もしくは YS/B に相当します。

モデル粘着剤塗工試料内容

ベースポリマー（溶液重合法による；溶剤：酢酸エチル・トルエン）

モノマー組成	アクリル酸ブチル/アクリル酸=96.0/4.0（重量比） =93.1/6.9（モル比）
不揮発分	39.8%（150℃、15分乾燥後の不揮発分）
粘度	5070mPa・s（B型粘度計、ローター#3、12回転/分）
分子量（GPC・ポリスチレン換算）	Mw=420000、Mn=31000、Mw/Mn=13.6

架橋剤

化学名	アルミニウムトリス（アセチルアセトネート）
化学構造	

塗工試料

試料記号	A	B	C
架橋剤添加量比	0	1	2
AlとCOOH基の当量比 ([Al] / 3 [COOH])	—	0.021	0.042
塗布厚み (μm)	A 200-240 A. 205-215	B 200-220 B. 205-215	C 205-220 C. 200-220
ゲル分率 <sup>*</sup>	未測定	未測定	未測定

\* ) 測定後、追ってお知らせいたします。

試料作成条件

作成法：離型フィルム上にアプリケーションャーを用いて粘着剤を塗布、所定条件で乾燥後、剥離力の異なる離型フィルムを貼り合わせた。

乾燥条件：23℃、24時間放置後、40℃で30分、ついで80℃×30分で乾燥

塗工条件：Wet 36mil

熟成条件：23℃、65%RH×7日

BA/AA粘着剤ゲル分率

サンプル名	架橋剤B量（注）	ゲル分率（%）
A	0	0
B	1	49±1
C	2	67±2

注）架橋剤B量：粘着剤樹脂溶液100重量部当たりの架橋剤B量（重量部）

測定方法：

- ①、塗工サンプルを25×70mmに切断し、秤量する。
- ②、サンプルをトルエン中に入れ、室温で一昼夜放置する。
- ③、秤量した200メッシュ金網で濾過し、150℃で15分間乾燥する。
- ④、乾燥後の金網の重量増加を求め、これと①で求めたサンプルの重量からゲル分率を求める。
- ⑤、A、B、Cそれぞれについて3サンプルずつ測定を行なった。