

テープをはがして、考える—「粘着の物理」に向けて—

山崎 義弘 (早稲田大学理工学術院 yoshy@waseda.jp)

1. はじめに：古来、人類が利用してきた物性

1.1 実用としての粘着

貼っても簡単にはがせる「付箋紙」もあれば、貼り付けて数kgの荷重に耐えられる「フック」もあり、ざっと辺りを見渡すだけでも、粘着という物性を利用した製品がたくさんある。¹⁾ 紀元前には既に、アスファルト、にかわ、うるしが接着剤として使われているし、天然ゴムは典型的な粘着剤として、古くから薬を混ぜたものは膏薬(貼り薬)に、19世紀には絆創膏の材料や電線用の絶縁テープに用いられてきた。20世紀に入って、マスキングテープやセロハンテープが登場し、さらに現在では、高分子化学の発展に伴い、合成ゴムやアクリル系高分子に隠し味(粘着付与剤)を加えることで、多様な要求に応じた機能的な粘着剤が次々と産み出されている。

このような歴史的経緯からも分かるように、粘着を示す実用的な物質は高分子である。「はがれにくく、はがしやすい」粘着剤が良いとされるが、この一見矛盾したテーマも、高分子の粘弾性により実現可能となる。工学的に、粘着剤は高分子物性を反映した「粘着の3要素(粘着力・保持力・タック)」により評価される。粘着力は粘着テープをはがすのに必要な力を指し、保持力は粘着剤がずり方向の静荷重にどのくらい耐えられるかの指標を与える。そして、タックは瞬間接着力という粘着特有の性質を意味する。感覚的にいえば、タックは指と指の間に粘着する物体を挟んでからすぐに引き離すときの抵抗力である。

1.2 粘着力を決める要因は？

本稿のテーマとして、「粘着力はどのような要因で決まるか？」という問いを考えたい。一つに思いつくのは、粘着剤の表面張力であろう。いま、図1のように、平板に貼られた粘着テープ(フィルムに粘着剤を一定の厚さで薄く

塗布したもの)をはがす状況を想定しよう。このとき、粘着剤と平板の表面にある分子どうしには引力(分子間力)がはたらいている。通常、粘着剤に利用される分子間力はファンデルワールス力であり、統計力学に基づき表面張力として表される。実際の粘着剤は、その表面張力の大きさがオーダーとして 10^{-2} N/m程度である。この値を用いて、例えば1 cm幅の粘着テープをはがすのに必要な力に対する表面張力の寄与は 10^{-4} N程度と見積もることができる。しかし、実際の粘着力は1 Nを超えて大きくなることもあり、表面張力を要因とするだけでは説明できない。次に、粘着剤の変形を考えてみよう。粘着テープをはがすとき、粘着剤はそのひずみが数百%にもなるくらい変形している。実用上、粘着剤の弾性率は 10^6 N/m²程度以上であり、1 cm幅の粘着テープをはがすとして、100%程度のひずみが剥離先端(図1参照、100 μm程度の領域を想定)で起こったとすれば、粘着力は確かに1 N程度と見積もることができる。

上記のような粘着力の見積もりをすれば、表面張力は弾性率に比べて粘着力への寄与が無視できるほど小さいと思われるかもしれない。しかしながら、同じ粘着テープをガラス板に貼るかアクリル板に貼るかによって粘着力が大きく(場合によっては、数Nの程度で)変化することもある。これは、粘着剤と平板との分子的極性の相性が表面相互作用の違いを生み出し、粘着剤の変形に対する境界条件が変わったためだと考えられる。つまり、分子レベルのミクロなスケールでの変化が、粘着剤の変形というマクロなスケールでの動力学特性に影響を及ぼすということであり、粘着力に対する表面張力の寄与を無視することができないことを強く示唆する。

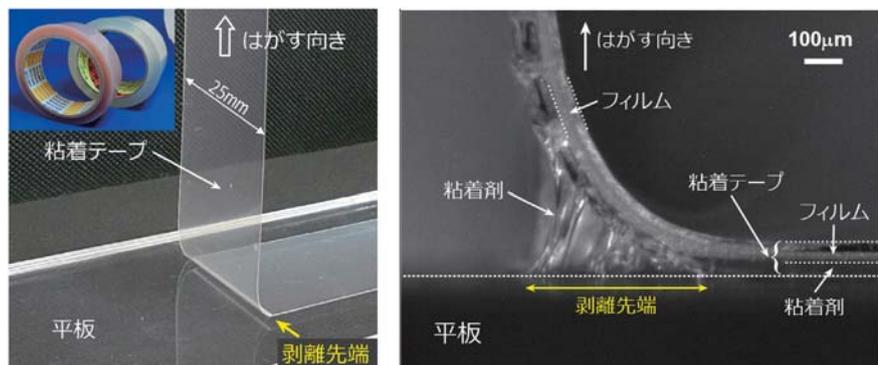


図1 粘着テープを平板からはがす様子。剥離先端では、粘着剤が大きく引き伸ばされている。

2. 粘着に観られる構造形成・非線形性

2.1 マクロなスケールでの構造形成

以下では粘着を「接着を境界条件とした粘弾性体の散逸的動力学特性」と捉え、日常で粘着テープをはがすスケール、つまり、 10^{-3} m~1 m 程度のマクロなスケールで起こる現象に着目しよう。粘着力測定で観られる興味深い現象に、剥離先端で変形した粘着剤による図2のような構造形成がある。これらの構造形成にはフィンガリング不安定性が関わっている。フィンガリング不安定性とは、高粘性流体（粘着剤）に低粘性流体（空気）が押し込まれるような場合、2つの流体の境界面が平坦であると不安定になり、波状に境界面が移動する性質を意味する。（フィンガリング不安定性は、粘性流体でなくてもゲルのように弾性率の低い固体でも起こることが知られている。）粘着力の測定では粘着剤が引っ張られるように変形し、粘着剤の内部が負圧となるので、粘着剤にまわりの空気が押し込まれるような状況が生じている。

フィンガリング不安定性においては、境界条件や流体（または、柔らかい固体）の物性によって決まる特徴的な波数を持った（平坦境界面からの）揺らぎが最も速く成長する。実際、粘着剤の標準的な弾性率の値では、この波長は塗布したときの粘着剤の厚さの約2倍程度である。そして、この不安定性を契機にして、剥離先端には最も速く成長した波長程度の周期的構造が形成される。なお、この周期的構造は図2のように2種類存在する。これらの図には透明平板の背面から観察した剥離先端（模式図の点線枠内）が示されている。また、剥離先端の立体構造が併せて図示されており、図2(a)では、剥離先端において遅れてはがれている部分で、粘着剤が糸を引くように大きく引き伸ばされた構造（糸引き構造）が形成している。一方、図

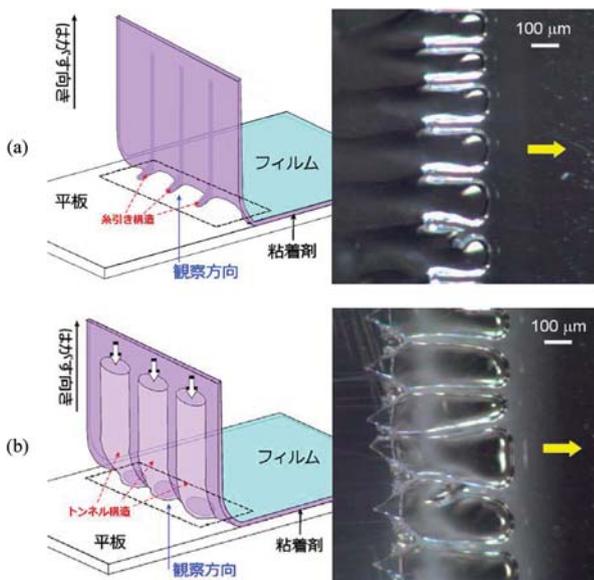


図2 透明平板の背面から観察した剥離先端の様子。各図の黄色い矢印は粘着テープをはがされる向きを指している。(a)では糸引き構造が、(b)ではトンネル構造が形成している。(b)の模式図にある白矢印より空気が進入する。

話題 テープをはがして、考える

2(b)では、粘着剤が平板表面からはがれる前に、空気が押し込まれるように粘着剤が変形し、トンネルのような構造が形成している。（立体構造の詳細は、文献2,3を参照。市販のセロハンテープでも1分間に数mm程度の速さではがすと、トンネル構造を形成するものがある。）

2.2 はがす速さと粘着力の関係

粘着剤の弾性率とその変形速度の単調増加関数であることを反映して、粘着力もテープをはがす速さに対して単調増加する傾向にある。しかしながら実際は、図3(a)のように、はがす速さに対して粘着力が非単調になる速度領域がいくつか存在する。例えば、粘着力を一定にしてテープをはがすと、糸引き構造とトンネル構造がそれぞれ安定に存在する場合がある（粘着力の双安定性）。このような場合には非単調性が生じ、はがれる速さはトンネル構造の方が糸引き構造より遅くなる。その他にも、平板に粘着剤が残るか残らないかという2つの異なるはがれ方が共存する場合も非単調になる。また、粘着剤の弾性率がゴム状弾性からガラス状弾性に大きく変動するような速度領域では、弾性率の大きく異なる2状態が共存し、やはり非単調となる。いずれにしても、粘着力の非単調性には剥離先端に2つの異なる状態が共存しうることが重要であるように思われる。いま、それぞれの場合で現れる2つの状態を総称して、粘着力が一定のとき、はがれる速さが遅い方をstick状態、速い方をslip状態と呼ぶことにする。例えば、図2の場合には、糸引き構造がslip状態、トンネル構造がstick状態である。

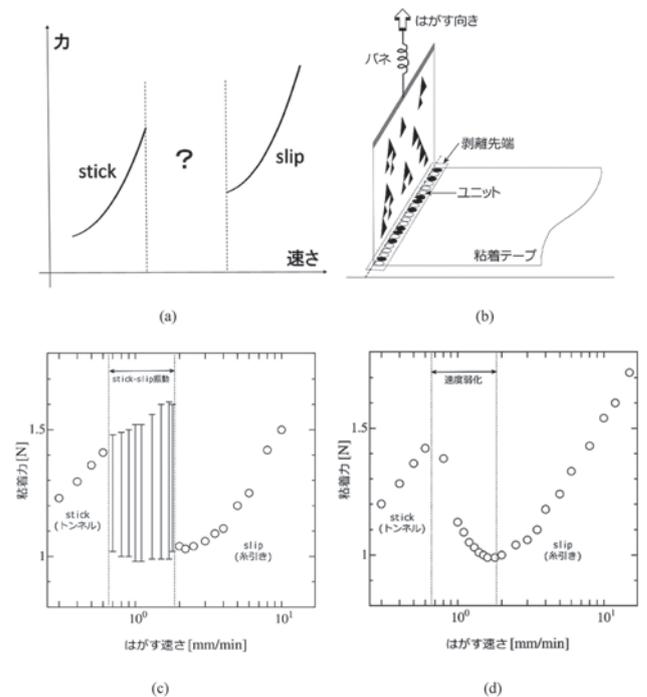


図3 (a) はがす速さと粘着力との関係。(b) バネを介してテープをはがす実験系の模式図。フィンガリング不安定性で生じた周期構造の空間ユニットで剥離先端を分割し、力学系モデルを構築する。(c) バネ定数が小さい場合に観られる stick-slip 振動。縦棒の上端と下端を振幅として粘着力が周期的に変動する。(d) バネ定数が大きい場合に観られる速度弱化。

図3(a)の“?”で示された速度領域では、系の剛性によって粘着テープのはがれ方が異なる。いま、図3(b)のようにバネを介して粘着テープをはがす実験系を考えてみよう(このようにバネを加える実験系は、すべり摩擦の場合によく見かける⁴⁾)。バネ定数を変えることにより系の剛性を系統的に変化させることができ、はがす速度とバネ定数を制御して、粘着力を測定し、剥離先端の様子を観察する。これまでの実験で、系の剛性が低い(バネ定数が小さい)場合、粘着テープをはがすときにstick-slip振動(stick状態とslip状態が周期的に現れ、それに伴い粘着力が周期的に変動する現象。図3(c)参照)が生じ、一方、剛性が高い(バネ定数大きい)場合、粘着力の速度弱化(粘着力がはがす速さの減少関数となる現象。図3(d)参照)が確認された。³⁾ なお、粘着テープをはがすときにテープが「ビリビリ」と音を立てることがある。これは、弾性率の違いによって生じるstick-slip振動が剥離先端で起こり、テープ自体が振動したためである。このようなstick-slip振動を起こしてはがれた粘着テープには、すじが縞状に入っていることが多い。そして、この縞の間隔がstick-slip振動の周期に対応している。

3. 力学系としての粘着

3.1 モデル化

図2でみたように、粘着テープの剥離先端には周期的に形成された構造(糸引き、トンネル)が存在する。そこで図3(b)のように、これらの構造の1周期分を一つの空間ユニットとみなして剥離先端を分割し、ユニットが1次元的に並んだ系として剥離先端を離散的に表現してみる。各ユニットはそれぞれ、糸引き(stick状態)かトンネル(slip状態)のいずれかとなり(図3(b)ではそれぞれ、○と●で表されている)、各ユニットの状態変化を記述する力学系モデルを構築する。

この力学系モデルの骨格は、以下のように、粘着力とバネの復元力との釣り合いを表す式(1)と各ユニットの状態変化を表す式(2)で構成される。

$$\tau \frac{du}{dt} = (\bar{\phi} - V) - u \quad (1)$$

$$\frac{d\phi_j}{dt} = f(\phi_j) + \{\theta(\phi_{j+1} - \phi_j) + \theta(\phi_{j-1} - \phi_j)\} - u + \xi_j \quad (2)$$

式(1)において、 u はバネの復元力に対応する量、 τ はバネ定数の逆数に比例した時定数、 V はテープをはがす速さに対応した量である。 ϕ_j は各ユニット(番号 j)の状態を表す変数で、1ユニットあたりの粘着力に対応する。 $\bar{\phi}$ は ϕ_j を系全体で平均した量を表す。左辺の $\tau(du/dt)$ は剥離先端の移動速度に関連した量で、粘着力に由来する項である。一方、式(2)は各ユニットの状態変数 ϕ_j の変化を表す式で、 $f(\phi_j)$ は ϕ_j が双安定となるための関数(例えば、 ϕ_j の3次関数)を表している。関数 θ は隣接するユニット間の相互作用を表しており、一旦はがれたところは再びくっつくことはないという実験結果を反映して、slip状態に隣接したstick状態のユニットはslip状態へと変化するが、逆は起こらないような関数形を選んでいる(非対称な隣接相互作用)。 ξ_j は粘着剤の空間不均一性から来るノイズ項である。このモデルの導出や計算結果の詳細は文献5,6に譲るとして、このモデルを用いると、定性的ではあるが、はがした粘着テープに残る時空パターンや、stick-slip振動、速度弱化現象など、実験で観られる動力学の特徴を再現することができる。

3.2 動力学特性

このモデルの特性を大まかに理解するために、先ず、図4に描かれている曲線 $u=f(\phi_j)$ に着目しよう。この曲線と $u=$ 定数(グラフでは、水平線で表される)との交点は1つまたは3つである。この交点は、式(2)において u の値が一定で、かつ、隣接相互作用とノイズがない場合に、 $d\phi_j/dt=0$ となる点であり、交点が1つの場合はその点が安定、交点が3つの場合は、両側の2点が安定で、まん中の点是不安定となる。従って、交点が3つの場合は双安定状態を表しており、安定な2点のうち、 ϕ_j の小さい方がstick状態、大きい方がslip状態に対応している。

以下では、剥離先端にstick状態とslip状態が双安定で混

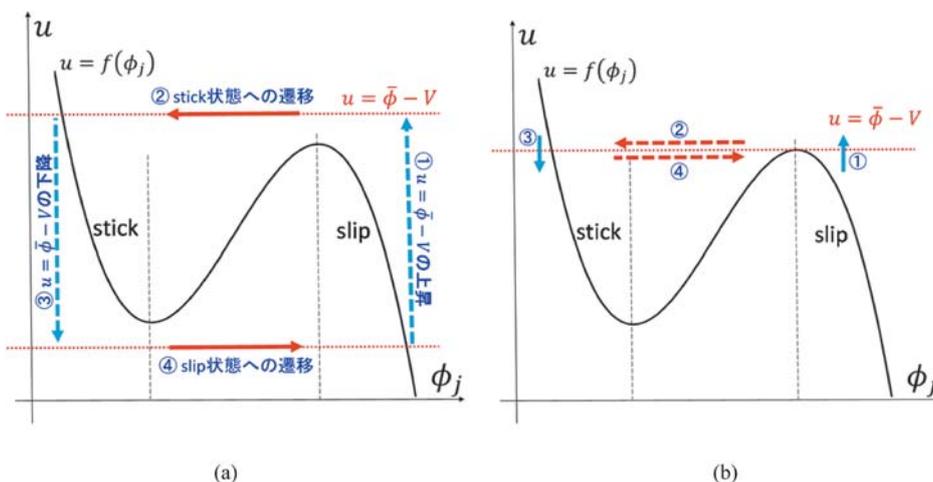


図4 力学系モデルによる状態遷移の様子。(a) stick-slip振動の場合。(b) 速度弱化の場合。

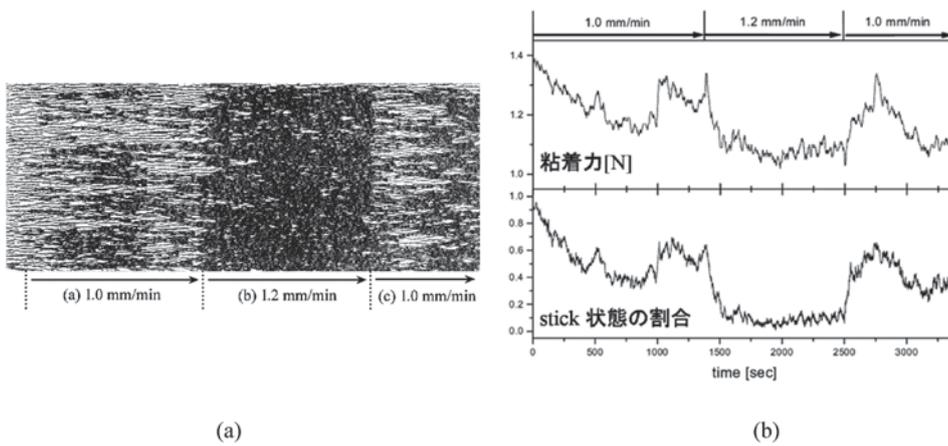


図5 (a) 速度弱化が起きている場合に得られる時空パターン (62.5 mm×25 mm). テープは左から右にはがされている. (b) (a) の場合に測定した粘着力と stick 状態 (a) の白い領域) の割合の時系列.

在している状況を初期条件として、このモデルの時間発展を考えてみる。まず、非対称な隣接相互作用のため、slip 状態に隣接した stick 状態のユニットは slip 状態へ変化する。この変化により $\bar{\phi}$ は増加し、stick 状態が単安定となる位置まで $u = (\bar{\phi} - V)$ で与えられる水平線が上昇するとする。この後の挙動は、 τ の値によって次の2つの場合が考えられる。

式(1)の u がゆっくりと増加する場合 (図4(a) 参照。これは、 τ の値が大きい場合、実験ではバネ定数が小さい場合に相当する)、①すべての状態が slip 状態となった後に、stick 状態が単安定となる位置まで u が上昇する。②すると、slip 状態にあるユニットは単安定な stick 状態へと変わる。③ユニットが stick 状態になると $\bar{\phi}$ は減少し、先ほどとは逆の状況で、slip 状態が単安定となる位置まで $u = (\bar{\phi} - V)$ が下降する。式(1)における u は減少もゆっくりなので、すべてのユニットが stick 状態になった後に、slip 状態が単安定となる位置まで u の値が減少する。④すると、stick 状態にあるユニットは単安定となった slip 状態へと変化する。粘着力に現れる stick-slip 振動は、このような状態変遷のサイクルで説明することができる。

一方、 $\bar{\phi}$ の変化に追従して直ちに式(1)の u が時間変化しなくなる (つまり、 $u = (\bar{\phi} - V)$ を満たす) 場合を考えよう (図4(b) 参照。これは、 τ の値が小さい、つまり、バネ定数が大きい場合に相当する)。⑥この場合、① $\bar{\phi}$ の増加に合わせて $u = (\bar{\phi} - V)$ も直ちに stick 状態が単安定となる位置まで上昇する。②すると、各ユニットがそれぞれ slip 状態から stick 状態に変化する。③このとき、 $\bar{\phi}$ が減少するため、 $u = (\bar{\phi} - V)$ も直ちに (全てのユニットが stick 状態になる前に) 双安定状態となるところまで減少する。④双安定状態では slip 状態も安定であり、非対称な隣接相互作用のため、stick 状態のユニットは slip 状態へと変化する。するとまた $\bar{\phi}$ が増加し、 u の値は stick 状態が単安定となる位置まで直ちに上昇するという状況を繰り返す。つまり、 $u = (\bar{\phi} - V)$ が $u = f(\phi_j)$ の極大点を通るところで留まるように状態が変化するということである。従って、 u の値は $u = f(\phi_j)$ の極大点で与えられる定数となり、 $\bar{\phi} = V + (\text{定数})$ という関係式が得られる。双安定状態において、 $\bar{\phi}$ は stick 状

態と slip 状態の存在比を与えるので、この関係式は、存在比 $\bar{\phi}$ がはがす速さに依存し、はがす速さが大きくなるにつれて slip 状態が増加することを表している。そして、stick 状態と比べて slip 状態の方が粘着力は弱いことを考慮すると、速度弱化現象が示される。実際、バネ定数の大きいバネを用いて測定を行うと、図5のように、粘着力が stick 状態と slip 状態の存在比によって決まり、はがす速さの減少関数となることが実験で確認される。⁵⁾

以上、言葉で説明するとまどろっこしいが、図4が動力学特性を端的に表している。このモデルは、粘着テープをはがすという状況を想定して構築したものではあるが、粘着以外の stick-slip 現象、速度弱化現象を示す系 (例えば、摩擦のある系) に対しても適用可能な一般性を持ったものではないかと思われる。

4. 統計物理学との接点：時空パターンを生み出すルール

$\tau \rightarrow 0$ では、系の内部では各ユニットが stick 状態になったり slip 状態になったりと時間変化しているにも関わらず、系全体では、2状態の存在比 $\bar{\phi}$ は V に応じてほぼ一定に保たれる。これは、実験ではバネ定数が大きい極限に相当し、はがれる状態は局所的に絶えず変化しているが、はがす速さに応じて、テープ全体の粘着力はほぼ一定となることを意味する。このとき、図6のような時空パターンが観られる。この図で、白い領域は stick 状態 (トンネル構造)、黒い領域は slip 状態 (糸引き構造) を示している。以下では、このパターン形成について考察してみる。

力学系モデルにおいて、 $\tau \rightarrow 0$ として式(1)から u を解き、式(2)に代入すると、

$$\frac{d\phi_j}{dt} = f(\phi_j) + \{\theta(\phi_{j+1} - \phi_j) + \theta(\phi_{j-1} - \phi_j)\} - (\bar{\phi} - V) + \zeta_j \quad (3)$$

が得られる。式(3)が示す動力学特性も図4(b)に尽きるが、時間を離散化し、さらに、モデルに含まれるルールのみに着目すると、次のようなセルオートマトンとして表すことができる。(発見的な導出については文献7、超離散法による導出については文献8参照。)

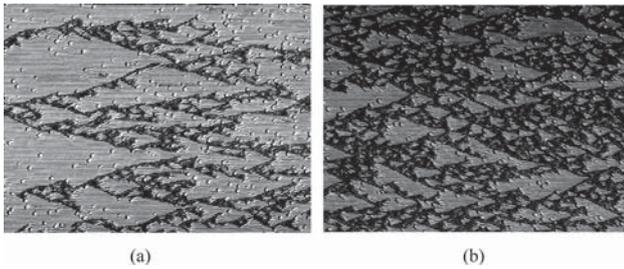


図6 速度弱化が起きている場合の時空パターン. はがす速さは (b) の方が (a) より速い. テープは左から右にはがされている. 図のサイズはそれぞれ 15 mm × 20 mm.

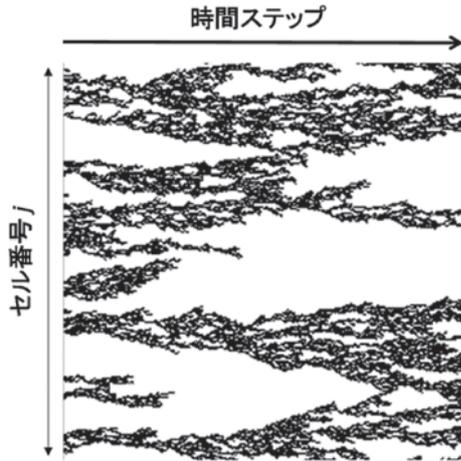


図7 セルオートマトンモデルで得られる時空パターン. セル数 256, 時間 256 steps のパターン. 白い領域が 0 (stick 状態), 黒い領域が 1 (slip 状態) を表す.

時間ステップ n での stick 状態, slip 状態をそれぞれ, $\phi_j(n) = 0, 1$ で表すと, 隣接相互作用による時間発展は一般に, $(\phi_{j+1}(n), \phi_j(n), \phi_{j-1}(n))$ から $\phi_j(n+1)$ への写像として与えられる. いま考えている非対称な隣接相互作用では, slip 状態に隣接した stick 状態のユニットのみが slip 状態へと変化するので, $(0, 0, 0)$ のとき $\phi_j(n+1) = 0$ となり, それ以外は全て $\phi_j(n+1) = 1$ となるルールで表される. さらに, 式(3)の項 $\phi - V$ を考慮して, $\phi_j(n)$ の平均値 (0, 1 の存在比) が V に応じてある一定値になるように確率的に slip 状態 (1) を stick 状態 (0) に変化させるルールを追加する. 以上のルールに基づき $\phi_j(n)$ の時間発展を行うと, 図6と類似した時空パターン (図7) が得られる. $\phi_j(n)$ の平均値は粘着テープをはがす速さに対応するので, モデルと実験で得られる時空パターンの定量的な比較も可能になる. 実際, 時空パターンの白い領域に着目してパーコレーション解析を行うと, 平均値 (実験では速さ) がパーコレーション転移点となるところで, クラスターのサイズ分布や 2 状態の境界線に臨界現象の特徴が見られ, ベキ指数やフラクタル次元が実験とモデルで一致する結果が得られた.⁷⁾

図6や図7のようなパターン形成については, 時空間欠性 (spatiotemporal intermittency) という概念のもと, 1980 年後半から 90 年代にかけて盛んに研究が行われた. その当

時の実験系でも, オイル (粘性流体) によるフィンガリング不安定性を利用したものがある.⁹⁾ また, coupled map lattice という格子モデルを用いて, directed percolation との関連も指摘されている.¹⁰⁾ いまさら時代遅れかもしれないが, 粘着テープも時空間欠性のような統計物理研究の実験系として利用できるかもしれない. オイルで得られる時空パターンの実物はすぐに消えてなくなるが, 粘着テープの時空パターンは筆者が約 15 年前に行った実験で得られたものが, いまなお, まだその形を保ったまま手元に残っている.

5. さいごに: 勘やコツを「物理」に

粘着力が表面張力や弾性率といった物性だけで決まるのではなく, テープをはがす速さに対して粘着力が非単調になる場合には, 剥離先端に 2 つの異なる構造が存在し, その構造の存在比および系全体の剛性が粘着力の決定要因となりえることを, 「粘着力を決める要因は?」という問いに対する一つの答えとして説明してきた. 冒頭に述べた「隠し味 (粘着付与剤)」もそうだが, 粘着にはどう説明すればいいかわからないが, こうやればうまくいくといった事柄がたくさんある. 「この角度で少し速めの方がはがしやすい」とか「ゆっくりはがせば振動しない」とか, 技術者や研究者が年月を重ねて体得した勘やコツは, ミクロな影響をマクロな変化から感じ取るための技といえよう. このような技から汲み取られる粘着の物理はどのようなものになるだろうか. この展望を次への指針としたい.

本稿で紹介した実験, モデル化, 数値計算は, 戸田昭彦氏, 山本健氏, 大森祥輔氏, 角能大介氏, 日本接着学会粘着研究会 (特に, 協和界面科学, 倉本産業, サイデン化学, 東亜合成, 日東電工) との共同研究の結果である. また, 以下の方々からは貴重なご助言をいただきました. 工学的およびソフトマターの観点からは, 浦濱圭彬氏, 地畑健吉氏, 山口哲生氏. また, 統計物理との接点については, 香取眞理氏, 竹内一将氏. 超離散法については高橋大輔氏. 非線形動力学およびパターン形成の観点から, 水口毅氏, 松下貢氏, 太田隆夫氏. この場を借りてお礼申し上げます.

参考文献

- 1) 江里口敦子編著: 『粘着テープ物語: 歴史編』 (日東電工株式会社, 1998).
- 2) Y. Urahama: *J. Adhesion* **31** (1989) 47.
- 3) Y. Yamazaki and A. Toda: *J. Phys. Soc. Jpn.* **71** (2002) 1618.
- 4) B. N. J. Persson: *Sliding Friction* (Springer, 2000).
- 5) Y. Yamazaki and A. Toda: *Physica D* **214** (2006) 120.
- 6) Y. Yamazaki: *Prog. Theor. Phys.* **125** (2011) 641.
- 7) Y. Yamazaki, K. Yamamoto, D. Kadono and A. Toda: *J. Phys. Soc. Jpn.* **81** (2012) 043002.
- 8) S. Ohmori and Y. Yamazaki: *Prog. Theor. Exp. Phys.* **2014** (2014) 083A01.
- 9) S. Michalland, M. Rabaud and Y. Couder: *Europhys. Lett.* **22** (1993) 17.
- 10) H. Chaté and P. Manneville: *Physica D* **32** (1988) 409.

(2015 年 9 月 23 日原稿受付)