

平成 30 年 6 月 16 日現在

機関番号：13701

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K06461

研究課題名(和文) 粘着性高分子の動的ぬれと動力学物性の相関性解明

研究課題名(英文) Investigation of Correlation between Dynamic Wettabilities and Dynamic Mechanical Properties of Tacky Adherent Polymers

研究代表者

高橋 紳矢 (TAKAHASHI, Shinya)

岐阜大学・工学部・助教

研究者番号：40377700

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：粘着性を有する高分子、いわゆる粘着剤の初期接着過程における動的なぬれ性と関係力学強度の相関性について基礎検討を行った。アルキル基の鎖長が異なるアクリル系粘着性高分子の動的なぬれ変化から生じた表面分子・セグメントの配向運動性が鎖長や膜厚に依存することが明らかとなった。加えて、この粘着性高分子の短時間接着強さが「界面におけるぬれの進行」、とくに液滴の滑落性(動的接触角)と密接に関わっていることも判明した。

研究成果の概要(英文)：An initial adhesion process of tacky adhesive (PSA)s was investigated to examine the correlation between dynamic wettabilities and dynamic mechanical properties for acrylate series PSAs. We found that the orientational mobilities of molecules and segments on the sample surface, occurred as a result of dynamic wettabilities of acrylate series PSAs depended on the alkyl chain lengths and the membrane thicknesses. In addition, it was revealed that the short-aged adhesion strengths of these PSAs were deeply correlated with “a development in wetting on the interface”, in particular, some sliding properties (dynamic contact angles) of liquid droplets on the sample surface.

研究分野：機能性高分子材料、高分子物性、界面化学

キーワード：粘着 ぬれ性 ソフトマター Surface Dynamics 動的接触角 滑落角 プローブタック セグメントの選択的吸着

1. 研究開始当初の背景

共重合体やポリマーブレンドといった高分子多成分系表面の分子・セグメント運動性を動的なぬれ性の観点から評価する研究は1980年代から活発化し、初期には Andrade による編著[1]に集約されている。この研究手法は界面自由エネルギーを駆動力とした表・界面における分子・セグメントの自己組織化挙動をぬれ性の変化から捉えるものである。最近では表面層におけるガラス転移の概念を加えた化学種レベルでの分子運動論が展開されている[2, 3]。長期的な粘性流動を伴うガラス転移温度 (T_g) の非常に低い粘着性高分子(粘着剤)の場合、表・界面だけでなく、バルクの性質もハードな高分子のそれに比べ動力学的により複雑になる。例えば、粘着剤特有のはく離における糸曳き現象は被着体の臨界表面張力(ぬれ指標の一つ)によって、その様態は異なり、この値が高いと、強力な糸曳きによる破壊エネルギーの吸収が大きくなることで、概ね高いはく離強さを示したことが報告されている[4]。しかしながら、このような粘着剤の力学特性に対して、ぬれの動特性(ダイナミクス)が関係付けられた報告はほとんどなく、その工業的発展とのギャップは深まっており、特徴的な粘着挙動に対する学術的根拠の提案が強く求められている。

研究代表者らは、主に動的なぬれ性の評価手法を用い、親・疎水型共重合体表面のセグメント(分子を含む)運動性に関する知見を報告してきた[5-7]。これらの共重合体では、表面近傍に存在する成分セグメントが界面自由エネルギーを最小とするように比較的容易に再配向運動を生ずることが明らかとなっている。しかし、これらの運動規模と速度は高分子種で異なり、 T_g の差異や共存成分の極性に大きく依存したことが明らかとなっている。一方、最近の予備の実験において、粘着剤表面は T_g が非常に低いにも係わらず、試料層が極端に薄くなると、この運動規模が縮小化し、瞬間的な粘着強さが急激に低下することが分かってきた。これは粘着剤を扱う分野で以前より経験的に知られた現象と同様な事象と考えられる。すなわち、塗布された粘着層を非常に薄くする、または基材とともに引き延ばすと粘着性が失われる現象で、後者についてはテープを引っ張ることにより容易に剥がすことのできる粘着テープとして製品化されてもいる。粘着層の延伸に伴った層内分子の配向度の増加が運動性の減少を招いた結果、接着強度が低下したものと推測できる。一方、粘着層が薄くなっても、界面厚みの減少に伴う層内運動スケールの縮小が粘着性の低下をもたらすとの推測も成り立つ。いずれにしても、界面におけるセグメント運動性の大きさが接着強度、すなわち粘着系の動力学物性の変化要因として重要な指標となるものと考えている。

そこで、こうした粘着性高分子の表・界面

の運動性を総括的に解明し、系の力学強度に影響する動力学物性との相関を見出せば、粘着剤の新たな評価指針や機能性の発見に結び付けることができると考えた。

2. 研究の目的

通常、粘着性高分子は室温より十分に低い T_g を有し、例えば接着しても時間経過によって態が変わることはない。要するに、接着剤のような硬化は生じない。ゆえに、粘着性の発現や力学強度の持続性には被着体との界面化学的な親和性(静的・動的ぬれ)だけでなく、接着界面における高分子種の動力学特性が密接に絡んでくる。

そこで、本研究は()"粘つく"といった感覚的な粘着性の発現機構を、動的なぬれ性解析によって学術的に明らかにし、()粘着性高分子の接着過程初期における動的なぬれの進行とその系の動力学特性間に発生する相関性を解明して粘着の本質を知る一助にすることを目的とする。

3. 研究の方法

(1) 粘着性高分子試料の調製

試料として、 T_g が室温より十分に低く、かつ粘着性を有する数種のアクリレート共重合体(PALA)を藤倉化成(株)より提供いただいた。これらの共重合体はアクリル鎖数が4~14(n)のアクリレート(AIA)と4-ヒドロキシブチルアクリレート(4HBA)から成り、組成は AIA/4HBA = 95/5 (mol%)の酢酸エチル/ヘキサン溶液である(表1)。必要に応じ、これらを市販の硬化剤(コロネートL: 東ソー(株)、三官能イソシアヌレート)にて架橋した重合体も調製した。同時に、分子量、多分散度、熱特性などのキャラクタリゼーションも行った。なお、各種測定・試験用試料は一般粘着剤としての特性を重視したため、基本的に重合体溶液をそのまま用いた。

表1 合成した粘着性重合体試料の不揮発分と分子量(数平均分子量: M_n 、多分散度: $P.D.$)

試料名	不揮発分 (w/w%)	分子量*	
		M_n	$P.D.$
PALA4	29.2	6.8	8.3
PALA6	30.4	6.6	7.9
PALA8	29.1	4.8	10.3
PALA12	29.6	5.5	8.9
PALA14	30.3	6.3	9.9

溶媒: 酢酸エチル/ヘキサン = 79/21 (w/w%)

* ゲル浸透クロマト(GPC)により決定した

(2) 試料の動的ぬれ性及び短時間粘着特性
動的ぬれ性は動的接触角(DCA)、湿潤張力緩和(ATR)及び静接触角、液滴の滑落角・形状の各測定結果から評価した。対象試料は

試料層の厚みを数十 nm ~ 数十 μm とした溶剤製膜表面である。また、X 線光電子分光 (XPS) 解析により試料膜表面の組成・構造を決定した。

一方で、動的ぬれとの相関性を評価するため、ステンレス棒をプローブとしたタック値 (プローブを短時間、試料膜に接触させたときの引張り接着強さ) の測定を行った。

4. 研究成果

本研究で用いた粘着性高分子の PALA は市販のアクリル系粘着剤としてよく知られた成分から構成されている。その高い汎用性の根拠が被着体との界面化学的な親和性にあると考え、まずは通常のぬれ性解析から調査を開始した。

図 1 に示すように、架橋の有無に係わらず、すべての試料で 100 deg. 以上の高い対水接触角 (CA) を示し、強い疎水表面を有することが分かった。さらに、CA 値はアルキル鎖長の増加とともに増大し、n14 ではほぼ超撥水といって良いほどの極めて低い表面自由エネルギー (表面張力) をもつ長鎖アルキルに

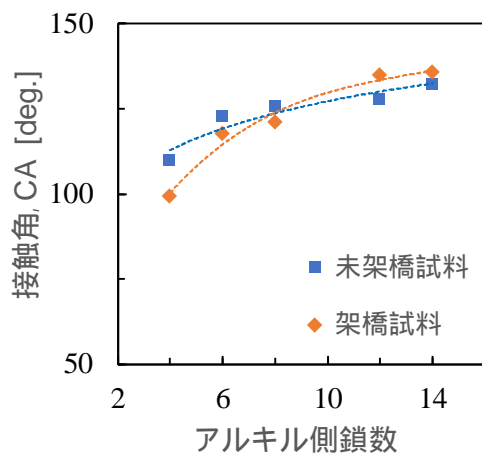


図 1 アルキル鎖長の異なる PALA 試料の静的接触角 (CA, 水滴静置 400 msec. 後)

よる対空気界面を構成した。これは XPS の C_{1s} スペクトルからも明らかで、脂肪族炭素に帰属される 285 eV を中心にしたピークが他の酸化炭素のそれとの面積比において、アルキル鎖が長くなると増加したことから、PALA の最表面層にはアクリレート成分のアルキル側鎖が偏析していることが分かった。この低表面張力性が被着体を十分にぬらすための駆動力となるが、それと同時に接着性を発現するためには被着体との界面自由エネルギー (界面張力) を、より小さくする必要があるのである。これはセグメントの選択的吸着 [6] と呼ばれる一種の自己組織化挙動で、高分子多成分系の最表面では頻繁に生じている。この挙動を観察するため、本研究では

動的接触角や滑落角を測定した。とくに、後者は試料/水滴界面における水の極性的付着力の指標となると考えた。図 2 に PALA 試料の滑落角 (SA) 測定結果を示す。ここで、

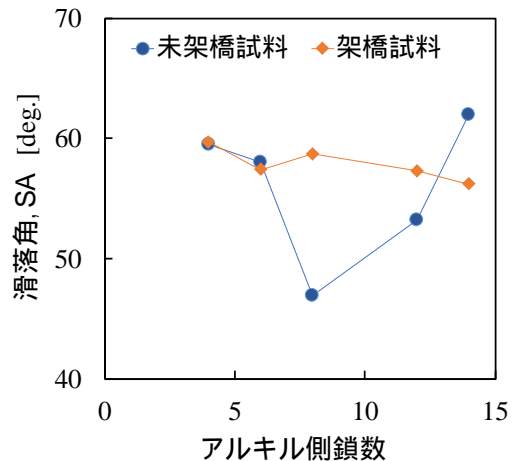


図 2 アルキル鎖長の異なる PALA 試料の水滴滑落角 (SA)

SA 測定は試料表面に置かれた一定量の水滴が試料板傾斜により滑落を開始した時点の傾斜角で表される単純な動的ぬれ評価法の一つである。SA から水滴の試料表面に対する付着エネルギーを知ることができる。図に示されたとおり、CA 測定結果とは異なり、SA 値は架橋の有無に強く依存し、ネットワークを形成したことがアルキル鎖長に依らない一定の付着力を試料に付与することが

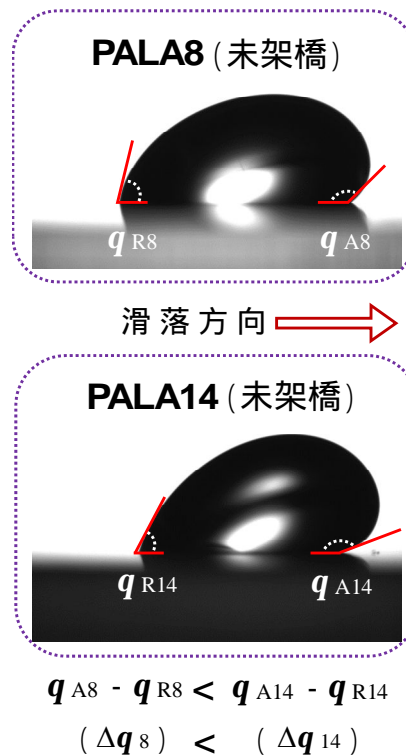


図 3 PALA8 と PALA14 両試料表面における滑落直前の水滴プロファイル

判明した。こうした挙動を理解するため、測定時の水滴の滑落挙動を詳細に検証した。結果の一つを図3に示す。図は鎖長 n が 8 (PALA8)と 14 (PALA14)の末架橋試料表面における滑落直前の水滴プロファイルである。このときの SA 値は、それぞれ 47、62 deg.程度を示しており、測定系で最も大きな差異のあった試料である。より高い SA 値を示した PALA14 の方が付着力も高く、滑落方向に対して滴前進部が非常に大きくハングアップしてピン止めが生じていることが分かる。これに対し、滴後退部は偏平化してぬれ拡がることで、滑落を遅らせている。前者と後者を、それぞれ前進接触角 (θ_A)、後退接触角 (θ_R) と呼ぶが、この差異 ($\Delta\theta$, 接触角のヒステリシス)の大きさが水滴の付着力を決定する主因であることが分かる。一方、PALA8 では明らかに $\Delta\theta_8 < \Delta\theta_{14}$ であった。しかしながら、最も長いアルキル鎖をもつ PALA14 の試料表面におけるセグメント運動性は短鎖のそれより鈍く、上記で述べた選択的吸着に基づく試料/水滴界面への親水性成分の再配向運動による θ_R の低下は生じにくいことが以前の研究から判明している。したがって、PALA14 の滴後退部における偏平化は滴前進部の疎水アルキル鎖による強いピン止め形状効果として θ_R を低下させ、結果的に高い付着力を示したものと理解できる。さらに、この挙動が粘着性を示す典型的なソフトマターの特定鎖長に発現することを、上記の検証を通して明らかにした。

次に、試料の膜厚が動的ぬれに及ぼす効果についても検証した。この効果が顕著に現れる解析方法は図4に示す湿潤張力緩和(ATR)測定であることが分かった。ATR測定は当初、大気との界面(表面)にある試料板を水に浸漬させ、試料周囲(試料/水界面)にかかる小荷重(AT、湿潤張力)の時間依存性を記録する解析手法である。ATは試料の接触環境に応じた当該表面分子・セグメントの再配向緩和に敏感に応答するといわれている。図は膜厚をおおよそ 30 nm、1 μm 、30 μm に調整した3グループのPALA試料を水中に一定範囲浸漬させたときの(前進)ATRカーブである。1 μm 厚、30 μm 厚の試料のATRカーブに比べ、30 nm厚試料のそれは明確に異なることが分かる。より厚い2試料の場合、各カーブの初期勾配や規模がアルキル鎖長に依存したが、極薄膜の30 nm厚試料のそれは鎖長に係わらず、いずれも強く縮小化した。ATRカーブの縮小化は環境移行(大気中 \rightarrow 水中)に伴う試料表面セグメントなどの配向運動性の低下・抑制を意味する。具体的には疎水性成分から親水性成分への配向規模が極端に低下、もしくは非常に素早い緩和平衡が生じたことを示しており、いずれの場合も、粘着性をもつ極薄高分子層に特有の挙動であることを突きとめた。経験的に、

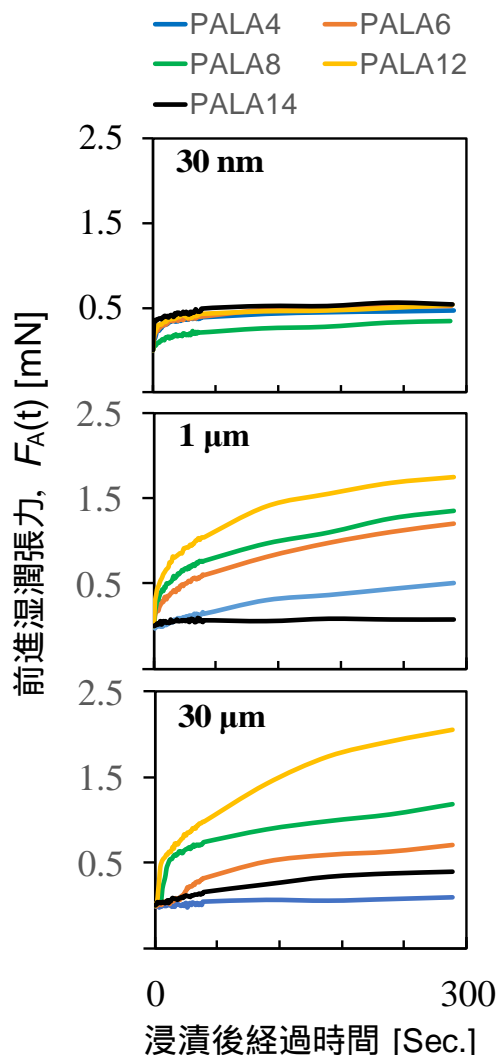


図4 アルキル鎖長の異なる PALA 試料(末架橋)の前進湿潤張力緩和カーブ

我々は常温でべと付くような粘着性のある膜であっても、極端に有効層が薄くなると、これを全く失ってしまう現象を確認している。この事実を上記の ATR 測定結果と併せると、粘着性の本質に表面分子・セグメントの配向運動性の大きさが絡んでいるという知見を得ることができた。

これまでの動的ぬれに関する知見を基に、最終年度ではバルク体の粘着物性との相関性を調査した。粘着剤の三物性と呼ばれる 180°はく離強さ、保持力、タックのうち、同剤が被着体との界面を短時間でぬれ拡がる効果が直接的に示される物性をタックと推測した。ここで、以下で示すタック値は 5 mm ϕ のステンレス円柱をプローブとして、1N の荷重で短時間被着体に接触させた後、これを引き剥がす際の引張接着強さとした。図5に PALA 試料のタック値のプローブ接触時間(デュータイム)依存性を示す。架橋の有無を問わず、タック値はすべての試料でデュータイムとともに増大した。一般に、タック

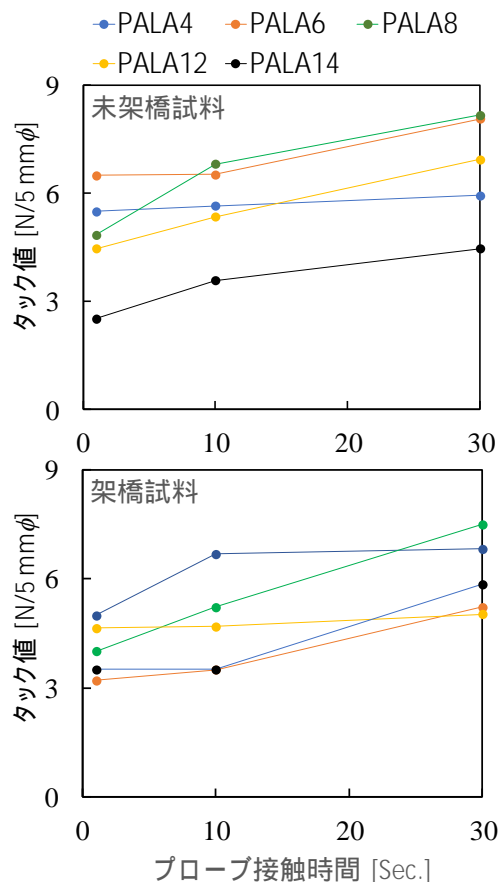


図5 アルキル鎖長の異なる PALA 試料の タック値のプローブ接触時間依存性

ク値に寄与する因子はぬれ拡がり性と粘着剤の変形（沈み込み）規模と言われている。図4最下部の30 μ m厚試料のAT増加をみれば明らかなように、30秒までのデュータイムが各鎖長のぬれ拡がり時間（AT増加）と比例関係にあることが分かる。また、未架橋試料ではアルキル鎖長により初期（1秒）タックは大きく異なっているが、架橋することで、これらは狭い範囲に収れんしている。これもSA値（図2）が試料の架橋によりアルキル鎖長との相関性が急減することと一致しており、水滴の付着性から全く別の粘着剤/被着体界面でのタック性を論ずることのできる知見が得られた。

典型的ソフトマターである粘着性高分子（アクリル系粘着剤）の動的ぬれ性を含む特徴的な（Surface）dynamicsが、ほぼ目的通り議論・検証できたことは今後の粘・接着分野における学術的意義を深めることにつながったと考えている。しかしながら、これらの界面化学的な動特性とバルク物性との相関性の追求については未だ幾つかの検証が残された。今後、粘着はく離時の糸曳き現象やこれに伴う動力学因子の寄与率などの深い検証を行い、本研究をさらに進展させたいと考えている。

文献: [1] J. D. Andrade, Ed., "POLYMER SURFACE DYNAMICS", Plenum Press, New York (1988)., [2] K. Tanaka, Y. Fujii et al., *Langmuir*, **24**(1), 296 (2008)., [3] D. Kawaguchi et al., *Macromolecules*, **44**, 9424 (2011)., [4] 浦濱圭彬 他, *日本接着学会誌*, **48**(2), 63 (2012)., [5] T. Kasemura, S. Takahashi et al., *Polymer*, **37**(16), 3659 (1996)., [6] S. Takahashi, T. Kasemura et al., *Polymer*, **38**(9), 2107 (1997)., [7] 高橋紳矢, 岡本浩司他, *日本接着学会誌*, **37**(2), 44 (2001).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計0件)

〔学会発表〕(計11件)

- 尾関玲勇, 武野明義, 高橋紳矢, 鎖長の異なるポリアルキルアクリレートの初期粘着力に対する動的ぬれの効果, 第56回日本接着学会年次大会, 2018.06.14, 東京大学弥生講堂, 東京都.
- 尾関玲勇, 武野明義, 高橋紳矢, 鎖長の異なるポリアルキルアクリレートの動的ぬれと初期粘着力の関係, 第67回高分子学会年次大会, 2018.05.25, 名古屋国際会議場, 名古屋市.
- 尾関玲勇, 松岡瑞樹, 武野明義, 高橋紳矢, 岐阜大院・自然科技, 鎖長の異なるポリアルキルアクリレートの動的ぬれに対する架橋と膜厚の効果, 日本接着学会中部支部産官学接着若手フォーラム, 2017.12.08, 名古屋工業大学, 名古屋市.
- 尾関玲勇, 松岡瑞樹, 武野明義, 高橋紳矢, 岐阜大院・自然科技, 鎖長の異なるポリアルキルアクリレートの初期粘着力（タック）に対する動的なぬれの効果, 日本粘着テープ工業会第38回粘着技術研究会, 2017.11.09, すみだ産業会館, 東京都.
- 尾関玲勇, 松岡瑞樹, 武野明義, 高橋紳矢, 鎖長の異なるポリアルキルアクリレートの初期粘着力（タック）に対する動的なぬれの効果, 第47回繊維学会夏季セミナー, 2017.08.09, ぎふメディアコスモス, 岐阜市.
- Mizuki MATSUOKA, Akiyoshi TAKENO, Shinya TAKAHASHI, Effect of Alkyl Chain Length and Film Thickness on Dynamic Wettability of Poly(alkylacrylate)s, 2nd International Pressure Sensitive Adhesive Technoforum, IPSAT 2016 Tokyo (第2回国際粘着テクノフォーラム), 2016.11.10, 東京国際交流館プラザ平成, 東京都.
- 松岡瑞樹, 高橋紳矢, 武野明義, ポリアルキルアクリレートの動的ぬれに対するアルキル鎖長と厚みの効果, 第37回粘着技術研究会, 2015.07.21, 大阪科学技術センター, 大阪府.
- 高橋紳矢, アクリル系粘着剤の表面及び

界面層の解析と粘着物性, 日本接着学会粘着研究会第 期産学協同研究報告会, 2016.06.22, 東京大学農学部, 東京都.

9. 松岡瑞樹, 高橋紳矢, 武野明義, ポリアルキルアクリレートの動的ぬれに対するアルキル鎖長と膜厚の効果, 日本接着学会第 54 回年次大会 (The 6th Asian Conference on Adhesion), 2016.06.17, 東京工業大学大岡山キャンパス, 東京都.

10. 松岡瑞樹, 高橋紳矢, 武野明義, ポリアルキルアクリレートの動的ぬれに対するアルキル鎖長と膜厚の効果, 第 14 回産官学接着若手フォーラム, 2015.12.18, 名古屋工業大学, 名古屋市.

11. 松岡瑞樹, 高橋紳矢, 武野明義, ポリアルキルアクリレートの動的ぬれに対するアルキル鎖長と厚みの効果, 第 36 回粘着技術研究会, 2015.10.22, すみだ産業会館, 東京都.

〔図書〕(計 1 件)

1. 高橋紳矢(分担執筆), S&T 出版(株), 「多孔質フィルム/膜の製造技術」, 周期クレーズ相から発現する異方ぬれとその制御材料(第 4 章 2 節), pp. 119-126, 2016, ISBN 978-4-907002-56-5.

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

〔その他〕

1. 岐阜大学工学部 化学・生命工学科 物質化学コース 武野・高橋研究室ホームページ:

<https://www1.gifu-u.ac.jp/~poly/>

2. 岐阜大学研究者情報ホームページ:

https://cv01.ufinity.jp/gifu_u/

6. 研究組織

(1)研究代表者

高橋 紳矢 (TAKAHASHI Shinya)

岐阜大学・工学部・助教

研究者番号: 40377700

(2)研究分担者

武野 明義 (TAKENO Akiyoshi)

岐阜大学・工学部・教授

研究者番号: 70227049