

令和 2 年 9 月 12 日現在

機関番号：82121

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K06008

研究課題名(和文) ブロック共重合体の粘着メカニズム解明による強接着・遅延接着性粘着剤の設計提案

研究課題名(英文) Functional design of strong-adhesive/delay-adhesive by elucidating adhesion mechanism of block copolymer-based pressure-sensitive adhesives

研究代表者

宮崎 司 (Miyazaki, Tsukasa)

一般財団法人総合科学研究機構(総合科学研究センター(総合科学研究室)及び中性子科学センター(研究開発・中性子科学センター・室長)

研究者番号：70789940

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：ブロック共重合体の一方の成分が被着体と相溶(よく混ざる)な成分でかつ、もう一方の成分が粘着剤成分である粘着剤の設計提案に関する研究である。この粘着剤は被着体に貼り合わせた後、軟化する温度以上で熱処理することで、被着体に相溶性成分が100%被着体側に偏析するので、被着体と粘着剤との界面が強固にくっつく。それにより強接着性を示す。また偏析にある程度の時間がかかるので、遅延接着機能を併せ持つ粘着剤になる。これは、これまでの粘着剤にはない機能である。

研究成果の学術的意義や社会的意義

これまで粘着剤にブロック共重合体を使うことはほとんどなかった。本研究で見出された粘着剤は一方の成分を被着体とできるだけ相溶(よく混ざる)成分に設計することにより、貼り合わせ後の熱処理により、相溶性成分が界面に偏析することで強力な接着性が発現する。

粘着剤は古くからいるいるな産業分野で広く使われている材料であるが、なぜものにくっつくのか、さらに一度くっついて、なぜすぐに剥がれるのか、接着のメカニズムがよくわかっていない。本研究により見出された粘着剤は、この接着メカニズムが明確になった粘着剤として意義がある。このメカニズムに従えば、さらに強接着性を示す粘着剤の開発も可能になる。

研究成果の概要(英文)：This is a study on the functional design of block copolymer-based pressure-sensitive adhesives consisting of one component preferable to the adherend and another adhesive component. The preferential attachment of one component of the block copolymer to the adherend is induced by the reduction of the interfacial energy between the block copolymer and the adherend after aging the sample above the glass transition temperature. This results in the production of the adhesives that exhibit super strong and delayed adhesion strength. These functions have not been found in conventional adhesives.

研究分野：高分子構造・物性

キーワード：ブロック共重合体 粘着剤 中性子反射率 斜入射小角X線散乱

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

粘着剤あるいはそれを基材に塗工し巻き取った形態からなるテープは、古くから一般になじみのある製品である。事務用のセロハンテープや、荷物の梱包用のダンブロンテープなどが家庭でもよく使われている。工業用にはさらに種々の粘着剤が使われている。日本を代表する自動車業界でも、内装材の張り合わせ用粘着剤から塗装時のマスキングテープまで、粘着剤は幅広く使われている[1]。

粘着剤は古くから様々な産業分野で使われている。年々生産量を増してきて 2010 年度時点で年間の出荷額が 1200 億円に上る一大産業である。

これは単にものをくっ付ける、という機能に時代とともに要求される機能をどんどん付加していくことができる材料だからである。最先端のスマートフォンにも粘着剤は数多く使われている。ものをくっ付けるという機能に新たな機能をまとった粘着剤が使われている。

では、その粘着剤の実体は何か。ガラス転移温度が低く、常温で運動性の高い高分子量のポリマーを架橋したものである。しかしこれがなぜ物にくっつくのか、よくわかっていない部分も多い。そこで粘着特性の向上は“職人のカン”に頼むざるを得ず、粘着剤のさらなる工業的な発展のためには、粘着メカニズムの理解とそれに基づく設計指針の確立が急務である。

2. 研究の目的

粘着剤を剥離する時に必要な力(粘着力)は、(ア)基材を変形させるための力、(イ)粘着剤を変形させるための力、(ウ)粘着剤/被着体界面の接着を切るための力(界面接着力)、に分けられる。粘着力は貼り合わせてからの時間とともに少しずつ上がっていく。基材や粘着剤のバルクの機械特性は時間により変化しないから、界面接着力が経時で上がっていくと考えられるが、そのメカニズムがわかっていない。

界面接着力の本質は、被着体表面と粘着剤表面との間で働く分子間力である。貼り合わせた後、

粘着剤が被着体表面に濡れ広がっていき接触面積が大きくなって界面での分子間力が増す。

被着体と相溶性の高い粘着剤中の成分(相溶成分)が界面に偏析することで界面自由エネルギーが下がり界面接着力が増す。最後は相溶成分と被着体分子との間の分子鎖の相互拡散が起こりさらに界面接着力が増す、と考えられている。各過程と粘着力との相関を詳細に調べて、粘着メカニズムを明らかにした例はほとんどない。著者らは、ある種のブロック共重合体粘着剤がエージングにより示す高い粘着力が、界面での相溶成分の偏析による可能性があることをはじめて突き止めた。

そこで本研究の目的は、この粘着力発現の原因が界面での相溶成分の偏析にあることを実証し、このメカニズムによる新たな粘着剤を提案することである。

3. 研究の方法

相溶成分と粘着剤成分を両成分とするブロック共重合体からなる粘着剤のモデル試料として、ポリ n ブチルアクリレート(PnBA)とポリメチルメタクリレート(PMMA)からなるジブロック共重合体粘着剤(PMMA-*b*-PnBA)と PnBA 成分を部分重水素化したジブロック共重合体粘着剤(PMMA-*b*-dPnBA)を合成した。合成には原子移動ラジカル重合法を用いた。粘着剤と被着体界面のモデルとして、粘着剤薄層を被着体薄層でサンドイッチした 3 層膜を作製した。

この 3 層膜試料を使い、エージング過程での界面でのドメインの配向を中性子反射率法(NR)によりその場観察した。測定は茨城県東海村にある大強度陽子加速器施設(Japan Proton Accelerator Research Complex; J-PARC)の物質生命科学実験施設(Materials and Life Science Experimental Facility; MLF)に設置された BL16 SOFIA 反射率計[2-3]によりおこなった。相補的な評価として、斜入射小角 X 線散乱(Grazing Incidence Small-angle X-ray Scattering; GISAXS)法[4]を使ったその場観察をおこなった。実験はフロンティアソフトウェア開発専用ビームライン産学連合体により SPring-8 に設置された専用ビームラインである BL03 で実施した。

4. 研究成果

PMMA を被着体として検討する場合のモデル試料として、重水素化 PMMA 層(dPMMA)で上下を挟んだ 3 層膜(dPMMA/PMMA-*b*-dPnBA/dPMMA) を作製し、140 °C でのエージング過程の NR をその場で観察した(図 1(a))。NR の解析の結果である膜厚方向の散乱長密度を図 1(b)に示す。エージングが進むと $q = 0.3 \text{ nm}^{-1}$ 付近にブラッグピークが立っていくことがわかり、明らかに粘着剤層中での多層構造の形成、すなわちラメラの水平配向が進んでいく様子が観察された。このラメラの水平配向は 5~10 min 程度で完成した。この時間スケールは同じ組成のトリブロック共重合体粘着剤を PMMA 被着体に貼り合わせて 140 °C でエージングした時に粘着力が急激に上がっていく時間スケールと一致した。さらに図 1(b)の散乱長密度プロファイルの変化から、粘着剤中の PMMA 成分がまずは上下の層との界面に偏析し、それがラメラの水平配向を誘起することがわかる。

次に PMMA/PMMA-*b*-PnBA/PMMA と被着体をポリスチレン(PS)にした PS/PMMA-*b*-PnBA/PS の 3 層膜を作製し、GISAXS によりエージング過程の粘着剤中のドメインの配向変化をその場観察した(図 2)。図中には両方の試料に対する 140 °C、27.5 min 間のエージング前後の GISAXS プロファイルを示している。両方の試料に対してエージング前は粘着剤層中のラメラ構造のランダム配向を示す円環状の散乱パターンが得られたが、エージング後はまったく逆の選択配向を示す散乱パターンが得られた。PMMA/PMMA-*b*-PnBA/PMMA 3 層膜ではエージング後はラメラ構造に起因する散乱スポットが面外方向に現れたが、PS/PMMA-*b*-PnBA/PS 3 層膜では散乱スポットは面内方向に現れた。PMMA/PMMA-*b*-PnBA/PMMA 3 層膜ではエージングによってラメラ構造がランダム配向から水平配向になったことを示している。GISAXS 実験によっても NR や TOF-SIMS で示され

たように、粘着剤層中の PMMA 成分が上下の PMMA 界面に偏析することで誘起されるラメラの水平配向がエージング過程で起こることが明らかになった。一方 PS/PMMA-*b*-PnBA/PS 3 層膜ではラメラ構造がランダム配向から垂直配向に変化したことを示している。エージング前後の NR、TOF-SIMS の結果などから、PS/PMMA-*b*-PnBA/PS の 3 層膜ではラメラ構造はエージング前後で変化がなく、ランダム配向のままであると考えたが、実際はランダム配向から垂直配向に変化していることが分かった。

図 2 にはこの配向変化の時間スケールを明らかにするために、面内に近い方向での散乱強度 I_y (散乱ベクトル $q_y=0.24 \text{ nm}^{-1}$ 、 $q_z=0.30 \text{ nm}^{-1}$ での散乱強度) に対する面外に近い方向での散乱強度 I_z (散乱ベクトル $q_z=0.47 \text{ nm}^{-1}$ 、 $q_y=0.10 \text{ nm}^{-1}$ での散乱強度) の比 (I_z/I_y) をエージング時間に対してプロットした。ここで q_y は入射面に垂直な方向の散乱ベクトルの絶対値で、 q_z は試料面に垂直な方向の散乱ベクトルの絶対値である。この散乱強度比が大きくなることは、ドメインの水平配向が進むことを意味し、逆に小さくなることは垂直配向が進むことを意味する。散乱強度比の変化から PMMA/PMMA-*b*-PnBA/PMMA の 3 層膜における水平配向構造は、10~15 min で完成することが示唆された。NR によるその場観察と同様、粘着力が増加する時間スケールとほぼ一致するので、この界面での水平配向構造の完成が粘着力の増加する原因であることが確認された。

NR および GISAXS で得られたドメインの配向結果は、試料断面の電子顕微鏡像 (TEM) から明らかになった。ただし TEM では配向の時間スケールはわからない。本研究では、その場観察により配向の時間スケールと、実際の粘着剤/被着体界面の剥離力の上昇する時間スケールが同じであることがわかったことに意義がある。

本研究で明らかになったモデル多層膜のエージング過程での配向変化の結果から、粘着剤成分として PnBA をもち、被着体 (PMMA) と相溶性の高い成分として PMMA をもつトリブロック共重合体粘着剤が、被着体に貼り合わせた後 140 °C でエージングすることで、大きな粘着力をもつメカニズムを考察する。モデル多層膜の実験で明らかになったように、エージングにより被着体界面に粘着剤中の相溶成分である PMMA 成分が偏析する。それにより粘着剤と被着体との界面エネルギー、 $\gamma_{\text{adhesive,PMMA}}$ は、PMMA 成分と PMMA 被着体との界面エネルギーである $\gamma_{\text{PMMA,PMMA}}$ と等しくなり、下記のようになる。

$$\gamma_{\text{adhesive,PMMA}} = \gamma_{\text{PMMA,PMMA}} = 0 \quad (1)$$

PMMA 成分の偏析は界面領域での水平配向ラメラ構造を誘起する。一方被着体が PS の場合はエージングにより界面でラメラ構造の垂直配向がおこる。これは粘着剤中の PnBA 成分、PMMA 成分の両成分にとって、PS がいわゆる中性基板として振る舞うことを意味する。つまり両成分は同程度に PS には近づきたくないのである。それゆえ PMMA 成分と PS との界面エネルギー、 $\gamma_{\text{PMMA,PS}}$ は PnBA 成分と PS との界面エネルギー、 $\gamma_{\text{PnBA,PS}}$ と等しくなる。これらは PMMA と PnBA との間の界面エネルギーの半分で、これは比較的大きい。なぜなら粘着剤中では両成分間でマイクロ相分離しているからである。エージング前は PS 界面で粘着剤ドメインはランダム配向して PS と接触しているため、PS と界面エネルギーが比較的高い両成分が同じ割合 (50:50) で PS 基板と接触していることになる。エージング中に界面でドメインはランダム配向から垂直配向に大きく変化するが、PS 基板と両成分の接触する割合は 50:50 で一定のままである。そこで粘着剤と PS 基板の界面エネルギー、 $\gamma_{\text{adhesive,PS}}$ はエージング中一定で、PMMA と PnBA との間の界面エネルギーのやはり半分で、これは比較的大きい。

界面でのドメイン配向から、この粘着剤と PMMA 基板、PS 基板との界面エネルギーに大きな差があることが推定された。この大きな界面エネルギーの違いは、実際にこの粘着剤の PMMA と PS という 2 つの被着体への粘着力に大きな差を生んでいるに違いない。

図 3 は前述のように、同じ組成のトリブロック共重合体粘着剤のエージングによる PMMA 被着体への粘着力の変化を示している。140 °C のエージングにより約 10 分程度で粘着力は急激に

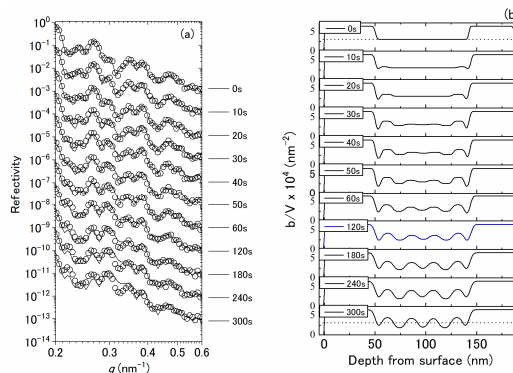


図 1. (a) 140 °C、30 min 間のエージング過程における dPMMA/PMMA-*b*-dPnBA/dPMMA 3 層膜の中性子反射率プロファイルと、(b) 解析の結果としての散乱長密度プロファイル

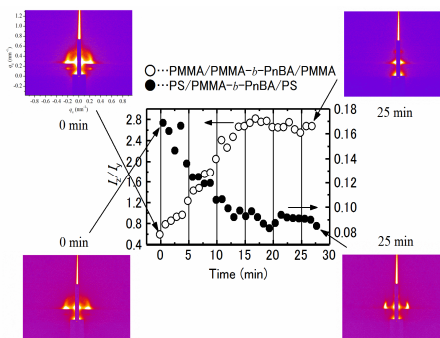


図 2. PMMA/PMMA-*b*-PnBA/PMMA の 3 層膜 (○) と PS/PMMA-*b*-PnBA/PS の 3 層膜 (●) における 140 °C エージング過程での散乱強度 I_y に対する I_z の比の変化。 I_z と I_y はそれぞれ、ビームストップ近くの $q_z=0.47 \text{ nm}^{-1}$ 、 $q_y=0.10 \text{ nm}^{-1}$ と、Yoneda ライン近くの $q_y=0.24 \text{ nm}^{-1}$ 、 $q_z=0.30 \text{ nm}^{-1}$ での強度である。図中にはそれぞれの試料の 27.5 min のエージング前後での散乱パターンも示している

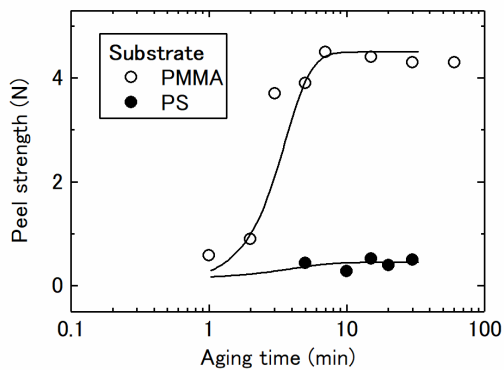


図 3. PMMA-*b*-PnBA-*b*-PMMA 粘着剤の被着体 (PMMA, PS) との間のピール強度のエイジング時間依存性。エイジング温度は 140 °C、テープ幅は 10 mm

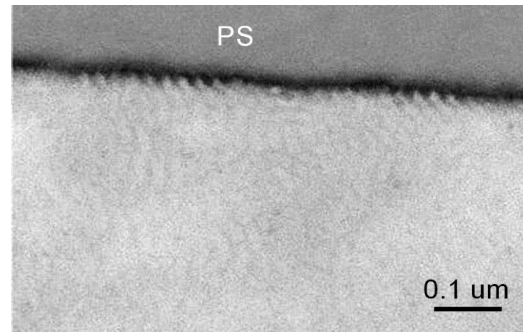


図 4.140、30 min 間のエイジング後の PMMA-*b*-PnBA-*b*-PMMA 粘着剤と PS 被着体との界面の断面 TEM 像

上昇する。これは界面でのドメインの水平配向により粘着剤と被着体との界面エネルギーが減少((1)式)するせいである。実際この水平配向構造は 10 分程度で完成することを、モデル

多層膜を使った NR や GISAXS によるその場観察で明らかにした。図 3 にはこの粘着剤の PS 被着体への粘着力のエイジングによる変化も合わせて示している。PS が被着体の場合、粘着力はエイジングにより全く増加しないことがわかる。これはエイジング中の界面エネルギーが前述したように相対的に大きく、またエイジングによって変化せず一定であることが原因と言える。PS 基板と粘着剤との界面エネルギーが大きいことは、図 4 のエイジング後の実際の粘着剤/PS 被着体界面の TEM 像からもわかる。すなわち粘着剤中のドメインはモデル多層膜中と同様、実際の界面でも垂直配向している。本研究により、相溶成分を一方の成分としてもつブロック共重合体からなる粘着剤の粘着メカニズムを明らかにすることができ、研究の目的を達成することができた。

参考文献

- [1] 粘着ハンドブック(第3版), 日本粘着テープ工業会 (2005)
- [2] N. L. Yamada, N. Torikai, K. Mitamura, H. Sagehashi, S. Sato, H. Seto, T. Sugita, S. Goko, M. Furusaka, T. Oda, M. Hino, T. Fujiwara, H. Takahashi, A. Takahara, *Eur. Phys. J.*, **126**, 108 (2011)
- [3] K. Mitamura, N. L. Yamada, H. Sagehashi, N. Torikai, H. Arita, M. Terada, M. Kobayashi, H. Seto, D. Goko, M. Furusaka, T. Oda, M. Hino, H. Jinnai, A. Takahara, *Polym. J.*, **45**, 100-108 (2011)
- [4] 宮崎 司、産業応用を目指した無機・有機新材料創製のための構造解析技術、第1章 X 線回折、3 斜入射 X 線散乱による構造解析、シーエムシー出版 (2015)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Keisuke Shimokita, Itsuki Saito, Katsuhiko Yamamoto, Mikihiro Takenaka, Norifumi L. Yamada, and Tsukasa Miyazaki	4. 巻 34
2. 論文標題 Effect of Preferential Orientation of Lamellae in the Interfacial Region between a Block Copolymer-based Pressure-Sensitive Adhesive and a Solid Substrate on the Peel Strength	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Langmuir	6. 最初と最後の頁 2856;2864
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） DOI: 10.1021/acs.langmuir.7b03860	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 1件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Tsukasa Miyazaki
2. 発表標題 Relationship between the peel strength and microdomain orientation in the interfacial region for a block copolymer-based pressure-sensitive adhesive
3. 学会等名 4th Edition of International Conference and Exhibition on Polymer Chemistry（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 宮崎 司	4. 発行年 2018年
2. 出版社 CMC出版	5. 総ページ数 240
3. 書名 ブロック共重合体の構造制御と応用展開	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 （ローマ字氏名） （研究者番号）	所属研究機関・部局・職 （機関番号）	備考
研究 分 担 者	竹中 幹人 (Takenaka Mikihiro) (30222102)	京都大学・化学研究所・教授 (14301)	

