

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 6 年 6 月 10 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21H01806

研究課題名（和文）表面・界面科学的手法によるゴム状物質の粘着発現機構に関する研究

研究課題名（英文）Study on Mechanism of Adhesion Development of Rubber-like Material by Surface and Interface Science Method

研究代表者

扇澤 敏明 (Ougizawa, Toshiaki)

東京工業大学・物質理工学院・教授

研究者番号：80262294

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 5,600,000円

研究成果の概要（和文）：ゴムフィルム上にマイクロメートルサイズの固体微粒子を置き、その界面で形成されるゴムのメニスカスおよび微粒子の沈降挙動を解析することによって、粘着機構に関して次のことがわかった。1. 自発的なメニスカス形成が粘着発現の最重要因子でないかもしれないが、おそらく関係はしている、2. ゴムの粘弾性的性質は重要（粘度、変形速度等）、3. タッキファイヤ添加系では、自発的なぬれ（メニスカス形成・粒子沈降）を促進せず、外部からの負荷によりゴム表面を変形させることがタックの発現に重要、4. タッキファイヤ添加系では表面層および相分離構造の形成が関係している（少なくともマトリックスは柔らかいままである必要）

研究成果の学術的意義や社会的意義

ゴム状高分子の表面において“べたつき”がなぜ発生するかを解明することは、高分子鎖がどのような構造・状態で表面に存在しているかといった基本的な現象を明らかにすることにつながり、学術的な意義は大きい。さらに、ゴムよりも固い粘着付与剤を添加したにもかかわらず“べたつき”が増加する機構を明らかにすることは分子論的、つまり学術的にも興味深い。粘着剤は、簡便な接着方法としてテープや付箋紙といった民生用途だけでなく半導体製造工程等の産業用途にも幅広く用いられていることから、粘着発現機構を解明しようとする本研究はその高性能化につながる可能性が高く、工業的にも重要であることから社会的な意義は大きい。

研究成果の概要（英文）：By placing micrometer-sized solid particles on a rubber film and analyzing the meniscus formed at the interface and the settling behavior of the particles, the following findings were made regarding the adhesion (stickiness) mechanism: 1. spontaneous meniscus formation may not be the most important factor in the development of stickiness, but it is probably related; 2. viscoelastic properties of rubber are important (viscosity, deformation speed, etc.), 3. In tackifier-doped systems, spontaneous wetting (meniscus formation and particle sedimentation) is not promoted, and deformation of the rubber surface by external loading is important for tack development, and 4. Formation of surface layer and phase separation structure in tackifier-doped systems is related in tack development (at least the matrix must remain soft).

研究分野：高分子構造・物性

キーワード：粘着 ゴム メニスカス タッキファイヤ 表面・界面

様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

表面の性質の1つに、付着や粘着がある。例えば、ゴム状物質のいくつかは、触ると“べたつき”が感じられる。しかし、その“べたつき”がどのようにして生じるか、つまり粘着発現機構といった基本的な特性は明らかになっていない。この“べたつき”の機構を解明することは、物質における表面の構造・物性および粘着という基本的な現象の解明につながるため、学術的であるだけでなく、工業的にも大変重要である。粘着剤は、簡便な接着方法としてテープや付箋紙といった民生用途だけでなく、半導体製造工程等の産業用途にも幅広く用いられている。それゆえ、本研究では、付着・粘着現象に着目し、ゴムと固体微粒子(セラミックス、金属、異なる高分子)間に働く力とゴムの粘弾性、そしてメニスカス形成などの現象を詳細に解析し、表面・界面科学的な立場から粘着現象発現機構の解明を目指す。また、粘着付与剤(タッキファイヤ)の効果なども明らかにし、得られた知見を基に高分子の構造・状態・性質を制御することにより、粘着特性の向上や機能性の付与を目指す。

2. 研究の目的

まずは、当研究室で行ってきたゴム-微粒子間に形成されるメニスカスが粘着発現機構と関係があるかを調べる。メニスカスが形成されるのであればそこにメニスカス力が働き、瞬時であればそれが「べたつき」つまり「タック」の発生につながるということが推察される。メニスカスの発現挙動とゴムへの微粒子沈降挙動を詳細に調べることによって、ゴム-微粒子間に働く力とゴムの粘弾性などの因子が粘着機構とどのようにかかわっているかを解明しようとするのが本研究の主たる目的である。

微小な凹凸を持つ固体に対してであればゴムのような粘性が高い物質でも素早くメニスカスの形成が起こるはずであることから、表面張力の異なる各種マイクロメートルサイズの固体微粒子(シリカ、種々の高分子)を表面張力および粘弾性的な性質の異なる各種ゴム上に散布し、粒径よりも薄いゴムではそのメニスカス形成現象、粒径よりも厚いゴムではその沈降現象(速度等)を測定する。また、微粒子と同じプローブを有する原子間力顕微鏡(AFM)により、メニスカス力および剥離強度・エネルギーを評価する。

さらに、タックを付与するタッキファイヤと呼ばれる粘着付与剤をゴムに加えて「べたつき」を調整し、より実際の粘着剤に近い材料を作製し、上記の挙動がどのように変化するかを調べる。そして、タッキファイヤの存在箇所等の構造や局所的な物性を調べることによって、タッキファイヤの役割を分子論的に明らかにする。

3. 研究の方法

マイクロメートルサイズの固体微粒子を用いることにより、重力の影響(ゴムと微粒子の密度差の影響)をほとんど無視することができ、またゴムの移動距離が短くて済むためメニスカス形成および粒子沈降における時間を短くすることができ、観察にかかる時間を短縮化できることから、ゴムフィルム上に微粒子を散布し、薄いゴムであればメニスカス形成現象、厚いゴムであれば微粒子沈降挙動を測定できる。また、微粒子散布実験と同じ種類・サイズの微粒子をもつプローブを使うことにより、全く同じ材質の試料(ゴム&微粒子)を用いて、AFMによりメニスカス力および剥離強度・エネルギーを評価する。表面張力の異なる各種マイクロメートルサイズの微粒子を、表面張力および粘弾性的な性質の異なる各種ゴムに散布し、メニスカス力発現に影響する因子、および剥離に影響する因子をくまなく調べる。さらに、力の測定と同時に、微粒子表面に形成されるメニスカスの形状等を高解像度マイクロスコープを用いて直接リアルタイム観察することで、プローブをゴムに接触する過程および剥がす過程におけるメニスカスの発生状況や剥離過程におけるゴムの変形が粘着力の発現にどのように影響しているかについて形状の面からも詳細に調べる。

上記に加えて、タッキファイヤをゴムに添加し、「べたつき」の程度を幅広く変えたゴム試料を作製し、ボールタック試験等の粘着力の試験を行い、その結果と微粒子を用いたメニスカスの形成や沈降挙動との関係を探る。そして、これらとタッキファイヤを加えたことによって形成されるゴムの表面構造や内部構造との関係を明らかにすることによって、粘着発現機構について考察を行う。

4. 研究成果

疎水性であるゴム(ブタジエンゴム等)に対して仲の悪い親水性のシリカ微粒子間であっても、メニスカスが形成され、それなりの強度で接着する。しかも、厚膜のゴムにおいて重力を無視できるマイクロメートルサイズのシリカ微粒子が沈降する。この沈降がゴムと微粒子間で形成される平衡接触角となる点で停止することから、薄いゴムフィルムで形成されるメニスカスはこの平衡接触角となる角度になるまでゴムが微粒子表面上を登ることによって形成することを明らかにした(そこで力のつり合いが達成される)。この時発生するメニスカス力が接着強度の支配因子となり、また微粒子沈降の駆動力となる。つまり、接触角がよほど大きくない限り、メニ

カスが生じ接着力が働くことになる。それゆえ、ミリ単位よりも小さい固体微粒子（特に球形）であれば、メニスカスによりゴム状物質に接着する可能性がある。それゆえ、このメニスカス形成が粘着の主要因子であるという仮説を基に、その可能性を検証した。

この仮説を基に実験を行い、10 μm 前後の粒径を有する固体微粒子のゴムフィルムへの沈降現象が粒子種に依存せず、ゴム種に依存することを明らかにした。これは、ゴムの特性、特に表面張力が沈降現象の支配因子であることを意味している。ただし、沈降速度はゴムの表面張力の大小と一致しなかった。そこで、この沈降速度の支配因子を探るべく、自動車のタイヤ用ゴムの主成分であるスチレン・ブタジエンゴム(SBR)を用いて、詳細な検討を行った。試料には、重合法、分子量、スチレン含量（15～42%）、油展の有無等の異なる各種SBRを用いた。スチレン含量が異なるとガラス転移温度や表面張力が変化するが、沈降速度はこれらの違いよりも分子量に大きく依存し、高分子量のものほど沈降が遅い結果を示した。沈降には微粒子の下のゴムのはける速度が重要であると考えられることから、SBRのさまざまな粘弾性の測定を行った。その結果、ゼロせん断粘度が沈降の速度に大きく影響していることが明らかにされ、沈降現象は非常に長い時間スケールで観察されるためであると考察した。

高解像度マイクロスコープ（レンズを令和3年度において本予算により購入した）と原子間力顕微鏡（AFM）を使用して、プローブとして用いる固体微粒子表面に形成されるゴムのメニスカスのリアルタイム形状観察と微粒子とゴムの間に働く力の同時計測を行った。しかし、AFMの探針に取り付けられた10 μm 前後の粒径の微粒子では形成されるメニスカスの形状を詳細に測定することは分解能の観点から困難であった。それゆえ、AFMの代わりにより大きな粒子を用いて、剥離過程におけるこれらを同時計測するための装置を試作した。ロードセルに取り付けたロッドの先端に100 μm 以上のシリカ粒子をプローブとして取付け、可動ステージ上のゴムフィルムに押し込み時および引きはがし時について高解像度マイクロスコープで形状変化を観察した。剥離時の形状観察および剥離力から、剥離過程における応力の増加にはゴムの引張弾性率の寄与だけでは説明がつかずゴムの体積変化に基づく体積弾性率の寄与を含めて考える必要があることがわかった。つまり、剥離時における粘着剤の比容の増加に伴い、ゴムの大きな体積弾性率が粘着剤の剥離力の発現に寄与していることが推察された。また、剥離時においてゴム膜が厚いと伸長部へ周辺のゴムが引き寄せられたため、荷重-変位曲線の傾きが小さくなったと考えられる。さらに、ゴム膜が厚いと最大剥離力が低下したが、剥離直前に接触端に応力が集中したためそこら剥離が起こったためと考えられる。

ゴムへのタッキファイヤ添加効果について、添加量が増加するに伴い薄膜においてメニスカスサイズが減少し、厚膜における微粒子の沈降速度も遅くなった。タッキファイヤ添加によりゴム表面が硬くなり、メニスカスが形成しにくくなったためと考えられる。ボールタック試験において最もタックが大きかったタッキファイヤ添加量のゴムにおいて、ゴム単体よりもメニスカスが形成されていなかったにもかかわらず粘着力が増加したことから、自発的なメニスカス形成が粘着発現の最重要因子でないことが示唆された。ただし、剥離時にメニスカスが観察されたタッキファイヤ添加ゴムにおいて粘着力が増加したことなどから、メニスカス形成も粘着力発現にはある程度関係があると思われる。そして、針状の探針および微粒子を探針として用いたAFMにより、タッキファイヤ添加ゴムの表面および内部の相分離構造のマトリックスとドメインのフォースカーブ測定から、探針が表面層を破り内部領域まで変形が生じて初めてタックが発現することがわかった。つまり、外部からの負荷によりゴム表面を変形させ、内部の柔らかいマトリックス領域まで変形がおよぶことがタックの発現に重要であることがわかった。これは、表面層の形成、相分離構造の形成、そしてマトリックスとドメインのサイズ、物性が関係している。

以上から、本研究により以下のことが明らかにされた（成果）。

- ・自発的なメニスカス形成が粘着発現の最重要因子でないかもしれないが、おそらく関係はある
- ・ゴムの粘弾性的性質はメニスカス形成速度・沈降速度に対して重要（粘度、変形速度等）
- ・粘着剤の剥離力の発現には、比容の増加に伴う体積弾性率の寄与が大きい
- ・タッキファイヤ添加系では、自発的なぬれ（メニスカス形成・粒子沈降）を促進せず、外部からの負荷によりゴム表面だけでなく内部領域にも変形がおよぶことがタックの発現に重要
- ・タッキファイヤ添加系では、表面層の形成および相分離構造の形成が粘着力発現に関係している（少なくともマトリックスは柔らかいままである必要）

これらにより、粘着力発現機構の理解が大きく進展したと思われる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 扇澤敏明
2. 発表標題 Adhesion mechanism from the viewpoint of meniscus formation and sedimentation behavior in fine particles on the rubber
3. 学会等名 The 13th SPSJ International Polymer Conference (IPC2023) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 扇澤敏明
2. 発表標題 Effect of tackifier addition to cis-1,4-polybutadiene on spontaneous wetting behavior and surface deformability
3. 学会等名 7th World Congress on Adhesion and Related Phenomena(WCARP 2023) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 飯野永美夏、扇澤敏明
2. 発表標題 ゴムフィルムへの微粒子の沈降現象におけるゴム特性の影響
3. 学会等名 プラスチック成形加工学会秋季大会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔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
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------