

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年4月27日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究（A）

研究期間：2008～2011

課題番号：20244067

研究課題名（和文） 高分子の粘着・剥離現象の多階層的研究

研究課題名（英文） Multiscale studies on adhesion phenomena in polymers

研究代表者

土井 正男（DOI MASAO）

東京大学・大学院工学系研究科・教授

研究者番号：70087104

研究成果の概要（和文）：

固体基板に粘着させたゴムや粘着剤などの高分子物質を剥がそうとすると、高分子と基板の接触面の境界(接触線)近傍には、キャビティやフィブリルなどの μm オーダーのメソスケール構造が表れる。本研究では、高分子の粘着や摩擦において見られるこれらのメソスケール構造を実験的に調べ、構造の変化と粘着・摩擦特性の関係を幾つかの例について明らかにした。特に、粘着性ゴムの接触線運動のモデルを得た。また、基板上をすべるゴムの中の歪みの空間分布を求める方法を提案し、地震現象との関連を議論した。

研究成果の概要（英文）：

Soft polymeric rubbers often adhere to solid surfaces strongly as in the case of pressure sensitive adhesives. When such materials are debonded from the surface, various meso-scale structures (having the scale of order of μm) such as cavities and fibrils appear nearby the contact line (the outer rim of the contact region). We have studied such meso-scale structure in the debonding of adhesives from solid substrate, and in the sliding of adhesive rubber on solid substrate, and clarified the relation between the mesoscale structure and the macroscopic mechanical responses. Especially, we have obtained a model for the dynamics of the contact line of adhesive rubber. We have also proposed a way of obtaining the strain distribution built up in the rubber sliding over a substrate, and discussed the relation to the occurrence of earthquakes.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	12,900,000	3,870,000	16,770,000
2009年度	9,500,000	2,850,000	12,350,000
2010年度	7,300,000	2,190,000	9,490,000
2011年度	5,800,000	1,740,000	7,540,000
年度			
総計	35,500,000	10,650,000	46,150,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・生物物理・化学物理

キーワード：高分子界面・粘着・剥離・スティック・スリップ運動・接触線運動・地震現象

1. 研究開始当初の背景

高分子の粘着・剥離の現象は、我々が日常的に粘着テープや絆創膏を張ったり剥がしたりする時に日常的に見ている現象であるが、実用的な研究開発が進む一方、学問的な理解の立ち遅れた分野である。粘着・剥離現象は物理学的には分子スケール、メソスケール、マクロスケールにわたる問題の絡んだ、たいへん複雑な現象であるが、これまでの研究は、分子スケールに着目する研究か、マクロスケールに着目する研究のどちらかだけであった。たとえば、これまで、粘着剤と基板の粘着力を、基板と粘着物質の界面における分子間相互作用の力だけで議論することが行なわれてきたが、粘着剤を引き離すときのエネルギーは界面エネルギーより何千倍も大きく、界面エネルギーのほかに、粘着剤のレオロジー的な性質が重要な役割を果たすことが経験的事実として知られている。

粘着剤のレオロジーが重要な役割を果たす理由は、粘着剤を引き離す時に、接触線近傍にキャビティやフィブリルなどのメソスケールの構造が形成され、これが粘着剤の性能に大きな影響を与えるからである。しかしながらこれらのメソスケールの構造に着目した研究はほとんど行なわれていなかった。

これまで、粘着・剥離の現象において、界面近くで複雑なメソスケールの構造があることは知られていたが、その構造を詳しく調べる研究はほとんど行なわれていなかった。このような認識から、我々は、粘着剤を引き離し他時に見られるキャビティの生成についての実験を開始していた。本研究提案は、そのような背景の下に行なわれたものである。

2. 研究の目的

上記の背景を踏まえ、本研究は、粘着・剥離現象におけるメソスケールの構造変化を研究することからスタートしたが、研究の進展に伴い、摩擦に関しても、同様の問題があることがわかってきた。摩擦においても、コロイド科学的な SFA や AFM を用いたミクロスケールの研究か、機械力学的なマクロスケールの研究はあるが、界面近傍の剥離領域の進展に注目したメソスケールの研究はほとんど行なわれていなかった。そこで、我々は、研究の対象を粘着、剥離、摩擦などの界面近傍で起こるレオロジー現象に広げ、研究の目的を、界面レオロジー現象におけるメソスケールの構造変化の測定とその物理モデルの構築とすることとした。

3. 研究の方法

高分子物質の粘着、剥離、摩擦におけるメソスケールの構造変化と力学的な特性を調べるために、顕微鏡観察と力学測定が同時にできる様々な装置をつくり実験を行なった。おのおの実験装置については、研究成果のところで述べる。得られた画像をコンピュータで処理し、構造パラメータを抽出し、力学測定の結果と比較した。これと同時に、幾つかの問題については、現象を記述する理論モデルを考案した。また、分子的な過程については、粗視化分子動力学法を用いたシミュレーションで現象を調べた。

4. 研究成果

(1) 粘着性ゴムの接触・剥離過程の研究

粘着性の高分子ゴムと基板の接触・剥離過程を調べるため、直径 0.8mm ほどの軟らかなポリジメチルシロキサン(ヤング率 0.06MPa)の球形ゴムをガラス基板に押し付けたときの、力と球の変形を同時測定する装置を開発した。球を一定速度で基板に押し付け、引き離すというサイクルを繰り返す実験を行なった。その結果、①力と変位の関係はループを描くヒステリシス曲線となるが、曲線の形はサイクルによって変わらない、②力と変位の関係は界面エネルギーが接触線の速度に依存するという拡張 JKR 理論で良く説明できる、ということが分かった。このことは、この系において、系のエネルギー散逸はほとんど接触線近傍で起こっていることを意味している。この関係を定量的に表すことにより、この系の接触線運動を記述する方程式を得ることに成功した。また、実験と平行して、同じ過程を粗視化分子動力学によってシミュレーションし、実験と定性的に一致する結果を得ている。

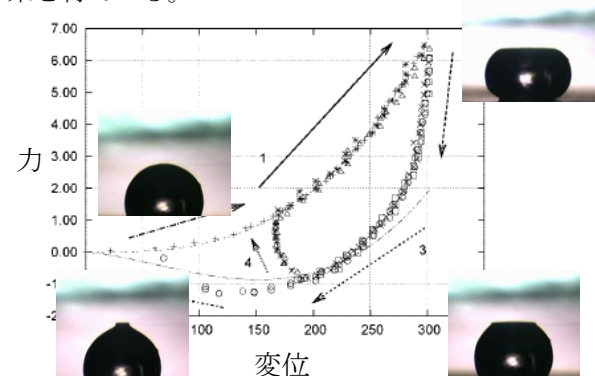


図1 粘着性の球形ゴムを基板に押し付けた時の変位と力。記号は実測地、点線は拡張 JKR 理論の結果

(2) すべり摩擦における粘着・剥離過程の研究

粘着性の高分子ゴムが基板上を滑る時には、全体が一樣に滑るのではなく、ゴムと基板の界面の一部が剥離し、剥離領域が界面上を動くことによって進行することが知られている。この現象は、地震発生のメカニズムとも関係しており、地震学の観点からも興味もたれている。我々は、シリコンゴムを用いて、剥離領域の運動観察とすべり速度、摩擦力の関係を調べる装置を作成し、実験を行なった。すべり速度が大きな時には周期的なシャルマック波が見られるがすべり速度を小さくすると、剥離領域の進展は間歇的になることを見出した。摩擦力の変動は地震で知られているグーテンベルグ-リヒター則に従っており、地震現象との関連を強く示唆するものとなった。また画像解析により、すべり面内における歪み分布の空間変化を求めることにも成功した。

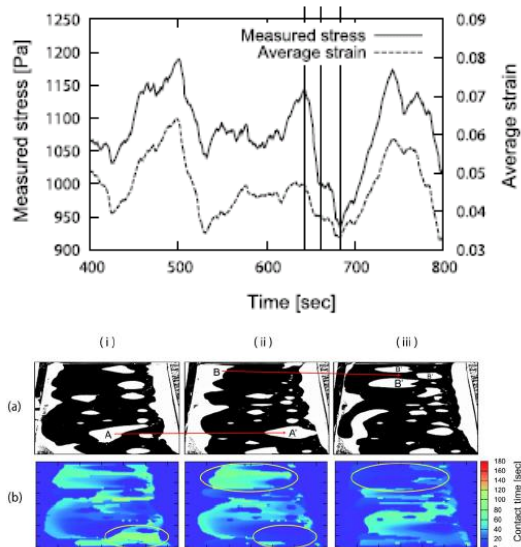


図2 上：粘着性のゴムを基板に対してすべらせた時の摩擦力の時間変化 下：(a)剥離領域(白い部分)の時間変化 (b)歪みの空間分布の時間変化

(3) 両面テープの剥離におけるメソスケール構造ダイナミクス

両面テープとは、中芯と呼ばれる弾性フィルムの両側に2つの粘着剤層を張り合わせたものである。同質の基板を両面テープで接着し、基板を平行に保ったまま引き離すと、基板と中芯をくっつけている粘着剤層が伸び、フィブリルが形成される。このときのフィブリル形成が、上下の粘着剤層で対称に起こるか、非対称に起こるかによって、剥離特性が大き

く異なってくる。我々はこの現象を観察する装置を作成し、剥離の初期では、上下の面での非対称な剥離がおき、後期になって対象な剥離に転移することを見出した。この転移においては、粘着剤のレオロジー特性と共に、中芯の弾性が大きく寄与していることが分かった。結果はPRE誌に投稿し、発表が決まっている。(Asymmetry-symmetry transition of double-sided adhesive tapes, Hiroyuki Muroo, Tetsuo Yamaguchi, Yutaka Sumino, and Masao Doi, accepted for publication in PRE 2012/05/24)

(4) 粘弾性流体における粘着・剥離現象の観察

CTAB・NaSal 水溶液は、水中でひも状ミセル構造を形成し、理想的な粘弾性流体としての性質を示すことが知られている。本研究では、粘弾性流体における粘着・剥離現象として、CTAB・NaSal 水溶液を用いた回転円筒体内部での転がり挙動の観察を行なった。その結果、サンプルのバルクの粘弾性の影響により本来ならばディップコーティングに適した高速壁面速度条件下でコーティングが失敗することが見出された。また、実験の結果から類推することでサンプルによってはディップコーティングが不可能な条件が存在することを見出した。以上に加え、粘弾性流体の転落挙動を観察することで、転落時のサンプルの先端部分、すなわち前進接触線が振動を示すことを見出された。これは、粘弾性流体の強制濡れを考える上で前進接触角が重要な働きを示すことを示唆した結果となっている。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 34 件)

① Yoshiro Morishita, Hiroshi Morita, Daisaku Kaneko, Masao Doi: "Contact dynamics in the adhesion process between spherical PDMS rubber and glass substr" Langmuir 24. 14059-14065 (2008).

② Daisaku Kaneko, Masaru Kobayashi, Masaki Oshikawa, Hiroshi Morita, and Masao Doi, "In-situ observation of lubrication dynamics between rubber and glass substrate", J. Phys. Soc. Jpn 77 014602 1-5 (2008).

③ Hiroshi Morita, Simone Plog, Tadashi Kajiyama, and Masao Doi, "Slippage of a droplet of polymer solution on a glass substrate" J. Phys. Soc. Jpn 78, 014804 1-4 (2009)

④Tetsuo Yamaguchi, Satoshi Ohmata, Masao Doi: "Regular to chaotic transition of stick-slip motion in sliding friction of an adhesive gel-sheet" J. Phys. : Condens. Matter. 21. 205105 1-7 (2009)

⑤Yoshihiro Morishita, Hiroshi Morita, Masao Doi, "Effect of the contact line motion in the adhesion of very soft sphere", J. Phys. Soc.. Jpn, 78 114802 1-6 (2009)

⑥Masao Doi: "Gel Dynamics" J. Phys. Soc. Jpn. 78. 52001 1-19 (2009), 1

⑦ Masakazu Takata, Tetsuo Yamaguchi, Masao Doi Friction Control of a Gel by Electric Field in Ionic Surfactant Solution J. Phys. Soc. Jpn Letters 79 063602 1-3 (2010)

⑧ Observation of Spatio-temporal Structure in Stick-slip Motion of an Adhesive Gel-sheet, Masatoshi Morishita, Masaru Kobayashi, Tetsuo Yamaguchi, and Masao Doi J. Phys. Condens Matter 22 365104 1-6 (2010)

⑨Y. Shimokawa, T. Kajiya, K. Sakai, and M. Doi, Measurement of the skin layer in the drying process of a polymer solution Phys. Rev. E 84 051803 1-9 (2011)

⑩T. Yamaguchi, M. Morishita, M. Doi, T. Hori, H. Sakaguchi, J. P. Ampuero Gutenberg-Richter law in sliding friction of polymer gels J. Geophys. Res. 116 B12306 1-8 (2011)

⑪Y. Sumino, H. Shibayama, T. Yamaguchi, T. Kajiya and M. Doi Failure of film formation of viscoelastic fluid: Dynamics of viscoelastic fluid in a partially filled horizontally rotating cylinder Phys. Rev. E 85 046307 1-6 (2012)

[学会発表] (計 73 件)

①Masao Doi Entangled Polymers Invited lecture on deGennes Day College de France, 2008/05/15 Paris

②土井正男 ソフトマターとソリッドマターのインタフェース 茅コンファランス 招待講演 21 世紀物性物理学の展望 2008/06/10 秋葉原 (東京)

③土井正男 ソフトマターの界面レオロジー 第 48 回日本接着学会年次大会 特別講演

2010/6/24 関西大学 (大阪)

④土井正男 ゴムと基板の粘着・剥離・摩擦 2011 年度ゴム協会年次大会 特別講演 2011/5/30 東京理科大学 (東京)

⑤土井正男 微小液滴の溶媒蒸発過程のダイナミクス 次世代プリンテッドエレクトロニクスシンポジウム 特別講演 2011/12/19 秋葉原 UDX ギャラリー (東京)

[図書] (計 4 件)

①土井正男: ソフトマター物理学入門 岩波書店. (2010) 275 pages

②T. Yamaguchi and D. Dillard, Special testing in "Handbook of Adhesion Technology" Springer (2011) 17pages

③M. Doi, Onsager's variational principle in soft matter dynamics in "Non-Equilibrium Soft Matter Physics, World Scientific (2012) 35pages

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

<http://rheo.t.u-tokyo.ac.jp/MasaoDoi/>

<http://bio.mech.kyushu-u.ac.jp/BD/Yamaguchi/index.html>

<http://sites.google.com/site/ysumino/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

土井 正男 (DOI MASAO)

東京大学・大学院工学系研究科・教授

研究者番号: 70087104

(2) 研究分担者

森田 裕史 (MORITA HIROSHI)

独立行政法人産業技術総合研究所・ナノテクノロジー研究部門・主任研究員

研究者番号: 10466790

(3) 研究分担者

住野 豊 (SUMINO YUTAKA)

愛知教育大学・教育学部・助教

研究者番号: 00518384

(4) 連携研究者

山口 哲生 (YAMAGUCHI TETSUO)

九州大学・大学院工学研究院・学術研究員 (特

任准教授)

研究者番号: 20466783