

## ジブロック共重合体とトリブロック共重合体から構成される粘着剤層の構造と物性に与える塗工プロセス条件の影響に関する研究

Studies on Effects of Coating Process Conditions on Structures and Properties of Pressure-Sensitive Adhesive Layers Composed of Di- and Tri-Block Copolymers

土井隆広<sup>1,2</sup>, 高木秀彰<sup>3</sup>, 清水伸隆<sup>3</sup>, 五十嵐教之<sup>3</sup>, 櫻井伸一<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup> 京都工芸繊維大学大学院バイオベースマテリアル学専攻, 〒606-8585 京都市左京区松ヶ崎

<sup>2</sup> ニチバン株式会社研究開発本部先端応用研究所, 〒446-8531 愛知県安城市二本木新町 3-1-1

<sup>3</sup> 高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所 放射光実験施設

〒305-0801 つくば市大穂 1-1

Takahiro DOI<sup>1,2</sup>, Hideaki TAKAGI<sup>3</sup>, Nobutaka SHIMIZU<sup>3</sup>, Noriyuki IGARASHI<sup>3</sup>  
and Shinichi SAKURAI<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup> Department of Biobased Materials Science, Kyoto Institute of Technology, Kyoto 606-8585, Japan

<sup>2</sup> Advanced and Applied Research Institute, Nichiban Co., Ltd.,  
Nihongi-Shinmachi, Anjo-City, Aichi 446-8531, Japan

<sup>3</sup> Photon Factory, Institute of Materials Structure Science, High Energy Accelerator Research  
Organization, 1-1 Oho, Tsukuba, 305-0801, Japan

### 1 はじめに

球状マイクロドメイン構造を有するブロック共重合体は、粘着剤のベースポリマーとして広く使用されている。一般に、ブロック共重合体系粘着テープは、溶液塗工法またはホットメルト (HM) 塗工法によって作製される。また近年、環境負荷低減の観点から、有機溶剤を使用しない HM 塗工法での粘着テープの設計の重要性も高まっている。しかしながら、溶液塗工法または HM 塗工法で作製した粘着テープは同じ粘着剤配合物で塗工される場合であって、両者の粘着特性は異なるケースが多い。この原因を明確にするためには、両方の塗工プロセスの条件による粘着剤層の構造と力学物性への影響とそれらの関係性を理解することが重要である。これらの目的のため、2次元小角 X 線散乱 (2d-SAXS) 測定および原子間力顕微鏡 (AFM) 観察による粘着剤層の詳細な構造解析を実施した。

### 2 実験

本研究で用いた試料は、メタクリル酸メチル-アクリル酸ブチル (MA) のジブロック共重合体とメタクリル酸メチル-アクリル酸ブチル-メタクリル酸メ

チル (MAM) のトリブロック共重合体のブレンド物 (MA/MAM = 33/67 wt%) である。MA/MAM ブレンドをトルエンに溶解し 40 wt% の溶液を作製した。これを用いて、Fig. 1 に示す方法で、乾燥後の粘着剤層の厚みが 50  $\mu\text{m}$  になるように塗工膜を作製した (乾燥温度 80, 120, 160  $^{\circ}\text{C}$ )。これら MA/MAM ブレンド膜は球状マイクロドメイン構造を有することが確認された。2d-SAXS 測定および AFM 観察のために、ポリイミドフィルムを支持体として使用した。応力-ひずみ曲線の測定には剥離フィルムを支持体として使用した。剥離フィルムから剥がした粘着剤層単独の構造および物性の評価を行いたいが、結果の信頼性の向上のために、評価には 50  $\mu\text{m}$  の単層膜を重ね合わせた積層試験片を用いた。このような特別な処理により測定に適した厚みをもたせ、かつ塗工プロセス履歴を反映させた粘着剤層の評価を可能とした[1]。

2d-SAXS 測定は、高エネルギー加速器研究機構放射光実験施設 (Photon Factory) の BL-6A にて室温で行った。試験片の表面に対して法線方向から X 線を入射させて行うスルー測定、また試験片の断面方

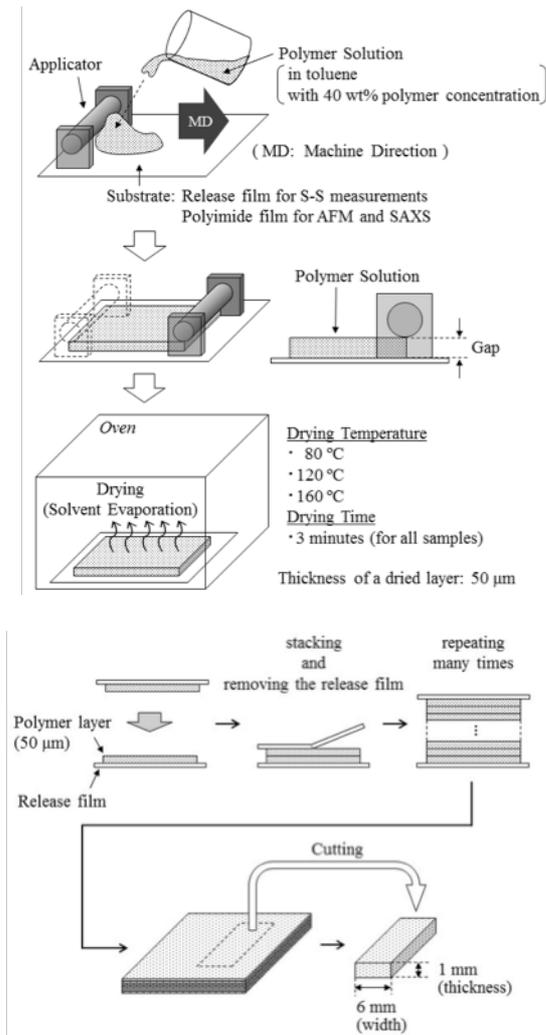


Fig. 1. Schematic illustration showing the preparation method of the layer-film specimen by the solution coating with the final thickness after completely drying at 50  $\mu\text{m}$  [1].

向から X 線を入射させるエッジ測定を行った。測定には、2次元検出器 PILATUS3 2M (Dectris, Switzerland) を用いた。すべての試料で、測定されたスルー像は等方的であったので、円環平均を行なって1次元 SAXS プロフィールを作成した。

### 3 結果と考察

Fig. 2 に 2d-SAXS パターンを示す。これらの結果から、体心立方格子の(110)反射面の間隔 ( $d$  spacing)、球状ドメインの配列の規則性 (1次元 SAXS プロフィールに現れた 1 次ピークの半値全幅  $\sigma_q$ )、球状ドメインの半径  $R$  を算出した。Fig. 3a は、球状ドメインの配列の規則性 ( $\sigma_q^{-1}$ ) の乾燥温度依存性を表すが、乾燥温度が高いほど規則性が上昇していることがわかった。Fig. 3b および Fig. 3c は、それぞれ  $d$  と  $R$  の算出結果であるが、乾燥温度が高いほどサイズが増加することが確認された。これらの挙動は、溶媒の蒸発過程での球状ドメイン相 (ハード相) の凍結を考慮することで完全に説明することができた[1]。低温乾燥で作製した粘着剤層は、球状ドメインの配列の規則性が低く、かつ熱力学的に非平衡構造を形成していることがわかった。Fig. 4 に、応力-ひずみ曲線を示す。伸長倍率  $\lambda = 2.5$  程度までは乾燥温度に依存せず同様の挙動を示したが、その後の伸長過程では乾燥温度が高いほど応力の立ち上がりが早く起こり、破断伸度が低いことがわかった。

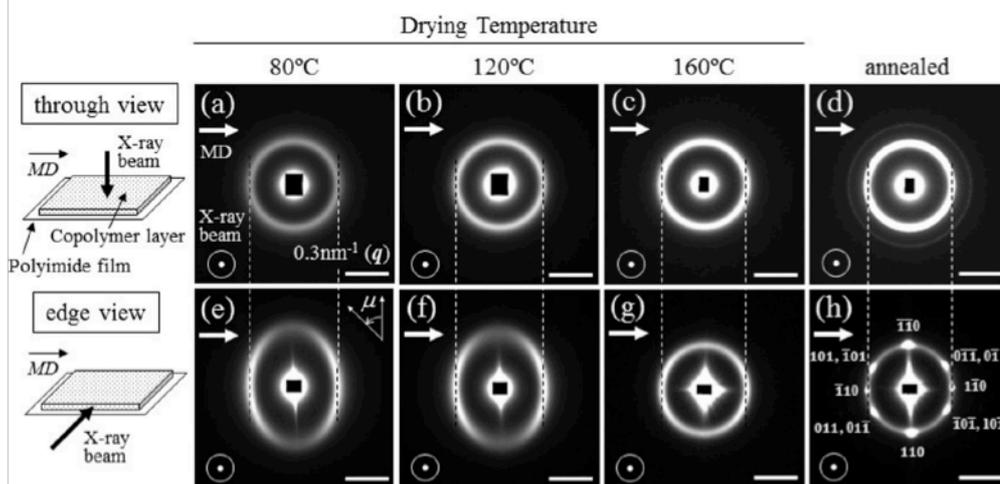


Fig. 2. 2d-SAXS patterns for the MAM specimens with various drying temperatures in the solution coating process. (a)–(d) show the results of through-view measurements, while (e)–(h) are the results of edge-view measurements. The geometries of those measurements are schematically illustrated in this figure. For comparison, the results of the annealed specimen (annealed at 180  $^{\circ}\text{C}$  for 6 h) are shown together. Note here that all of the visible spots of the bcc  $\{110\}$  plane reflections can be indexed as shown in Fig. 2h on the basis of the assumption that the (110) planes are spontaneously oriented parallel to the substrate surface.

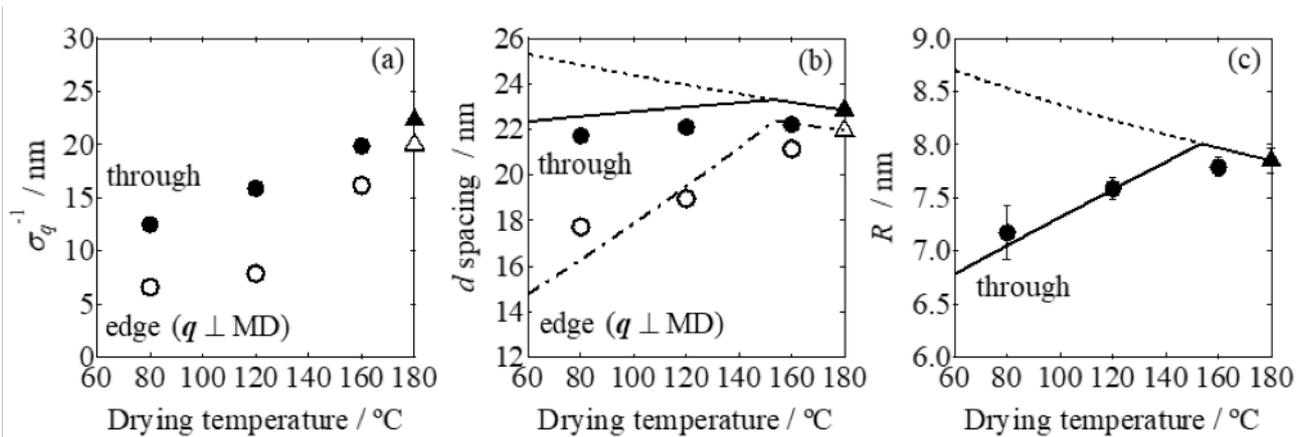


Fig. 3. Plots of (a)  $\sigma_q^{-1}$  (the inverse of the full width at half maximum of the first-order peak), (b)  $d$  spacing and (c)  $R$  (the average radius of PMMA spheres) as a function of the drying temperature for the MA/MAM blend specimens. For comparison, the results of the annealed specimen are also shown with symbols plotted at 180 °C which is the annealing temperature. Note that  $d$  spacing is evaluated by  $d = 2\pi/q^*$ , where  $q^*$  is the  $q$  value of the first-order peak.  $R$  is estimated from the position of the broad peak ( $q_m$ ) of the particle scattering through the relationship with  $q_m \cdot R = 5.765$  for the spherical particle. The panels (b) and (c) indicate the prediction by kinetically locking of the structures at  $\phi_p$  (the volume fraction of polymer in the solution) where  $T_g(\phi_p) + 70 \text{ }^\circ\text{C} = T_{\text{drying}}$  (the drying temperature) [1].

伸長にともなう 2d-SAXS 測定結果を Fig. 5 に示した[2]。未伸長状態では 1 次ピークのみが確認できたが、伸長が進むと伸長 (SD) 方向に層状の高次ピークが複数出現し明瞭化する様子が確認できた。これらは、SD 方向に平行な方向に球状ドメインの配列の規則性が伸長とともに向上していることを示している。この結果を定量的に示すために、Fig. 6 に配列の規則化度の伸長倍率依存性を示した。伸長倍率に伴い SD 方向の規則化度は上昇したが、その間に伸長に関わらず規則化度が上昇せず一定で推移する領域が存在した。この現象の考察に際して伸長に伴う AFM 観察結果が有効である (Fig. 6 内の AFM 像参照)。伸長という外から加えられたエネルギーが、球状ドメインが均一に分散した状態から伸長と垂直方向に層状に凝集する状態へと変化するプロセスに利用されるために球状ドメインの規則性は向上しないと言える。球状ドメインの凝集が完了すれば再び配列規則性は向上していく。

Fig. 6 内の×印は破断点を示す。この破断点と SD 方向の規則化度の結果から、球状ドメインの規則化がある一定レベルに達すると試験片が破断する見解が得られた。破断までの伸長倍率 (破断伸度) の違いは、作製時の試験片 (未伸長時) の規則性の程度によるものである。低温乾燥 80 °C 条件の試験片は、最も規則性の低い状態から伸長するため、破

断する規則性に達するまでに大きな伸長が必要となる。したがって、作製した試験片の球状ドメインの配列の規則性が低いほどよく伸びる粘着剤層となると解釈することができた。

#### 4. おわりに

本研究により溶液塗工法と HM 塗工法の塗工条件パラメータによって粘着剤層の構造制御が可能といった粘着剤の設計に重要な知見が得られた。今後の展開として、タッキファイヤー添加によるブロック共重合体の構造に与える影響に関する粘着剤層の詳

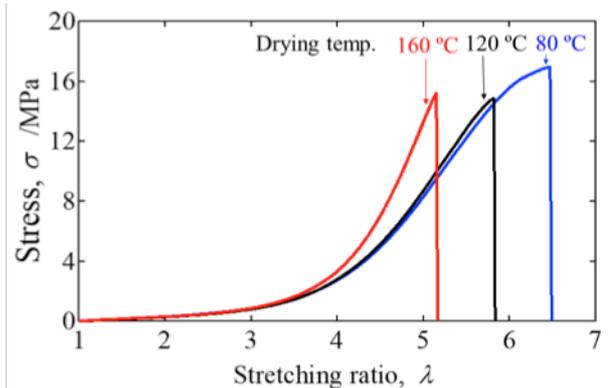


Fig. 4. Effects of drying temperature in the solution coating process on the true S-S curves for the MA/MAM blend specimens at room temperature. The initial cross-head distance was 20 mm and the cross-head speed was 300 mm/min.

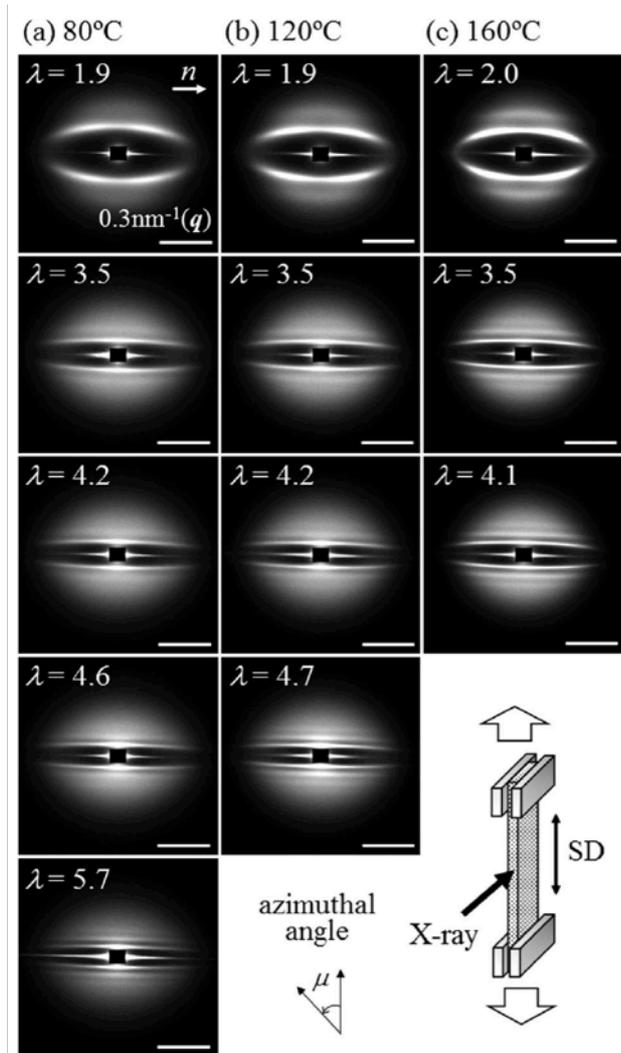


Fig. 5. Changes in the 2D-SAXS patterns (edge view) upon uniaxial stretching for the MA/MAM blend specimens prepared at various drying temperatures.

細な構造解析を実施する予定である。

参考文献

[1] T. Doi, H. Takagi, N. Shimizu, N. Igarashi, S. Sakurai, *Polymer*, **170**, 211 (2019).  
 [2] T. Doi, H. Takagi, N. Shimizu, N. Igarashi, S. Sakurai, *Polymer Journal*, **52**, 421 (2020).

\* shin@kit.ac.jp

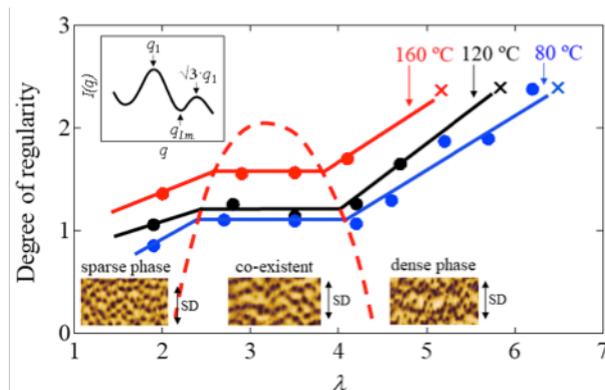


Fig. 6. Plots of the degree of regularity of the sphere packing in the direction parallel to the SD as a function of  $\lambda$ . The degree of regularity is defined by  $I(\sqrt{3} \cdot q_1)/I(q_{1,m})$ , where  $q_1$  and  $q_{1,m}$ , respectively, denote the  $q$  value of the first-order peak and at a local minimum between  $q_1$  and  $\sqrt{3} \cdot q_1$ . The dotted parabolic curve smoothly connects the onset and final points of the plateau. The AFM phase images corresponding to three regions separated by the dotted parabolic curve are shown as examples. The cross (x) marks indicate the breaking points.