

低分子量側鎖結晶性高分子を分散させたアクリル系粘着剤 の“ウォームオフ”機構の解明

福井教行*・小島竜之介**・村上裕人***

“Warm-Off” Mechanism of Acrylic Pressure Sensitive Adhesive Containing Side-Chain Crystalline Polymer by Use of Atomic Force Microscope

by

Noriyuki FUKUI*, and Ryunosuke KOJIMA** and Hiroto MURAKAMI***

A pressure sensitive adhesive (PSA) is one that adheres instantly to an adherend through the application of light pressure, and detaches easily and without residue by pulling lightly. A PSA losing its adhesion rapidly above a certain temperature is called “warm-off” (WO) type one. A PSA containing a copolymer with a long alkyl chain as its crystalline component is one of the WO type ones. The WO mechanism is, however, not yet well-understood. Our aim is to propose the WO mechanism demonstrated experimentally. To establish the WO mechanism, PSAs consisting of a base resin and the crystalline copolymer were examined for their surface morphologies by tapping-mode atomic force microscopy. As the results, we propose a possible mechanism as follows: (i) sphere particles assignable to the crystalline component are dispersed on the surface of the base resin; (ii) the particles are covered by the base resin as the PAS adheres to an adherend through the application of light pressure; (iii) after heating above the fusion temperature of the crystalline component, the melted crystalline component comes out to the interface between the PSA and adherend, which leads to losing its adhesion.

Key words: acrylic PSA, side-chain crystalline polymer, AFM, surface morphology

1. 緒言

粘着剤とは、指圧程度の圧力で簡単に被着体に接着でき、そして軽く引っ張ることにより残渣なく剥がせる接着剤のことである^{1),2)}。

粘着剤には、天然ゴム系、アクリル系、シリコン系の3種類がある。この中でもアクリル系粘着剤は、安価であり、耐候性、耐水性などに優れ、さらには分子設計の多様性にも優れているため、身近な市販品から工業プロセスまで幅広く使用されている。

結晶部位として側基に長鎖アルキル基をもつアクリル系粘着剤は、側鎖結晶部位が温度変化により秩序構造から無秩序構造へ可逆的に相転移できる^{3),4)}こと

から、感温性である^{5),6)}。側鎖結晶部位の可逆的な相転移を利用した感温性粘着剤には“クーラーオフ”(CO)型と“ウォームオフ”(WO)型の2つがある。前者は側鎖結晶部位の相転移温度以下の温度では粘着力を示さないが、相転移温度以上に加熱することで粘着力が発現する粘着剤である。対称的に後者は、側鎖結晶部位の相転移温度以下の温度では粘着力を示すが、相転移温度以上に加熱することで粘着力を急速に失う粘着剤である。

CO型粘着剤は、結晶部位となる長鎖アルキル基がその主骨格に組み込まれた構造をもつ。この構造に起因するCO型粘着剤の粘着力の発現機構は、次のよう

平成24年6月28日受理

* 応用化学科 (Department of Applied Chemistry)

**総合工学専攻 化学・物質工学コース (Chemistry and Materials Engineering Program)

***物質科学部門 (Division of Materials Science)

に実験的に証明されている。相転移温度より低い温度では、長鎖アルキル基が秩序正しくパッキングし硬いプラスチックとして振る舞うため粘着力は発現しない。一方、相転移温度より高い温度では、長鎖アルキル基がアモルファス状態へと変化し柔軟性が増加するため、粘着力が発現する⁷⁾。

WO型粘着剤の場合、低分子量（約1万程度）の側鎖結晶性高分子が微粒子としてベースとなる粘着剤の中に分散している。相転移温度より低い温度では、粘着剤表面はベースとなる粘着剤にその大半が占められているため粘着力を保持している。一方、相転移温度より高い温度では、結晶成分が熔融し、粘着剤表面を覆い、その結果粘着力が急激に低下すると考えられている。しかしながら、このWO機構は仮説であり、まだ実験的に証明されていない。

我々の研究目的は、WO機構を実験的に証明することである。実験的証明のために、我々は原子間力顕微鏡(AFM)のタッピングモードを用いた。タッピングモードAFMを用いることで、粘着剤表面の形態を詳細に観察できる。そこで本報告では、WO型粘着剤の基礎物性について述べた後、ベースとなる粘着剤に分散された側鎖結晶性高分子の含有量および粘着剤の膜厚に対する側鎖結晶性高分子の形状、サイズそして数について、さらには貼り付け後種々の温度条件で剥離された粘着剤の表面形状について述べる。最後に、これらの実験事実からWO機構を提案する。

2. 実験方法

アクリル酸ベヘニルとアクリル酸からなる重量平均分子量約1万の側鎖結晶性アクリル系高分子(WC50)およびアクリル酸 2-エチルヘキシルとアクリル酸 2-ヒドロキシエチルからなるベースのアクリル系粘着剤(BR90)は、両方ともニッタ株式会社から提供されたものを精製なしにそのまま用いた(図1)。架橋剤には、日本ポリウレタン工業のコロネート L-45E(イソシアナト系)を用いた。その他の試薬は、実験試薬グレードのものを用いた。

BR90の酢酸エチル溶液にWC50をBR90の固形分に対して1, 3および5wt%となるように添加した。次に、BR90の固形分に対して0.3wt%のイソシアナト系架橋剤を加え、ボルテックスミキサーで激しく攪拌した。得られた粘稠な液体をコロナ処理されたPETシート上にキャストし、アプリケーションで均一の厚み(10 μ mと40 μ m)になるように塗布した。90 $^{\circ}$ Cのホットプレート上で30分間、さらに室温で1週間エージングすることで、粘着テープを得た。本報告書で、粘着テープの略

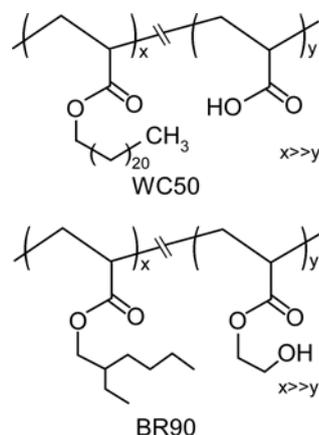


Fig. 1 WC50 と BR90 の構造式。

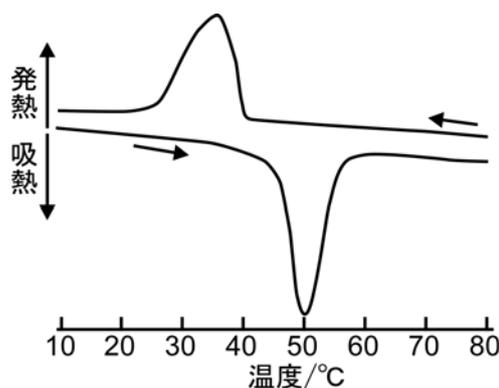


Fig. 2 WC50 の DSC サーモグラム。

号を側鎖結晶性高分子の固形量とテープの膜厚で表す。例えば、5-10PSA は BR90 の固形分に対して 5wt% の WC50 を含み、膜厚を 10 μ m に調整した PSA フィルムを示す。

示差走査熱量分析(DSC)測定には、島津 DSC-60 を用いた。測定は窒素ガス雰囲気下で行った。走査速度は $\pm 10^{\circ}$ C/min とした。

180 $^{\circ}$ 剥離試験には、新東科学の HEIDON 14DR を用いた。被着体としてステンレス(SUS)板を用いた。測定は JIS-Z0237 に準じて行った。

AFM 測定には、セイコーインスツルメンツの SPI3800N を用いた。カンチレバーには SI-DF20 を用い、ダイナミックフォースモードで測定した。測定サンプルとして、貼り付け前の粘着テープおよび SUS 板に貼り付け室温で 10 分間保持後剥離した粘着テープ、60 $^{\circ}$ C で 10 分間保持後そのまま同じ温度で剥離した粘着テープ、60 $^{\circ}$ C で 10 分間保持後室温に戻して剥離した粘着テープの 4 種類を用いた。

Table 1 WC50 を含む BR90 の粘着力の温度依存性.

WC50 の添加量 (wt%)	剥離強度 (g/25mm)			
	23°C	60°C	低下率 (%)	60→23°C
0	870	300	65	1080
1	680	50	93	430
3	410	15	96	420
5	360	10	97	450

Table 2 WC50 添加量および PSA フィルム膜厚に対する結晶粒子のサイズと粒子数の依存性.

WC50 の添加量 (wt%)	PSA フィルムの膜厚 (μm)	粒子サイズ ^{a)} (μm)	粒子数 ^{b)}
1	10	0.38	140
3	10	0.48	250
5	10	0.60	280
5	40	1.53	50

a) 図 3 の位相像から適当に選んだ 50 個の平均粒径.

b) $20\mu\text{m} \times 20\mu\text{m}$ 中の個数.

3. 結果と考察

3.1 側鎖結晶性高分子の融解温度と再結晶化温度

WC50 の融解温度と再結晶化温度を調べるために、DSC 測定を行った。結果を図 2 に示す。融解温度は 50.5°C 、再結晶化温度は 35.1°C であった。したがって、WC50 を結晶成分として用いた場合、 60°C に加熱することで WO 機能が発現することが示唆された。

3.2 粘着力の温度依存性

各粘着テープの剥離試験の結果を表 1 に示す。アクリル系粘着剤は温度上昇と共にその粘着力が低下することが知られている²⁾。WC50 を含まない BR90 のみの粘着テープも温度上昇と共に粘着力が低下した。しかしながら、その低下率は 65% に留まっていた。これに対し、WC50 を添加した粘着テープは 60°C でその粘着力をほぼ失うことがわかった。この急激な粘着力の消失は明らかに WO 機能である。 60°C 経過後 23°C に戻すと粘着力が再発現することから、WO 機能が可逆的であることもわかった。粘着力の消失と再発現の温度は、WC50 の融解および再結晶化温度に一致しており、WO 機能発現が側鎖結晶性高分子に起因していることがわかった。

3.3 側鎖結晶性高分子の形状、サイズおよび数

図 3 に典型的な 1-10PSA, 3-10PSA, 5-10PSA そして

5-40PSA の表面の AFM の 2 次元形状像と位相像および 3 次元形状像を示す。図 3 を見て分かるように、いずれの試料においても側鎖結晶性高分子は球状粒子として観察されており、粘着剤表面上に均一に分散していた。また、5-10PAS の 3 次元形状像から、球状粒子の周りが窪んでおり、球状粒子が穴の中に落ち込んだ形状になっていることがわかった。この落ち込んだ形状は、3-10PSA と 5-40PSA の 3 次元形状像でも明確に観察された。1-10PSA の 3 次元形状像からは、粒子が小さいため、落ち込んだ粒子構造が観察できていないが、おそらく他の試料と同じように粒子が落ち込んだ構造を形成していると考えている。

図 3 の位相像から求めた平均粒径と粒子数を表 1 にまとめた。表 1 から、WC50 由来の粒子の平均径と数は WC50 の添加量の増加に伴い増加することがわかった。結晶粒子の成長は WC50 の供給量に依存すると考えられることから、この結果は妥当である。一方、WC50 の添加量が同じで膜厚が異なる場合を比較すると、結晶粒子の平均径は膜厚の増加に伴い増加し、対照的に結晶粒子の数は減少した。これは、溶媒の蒸発時間に依存していると考えている。すなわち、膜厚 $40\mu\text{m}$ のフィルムの方が $10\mu\text{m}$ のフィルムに比べ乾燥時間がより長い場合、その間に溶融した WC50 がより多く集まることができ、粒径が大きくなったと考えた。また、膜厚が厚いことで、結晶粒子が大きな体積を占めることができることにも起因していると考えた。

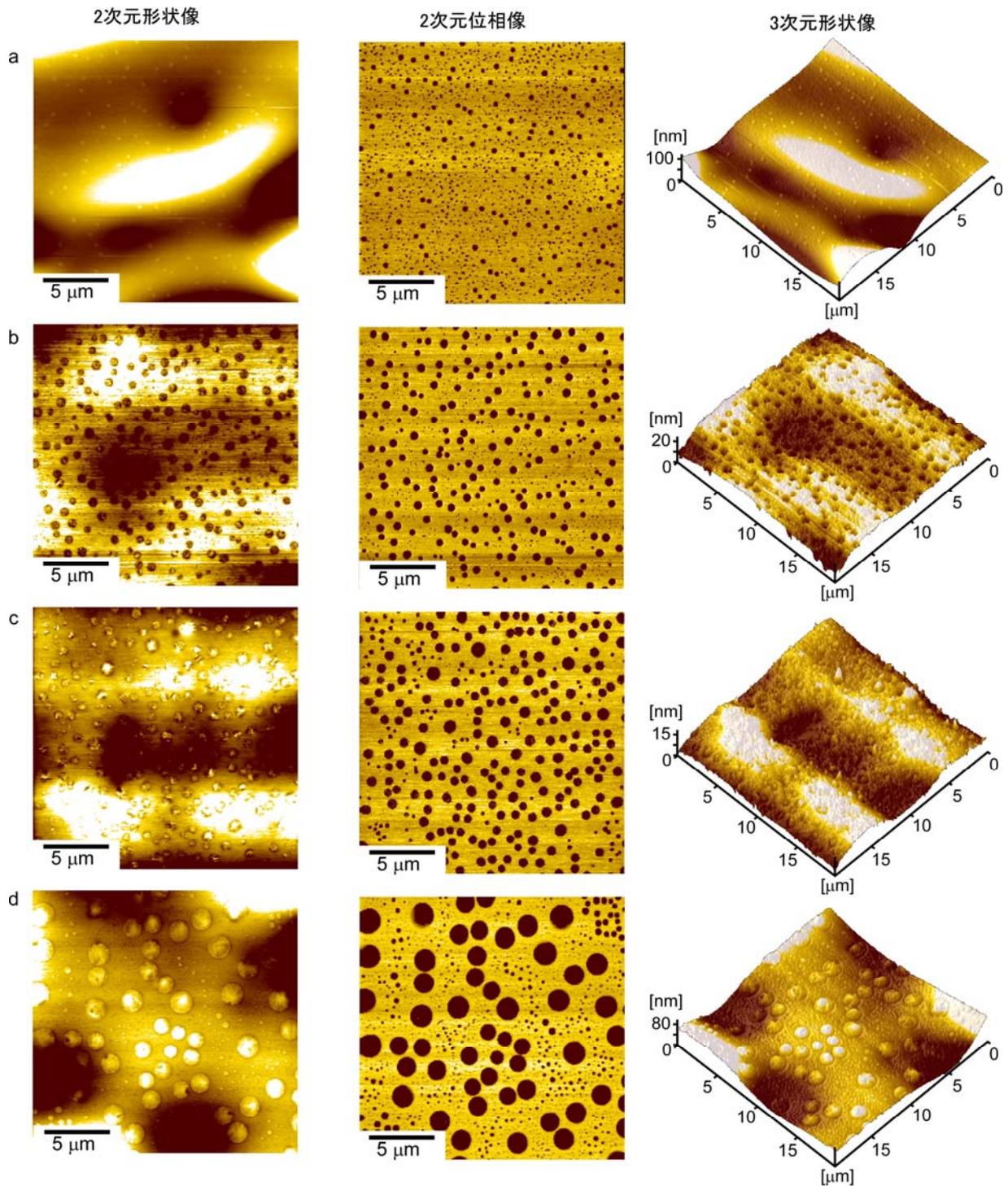


Fig. 3 1-10PSA(a), 3-10PSA(b), 5-10PSA(c)そして5-40PSA(d)の表面のAFMの2次元形状像と2次元位相像および3次元形状像.

3.4 各種条件下で剥離した後の表面形態

図4に各種条件下で剥離した5-10PSAの表面のAFM位相像を示す. 室温で貼り付け10分後に剥離した5-10PSAの表面には, WC50に由来する結晶粒子が観測されなかった(図4a). 貼り付け前, 結晶粒子が穴

中に落ち込んだ形状をしている(図3c)ことを踏まえると, 5-10PSAをSUS板に貼り付けた際の圧力(2kgのローラーで5往復)でBR90がWC50粒子を覆ったと考えられる. すなわち, WC50の粒子はBR90の中に埋もれていると考えた. これに対し, 60°Cで剥離した

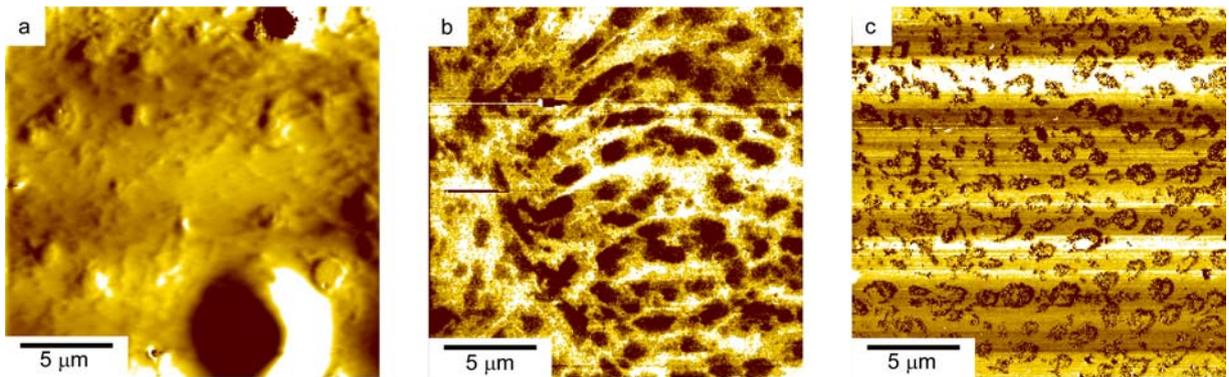


Fig. 4 5-10PSA 表面の AFM の 2 次元位相像：(a) 室温で SUS 板に貼り付け，室温で 10 分間保持後剥離した 5-10PSA の表面，(b) 室温で SUS 板に貼り付け，60°C で 10 分間保持後剥離した 5-10PSA の表面，(c) 室温で SUS 板に貼り付け，60°C で 10 分間保持後室温に戻し剥離した 5-10PSA の表面。

5-10PSA の表面には，剥離方向に向かって変形した結晶成分が観察された (図 4b)．この時，SUS 板表面に残渣として極少量の白い固形物 (WC50) が観察された．これらの結果から，転移温度以上で埋め込まれた結晶成分が融解し，5-10PSA と SUS 板の界面にしみ出し，露出して来ていることが分かった．60°C の加熱経験後室温に戻して剥離した 5-10PSA の表面にも剥離方向に向かって若干変形した結晶成分が観察された (図 4c)．この結果から，一度界面にしみ出して来た結晶成分はそのまま界面に留まっていることが分かった．また，結晶粒子の形は変形しているものの，元の穴に落ち込んだ形状に戻ることも分かった．

4. WO 機構

実験結果から予想される WO 機構を図 5 に示す．被着体に貼り付ける前，側鎖結晶性高分子の球状粒子はベースとなるアクリル系粘着剤中に分散しており，結晶粒子はベースとなる粘着剤の表面で穴に落ち込んだ形状を形成している (図 5a)．これを被着体に貼り付けるとベースとなる粘着剤が結晶粒子を覆い，結晶粒子は埋もれた状態となる (図 5b)．側鎖結晶性高分子の融点以上に加熱すると，結晶粒子が融解し，粘着剤と被着体の界面にしみ出して来る (図 5c)．このしみ出しにより，粘着剤と被着体の界面を凝集性のない溶融体が覆うため，粘着力が急激に失われ，簡単に剥離することが可能となる (図 5d)．剥離せずに室温に戻した場合，溶融体は再結晶化し，これに伴い粘着剤が再度被着体との界面に露出するため，粘着力が回復する (図 5e)．

5. まとめ

本報告で我々は，タッピングモード AFM を用いてア

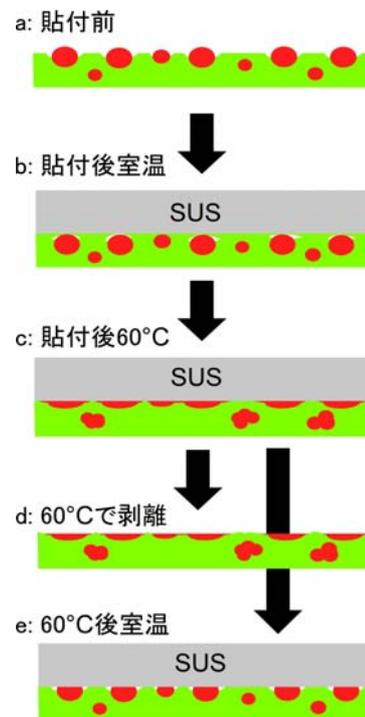


Fig. 5 実験的に予想される WO 機構．

クリル系粘着剤に分散した低分子量側鎖結晶性高分子の粒子形態観察することで，この粘着剤が示す WO 機能の発現機構の実験的証明を行った．結果として，ベース粘着剤に埋め込まれた側鎖結晶性高分子がその融解温度以上で溶融体となり，粘着剤と被着体の界面にしみ出し，広がることで WO 機能の原因であることが分かった．

本機構は，低分子量側鎖結晶性高分子を含むアクリル系粘着剤で WO 機能を示すものであれば適用可能である．しかしながら，同じ粘着剤であっても被着体に

よってはW〇機能を発現しない場合がある。これは、被着体の表面自由エネルギーと熔融した側鎖結晶性高分子の表面自由エネルギーが大きく異なるためである。両者の表面自由エネルギーの極端な差は、熔融した側鎖結晶性高分子と被着体の表面との濡れ性を低下させる。

本研究成果は、W〇機能を持つ粘着剤の新たな設計指針になると期待している。

謝辞：本研究はニッタ株式会社の研究奨学寄付金によって行われました。また、剥離試験の実施および研究全般に対する貴重なディスカッションをニッタ株式会社の河原伸一郎様、ならびに南地実様にして頂きました。この場を借りて心から感謝いたします。

参考文献

- 1) Sata D.: *Handbook of Pressure Sensitive Technology*, 2nd ed., Van Nostrand-Reinhold, New York, 1989.
- 2) Czech Z.: Synthesis and cross-linking of acrylic PSA systems, *J. Adhes. Sci. Technol.*, Vol.21. pp625-635, 2007.
- 3) Jordan, J. E. F., Artymyshyn, B., Specca, A., Wrigley A.: Side-chain crystallinity. II. Heats of fusion and melting transitions on selected copolymers incorporating n-octadecyl acrylate or vinyl stearate: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, Vol.9, pp3349-3365, 1971.
- 4) Platé, N., Shibaev, V.: Comb-like polymers. Structure and properties, *J. Polym. Sci., Macromol. Rev.*, Vol.8, pp117-253, 1974.
- 5) Ogawa, Y., Kawahara, S.: Thermosensitive and pressure-sensitive adhesives and their sheets, *Jpn Kokai Tokkyo Koho*, JP2009067824, 2009.
- 6) Koso D., Nagai, K., Kawahara, S.: Thermosensitive polymers, peelable pressure-sensitive adhesives using them. and adhesive tapes., *Jpn Kokai Tokkyo Koho*, JP2009067824, 2009.
- 7) Murakami, H., Futashima, K., Nanchi, M., Kawahara, S.: Unique Thermal Behavior of Acrylic PSAs Bearing Long Alkyl Side Groups and Crosslinked by Aluminum Chelate, *Eur. Polym. J.*, Vol. 47, pp378-384, 2011.