

氏名	どい たかひろ 土井 隆広
学位(専攻分野)	博士 (工学)
学位記番号	博甲第969号
学位授与の日付	令和2年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科・専攻	工芸科学研究科 バイオベースマテリアル学専攻
学位論文題目	Studies on Effects of Coating Process Conditions on Structures and Properties of Pressure-Sensitive Adhesive Layers Composed of Di- and Tri-Block Copolymers (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)
審査委員	(主査)教授 櫻井伸一 教授 山根秀樹 教授 佐々木園

論文内容の要旨

本学位論文では、ブロック共重合体を主成分にする粘着剤の加工条件の違いによって生じる力学特性の変化や長期にわたる力学特性の変化を、ブロック共重合体のマイクロ相分離構造（ナノ構造）の変化と相関づけて論じられている。ナノ構造の解析は、原子間力顕微鏡（AFM）観察、2次元小角 X 線散乱（2d-SAXS）測定によって詳細かつ定量的に行なわれた。本学位論文の一連の研究によって、溶液塗工の乾燥温度やホットメルト塗工の条件（塗工速度や冷却ロール温度など）がナノ構造や力学特性に与える影響、さらには、作製された粘着剤の長期にわたる力学特性変化とナノ構造変化の相関について検討され、以下に示すように、全3章から成る学位論文としてその成果がまとめられている。

本学位論文研究のために、ポリメタクリル酸メチルーポリアクリル酸ブチルーポリメタクリル酸メチル（MAM）トリブロック共重合体が試料として用いられた。ポリメタクリル酸メチルは室温より高いガラス転移温度（T_g）を有しており、室温でガラス状であるのに対して、ポリアクリル酸ブチルは室温より低い T_g を有し、室温ではゴム状である。当該の MAM 試料は、ガラス状のナノ球状マイクロドメインがゴム状のマトリックス相に分散したようなナノ構造を形成する。ガラス状のナノ球が物理的架橋点として作用するため、MAM 試料はエラストマーとしての特性を有し、粘着剤として使用される際に適した力学物性を示す。それゆえ、MAM 試料は粘着剤の主成分として使用される。しかしながら、MAM 単体では粘着特性が出にくいので、これにポリメタクリル酸メチルーポリアクリル酸ブチル（MA）ジブロック共重合体をブレンドし、タック（粘着）性を付与することが行なわれている。このような理由で、本学位論文研究では、MAM トリブロック共重合体単体試料とともに、MA/MAM ブレンド試料（ブレンド組成 MA/MAM = 33/67 wt%）が試料として用いられた。

まず第1章では、溶液塗工の乾燥温度がナノ構造に与える影響について述べられている。通常

の溶液塗工法では試料を溶剤であるトルエンに溶かしてポリマー濃度 40%の溶液を作製し、これを一定の温度で3分間乾燥させる。これと条件をそろえるためにこの研究でも同様の条件で溶液を作製し、これをオープン中で3分間保持して溶剤を蒸発させた。検討された乾燥温度は80, 120, 160℃の3条件であった。80℃より低い温度では3分間で溶剤が完全に蒸発しなかったため、検討できなかった。溶剤を完全に蒸発させて作製した as-cast 試料の力学特性を調べた結果、80℃の乾燥温度で作製した試料が最もよく伸び（破断伸度が最大）、粘着剤に最も適していることがわかった。この試料の 2d-SAXS 測定の結果からは、ガラス状のポリメタクリル酸メチルからなる球状マイクロ相分離構造の配列の規則性が最も低いことがわかった。その理由として、溶剤の蒸発の途中で起こるポリメタクリル酸メチル成分のガラス化が原因であると考察された。すなわち、乾燥温度80℃において溶剤の蒸発の途中でポリメタクリル酸メチルの運動性が次第に低下し、やがてガラス化する。この時点でまだ溶剤が残っているため、その後の蒸発の過程で熱力学的な平衡状態を達成することができず、いわゆる非平衡の状態でも最終的に溶剤の蒸発が完了する。そのため、形成されるナノ構造は非平衡凍結構造の様相を呈し、球状マイクロドメインの配列の規則性が悪くなったと説明されている。逆に高温での乾燥の場合（乾燥温度160℃）、その温度においてポリメタクリル酸メチル成分のガラス化はおこらず、また、分子鎖の運動性の低下も非平衡状態を引き起こすような程度ではなく、結果的に平衡状態でナノ構造が形成された結果、球状マイクロドメインの配列の規則性が最も良好であった。したがって、長期保管中の物性変化をなるべく低減し安定な品質を保つためには、160℃の乾燥条件が最適であることが示され、工学的にも有意義な結論が得られた。

第2章では、溶液塗工の乾燥温度が、一軸延伸にともなうナノ構造の変化や力学特性に与える影響について述べられている。前章の結論として、「球状マイクロドメインの配列の規則性が低い状態であることが、結果的には粘着剤として適した力学特性を発現した」と述べられており、その因果関係の解明のためには、試料の一軸延伸にともなうナノ構造の変化を明らかにする必要がある。実験の結果、試料の一軸延伸の初期過程では、延伸方向における球状マイクロドメインの配列の規則性が徐々に向上することがわかった。その後、帯状に球状マイクロドメインが凝集し、これが層状に繰り返している状態が発現することが AFM 観察によって明らかになった。このような様相を呈する領域（相）は、最初、試料中の一部で形成され、やがて試料全体に行き渡るが、それが完了するまで球状マイクロドメインの配列の規則性は変化せず一定値を示した（中期過程）。その後、再び配列の規則性が向上し、ある一定の配列の規則性に達した時点で試料は破断した。この破断時の配列規則性の値は、乾燥温度の違いにかかわらず、全ての試料で一定であることがわかった。つまり、試料の破断は、球状マイクロドメインの配列規則性が、ある閾値に達した時点で起こることが示された。したがって、最初の配列規則性が悪い程、その閾値に達するまでに試料を延伸しなければならず、それゆえ、破断点に至るまで試料は良く伸びるということになる。かくして、球状マイクロドメインの配列規則性が最も低い、乾燥温度80℃で調製された試料が最も高い破断伸度を示すことが理解された。

第3章では、ホットメルト塗工の塗工速度や冷却ロール温度がナノ構造や力学特性に与える影響、さらには、ホットメルト塗工によって作製された粘着剤の長期にわたる力学特性の変化とナノ構造の変化の相関について、包括的に述べられている。ホットメルト塗工で作製された試料中で、球状マイクロドメインの間隔が塗工方向に引き延ばされた異方的なナノ構造が形成されること

が明らかにされた。また、その方向と垂直な方向には、球状マイクロドメインの間隔は、平衡状態で達成される間隔と比較すると、変化のない、すなわち、伸び縮みない状況であった。ところが、実際の塗工膜を剥離フィルムから剥離した場合の粘着剤の寸法変化は、塗工方向と垂直な方向には少し増加した。また、塗工方向の寸法は収縮したので、このことは、ホットメルト塗工時に、塗工膜は塗工方向に延伸されたことを意味しており、ナノ構造の変化を定性的に対応する結果となった。しかしながら、寸法の変化率は、ナノ構造の変化率よりも大きいことがわかった。このように、マクロな寸法変化はナノ構造の変化と定量的には対応していないことがわかった。このような非アフィンの変形が起こった事実は、ナノ構造の非可逆的な変化が起こっていることを示唆し、具体的には、球状ポリメタクリル酸メチルドメインからの分子鎖の引き抜きが起こっていることが示唆された。冷却ロール温度が高い程、その傾向が強いこともわかった。これは単純に、冷却ロール温度がポリメタクリル酸メチルの T_g に近いことによる効果、すなわち、分子鎖引き抜きの活発化によるものと説明された。一方、塗工速度に依存せず、塗工方向への巨視的延伸度合いは変化しないことがわかったが、この結果は、直感と矛盾した。通常の工業プロセスとしてのホットメルト塗工では、最終製品としての粘着剤層の最終厚みを一定になるようにメルト試料の吐出量を調整して塗工速度を変化させるため、この実験でも同様な条件で粘着剤を調製したことが原因であると説明された。すなわち、単純な物質の量論的な考察によって、ホットメルト塗工における塗工方向の粘着剤層の受ける一軸延伸倍率は、メルト試料の貯蔵タンクから吐出された直後の塗工膜の膜厚と、塗工終了後の塗工膜の膜厚の比によってのみ決まることが示され、上記の実験結果、すなわち、塗工終了後の塗工膜の膜厚が一定の場合、塗工方向への巨視的延伸度合いが塗工速度を変化させても変化しないことを説明することができた。一方、力学特性については、塗工膜を剥離フィルムから剥離して縮まないように注意を払いながら延伸機(チャック)に取り付けて塗工膜を延伸すると、延伸倍率 3.5 で破断した。これは、溶液塗工の結果(破断倍率 6.4) に比べると極端に低く、問題であることがわかった。これは、塗工膜自体がすでに塗工方向に延伸されていることに起因している。したがって、粘着剤として適した力学特性を得るためには、塗工膜の塗工方向への残留ひずみを押さえる必要があることがわかった。また、そのための塗工条件として、例えば、冷却ロール温度をより高温に、かつ、吐出直後の塗工膜の膜厚と塗工終了後の塗工膜の膜厚の比を小さくする等の塗工条件の最適化を図ることが重要であることが明らかになり、工学的にも有意義な結論が得られた。

論文審査の結果の要旨

本学位論文では、粘着剤の加工条件の違いによって生じる力学特性の変化や長期にわたる力学特性の変化を、ナノ構造を解析することによって構造変化と相関づけて明らかにしようとしている。本学位論文の一連の研究によって、溶液塗工の乾燥温度がナノ構造や力学特性に与える影響・ホットメルト塗工の塗工速度や冷却ロール温度がナノ構造や力学特性に与える影響、さらには、ホットメルト塗工によって作製された粘着剤の長期にわたる力学特性変化とナノ構造変化の相関を明らかにした。特に近年の環境に配慮したものづくりの観点(VOC [volatile organic compound] 規制) から、粘着工業界では環境負荷の大きい溶液塗工からホットメルト塗工への移行が喫緊の課題になっている。しかしながら、ホットメルト塗工によって作製される粘着剤が溶液塗工によ

って作製される粘着剤よりも力学特性が優れず、改善すべき点があるため、ホットメルト塗工への移行がスムーズに進んでいないのが現状である。本学位論文の一連の研究によって、この問題の解決にあたり方向性が示されたことも意義深く、本学位論文の内容は学術的にも工学的にも非常に価値が高いと認められた。したがって、本学位論文は博士論文として十分な水準を満たしていると判定された。

本論文の基礎となった学術論文 2 編を以下に示す。すべてレフェリー制度の確立した国際的に著名な学術誌に掲載されており、いずれも申請者が筆頭著者である。

1. “Effects of drying temperature in solution coating process on microphase-separated structures in coated layers of pressure-sensitive adhesive composed of di- and triblock copolymer blends as revealed by small-angle X-ray scattering”, Takahiro Doi, Hideaki Takagi, Nobutaka Shimizu, Noriyuki Igarashi, Shinichi Sakurai, *Polymer*, 170, 211-221 (2019).
2. “Effects of drying temperature in solution coating process on the structural changes upon uniaxial stretching of sphere-forming block copolymer films”, Takahiro Doi, Hideaki Takagi, Nobutaka Shimizu, Noriyuki Igarashi, Shinichi Sakurai, *Polymer Journal*, in press (2019).