<総 説>

(受理:平成26年4月9日)

粘着の力学

Mechanics of Adhesion

山口 哲生*

Tetsuo YAMAGUCHI

1. はじめに

粘着は一時的な接着であり、わずかな力を加えただけで、同種あるいは異種の材料が表面エネルギーの利得によって一体化する現象である^{1,2)}。また、剥離させた後に再度接触させても十分な接着力を発現できるなど、可逆的な(繰り返し)接着・剥離を可能とする魅力的な性質を備えている。

粘着は、コピー機のトナーや、黒板のチョーク、細胞や昆虫などの生体系、食器や衣服の汚れなど、さまざまな系で日常的に見られる現象であるが、接着を専門とする我々にとって最もなじみ深いのは、やはり粘着剤によるであろう¹⁻³⁾。粘着剤は、濃厚な高分子が緩く架橋された構造を持っており、低い弾性率や強い粘性的なエネルギー散逸、巨大な破断ひずみなどのユニークな特性を示す。しかしながら粘着剤は、例えばゴム材料のように、単独でその特性が発揮されることはほとんどなく、通常、基材や被着体に密着した状態に置かれている。さらに、幅や長さ比べて極端に厚みが小さい(薄い)形状を有している。そのような状況で粘着剤を被着体から剥離させるときには、粘着剤の表面物性やレオロジー特性だけでなく、粘着製品の形状によって生み出される、粘着剤への力学的な拘束(境界条件)が重要な役割を果たす。本稿では、(大雑把に言う)2つの例をもとに、粘着の力学における形状の効果の重要性を述べる。

2. 粘着剤の剥離と力学

2.1 粘着テープ剥離の力学

身近な例として、粘着テープの剥離の問題を取り上げる。

ここでは、図1(a)のように、剥離先端から水平方向に a だけ離れたところに力 f を作用させたときの、粘着テープと被着体との間に働く垂直応力分布 $p(x)$ を求めてみよう(これは、実際に機械系学生へのレポート問題として出されたものである)³⁻⁵⁾。

まず、力の釣り合いを考慮することにより、以下の式が得られる。

$$p(x) = \frac{1}{w_{adh}} \frac{dF(x)}{dx} = E_{adh} \frac{u(x)}{h_{adh}} \quad (1)$$

ここで、 $F(x)$ は位置 x の基材断面に働くせん断力、 E_{adh} 、 h_{adh} 、 w_{adh} はそれぞれ、粘着剤の弾性率、厚み、幅、 $u(x)$ は基材の垂直方向の変形量を表す。また、簡単のため、粘着剤を線形弾性体で近似している。次に、モーメントに関する釣り合いから、

$$F(x) = -\frac{dM(x)}{dx} \quad (2)$$

が得られる。さらに、基材に働く曲げモーメント $M(x)$ と曲げ変形との関係式

山口 哲生

九州大学大学院工学研究院機械工学
部門 准教授

略歴: 会社員を経て、
2007年: 東京大学大学院工学
系研究科博士課程修了、博士
(工学)取得
2007年: ESPCI (フランス・
パリ市) 博士研究員
2007年: 東京大学大学院工学
系研究科物理学専攻 助教
2011年: 九州大学大学院工学
研究院機械工学部門 特任准
教授
2012年: 同部門 准教授
2014年: 東京大学地震研究所
客員准教授
現在に至る
趣味: スノーボード, ランニング,
自転車

* 九州大学大学院工学研究院 機械工学部門
福岡市西区元岡 744 〒819-0395
Department of Mechanical Engineering, Kyushu University
744 Motooka, Nishi-ku, Fukuoka 819-0395, Japan

図1 (a) 粘着テープ剥離モデルの概略図, (b) 応力分布の解析解

$$M(x) = \frac{E_{\text{film}} h_{\text{film}}^3 w_{\text{adh}}}{12} \frac{d^2 u(x)}{dx^2} \quad (3)$$

を考慮することで、基材の変形に関する4階の常微分方程式が得られる(ここで E_{film} , h_{film} は、それぞれ基材の弾性率および厚みを表す)。

$$\frac{d^4 u(x)}{dx^4} = -\frac{12E_{\text{adh}}}{E_{\text{film}} h_{\text{film}}^3 h_{\text{adh}}} u(x) \quad (4)$$

いま、境界条件として、 $x = -\infty$ で変形およびその一階微分が0であることを用いると、(4)式の解として次のような形を仮定することができる。

$$u(x) = e^{\beta x} (A \cos \beta x + B \sin \beta x) \quad (5)$$

ここで、 $\beta = \left(\frac{3E_{\text{adh}}}{E_{\text{film}} h_{\text{film}}^3 h_{\text{adh}}} \right)^{\frac{1}{4}}$ である。また、定数、 A , B は、剥離先端での残り2つの境界条件である、 $F(0) = f$ および $M(0) = fa$ から、次のように求められる。

$$A = \frac{6f(a\beta + 1)}{\beta^3 E_{\text{film}} h_{\text{film}}^3 w_{\text{adh}}} \quad (6)$$

$$B = \frac{6fa}{\beta^3 E_{\text{film}} h_{\text{film}}^3 w_{\text{adh}}} \quad (7)$$

具体的に数値を代入して圧力分布をプロットしたものを、図1(b)に示した。ここで、 $f = 1\text{ N}$, $E_{\text{film}} = 100\text{ MPa}$, $h_{\text{film}} = 100\text{ }\mu\text{m}$, $E_{\text{adh}} = 1\text{ MPa}$, $h_{\text{adh}} = 100\text{ }\mu\text{m}$, $w_{\text{adh}} = 1\text{ cm}$, $a = 1\text{ cm}$ とした。この計算によって、剥離先端から少し離れたところでは圧縮応力が作用しているが、剥離先端に近づくに従って、垂直応力が圧縮から引張に変化し、応力が急激に上昇する、という結果が得られた。

2.2 Kaelble の巧妙な実験と応力解析

上記の例題では、粘着剤を線形弾性体と仮定することで、簡単な手計算により、剥離時の応力分布を求めることができた。それでは、実際に粘着テープを剥離させたときには、どのような応力分布が形成されるのだろうか？

今から50年ほど前に、3M社のKaelbleが、以下に述べるような巧妙な手法によって、粘着テープが定常的に剥離するときの応力分布を測定することに成功した⁶⁾。実験装置の概略図を図2(a)に示す。粘着テープを剥離させて

図2 (a) 粘着テープ剥離時の応力分布を測定するための実験装置の概略図, (b) 実験によって求められた応力分布 (D. H. Kaelble, Trans. Soc., Rheol., 9, 135 (1965) より許可を得て転載)。

いくと、(A) から (C) のように剥離先端が移動していく。このとき、粘着テープの端部をロードセルに固定して剥離力を測定することは一般的に行なわれているが、図中の斜線部の被着体にもロードセルを取り付けておき（被着体がわずかな隙間を隔てて2つに分かれていることに注意）、同時にその力 F_{part} も記録する。いま、剥離の際に移動していく剥離先端を、水平方向にとった座標の原点とし、被着体の隙間のあるところの座標を x とすると、斜線部の被着体にかかる力 F_{part} は、剥離時の応力分布 $p(x)$ を用いて

$$F_{part}(x) = w_{adh} \int_{-\infty}^x p(x') dx' \quad (8)$$

と書くことができる。さらに、これを時間に関して微分すると、

$$\frac{dF_{part}}{dt} = \frac{dF_{part}}{dx} \frac{dx}{dt} = w_{adh} p(x) \frac{dx}{dt} \quad (9)$$

が得られる。もし剥離先端が一定の速度 v で動くとなると、(9) 式より

$$p(x) = \frac{1}{v w_{adh}} \frac{dF_{part}}{dt} \quad (10)$$

という式が得られる。すなわち、剥離先端の移動速度、粘着テープの幅、および斜線部の被着体にかかる力の時間変化を求めることによって、粘着テープが剥離するときの応力分布を推定することができる。

そのときの結果を図 2 (b) に示した。剥離先端から遠いところでは、圧縮応力（負の値）をとり、そこから剥離先端に近づくに従って引張応力に変化するところは前節の解

析結果と同じであるが、さらに近づく異なる振る舞いが見られる。すなわち、最大値を迎えた後引張応力は減少するが 0 にはならず、ほぼ一定あるいはゆるやかに上昇している。このように、粘着テープが剥離する際には、きわめて非線形な力学特性を示す。

2.3 プローブタック試験での振舞い

前節のような振る舞いは、プローブタック試験でも観察されている。プローブタック試験（ここでは、Zosel によって導入されたプローブタック試験^{7,8)}のことを指す）は、図 3 (a) に示されるように、プローブとよばれる平坦な円柱状の圧子を、硬い基板に塗工・硬化させておいた粘着剤試料に一定時間接触させ、その後一定速度で引き離しを行なう、という非定常な試験であり、そのときの荷重-変位曲線、あるいは応力-ひずみ曲線が評価される^{9,10)}。応力-ひずみ曲線の一例を図 3 (b) に示した¹¹⁾。先程の Kaelble の応力分布と同様に、引張応力が最大値を迎えた後、完全に剥離する前に、平坦域を持つことがわかる。それでは、なぜこのような非線形な応力-ひずみ挙動が見られるのだろうか？

ここでは、主に引き離し前半に見られる引張応力の急上昇のメカニズムについて述べる。まず簡単のため、粘着剤を非圧縮線形弾性体であるとし、図 3 (c) のように、初期厚み H_0 で直径 W_0 のプローブと接しているとする。これから、 ΔH だけ引き離したとしよう。粘着剤は、強い粘着性のため基板やプローブとの界面ですべることができないとすると、非圧縮性（体積を一定に保つ性質）から、ある

図 3 (a) プローブタック試験の概略図, (b) プローブタック試験によって得られた応力-ひずみ曲線の例 (実験条件など詳細は, T. Yamaguchi *et al.*, *Europhys. Lett.*, 77, 64002 (2007) 参照), (c) 粘着剤内部に負圧が発生する機構を説明するための概略図

量 ΔW だけ“くびれ”なくてはならない。そのことを式で書いてみると、

$$H_0 W_0^2 = (H_0 + \Delta H)(W_0 - \Delta W)^2 \quad (11)$$

となる。ここで、式の形を見やすくするため数係数の記述は省略した。(11) 式において、 ΔW の 1 次のオーダーまで評価することで

$$\Delta W = \frac{W_0}{H_0} \Delta H \quad (12)$$

が得られる。次に、図 3 (c) 下段の点線で囲まれた領域の水平方向の力の釣り合いを考える。いま、粘着剤内部の圧力を P 、大気圧を P_0 、基板やプローブとの界面に作用するせん断応力の平均的な大きさを σ_s とすると、大雑把に言って

$$H_0(P - P_0) = -W_0\sigma_s = -W_0G \frac{\Delta W}{H_0} \quad (13)$$

という関係が成り立つ。この式に (12) 式の結果を代入することによって、粘着剤内部の圧力 P に関する表式が得られる。

$$P = P_0 - G \left(\frac{W_0}{H_0} \right)^2 \frac{\Delta H}{H_0} \quad (14)$$

この結果から、いくつかのことが示される。まず、(14) 式右辺第 2 項の各変数は全て正であるので、内部圧力 P は大気圧 P_0 と比べて小さい。さらに、右辺第 2 項をよく見ると、興味深い結果が見えてくる。すなわち“増幅項”の存在である。通常、応力(圧力)は弾性率(G)×ひずみ($\Delta H/H_0$)の形で書かれる。しかしながら、ここでは、 $(W_0/H_0)^2$ という膨大なファクター¹²⁾(たとえば粘着剤の幅を 1cm、厚みを 100 μm とすると、10000 となる)が掛け合わされることになる。これが粘着剤における形状の効果であり、被着体や基材から強い拘束を受けている結果として生じるものである。そのため、粘着剤内部の圧力は、

マイナス数気圧になるような負圧状態が実現される。負圧状態とは、粘着剤が等方的に引張を受けた状態であり、負圧が大きくなるとエネルギー的に不利である。その結果、表面エネルギーを損しつつ粘着剤-プローブ界面で空孔を生成してエネルギーを下げる過程、これがまさにキャビテーションである。キャビテーションが起こると負圧が緩和するため引張応力が小さくなるが、そのとき、粘着剤-プローブ界面が完全に破断してしまう訳ではないので、キャビティとキャビティとの間の粘着剤の“壁”(フィブリル)が引張応力を維持する。このため、引き離しの後期過程において、引張応力の平坦域が見られる。筆者をはじめいくつかのグループによって、初期過程に起こるキャビテーションの機構については明らかになりつつある^{10,11)}が、壁(フィブリル)が破れずに安定化する機構についてはまだよく分かっていない。近い将来、粘着剤の剥離特性とひずみ硬化などのレオロジー特性との対応が明らかになることを期待したい。

3. ヤモリおよび模擬粘着剤の力学

3.1 ヤモリ手足にある微細な繊維状構造と模擬粘着剤

ヤモリは、地面だけではなく、壁や天井をも自在に歩き回ることができる。それでは、自在な歩行の鍵はいったい何だろうか？それは、ヤモリ手足にある、繊維状の微細構造にあると考えられている¹³⁾。図 4 (a) に微細構造の写真を示した。まず、手足を少し拡大してみると、セータとよばれる、長さ 100 μm 程度の繊維が多数生えていることが分かる。また、もう少し拡大してみると、セータの先端にスパチュラとよばれる毛がたくさんあるのが分かる。これらの微細な繊維は β ケラチンと呼ばれる剛直な材料からできているが、十分に細いために、しなやかに変形して被着体とよくなじみ、ファンデルワールス力のような弱い力でも十分な接着を実現することができる、と一般に考えられ

図 4 (a) ヤモリ手足の微細構造 (K. Autumn et al., *J. Experim. Biol.*, 209, 3569 (2006) より許可を得て転載), (b) ストレートピラー構造, (c) マッシュルーム構造, (d) 斜めマッシュルーム構造

ている。従って、ヤモリ手足が示すような、すぐれた易接着・易剥離を人工物で実現しようとするときに、まずはその繊維状構造に着目するのは自然である。これまで、ポリプロピレンファイバー¹⁴⁾や、カーボンナノチューブ¹⁵⁾、ポリイミド¹⁶⁾などの材料を用いて、基板からまっすぐに伸びたストレートピラー状の配列構造(図4(b)参照)の作製が多数試みられてきた。一方、最近になって、スパチュラの先端にあるパッド状構造を意識し、接触域が末広がりになったマッシュルーム状構造(図4(c))¹⁷⁾が注目されている。また、実際の非対称な構造にならない、ステム部分を斜めにしたような、“斜めマッシュルーム構造”(図4(d))ともいうべきものの作成例がいくつか見られるようになってきている^{18,19)}。

次の節では、マッシュルーム状構造の特性について、少しだけ深く議論することにする。

3.2 マッシュルーム構造の力学特性

前節で少し述べたように、マッシュルーム構造とは、ステム部分の先にパッドが付いた、末広がり構造のことを言う。これを被着体に貼り付けた後、剥離させるときにどのような特性が見られるのだろうか？ここでは、既存の粘着テープの剥離特性との比較を行なうため、2.1項と同様のモデルを用いて解析する。モデルの概略図を図5(a)に示した。マッシュルーム構造として、無限に広がった粘着テープを $x=0$ に位置する無限に細いステムで引張上げる状況を想定した。すると、2.1項のモデルで導出された

図5 (a) マッシュルーム構造モデルの概略図,
(b) 応力分布の解析解

微分方程式((4)式)に対して、軸に関して対称である条件、および、端部において変位・変位勾配が0である条件を考慮することによって、以下の解を得ることができる。

$$u(x) = \frac{3\sqrt{2}f}{2\beta^3 E_{film} h_{film}^3 w_{adh}} e^{-\beta|x|} \cos\left(\beta|x| - \frac{\pi}{4}\right) \quad (15)$$

(15)式に現れる変数は、全て2.1項で用いられたものであり、この解から(1)式および2.1項と全く同じ数値を用いて計算された圧力分布を図5(b)にプロットした。図1(b)と比較すると、すぐに大きな違いを見ることができる。まず、当然ながら、圧力分布はマッシュルーム型では z 軸に関して対称であり、これは驚くにあたらない。次に最大引張応力についてみると、図1(b)の場合は約30MPaであるのに対し、マッシュルーム型では0.2MPa程度とかなり小さく抑えられている。図1(b)の場合、粘着テープに引張力を作用させる距離に依存するため、今回のケースと厳密な比較はできないが、現実的には、2.1項で仮定した $a=1\text{cm}$ という数値がそれほど悪くないとすると、マッシュルーム構造において、(剥離の起点となりうる)最大引張応力を顕著に低減できることが、この簡単なモデルから示される。このことは、剥離特性に関して、外力のかかる部位と粘着剤の端部との位置関係を適切に考慮することがきわめて重要である、ということを示唆している。

3.3 スパチュラ模擬構造の接着・剥離特性

最後に、ごく最近の我々の研究例として、ヤモリのスパチュラを模擬した構造の接着・剥離特性に関する成果²⁰⁾の概略について述べる。ここでは、図6のように、もともと曲がったステム部の先端に斜めに取り付けられたパッドを有する構造(大きさ50mm程度)をシリコンゴム(SILPOT184, 東レ・ダウコーニング)を用いて作成し、垂直方向への押し付け、引き離しの間に、左右のスライド操作を行ない、それが引き離し挙動とどのような関係があるかについて検討した。これは、ヤモリが行なっている接着・剥離のON・OFF機構²¹⁾(しっかり接着させたいときには、押し付けに加えて手前に引く動きをし、剥がしたいときには垂直方向に引き離す前に、前に押す操作を加える)に対応したものである。図6(d)に示されるように、押し付け後、被着体を左にスライドさせてから引き離すときと、何もしない、あるいは、右にスライドさせたときと比較して、引き離し過程に大きな違いが生まれている。とくに、引張力を生じている点は重要である。すなわち、このような構造においては、押し付け後の水平方向の操作によって接着・剥離のON・OFFが実現できることを示している。しかしながら、現時点では構造はかなり大きく、しかも配列構造でなく、単一のスパチュラであるため、その性能が十分に発揮できる状況からほど遠いのが現状であ

図6 スパチュラ模擬構造における、(a)押し付け時、(b)水平移動時、および(c)引き離し時の変形の様子、(d)実験によって得られた、引張力の時間変化(赤峯・九州大学卒業論文²⁰⁾)

る。今後は、材料物性と形状の同時最適化を念頭に置きつつ、微細な多数配列構造を作製することによって、十分な接着力を維持しつつ、きれいにON・OFFができるような材料を実現していきたい。

4. まとめ

本稿では、粘着剤およびヤモリ模擬構造を例に、接着・剥離の力学における形状の効果を議論した。粘着剤の場合には、試料幅に比べて厚みが十分に小さく、両面を強く拘束されているという状況により、キャビテーションを生じるため、きわめて非線形な応力-ひずみ特性が現れる。ヤモリ模擬構造の場合には、微細な繊維の先にパッド状構造が付いており、それによって、応力集中の低減や接着・剥離のON・OFFを実現できることが示唆された。今後は、形状と材料物性を精密に制御した、微細多数配列構造の作製が重要であると考えられる。近い将来、ヤモリに匹敵する、あるいは、ヤモリを凌駕するような高性能粘着剤が開発され、ヤモリだけでなく、ロボットや我々人間、自動車などが、壁や天井を自在に走り回る時代が来るかもしれない。

謝辞

本研究の一部は、赤峯彰氏(九大工学部)との共同研究によってなされたものである。また、平成24年度科研費新学術領域研究「生物多様性を規範とする革新的材料技術」から支援を受けている。

文 献

- 1) 中前勝彦, 浦濱圭彬, 水町浩, “接着・粘着の化学と応用”, 日本化学会編(1998).
- 2) 地畑健吉 他編集, “粘着技術の3A”, リアライズAT(2006).
- 3) A. V. Pocius, “Adhesion and Adhesives Technology”, 水町浩, 小野弘邦訳 “接着剤と接着技術入門”, 日刊工業新聞社(1999).
- 4) D. Maugis, “Adhesion and Rupture of Elastic Solids”, Cambridge University Press(2002).
- 5) D. H. Kaelble, *Trans. Soc. Rheol.*, **4**, 45 (1960).
- 6) D. H. Kaelble, *Trans. Soc., Rheol.*, **9**, 135 (1965).
- 7) A. Zosel, *J. Adhes.*, **30**, 135 (1989).
- 8) A. Zosel, *J. Adhes.*, **34**, 201 (1991).
- 9) H. Lakrout, P. Sergot, C. Creton, *J. Adhes.*, **69**, 307 (1999).
- 10) K. R. Shull, C. Creton, *J. Polym. Sci., B* **42**, 4023 (2004).
- 11) T. Yamaguchi, K. Koike, M. Doi, *Europhys. Lett.*, **77**, 64002 (2007).
- 12) M. Doi, T. Yamaguchi, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, **145**, 52 (2007).
- 13) K. Autumn, A. Dittmore, D. Santos, M. Spenko, M. Cutkosky, *J. Experim. Biol.*, **209**, 3569 (2006).
- 14) C. Majidi, R. E. Groff, Y. Maeno, B. Schubert, S. Baek, B. Bush, R. Maboudian, N. Gravish, M. Wilkinson, K. Autumn, R. S. Fearing, *Phys. Rev. Lett.*, **97**, 076103 (2006).
- 15) L. Ge, S. Sethi, L. Ci, P. M. Ajayan, A. Dhinojwala, *PNAS*, **104**, 10792 (2007).
- 16) A. Geim, S. Dubonos, I. Grigorieva, K. Novoselov, A. A. Zhukov, S. Yu. Shapoval, *Nat. Mater.*, **2**, 461 (2003).
- 17) A. E. Kovalev, M. Varenberg, S. N. Gorb, *Soft Matter*, **8**, 7560 (2012).
- 18) M. P. Murphy, B. Aksak, M. Sitti, *Small*, **5**, 170 (2009).
- 19) H. E. Jeong, K.-Y. Suh, *Soft Matter*, **8**, 5375 (2012).
- 20) 赤峯彰, 九州大学工学部機械航空工学科卒業論文(2014).
- 21) B. Zhao, N. Pesika, H. Zeng, Z. Wei, Y. Chen, K. Autumn, K. Turner, J. Israelachvili, *J. Phys. Chem. B*, **113**, 3615 (2009).