

論文の内容の要旨

生物材料科学 専攻

平成 11 年度博士課程 進学

氏名 朝原淳子

指導教官 小野拡邦

論文題目 架橋型アクリルポリマーの粘着発現メカニズムの解析

粘着という現象は日常生活でしばしば経験されるありふれたものであり、また自然現象にも多く見られるものである。多くの製造加工業において粘着は重要因子になっている。例えばカートンボックス（段ボール箱）製造、包装・封かんの糊、繊維産業・製材業・製靴の貼合わせ接着、コンタクトセメント等の接着剤、ゴム工業のタイヤ配合物の重ね貼り、タイヤコードとの接着、印刷におけるインキの粘着、塗装における塗料の付着・粘着、食品類や薬剤類の粘着、さらには生体の癒着や自然界における粘液・粘着の現象などが挙げられる。その中で粘着そのものが最終製品の使用価値である著しい例が粘着テープを代表とする粘着製品である。近年、従来のテープ用粘着剤という観点から脱皮して、簡易接着という長所を維持しながら、その欠点である接着強さ、特に保持力を向上させ、構造接着剤の範囲にまで用途が拡大している。そのためには、張り合わせ前には流動性ある粘稠な粘着剤であり、張り合わせを契機にして何の手段も加えずに架橋反応、硬化反応が生じ、弾性率の高い接着剤に変化するというのが一つの理想である。架橋による粘着特性の変化に関しては、レオロジカルな観点で研究されいくつか

の経験則が得られている。しかしながらこれらの研究は粘着剤の物性ならびに組成に関して行われたものである。粘着剤皮膜の表面ならびにバルクの構造が異なること、それにより粘着特性に変化が現れることは経験的に知られていたにもかかわらず、粘着剤皮膜形成過程に関する詳細な研究は少ない。粘着剤皮膜形成過程を明らかにすることは、表面ならびにバルクの構造をコントロールして多彩な粘着特性を得るような新規の粘着剤の開発に有用であることが示唆される。そこで本研究ではアクリルコポリマーとイソシアネート架橋剤からなる架橋型アクリル粘着剤について、粘着フィルム中での架橋反応の進行が粘着特性に及ぼす影響を検討し、さらに粘着フィルムの表面特性に及ぼす影響に関して考察した。以下に各章における実験結果の概要を示す。

第2章では、各種条件で保管した架橋型アクリル粘着フィルム中のアクリルベースポリマーとポリイソシアネート架橋剤との反応を ATR-FTIR 測定で観察し、はく離強さの変化と関連づけた。粘着フィルム中の架橋反応進行度は 2273cm^{-1} に位置するイソシアネート基のピーク強度変化を用いて観察した。

$80^\circ\text{C} \cdot 2$ 分間の前処理の後でさえも 2273cm^{-1} のイソシアネート基のピークが観察された。このことは、イソシアネート基の反応が予想されていたよりも遅いことを示唆する。架橋剤を粘着剤に配合した場合、粘着フィルム中の未反応イソシアネート基はエージング時間の増加に伴い急激に減少し、これに対応してはく離強さは減少した。これは架橋反応の進行に伴い、粘着フィルムの貯蔵弾性率が増加したためであると考えられる。エージング温度の上昇は架橋反応を促進し、その結果としてはく離強さの急速な減少を導く。

未反応イソシアネート基の有無に関わらず、被着体との接触時間の増加に伴い粘着フィルムのはく離強さは増加した。観察された全ての期間において、被着体への貼り付け時に架橋反応が完了していた粘着フィルムに比べ、未反応イソシアネート基が残存していた粘着フィルムはより高いはく離強さを示した。これは恐らく完全に架橋させた粘着フィルムに比べ、未反応イソシアネート基を有する粘着フィルムが初期段階におけるよりよい被着体へのぬれ性を持つためと考えられる。すなわちより広い接着面積が得ることができ、さらにその構造が架橋反応後も維持されるものと考えられる。保管温度の上昇は架橋反応のみならず、粘着剤の被着体に対するぬれを促進し、その結果としてはく離強さのより大きな増大が導かれたことが示唆された。

第3章では、架橋型アクリル粘着フィルム中のアクリルベースポリマーとポリイソシアネー

ト架橋剤との反応とはく離強さを被着体として塗装板を用いて観察し、第2章で得られた結果と比較ならびに検討した。粘着フィルム中の架橋反応は、第2章と同様に 2273cm^{-1} に位置するイソシアネート基のピーク強度変化を用いて観察した。

架橋剤を粘着剤に配合した場合、粘着フィルムのはく離強さはエージング時間の増加に伴い急激に減少した。これは、エージング時間の増加に伴う粘着フィルム中の未反応イソシアネート基の減少に対応している。エージング温度の上昇は架橋反応を促進し、その結果はく離強さの急激な減少を導く。各種エージング条件におけるはく離強さの経時変化には、被着体の違いによる明確な差が見られなかった。

架橋剤の配合の有無を問わず、被着体との接触時間の増加、もしくは保管温度の上昇に伴い粘着フィルムのはく離強さは増加した。またその経時的増加量は、被着体としてステンレス板を用いた場合に比べ、塗装板を用いた場合のほうが高くなる傾向を示した。このときの粘着フィルム中の架橋反応は被着体による影響を受けなかったが、塗装板からはく離した粘着剤のATR-FTIR スペクトルには塗料成分に起因する新たなピークが出現した。接触時間の増加、もしくは保管温度の上昇に伴いこのピーク強度は増加し、はく離強さの傾向と一致した。これは接触時間の増加ないし保管温度の上昇は粘着剤の被着体に対するぬれを促進し、接触面積が増加するため、粘着剤表面への塗装板成分の転写量は増加したしたものと考えられる。また、その結果としてはく離強さの増加が導かれたことが示唆された。

第4章では、乾燥条件下ならびに湿潤条件下で保管した架橋型アクリル粘着フィルム中のアクリルベースポリマーとポリイソシアネート架橋剤との反応をATR-FTIR測定で観察した。

粘着フィルム中の未反応イソシアネート基量を、 2273cm^{-1} に位置するイソシアネート基のピークの強度変化を用いて観察した。その結果、雰囲気中の水分の存在は未反応イソシアネート基の消費を促進する傾向を示した。

また、粘着フィルム中の架橋反応により生じる各種官能基量は、 1535cm^{-1} 付近に現れるアミドIIバンドを波形分離することにより観察された。湿潤条件下ではイソシアネート基と水酸基との反応に加え、イソシアネート基と水との反応が同時に進行した。その結果、未反応イソシアネート基の急速な消費が導かれたことが示唆された。一方、乾燥条件下ではイソシアネート基と水酸基との反応のみが進行した。これより、水との反応が同時進行で生じる湿潤条件に比べ、乾燥条件下におけるイソシアネート基の消費速度の減少が導かれたことが示唆された。

第5章では、各種 γ 。を持つ被着体上で粘着フィルム中のアクリルベースポリマーとポリイソシアネート架橋剤とを反応させ、被着体が粘着フィルム中の架橋反応に及ぼす影響について、特に粘着剤の表面とバルクの組成の違いに着目して検討した。粘着剤層の厚み方向に対する官能基分布は、ATR-FTIR 分光法を用いたデプスプロファイルにより検討した。

粘着フィルム中の未反応イソシアネート基量は、 2273cm^{-1} に位置するイソシアネート基のピークの強度変化を用いて観察された。いずれの被着体を用いた場合においても、初期段階においては未反応イソシアネート基が粘着剤層のバルク付近に多く存在することが示唆された。しかしながらその後のイソシアネート基の消費は用いた被着体により異なる傾向を示した。

粘着フィルム中の架橋反応により生じる各種官能基量は、 1535cm^{-1} に位置するアミドIIバンドを波形分離することにより観察された。その結果、架橋反応の進行に伴い、フリーのユリア結合を除く全ての生成物量に、粘着剤層の厚み方向に対する濃度勾配が生じることが明らかになった。また、この生成物の濃度勾配は用いた被着体により異なる傾向を示した。

最終的に得られた架橋型アクリル粘着フィルムの表面張力は、用いた被着体の表面張力の増加に伴い増加した。この時の架橋型アクリル粘着フィルム中の官能基分布を、ATR-FTIR 法を用いたデプスプロファイリングによって観察した。その結果、フリーのユリア結合を除く全ての生成物は、高い表面張力を持つステンレス板との界面に偏析することを示した。これに対し、ステンレス板よりも低い表面張力を持つ PE フィルムならびにテフロンシートを被着体に用いた場合には、架橋反応による生成物量は粘着剤層のバルクに近づくほど増加する傾向を示した。

これらの結果より、架橋型アクリル粘着剤は自身の表面張力を被着体の表面張りに適合させるように粘着剤表面の化学組成を変化させることで、最適な接着仕事を得られるような界面を形成することが示唆された。

以上の結果より、架橋型アクリル粘着フィルム中のアクリルベースポリマーとポリイソシアネート架橋剤との反応は、粘着剤が接する周囲の環境の影響を受け多様な反応経路を経ることが明らかになった。また、架橋型アクリル粘着剤は、粘着剤表面が接する環境に適合するように表面の化学組成を変化させることで最適な接着仕事を得られるような界面を形成することが示唆された。