

## 論文審査の結果の要旨

申請者氏名 朝原淳子

近年、様々な高機能付加型粘着剤が開発途上にある。例えば、粘着剤を架橋し接着剤化する粘接着剤は木質系内装材の仮止などとして、作業が終了するまでは脱着可能で、その後固化するような用途に期待される。粘着特性の架橋依存性に関してはレオロジカルな研究から経験則も得られているが、実験手段の制約からそれらはいくまでもバルク（表面と内層を一体の構造としたもの）の特性を基本としている。本来、接着は被着体と接着剤の界面の現象により理解されるべきものであり、バルクから粘着、接着特性を演繹することに疑問が投げかけられていた。そこで本研究はアクリル共重合体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の粘着剤皮膜形成過程における架橋反応の進行が界面特性と粘着特性に及ぼす影響を検討することを目的としている。本報告は 6 章より構成されている。以下に各章における研究の概要を示す。

第 1 章において研究の背景と目的を述べた後、第 2 章では、粘着フィルムの製造・保管履歴がアクリル共重合体と架橋剤との反応に及ぼす影響を ATR-FTIR で観察し、ステンレス板とのはく離強さの変化と関連づけている。粘着フィルム中の架橋反応進行度をイソシアネート基のピーク強度変化を用いて観察した結果、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することを見出した。また、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するフィルムの方がより高いはく離強さを示すことを見出している。そして、この未反応イソシアネート基を有するフィルムのはく離強さの向上は初期の良好なぬれ性に起因することを架橋剤の有無によるフィルム粘弾性の差から結論づけている。

第 3 章では、塗装板ではく離強さと粘着フィルム中でのアクリル共重合体と架橋剤の反応程度との関連について検討している。第 2 章と同様に、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フィルムのはく離強さは増加するが、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、高くなる傾向を見出した。また、塗装板からはく離した粘着剤の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することを見出した。以上のことは、塗装板上の粘着フィルムはく離時に塗膜成分を塗装板から引き抜き、より高いはく離強さを発現する事を証明するものであり、界面状態が被着体により異なることを指摘している。

第 4 章では、アクリル共重合体と架橋剤との反応で生成するイソシアネート誘導体のアミド II バンド中の各吸収の帰属を行い、乾燥条件下ならびに多湿（梅雨時想定）条件下での各誘導体量の生成量の経時変化を波形分離により経時的に追跡している。多湿下では粘着剤層中の未反応イソシアネート基はより早く消費され、ユリア結合の生成量が多くなり、イソシアネート基はアクリルコポリマーに含まれる水酸基のみならず雰囲気中の水分とも反応することを明らかにした。これにより、乾燥期と多湿時では架橋型粘着フィルムの誘導体組成が異なり、保管

条件により粘着特性が変化することを明らかにしている。

第5章は、第3章で得られた推論を証明することに主眼がおかれている。4種の表面張力の異なる被着体上での粘着フィルム中のアクリル共重合体とポリイソシアネート架橋剤との反応をATR-FTIR測定を用いて深さ方向分析(depth profile)により観察している。被着体との接触時間の増加に伴い、高い表面張力を持つステンレス板との界面にはポリイソシアネート架橋剤が偏析し、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との界面には被着体との接触時間の増加に伴いアクリル共重合体が偏析することを観察している。このときの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することを見出している。以上の結果は、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アクリル共重合体ならびにポリイソシアネート架橋剤が粘着剤層中で移行(マイグレーション)することにより、界面エネルギーが最小となるような界面を形成するという熱力学的必然性を実験的に証明するものである。このことを換言すれば、初期に用いる支持材料の表面特性が架橋型アクリル粘着フィルムの製品としての粘着特性に大きく影響することを示す。

第6章は上記結果の総括である。

以上の様に本研究の結果は、木質内装材の仮止め接着などに期待の大きい架橋型粘着剤の界面特性と実用特性に関して基礎的な知見を与え、今後の製品設計のために大きく貢献することが明らかである。よって、審査員一同は、本論文が博士(農学)の学位論文として価値あるものと認めた。