

[別紙 2]

論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

申請者氏名 谷中 一朗

論文題目 アクリルエマルション型粘着剤中のロジン系タッキファイヤーの挙動

粘着テープの破壊特性は粘着剤の散逸エネルギーと表面間相互作用に大きく影響されることが知られている。従って、破壊にはバルク（粘着剤全体）の粘弾性はもとより、同時に表面間相互作用に関連する表面状態にも大きく依存することになる。このことは、従来行われている粘着剤層の深さ方向の濃度分布を均一なものに見なすバルクの分析だけでは粘着破壊挙動を完全に説明するには限界があることを示しており、粘着剤の表面（界面）の界面化学的検討が必要なことをものがたっている。

粘着剤製造においては、溶剤型粘着剤は火災の危険性や環境衛生面の問題から、次第に水系化、特にエマルション型へと移行しつつある。多くの場合、エマルション型粘着剤は溶剤型粘着剤と比較して、粘着物性で劣ることが知られており、剥離強さ、凝集力および耐応力性を向上させる目的で主剤となるアクリル共重合体ベース樹脂エマルションにエマルション型タッキファイヤーを添加して粘着物性バランスを向上させる手法をとっている。このようにエマルション型粘着剤も多成分系であるにもかかわらず、現状では、溶剤型粘着剤と比較してその表面状態を検討した事例は非常に少ない。本研究は、近年研究開発が盛んに行われるようになったアクリルエマルション型粘着剤について、粘着物性改質のために添加されるロジン系タッキファイヤーの粘着剤層中での挙動に関するものであり、特にタッキファイヤーの表面層濃度と臨界表面張力の変化について考察したものである。

以下に論文の構成に従い概要を説明する。

第1章では、接着と粘着の概念、粘着剤の歴史、粘着製品の市場規模、アクリル系粘着剤の技術動向および本研究の目的について述べている。

第2章では、実験に使用するエマルション型アクリル系粘着剤について、市販の製品および特許等を参考に、アクリル酸 2-エチルヘキシルの重合体を主成分とするエマルション型アクリルベースポリマーとロジンとペンタエリスリトールとのエステル化反応で得られたロジンエステル樹脂を主成分とするエマルション型ロジン系タッキファイヤーを合成し、これらを任意に配合することにより種々の粘着剤を調製する方法について論述している。また、これらの材料を用いた粘着テープの作成方法を述べている。

第3章では、粘着剤中のタッキファイヤー配合量と初期剥離強さとの関係を検討して、被着体により上昇率の差はあるものの、粘着剤中のタッキファイヤー濃度と初期剥離強さの間に高い正の相関を認めた。一方、タッキファイヤー濃度を固定した粘着剤をポリエチレン板、およびステンレス板に塗布して、異なる温度で保存した時の剥離強さの経時的変化を検討したところ、被着体がステンレス板の場合には、高温保存での剥離強さ

が経時的に増大することを見いだした。これらの現象を考え合わせると、粘着剤を高温保管することにより粘着剤深さ方法の濃度が系時的に変化し、ステンレス板の界面ではタッキファイヤーの表面偏析が起きることによって説明される可能性がある。

粘着剤構成要素であるアクリルベースポリマーとタッキファイヤーの赤外吸収での特徴的な吸収帯を利用して、タッキファイヤー配合量と各構成要素の強度比との関連を検討したところ、相関の高い線形性を見だし、検量線として使用できることを確認した。そこで、被着体の界面近傍でのタッキファイヤーの濃度の測定をATR FT-IR スペクトルにより検討した。被着体をステンレス板とした場合のATR FT-IR スペクトルより求めた吸光度比の経時変化は、室温保存では吸光度比はほとんど変化しないが、高温保存(70°C)になると、経時的に吸光度比が上昇することを確認し、高温保存中にタッキファイヤーが界面近傍に経時的にマイグレーションして、界面付近のタッキファイヤー濃度が高くなることを明らかにした。この現象は、ステンレス被着体で高温保存した場合に観察される剥離強さの経時の上昇と一致するものであった。

以上の結果から、表面自由エネルギーの高いステンレス板における顕著なタッキファイヤーのマイグレーションのドライビングフォースは、粘着剤の界面エネルギーの最小化を満たすためのタッキファイヤーの表面偏析にあると推定している。

第4章では、第3章での赤外吸収分光法を用いて得られた結果を検証するために、長期保存後の粘着剤表面層の臨界面張力(γ_c)を検討したものである。タッキファイヤー配合量を変化させた粘着テープの作成直後の γ_c は、タッキファイヤー配合量の増大に伴い増大し、タッキファイヤー濃度が40%程度まではタッキファイヤー濃度と γ_c との間に線形性が確認された。しかし、タッキファイヤー濃度が40%程度を越えるとタッキファイヤーの濃度依存性は低下し一定値に近づいた。

タッキファイヤー配合量を固定した粘着テープをステンレス板に貼り付け室温および高温(70°C)で長期保存した後、テープを剥離させて保存時間に対する粘着剤表面の γ_c の変化を調べた。粘着剤をステンレス板に貼り付けて高温長期保存した場合、ピーク強度比と γ_c の間に高い正の線形性が認められた。これらの結果は、粘着剤と被着体との界面エネルギーを最小化させる作用がタッキファイヤー偏析のドライビングフォースとして働くと結論した第3章の結果を裏付けるものとなった。

粘着テープの破壊特性は粘着剤の散逸エネルギーと表面間相互作用に影響を受ける。本研究の結果は、粘着剤と被着体との間の表面エネルギーを最小化しようとする作用によるタッキファイヤーのマイグレーションに起因する表面状態の変化の方が粘着剤のバルクの粘弾性変化よりも大きな要因として働き、結果として粘着剤の剥離強さが経時的に増大する可能性を示唆するものであった。

以上のように本研究は、張り替えの利く木質材料の化粧材や表面保護材として使用される粘着フィルム設計への基礎的知見を提供するものである。

よって、審査委員一同は、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。