

●粘着剤ベースポリマーとタッキファイヤーの混和性評価

東亜合成株式会社 基盤技術研究所 中村 賢一

1 はじめに

粘着剤は、テープ、ラベルなどの形態に加工され、幅広い用途に利用されている。近年、エレクトロニクスの飛躍的な進歩により、液晶ディスプレイやプラズマディスプレイなどのフラットパネルディスプレイの透明ガラスもしくはプラスチック板の積層用に粘着剤が用いられている。このような光学用粘着剤には、各種材料への高い接着性だけでなく、高い透明性、耐久性等が求められている¹⁾。

これらの要求を満たすために、粘着剤ベースポリマー (BP) の改良だけでなく、タッキファイヤー (TF) を添加することにより、性能を改善する検討が広く行われている²⁾。TFとは、一般的に、分子量が数百～数千程度 of 非晶性オリゴマーであり、ロジンやテルペン樹脂等の天然樹脂系TF、又は、石油樹脂等の合成樹脂系TFが知られている。光学用粘着剤は、着色や変色を避ける為、高い透明性を有するスチレン系石油樹脂TFが用いられることが多い。しかし、それらTFのほとんどは、極性が低いことから、極性の高いBPには相溶性が悪いという問題があった。

一方、ラジカル重合で合成される低分子量ポリマーは、その高い透明性だけでなく、モノマー種による極性のコントロールが可能であり、官能基の導入も容易であることから、光学用粘着剤向けのTFとして有用であると考えられる。しかし、ラジカル重合により、分子量が数百から数千の低分子量ポリマーを合成するためには、大量の開始剤もしくは連鎖移動剤が必要となり、製造コストが非常に高くなる。

当社は、高温連続ラジカル重合により、極少量の開始剤を用いて低分子量ポリマーを製造する技術³⁾を保有しており、本技術を利用した光学用粘着剤向けのTFの検討を行っている。

光学用粘着剤向けのTFは、粘着剤に混合しても透明性を維持することが必須である。また、TFを添加した粘着剤の粘着特性は、BPとTFの混合状態に大きく影響されることが報告されている^{4),5)}。そのため、BPとTFの混和性を理解することは、優れたTFを設計するために非常に重要である。

BPとTFのように、二つの物質の混和性を理解するためには、各物質固有の溶解度パラメーター (SP値: δ) がよく用いられる。各々のSP値が近いもの同士が混ざりやすいとされ、A分子のSP値は、(1)式で示される。

$$\delta_A = \left(\frac{E^{coh}}{V} \right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{\epsilon_{AA}}{V} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1)$$

E^{coh} :凝集エネルギー、 ϵ_{AA} :A分子の接触エネルギーを示す。

また、AとBという物質を混ぜた場合の混ざりやすさの指標としてよく知られている相互作用パラメーター (χ_{AB}) は、(2)式のようにSP値に関係付けられ、各々のSP値に近いほど、 χ_{AB} が小さくなり、混ざりやすくなることを示す。

$$\chi_{AB} = \frac{z\Delta\epsilon_{AB}}{k_B T} \approx \frac{z(\sqrt{\epsilon_{AA}} - \sqrt{\epsilon_{BB}})^2}{k_B T} \approx \frac{V \times (\delta_A - \delta_B)^2}{RT} \quad (2)$$

z :配位数、 $\Delta\epsilon_{AB}$:A成分とB成分の接触エネルギー、 k_B :ボルツマン定数、 T :絶対温度、 V :モル体積、 R :気体定数

低分子量化合物のSP値は、蒸発エネルギーより直接求めることが可能であるが、高分子材料の場合は一般に気化、蒸発することが無いため、他の物性値より算出する必要がある。高分子材料のSP値の測定方法として、SP値が既知の溶媒への溶解性から求める方法⁶⁾や、高分子溶液の浸透圧⁷⁾、架橋ポリマーでは膨潤度⁸⁾⁹⁾、高分子溶液に貧溶媒を添加していった際の濁度変化 (濁度滴定法)¹⁰⁾から求める方法などが報告されている。また、高分子材料のSP値として、化学構造毎に与えられるパラメーターを基に推算する原子団寄与法による計算値も良く用いられる¹¹⁻¹³⁾。しかし、原子団寄与法によるSP値の推算は、簡便であるが、実験値と一致しない場合が多々ある。ここで、ポリスチレン (PSt) とポリメタクリル酸メチル (PMMA) について、SP値の代表的な計算方法として知られているFedorsの方法¹²⁾による計算値と、濁度滴定法により実測された文献値¹⁰⁾を表1に示した。また、表2には、各種メタクリル酸エステルポリマーのFedorsの方法による計算値と溶媒への溶解性から判断したSP値の順列¹⁴⁾を示した。

表1 計算SP値と濁度滴定法によるSP値の比較

	Fedorsの計算値 (cal/cm ³) ^{0.5}	濁度滴定法 ¹⁰⁾ (cal/cm ³) ^{0.5}
PMMA	9.9	9.9
PSt	10.6	9.2

表2 計算SP値と溶媒への溶解性法によるSP値の比較

	Fedorsの計算値 (cal/cm ³) ^{0.5}	溶解性法 ¹⁴⁾
PMMA	9.9	高
PCHMA	9.9	中
PIBXMA	10.2	低

これらの計算値と実測したSP値は、絶対値だけでなく、SP値の順列も矛盾が生じてしまっていることがわかる。こ

これは、ベンゼン環や環状アルキル基などの原子団の寄与パラメーターの見積もりが難しいことが原因として考えられる。

我々は、実験法の中で比較的簡便な方法である濁度測定法を用いて、高分子材料のSP値の測定方法について検討し、BPとTFのSP値とそれらの混合物の混和性を関連付けたので、それを紹介する。更に、混和性が粘着物性に影響を与える事例を合わせて紹介する。

2 実験

2.1 濁度測定法

濁度測定法によるポリマーのSP値の測定は、既知の文献¹⁰⁾を参考に、以下のような方法で実施した。

各種ポリマーをメチルエチルケトン (MEK) に溶解させ、0.3wt%のポリマー溶液になるように調整した。110mlのガラス瓶に、作製したポリマー溶液を10g加え、スターラーにより攪拌しながら、低極性又は高極性貧溶媒をゆっくり滴下していき、目視で濁り始める点 (以下、濁度点) を測定し、後述する計算式からポリマーのSP値を見積もった。貧溶媒は、滴定中に気化しない程度の沸点を有する必要がある、低極性貧溶媒としてイソオクタン、高極性貧溶媒としてニトロメタンおよびメタノールを用いた。

2.2 BPとTFの混和性評価

BPおよびTFの30wt%酢酸エチル溶液を100/10wtの割合で混合し、80℃×15hで溶媒を蒸発させた。次に、得られた混合物をガラスプレートに挟み、0.3mmのアルミ板をスペーサーとして用いて、**図1**に示すような0.3mmの混合物フィルムを作成した。混合物フィルムのヘイズ測定および目視観察により、23℃における透明性 (混和性) を評価した。

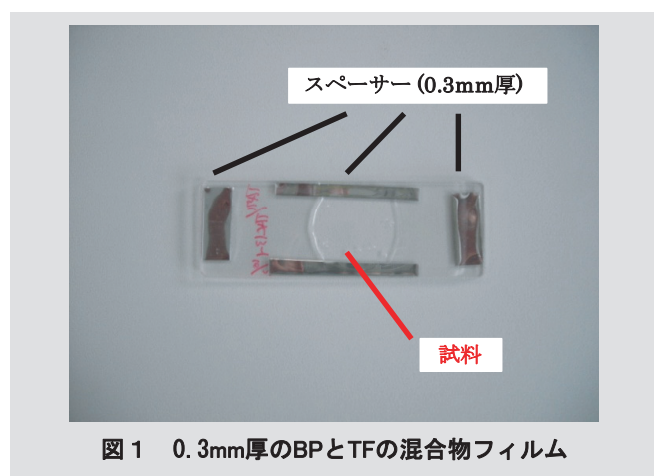


図1 0.3mm厚のBPとTFの混合物フィルム

2.3 ポリエチレンテレフタレート(PET)に対する180°剥離強度の測定

BPおよびBP/TF=100/10wtの酢酸エチル30wt%溶液にイソ

シアネート架橋剤を配合し、粘着剤溶液を作製した。ドクターブレードを用いて、基材としての易接着PET (100 μm) に塗工し、80℃、4分で酢酸エチルを蒸発させ、50 μmの粘着剤層を作製した。粘着剤上部を38 μmの剥離PETで貼り合わせ、40℃で5日間放置することで、架橋を進行させた。なお、架橋剤量は、粘着剤のゲル分率が65±5%になるように調整した。

剥離フィルムを剥がし、被着体としての易接着PET (100 μm) を貼り合わせ、加圧脱泡装置中で、50℃×0.5MPa×20分の条件で接着させた。両面テープにより基材側の易接着PETをPMMA板 (2mm厚) で固定し、被着体側の易接着PETを引張試験機で180°方向に30mm/minで剥離し、強度を測定した。温度は、23℃および60℃で測定した。

2.4 X線光電子分光法(XPS)

XPS測定は、名古屋工業大学、大型設備基盤センターにて、PHI 5000 Versa Probe (アルバック・ファイ社製) により、X線源としてAl-Kα (1486.6eV) を用いて実施した。また、X線入射角は、試料測定面の法線に対して0°とした。

TFを添加した粘着剤 (BP/TF) の表面におけるTFの組成は、BP、TF、および、BP/TFのC1sスペクトル全体の面積に対するカルボニル炭素由来のピーク面積の割合により算出した。

3 濁度測定法によるポリマーSP値の測定

3.1 濁度測定法の原理

濁度測定法は、濁度点における高極側、低極側の混合溶媒のSP値を(9)式により各々の溶媒の体積分率と既知のSP値から求め、(6)式の近似により求められる(7)式から、ポリマーSP値: δ_3 を求める方法である¹⁰⁾。

$$\chi_{13} = \frac{V_1 \times (\delta_1 - \delta_3)^2}{RT} \quad (3)$$

$$\chi_{cl} = \frac{V_{ml} \times (\delta_3 - \delta_{ml})^2}{RT} \quad (4)$$

$$\chi_{ch} = \frac{V_{mh} \times (\delta_{mh} - \delta_3)^2}{RT} \quad (5)$$

$$\chi_{cl} \approx \chi_{ch} \quad (6)$$

$$\delta_3 = \frac{\sqrt{V_{ml}} \times \delta_{ml} + \sqrt{V_{mh}} \times \delta_{mh}}{\sqrt{V_{ml}} + \sqrt{V_{mh}}} \quad (7)$$

$$V_m = \frac{V_1 V_2}{\phi_1 V_2 + \phi_2 V_1} \quad (8)$$

$$\delta_m = \phi_1 \delta_1 + \phi_2 \delta_2 \quad (9)$$

1: 溶媒であるMEK、2: 貧溶媒 (イソオクタンもしくはは

メタノール、ニトロメタン)、3:ポリマー、 ml : イソオクタンとMEKの混合溶液、 mh : メタノールもしくはニトロメタンとMEKの混合溶液、 χ_{13} : ポリマーとMEKの相互作用パラメーター、 χ_{cl} : 低極側濁度点の混合溶媒とポリマーの相互作用パラメーター、 χ_{ch} : 高極側濁度点の混合溶媒とポリマーの相互作用パラメーター、 V : モル体積 (cm^3/mol)、 ϕ : 体積分率、 δ : 溶解度パラメーター (cal/cm^3)^{0.5}を示す。

次に、上述の(6)式の χ_{cl} と χ_{ch} の近似式について説明する。ポリマーと溶媒の相図は、それらの間に水素結合等の強い相互作用がなく、上限臨界共溶温度 (UCST) 型であると仮定すると、ポリマーの体積分率と、ポリマーと溶媒の χ に対して、**図2**に示すようなバイノーダル曲線を描くことができる。各成分の相溶性は、バイノーダル曲線を境に、下相で相溶、上相で相分離することを示す。

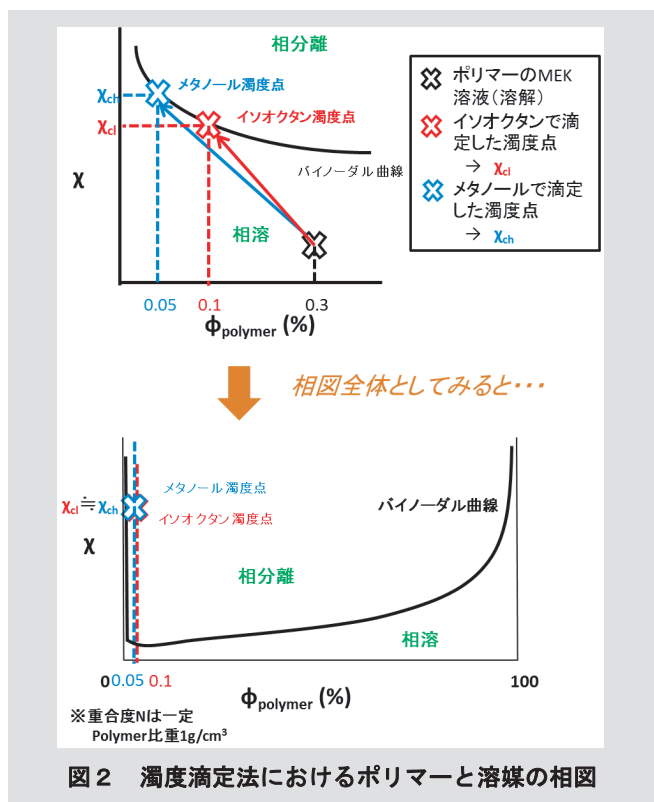


図2 濁度滴定法におけるポリマーと溶媒の相図

ポリマーのMEK溶液は、溶解している状態であるため、バイノーダル曲線より下の状態である。そこにイソオクタンやメタノールなどの貧溶媒を滴下することにより、ポリマー濃度を低下しつつ、 χ は高くなっていき、バイノーダル曲線と交わるところで濁りはじめ、その時点における χ を χ_{cl} および χ_{ch} とする。これら χ_{cl} および χ_{ch} は、濁度点におけるポリマー濃度が異なるため、厳密には異なる値を示すこととなる。しかし、**図2**に示したように、濁度点におけるポリマー濃度の差は、絶対値にすると非常に小さいため、(6)式のように χ_{cl} と χ_{ch} を近似することができる。この近似により、

(7)式が得られ、ポリマーSP値を見積もることができる。

3.2 濁度点が観察しにくい場合の測定方法

前項のように、濁度滴定法は、高極性および低極性貧溶媒の滴定による濁度点までの滴定量から、未知のポリマーSP値を測定する方法である。しかし、ポリマーが低分子量、もしくは、極性がどちらかに偏っていることにより高極性もしくは低極性貧溶媒で滴定しても濁度点が観察しにくい場合がある。このように濁度点が観察しにくい場合は、①ポリマー濃度を高くする、②高分子量なポリマーにする、③温度を下げることにより、濁度点を観察しやすくすることができる。このうち、最も容易に実施可能な①ポリマー濃度を高くする方法について説明する。

PSt, Mn=1500のSP値を見積もるため、0.3wt%のMEK溶液を作製し、濁度滴定を行ったところ、高極性貧溶媒のメタノールでは濁度点が観察されたが、低極性貧溶媒のイソオクタンでは濁度点が観察できなかった。そこで、同ポリマーの高濃度のMEK溶液を作製し、イソオクタンを用いて滴定を行うと、3wt%MEK溶液では濁度点が観察されなかったが、5wt%MEK溶液では濁度点が観察された。この濁度滴定結果を相図 (**図3**) で考えてみると、0.3wt%MEK溶液をメタノールで滴定した濁度点のポリマー濃度 (0.12wt%) と5wt%MEK溶液をイソオクタンで滴定した濁度点のポリマー濃度 (1.02wt%) が大きく異なり、 χ_{cl} と χ_{ch} を近似できないため、(6)式が成立せずに、ポリマーSP値を算出できなくなる。

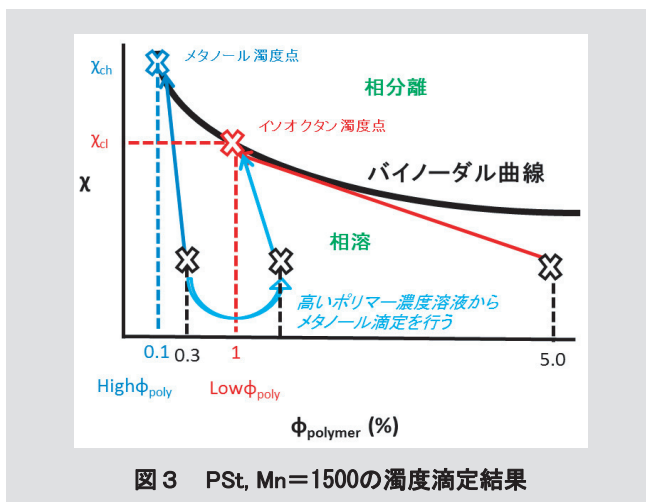


図3 PSt, Mn=1500の濁度滴定結果

このような場合、高極側のメタノールによる濁度滴定も、ポリマー濃度を変えて行い、その濁度点におけるポリマー濃度が、低極側の濁度点におけるポリマー濃度と同程度になるようにすることで、 χ_{cl} と χ_{ch} が近似できる。結果を表3に示した。

表3 PSt, Mn=1500に対する各貧溶媒の濁定結果

イソオクタンによる濁度測定結果				
MEK溶液濃度 (wt%)	5			
Low ϕ poly (vol%) ^{*1}	1.02			
メタノールによる濁度測定結果				
MEK溶液濃度 (wt%)	5	3	1	0.3
High ϕ poly (vol%) ^{*2}	2.67	1.56	0.45	0.12
(Low ϕ poly) - (High ϕ poly)	-1.64	-0.54	0.57	0.91
δ polymer (cal/cm ³) ^{0.5}	9.04	9.06	9.19	9.32

*1: イソオクタンによる濁度測定における濁度点のポリマー濃度
*2: メタノールによる濁度測定における濁度点のポリマー濃度

1~3wt%の濃度のMEK溶液を用いたメタノールの濁度測定を行うとその濁度点におけるポリマー濃度は、5wt%MEK溶液のイソオクタンの濁度測定のそれと一致し、真のポリマーSP値は9.06~9.19であることが分かった。

3.3 共重合体のSP値の見積もり

次に、共重合体のSP値の算出方法について説明する。共重合体のSP値は、以下の式に示すような平均法が用いられる¹⁵⁾。

$$Copolymer \delta^2 = \phi_1 \delta_1^2 + \phi_2 \delta_2^2 \quad (10)$$

ϕ : 体積分率、1, 2 : 共重合体のユニットを示す。

(10)式が本当に適用できるかどうかを確かめるために、濁度測定法により測定したStとMMAの共重合体のSP値と、各成分の単独重合体のSP値から(10)式を用いて計算したSt/MMA共重合体のSP値を比較した。濁度測定法により測定したP(St/MMA=50/50wt)と各成分の単独重合体のSP値を表4に示した。

表4 濁度測定法により測定したP(St/MMA=50/50wt)と各成分の単独重合体のSP値

	Mn	SP値 (cal/cm ³) ^{0.5}
PSt	3,420	9.09
PMMA	6,000	10.30
P(St/MMA=50/50wt)	1,500	9.62

濁度測定法により測定したP(St/MMA)のSP値 (SP=9.62)は、各単独重合体のSP値から計算したSP値 (SP=9.66)とほぼ一致した。このことから、(10)式は適用可能と判断した。

3.4 濁度測定法により測定した各ポリマーのSP値への分子量と水素結合の影響

濁度測定法により測定した各ポリマーのSP値を表5に示した。なお、低極性貧溶媒はイソオクタンに固定し、高極性貧溶媒は水素結合力の異なるニトロメタン(弱水素結合力)とメタノール(強水素結合力)を用いて測定した。

表5 濁度測定法により測定した各ポリマーのSP値

ポリマー	Mn	高極性貧溶媒	
		ニトロメタン (弱水素結合)	メタノール (強水素結合)
PSt	580,000	9.16	9.14
	48,000	9.16	9.13
	9,400	9.05	9.03
	3,420	- ^{*3}	9.09
PBA ^{*1}	1,500	- ^{*3}	9.13
	430,000	8.88	9.22
PIBXMA ^{*2}	340,000	8.40	8.55

* 低極性貧溶媒はイソオクタンに固定
*1 ポリアクリル酸ブチル
*2 ポリメタクリル酸イソボルニル
*3 ニトロメタンに溶解したため測定不可

分子量が異なるPStのSP値は、分子量に依らず9.1付近を示し、文献値¹⁰⁾とほぼ一致した。このことから、測定した分子量範囲におけるSP値は、分子量にほとんど依存しないことが確認できた。したがって、低分子量体で濁度点を観察しにくい場合は、高分子量体を用いることもできる。また、水素結合力が異なるニトロメタンとメタノールを用いて測定したSP値を比較すると、炭化水素から成るPStは、どちらもほぼ同じ値を示したが、エステル基を有するPBA、PIBXMAは、メタノールを用いた方が高いSP値を示した。これは、PBAおよびPIBXMAのエステル基とメタノールの間に水素結合が形成され、実際に濁るべき点より多くのメタノールが滴定されてしまい、高いSP値として見積もられたためであると考えられる。そのため、対象ポリマーが水素結合性を有する場合は、水素結合力の弱いニトロメタンを用いた測定値の方が、真のSP値に近いと考えられる。

4 BPとTFの混和性

4.1 TFを10重量部添加した場合の混合物の混和性

低極性で水酸基を有するBP (BP-1, SP=9.02)と様々な組成のTFの混和性評価を行った。なお、BPとTFの比率は、BP/TF=100/10wtとし、TFは、数平均分子量が約1500のものを用いた。TFのSP値と混合物のヘイズ値の関係を図4に示した。なお、混合物のヘイズ値が10より小さい場合、目視でほぼ透明に観察された。

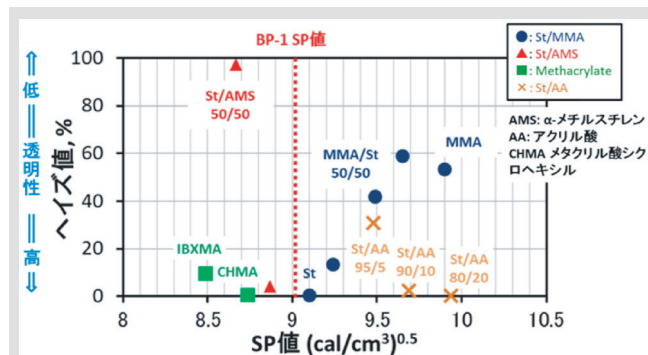


図4 BP-1と各種TFの混和性評価

混合物のヘイズ値は、AA共重合体を除くと、BP-1のSP値である9.02に近いSP値を有するTFを添加した場合に小さくなる、つまり、高い混和性を示すことが確認された。一方、P(St/AA=90/10 or 80/20wt)は、BP-1のSP値との差が大きいにもかかわらず、低いヘイズ値を示した。また、メタクリレート系低分子量ポリマーであるPIBXMAやPCHMAは、同じSP値の炭化水素系低分子量ポリマーであるP(St/AMS)と比べて、低いヘイズ値を示した。これは、P(St/AA)のようにTFがカルボン酸基を有する場合は、BP-1のエステル基もしくは水酸基と水素結合を、PIBXMAやPCHMAのようにTFがエステル基を有する場合は、BP-1の水酸基およびエステル基と水素結合および双極子-双極子相互作用を形成し、これら相互作用により混和性が高くなったと考えられる。このようにポリマーブレンドの混和性は、互いのポリマーのSP値、並びに、各ポリマー間に形成される相互作用を考慮する必要があることが分かった。

次に、極性が高く、水酸基を有するBP (BP-2) と様々な組成を有するTFとの混和性を評価した。なお、BP-2は、メタノールおよびニトロメタンに溶解したため、濁度滴定法によりSP値を測定することができなかった。TFのSP値と混合物のヘイズ値の関係を図5に示した。

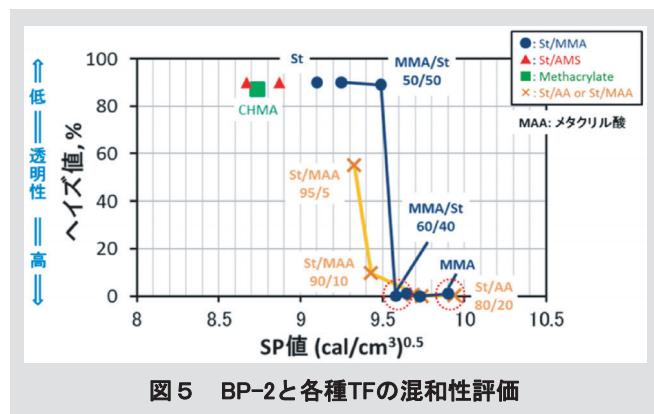


図5 BP-2と各種TFの混和性評価

SP値の高いTFが高い混和性を示し、SP値と混和性に相関があることを確認できた。また、官能基を有しないTFに比べて、P(St/MAA)やP(St/AA)のようにカルボン酸基を有するTFは、BP-2に対して低いヘイズ値を示し、BP-1と同様に、水素結合による影響も確認できた。しかし、PMMA (以下、TF-1) とP(MMA/St=60/40wt) (以下、TF-2) を添加した混合物は、どちらもヘイズ値がほぼ0を示したため、どちらのTFがBP-2に対して混和性が高いか、つまり仲が良いかわからなかった。

4.2 TFの添加量を変えた混和性評価

上述したBP-2に対するTF-1とTF-2のように、混合物のヘイズ値がどちらもほぼ0を示し、どちらのTFがBP-2と仲が良いかわからない場合、TFの添加量を変えて混和性評価を

行い、BPとTFの仲の良さを表す、 χ_{BP-TF} の相対値を推定することができる。TFとして添加したTF-1およびTF-2の添加量と混合物のヘイズ値を図6に示した。

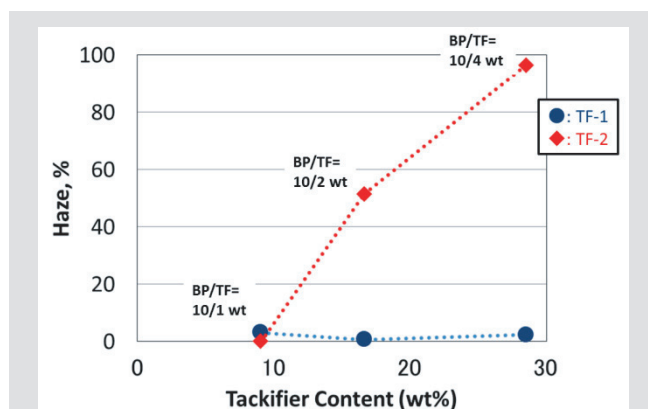


図6 BP-2に対するTF添加量と混合物のヘイズ値の関係

TF-1は添加量を20重量部、40重量部と増やしてもヘイズ値は変わらず、透明を維持したのに対して、TF-2は、10重量部では透明であったが、20重量部、40重量部と添加量を増やしていくと、ヘイズ値が増加し、濁ってきた。この結果から、以下のように χ_{BP-TF} の相対値を推定した。

BPとTFの相図は、UCST型であるので、TFの体積分率(添加量)と、BPとTFの χ_{BP-TF} は、図7に示すようにバイノーダル曲線を描くことができる。

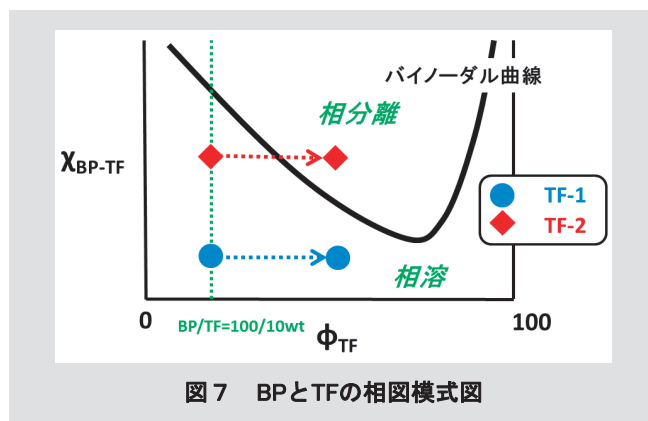


図7 BPとTFの相図模式図

添加量を増やしても透明を維持したTF-1は、TFの体積分率が高いところでもバイノーダル曲線より下であるため、その χ_{BP-TF} は小さくなる。一方、添加量を増やすことにより濁りが生じるTF-2は、TFの体積分率が高いところでバイノーダル曲線より上となるため、その χ_{BP-TF} は大きくなる。つまり、どちらのTFも添加量10部では透明(ヘイズ値~0)であったが、各々の χ_{BP-TF} は、異なることが分かった。

5 混和性の違いが粘着力に与える影響

混和性の違いが粘着力に与える影響について調べるため、BP-2にTF-1およびTF-2を10重量部添加した粘着剤の剥離強度を測定した。なお、前項で記したようにBP-2にTF-1とTF-2を10重量部添加した粘着剤は、光学用粘着剤で必須とされる透明性はクリアしているが、BP-2に対する仲の良さ、つまり χ_{BP-TF} が異なるものである。

BP-2およびBP-2にTF-1およびTF-2を10重量部添加した粘着剤の25°Cおよび60°CにおけるPETフィルムに対する180°剥離強度を測定した結果を表6に示した。

表6 TFを添加したBP-2のPETに対する180°剥離強度

TF	TF無し	TF-1	TF-2
25°C(N/25mm)	14.7	20.6	28.7
60°C(N/25mm)	1.2	2.2	5.3

* すべて被着体である易接着PETの界面破壊
* 剥離速度: 30mm/min

TF-1は、TF無添加に比べて、剥離強度を1.4~1.8倍ほど向上させた。一方、TF-2を添加した粘着剤の25°Cにおける剥離強度は、TF無添加と比べて2倍ほど向上し、60°Cでは、4倍以上向上した。

ここで、TF-1およびTF-2を添加した粘着剤における表面近傍のTF組成を見積もるため、XPS測定を行った。BP-2、各TF、および、BP-2/各TF(=100/10wt)のXPS測定におけるC1sスペクトルを図8に示した。なお、各スペクトルは、C1s全体の面積で規格化した。

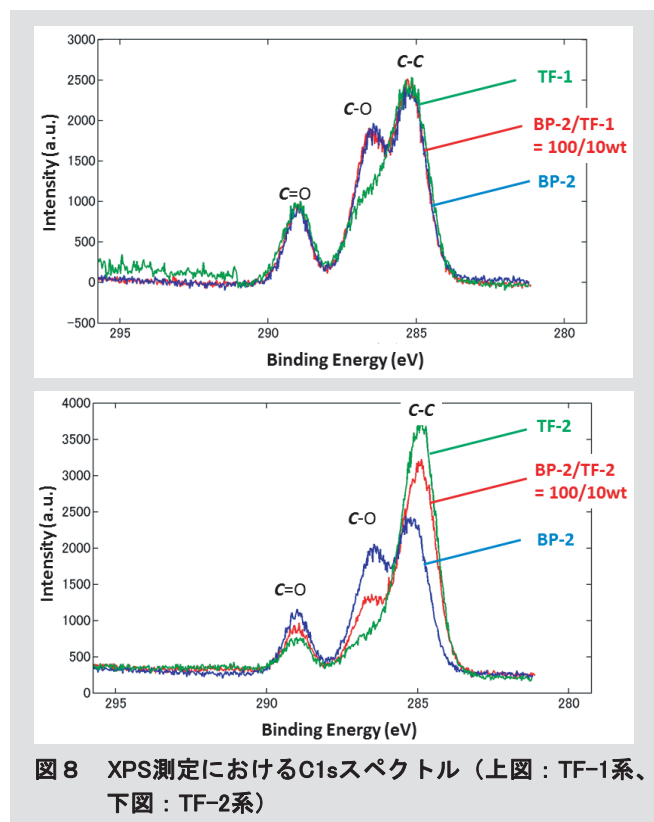


図8 XPS測定におけるC1sスペクトル(上図: TF-1系、下図: TF-2系)

BP-2/TF-1は、BP-2に近いC1sスペクトルを示し、TF-1は全体にほぼ均一に存在していることが示唆された。一方、TF-2を添加した粘着剤のC1sスペクトルは、すべての炭素結合に由来するピーク強度が、BP-2とTF-2の中間程度を示し、カルボニル炭素に由来するピーク面積の割合から表面近傍のTF-2の重量分率を見積もると60wt%となり、TF-2が表面に偏析していることが示唆された。TF-2は、BP-2に対して、低SP値であり、且つ、10重量部でぎりぎり混和する性質であるため、粘着塗膜を作製する過程で、低極性の空気界面、すなわち粘着剤表面にTF-2が偏析したと考えられる。このようなTF-2の表面偏析により、表面におけるガラス転移温度が高温側にシフトし、25°Cから60°Cの範囲において剥離強度が向上したと推定している。

6 結論

濁度滴定法により各種ポリマーのSP値を測定した。濁度滴定法については、その原理をポリマーと溶媒の相図を用いて説明し、濁度点が観察しにくい場合の測定方法、共重合体のSP値の算出方法について述べた。また、濁度滴定法により測定したSP値は、ポリマーの分子量に依存しないことが確認できた。更に、ポリマーと溶媒間の水素結合が測定したSP値に大きく影響するため、対象ポリマーが水素結合性を有する場合は、水素結合力の弱い溶媒を用いる必要があることが分かった。

次に、濁度滴定法によりBPとTFのSP値を測定し、各成分のSP値とそれら混合物の混和性の関係について調べた。混合物の混和性は、各成分のSP値だけでなく、水素結合やその他の相互作用にも大きく影響されることが分かった。更に、BPに対して添加量10重量部で同等の透明性を示す二つのTFについて、TFの添加量を変えて混和性を評価することで、それぞれの χ_{BP-TF} の相対値を見積もることができた。

また、混和性が粘着物性に与える影響について調べるため、BPに対して χ_{BP-TF} が異なる2種のTFを添加した粘着剤のPETに対する剥離強度を測定した。BPに対する χ_{BP-TF} が大きい、すなわち、混和性が低いTFを添加した粘着剤の方が高い剥離強度を示した。BPに対して混和性が低いTFを添加した粘着剤は、XPS測定により、TFが表面に偏析していることが確認された。このようにTFが表面偏析することにより、表面におけるガラス転移温度が高温側にシフトしたため、今回の測定温度域における剥離強度が向上したと考えられる。

以上のように、BPに対してTFを添加した粘着剤の評価において、各成分のSP値の測定、並びに、BPとTFの混和性評価が有用であると考えられた。

引用文献

- 1) 佐竹正之編, “一粘着剤の設計と粘着製品の信頼性を重視した一粘着技術の3A”, リアライズ理工センター (2006) p.324.
- 2) 岡崎巧, 工業材料, **49**, 89 (2001).
- 3) 木村次雄, 東亜合成研究年報, **6**, 32 (2003).
- 4) H. Kim, H. Mizumachi, *J. Appl. Polym. Sci.* **57**, 175 (1995).
- 5) Y. Nakamura, M. Adachi, K. Ito, Y. Kato, S. Fujii, M. Sasaki, Y. Urahama, S. Sakurai, *J. Appl. Polym. Sci.* **120**, 2251 (2011).
- 6) G. Gee, *Trans. Inst. Rubber Ind.*, **18**, 266 (1943).
- 7) R.F. Fedors, *Polym. Eng. Sci.*, **14** (2), p147, p472 (1974).
- 8) M.B. Huglin, D. J. Pass, *J. Appl. Polym. Sci.*, **12**, 473 (1968).
- 9) L.A. Errede, *Macromolecules* **19**, 1522 (1986).
- 10) K. W. Suh, J. M. Corbett, *J. Appl. Polym. Sci.*, **12**, 2359 (1968).
- 11) D. W. van Krevelen, “Properties of Polymers, 3rd edition” Elsevier (1990).
- 12) R. F. Fedors, *Polym. Eng. Sci.*, **14**, 147 (1974).
- 13) R. F. Fedors, *Polym. Eng. Sci.*, **14**, 472 (1974).
- 14) A. Matsumoto, K. Mizuta, T. Otsu, *J. Polym. Sci. PartA: Polym. Chem.*, **31**, 2531 (1993).
- 15) 小川俊夫編, “溶解性パラメーター適応事例集～メカニズムと溶解性の評価・計算例等を踏まえて～”, 情報機構 (2007) p.56.