

溶剤系アクリル粘着剤中におけるロジン系 タッキファイヤーの経時的挙動

中央研究所 開発室
原田 英梨子

1. はじめに

アクリル粘着剤はアクリルベースポリマーを構成するアクリルモノマーの種類、混合比および重合度を変化させることにより物性制御を行うことが多いが、ベースポリマーに配合される架橋剤やタッキファイヤーなどの添加剤の種類、添加量によっても物性バランスを用途に合わせて調整する手法が取られている。タッキファイヤーは通常分子量が数百から数千の無定型オリゴマーで、常温で液状または固形の熱可塑性樹脂であり、粘着物性を改質するために添加される。

当社ではロジン系タッキファイヤー (T f) を含有したエマルジョン型アクリル粘着剤についての挙動観察を行ってきた。粘着テープを被着体に貼り付けた際に経時的に粘着力が上昇する現象に着目し、その原因の一つが粘着剤表面層へのタッキファイヤーのマイグレーションによるものであることを発見した¹⁾。また、表面自由エネルギーの高い被着体に向かって粘着剤中のタッキファイヤーが移動することで、粘着剤と被着体との界面エネルギーの差を最小化することを明らかにするなど、粘着剤と被着体との関係を明らかにした²⁾。

そこで本研究では、被着体の影響を受けない条件で粘着剤に含まれるタッキファイヤーの挙動を調べた。つまり被着体に貼り付ける前の状態での粘着剤中のタッキファイヤーの経時的な濃度変化を観察することで、粘着剤単層シート中と、予めタッキファイヤー濃度に勾配を付け複層にした粘着シート中でのタッキファイヤーの経時的なマイグレーションの挙動の違いについて観察を行った。なお、経時的挙動の観察は、エマルジョン型タッキファイヤーの場合は乳化剤の影響が懸念されることから、溶剤型アクリル粘着剤を用いることで系を単純化して行った。

2. 実験

2.1 測定試料の作製

ベースアクリル樹脂は、組成が2-エチルヘキシルアクリレート / アクリル酸 / 2-ヒドロキシエチルアクリレート (組成比: 96.5/3.0/0.5wt%、 $T_g = -64^\circ\text{C}$)、分子量 (M_w) 39 万のサンプルを合成した。タッキファイヤーは当社のロジンペンタエリスリトールエステル「ハリエスターDS-90 ($T_g = 40^\circ\text{C}$)」を使用し、タッキファイヤー濃度が0, 10, 20, 30wt%となるように配合した。他の添加剤の影響をなくするため架橋剤は配合しなかった。

粘着剤単層シートは、調製した粘着剤を剥離力に差がある剥離紙にアプリケーションを用

いて乾燥後の厚みが $25 \mu\text{m}$ になるよう塗工して作製した。濃度に勾配を付けた粘着剤複層シートは、タッキファイヤー濃度の異なる粘着剤層を積層して作製した。まず PET フィルム（ $25 \mu\text{m}$ ルミラー、東レ株式会社）にタッキファイヤー濃度30%の粘着剤を乾燥後 $5 \mu\text{m}$ の厚さになるよう塗工し、次にタッキファイヤー濃度として20, 10, 5, 0%に配合した粘着剤を各々 $5 \mu\text{m}$ 厚で剥離紙に塗工し乾燥させた。徐々に濃度勾配が付くように積層させ、5層の複層粘着シートを作製した。図1に示すように、PETフィルムからの濃度勾配を逆にしたシートと、バルク濃度（平均濃度）は同じ13%で濃度勾配を急にした3層の粘着シートを同様に作製した。

さらに、イソシアネート系架橋剤を粘着剤固形分 100 重量部に対して固形換算で 1.2 重量部を配合しベースアクリル樹脂を架橋させた系や、ベース樹脂を高分子量化（Mw 60 万）した系を用い、同様に複層粘着シートを作製した。

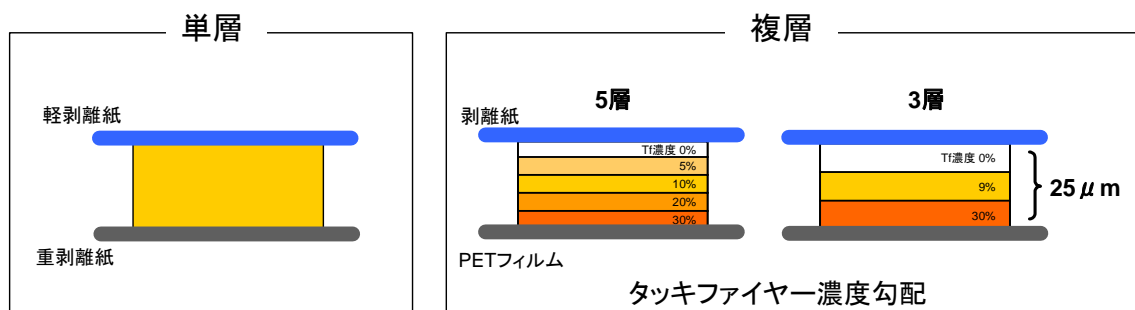


図 1. 測定粘着シートモデル

2.2 赤外分光分析（FT-IR）によるタッキファイヤーの観察

粘着剤中のタッキファイヤーのバルク観察は赤外分光分析装置（透過 FT-IR、EXCALIBUR 3000MX, DIGILAB, LLC）を用いた。ポリエチレン製 IR カードに乾燥後の厚みが $25 \mu\text{m}$ になるよう粘着剤をキャストし、溶剤を乾燥させ測定試料とした。表面観察は顕微赤外分光分析装置（ATR FT-IR、EXCALIBUR 3000MX/UMA 500, DIGILAB, LLC）を用い、粘着シートの剥離紙を剥がし粘着剤表面層を観察した（図2）。タッキファイヤー、ベースポリマーそれぞれに起因するスペクトル（それぞれ 1241cm^{-1} , 1260cm^{-1} ）における吸光度から吸光度比（ $1241\text{cm}^{-1}/1260 \text{cm}^{-1}$ ）を求め、 $23 \text{ }^\circ\text{C}$ と $70 \text{ }^\circ\text{C}$ で恒温保存したサンプルの吸光度比の経時的变化を追跡した。

2.3 粘着性能への影響

複層粘着シートの粘着力測定を行いその経時的变化を追跡することで、粘着性能の面からタッキファイヤー挙動を観察できると考えた。架橋剤を配合した系で作製した粘着シートを $23 \text{ }^\circ\text{C}$ で保存し、粘着力の経時的变化を追跡した。被着体はステンレス板を用い、 $300\text{mm}/\text{min}$ の速度で 180° 剥離試験を行った。

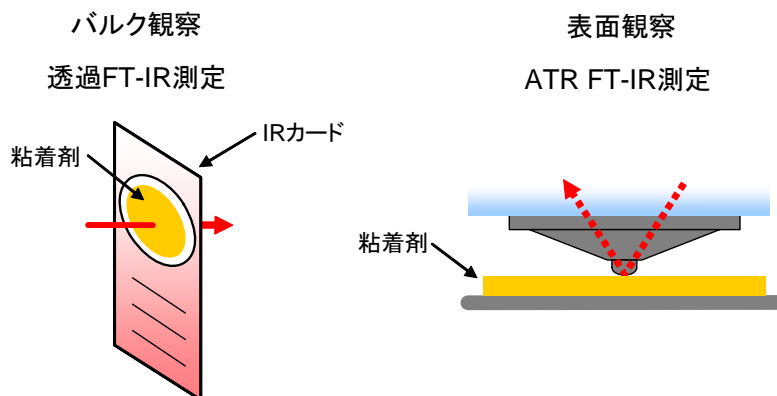


図 2. 赤外分光分析 (F T - I R) モデル

3. 結果と考察

3.1 単層粘着シート中のバルクおよび表面におけるタッキファイヤー濃度の経時的変化

図3にタッキファイヤー濃度とIR分析により得られたスペクトルの吸光度比 ($1241\text{cm}^{-1}/1260\text{cm}^{-1}$) との関係を示す。両者には高い相関が得られ、吸光度比を追跡すればタッキファイヤー濃度の経時的変化を確認できることが示された。またこの相関式を使用すれば、粘着シート中のバルク、及び表面層のタッキファイヤー濃度が判定できると考えた。今回のATR FT-IR測定ではアクリル粘着剤の分析を行った文献を参考にしており、 1241cm^{-1} 、 1260cm^{-1} でのおよそその分析深さを約 $1\ \mu\text{m}$ として粘着剤表面層を観察している³⁾⁴⁾。

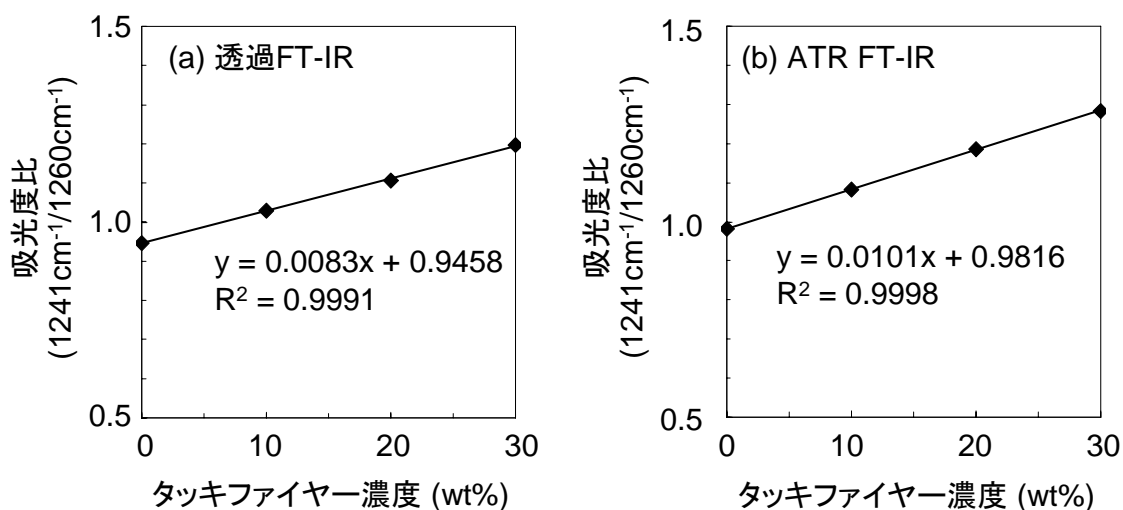


図 3. タッキファイヤー濃度と吸光度比との関係

透過FT-IRおよびATR FT-IR測定の結果を図4に示すが、吸光度比はいずれのタッキファイヤー濃度、保管温度および表裏面に関係なく、ほとんど変化は見られなかった。このことから粘着剤バルク及び表面層でのタッキファイヤー濃度に変化が確認できなかったことから、粘着剤単層中のタッキファイヤー成分は均一に分布しており、移動しないことが示唆された。

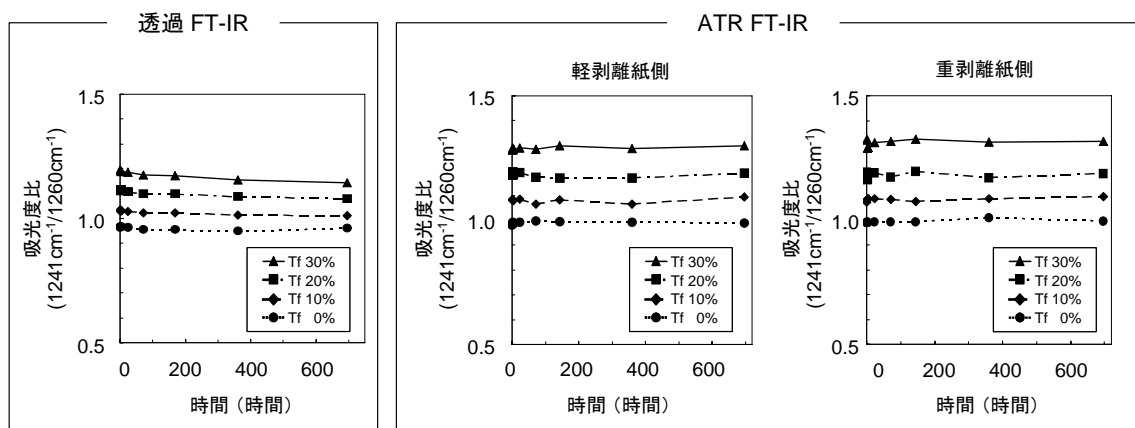


図 4. 単層シート中の吸光度比の経時的変化 (23 °C保管)

3. 2 複層粘着シート表面におけるタッキファイヤー濃度の経時的変化

図5に示すようにタッキファイヤー濃度30%側では吸光度比が経時的に減少する一方、0%側では上昇し、23 °C保存下で約5時間、70 °C保存下では1時間以内に30%側と0%側の吸光度比はほぼ平衡値を示した。3.1より単層中ではタッキファイヤーの移動は起こらないが、複層シート中では各粘着層を超えてタッキファイヤーが高濃度側から低濃度側に移動し、濃度差を安定化していることが示唆された。アクリルポリマーは粘弾性体で流動性があるために、タッキファイヤーの移動が可能になっていると考えられる。

架橋剤配合系や高分子量ベースポリマーを使用した系でも吸光度比は時間の経過と共にほぼ平衡値であることが図6に示されるが、平衡値に達するまでの時間は長くなったことから、タッキファイヤーの移動速度はポリマーの分子量に影響を受けることが示唆された。

タッキファイヤー濃度が安定化された後の粘着剤表面層のタッキファイヤー濃度を図3(b)のATR FT-IR測定の相関式を用いて計算したところ約11%であり、バルクの平均濃度13%よりも低い値が得られた。粘着シートは表面自由エネルギーの異なるPETフィルムとシリコン系剥離紙に挟まれた状態である。そこで、表面張力が既知であるジプロピレングリコール水溶液を用いて接触角を測定し、Zisman Plot⁵⁾により臨界表面張力を算出したところ、PETフィルムとシリコン系剥離紙の表面自由エネルギーは各々31mN/m、17mN/m程度であった。両者の表面自由エネルギーに差があるためタッキファイヤーはPETフィルム側に若干偏在しており、つまり濃度が安定化した後も、タッキファイヤー濃度は均一化されているのではなく、図7に示すように若干の濃度勾配が生じたグラデーション状態であると推測される。

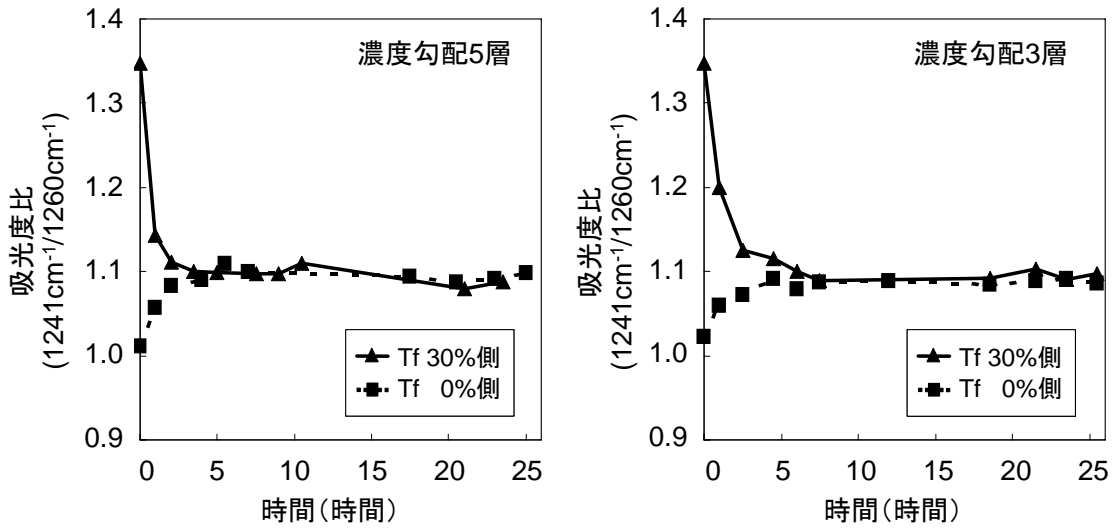


図 5. 複層シート表面層の吸光度比の経時的変化 (ATR FT-IR, 23 °C保管)

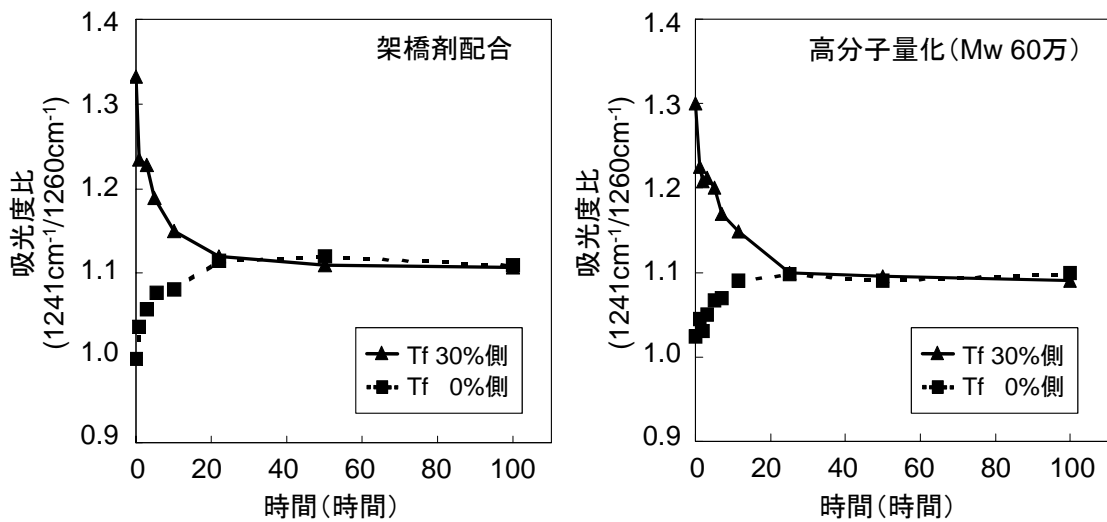


図 6. ポリマー構造を変更した際の複層シート表面層の吸光度比の経時的変化 (ATR FT-IR, 23 °C保管)

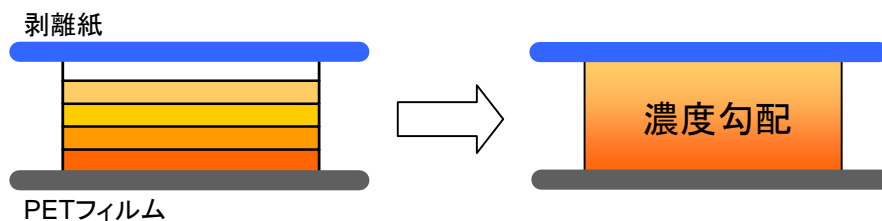


図 7. 複層シートにおけるタッキファイヤー濃度安定化後の予想モデル

3.3 粘着性能への影響

複層シートを用い、両サイドの経時的な粘着力を測定した結果を表1に示す。複層シート作製直後はタッキファイヤー濃度0%側よりも30%側の方が粘着力の高い値が得られたが、0%側は経時的に粘着力が上昇し、30%側は粘着力が経時的に減少することが明らかとなった。2日後には両者ともほぼ同等の粘着力が得られ、IR分析の結果同様タッキファイヤー濃度が経時的に一定の濃度に収束することが確認できた。

表 1. 粘着力測定結果

	経過時間	Tf 0%側	Tf 30%側
粘着力 (N/25mm)	0分後	4.3	10.6 CF*
	20分後	4.6	10.0 CF
	2時間後	5.0	8.1 若干CF
	2日後	7.0	6.8

*CF：凝集破壊

4. おわりに

ロジン系タッキファイヤーを含有した溶剤系アクリル粘着剤に関して、被着体に貼り付ける前のタッキファイヤーの経時的挙動を透過FT-IRとATR-FT-IRを用いた分光光度分析により観察した。粘着剤単層中のタッキファイヤー成分は均一に分布し移動しないが、タッキファイヤー濃度勾配を付けた複層シートでは、各粘着層を超えてタッキファイヤーが高濃度側から低濃度側に移動し、層全体の濃度を安定化する方向に働き、それにより両サイドの粘着力が同じ値になることが明らかになった。

<引用文献>

- 1) 谷中一朗, 木賀大悟, 堀成人, 竹村彰夫, 小野拓邦, 日本接着学会誌, Vol.42, No.4 (2006)
- 2) 谷中一朗, 木賀大悟, 堀成人, 竹村彰夫, 小野拓邦, 日本接着学会誌, Vol.42, No.8 (2006)
- 3) 田隅三生, FT-IRの基礎と応用, P70, 東京化学同人(1987)
- 4) 河辺雅義, 東技報, 33, 20 (1995)
- 5) Zisman, W. A., Polymer Science and Technology, Vol. 9A, 55-91(1975)