

2014A1547

BL19B2

超小角 X 線散乱によるエマルション粘着剤の構造解析 ;
エマルション粒子のトルエンによる膨潤挙動の解明
**Structural Studies on Emulsion Adhesives Using Ultra-Small Angle X-ray
Scattering Technique; Smelling Behaviors of Emulsion Particles
by Toluene Solutions**

宮崎 司, 瀧口 康二, 下北 啓輔, 戸崎 裕
Tsukasa Miyazaki, Koji Takiguchi, Keisuke Shimokita, Yutaka Tosaki

日東電工株式会社
Nitto Denko Corporation

アクリル系エマルション粘着剤の増粘メカニズムを明らかとするため、超小角 X 線散乱法によるエマルション粒子の構造解析を試みている。以前の課題実験(課題番号 2012B1512)で行ったエマルション粒子の形状因子の評価により、使用しているエマルション粒子の粒径は 130 nm で粒子径の分布も小さいことが分かっている。このエマルション粒子のトルエンによる膨潤挙動を詳細に調べ、トルエン添加により粒径が 130 nm から 190 nm にまで大きくなることが分かった。散乱強度の変化はトルエンによる膨潤によりエマルション粒子内の電子密度が小さくなると仮定した計算で再現できた。

キーワード： エマルション、超小角 X 線散乱、トルエン膨潤

背景と研究目的：

アクリル系粘着剤は安価でかつ、透明性、耐熱性、耐候性が高いなど優れた特性をもつため、液晶パネルや携帯電話、自動車などに広く使用されている。アクリル系粘着剤の代表的な重合方法としては溶液重合がある。しかしながら製造工程で大量の有機溶剤を使用しなければならず、環境への負荷が大きいという課題を抱えている。そのため重合プロセスとして溶剤を全く使わない UV 重合やエマルション重合が注目されている。ただエマルション重合では界面活性剤を使用するため耐水性や耐湿性に劣る。また粘着力そのものも高くしにくいなど根本的な課題がある。そこでエマルション粒子およびその凝集構造の解析が重要となる。なぜならたとえば一次粒子径がどのくらいで分布がどの程度あるのか、凝集した時にどのようなパッキング構造をとるのかといった知見が剥離力を制御する時に重要になるからである。そこで我々は超小角 X 線散乱法 (USAXS) によりエマルション粒子の構造について詳細に調べている。

過去の課題(課題番号 2012B1512)における検討でブチルアクリレートをベースポリマーとしたエマルション粘着剤の希薄水溶液(1 wt%)の USAXS 実験を実施し、粒子の形状因子を評価し、130 nm 程度の粒子径で粒子径分布も比較的小さいことが分かった。さらに実用的にエマルション水溶液の調整のために種々行われている操作がエマルション粒子の構造にどのような影響を与えているのかについても調べている。課題番号 2013A1793 の課題では、トルエン添加により溶液の調整をした場合に粒子にどのような影響があるのかを調べた。トルエンを添加することにより、増粘効果があることが分かっているが、なぜ増粘するのか分かっていないからである。その結果、十分な量のトルエンを水溶液に添加することでエマルション粒子径が 130 nm から 190 nm 程度にまで増加することが分かり、エマルション粒子がトルエンで膨潤していることが分かった。今回の実験ではトルエン添加量を変えていった時の粒子径の増加の割合などのさらに詳細なトルエンによるエマルション粒子の膨潤挙動について調べた。

実験：

実験は SPring-8 BL19B2 を使い、コーラゲンで校正したカメラ長は約 42 m で、使用した X 線のエネルギーは 18 keV であった。検出器は PILATUS-2M を用いた。入射 X 線の試料位置でのサイズは水平方向が 0.4 mm で垂直方向が 0.25 mm であった。ポリブチルアクリレートを主成分とし

たエマルジョン粘着剤原液を水により希釈した試料を用意した。用意した水溶液濃度は、前回の実験の結果を受けてポリマー濃度で 1 wt% である。入射 X 線のエネルギーから試料の線吸収係数を計算し、6 mm のセル長をもつステンレス製のセルを作製した。X 線の透過窓には 20 μm 厚の石英ガラスを用いた。トルエンによるエマルジョン粒子の膨潤挙動の解析のため、さらに 1 wt% 水溶液に適量のトルエンを滴下し攪拌した後、測定に供した。

それぞれの水溶液の散乱データから透過率を考慮して、水の散乱をバックグラウンドとして差し引いた。得られた 2 次元の散乱パターンを 1 次元化して 1 次元散乱プロファイルを得た。

結果および考察：

図 1 には 1 wt% のエマルジョン 10 g に対して図中に示した量だけトルエンを添加した試料の散乱プロファイルをまとめて示した。粒子径の算出は、球の散乱関数を仮定し散乱プロファイルを計算して実験的に求めた散乱プロファイルにフィッティングさ

せることにより行った^[1]。添加前の粒子径はこれまで報告しているように約 130 nm 程度であった。添加量が 0.095 g 以上ではトルエン添加量に応じて散乱プロファイルが小角側にシフトしていくとともに、散乱強度が大きくなっていくのが分かる。トルエン添加によりエマルジョンの粒子径が大きくなり、水との電子密度差が大きくなると思われる。図 2 にはトルエン添加量に対するエマルジョン粒子径の変化を示す。トルエン添加の初期に急激に粒子径が増加するが、0.25 g 程度を越えると緩やかな増加に変わることが分か

った。約 1.2 g のトルエン添加では、前回は行った実験として、過剰にトルエンを添加した試料でみられたように約 190 nm にまで膨潤した。これ以上の添加では粒子径に大きな変化は起こらず、水溶液からトルエンが分離し始めるので、飽和トルエン量に達したと思われる。

一方、0.009 g から 0.049 g までのトルエン添加では、添加前に比べて散乱強度が低下している。結果として 0.025 g のトルエン添加では散乱強度が初期に比べて 1/10 になっている。バルクの密度を元に水、トルエン、ポリブチルアクリレートの電子密度を計算した結果、エマルジョン粒子がトルエンによって膨潤し電子密度を下げ、まわりの水の電子密度とほぼ等しくなったことにより散乱強度がほぼなくなると考えられる。さらに膨潤

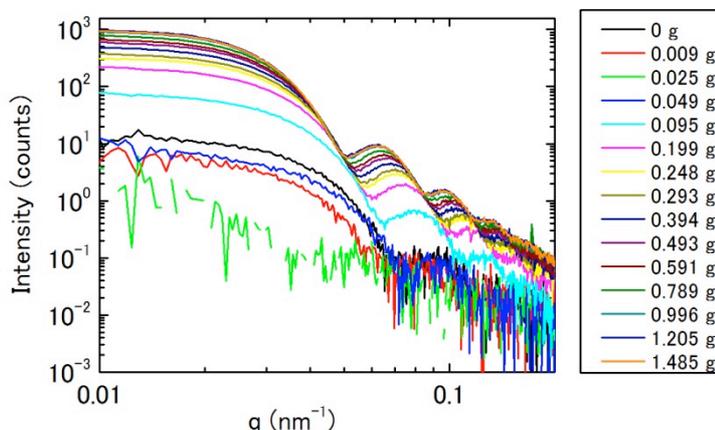


図 1. 1 wt% のポリブチルアクリレートエマルジョン水溶液 10 g に対してトルエンを添加していったときの散乱強度の発展

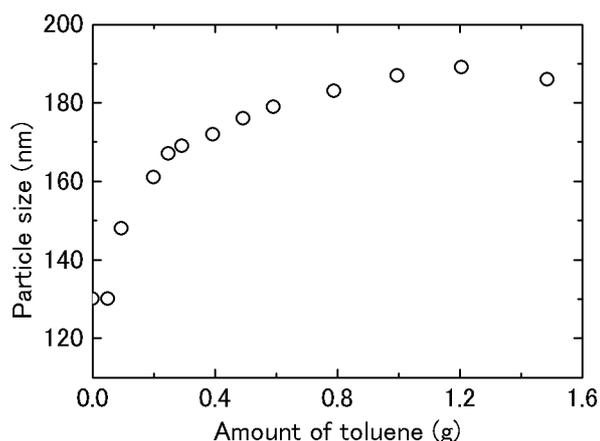


図 2. 1 wt% のポリブチルアクリレートエマルジョン水溶液 10 g に対してトルエンを添加していったときのエマルジョン粒子径の変化

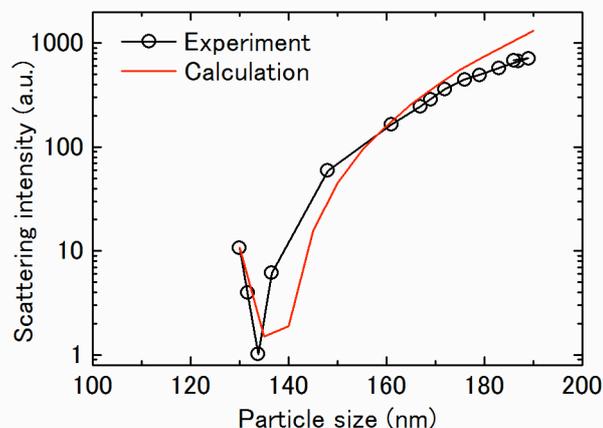


図 3. 1 wt% のポリブチルアクリレートエマルジョン水溶液 10 g に対してトルエンを添加していったときの散乱強度変化

が進むと水よりも電子密度が低下するので逆に水との電子密度差が大きくなって散乱強度が再び増加すると考えられる。粒子径が大きくなった分はトルエンが入ったと仮定し、ポリブチルアクリレートの体積分率と電子密度をそれぞれ V_B 、 e_B 、トルエンの体積分率と電子密度を V_T 、 e_T とした時、次式によって膨潤後のエマルションの電子密度 e_E を求められると仮定した。

$$e_E = V_B \cdot e_B + V_T \cdot e_T$$

これを用いて散乱強度 $S \cdot V(e_E - e_w)^2$ の変化を求めた。ここで S は適当なスケール因子で、 V はエマルションの体積、 e_w は水の電子密度である。これを使うと散乱強度の変化をほぼ説明できた (図 3)。

今後の課題：

今後実際の粘着剤として使われているような凝集系でのトルエン膨潤挙動などをさらに詳細に調べていき、たとえばトルエン添加による膨潤によって粒子間相互作用が大きくなるなど、増粘メカニズムに関わる因子を明らかにしたい。

今回、コア・シェル型エマルションの検討も行った。シェル部のみ選択的に膨潤させるシクロヘキサンによる膨潤実験を試みたが、解析できるデータを得ることができなかった。再度実験系を見直し、コア部シェル部の厚みなどの定量的な構造情報が得られるように検討する。

参考文献：

[1] Small-Angle X-ray Scattering, Glatter, O., Kratky, O., Ed, Academic Press, New York, 1982.

©JASRI

(Received: January 22, 2015; Early edition: February 25, 2016;
Accepted: June 24, 2016; Published: July 25, 2016)