

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フォームファクタの精密化とトルエン膨潤効果
**Structural Studies on Emulsion Adhesives by Ultra-Small-Angle X-ray
Scattering Techniques: Estimation of Form Factor of an Emulsion Particle
and Preliminary Result about Swelling Behavior of the Emulsion Particle
with Toluene**

宮崎 司^a, 下北 啓輔^a, 小坂 尚史^a, 井上 倫太郎^b, 金谷 利治^b
Tsukasa Miyazaki^a, Keisuke Shimokita^a, Naofumi Kosaka^a, Rintaro Inoue^b, Toshiji Kanaya^b

^a日東電工株式会社, ^b京都大学化学研究所
^aNitto Denko Corporation, ^bInstitute for Chemical Research, Kyoto University

アクリル系エマルション粘着剤の機能発現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。エマルション粒子の形状因子を定量的に評価するため、露光時間を上げて希釈水溶液の測定をおこなった。統計は上がったが結果に差はなかった。結果として、粒子の直径が 130 nm で粒子径の分布(σ)が 16 nm 程度と以前の結果と同じであった。またエマルション粒子のトルエンによる膨潤性の評価のための予備実験をおこない、十分な量のトルエンによる膨潤で粒子の直径が 130 nm から、190 nm に大きくなることがわかった。

キーワード： エマルション、超小角 X 線散乱、形状因子

背景と研究目的：

アクリル系粘着剤は広く利用される粘着剤で、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る粘着剤である。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トルエンなどの有機溶剤を使用しなければならず、近年叫ばれている環境への配慮の点で大きな課題を抱えている。弊社において粘着剤事業は大きな柱であるが、今後の環境負荷低減への取り組みの中で溶剤削減は避けて通れない重要な課題である。

そのため粘着剤の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。エマルション重合では水を使用するため、環境負荷が少ないという利点がある。一方で重合過程において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。粘着特性を高くしにくい理由としては、エマルション粒子間の架橋などの相互作用を制御することが難しいなどが挙げられる。そこで著者らは粘着剤中でのエマルション粒子間の相互作用を明らかにするべく、超小角 X 線散乱(USAXS)による構造解析を計画した。前回の実験で代表的なポリブチルアクリレートエマルションの希薄水溶液の USAXS から、粒子の形状因子を求めた。今回はまず露光時間を上げ統計を上げた測定を実施した。また今後各種の処理をして、粒子形状や粒子間の相互作用を変えた場合の構造変化を調べていきたい。そこでまず、トルエン添加による増粘効果のメカニズムを定量的に把握することを目的に、トルエンによるエマルション粒子の膨潤性を評価するための予備検討として、十分な量のトルエンを水溶液中に攪拌し、粒子を膨潤させた場合の粒子径変化を調べた。

実験：

実験は SPring-8 BL19B2 を使い、コーラゲンをを用いて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。検出器はピラタスを用いた。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シ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 線の透過窓は 20 μ m の石英ガラ

スを用いた。さらに水溶液にトルエンを添加しエマルジョン粒子に与える影響を調べるための予備検討のために 1 wt%水溶液中に十分な量のトルエンを滴下し攪拌した後、分離したトルエンを除去し、試料とした。

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。動径方向の散乱プロファイルを仰角方向に積分して一次元プロファイルを得た。

結果および考察：

図 1 は 1 wt%の水溶液の 1 次元散乱プロファイルを露光時間 15 min(前回の実験結果)と 2 h(今回の実験結果)で測定した結果を比較したものである。横軸は散乱ベクトル($q = 4\pi \sin \theta / \lambda$; 2θ は散乱角、 λ は X 線の波長)である。図には粒子の直径 130 nm で径の分布がない($\sigma=0$)場合と $\sigma=12\%$ の分布があると仮定して計算した孤立球からの散乱プロファイルも示している。 $\sigma=12\%$ 程度分布があると計算した結果が実測とよく一致したことにより、1 wt%水溶液中のエマルジョン粒子は直径が約 130 nm 程度で比較的粒子径の分布が小さいことがわかった。しかし露光時間を長くし 2 h としても結果に違いはなく、露光時間としては 15 min で十分であることがわかった。

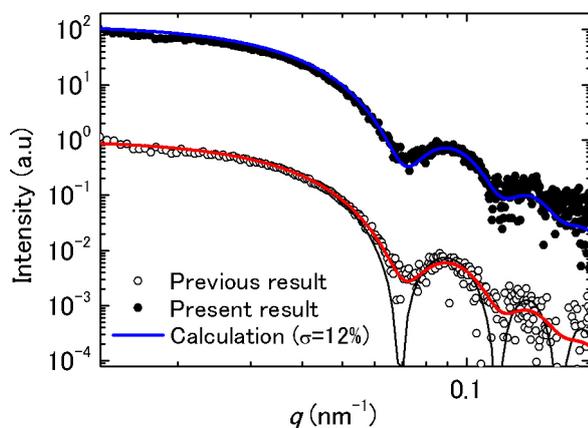


図 1. 1 wt%のポリブチルアクリレートエマルジョン水溶液の超小角 X 線散乱プロファイル(○; 露光時間 15 min、●; 露光時間 2 h、データは縦方向にシフトしている)。青線と赤線は $\sigma=12\%$ の粒子径分布を仮定した計算値。黒線は分布がないと仮定した場合

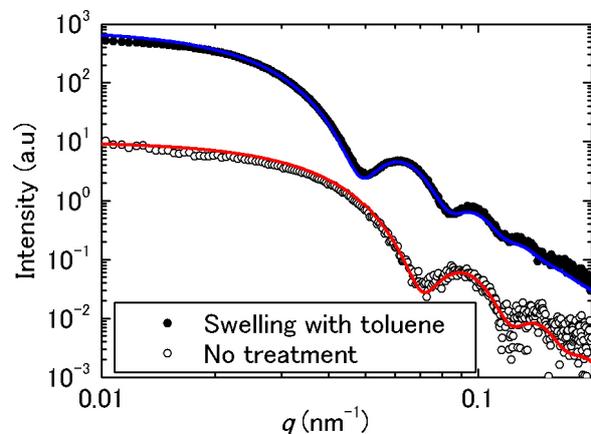


図 2. 1 wt%のポリブチルアクリレートエマルジョン水溶液に十分な量のトルエンを分散させる前後の超小角 X 線散乱プロファイル。実線はそれぞれ $\sigma=12\%$ と 13% の粒子径分布を仮定した計算値

次に図 2 に十分な量のトルエンにより膨潤させた試料の USAXS 測定結果を示す。図には膨潤前の測定結果もあわせて示している。明らかに膨潤前に比べ粒子径が大きくなっている。解析の結果、十分な量のトルエンにより、粒子の直径は膨潤前の 130 nm から 190 nm に約 46%も大きくなることがわかった。粒子径の分散の程度は膨潤前と同じく、 $\sigma=13\%$ 程度であった。また散乱強度が膨潤前に比べて 2 桁程度大きくなっている。これは粒子の膨潤による密度低下により、媒体の水の電子密度との電子密度差が大きくなったためと考えられる。今後は粒子径だけでなく、散乱強度変化についても精密に評価・解析することで、より詳細な膨潤挙動を明らかにすることができる。

今後の課題：

今回の検討により精度の高いエマルジョン粒子の形状因子を抽出するためには、15 min の露光時間で十分であることがわかった。ただし 1 wt%程度の比較的高い濃度の水溶液の場合であり、さらに濃度が小さくなる場合は露光時間を長くする必要はある。トルエンによる膨潤性の評価については、トルエンによる粒子径の増大を評価することができた。今後は添加するトルエン量を定量的に把握することで、トルエンによる膨潤挙動を詳細に明らかにしていく。またエマルジョン粒子の構造と粒子間の相互作用が粘着特性と相関すると予想されるので、濃厚系について形状因子だけでなく構造因子を抽出し、粒子間の相互作用に関する知見を得ていく。