2012B1512 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フォームファクターの評価

Structural Studies on Emulsion Adhesives by Using Ultra-Small-Angle X-ray Scattering Techniques; Estimation of Form Factor of an Emulsion Particle

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
[a]Nitto Denko Corporation, [b]Institute 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た。エマルション粒子の形状因子を評価するため希釈水溶液の測定をおこない、1 wt%以下の水溶液で形状因子のみの評価が可能であることがわかった。結果として、粒子の直径が 130 nm で粒子径の分布(σ)が 16 nm 程度であることがわかった。

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。今回はまず希釈水溶液を用い、構造因子の影響を廃してエマルション粒子の形状因子の抽出を試みた。

実験：

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ポリマー濃度で 0.01 wt%から 20 wt%である。実験は SPring-8 BL19B2 を用い、コラーゲンを用いて校正したカメラ長は約 42 m であった。使用した X 線のエネルギーは 18 keV で、検出器は PILATUS 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。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 μm の石英ガラスを用いた。X 線の露光時間は 5 min であった。

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である。横軸は散乱ベクトル($q = 4\pi \sin\theta/\lambda$；$2\theta$ 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(σ=0)場合と

σ=16 nm 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。σ=16 nm 程度の分布があるとして計算した結果が実測とよく一致したことにより、1 wt%水溶液中のエマルシ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。動的光散乱による予備検討では、1 wt%の濃度の水溶液では多重散乱の効果が大きすぎて精度の高い測定はできなかった。図 2 には 0.5 wt%の水溶液を用いて測定した動的光散乱の結果と、今回の USAXS による 1 wt%水溶液の結果を比較した。USAXS ではわずかに径が小さく評価されているが、動的光散乱による結果は、0.5 wt%でも若干の多重散乱の効果が含まれていると考えられ、USAXS による結果の方が信頼性の高い結果と考えられる。ただ、USAXS の場合、0.1 wt%以下の濃度では散乱強度が小さすぎて評価が困難であった。

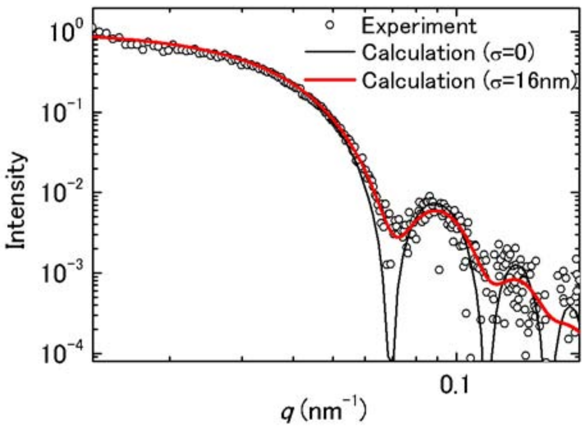

図 1. 1 wt%のポリブチルアクリレートエマルション水溶液の超小角 X 線散乱プロファイル

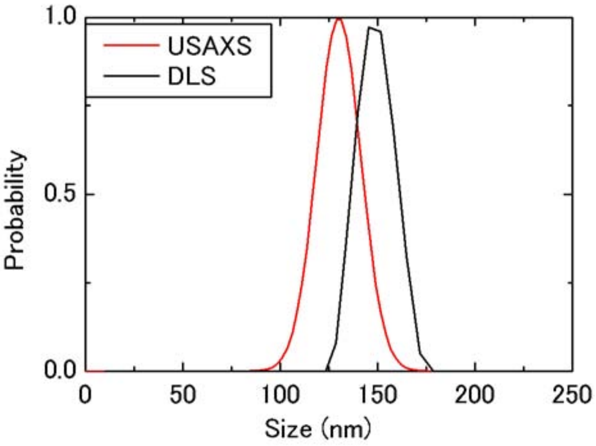

図 2. 1 wt%のポリブチルアクリレートエマルション水溶液の超小角 X 線散乱(USAXS)より得られた粒径分布と、0.5 wt%水溶液の動的光散乱(DLS)により得られた粒径分布の比較

図 3 は 1 wt%と 0.5 wt%の水溶液の結果を比較したものである。両者はほぼ重なることから、1 wt%と比較的高濃度の水溶液中であってもエマルション粒子の構造因子だけを反映したデータになっている、すなわちほとんどのエマルション粒子は孤立球状態であることがわかる。しかしながら 2 wt%を越えると構造因子の寄与が無視できなくなることもわかった。また 0.5 wt%であっても、図には示していないが小角側（q=0）に向かって散乱強度が増加していく傾向があった。これは一部の粒子が凝集体を形成しており、凝集体の表面構造を反映したものであると考えている。今後さらに解析を進め、凝集体の表面構造と粒子の形状因子を分けて評価できるようにしていく予定である。

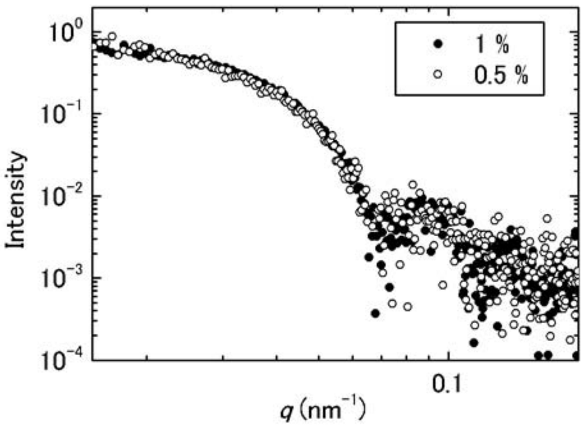

図 3. 0.5 wt%と 1 wt%のポリブチルアクリレートエマルション水溶液の超小角 X 線散乱プロファイルの比較

今後の課題：

精度の高いエマルション粒子の形状因子を抽出するためには、水溶液を濾過するなどをおこない、凝集体を取り除くなどの検討が必要かもしれない。今後、粘着剤中のエマルション粒子の精密構造解析をおこない、構造と粘着特性の比較検討につなげていくためには、濃厚系について同様の実験をおこない、構造因子を抽出していくことで粒子間の相互作用に関する知見を得ることが必要である。また実際のプロセスでの構造形成過程、すなわち原液の塗工・乾燥過程での構造変化をその場観察するなどの実験をおこなっていく予定である。