

粘着剤の基礎知識と評価法

～ 第七章 東亜合成での開発例 ～

佐々木 裕¹

元 東亜合成株式会社
ソフトマターデザインラボ合同会社

2024/6/24

¹hsasaki@softmatters.net

- ① 高温連続ラジカル重合によるオリゴマー
 - 東亜合成でのアクリル系材料
 - 各種重合法と生成ポリマーの分子量
 - 高温連続ラジカル重合について
- ② OCA 改質用新規タッキファイヤーの開発
 - 開発ターゲットの設定
 - タッキファイヤーの選択
 - 有効なタッキファイヤーの探索
- ③ シミュレーションによる機構の推定
 - モデル構築のための考え方
 - SUSHI によるシミュレーション
 - 実験結果との整合性の検討

- ① 高温連続ラジカル重合によるオリゴマー
 - 東亜合成でのアクリル系材料
 - 各種重合法と生成ポリマーの分子量
 - 高温連続ラジカル重合について
- ② OCA 改質用新規タッキファイヤーの開発
 - 開発ターゲットの設定
 - タッキファイヤーの選択
 - 有効なタッキファイヤーの探索
- ③ シミュレーションによる機構の推定
 - モデル構築のための考え方
 - SUSHI によるシミュレーション
 - 実験結果との整合性の検討

東亜合成でのオリゴマー

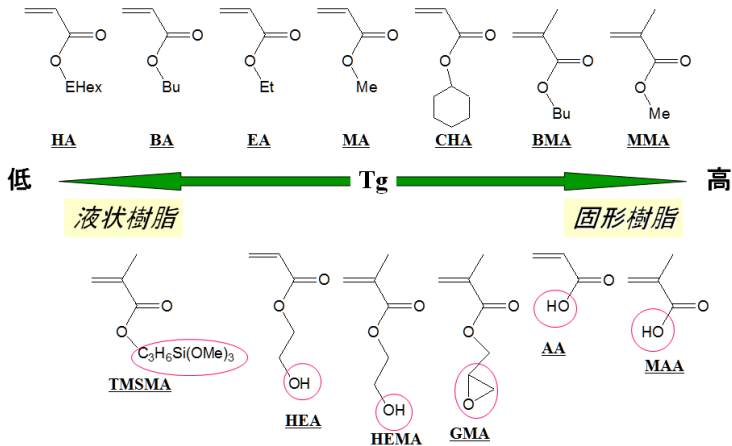
弊社では以前よりアクリル系ポリマーを利用した材料の開発を行ってきており、アクリル系オリゴマーの低価格製造法も確立してきている。

アクリル系オリゴマーの低価格製造法

- 高温での連鎖移動を積極的に利用した塊状連続重合
- アクリル系モノマーを加熱された反応器へ連続的に供給
- オリゴマーを合成するプロセス
- 官能基を有するモノマーを共重合し反応性を付与可能

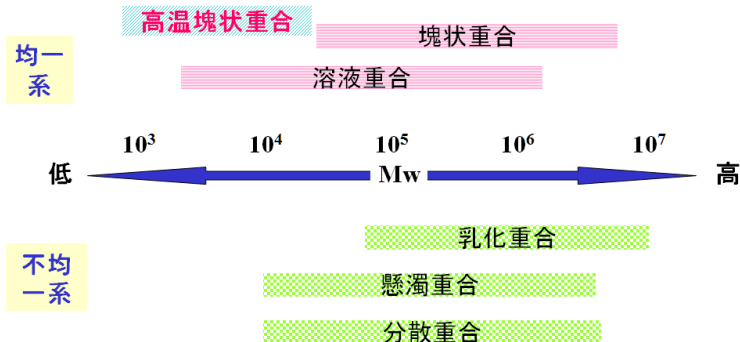
アクリル系モノマー

■ 各種(メ)アクリレートモノマー



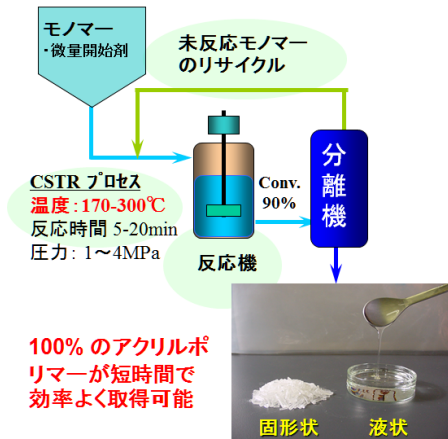
各種重合法と生成ポリマーの分子量

■ (メ)アクリレートポリマーの重合方法

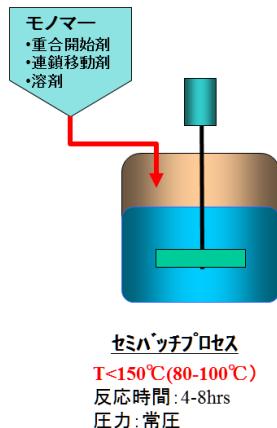


高温連続ラジカル重合プロセス

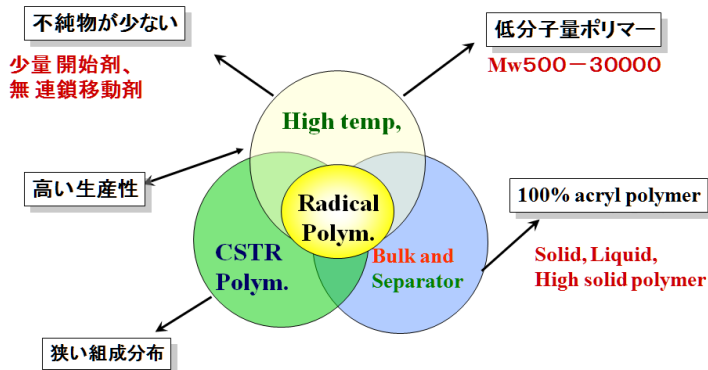
◎ 高温連続ラジカル重合プロセス



◎ 一般の溶液重合プロセス



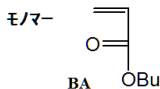
高温連続ラジカル重合の特徴



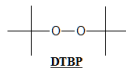
高温ラジカル重合でのオリゴマー製造

高温ラジカル重合の分子量制御

原料 ex.

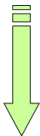


開始剤



重合温度
170℃

300℃



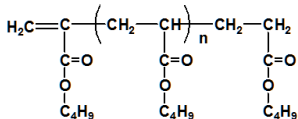
開始剤断片

β切断

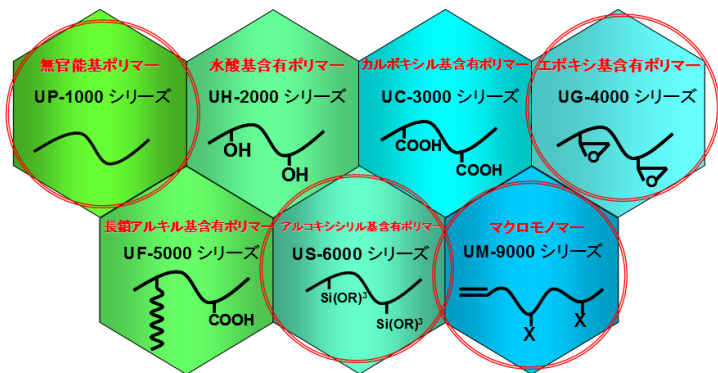
分子量

低

ポリマー ex.



オリゴマー製品



「高温連続ラジカル重合によるオリゴマー」の まとめ

- 東亜合成でのアクリル系材料
 - アクリル系オリゴマーの低価格製造法も確立
 - 多様なモノマーを使用して各種の設計が可能
- 各種重合法と生成ポリマーの分子量
 - 重合法の選択により幅広い分子量のポリマー
 - 高温塊状重合を用いれば特徴あるオリゴマー
- 高温連続ラジカル重合
 - 無溶剤で液状オリゴマーが製造可能
 - 各種の特性を持った製品

- ① 高温連続ラジカル重合によるオリゴマー
 - 東亜合成でのアクリル系材料
 - 各種重合法と生成ポリマーの分子量
 - 高温連続ラジカル重合について
- ② OCA 改質用新規タッキファイヤーの開発
 - 開発ターゲットの設定
 - タッキファイヤーの選択
 - 有効なタッキファイヤーの探索
- ③ シミュレーションによる機構の推定
 - モデル構築のための考え方
 - SUSHI によるシミュレーション
 - 実験結果との整合性の検討

OCA への要求性能



スマートフォン等のタッチ
パネル搭載機器



透明な粘着剤(OCA,
Optical Clear Adhesive)
が使用されている。

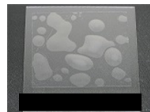
現在のカバーパネル材質
→ 主にガラス



軽量化、耐衝撃性向上のため、
プラスチック (PC等) 化の検討

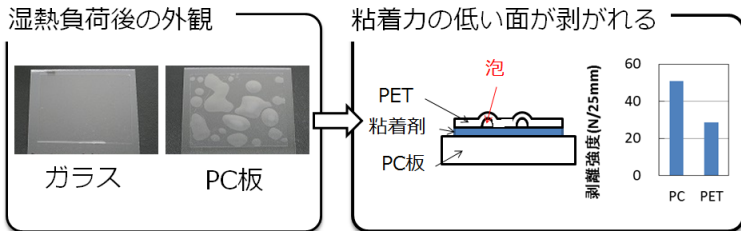
課題

加熱・湿熱負荷に
よって発泡が起こる



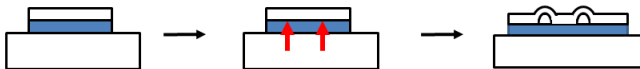
発泡を抑制する
TFの検討

発泡現象とその機構の推定



推定：発泡機構

加熱によって、プラスチック板(PC板)からガスが発生し、そのガスによって、粘着力の低い部分が剥がれた



発泡抑制の考え方

TFの添加によって、**粘着力を向上させる**ことができれば、**発泡を抑制**できるのでは？

具体的にどういうTFが粘着力を向上させて、耐発泡性を向上させるのかはわからない・・・

⇒ **BPとの混和性、Tgと耐発泡性の関係を調べる**

・ **BPとの混和性**
・ **Tg**

⇔ 粘着力 ⇔ **耐発泡性**

混和性と溶解度パラメータの関係

混和性、 T_g と
耐発泡性の関係



混和性が異なる
TFを用意する必要がある。

混和性を決める要素

- ・体積分率 ϕ
- ・重合度N
- ・相互作用パラメータ

χ_{BP-TF}



BPとTFの相性の良さ
(χ が小さいほど相性が良い)

$$\chi_{BP-TF} = \frac{V(\delta_{BP} - \delta_{TF})^2}{RT}$$

δ : 溶解度
パラメータ(SP)

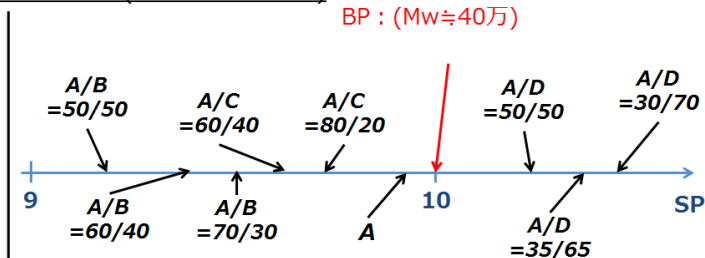
V : モル体積
R : 気体定数
T : 温度

BPとTFの溶解度パラメータの
近さで、 χ が決まる。
(近いほど小さくなる。)

タッキファイヤーの SP 値

以下に示したように、SP 値（およびガラス転移温度 T_g ）の異なるタッキファイヤーを各種合成した。

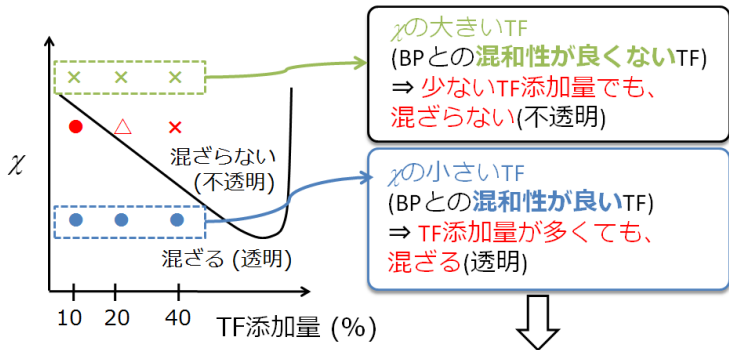
TFのSP値 (全てMn≒1500)



*SP値：濁度滴定法によって実験的に算出

混和性の評価方法

BP(高分子量)とTF(低分子量)の相図



透明性を維持するTF添加量を調べる
ことで、混和性が評価できる。

相図による混和性の確認

混和性を決める要素

- ・体積分率 ϕ
- ・重合度N
- ・相互作用パラメータ χ

χ とSP値の関係

$$\chi = \frac{V(\delta_{BP} - \delta_{olig})^2}{RT}$$

δ : SP値

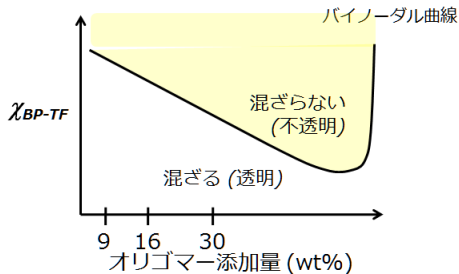
V : モル体積

R : 気体定数

T : 温度

⇒ SP値の異なるオリゴマーを合成

BPとオリゴマーの相図



相図による混和性の確認

混和性を決める要素

- ・体積分率 ϕ
- ・重合度N
- ・相互作用パラメータ χ

χ とSP値の関係

$$\chi = \frac{V(\delta_{BP} - \delta_{olig})^2}{RT}$$

δ : SP値

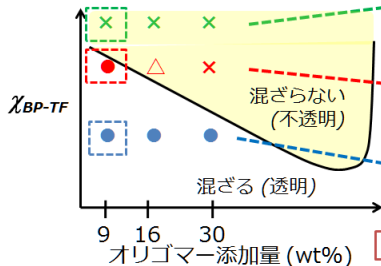
V : モル体積

R : 気体定数

T : 温度

⇒ SP値の異なるオリゴマーを合成

BPとオリゴマーの相図



混和しない (9%でも濁る)
→ 相対的 χ : 大

9%でぎりぎり混和
→ 相対的 χ : 中

良く混和する (30%でも透明)
→ 相対的 χ : 小

混和性: ● 透明 △ 半透明 × 濁り

タッキファイヤーの混和性、T_g と耐発泡性

組成 (w/w)	SP [*]	混和性	T _g	耐発泡性	
				60℃	85℃
				95%	85%
Blank (TFなし)	≒10	-	-	×	×
A/B=50/50	9.2	混和しない	78	-	×
A/B=60/40	9.4	ぎりぎり混和	77	○	○
A/C=60/40	9.6		46	○	×
A/B=70/30	9.5	よく混和	87	-	×
A/C=80/20	9.7		45	×	×
A=100	9.9		64	×	×
A/D=50/50	>10		82	-	×
A/D=35/65	>10	ぎりぎり混和	87	-	×
A/D=30/70	>10	混和しない	86	-	×

粘着力の測定条件

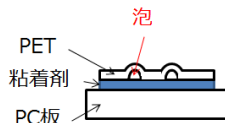
耐発泡性が向上した粘着剤

耐発泡試験時の粘着力が高くなったため、
発泡しなくなったのでは？

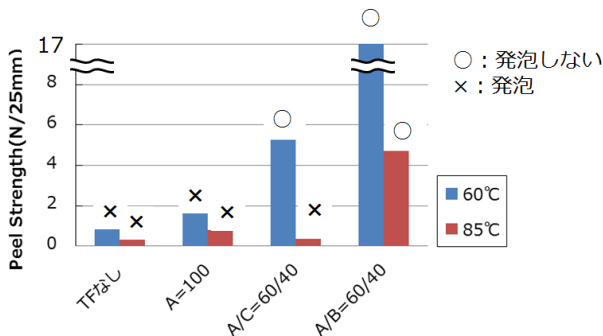
⇒ 耐発泡試験に近い条件で粘着力を測定

測定条件

- ・ 被着体：PET
- ・ * 発泡はPET側で生じているため
- ・ 温度：60、85℃
- ・ * 耐発泡試験温度(60℃/95%、85℃/85%)



耐発泡性と高温での粘着力の関係



耐発泡試験温度での剥離強度が耐発泡性と関連した。



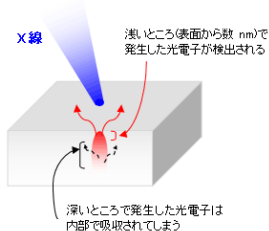
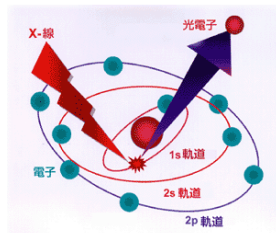
高い粘着力によって発泡を抑制

*180°剥離試験、剥離速度：30mm/min、基材：100μm易接着PET

XPS 測定条件

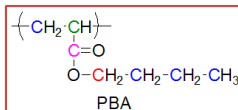
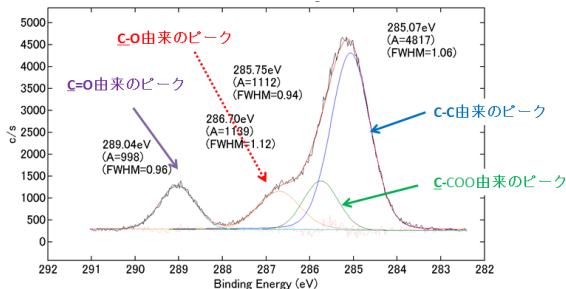
X 線源条件

- Al-K α (1486.6eV)
- スポット径 = ϕ 100 μ m
- X 線入射角 = 0°
- 光電子検出角 = 45°
⇒ 約 5nm まで観察



ブチルアクリレートの場合

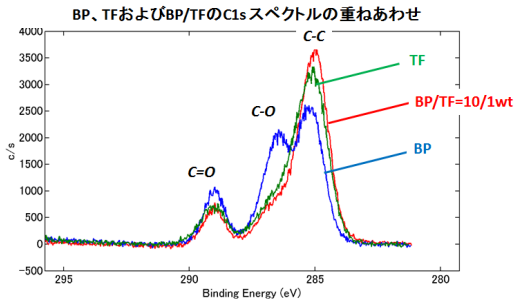
PBAのC1sスペクトル



XPSによるタックファイヤーの表面偏析

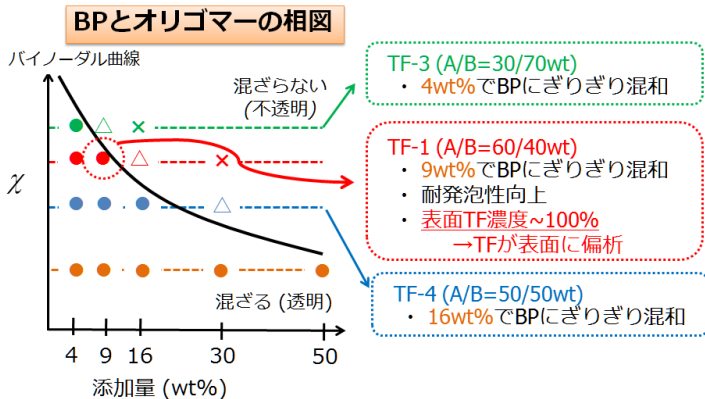
タックファイヤーの表面濃度

約 9% の添加にもかかわらず、表面はほとんどタックファイヤーで覆われていた。



※各スペクトルは、C1sスペクトル全体の面積で規格化した

相図による確認

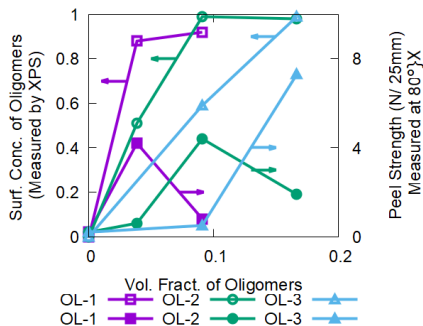
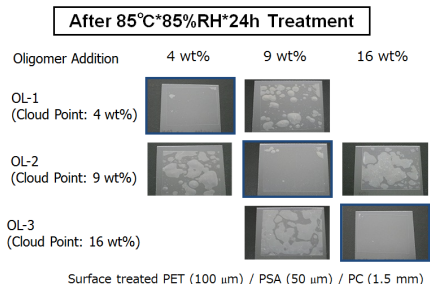


Next Action

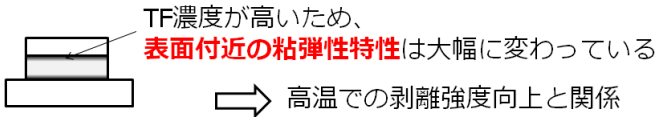
BPに対する χ が異なるオリゴマーにおける混和性、表面濃度、粘着特性の関係は？

各種タッキファイヤーの発泡抑制効果

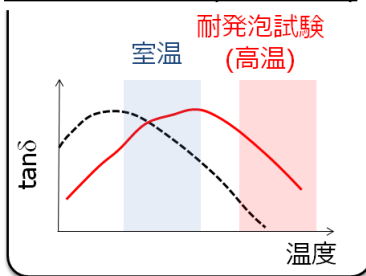
発泡抑制効果が最大、ピール強度も極大となる添加量で、表面偏析量がほぼ 100% になっていた。



タックファイヤーの偏析と粘着特性



表面の粘弾性特性(イメージ図)



偏析している場合

高T_gのTF濃度の増加によって、**tan δ** が高温側へシフト



高温でも
エネルギーが散逸する

⇒ 粘着力向上

「OCA改質用新規タックファイヤーの開発」の まとめ

- 開発ターゲットの設定
 - 既存 OCA での発泡を抑制したい
 - 界面での粘着力を向上できる材料
- タックファイヤーの選択
 - T_g および混和性の異なるタックファイヤー
 - 高 T_g で表面偏析が生じるものが有効
- 有効なタックファイヤーの探索
 - 周辺の材料を探索し傾向を確認
 - 界面での粘弾性特性を改良していると推定

- ① 高温連続ラジカル重合によるオリゴマー
 - 東亜合成でのアクリル系材料
 - 各種重合法と生成ポリマーの分子量
 - 高温連続ラジカル重合について
- ② OCA 改質用新規タッキファイヤーの開発
 - 開発ターゲットの設定
 - タッキファイヤーの選択
 - 有効なタッキファイヤーの探索
- ③ シミュレーションによる機構の推定
 - モデル構築のための考え方
 - SUSHI によるシミュレーション
 - 実験結果との整合性の検討

自由エネルギーによる系の記述

物質の安定な状態 \Leftrightarrow 「自由エネルギーが最小となる状態」

$$F = E - TS$$

= 内部エネルギー項 - エントロピー項

系の平衡構造を記述可能

- 実際の実験系
 - 条件変更で二項がそれぞれ変化 \Leftrightarrow 寄与の分割が困難
 - 都合の良い効果だけで説明しがち。
- シミュレーション（理論的アプローチ）
 - これらの効果を分割して議論可能。
 - 筋の通ったモデル構築を行える。

ここでのエントロピーとは

統計力学的エントロピー S

ボルツマンの関係式により以下のように書くことができる。

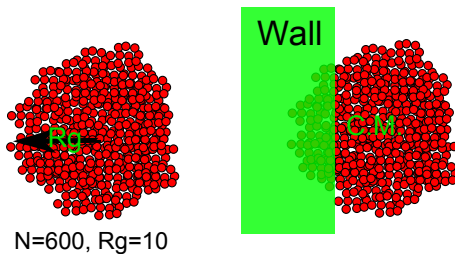
$$S = k_B \ln W$$

ここで、 W は系の取りうる「微視的状态の数」である。

- FH 格子モデル
 - 並進エントロピー
鎖長と無関係に**重心の配置状態の数のみ**を数え上げる
- 界面の効果を評価するためには
 - 形態エントロピー \Leftarrow 高分子の大きさや形を評価
高分子鎖中の**各セグメントの配置状態**を数え上げる

枯渇現象（エントロピー効果）

- ポリマーが壁（**基材との界面** or **気体との界面**）に近接
 - 壁と重なる部分にセグメントを配置できない
 - 配置は**制限を受ける**
- このポリマー鎖の**形態エントロピーが減少**する



ポリマーとオリゴマーの混合物

- 壁近傍での形態エントロピー
 - 慣性半径の大きい高分子量ポリマー **だけ** が壁の影響
 - セグメント数の少ないオリゴマーの形態エントロピーは影響を受けない
- 壁近傍での振る舞い
 - **オリゴマーを自由に配置** でき並進エントロピーを獲得
 - **ポリマーが枯渇** ⇔ **オリゴマーが偏析**

オリゴマーの偏析

相互作用パラメタの影響を考慮することなく、
「エントロピー効果のみで記述」 できる。

モデル構築の考え方

SUSHI (SCF 計算を利用) によりシミュレーションを行い、エントロピー項と内部エネルギー項とを分割してモデルを構築


エントロピー効果の理解

セグメント間相互作用パラメタ (χ : 内部エネルギーに対応) を $\chi = 0$ として、セグメント数の異なるポリマーとオリゴマー混合物の壁近傍での振る舞いを検討。

相図を用いた実験との整合

実験と対応できるセグメント間相互作用パラメタを相図から見積もり、内部エネルギーの効果を検討。

「モデル構築の考え方」のまとめ

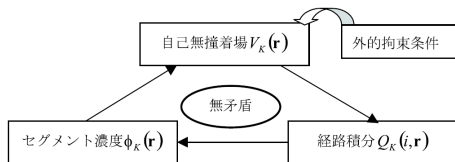
- 
- 自由エネルギーについて
 - 実験系では寄与の分割が困難
 - シミュレーションにより筋の通った説明
 - エントロピーについて
 - 並進エントロピーと形態エントロピー変化
 - 枯渇現象がこの表面偏析の原因と推定
 - モデル構築の考え方
 - SUSHI での SCF 計算で形態エントロピーも考慮して系全体の平衡構造をシミュレート

シミュレーション手法：

SUSHI での SCF (Self Consistent Field) 計算

無矛盾になるまでループ計算

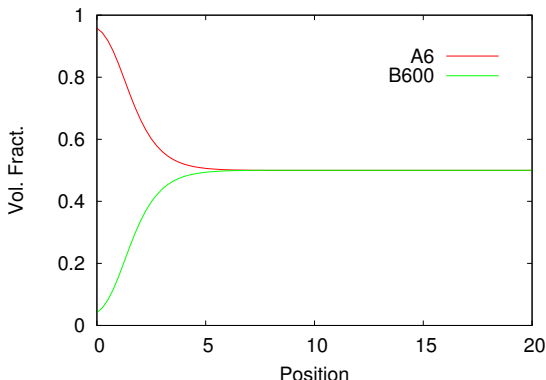
- 経路積分：ポテンシャル場の元でポリマー鎖の配置（形態を考慮）を決定
- セグメント濃度：ポリマー鎖の配置から算出
- 自己無撞着場：セグメント濃度で決まるポテンシャル場



- 形態エントロピーも考慮して、自由エネルギーを決定
- 系全体の平衡構造をシミュレート

オリゴマーとポリマーを等量混合 ($\chi = 0.0$)

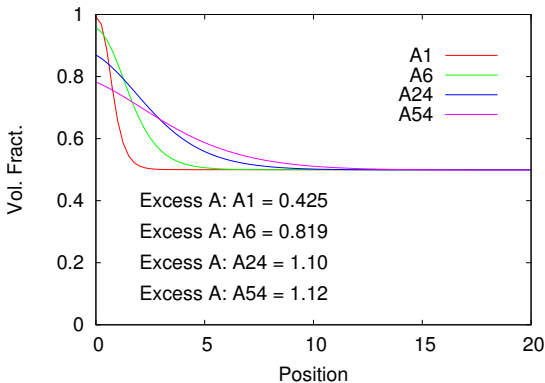
- 鎖長 6 のオリゴマーとポリマー（鎖長：600）を等量混合
- 鎖長の短いオリゴマー成分が、壁近傍に偏析



A6 と B600 を $\phi_A = \phi_B = 0.5$ とした場合の偏析

等量混合での鎖長の効果 ($\chi = 0.0$)

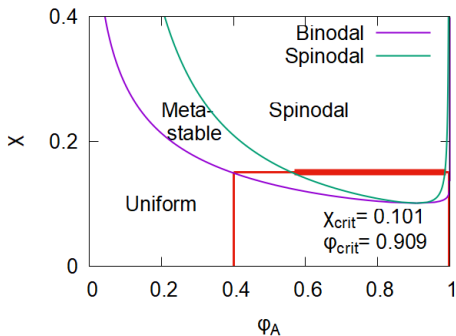
- オリゴマー鎖長が長くなると、偏析領域および量が増加
- ポリマーの慣性半径（10 程度）まで偏析



B600 を異なる鎖長のオリゴマーと等量混合した偏析

$N_A = 6$ と $N_B = 600$ 混合物の相図

- ポリマーとオリゴマーの混合物
 - バイノーダル線が非対称
- 相分離後
 - ほぼオリゴマーのみの相（相図の右側）
 - 少量のオリゴマーとポリマーが混合した相（相図の左側）



壁存在下のシミュレーション

- 実験系
 - 熱揺らぎの影響大 \Leftrightarrow バイノードル点で相分離
- 壁存在下のシミュレーション
 - 壁のない条件（たとえば、周期境界条件）
 - スピノードル領域で相分離が発生
 - 準安定領域では一様混合
 - バイノードル線の内側（Metastable 領域）
 - システム内のほぼすべてがオリゴマーで充足
 - 壁近傍で、局所的な相分離

シミュレーションの考え方

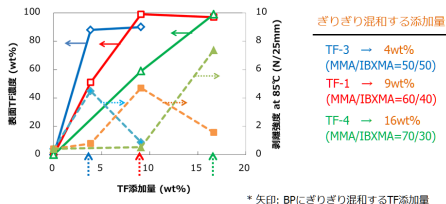
相図に基づいて実験と対比できる χ パラメタを設定し、
偏析をシミュレーション

相互作用パラメタ χ の実験との対比

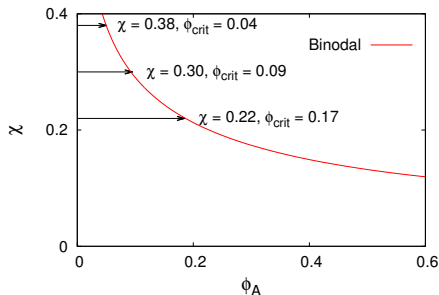
シミュレーションの考え方

相図に基づいて実験と対比できる χ パラメタを設定し、
偏析をシミュレーション

TF添加量 vs. 表面TF濃度、剥離強度 (85°C)



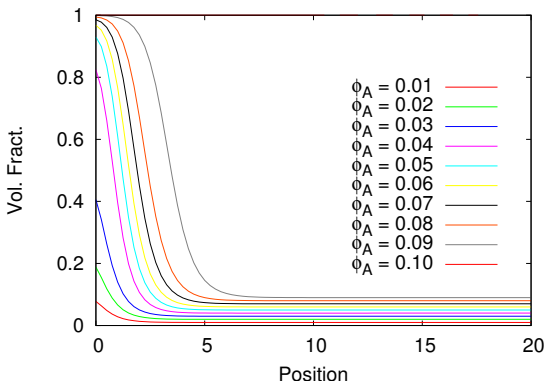
実験でのイメージ図



理論的相図と実験の対比

$\chi_{AB} = 0.3$: TF-1 (9% まで一様混合) を模擬

- オリゴマー量の増加 \Leftrightarrow 界面でのオリゴマー偏析量が増加
- 析出厚みも暫時増加
- Metastable 領域 ($\phi_A = 0.1$) で局所的な相分離

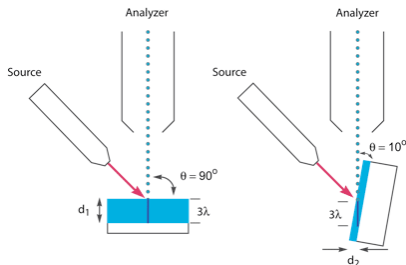
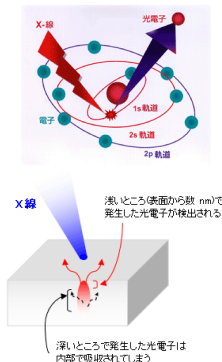


「SUSHI によるシミュレーション」のまとめ

- シミュレーション手法
 - SUSHI による SCF 計算
 - 系全体の平衡構造をシミュレート
 - 形態エントロピー効果だけで枯渇現象
- 相互作用パラメタ χ の実験との対比
 - 相図に基づいて実験と対比できる χ パラメタ
 - 表面偏析に対応するシミュレーション

XPS の角度依存性

平均自由工程 (λ) : 光電子密度が $\exp\left(-\frac{d}{\lambda}\right) = \frac{1}{e}$ になる距離
有機物中では $\lambda \simeq 3 \text{ nm}$



角度依存性 : $\exp\left(-\frac{d}{\lambda \sin \theta}\right)$

XPS(X-ray Photo-electron Spectroscopy) 測定

- XPS 測定

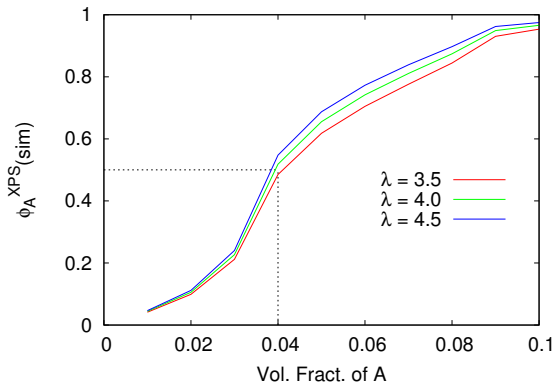
- XPS : X 線照射により放出される電子（光電子）を検出
- 試料内部からの電子は、試料表面からの距離 $l_f d$ と平均自由行程 ($\lambda \sin \theta$) との比にしたがって指数関数的に減衰。

$$\begin{cases} \phi_A^{XPS(sim)} = \frac{\sum_d \phi_A(d) \cdot \exp(-l_f d / \lambda \sin \theta)}{\sum_d \exp(-l_f d / \lambda \sin \theta)} \\ \phi_B^{XPS(sim)} = \frac{\sum_d \phi_B(d) \cdot \exp(-l_f d / \lambda \sin \theta)}{\sum_d \exp(-l_f d / \lambda \sin \theta)} \end{cases}$$

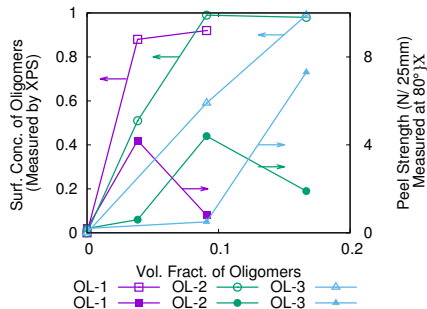
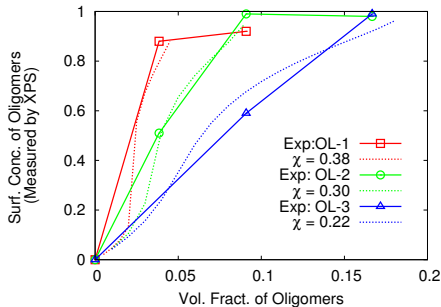
l_f をフィッティングパラメタとして、実験での ϕ_A^{XPS} とシミュレーションの偏析プロファイル $\phi(d)$ を対応させ、シミュレーション長さ d と実験長さの関係を明らかに。

XPS 測定：フィッティングの評価

- $\chi_{AB} = 0.3$ で各オリゴマー量での $\phi_A^{XPS(sim)}$
 - 実験での測定値： $\phi_A = 0.04 \leftrightarrow \phi_A^{XPS} = 0.5$ (黒点線)
 - $l_f \simeq 4.0$ 程度が妥当



XPS 測定 : $l_f = 4.0$ での実験との比較



$l_f = 4.0$ でのシミュレーション

相図に基づいた χ パラメタ ($\chi = 0.22, 0.30, 0.38$) から
シミュレートした ϕ_A^{XPS} が実験結果と非常に良い一致

D-SIMS との整合性

D-SIMS(Secondary Ion Mass Spectrometry) の測定結果との整合性を確認した。

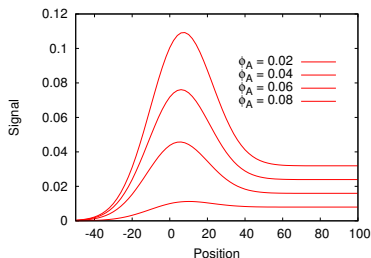
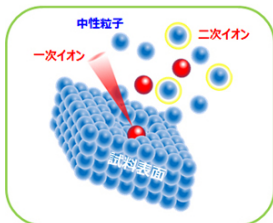
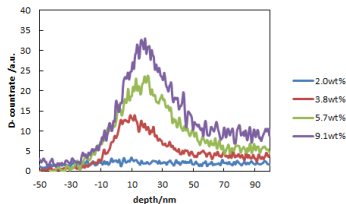
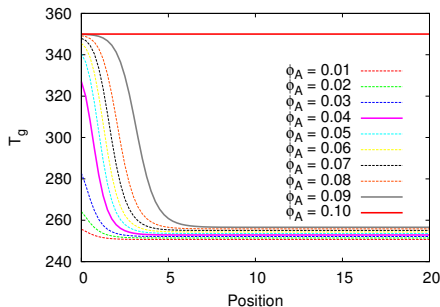


Figure: SUSHI で得たプロファイルからの計算

偏析条件下での T_g

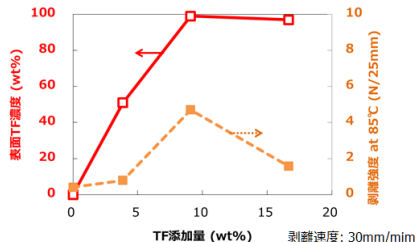
- Fox の式により、体積分率から局所的な T_g を算出
 - オリゴマー量の増加 \Rightarrow 界面近傍での高 T_g 領域が厚化
 - バイノードル線以上 ($\phi_A = 0.1$) \Rightarrow 局所的な相分離



偏析条件下での T_g ($\chi = 0.3$)

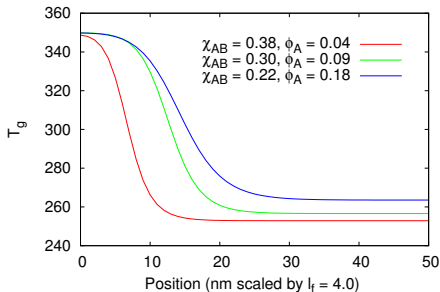
- 高 T_g 領域が厚化 \Rightarrow 剥離強度上昇
- 局所的な相分離 \Rightarrow 剥離強度の低下

TF添加量 vs. 表面TF濃度、剥離強度 (85°C)



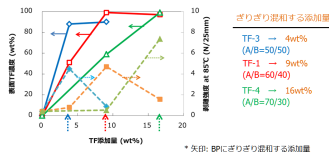
実験に対応した T_g プロファイル

- $\chi_{AB} : 0.38 \rightarrow 0.30$: 主として厚みが変化
- $\chi_{AB} : 0.30 \rightarrow 0.22$: プロファイルが滑らかに



実験に対応した T_g
($\chi_{AB} = 0.22, 0.3, 0.38$)

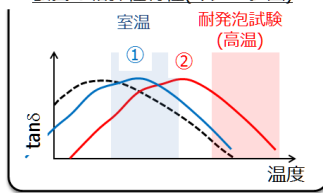
添加量 vs. 表面濃度、剥離強度 (85°C)



* 矢印: BPIにざりざり混和する添加量

- ・どのオリゴマーでも、ざりざり混和する添加量で、表面濃度は100%に達し、その後その濃度は維持された。
- ・ざりざり混和する添加量で、剥離強度が極大を示した。

表面の粘弾性特性(イメージ図)



まとめ

「ぎりぎりの相溶性のタッキファイヤーが被着体界面に偏析し、接着力が向上する」という実験結果と対応できるモデル構築を目的として、シミュレーションを行った。

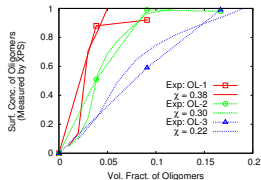
基礎的な事項

- エントロピー効果
 - 壁近傍にオリゴマーが偏析
 - 偏析の厚さは、ポリマーの慣性半径と同程度のオーダー
- 内部エネルギー関連
 - バイノーダル線の内側（準安定領域）で局所的な相分離
 - 一様混合領域でバイノーダル線に漸近 ⇒ 偏析量が急増

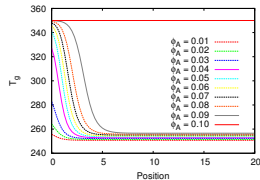
まとめ

実験結果との対比

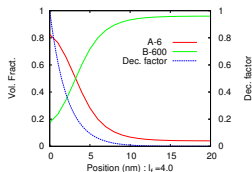
- XPS 測定とシミュレーションとの整合



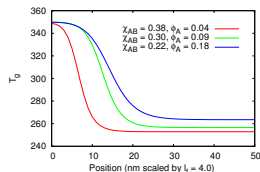
- 相分離ぎりぎり ⇔ 接着強度が良好



- 偏析厚み：数 ~ 数 10nm 程度

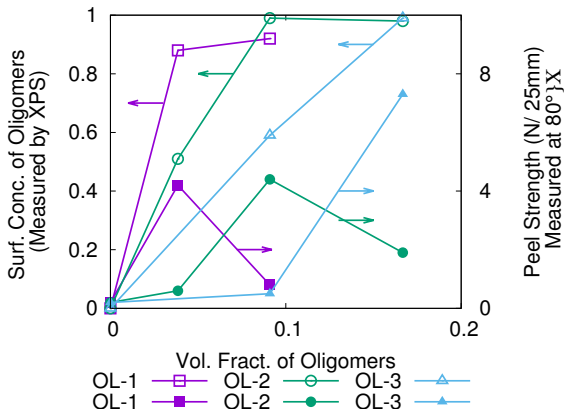


- 接着強度の向上 ⇔ 界面プロファイル？



まとめ

シミュレーションを用いて、実験結果を説明できるモデルを構築し、接着性の発現機構に対するイメージを得た。



「シミュレーションによる機構の推定」の まとめ

- モデル構築の考え方
 - 自由エネルギーでの形態エントロピー変化
 - 枯渇現象がこの表面偏析の原因と推定
- SUSHI によるシミュレーション
 - シミュレーションによる解析を計画
 - 基本的な挙動が再現可能
- 実験結果との整合性の検討
 - 表面偏析に関する実験結果との整合性を確認
 - 接着性の発現機構に対するイメージを深化