

一般論文

アクリル共重合体と不均化ロジンとの ブレンド系における相溶性と粘着特性

林 俊次* 金 顯中** 梶山幹夫***
小野擴邦*** 水町 浩*** 周 祖福****

Miscibility and PSA Performance of Acrylic Copolymer and Disproportionated Rosin Systems

Shunji HAYASHI*, Hyun-Joong Kim**, Mikio KAJIYAMA***,
Hirokuni ONO****, Hiroshi MIZUMACHI*** and Zhou Zufu****

The miscibility and the PSA (pressure sensitive adhesives) performance (180° peel strength, probe tack and holding power) of acrylic copolymer/disproportionated rosin systems were investigated. And the PSA performance was measured over a wide range of time scale and temperature. The influence of the viscoelasticity of PSA on the rheological characteristics of PSA performance was discussed. A range of the miscibility became smaller as the tackifier was bulkier (as the Tg of the tackifier increases, or as the Tg of the blend system increases). In case of miscible blend systems, the viscoelasticity (the storage modulus, the loss modulus) shifted toward higher temperature-lower frequency and at the same time the PSA performance shifted toward lower rate side along the X (rate)-axis as the tackifier was bulkier. We found a few systems where a single Tg could be measured in spite of the fact that two phases were observed microscopically. The PSA performance of such systems shifted toward lower rate side along the X (rate)-axis as the Tg increases just as the case of miscible blend systems.

Keywords : Acrylic PSA, Tackifier, Glass Transition temperature, Miscibility, Phase diagram, LCST, UCST, Peel strength, Probe tack, Shear creep resistance

アクリル共重合体/不均化ロジンのブレンド系の相図を明らかにし、成分間の相溶性とブレンドの粘弾性との関係について検討した。更に、粘着特性を広いタイムスケールにわたって測定し、そのレオロジカルな特徴に及ぼす粘着剤の粘弾性の影響について議論した。不均化ロジン系タッキファイヤーのかさ高さが大きくなるほど（タッキファイヤーのTgが高くなるほど、ブレンドのTgが高くなるほど）、アクリル共重合体とタッキファイヤーとの相溶の範囲は狭くなった。相溶系の場合、タッキファイヤーがかさ高くなるほどバルクの粘弾性（貯蔵弾性率、損失弾性率）は高温低周波数側へシフトし、粘着特性は速度軸に沿って低速側へシフトした。一方、顕微鏡的にみて相分離系であるにもかかわらずTgが1つしか存在せず、また、相溶系と同じようにTgの上昇にともなって、粘着特性の曲線が速度軸に沿って低速側へシフトするよな系が見つかった。

キーワード : アクリル系粘着剤、タッキファイヤー、ガラス転移温度、相溶性、相図、LCST、UCST、はく離強さ、プローブタック、保持力

*特種製紙(株)生産本部(〒411 静岡県駿東郡長泉町本宿501): Tokushu Paper MFG. Co., Ltd. 501 Honjuku, Nagaizumi-cho, Suntoh-gun, Shizuoka 411 Japan. **State University of New York (SUNY) at Stony Brook, The Center for Polymers at Engineered Interfaces, Dept. of Materials Science and Engineering, Stony Brook, NY 11794-2275, U.S.A. ***東京大学大学院農学生命科学研究科生物材料科学専攻高分子材料科学研究室(〒113 東京都文京区弥生1-1-1): The University of Tokyo, Graduate School of Agricultural and Life Science, Laboratory of Polymeric Materials, 1-1-1, Yayoi, Bunkyo-ku, Tokyo, 113 Japan. 武漢工業大学複合材料教研室(中華人民共和國, 武漢市武昌珞珈路14號, 郵編430070): Teaching and Research Section of Composite Materials, Wuhan University of Technology, 14 Luoshi Road Wuhan, 430070, P.R. China

1. 緒言

粘着製品は、粘着テープ、ラベルおよびメディカル関連の製品（絆創膏、紙オムツなど）に大別されるが、このうちの粘着テープの50%は包装・梱包に使われている。欧米においてはその比率がさらに大きい。また、そのほか、表面保護用、マスキング用、事務用などとして分類されているテープも実際には直接・間接に包装用に使われている場合が少なくない。さらに、粘着ラベルの方も、それぞれの製品の規格、仕様、品質、価格等々の表示や広告の手段として大量に使われている。これらのことからわかるように、粘着剤は包装分野に深くかかわっている。粘着製品は粘着剤（配合物）を支持体の上に薄くコートしただけの比較的単純な構造をしているが（多層構造にする場合もあるが）、それぞれの素材の物性を適宜組み合わせることによって、実に様々な機能を発揮する多種多様な粘着製品が開発されている。

粘着製品に対して要求される実用的性能は、その応用分野によって細かく異なるので、粘着特性（はく離強さ、タック、保持力）をいかにしてそれぞれの実用的要求範囲内にコントロールするかが重要な技術となる。そのためには粘着のメカニズムに関する基礎的な研究が必要である。我々^{1)~6)}はまず、粘着特性の変形速度依存性に及ぼす粘着剤の粘弾性の影響について研究し、その理論化を試みた。次に、粘着剤の相構造や粘弾性ならびに実用特性に関する一連の研究を行った。

粘着剤は一般にガムとレジンとのブレンドから成る。ガムは $-20\sim-70^{\circ}\text{C}$ 程度の T_g を示す直鎖状ポリマーであり、これには天然ゴ

ムや合成ゴム、ブロックコポリマー（SIS、SBS、SEBSなど）、アクリル共重合体などがある。レジンは分子量1000程度のかさ高い物質で、ロジンやテルペン樹脂、石油系樹脂（C-5、C-9、 $(C-5)_2$ ）等が主に使われる⁹⁾。

ブレンド物を扱う場合、構成成分がどのような組成で混ざり合うかを把握することは大切である。なぜならば相溶性は相構造や粘弾性、実用特性に大きな影響を与えるからである。我々は、アクリル共重合体とタッキファイヤーとのブレンド系を次の4つに分類した。(1) 相溶系、(2) LCSTタイプ、(3) UCSTタイプ、(4) 非相溶系。また、一部のアクリル系共重合体の組成と相図の形についてはFlory理論に平均場近似を適用することにより定性的な理論的解析を試みた¹⁰⁾。

粘着剤に使用されるロジン系タッキファイヤーはアルコールとロジン酸とから合成される。ロジン酸は、アビエチン酸とそのアイソマーからなり、それらは炭素-炭素二重結合を違う位置に有する。アビエチン酸中の炭素-炭素二重結合は容易に酸化される。これが粘着剤の劣化の原因の一つである。そこでロジン酸は水素化や不均化、重合などで化学的に変性される。このようにして得た変性ロジン酸は、各種アルコール（メタノール、エタノール、ジエチレングリコール、グリセロール、ペンタエリスリトール等）でエステル化され、生成物がタッキファイヤーとして使用される。

前報¹⁰⁾では、アクリル酸ブチル-アクリル酸共重合体と不均化ロジンとのブレンド系について相溶性を検討した。

本研究では、同じブレンド系について、実用特性（はく離強さ、タック、保持力）を広

いタイムスケールにわたって測定し、そのレオロジカルな特徴とブレンドの相構造ならびに粘弾性との関係を明らかにした。

2. 実験

2.1 試料

本研究で用いたアクリル共重合体を Table 1 に示す。すべてのサンプルは東洋インキ製造(株)より酢酸エチルトルエン(84.6/15.4wt.%)の混合溶液として提供を受けた。タッキファイヤーは市販品で、Table 2 に示す。これらは、不均化ロジンのエステル化物で、ジエチレングリコールおよびグリセロールによるエステル化物(Superester A-75)、グリセロールのエステル化物(Superester A

-100)、ペンタエリスリトールのエステル化物(Superester A-115)である。これらは荒川化学工業(株)より提供を受け、酢酸エチル溶液(50/50vol.%)にして使用した。

2.2 ブレンドの調製

アクリル共重合体とタッキファイヤーとを、酢酸エチル溶液でブレンドした。ブレンド比は、固形分の重量比で90/10、80/20~10/90である。ブレンド溶液は室温で24時間保持し、完全に均一であることを確認した。

2.3 光学顕微鏡観察

ブレンド溶液を、当研究室作成の塗工機を使用して、厚さ25 μ mのコロナ処理PETフィルムへ塗工した。粘着剤層の厚さは、厚み

Table 1 Acrylic copolymers^{*1}

Code	Composition of Copolymers (mol %)	Mn	Mw	Tg ^{*2}
No.1	Butyl Acrylate/Acrylic Acid (97/3)	112,300	417,600	-42
No.2	Butyl Acrylate/Acrylic Acid (90/10)	110,800	241,900	-21

^{*1}Toyo Ink Manufacturing Co. Ltd.,

^{*2}By DSC measurements (°C)

Table 2 Tackifier resins

Resin type	Commercial name	Alcohol type	S.P. ^{*1}	Tg ^{*2}	A.V. ^{*3}	Mn ^{*4}	Mn ^{*4}
Disproportionated rosin	Superester A-75 (1)	Glycerol + Diethyleneglycol	70 - 80	51	< 10	653	819
	Superester A-100 (1)	Glycerol	95 - 105	71	< 10	695	851
	Superester A-115 (1)	Pentaerythritol	108 - 120	71	< 20	779	1198

^{*1}Softening point, in literature

^{*2}By DSC measurements (°C)

^{*3}Acid value, in literature

^{*4}By GPC (ARAKAWA CHEMICAL INDUSTRIES, Ltd.)

(1) ARAKAWA CHEMICAL INDUSTRIES, Ltd.)

ゲージを使用して $20\ \mu\text{m}$ に合わせた。このようにして得た粘着テープは、溶媒を室温で24時間ゆっくり乾燥し、引き続いて送風式オープンを使用して、 80°C で12時間、 120°C で12時間乾燥した。続いて、それぞれの測定温度に24時間保って、ブレンドが相平衡に達した後、光学顕微鏡でドメインが存在する（非相溶）か否（相溶）かを観察した。

2.4 粘着テープの調製

上記2.3と同様の処方で粘着テープを得たのち、2kgのゴムローラーを使用して、粘着面をはく離紙へ圧着した。続いて、 20°C 、65%RHで14日以上養生し粘着特性測定用テープを得た。

2.5 粘着特性の測定

本研究では、タッキファイヤーの化学構造との関係で粘着特性を把握するために、アクリル共重合体/タッキファイヤーのブレンド比を(8/2)に固定した。

粘着特性は、温度、時間あるいは速度の関数として測定した。一般に、規格に基づく粘着剤の性能評価は、ある一定の速度または一定の荷重 (σ_0) のもとで行われる。しかし我々は、粘着特性を粘着剤の粘弾性と関連づけて把握することを目的として、広いタイムスケールおよび荷重の範囲にわたって測定を行った。

2.5.1 180° はく離強さの測定

粘着フィルムが被着材から引きはがれるときの値をはく離強さとした。本研究ではアルミ板を被着材とした。アルミ板は使用前にアセトンとトリクレンで洗浄した。粘着テープをアルミ板へ、2kgゴムローラーを1往復し

て圧着し、測定試験片を得た。 180° はく離強さPの引きはがし速度依存性を、シリンダー牽引法による転がり摩擦試験機の駆動部分を使用して、速度 $10^{-1} \sim 10^1 \text{cm/sec}$ のオーダーの範囲で測定した。試験片は 20°C で24時間養生した。測定結果は同一条件で5回測定した値の平均値とした。

2.5.2 プローブタックの測定

粘着剤表面の瞬間的な濡れに由来する粘着性を、ポリケンプローブタックテスター（東洋精機製作所（株））を使用して測定した。直径5mmの表面を研磨したステンレス製のプローブを使用し、一定測定温度下、粘着剤表面にプローブを一定接触圧 (100gf/cm^2)、一定接触時間 (1sec) で圧着し、一定引きはがし速度で引きはがしたときの解結合に要する最大力（ピーク） (gf/cm^2) を測定した。本実験では5段階の温度 ($13, 23, 33, 43, 60^\circ\text{C}$)、9段階の引きはがし速度 ($0.01, 0.02, 0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2, 5\text{cm/sec}$) で測定した。測定結果は同一条件で7回測定した値の平均値とした。時間-温度換算則を適用して合成曲線を得た。

2.5.3 せん断クリーブ破壊時間（保持時間）の測定

粘着テープを被着材に貼り合わせ、粘着テープと被着材とが鉛直方向に対して平行になるように設置し、粘着テープに一定荷重 (σ_0) を掛けたときの抵抗を一定温度下で測定し保持時間 (t_b) とした。本研究ではアルミ板を被着材として使用した。アルミ板は使用前にアセトンとトリクレンで洗浄した。粘着テープをアルミ板へ2kgゴムローラーを1往復して圧着し測定試験片を得た。粘着テープと被着材との接触面積は 1×1 インチとした。

一定温度下、種々の荷重 (σ_0) をかけて、粘着テープが被着材から完全にずり落ちる時間を保持時間 (t_b) とし、オリエンテック社の Model CP6-L-500 を使用して測定した。測定結果は3回測定した値の平均値とした。

3. 結果と考察

タッキファイヤーの性質を Table 2 に示す。アルコール (タッキファイヤーエステル of アルコール成分) がかさ高くなるほど、タッキファイヤーの軟化点、Tg、酸価、分子量は増加することがわかる。アクリル共重合体 (No.1, No.2) とこれらのタッキファイヤーを (8/2) の割合でブレンドした系の性質を Table 3 に示す。アルコール (タッキファイヤーエステル of アルコール成分) がかさ高くなるほど、ブレンドの Tg も増加することがわかる。

3.1 相 図

金ら¹⁰⁾は、アクリル共重合体/不均化ロジンのブレンド系の相図を明らかにした。

アクリル共重合体 No.1 (BA/AA 97/3) / Superester A-75 系は、タッキファイヤーの量にかかわらず 20~170℃ で相溶系であった。アクリル共重合体 No.2 (BA/AA 90/10) / Superester A-75 系は、臨界温度 130℃ の UCST 型相図を示し、タッキファイヤー 10~20% では 20~170℃ で相溶系であった。

アクリル共重合体 No.1 (BA/AA 97/3) / Superester A-100 系は、臨界温度 125℃ の UCST 型相図を示し、タッキファイヤー 10~30% では 20~170℃ で相溶系であった。アクリル共重合体 No.2 (BA/AA 90/10) / Superester A-100 系は、臨界温度 170℃ 以上の UCST 型相図を示し、タッキファイヤー 10% では 20~170℃ で相溶系、タッキファイヤー 20% では 130~170℃ で相溶系であった。

アクリル共重合体 No.1 (BA/AA 97/3) / Superester A-115 系は、臨界温度 160℃ の UCST 型相図を示し、タッキファイヤー 10~30% では 20~170℃ で相溶系であった。アクリル共重合体 No.2 (BA/AA 90/10) / Superester A-115 系は、タッキファイ

Table 3 Tg*1 of the blend of acrylic copolymer/tackifier (8/2) system

Resin type	Tackifier		Alcohol type	Only tackifier	Acrylic copolymer	
	Commercial name				No.1	No.2
	Only polymer		—	—	- 42	- 21
Disproportionated rosin	Superester A-75 (1)	Glycerol + Diethyleneglycol		51	- 29	- 19
	Superester A-100 (1)	Glycerol		71	- 29	- 12
	Superester A-115 (1)	Pentaerythritol		71	- 25	- 11

*1) By DSC measurements (°C) (H.-J. Kim *et al.*¹⁰⁾)

(1) ARAKAWA CHEMICAL INDUSTRIES, Ltd.

ヤーの量にかかわらず20~170℃で非相溶系であった。

アクリル共重合体/不均化ロジン系の相溶性は、タッキファイヤーがかさ高くなるほど(タッキファイヤーのTgが高くなるほど、ブレンドのTgが高くなるほど)狭くなることがわかった。

3.2 アクリル共重合体No.1 (アクリル酸3%含有) とタッキファイヤーとのブレンド系 (8/2)

本ブレンド系はブレンド比 (8/2) において、本研究の粘着特性測定のためのすべての温度で相溶系であった。

はく離強さPを速度の対数に対してプロットした図をFig. 1に示す。曲線はある速度でピークを有し、タッキファイヤーがかさ高くなるほど(タッキファイヤーのTgが高くなるほど、ブレンドのTgが高くなるほど) そのピークは低速側へシフトした。凝集破壊がピークより低速側で起こり、slip-stickがピーク付近で発生した。界面破壊(被着材/粘着

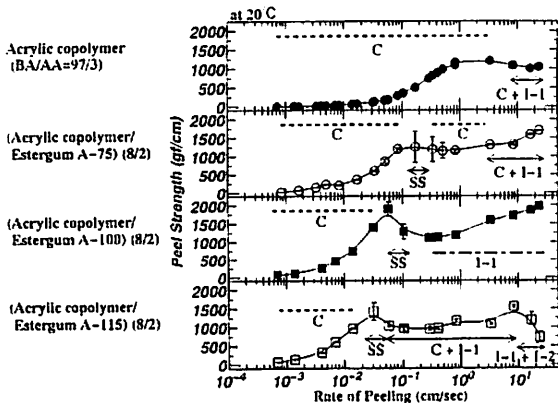


Fig. 1 Plots of Peel strength against logarithm of rate of separation for acrylic copolymer No.1 and tackifier systems. C: cohesive failure, SS: slip-stick failure, I-1: interfacial failure (adherend/PSA) and I-2: interfacial failure (PSA/substrate)

剤)がピークより高速側で起こった。速度が10'cm/secより大きくなるともう一つのピークが現れた。そしてそのピークより高速側で界面破壊(粘着剤/基材(PETフィルム))が起こった。実際、アクリル共重合体No.1/Superester A-115系のTgは、界面破壊(粘着剤/基材(PETフィルム))が起こるほど高かった。以上の結果より、粘着特性は粘着剤のバルク特性に支配されること、そしてそのバルク特性をタッキファイヤーの導入によってコントロールすることができることがわかった。

プローブタックは広い引きはがし速度および測定温度にわたって測定し、速度-温度換算則を適用して合成曲線を得た。得られた結果をFig. 2に示す。タッキファイヤーがかさ高くなるほど(タッキファイヤーのTgが高くなるほど、ブレンドのTgが高くなるほど)、合成曲線は速度軸に沿って低速側へシフトした。Zosel¹¹⁾は、アクリル系粘着剤のプローブタックは粘着剤のTg付近の温度で極大になり、G_{cn}(粘着剤の絡み合い弾性率)の減少とともにピークの高さは増加することを示した。本研究の結果はZoselの結果と良く一致

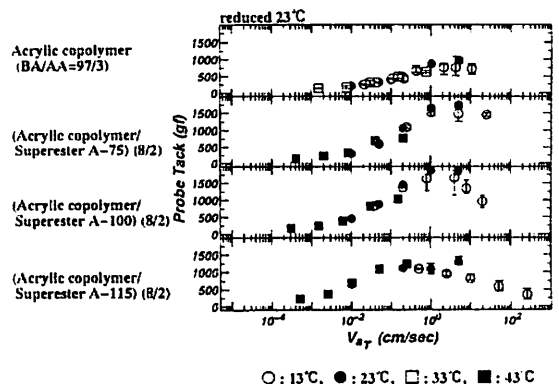


Fig. 2 Master curves of probe tack for acrylic copolymer No.1 and tackifier systems

した。本研究ではピークの高さについては特に検討しなかったがこれは今後の課題である。合成曲線のシフトファクターから活性化エネルギーを求めたところ、次に示すようにブレンドのTgが高いほど活性化エネルギーが大きいことがわかった。タッキファイヤーを含まないアクリル共重合体No.1 (10kcal/mol、Tg=-42℃)、アクリル共重合体No.1/Superester A-75系 (13kcal/mol、Tg=-29℃)、アクリル共重合体No.1/Superester A-100系 (13kcal/mol、Tg=-29℃)、アクリル共重合体No.1/Superester A-115系 (17kcal/mol、Tg=-25℃)。

せん断クリープ破壊時間 (t_b) の荷重 (σ_0) 依存性を保持力として測定した。 σ_0 を t_b の対数に対してプロットするとFig. 3に示すような単調減少の曲線が得られた。タッキファイヤーがかさ高くなるほど粘弾性関数は低周波

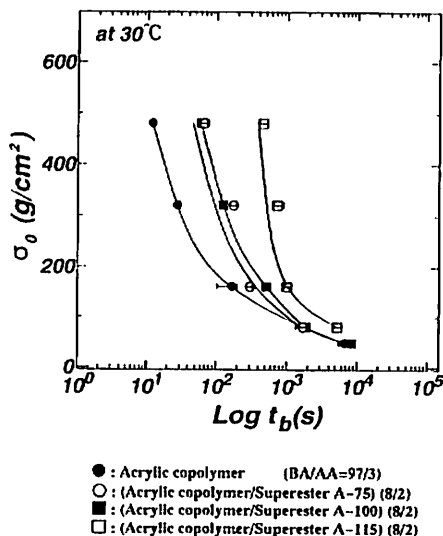


Fig. 3 Plots of σ_0 against logarithm of t_b for acrylic copolymer No.1 and tackifier systems

数側へシフトし、 t_b 曲線は長時間側へシフトすることがわかる。

3.3 アクリル共重合体No.2 (アクリル酸10%含有) とタッキファイヤーとのブレンド系 (8/2)

ブレンド比 (8/2) において、アクリル共重合体No.2/Superester A-75系は本研究の粘着特性測定のすべての温度で相溶系であり、アクリル共重合体No.2/Superester A-100 およびアクリル共重合体No.2/Superester A-115系は本研究の粘着特性測定の範囲で非相溶系であった。

はく離強さP vs. 速度の対数をFig. 4に示す。タッキファイヤーを含まないアクリル共重合体No.2の曲線はある速度でピークを示し、凝集破壊がピークより低速側で起こり、界面破壊 (被着材/粘着剤) がピークより高速側で起こった。相溶系 (Superester A-75) も非相溶系 (Superester A-100, Superester A-115) もある速度で2つのピークを示した。

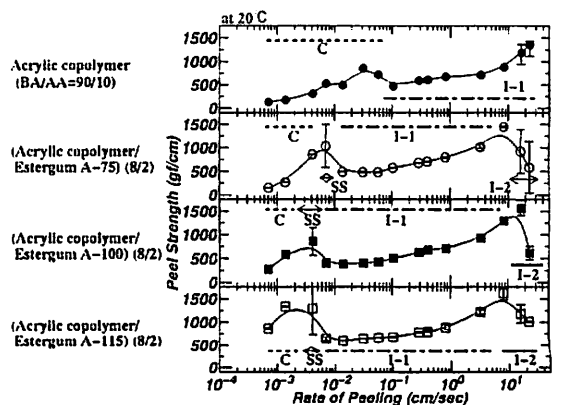


Fig. 4 Plots of Peel strength against logarithm of rate of separation for acrylic copolymer No.2 and tackifier systems.
 C : cohesive failure, SS : slip-stick failure,
 I-1 : interfacial failure (adherend/PSA) and
 I-2 : interfacial failure (PSA/substrate)

タッキファイヤーがかさ高くなるほど（タッキファイヤーのT_gが高くなるほど、ブレンドのT_gが高くなるほど）、ピークは速度軸に沿って低速側へシフトした。凝集破壊が、低速側のピークよりも低速領域で起こり、界面破壊（被着材／粘着剤）が2つのピークの間の領域で起こり、また界面破壊（粘着剤／基材（PETフィルム））が、高速側のピークよりも高速側で起こった。アクリル共重合体No.2／Superester A-100のブレンド系およびアクリル共重合体No.2／Superester A-115のブレンド系は、顕微鏡的にみて相分離系であるにもかかわらずT_gが1つしかなく、しかもそれがブレンドの組成によって変化し¹⁰⁾、はく離強さの曲線は、タッキファイヤーを含まないアクリル共重合体No.2を基準として低速側へシフトした。アクリル共重合体とタッキファイヤーとの各成分が、ある濃度範囲までは相溶することができ、マトリックスのT_gも変化する。その範囲を越えるとT_gは基本的には一定になる。但し、厳密にはタッキファイヤー自身が多成分系であるのでその低分子量成分がマトリックス相にとけ込んでいくと、さらにT_gの変化が生じる可能性がある。なお、レジンに富む相のT_gが観測されなかったのは、その相の相対的な量が少なかったためであろう。いずれにしても、粘着特性は粘着剤のマトリックス相の力学的性質に左右されるので、この相のT_gが上昇すれば粘着特性曲線は低速側へシフトすることになる。

プローブタックは広い引きはがしの速度および測定温度にわたって測定した。得られたデータに速度-温度換算則を適用して合成曲線を得た。その結果をFig. 5に示す。相溶系（Superester A-75）、非相溶系（Superester

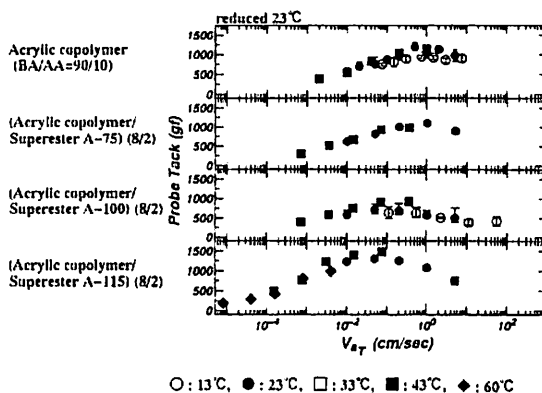


Fig. 5 Master curves of Probe tack for acrylic copolymer No.2 and tackifier systems

A-100、Superester A-115) とともに、タッキファイヤーがかさ高くなるほど（タッキファイヤーのT_gが高くなるほど、ブレンドのT_gが高くなるほど）合成曲線は速度軸に沿って低速側へシフトした。アクリル共重合体No.2／Superester A-100のブレンド系、アクリル共重合体No.2／Superester A-115のブレンド系は、顕微鏡的にみて相分離系であるにもかかわらず、はく離強さの項で述べたのと同様の理由で、プローブタックの曲線は、タッキファイヤーを含まないアクリル共重合体No.2を基準として低速側へシフトした。合成曲線のシフトファクターから求めた活性化エネルギーは次に示すようにブレンドのT_gが高いほど大きい。タッキファイヤーを含まないアクリル共重合体No.2（5kcal/mol、T_g = -21℃）、アクリル共重合体No.2／Superester A-75系（11kcal/mol、T_g = -19℃）、アクリル共重合体No.2／Superester A-100系（13kcal/mol、T_g = -12℃）、アクリル共重合体No.2／Superester A-115系（15kcal/mol、T_g = -11℃）。

せん断クリープ破壊時間（ t_b ）の荷重（ σ_0 ）

依存性を保持力として測定した。 σ_0 を t_b の対数に対してプロットするとFig. 6に示すような単調減少の曲線が得られる。相溶系(Superester A-75)の場合、曲線は短時間側へシフトした。

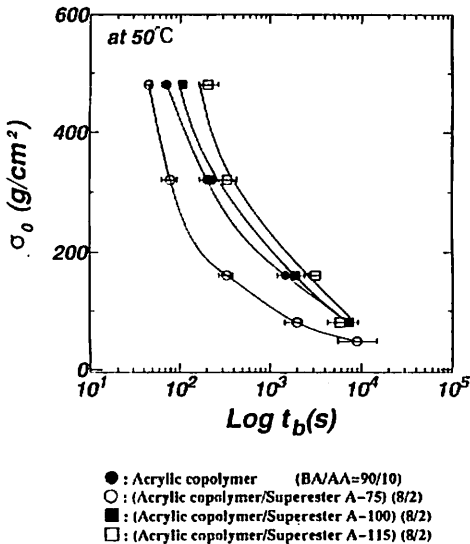


Fig. 6 Plots of σ_0 against logarithm of t_b for acrylic copolymer No.2 and tackifier systems

タックは短いタイムスケールの粘弾性に対応し、保持力は長いタイムスケールの粘弾性に対応しているものと考えられる。レオロジカルに言えば、長いタイムスケールと高温とは等価である。したがって、保持力はゴム状平坦部の弾性率に対応している¹²⁾。そのことから、アクリル共重合体 No.2/Superester A-75 のブレンド系が短時間側へシフトしたのは、そのゴム状平坦部の貯蔵弾性率が、タックファイヤーを含まないアクリル共重合体 No.2 よりも低くなっているためと推定される。

本研究ではタックファイヤーのかさ高さを定性的に扱ってきたが、今後定量的に検討す

ることが必要であろう。

4. 結 論

不均化ロジンエステルを系統的に明らかにした。タックファイヤーの成分であるアルコールがかさ高くなるほど、タックファイヤーの軟化点、Tg、酸価、分子量は増加した。また、タックファイヤーの成分であるアルコールがかさ高くなるほど、アクリル共重合体/不均化ロジンのブレンド系のTgは高くなった。

タックファイヤーがかさ高くなるほど(タックファイヤーのTgが高くなるほど、ブレンドのTgが高くなるほど)、アクリル共重合体/タックファイヤー系の相溶の範囲は狭くなる¹⁰⁾。

相溶系の場合、タックファイヤーがかさ高くなるほどバルクの粘弾性(貯蔵弾性率、損失弾性率)は高温低周波数側へシフトした。また、タックファイヤーがかさ高くなるほどはく離強さの曲線、プローブタックの曲線は速度軸に沿って低速側へシフトし、荷重 σ_0 をせん断クリーブ破壊時間 t_b の対数に対してプロットした曲線は、 t_b 軸に沿って長時間側へシフトした。

アクリル共重合体 No.2/Superester A-100系、アクリル共重合体 No.2/Superester A-115系は、顕微鏡的にみて相分離系であるにもかかわらず1つのTgを示し、はく離強さとプローブタックの曲線は、タックファイヤーを含まないアクリル共重合体 No.2 と比較して、低速側へシフトした。荷重 σ_0 をせん断クリーブ破壊時間 t_b の対数に対してプロットした曲線はシフトしなかった。

<引用文献>

- 1) H. Mizumachi, J. Appl. Polym. Sci., **30**, 2675 (1985)
- 2) H. Mizumachi, T. Saito, J. Adhesion, **20**, 83 (1986)
- 3) H. Mizumachi, Y. Hatano, J. Appl. Polym. Sci., **37**, 3097 (1989)
- 4) S. Naruse, H. - J. Kim, T. Tsukatani, M. Kajiya, A. Takemura, H. Mizumachi and Y. Hatano, J. Adhesion, **47**, 165 (1994)
- 5) H. - J. Kim and H. Mizumachi, J. Appl. Polym. Sci., **56**, 201 (1995)
- 6) H. - J. Kim and H. Mizumachi, J. Adhesion, **49**, 113 (1995)
- 7) H. - J. Kim and H. Mizumachi, J. Appl. Polym. Sci., **58**, 1891 (1995)
- 8) 林俊次, 金顯中, 水町浩, 日本接着学会誌, **31**, 407 (1995)
- 9) J. A. Schlademan, "Handbook of Pressure - Sensitive Adhesive Technology, 2nd ed.", (D. Satas, Ed.), Van Nostrand Reinhold, New York, 1982, Chap.20, pp.527 - 544 (1989)
- 10) H. - J. Kim and H. Mizumachi, J. Appl. Polym. Sci., **57**, 175 (1995)
- 11) A. Zosel, Adhesives Age, October, 42 (1989)
- 12) 秦珠子, 塚谷才英, 水町浩, 日本接着学会誌, **30**, 307 (1994)

(原稿受付 1997 年 1 月 14 日)

(審査受理 1997 年 6 月 9 日)