

反応性ケイ素基含有オキシアルキレン重合体を利用した 弾性接着剤の開発

原島 進^{*1} 松本 利彦^{*2}

Development of elastic adhesive based on poly(oxyalkylene)s containing a reactive
silicone group

Susumu Harashima^{*1} Toshihiko Matsumoto^{*2}

Poly(oxyalkylene)s containing a reactive silicone group were modified by additives, such as bisphenol-A, vinyl polymers, or amines with a di- or trimethoxysilyl group, and converted into elastic adhesives. The mechanical properties were investigated, and the relationship between chemical structure of the additives and the properties is discussed.

1. 序論

弾性接着剤は、接着本来の機能目的である「接着の信頼性」をターゲットとし、従来の「より強力な接着」から「より剥がれない接着」という新しいコンセプトに基づいた接着剤である。これまでの接着剤の考え方は、接着力の経時による減少は不可避なものとし、高い初期接着力により、実用以上の強度をより長く保持することが一般的であった。従って、高い初期強度を持ち、かつ接着力の経時変化の比較的少ない接着剤が耐久性の良い接着剤として評価される傾向にあった。しかし、弾性接着剤は、接着耐久性を向上させるために、硬化時に発生する収縮応力（一次歪）や被着剤の熱膨張係数の違い等によって発生する内部応力（二次歪）を接着剤層で吸収し、残留応力を小さくするという考えに基づいており、この応力分散性または応力緩和性の特性を接着剤に付与させたものである。実際に接着耐久性を得るためには、接着する対象である被着体の種類、その用途などにより弾性接着剤の弾性と強度のバランスを考慮する必要がある。反応性ケイ素基含有オキシアルキレン重合体は反応性ケイ素基が空気中の水分と反応してシロキサン結合することによ

って硬化する（図1）。また、反応性ケイ素基含有オキシアルキレン重合体は常温において液体であり、硬化することによって弾性を示すため、弾性接着剤の良好な原料になる^{1,2)}。

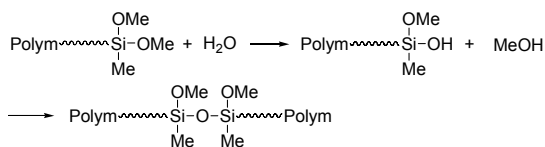


図1 反応性ケイ素基含有オキシアルキレン重合体の硬化過程

本論文では、反応性ケイ素基含有オキシアルキレン重合体に種々の化合物を添加して弾性接着剤を作製し、添加剤が弾性と強度に与える影響を検討した。特に、反応性ケイ素基含有オキシアルキレン重合体と同じ硬化促進剤によって反応する「反応性ケイ素基含有化合物」「反応性ケイ素基含有ビニル重合体」「（メタ）アクリル酸エステル化合物とアミン化合物（マイケル付加反応）」の添加効果について調べた。

^{*1} 東京工芸大学大学院工学研究科工業化学専攻 研究生
2006年10月2日 受理

^{*2} 東京工芸大学工学部ナノ化学科 教授

2. 実験

2-1. 反応性ケイ素基含有ポリオキシアルキレン重合体の合成

2-1-1. ポリオキシプロピレンポリオール($M_n = 17000$)ジメトキシメチルシリル基末端重合体(重合体 A)の合成

グリセリンを開始剤としてプロピレンオキシドを重合させてポリオキシプロピレンポリオール($M_n = 17000$ 、粘度 $10\text{Pa}\cdot\text{s}$)を得た。このポリオキシプロピレンポリオール 1000g を耐圧容器に入れ、さらにナトリウムメトキシドの 28% メタノール溶液を、ナトリウムが水酸基に対して 1.05 当量になるよう添加し、 120°C で 30 分撹拌した。撹拌後、減圧下でメタノールを除去し、水酸基に対して 1.2 当量のアシルクロリドを添加し 1 時間反応させた。減圧下で未反応の揮発成分を留去し、副生した無機塩などを除去精製してアシル末端オキシプロピレン重合体を得た。不飽和結合の定量から、水酸基の 95% がアシルオキシ基に変換されたことを確認した。得られた重合体 500g に対し、 $1,3$ -ジビニル- $1,1,3,3$ -テトラメチルジシロキサン白金錯体のキシレン溶液(白金 3 質量%含有)を $50\mu\text{L}$ 添加し、均一に撹拌した後、アシルオキシ基に対して等モルのジメトキシメチルシランを添加し、 70°C で 5 時間反応させ、淡黄色の粘体を得た。

2-1-2. ポリオキシプロピレンポリオール($M_n = 20000$)ジメトキシメチルシリル基末端重合体(重合体 B)の合成

上記重合体 A の合成手法と同様に、グリセリンを開始剤としてプロピレンオキシドを重合させてポリオキシプロピレンポリオール($M_n = 20000$ 、粘度 $15\text{Pa}\cdot\text{s}$)を得、この末端をアシル化した後、ジメトキシメチルシランと反応させて淡黄色の粘体を得た。

2-2. 反応性ケイ素基含有化合物の合成

2-2-1. ジアリルフタレートジメトキシメチルシリル基末端化合物(化合物-1)の合成

ジアリルフタレート 1000g を耐圧容器に入れ、さらにアシル基に対して 1.2 当量のジメトキシメチルシラン 1035.2g を添加し、 50°C で 30 分撹拌した。

撹拌後、塩化白金酸触媒($1,3$ -ジビニル- $1,1,3,3$ -テトラメチルジシロキサン白金錯体のキシレン溶液(白金 3 質量%含有))を 60ppm 添加し、 50°C と 60°C でそれぞれ 2 時間撹拌した。未反応の揮発成分を留去し、ジメトキシメチルシリル基末端化合物を得た。NMR スペクトルによる分析結果から、ジアリルフタレートジメトキシメチルシリル基末端化合物が主成分であることを確認した。

2-2-2. ビスフェノール A トリエトキシシリル基末端化合物(化合物-2)の合成

ビスフェノール A 1000g を耐圧容器に入れ、アセトン 1200g を添加して撹拌溶解した。さらに水酸基に対して当量の γ -イソシアナートプロピルトリエトキシシランを添加し、 50°C で 30 分撹拌した。撹拌後、オクチル酸すず(すず 28% 含有)をビスフェノール A 1000g に対して 200ppm 添加し、 60°C で 6 時間撹拌した。揮発成分を留去し、トリエトキシシリル基末端化合物を得た。IR スペクトル分析結果から、ビスフェノール A トリエトキシシリル基末端化合物が主成分であることを確認した。

2-2-3. ジアリルフタレートトリメトキシシリル基末端化合物(化合物-3)の合成

ジアリルフタレート 1000g を耐圧容器に入れ、さらに N - β (アミノエチル) γ -アミノプロピルトリメトキシシランを、アシル基に対して 1.2 倍当量となるように添加した。これを 50°C で 4 時間分撹拌し、トリメトキシシリル基末端化合物を得た。NMR スペクトルから、ジアリルフタレートトリメトキシシリル基末端化合物が主成分であることを確認した。

2-2-4. エチレングリコールジメタクリレートジメトキシメチルシリル基末端化合物(化合物-4)の合成

エチレングリコールジメタクリレート 1000g に N - β (アミノエチル) γ -アミノプロピルトリメトキシシランを添加し、 $2-2-3$ と同様の手法でジメトキシメチルシリル基末端化合物を得た。NMR 分析結果から、エチレングリコールジメタクリレートジメトキシメチルシリル基末端化合物が主成分であることを確認した。

2-2-5. ビスフェノール A エチレンオキシド変性ジメタクリレートジメトキシメチルシリル基末端化合物(化合物-5)の合成

ジアリルフタレートをビスフェノール A エチレンオキシド変性ジメタクリレート 1000g に代え、2-2-3 と同様の手法でジメトキシメチルシリル基末端化合物を得た、NMR スペクトルの分析結果から、ビスフェノール A エチレンオキシド変性ジメタクリレートジメトキシメチルシリル基末端化合物が主成分であることを確認した。

2-3. 反応性ケイ素含有ビニル重合体の合成

2-3-1. ビニル重合体(重合体C)の合成

脱気した酢酸エチル 1200g を耐圧容器に入れ、さらにメチルメタクリレート 59g、n-ブチルアクリレート 301g、イソニルアクリレート 232g、アクリロイルプロピルメチルジメトキシシラン 9g、を加え、混合攪拌した。ラジカル開始剤として 2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル) 5g 添加して、66℃で 24 時間重合した。得られた反応混合物の揮発成分を留去し、粘度が 20Pa・s の粘調な液体である反応性ケイ素含有ビニル重合体(重合体C)を得た。

2-4. 評価

2-4-1. 反応性ケイ素基含有化合物の添加効果の評価

反応性ケイ素基含有するポリオキシアルキレン重合体に反応性ケイ素基含有化合物、及び反応性ケイ素基の硬化促進剤(硬化促進剤; ジドデカン酸ジブチルすず)、を混合して硬化性組成物を作成した。この硬化性組成物を 50℃、65%湿度条件下で 7 日間硬化させた後、JIS K 6251 に準拠して引張試験を行った。また、N50 (N/mm²) は 50%伸びた時の引張応力であり、Tmax(N/mm²)は最大引張応力であり、E(%)は最大伸びを表す。

2-4-2. 反応性ケイ素含有ビニル重合体の添加効果の評価

反応性ケイ素基含有オキシアルキレン重合体の強度化として反応性ケイ素基含有化合物を添加し、さらに、反応性ケイ素基含有ビニル重合体を混合す

ることを検討した。その添加効果を接着剤組成物として評価した。反応性ケイ素基含有ポリオキシアルキレン重合体に、反応性ケイ素基含有ビニル重合体と反応性ケイ素基含有化合物(化合物-1、2、4、5)および硬化促進剤を混合して硬化性組成物を作成した。また、反応性ケイ素基含有ポリオキシアルキレン重合体と反応性ケイ素基含有ビニル重合体および反応性ケイ素基を同一分子中に含有する化合物を添加して、硬化促進剤を混合して硬化性組成物を作成した。シラン添加剤として N-β (アミノエチル) γ-アミノプロピルメチルジメトキシシランを使用した。

2-4-3. (メタ)アクリル酸エステル化合物と、アミン化合物の添加効果の評価

反応性ケイ素基含有オキシアルキレン重合体に反応性ケイ素基含有化合物を添加し、さらに、(メタ)アクリル酸エステル化合物、アミン化合物を混合した。その添加効果を前項と同様に接着剤組成物として評価した。反応性ケイ素基含有ポリオキシアルキレン重合体に、反応性ケイ素基含有化合物(化合物-1、化合物-2)を(メタ)アクリル酸エステル化合物と、アミン化合物を添加し、硬化促進剤を混合して硬化性組成物を作成した。アミン化合物として N-β (アミノエチル) γ-アミノプロピルトリメトキシシラン(化合物-603)、N-β (アミノエチル) γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン(化合物-602)を使用した。(メタ)アクリル酸エステル化合物としてフタル酸ジアリル(化合物-DL)、ブレンマーPDE-50(日本油脂(株)製)(化合物-50)、アロニック M-309(東亜合成(株)製)(化合物-309)を使用した。

3. 結果と考察

3-1. 反応性ケイ素基含有ポリオキシアルキレン重合体の合成

反応性ケイ素基含有ポリオキシアルキレン重合体の合成経路を図2に示した。ジメトキシメチルシリル基末端オキシプロピレン重合体(重合体A)の粘度は10Pa・sであり、不飽和結合の定量から、アリルオキシ基の82%がジメトキシメチルシリル基に変換されたことがわかった。一方、ジメトキシメ

チルシリル基末端オキシプロピレン重合体(重合体B)の粘度は15Pa・sで、アリルオキシ基の85%がジメトキシメチルシリル基に変換された。

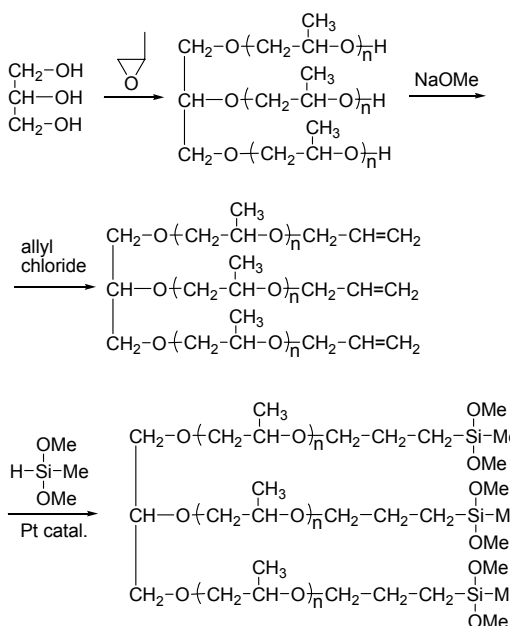


図2 反応性ケイ素基含有ポリオキシアルキレン重合体の合成経路

3-2. 反応性ケイ素基含有化合物の添加効果

硬化性組成物の試験結果を表1に示した。なお表中の無名数は質量部を表す。表1から反応性ケイ素基含有化合物無添加の試料7、8と比較して、化合物-1を添加した試料1及び4ではE(%)が高く、伸びが改善されていることがわかる。また、化合物-2を添加した試料2、5はN50(N/cm²)及びTmax(N/cm²)が高く、強度が増大している。化合物-3を添加した試料3、6は、伸び及び強度の両者が向上している。このことから、反応性ケイ素基に着目するとSi(OR)_nにおいてアルコキシ基(OR)が2個より3個結合している化合物を添加した方が、強度が増大することが判明した³⁾。また、アルコキシ基が3個結合している化合物と比較すると、フェニル骨格よりビフェニル骨格化合物を添加した方が高強度化に有効である。反応性ケイ素基化合物では、1分子当たり反応性ケイ素基の数1個から6個まで導入が可能で、反応性ケイ素基への変換割合は、目的とする硬化物の物性との兼ね合いで、接

着強度と引張時の破断伸度などを考慮して任意に選ぶことができる。また、反応性ケイ素基含有化合物を添加した接着剤組成物は、配合を単純化して、かつ硬化性を悪化させず、優れた接着強度と引張時に良好な破断伸度を示す接着剤であることがわかった。

表1 反応性ケイ素基含有化合物の添加効果

試料番号	1	2	3	4	5	6	7	8
重合体A	100	100	100				100	
重合体B				100	100	100		100
化合物-1	35			35				
化合物-2		35			35			
化合物-3			35			35		
硬化促進剤	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
物性								
N50 (N/cm ²)	4	161	37	5	149	25	17	16
Tmax (N/cm ²)	35	566	147	36	478	116	50	53
E (%)	866	108	323	519	98	391	217	288

単位:質量部(重合体を100) 硬化促進剤:シドデカン酸ジブチルチン
N50:50%伸長時の引張応力 Tmax:最大引張応力 E:最大伸び

3-3. 反応性ケイ素基含有ビニル重合体の添加効果

表2は、反応性ケイ素基含有化合物およびシラン添加剤が存在しない試料7と比べて、試料1、4、5では接着強度と破断伸度が向上し、試料2、3、6では接着強度のみが改善されることを示している。反応性ケイ素基含有ポリオキシアルキレン重合体に反応性ケイ素基含有ビニル重合体を混合することで強度は低下するが、弾性は向上することがわかる。片末端が反応性ケイ素基の化合物、N-β(アミノエチル)γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、および硬化促進剤を添加した試料6では、架橋密度が増大することで強度は向上するが、弾性は低下している。また、反応性ケイ素基Si(OR)₃を持ち、フェニル骨格よりビフェニル骨格を有している化合物を添加した方が高弾性になる傾向を示した。エチレングリコール骨格の化合物がフェニル骨格のものよりわずかに弾性が高い。また、ビニル重合体はポリオキシアルキレン重合体に比較して耐候性が優れていることが知られており、反応性ケイ素基含有ポリオキシアルキレン重合体に反応性ケイ素基含有化合物と反応性ケイ素基含有ビニル重合体の両方を添加することで、耐候性を向上させる

可能性を持つ接着剤組成物を得ることができた^{4,5)}。

表2 反応性ケイ素基含有ビニル重合体の添加効果

試料番号	1	2	3	4	5	6	7
重合体A	80	80	80	80	80	80	80
化合物-1	35						
化合物-2		35	10				
化合物-4				35			
化合物-5					35		
重合体C	20	20	20	20	20	20	20
シラン添加剤						25	
硬化促進剤	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
物性							
N50 (N/cm ²)	0.09	1.09	0.09	0.09	0.12	0.11	0.06
Tmax (N/cm ²)	0.7	2.02	0.37	0.88	1.06	0.36	0.3
E (%)	385	77	179	535	432	224	371

単位:質量部 硬化促進剤:シトデカン酸ジブチルスズ
シラン添加剤:N-β (アミノエチル) γ-アミノプロピルメチルシメキシシラン
N50:50%伸長時の引張応力 Tmax:最大引張応力 E:最大伸び

3-4. (メタ)アクリル酸エステル化合物とアミン化合物添加効果

表3から、試料9と比べて試料1、2は接着強度と引張時破断伸度の両者が増大していることがわかる。試料10と比べると、試料7は接着強度と引張時破断伸度の両方が、また試料8は接着強度のみが高くなっている。試料3、4、5は試料11と比べて、接着強度と引張時の破断伸度が向上しているが、試料6は接着強度のみが改善されている。これらの結果から、反応性ケイ素基含有ポリオキシアルキレン重合体に、(メタ)アクリル酸エステル化合物とアミン化合物を混合することで強度および弾性が低下することがわかる。(メタ)アクリル酸エステル化合物とアミン化合物を添加すると、硬化時にマイケル付加が起こり、前述した反応性ケイ素基含有化合物と同様の添加効果を示さないと考えられる。しかし、反応性ケイ素基含有化合物を同時に添加することで低粘度化が可能な接着剤組成物を得ることができた。反応性ケイ素基含有化合物の反応性ケイ素基のルコキシ基の数および骨格構造に関して、3-2と同様に、アルコキシが2個より3個結合している化合物を添加した方が、強度が増大することが判明した³⁾。また、フェニル骨格よりビフェニル骨格化合物を添加した方が高強度である傾向を示した。

表3 (メタ)アクリル酸エステル化合物とアミン化合物添加効果

試料番号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
重合体A	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
化合物-1					17.5	8.75					
化合物-2	17.5	8.75	17.5	8.75			17.5	8.75			
化合物-603	12	15					11.25	16.75	24	22.5	
化合物-602			10	14.75	10	14.75					19.5
化合物-DL	5.5	11.25							11		
化合物-309							6.25	9.5		12.5	
化合物-50			7.5	11.75	7.5	11.75					15.5
硬化促進剤	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
物性											
N50 (N/cm ²)	0.18	0.17	0.19	0.21	0.21	0.2	0.47	0.38	0.12	0.16	0.12
Tmax (N/cm ²)	0.64	0.6	0.66	0.72	0.51	0.51	0.48	1.57	0.3	0.68	0.29
E (%)	271	295	249	275	229	201	350	227	218	238	211

単位:質量部 硬化促進剤:シトデカン酸ジブチルスズ N50:50%伸長時の引張応力 Tmax:最大引張応力 E:最大伸び

4. 結論

エポキシ樹脂の代替としてエポキシ変性された樹脂(例えばビスフェノール A あるいはベンゼン環骨格)を反応性ケイ素基含有オキシアルキレン重合体の網目構造に導入することで高強度化が達成できた。反応性ケイ素基 $\text{Si}(\text{OR})_n$ において、アルコキシ基が 2 個より 3 個結合している化合物の方が接着強度が大きかった。反応性ケイ素基含有化合物では 1 分子当たりの反応性ケイ素基の数 1 ~ 6 が可能で、その数を変えることによって目的とする硬化物の物性(接着強度と引張時の破断伸度)を制御する可能性を示した。

接着剤組成物の粘度が低いことは有利な点が多く、接着剤組成物の配合時に(メタ)アクリル酸エステル化合物と、アミン化合物を添加することで粘度を低下させることができた。硬化時にマイケル付加を起こさせて反応性ケイ素基含有化合物と同様な効果を期待したが、(メタ)アクリル酸エステル化合物とアミン化合物の同時添加では高強度化でできなかった。また、エチレングリコール骨格の化合物の方がフェニル骨格のものより強度が少し高く、添加剤骨格構造の影響が僅かに出ている。また、ビニル基を導入した反応性ケイ素基含有オキシアルキレン重合体は耐候性に優れることが期待される。

本論文では、反応性ケイ素基含有オキシアルキレン重合体の添加剤を検討し、添加剤の影響を明らかにすることができた。また、強度と化学構造との相関を、ある程度解明することができた。さらに、被着体への接着性(密着性)など重要な課題についても知見を得ることができた。

謝辞

本研究を進めるにあたり、旭硝子ウレタン(株)商品開発センター 島田直樹主幹技師より環状エーテルの重合に関する多くの有益なアドバイスを頂きました。ここに謝意を表します。

参考文献

- 1) 倉田崇編著 2000 年 10 月(有)エヌジーティー発行 「先端接着接合技術」
- 2) 原島進他、硬化性組成物、特許公開 2004-075847.
- 3) 原島進他、室温硬化性組成物、特許公開 2006-063335.
- 4) 島田直樹他、硬化性組成物、特許公開 2004-323668
- 5) 島田直樹他、耐候性が改善された硬化性組成物、特許公開 2004-067918