

変成シリコーン樹脂系接着剤の PET 界面での硬化機構

幅上茂樹*, 寺師隆博*, 田中鉄平*, 石鍋雅夫**, 秋本雅人***

Curing of Modified Silicone Resin-based Adhesive on PET Surface

Shigeki HABAUE*, Takahiro TERASHI*, Teppei TANAKA*,
Masao ISHINABE**, and Masato AKIMOTO***

(Received February 22, 2019)

Curing of modified silicone resin-based adhesive on poly(ethylene terephthalate) (PET) film was carried out, and the curing mechanism at the interface of PET was investigated by the IR-ATR method. An adhesive with a 0.1 mm thickness was cured between the amorphous PET (A-PET) and a fluororesin, PFA, and the PET side of the cured samples of the adhesive was measured by the IR-ATR. The ratio of the peak intensities, $3500/1730\text{ cm}^{-1}$, clearly increased with increasing the curing time, suggesting that transfer of (3-aminopropyl)trimethoxysilane (APTMS), one of the ingredients of the adhesive, to the PET interface may occur during the curing process. Hydrogen bonding formation between the amino group of APTMS and the carbonyl of PET at the interface was also indicated by the molecular dynamics calculation.

Keywords: modified silicone resin, adhesive, PET, curing, interface

1. 序

近年、材料の軽量化や高機能化、製品の小型化、コンパクト化などにもとない、接着剤の果たす役割はますます重要になっている。したがって、接着剤の多様化、高性能化は非常に重要な研究・開発課題であり、その上で詳細な接着機構の理解は欠かせない。しかし、多様な素材に対して様々な接着剤が使用されており、そのため、接着剤の硬化・接着機構は多種多様である。そうした状

況も一因となって、接着の原理を広く一般的に説明できる理論はいまだ確立されていないというのが現状である¹⁾。

変成シリコーン樹脂系接着剤は、一般に、メチルジメトキシシリル基 $[\text{CH}_3(\text{CH}_3\text{O})_2\text{Si}\cdot]$ を両末端に有するポリプロピレンオキシドの液状ポリマー（数平均分子量 5,000~10,000 程度）を基盤とするエラストマー系接着剤である。異種材料の接着に優れるなどの広範囲の接着性を有するといった特徴ともつことが知られており、特に建築材料等の接着を中心に幅広く用いられている²⁾。

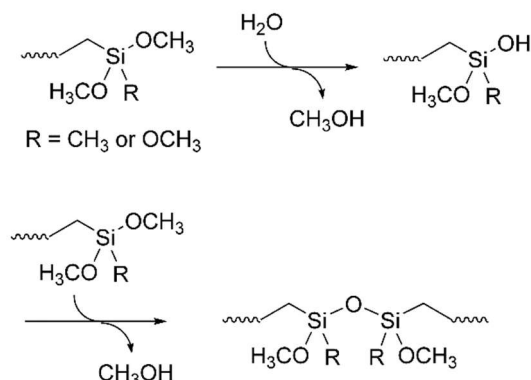
その硬化機構は、Scheme 1 に示すように、アルコキシシリル基の加水分解によるシラノール基 (HOSi-) の

*応用化学科 (Department of Applied Chemistry)

**創造理工学実験教育科 (Engineering Science Laboratory)

***セメダイン(株) (Cemedine Co., LTD.)

生成と、続くシラノール基どうし、あるいはシラノール基とアルコキシシリル基との縮合によるシロキサン結合 ($-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$) の形成、すなわち、架橋構造の形成により説明される^{2),3),4)}。しかし、例えば変成シリコン樹脂系接着剤における樹脂被着材との界面での接着機構などは、必ずしも十分に解明されているとはいえない。



Scheme 1. Hydrolysis and condensation of silyl groups.

そこで本研究では、変成シリコン樹脂系接着剤と、被着材としてポリエチレンテレフタレート (PET)^{5),6)}との界面での接着機構について検討を行うことを目的として、接着硬化過程での接着剤界面の構造分析等を行った。

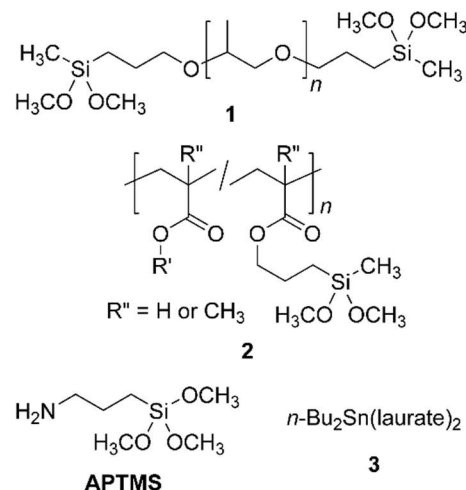
なお、構造解析には一回反射型赤外分光光度計 (IR-ATR) を用いた。この方法は、代表的な表面分析法の一つであるが、分析深さは数 μm に及ぶことが知られており⁷⁾、必ずしも表面・界面のみを観測しているわけではないことに注意を要するが、何よりも極めて簡便に、かつ多くの情報を与えてくれるため、本研究においては非常に有効な分析手段であるといえる。

2. 実験

市販の変成シリコン樹脂系接着剤は、ベースポリマーを主成分として、シランカップリング剤 (接着付与剤)⁸⁾、無機成分や触媒など、様々な成分で構成される。本研究では接着剤として、ベース成分である2種類の変成シリコン樹脂 **1**, **2**、接着付与剤である (3-アミノプロピル)トリメトキシシラン (APTMS)、および触媒、ジラウリン酸ジブチルスズ (IV) (**3**) (Scheme 2) からなるモデル接着剤 (MA-1) を用いた (セメダイン(株)より提供)。被着材として、以下の3種類の市販の PET フィルム：

東レ ルミラー S10 (100 μm ; 2 軸延伸) (PET-1)
 デュポン メリネックス S (188 μm ; 2 軸延伸) (PET-2)
 東レケミカルコア A-PET (200 μm ; アモルファス) (A-PET)

を、また比較の被着材としてフッ素樹脂 PFA を用いた。



Scheme 2. Ingredients of the model adhesive (MA-1).

モデル接着剤 MA-1 の PET に対する剥離力を T 型剥離強度試験により評価した (接着面積 10 $\times$ 10 mm, 厚 0.1 mm)。試験は島津 EZ-L (500N) 引張試験機を用い、剥離速度 3 mm/s で行った。また、界面での硬化過程における接着剤の変化を IR-ATR (Bruker ALPHA-E, プリズム Zn-Se) により評価した。接着剤 MA-1 (厚 0.1 mm) の一方を 20 $\times$ 10 mm に裁断した PET, もう一方を PFA で挟んで、温度 28 $^{\circ}\text{C}$, 湿度約 50 % の条件下で硬化させ、任意の時間後、接着剤を剥離して、PET との接着面について分析を行った。分子動力学計算は、Material Explorer ver.5.0 (富士通) を用い、分子間ポテンシャルを exp6Dreiding, 分子内ポテンシャルを LJDreiding とし、各原子の電荷には Mopac で求めた値を与えて行った。

3. 結果と考察

Table 1. Results of peeling test for various PET films with MA-1

PET	curing time (h)	peel force (N/mm)
PET-1	72	0.442
	96	0.579
	120	0.596
	144	0.735
	168	0.721
PET-2	72	0.243
	120	0.386
A-PET	48	0.071
	72	0.085
	96	0.151
	120	0.163
	168	0.498
	240	0.525

Test speed = 3 mm/s.

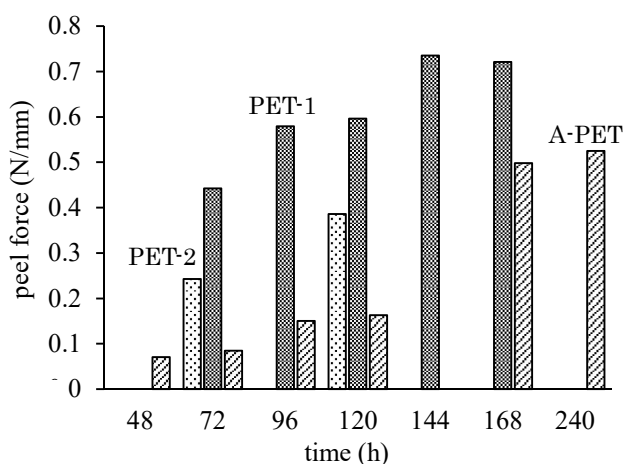


Fig. 1. Observed peel force values for various PET films with MA-1.

モデル接着剤 MA-1 を用いて、3 種類の PET フィルムに対する T 型剥離強度試験を行い、各フィルムの剥離力の時間変化を調べた (Table 1 および Fig. 1). その結果、PET フィルムの種類の違いにより剥離力の時間変化に大きな違いがあることが確認された。

延伸フィルム PET-1 の場合には、剥離力は比較的急激に増大したのち、接着後 140 時間程度で最大値に達した。これに対し、アモルファスフィルム A-PET を使用した場合、剥離力はより緩やかに上昇し、接着後 160 時間を経過してもなお、その上昇傾向が確認された。つまり、後者では接着剤の接着・硬化により時間がかかることが分かった。これらの結果から本研究では、この A-PET が界面の硬化過程の分析において、より適した被着材であると判断した。

そこで、モデル接着剤 MA-1 を A-PET と PFA で挟んで硬化させて得られた硬化物 (硬化時間: 48 時間) の A-PET 側および PFA 側の接着剤表面の IR-ATR スペクトルをそれぞれ測定した。なおここでは、PFA は接着剤にほとんど影響を与えない比較材料として用いた。結果

を Fig. 2 に示す。いずれにおいても 1730 cm^{-1} にはベースポリマーの一つであるアクリル樹脂 **2** の C=O 伸縮振動に基づく吸収が、一方、 3500 cm^{-1} 付近には主に N-H 伸縮振動に基づくものであると考えられる吸収が観察される。

主成分であるベースポリマーのカルボニル基に基づく吸収を基準として、両者のスペクトルを比較すると、PET 側、PFA 側の接着面の違いによる変化が認められ、特に 3500 cm^{-1} 付近の吸収の強度が A-PET 側で顕著に増大していることがわかる。なお、同様の傾向が、延伸タイプの PET フィルムを用いた場合にも観測されることを確認している。

そこで、 3500 cm^{-1} の吸収強度の硬化時間に対する変化を、カルボニル基の吸収強度を基準にして比較を行った。Table 2 には、MA-1 を 48~120 時間、A-PET と PFA で挟んで硬化させて、時間ごとに PET 界面側の接着剤表面の IR-ATR スペクトルを測定し、 3500 cm^{-1} および 1730 cm^{-1} のピーク強度比として求めた結果を示した。

Table 2. Results of IR-ATR measurement of the cured MA-1

curing time (h)	peak intensity ratio ($3500/1730\text{ cm}^{-1}$)
48	0.045
72	0.049
96	0.077
120	0.112

PET = A-PET.

表から吸収強度比は時間の経過とともに明確に増加することがわかる。先の剥離強度試験において、A-PET ではこの時間範囲で接着強度が徐々に増加することを確認しており、したがって、接着・硬化の進行とともに主としてアミノ基をもつ成分、ここでは APTMS 濃度が

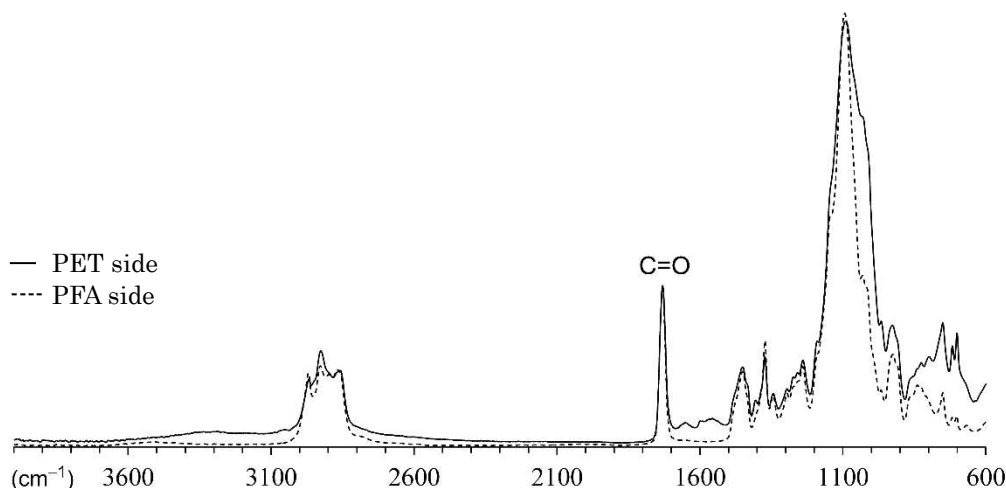


Fig. 2. IR-ATR spectra of the cured MA-1 (curing time: 48 h).

PET 界面側で増加する可能性が示唆された。

以上の結果から、接着剤の硬化とともに APTMS が PET 界面側に移動し、それが界面での接着に寄与していることが考えられる。したがって、アミノ基と PET のカルボニル基、あるいは PET 表面の水分などとの間の水素結合形成が接着力の発現に大きな役割を果たしている可能性があると考えられる。

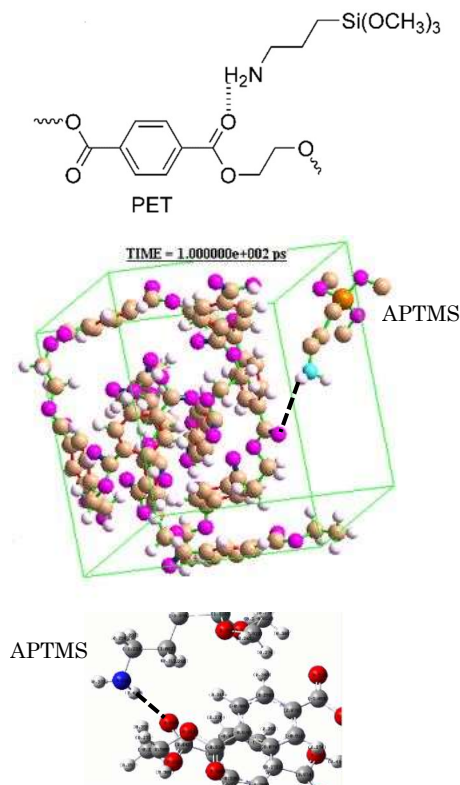


Fig. 3. Results of MD calculations.

そこで、この考察に基づいて APTMS と PET 表面との分子動力学計算を行った (Fig. 3)。その結果、PET 表面のカルボニル基と APTMS のアミノ基との間の水素結合の形成が示された。

以上、本研究により変成シリコン樹脂系接着剤と PET との接着では、特に接着剤に含まれる APTMS の界面における水素結合形成が接着に重要な役割を果たしていることが示された。

引用文献

- 1) 宮入裕夫ら, “接着・解体技術総覧 —資源・環境・エネルギー—”, NGT (2011).
- 2) S. Okumoto, N. Fujita, and S. Yamabe, *J. Phys. Chem. A*, 102, 3991 (1998).
- 3) C. J. Brinker, *J. Non-Cryst. Sol.*, 100, 31 (1988).
- 4) S. Habaue, Y. Takahashi, H. Suzuki, and Y. Takamushi, *Inter. J. Biotechnol. Wellness Ind.*, 6, 48 (2017).
- 5) K. C. Cole, A. Ajji, and E. Pellerin, *Macromol. Symposium*, 35, 770 (2002).
- 6) M. Ishinabe, Y. Yamashita, K. Tsutsumiuchi, K. Tashiro, K. Imaeda, and M. Kawamura, *Trans. Mat. Res. Soc. Jpn.*, 42, 97 (2017).
- 7) 中村友久, 西野孝, *高分子*, 58, 305 (2009).
- 8) G. L. Witucki, *J. Coatings Technol.*, 65, 57 (1993).