

【報 文】

エポキシ樹脂の硬化反応における可溶性オリゴスピロオルトカーボナートの添加効果：硬化収縮と接着強度

森 康友紀*・遠藤 剛*

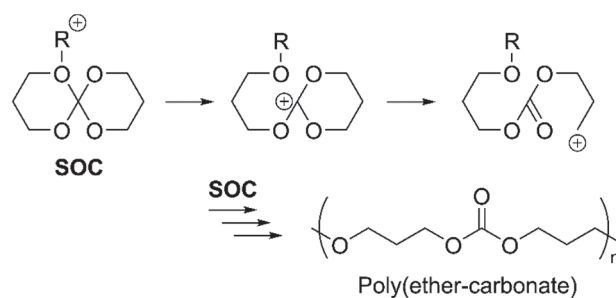
概 要

熱潜在性カチオン開始剤であるスルホニウム塩の存在下、側鎖にメチル基を有する可溶性オリゴスピロオルトカーボナート (Me-OSOC) の添加によるビスフェノール A ジグリシジルエーテル (BADGE) の硬化反応を行った。この反応の前後における硬化収縮と引張剪断接着強度の関係について評価した。その結果、Me-OSOC の添加量の増加に伴い硬化収縮が減少するとともに、引張剪断接着強度が向上することが明らかとなった。

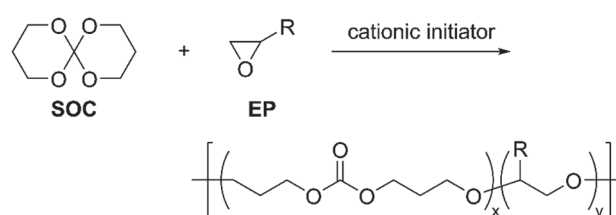
1. 緒言

エポキシ樹脂は接着剤や塗料および電気絶縁材料などの幅広い用途に利用されている¹⁾。しかし、エポキシ樹脂を硬化する際の収縮が問題の一つとなっており、これは反りや歪み、剥離などの問題を引き起こす要因となり、接着力の低下などを引き起こすことが知られている²⁻⁴⁾。とりわけ、エポキシ-カチオン硬化系は、電子部品の接着などの精密な成形制御を要する分野に用いられており、硬化前後における収縮を最小限に留めることが必要である⁵⁾。

この問題を解決するアプローチの一つとして、体積膨張性を示すモノマーとエポキシ樹脂を共重合することにより、体積収縮を抑制する手法が知られている⁶⁻⁸⁾。例えば、六員環の脂肪族スピロオルトカーボナート (SOC) はカチオン触媒の存在下において二重開環反応を伴う重合が進行し、ポリエーテルカーボナートを与えることが知られている (Scheme 1)^{6,7)}。この際、重合前後において体積膨張性または非収縮性を示すことが明らかとなっている。この SOC を熱潜在性カチオン開始剤として知られているスルホニウム塩の存在下におけるエポキシド (EP) との反応に添加すると、共重合が進行するだけでなく、SOC の添加により硬



Scheme 1 Cationic polymerization of SOC via double ring-opening reaction.

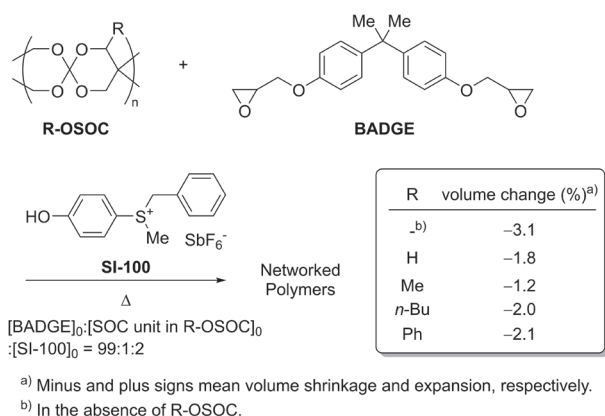


Scheme 2 Cationic copolymerization of SOC with EP.

化収縮を制御することができる (Scheme 2)⁸⁾。

SOC 構造を主鎖に有するオリゴスピロオルトカーボナート (OSOC) はペンタエリスリトールとテトラエチルオルトカーボナートとの重縮合によって合成可能であり、OSOC に三フッ化ホウ素を作用させることにより、開環重合が進行し、29%という非常に大きな体積膨張を伴ってネットワークポリマーを与えることが報告されている⁹⁻¹¹⁾。これは高密度にパッキングされたオリゴマー鎖の開環反応が進行することにより自

* 九州工業大学 分子工学研究所
〒804-8550 福岡県北九州市戸畑区仙水町1-1



Scheme 3 Cationic copolymerization of BADGE with OSOC.

由体積が大幅に増加することに起因するものと考えられている¹¹⁾。最近、著者らはペンタエリスリトール誘導体とテトラエチルオルトカーボナートとの重縮合による可溶性 OSOC の合成について報告している¹⁰⁾。さらに、熱潜在性カチオン開始剤として知られているスルホニウム塩の存在下、各種 OSOC をビスフェノール A ジグリシジルエーテル (BADGE) に添加して硬化反応を行い、反応前後の硬化収縮について評価した (Scheme 3)¹²⁾。その結果、メチル基を側鎖に有する OSOC (Me-OSOC) を用いた際に、最も高い体積収縮抑制効果が確認された。このような効果が観測された要因として、Me-OSOC が比較的大きな密度を有していることが考えられる。すなわち、このオリゴマーの分子鎖は高密度にパッキングしていることが示唆されるため、開環重合する際に大きな体積膨張性を示すことが考えられる。このような OSOC の体積膨張性はエポキシ樹脂の収縮を抑制するように作用すると考えられる。さらに、可溶性 Me-OSOC は硬化温度において BADGE に対して溶解性を示すため、開環共重合が効率よく進行することが示唆され、最も大きな収縮抑制効果を示したと考えられる。

本研究では、熱潜在性カチオン開始剤であるスルホニウム塩 (SI-100) の存在下、Me-OSOC の添加による BADGE の硬化反応を行い、この反応の前後における硬化収縮と接着強度の関連について評価したので報告する。

2. 実験

2.1 材料

ベンジル (4-ヒドロキシフェニル) メチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモナート (製品名: SI-

100) は三新化学工業株式会社の製品を用いた。ビスフェノール A ジグリシジルエーテル (BADGE) は東京化成工業株式会社の製品を用いた。メチル基を有するオリゴスピロオルトカーボナート (Me-OSOC) は文献に従って合成した¹⁰⁾。合成した Me-OSOC の数平均分子量 (M_n) と分散度 (M_w/M_n) は $M_n = 1000$, $M_w/M_n = 1.61$ であった。

2.2 分析

密度測定には島津製作所製の乾式自動密度計アキュピック 1330 を使用した。引張試験機には島津製作所製の EZ Test EZ-LX を使用した。

2.3 密度測定

SI-100 (46.7 mg, 0.1 mmol), BADGE (1.685 g, 4.95 mmol), Me-SOC (7.9 mg, SOC ユニット総量: 0.05 mmol) を乳鉢で混合した後、それらを密度測定容器に移し (必要に応じてサンプルの一部を他の測定に用いた)、室温で 1 時間減圧乾燥することにより脱泡を行った。その後、乾式自動密度計アキュピック 1330 を使用して密度を測定した。密度測定は 5 回の測定を行った後、得られた五つの測定結果における最大および最小値を示した密度を除いた三つの測定結果から平均値を算出した。これを硬化前の密度 (D_{before}) とした。測定後、サンプルを密度測定容器からガラス容器に移し、再び室温で 1 時間減圧乾燥することにより脱泡を行った。その後、180 °C で 1 時間加熱することにより硬化反応を行った。反応終了後、徐冷した後に硬化物を室温で 1 時間減圧乾燥した。その後、先程と同様に硬化物の密度 (D_{after}) を測定した。体積変化率は以下の式に基づいて計算した: 体積変化率 [%] = $[1 - (D_{\text{after}}) / (D_{\text{before}})] \times 100$ 。

2.4 接着試験

SI-100, BADGE, Me-OSOC を測り取り乳鉢で混合した後、室温で 1 時間減圧乾燥することにより脱泡を行った。その後、表面処理をしていない 2 枚のステンレス基板 (オーステナイト系 SUS304, 25 mm × 100 mm) の片端 (25 mm × 12 mm) に調製したサンプルを塗布し、二つのクリップを使用して挟み 180 °C で 1 時間加熱した (接着層の厚み: 約 0.1 mm)。その後、引張試験機 (島津製作所製, EZ Test EZ-

LX) を使用して 1 mm/min (室温) の速度で基板の引張剪断強度を測定し、3 回の測定結果の平均値から剪断接着強度を求めた。

3. 結果と考察

3.1 硬化前後における体積変化

熱潜在性カチオン開始剤である SI-100 (2 mol%) の存在下, BADGE (100-x mol%) と Me-OSOC (x mol%, OSOC に存在する SOC ユニットの総量) との反応を行い, 硬化反応の前後における体積変化について検討した (Table 1)¹²⁾。Me-OSOC を添加せずに反応を行うと, 硬化反応前後の体積変化は -3.1% であった (entry 1)。次に Me-OSOC を 1, 5, 10 mol% 添加して体積変化を検討したところ, 体積変化は -1.2%, -1.2%, +0.1% であり, 10 mol% の Me-OSOC を添加することで体積変化率の大幅な減少が確認された。なお, Me-OSOC を 5, 10 mol% 添加した際にはボイドの生成を防ぐため, 80 °C で 30 分加熱した後に 180 °C で 1 時間加熱する必要がある。以上のような収縮抑制効果は, 高密度にパッキングした Me-OSOC の開環重合が進行し, 自由体積が増加することにより, エポキシ樹脂の収縮の抑制に起因するものと考えられる。実際に硬化後のネットワークポリマーの赤外吸収スペクトルを測定すると, SOC 構造の開環に起因したカーボナートの吸収が確認された¹²⁾。

3.2 硬化収縮と接着力との関連

先の体積変化率の結果に基づき, 接着試験を行った。その結果を Table 2 に示す。SI-100, BADGE, Me-OSOC を測り取り乳鉢で混合した後, 室温で 1 時間減圧乾燥することにより脱泡を行った。その後 2 枚のステンレス基板 (25 mm × 100 mm) の片端 (25 mm

Table 1 Volume changes during copolymerization of Me-OSOC and BADGE

entry	[BADGE] ₀ :[SOC unit in Me-OSOC] ₀	volume change (%) ^a
1	100:0	-3.1
2	99:1	-1.2
3 ^b	99:5	-1.2
4 ^b	90:10	+0.1

^a Volume change was calculated from density change vs density of monomer or monomer mixture; minus and plus signs mean volume shrinkage and expansion, respectively. ^b The formulation was heated at 80 °C for 30 min, and then at 180 °C for 1 h.

Table 2 Relationship between volume changes and adhesive strength

entry	[BADGE] ₀ :[SOC unit in Me-OSOC] ₀	volume change (%) ^a	Adhesive strength (MPa) ^b
1	100:0	-3.1	5.9
2	99:1	-1.2	6.1
3	90:10	+0.1	6.6

^a Volume change was calculated from density change vs density of monomer or monomer mixture; minus and plus signs mean volume shrinkage and expansion, respectively. ^b Lap-shear strength with the tensile mode.

× 12 mm) に調製したサンプルを塗布し, 二つのクリップを使用して挟み 180 °C で 1 時間加熱した。その後, 引張試験機 (島津製作所製, EZ Test EZ-LX) を使用して 2 枚の基板の引張剪断強度を測定した。引張試験では, 体積変化率が異なる値を示した組成比 ([BADGE]₀ : [SOC unit in Me-OSOC]₀ = 100 : 0, 99 : 1, 90 : 10) における引張剪断強度を測定した。Me-OSOC を添加せずに硬化させた場合の剪断接着強度は 5.9 MPa であった (entry 1)。次に Me-OSOC を 1 mol% 添加して硬化させた場合の剪断接着強度を測定したところ, 6.1 MPa であり, わずかながら剪断接着強度が向上した (entry 2)。最後に 10 mol% の Me-OSOC を添加した場合には, 剪断接着強度は 6.6 MPa となり, 最も高い剪断接着強度が確認された (entry 3)。以上のように, 硬化前後における体積変化率が小さくなるにつれて剪断接着強度が向上することが明らかとなった。これは, 硬化前後における収縮の減少に伴って, 収縮によって生じる内部応力を低下させることができ, 欠陥の少ない接着界面を形成できたことに起因するものと考えている。

次に, 剪断後における基板の状態を Fig. 1 に示す。いずれの場合において, 硬化物は内部破壊ではなく, 硬化物と基板の接合界面での剥離が起こっていることが確認された。

4. 結論

熱潜在性カチオン開始剤であるスルホニウム塩 (SI-100) の存在下, メチル基を側鎖に有する可溶性オリゴスピロオルトカーボナート (Me-OSOC) の添加によるビスフェノール A ジグリシジルエーテル (BADGE) の反応における硬化収縮と引張剪断接着強度の関連について評価を行った。その結果, Me-

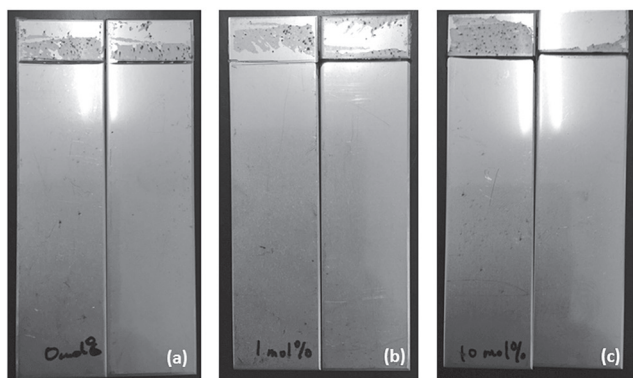


Fig. 1 Photographs of stainless substrates after the tensile tests: (a) adhered with BADGE and SI-100 ([BADGE]₀ : [SI-100]₀ = 100 : 2), (b) adhered with BADGE, Me-SOC, and SI-100 ([BADGE]₀ : [SOC unit in Me-SOC]₀ : [SI-100]₀ = 99 : 1 : 2), (c) adhered with BADGE, Me-SOC, and SI-100 ([BADGE]₀ : [SOC unit in Me-SOC]₀ : [SI-100]₀ = 90 : 10 : 2).

OSOC の添加量の増加に伴い硬化収縮が減少するとともに、引張剪断接着強度が向上することが分かった。また、剪断後における基板の状態を確認したところ、いずれの場合も界面破壊が起こっていることが明らかとなった。今後、硬化収縮を抑制するとともに、接着力の更なる向上を可能にする材料開発が期待される。

参考文献

- 1) C. A. May, "Epoxy Resins: Chemistry and Technology," Marcel Dekker, New York, 1 (1988).
- 2) 越智光一, "総説エポキシ樹脂 第1巻 基礎編 I", エポキシ樹脂技術協会編 (2003) p. 295.
- 3) 山岡一三, 繁田好胤, 松浦信輝, 越智光一, 新保正樹, 材料, **29**, 849 (1980).
- 4) 遠藤 剛, 繊維と工業, **43**, 456 (1987).
- 5) 飯田隆文, 日本接着学会誌, **36**, 464 (2000).
- 6) T. Takata and T. Endo, "Expanding Monomers; Synthesis, Characterization, and Applications," R. K. Sathir and R. M. Luck, Eds., CRC Press: Boca Raton, FL (1992) p.63.
- 7) W. J. Bailey, R. R. Sun, H. Katsuki, T. Endo, H. Iwama, K. Tsushima, K. Saigo, and M. Bitritto, "Ring-Opening Polymerization with Expansion in Volume," ACS Symposium Series 59 ; T. Saegusa, E. Goethals, Eds., American Chemical Society, Washington, DC (1977) p.38.
- 8) T. Takata and T. Endo, *Polym. Prepr. Jpn.*, **37**, 241 (1988).
- 9) D. T. Vodak, M. Braun, L. Iordanidis, J. Plévert, M. Stevens, L. Beck, J. C. H. Spence, M. O' Keeffe, and O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 4942 (2002).
- 10) Y. Mori, A. Sudo, and T. Endo, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **57**, 792 (2019).
- 11) T. Hino and T. Endo, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **43**, 5323 (2005).
- 12) Y. Mori, A. Sudo, and T. Endo, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* In Press. DOI: 10.1002/pola.29420 (2019).

[Original]

Effect of Soluble Oligo(spiroorthocarbonate)s on the Curing Reaction of Epoxides : Relationship between Volume Shrinkage and Adhesive Strength

Yasuyuki MORI* and Takeshi ENDO*

* Molecular Engineering Institute, Kyushu Institute of Technology
(1-1, Sensui-cho, Tobata-ku, Kitakyushu, Fukuoka 804-8550, Japan)

Synopsis

Sulfonium salt-initiated cationic copolymerizations of bisphenol-A diglycidyl ether (BADGE) with a soluble oligo(spiroorthocarbonate) bearing methyl group in the side chain (Me-OSOC) were employed, and the relationship between the resulting volume change degree upon the curing reaction and the lap-shear adhesive strength were evaluated. As a result, it might be suggested that the degree of volume change decreased along with increasing the addition amount of Me-OSOC, and the resulting tensile lap-shear adhesive strength was improved.

(Received July 8, 2019 ; Accepted July 19, 2019)

Key-words : Epoxide, Oligo (spiroorthocarbonate), Curing reaction, Volume shrinkage, Adhesive strength