

シランカップリング剤の種類とガラスへの応用

信越化学工業(株) シリコン電子材料技術研究所

安田 成紀

Types of silane coupling agents and application to glass

Shigeki Yasuda

Silicone-Electronics Materials Research Center, Shin-Etsu Chemical CO., Ltd

はじめに

シランカップリング剤は、その分子中に無機材料と化学結合する無機反応性基と、有機材料と化学結合する有機反応性基の2種以上の異なる反応性基を有する有機ケイ素化合物である。有機材料は、エポキシ系、アクリル系、ウレタン系樹脂など多岐に渡る材料が汎用的に用いられ、また各々の樹脂を形成するにあたって使用される化学反応が異なるため、それらに適応するような様々な有機反応性基を持った製品が種々ラインナップされている。

このような性質から、シランカップリング剤は無機-有機複合材料の界面制御剤として作用するため、「無機-有機材料間の密着性向上、樹脂補強性向上」をキーワードに、接着剤、塗

料、各種成形材料等の様々な分野・用途に対する添加剤として幅広く使用されている。

本稿では、シランカップリング剤の特性、ガラス繊維への使用例、新規開発品について紹介する。

1. シランカップリング剤の構造と作用機構

シランカップリング剤の構造は一般に下図1のような構造式で表される。

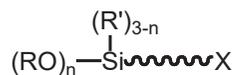


図1 シランカップリング剤の構造

一般に無機反応性基は加水分解性シリル基であり、一般的には安定性、取扱い易さ等の理由から図1の構造式で示したアルコキシ基が用いられている。

Xで示される有機反応性基としては、ビニル基、エポキシ基（脂環式エポキシ基、グリシジ

〒379-0224

群馬県安中市松井田町人見1-10

TEL 027-384-5220

FAX 027-384-5304

E-mail: S.yasuda@shinetsu.jp

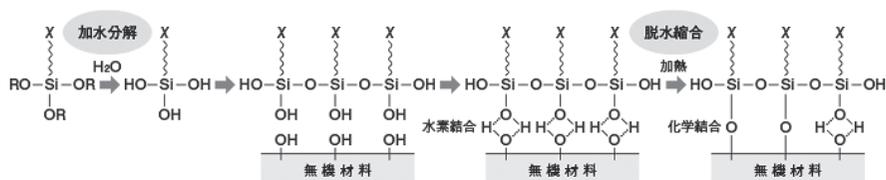


図2 Arkles のモデル

ル基), メタクリル基, アクリル基, スチリル基, アミノ基, ジアミノ基, メルカプト基, ウレイド基, イソシアネート基等があり, 幅広い有機樹脂に適応出来るような様々な有機反応性基を持ったシランカップリング剤が存在する。

シランカップリング剤の関与する無機 - 有機複合材料の界面現象は大変複雑であるため, シランカップリング剤の使用方法や材料の違いによっても, その作用機構は大きく異なってくる。ここでは, 最も単純化した系として, シランカップリング剤が無機材料表面に単分子層を形成した場合を仮定する。このような系では, 図2に示した Arkles により提案されたモデルが考えやすい。即ち, まずアルコキシシリル基 (Si - OR 基) が水により加水分解してシラノール基 (Si - OH 基) が生成し, このシラノール基は部分的に脱水縮合, オリゴマー化し, 次いで無機材料表面に水素結合により吸着する。その後, 加熱処理を行うことで無機材料表面の OH 基と脱水縮合反応し, 強固な化学結合を形成するというものである。

2. ガラス繊維への使用例

ここではシランカップリング剤のガラス繊維への使用例を示す。図3では紡糸工程の際にシランカップリング剤加水分解溶液を浸漬, または塗布している。また, ガラスクロス製造方法も同様である。

シランカップリング剤加水分解溶液の調製方法であるが, pH を調整した水溶液を攪拌しながら, 濃度が 0.1 ~ 3.0wt% 程度になるようシランカップリング剤を徐々に添加する。一時間程

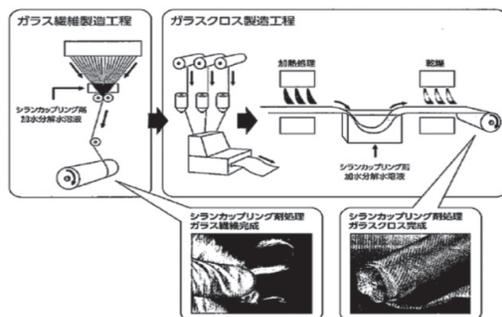


図3 ガラス繊維への使用例

度の攪拌で加水分解がほとんど完了し, 透明な水溶液を得ることができる。

3. 新規開発品

3-1 長鎖スペーサー型シランカップリング剤

一般的な汎用のシランカップリング剤はプロピルスぺーサーを介し, 加水分解性シリル基と有機反応性基を有している。ここでは, オクチルスぺーサーを有する長鎖型のシランカップリング剤を紹介する。

オクチルスぺーサーを有することで疎水性と柔軟性が向上するため, 樹脂との相溶性, 耐アルカリ性, 密着性, 可撓性が向上する。当社では有機反応性基にビニル, エポキシ, メタクリル, アミンを有する長鎖スペーサー型シランカップリング剤をラインナップしている。

図4にガラスとエポキシ樹脂界面の接着性試験の結果を示す。オクチルスぺーサー型 (KBM-4803) はプロピルスぺーサー型 (KBM-403) と比較すると高い密着性を示している。

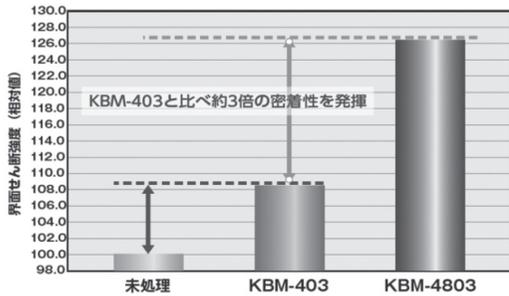


図4 ガラスとエポキシ樹脂界面の接着性試験結果

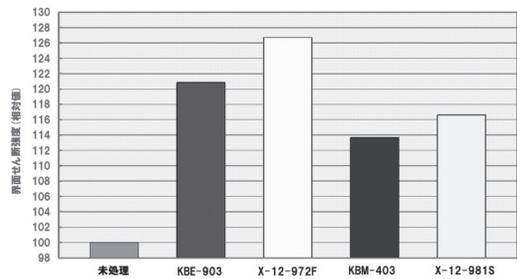


図5 ガラスとエポキシ樹脂界面の接着性試験結果

3-2 多官能基型シランカップリング剤

ここでは一般的なモノマー型ではなく、加水分解性シリル基または有機反応性基を複数有するシランカップリング剤を紹介する。

反応性基を複数有するため、樹脂や基材との密着性が向上する。また、造膜性を有するためプライマーとしての使用も可能である。当社では有機反応性基にエポキシ、アクリル、アミン、メルカプト、イソシアネートを有する多官能基型シランカップリング剤をラインナップしている。

図5にガラスとエポキシ樹脂界面の接着性試験の結果を示す。多アミン型(X-12-972F)と多エポキシ型(X-12-981S)はモノアミン型(KBE-903)とモノエポキシ型(KBM-403)と比較すると高い密着性を示している。

4. おわりに

シランカップリング剤は、その種類や応用用途が多岐にわたると同時に広がってきており、本稿で触れた使用方法、応用事例はほんの一例に過ぎない。また、最先端の用途に対応できるように新しいシランカップリング剤の開発も各社で盛んに行われている。

しかしながら汎用の用途、最先端の用途のいずれの場合であっても、シランカップリング剤の選定においては、使用する基材や樹脂により適切なものが異なり、さらには最適な添加量や

処理条件、処理方法等も異なるため、使用する基材の表面状態や使用する樹脂の官能基について十分に理解したうえで選定を行う必要がある。

さまざまな高機能性材料の開発にあたり、本稿が役立つこととなれば幸いである。

参考文献

- 1) 山谷正明, “シリコン大全”, 25 (2016) 日刊工業新聞社
- 2) 日本接着学会編, “接着の技術”, 17 (1992) 日本接着学会
- 3) 柳澤秀好, “フィラーと先端複合材料”, 120 (1994) シーエムシー出版