

ガラスと PMMA の新規接着剤の開発

Development of Novel Adhesive for Glass and PMMA

小林量¹, 黒田和宏², 佐々木大輔³, 原田雅裕⁴, 沼口元宏⁴, 樋口知以⁴, 星徹⁵, 萩原俊紀⁵, 澤口孝志⁵*Ryo Kobayashi¹, Kazuhiro Kuroda², Daisuke Sasaki³, Masahiro Harada⁴, Motohiro Numaguchi⁴, Tomoyuki Higuchi⁴,Toru Hoshi⁵, Toshiki Hagiwara⁵, Takashi Ssawaguchi⁵

Abstract: Glass and poly (methyl methacrylate) (PMMA) are good transparent materials. Glass has high surface hardness, weather resistance and chemical resistance. On the other hand, PMMA is lighter than glass. Hybrid materials which consist of glass and PMMA are expected as light and hard material. In this study, random copolymers [poly(MMA-ran-MPS) or poly(BMA-ran-MPS)] were synthesized by radical copolymerization of methyl methacrylate (MMA) or butyl methacrylate (BMA) with 3-methacryloxypropyltrimethoxysilane (MPS). Heat cycle test was performed from -20 within 90 .

1. 緒言

ガラスは透明性, 表面硬度, 耐侯性及び耐薬品性などに優れた性質を持つ。しかし, その密度は高く高比重である。一方, ポリメタクリル酸メチル(PMMA)は透明材料として優れた光学特性を持っており, その成形性の良さと低比重であること, またガラスよりも耐衝撃性に優れていることなどから, ガラスの代わりとして電子・家電・日用品など様々な分野で多用されている。これらの材料を接着することで, ガラスよりも比重が軽く, 強度の高い新規透明積層材料の創製が期待される。

本研究では, 接着剤としてメタクリル酸メチル(MMA)またはメタクリル酸ブチル(BMA)と 3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン(MPS)とのランダム共重合体 [Poly(MMA-ran-MPS)¹, Poly(BMA-ran-MPS)] を合成した。その後, 屋外の熱履歴を考慮したヒートサイクル試験を行った。ガラスとアクリルの熱膨張率の差に対し, Poly(MMA-ran-MPS)では高いガラス転移温度(Tg)を活かして強力で接着して, また, Poly(BMA-ran-MPS)では低い Tg を活かして, 吸収することを期待した。

2. 実験

共重合体中のモノマーユニットのモル組成比を BMA : MPS=85 : 15 で得るため, BMA34.2ml, MPS9.0ml 及び開始剤 α, α' -アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)20.7mg, 溶媒 2-ブタノン(MEK)50ml を仕込み, 窒素雰囲気下, 76 で 3 時間重合させ, Poly(BMA-ran-MPS)を得た。得られた共重合体, Poly(BMA-ran-MPS)0.5g をアセトン 4.5g(5.7ml) または THF4.5g(5.1ml) に溶解し, 濃度 10wt% の共重合体溶液 [Poly(BMA-ran-MPS)/アセトン, Poly(BMA-ran-MPS)/THF] を調製した。調製した各共重合体溶液に水(0.045ml), 0.1N・HCl(0.045ml)を加え, それぞれ 3 分後にガラス板に塗布し PMMA 板と接着した。ガラス板及び PMMA 板はそれぞれ 100mm×25mm×3mm 及び 100mm×10mm×3mm の寸法とし, ヒートサイクル試験は両者, 引張試験は後者を用いた。接着力の評価はヒートサイクル試験(30 90 30 -20 ...)と引張試験(接着面:3mm×10mm, テストスピード:0.1mm/min)で行った。対照として Poly(MMA-ran-MPS)も同様に共重合体溶液 [Poly(MMA-ran-MPS)/アセトン, Poly(MMA-ran-MPS)/THF] を調製し, ガラス板と PMMA 板を接着した。

1 : 日大理工・学部・応化, College of Science and Technology, Nihon Univ. 2 : 日大理工・院・応化, Graduate School of Science and Technology, Nihon Univ. 3 : 日大理工・客員研究員・応化, College of Science and Technology, Nihon Univ. 4 : 朝日エティック株式会社, ASAHI ETIC.Co.,Ltd. 5 : 日大理工・教員・応化, College of Science and Technology, Nihon Univ.

3. 結果・考察

Poly(MMA-ran-MPS)とPoly(BMA-ran-MPS)の合成は¹H-NMR スペクトルと DMF-GPC 曲線によって確認した。DSC 曲線より求めた T_g は Poly(MMA-ran-MPS)で 72 , Poly(BMA-ran-MPS)で 25 となった。

引張試験用(接着面:3mm×10mm)のガラス板と PMMA 板を接着した試験片では,どの共重合体溶液を用いてもヒートサイクル試験前後で剥離しなかった。しかし 100mm×25mm×3mm のガラス板と PMMA 板を Poly(MMA-ran-MPS)/アセトンまたは Poly(MMA-ran-MPS)/THF で接着した試験片では, PMMA 板が反り剥離した。剥離したガラス板は中心部分が挟れており, PMMA 板には一部ガラス板が接着していた。Poly(BMA-ran-MPS)/アセトンまたは Poly(BMA-ran-MPS)/THF で接着した試験片ではヒートサイクル試験前に接着していたが,試験後では手で簡単に剥せるほど接着力が弱かった。

Poly(MMA-ran-MPS)/アセトンまたは Poly(MMA-ran-MPS)/THF で接着した試験片の応力-歪み曲線を Figure 1 に示し, Table 1 に曲線から得られたデータをまとめて示す。Poly(MMA-ran-MPS)/アセトンを用いた接着ではヒートサイクル試験後に破断応力が減少しているが, Poly(MMA-ran-MPS)/THF を用いた接着ではヒートサイクル試験後に破断応力が減少しなかった。アセトンよりも PMMA(板)に対する溶解度の高い THF を用いることで, PMMA(板)と共重合体がより相溶し, ヒートサイクル試験後も破断応力が減少しなかったと考えられる。

Figure 2 及び Table 2 に Poly(BMA-ran-MPS)/アセトンまたは Poly(BMA-ran-MPS)/THF で接着した試験片の応力-歪み曲線とそのデータを示す。Poly(MMA-ran-MPS)と比較すると両溶媒で破断応力は半分以下の値となった。しかし, ヒートサイクル試験後で剥離しなかった。これらの結果は, PMMA と共重合体の相溶性に関係すると考えられる。詳細は当日述べる。

4. 結言

- ・MPS とのコモノマーを変えることにより, 共重合体の T_g は制御が可能であった。
- ・T_g の高い Poly(MMA-ran-MPS)を用いた接着では, THF 溶液においてヒートサイクル試験後に高い破断応力を示したが, PMMA 板が反り剥離した。
- ・T_g の低い Poly(BMA-ran-MPS)を用いた接着では破断応力は低いが, ヒートサイクル試験後で剥離しなかった。

5. 参考文献

1) 齋藤貴信・矢野彰一郎・澤口孝志・橋本和可子・栗田公夫, 高分子論文集, 57, 6, 389-395 (2000)

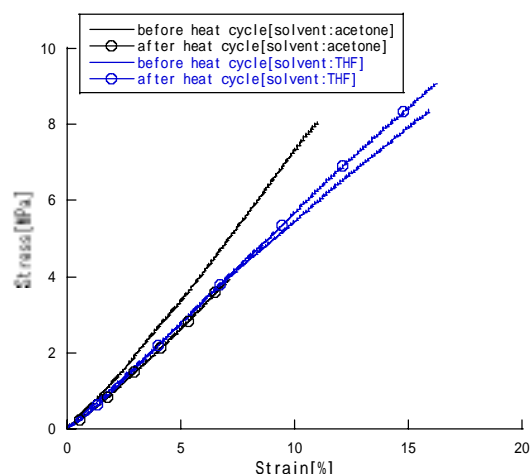


Figure 1 Stress-Strain curves on tensile shear test for adhesion strength between glass plate and acrylic plate. (Copolymer:Poly(MMA-ran-MPS)[MMA/MPS=85/15,Mn=60,000])

Table 1 Fracture stress-strain and Young's modulus at Tensile Shear Test shown in Figure 1.

Heat cycle	Solvent	Stress [MPa]	Strain [%]	Young's modulus [GPa]
Before	acetone	8.0	11.0	0.61
After		4.7	8.6	0.41
Before	THF	7.1	13.0	0.48
After		8.6	15.2	0.45

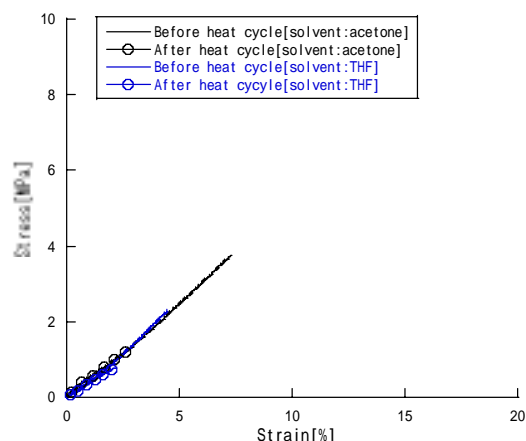


Figure 2 Stress-Strain curves on tensile shear test for adhesion strength between glass plate and acrylic plate. (Copolymer:Poly(BMA-ran-MPS)[BMA/MPS=85/15,Mn=120,000])

Table 2 Fracture stress-strain and Young's modulus at Tensile Shear Test shown in Figure 2.

Heat cycle	Solvent	Stress [MPa]	Strain [%]	Young's modulus [GPa]
Before	acetone	3.6	7.4	0.41
After		1.2	2.6	0.40
Before	THF	2.4	4.9	0.40
After		0.8	2.7	0.39