< 総 説 >

(受理: 平成 16 年 8 月 30 日)

エポキシ樹脂接着剤の高性能化・高機能化に関する研究 Studies on the Development of High-Functional and High-Performance Epoxy Resin

越 智 光 一*

Mitsukazu OCHI

1. はじめに

エポキシ樹脂は代表的なネットワークポリマーの一つであり、60 年以上の長い歴史を持つ¹⁾。しかし、この技術革新の激しい時代にあって、現在でも高性能高分子材料の一つとしての地位を保っている²⁾。エポキシ樹脂がこのような長い寿命を持っているのは、エポキシ樹脂そのものやこれと反応させる硬化剤の構造選択の幅が広く、さまざまな構造・特性を持つ硬化物に用途に応じて選択できることが大きな要因であろう。また、エポキシ樹脂を他の有機化合物や無機化合物と複合化することによって新しい機能や高い性能を発現させることが可能となっていることも重要な因子と考えられる。

筆者ら^{3~5)}は、最近、分子あるいはナノオーダーでネットワーク鎖の集合体としての構造（ネットワーク鎖の配向など）を制御することにより、これまでになく高い性能や新しい機能の発現が可能となることを報告している。例えば、メソゲン基の導入によるネットワーク鎖配列の制御と高強靱性・高熱伝導性の達成、層状無機化合物へのインターカレーションによる高強靱化などがその例として挙げられる。ナノからメゾ領域の構造制御による高性能化あるいは高機能化と言うことが出来るであろう。

ここでは、最近の筆者らの研究を中心にエポキシ樹脂硬化物の高機能化と高性能化の動向を樹脂や硬化剤の構造制御と複合化の両面から整理し紹介することとしたい。

2. 分子あるいはナノオーダーでの構造制御による高機能化と高性能化

エポキシ樹脂の骨格や側鎖にメソゲン基を導入すると、硬化前のモノマーは液晶性を示す。この液晶性エポキシ樹脂を適当な条件下で硬化すると、網目鎖全体あるいは一部をスメクチックやネマチック状に配向させることが可能となる⁷⁾。最近、この網目鎖の配向が硬化物の熱的・力学的性質や接着性に大きな影響を与えることが報告され始めている^{8~12)}。筆者ら⁸⁾は市販のビスフェニル型エポキシ樹脂:

をカテコールノボラックで硬化すると、硬化物は明瞭な複屈折を示し、網目鎖の配向を示すことを報告した。この硬化物の動的粘弾性 (図 1) では、ガラス転移が非常に不明瞭になり高温のゴム状弾性率が高くなる。これは、硬化物中の網目鎖の配向により高温での網目鎖の運動が拘束されているためと考えられる。

越 智 光 一

略歴: 工博 1972年関西大大学院修士課程修了, 同年関西大助手, 1988年助教授, 1995年教授, 現在に至る。エポキシ樹脂の硬化機構と硬化物の材料物性の研究に従事。現在はメソゲン基を導入したエポキシ樹脂の合成と硬化物の物性, 屈曲性分子鎖を含む共重合体とのアロイ化などを主に研究。

趣味: スキー

* 関西大学工学部応用化学科
大阪府吹田市山手町 3-3-35 〒564-8680
Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering,
Kansai University
3-3-35, Yamate-cho, Suita, Osaka 564-8660, Japan
(平成 16 年度日本接着学会学会賞受賞)

図1 硬化エポキシ樹脂の動的粘弾性特性

図2 液晶配列を持つ硬化物の応力-ひずみ曲線

C. Ortis ら⁹⁾はスチルベン型エポキシ樹脂硬化系について一軸圧縮試験を行い、網目鎖がランダム分布した等方性硬化物よりもネマチック、さらにスメクチック配列を持つ硬化物が低いヤング率と大きな破壊エネルギーを示すと報告している(図2)。C. Carfagna ら¹⁰⁾も網目鎖が液晶配列を持つ硬化物が、ランダム分布の硬化物に比べて高い強靱性を示すことを報告している。我々の研究室では M. Harada ら^{3~5)}がテレフタリリデン型エポキシ樹脂を磁場で硬化するとモノドメイン構造の硬化物が得られることを報告し、この硬化物は磁場をかけずに硬化したものに比べて一桁以上大きな破壊強靱性値を持つことを示した(表1)。これは、配列した網目鎖の

表1 テレフタリリデン型エポキシ樹脂硬化物の強靱性

	磁場方向	JIC (KN/M)
無磁場	—	4.29±0.62
磁場下	z 軸方向	8.61±0.80

* : 試料形状: 4.4×40×2.2mm

共有結合を切断する方向に亀裂が進行する場合、エポキシ樹脂硬化物は非常に大きな強靱性を示すことを意味するものと考えられる。ネットワーク構造を持つ高分子が理論上の破壊エネルギーに対して10分の1から100分の1程度の性能しか示していないことはよく知られている。これは網目鎖に多くの欠陥が含まれていることが原因と考えられている。Harada らの結果はメソゲン基の配列を利用して欠陥の少ないネットワークを形成することによってエポキシ樹脂硬化物の力学物性を飛躍的に向上できることを示していると考えられる。また、M. Harada ら³⁾は磁場下で硬化したモノドメイン構造の硬化物がメソゲン基の分子軸方向に0.8W/mKを超える大きな熱伝導率を示すことを報告している。これは、分子の熱振動が網目鎖の配向方向(共有結合の軸方向)に伝わりやすくなるためと説明されている。一方、赤塚ら¹²⁾は芳香族ジアミンで硬化したツインメソゲン型エポキシ樹脂が汎用のエポキシ樹脂に比べて4~5倍程度の高い熱伝導率を示すことを報告している。この高い熱伝導率は配列したメソゲン基間でのフォノンの伝達によって達成されると推定されており、スメクチック配列を持つ硬化物でより大きな熱伝導率が得られると提案されている。いずれにしろ、エポキシ樹脂を電子部品あるいは重電用途に使用する場合、発生する熱を如何にして除去するかが大きな問題となっている。このエポキシ樹脂の電気絶縁性を保持しながらの高熱伝導率化は、この問題に新しい解決の方向を与えるものと期待される。

筆者ら^{13,14)}は、鎖状シロキサンあるいはより剛直なラダー状のシルセスキオキサンを骨格とするエポキシ樹脂を報告している。このうち鎖状シロキサン骨格型エポキシ樹脂をビスフェノールA型樹脂に添加した系の動的粘弾性を図3に示す。この樹脂系ではガラス転移がほとんど消失し、エポキシ樹脂硬化物の耐熱性の大幅な向上が達成されている。主鎖骨格の剛直性のためにミクロブラウン運動が非常に強く抑制されているものと考えられる。力学物性では硬度の大幅な向上が達成される反面、硬化物の脆化を生じる。高温域の膨張係数はシロキサン骨格の導入により大きく低下するが、室温域の膨張係数は汎用のビスフェノールA型エポキシ樹脂とほぼ同じ値を示す。また、我々はアミノシランのアミノ基をケト

図3 鎖状エポキシシラン/エポキシ樹脂ハイブリッド系の動的粘弾性特性

ン類で保護してからシランアルコキサイドを重合することによりケチミンシランの鎖状重合体を合成できることを報告している¹⁵⁾。このオリゴマーを硬化剤とすることにより、一液型のエポキシ/シランハイブリッドが得られ、硬化物は優れた耐熱性を示すが膨張係数はわずかに増加する。この他、Cardiano ら¹⁶⁾はエポキシシランとアミノシランの混合物から合成したエポキシ/シリカハイブリッド硬化物が優れた耐熱性と高い表面硬度を持つことを示している。以上に述べたように、無機骨格を持つエポキシ樹脂を用いることにより分子あるいはナノオーダーでの無機ネットワークとの複合化が可能であり、これまでの充填や補強とは違った意味での異種材料との組み合わせが期待される。

3. ミクロンオーダーでの構造制御による高機能化・高性能化

エポキシ樹脂は耐熱性や力学的・電気的性質および接着性などにバランスのとれた特性をもつことが特徴とされているが、その欠点は一般に硬化物が硬くて脆い性質を示すことである。その欠点を克服するためにエラストマーなど他の有機材料との複合化が多く報告されてきた¹⁷⁾。しかし、最近の複合型エポキシ樹脂は単に強靱性の改善を目的とするのではなく、複合化により強靱化と同時に何らかの新しい機能をエポキシ樹脂硬化物に付与することを目指したものが多く、シリル基末端ポリプロピレンオキサイド (STPPO) のマトリックスにエポキシ樹脂を微粒子として分散させた複合型エポキシ樹脂の硬化物^{18,19)}は、比較的優れた接着性を持ちながらゴム弾性を示す。このため、この樹脂は弾性率や膨張係数の

図4 被着体と接着剤の表面自由エネルギー

異なる異種材料の接着および脆性の被着体 (セラミックスなど) や精密部品の接着などに用いられている。これは、弾力性のある接着剤層が被着体の熱膨張や熱収縮の違いによる接着界面のひずみを緩和するためと考えられる。被着体の力学特性の相違 (メカニカルミスマッチ) を接着剤層が吸収しているといえる。

筆者ら^{20,21)}は、このタイプの複合型接着剤では接着界面におけるエポキシ樹脂濃度が被着体の極性に依って変化することを報告した。図4に被着体の表面自由エネルギーとこれに接触していた弾力性接着剤の表面自由エネルギーの関係を示す。接着剤の平均組成は同じであるにもかかわらず、被着体の表面自由エネルギーが増加するに伴って接着剤の表面自由エネルギーも増加し、両者の値はほぼ一致している。これは被着体の表面自由エネルギーに応じて最も安定な界面を形成するように接着剤表面のエポキシ樹脂濃度が変化することを意味するものと考えられる。そこで、同じ試料の表面全反射 IR 分析において、IR の潜り込み深さを変えて深さ方向へのエポキシ樹脂濃度の変化を測定した結果を図5に示す²²⁾。表面から $0.4 \mu\text{m}$ 以内の範囲でエポキシ樹脂濃度に勾配を生じているのがわかる。しかも、表面自由エネルギーの高い (あるいは低い) 被着体と接触していた系では、表面のエポキシ樹脂濃度が高く (あるいは低く) なっている。この結果は、STPPO/エポキシ樹脂複合型接着剤では、表面特性の異なる異種材料を接合する場合に接着剤自身が被着体に応じて最も安定な界面を自動的にすることを示している。

H. Okuhira ら²³⁾はケチミン化合物を硬化剤として用いることにより、エポキシ基とイソシアネート基のアミ

被着体: (●) PVA, (▲) PE (UV10 分照射), (□) PE (UV5 分照射), (■) PE (UV1 分照射), (○) PP, (△) PTEE

図5 深さ方向へのエポキシ樹脂濃度の変化

ウレタン/エポキシ: 80/20

図6 ケチミン硬化ウレタン/エポキシハイブリッド系のTEM像

ンに対する反応性を制御し, In situ 重合でのウレタンエラストマーとエポキシ樹脂のアロイ化を可能とした。そのTEM写真を図6に, 破壊エネルギーを図7に示す。この硬化物はウレタンエラストマー中にサブミクロン直径のエポキシ樹脂硬化物が分散した構造を持ち, 単なるアミンを硬化剤とする系に比べて2倍以上の破壊靱性値を持つことを報告している。ウレタンエラストマーの優れた弾力性を持つ, 新しいタイプの弾力性エポキシ樹脂となっている。

図7 破壊エネルギーとDGEBA含有量

参 照 文 献

- 1) L. E. Lee and K. Neville, "Handbook of epoxy resins", McGraw-Hill (1967).
- 2) 垣内 弘 編著, "新エポキシ樹脂", 昭晃堂 (1985); "エポキシ樹脂 最近の進歩", 昭晃堂 (1994).
- 3) M. Harada, M. Ochi, M. Tobita, T. Kimura, T. Ishigaki, N. Shimoyama, H. Aoki, J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys., 41, 1739 (2003).
- 4) M. Harada, M. Ochi, M. Tobita, T. Kimura, T. Ishigaki, N. Shimoyama, H. Aoki, J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys., in press.
- 5) M. Harada, M. Morimoto and M. Ochi, J. Polym. Sci. Polym. Phys., 41(11), 1198-1209 (2003).
- 6) 越智, 清水, 高分子論文集 ビフェニル型エポキシ樹脂-カテコールノボラック
- 7) G. G. Barclay, C. K. Ober, K. I. Papathomas, D. W. Wang, J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem., 30, 1831, (1992).
- 8) M. Ochi, N. Tsuyuno, Y. Nakanishi, Y. Murata, J. Appl. Polym. Sci., 56, 1161, (1995).
- 9) C. Ortiz, R. Kim, E. Rodighiero, C. K. Ober, E. J. Kramer, Macromolecules, 31, 4074 (1998).
- 10) C. Cargagna, E. Amendola, M. Giamberini, A. D'Amore, A. Priola, G. Malucelli, Macromol. Symp., 148, 197 (1999).
- 11) M. Ochi, H. Takashima, Polymer, 42, 2379 (2000).
- 12) 赤塚正樹, 竹澤由高, Polym. Preprints, Japan, 51(3), 535 (2002).
- 13) 越智光一, 松村智行, 中山幸治, Polym. Preprints, Japan, 52(3), 421 (2003).
- 14) M. Ochi, T. Matsumura, J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys., submitted.
- 15) 紀 朝也, 奥平浩之, 徐 華枝, 越智光一, 武山秀一, 第53回ネットワークポリマー講演討論会予稿集, (2003).
- 16) P. Cardiano, S. Sergi, K. Lazzari, P. Piraino, Polymer, 43, 6635 (2002).
- 17) 例えば, N. C. Paul, D. H. Richards, D. Thompson, Polymer, 18, 945 (1977).
- 18) 諫山克彦, 接着, 32, 149 (1988).
- 19) 松浦信輝, 接着の技術, 14, 10 (1994).
- 20) T. Okamatsu, M. Kitajima, H. Hanazawa, M. Ochi, J. Adhesion Sci. Technol., 13, 109 (1999).
- 21) T. Okamatsu, M. Ochi, Polymer, 43, 721-730 (2002).
- 22) 岡松孝裕, 三田, 越智光一, 日本接着学会誌, 投稿中.
- 23) H. Okuhira, N. Iwamoto, M. Ochi, H. Takeyama, J. Polym. Sci.: Polym. Phys., 42, 1137 (2004).