エポキシ樹脂のタフニング

Toughening of Epoxy Resin

上田 陽一
Youichi Ueda

エポキシ樹脂は耐熱性、接着性、電気絶縁性、耐薬品性に優れ、電子材料、接着剤、塗料、複合材料マトリックスなどに幅広く使用されている。ところが剛直な構造で三次元架橋したエポキシ樹脂は比較的脆い欠点がある。そこでエラストマーや熱可塑性樹脂による強靱化が古くから試みられてきた。

1. エラストマーによる強靱化

エラストマーによる強靱化は最も古くから行われており、接着剤、塗料分野では既に多くの製品が出回っている。エラストマーとして最も使われているのがカルボキシル基末端を有するブタジエン-ニトリルゴムである。このゴムは末端カルボキシル基とエポキシ基の反応を利用して、単独でエポキシ硬化剤として、あるいは予めエポキシ樹脂と反応させた形としても用いられる。最近の同様なタイプのエラストマー変性の研究例としてクロロプレナムによるエポキシ樹脂の改質が報告されている¹⁾。末端カルボキシル基を脂肪族、不飽和脂肪族、芳香族と3種のタイプに変えたクロロプレナムをエポキシ樹脂に溶解し、硬化方法も一段法、二段法と変えて検討している。その結果末端は芳香族のタイプが最も改質効果が高く、反応も二段で行った方が強靱性が増した。SEM 観察では両樹脂の相溶性が硬化物のモルホロジーに影響し、均一で微細な相分離構造をとるものが強靱であることがわかった。

また、エポキシ樹脂は硬化反応時の収縮により硬化物に内部応力が発生することが知られている。この応力を緩和するために末端反応性シリコンエラストマーで変性する手法が、特に半導体封止用エポキシ樹脂で使われている。末端カルボキシル基を導入したシリコンとエポキシ樹脂をブロック共重合化し、樹脂硬化物の破壊靱性値とそれぞれのブロックの分子量との関連性を検討した報告²⁾がなされている。分子量の組合せによって硬化物中のシリコン相のドメインサイズを1 μm 以下にすることができ、その場合に破壊靱性値が飛躍的に向上した。この原因については、ブロック共重合体の延性効果ではなく、マトリックス相の延性変形あるいはクラックのピンニング効果のいずれかであろうと結論づけている。

2. 熱可塑性樹脂による強靱化

エラストマーによる靱性の改良は、エポキシ樹脂の高温での弾性率を低下させ、架橋密度の高いエポキシを用いる炭素繊維強化プラスチック用マトリックスとしては改良効果が不十分である。そこで最近エラストマーの代わりにエポキシ樹脂に可溶なエンジニアリングプラスチックによる改質研究が盛んに行われている。最も早くから研究されていたのはポリエーテルスルホンによるエポキシ樹脂の強靱化³⁾である。その他にも種々のポリマーが検討されたがいずれの場合にもエポキシ樹脂の硬化過程で生じるモルホロジーがブレンドの比率によって均一系、粒子分散系、相互連続相系、海島逆相系とさまざまな相分離形態をとり、その制御が難しいことが判明している。ポリエーテルイミド (PEI) を用いて3官能性エポキシ樹脂の強靱化を検討した例⁴⁾でも10% PEI ブレンドではエポキシマトリックス中に PEI が直径2~3 μm で分散した相分離形態を示したが、PEI が20% を越えると相逆転が生じてエポキシのドメインが PEI の糸で結ばれた形態を示した。相逆転を示した後の破壊靱性値は PEI のブレンド比率を上げてても向上しなかった。また新しい試みとして熱可塑性樹脂をエポキシマトリックス中で配向させて分子複合体をつくる方法がある。ポリアリレートと液晶ポリマー (LCP) を予め熔融混合した後に紡糸し、これをエポキシ樹脂とブレンドした例⁵⁾では、LCP を2% 加えただけで破壊靱性値が20% 近く増加した。このブレンド法は紡糸の過程で LCP のアスペクト比をコントロール可能な特徴を有し、後の靱性値をさらに向上させることもできる。

文 献

- 1) 山田英介：液状ゴムおよび弾性ゲルによるエポキシ樹脂の改質 講演要旨 平成4年8月(東京), エポキシ樹脂技術協会
- 2) 越智光一, 他：高分子論文集, 49, 499 (1992)
- 3) C.B. Bucknall, I.K. Partridge: *Polymer*, **24**, 639 (1983)
- 4) D.J. Hourston, J.M. Lane: *Polymer*, **33**, 1379 (1992)
- 5) C. Carfagna et al.: *J. of Appl. Polym. Sci.*, **44**, 1465 (1992)

(住友化学工業(株)筑波研究所, 専門=熱硬化性樹脂)