

種々のポリウレタンによる一液性エポキシ  
接着剤の改質に関する研究



2004 年

佐藤 暢也

# 目 次

ページ

第 1 章 緒 論	1
第 2 章 一液性エポキシ接着剤の物性に対するポリウレタンプレポリマーの末端化学構造の影響	
2. 1 緒言	16
2. 2 実験	17
2.2.1 原材料	17
2.2.2 ポリウレタンプレポリマーの合成と試験片の調製	17
2.2.3 物性測定	20
2. 3 結果と考察	20
2.3.1 接着物性	20
2.3.2 動的粘弾性	25
2.3.3 電子顕微鏡観察	28
2. 4 結論	31
2. 5 文献	32
第 3 章 ブロックドウレタン変性一液性エポキシ接着剤の物性に対するソフトセグメントの影響	
3. 1 緒言	33
3. 2 実験	34
3.2.1 原材料及び硬化物の調製	34
3.2.2 物性測定	36
3. 3 結果と考察	36

3.3.1	ブロックドウレタンの合成とエポキシ硬化物の調製	36
3.3.2	接着物性に対する化学構造の影響	37
3.3.3	接着物性に対する分子量の影響	43
3.3.4	動的粘弾性に対する影響	47
3.3.5	電子顕微鏡観察	51
3.4	結論	51
3.5	文献	53
第4章 種々のポリウレタンプレポリマーで鎖延長した一液性エポキシ接着剤の物性		
4.1	緒言	55
4.2	ポリウレタンプレポリマー中のマクログリコールの影響	56
4.2.1	原材料	56
4.2.2	鎖延長エポキシ樹脂の合成と試験片の調製	58
4.2.3	物性測定	58
4.3	結果と考察	58
4.3.1	鎖延長エポキシ樹脂の調製	58
4.3.2	粘着物性	60
4.3.3	接着物性	64
4.3.4	動的粘弾性	67
4.3.5	電子顕微鏡観察	70
4.4	ポリウレタンプレポリマー中のPPG分子量の影響	70
4.4.1	原材料	70
4.4.2	鎖延長エポキシ樹脂の合成と試験片の調製	74
4.4.3	物性測定	74

4. 5	結果と考察	74
4.5.1	鎖延長エポキシ樹脂の調製	74
4.5.2	粘着物性	76
4.5.3	接着物性	76
4.5.4	破壊靱性	79
4.5.5	動的粘弾性	79
4.5.6	電子顕微鏡観察	82
4. 6	結論	86
4. 7	文献	87

## 第5章 ポリウレタンを主鎖に導入した一液性エポキシ接着剤の 化学構造と物性

5. 1	緒言	89
5. 2	実験	90
5.2.1	原材料	90
5.2.2	ポリウレタン導入エポキシ樹脂の合成と試験片の調製	90
5.2.3	物性測定	93
5. 3	結果と考察	93
5.3.1	接着物性	93
5.3.2	3点曲げ物性	95
5.3.3	破壊靱性	95
5.3.4	動的粘弾性	99
5.3.5	電子顕微鏡観察	101
5. 4	結論	106
5. 5	文献	109

第6章	ハードセグメント含有ポリウレタンを主鎖に導入した一 液性エポキシ接着剤の物性	
6.1	緒言	110
6.2	実験	110
6.2.1	原材料	111
6.2.2	ポリウレタン導入エポキシ樹脂の合成と試験片の調製	111
6.2.3	物性測定	111
6.3	結果と考察	111
6.3.1	接着物性	113
6.3.2	3点曲げ物性	113
6.3.3	破壊靱性	116
6.3.4	動的粘弾性	116
6.3.5	電子顕微鏡観察	119
6.4	結論	122
6.5	文献	124
第7章	総括	126
	謝辞	129

## 第1章 緒論

エポキシ樹脂の歴史は、スイスの化学者 Dr. Pierre Castan が、発見、特許化することから始まった。その特許には、当時既に、エポキシ樹脂の根幹とも言える重要な記述がされている。成分としては、P, P' -ジヒドロキシルジフェニル-2,2-プロパン（ビスフェノールA）をエピクロルヒドリンと反応させた樹脂（エポキシ樹脂）とフタル酸無水物で硬化させることを述べている。実際の使用においても、硬化途中の予備縮合物（B-ステージ）を注型物あるいは塗料用などの樹脂として利用可能であること、さらにその硬化物が接着性、機械特性、電気絶縁性に極めて優れていることを見い出している。そして、1949年にスイスのCIBA社が、エポキシ樹脂を商業的に初めて市場に紹介して以来、その優れた物性ゆえに、各種の産業の発展と共に配合及び加工技術も進歩してきた。現在では、エポキシ樹脂は主要な熱硬化性樹脂であり、その生産量は17万トン/年に達している。エポキシ樹脂の中でも、ビスフェノールA型エポキシ樹脂は、最も代表的存在である。エポキシ樹脂は、架橋密度が非常に高い分子構造をもつため、汎用の線状高分子材料と比較して、耐熱性、耐水性、耐薬品性に優れており、力学特性においても、剛性や強度に高い性能を示す。しかし、高度な網目構造は、分子鎖の運動を抑制し、樹脂を脆化させる。この脆性を改良すること（改質あるいは強靱化）が、エポキシ樹脂の最も重要な研究課題である。

エポキシ樹脂の代表的用途に接着剤が挙げられる。接着剤は、現在、自動車、電気・電子・情報、建築、土木、合板・木工、包装、航空・宇宙、ゴム・樹脂製品などあらゆる産業で使用されている。そこに使用されている接着剤の種類は多く、接着強さ、硬化方法、主成分などによって分類されている。近年、各種製品の小型・軽量化、高性能・高機能化に伴い、エラストマー、樹脂、繊維などの高分子材料や金属材料及び無機材料に対しても、より高度な性能、機能が要求され

ている。接着剤も例外ではなく、このような要求に応えるために耐久性の向上や信頼性確保などの研究が行われ、接着剤本来の特長を保持したままで、高性能化・高機能化が広く試みられている。

接着剤の使用形態を大別すると、「主剤」と「硬化剤」を使用する直前に計量、混合する「二液性」タイプと、ポリマーと特定の硬化剤を混合しておき、熱、光、湿気などの刺激が与えられることにより硬化反応を開始する「一液性」タイプの2種類がある。それぞれに長所と短所があるため、用途ごとに使い分けているのが現状であるが、被着体の材質・大きさ、接着剤に対する要求特性、刺激の選択性などの要求を満たすならば、「一液性」タイプは、次の様な点で「二液性」タイプよりも優れている。

- 1) 計量、混合ミスがないため、安定した物性が得られる。
- 2) 自動化により生産効率を高めることが可能である。
- 3) 混合後の使用可能時間に制約がないため、廃棄物の低減が可能となる。

「一液性」タイプの中でも最も重要な接着剤として「一液性加熱硬化エポキシ接着剤」（以下「一液性エポキシ接着剤」）が挙げられる。一液性エポキシ接着剤を検討する上で、適した硬化剤の選定は非常に重要である。すなわち、常温で保存中は、反応が進行せず、ある一定温度以上に加熱された場合においてのみ、反応性を示す硬化剤である「潜在性硬化剤」<sup>1)</sup>を使用する必要がある。潜在性硬化剤の代表例として、ジシアンジアミド、ジヒドラジド化合物があり、その潜在性発現の機構は次の様に考えられている。常温（保存温度）において、硬化剤のエポキシ樹脂に対する溶解度が非常に低く、粉体のまま存在するため、反応が進行せず貯蔵安定性を満足するが、加熱により硬化剤がエポキシ樹脂に溶解し反応する。したがって、硬化剤の融点、粒子径や硬化剤とエポキシ樹脂との相溶性によって適した硬化温度が決められている。

エポキシ樹脂の改質・強靱化の研究は、古くから行われており、主な代表例を

次に示す。

- 1) エポキシ樹脂と相溶性の高いポリマーあるいはオリゴマーを添加することにより、エポキシマトリックスの伸びを増大させる方法<sup>2~4)</sup>。
- 2) カルボキシル基末端ブタジエン-アクリロニトリル共重体 (CTBN) 等の反応性エラストマーの添加により海島構造を形成させる方法<sup>5~22)</sup>。
- 3) ポリエーテルイミド (PEI) やポリエーテルスルホン (PES) 等のエンジニアリングプラスチックを添加し、その樹脂が、共連続構造あるいは逆・海島構造 (添加した樹脂が海、エポキシ樹脂が島) を形成させる方法<sup>23~36)</sup>。
- 4) 架橋したエラストマー微粒子やコア-シェル微粒子を添加、分散させ、硬化条件に依存しない安定した海島構造を形成させる方法<sup>37~51)</sup>。

これらの方法は、それぞれ長所と短所をもつ。1) については、比較的容易に伸びの増大が可能である反面、エポキシマトリックスの弾性率や熱変形温度の低下をもたらす。2) については、近年まで最も多く実用化された方法であるが、硬化条件の違いにより改質・強靭化効果に差が生じやすい。3) については、エンジニアリングプラスチックがマトリックスになるため、その特性に依存するところが大きく、耐薬品性、耐熱性などが熱硬化性樹脂よりも劣る場合も考えられる。4) については、比較的新しい方法であること及びポリマー微粒子の製造が難しいことから、まだ、幅広く普及していないのが現状である。この様に、改質・強靭化成分の化学構造、分子量、反応速度に依存し、エポキシ樹脂硬化物の相構造が変化することにより、その物性は大きく異なると考えられる。改質・強靭化における効果的な相構造は、微細なゴム粒子をエポキシマトリックスと接着させた状態で分散したミクロ相分離構造であるとされている。これらの研究は、二液性エポキシ樹脂の例が多く、一液性エポキシ樹脂についての検討は非常に少ないため、本研究では「一液性」タイプを取り上げ、実用的なペースト状及びテープ状の接着剤の組成検討を行った。また、改質剤の化学構造や分子量とエポキ



シ樹脂硬化物の物性の関係についての研究もあまり行われていない。

一方、ポリウレタンは、ヒドロキシル化合物とイソシアナート化合物の重付加反応により合成することができる。ヒドロキシル化合物は、ソフトセグメントとして用いられるマクログリコールとハードセグメントの形成あるいは鎖延長剤として用いられる短鎖グリコールに大別される。マクログリコールとして、ポリオキシプロピレングリコール(PPG)、ポリオキシテトラメチレングリコール(PTMG)、ポリカーボネートグリコール(PCG)、ポリブタジエングリコール(PBG)、アジペート系に代表される各種ポリエステルポリオールが挙げられ、短鎖グリコールとしては、1,4-ブタンジオール(1,4-BD)、1,6-ヘキサジオール(1,6-HD)、メチル基を側鎖に有する3-メチル-1,5-ペンタンジオール(MPD)などが一般によく用いられる。イソシアナート化合物として、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナート(MDI)、2,4-トリレンジイソシアナート(2,4-TDI)、ヘキサメチレンジイソシアナート(HDI)、イソホロンジイソシアナート(IPDI)などが挙げられる。それら多種多様な原材料の組み合わせにより、必要とされる物性を有する合成物が得られやすいこと<sup>52~57)</sup>また、中間体としてポリウレタンプレポリマーを調製することにより、末端のイソシアナート基の高い反応性を利用し、様々な官能基を有するオリゴマーあるいはポリマーを高機能化、高性能化が可能であることは学術的にも工業的にも重要である。また、イソシアナート化合物と短鎖グリコールとの反応により形成されるハードセグメントは、その含有量や導入方法によりポリウレタンの諸物性を大きく向上させることが知られている。

本研究では、この様な優れた特性に着目し、ポリウレタンをビスフェノールA型エポキシ樹脂の改質・強靱化を企図するための主たる成分として選定し、種々の化学構造のポリウレタンプレポリマーあるいはイソシアナート基をマスクしたブロックウレタンのエポキシ樹脂への添加、水酸基含有エポキシ樹脂によるポリウレタンプレポリマーの鎖延長、ポリウレタンを骨格に取り入れた新規のエポキシ

樹脂の合成を行い、それらの化学構造とモルホロジー、エポキシ樹脂硬化物の物性の関係について報告する。




第1章では、本研究の目的、従来の研究及び本研究の概要について述べる。

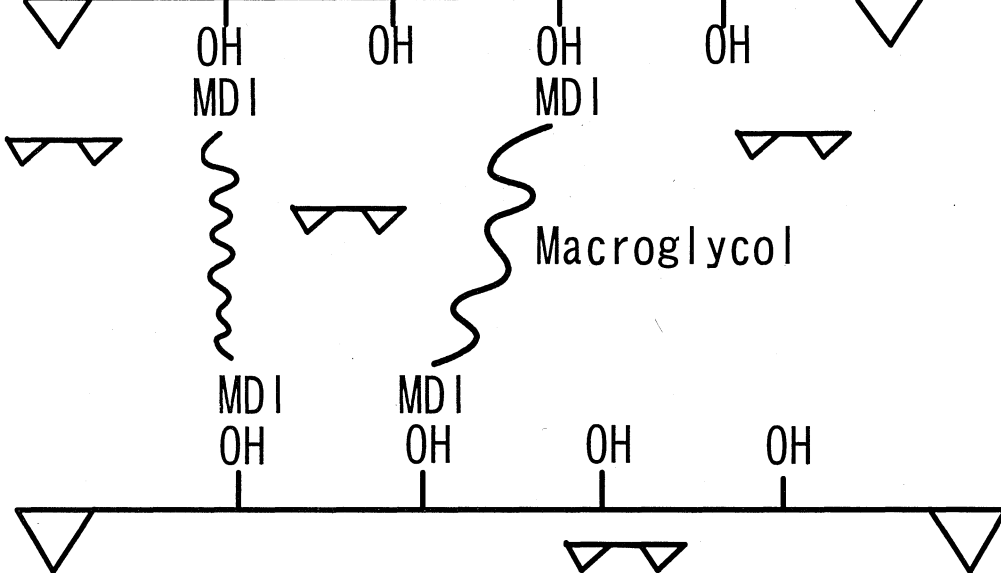
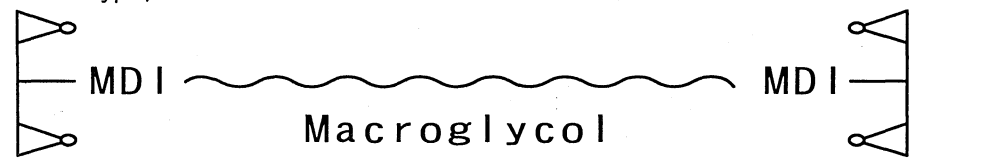

Table 1-1 に各章で用いたエポキシ樹脂の改質・強靱化剤の概略構造を示す。

第2章では、エポキシ樹脂改質のために用いるポリウレタンプレポリマー及びブロックドウレタンの末端化学構造及び反応性と改質効果の関係を検討した<sup>58)</sup>。ソフトセグメント主成分であるマクログリコールには、エポキシ樹脂に対して比較的相溶性の高い水酸基末端液状クロロプレングム (CR) を、硬化剤には、ジシアンジアミド (DICY) を用いて一液性エポキシ接着剤とした。まず最初に、末端化学構造の比較のために、CR の末端を次の3種類のイソシアナート化合物で変性したポリウレタンプレポリマーをエポキシ樹脂に添加し、改質効果を検討した。

- 1) フェニルイソシアナート (末端: ベンゼン環)
  - 2) ヘキサメチレンジイソシアナート (末端: 脂肪族イソシアナート)
  - 3) 4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナート (末端: 芳香族イソシアナート)
- その結果、芳香族である4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナート (MDI) 変性のM-CRが最も改質効果が高く、次に、脂肪族であるヘキサメチレンジイソシアナート (HDI) 変性のH-CR、反応性がないフェニルイソシアナート (PI) 変性のPh-CR、の順であることを認めた。芳香族イソシアナートは効果が大きい反面、反応性が高く、一液性には不向きである。そのため、反応性を調整する目的で、3種類のブロック化剤 (アセトキシム、フェノール、 $\epsilon$ -カプロラクタム) を用いたブロックドウレタン (順に Ao-b-M-CR, Ph-b-M-CR, Ca-b-M-CR) を調製し、同様に改質効果を検討した。その結果、3種類のブロックドウレタン (b-M-CR) はいずれも一液性として安定であり、さらにM-CRよりも改質効果が大きくなった。3種類の中でAo-b-M-CR及びPh-b-M-CRが優れていた。これは、b-M-CRとDICYを混合した試料の示差走査熱量計 (DSC) 測定結果から説明することができる。ブロック

Table 1-1 Scheme of modifiers / PU or PU-reacted EP

Chapter	Abbreviated structures of modifiers
2	<p style="text-align: center;"> <math>A+OH</math>  <math>OH+A</math>  <b>Macroglycol (Liquid CR)</b> </p> <p style="text-align: center;">           A : Phenylisocyanate (PI)            Hexamethylene diisocyanate (HDI)            4,4' -Diphenylmethane diisocyanate(MDI)         </p> <p style="text-align: center;"> <math>B+MDI</math>  <math>MDI+B</math>  <b>Macroglycol (Liquid CR)</b> </p> <p style="text-align: center;">           B : Acetoxime (Ao)            Phenol (Ph)  <math>\epsilon</math> -Caprolactam(Ca)         </p>
3	<p style="text-align: center;"> <math>Ph+MDI</math>  <math>MDI+Ph</math>  <b>Macroglycol</b> </p> <p>           Macroglycol: Polyoxypropylene glycol (PPG: Diol-1000,2000,3000,Triol-3000)            Polyoxytetramethylene glycol (PTMG-1000,2000)            Polymethylvaleric lactone glycol (PMVL-2000)            Polymethylpentane adipate glycol (PMPA-2000)         </p>

4	 <p>Macroglycol: Polyoxytetramethylene glycol (PTMG-1000,2000)          Polycarbonate glycol (PCG-1000,2000)          Polybutadiene glycol (HTPB-1200,2800)          Polyoxypropylene glycol (PPG:Diol-1000,2000,3000,Triol-3000)</p>
5	<p>&lt;ETPU-Ntype&gt;</p>  <p>Macroglycol: PPG:Diol-2000          Polyoxytetramethylene glycol (PTMG-2000)          Polycarbonate glycol (PCG-2000)          1,2- Polybutadiene glycol (1,2-PBG-2000)</p>
6	<p>&lt;ETPU-Btype&gt;</p>  <p>Hard segment: MDI-BD-MDI</p> <p>Macroglycol: PPG:Diol-2000          Polycarbonate glycol (PCG-2000)</p>

ドウレタンの反応開始温度(DSCの発熱開始温度)を示すと、Ao-b-M-CRは110℃、Ph-b-M-CRは140℃、Ca-b-M-CRは170℃であるため、硬化温度が160℃の場合、Ca-b-M-CRは3種類のブロックドウレタンの中では改質効果が低いと考えられるAo-b-M-CRとPh-b-M-CRの改質効果がほぼ等価であること及びアセトキシムの沸点が135℃でありバルクな硬化物の作製に適さないため、フェノールブロックMDI(Ph-b-M-CR)系が最も優れていることを認めた。

第3章では、フェノールブロックMDI系ポリウレタンプレポリマーのソフトセグメントに用いるマクログリコールの化学構造及び分子量がジシアンジアミド硬化系の一液性エポキシ接着剤の物性に与える影響について検討した<sup>59)</sup>。マクログリコールとして、ポリエーテル系にはポリオキシプロピレングリコール(PPG, 2官能, 分子量1000, 2000, 3000, 3官能, 分子量3000)及びポリオキシテトラメチレングリコール(PTMG, 2官能, 分子量1000, 2000)、また、ポリエステル系にはポリメチルバレロラクトングリコール(PMVL, 2官能, 分子量2000)及びポリメチルペンタンアジペートグリコール(PMPA, 2官能, 分子量2000)をそれぞれ用いた。その結果、接着物性については、ソフトセグメントの化学構造によって大きく影響され、ポリエーテル系はポリエステル系に比べて低添加量から高い改質効果を示した。動的粘弾性測定(DMA)及び電子顕微鏡(SEM)観察の結果から、硬化物のモルホロジーは、エポキシマトリックスにウレタン粒子が分散する相分離構造と、二成分が相溶した相の両方を形成していることを認めた。これらの相構造は、エポキシ樹脂に対するソフトセグメントの相溶性に大きく起因し、ポリエーテル系はポリエステル系よりもエポキシ樹脂の硬化過程で析出性が高く相分離構造を形成しやすいため、低添加量から接着物性を向上させることを認めた。次に、ポリエーテル系マクログリコールPPG, PTMGの分子量とエポキシ樹脂硬化物の物性との関係について検討した。その結果、接着物性については、2官能PPG系、PTMG系共に分子量1000系の場合、高添加量で極大値を示したが、分子量

2000系では10phrという低添加量から40phrまで高い値を保持した。さらに分子量が大きい3000系の場合（PPGのみ）、低添加量でのみ効果は認められたが、それ以後添加量の増加と共に強度が低下した。3官能PPG分子量3000系の場合、2官能PPG分子量3000系とは傾向が異なり、2官能PPG分子量2000系とほぼ同じ傾向を示した。これは、分子量だけでなく、PPGの水酸基当量も物性に大きく影響していることを示唆している。DMAの結果は、接着物性の発現傾向をよく支持している。分子量が小さい系程、エポキシ樹脂のガラス転移点 $T_g$ を低下させ、逆に、分子量が大きい系では、 $T_g$ の低下は小さく、 $-40^{\circ}\text{C}$ 付近のウレタン相のピークがより大きくなるため、ウレタン成分の折出により相分離構造がより進行したと考えられる。したがって、マクログリコールの分子量により相分離構造（海島構造）中のウレタン粒子径が変化して物性発現挙動が異なることを認めた。2官能分子量2000あるいは3官能分子量3000のPPGを用いることにより、 $T_g$ や熱変形温度を大きく低下させることなく、接着物性を向上可能であることを認めた。

第4章では、化学構造の異なる3種類のマクログリコール：PTMG系、ポリカーボネート(PCG)系、ポリブタジエン(HTPB)系をソフトセグメントとするポリウレタンプレポリマーと多官能の二級水酸基を有するビスフェノールA型エポキシ樹脂との鎖延長をビスフェノールA型エポキシ樹脂中で行うin-situ重合法でウレタン鎖延長エポキシ樹脂を調製した。そのウレタン鎖延長エポキシ樹脂を含むビスフェノールA型エポキシ樹脂をジシアンジアミド硬化系の一液性接着剤として調製し、硬化物の諸物性とポリウレタンのソフトセグメントの化学構造との関係を検討した<sup>60, 61)</sup>。

PCG系は高反応量で高い接着強度を発現し、PTMG系及びHTPB系は比較的low反応量で高い強度を発現したことからエポキシ樹脂にウレタン鎖が組み込まれているにもかかわらず、ソフトセグメントの化学構造により差が生じた。これは、PCG系はエポキシ樹脂と相溶性が良好であり、相分離構造を形成せず、PTMG系及びHTPB系は相分離構造を形成し、さらにモルホロジーに違いがあり、主に相溶性に関連すると考えた。

PPG系において同様に、その分子量と硬化物の諸物性の関係について検討し、PPGの分子量により接着物性、破壊靱性及びモルホロジーは大きく影響を受けることを明らかにした。2官能PPGの場合、分子量が1000、2000、3000と増加すると、エポキシ樹脂の架橋の進行によるエポキシ樹脂網目の増加により、分子量の大きなPPGが析出、凝集しやすくなると考えられ、2官能分子量2000系がポリウレタン微粒子の分散性が高く、最も接着強度が高いことを認めた。また、3官能分子量3000系は、第3章の結果と同様に高い接着強度を示すため、分子量だけではなく官能基数も重要な要因であると考えられる。

第5章では、モルホロジーに差が生じやすい分子量2000のマクログリコールをソフトセグメントとするポリウレタンの末端をエポキシ樹脂でキャップしたオリゴマー(ETPU-Nタイプ)を合成し、ビスフェノールA型エポキシ樹脂/アジピン酸ジヒドラジド(ADH)硬化系の一液性エポキシ接着剤の物性とその化学構造について検討した<sup>62)</sup>。アジピン酸ジヒドラジドは、ジシアンジアミドと同様に、代表的な潜在性硬化剤であり、ジシアンジアミドと比較した場合、次の様な特長を持つ。

- 1) 硬化過程で沈降しない。
- 2) 硬化時の発熱量が小さい。
- 3) 両末端の一級アミンが、エポキシ基と反応するため、配合量は化学量論を用いることが可能である。
- 4) ジシアンジアミドよりも低温硬化可能である。
- 5) 硬化物の機械特性、耐熱性が優れている。

マクログリコールとして、ポリオキシプロピレングリコール(PPG)、ポリオキシテトラメチレングリコール(PTMG)、ポリカーボネートグリコール(PCG)及び1,2-ポリブタジエングリコール(1,2-PBG)を使用した。その結果、先のジシアンジアミド硬化系と同様に、用いたマクログリコールの種類により、物性の発現性が異なることを認めた。これは、マクログリコールの化学構造に起因するエポキシ樹脂

との相溶性が大きく影響していると考えられ、エポキシ樹脂の溶解度パラメータ-SP 値に近いマクログリコールを使用した ETPU 系が強度が高く、その順は、PCG 系、PTMG 系、PPG 系、1,2-PBG 系となった。これは、ETPU-N タイプの末端エポキシ基の反応性が、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂の反応性と同等であるため、硬化によりマトリックスへの取り込まれ方も同等であると考えられる。そのため、エポキシ樹脂と ETPU-N タイプの網目形成以前の相溶性が大きく影響していると推察した。

第 6 章では、ポリウレタンの物性に対するハードセグメントの影響を考慮し、ハードセグメントを含有するポリウレタンを導入したエポキシ樹脂末端オリゴマー (ETPU-B タイプ) を合成し、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂/アジピン酸ジヒドラジド (ADH) 硬化系の一液性エポキシ接着剤の物性におけるハードセグメントの影響を検討した<sup>63)</sup>。一般的に、ポリウレタンの諸物性に対するハードセグメントの影響が非常に大きいことが知られており、ハードセグメントを有する ETPU-B タイプは、第 5 章で用いた N タイプよりもせん断接着強さが高く、高添加量でも弾性率の低下が小さいことを明らかにした。また、電子顕微鏡 (SEM) 観察からは、ミクロ相分離構造を示し、その粒子径は、B タイプの方がより小さいことを確認した。これは、エポキシ樹脂の硬化 (網目の増加) に起因する ETPU-B タイプの析出以前に、ハードセグメントの凝集力により ETPU-B タイプがより微分散しやすいためであると考えられる。また、高添加量になるにしたがって、エポキシリッチ相とウレタンリッチ相の 2 つの相に大きく分離した相構造を示したが、その破壊靱性値は、均一なミクロ相分離構造を形成する系よりも低いことを認めた。

第 7 章では、本研究の総括を述べる。

文献



- 1) 垣内弘, 新エポキシ樹脂, 237 (1988)
- 2) 松本秀俊, 接着, 34, 342 (1990)
- 3) 若林宏, 日本接着学会誌, 30, 29 (1994)
- 4) 岡松隆裕, 日本接着学会誌, 37, 358 (2001)
- 5) J. N. Sultan, R. C. Laible and F. J. McGarry, Appl. Polym. Symp., 6, 127 (1971)
- 6) J. N. Sultan, and F. J. McGarry, Polym. Eng. Sci., 13, 29 (1973)
- 7) W. D. Bascom, R. Y. Ting, R. J. Moulton, C. K. Riew and A. R. Siebert, J. Mater. Sci., 16, 2657 (1981)
- 8) 越智光一, 日本接着学会誌, 34, 194 (1998)
- 9) 垣内弘, 熱硬化性樹脂, 8, 152 (1987)
- 10) A. J. Kinloch, S. J. Shaw, D. A. Tod and D. L. Hunston, Polymer, 24, 1341 (1983)
- 11) R. A. Pearson and A. F. Yee, J. Mater. Sci., 24, 2571 (1989)
- 12) A. J. Kinloch, S. J. Shaw and D. L. Hunston, Polymer, 24, 1355 (1983)
- 13) S. C. Kunz, J. A. Sayre and R. A. Assink, Polymer, 23, 1897 (1982)
- 14) A. F. Yee and R. A. Pearson, J. Mater. Sci., 21, 2462 (1986)
- 15) H. J. Sue and A. F. Yee, J. Mater. Sci., 24, 1447 (1989)
- 16) S. Wu, J. Appl. Polym. Sci., 35, 549 (1988)
- 17) J. Kiefer, H. H. Kausch and J. G. Hilborn, Polym. Bull., 38, 477 (1997)
- 18) R. Bagheri and R. A. Pearson, Polym. Mater. Sci. Eng., 70, 15 (1993)
- 19) R. Bagheri and R. A. Pearson, J. Appl. Polym. Sci., 58, 427 (1995)
- 20) A. F. Yee and R. A. Pearson, J. Mater. Sci., 21, 2475 (1986)
- 21) R. A. Pearson and A. F. Yee, J. Mater. Sci., 24, 2571 (1989)
- 22) R. A. Pearson and A. F. Yee, J. Mater. Sci., 26, 3828 (1991)
- 23) J. B. Cho, J. W. Hwang, K. Cho, J. H. An and C. E. Park, Polymer, 34,

- 4832 (1993)
- 24) D. Liello, E. Martuscelli, P. Musto, G. Ragosta and G. Scarinzi, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **32**, 409 (1994)
  - 25) D. S. Lee, Y. Kim, B. Park and J. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.*, **59**, 1639 (1996)
  - 26) E. M. Woo, L. D. Bravenec and J. C. Seferis, *Polym. Eng. Sci.*, **34**, 1664 (1994)
  - 27) 岸肇, 川崎順子, 小田切信之, 伊藤忠史, *日本接着学会誌*, **34**, 471 (1998)
  - 28) S. Wu, *Polymer*, **26**, 1855 (1985)
  - 29) 岸肇, 尾崎篤, 小田切信之, 伊藤忠史, 吉川正雄, 吉村堅次, *熱硬化性樹脂*, **13**, 17 (1992)
  - 30) 木本正樹, *繊維学会誌*, **49**, 72 (1993)
  - 31) 木本正樹, 水谷潔, 吉岡弥生, 浅尾勝哉, 大西均, *日本接着学会誌*, **34**, 9 (1998)
  - 32) M. Kimoto and K. Mizutani, *J. Mater. Sci.*, **32**, 2479 (1997)
  - 33) R. A. Pearson and A. F. Yee, *Polymer*, **34**, 3658 (1993)
  - 34) B. S. Kim, T. Chiba and T. Inoue, *Polymer*, **36**, 67 (1995)
  - 35) S. Poncet, G. Boiteux, J. P. Pascault, G. Seytre, J. Rogozinski and D. Kranbuehl, *Polymer*, **40**, 6811 (1999)
  - 36) K. M. Immordino, S. H. Mcknight and J. W. Gillespie JR., *J. Adhesion*, **65**, 115 (1998)
  - 37) T. Ashida and M. Ochi, *J. Adhes. Sci. Tech.*, **11**, 519 (1997)
  - 38) T. Ashida, M. Ochi and K. Handa, *J. Adhes. Sci. Tech.*, **12**, 749 (1998)
  - 39) Y. Nakamura, H. Tabata, J. Suzuki, K. Iko, M. Okubo and T. Matsumoto, *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 4865 (1986)
  - 40) Y. Nakamura, H. Tabata, J. Suzuki, K. Iko, M. Okubo and T. Matsumoto, *J. Appl. Polym. Sci.*, **33**, 885 (1987)

- 41) 植野富和, 日本接着学会, 31, 471 (1995)
- 42) J. Kim and R. E. Robertson, J. Mater. Sci., 27, 3000 (1992)
- 43) 中村吉伸, 太田睦子, 大久保政芳, 日本接着学会誌, 32, 114 (1996)
- 44) H. -J. Sue, Polym. Mater. Sci. Eng., 79, 216 (1998)
- 45) H. -J. Sue, E. J. Garcia-Meiten, D. M. Pickelman and C. J. Bott, Colloid Polym. Sci., 274, 342 (1996)
- 46) 永田員也, 児子英之, 岩落仁, 日本接着学会誌, 34, 290 (1998)
- 47) R. Bagheri and R. A. Pearson, Polymer, 37, 4529 (1996)
- 48) R. Bagheri and R. A. Pearson, Polymer, 41, 269 (2000)
- 49) T. Ashida, A. Katoh, K. Honda and M. Ochi, J. Appl. Polym. Sci., 74, 2955 (1999)
- 50) 中村吉伸, 日本接着学会誌, 38, 442 (2002)
- 51) L. Becu, M. Taha, A. Maazouz and G. Merle, J. Mater. Sci., 37, 41 (2002)
- 52) 田中武英, 横山哲夫, 日本ゴム協会誌, 45, 419 (1972)
- 53) 横山哲夫, 日本ゴム協会誌, 50, 789 (1977)
- 54) C. Hepburn, "Polyurethane Elastomers", Applied Science Publishers, England (1982)
- 55) Gunter Oertel, "Polyurethane Handbook", Hanser Publishers, N. Y. (1985)
- 56) 松浦義勝, 日本接着学会誌, 26, 381 (1990)
- 57) 古川睦久, 横山哲夫, 日本接着学会誌, 28, 501 (1992)
- 58) 山田英介, 稲垣慎二, 佐藤暢也, 日本接着学会誌, 33, 227 (1997)
- 59) 佐藤暢也, 稲垣慎二, 山田英介, 日本接着学会誌, 37, 10 (2001)
- 60) 佐藤暢也, 中村通利, 稲垣慎二, 山田英介, 日本接着学会誌, 37, 101 (2001)
- 61) 佐藤暢也, 中村通利, 稲垣慎二, 山田英介, 日本接着学会誌, 37, 259 (2001)
- 62) N. Sato, S. Inagaki and E. Yamada, J. Adhesion Soc. JPN., 39, 287 (2003)

63) N. Sato, S. Inagaki, A. Shimamura and E. Yamada, J. Adhesion Soc. JPN., In press, 40, No. 5 (2004)

## 第2章 一液性エポキシ接着剤の物性に対するポリウレタンプレポリマーの末端化学構造の影響

### 2.1 緒言

エポキシ樹脂は、優れた機械特性、接着性、耐薬品性、電気特性を有する反面、硬くて脆い欠点を持つため、種々のエラストマーを添加することにより改質あるいは強靱化する方法が数多く研究されている。そして、カルボキシル基末端ブタジエン-アクリロニトリル共重合体 (CTBN)<sup>1~4)</sup>、ポリウレタン<sup>5~8)</sup>、やシリコーンオリゴマーなどのエポキシ樹脂に対するエラストマーの改質・強靱化効果が、非常に優れていることは広く知られている。その効果は、エラストマー微粒子がエポキシ樹脂マトリックス中に分散したミクロ的な海島構造の形成に起因するところが大きい。すなわち、この構造を示す硬化物の破壊エネルギーの吸収については、2つの説がある。1つは、ゴム粒子の引き裂きエネルギー説であり、もう1つは、ゴム粒子のキャビテーション（空洞化）を伴ったエポキシ樹脂のせん断降伏説である。しかし、改質・強靱化に用いられるエラストマー分子のどの部位の化学構造が、ミクロ的な海島構造の形成や破壊エネルギーの吸収に最も影響を与えているのかを考察した例はほとんどない。

本章では、エポキシ樹脂と比較的親和性の高い液状クロロプレンゴムをポリウレタンプレポリマーのソフトセグメントとして用い、その末端を各種の化学構造に変性した試料（改質剤）を調製した。末端の化学構造として、水酸基、フェニル基、脂肪族イソシアナート、芳香族イソシアナート、芳香族イソシアナートのブロック化物3種類（ブロック化剤：アセトキシム、フェノール、 $\epsilon$ -カプロラクタム）の計7種類を用いた。これらの改質剤を添加したエポキシ樹脂/ジシアンジアミド (DICY) 硬化物の接着物性、動的粘弾性 (DMA) 及び電子顕微鏡 (SEM) 観

察からのモルホロジーと末端化学構造との関係を検討した。

## 2. 2 実験

### 2. 2. 1 原材料

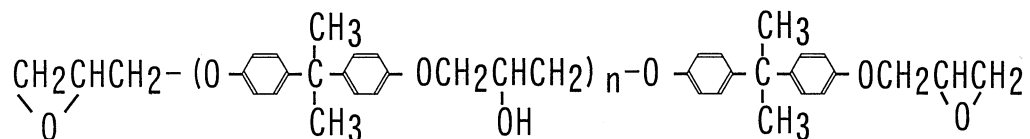
ここで使用した原材料を Table 2-1 に示す。エポキシ樹脂にはビスフェノール A 型エポキシ樹脂（エピコート 828, エポキシ当量：190±5, ジャパンエポキシレジン(株)製）を、硬化剤にはジシアンジアミド（DICY, ジャパンエポキシレジン(株)製）を市販品のまま用いた。マクログリコールとして、水酸基末端液状クロロプレングム（デンカ LCR FH-050, Mn: 5100, 平均官能基数 2.3, 電気化学工業(株)製, 以下 CR と略記）を市販品のまま用いた。CR の末端構造を変化させるイソシアナート化合物として、4, 4′-ジフェニルメタンジイソシアナート（MDI, 三井化学(株)製）、ヘキサメチレンジイソシアナート（HDI, 日本ポリウレタン工業(株)製）、フェニルイソシアナート（試薬特級, キシダ化学(株)製）を市販品のまま用いた。イソシアナート基のブロック化剤として、アセトキシム, フェノール, ε-カプロラクタム（試薬特級, キシダ化学(株)製）を市販品のまま用いた。硬化剤の沈降防止剤として、シリカ（アエロジル 200, 日本アエロジル(株)製）を用いた。

### 2. 2. 2 ポリウレタンプレポリマーの合成と試験片の調製

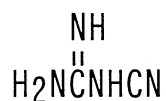
CR と 3 種類のイソシアナート化合物から、ポリウレタンプレポリマー（Ph-CR, NCO-CR）を温度計, 窒素ガス導入管及び攪拌機を備えた反応器を用いて合成した。それらのポリウレタンプレポリマーの略記号を Table 2-2 に示す。MDI, HDI 系においては、NCO/OH=2.20, PI 系においては、NCO/OH=1.0 モル比とし、窒素雰囲気中で 80°C × 3 時間反応させた。さらに、M-CR については、3 種類のブロック化剤（ブロック化剤/NCO=1.0）をそれぞれ合成した。

Table 2-1 Chemical Structures of Raw Materials

Bisphenol-A type epoxy resin

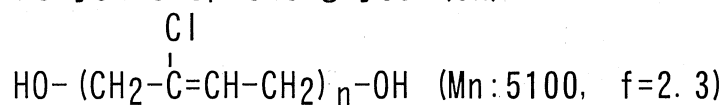


Dicyandiamide (DICY)



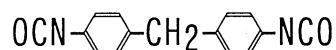
Macroglycol

Polychloroprene glycol (CR)

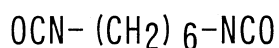


Isocyanate compounds

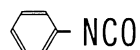
4, 4' -Diphenylmethane diisocyanate (MDI)



Hexamethylene diisocyanate (HDI)

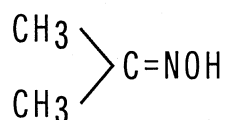


Phenyl isocyanate (PI)

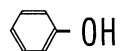


Blocking agents

Acetoxime (Ao)



Phenol (Ph)



$\epsilon$ -Caprolactam (Ca)

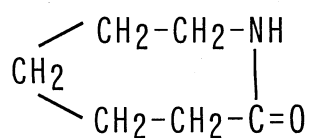


Table 2-2 Abbreviation of Polyurethane oligomer (PU oligomer)

PU oligomer		Abbreviation
Liquid CR		CR
Phenol terminated CR	PI	Ph-CR
Isocyanate-terminated CR (NCO-CR)	HDI	H-CR
	MDI	M-CR
Blocked isocyanate CR (b-NCO-CR)	Acetoxime	Ao-b-M-CR
	Phenol	Ph-b-M-CR
	$\epsilon$ -Caprolactam	Ca-b-M-CR

PI:Phenylisocyanate, HDI:Hexamethylene diisocyanate,  
MDI:4, 4' -Diphenylmethane diisocyanate



エポキシ樹脂に対して、Table 2-2 に示す 6 種類のポリウレタンプレポリマー及び未変性 CR をそれぞれ 10phr~50phr、硬化剤であるジシアンジアミドを 8phr、硬化剤の沈降防止剤であるシリカを 10phr 配合して均一になるまで混合後、減圧脱泡を行い、160℃×100 分で加熱硬化させた。Fig. 2-1 に試験片の形状を示す。接着試験用被着体として、せん断試験用に 1.6×25×100 mmの鋼板 (SPCC 綱) を、T 形はく離試験用に 0.8×25×200 mmの鋼板 (SPCC 綱) をそれぞれ脱脂して用い、接着剤の厚さは 0.15 mmとした。動的粘弾性用試料は、離型処理した金型により 2×10×100 mmの板状硬化物を作製し用いた。走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察用試料は、硬化物の破断面に金を 2 μm の厚さに蒸着したものをを用いた。

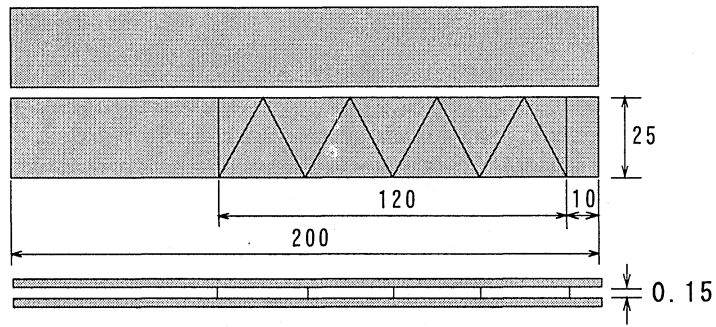
### 2. 2. 3 物性測定

接着試験としての T 形はく離強さ及びせん断強さの測定は、オートグラフ (DSS-2000, 株島津製作所製) を用い、クロスヘッド速度をそれぞれ 200mm/min., 5mm/min. として行った。動的粘弾性の測定は、直読式動的粘弾性測定機 (RHEOVIBRON DDV-III-C 形, オリエンテック株製) を用い、周波数 11Hz, 昇温速度 2℃/min. で-150℃から 200℃付近まで測定した。硬化物の破断面のモルホロジーの観察は、試料を液体窒素で冷却して破断した断面を走査型電子顕微鏡 (SEM, JSM-5200, 日本電子株製) により写真を取り行った。

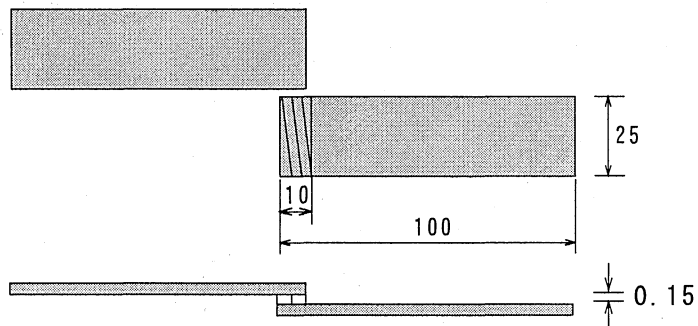
## 2. 3 結果と考察

### 2. 3. 1 接着物性

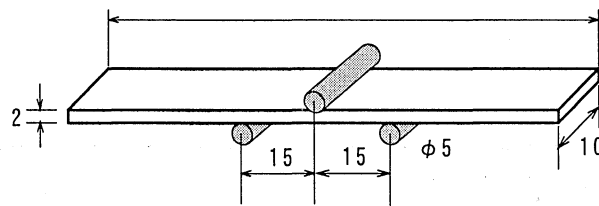
エポキシ樹脂に対するポリウレタンプレポリマー添加量と接着物性の関係を検討した。Fig. 2-2にせん断強さ及びFig. 2-3にはく離強さの測定結果と添加量の関係をそれぞれ示す。未変性CR及びPh-CRの場合には、せん断強さは添加量の増加と



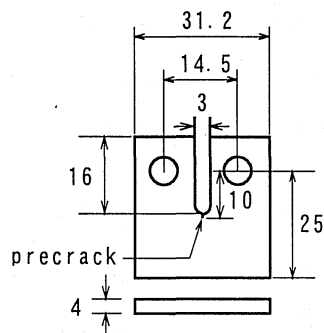
T-Peel strength test



Tensile shear strength test



3-point bending properties test



Fracture toughness test

Scale: mm

Fig.2-1 Form of specimens

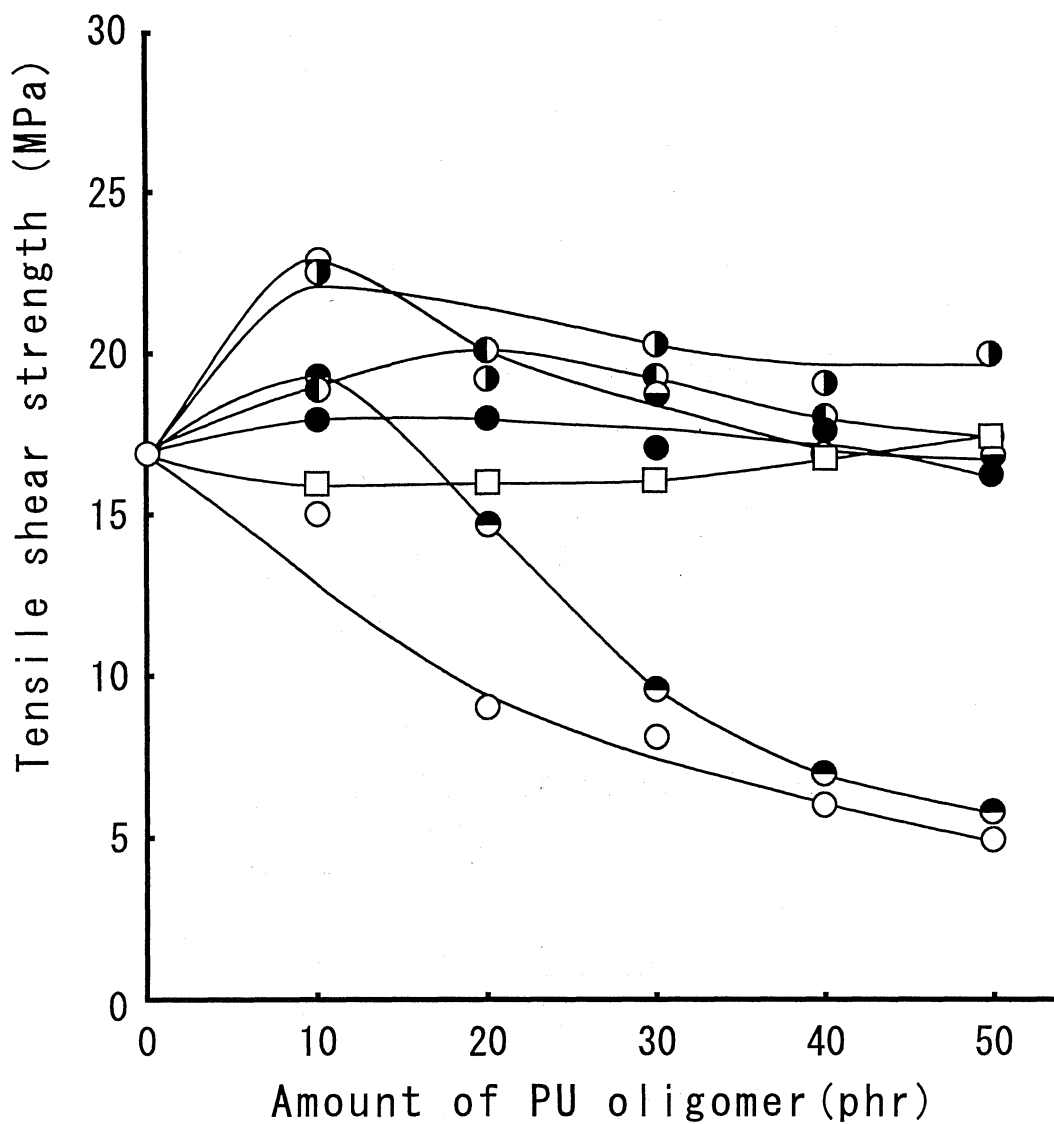


Fig. 2-2 Relationship between tensile shear strength of epoxy resin/PU oligomer blends and amount of PU oligomer

- |         |             |
|---------|-------------|
| ○ CR    | ◐ Ph-b-M-CR |
| ● M-CR  | ◑ Ao-b-M-CR |
| □ H-CR  | ◒ Ca-b-M-CR |
| ● Ph-CR |             |

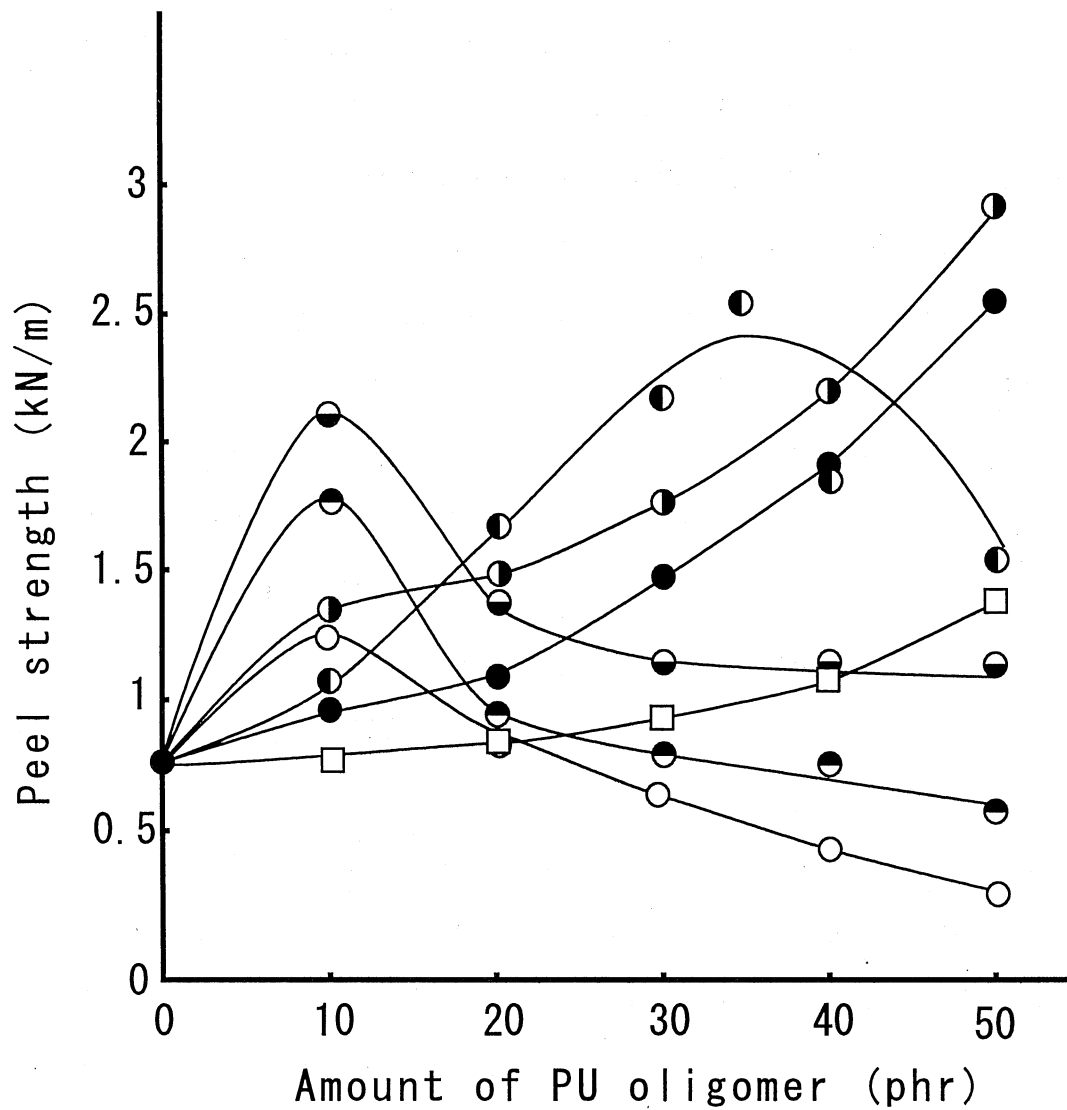


Fig. 2-3 Relationship between peel strength of epoxy resin/PU oligomer blends and amount of PU oligomer

- CR
- M-CR
- H-CR
- Ph-CR
- Ph-b-M-CR
- Ao-b-M-CR
- Ca-b-M-CR

共に減少するが、NCO-CRとb-NCO-CR系共に添加量が増加してもほとんど低下しない。一方、はく離強さは、CRとPh-CRの場合に10phr程度で若干向上するが、それ以上では低下し、その値はPh-CRの方が若干大きい。NCO-CR系では、はく離強さが低添加量では低いが、その後添加量の増加と共に大幅に増大する。この傾向はM-CRが顕著であり、50phr添加物では未変性エポキシ樹脂（コントロール）の強度の3倍以上の値を示している。また、b-NCO-CR系では、低添加量から効果が見られ、さらに添加量の増加と共に増大するが、Ph-b-M-CRは35phrで極大値を示した。Ca-b-M-CRの場合には、少添加量で向上するが添加量の増加に伴う低下が大きい。b-NCO-CRとDICYを混合した系でのブロックダイソシアナートの反応開始温度を示差走査熱量計(DSC)により測定した結果、Ao-b-M-CRは110°C、Ph-b-M-CRは140°C及びCa-b-M-CRは170°Cであった。本実験の硬化温度は160°Cであり、Ca系の効果が他に比べて低いことと関連して、硬化温度の接着物性に対する依存性を示唆している。

ポリウレタンプレポリマーを30phr添加したエポキシ樹脂の接着物性を比較すると、末端基が水酸基のCRよりベンゼン環のPh-CRの方が、脂肪族のH-CRより芳香族のM-CRの方がエポキシマトリックスのと相溶性が高いため、改質効果が大きいと考えられる。さらに、イソシアナート基のブロック化で接着物性をより改良することが可能であるが、ブロック化剤によって差が生じることを認めた。

この系では、イソシアナート基とエポキシ樹脂中の二級水酸基及びエポキシ基との反応により、ウレタン結合及びオキサゾリドン環の形成が考えられる。さらに、硬化時にはDICYとの反応も起こり、同時にエポキシ樹脂の三次元反応も進行し、エポキシマトリックス中ではかなり複雑な構造になると考えられる。しかし、イソシアナート基のブロック化で反応性を制御することによって、貯蔵安定性、加工性や接着物性がより改良できることを認めた。

### 2. 3. 2 動的粘弾性

NCO-CR系のH-CRとM-CRを30phr及び50phr添加したエポキシ樹脂硬化物の動的粘弾性測定(DMA)結果をFig. 2-4に示す。未変性エポキシ樹脂(コントロール)の貯蔵弾性率 $E'$ は $-60^{\circ}\text{C}$ 付近で少し低下し、次に $60^{\circ}\text{C}$ 付近から徐々に低下し始め、約 $150^{\circ}\text{C}$ で急激に低下する。H-CRの30phr添加物では、 $-60^{\circ}\text{C}$ から低下し始め、 $-20^{\circ}\text{C}$ 付近でさらに低下した後、 $120^{\circ}\text{C}\sim 130^{\circ}\text{C}$ 付近から再び大きく低下した。50phr添加物では、初期の低下ははっきりせず、 $-20^{\circ}\text{C}$ からの低下と $100^{\circ}\text{C}$ 付近からの大きな低下が観察される。M-CR添加系においても同様な傾向を示すが、初期及び室温付近の弾性率が高く、高温領域での低下する温度が若干高温側にある。

一方、損失正接 $\text{Tan } \delta$ の温度分散は、コントロールではエポキシ樹脂の $\alpha$ 分散ピークの極大値を示す温度が $170^{\circ}\text{C}$ に、また、ブロードな $\beta$ 分散が $-60^{\circ}\text{C}\sim -50^{\circ}\text{C}$ 付近に見られる。H-CR添加物の場合には $\alpha$ 分散が添加量の増加と共に低温側に大きくシフトし、ピークの幅が広がる傾向が見られる。さらに低温側の $-20^{\circ}\text{C}$ に新たなウレタン相の $\alpha$ 分散ピークが見られる。M-CR添加物でも同じ傾向であるが、 $\alpha$ 分散の温度シフトは小さい。 $\alpha$ 分散ピークの極大値を示す温度をエポキシ樹脂のガラス転移点 $T_g$ とすると、コントロールは $170^{\circ}\text{C}$ 、添加系は30phrではH-CR、M-CR共に $140^{\circ}\text{C}$ 、50phrではH-CRが $120^{\circ}\text{C}$ 、M-CRが $130^{\circ}\text{C}$ である。 $-20^{\circ}\text{C}$ にウレタン相のピークが存在することから、相分離構造を形成していると考えられるが、 $E'$ の低下及び $\alpha$ 分散ピークの広がりなどから、イソシアナート基とエポキシ樹脂成分の反応により、添加した変性CRがかなりエポキシ樹脂中に取り込まれ、架橋密度が低下していると考えられる。H-CRの方がM-CRよりウレタン相の $T_g$ の分散強度が大きいが、これはH-CRの方が反応性が低いため、網目に組み込まれにくく、ウレタン相を形成しやすいと考えられる。

Ph-b-M-CRを添加したエポキシ樹脂のDMA結果をFig. 2-5に示す。この系の $E'$ は、 $-20^{\circ}\text{C}$ 付近から低下した後、 $120^{\circ}\text{C}\sim 130^{\circ}\text{C}$ 付近から再び急低下する。このうち、

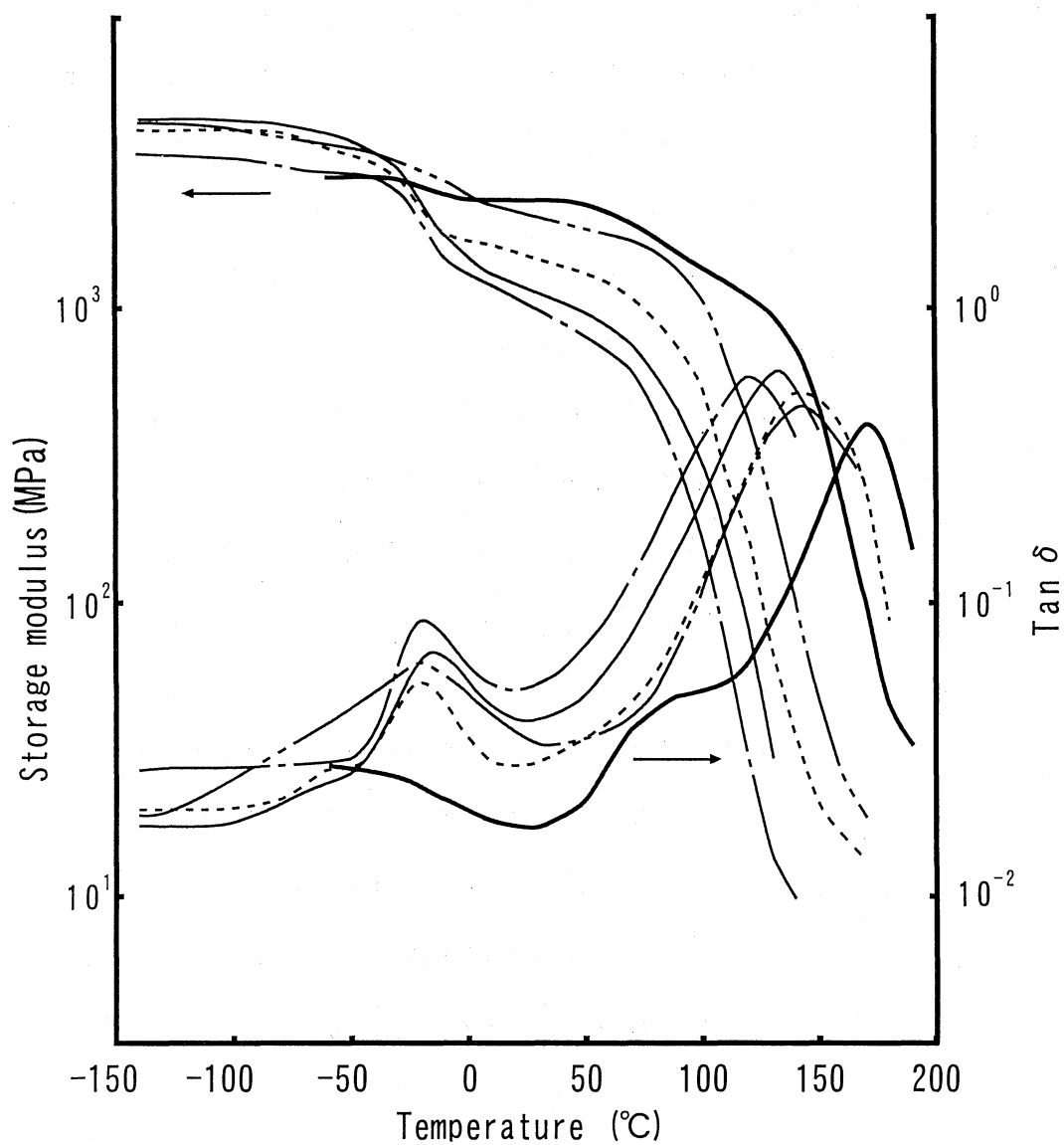


Fig. 2-4 Temperature dependance for storage modulus and  $\tan \delta$  of epoxy resin/PU oligomer blends

— Control	---- H-CR-30phr
..... M-CR-30phr	-.-.- H-CR-50phr
— M-CR-50phr	

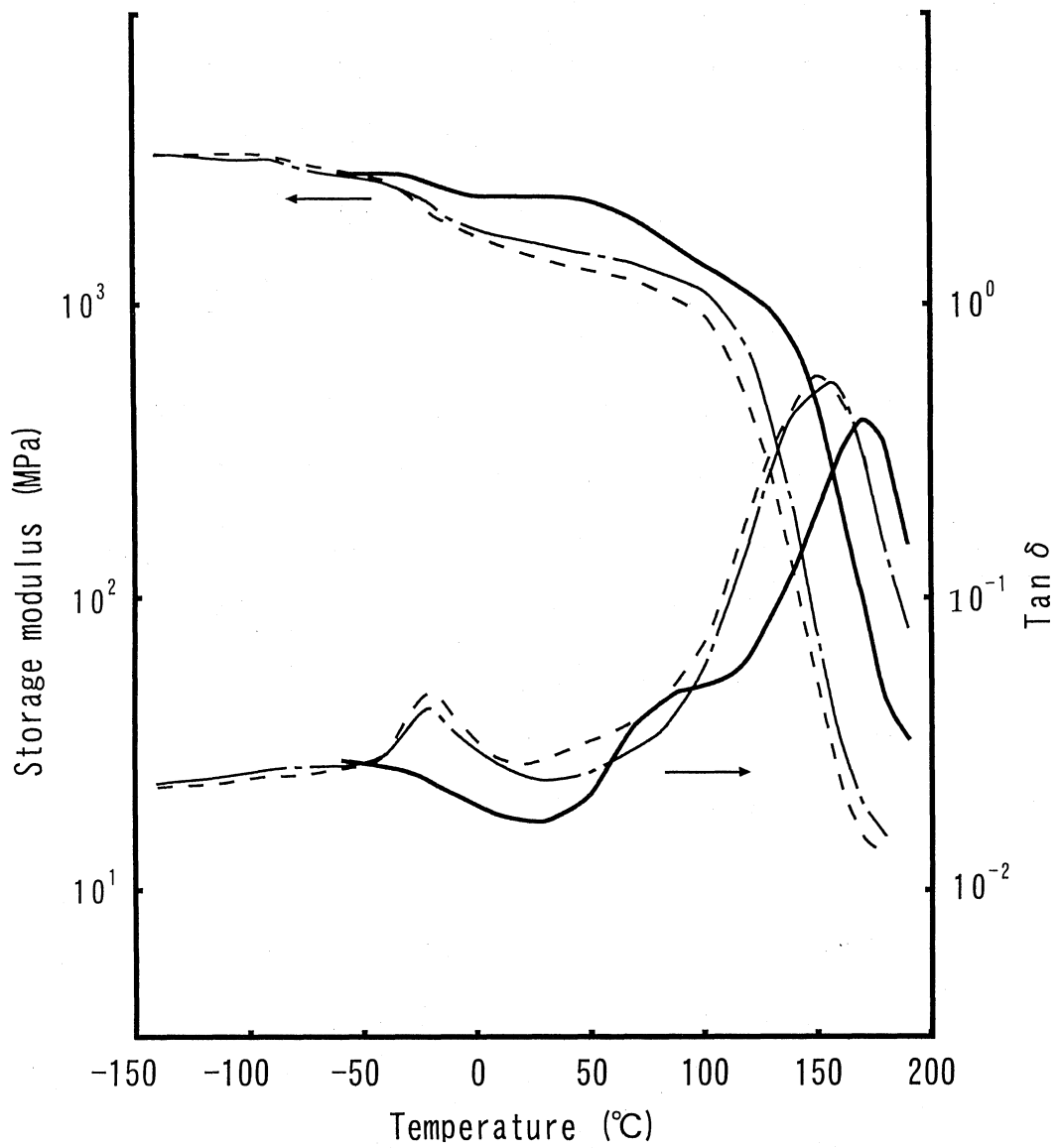


Fig. 2-5 Temperature dependence for storage modulus and  $\tan \delta$  of epoxy resin/Ph-b-M-CR blends

— Control    ..... 30phr    --- 50phr



低温側の低下は添加量が多いほど大きい。Tan  $\delta$  の温度分散においては、低温側にエポキシ樹脂の  $\beta$  分散とウレタン相の  $\alpha$  分散が、高温側にエポキシ樹脂の  $\alpha$  分散がそれぞれ観察される。この系では、添加量が増加しても、 $E'$  及び  $T_g$  に大きな変化を示さない。これは、Ph-b-M-CRがイソシアナート基の低温での反応性をフェノールにより制御しているため、エポキシ樹脂の網目がかなり形成された後に網目に組み込まれるためであると考えられる。

それぞれの変性CRを、50phr添加したエポキシ樹脂のTan  $\delta$  の温度分散をFig. 2-6に示す。この図から硬化物の  $T_g$  は、H-CRで120°C、M-CRで130°C、Ph-b-M-CRで155°C、Ca-b-M-CRで152°Cであることが明確である。NCO-CR系は、 $T_g$  が低温側へ大きくシフトし、ウレタン相のピークがより大きくなり、エポキシ樹脂の  $\alpha$  分散の幅の広がりとともに重なりが大きくなり室温付近のTan  $\delta$  の値も高くなる。しかし、b-NCO-CR系は  $T_g$  の低下が小さく、イソシアナート基の反応性を制御することによってエポキシ樹脂の熱的特性を低下させないことが確認できた。

### 2. 3. 3 電子顕微鏡観察

それぞれのポリウレタンプレポリマーを、50phr添加したエポキシ樹脂硬化物の破断面のSEM写真をFig. 2-7に示す。コントロール(a)は、脆性的で平面的な破断面である。未変性CRを20phr添加した試料の破断面(b)は、直径が2  $\mu$ m程度のウレタン粒子が見られ脆性的な破断面である。Ph-CRでも同様にウレタン粒子が分散した海島構造が見られたが、いずれも界面での反応は認めにくい。これに対して、H-CR(c)及びM-CR(d)は、明確なウレタン粒子が認めにくい、非常に小さな粒子が組み合わさった丸みのある凹凸形状が観察され、非常に塑性的な破断面である。Ph-b-M-CR系(e)及びAo-b-M-CR(f)系も同様であるが、さらに粒子が確認しにくく、破断面が若干平面的に見える。動的粘弾性の結果は相分離構造を示し、SEM写真では非常に小さな粒子の凝集体が見られた。これは、イソシアナート

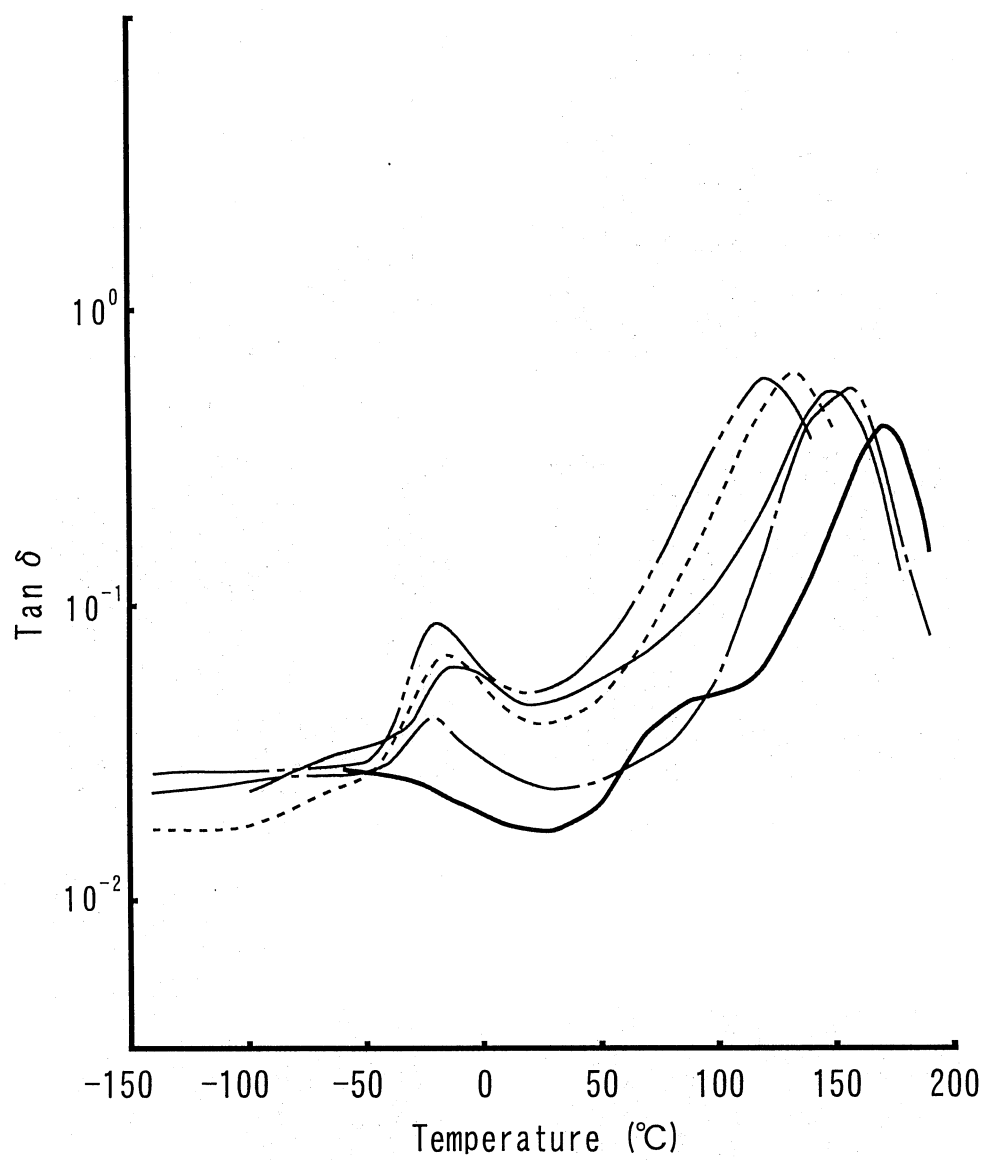
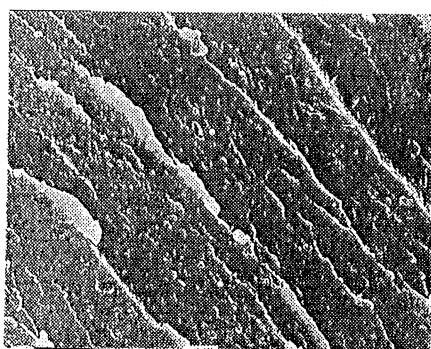
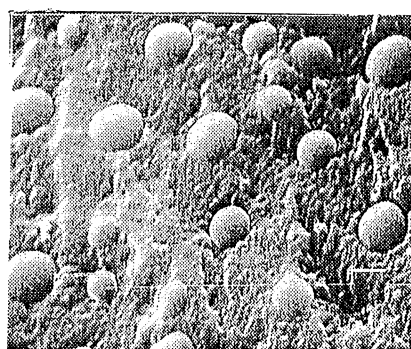


Fig. 2-6 Tan  $\delta$  of epoxy resin/PU oligomer blends (50phr)

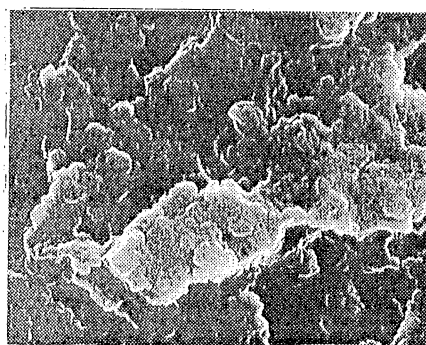
— Control	- - - Ph-b-M-CR
· · · M-CR	— Ca-b-M-CR
- · - H-CR	



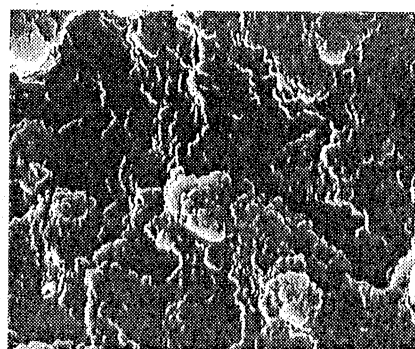
(a) Control



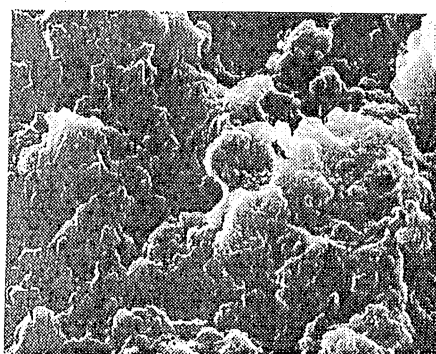
(b) CR 20phr



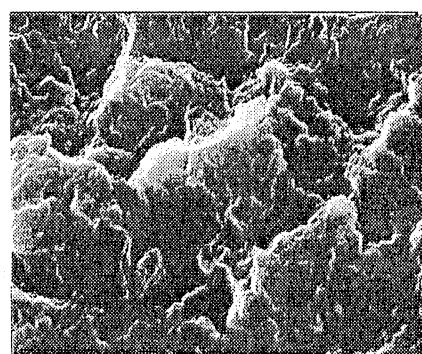
(c) H-CR 50phr



(d) M-CR 50phr



(e) Ph-b-M-CR 50phr



(f) Ao-b-M-CR 50phr

5  $\mu$ m

Fig. 2-7 SEM micrographs of fracture surface of epoxy resin/PU oligomer blends (X5000)

基が高反応性であるためイソシアナート基とジシアンジアミドあるいはエポキシ樹脂の水酸基との反応が、エポキシ樹脂の硬化反応に比べかなり優先的に起こり、ポリウレタンがエポキシ樹脂の網目に固定されたことに起因すると考えられる。

## 2. 4 結 論

末端化学構造の異なるポリウレタンプレポリマーを添加したエポキシ樹脂硬化物の物性とその構造との関係を明確にした。CR 及び Ph-CR 添加系の接着物性が、添加量の増加と共に大幅に低下するのに対して、NCO-CR 系では、せん断強さを低下させることなく、はく離強さを向上させることができた。したがって、高い接着強度を発現させるためには、エポキシ樹脂あるいはジシアンジアミドと反応する官能基を有することが必要であると考えられる。さらに、2種類のNCO-CRを比較すると、脂肪族系のH-CRよりも芳香族系のM-CRが高い接着強度を示すことから、末端部分のエポキシ樹脂への相溶性が高い程、接着物性を向上させる効果が大きいことを示唆している。末端化学構造として、反応性を有する芳香族系であるM-CRが優れていることから、その反応性を反応開始温度の異なる3種類のブロック化剤により調整した。その結果、硬化温度が160°Cの場合、反応開始温度が110°Cであるアセトキシムブロック化物Ao-b-M-CR及び反応開始温度が140°Cであるフェノールブロック化物Ph-b-M-CRが最も高い強度を示した。

動的粘弾性及びSEM観察の結果は、接着強度の発現性をよく裏付けている。NCO-CR系では、添加量の増加と共に貯蔵弾性率が低下すると同時に、T<sub>g</sub>が低温側へシフトしている。一方で、ウレタン成分に起因する $\alpha$ 分散も増大している。したがってNCO-CR系では、エポキシ樹脂の可とう化と相分離の両方の現象が起こっていると考えられるが、SEM写真からは明確なウレタン粒子は確認できなかった。b-NCO-CR系では、添加量の増加による弾性率の低下やT<sub>g</sub>の低温化は小さいこと

から、熱変形温度を低下させることなく、接着物性の向上が可能であった。

## 2. 5 文 献

- 1) T. T. Wang and H. M. Zupko, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 239 (1981)
- 2) L. T. Manzione, J. K. Gillham and G. A. Macpherson *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 889, 907 (1981)
- 3) P. Bartlet, J. Pascault and H. Sautereau, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 2955 (1985)
- 4) 新保正樹, 越智光一, 佐々木勝美, 岡崎正敏, *日本接着協会誌*, **16**, 271 (1980)
- 5) S. Sankaran and M. Chanda, *J. Appl. Polym. Sci.*, **39**, 1456, 1635 (1990)
- 6) 時澤 誠, 若林信克, 佐藤正一, *日本接着学会誌*, **28**, 86 (1992)
- 7) H. H. Wang and J. C. Chen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **57**, 671 (1995)
- 8) 山田英介, 水野充彦, 稲垣慎二, *日本接着学会誌*, **32**, 266 (1996)

## 第3章 ブロックドウレタン変性—液性エポキシ接着剤の物性に対するソフトセグメントの影響

### 3. 1 緒 言

エポキシ樹脂の改質目的で用いられるブロックドウレタンの末端化学構造については、芳香族イソシアナート (MDI) フェノールブロック化合物が優れた効果を発現することは、第2章で述べた通りである。ポリウレタンに用いられる原材料は、他のエラストマーや樹脂に比べて、極めて多くの種類があり、要求特性に応じて適宜選択して使用されている<sup>1~5)</sup>。ヒドロキシル化合物の代表であるマクログリコールにおいても、各種の化学構造のものが工業的に実用化されている<sup>6,7)</sup>。

本章では、2種類のポリエーテル系マクログリコール；ポリオキシプロピレングリコール (PPG)、ポリオキシテトラメチレングリコール (PTMG) 及び2種類のポリエステル系マクログリコール；ポリメチルバレロラクトングリコール (PMVL)、ポリメチルペンタンアジペートグリコール (PMPA) をソフトセグメントとするブロックドウレタンを調製した。2官能、分子量 2000 のマクログリコールを用いること及び末端の化学構造を MDI/フェノールブロックに統一することにより、それらを添加したエポキシ樹脂/ジシアンジアミド (DICY) 硬化物の物性とソフトセグメントの化学構造との関係を検討した。

次に、エポキシ樹脂硬化物の改質に対して、より高い効果を発現するブロックドウレタン (ポリエーテル系マクログリコール/MDI/フェノール) について詳細に検討した。ポリエーテル系マクログリコールとして、ポリオキシプロピレングリコール (PPG) の 2 官能、分子量 1000, 2000, 3000 と 3 官能、分子量 3000 及びポリオキシテトラメチレングリコール (PTMG) の 2 官能、分子量 1000, 2000 を用いた。この様に分子量の異なるブロックドウレタンを調製し、これらをエポキシ

樹脂/DICY系に添加した硬化物の物性とソフトセグメントの分子量の関係を検討した。

また、これらの系においては、加熱により2種類の反応が、すなわち、フェノールでブロックされたMDIと系内の活性水素（ジシアンジアミド、エポキシ樹脂の二級水酸基など）との反応及びエポキシ基とジシアンジアミドとの反応が進行する。これらの反応は、温度により反応速度が異なると考えられるため、硬化条件を160℃×100分、180℃×30分の2種類とし、硬化物の物性に対する硬化温度の影響も検討した。

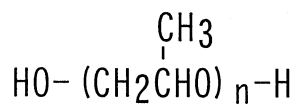
### 3. 2 実験

#### 3. 2. 1 原材料及び硬化物の調製

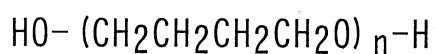
ここで用いたマクログリコール及びブロックドウレタンの化学構造をTable 3-1に示す。エポキシ樹脂として、ビスフェノールA型エポキシ樹脂（エピコート828、エポキシ当量：190±5、ジャパンエポキシレジン(株)製）を市販品のまま使用した。硬化剤として、ジシアンジアミド（DICY、ジャパンエポキシレジン(株)製）を、硬化剤の沈降防止剤として、シリカ系充填剤（アエロジル200、日本アエロジル(株)製）を使用した。

マクログリコールとして、ポリエーテル系にはポリオキシプロピレングリコール（PPG、旭電化工業(株)製、2官能、分子量1000をPPG-D1、2000をPPG-D2、3000をPPG-D3及び3官能、3000をPPG-T3とそれぞれ略記）、ポリオキシテトラメチレングリコール（PTMG、三洋化成工業(株)製、2官能、分子量1000をPTMG-1、2000をPTMG-2とそれぞれ略記）、また、ポリエステル系にはポリメチルバレロラクトングリコール（PMVL、(株)クラレ製、2官能、分子量2000をPMVL-2と略記）及びポリメチルペンタンアジペートグリコール（PMPA、(株)クラレ製、2官能、分子量2000をPMPA-2

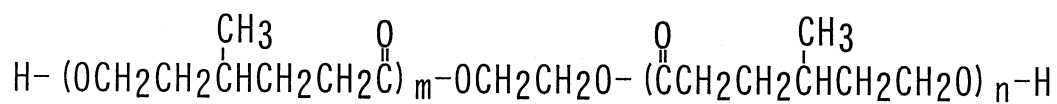
Table 3-1 Chemical Structures of Macroglycols and Blocked Urethane



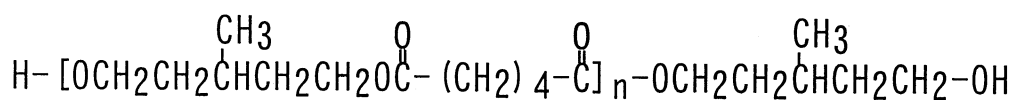
PPG



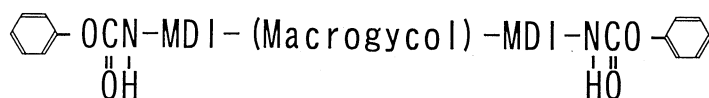
PTMG



PMVL



PMPA



Blocked Urethane



と略記)をそれぞれ減圧脱水して用いた。

ジイソシアナートとして、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナート(MDI,三井化学(株)製)を、ブロック化剤として、フェノールを試薬特級品(キシダ化学(株)製)をそのまま用いた。ブロックドウレタンは、第2章で述べた反応器に、マクログリコールとMDIをNCO/OH比2.01で仕込み、80°Cで4時間反応させてポリウレタンプレポリマーとし、次に、ブロック化剤のフェノールをイソシアナート基に対して小過剰の1.1mol及び触媒としてのトリエチレンジアミンを1滴加え、100°Cで3時間反応させて目的物を得た。反応の終了は、赤外吸収スペクトルを用いて2270 $\text{cm}^{-1}$ のイソシアナート基の消失により確認した。

各種物性測定用の試料として、エポキシ樹脂に対して、ブロックドウレタンを10phr~50phr、硬化剤のジシアンジアミド(DICY)を8hr、沈降防止剤としてのアエロジル200を10phr添加し、自動乳鉢で均一に混合した後減圧脱泡し、160°C×100分あるいは180°C×30分の2通りの条件でそれぞれ硬化させた。

### 3. 2. 2 物性測定

分子量は、展開溶媒としてテトラヒドロフランを用い、サイズ排除クロマトグラフィーにより測定し、単分散標準ポリスチレン換算で求めた。接着物性の測定及び走査型電子顕微鏡による破断面の観察は、第2章と同じ方法で行った。

動的粘弾性は、幅10mmで2mm厚の板状試験片を用い、直読式動的粘弾性測定装置(RHEOVIBRON DDV-25EP型,オリエンテック(株)製)により、昇温速度2°C/min.,周波数11Hzで-150°Cから200°C付近まで測定した。

### 3. 3 結果と考察

#### 3. 3. 1 ブロックドウレタンの合成とエポキシ硬化物の調製

Table 3-2に、用いたマクログリコール及びブロックドウレタンの分子量と分子量分布をまとめて示す。単分散標準ポリスチレン換算であるため構造によって多少違いはあるが、バルク法で合成したブロックドウレタンの分子量は、いずれも仕込みモル比通りとはならず、マクログリコールがMDIによって2分子連結された程度に増大し、多分散度も若干大きい。分子量が計算値より大きくなっているが、ブロックドウレタンが得られたと考えられる。ブロックドウレタンを配合したエポキシ硬化物は、ポリエーテル系が半透明で添加量が多くなると濁りが大きくなり、ポリエステル系では添加量が多くなってもかなり透明であった。

### 3. 3. 2 接着物性に対する化学構造の影響

分子量2000の4種のマクログリコールを用いたブロックドウレタンを添加したエポキシ樹脂を、2通りの硬化条件で硬化した時の引張せん断強さ及びはく離強さと添加量の関係を調べた。Fig. 3-1にPPG-D2-PU系、Fig. 3-2にPTMG-2-PU系、Fig. 3-3にPMVL-2-PU系、Fig. 3-4にPMPA-2-PU系の結果を示す。接着物性は、いずれも未変性エポキシ樹脂（コントロール）よりも高い値を示し、添加量依存性が見られる。ポリエーテル系では、PPG系よりPTMG系が、ポリエステル系ではPMPA系よりPMVL系が高い接着強度を示した。特に、PTMG系ウレタンは低添加量から高い値を示し、180℃硬化系で、約13KN/mという高いはく離強さを20phr～40phrの間で保持した。

引張せん断強さは、ポリエーテル系(Fig. 3-1, 3-2)では10phrから30phrまで徐々に大きくなりそれ以後は低下した。ポリエステル系 (Fig. 3-3, 3-4)では、添加量の増加と共に増大したので、添加量を更に増加し70phrまで測定したが、50phrで極大値を示した。硬化条件による影響は、いずれの系も、180℃硬化系の方が高い値を示し、また、ポリエステル系の方が高添加量で高い値となった。

はく離強さは、ポリエーテル系では、低添加量から大きく向上し、20phr～30phr

Table 3-2 Molecular Weight of Macroglycols and Blocked Urethanes

	Colculated	Measured MW		
	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$
PPG-Diol-1000	—	1261	1445	1.146
PPG-Diol-2000		2869	3032	1.057
PPG-Diol-3000		4467	4639	1.038
PPG-Triol-3000		3656	3832	1.048
PTMG-1000		2385	3279	1.375
PTMG-2000		4303	6808	1.582
PMVL-2000		3641	4864	1.405
PMPA-2000		4243	6146	1.449
PPG-D1-PU*		1688	3590	4975
PPG-D2-PU	2688	6850	9786	1.429
PPG-D3-PU	3688	8170	10540	1.390
PPG-T3-PU	4032	11058	19741	1.786
PTMG-1-PU	1688	3849	6489	1.686
PTMG-2-PU	2688	6158	10926	1.774
PMVL-2-PU	2688	5457	8833	1.619
PMPA-2-PU	2688	6545	10603	1.620

\*: Blocked Urethane

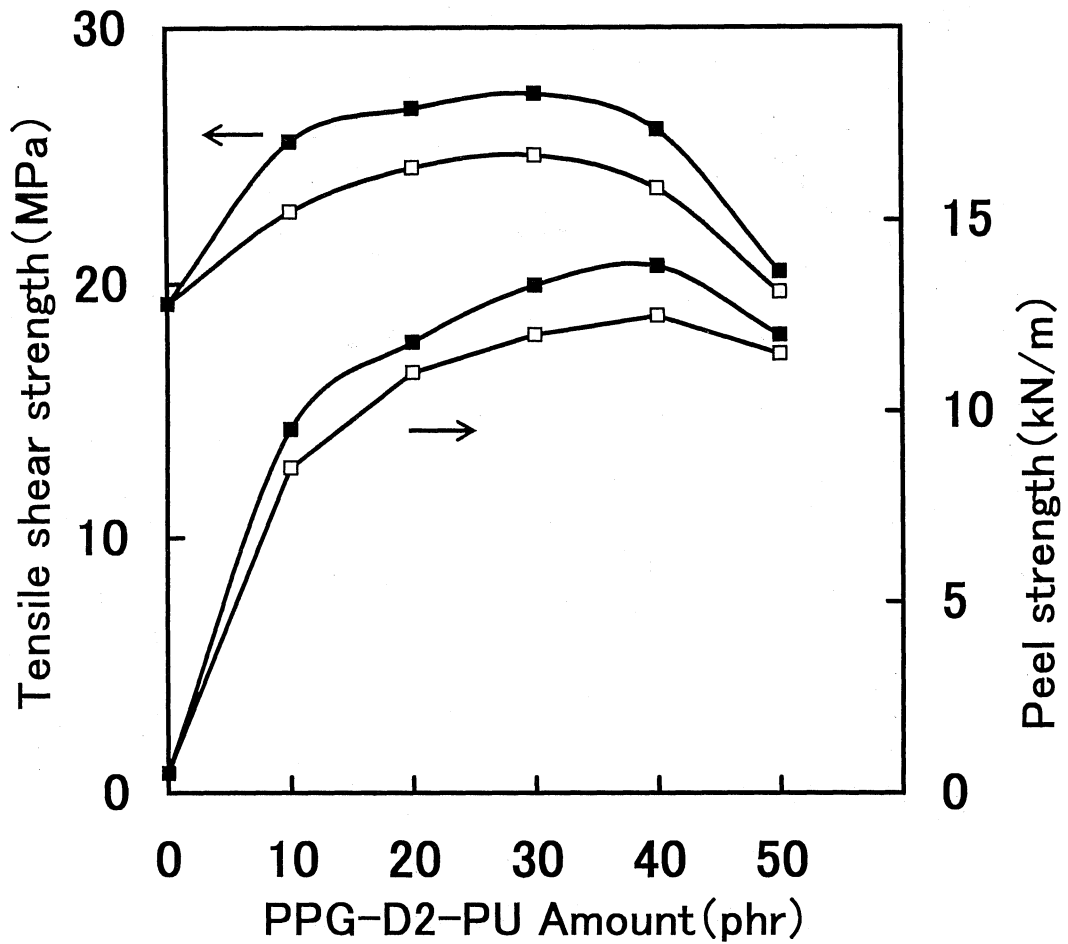


Fig.3-1 Relationship between adhesive properties of PPG-D2-PU/Ep blends and amount of PPG-D2-PU

□: 160°C × 100min.    ■: 180°C × 30min.

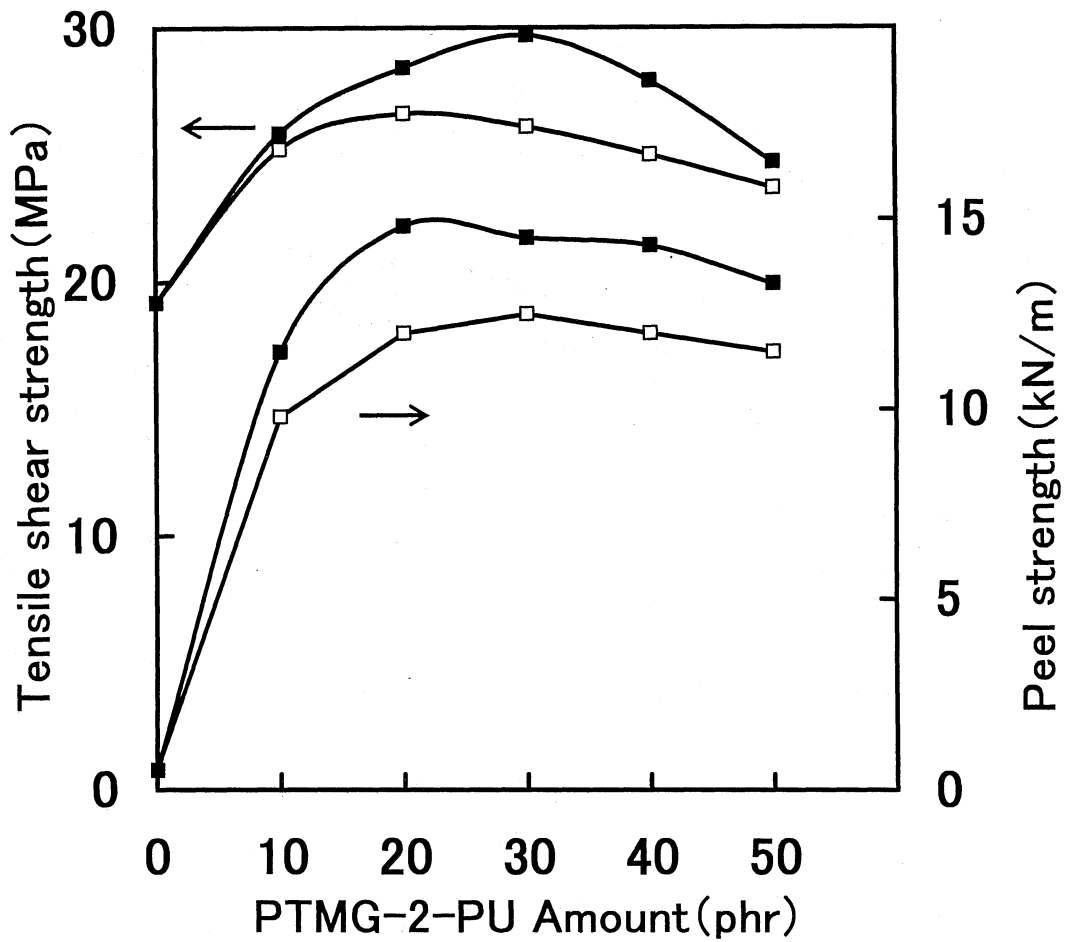


Fig.3-2 Relationship between adhesive properties of PTMG-2-PU/Ep blends and amount of PTMG-2-PU

□ : 160°C × 100min.    ■ : 180°C × 30min.

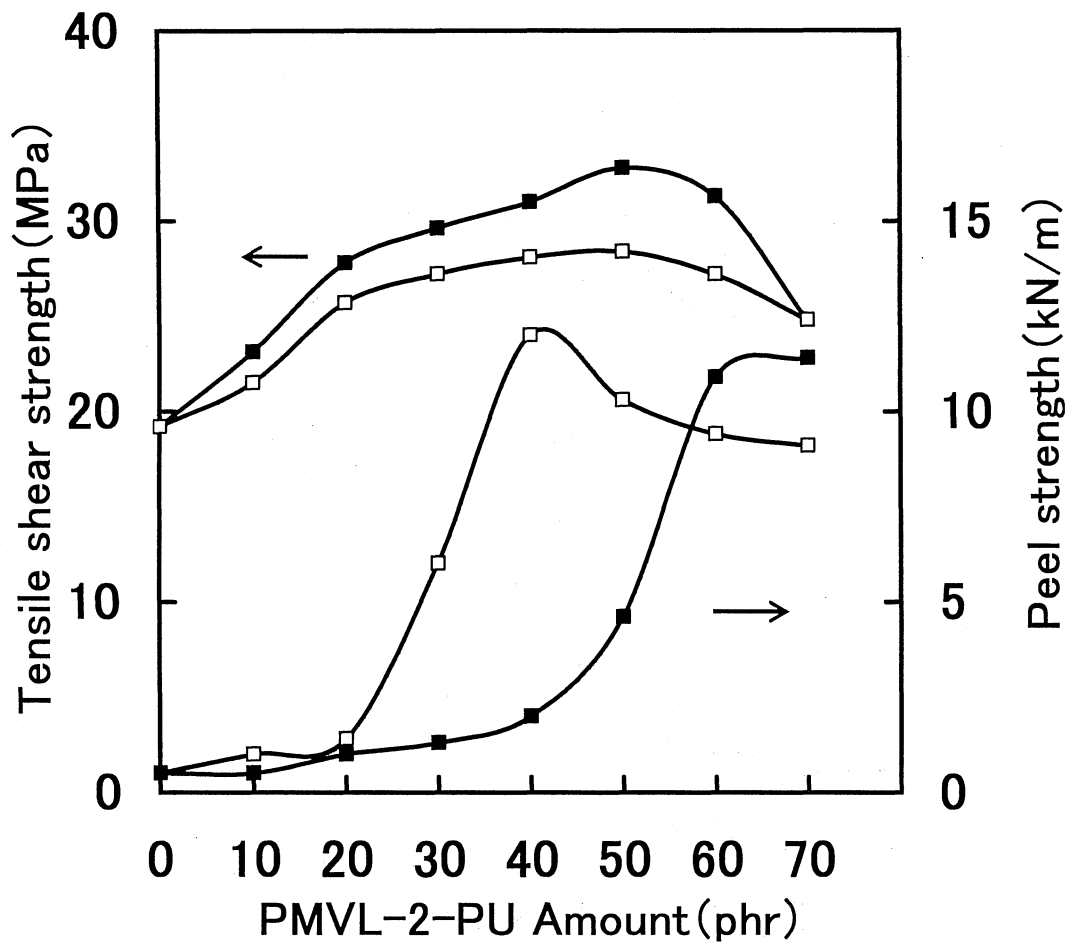


Fig.3-3 Relationship between adhesive properties of PMVL-2-PU/Ep blends and amount of PMVL-2-PU

□ : 160°C × 100min. ■ : 180°C × 30min.

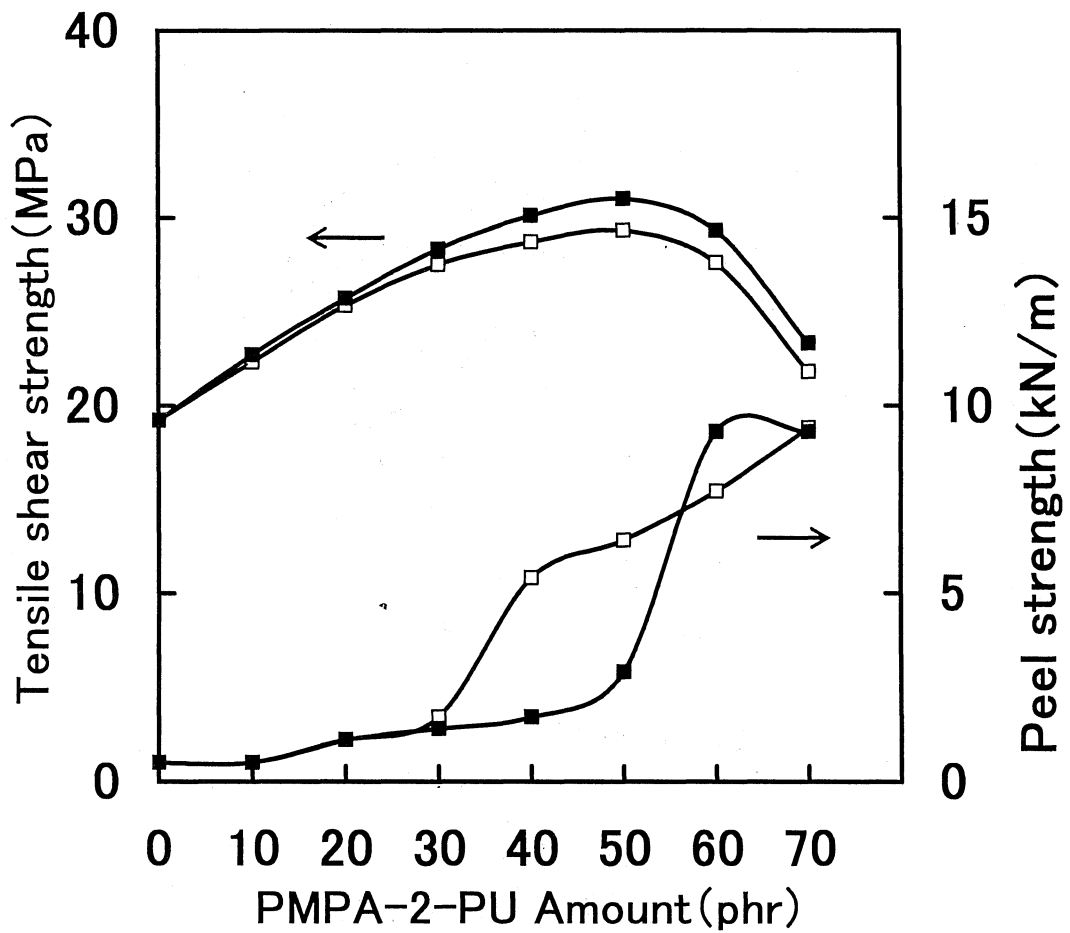


Fig.3-4 Relationship between adhesive properties of PMPA-2-PU/Ep blends and amount of PMPA-2-PU

□ : 160°C × 100min.      ■ : 180°C × 30min.

で飽和値を示し、PTMG系がPPG系に比較して高い値を示した。ポリエステル系では、せん断強さと同様に低添加量ではほとんど効果が見られず、PMVL-PU系では40hrで飽和値を示したが、PMPA-PU系では、70phrでも増加傾向を示した。また、硬化温度の影響を大きく受けて180℃硬化系では更に高添加量にしないと改質効果が現れず、両者とも60phr付近で飽和値となる。より高い硬化温度は、接着物性の改良に有利に働くが、ポリエステル系のはく離強さに対する改質効果を高添加量側に移動させることが分かり、エポキシ樹脂との相溶性が関係すると推察される。

### 3. 3. 3 接着物性に対する分子量の影響

ポリエーテル系の添加効果が大きく、低添加量から改質効果が見られるため、更に分子量の影響を検討した。PPG-PU系の接着強度と添加量の関係をFig. 3-5 (160℃硬化系)及びFig. 3-6 (180℃硬化系)に示す。PPG-D1-PU系の接着物性は、低添加量で低く、添加量の増加と共に増大し50phrで極大値を示した。PPG-D2-PU系では、低添加量から物性が向上し20phr～40phr付近で一定値となり、硬化温度の影響はあまり見られない。PPG-D3-PU系も低添加量で効果が見られるが、強度が低く高添加量では低下が大きい。特に180℃硬化系でのせん断強さの低下が大きく、硬化温度の影響を受けやすい。PPG-T3-PU系では、PPG-D2-PU系に良く似た傾向を示すが、はく離強さがより低添加量の10phr～20phrで飽和値となり強度も高く、2点での結果であるが官能基数と官能基当量が影響すると考えられる。

Fig. 3-7にPTMG-PU系の接着物性と添加量の関係を示す。PTMG系においてもPPG系と傾向が似ているが、同じ分子量で比較すると全体に値は高く、PTMG-1-PU系では、40phrで接着物性が特に高い値を示し、PTMG-1-PU系のピークがPPG-D1-PU系よりも10phr程度低添加量に現れることを認めた。PTMG-2-PU系では同様に低添加量から効果が見られ、20phr～30phrで一定値となった。

このようにポリエーテル系では、分子量によって大きく変化することから、エ



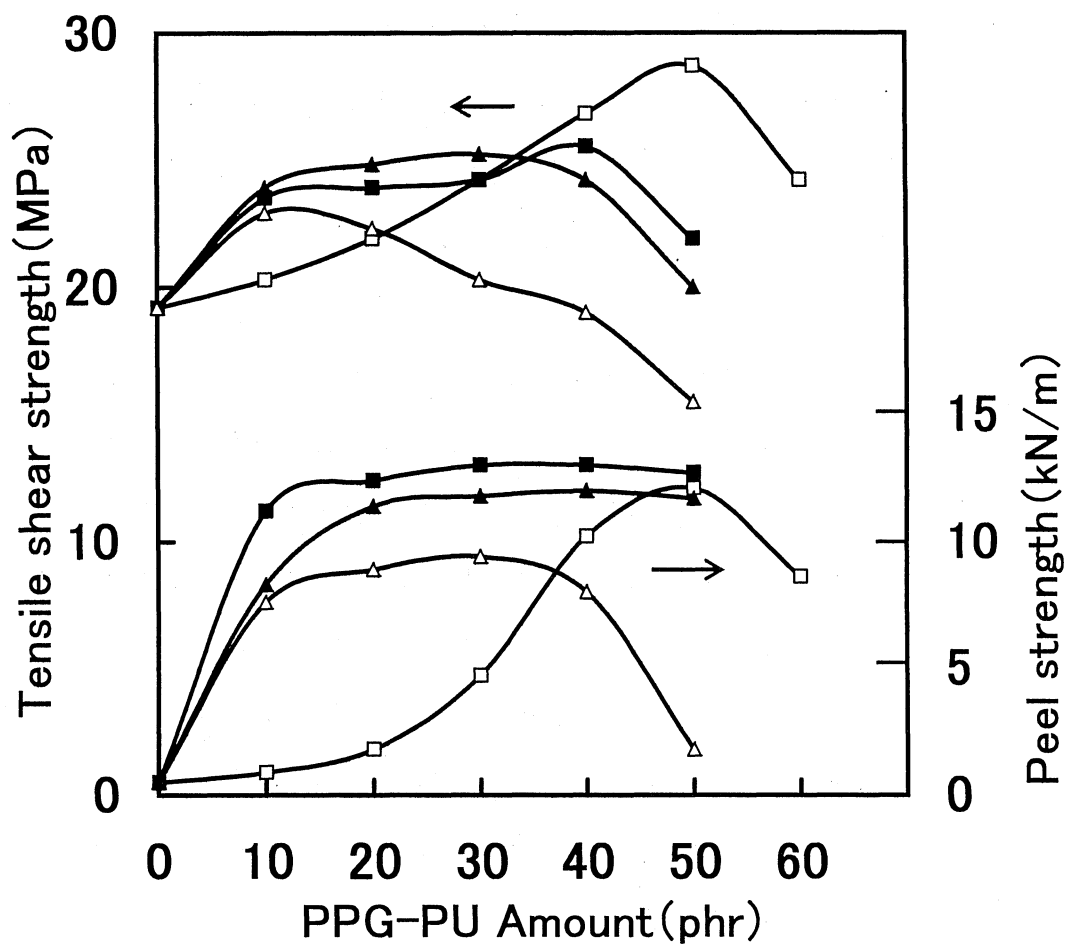


Fig.3-5 Relationship between adhesive properties of PPG-PU/Ep blends and amount of PPG-PU

Curing Condition : 160°C × 100min.

- : PPG-D1-PU      ▲: PPG-D2-PU
- △: PPG-D3-PU      ■: PPG-T3-PU

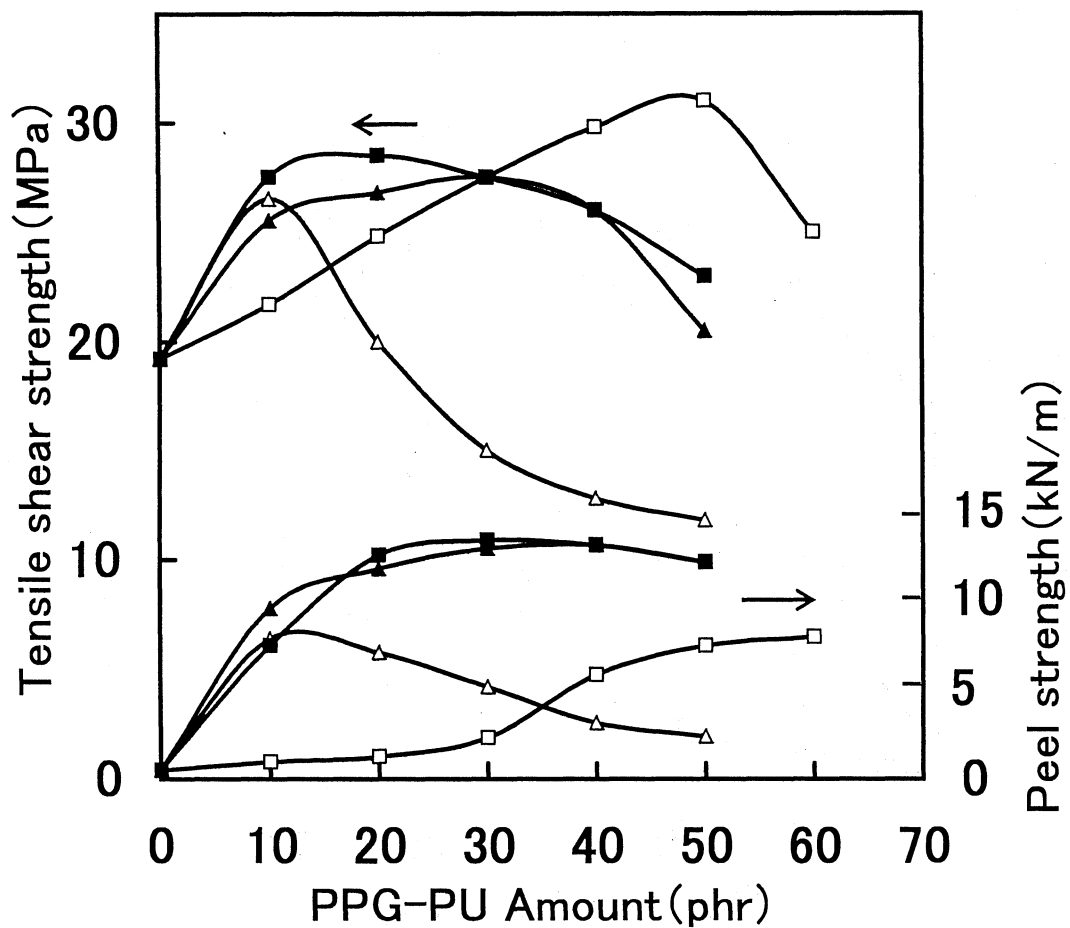


Fig.3-6 Relationship between adhesive properties of PPG-PU/Ep blends and amount of PPG-PU

Curing Condition : 180°C × 30min.

□: PPG-D1-PU    ▲: PPG-D2-PU

△: PPG-D3-PU    ■: PPG-T3-PU

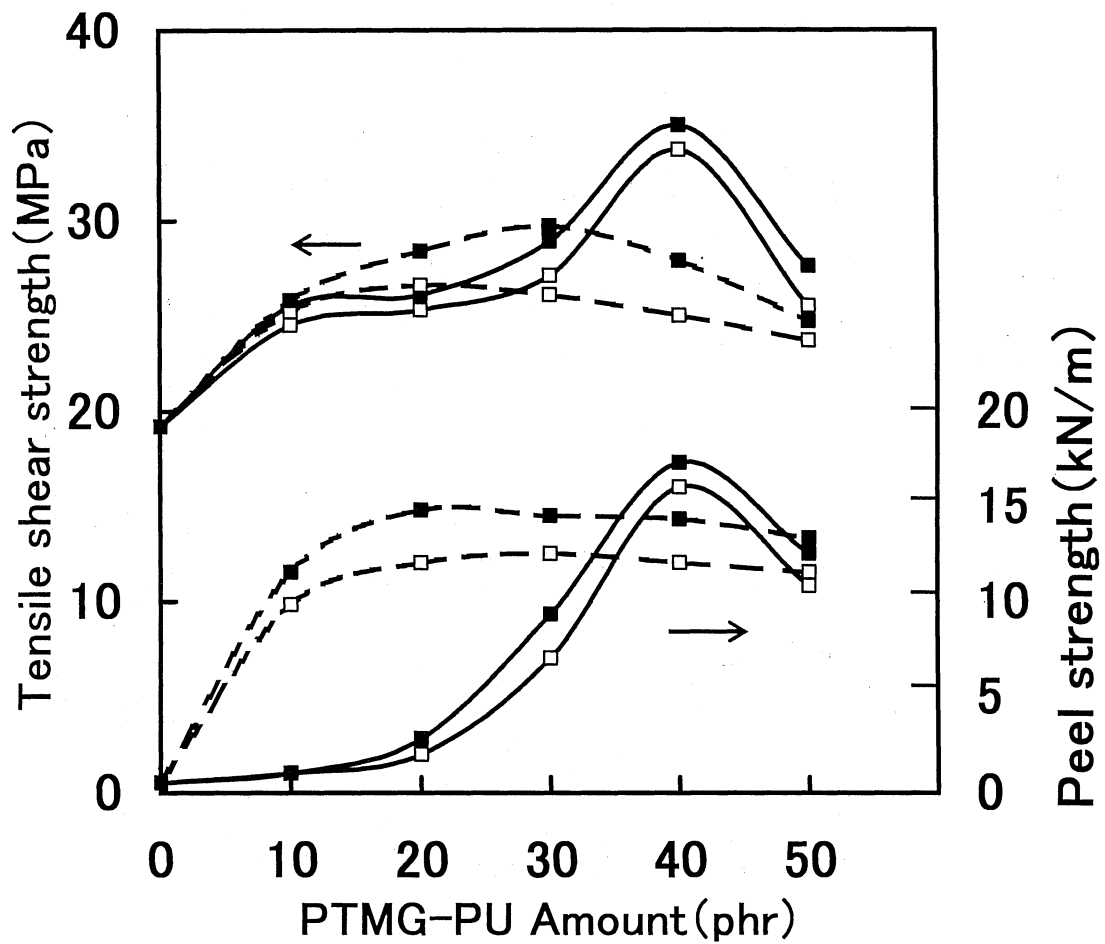


Fig.3-7 Relationship between adhesive properties of PTMG-PU/Ep blends and amount of PTMG-PU

□ : 160°C × 100min.      ■ : 180°C × 30min.  
 — : PTMG-1-PU      - - - : PTMG-2-PU

ポキシ樹脂へのウレタン成分の取り込まれやすさが分子量によって変わるか、あるいは、エポキシマトリックス中に取り込まれていたウレタン成分が析出するために適切な分子量が存在すると考えられる。

### 3. 3. 4 動的粘弾性に対する影響

ポリエーテル系ウレタンを添加し、160°C硬化系のエポキシ樹脂硬化物の動的粘弾性結果をFig. 3-8 (PPG-PU, 30phr系)とFig. 3-9 (PTMG-PU, 10phr系)にそれぞれ示す。貯蔵弾性率 $E'$ は、未変性エポキシ樹脂(コントロール)では-50°C付近で1段目の低下が見られ、温度の上昇と共に徐々に低下し、170°C付近から急激に低下する。損失正接 $\tan \delta$ の温度分散曲線は $E'$ に関連して-50°C付近に $\beta$ 分散と考えられるブロードなピークが見られ、その後150°C付近まで平坦であり、180°C付近に極大値をもつ非常にシャープな $\alpha$ 分散が観察される。PPG-PU系の $E'$ は、基本的には2段階で低下する傾向であり、分子量の増加によって-50°C付近の低下が大きくなり、また、高温側の低下し始める温度が高温側に移動している。 $\tan \delta$ の温度分散曲線は、エポキシ樹脂の $\beta$ 分散ピークの他に、-50°C付近にウレタン相の $\alpha$ 分散と考えられる分散が重なって見られ、相分離構造を形成していると考えられる。ウレタン相に起因するピークの極大値は分子量の増加と共に増大することが明確である。エポキシ樹脂の $\alpha$ 分散のピークの極大値を示す温度ガラス転点 $T_g$ は、かなり低温側にシフトするが、分子量の増加と共に上昇すること及び $\alpha$ 分散ピークの立ち上がりの傾きが緩やかになることから、分子量が大きくなると相分離し易くなるが、エポキシ樹脂にブロックドウレタンが反応して取り込まれた相も多くなると考えられる。PTMG-PUの添加においてもピーク的位置や大きさに少し違いがあるが同様な傾向を示す。

$\alpha$ 分散ピークの極大値を示す温度をエポキシ樹脂硬化物のガラス転移点 $T_g$ とし、10phr及び30phr添加系の値をTable 3-3に示す。ブロックドウレタンの添加によっ

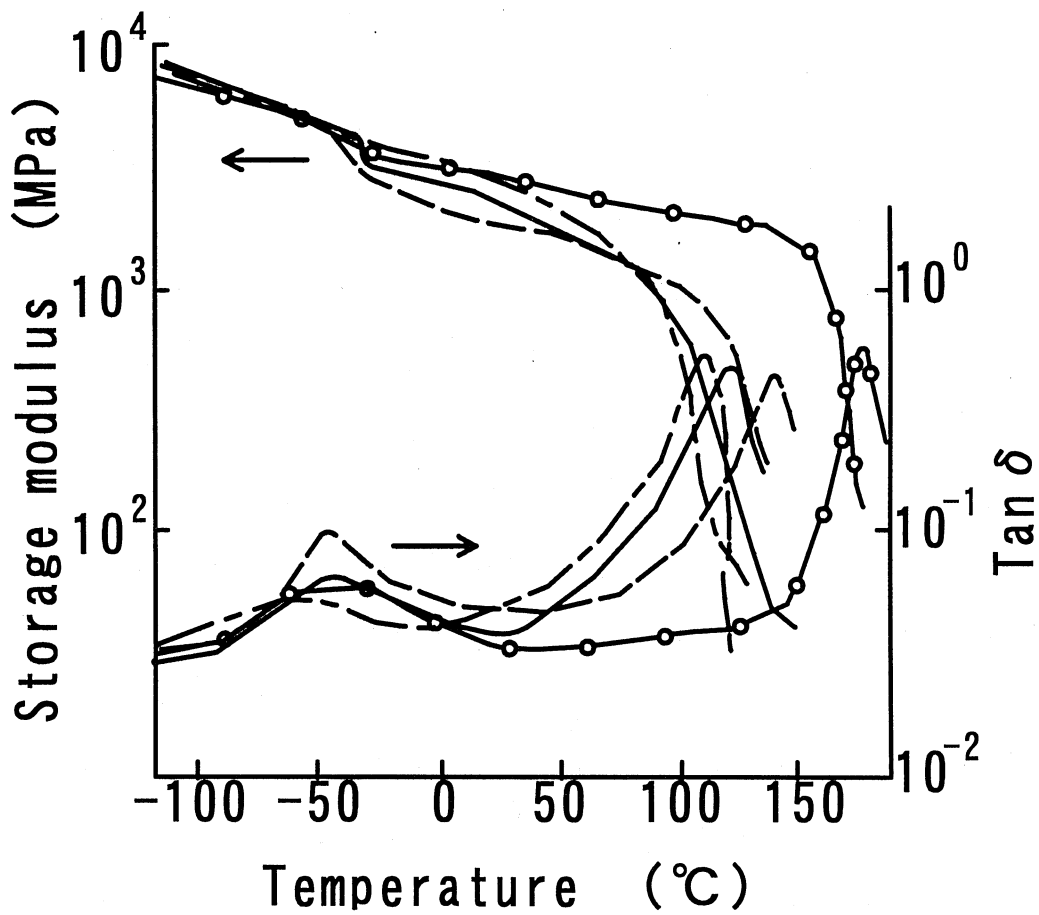


Fig.3-8 Temperature dependence for storage modulus and  $\tan \delta$  of PPG-PU/Ep blends.

PPG-PU Amount : 30phr

- : Control
- — — : PPG-D1-PU
- — — : PPG-D2-PU
- — — : PPG-D3-PU

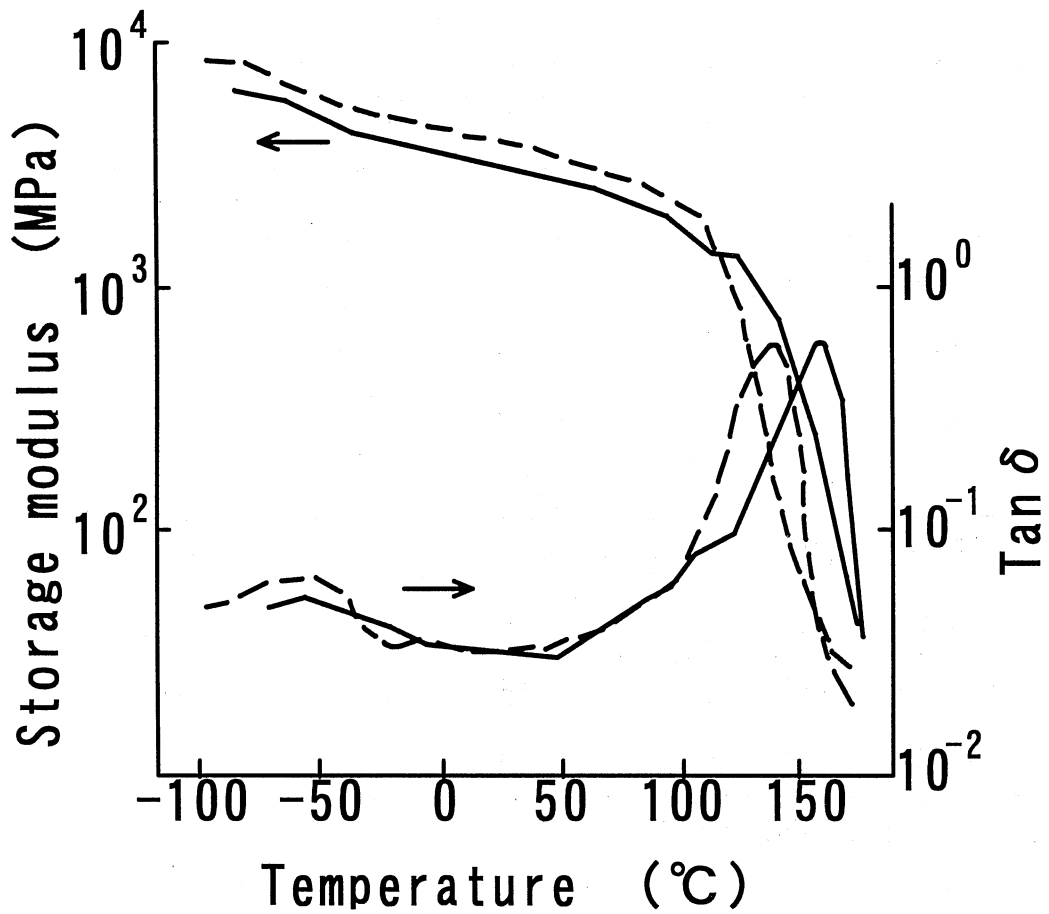


Fig.3-9 Temperature dependence for storage modulus and tan  $\delta$  of PTMG-PU/Ep blends.

PTMG-PU Amount : 10phr

----- : PTMG-1-PU    ——— : PTMG-2-PU

Table 3-3 T<sub>g</sub> (°C) of Blocked Urethanes/Ep Blends

	T <sub>g</sub> /°C	
	10phr	30phr
PPG-D1-PU	138	120
PPG-D2-PU	155	130
PPG-D3-PU	130	145
PPG-T3-PU	145	140
PTMG-1-PU	145	130
PTMG-2-PU	166	140
PMVL-2-PU	135	100
PMPA-2-PU	112	95

Epoxy resin cured by DICY

T<sub>g</sub> ; 180°C

てかなり低温側にシフトするが、分子量によって差が見られる。10phr添加系では、エポキシ樹脂との反応によって取り込まれて、析出する量が相溶性に起因しているため傾向がはっきりしないが、30phr添加系では、ポリエーテル系は析出傾向にあり、ポリエステル系は取り込まれた状態であるといえる。このためTgの低下はポリエステル系に比べてポリエーテル系の方が小さく、特に、分子量が大きいPPG-D3-PU系では、添加量が多くなると逆に析出が進行しTgが高くなったと考えられる。

硬化条件が160°C×100分あるいは180°C×30分の1段であるため、エポキシ樹脂の硬化反応とブロックウレタン中のイソシアナート基（ブロックイソシアナート基の反応開始温度は約140°Cである）との反応が同時に起こると考えられる。その反応過程で、ブロックウレタンの分子量によって、エポキシ樹脂との相溶性が変化し、エポキシマトリックス中に取り込まれたウレタン成分が硬化反応の進行と共に析出し、海島構造を形成すると考えられる。

### 3. 3. 5 電子顕微鏡観察

破断面の電子顕微鏡観察結果をFig. 3-10に示す。ジシアンジアミドの沈降防止剤としてアエロジル200を用いているため、その凝集物の存在により、あまりきれいな破断面が見られなかった。破断面の形状として、非常に小さな粒子がブドウの房状に凝集した様に見られ、また、硬化時の体積収縮により生じたと思われる細かいクラックが観察される。粒子径、粒度分布状態やクラックの発生状態は、添加したブロックウレタンによって異なり、動的粘弾性と接着物性の結果を支持する結果であると考えられる。

### 3. 4 結 論



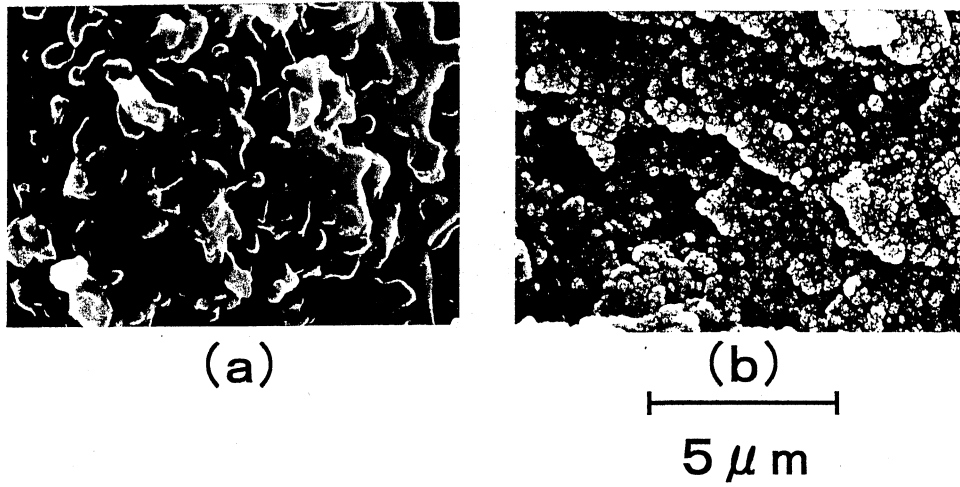


Fig.3-10 SEMs of fracture surface of Blocked Urethanes/Ep blends

(a) PPG-D2-PU 30phr

(b) PMPA-2-PU 30phr

ポリエーテル系及びポリエステル系ブロックドウレタンを種々合成し、ジシアミンジアミド硬化一液性エポキシ接着剤への添加効果を検討した結果を次の様にまとめた。

1) ブロックドウレタンを添加することによって接着物性が非常に大きく向上した。ポリエーテル系では、低添加量から効果が認められるのに対して、ポリエステル系では30phr以上の添加量で効果を認めた。PTMG系ブロックドウレタンを添加したエポキシ樹脂の接着物性が最も優れていることを明確にした。

2) 動的粘弾性の結果は、エポキシマトリックスのTgはブロックドウレタンの添加によってかなり低温側にシフトするが、ウレタン相の分散も観察され相分離構造を示すが、用いたマクログリコールの化学構造及び分子量によって変化する。

3) 破断面のSEM観察では、明確な相分離構造は見られず、細かい粒子が凝集したように見られ、微細なクラックも多数見られた。

160℃あるいは180℃での1段硬化のため、ブロックドウレタンと系内の活性水素との反応及びエポキシ樹脂の硬化反応が、競争反応となるが、硬化に伴うウレタン相の析出による相分離構造に対して、マクログリコールの化学構造がエポキシ樹脂との相溶性に対して大きく影響することを認めた。ポリエステル系ではほぼ相溶状態の可とう化によるため、高添加量で接着物性を向上させるのに対して、ポリエーテル系では相分離構造を取りやすい。更に、PTMG系の方が微細な相分離構造を形成しやすく、低添加量からの接着物性の向上に寄与するものと考えられる。相溶性の低いポリエーテル系では、分子量が更に影響し、エポキシ樹脂と化学結合しているにもかかわらず、分子量が増加するとよりエポキシ樹脂網目から析出されやすくなると思われる。また、ポリエーテル系を添加した系は、準構造用接着剤として十分に使用可能な接着物性を発現することを認めた。

### 3. 5 文 献

- 1) 古川睦久, 高分子加工, 51, 178(2002)
- 2) 松永勝治, 機能性ポリウレタンの基礎と応用, 1, 12, 38(2000)
- 3) 角田正平, 日本ゴム協会夏期講座テキスト, 44(1999)
- 4) Valery P. Privalko et al., Polym. Eng. Sci., 39, 1534(1999)
- 5) K. Nakamae, T. Nishio, S. Asaoka and Sudaryanto, Int. J. Adhes. Adhesives, 19, 345(1999)
- 6) M. S. Sanchez-Adsuar and J. M. Martin-Martinez, 68, 143(1998)
- 7) A. Sendjarevic et al, Cellular Polymers IV Conference, Shawbury, UK, 267(1997)

## 第4章 種々のポリウレタンプレポリマーで鎖延長した一液性エポキシ接着剤の物性

### 4.1 緒言

エポキシ樹脂において、優れた改質効果あるいは強靭性を得るためには、海島構造の形成が不可欠であると考えられる。海島構造とは、非相溶系であるため、分子レベルで相互に溶解しない異種ポリマーをいかに安定的に分散させるかが最も重要な課題である<sup>1~3)</sup>。換言すると、エポキシ硬化物のミクロ的な海島構造を議論する場合、エポキシ樹脂とウレタン成分との相互の溶解性、分子間の相互作用や架橋などが大きな指針になる<sup>4,5)</sup>。つまり、エポキシ樹脂に対するウレタン成分の導入の方法によって、モルホロジーが異なることが考えられる。本研究に沿って例を挙げると、第3章で述べた様に、ブロックドウレタンを添加したエポキシ樹脂を、ジシアンジアミドで硬化させる場合のモルホロジーと、本章の様に同成分のポリウレタンプレポリマーと予め複数の水酸基を有するエポキシ樹脂をビスフェノールA型エポキシ樹脂中で、*in-situ*重合により鎖延長し、エポキシ樹脂をジシアンジアミドで硬化させる場合のモルホロジーを比較することは非常に重要である。本章第2節では、ポリウレタンプレポリマーのソフトセグメントとして各種のマクログリコールを用い、その化学構造と分子量がウレタン/エポキシ鎖延長硬化物の物性に与える影響について検討した。マクログリコールとして、ポリオキシテトラメチレングリコール (PTMG) の2官能、分子量1000, 2000, ポリヘキサメチレンカーボネートグリコール (PCG) の2官能、分子量1000, 2000及びポリブタジエングリコール (HTPB) の2.3官能 (平均官能基数)、分子量1200, 2800を用いた。それらの未硬化試料の粘着物性を測定し、硬化物の接着物性、動的粘弾性及び電子顕微鏡観察によるモルホロジーの結果からウレタン/エポキシ

鎖延長系の改質効果についてまとめた。

本章第4節では、マクログリコールとして、ポリオキシポリプロピレングリコール (PPG) の2官能、分子量1000、2000、3000と3官能、分子量3000を用いてウレタン/エポキシ鎖延長系の物性とPPGの分子量の関係を検討した。

また、一液性接着剤の使用前(硬化前)の物理的形態を大きく分けると、ペースタタイプと成形タイプ(テープ状、フィルム状)の2種類になる。本章の様に、エポキシ樹脂の硬化前に、予めウレタン/エポキシを鎖延長により増粘させると、粘着性を持つ成形タイプ接着剤が得られ、工業的にも本章の意義は大きいと考えられる。

#### 4. 2 ポリウレタンプレポリマー中のマクログリコールの影響

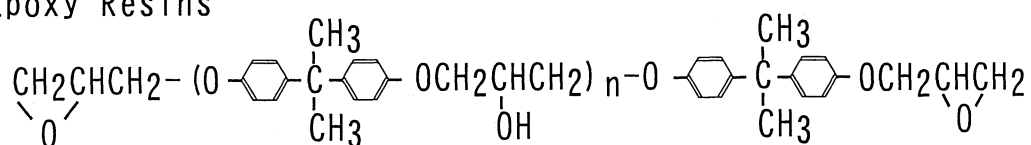
##### 4. 2. 1 原材料

ここで使用した原材料をTable 4-1に示す。エポキシ樹脂として、2種類のビスフェノールA型エポキシ樹脂(エピコート828, エポキシ当量:  $190 \pm 5$ 及びエピコート1004, エポキシ当量:  $925 \pm 50$ , 水酸基当量: 約323, ジャパンエポキシレジン(株)製)を減圧脱水して使用した。硬化剤に、ジシアンジアミド(DICY, ジャパンエポキシレジン(株)製)を、硬化剤の沈降防止剤としてシリカよりもチキソトロピー性付与が小さい炭酸カルシウムを使用した。

マクログリコールとして、ポリエーテル系のポリオキシテトラメチレングリコール (PTMG, 三洋化成工業(株)製)の分子量1000及び2000 (PTMG-1000, PTMG-2000とそれぞれ略記), ポリカーボネート系のポリヘキサメチレンカーボネートグリコール (ニッポラン981, 980, 日本ポリウレタン工業(株)製)の分子量1000及び2000 (PCG-1000, PCG-2000とそれぞれ略記), ポリブタジエン系のポリブタジエングリコール (Poly bd R-15HT, R-45HT, 出光石油化学(株)製)の分子量1200及び2800

Table 4-1 Chemical Structures of Raw Materials

Epoxy Resins



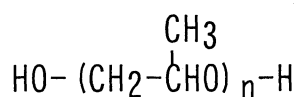
Epikote 828 : n=0.12

Epikote 1004 : n=5.22

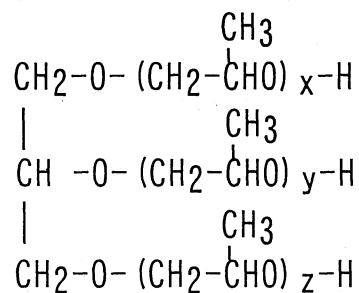
Macroglycols

Polyoxypropylene glycol

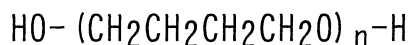
(PPG: Diol-1000, Diol-2000, Diol-3000)



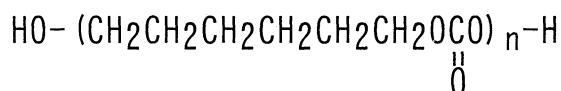
(Triol-3000)



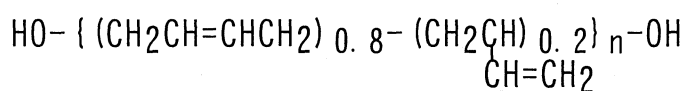
Polyoxytetramethylene glycol (PTMG-1000, 2000)



Polycarbonate glycol (PCG-1000, 2000)



Polybutadiene glycol (HTPB-1200, 2800)



(HTPB-1200, HTPB-2800とそれぞれ略記) をそれぞれ減圧脱水して用いた。

ジイソシアナートとしては4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナート(MDI, 三井化学(株)製)を用いた。

#### 4. 2. 2 鎖延長エポキシ樹脂の合成と試験片の調製

鎖延長エポキシ樹脂は、第2章で述べた反応器に、マクログリコールとMDIをNC0/OH比2.01で仕込み、80℃で4時間反応させてポリウレタンプレポリマーとした。還流冷却可能な同様の反応器中で、2種類のエポキシ樹脂(エピコート1004:20phr, エピコート828:100phr)をトルエンに溶解し、先に合成したポリウレタンプレポリマーの所定量(10phr~100phr)を加えて100℃で4時間エピコート1004の水酸基と反応させた。反応の終了は、赤外吸収スペクトルを用いて $2270\text{cm}^{-1}$ のイソシアナート基の消失により確認した。室温まで冷却後、ジシアンジアミドを8phrと炭酸カルシウム(固形分の25重量%)を加え十分に混合した後、減圧下でトルエンを完全に留去した。ウレタン鎖延長エポキシ樹脂の配合組成をTable 4-2に示す。エポキシ樹脂の硬化は $180^\circ\text{C} \times 45$ 分の1段で行った。

#### 4. 2. 3 物性測定

アルミ箔と未硬化物との粘着試験として、5kg荷重で1分間圧縮した試験片の180度はく離強さを200mm/minの引張速度で測定した。接着物性、動的粘弾性の測定及び破断面の電子顕微鏡観察は第3章と同じ方法で行った。

### 4. 3 結果と考察

#### 4. 3. 1 鎖延長エポキシ樹脂の調製

エポキシ樹脂とポリウレタンプレポリマーの反応において、エポキシ樹脂の二

Table 4-2 Formulation

---

Epikote 828	100	phr
Epikote 1004	20	
PU* prepolymer	10~100	
DICY	8	
CaCO <sub>3</sub>	25	wt%

---

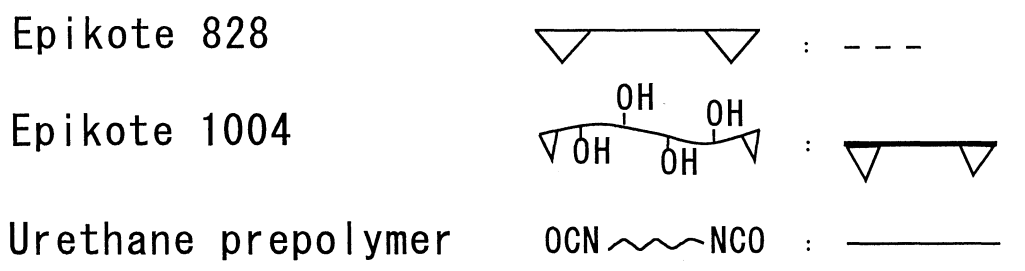
PU\*: Polyurethane



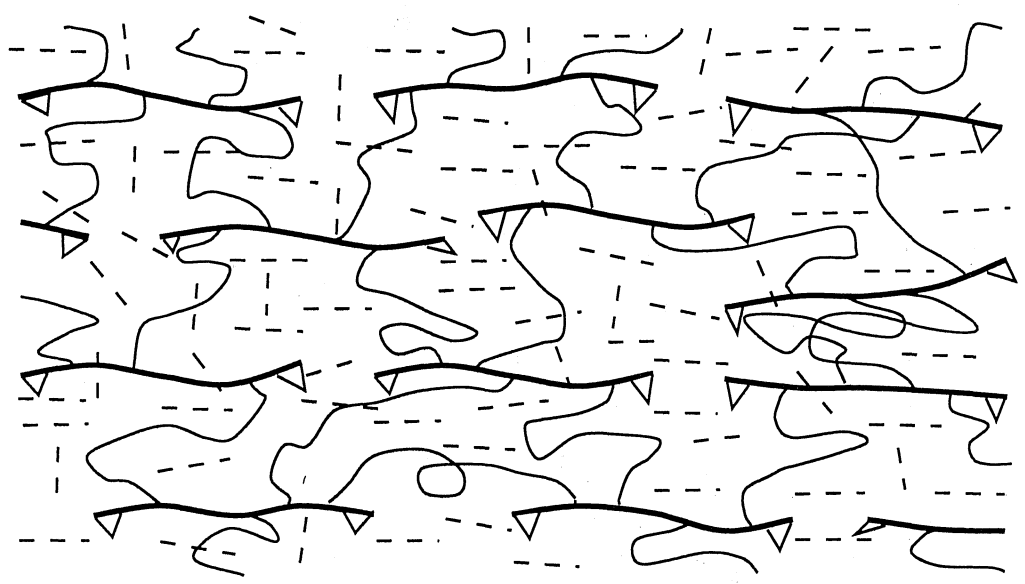
級水酸基とイソシアナート基の反応から生成するウレタン結合及びエポキシ基とイソシアナート基の反応からオキサゾリドン環の生成が考えられるが、今回は無触媒で行っており、ウレタン結合の生成が優先すると考えられる。反応物の赤外吸収スペクトルからは、イソシアナート基 ( $2270\text{cm}^{-1}$ ) の吸収の減少にしたがって、ウレタン結合に起因する二級アミノ基 ( $3330\text{cm}^{-1}$ ) 及びカルボニル基 ( $1730\text{cm}^{-1}$ ) の吸収は増加した。オキサゾリドン環に基づく吸収は、ウレタン結合存在下では、非常に判別が難しいが、先に述べた二級アミノ基の吸収の増加及びエポキシ基 ( $914\text{cm}^{-1}$ ) の吸収の減少がないことから、オキサゾリドン環はほとんど生成していないと考えられる。エピコート1004は一分子中に5個程度の二級水酸基を有しているため、ポリウレタンプレポリマーの反応量（以下、反応量）が多くなるとゲル化する傾向がある。特に、低分子量の1000-PUs（分子量1000のウレタン鎖）あるいは平均官能基数2.3であるHTPB系は、その傾向が強く、高反応量の樹脂が得られなかった。トルエン留去後は半固体であり、シートやテープ状の任意の形に成形可能である。次に、硬化段階でジシアンジアミドとエポキシ基の反応によりウレタン鎖を含んだエポキシ樹脂硬化物となる。反応量が比較的多い場合の調製および硬化過程をFig. 4-1に模式的に示す。反応量が少ない場合は、ジシアンジアミド未反応の状態ではウレタン鎖延長エポキシ樹脂は、比較的線状の分子になる傾向が強いと考えられる。

#### 4. 3. 2 粘着物性

鎖延長未硬化エポキシ樹脂の粘着物性とポリウレタンプレポリマーの反応量の関係をFig. 4-2にPTMG系、Fig. 4-3にPCG及びHTPB系を示す。PTMG系においては、1000-PUsでは40phrで、2000-PUsでは60phrでそれぞれピークを示す。そのピークの極大値は、ほぼ同じであるが、2000-PUsは1000-PUsよりもピークの幅が広い。PCG系においては、1000-PUsでは30phrで、2000-PUsでは50phrで、それぞれピーク



↓ 100°C × 4hr. in Toluene



↓ Curing by DICY  
180°C × 45min.

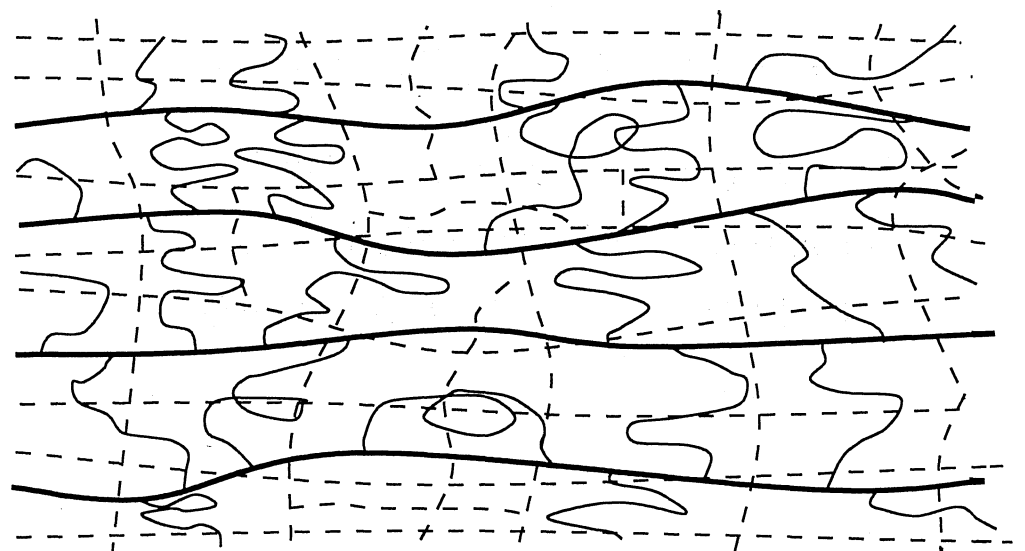


Fig. 4-1 Preparing and curing flowchart of Ep adhesive

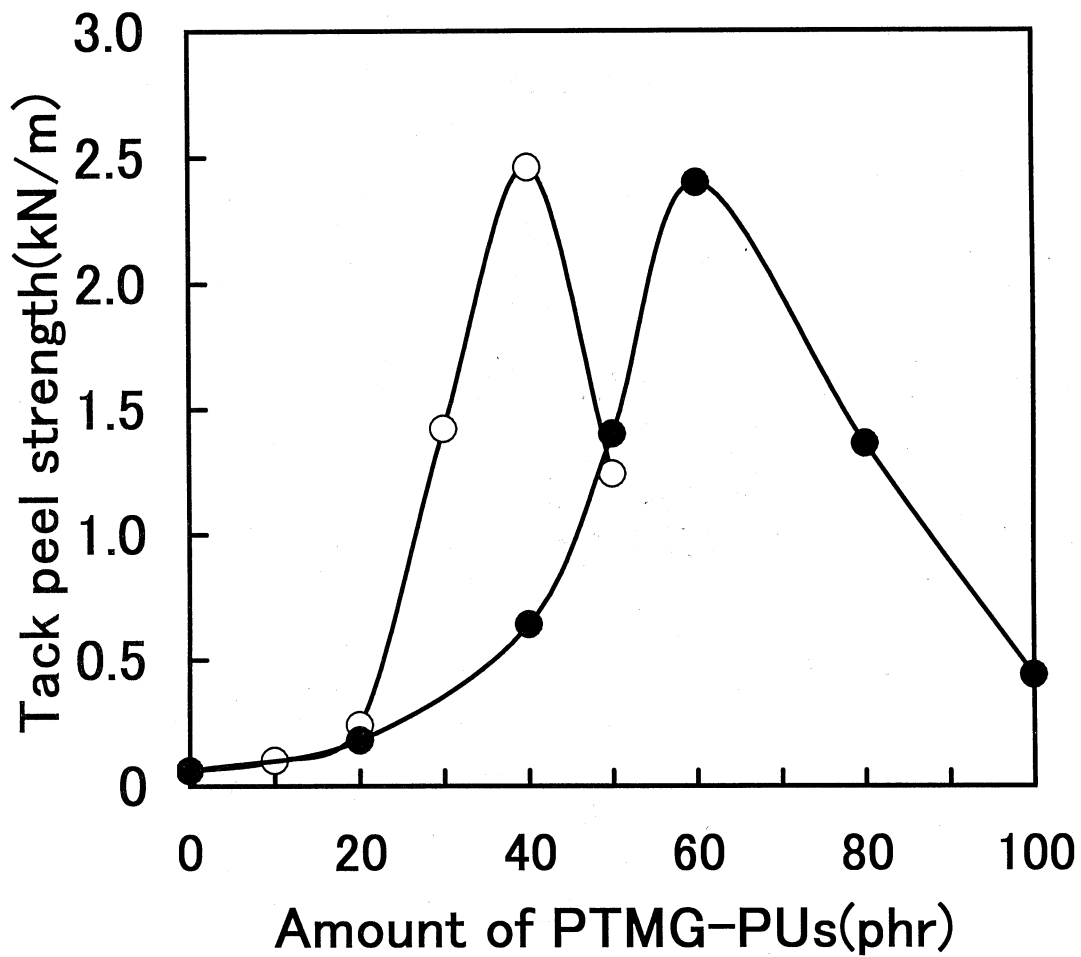


Fig.4-2 Relationship between tack peel strength and amount of PTMG-PU on uncured Ep  
 ○ PTMG-1000      ● PTMG-2000

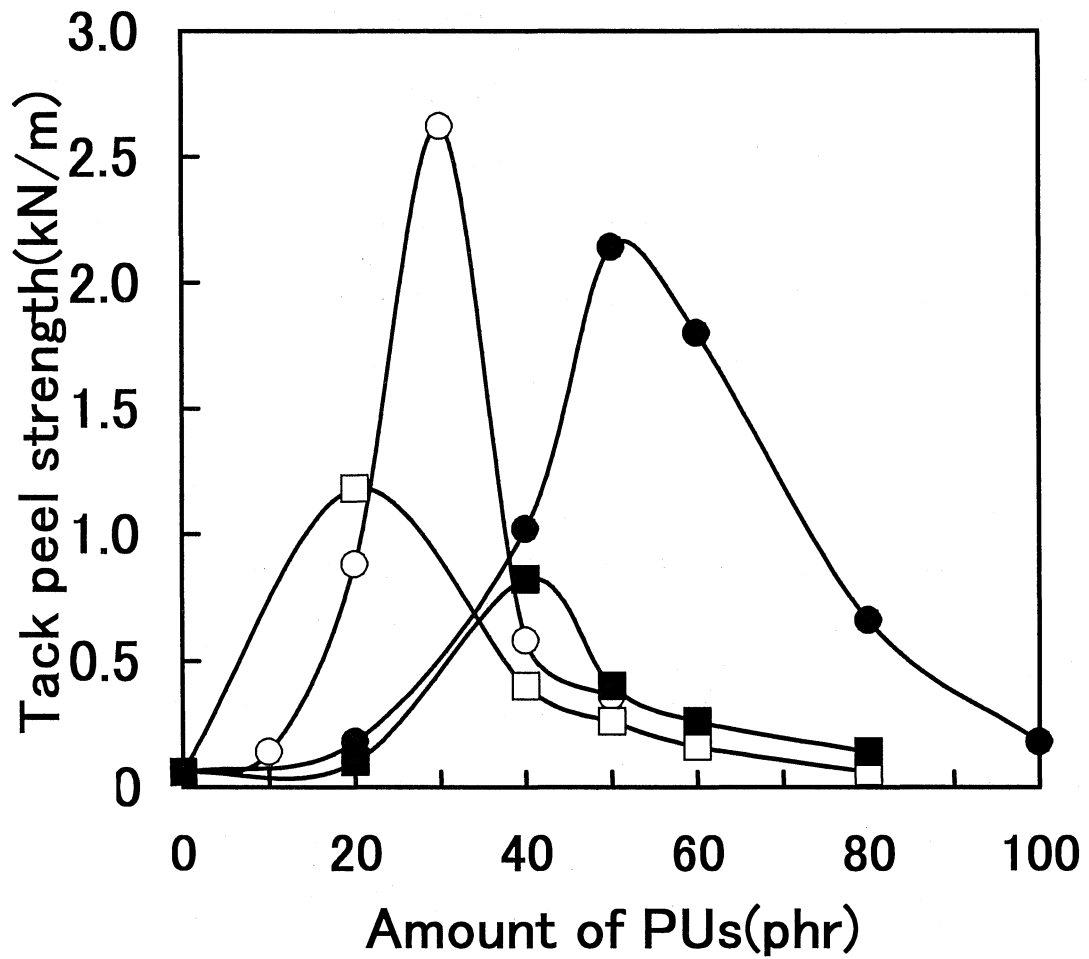


Fig.4-3 Relationship between tack peel strength and amount of PUs on uncured Ep

- |             |             |
|-------------|-------------|
| ○ PCG-1000  | ● PCG-2000  |
| □ HTPB-1200 | ■ HTPB-2800 |

を示す。また、HTPB系においては、1000-PUsでは20phrで、2000-PUsでは40phrでそれぞれピークを示す。この2つの系については、1000-PUsが2000-PUsよりもそのピークの極大値が高いが、ピークの幅は2000-PUsが広い。いずれの系も、ピークの極大値を示す反応量は、2000-PUsより1000-PUsが20phr少ない。これは、1000-PUsと2000-PUsのイソシアナート当量に起因すると考えられる。(イソシアナート当量の計算値、1000-PUs : 750, 2000-PUs : 1250) また、3種類の系を比較すると、ピークの極大値を示す反応量は異なるが、PCG系とPTMG系は同等の粘着強さを示し、HTPB系はそれらの系より強度が低い。このようにポリウレタンのソフトセグメントの化学構造の違いによって、粘着強さに影響を与えることを認めた。

#### 4. 3. 3 接着物性

1000-PUs及び2000-PUsを反応させたエポキシ樹脂硬化物のせん断強さ、はく離強さをFig. 4-4, 4-5に示す。接着強度については、いずれも未変性エポキシ樹脂(コントロール)よりも高い値を示し、ソフトセグメントの化学構造による依存性が見られる。

せん断強さについては、1000-PUsの場合、PTMG系では反応量の増加と共に増大する傾向があるが、PCG系は30phrで、HTPB系は20phrでピークを示し、その後緩かに低下している。2000-PUsの場合、PTMG系では20phrで、HTPB系では40phrでピークを示すのに対して、PCG系では100phrでもほとんど強度低下が認められない。

はく離強さについては、1000-PUsの場合、PTMG系では40phrで、HTPB系ではせん断強さと同じ20phrでピークを示す。一方、PCG系では低反応量でほとんどはく離強さを高くする効果がなく、反応量に比例して50phrまでわずかに強度が増大している。2000-PUsの場合、PTMG系では20phrから80phr間で約15kN/mという高いはく離強さを保持している。PCG系では100phrの反応量の範囲では反応量の増加と共に増大している。HTPB系では1000-PUsと同様にせん断強さと同じ40phrでピークを示

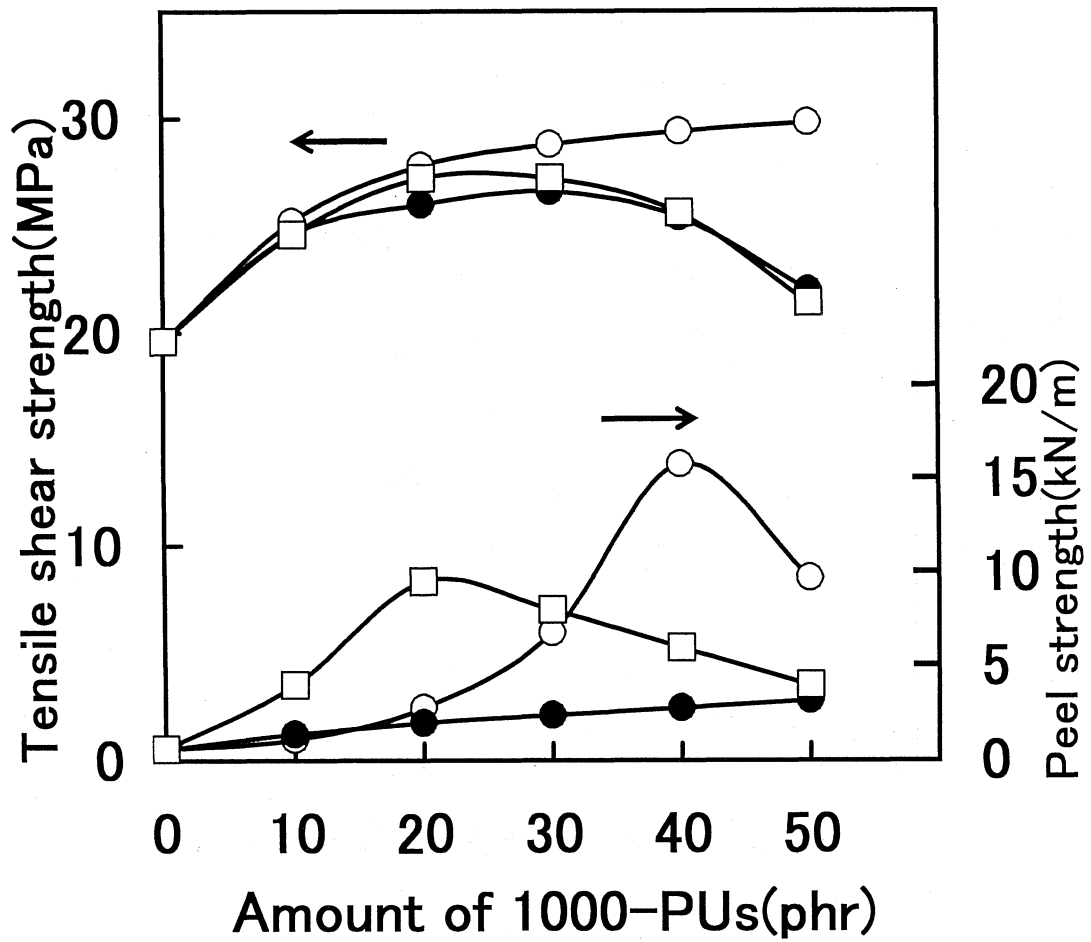


Fig.4-4 Relationship between adhesive strength and amount of 1000-PU on cured Ep

○ PTMG-1000      ● PCG-1000  
 □ HTPB-1200

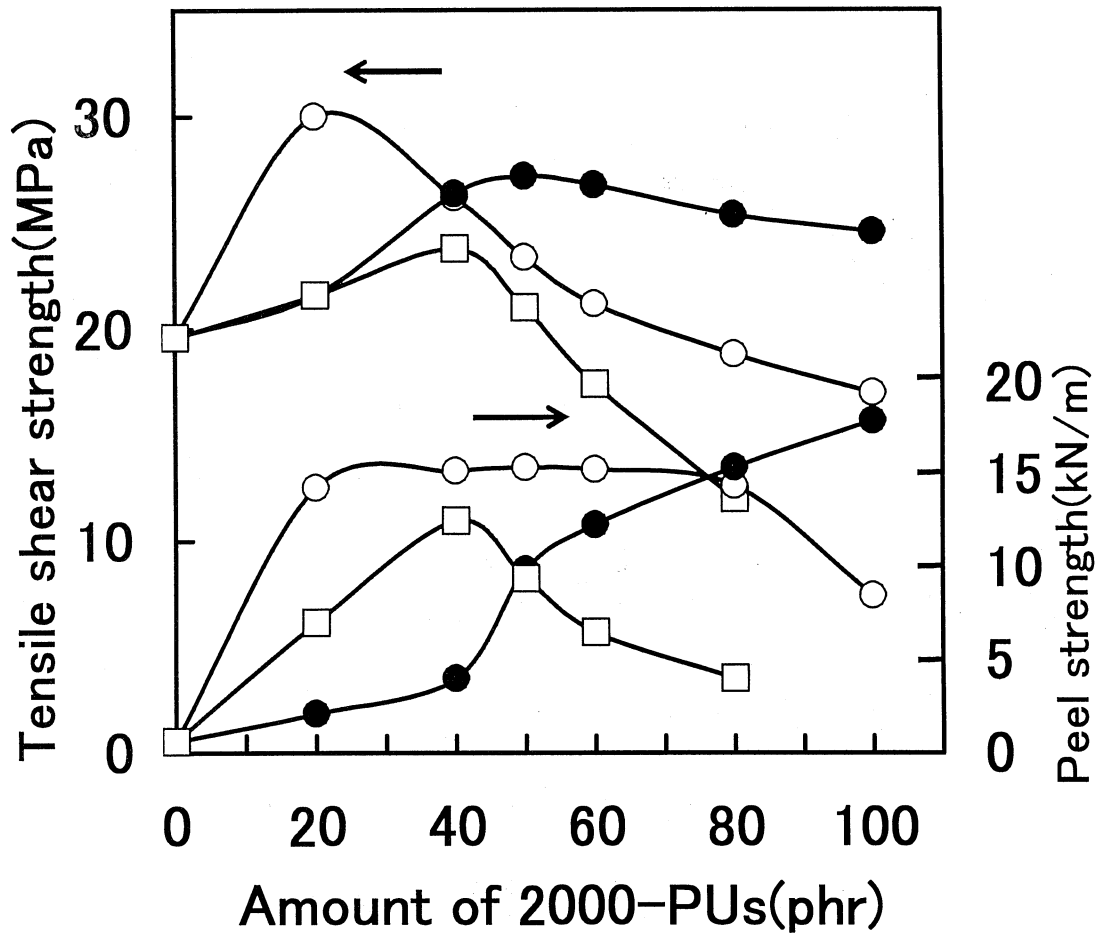


Fig.4-5 Relationship between adhesive strength and amount of 2000-PU on cured Ep

○ PTMG-2000      ● PCG-2000  
 □ HTPB-2800

す。

この様にソフトセグメントの化学構造の違いにより接着強度の発現性に特徴が見られる。第3章で示した様に、ポリエステル系がエポキシ樹脂に対して非常に相溶性が良好であるため、均一な相構造を形成し、逆にポリエーテル系は相分離構造を形成しやすい。エステル結合と類似の化学構造であるカーボネート結合は、エポキシ樹脂との相溶性が良好であるため、PCG系では低反応量でほとんど改質効果がなく、反応量に比例して直線的に強度が発現すると考えられる。

PTMG-PUs系のせん断強さ、はく離強さを分子量で比較すると、PTMG-1000系とPTMG-2000系では強度発現の傾向が明らかに異なる。ソフトセグメントの化学構造が同じであるにもかかわらず、大きく接着物性が異なる理由として、エポキシマトリックスからのソフトセグメントの析出性が、分子量に依存していると推察される。

#### 4. 3. 4 動的粘弾性

1000-PUs及び2000-PUsを50phr反応させたエポキシ樹脂硬化物の動的粘弾性結果をFig. 4-6, 4-7に示す。未変性エポキシ樹脂（コントロール）の損失正接 $\tan \delta$ の分散曲線から $\alpha$ 分散ピークの極大値を示す温度ガラス移転点 $T_g$ は $150^\circ\text{C}$ であり、 $\beta$ 分散 $-50^\circ\text{C}$ 付近に観察される。1000-PUsの結果（Fig. 4-6）では、いずれも $T_g$ は低下し、ピーク幅も広くなる。 $T_g$ の低下は、PCG系が一番大きくPTMG系、HTPB系の順である。また、PCG系では低温領域でウレタン成分の明確な $\alpha$ 分散が観察されないことから、エポキシ樹脂とウレタン成分がかなり相溶した状態であると考えられる。

2000-PUsの結果（Fig. 4-7）については、PCG系とPTMG系では別の挙動を示している。PCG系は1000-PUsと同じ傾向を示すが、PTMG系は1000-PUsよりも $T_g$ の低下が小さく、 $-70^\circ\text{C}$ 付近のウレタン成分の $\alpha$ 分散ピークが認められ、相分離構造を示唆



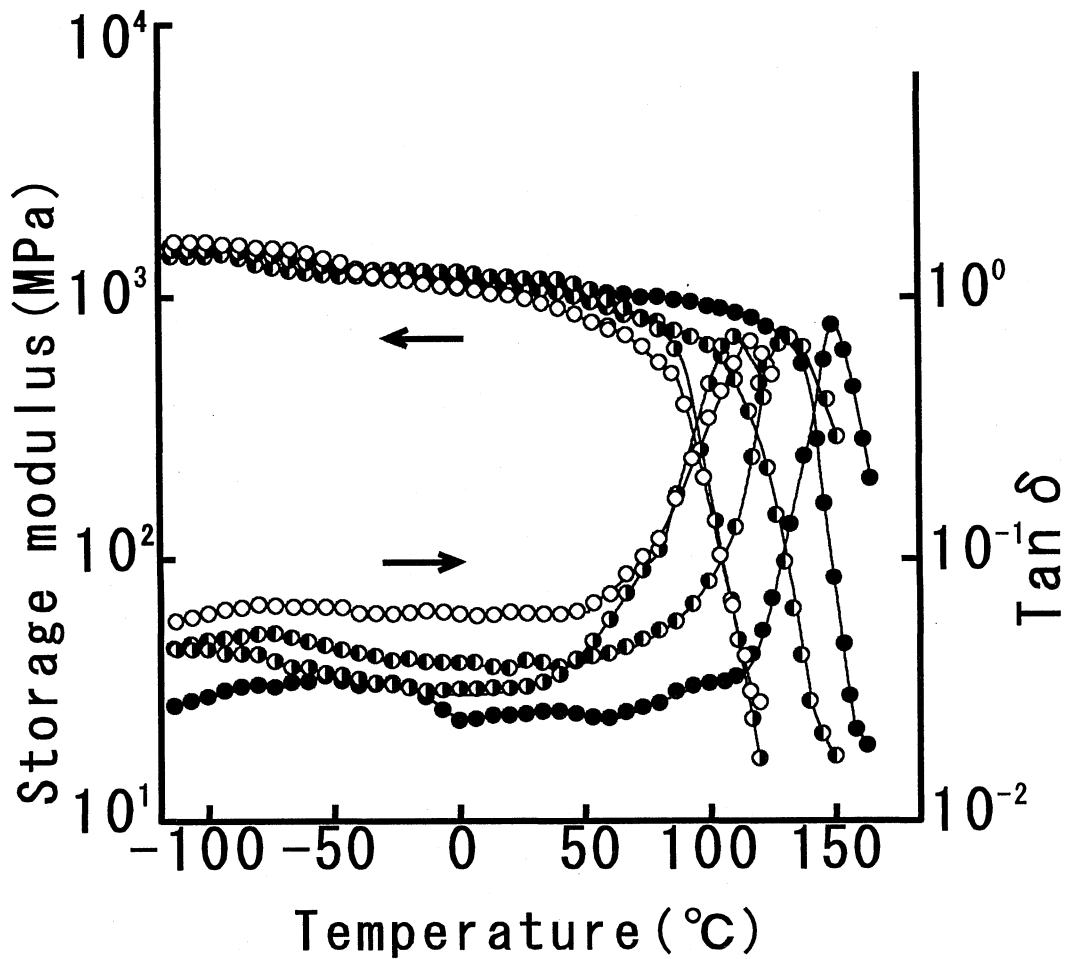


Fig.4-6 Temperature dependence for storage modulus and  $\tan \delta$  for Ep adhesives with 1000-PU:50phr

- |             |             |
|-------------|-------------|
| ● Control   | ● HTPB-1200 |
| ○ PTMG-1000 | ● PCG-1000  |

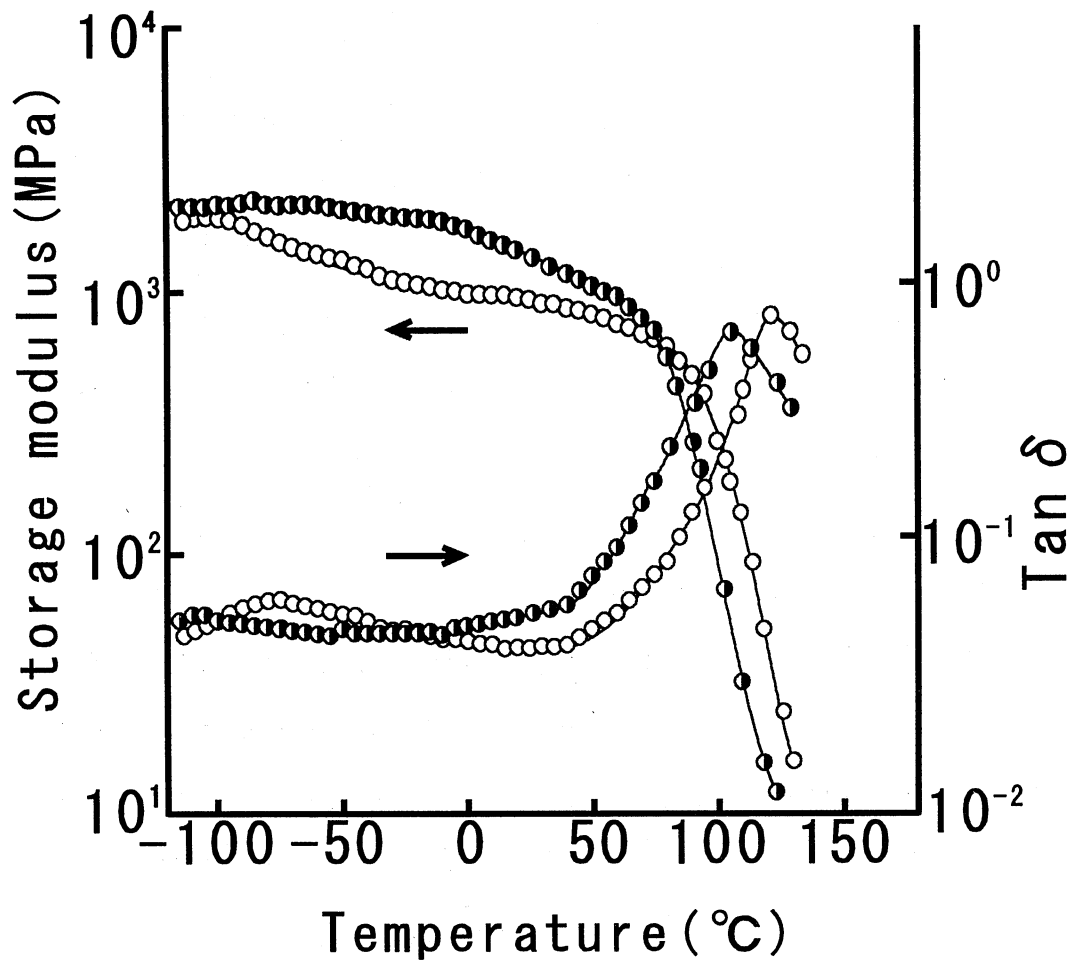


Fig.4-7 Temperature dependence for storage modulus and  $\tan \delta$  for Ep adhesives with 2000-PU:50phr

○ PTMG-2000

◐ PCG-2000

している。

Fig. 4-8にPTMG-2000-PUを20phrと50phr反応させた系の動的粘弾性結果を示す。20phr系よりも50phr系の方が $-70^{\circ}\text{C}$ のウレタン成分の $\alpha$ 分散ピークが大きくなると共に、エポキシ樹脂の $T_g$ がより低下している。この結果から、PTMG-2000-PU系を反応させたエポキシ樹脂硬化物は、相分離構造及びエポキシ樹脂とウレタン成分が相溶した相の両方が存在していると考えられる。

すべての系のガラス転移点 $T_g$ をTable 4-3に示す。未変性エポキシ樹脂の $T_g$ と比較すると、HTPB系は $T_g$ の低下が小さく、PCG系は逆に低下が大きい。これは、ソフトセグメントとして使用しているマクログリコールとエポキシ樹脂との相溶性に起因していると考えられる。

#### 4. 3. 5 電子顕微鏡観察

破断面の電子顕微鏡観察結果をFig. 4-9に示す。その結果、明確な相分離構造は認められないが、ソフトセグメントの化学構造によって破断面の状態が異なることを確認した。HTPB系では、分子量に関係なく比較的大きな粒子が凝集した形状を示し、PCG系では、分子量に関係なく粒子は認められず平面的破断面を示した。PTMG系では、1000-PUsにおいてはほぼ平面的破断面を示し、2000-PUsにおいては粒子が凝集した形状を示した。これらのモルホロジーは、エポキシ樹脂とウレタンの相溶性における動的粘弾性の結果と非常によく一致している。

#### 4. 4 ポリウレタンプレポリマー中のPPG分子量の影響

##### 4. 4. 1 原材料

ここで用いた原材料をTable 4-1に示す。マクログリコールとして、ポリオキシプロピレングリコール(PPG, 旭電化工業(株)製)の2官能, 分子量1000, 2000, 3000(そ

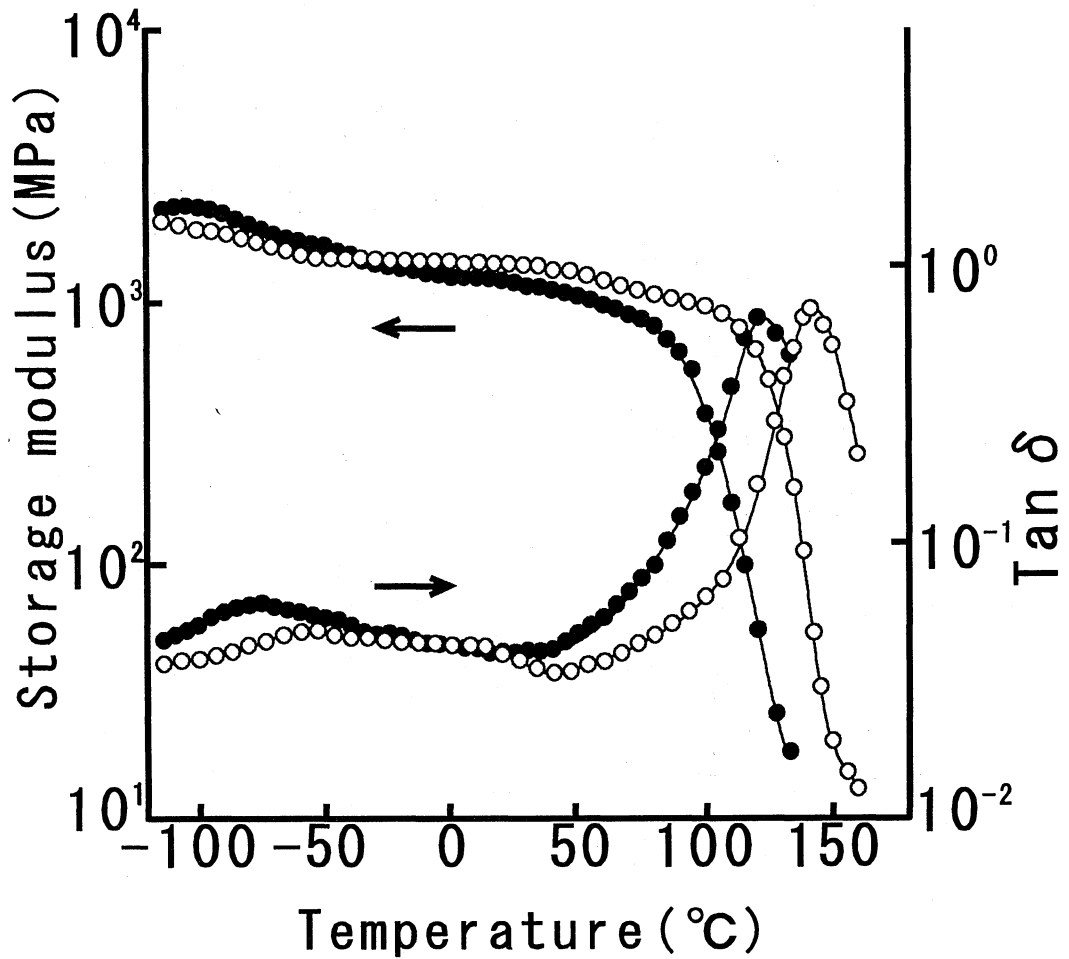


Fig.4-8 Temperature dependence for storage modulus and  $\tan \delta$  for Ep adhesives with PTMG-2000-PU

○ 20phr

● 50phr

Table 4-3 Tg(°C) of Ep adhesives with PUs

Unmodified Ep	150 °C
PTMG-1000-PU*	117
2000-PU	123
PCG-1000-PU	110
2000-PU	108
HTPB-1200-PU	133
2800-PU	137

Amount of PUs:50phr

PU\*:Polyurethane

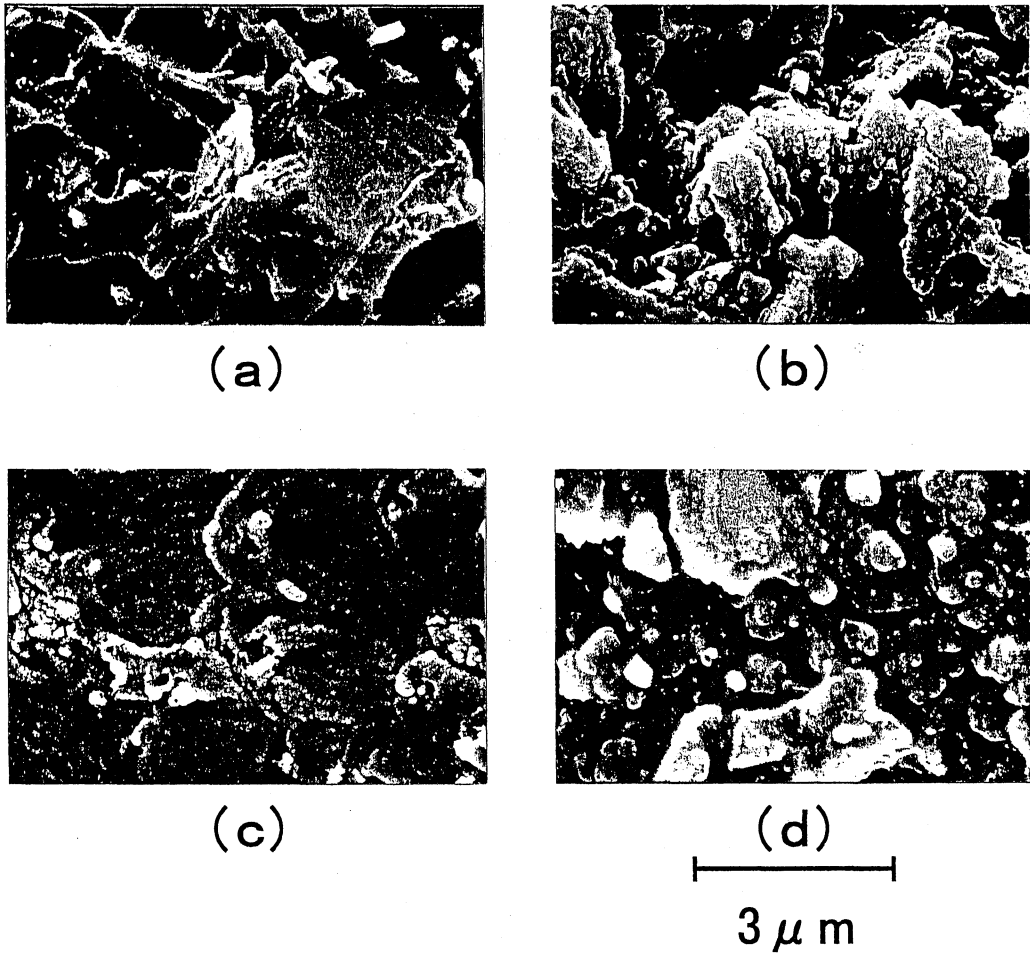


Fig.4-9 SEMs of fracture surface of Ep

adhesives with PUs : 50phr

(a)PTMG-1000-PU

(b)PTMG-2000-PU

(c)PCG-2000-PU

(d)HTPB-2800-PU

れぞれD1, D2, D3と略記) 及び3官能, 分子量3000 (T3と略記) をそれぞれ減圧脱水して用いた。その他の原材料は, 4. 2. 1項と同じものを用いた。

#### 4. 4. 2 鎖延長エポキシ樹脂の合成と試験片の調製

4. 2. 2項と同じ方法を用いた。

#### 4. 4. 3 物性測定

破壊靱性値 $K_{Ic}$ は, コンパクトテンション形試験片にプレクラックを導入した後, テンシロン形引張試験機を使用して室温下, 引張速度0.5mm/min. で測定して求めた。粘着物性, 接着物性, 動的粘弾性の測定及び破断面の電子顕微鏡観察は, 4. 2. 3項と同じ方法で行った。

#### 4. 5 結果と考察

##### 4. 5. 1 鎖延長エポキシ樹脂の調製

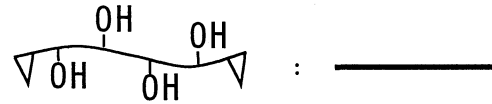
エポキシ樹脂とポリウレタンプレポリマーの反応において, エピコート1004は一分子中に5個程度の二級水酸基を有しているため, ポリウレタンプレポリマーの反応量が多くなるとゲル化する傾向がある。特に, 低分子量のD1-PU (D1を使用したウレタン系) あるいは3官能であるT3-PU (T3を使用したウレタン系) においてその傾向が強く, 高反応量の樹脂が得られなかった。

トルエン留去後は半固体であり, シートやテープ状の任意の形に成形可能である。次に, 硬化段階でジシアンジアミドとエポキシ基の反応によりウレタン鎖を含んだエポキシ樹脂硬化物となる。反応量が比較的多い場合の硬化物の網目状態をFig. 4-10に模式的に示す。

Epikote 828



Epikote 1004



Urethane prepolymer



↓ 100°C × 4hr.  
in Toluene

Uncured Ep adhesive

↓ Curing by DICY  
180°C × 45min.

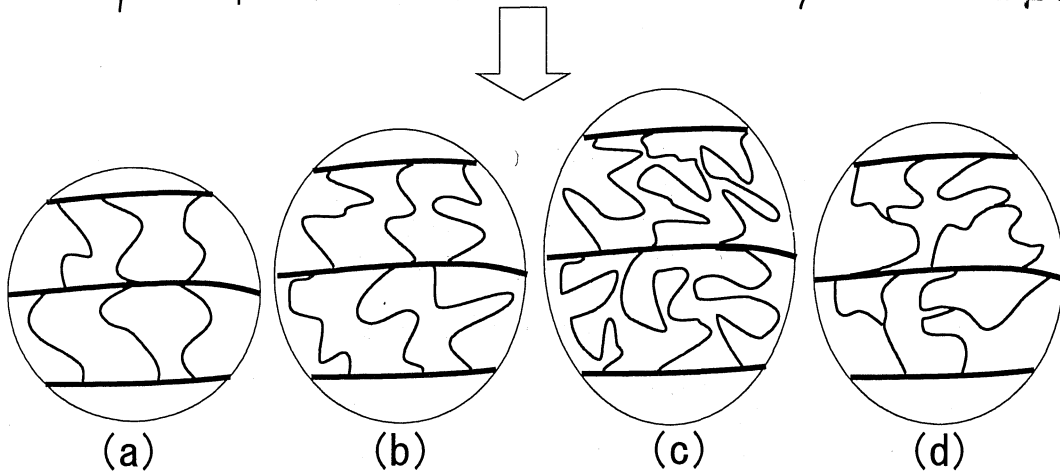
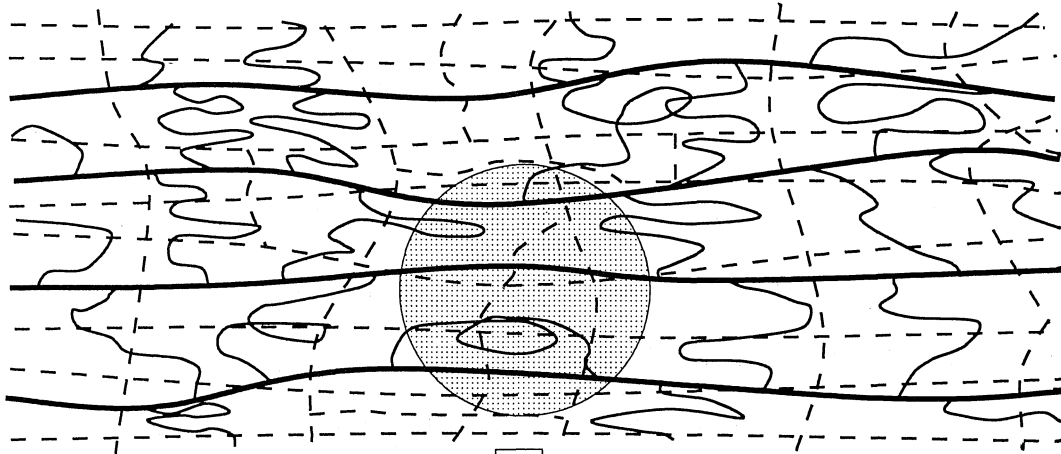


Fig. 4-10 Polymer network of cured Ep adhesives

(a) D1-PU

(b) D2-PU

(c) D3-PU

(d) T3-PU



#### 4. 5. 2 粘着物性

鎖延長エポキシ樹脂未硬化物の粘着物性とポリウレタンプレポリマーの反応量の関係をFig. 4-11に示す。D1-PU系では40phrでピークを示すが、D2-PU系では反応量の増加と共に増大し、80phrで3.7kN/mという高い粘着強度を発現している。D3-PU系についても反応量の増加と共にわずかに増大している。2官能系においては、分子量が小さい程、より低反応量側で高い強度を発現する傾向にある。これは、同じ反応量であれば分子量が小さい程、ウレタン結合が多いため反応物の凝集力が高くなるためであると考えられる。

また、同じ分子量のD3-PU系とT3-PU系を比較すると、T3-PU系では20phrでピークを示すのに対して、D3-PU系では100phrでもわずかな増大にすぎない。これは、D3-PUとT3-PUのイソシアナート当量及び官能基数に起因していると考えられる。つまり、計算上T3-PUは3官能でイソシアナート当量1250、D3-PUは3官能でイソシアナート当量1750であるため、D3-PU系よりもT3-PU系の方がウレタン結合が多いと同時に架橋密度が高いことが理由として考えられる。このようにPPG系ポリウレタンプレポリマーの分子量の違いによって、粘着物性に影響を与えることを認めた。

#### 4. 5. 3 接着物性

PPG-PUsを反応させたエポキシ樹脂硬化物のせん断強さ、はく離強さをFig. 4-12に示す。接着強度については、いずれも改質効果が認められる。特に、D2-PU系が幅広い反応量領域で高い強度を発現している。一方、D3-PU系は高反応量で強度低下が大きく、PPG系ポリウレタンプレポリマーの分子量によって強度発現挙動が異なっている。

せん断強さについては、D1-PU系では反応量の増加と共に増大するが、D2-PU系及びT3-PU系では20phrまで増大し、それ以上の反応量でも大きく低下することな

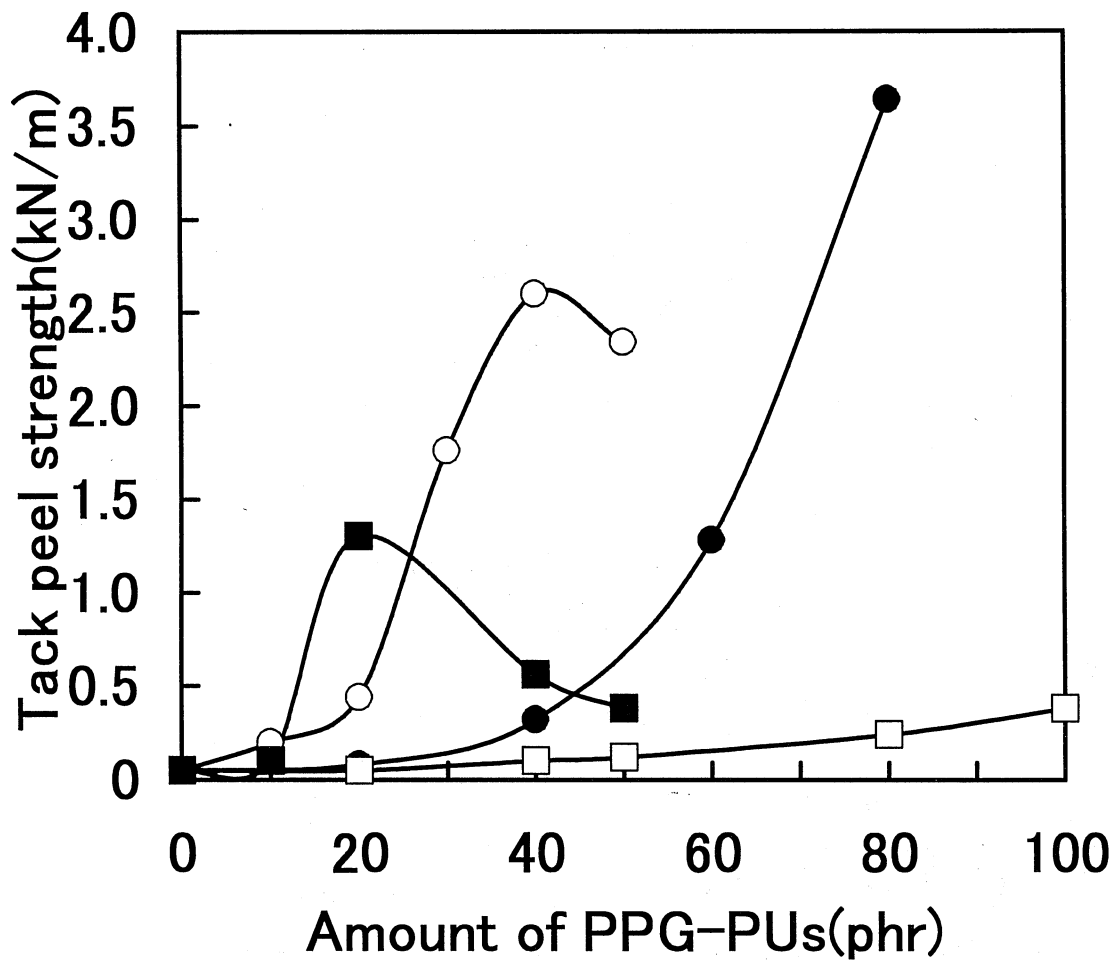


Fig.4-11 Relationship between tack peel strength and amount of PPG-PU on uncured Ep

○ D1-PU	● D2-PU
□ D3-PU	■ T3-PU

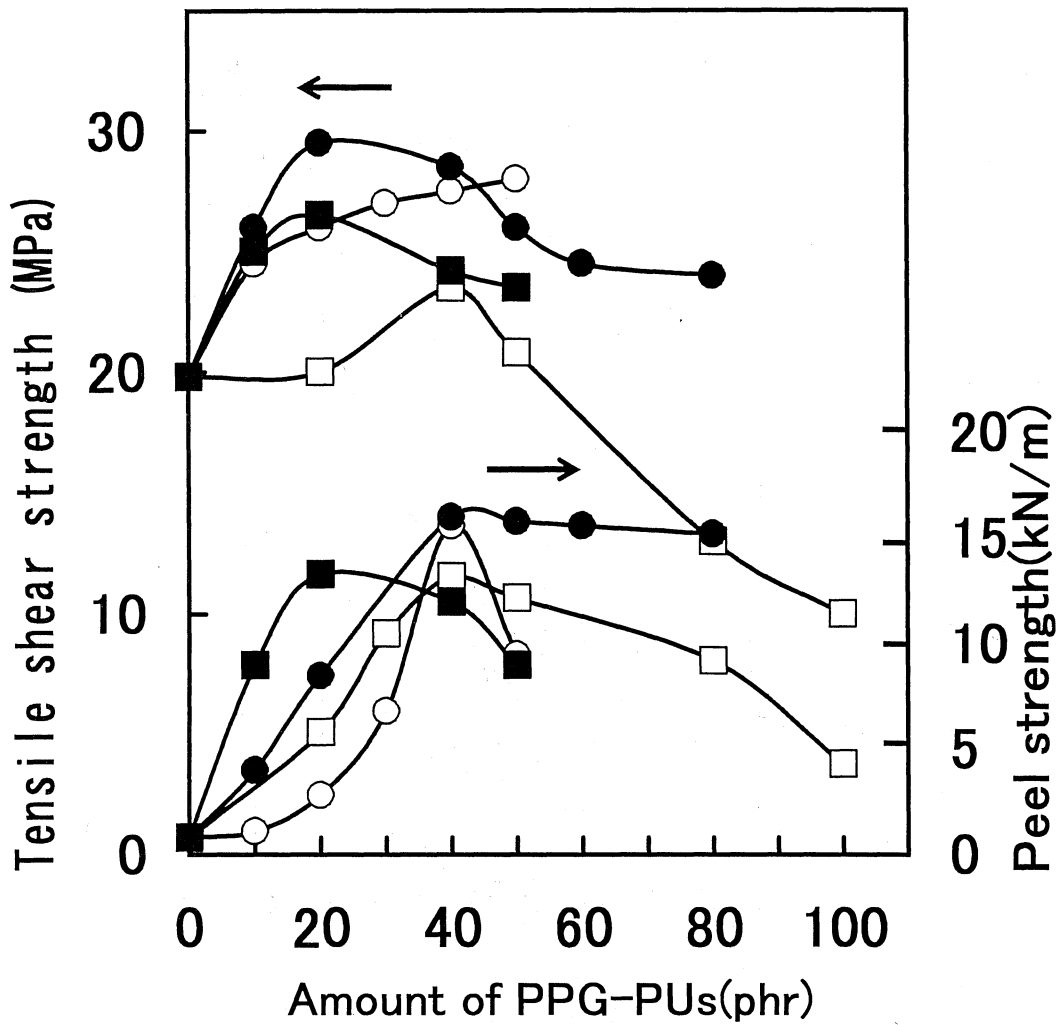


Fig.4-12 Relationship between adhesive strength and amount of PPG-PU on cured Ep

- D1-PU
- D2-PU
- D3-PU
- T3-PU

く強度を保持している。D3-PU系では40phrでピークを示し、その後著しく低下している。

はく離強さについては、D1-PU系では40phrでピークを示し、D2-PU系では40phrまで増大し、80phrまで15kN/mという高い値を保持している。D3-PU系では40phrでピークを示し、その後ゆるやかに低下している。T3-PU系では2官能系よりも低反応量（10phr、20phr）で改質効果が高く、官能基の影響を示唆している。接着物性に対してもPPG系ポリウレタンプレポリマーの分子量が大きく影響していると考えられる。

#### 4. 5. 4 破壊靱性

Fig. 4-13にPPG-PUsを反応させたエポキシ樹脂硬化物の破壊靱性値を示す。いずれの系も未変性エポキシ樹脂系の値 $0.4\text{MN}/\text{m}^{3/2}$ と比較して大きく増大し、はく離強さとほぼ同じ挙動を示している。2官能のD1-PU系、D2-PU系及びD3-PU系はいずれも40phrでピークを示し、その後ゆるやかに低下している。D2-PU系が、最も高い破壊靱性値を示し、次にD3-PU系、D1-PU系の順である。一方、D3-PU系と同じ分子量である3官能のT3-PU系の破壊靱性値は、20phrでピークを示し、D2-PU系とほぼ同じ $3.5\text{MN}/\text{m}^{3/2}$ という高い値を示している。この結果から、PPG系ポリウレタンプレポリマーの分子量だけでなく先に述べたイソシアナート当量も破壊靱性値に影響を与えていると考えられる。

#### 4. 5. 5 動的粘弾性

D2-PUを20phr、50phr、80phr反応させたエポキシ樹脂硬化物の動的粘弾性結果をFig. 4-14に示す。未変性エポキシ樹脂（コントロール）の損失正接 $\tan \delta$ の分散曲線からガラス転移点 $T_g$ は $150^\circ\text{C}$ であり、 $\beta$ 分散ピーク温度は $-50^\circ\text{C}$ 付近に観察される。D2-PU系の場合、その $T_g$ は、反応量に依存せず約 $125^\circ\text{C}$ であるが、そのピー

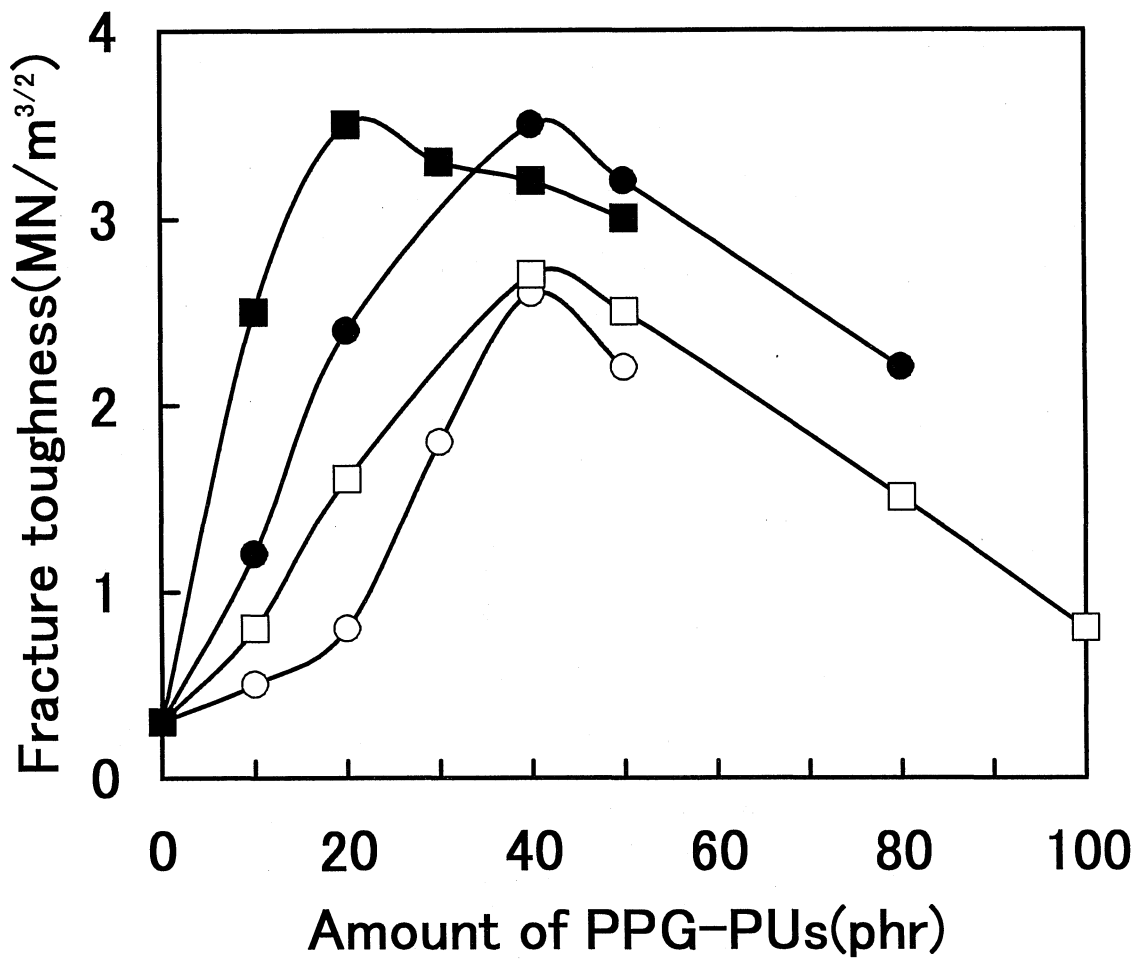


Fig.4-13 Relationship between fracture toughness and amount of PPG-PU on cured Ep

- D1-PU
- D2-PU
- D3-PU
- T3-PU

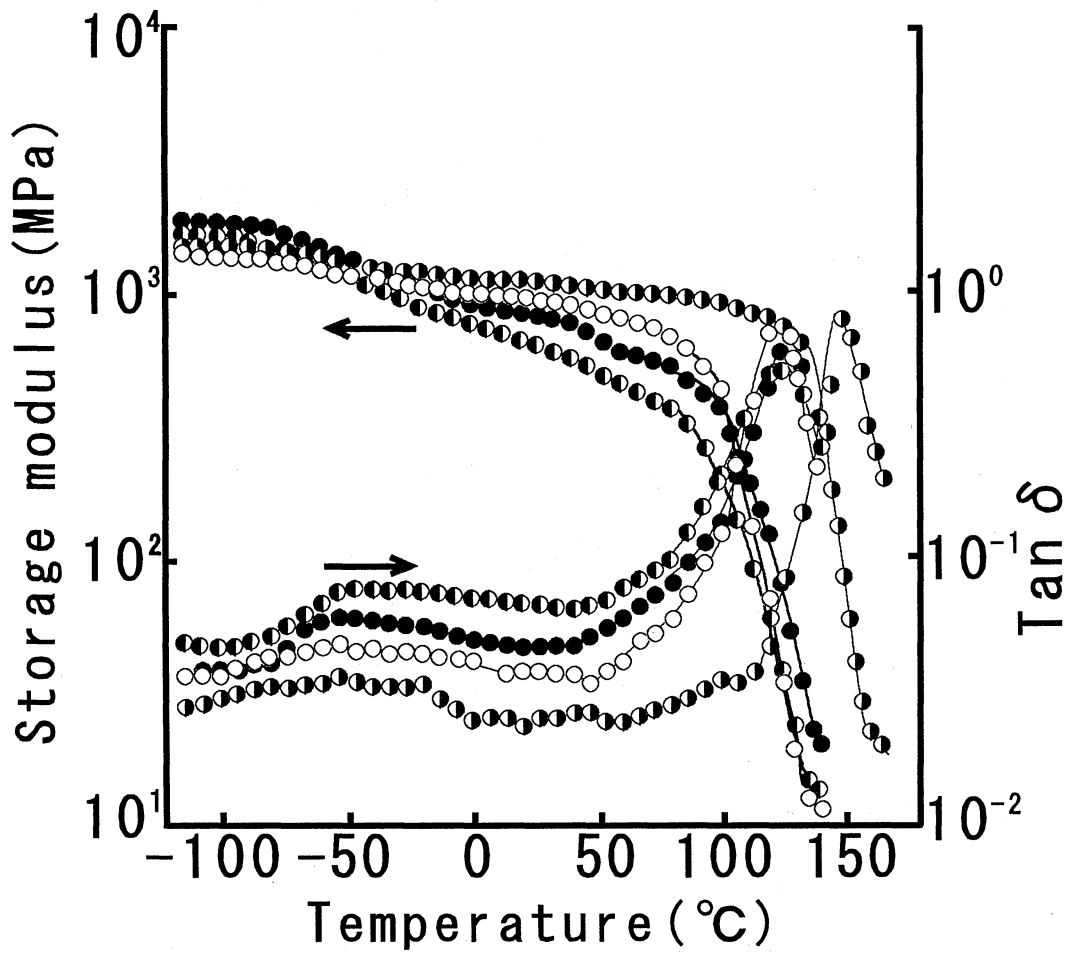


Fig.4-14 Temperature dependence for storage modulus and  $\tan \delta$  for Ep adhesives with D2-PU

- |           |         |
|-----------|---------|
| ○ Control | ○ 20phr |
| ● 50phr   | ● 80phr |

ク幅は、反応量が多くなる程広がっている。また、反応量の増加に伴って $-50^{\circ}\text{C}$ から $50^{\circ}\text{C}$ 領域の $\text{Tan } \delta$  値が高くなっている。これは、D2-PU系の $\alpha$ 分散が $-50^{\circ}\text{C}$ 付近に現れること及びエポキシ樹脂とD2-PUが相溶した相による影響であると考えられる。以上のことから、ウレタン粒子がエポキシ樹脂に分散した相分離構造と2成分の相溶した相の両方を形成していると考えられる。

4種類のPPG-PUsを50phr反応させたエポキシ樹脂硬化物の動的粘弾性結果をFig. 4-15に、 $\alpha$ 分散ピークの極大値を示す温度をガラス転移点 $T_g$ としてTable 4-4に示す。PPGウレタンの分子量が大きい程 $T_g$ は高く、 $-60^{\circ}\text{C}$ 付近のピークは大きくなっている。これは、分子量の増加によりエポキシ樹脂から析出しやすくなり、ウレタン相を形成することを意味している。同じ分子量であるD3-PU系とT3-PU系を比較すると、 $-60^{\circ}\text{C}$ 付近のピークは明らかにD3-PU系の方が大きく、T3-PU系はD2-PU系と同等のピークを示す。また、T3-PU系については、 $20^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$ の $\text{Tan } \delta$  値が高くなっていることから、3官能性に起因する相の存在を示唆している。

#### 4. 5. 6 電子顕微鏡観察

破断面の電子顕微鏡観察結果をFig. 4-16に示す。その結果、明確な相分離構造は認められないが、PPG系ポリウレタンプレポリマーの分子量の違いにより破断面が異なることを確認した。D1-PU系では、ほぼ均一な平面的破断面を示し、D2-PU系及びD3-PU系では、ブドウの房状に粒子が凝集した破断面を示した。その粒子を比較すると、D2-PU系の方がD3-PU系より微細であることがわかる。T3-PU系では、ほぼD2-PU系と同様の破断面を示した。

これらのモルホロジーには、PPG系ポリウレタンプレポリマーの分子量に起因するエポキシ樹脂からの析出しやすさが大きな影響を与えていると考えられる。動的粘弾性の結果が示す様に、コントロールを基準として $T_g$ の低下がより大きいD1-PU系は、均一相を形成するため平面的破断面を示すが、 $T_g$ の低下が小さいD2-PU

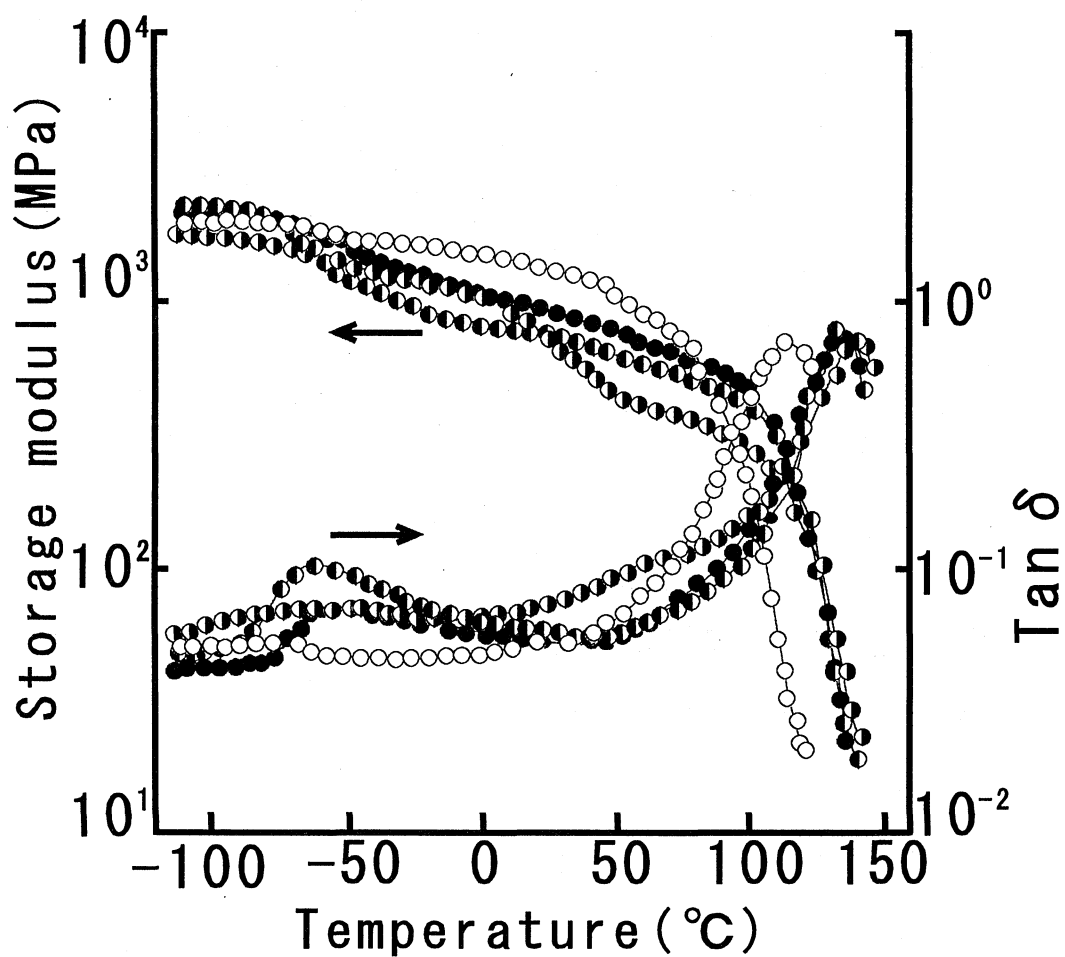


Fig.4-15 Temperature dependence for storage modulus and  $\tan \delta$  for Ep adhesives with PPG-PU:50phr

○ D1-PU

● D2-PU

◐ D3-PU

◑ T3-PU

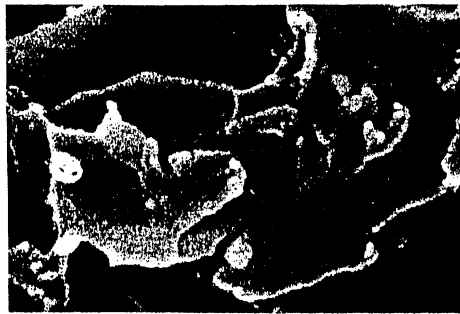


Table 4-4 Tg(°C) of Ep adhesives

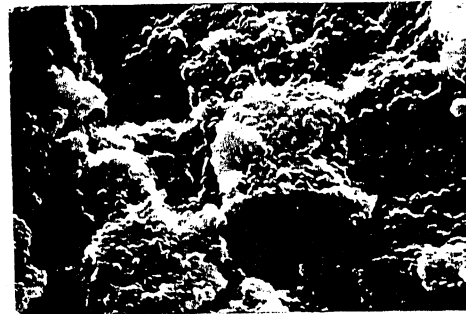
Unmodified Ep	150 °C
D1-PU*	114
D2-PU	125
D3-PU	130
T3-PU	131

Amount of PUs:50phr

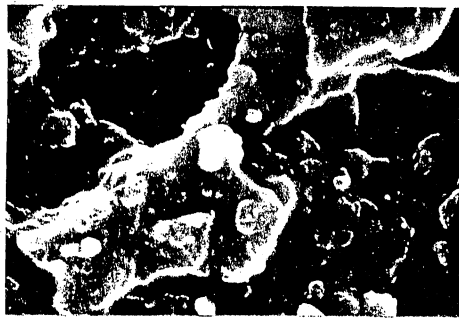
PU\*:Polyurethane



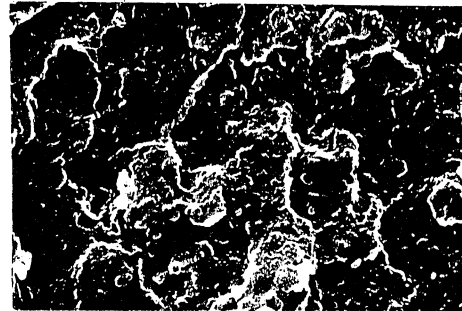
(a)



(b)



(c)



(d)

1  $\mu$  m

Fig.4-16 SEMs of fracture surface of Ep adhesives with PPG-PU<sub>s</sub> : 50phr

(a) D1-PU

(b) D2-PU

(c) D3-PU

(d) T3-PU

系及びD3-PU系は析出しやすく、相分離構造を形成しやすいと考えられる。

#### 4. 6 結 論

ポリエーテル系、ポリカーボネート系及びポリブタジエン系のソフトセグメントからなるポリウレタンプレポリマーと水酸基を有するビスフェノールA型エポキシ樹脂を反応させ、鎖延長エポキシ樹脂を調製した。その樹脂をジシアンジアミド硬化の一液性エポキシ接着剤とし、その物性とポリウレタンの化学構造との関係を下記にまとめた。

1) ウレタン鎖延長の増粘効果により粘着性を有する半固体あるいは固体のエポキシ樹脂が調製可能であり、その硬化物の接着性を大幅に改良可能であった。接着強度の発現性に特徴があり、1000-PUsにおいては、低反応量では改質効果が小さく、比較的高反応量で効果を示した。2000-PUsにおいては、PCG系では1000-PUsと同じ傾向を示し、PTMG系及びHTPB系では低反応量から効果を発現した。特に、PTMG系では、せん断強度を低下させることなく、20phr~80phrの広い反応量領域で高いはく離強さを示した。

2) 動的粘弾性の結果は、ソフトセグメントの化学構造により、エポキシ樹脂マトリックスのT<sub>g</sub>の低下及び相構造が異なることを示した。PCG系は相溶系であり、PTMG系及びHTPB系は相分離構造を示した。

3) 電子顕微鏡観察では、明確な相分離構造を確認することはできなかったが、エポキシ樹脂マトリックスのT<sub>g</sub>の低下の小さい系（PTMG系、HTPB系）では、粒子が凝集した破断面を示した。一方、T<sub>g</sub>の低下の大きい系（PCG系）では、粒子は観察されず、平面に近い破断面を示した。

分子量が異なるPPGを用いた鎖延長エポキシ樹脂の物性と分子量との関係を次の様にまとめた。

1)ビスフェノールA型エポキシ樹脂をPPG系ポリウレタンプレポリマーで鎖延長することによりその接着性を大幅に向上させることが可能であった。その効果は、PPG系ポリウレタンプレポリマーの分子量に依存していることを認めた。分子量の小さいD1-PU系については、高反応量で改質効果が高く、D2-PU系については、低反応量から高反応量まで高い強度を保持した。D3-PU系については、他の系より比較的改質効果が低い傾向があった。

2)破壊靱性は、PPG系ポリウレタンプレポリマーを反応させることにより、未変性系よりも大幅に向上し、はく離強さの強度発現とほぼ同様な傾向を示した。PPG系ポリウレタンプレポリマーの分子量は、破壊靱性値に大きく影響し、最適な分子量があることを認めた。

3)動的粘弾性の結果は、PPG系ポリウレタンプレポリマーの分子量の違いにより相構造が異なることを示した。D1-PU系については、 $T_g$ の低下が大きく、ポリウレタン鎖の $\alpha$ 分散が認められないため比較的相溶系であると考えられる。一方、その他の系は $T_g$ の低下が小さく、 $-70^\circ\text{C}$ 付近にポリウレタン鎖の $\alpha$ 分散を確認することができる。この $\alpha$ 分散は、PPG系ポリウレタンプレポリマーの分子量が大きいほど顕著に認められることから、エポキシ樹脂からの析出性が高いため、相分離構造を形成しやすいと考えられる。

4)電子顕微鏡による破断面の観察により、いずれの系も明確な相分離構造を確認することはできなかった。しかし、D2-PU系、D3-PU系、T3-PU系では、相分離構造を示唆する粒子が凝集した破断面を示した。D1-PU系ではほぼ平面に近い破断面を示した。この結果は、動的粘弾性の結果と非常によく一致している。

#### 4. 7 文 献

- 1) 秋山三郎, 井上隆, 西敏夫, ポリマーブレンド(1979)

- 2) H. W. Kammer, T. Inoue and T. Ougizawa, *Polymer*, **30**, 888 (1989)
- 3) M. Takenaka and T. Hashimoto, *J. Chem. Phys.*, **96**, 6117 (1992)
- 4) 井上隆, 扇澤敏明, 高分子実験の基礎—分子特性解析 (1991)
- 5) 福田猛, ポリマーアロイ (1993)

## 第5章 ポリウレタンを主鎖に導入した一液性エポキシ接着剤の化学構造と物性

### 5. 1 緒言

種々のポリウレタンプレポリマーにより、エポキシ樹脂を鎖延長する手法は、テープ状あるいはフィルム状などの成形タイプ接着剤においては、優れた改質効果を発現するが<sup>1~4)</sup>、その反面以下の欠点も挙げられる。

- 1) 鎖延長物が、高粘度になるため、反応時に溶媒の使用が必要なこと及び反応後その溶媒を除去しなければならないこと。
- 2) 一液性接着剤としての貯蔵安定性を損なわないために、使用する溶媒に不溶性硬化剤を選定する必要がある<sup>5)</sup>。
- 3) ペースト状の接着剤には不適當であること。
- 4) ポリウレタンプレポリマーと水酸基含有エポキシ樹脂との反応点が多いとゲル化してしまうこと。

これらを考慮すると同時に、エポキシ樹脂改質目的のブロックドウレタンの反応開始温度が、エポキシ樹脂／硬化剤の反応開始温度以下の場合に優れた効果を示すことを合わせて考察する必要がある。本章では、モルホロジーに差を生じやすい分子量2000のマクログリコールをソフトセグメントとするMDI系ポリウレタンプレポリマーの末端にエポキシ樹脂を導入したオリゴマー（ETPU-Nタイプ）をビスフェノールA型エポキシ樹脂中で、in-situ 重合により調製した。マクログリコールとして、ポリオキシプロピレングリコール（PPG）、ポリオキシテトラメチレングリコール（PTMG）、ポリカーボネートグリコール（PCG）及び1,2-ポリブタジエングリコール（1,2-PBG）を使用した。これらのETPU-Nタイプをエポキシ樹脂／アジピン酸ジヒドラジド（ADH）系に添加した硬化物の物性とソフトセグメントの化学構造の関係について検討した。

## 5. 2 実 験

### 5. 2. 1 原材料

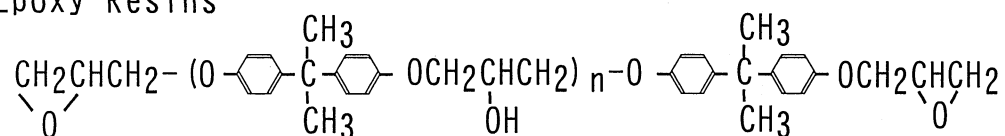
ここで使用した原材料を Table 5-1 に示す。エポキシ樹脂にはビスフェノール A 型エポキシ樹脂（エピコート 828, エポキシ当量： $190 \pm 5$ , ジャパンエポキシレジン(株)製）を、硬化剤にはアジピン酸ジヒドラジド（エピキュア PD797, ジャパンエポキシレジン(株)製, 以下 ADH と略記）を市販品のまま用いた。改質剤の主たる成分となるマクログリコール（分子量 2000）については、化学構造の異なる 4 種類：ポリオキシプロピレングリコール（PPG）、ポリオキシテトラメチレングリコール（PTMG）、ポリカーボネートグリコール（PCG）、1,2-ポリブタジエングリコール（1,2-PBG）を用いた。ジイソシアナートとしては、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナート（MDI, 三井化学(株)製）を用いた。改質剤の末端修飾のために、1 官能水酸基含有エポキシ樹脂（エピコート 834, エポキシ当量： $250 \pm 5$ , ジャパンエポキシレジン(株)製）を用いた。

### 5. 2. 2 ポリウレタン導入エポキシ樹脂の合成と試験片の調製

ポリウレタンを主鎖に導入したエポキシ樹脂（ETPU-N タイプ）の合成方法を Fig. 5-1 に示す。まず最初に EP-828 と各々のマクログリコールを混合し、 $\text{NCO/OH}=2.0$  のモル比で MDI を加え、窒素雰囲気中で  $80^\circ\text{C} \times 3$  時間反応させ、ポリウレタンプレポリマーを合成した。次に、EP-834 を  $\text{NCO/OH}=1.0$  のモル比で添加し、 $130^\circ\text{C} \times 3$  時間反応させ、4 種類の ETPU-N タイプを合成した。それぞれの略号を、PPG 系を P2N, PTMG 系を T2N, PCG 系を C2N, 1,2-PBG 系を B2N とした。ETPU-N タイプをそれぞれ 10phr~50phr 含むエポキシ樹脂に対して、硬化剤である ADH を 23phr 配合して均一になるまで混合した。次に攪拌しながら減圧脱泡し、試料中の空気を除去した後に、所定の試験片を作製し、 $160^\circ\text{C} \times 2$  時間で加熱硬化させ

**Table 5-1 Chemical Structures of Raw Materials**

Epoxy Resins

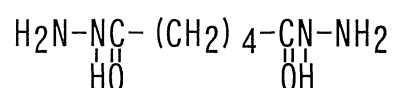


Epikote 828 : n=0.12

Epikote 834 : n=0.51

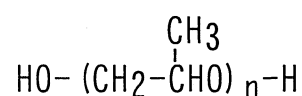
Curing agent

Adipic acid dihydrazide (ADH)

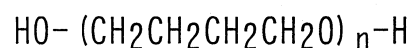


Macroglycols

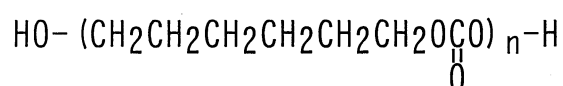
Polyoxypropylene glycol (PPG2000)



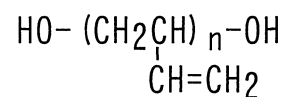
Polyoxytetramethylene glycol (PTMG2000)



Polycarbonate glycol (PCG2000)

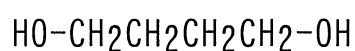


1, 2-Polybutadiene glycol (1, 2-PBG2000)



Chain extender

1, 4-Butanediol (1, 4-BD)





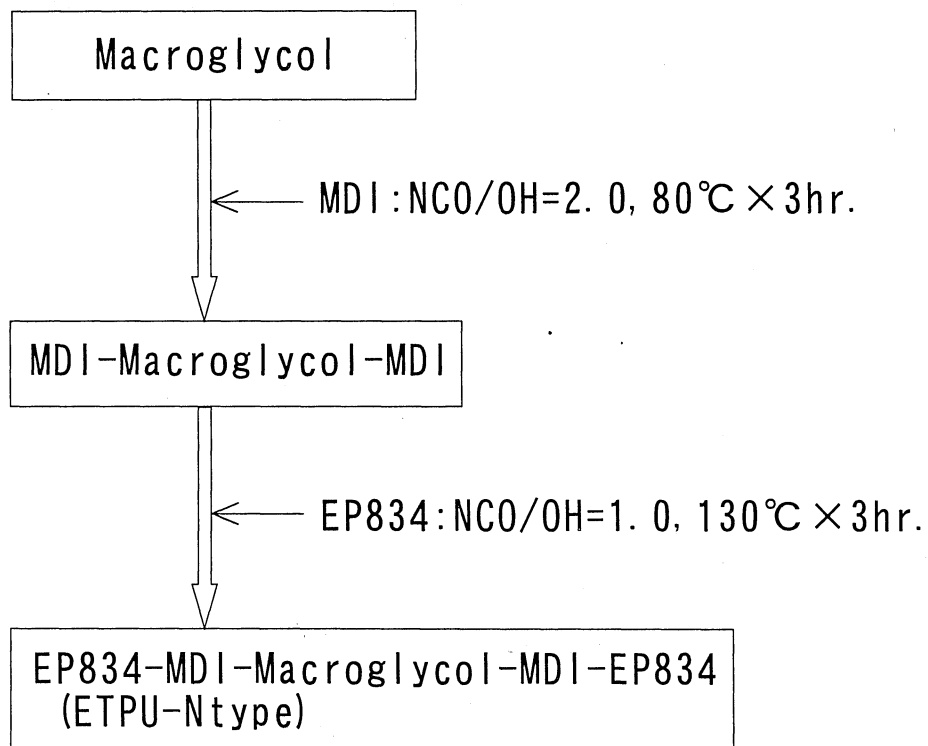


Fig. 5-1 Synthesis of ETPU-Ntype

た。

ここでは Fig. 2-1 に示した各種試験片を用いた。3点曲げ試験には  $2 \times 10 \times 100$  mmの板状硬化物を用いた。

### 5. 2. 3 物性測定

3点曲げ試験は、直径 5 mmの支持体を用い、支点間距離 30 mm、クロスヘッド速度 1 mm/min で測定した。接着物性、動的粘弾性、破壊靱性値  $K_{Ic}$  の測定及び破断面の電子顕微鏡観察は第 4 章と同じ方法で行った。

## 5. 3 結果と考察

### 5. 3. 1 接着物性

ETPU-N タイプを添加したエポキシ樹脂硬化物のせん断接着強さ、T型はく離強さを Fig. 5-2 に示す。4種類すべての ETPU-N タイプについて、未変性エポキシ樹脂（コントロール）よりも高い接着強度を示すことを認めた。4種類の ETPU-N タイプの中で、G2N 系が最も優れた効果をした。せん断強さについては、30phr で極大値 23.0MPa を示し、50phr でも著しく低下することなく 20.0MPa の強度を保持した。はく離強さについては、10phr~30phr 間では添加量の増加と共にゆるやかに増大し、30phr~50phr 間で急激に強度が増大し、50phr で  $8.5\text{KNm}^{-1}$  に達している。せん断強さのピークが 30phr であることを併せて考察すると、この添加量付近で相移転が起こると考えられる。T2N 系のせん断強さについては、20phr でピークを示し、その後添加量の増加と共に強度が低下したが、はく離強さは逆に添加量の増加と共に増大した。P2N 系のせん断強さ、はく離強さ共に 20phr でピークを示し、50phr での強度は、すべての ETPU-N タイプ中で最も低い値を示した。この様に、強度に対する添加量依存性が大きい系については、破壊靱性値、

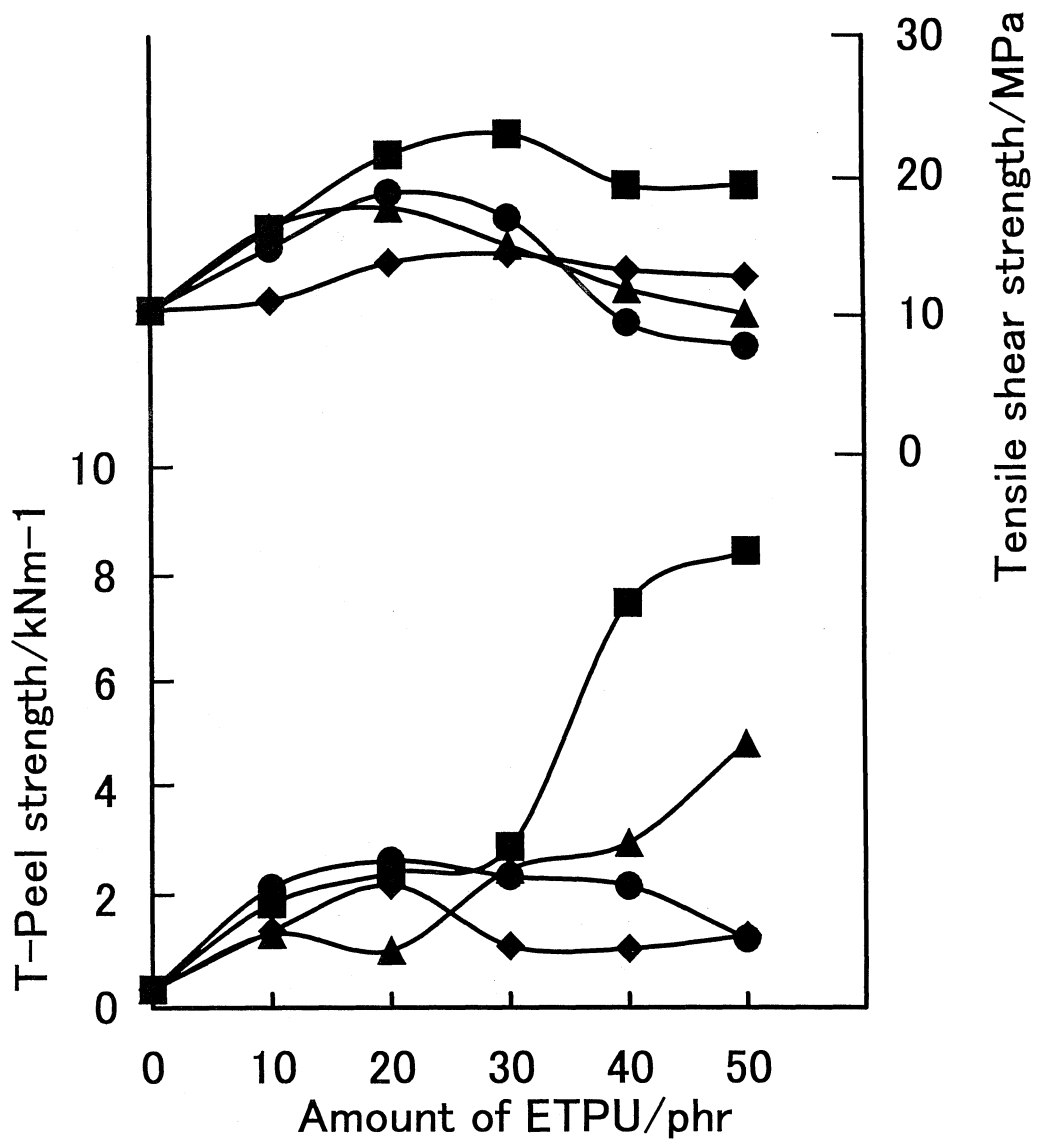


Fig.5-2 Relationship between adhesive properties of DGEBA modified with ETPU and amount of ETPU

● P2N      ■ C2N      ▲ T2N      ◆ B2N

ガラス移転点や相構造を特に注意深く観察する必要があると考えられる。B2N系については、20phr ではなく離強さのピークを示した以外、顕著な接着性向上効果は認められなかった。

### 5. 3. 2 3点曲げ物性

Fig. 5-3にETPU-Nタイプを添加したエポキシ樹脂硬化物の曲げ弾性率を示す。いずれの系も添加量の増加と共に曲げ弾性率は低下した。低下の傾きは、T2N系が一番大きく、次にP2N系及びC2N系、B2N系の順であった。曲げ弾性率の低下が大きい系ほど、可とう化が起こりやすいことを示している。可とう化は、エポキシ樹脂/ADHマトリックスと各ETPU-Nタイプとの相溶性に起因していると考えられる。換言すると、ETPU-Nタイプの主成分であるマクログリコールの化学構造の影響が大きいと言える。そこで、エポキシ樹脂、ADH及び4種類のマクログリコールの溶解度パラメータ<sup>6)</sup>SP値をTable 5-2に示す。エポキシ樹脂のSP値に対し、PCGが最もSP値が近く、逆に1,2-PBGが最も離れていることが明らかである。しかし、実際の可とう化は、この順にはなっておらず、溶媒によるポリマーの溶解や膨潤の指標である相互作用係数 $\mu$ 値などの要因と共に考察する必要があると推察する。

### 5. 3. 3 破壊靱性

Fig. 5-4にETPU-Nタイプを添加したエポキシ樹脂硬化物の破壊靱性値を示す。いずれのETPU-Nタイプ系も未変性エポキシ樹脂(コントロール)よりも高い値を示し、強靱化効果が認められた。4種類のETPU-Nタイプの中で、C2N系が最も高い値 $4.4\text{MNm}^{-3/2}$ を20phrで示したが、高い値を保持する添加量領域が狭いことが明らかである。次に、T2N系が、10phrで $3.8\text{MNm}^{-3/2}$ という高い値を示したが、添加量の増加と共に直線的に低下した。C2N系及びT2N系は、明らかなピークを示

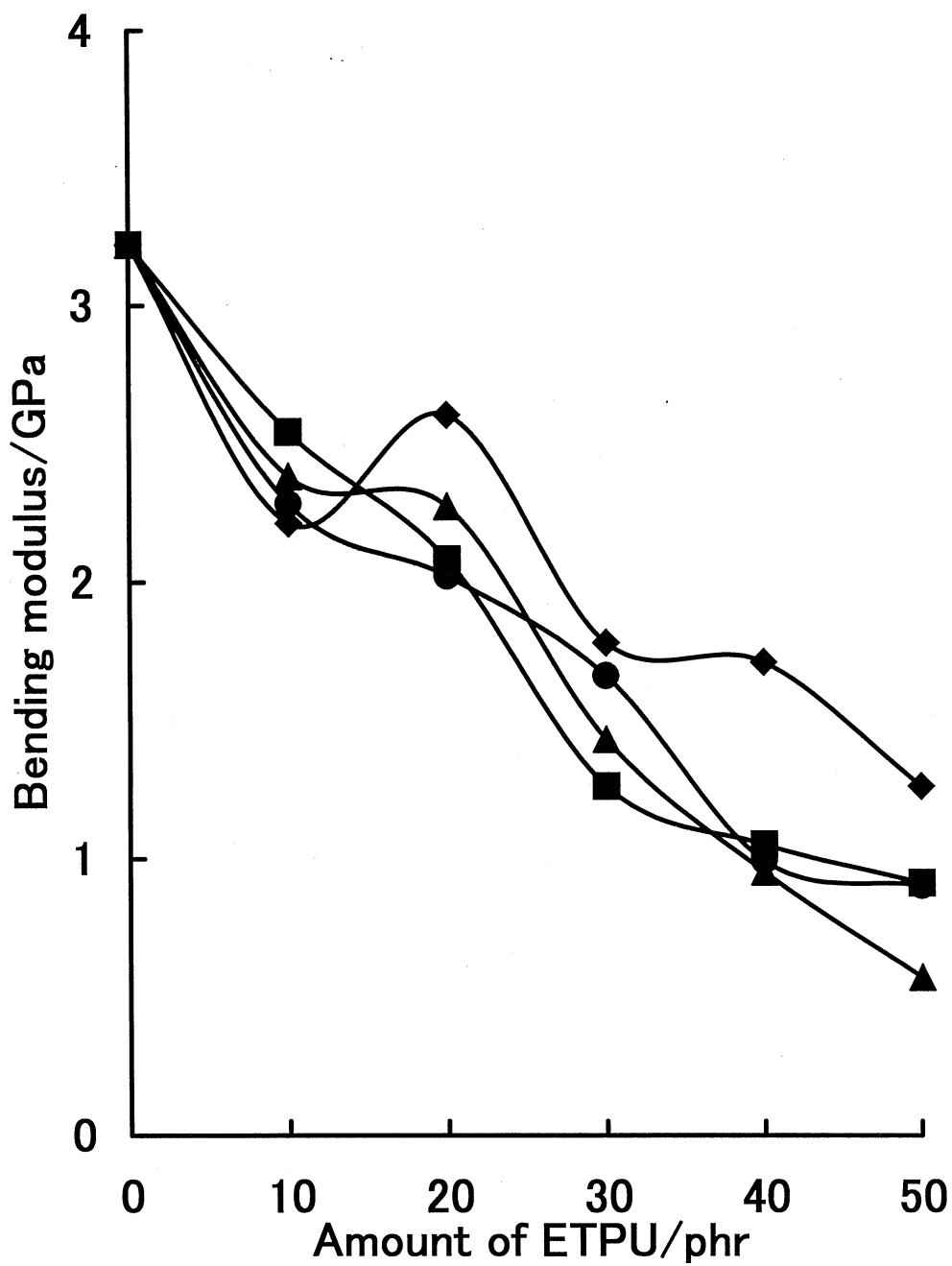


Fig.5-3 Relationship between bending modulus of DGEBA modified with ETPU and amount of ETPU

● P2N    ■ C2N    ▲ T2N    ◆ B2N

Table 5-2 Solubility parameter of macroglycols, DGEBA and ADH

Macroglycols/DGEBA, ADH	SP (J/m <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup>
Polyoxypropylene glycol	8.7
Polyoxytetramethylene glycol	8.2
Polycarbonate glycol	9.6
1,2-Polybutadiene glycol	7.1
DGEBA <sup>1)</sup>	10.9
ADH <sup>2)</sup>	16.5

1) Diglycidylether of bisphenol – A

2) Adipic acid dihydrazide

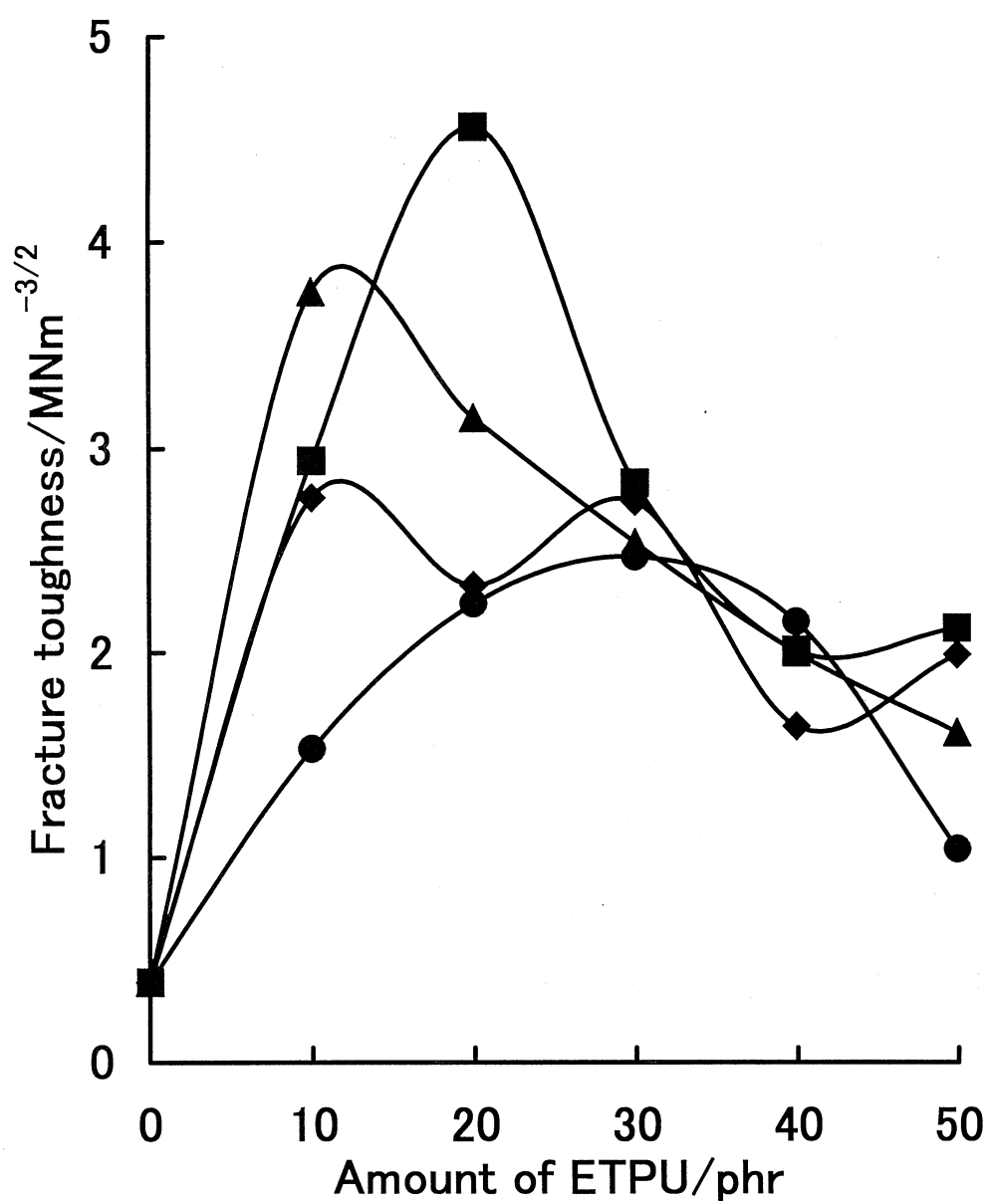


Fig.5-4 Relationship between fracture toughness of DGEBA modified with ETPU and amount of ETPU

● P2N    ■ C2N    ▲ T2N    ◆ B2N

すため、高い破壊靱性値を示すモルホロジーと低い値を示すモルホロジーを比較し、動的粘弾性挙動や電子顕微鏡観察による考察が重要であると考えられる。P2N系はC2N, T2N系と比較して、破壊物性値が低いと同時に、添加量に対する値の変化が比較的ブロードであった。この挙動及び50phrでの値が低いことは、接着物性の強度発現傾向に類似していた。B2N系は、10phr, 30phrに2つのピークの存在を認め、他の3系と比較して複雑な挙動を示した。Table 5-2に示した様に、B2Nを構成する1,2-PBGは、エポキシ樹脂/ADH系とSP値が大きく離れているため、エポキシマトリックス中でのB2Nの分散性がマクロ的であると思われる。この様に、各ETPU-Nタイプにより、強靱化挙動は異なるが、コントロールの破壊靱性値 $0.4\text{MNm}^{-3/2}$ の5倍~10倍の値を示すことを認めた。

#### 5. 3. 4 動的粘弾性

P2Nを添加したエポキシ樹脂硬化物の動的粘弾性結果をFig. 5-5に示す。未変性エポキシ樹脂(コントロール)の貯蔵弾性率 $E'$ は、 $-50^{\circ}\text{C}$ 付近でわずかな低下が見られ、温度の上昇と共に徐々に低下し、 $160^{\circ}\text{C}$ 付近で急激に低下した。損失正接 $\text{Tan } \delta$ の温度分散曲線は、 $E'$ に関連して $-50^{\circ}\text{C}$ 付近に $\beta$ 分散と考えられるブロードなピークを示し、 $170^{\circ}\text{C}$ 付近に最大値を持つ非常にシャープな $\alpha$ 分散が観察される。P2N系の $E'$ は、添加量が多い系程、 $-50^{\circ}\text{C}$ 付近の低下が大きく、また、高温側における $E'$ の低下開始温度が低温側に移動した。 $\text{Tan } \delta$ 曲線は、 $E'$ の変化に対応して、高添加量である程、 $-10^{\circ}\text{C}$ 付近のピークが明確になるため、P2Nの $\alpha$ 分散を意味し、相分離構造を形成していると考えられる。硬化物のガラス転移点 $T_g$ は、いずれの系においても、コントロールより約 $5^{\circ}\text{C}$ 低温側へシフトした。そのピークの幅及び極大値については、添加量依存性があり、高添加量のピークほど、幅が広くその値が小さい傾向である。これは、エポキシ樹脂とP2Nの相溶した相が、連続的な濃度勾配をもって存在していると考えられる。



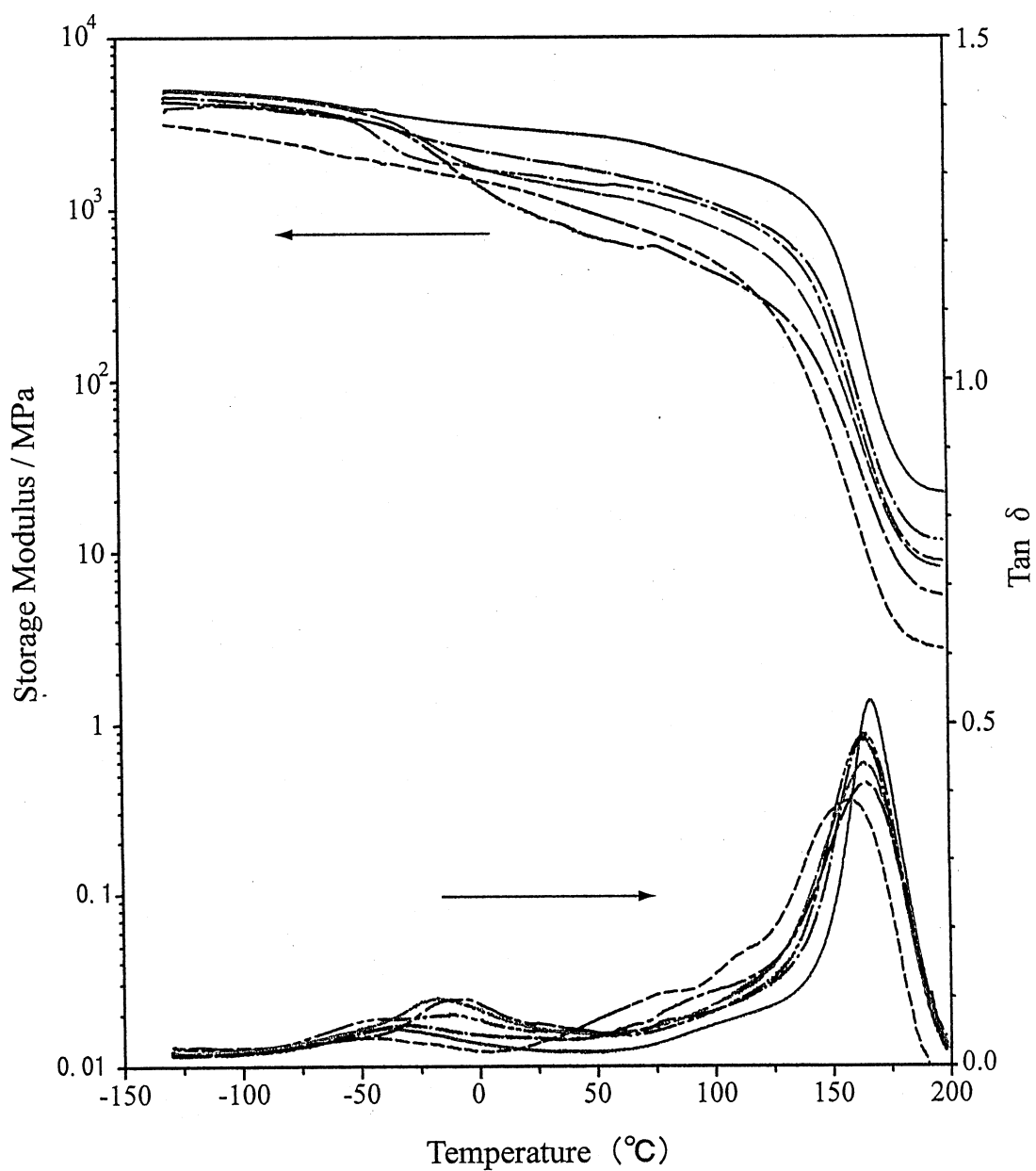


Fig.5-5 Temperature dependence for Storage Modulus and Tan  $\delta$  of epoxy resins modified with P2N

—— Control	----- P2N 10phr	— · — P2N 20phr
----- P2N 30phr	— · — P2N 40phr	— - - P2N 50phr

Fig. 5-6, Fig. 5-7 に C2N, T2N 添加系の動的粘弾性結果を示す。P2N と同様に、この 2 つの系の  $E'$  も 2 段階で低下した。低温側の低下開始温度は、C2N, T2N のそれぞれの  $T_g$  に依存し、前者が約  $10^\circ\text{C}$ 、後者が  $-60^\circ\text{C}$  であった。その温度から  $120^\circ\text{C}$  付近までの  $\text{Tan } \delta$  値は、P2N 系よりも高く、エポキシ樹脂と C2N あるいは T2N の相溶した相がより形成されやすいと考えられる。この 2 つの系の  $T_g$  は、10phr ~ 30phr の添加量では、約  $150^\circ\text{C}$  まで低下したが、40phr, 50phr では再びコントロールと同等の  $170^\circ\text{C}$  を示した。この挙動から考察すると、低添加量では、C2N, T2N がエポキシ樹脂に飽和状態まで溶解されたマトリックス中に、溶解できなかった各成分が粒子として分散した状態を形成する。しかし、高添加量では、単独の粒子として存在できなくなり、エポキシ樹脂から折出されることにより、コントロールに近い樹脂成分が生じ、 $T_g$  が高温側へシフトしたと考えられる。

### 5. 3. 5 電子顕微鏡観察

Fig. 5-8 に P2N を添加したエポキシ樹脂硬化物の破断面の SEM 写真を示す。コントロールは、平面的でエネルギー吸収能力が低いため脆性的である。10phr では、粒子径約  $1.0\ \mu\text{m}$  のミクロ相分離構造を示し、20phr では、その粒子径が約  $1.5\sim 2.0\ \mu\text{m}$  となった。30phr では、粒子径がさらに大きくなると同時に部分的に共連続相を観察できた。そして、40phr, 50phr では、丸みを帯びた大きな不均一な凹凸を有する共連続相を示した。

Fig. 5-9 に C2N 添加系の SEM 写真を示す。10phr, 20phr では、粒子径が  $1.0\ \mu\text{m}\sim 2.0\ \mu\text{m}$  のミクロ相分離構造を示し、30phr では、P2N 系と同様に、ミクロ相分離構造と共連続相が混在した。しかし、ミクロ相分離構造中の粒子径は、10phr, 20phr 系の粒子径よりも小さい  $0.5\ \mu\text{m}$  であった。40phr では、約  $5\ \mu\text{m}\sim 7\ \mu\text{m}$  の丸い凹凸を示す共連続相を形成し、50phr では、その凹凸の大きさが約  $3\ \mu\text{m}$  となると共に、より均一になった。先に述べた物性と比較すると、はく離強さは共連続

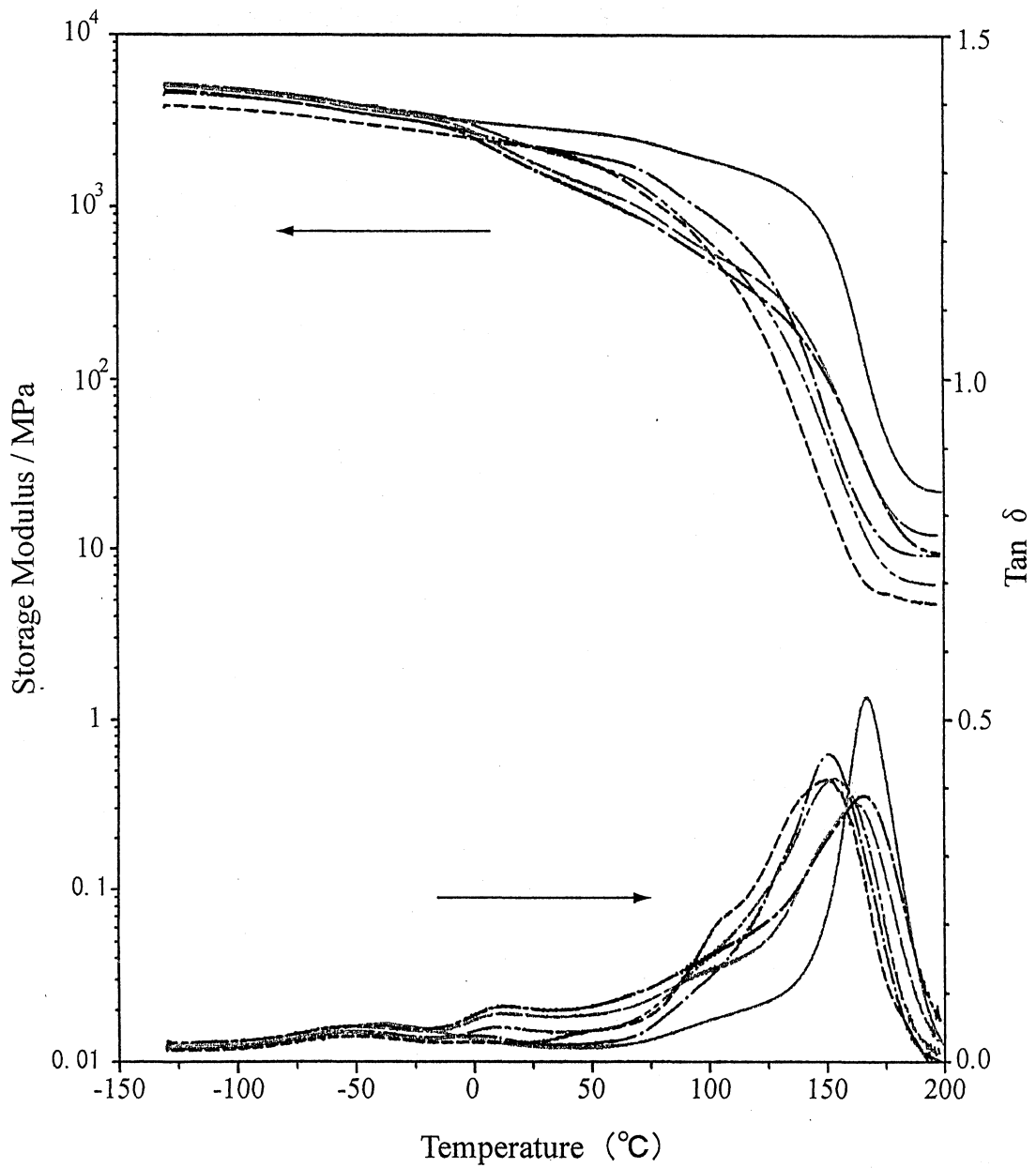


Fig.5-6 Temperature dependence for Storage Modulus and Tan  $\delta$  of epoxy resins modified with C2N

—— Control	----- C2N 10phr	— · — C2N 20phr
----- C2N 30phr	— · — C2N 40phr	— · — C2N 50phr

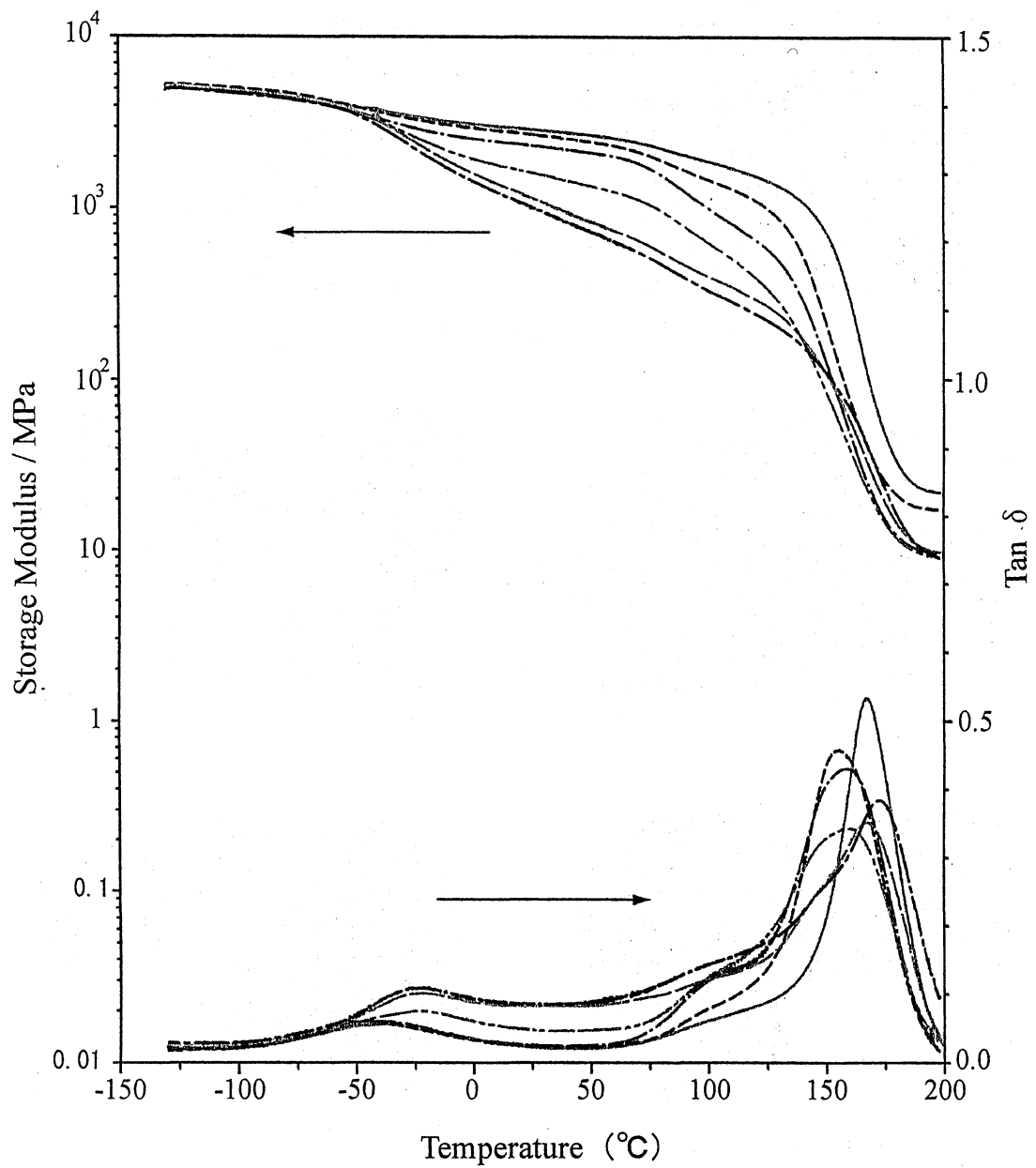
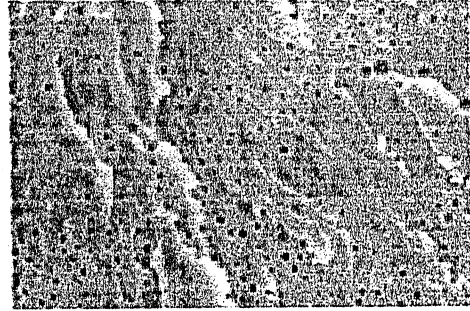


Fig.5-7 Temperature dependence for Storage Modulus and Tan  $\delta$  of epoxy resins modified with T2N

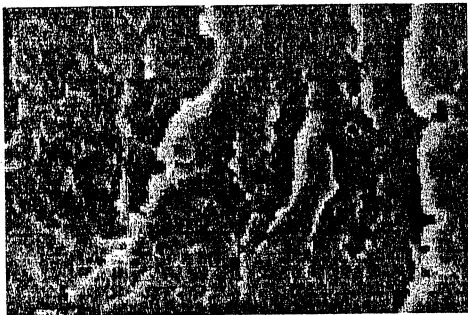
—— Control	----- T2N 10phr	— · — T2N 20phr
····· T2N 30phr	— — — T2N 40phr	— · — T2N 50phr



**Control**



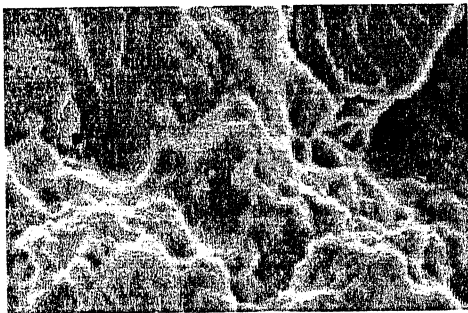
**10phr**



**20phr**



**30phr**



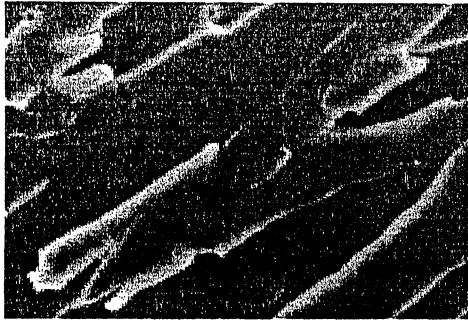
**40phr**



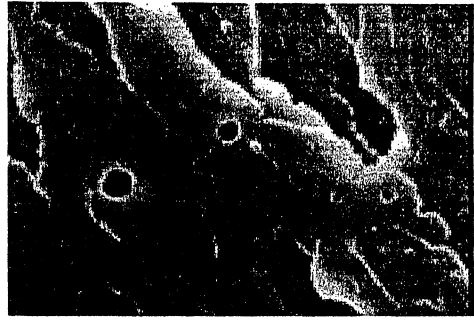
**50phr**

× 2000      — 10 μm

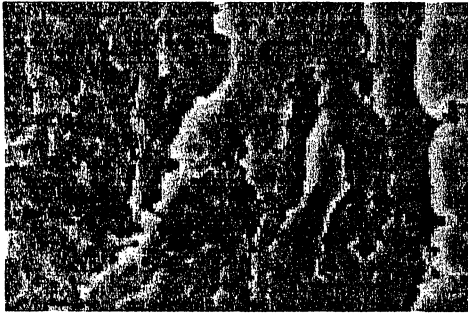
**Fig.5-8 SEM micrographs of fracture surface of epoxy resins modified with P2N**



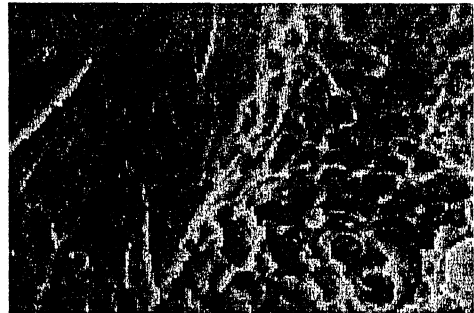
Control



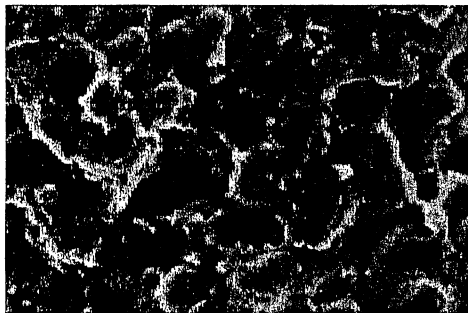
10phr



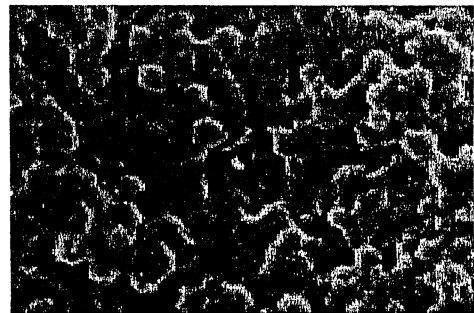
20phr



30phr



40phr



50phr

× 2000

— 10 μm

Fig.5-9 SEM micrographs of fracture surface of epoxy resins modified with C2N

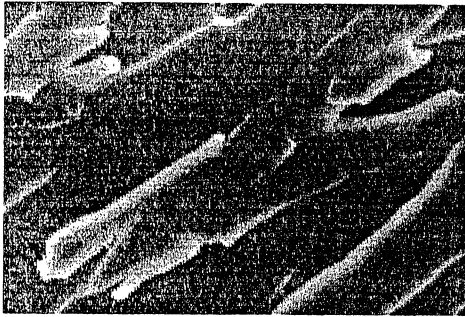
相 (40phr, 50phr) で、せん断強さは共連続相に変化する直前のマイクロ相分離構造 (30phr) で高い値を示した。また、破壊靱性値は、粒子径が小さいマイクロ相分離構造 (20phr) で極大値を示すことが明らかである。この強度発現性とモルホロジーの関係については、T2N系 (Fig. 5-10) の場合もほとんど同じであった。

Fig. 5-11 に B2N 添加系の SEM 写真を示す。他の 3 系とは異なり、いずれの添加量においても、安定したマイクロ相分離構造及び共連続相は認められず、マクロ的な相分離を示した。この相分離構造が原因で、各種物性値が低い値を示したと考えられる。

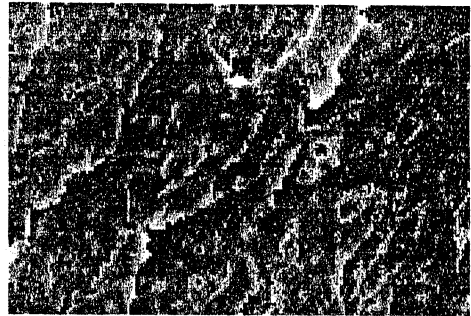
#### 5. 4 結 論

分子量 2000 のマクログリコールを用いた MDI 系ポリウレタンプレポリマーの末端にエポキシ樹脂を導入したオリゴマー (ETPU-N タイプ) を、化学構造の異なる 4 種類のマクログリコールを用いて、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂の中で in-situ 重合により調製し、アジピン酸ジヒドラジド系の硬化物の諸物性と ETPU-N タイプの化学構造の関係について下記の様にまとめた。

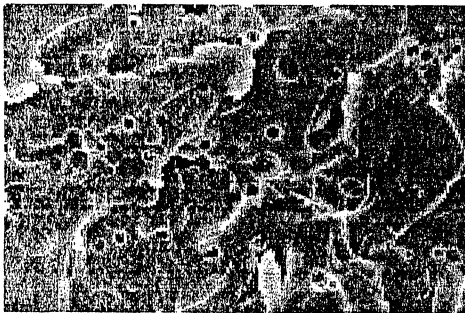
- 1) 4 種類の ETPU-N タイプの中で、最も接着物性を向上させる系は C2N であり、次に T2N, C2N, B2N の順であり、エポキシ樹脂の SP 値に近い順にほぼ等しい。これは、ETPU-N タイプの末端エポキシ基の反応性が、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂の反応性と同等であるため、網目形成以前の相溶性が大きく影響していると考えられる。そのため、マクログリコールの SP 値が、エポキシ樹脂の SP 値に近い系ほど、優れた接着物性を示すことを明らかにした。
- 2) すべての系において、曲げ弾性率は添加量の増加と共に低下した。エポキシ樹脂の SP 値と最も差が大きい B2N 系の低下が、他の 3 系と比較して小さく、逆に T2N 系の曲げ弾性率の低下が大きいことを認めた。接着物性の場合と同



**Control**



**10phr**



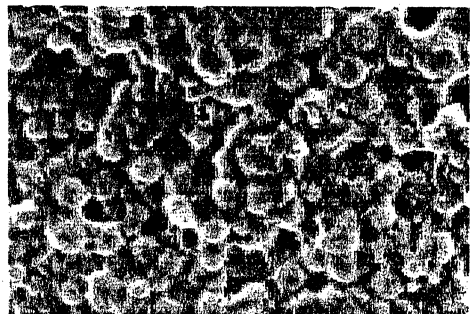
**20phr**



**30phr**



**40phr**

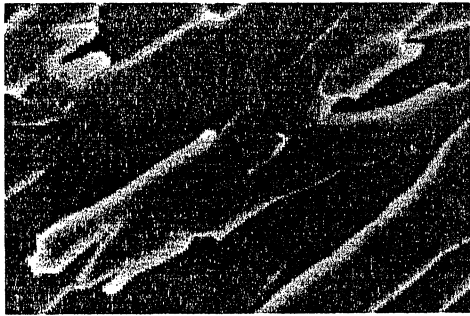


**50phr**

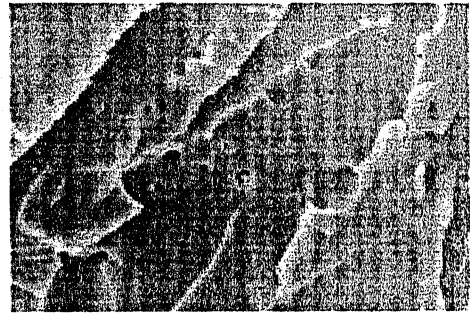
× 2000     10 μm

**Fig.5-10** SEM micrographs of fracture surface of epoxy resins modified with T2N





**Control**



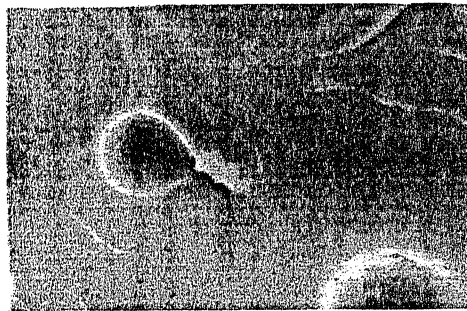
**10phr**



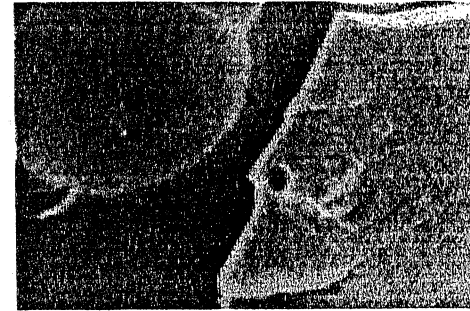
**20phr**



**30phr**



**40phr**



**50phr**

× 2000

— 10 μm

**Fig.5-11 SEM micrographs of fracture surface of epoxy resins modified with B2N**

様に、エポキシマトリックスと各系の相溶性が最も重要な要因であると考えられる。

- 3) 破壊靱性値とモルホロジーの関係から、約  $1.0\mu\text{m}$  という微細な粒子を有するミクロ相分離構造を形成する系 (C2N/20phr, T2N/10phr) が最も強靱化効果が高いことを明らかにした。一方、高添加量では、共連続相を形成し強靱化効果は大きくないが、その  $T_g$  はコントロールと同等であることを認めた。

## 5. 5 文 献

- 1) 藤田泰浩, 関かおり, 秋葉勇, 日本接着学会誌, **39**, 95 (2003)
- 2) 田中裕子, 山口宗明, 日本接着学会誌, **36**, 376 (2000)
- 3) Y. C. Chern, S. M. Tseng and K. H. Hsieh, J. Appl. Polym. Sci., **74**, 328 (1999)
- 4) F. J. Hua and C. P. Hu, J. Polym. Sci. Part A : Polym. Chem., **37**, 3568 (1999)
- 5) 大橋潤司, 接着の技術, **20**, 29 (2001)
- 6) 松永勝治, 機能性ポリウレタンの基礎と応用, **24** (2000)

## 第6章 ハードセグメント含有ポリウレタンを主鎖に導入した一液性エポキシ接着剤の物性

### 6. 1 緒 言

エポキシ樹脂の改質・強靱化において、硬化物のモルホロジーを制御することは非常に重要である。これまでの結果から、微細なポリウレタン粒子をより均一に分散した系が、耐熱性を低下させることなく、優れた改質効果を示すことが明らかになった。この様なミクロ相分離構造を形成させるためには、エポキシ樹脂と改質剤の相溶性を十分に検討する必要がある<sup>1~4)</sup>。相分離の機構は次の様に考えられる。硬化前は、両者が相溶状態であるが、硬化過程でスピノーダル分解に起因した相構造の変化が生じ始める。さらに硬化が進行すると、界面張力の増加により、ポリウレタンが粒子として析出し、硬化途中のゲル化による拘束により、粒子が固定されると考えられる。

一方、改質剤としてのポリウレタンについて熟慮すると、先に述べた様に、ポリウレタンの化学組成を構成するマクログリコールやイソシアナート化合物の種類は、多岐にわたっている。それらの組み合わせ及びポリウレタンとしての化学構造の設計についても極めて自由度が高い。前章までは、ポリウレタンのソフトセグメントと硬化物の物性の関係について探究してきたが、本章ではポリウレタンのハードセグメントが、ポリウレタンの物性に大きく影響を与えること<sup>5~8)</sup>及びエポキシ樹脂に対する相溶性を変化させることに着目し、ハードセグメント含有ポリウレタンの末端にエポキシ樹脂を導入したオリゴマー (ETPU-B タイプ) のエポキシ樹脂に対する改質効果を ETPU-N タイプと比較し検討した。

### 6. 2 実 験

### 6. 2. 1 原材料

ここで使用した原材料を Table 5-1 に示す。ハードセグメントを形成させるために、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナート (MDI, 三井化学(株)製) 及び 1,4-ブタンジオール (1,4-BD, 試薬特級, キシダ化学(株)製) を用いた。

### 6. 2. 2 ポリウレタン導入エポキシ樹脂の合成と試験片の調製

ハードセグメント含有ポリウレタンを導入したエポキシ樹脂 (ETPU-B タイプ) の合成方法を Fig. 6-1 に示す。まず最初に EP-828 と各々のマクログリコールを混合し、 $\text{NCO/OH}=2.0$  のモル比で MDI を加え、窒素雰囲気中で  $80^{\circ}\text{C} \times 3$  時間反応させ、ウレタンプレポリマーを合成した。次に、ハードセグメントを形成させるために、 $\text{NCO/OH}=1/2$  のモル比で 1,4-BD を添加し、 $80^{\circ}\text{C} \times 3$  時間反応させ後に、再び  $\text{NCO/OH}=2.0$  のモル比で MDI を同条件で反応させた。最終工程で EP-834 を  $\text{NCO/OH}=1.0$  のモル比で添加し、 $130^{\circ}\text{C} \times 3$  時間反応させ、PPG 系及び PCG 系の 2 種類の ETPU-B タイプを合成した。それぞれの略号を、PPG 系を P2B, PCG 系を C2B とした。ETPU-B タイプをそれぞれ 10phr~50phr を含むエポキシ樹脂に対して、硬化剤である ADH を 23phr 配合して均一になるまで混合した。次に攪拌しながら減圧脱泡し、試料中の空気を除去した後に、所定の試験片を作製し、 $160^{\circ}\text{C} \times 2$  時間で加熱硬化させた。ここでは Fig. 2-1 に示した各種試験片を用いた。

### 6. 2. 3 物性測定

接着物性, 3点曲げ物性, 動的粘弾性, 破壊靱性値  $K_{Ic}$  の測定及び破断面の電子顕微鏡観察を第 5 章と同じ方法で行った。

## 6. 3 結果と考察

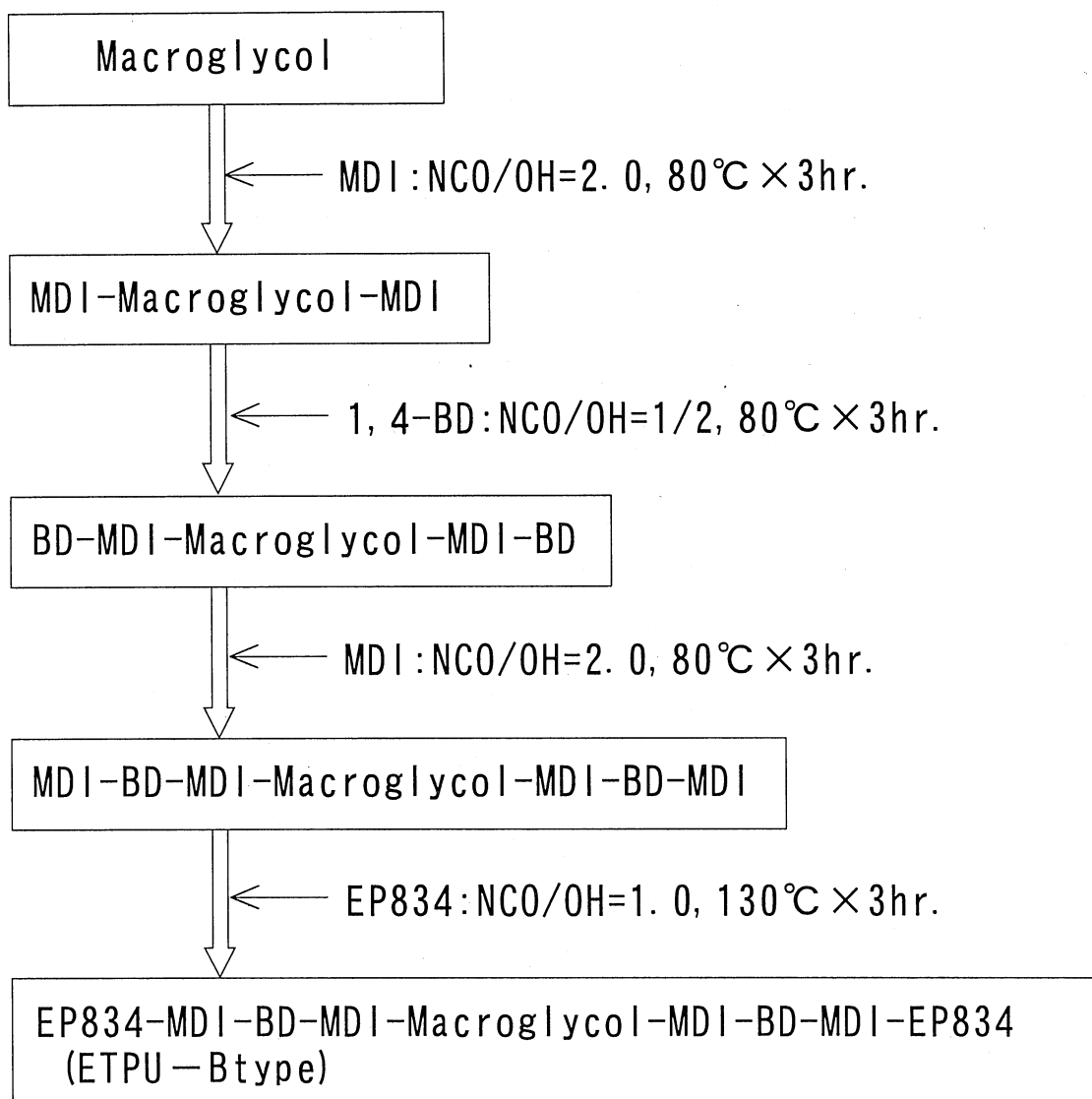


Fig. 6-1 Synthesis of ETPU-Btype

### 6. 3. 1 接着物性

ETPU-B タイプを添加したエポキシ樹脂硬化物のせん断接着強さ、T型はく離強さをETPU-Nタイプ系と共にFig. 6-2に示す。いずれのETPU-Bタイプ系もコントロールよりも高い値を示し、改質効果が認められるが、BタイプはNタイプとは強度の発現性が異なるため、ハードセグメントの導入により相構造が変化したと推察できる。せん断強さについては、P2N系では、20phrでピークを示すが、40phrで急激に低下した。P2B系では、添加量の増加と共に強度は増大し、40phrでBタイプの中で最高強度である23MPaを示すが、50phrで急激に低下した。C2N系では30phrで、C2B系では20phrでそれぞれピークを示し、2つのタイプ共に高添加量でも高い強度を保持した。はく離強さについては、P2N系では、20phrにピークを示すが、改質効果は比較的小さい。P2B系では、30phrで高い強度を示すが、10phr及び40phr、50phrでは強度が低く、添加量依存性が最も大きい。C2N系、C2B系共に添加量が増加するにしたがい、強度が増大する傾向にあり、C2N系の50phrでは $8.5\text{kNm}^{-1}$ と特に高い強度を示した。

### 6. 3. 2 3点曲げ物性

ETPU-Bタイプを添加したエポキシ樹脂硬化物の曲げ弾性率をETPU-Nタイプ系と共にFig. 6-3に示す。P2N系の曲げ弾性率は、添加量の増加と共に低下したが、P2B系では、10phrでの著しく低下後、ゆるやかに増大し、30phrでピークを示した。この様に、添加量の増加に対して複雑な挙動を示す系では、低添加量での可とう性や高添加量でのハードセグメントの凝集性に起因する相構造の変化に注目する必要がある。P2/50phr系のNタイプとBタイプの曲げ弾性率を比較すると、P2N系が0.90GPaに対し、P2B系が1.49GPaであり、Bタイプの方が、曲げ弾性率の低下が小さいことが明らかである。一方、C2B、N系共に、添加量の増加と共に曲げ弾性率は低下した。低下の傾きは、BタイプよりもNタイプの方が大きく、

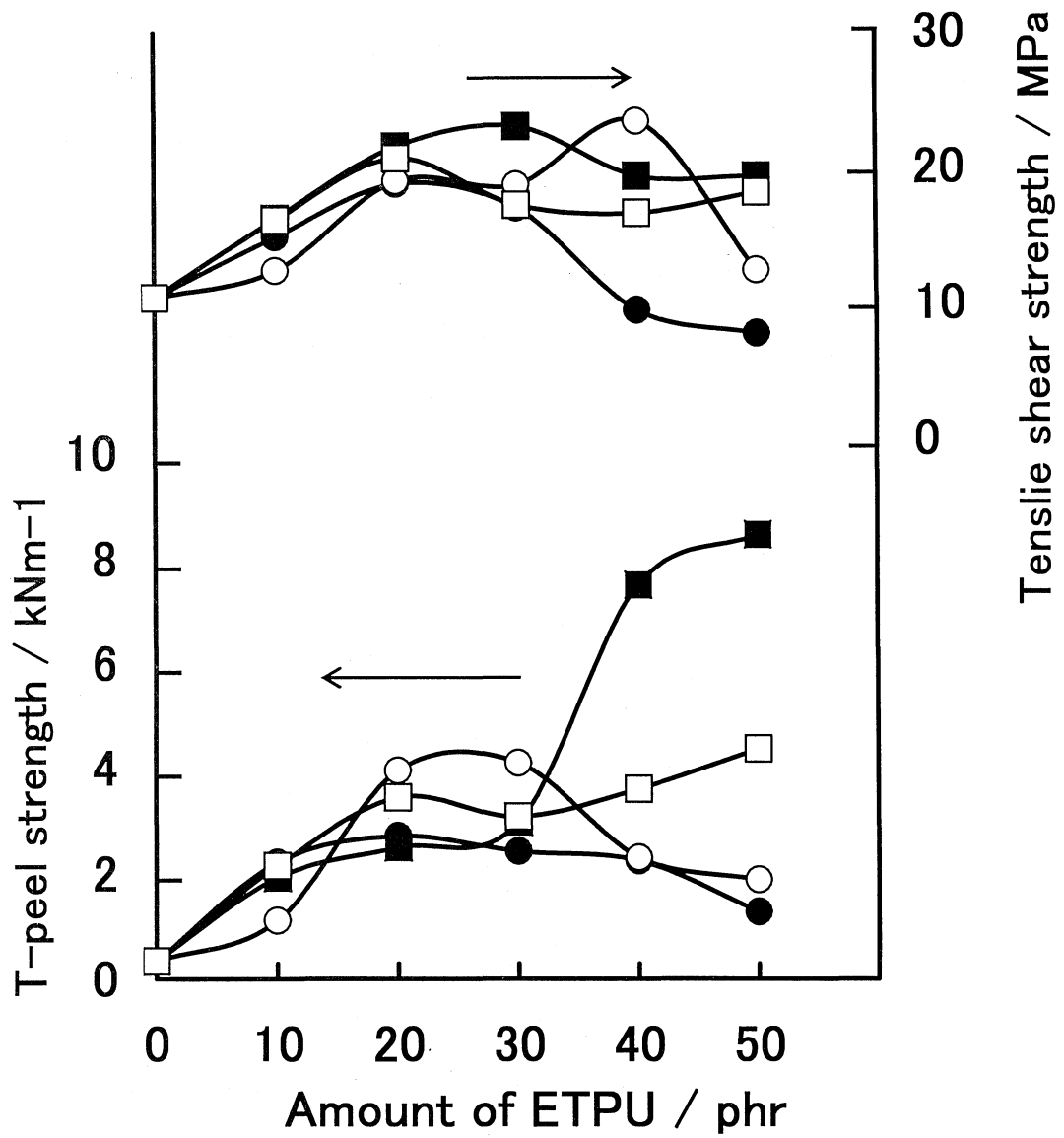


Fig.6-2 Relationship between adhesive properties of epoxy resins modified with ETPU and amount of ETPU

- P2B    □ C2B
- P2N    ■ C2N

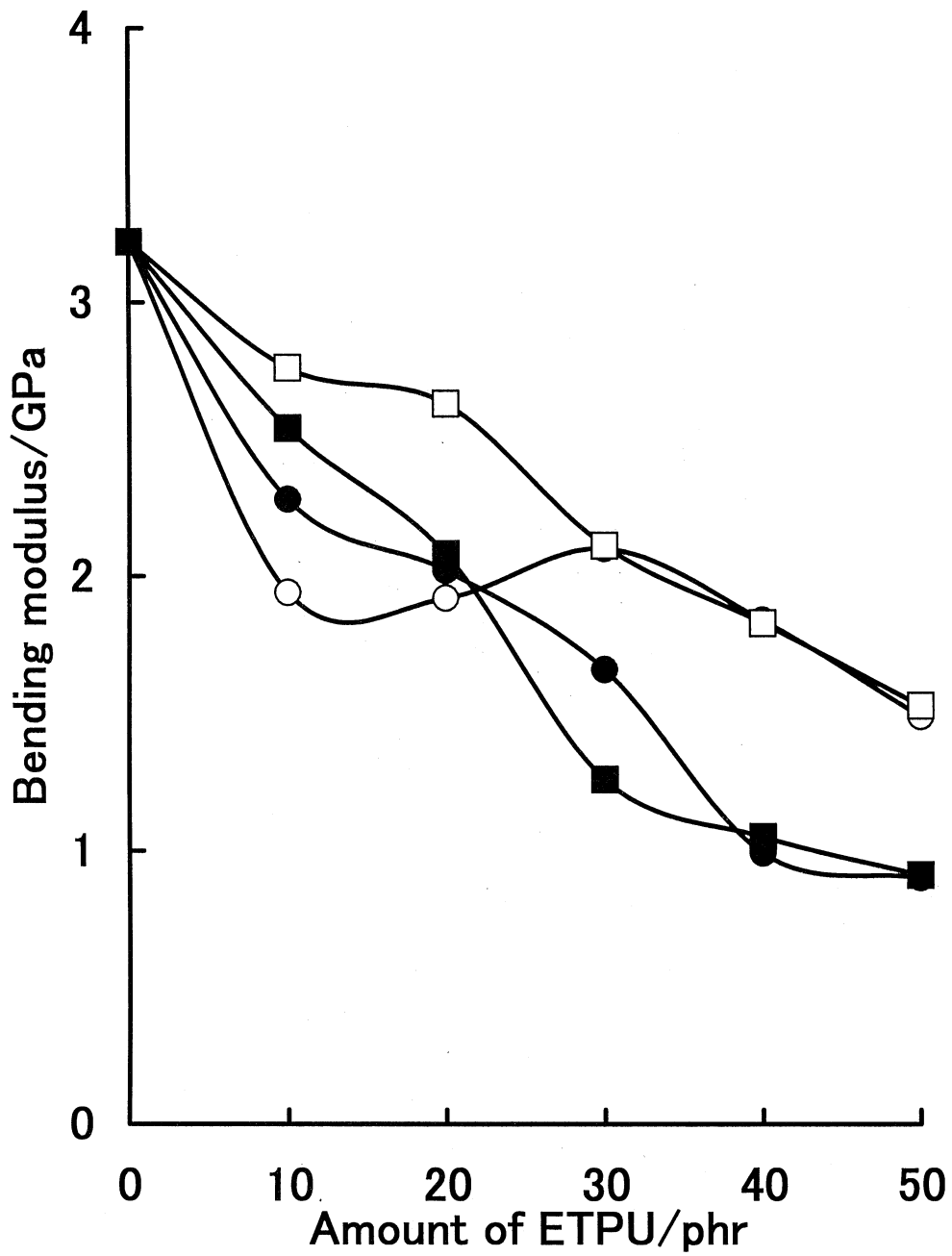


Fig.6-3 Relationship between bending modulus of epoxy resins modified with ETPU and amount of ETPU

○— P2B                      □— C2B  
 ●— P2N                      ■— C2N



P2系と同様に、Bタイプのハードセグメントによる弾性率低下の抑止効果が認められる。

### 6. 3. 3 破壊靱性

Fig. 6-4 に ETPU-B タイプを添加したエポキシ樹脂硬化物の破壊靱性値 ETPU-N タイプ系と共にを示す。P2N系では、30phr まで添加量の増加と共にゆるやかに上昇し、50phr で急激に低下した。P2B系では、すべての添加量領域において P2N系よりも高い値を示した。そのピークは、Nタイプよりも10phr 高添加量である40phr にあるが、50phr で急激に破壊靱性値が低下する挙動は、Nタイプと同じ傾向である。G2N系では、20phr でピーク値  $4.6\text{MNm}^{-3/2}$  を示し、強靱化効果が高いことが明らかであるが、高い値を保持する添加量領域が狭い。G2B系では、30phr で極大値  $5.0\text{MNm}^{-3/2}$  を示し、G2N系よりもさらに強靱化効果が高いこと及び40phr、50phr という高添加量においても著しい破壊靱性値の低下がないことを明らかにした。この様に、ハードセグメントをポリウレタン鎖に導入することにより、優れた破壊靱性値をより広い添加量領域で発現可能であることを認めた。

### 6. 3. 4 動的粘弾性

P2B を添加したエポキシ樹脂硬化物の動的粘弾性結果を Fig. 6-5 に示す。未変性エポキシ樹脂（コントロール）の貯蔵弾性率  $E'$  は、低温側から温度の上昇と共に徐々に低下し、約  $-50^\circ\text{C}$  及び  $160^\circ\text{C}$  の2段階で低下した。損失正接  $\text{Tan } \delta$  の温度分散曲線は、 $E'$  の変化に対応し、 $-50^\circ\text{C}$  付近にブロードな  $\beta$  分散を、 $170^\circ\text{C}$  付近にガラス転移点  $T_g$  を示した。P2B系の  $E'$  は高添加量である程、 $-50^\circ\text{C}$  付近の低下が大きく、相当する  $\text{Tan } \delta$  値も高くなる傾向があり、P2B相の存在を示唆している。また、10phr~40phr 系の  $T_g$  は、約  $155^\circ\text{C}$  までシフトしたが、50phr 系の  $T_g$  はコントロールのと同等の  $170^\circ\text{C}$  を示した。Fig. 5-5 に示した P2N系と比較すると、

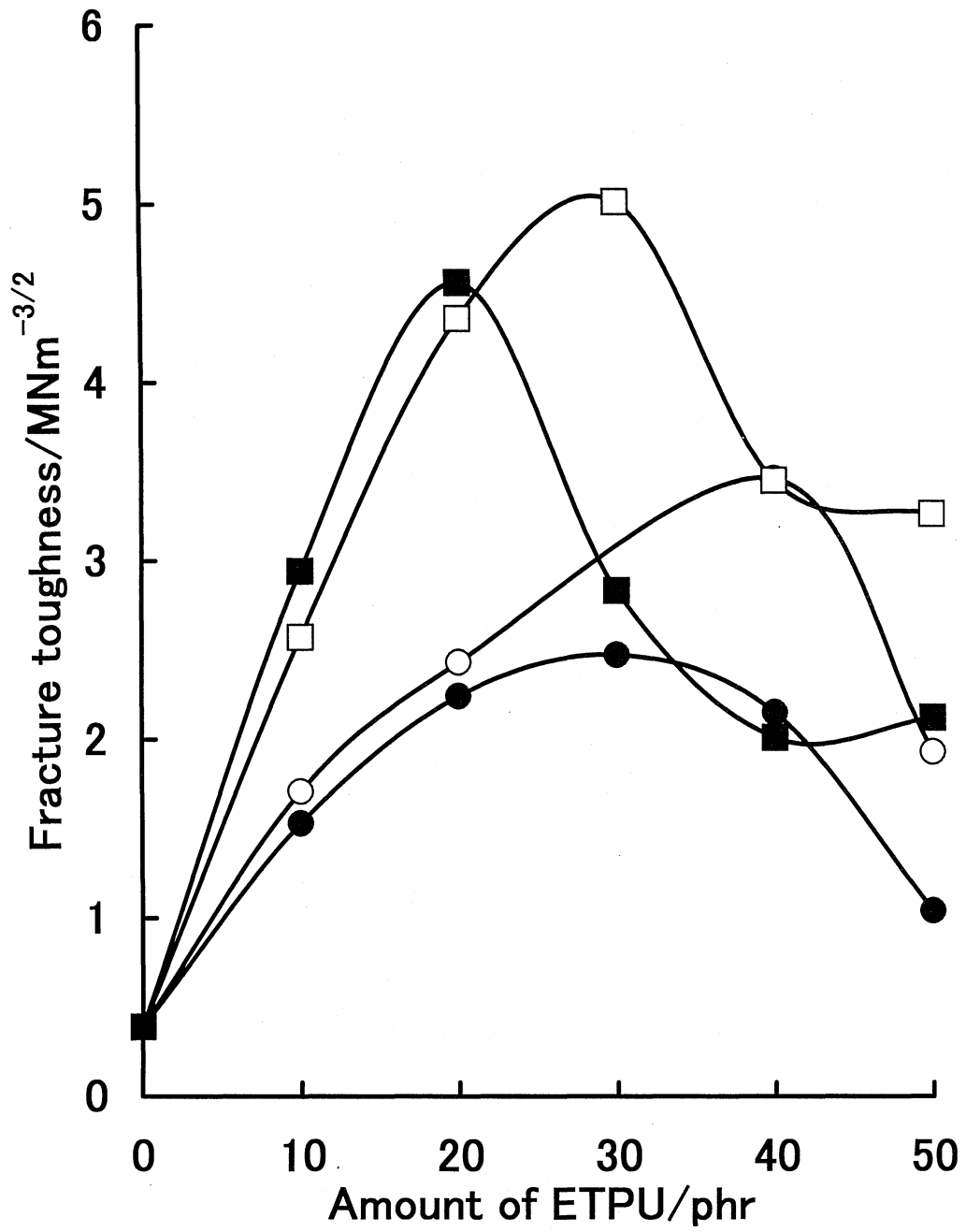


Fig.6-4 Relationship between fracture toughness of epoxy resins modified with ETPU and amount of ETPU

○—P2B      □—C2B  
 ●—P2N      ■—C2N

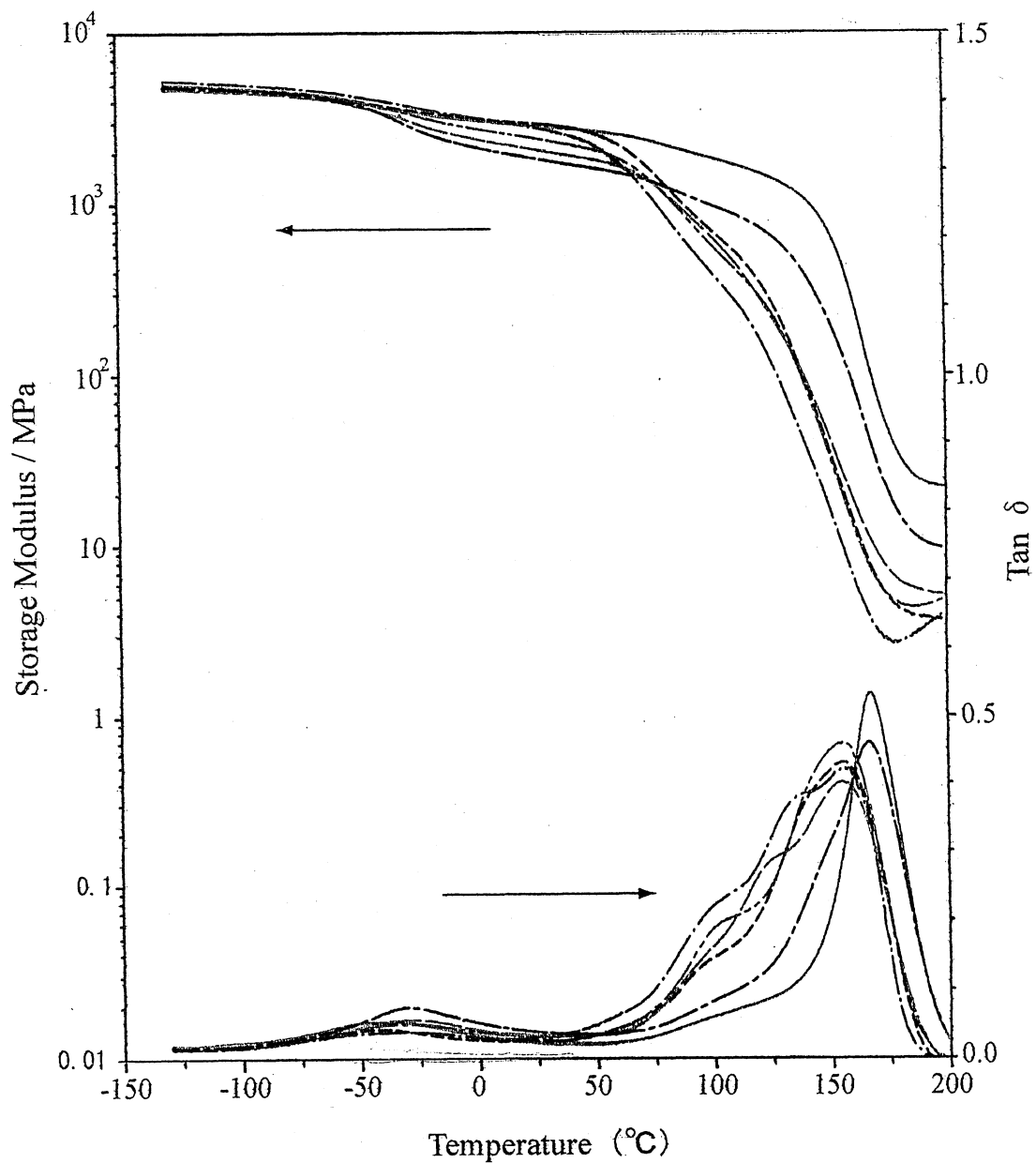


Fig.6-5 Temperature dependence for Storage Modulus and Tan  $\delta$  of epoxy resins modified with P2B

—— Control	----- P2B 10phr	— · — P2B 20phr
----- P2B 30phr	—— P2B 40phr	—— P2B 50phr

同じ温度での各系の $E'$ は、P2B系の方が高く、ハードセグメントによる影響があると考えられる。

G2Bを添加したエポキシ樹脂硬化物の動的粘弾性結果をFig. 6-6に示す。P2B系と同様に、添加量の増加と共に $E'$ は低下する傾向にある。10phr系では、あまり顕著ではないが、それ以上の添加量系では、約 $0^{\circ}\text{C}$ で低下した後、再び $150^{\circ}\text{C}$ ~ $160^{\circ}\text{C}$ で低下した。前者はPCGのガラス転移に、後者はエポキシ樹脂のガラス転移に起因していると考えられる。 $\text{Tan } \delta$ 値は、よくその挙動を反映し、約 $10^{\circ}\text{C}$ にPCGの $\alpha$ 分散を示した後、ゆるやかに増大した。高添加量の系程 $10^{\circ}\text{C}$ ~ $70^{\circ}\text{C}$ の $\text{Tan } \delta$ 値が高いことから、エポキシ樹脂とG2Bが相溶した相が存在すると考えられる。Fig. 5-6に示したG2N系の同添加量と比較すると、G2B系の方が $E'$ 及び $T_g$ が高く、ガラス転移の $\text{Tan } \delta$ 曲線がシャープである。この様に、P2B及びG2Bの動的粘弾性挙動を観察すると、ハードセグメントをポリウレタンに導入することにより、高添加量系であっても、著しく耐熱性を低下させることなく、エポキシ樹脂硬化物を得ることができると考えられる。

### 6. 3. 5 電子顕微鏡観察

Fig. 6-7にP2Bを10phr~50phr添加したエポキシ樹脂硬化物及びコントロールの破断面のSEM写真を示す。コントロールは、エネルギー吸収能力が低い脆性的破断面を示した。これに対して、P2B系では、添加量により異なった破断面を示した。10phr系では、粒子自体は確認できなかったが、三次元的な丸みを帯びた凹凸構造を示し、20phr系ではその凹凸がさらに顕著になった。30phr系で新たな平面的な相が現れ、40phr系でその相の割合が増大した。50phr系では、平面的な相と小さな凹凸相の2相に完全に分離した。50phr系において、接着物性、破壊靱性が著しく低下していること及び $T_g$ がコントロールと同じ温度まで上昇していることから考察して、エポキシ樹脂とP2Bがマクロ的に分離したと考えられる。

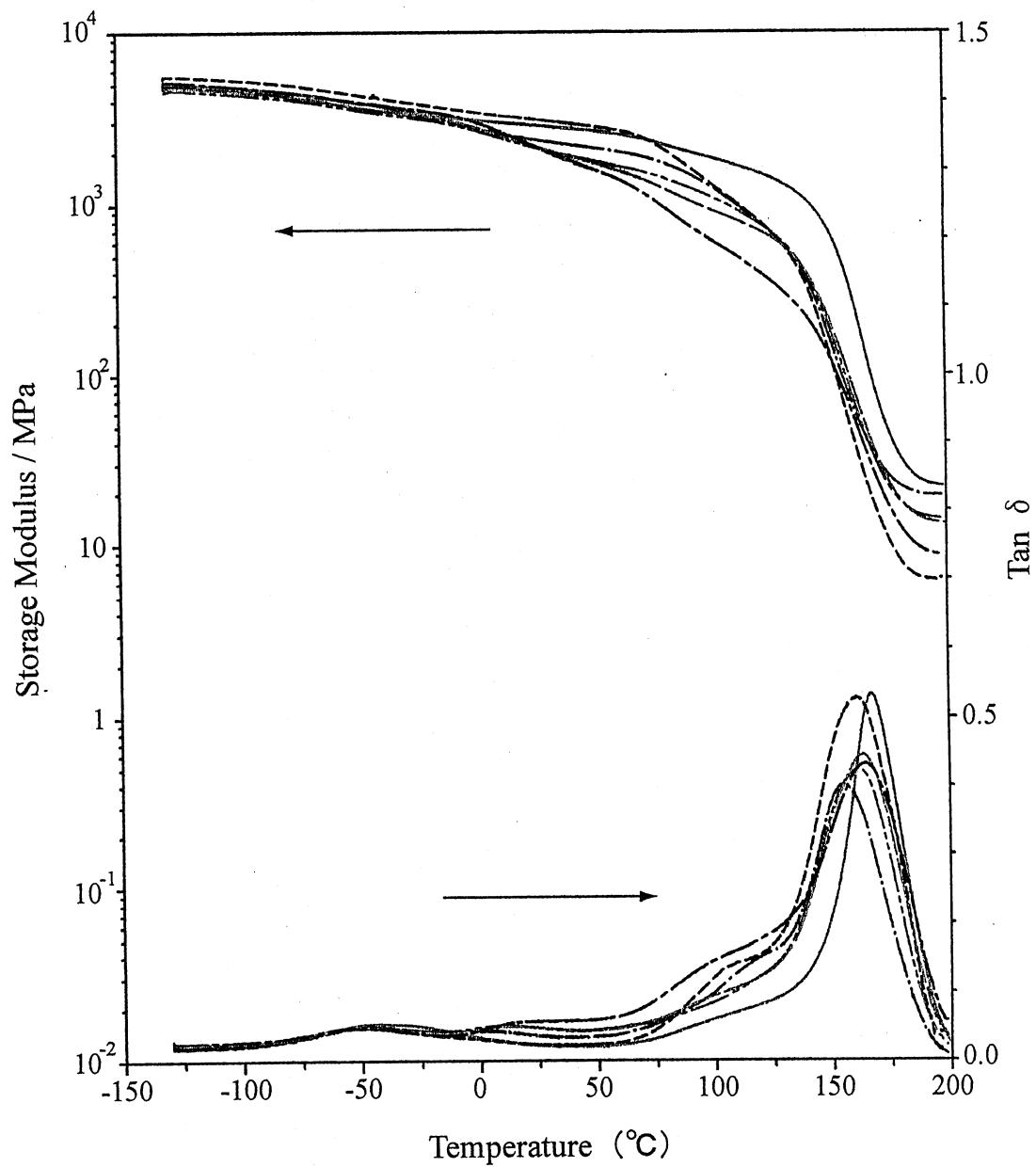
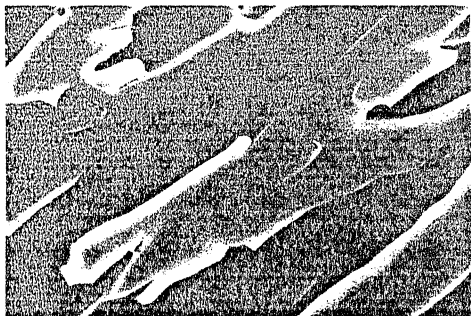
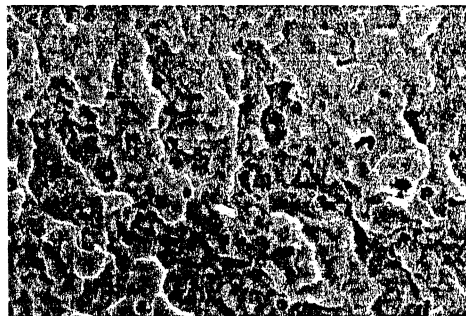


Fig.6-6 Temperature dependence for Storage Modulus and Tan  $\delta$  of epoxy resins modified with C2B

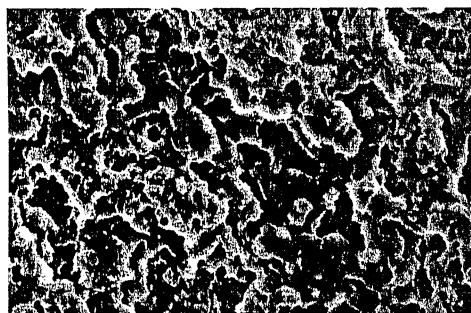
—— Control	----- C2B 10phr	—·—·— C2B 20phr
— · — · — C2B 30phr	— · — · — C2B 40phr	— · — · — C2B 50phr



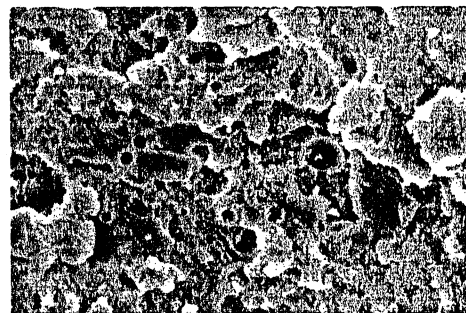
**Control**



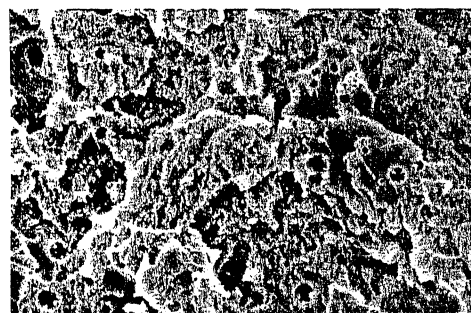
**10phr**



**20phr**



**30phr**



**40phr**



**50phr**

× 2000      — 10 μ m

**Fig.6-7** SEM micrographs of fracture surface of epoxy resins modified with P2B

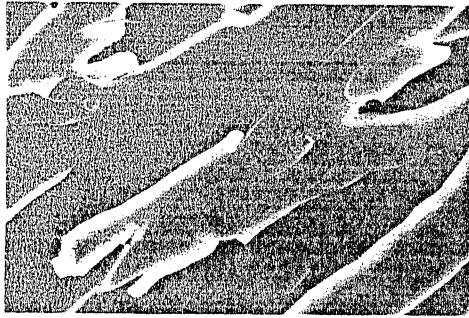
一方、Fig. 5-8 に示した P2N 系では、10phr~20phr において、約  $1.0\mu\text{m}$ ~ $2.0\mu\text{m}$  の粒子を有するミクロ相分離構造を示し、添加量が増加するにしたがって共連続相を形成したため、ハードセグメントの有無がモルホロジーに大きく影響していると考えられる。

Fig. 6-8 に C2B 添加系の SEM 写真を示す。10phr~20phr 系では、約  $0.5\mu\text{m}$  のミクロ相分離構造を示し、C2N 系よりも微細な粒子であった。30phr 系では、ミクロ相分離構造と共連続相が混在し、添加量の増加と共に、この 2 つの相がランダムに入り混ざった状態となった。C2N 系との大きな違いは、40phr 及び 50phr で顕著であり、C2N 系は P2N 系と同様に、丸みを帯びた凹凸を有する連続相を示した。この様に、ハードセグメントをポリウレタンに導入することにより、低添加量ではより微分散を、高添加量ではマクロ的な相分離を抑制し、機械的特性を保持しやすい傾向にある。これは、エポキシ樹脂の硬化に伴う ETPU-B タイプの折出以前に、ハードセグメントの凝集力により ETPU-B タイプがより微分散しやすいためであると考えられる。

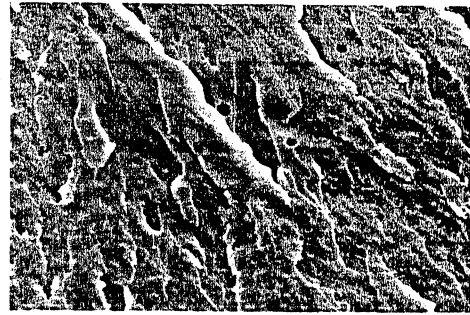
#### 6. 4 結 論

1,4-BD と MDI から形成されるハードセグメントをポリエーテル (PPG) 系、ポリカーボネート (PCG) 系のポリウレタンに導入し、その末端にエポキシ樹脂を反応させたオリゴマー (ETPU-B タイプ) を合成した。それぞれの ETPU-B タイプを含むビスフェノール A 型エポキシ樹脂/アジピン酸ジヒドラジド系の硬化物の諸物性と ETPU-B タイプのハードセグメントとの関係を ETPU-N タイプの実験結果と比較し、次の様にまとめた。

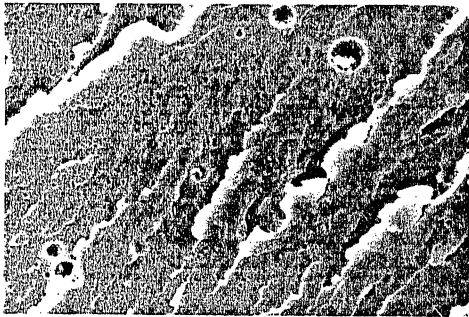
- 1) P2B 系は、P2N 系と比較して接着物性をさらに向上させることが可能であった。C2B 系については、C2N よりも接着物性が劣る結果となった。接着強さを



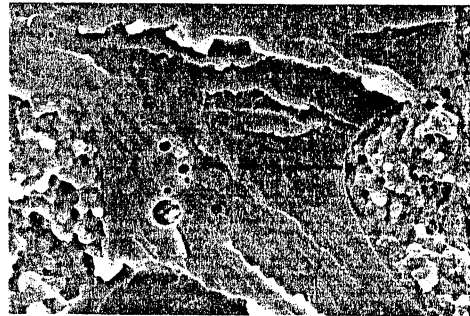
Control



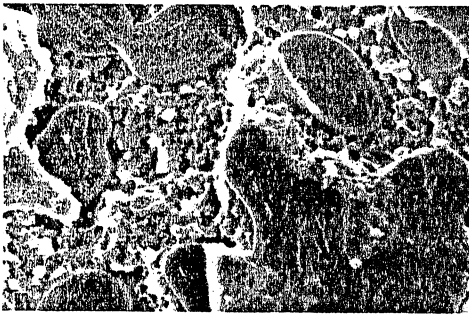
10phr



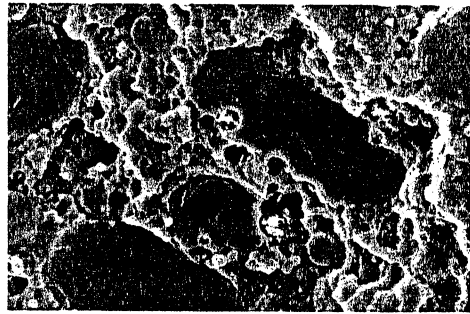
20phr



30phr



40phr



50phr

× 2000      — 10 μ m

Fig.6-8 SEM micrographs of fracture surface of epoxy resins modified with C2B



議論する場合、被着体表面に対する接着成分の親和性及び硬化物の凝集力が重要な要因である。PCG系については、ハードセグメントの有無に関わらず、その2つの要因を満たしていたと考えられる。

- 2) 高添加量での曲げ弾性率は、Bタイプの方が明らかに高かった。また、動的粘弾性の結果から得られた貯蔵弾性率及びガラス転移点についても、NタイプよりもBタイプの方が高く、ハードセグメントが耐熱性を向上させる効果を認めた。
- 3) 破壊靱性値については、NタイプよりもBタイプの方が優れた値を示すと同時に、より広い添加量領域で高い値を保持し、ハードセグメントによる高い強靱化効果を認めた。
- 4) Nタイプ、Bタイプ共に相分離構造を形成したが、Nタイプは添加量の増加と共に粒子径が大きくなり、共連続相を形成するのに対し、Bタイプは同じ添加量でも粒子径が小さく、高添加量ではエポキシ樹脂リッチ相とETPU-Bリッチ相に分離するため、ガラス移転点が高いことを認めた。これは、ハードセグメントの凝集力に起因する効果であると考えられる。

## 6. 5 文 献

- 1) 岡松隆裕, 北嶋正彦, 花沢英昭, 越智光一, 日本接着学会誌, **30**, 542(1994)
- 2) 岡松隆裕, 北嶋正彦, 花沢英昭, 越智光一, 日本接着学会誌, **31**, 398(1995)
- 3) 岡松隆裕, 北嶋正彦, 花沢英昭, 越智光一, 日本接着学会誌, **33**, 33(1997)
- 4) 岡松隆裕, 湯山元, 前田祐子, 花沢英昭, 越智光一, 日本接着学会誌, **35**, 377(1999)
- 5) C.W.Patterson, D.Hanson, A.Redondo, S.L.Scott and N.Henson, J.Polym. Sci., Part B : Polym. Phys., **37**, 2303(1999)

- 6) J. Y. Bae, D. J. Chung, J. H. An and D. H. Shin, *J. Mater. Sci.*, **34**, 2523 (1999)
- 7) B. K. Kendagannaswamy and Siddaramaiah, *J. Appl. Polym. Sci.*, **84**, 359 (2002)
- 8) M. A. Pocol, J. V. Mcclusky and H. J. Sue, *Polym. Preprints*, **40**, 698 (1999)

## 第7章 総括

エポキシ樹脂は、各種の産業分野において非常に重要であると同時に、性能向上の要求が強く、数多くの研究が行われている。本研究では、エポキシ樹脂の優れた物性（機械的特性、電気特性、耐熱性など）を損なうことなく、種々のポリウレタンにより、接着用途を主眼として改質あるいは強靱化（脆弱性改良）を検討した。

第1章では、エポキシ樹脂における性能上の課題を明確にし、従来の研究の概略と本研究の目的及び概要を述べた。

第2章では、エポキシ樹脂改質のために用いるポリウレタンプレポリマー及びブロックウレタンの末端の化学構造及び反応性と改質効果の関係を検討した。末端の化学構造については、脂肪族よりも芳香族化合物の方が改質効果が高く、反応性については、ブロックウレタンの反応開始温度が、エポキシ樹脂と硬化剤の硬化温度以下の場合において好適であることを明らかにした。これは、改質剤としてのポリウレタンプレポリマーの反応速度が速すぎる場合、架橋密度の低下をもたらし、逆に遅すぎる場合、エポキシ樹脂網目に取り込まれにくいことを示唆した。

第3章では、ブロックウレタンの末端構造をMDI/フェノールとし、ソフトセグメントとして使用するマクログリコールの化学構造及び分子量と改質効果の関係を検討した。その結果、ポリエステル系ブロックウレタンよりもポリエーテル系の方が、改質効果が高いことを明らかにした。これは、エポキシ樹脂とマクログリコールの相溶性により硬化物の相構造が異なることに起因し、物性の発現挙動が異なること及び相分離構造の形成が、高い改質効果を生じることを確認した。また、化学構造が同じPPGであっても、分子量により改質効果に大きな差が生じることを明らかにした。2官能PPGの場合、分子量1000の系ではSEM観察の結果は相溶系を示し、分子量3000の系では、エポキシマトリックスからの析出性が高いため、ウレタン粒子径が大きく、高い改質効果が得られなかった。高い改質効果を示す2官能分子量2000及び3官能分

子量3000の系は、微細な相分離構造を形成することを明らかにした。したがって、同一の化学構造でも、高い改質効果を発現させるためには、適切な分子量の大きさ及び官能基数が必要であることを認めた。

第4章では、ブロックウレタンによる改質の場合、反応速度が物性に影響すると考えられるため、予め種々のマクログリコール/MDI系ポリウレタンプレポリマーと水酸基含有エポキシ樹脂をビスフェノールA型エポキシ樹脂中でin-situ重合により鎖延長し、その改質効果とマクログリコールの化学構造及び分子量との関係を検討した。その結果、ポリカーボネート系は、接着物性を大きく向上させるが、ガラス転移点T<sub>g</sub>を低下させる傾向があり、実用的耐熱性に劣ることが危惧される。ポリブタジエン系は、T<sub>g</sub>を大幅に低下させないが、接着物性の向上には効果が小さい。一方、PTMG系は、T<sub>g</sub>を低下させることなく、接着物性を向上する効果が高い。したがって、用いたマクログリコールの化学構造により、硬化物の物性に大きな差が生じる。相溶系では、耐熱性は低下するが、柔軟性が付与されること及び非相溶系では、マクロな相分離に起因し、改質効果は低く、微細な相分離構造を形成する場合において、改質効果が高いことを認めた。また、分子量の異なるPPGを用いた場合、2官能分子量2000及び3官能分子量3000の系が最も優れた改質効果を示すことから、優れた改質効果を示すためには、微細な粒子を有する相分離構造を形成する分子量及び官能数が必要であると考えられる。同じPPG系であっても、ポリウレタン/エポキシ樹脂鎖延長系（第4章）の方が、ブロックウレタン添加系（第3章）よりも優れた接着物性を示すことを明らかにした。

第5章では、モルホロジーに差が生じやすい分子量2000のマクログリコールをソフトセグメントとするポリウレタンの末端にエポキシ樹脂を導入したオリゴマー(ETPU-Nタイプ)をビスフェノールA型エポキシ樹脂中でin-situ合成し、一液性接着剤としての物性とマクログリコールの化学構造の関係を検討した。その結果、マクログリコールの溶解度パラメータSP値が、エポキシ樹脂のSP値に近い系ほど、接着強

度、破壊靱性値などの物性において高い改質効果を示すことを明らかにした。これは、ETPU-Nタイプの末端エポキシ基が、マトリックスであるビスフェノールA型エポキシ樹脂と同じ構造であるため、反応速度も同等であり、硬化反応が起こる以前の相溶性が、相構造に大きく影響を与えていると考えられる。

第6章では、1,4-BDとMDIから成るハードセグメントを含有するポリウレタンを主鎖に導入したエポキシ樹脂末端オリゴマー（ETPU-Bタイプ）をビスフェノールA型エポキシ樹脂中で合成し、その硬化物の物性とハードセグメントの関係を検討した。その結果、Bタイプ系はNタイプ系より弾性率が高いこと及び高い破壊靱性値を示す添加領域が広いことを認めた。また、走査型電子顕微鏡（SEM）観察の結果から、ハードセグメントの導入によりエポキシ樹脂中に、より微細な粒子を均一に分散したミクロ相分離構造を形成させることが可能であることを明らかにした。

以上のことより、本研究では、エポキシ樹脂の改質・強靱化を行う際に、分子設計した種々のポリウレタンをビスフェノールA型エポキシ樹脂に添加あるいは分子鎖中に導入した複合物を調製し、その化学構造、反応速度及び網目鎖の構造によって相分離形成時期を調整することにより、エポキシ樹脂硬化物のモルホロジーが約 $0.5\mu\text{m}$ ～ $1.0\mu\text{m}$ のウレタン微粒子が均一に分散した海島構造の形成を制御可能であり、熱的特性を損なうことなく力学物性及び接着物性を飛躍的に向上させることが可能であることを明らかにした。本研究の結果は、ペースト状、テープ状の一液性構造用接着剤あるいは実用的な強靱性をもつエポキシ樹脂硬化物への展開が可能であることを認めた。

## 謝 辞

本研究を遂行するにあたり、常に丁寧で適切な御指導、御鞭撻を賜りました愛知工業大学教授山田英介先生に深く感謝致します。本論文の作成にあたり貴重な御助言を頂きました関西大学教授越智光一先生、愛知工業大学教授稲垣慎二先生、愛知工業大学教授酒井忠雄先生に深く感謝致します。さらに、実験の遂行にあたり、愛知工業大学工学部応用化学科有機材料化学研究室の大学院生及び学生のみなさんに多大な御協力を頂きましたことを感謝致します。最後に、研究及び公表の機会を与えて下さいましたイイダ産業株式会社の飯田芳宏代表取締役社長に心から感謝致します。