

〈一般研究課題〉 エポキシ基導入ポリウレタンによるエポキシ樹脂の
強靱化

助成研究者 愛知工業大学 佐藤 暢也



エポキシ基導入ポリウレタンによるエポキシ樹脂の 強靱化

佐藤 暢也
(愛知工業大学)

Toughening of epoxy resin with epoxy group-introduced polyurethane

Nobuya Sato
(Aichi Institute of Technology)

Abstract :

Cured epoxy resins have the disadvantage of being brittle due to their high crosslinking density. When used as an adhesive, it may crack or peel due to impact or deformation, so it must be tough enough to withstand practical use even under harsh conditions. It is very important for reducing the weight of automobile bodies to reduce carbon dioxide emissions. Our laboratory has been investigating ways to improve the toughness of cured epoxy resins using various polyurethanes. In this study, we introduced both hard segments and epoxy groups into the molecular chain of polyurethane, and investigated the effects on the physical properties of the cured resins that was crosslinked with the epoxy resin matrix. The results revealed that it was possible to increase adhesive strength and fracture toughness with increasing glass transition temperature. This suggests that by optimizing the amount of hard segments and epoxy groups introduced respectively, the phase structure can be controlled and necessary physical properties can be improved.

1. はじめに

最近では、地球環境保護のために、多くの業界で二酸化炭素の排出量低減活動が、盛んに行われている。自動車業界では、車両の空気抵抗低減および車両の軽量化などに取り組み、特に、車両重量の約40%を占めるボデーへの軽量化要求は高く、その軽量化技術の開発は特に重要と考えられ

る。ボデーの軽量化の主な取り組みとして、自動車ボデーの主たる構成材である鉄をアルミニウムや樹脂などに置換することが検討されているが、そのコストが課題となり、低価格の車には軽量化材料を適用できないことが多々ある。その場合、従来材である鉄を使用したままで、軽量化する必要がある。その手法として、従来技術である抵抗スポット溶接(点接合)とエポキシ接着剤(面接着)を併用するウェルドボンド接合によりボデーの剛性や強度を増大させ、鉄板の薄板化や部品点数の削減により軽量化が図られている。このように、接着剤への依存度が高くなるとともに、性能における要求は高くなり、より過酷な条件での耐久性・信頼性が求められている。具体的には、エポキシ硬化物は、高い架橋密度に起因して、硬くて脆い欠点があり、接着剤として使用した場合、衝撃や変形でのクラックの発生やはく離を生じる可能性があるため、過酷な条件でも実用レベルに耐える強靱性が必要となる。当研究室では、これまで種々のポリウレタン(PU)による改質を検討しており、過去の研究では、高ハードセグメント含有PUによりエポキシ樹脂のガラス転移温度(T_g)などの熱的特性を低下させることなく脆弱性を改質が可能であること[1]およびPU鎖延長エポキシ樹脂により、エポキシ硬化物の接着強度を大幅に増大できること[2]などを報告した。これらの過去の研究を踏まえ、本研究では、PUのハードセグメント(HS)を増加させることで、PUの高弾性率化およびエポキシ樹脂との相溶性向上により、 T_g を低下させることなく改質できることに加え、2つの水酸基を有するエポキシ樹脂であるソルビトールテトラグリシジルエーテル(SGE)と1,4-ブタンジオール(BD)を鎖延長剤として併用し、HS中にエポキシ基を導入したPU(E-PU)を合成し、マトリックスのエポキシ樹脂とともに架橋した硬化物の諸物性に与える影響について検討した。具体的には、E-PU/エポキシ硬化物の諸物性を測定することにより、エポキシ樹脂の強靱化における最適なエポキシ基導入量、HS量およびE-PU添加量を精査した。

2. 試料および実験方法

ビスフェノールA型ジグリシジルエーテル(DGEBA)に対してE-PUが10、20、30phrになるように、ポリオールとして、ポリオキシプロピレングリコール(PPG、2官能・分子量4000)、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)、鎖延長剤としてBDとSGEを併用し、80℃で*in-situ*重合し、E-PU/DGEBAブレンド物を調製した。その後、この調製物に三級アミン触媒型硬化剤である2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール(DMP-30)を3phr加え、公転自転かく拌脱泡装置を用い、5分間かく拌・真空脱泡した

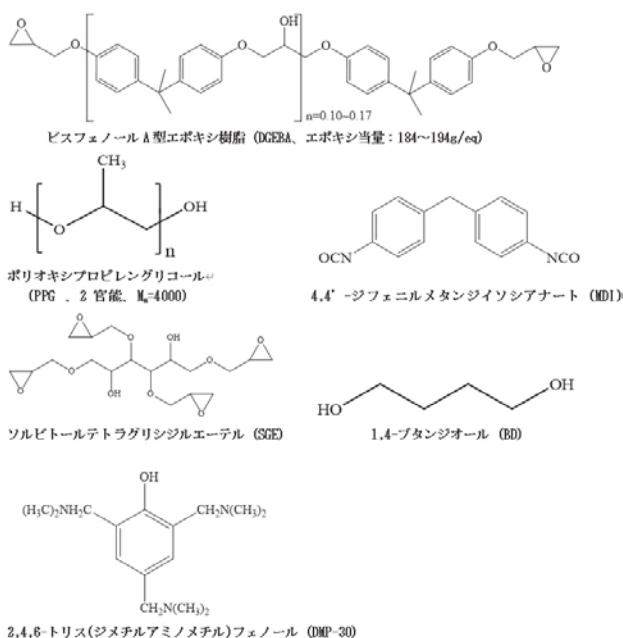


図1. 使用した原材料

後、熱風循環式オープンで120℃、160℃それぞれ2時間の2段階で硬化し、測定試料とした。本研究で使用した原材料を図1に示す。E-PUのモル比をPPG/MDI/鎖延長剤=1/2/1、1/5/4、鎖延長剤のモル比をBD/SGE=10/0、9/1、8/2、7/3、5/5とし、試料の略号は、PPGの分子量-PUのモ

ル比-SGEのモル比の数字の順で示した。一例として、2官能・分子量4000のPPGを用いたE-PUのモル比1/2/1、BD/SGEのモル比9/1の試料は、P4-121-S1とした。また、E-PU無添加試料をコントロールとした。物性測定は鋼板-鋼板のT型はく離試験と引張せん断接着試験、コンパクトテンション型破壊靭性試験、三点曲げ試験、動的機械分析(DMA)、示差走査熱量測定(DSC)、破断面の電界放出型走査電子顕微鏡(FE-SEM)による観察を行った。

3. 実験結果および考察

3.1 接着物性

図2にE-PU/DGEBA硬化物の接着強度とE-PUの添加量との関係を示す。上方のせん断強度においては、121系(実線)では、HS量が少ないことに起因して極性基が少ないため、添加量に対する強度が乱高下し、傾向を見出せなかった。一方、154系(破線)では、すべての系で添加量とともに増大することを確認した。P4-154-S0系では10~20phrまでは増大傾向であるが、その後同じ強度を保持するのに対して、SGE導入系においては30phrまで増大することから、高HS量との併用が効果的であることが示唆された。下方のはく離強度では、121系においてはE-PU添加量の増加とともに

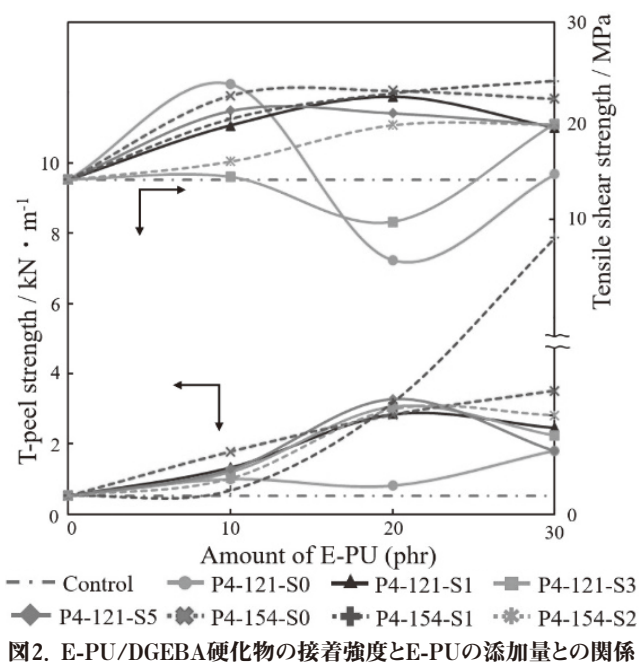


図2. E-PU/DGEBA硬化物の接着強度とE-PUの添加量との関係

せん断強度も増大し20phrで最大値を示したが、SGE導入系においては添加量とともに増大する傾向であり、特にP4-154-S1系の30phrで約8kN/mという非常に高い強度を示し、高HS量とSGE導入の相乗効果を確認することができた。

3.2 破壊靭性

図3にE-PU/DGEBA硬化物の破壊靭性値とE-PUの添加量との関係を示す。すべての系において、10phrで最大値を示し、E-PU添加量の増加とともに低下する傾向を示した。121系と154系を比較すると、10phrでの最大値は121系が高いが、20~30phrと添加量が増加するとともに、値の低下が大きいことが明確である。それに対して、154系では20~30phrでも大幅に低下しないことから、添加量の増加に対して相変化が小さいと考えられる。

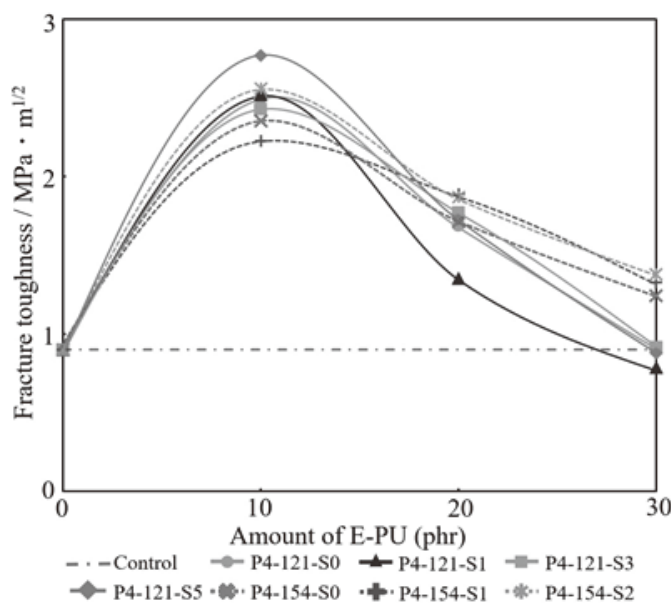


図3. E-PU/DGEBA硬化物の破壊靭性値とE-PUの添加量との関係

3.3 三点曲げ物性

図4にE-PU/DGEBA硬化物の三点曲げ物性とE-PUの添加量との関係を示す。上方の曲げ強度については、すべての系でE-PU添加量の増加とともに低下したが、154系は121系と比較して、20~30phrでの値の低下が小さいことが明示された。また、下方の曲げ弾性率では、すべての系において10phrで最大値を示し、E-PU添加量の増加とともに緩やかに低下する結果であったが、曲げ強度の発現挙動と同様に154系の方が、高添加量での値の低下が小さいことは、HS導入による影響であると考えられる。

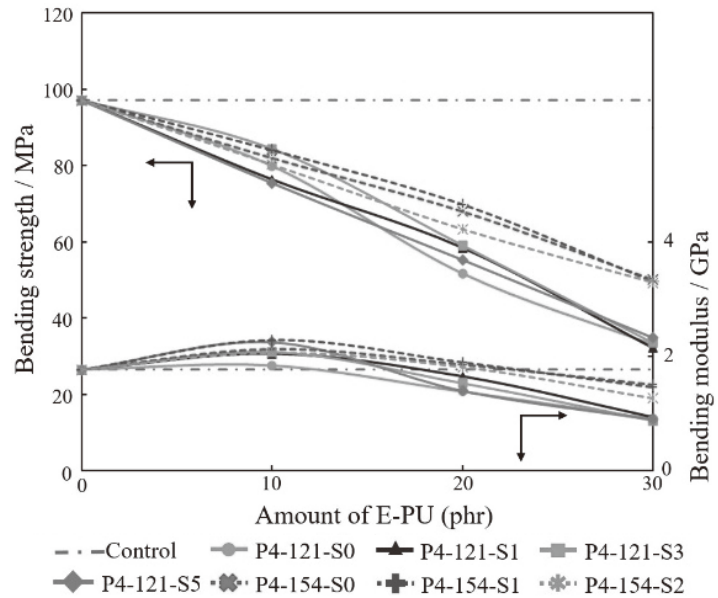


図4. E-PU/DGEBA硬化物の三点曲げ物性とE-PUの添加量との関係

3.4 DSC測定

図5にE-PUを30phr添加したE-PU/DGEBA硬化物のDSC測定結果を示す。コントロールの T_g は103.4°Cであるのに対して、P4-121-S0では105.3°C、P4-154-S0では109.0°Cあり、HS量の増加にともない T_g が高くなることが分かる。これは、E-PU中のHSの T_g が約200°Cで且つDGEBAと相溶することに起因すると考えられる。121系、154系ともにSGE導入量の増加とともに T_g が高温側にシフトした。121系

と154系のそれぞれのS0からS1への T_g の上昇温度を比較すると、121系は0.9°C、154系は0.1°Cであり、明らかに121系の方が大きな上昇を示すことを確認した。これは、154系は高HS量であるため、その影響でS0でも T_g が高いことが要因であると考えられる。

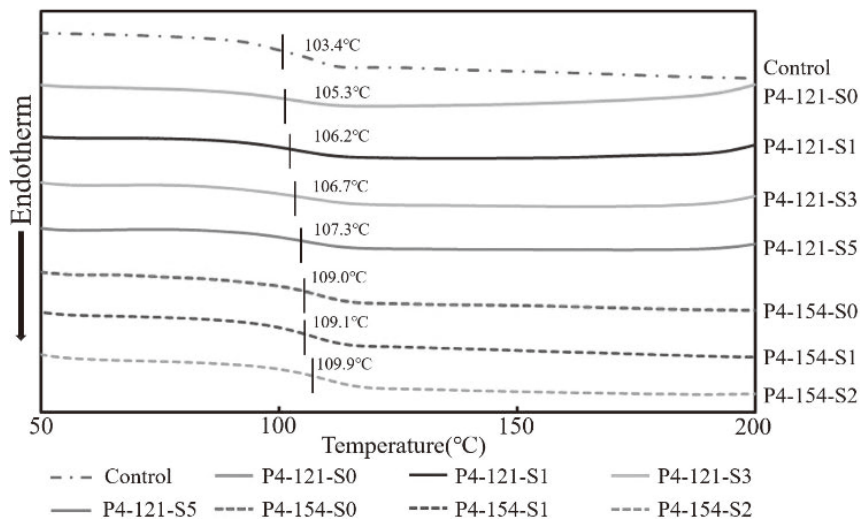


図5. E-PU (30phr) / DGEBA硬化物のDSCサーモグラム

3.5 FE-SEMによるモルフォロジー観察

図6にE-PU/DGEBA硬化物のFE-SEM画像を示す。まず、P4-121-S0とP4-154-S0を比較すると、10phrではともにE-PU粒子が島となる海島型マイクロ相分離構造を形成するが、154系のE-PU

粒子径が小さいことが観察できる。これは、分子量4000のPPGはDGEBAとの相溶性が低い、HS量の増加により、その相溶性が向上したことに起因すると考えられる。破壊靱性値は、いずれの系も10phrにピークを有することから、従来から提唱されているように海島型マイクロ相分離構造を形成することによって高い値を示すことを確認することができた。30phr添加の両系では、ともに連続構造に変化するが、

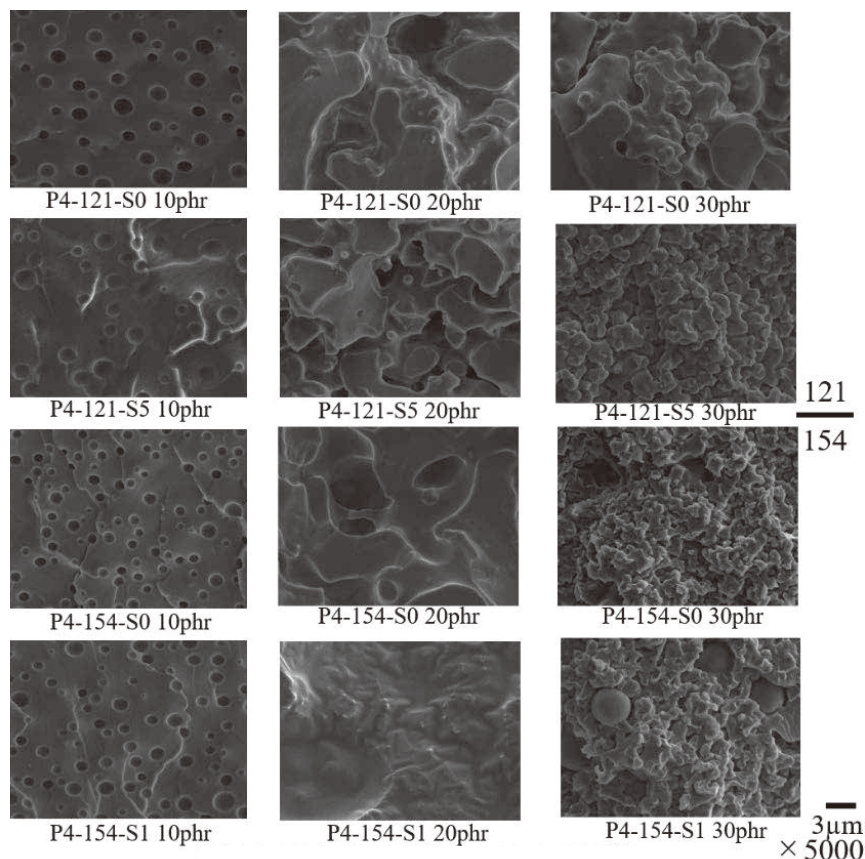


図6. E-PU/DGEBA硬化物のFE-SEM画像

154系の方が明らかにより微細な凹凸構造を示した。顕著に差がでる30phrでSGE導入効果を見てみると、P4-121-S5ではP4-121-S0と比較して、明らかに凹凸構造の微細化が認められた。また、P4-154-S1はP4-154-S0と比較して、より複雑な破断面を示すと同時に凹凸構造の中に微細なE-PU粒子を観察することができる。このような微細なE-PU粒子を有する凹凸構造が、優れた接着強度の発現に大きく寄与していると考えられる。

4. まとめ

2官能・分子量4000のPPGを用いたDGEBAとの相溶性が低いPUを高HS量とするとともにエポキシ基を導入したE-PUのDGEBAに対する改質効果を検討した結果、それらの相乗効果により T_g を上昇させると同時に接着強度や破壊靱性値の増大が可能であることを明らかにすることができた。これは、HSおよびエポキシ基のそれぞれの導入量の最適化により、相構造を制御することができ、諸物性の更なる向上が可能な手法であることを示唆している。

参考文献

- [1] 佐藤暢也, 杉木友哉, 山田英介, 日本接着学会誌, 52, 70(2016).
- [2] 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).