

エポキシ基を有する高分子量ポリオキシプロピレングリコール系 ポリウレタンで改質したエポキシ樹脂の諸物性

[研究代表者] 山田英介 (工学部応用化学科)

[共同研究者] 佐藤暢也 (工学部応用化学科)

研究成果の概要

エポキシ硬化物は、高い架橋密度に起因して機械特性、接着性、耐熱性に優れるが、硬くて脆い欠点があるため、多くの強靱化研究がなされている。当研究室では、エポキシ樹脂の改質方法として、主にエポキシ樹脂中でポリウレタン (PU) を合成する *in-situ* 重合を用いることでエポキシ樹脂の破壊靱性や接着性の改質を行ってきた。それらの PU/エポキシ硬化物は、PU とエポキシ樹脂との相溶性により海島型のマイクロ相分離構造を形成する場合は、接着性や強靱性を向上できるが、マクロ分離した相構造では、諸物性が極端に低下するため、PU の化学構造は非常に重要である。そのため本研究では、PU がエポキシ硬化物中でマクロ分離することを抑制する方法として、PU 骨格にエポキシ基を導入し、PU をエポキシ網目中に固定する効果を検討した。具体的には、ポリオールとして、ポリオキシプロピレングリコール (PPG D-1000~4000 : D は 2 官能を表す) を、ジイソシアナートに 4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナート (MDI) を、鎖延長剤に 1,4-ブタンジオール (BD) とソルビトールテトラグリシジルエーテル (SGE) を各種のモル比で併用して、エポキシ基導入量を変化させた PU (E-PU) を合成した。その結果、SGE の導入によりガラス転移温度 (T_g) を低下させることなく接着強度の増大が可能であることおよび SGE 導入量の最適化により、相構造を制御することができ、接着物性以外の諸物性においても向上させることが可能であることを明らかにした。

研究分野：有機材料化学、高分子工業化学

キーワード：エポキシ樹脂、強靱化、高強度化、エポキシ基導入ポリウレタン

1. 研究開始当初の背景

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。

2. 研究の目的

前項で述べたように、接着剤への依存度が高くなるとともに、性能や耐久性・信頼性における要求は高くなっているが、現在、適用されている鉄板接着用エポキシ接着剤の多くは、車両の軽量化検討以前から使用されているものが多く、過酷な条件での信頼性等が十分に検討されているとは言いがたい。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。本研究では、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および E-PU 添加量を検討

した。

3. 研究の方法

(1) 使用した原材料

Fig.1 に本研究で使用した原材料の化学構造式を示す。

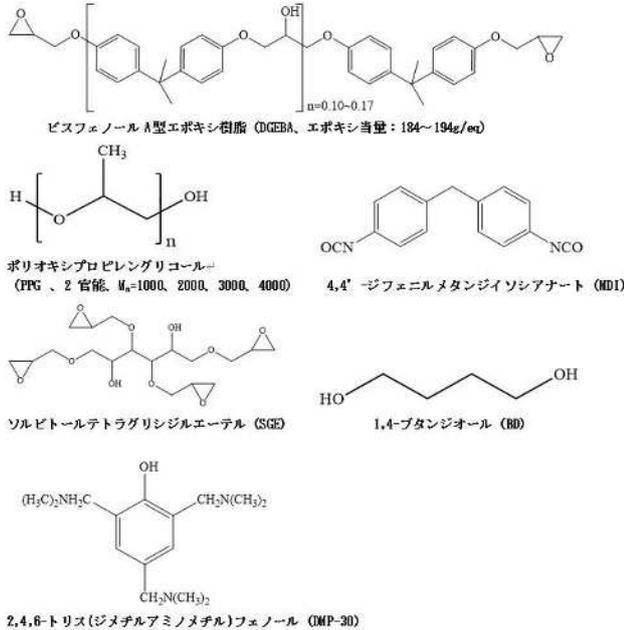


Fig.1 使用した原材料

(2) E-PU/エポキシ樹脂の合成および硬化

ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (DGEBA) に対して、E-PU を 10、20、30phr になるように、ポリオールとして、PPG、ジイソシアネートとして MDI、BD と SGE を併用し、80°C 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・真空脱泡した後、熱風循環式オーブンで 120°C、160°C それぞれ 2 時間の 2 段階で硬化し、測定試料とした。E-PU のモル比を PPG/MDI/鎖延長剤=1/2/1、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、PPG D-4000 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。

(3) 評価

鋼板-鋼板の T 型はく離試験、引張せん断接着試験、三

点曲げ試験、コンパクトテンション形破壊靱性試験、示差走査熱量測定 (DSC)、電界放出型走査型電子顕微鏡 (FE-SEM) 観察により評価した。

4. 研究成果

(1) 接着物性

Fig.2 に P4-121 系の接着物性と E-PU 添加量の関係を示す。上方の引張せん断接着強度では、S0 と比較すると SGE 導入系では、20、30phr での強度が安定するとともに高い値を示した。特に、S1 および S5 においては、強度の増大が顕著であり、いずれも 10phr で増大し、S1 では 20phr まで増大し、約 23MPa という比較的高い値を示した後に 30phr でわずかに低下した。S5 では 10~30phr でほぼ同等の約 20MPa と値を示すことから、SGE 導入量が増加することにより、低添加量での強度を増大可能であることを示唆した。また、下方の T 型はく離強度において、エポキシ基導入系 S1、S3、S5 では、20phr で最大値を示し、せん断接着強度と同様な傾向を示すことを確認した。

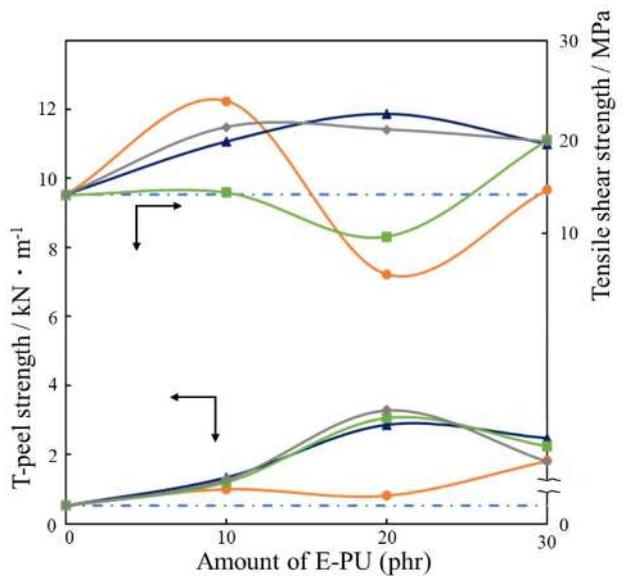


Fig.2 Relationship between adhesive properties of cured E-PU/DGEBA blends and amount of E-PU (phr).

--- Control ● P4-121-S0 ▲ P4-121-S1
■ P4-121-S3 ◆ P4-121-S5

(2) 破壊靱性

Fig.3 に P4-121 系の破壊靱性値と E-PU 添加量の関係を示す。すべての系において、E-PU 添加量が 10phr で高い値を示し、30phr でコントロールと同等の値を示した。また、S5 では E-PU 添加量が 10phr で他の系よりも高い値を示し、SGE を導入した系において、その導入量の増加とと

もに、E-PU がエポキシ網目に架橋される割合が増大したためであると考えられる。これは、P4-121-S5 の 20~30phr において、せん断接着強度とはく離強度が高い値を保持することにも関係していると考えられる。

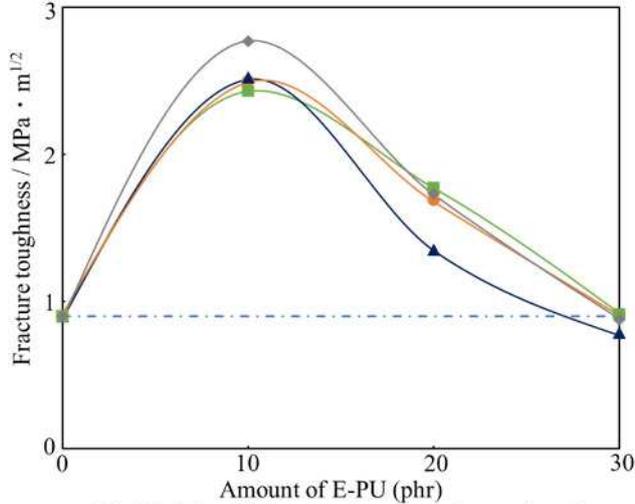


Fig.3 Relationship between fracture toughness of cured E-PU/DGEBA blends and amount of E-PU (phr).

Control P4-121-S0 P4-121-S1 P4-121-S3 P4-121-S5

(3) 曲げ物性

Fig.4 に P4-121 系の曲げ物性と E-PU 添加量の関係を示す。上方の曲げ強度では、すべての系において、コントロールが最大値を示し、E-PU 添加量の増加とともに低下した。また、曲げ弾性率に関しては、すべての系において 10phr で最大値を示し、SGE 導入量が多い系ほど高い値を示した後に、E-PU 添加量の増加とともに緩やかに低下する結果となった。

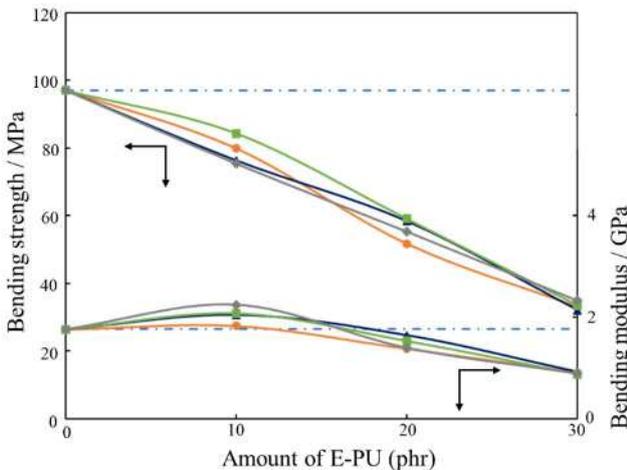


Fig.4 Relationship between bending properties of cured E-PU/DGEBA blends and amount of E-PU (phr).

Control P4-121-S0 P4-121-S1 P4-121-S3 P4-121-S5

(4) FE-SEM によるモルフォロジー観察

Fig.5 に P4-121 系の破断面の SEM 写真を示す。P4-121 系ではいずれにおいても、10phr では、E-PU を島とするマイクロ相分離構造を示し、20phr で共連続構造を示したのち、30phr でより凹凸を有する複雑な破断面を示した。この系では、SGE 導入量が増加するとともに 10phr では粒子数が減少し、30phr では徐々にその凹凸が微細化することが明らかとなった。

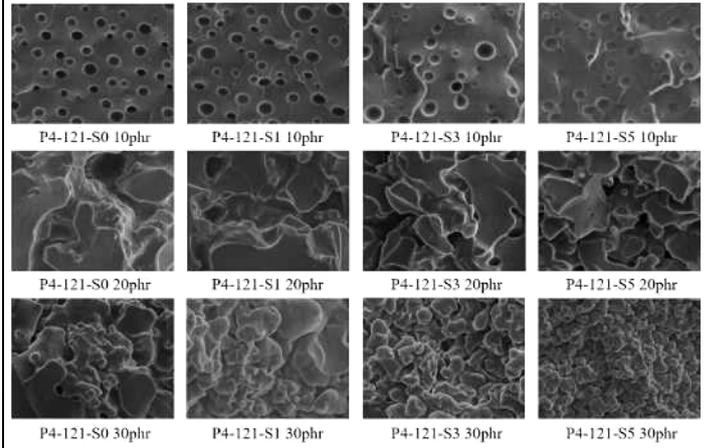


Fig.5 FE-SEM images of fracture surfaces of E-PU/DGEBA blends . 5μm × 5000

(5) まとめ

SGE の導入により、DSC にて測定した T_g および曲げ弾性率を低下させることなく、接着強度の増大が可能であることを明らかにした。SGE 導入量の最適化により、相構造を制御することができ、諸物性の向上が可能であると考えられる。

5. 本研究に関する発表

なし。