

第3節 エポキシ樹脂の強靱化

[1] 骨格構造の違いによるエポキシ樹脂の強靱性

はじめに

エポキシ樹脂は硬くて脆いという特性を持つため、それ単独では実用的に要求される力学的性能を満足しているとは言えない。エポキシ樹脂硬化物の長所である耐熱性や接着性を維持したまま、これらの欠点を克服するために、エポキシ樹脂そのものの構造の改良やゴム・エラストマーによる改質・変性などが研究されている。複合化による強靱性の改善も有効な手法ではあるが、樹脂単独の性能の向上なしには更なる改善は期待できない。この章では、特に前者の樹脂構造の検討による強靱性の改善について詳しく述べることとする。

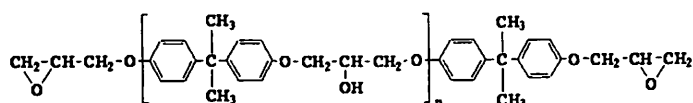
1. 架橋密度や柔軟鎖の導入による強靱化

これまで一般的に行われてきた強靱化の改善手法の一つとして、系の架橋密度を低下させるというものがある¹⁾。一例として系の架橋密度を下げるためにエポキシ樹脂の分子量を増加させたときの、引っ張り試験におけるTg付近での破断伸びを(表1)に示す²⁾。エポキシ樹脂の分子量の増加すなわち架橋密度の低下に伴って、破断伸びは増加傾向を示すことが分かる。これは、架橋密度の低下に伴って網目鎖運動の拘束が弱くなることによるものと考えられる。しかし、架橋密度の低下は伸びの増加と同時に硬化物の耐熱性や弾性率を大幅に低下させることになる。また、樹脂構造中へのメチレン鎖・グリコール鎖などの柔軟鎖を導入した強靱化手法もある。しかしながら、単に系の架橋密度を低下させたり柔軟鎖を導入するだけでは耐熱性の著しい低下を招くため、強靱性はある程度改善しても、耐熱性が犠牲になることが多い。

表1 分子量の異なるエポキシ樹脂硬化物の特性

エポキシ樹脂 (分子量, n)	T _g (°C)	tan δ _{max}	ρ (mol/cm ³)	ε _{max} (%)
Epikote 828 (380, n=0.1)	160	0.83	2.10×10 ⁻³	15
Epikote 834 (470, n=1.0)	151	0.87	1.50×10 ⁻³	25
Epikote 1001 (900, n=2.0)	120	0.91	0.54×10 ⁻³	43
Epikote 1004 (1400, n=3.7)	110	1.38	0.18×10 ⁻³	69
Epikote 1007 (2900, n=8.8)	105	1.73	0.13×10 ⁻³	92

硬化剤：4,4'-Diaminodiphenylmethane, 硬化条件：80°C2h+180°C6h
 動的粘弾性測定条件：昇温速度 1°C/min, 周波数 1Hz



2. 液晶骨格の導入による強靱化

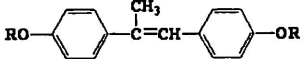
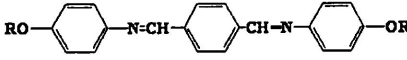
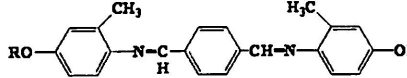
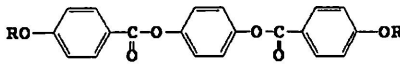
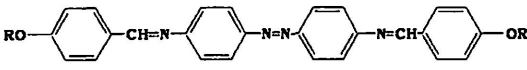
エポキシ樹脂は、形成されたネットワークの構造が硬化物性に非常に大きな影響を与える¹⁻⁴⁾。一般的に、無秩序なネットワーク構造中には網目鎖の欠陥が存在し、潜在的に有する特性を十分に発揮出来ていない可能性がある。このネットワークの立体構造を精密にコントロールすることができれば、硬化物の高性能化やこれまでには見られなかった新しい機能の発現が期待できる。このような試みの一つとして、我々は骨格にメソゲン基を有する液晶性エポキシ樹脂を用いて研究を行ってきた。液晶性エポキシ樹脂はそれ自身が規則的に配列するという性質を有しており、これによってネットワークの構造制御が可能であると考えられる。これまでも、様々な構造を持った樹脂やその特性が報告されており⁵⁻⁸⁾、その一部を紹介する。

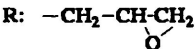
2.1 液晶性エポキシ樹脂の特徴

液晶を形成する最小の化学構造単位はメソゲン基であり、分子内にこの構造を持ち、モノマー状態で液晶領域を示すものを液晶性樹脂と呼ぶ(表2)⁹⁻¹³⁾。骨格構造にもよるが、表中に示す融点・透明点の間でメソゲン基が配列した構造、例えばスメクチック相(S)、ネマチック相(N)などの中間相を示す。これは共役構造を持ったメソゲン基同士のスタッキングなどによって生じ

ると考えられている。また、モノマー状態だけでなく硬化物としても様々な相形態を取り得るため、硬化条件によって、メソゲン基が無秩序である等方性硬化物や、局所的に配列したポリドメイン液晶相（ネマチック、スメクチック）硬化物など、三次元ネットワークの配列を制御できる。

表 2 液晶性エポキシ樹脂の構造と転移温度

エポキシ樹脂の構造	転移点 (°C)
	C 77 N 108 I
	C 195 S 205 N 215 I
	C 169 N 212 I
	C 181 N 229 I
	C 219 N

R:  C: crystal, S: smectic, N: nematic, I: isotropic

2.2 液晶性エポキシ樹脂の配列と力学特性

筆者らは、テレフタリリデン型エポキシ樹脂 (DGETAM) を異なる温度条件で硬化し、得られた液晶および等方相硬化系のネットワークの配列性の違いが強靱性に及ぼす影響を検討した (表 3)^{14,15)}。その結果、等方性硬化物に比べて、ポリドメイン液晶相硬化物の方が大きな破壊靱性値を示し、局所的な配列構造を持つ液晶ネットワークが優れた強靱性を示すことを明らかにした。その破断面を電子顕微鏡で観察したところ、液晶相系でより大きな塑性変形領域が観察された。また、破壊前後の偏光顕微鏡 IR マッピング測定から、破壊過程で亀裂先端のメソゲン基が一方向に再配向しており、液晶相系では電子顕微鏡観察結果と同様にその領域の拡大が認められた。メソゲン基は立体的には剛直・棒状構造を有することから、応力負荷下でのメソゲン基同士のスリップにより、塑性変形が容易に生じるものと考えられる。このことから、亀裂進展時において液晶相系は非常に大きな変形・配向を伴って破壊するため、破壊時の力学エネルギー吸収が増加することで強靱性が大幅に向上したものと考えられる。液晶性エポキシ樹脂の高強靱性については、Ober¹⁶⁾ や Carfagna¹⁷⁾ などが多数報告しているが、強靱化機構についての統一的な見解は得ら

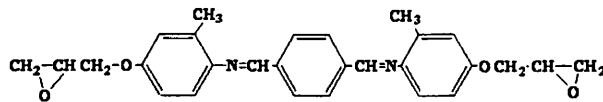
れていない。

表3 相形態の異なるテレフタリデン型エポキシ樹脂の強靱性

Epoxy resin / Curing agent (相形態)	K_{IC} (MN/m ^{3/2})
DGEBA / DDM	0.59±0.08
DGETAM / DDM (等方相)	0.84±0.18
DGETAM / DDM (ポリドメイン液晶相)	1.53±0.24

* Sample size : 6.0×40×3.0 mm

Epoxy resin (DGETAM)



このように優れた強靱性を有する硬化物の接着特性についての検討を行った(図1)^{10,18)}。両系共に硬化初期段階において、引っ張り剪断強度は極大値を示すが、硬化時間の経過に伴いその値は減少傾向を示した。これは硬化過程で発生する内部応力に起因するものと考えられる。また全硬化過程において、等方相が液晶相系に比べて高い強度を示しているが、最終硬化状態においてはその破壊形態は両者共に界面破壊となっていた。接着剤層の変形を観察すると変形率は液晶相系の方が大きいことから、等方相および液晶相系の最終硬化物の界面特性を検討した。ESCA測定から、等方相系に比べて液晶相系の接着剤界面に存在する水酸基量がより少なくなっていることが確認された。これは硬化反応時に液晶相を形成することによって、メソゲン基に隣接したエポキシ基の開環時に生じる水酸基が界面へと拡散するのを抑制したためであると考えられる。相形態によって界面特性が大きく異なることで、樹脂の持つ靱性を十分発揮出来なかったものと考えられる。

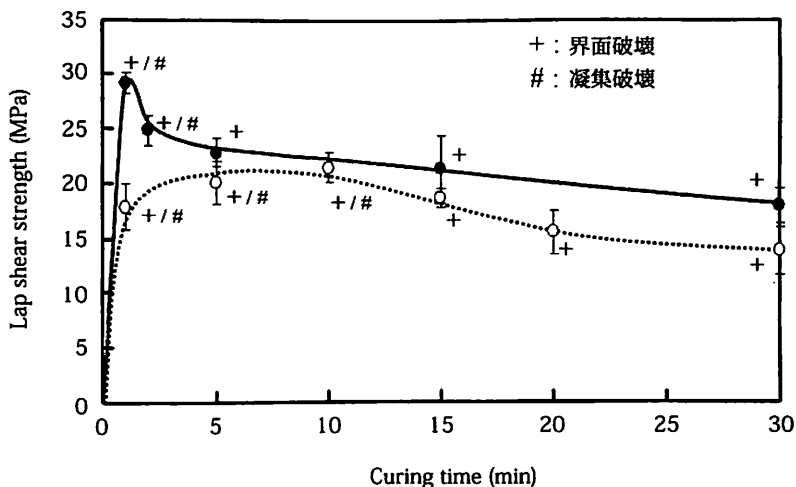


図1 テレフタリリデン型エポキシ樹脂硬化物の引っ張り剪断強度
 (●) 等方相硬化, (○) 液晶相硬化 (ネマチック)

また、熱的性質に関する報告も数多くあり、メソゲン基を導入することによる耐熱性の改善が報告されている。越智ら^{19,20)}は、動的粘弾性挙動においてビフェニル型エポキシ樹脂の液晶相硬化物のゴム状弾性率が大幅に向上することを報告している。これは剛直なメソゲン基がマイクロブラウン運動を抑制したためであると考えられる。先のテレフタリリデン硬化系においても、同様の現象が確認されており、耐熱性と強靱性の両立が可能な樹脂系であると言える。

また、このように優れた強靱性を持つ樹脂にポリマーアロイの手法を適用した系についても報告している(図2)²¹⁾。その結果、潜在的に高い変形能力を有する液晶性エポキシ樹脂にCTBNエラストマーを添加することによって、その添加効果が汎用エポキシ樹脂に比べて飛躍的に向上することが確認された。このことから、ポリマーアロイのベース樹脂としての利用も有効であると考えられる。

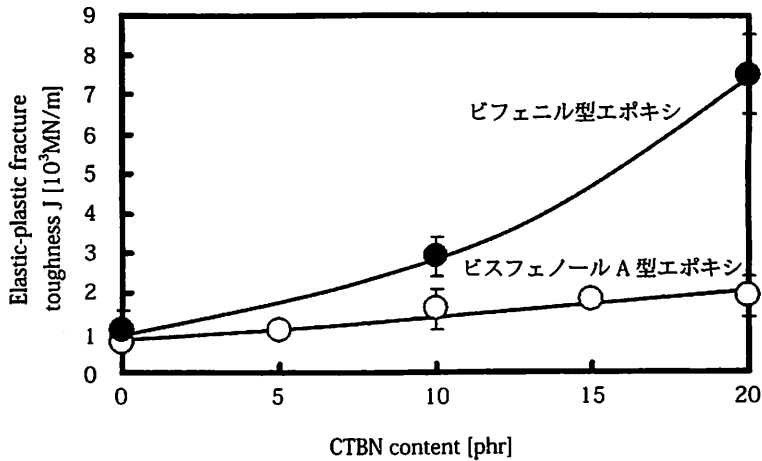


図2 CTBN変性したビスフェノールA型・ビフェニル型エポキシ樹脂の添加量に伴う強靱性の変化



2.3 外場による液晶性エポキシ樹脂ネットワークの配列制御

従来の汎用エポキシ樹脂では実現できなかったネットワーク配列のコントロールは、先に述べたようなマイクロなものだけでなく、マクロなものについても研究が行われている。すなわち、液晶性エポキシ樹脂を一方方向に配列させてネットワーク化させようとするものであり、電場や磁場中、さらにはラビング法などを利用して硬化させることによってそのような構造を得ようとする試みがいくつか報告されている²²⁻²⁵⁾。Benicewiczら²²⁾は、スチルベン型の液晶性エポキシ樹脂モノマーを硬化する際の磁場の強度を変化させることで、配向度の異なるネットワークが形成されることを報告した。また、12T以上の磁場強度を与えることでこの配向度は0.8もの非常に大きな値を示し、秩序性の高いネットワーク構造を有した硬化物が得られることを明らかにした。さらにこの硬化物の配向度が大きくなるのに従って、磁場方向の弾性率が急激に増加することを示した。磁場に沿ってメソゲン基の長軸方向が配列し、配向度が増加するにつれて、その程度が向上するため高い弾性率を示したものと考えられている。

筆者らもまた、液晶性エポキシ樹脂を10T以下の磁場中(0.4T以上で可能)で硬化させることで、メソゲン基長軸が磁場方向にマクロに配列したスメクチックモノドメインネットワークを形成できることを報告している^{11,24)}。ネットワークの秩序性を示す配向度は約0.7の値となり、非常に高い配列性を有したネットワーク構造であることが分かった。また、力学的特性に関しての検討として破壊靱性試験を行った。表4に小型三点曲げ試験片を用いた破壊靱性試験の結果を示す。磁場配向硬化物においては、亀裂の進展面が配列したネットワークに対して直交である場合(Z direction)では、その強靱性の値は無磁場硬化系の約2倍、汎用エポキシと比較すると

14 倍程度にまで増加していることが分かる。これに対して、亀裂の進展面がネットワークと平行になっている場合 (X,Y direction) では、強靱性はそれほど大きく改善されていないことがわかる。配列した分子鎖によって亀裂の進展が大きく阻害されているためと考えられる。先の局所配列を持つポリドメイン系の強靱化には応力負荷下でのメソゲン基を含むネットワークの再配列が大きく関与しているものと考えられるが、モノドメイン系では外場によるネットワークの配列によって、系内に存在する欠陥が減少したことによって強靱化が達成されているものと考えられる。このような強靱化機構の違いは応力負荷速度を変化させたときの靱性変化によっても確認できる (図 3)。ポリドメイン系では負荷速度の増大に伴い強靱性は急激に低下したが、モノドメイン系では靱性値の変化は観察されない。先に述べた機構の違いにより、再配向に要する時間的余裕を持ってない負荷速度ではポリドメイン系の靱性が低下したのと考えられる。

表 4 磁場硬化したテレフタリリデン型エポキシ樹脂の強靱性

	磁場印加方向		靱性値 J_{IC} (KN/m)
DGEBA/DDE	—————		0.85 ± 0.04
DGETAM/DDE ポリドメイン液晶	—————		4.29 ± 0.62
DGETAM/DDE モノドメイン液晶	X 方向配向		4.86 ± 0.59
	Z 方向配向		8.61 ± 0.80

* Sample size : $4.4 \times 40 \times 2.2$ mm
 * Loading rate : 0.5 mm/min
 * 亀裂の進行は図中の左から右へ

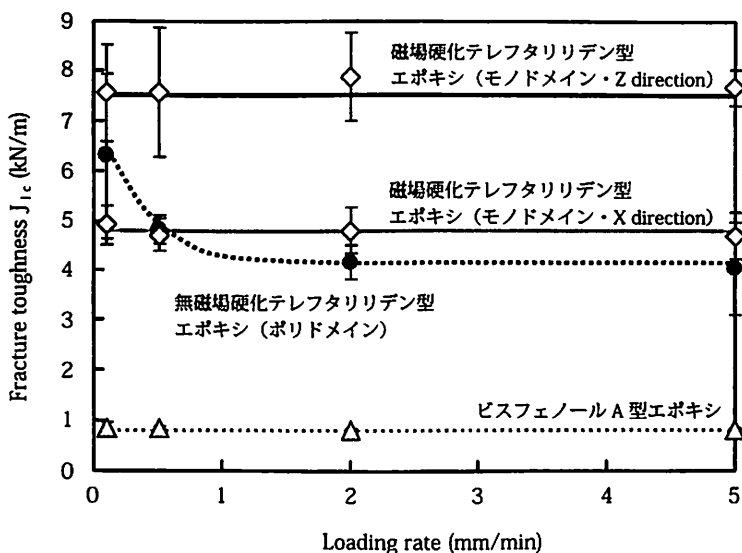


図3 応力負荷速度の増加に伴うテレフタリリデン型エポキシ樹脂の靱性値の変化

このように、亀裂がネットワークの配列方向に対してどのように進展するかによって破壊強靱性は非常に大きく影響される。

2.4 硬化条件のコントロールによるドメイン内の配列性と配列領域の制御

これまでの研究から、モノドメイン硬化物のようにネットワークの配列性を高めることが出来れば物性の向上が達成されることが明らかとなった。しかしながら、実際には、このような手法は汎用性が低いと考えられるため、より簡便な手法で同等の配列性をもつネットワークを調製することが必要となる。そこで我々は、硬化温度を多段階で変化させることによって、メソゲン基が配列した領域であるドメインを拡大させることに成功した(図4)²⁶⁾。図5にこれらの硬化物のドメイン径と破壊靱性の関係を示す(等方相硬化物のドメイン径を0 μmとして表記)。その結果、等方性の硬化物に比べて、いずれのポリドメイン系(ドメイン内はスメクチックおよびネマチック相構造)も高い破壊靱性値を示し、ドメイン径の拡大に伴って最大で約10倍もの強靱化が達成された。この値は、磁場硬化して得られたモノドメイン硬化物に近い値となっており、ドメイン領域の拡大が物性向上に大きく寄与する可能性が見出された。

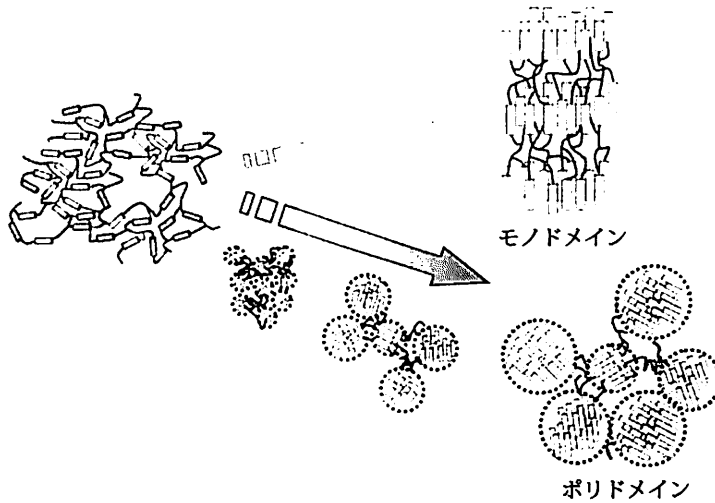


図4 硬化条件のコントロールによるドメイン領域拡大のイメージ

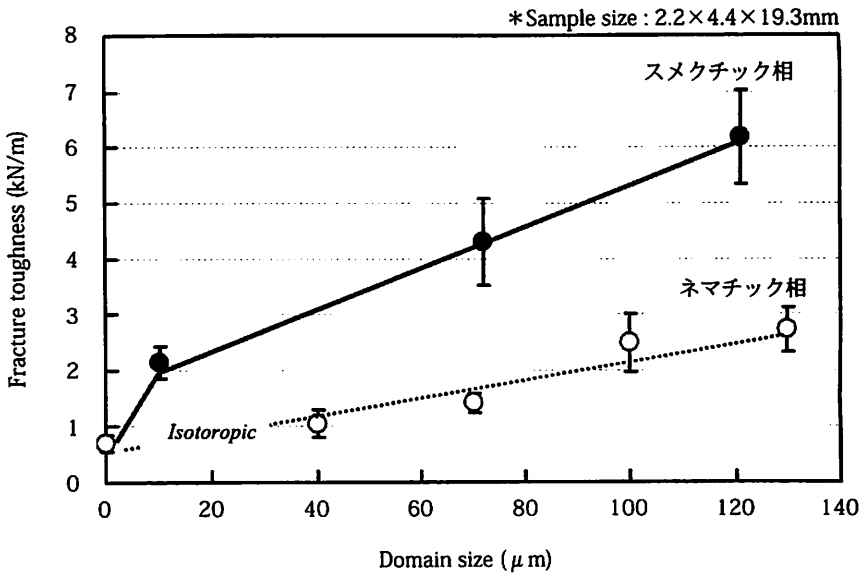


図5 ドメイン径の増大に伴う破壊靱性値変化

また、我々はハードセグメントとしてのメソゲン基とソフトセグメントとしてのメチレン鎖の組み合わせにより、高靱性エポキシ硬化物の調製を試みた^{27,28)}。この場合、否応なしにガラス転移温度は低下するが、その低下は汎用樹脂に比べると大幅に抑制された。これに対して、強靱性の向上は著しく大きく、耐熱性の高い剛直構造と応力負荷下での塑性変形の容易なメソゲン基が柔軟鎖と共存することによる効果が現れたものと考えられる。このことから、ある程度の耐熱性を維持しつつも強靱性の向上が著しく大きな硬化系を設計できることが明らかとなった。

3. 縮合多環芳香族の導入による強靱化

多環芳香族は剛直な構造を有することから高い耐熱性や、難燃性が期待される。Kajiらは、ビフェニル、アントラセン、ピレンなどの構造を骨格中に導入したエポキシを合成し、その耐熱性や強靱性について報告している^{29,30}。ビフェニル構造を持つエポキシ樹脂の破壊靱性値 ($1.32 \text{ MPam}^{1/2}$) は、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 ($0.76 \text{ MPam}^{1/2}$) に比べ高い値を示すが、この原因についてビフェニル構造の剛直性がネットワークのパッキングを阻害するために自由体積が増加し、塑性変形しやすくなったと考察している。また、多環構造の疎水性による吸水率の低下についても報告している。

おわりに

エポキシ樹脂の化学構造を変化させることで達成される強靱性の具体例について紹介した。

新規なエポキシ樹脂の創出は強靱性の改善のみならず、他の性能向上のために今後も必要不可欠な研究課題であり、他の相反物性とのバランスの取れた樹脂構造の開発が重要となると考える。

文 献

- 1) エポキシ樹脂技術協会, 総説エポキシ樹脂 基礎編 I・II, 2003
- 2) 越智光一, 岩越真佐夫ら, 日本接着学会誌, 1974, 10, 10-17
- 3) 越智光一, 佐々木勝美ら, 日本接着学会誌, 1977, 13, 410-415
- 4) M. Ochi, K. Yamazaki, et al., *J. Mater. Sci.*, 1989, 24, 3189-3195
- 5) A. Shiota, C. Ober, *Polymer*, 1997, 38, 5857-5867
- 6) W. Mormann, M. Brocher, P. Schwarz, *Macromol. Chem. Phys.*, 1997, 198, 3615-3626
- 7) W. Liu, C. Carfagna, *Macromol. Rapid Commun.*, 2001, 22, 1058-1062
- 8) H. J. Sue, J. D. Earls, et al., *J. Mater. Sci.*, 1997, 32, 4039-4046
- 9) G. G. Barklay, C. K. Ober et al., *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, 1992, 30, 1831-1843
- 10) M. Ochi and H. Takashima, *Polymer*, 2001, 42, 2379-2385
- 11) M. Harada, M. Ochi, et al., *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, 2003, 41, 1739-1743
- 12) J. Y. Lee, J. Jang, S. M. Hong, et al., *Polymer*, 1999, 40, 3197-3202
- 13) P. Castell, M. Galia, A Serra, *Macromol. Chem. Phys.*, 2001, 202, 1649-1657
- 14) M. Harada, K. Aoyama and M. Ochi, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, 2004, 42, 4044-4052

- 15) M. Harada, K. Aoyama and M. Ochi, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, 2005, 43, 1296-1302
- 16) C. Ortiz, C. K. Ober, et al., *Macromolecules*, 1998, 31, 4074-4088
- 17) C. Carfagna, et al., *Macromol. Symp.*, 1999, 148, 197-209
- 18) M. Harada, Y. Watanabe and M. Ochi, *The Journal of Adhesion.*, 2005, 86, 587-598
- 19) M. Ochi, N. Tsuyuno, K. Sakaga, et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1995, 56, 1161-1167
- 20) M. Ochi, Y. Shimizu, et al., *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, 1997, 35, 397-405
- 21) M. Harada, M. Morimoto, M. Ochi, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, 2003, 41, 1198-1209
- 22) B. C. Benicewicz, M. E. Smith, et al., *Macromolecules*, 1998, 31, 4730-4738
- 23) D. Ribera, A. Mantecon, A. Serra, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 2002, 40, 3916-3926
- 24) M. Harada, M. Ochi, et al., *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, 2004, 42, 758-765
- 25) T. Kato, M. Ochi, et al., *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, 2005, 43, 3591-3599
- 26) 原田美由紀, 岡本直樹, 越智光一, 第56回ネットワークポリマー講演討論会講演要旨集, 2006, 169-172
- 27) 原田美由紀, 住友芳, 越智光一, 第55回高分子学会年次大会予稿集, 2006, 1786
- 28) 原田美由紀, 岡本直樹, 越智光一, 第57回ネットワークポリマー講演討論会講演要旨集, 2007, 185-188
- 29) M. Kaji, K. Nakahara, T. Endo, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1999, 74, 690-698
- 30) M. Kaji, K. Nakahara, K. Ogami, T. Endo, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2000, 75, 528-535