

エポキシ樹脂に対する 反応性オリゴマーの添加効果

Adding Effects of Reactive Oligomers for Epoxy Resin

山田英介, 稲垣慎二, 岡本 弘

Eisuke Yamada, Shinji Inagaki, Hiroshi Okamoto

Abstract Reactive oligomers with both functional end groups were prepared by the radical telomerization and the effect of oligomers added to bisphenol-A-glycidylether type epoxy resin was investigated by measuring mechanical properties, adhesive properties and dynamic viscoelasticities. These oligomers were high viscous liquid except the one prepared from methyl methacrylate, therefore the blend of oligomers with epoxy resin is easy. Adding oligomers, the cured epoxy resins showed the lower glass-transition temperatures and flexibility. The mechanical and adhesive properties of the cured epoxy resin were improved by the addition of reactive oligomers.

1. はじめに

エポキシ樹脂は、接着強度が大きく収縮性が小さい上、耐薬品性、耐熱性及び電気絶縁性が優れている等の長所を有した熱硬化性樹脂の代表的なものであるが、耐衝撃性に劣ることが大きな欠点となっている。エポキシ樹脂のこの欠点の改良には、長鎖ジアミンや液状アミド架橋剤の使用やカルボキシル基末端液状ゴムのブレンド等^{1,2)}による方法が行われている。

著者らは、別の一連の研究において、分子の両末端に反応性基を有するオリゴマーを合成し、これらを各種合成ゴムに配合し、その効果を検討してきた。これらのオリゴマーは合成ゴムの加工時においては可塑剤的な働きをし、加硫時には架橋助剤としての作用を示し、ゴム加硫物の諸物性を向上させること

を認めている。³⁾

本研究では、分子末端に官能基を有するビニル系のオリゴマーをラジカルテロメリ化反応によって合成し、これらをビスフェノール-A-グリシジルエーテル型エポキシ樹脂に配合し、その効果を力学物性、接着物性及び動的粘弾性を測定し検討した。

2. 実験

2.1 試薬

テロメリ化反応のタクソージェンであるビニルモノマーとしては、アクリル酸n-ブチル(n-BuA)、スチレン(St)及びメタクリル酸メチル(MMA)を用いた。これらは常法通りに精製を行ってから使用した。テロージェンであるトリクロロ酢酸(TCA)、2,2-ジピリジルジスルフィド(DPDS)、ジチオジグリコール酸(DTGA)及びビス(4-アミノフ

ニル)ジスルフィド(APDS)は試薬特級品をそのまま用いた。四塩化炭素(CTC)は蒸留精製したものを用いた。開始剤の2,2'アゾビスイソプロピロニトリル(AIBN)は95%エタノールを用いて再結晶法によって精製した。エポキシ樹脂としては、ビスフェノール-A-グリシジルエーテル型(エポキシ当量;190,商品名;エポコート828)をそのまま用い、硬化触媒としてトリス(ジメチルアミノメチル)フェノール(DMP-30)を用いた。

2.2 オリゴマーの合成

分子末端に官能基を有するオリゴマー(テロマー)は下記的一般式で示されるラジカルテロメリ化反応によって合成した。



テローゲン タクソゲン テロマー

例としてTCAとn-BuAのテロメリ化反応の処方を示す。温度計，還流冷却器，窒素導入管及びカクハン機を備えた四つ口フラスコに所定量のn-BuA, TCA, AIBN及びベンゼンを入れ，72~75°Cの温度で15時間反応させた。反応終了後，ロータリーエバポレーターを用いて濃縮し，メタノール及び蒸留水で洗浄を繰り返し，完全に未反応のTCAを除去した後，無水硫酸ナトリウムで脱水し，減圧下でベンゼンと未反応n-BuAを留去し，オリゴマーを得た。他のタクソゲンとテローゲンの組合せによるテロメリ化反応も上記の方法に準じて

実施した。

2.3 エポキシ樹脂に対するオリゴマーの配合

エポキシ樹脂に対してオリゴマーを20phr及び硬化触媒のDMP-30を4phr添加し，十分にカクハン，混合及び脱泡した。これを金型にいれ，80°Cで3時間加熱した後，金型から取り出し，さらに180°Cで1~4時間加熱して硬化させた。

2.4 測定

合成したオリゴマーの分子量は，ベンゼンを溶媒とした蒸気圧法及びゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によって測定した。GPCはHSLC-014(アト-KK)を用い，テトラヒドロフランを溶媒とし，流量1ml/min，標準ポリスチレン換算で求めた。硬化エポキシ樹脂の引張試験及び曲げ試験はJIS-K-6911に準じて試料片を作成し，島津製作所(株)製のオートグラフDDS-2000を用いて行った。動的粘弾性の測定は，オリエンテック(株)製のバイロンDDV-Ⅲ型を用い，20~200°Cの温度範囲で，昇温速度1°C/minの条件で行った。接着試験は，脱脂前処理を行った鉄片にエポキシ樹脂配合物を0.2mm厚に塗布し，所定の条件で硬化接着したものをJIS-K-6850に準拠して引張りせん断強さ及びT型はく離強さを引張試験機を用いて，5mm/min及び200mm/minの引張速度でそれぞれ測定した。

Table 1 Preparation and properties of oligomers

Run	Taxogen	Telogen	Molar ratio	Yield (%)	GPC			VPO \bar{M}_n
					\bar{M}_n	\bar{M}_w	\bar{M}_n/\bar{M}_w	
1	n-BuA	DPDS	5	65.0	6300	7600	1.2	5400
3	n-BuA	DTGA	5	96.3	4400	6400	1.5	3400
5	n-BuA	APDS	5	65.7	3500	4200	1.2	2700
9	n-BuA	TDA	10	61.9	5200	6900	1.3	4600
10	St	TCA	1	98.3	530	580	1.1	470
12	MMA	TCA	0.5	63.0	5700	7200	1.3	4900

Molar ratio; Taxogen/Telogen

GPC; Molecular weight based on standard polystyrene

DPDS; 2,2'-Dipyridyl disulfide

DTGA; Dithiodiglycolic acid

APDS; Bis(4-amino phenyl)disulfide

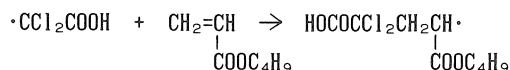
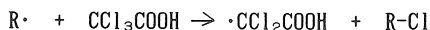
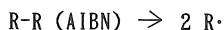
TCA; Trichloroacetic acid

3. 結果と考察

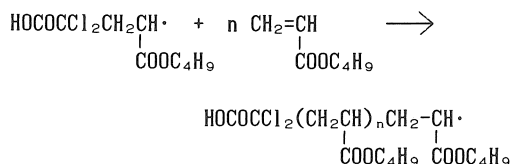
3.1 オリゴマーの合成と物性

表1に反応性オリゴマーの合成条件と結果及び生成オリゴマーの分子量測定結果をまとめて示す。オリゴマーの分子量は3000~5000程度であり、Stの場合も3量体程度でn-BuAと同様に高粘性の液体であり、エポキシ樹脂と容易に混合することができる。MMAは白色粉末として得られた。GPCより求めたMw/Mnは1.1~1.5であり、貧溶媒への沈殿法でオリゴマーを得ているために小さいと考えられる。n-BuAとTCAのテロメリ化反応は、次のように進むと考えられる。

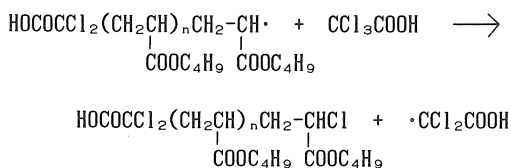
1) 開始反応



2) 成長反応



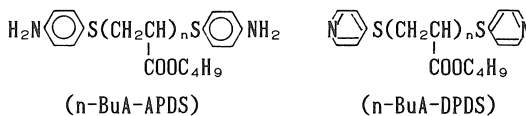
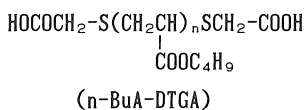
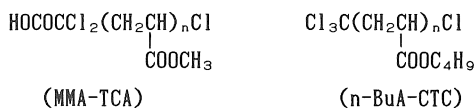
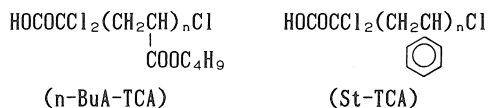
3) 連鎖移動反応



4) 停止反応



結局、得られたテロマーは、連鎖移動の過程で生成し、本研究で合成したオリゴマーは、蒸気圧法で求めた分子量と、末端基定量法によって求めた値と一致していることから下に示すような構造であると考られる。



3.2 反応性オリゴマーのエポキシ樹脂に対する配合

初めにエポキシ樹脂に対してDMP-30を4phr配合したものの硬化時間と硬化物の物性の関係を調べた。表2にその結果を示す。樹脂の引張強さは160°C、3時間では飽和し、曲げ強さ、はく離強さ及びせん断強さは硬化時間と共に低下した。用いた条

Table 2 Properties of cured epoxy resins

Curing time (hr)	Tensile strength (MPa)	Elongation (%)	Peel strength (kN/m)	Tensile shear strength (MPa)	Flexural strength (MPa)
1	29.74	6.70	4.19	20.28	1773
2	34.24	8.90	2.68	18.68	2395
3	36.45	7.00	1.50	10.13	2105
4	35.15	5.60	1.01	6.42	1686

件下では3～4時間でエポキシ樹脂のエーテル化による三次元化反応が完了するものと考えられるので、以後の実験では硬化条件を160℃，4時間で一定とした。次に各種オリゴマーを20phr 配合して硬化したものの引張りおよび接着物性を表3に示す。分子の両端のビジル基，アミノ基やカルボキシル基を有するオリゴマーの配合効果は顕著であり，引張強さと接着性がかなり改良された。n-BuAオリゴマーの分子量は小さい方が有利である。また，接着物性ではカルボキシル基末端が有利である。片端にカルボキシル基を有するオリゴマーの内，液状Stオリゴマーの効果も非常に大きいことがわかる。MMA-TCAは固体であってエポキシ樹脂への混合が困難であるため，また，CTCをテローゲンとしたn-BuA-CTCではエポキシ基との反応性が劣るため，無配合エポキシ樹脂に比べて物性の低下がみられた。

20～200℃の温度範囲でエポキシ硬化物の動的粘弾性を測定した。硬化時間を変えたエポキシ樹脂の動的弾性率 E' と動的損失 $\tan\delta$ の温度依存性を図1に示す。弾性率 E' は3時間程度で一定となり，また， $\tan\delta$ のピーク位置は硬化時間とともに高温

側にシフトし，ピークの高さが減少する傾向がみら

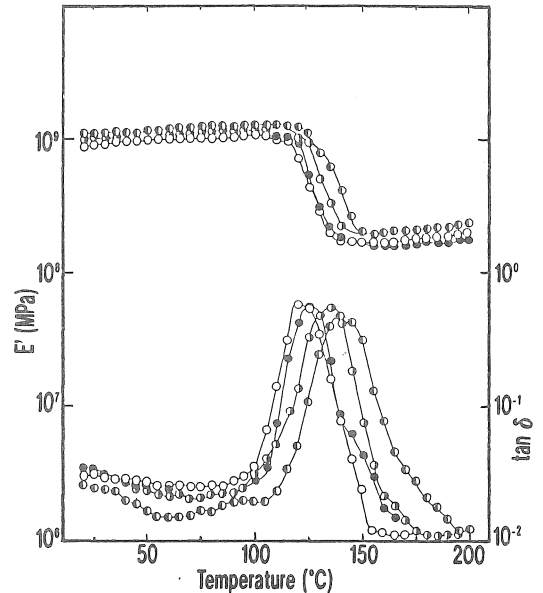


Fig.1 Temperature dependence of storage modulus and $\tan\delta$ for cured epoxy resins curing time(hr); ○:1, ●:2, ◐:3, ◑:4.

Table 3 Physical properties of cured epoxy resins added oligomers

Oligomer	Tensile		Peel strength (kN/m)	Tensile shear strength (MPa)	Flexura strengt (MPa)
	strength (MPa)	Elongation (%)			
Control	35.15	5.60	1.01	6.42	1686
n-BuA-CTC	16.24	2.30	1.17	3.34	687
n-BuA-APDS	40.59	5.75	1.08	4.19	897
n-BuA-DPDS ¹⁾	40.25	6.10	1.27	9.89	1617
n-BuA-DPDS ²⁾	36.48	8.00	1.52	6.89	718
n-BuA-DTGA	34.76	5.50	1.73	7.61	-
St-TCA	43.61	5.00	1.27	8.00	1956
n-BuA-YCA	31.36	5.30	1.65	6.00	1576
MMA-TCA	8.67	0.88	-	1.96	629

CTC; Carbon tetrachloride n-BuA-CTC; Mn=4700 (VPO)

1) Molar ratio=3, Mn=3900 (VPO)

2) Molar ratio=5, Mn=5400 (VPO)

れる。先の物性の結果と併せて硬化は4時間で完了するものと考えられる。

次に分子の両端に官能基を有するオリゴマーを配合した硬化物のE' とtanδ の温度依存性の結果を図2に示す。これらのオリゴマーは、いずれも液状

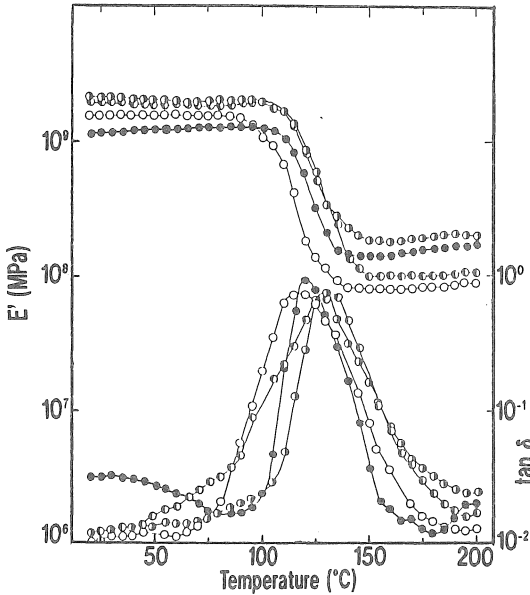


Fig.2 Temperature dependence of storage modulus and tanδ for cured epoxy resins added oligomers

●:n-BuA-CTC, ●:n-BuA-APDS, ●:n-BuA-DPDS,
○:n-BuA-DTGA

でありE' の値は低下し、tanδ のピーク位置は低温側にシフトし、その幅が広くなり、エポキシ樹脂中に取り込まれガラス転移点(Tg)を低下するものと考えられる。n-BuA-CTCの場合には、ピーク位置が移動せず単にブレンドされているだけであり、事実、硬化試料からの分離が見られた。図3に、片端にカルボキシル基を有するオリゴマーを配合したものの結果をまとめて示す。MMA-TCAを除いてTgの低温側へのシフトが見られ液状オリゴマーの配合による可とう化が見られる。特にSt-TCAでは、エポキシ樹脂との相溶性が非常に良く透明な試料が得られTgの低下が大きい。図1~図3から得られるTgの結果を表4にまとめて示す。

さて、本実験では、三級アミンを触媒に用いてい

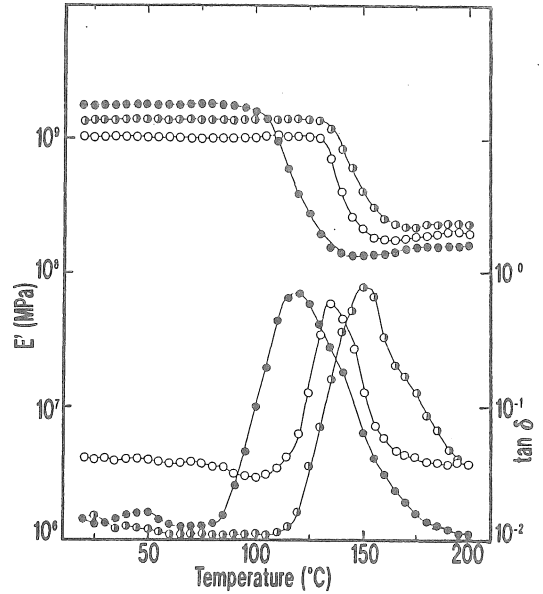


Fig.3 Temperature dependence of storage modulus and tanδ for cured epoxy resins added oligomers

○:n-BuA-TCA, ●:St-TCA, ●:MMA-TCA.

Table 4 Glass-transition temperature

Oligomer	T _g (°C)	tan δ _{max}
Non 1hr	120	0.58
2	125	0.55
3	135	0.54
4	140	0.48
n-BuA-CTC	140	0.75
n-BuA-APDS	130	0.71
n-BuA-DPDS	120	0.92
n-BuA-DPDS	125	0.72
n-BuA-DTGA	115	0.84
St-TCA	115	0.70
n-BuA-TCA	135	0.68
MMA-TCA	150	0.75

るのでエポキシ樹脂の硬化スキームは図4に示すようであると考えられる。エーテル化によるエポキシ樹脂の硬化反応は、硬化物の物性から判断して用いた条件では、4時間程度で完了するものと考えられ

