

熱劣化させたエポキシ系接着剤の総合評価～物性および構造からのアプローチ～ Evaluation from physical and structural properties of epoxy adhesive deteriorated by heat

※第67回高分子討論会にて発表
(2Pe051)



(株)三井化学分析センター ○立花 由衣、亀谷 俊輔、生井 勝康

Mitsui Chemical Analysis & Consulting Service, Inc., 580-32, Nagaura, Sodegaura, Chiba 299-0265, Japan

【Introduction】

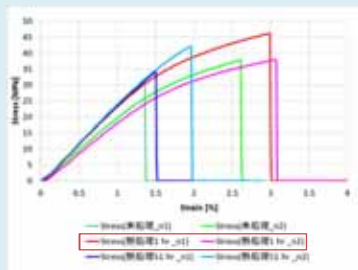
熱硬化性樹脂の熱劣化挙動の評価を物性面と構造面から行っている。高温下(180 °C)で熱劣化させたエポキシ系接着剤の劣化挙動を機械物性(引張試験、高速面衝撃試験)にて評価した。また、この挙動をより詳細に解析する為、粘弾性測定、パルスNMR測定およびIR測定を行い、物性面と構造面からのアプローチを試みた。

【Experiments】

試料は、1液熱硬化型エポキシ樹脂接着剤を120 °Cで1hr加熱し硬化させたものを未処理品とした。また、熱劣化に関してはその未処理品に対して180 °Cで1hr及び51hr加熱して劣化させたものを2種類用意した。なお、加熱処理はすべて空気中で行っている。

【Results and Discussion】

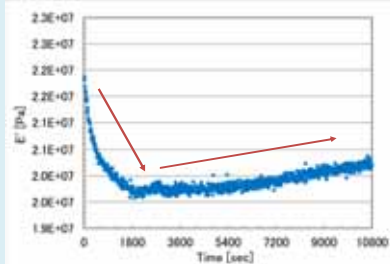
機械物性評価



引張強度試験(23 °C 50%RH)

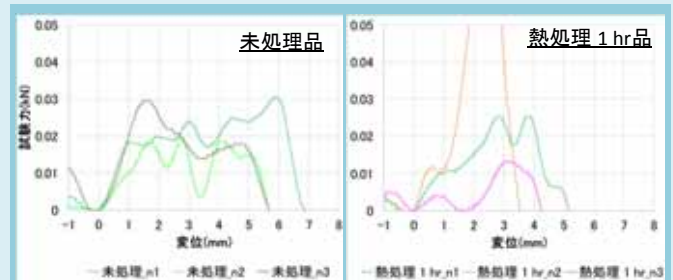
弾性率
熱処理 1 hr < 未処理 < 熱処理 51 hr

未処理品を180 °Cで劣化させていった弾性率の挙動をイメージ



引張粘弾性の連続測定(180 °C)

熱処理開始30分から1時間までの間に弾性率が低下、その後徐々に上昇



高速面衝撃試験(23 °C)

最大変位量(パンクチャー点)

未処理: 6.02 mm > 熱処理 1 hr: 3.96 mm

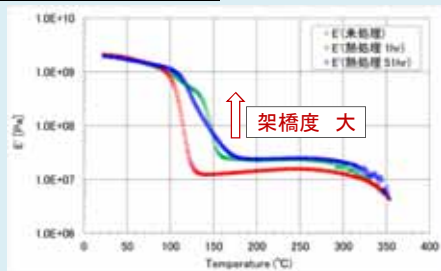
試料の破壊状態

未処理: 穴のみ → 熱処理 1 hr: 穴とクラック(n2)

衝撃性の低下 ⇒ エポキシ中のゴム成分が劣化している可能性

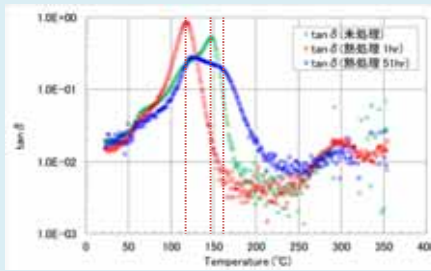
熱処理時間に比例して劣化も進行すると予想されたが、熱処理初期で一時的に物性(弾性率)が低下する結果となった。

粘弾性測定(DMA)



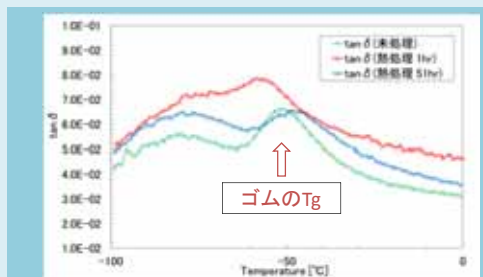
貯蔵弾性率(架橋度比較)

架橋密度
熱処理 1 hr < 未処理、熱処理 51 hr 処理



tanδ(Tg比較)

ガラス転移点
熱処理 1 hr でTgが低下⇒低分子量化
その後、熱処理 51 hr ではTgが高温側にシフト

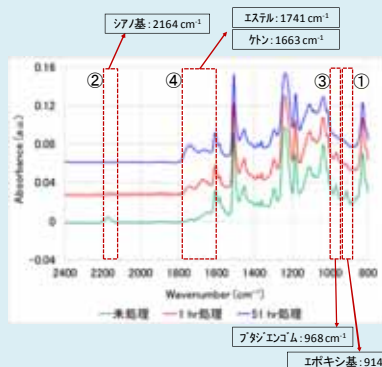


低温側のtanδ(ゴム成分のTg比較)

-50 °C 付近にゴム由来と思われるTgピーク
熱処理 1 hr では低温側にピークがシフトしブロードに
⇒ゴム成分の状態が変化

熱処理 1 hr までの間にエポキシが分解して低分子量化 ⇒ その後、熱処理 51 hr までに再度架橋が進行

IR測定



エポキシの硬化反応

エポキシ基①と硬化剤②(ジアンジアミド:シアノ基)の残存量の低下から処理時間に応じて進行

ゴムの分解

ゴム成分と思われる(ブタジエン)ピーク③が51 hr 処理で大きく減少 ⇒ ゴムの分解

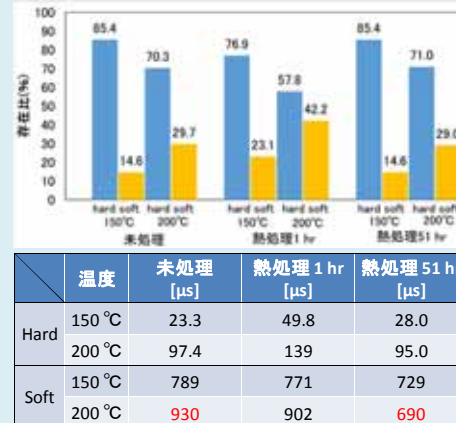
エステル・ケトン の発生

エポキシ、ゴム共に分解時に発生することが確認されている(④)

熱処理の進行と共に

『エポキシの反応』及び『エポキシとゴムの分解』が進行

パルスNMR測定 (150 °Cおよび200 °Cでの2成分解析結果)



存在比

熱処理 1 hr でSoft成分の割合が増加
その後、熱処理 51 hr では未処理と同等の割合に戻る。
⇒ 1 hr で低分子量化、51 hr で再度架橋進行

T₂値

未処理と熱処理 51 hr が同等の存在比を示している一方で、200 °CでのSoft成分のT₂値を確認してみると、両者の値に優位差が見られる。
⇒ 熱処理 51 hr では未処理とは異なる架橋の仕方をしてしていると推測

図. 存在比 表. T₂値

エポキシ系接着剤の熱劣化挙動解析(まとめ)

| 処理時間 | 物性 | 原因 |
|-----------|------------|----------------------------------|
| 1 hr (初期) | 弾性率が未処理より低 | エポキシの低分子量化 (DMA, パルスNMR) |
| 51 hr | 弾性率が未処理より高 | ゴムの分解 (IR) 架橋進行※(DMA, パルスNMR) |

※パルスNMRより、51 hrでは、未処理との架橋状態が異なることが推測され、低分子量化したエポキシが分解したゴムとも、架橋構造を形成していることが示唆された[1]。

[1] Hsien-Tang Chiu et al. Journal of Applied Polymer Science, 2003, 89, 959-970
⇒エポキシにシリコンゴムを混ぜ、150 °Cで20 min加熱するとエポキシとゴムが反応して結合を生じることがIRなどにより報告されている。