

## 博士学位論文

(内容の要旨及び論文審査の結果の要旨)

さとう のぶや  
氏名 佐藤 暢也  
学位の種類 博士 (工学)  
学位記番号 博 乙 第 12 号  
学位授与年月日 平成 16 年 2 月 26 日  
学位授与の要件 学位規程第 3 条第 4 項該当  
論文題目 種々のポリウレタンによる一液性エポキシ接着剤の改質に関する研究  
論文審査 (主査) 教授 山田英介<sup>1</sup> 教授 越智光一<sup>2</sup>  
教授 稲垣慎二<sup>1</sup> 教授 酒井忠雄<sup>1</sup>

### 論文内容の要旨

#### 種々のポリウレタンによる一液性エポキシ接着剤の改質に関する研究

優れた力学物性や耐薬品性を有するエポキシ樹脂は、広い分野で利用されているが、弾性率は高いが硬くて脆い欠点を有しており、古くからこの欠点を克服するために、多くの研究が行われてきている。その研究の多くは、反応性液状ゴム、固形ゴムやエンジニアリングプラスチック、あるいは弾性ゲル等の微粒子をエポキシ樹脂硬化物中にいかに均一に微分散させた海島構造（相分離構造の一種）を形成させて、改質・強靭化を達成するかに関するものである。

本論文においては、テラーメイドポリマーの代表例であるポリウレタンとエポキシ樹脂の複合化により、工業用途の大きな一液性エポキシ接着剤の改質・強靭化研究について述べるものであり、第 1 章緒言及び第 7 章総括を含む 7 章から構成されている。

本文第 2 章から第 6 章においては、ポリウレタンの分子設計の多様性から、改質・強靭化剤の化学構造とエポキシ樹脂硬化物のモルホロジー及び力学物性の関係に主眼を置き、改質・強靭化機構を考察した。

第 1 章においては、これまでに行われたエポキシ樹脂の改質及び強靭化研究について、組成や分散方法により分類、整理し、本研究の目的及び特徴を明確にした。

第 2 章においては、エポキシ樹脂改質のために用いるウレタンプレポリマー及びブロックドウレタンの末端の化学構造及び反応性と改質効果の関係を検討した。化学構造については、脂肪族よりも芳香族ジイソシアナートの方が、改質効果が大きく、反応性については、ブロックドウレタンの反応開始温度とエポキシ樹脂／硬化剤系の反応開始温度が同レベルの場合において好適であることを認めた。

第 3 章においては、ブロックドウレタンの末端構造を第 2 章で最も高い改質効果を示した芳香族ジイソシアナート(4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナート:MDI)/フェノールとし、ソフトセグメントとして使用するマクログリコールの化学構造及び分子量と改質効果の関係を検討した。その結果、ポリエステル系よりポリエーテル系の方が、改質効果が高いことを明らかにした。これは、エポキシ樹脂とマクログリコールの相溶性の差により、硬化物の相構造が異なることに起因し、物性の発現挙動が異なると考えられる。また、ブロックドウレタンの構造をポリオキシプロピレングリコール(PPG)/MDI/フェノールとし、PPGの分子量と改質効果の関係を検討した。その結果、2 官能分子量 1000 の系では電子顕微鏡

---

1 愛知工業大学 工学部 (豊田市)  
2 関西大学 工学部 (吹田市)

(SEM) 観察の結果は相溶状態を示し、2 官能分子量 3000 の系では、エポキシマトリックスからの析出性が大きいと、ウレタン粒子径が大きく、高い改質効果が得られなかった。一方、2 官能分子量 2000 の系では、ガラス転移温度 ( $T_g$ ) が著しく低下することなく、緒物性の向上が可能であった。また、3 官能分子量 3000 の系では、10phr という低添加量で高い離強さを示し、2 官能分子量 2000 の系よりも優れた改質効果を示した。したがって、同一の化学構造でも、高い改質効果を発現させるためには、適した分子量及び官能基数が存在することを認めた。

第 4 章においては、各種のマクログリコール/MDI 系ウレタンプレポリマーを多官能の水酸基含有エポキシ樹脂の *in-situ* 重合により鎖延長し、その合成物の改質効果を検討した。ポリヘキサメチレンカーボネート (PCG) 系は、接着物性が大きく向上するが、 $T_g$  が低下する傾向があり、実用的耐熱性に劣ることが危惧される。最もエポキシ樹脂と相溶性が低いポリブタジエン系は、接着物性向上には効果が小さかった。一方、ポリオキシテトラメチレングリコール (PTMG) 系は、著しい  $T_g$  の低下がなく、接着物性を改良する効果が大きいことを認めた。マクログリコールの化学構造により、硬化物の相構造が異なり、物性に大きな差が生じると考えられ、微細な相分離構造を形成する場合において、改質効果が高いことを認めた。また、分子量の異なる PPG を用いた場合、第 3 章と同様に 2 官能分子量 2000 系及び 3 官能分子量 3000 の系が高い改質効果を示し、PPG 系ブロックドウレタン添加系 (第 3 章) よりも優れた接着物性を示すことを明らかにした。

第 5 章においては、マクログリコール (分子量 2000) をソフトセグメントとするウレタンプレポリマーの末端にエポキシ樹脂を反応させたオリゴマー (ETPU-N タイプ) を *in situ* 法で合成し、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂にブレンドした一液性接着剤としての物性とマクログリコールの化学構造の関係を検討した。ETPU-N タイプの末端エポキシ基の反応性が、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂の反応性と同等であるため、網目形成以前の相溶性が大きく影響していると考えられる。そのため、マクログリコールの溶解度パラメーター (SP 値) が、エポキシ樹脂の SP 値に近い系ほど、優れた接着物性、破壊靱性値を示すことを明らかにした。

第 6 章においては、ポリウレタンのハードセグメ

ントが物性に大きく影響を与えることに着目し、1,4-ブタンジオール (1,4-BD) と MDI から成るハードセグメントをポリウレタン鎖に導入したエポキシ樹脂末端オリゴマー (ETPU-B タイプ) を合成し、緒物性とハードセグメントの関係を検討した。B タイプ系は N タイプ系より硬化物の弾性率が高いこと及び高い破壊靱性値を示す添加量領域が広いことを認め、ハードセグメントの導入によりエポキシ樹脂に対して、より微細な 0.5~1.0  $\mu\text{m}$  のウレタン粒子が均一に分散したマイクロ相分離構造を形成することが可能であり、これは、エポキシ樹脂の硬化にともなう ETPU-B タイプの折出以前に、ハードセグメントの凝集力により ETPU-B タイプがより微分散しやすいことを明らかにした。

第 7 章においては、本論文の総括を述べる。各種の分子設計をしたポリウレタンをエポキシ樹脂の改質・強靱化剤として使用し、その化学構造、反応速度、網目鎖の構造及び形成時期を調整することにより、エポキシ樹脂硬化物の力学物性及び接着物性を飛躍的に向上させることが可能であることを認めた。その改質・強靱化の主たる要因は、約 0.5~1.0  $\mu\text{m}$  のウレタン微粒子を有する均一なマイクロ相分離構造の形成であり、本研究の結果から構造用接着剤あるいは実用的な強靱性をもつエポキシ樹脂への適用が可能であることを見出した。

#### 論文審査結果の要旨

本論文は、力学物性や耐薬品性に優れ、接着剤、封止剤等の広い分野に使用されているエポキシ樹脂の強靱化研究に関するものであり、柔軟なポリマー微粒子をエポキシ樹脂硬化物中に均一に微分散させた相分離構造 (海島構造) を形成させる技術を基礎的且つ系統的にまとめたものである。この研究では、工業用途の大きな一液性エポキシ接着剤に主眼をおき、代表なテラーメイドポリマーであり、また、柔軟なポリウレタンとエポキシ樹脂の複合化による相構造制御技術と複合硬化物の諸特性の関係について述べたものである。本論文は 7 章で構成されており、以下にその概略を述べる。

第 1 章では、従来のエポキシ樹脂の改質及び強靱化研究について、組成や分散方法により分類、整理し、本研究の目的及び特徴を明確にしている。

第 2 章では、グルシジルエーテルビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (DGEBA) の改質に用いる、外部添

加剤としての末端イソシアナート基ウレタンプレポリマー及びブロックドウレタンの末端基の化学構造及び反応性と改質効果の関係を検討している。化学構造では、脂肪族よりも芳香族ジイソシアナートの方が改質の効果が大きく、反応性では、ブロックドウレタンの反応開始温度とエポキシ樹脂/ジシアンジアミド硬化剤系の硬化開始温度とが同程度である場合が最適であるとしている。

第3章では、第2章において高い改質効果を示した芳香族ジイソシアナート(4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナート:MDI)のフェノールブロック末端とし、ソフトセグメントのマクログリコールの化学構造、官能基数及び分子量と諸物性の関係を検討している。化学構造では、ポリエステル系よりポリエーテル系の方が改質の効果が高いことを明らかにしており、エポキシ樹脂とマクログリコールの親和性の違いにより、硬化物の相分離構造が異なり、諸物性の発現挙動に差がでるとしている。また、マクログリコールをポリオキシプロピレングリコール(PPG)に固定し、PPGの分子量との関係を検討している。破面の走査型電子顕微鏡(SEM)写真観察から、モルホロジーは2官能の分子量1000の系では破面が平面的で相溶状態であることを示し、分子量3000の系では、大きな径のウレタン粒子が分散したマクロな分離状態であるため、高い改質効果が得られないとしている。一方、分子量2000の系では、動的機械分析(DMA)からガラス転移温度( $T_g$ )が大きく低下することなく、諸物性も向上すること、また、3官能分子量3000の系では、10phrという低添加量から高い接着物性を示し、最も優れた改良効果が得られ、同一の化学構造においても、最適の官能基数及び分子量が存在することを認めている。

第4章では、各種のマクログリコール/MDI系ウレタンプレポリマーと水酸基を複数有するエポキシ樹脂とをDGEBA中で*in situ*重合により鎖延長し、得られた共重合複合物の諸物性を検討している。相溶性が良いポリヘキサメチレンカーボネート(PCG)系は、接着物性が大きく向上するが、 $T_g$ が低下する傾向にあり、実用的な耐熱性に劣り、相溶性が悪いポリブタジエン系は、諸物性が低く、効果が小さいとしている。一方、ポリオキシテトラメチレングリコール(PTMG)系は、接着物性が高く、 $T_g$ の大きな低下もないことを認めており、エポキシ樹脂中に組み込まれたマクログリコールの化学構造は、硬化物の相分離構造を制御する大きな因子であり、微細な相分離構造の形成によって高い改質効果が得られることを認めている。更に、前章と同様に2官能分子

量2000系及び3官能分子量3000系が高い接着物性を示し、このように共重合系は外部添加剤系よりも優れた改質効果を示すことを明らかにしている。

第5章では、末端にエポキシ樹脂を有するウレタンオリゴマー(ETPU-Nタイプ)を、分子量2000のマクログリコールをソフトセグメントとしてDGEBA中における*in situ*法にて合成し、アジピン酸ヒドライドを用いた一液性接着剤としての諸物性とマクログリコールの化学構造の関係を検討している。このタイプのオリゴマーは、同種のエポキシ基を有するため、反応性がエポキシ樹脂と同程度であり、調製時の相溶性が大きく影響するとしており、マクログリコールの溶解度パラメーター(SP値)とエポキシ樹脂のSP値が近いものほど、優れた接着物性、破壊靱性値を示し、強靱化に大きく寄与することを明らかにしている。

第6章では、先のエポキシ樹脂末端ウレタンオリゴマーのウレタン鎖に、1,4-ブタンジオール(1,4-BD)とMDIから成るハードセグメントを導入したオリゴマー(ETPU-Bタイプ)を同様に合成し、諸物性との関係を検討している。Bタイプ系はNタイプ系より硬化物の弾性率が高いこと及び高い破壊靱性値を示す添加量領域が広いことを認め、また、ハードセグメントの導入により、モルホロジーは微細な0.5~1.0 $\mu\text{m}$ のウレタン微粒子が均一に分散したマイクロ相分離構造の形成をSEMから認めている。これはDGEBAの硬化中に起こるETPUの取り込みと、エポキシ網目からのポリウレタンの分離に対して、ハードセグメントの凝集力が大きく影響することを明らかにしている。

第7章では、本論文の総括を述べている。

以上のことより、本研究では、エポキシ樹脂の改質・強靱化を行なう際に、分子設計した種々のポリウレタンをエポキシ樹脂に添加あるいは鎖中に導入した複合物を調製し、その化学構造、反応速度及び網目鎖の構造によって相分離形成時期を調整することにより、エポキシ樹脂硬化物のモルホロジーが約0.5~1.0 $\mu\text{m}$ のウレタン微粒子が均一に分散した海島構造を形成できるよう制御が可能であり、熱的特性を損なうことなく力学物性及び接着物性を飛躍的に向上させることができるとしている。

本研究の結果は、一液性構造用接着剤あるいは実用的な強靱性をもつエポキシ樹脂硬化物への展開が可能であること、また、本研究が工学上高い価値を有することを認める。以上より、博士論文としての確であると判定した。

(受理 平成16年3月19日)