

一液性エポキシ樹脂

はじめに

二液性エポキシ樹脂自体はもちろんのこと、一液性エポキシ樹脂もその応用範囲は広く、一般の人にはなかなか正しく理解しにくい商品というのが実情と考えられます。

先日、社内で行ないました商品アンケートでは、一液性エポキシ樹脂は「売りやすい」「売りにくい」の両方のグループで上位に挙げられており、少々、理解に苦しむ

結果となりました。

結局、手前勝手な解釈ですが、売り手、買い手に一液性エポキシ樹脂についてのある程度の知識と理解があれば、選び、使うことができる一方、売りにくいと思っている方々は、エポキシ樹脂の特長でもある多様性、応用範囲の広さからくる把みにくさを印象としてもっているのではないのでしょうか。

本稿では、多様な性質と幅広い用途をもつ一液性エポキシ樹脂について理解を深めていただけるよう説明してゆきたいと思います。

目次

はじめに	1
1. 概要	2
2. エポキシ樹脂の分野別需要	2
3. エポキシ樹脂とは	2
4. エポキシ樹脂配合物の構成とその役割	4
4-1. エポキシ樹脂の主なもの	5
4-2. 硬化剤のいろいろ	5
《ジシアングリアミド及びその誘導体》	5
4-3. 可撓性付与剤・耐衝撃性付与剤	5
4-4. 耐熱性付与剤	7
4-5. 充てん剤	8
4-6. 希釈剤	8
4-7. 揺変剤	10
5. 一液性エポキシ樹脂の主な機能と用途	10
おわりに	10

1. 概要

一液性エポキシ樹脂といっても、配合の基本となるエポキシ樹脂は二液性エポキシ樹脂と共通ですし、各改良手法、開発手法も共通性が高く、一液化の技術は、そのほとんどが硬化剤で決定される。したがって、今回のレポートの配合技術は、エポキシ配合樹脂全般にかかわるものと理解してください。また、エポキシ樹脂の特長は、その安定性による配合の自由度の大きさにあり、基本となるエポキシ樹脂の特性の良さと相まって、数々の配合手法が提案され、考えられていることにあり、今回は、その基本的な部分、配合物の構成と役割に触れ、さらに一液性エポキシ樹脂に与えられた機能とその用途例について紹介する。

2. エポキシ樹脂の分野別需要

エポキシ樹脂は表1にある通り、塗料と電気を中心に広い範囲にわたってその需要は存在する。ここ10年ほど

の動きとして、一般塗料から、自動車用塗料へ、そして今は、電気用へと需要の中心が移って来ており、特にここ数年は、FA、OA機等に代表される電子機械のICI、LSIの封止材の需要の伸びが続いている。

3. エポキシ樹脂とは

エポキシ樹脂の定義は、1分子中に2個以上のオキシラン環（エポキシ基）を有し、適当な硬化剤によって3次元化した硬化物を与える化合物の総称である。しかし、一般的には、ビスフェノールAとエピクロルヒドリンの反応で製造されるビスフェノールAジグリシジルエーテル（DGEBA）を指すことが多く、現在のエポキシ樹脂の市場の75%前後を占めている。わが社の商品でも、一液性エポキシ樹脂で50~60%、さらに二液性エポキシ樹脂では90%以上がDGEBAに属するか、これとの配合物となっており、エポキシ樹脂の代名詞となっている。

DGEBAを代表例としてその構造と性能を次に説明する。

表1 エポキシ樹脂用途別出荷実績表（対前年比%） 87-01-26

用途	年月	54		55		56		57		58		59	
塗料	缶用	5,643		4,973	88	6,378	128	5,836	92	7,234	124	8,258	114
	自動車用			6,458	157	7,808	121	9,595	123	10,514	110	11,534	110
	船舶用	3,739		4,929	132	7,533	153	7,496	100	6,888	92	7,572	110
	一般用	11,191		10,578	95	10,153	96	9,713	96	10,974	113	13,412	122
	計	24,676		26,938	109	31,872	118	32,640	102	35,610	109	40,776	115
電気	積層板用	7,118		7,364	103	9,982	136	10,362	104	14,142	136	20,864	148
	注型用	5,282		5,367	102	4,574	85	3,658	80	4,079	112	5,266	129
	その他	2,231		2,260	101	3,413	151	3,652	107	5,483	150	11,122	203
	計	14,631		14,991	102	17,969	120	17,672	98	23,704	134	37,252	157
土木建築	6,901		6,558	95	7,411	113	8,002	108	9,446	118	9,469	100	
接着剤	3,582		3,659	102	3,832	105	3,609	94	3,731	103	3,882	104	
その他	6,404		6,407	100	5,296	83	4,778	90	6,238	131	7,646	123	
内需合計	56,194		58,553	104	66,380	113	66,701	100	78,729	118	99,025	126	
輸出	915		902	99	568	63	866	152	1,330	154	1,729	130	
総合計	57,109		59,455	104	66,948	113	67,567	101	80,059	118	100,754	126	

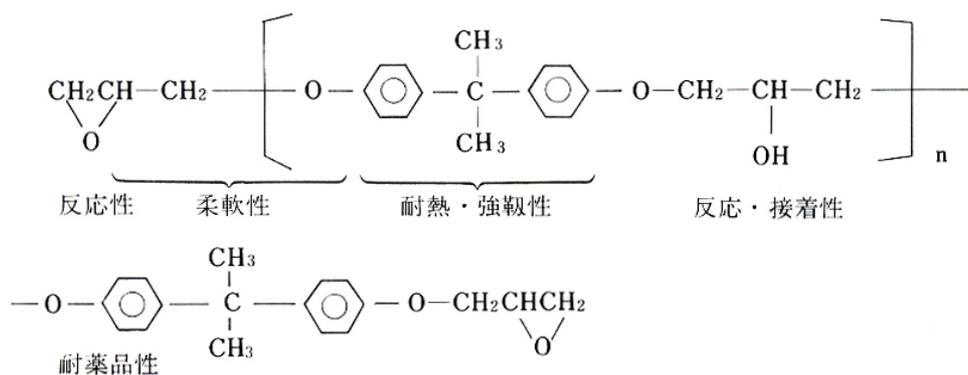


図1 エポキシ樹脂の構造と特性

エポキシ樹脂の持つ、強靱性、接着性等々の優れた特性は、この構造によるところが大きく、図1に模式的にその関係を示すとこのようになる。

1) 分子両末端のエポキシ基及び分子中間の水酸基がきわめて大きな反応性を有し、各種硬化剤の選択により、室温硬化、高温硬化が可能となり、各種変性も広範にできる。また、硬化反応が開環重合なので他の熱硬化性樹脂に比べ、硬化収縮が小さいという特性を持たせて

ている。

- 2) 主鎖結合がエーテル結合を持ち、この結合が耐薬品性及び可撓性を向上させている。
- 3) ビスフェノールAのベンゼン環が、耐薬品性、接着性、強靱性、耐熱性及び優れた電気特性を与えている。
- 4) 親水基と疎水基が分子内に存在する。このため各種被接着体との接着性がきわめて大きい。

以上のように多くの特性がその構造に起因しているが、

60		61・内訳								61・合計	
		1～3		4～6		7～9		10～12			
8,327	101	2,051	93	2,697	116	2,397	127	2,279	119	9,424	113
12,473	108	2,988	101	3,095	91	3,013	100	3,103	100	12,199	98
7,437	98	1,411	73	1,584	78	1,515	85	1,514	88	6,024	81
13,122	98	3,294	104	4,100	121	3,561	113	3,497	103	14,452	110
41,359	101	9,744	95	11,476	103	10,486	107	10,393	103	42,099	102
18,652	89	4,436	100	5,973	133	5,453	110	5,791	121	21,653	116
5,565	106	1,663	121	1,873	136	1,898	139	2,142	148	7,576	136
10,849	98	3,215	102	4,044	144	4,130	193	3,689	135	15,078	139
35,066	94	9,314	104	11,890	137	11,481	136	11,622	130	44,307	126
9,349	99	2,210	92	2,017	96	2,347	96	2,273	95	8,847	95
4,059	105	1,019	105	1,358	138	1,316	133	1,478	133	5,171	127
7,768	102	2,007	95	1,751	97	1,867	101	1,925	97	7,550	97
97,601	99	24,294	98	28,492	115	27,497	117	27,691	113	107,974	111
1,423	82	583	139	521	180	420	111	437	130	1,961	138
99,024	98	24,877	99	29,013	116	27,917	117	28,128	113	109,935	111

同時に硬化反応の橋かけとなる硬化剤によってもその特性は大きく左右され、エポキシ樹脂の選択性の広さにもなっている。

4. エポキシ樹脂配合物の構成とその役割

表2にあるように、一液性、二液性を問わず、エポキシ樹脂配合物は、エポキシ樹脂単体で材料として使用さ

れることは少なく、それらに各種改良剤、希釈剤等が成分として加えられ、用途に合った強度、流れ性あるいは耐熱性等が与えられ、配合物として使用される。

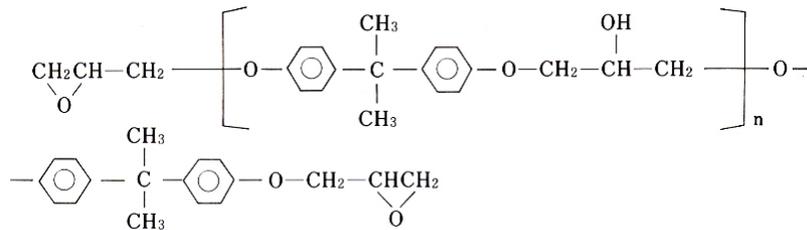
最後にエポキシ樹脂の場合、下記以外にもいろいろなものの配合が可能であり、またその場合、ゲル化あるいは反応阻害が起こることが他の反応性樹脂に比べ非常に少ないという特長があり、配合上の大きな長所となっており、だれでも配合ができるという魅力がある。

表2 エポキシ樹脂配合物の構成と役割

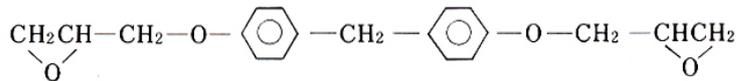
組 成	成 分	役 割
樹脂分	エポキシ樹脂	一般的にはビスフェノールA型。他にも特異的にいろいろなタイプがある。
	硬 化 剤	エポキシ基と反応し、橋かけで3次元網目構造を作るもの。
改質成分	可焼性付与剤	可焼性を与え、剥離強度、伸び性を向上させる。可塑剤、エポキシ変性樹脂等。
	耐衝撃性付与剤	エポキシの脆さをなくし、クラック防止、歪の減少を付与する。
	充てん剤	増量によるコストダウン及び各種機械的強度の向上。炭酸カルシウム、タルク等。
	耐熱性付与剤	ノボラック型エポキシ樹脂等の多官能型エポキシ樹脂の使用により、耐熱性、熱変形温度を上げる。
	希 釈 剤	粘度の低減、流れ性浸透性の向上。エポキシ基を持つ反応性とそれを持たない非反応性の希釈剤がある。
	揺 変 剤	配合物に揺変性を与え、流れ性を抑えたり、増粘などを行なう。
	そ の 他	顔料、カップリング剤、消泡剤、レベリング剤等。

4-1. エポキシ樹脂の主なもの

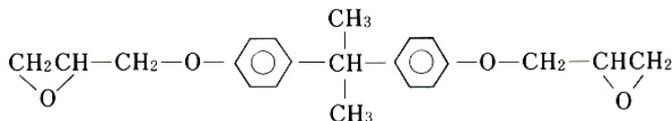
ビスフェノールA型 (DGEBA) ; 一般的



ビスフェノールF型 ; 低粘度を特徴とする。



ビスフェノールAD型 ; DGEBAとビスフェノールF型の中間的性格



他にもいろいろなエポキシ樹脂が存在するが汎用的なものは少なく、耐熱性付与とか、可撓性付与とか、改質を目的とするものがほとんどで、ほとんど上記の三つの樹脂をベースに配合が行なわれている。

4-2. 硬化剤のいろいろ

エポキシ樹脂の硬化剤もエポキシ樹脂と同様に非常に多く存在し、その説明をするとそれだけで、このレポートが終わってしまうので、ここでは一液性における潜在性硬化剤についてのみ説明する。

潜在性硬化剤を分類すると、表3のように分けられるが、わが社も含めて、一般に実用化しているものは、熱硬化型がほとんどであり、さらに熱硬化型でも、溶解反応型がそのほとんどとなっている。

代表的な例としてジシアンジアミドを中心に熱溶解反応型硬化剤についてその特徴や性質について紹介する。

《ジシアンジアミド及びその誘導体》

融点が207~210℃の高融点の結晶で、エポキシ樹脂中に微粉末の状態で分散させると6~12ヶ月のポットライフが見込まれ、イミダゾール等と比べ、長く安定である。添加量は、DGEBAに4~10部程度、添加して用いる。

硬化は160~180℃で1時間~数時間と高温が要求され、硬化時の発熱も大きい。また、比重が高いことから、

沈降が起きやすく、注型等には不向きで、塗料、接着、積層などに用いられる。

多くの場合、欠点である硬化温度の改善のため、下記の配合例にもあるように促進剤を併用し、より低い温度で速く硬化させる努力がなされており、促進剤の開発もさかんである。

《配合例》

DGEBA	100	
DICY (ジシアンジアミド※)	8	※H ₂ N-C-NH-CN
ジメチル尿素	3	 NH

《配合物の特性》

硬化条件 120℃×30分

せん断強度 150 kg f/cm²

ガラス転移点 125℃

また、配合物は電気電子用途の接着や金属腐食がないため、端子のシール、また、その強い接着力から構造用接着剤として、また、安価なことから、プリプレグ用や粉体塗装用として幅広く利用されている。

4-3. 可撓性付与剤・耐衝撃性付与剤

エポキシ樹脂(硬化物)の欠点としてその高い強度とうらはらに可撓性のなさによる脆さが指摘される。一液性エポキシ樹脂など見ると、特に可撓性を与えていない配合物の場合、せん断接着力で150~200 kg f/cm²と接着剤と

表 3 潜在性硬化剤の分類

活性化手段	現象	硬化剤
熱活性	イオン反応	ルイス酸錯体 ($\text{BF}_3\text{-ME-A}$ etc)
	溶解	ジシアンジアミド イミダゾール変性物、有機酸
	分解	ヒドラジド、DCMU アミンイミド化合物
	溶出	モレキュラーシーブ
	マイクロカプセル	
光 (UV)	分解	芳香族ジアゾニウム塩、ジア リルヨードニウム塩、トリア リルスルホニウム塩
湿気	分解 溶出	ケトイミン モレキュラーシーブ
圧力	マイクロカプセル	

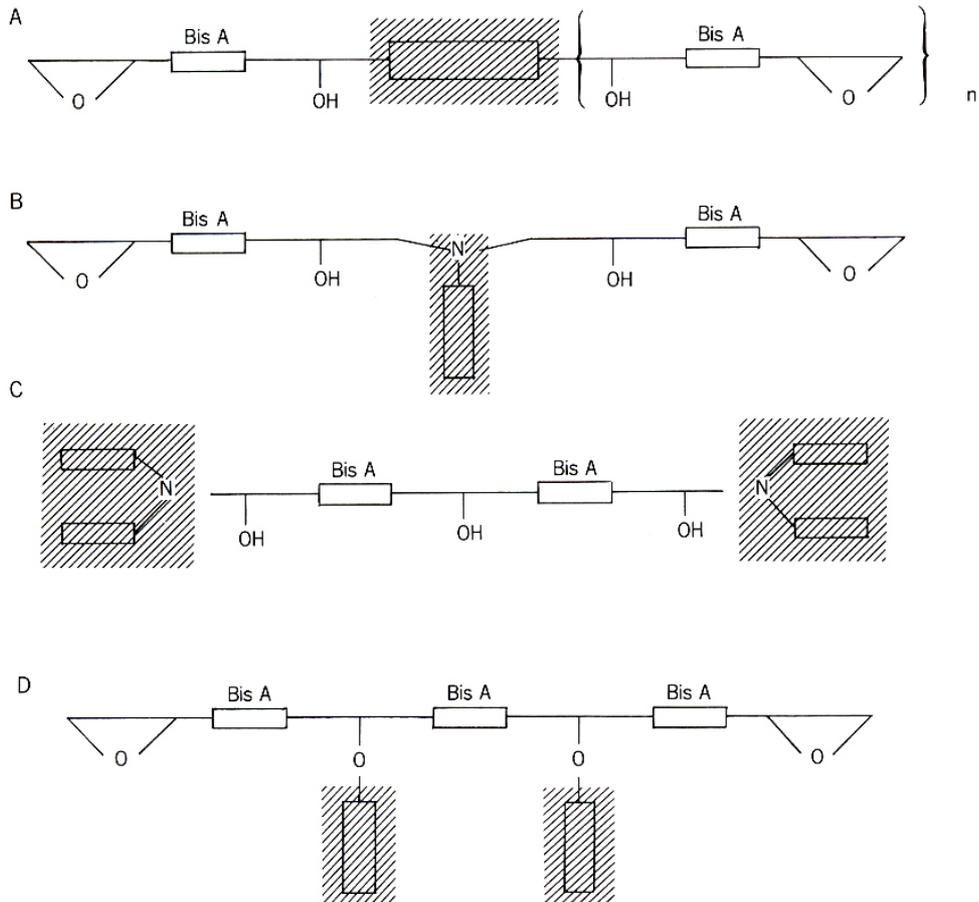


図 2 模式的な変性樹脂の構造

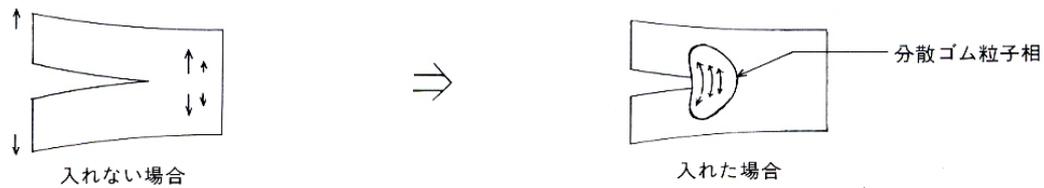


図3 CTBNの効果

してはかなりの強度を示すにもかかわらず、剥離接着力ではTピールテストで、0.5～1 kg f/25 mm幅と瞬間接着剤並みの強度になってしまう。これは、硬化物に伸び性が欠けているため、これを可撓性付与剤によって改善すると、せん断接着力が 250 kg f/cm²以上、Tピールテストが 20 kg f/25 mm幅という構造接着も可能となる。

次に可撓性付与剤について次に説明します。

可撓性付与剤を配合する目的は、1) 機械的強度の向上、2) 熱歪等によるクラック防止、ひずみの低減、3) 接着力の向上、特に可撓性を与え、応力の分散による剥離強度の向上等である。

手法としては、ビスフェノール型樹脂の主鎖または側鎖あるいは末端に可撓性の構造を導入する。(図2参照)

この場合、導入するものはゴム系の構造や直鎖状の高分子を用いることとなり、材料がかなりの高粘度になることが避けられず、一方、架橋密度の低下を伴うため、耐熱性を中心に特性の劣化も生じることとなる。

これら特性の劣化を避けるため次のような特殊な可撓性付与剤が利用されることもある。末端カルボキシ

ル・ブタジエン-アクリロニトリル共重合液状ゴム (CTBN) である。これは、エポキシ樹脂に相溶性を示すと同時に硬化エポキシ樹脂中では、相溶性を示さず、分散ゴム粒子相を形成し、クラック防止の弾衝材として機能する。(図3参照)

この可撓性付与材は最終的にエポキシ樹脂層中に残らないため、性能の劣化を招くことなく、可撓性を与えるとされている。

4-4. 耐熱性付与剤

配合物の耐熱性はそのほとんどが使用するエポキシ樹脂に依存し、さらに一液性では、使用される硬化剤が限定されるため、エポキシ樹脂の選択で決定されると思ってまちがいない。

一般的に架橋密度の向上が、耐熱性の改良になると考えてよく、エポキシ基間距離の短い樹脂、すなわち、多官能型とされるエポキシ樹脂を添加することが通常の手法となっている。

代表的なものを下に挙げる。

ノボラック型エポキシ樹脂

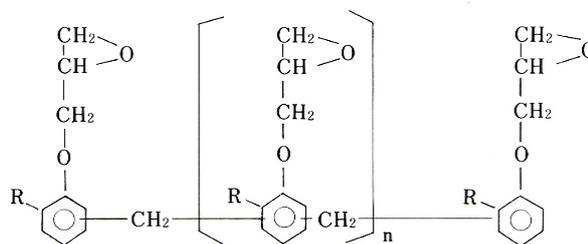


表4 一液性エポキシ樹脂の主な機能と用途

機能	用途	特性	商品名 <small>(TBはスリーボンドの略号)</small>
耐熱性	(1) アマチャコイル含浸固定	適度の含浸性、160℃以上の熱時強度 220℃の連続耐熱	TB2068K、TB2068H TB2064C
	(2) 耐熱接着	ガラス転移温度 170℃、熱時強度 200℃50 kg f/cm ² 、剥離強度 14 kg f/25 mm幅	TB2064C
	(3) モーターマグネット接着	適度の流れ性、150℃以上の熱時強度	TB2068M
寸法安定	(1) ヘッド封入、電子部品封入	低い熱膨張率、高い耐湿性、高純度、耐P.C.T (プレッシャークッカーテスト)	TB2071B
揺変性	(1) たれ防止、チップ仮接着 コイル端末固定	高い揺変性、スクリーン印刷性 速硬化 150℃ 1~2分硬化	TB2065、TB2065M
	(2) 浸透防止端子シール	適度な流れ性、低温硬化 80~100℃	TB2062B、TB2062D
	(3) 目地シール	高い揺変性、高い粘度	TB2065、TB2062K
速硬化	(1) 注射針接着	適度な浸透性、白色硬化物、150℃、1~3分硬化	TB2062D、TB2065L
	(2) ステッピングモーターコート	150℃ 1~3分硬化、切削性	TB2065、TB2065C
切削性	(1) バス車体合せ目シール	高い衝撃接着力、スランプ性、切削性を有する。	TB2063C
含浸性	(1) 低粘度含浸接着、カットコア含浸	低粘度、長い保存性	TB2076、TB2076C
	(2) 小型コイルポッティング剤	点粘度、低収縮	TB2071C
可撓性	(1) 熱衝撃性、モーターマグネット接着	マグネット/ヨークの熱歪吸収、振動吸収マグネット 割れ防止	TB2064、TB2064B
	(2) ハロゲンランプ端子シール	熱衝撃性、端子曲げ追随性、対エンブラ接着性	TB2064
	(3) ヘッドライト (鉄/ガラス) 接着	ゴム弾性	TB2067E、TB2067F TB2067D
構造用接着	(1) 自動車ヘミング用接着	高い接着強度、剥離接着力	TB2068G
	(2) チェンソー燃料タンク合せ目接着	高い接着強度、剥離接着力	TB2063、TB2063D
充慎接着	(1) インヒビタースイッチ等ポッティング	適度の流れ性、耐熱、耐候性	TB2068M、TB2068P TB2068I、TB2063J
	(2) プラスチックケースの接着シール	適度な浸透性、半田耐熱性	TB2062C、TB2062J
	(3) プリンターヘッド封入	耐湿性、流れ性、低温速硬化症	TB2065E、TB2065F

4-7. 揺変剤

揺変性あるいはチクソ性とは液体でその成分中に凝集性の成分を有するものに起こる現象で、繰り返し攪拌を行なうとその凝集成分が破壊され、流動性を示すが、攪拌を中止すると再び凝集し、非流動状態を回復する現象をこのように呼ぶ。

このような性質が求められる用途としては、塗料の厚塗り、隙間等の接着シールでたれ込みが問題となる箇所等で、一般に、このような効果を与える揺変剤としてはシリカ微粉末（エロジール）、コロイド性含水ケイ酸アル

ミニウム／有機複合体（オルベン）等が挙げられる。

しかし、その効果は揺変剤ごとでまちまちで、熱時に効果のあるもの、なくなるもの、硬化時に効果のなくなるもの、経時的に低下するもの等々、いろいろあり、その選択は、専門家でも難しいものがある。

5. 一液性エポキシ樹脂の 主な機能と用途

スリーボンドの一液性エポキシ樹脂の主な機能と用途及び使用例を表4と写真1に示す。



写真1 一液性エポキシ樹脂の使用例

おわりに

わが社が一液性エポキシ樹脂を販売するようになってすでに10数年になります。その間、配合もビスフェノールA型エポキシ樹脂、ジシアングジアミドと充てん剤からなる単純なものから、80℃硬化という低温活性化硬化剤を用いたもの、耐熱性樹脂を用いて高い耐熱性を与えたも

の、またゴム変性などにより10 kg f/25 mm幅以上の剥離接着力を可能にしたものなどいろいろなグレードが開発され、実績を残しております。

これらは一液性エポキシ樹脂に対する要望の増大と素材メーカーの努力による各種機能性材料の開発という二つの車輪のお陰でここまでわれわれは進めてこられたと考えております。今後ともこの両輪をたよりにその可能性の拡大につとめたいと思います。

研究所・接着剤研究室 大隈 幸政

ThreeBond
TECHNICAL NEWS

技術力で躍動する
株式会社スリーボンド
本社 〒193 東京都八王子市狭間町 1456 電話 0426(61)1333 代

●スリーボンド・テクニカルニュース編集委員会