

エポキシ樹脂 開発動向 2006

はじめに

私たちはこれまで、エポキシ樹脂を素材として数多くの接着剤、シール剤を開発、販売してきました。その供給量は年々増加しておりますが、新たな特性を付与することによる、新分野への展開が期待されています。

しかし、環境負荷物質規制に対応した開発により、使用原料が制限され樹脂設計の選択肢が狭くなっていることも確かです。

このような中で私たちは、エポキシ樹脂の特徴である硬化性と硬化物物性のバランスを保持させたまま、様々な特性を付与した商品を上市してきました。

その一例として光硬化性付与、嫌気硬化性付与、高純度品等の付加価値をつけた商品が挙げられます。これらの商品は特定の分野、箇所に使用されることが多く、応用展開できませんでした。この結果、少量生産によるコストアップとなり、さらに展開を狭める要因となっています。

現状を打破するため私たちは、汎用的な展開を視野に入れた商品開発をおこなってきました。本稿では、その開発品について開発コンセプト、特性および今後の方向性についてご紹介いたします。

目 次

はじめに	1	2-1, ThreeBond 2249G について.....	4
1, 低温速硬化一液性エポキシ樹脂について.....	2	2-2, 今後の開発動向	5
1-1, ThreeBond 2277 について.....	2	3, フローズンエポキシ樹脂について	6
1-2, 物性比較	2	3-1, 開発状況について	6
1-3, 今後の開発動向	3	3-2, 今後の開発動向	6
2, 構造用接着剤について	4	おわりに	8

1, 低温速硬化一液性エポキシ樹脂について

加熱硬化型一液性エポキシ樹脂（以下一液性エポキシ樹脂）は比較的安価で作業性良好な反面、硬化時に 100～150℃程度の加熱が必要であるため、耐熱性の低い被着体には使用できない場合があります。弊社では以前より低温硬化型の一液性エポキシ樹脂 ThreeBond 2200 シリーズ、2210 シリーズを発売しておりますが、今回新たに開発した速硬化性エポキシ樹脂と速硬化性硬化剤を使用することにより、さらに速硬化が可能な ThreeBond 2277 を開発しました。

1-1, ThreeBond 2277 について

ThreeBond 2277（以下 ThreeBond を TB と略します）は、下記のような特徴を有しています。

- 1) 低温速硬化（80℃×10min または 60℃×15min）
- 2) 高接着強さ（引張せん断接着強さ：15MPa）
- 3) 細隙部硬化時の硬化剤の分離による未硬化現象が発生しない

1-2, 物性比較

弊社現行低温硬化グレード（TB2202）および他社低温速硬化品との物性比較を表-1 に、速硬化性を表す硬化挙動比較を図-1 に示します。

表-1, 物性表

性状・物性	単位	他社低温速硬化品	TB2277	TB2202	試験方法
外觀	—	乳白色	黒色	黒色	3TS-201-02
粘度	Pa·s	23	30	13	3TS-208-03
比重	—	—	1.14	1.14	3TS-213-02
硬さ	—	88	85	88	3TS-215-01
引張せん断接着強さ	MPa	18	21	10	3TS-301-11
はく離接着強さ	N/m	1,000	1,200	160	3TS-304-21
ガラス転移点	℃	42	80	105	3TS-501-05
線膨張率 α_1	/℃	40×10^{-6}	50×10^{-6}	74×10^{-6}	3TS-501-05
線膨張率 α_2	/℃	125×10^{-6}	138×10^{-6}	未測定	3TS-501-05
分離未硬化確認	—	有	無	有	—
保管条件	—	冷凍	冷凍	冷蔵	—
試験片硬化条件	—	80℃×30min	←	←	—

TB2277 は、TB2202 および他社品と比べ引張せん断接着強さが大きく、分離未硬化が見られないことが大きな特色となっています。

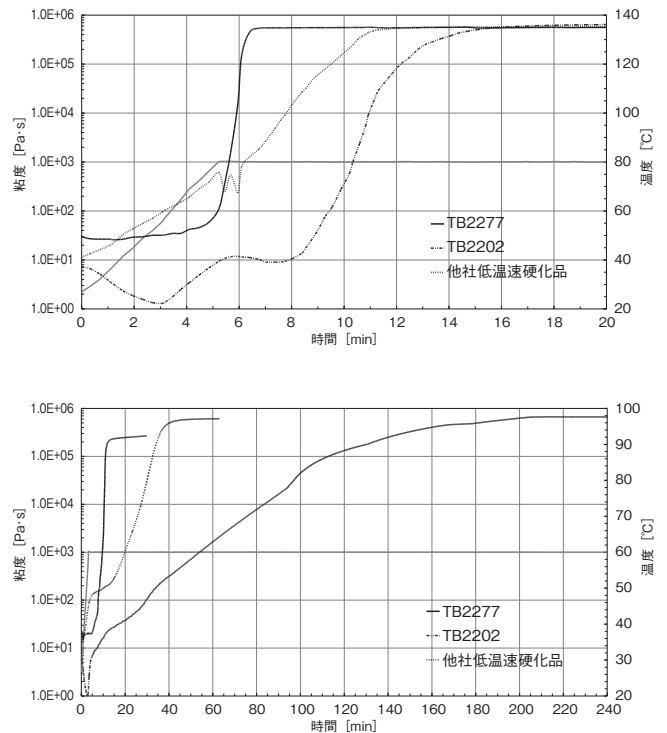


図-1, 硬化挙動比較（上段；80℃硬化，下段；60℃硬化）

図-1 に示した通り、TB2277 は硬化反応が極めて速く 80℃で 8min、60℃では 15min でほぼ最終粘度に達し硬化したことがわかります。また TB2277 では加温時の粘度減少が無いいため、分離未硬化現象は起きません。

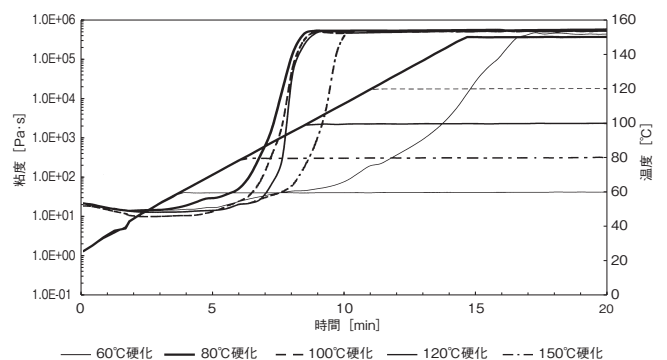


図-2, 硬化挙動比較（TB2277）

図-2 に、TB2277 の各硬化温度別の硬化挙動を示します。

80℃より高い温度では、10分以内に硬化したこと

が確認できます。特に 100℃を超えると、温度到達前に硬化したことが確認できます。

新規開発した速硬化エポキシ樹脂の大きな特徴です。

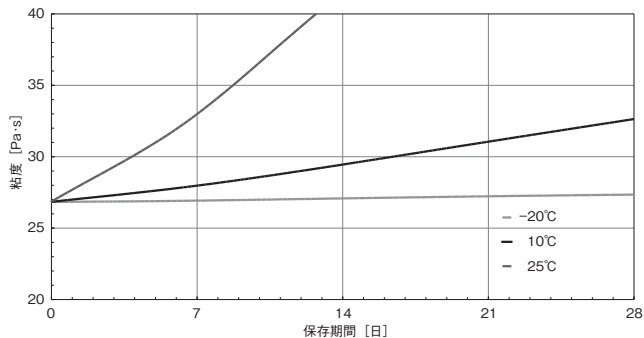


図-3, 保存性データ (TB2277)

図-3に各温度下における保存性(粘度変化)データを示します。常温(25℃)では、10日経過で粘度がほぼ倍になります。

1-3, 今後の開発動向

TB2277 は従来に無い速硬化性エポキシ樹脂と速硬化性硬化剤を用い、速硬化性を最優先とした製品ですが、以下のデメリットがあります。

- 1) 保管が冷凍である
- 2) コストが高い

今後は、TB2277 をより汎用的に使用できるように改良を行う予定です。表-2にターゲットスペックを示します。

表-2, ターゲットスペック

	単位	TB2277 改良品	TB2277	TB2202	試験方法
硬化条件(60℃)	-	○ (60min以内)	◎ (15min)	△ (180min)	-
粘度	Pa·s	10~100	30	13	3TS-208-03
保存性	-	10℃ 4ヶ月以上	-20℃ 3ヶ月	10℃ 7ヶ月	-
ガラス転移点	℃	◎(120以上)	△(80)	○(105)	3TS-501-05
引張せん断接着強さ	MPa	◎(20以上)	◎(21)	△(10)	3TS-301-11
分離未硬化	-	無	無	有	-
価格(/kg)	-	○	△	◎	-

下記点について改良予定です。

- 1) 低コスト
- 2) 保管条件 (冷蔵保管)
- 3) 引張せん断接着強さ (20MPa 以上)
- 4) T_g (120℃ 以上)
- 5) 硬化条件 (60℃×60min 以内)

図-4に改良品の位置づけを示します。

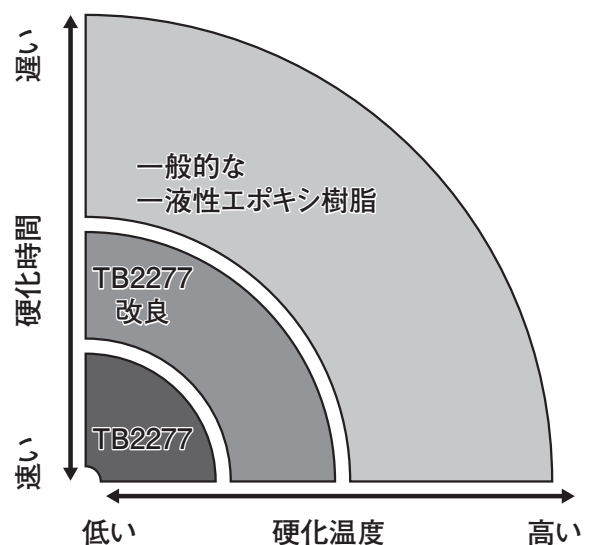


図-4, 現行商品群マップ (低温硬化一液エポキシ)

TB2277 に比べると低温での速硬化性は劣りますが、冷蔵保管可能なものを開発することで、作業性等で十分なメリットがあると考えられます。さらに低コスト化、およびスペックの改良をしてゆく予定です。

また、この他に紫外線硬化性を付与したタイプ、リペア性を付与したタイプも検討しています。

2、構造用接着剤について

エポキシ樹脂は一般的に金属やガラス、コンクリート、木材等の被着体に対して優れたせん断接着強さを示すことが知られており、様々な分野において使用されています。近年、さらなる用途への需要が高まり、せん断接着強さだけでなく、はく離接着強さ、耐熱性、クリープ性、経時劣化耐久性など、高性能化が要求されています。

特に、従来、溶接やボルト螺着などの物理的固定を接着剤で接着する構造接着の用途が要望されており、構造接着にはせん断接着強さだけでなく、はく離接着強さの向上が要求されています。

しかし、一般的に接着剤は硬化物が硬質化するに従い、せん断接着強さは増大するのに対し、それに反比例してはく離接着強さは低下する傾向があり、両者の接着強さを同時に向上させるのは容易ではありません。従って、一般的なエポキシ樹脂系接着剤は高いせん断接着強さを有しますが、構造接着等で要求される高はく離接着強さや振動、衝撃を吸収する可とう性を満足するには至りません。これらの要求を満たすために、エポキシ樹脂に対して熱可塑性樹脂を化学反応で結合させるか、ブレンドまたはアロイ化¹⁾する手法が採られています。

しかしながらその手法では、せん断接着強さとはいく離接着強さの両方をバランスよく向上させることは可能ですが、その強さはまだまだ不十分であり、構造用接着剤として使用するには信頼性に欠けるものでした。せん断接着強さおよびはく離接着強さの両方が優れた樹脂の開発が求められています。

2-1、ThreeBond 2249G について

そこで、せん断接着強さとはいく離接着強さの両方を兼ね備えた一液性加熱硬化型エポキシ樹脂の開発を行いました。

表-3 に高強度一液性加熱硬化型エポキシ樹脂：TB2249G のデータを示します。

表-3、TB2249G 性状・特性

試験項目	単位	特性	試験方法
外観	—	灰色	3TS-201-02
比重	—	1.59	3TS-213-02
粘度	Pa·s	75	3TS-210-02
硬さ	—	D90	3TS-215-01
引張せん断接着強さ	MPa	39	3TS-301-11
T型はく離接着強さ	kN/m	8	3TS-304-21
ガラス転移温度	°C	104	3TS-501-05
線膨張率	/°C	42×10^{-6}	3TS-501-05

※硬化条件：160°C×30min

TB2249G は引張せん断接着強さ（SPCC-SD 鋼板：1.6×25×100mm）が 39.0MPa、T 型はく離接着強さ（SPCC-SD：0.5×25×150mm）が 8.0kN/m と優れた接着強さを持つエポキシ樹脂であることがわかります。

図-5 に TB2249G 引張せん断接着強さの S-S チャート²⁾、及び比較として一般的なエポキシ樹脂（TB2252）の S-S チャートを示します。

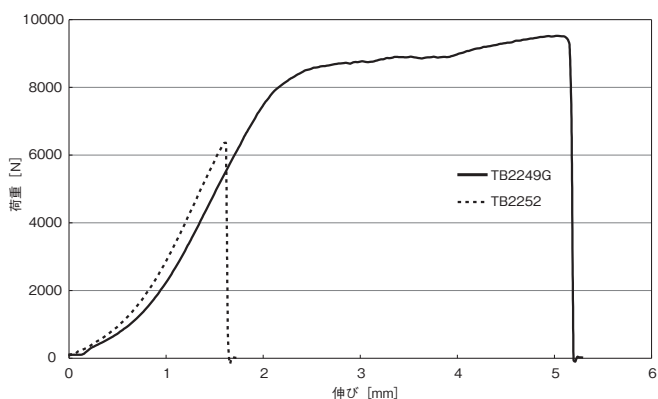


図-5、TB2249G・TB2252 せん断 S-S チャート

S-S チャートから TB2249G は、優れた強靱性を持つことがわかります。引張せん断接着強さ測定時、試験片に伸びが発生するために靱性を持たない樹脂では S-S チャートが平衡状態に達する前に破断してしまいます。しかし、TB2249G は優れた靱性を有するため、試験片の伸びに耐え、優れた引張せん断接着強さを有します。このために引張せん断接着強さ試験後、写真-1 のように試験片に伸びが発生します。

この靱性に比例し、T型はく離接着強さも優れた接着強さを有します。写真-2にT型はく離接着強さ試験測定時状況を示します。写真に示されるように、凝集破壊をしており高い密着性、接着強さを有することがわかります。

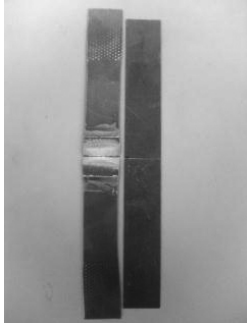


写真-1, 引張せん断試験片
左：試験後、右：試験前



写真-2, T型はく離試験状況

SPCC-SD 鋼板において、優れた接着強度を有することがわかりましたので、各種被着体（金属）に対する接着性を検証しました。引張せん断接着強さ結果を表-4、T型はく離接着強さ結果を表-5に示します。比較としてTB2252のデータを示します。

表-4, 各種被着体の引張せん断接着強さ

TP種類	引張せん断接着強さ(MPa)		試験片長(mm)
	TB2249G	TB2252	
SPCC-SD	39	26	1.6×25×100
SUS430	36	19	1.5×25×100
A1050P	22	19	2.0×25×100
SPCC-SB(Niメッキ)	35	23	2.0×25×100
SPCC-SB(6価クロムメッキ)	38	24	1.6×25×100
SPCC-SB(3価クロムメッキ)	31	20	1.6×25×100

※試験方法：3TS-301-11

表-5, 各種被着体のT型はく離接着強さ

TP種類	T型はく離接着強さ(kN/m)	
	TB2249G	TB2252
SPCC-SD	8.0	4.5
SUS430	3.6	0.6
A1050P	4.5	3.0
SPCC-SB(Niメッキ)	4.0	2.0
SPCC-SB(6価クロムメッキ)	5.0	2.0
SPCC-SB(3価クロムメッキ)	2.7	1.0

※試験方法：3TS-301-11

各種被着体に対して SPCC-SD 鋼板には劣りますが、優れた接着力を有することがわかります。

TB2249G は、

- ・強靱性、密着性を向上させるために変性エポキシ樹脂を含有します。
- ・樹脂の脆さを無くするために充填剤の選定を行っています。
- ・樹脂に強靱性を持たせ、脆さを無くするために硬化剤の選定を行っています。

2-2, 今後の開発動向

現在、TB2249G のグレード化を検討しています。

- ・低温硬化型（硬化時間：100℃×60min 程度）
- ・高 Tg 型（ガラス転移温度：150℃程度）

この開発を行うことにより、様々な分野・用途において信頼性の非常に高い一液性加熱硬化型エポキシ樹脂が提供できます。

- 1) 合金様
- 2) 伸び-荷重チャート

3, フローズンエポキシ樹脂について

フローズンエポキシ樹脂とは、従来二液性エポキシ樹脂として販売している本剤・硬化剤を、前もって混合・攪拌し、 -20°C に保ってユーザーに提供する新しいタイプの接着剤です。

従来の一液性エポキシ樹脂に比べると以下のようなメリットがあります。

①分離未硬化が起こらない。

硬化剤が液状成分であるため分離未硬化がありません。従来の一液性エポキシ樹脂では分離未硬化の問題は完全にクリアにはなりませんでした。フローズンエポキシ樹脂では問題ありません。

②低粘度化 ($5\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以下) が可能。

従来の一液性エポキシ樹脂では硬化剤が固体であることが多かったため、低粘度化に限界がありましたが、フローズンエポキシ樹脂は硬化剤が液状であるため低粘度化が可能になります。

③硬化温度のコントロールが可能。

二液性エポキシ樹脂の硬化剤を用いるため、硬化温度を $25 \sim 150^{\circ}\text{C}$ と幅広く設定することが出来ます。また従来では一液化は不可能だった硬化剤が使用できますので、これまでにない耐薬品性や耐熱性の実現できます。

また従来二液性エポキシ樹脂と比べると混合・攪拌の手間が無く、計量ミス、攪拌不足から起こる未硬化の心配がなく安心して使用できます。

これに対して、デメリットとしては保存及び輸送を冷凍 ($-40 \sim -20^{\circ}\text{C}$)で行わなくてはならないこと、一度常温に戻して使用したあとは再度保存できないことが挙げられます。このため容量は使い切り出来る量にする必要があります。

3-1, 開発状況について

試作品 20X-343 は弊社で最初に試作されたフローズンエポキシ樹脂です。性能は表-6の通りです。

表-6, 試作品 20X-343 の性状・物性

	単位	測定値	試験方法
外観	—	淡褐色透明	3TS-201-02
粘度	$\text{Pa}\cdot\text{s}$	2	3TS-210-05
比重	—	1.14	3TS-213-02
可使用時間	min	60	※1
引張せん断接着強さ	MPa	20	3TS-301-11
体積収縮率	%	2.54	3TS-228-01
ガラス転移点	$^{\circ}\text{C}$	111	3TS-501-05
貯蔵弾性率	Pa	2.5×10^9	3TS-501-04
線膨張率	$/^{\circ}\text{C}$	63×10^{-6}	3TS-501-05

※1. 粘度 40% 上昇 (25°C)

※硬化条件: $150^{\circ}\text{C} \times 5\text{min}$

冷凍保存による粘度変化について図-6に示します。冷凍保存中に若干の増粘がありますが、可使用時間への影響はごくわずかです。

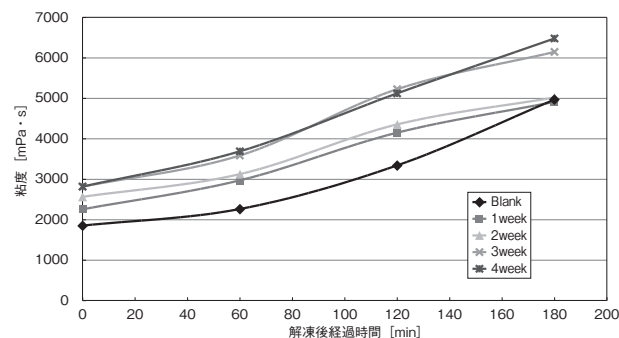


図-6, 試作品 20X-343 の冷凍保存による粘度変化

以上のように、一液性エポキシ樹脂では不可能である低粘度、高信頼性を生かして、耐熱性、耐薬品性の要求される微細部分の接着に検討されています。

3-2, 今後の開発動向

現在、硬化条件はそのままに可使用時間を延長したタイプを開発しています。これにより作業時間の延長、容量アップが可能になります。

また硬化条件の短縮、低温硬化、各種特性の向上なども検討中です。以下に開発例として試作品 20X-382B の性能を示します。

表-7, 試作品 20X-382B の性状

	単位	測定値	試験方法
外観	—	淡黄色	3TS-201-02
粘度	Pa·s	8.0	3TS-210-05
比重	—	1.15	3TS-213-02
可使用時間	h	10以上	※ 1
引張せん断接着強さ	MPa	25	3TS-301-11
体積収縮率	%	3.15	3TS-228-01
ガラス転移点	℃	113	3TS-501-05
貯蔵弾性率	Pa	2.9×10^9	3TS-501-04
線膨張率	/℃	74×10^{-6}	3TS-501-05

※ 1. 粘度 40% 上昇 (25℃)
 ※ 硬化条件: 100℃ × 1h

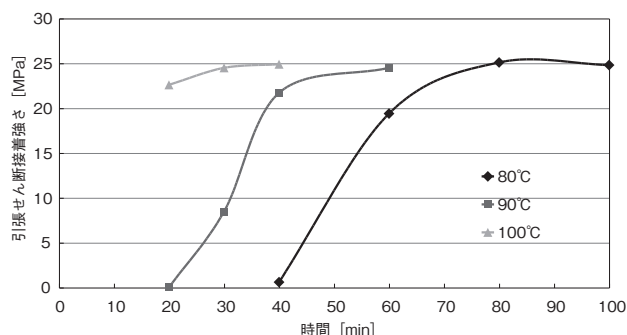


図-7, 試作品 20X-382B の低温硬化性

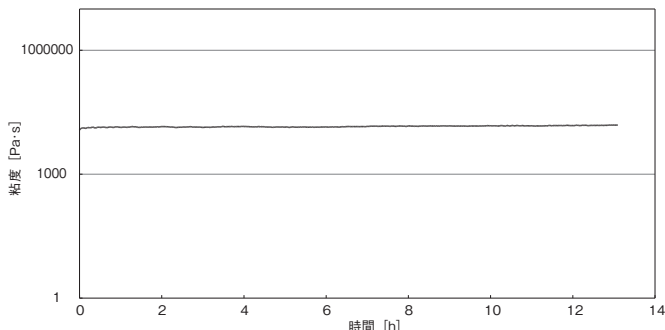


図-8, 常温での粘度変化

以上のように、低温硬化、可使用時間 10h 以上、高接着強さ等を実現しています。

表-8, 試作品 20X-382B と汎用品の比較

	分離	可使用時間	低温硬化	保存
20X-382B	○	○	○	×
汎用一液性エポキシ樹脂	△	○	△	△
汎用二液性エポキシ樹脂	○	×	○	○

ここで、低粘度化に特化した試作品を紹介します。試作品 20X-343-20 はアンダーフィル剤として開発されました。基本的な性状、物性をご紹介します。

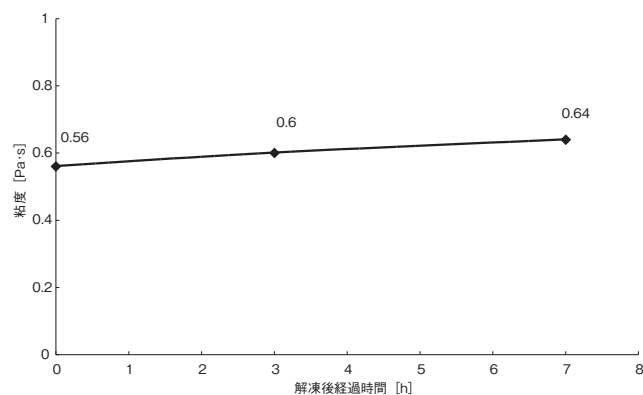


図-9, 試作品 20X-343-20 解凍後 25℃粘度変化

試作品 20X-343-20 は 1 Pa·s 以下という低粘度化を実現し、常温でも高い浸透性を有しています。

表-9, 試作品 20X-343-20 の物性

	単位	測定値	試験方法
引張せん断接着強さ	MPa	14	3TS-301-11 SPCC SD
ガラス転移点(TMA法)	℃	104	3TS-501-05
貯蔵弾性率(DMA法:E')	℃	102	3TS-501-04
損失弾性率(DMA法:tanδ)	℃	122	
貯蔵弾性率	Pa	1.5×10^9	
線膨張率	/℃	83×10^{-6}	3TS-501-05 25℃~80℃

※ 硬化条件: 150℃ × 10min

また、試作品 20X-343-20 は接着強さ、耐熱性に優れ、短時間硬化も可能です。

フローズンエポキシ樹脂は、これらの特性を生かし、アンダーフィル剤他、小型リレー、HDD の各種部品接着など、幅広い分野への応用が期待されます。

おわりに

エポキシ樹脂の歴史は古く、様々な分野でご使用いただいております。

私たちは素材として高いパフォーマンスを持っているエポキシ樹脂にどのような機能を付与するべきか検討しております。

本稿ではその一部である低温速硬化、高強度、フローズン技術についてご紹介いたしました。

現在、上記開発品については特定分野のみならず、汎用的に使用できる商品ラインナップ化も視野に入れています。

私たちは今後も環境負荷物質規制を遵守し、更なる改良・改善を進め皆様に広くご利用いただける商品を継続して開発していきます。

また、皆様方のご意見をもとにニーズにマッチした商品をタイムリーに上市していきたいと考えております。

株式会社スリーボンド 研究所

開発部 岡山開発課 岡村 明彦
井上 学
高山 真樹
大沼 久泰
野上 容利
桐生 竜浩

