

熱劣化させたエポキシ系接着剤の総合評価(2)～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

(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い、これまでに、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)、粘弾性測定(DMA)、パルスNMR測定及びIR測定にて評価してきた[1]。

これまでの結果として、

- ・機械物性測定や粘弾性測定により、加熱初期では分子鎖の切断による弾性率の低下が起こり、その後、再び弾性率が上昇した。また、パルスNMR測定より、未処理品と熱処理51 hr品のSoft成分の存在比は同程度でも、緩和時間(T_2)に違いが見られたことから、単なるエポキシの再架橋とは異なることが推測された。
- ・一方で、IRの測定結果より、今回用いたエポキシ系接着剤では、ブタジエンゴムが含まれていたが、熱処理51 hr品では、ブタジエンのピークが消失することが分かり、仮説として、エポキシと分解したブタジエンゴムが架橋している可能性が考えられた。

今回、熱処理に伴うエポキシとゴムの存在状態について、より詳しく解析を行うために、AFM-IR(ナノIR)や走査プローブ顕微鏡(SPM)などの局所的な分析手法を用いて、評価を行った。

※[1] 第57回高分子討論会 発表番号 2Pe51

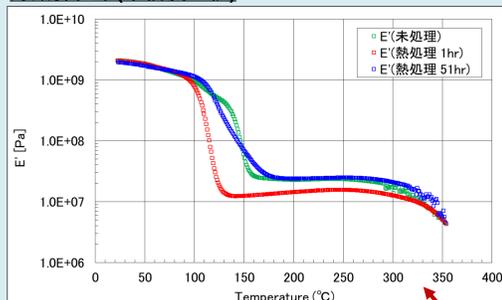
【Experiments】

試料は、1液熱硬化型エポキシ樹脂接着剤を120 °Cで1 hr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1 hr及び51 hr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。

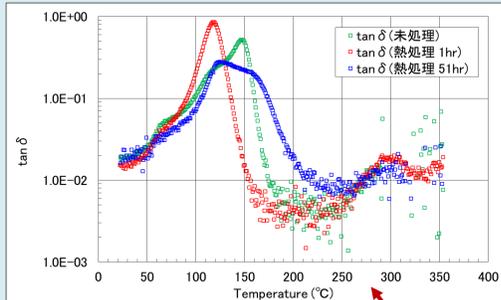
【Summary of Previous Results】

粘弾性測定

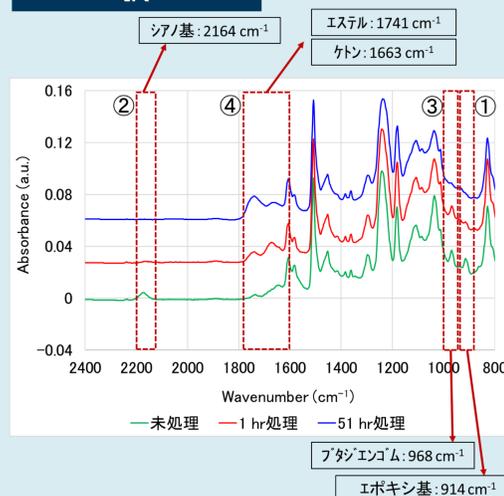
貯蔵弾性率(架橋度比較)



tanδ(Tg比較)



IR



エポキシの硬化反応
エポキシ基①と硬化剤②(ジシアジアミド: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)

ゴムの分解
51 hr処理でブタジエンのピークが消失
⇒エポキシと分解したブタジエンゴムが架橋している可能性

パルスNMR (緩和時間 T_2 値)

	温度	未処理 [μs]	熱処理 1 hr [μs]	熱処理 51 hr [μs]
Hard	150 °C	23.3	49.8	28.0
	200 °C	97.4	139	95.0
Soft	150 °C	789	771	729
	200 °C	930	902	690

架橋密度
熱処理 1 hr
<未処理、熱処理 51 hr処理

ガラス転移点
熱処理 1 hrでTgが低下
熱処理 51 hrではTgが再度上昇

架橋密度が同程度である未処理品と熱処理 51 hrにおいて200 °Cにおける緩和時間(T_2 値)に違いが見られた
⇒単なるエポキシ架橋とは異なる可能性

【Results and Discussion】

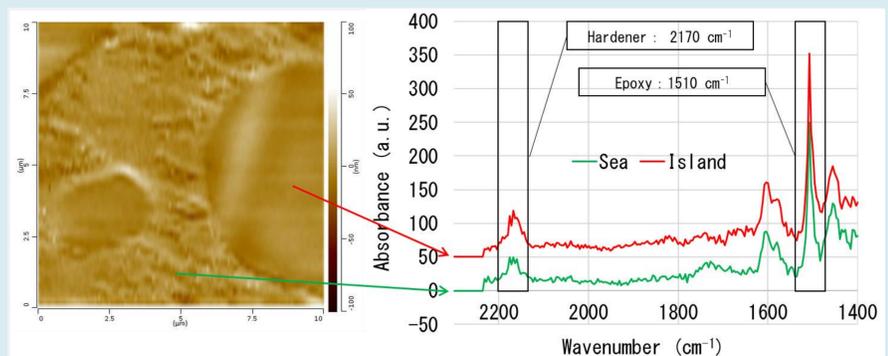
熱処理に伴うエポキシとゴムの存在状態について、

AFM-IR(ナノIR)や走査プローブ顕微鏡(SPM)などの局所的な分析手法で評価を行った。

AFM-IR (ナノIR)

表面形状像から海島構造を持っていることが分かったが、海相・島相共に、ブタジエンゴムに由来するピーク(968 cm^{-1})は得られなかった。
⇒ゴムは、AFM-IRで観察出来るサイズ以下で微分散している可能性が示唆された。

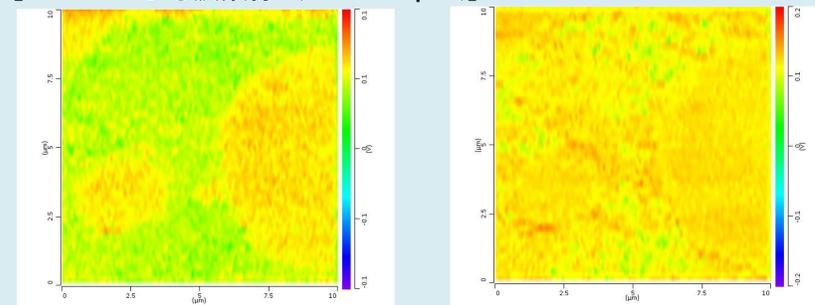
【未処理品でのAFMによる表面形状像と海相・島相でのAFM-IRスペクトル】



未処理品の表面形状像

海相(Sea)・島相(Island)でのAFM-IRスペクトル

【AFM-IRによる波数像 (10 × 10 μm²)】

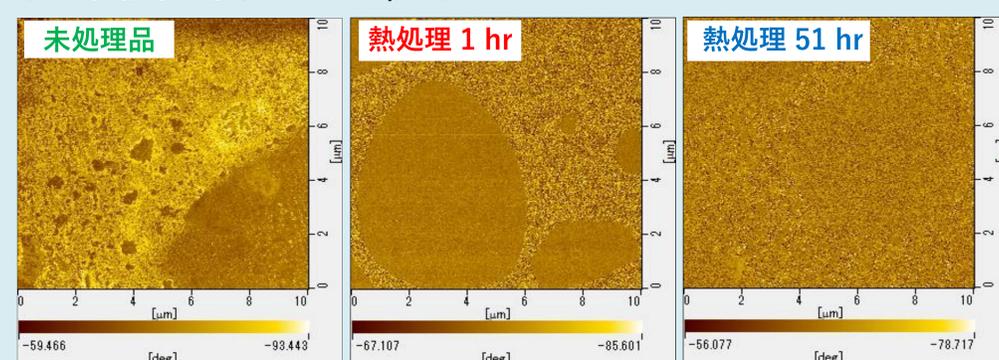


2170 cm^{-1} 吸収強度分布(硬化剤[シアノ基]: Hardener)
海相⇒硬化剤少
島相⇒硬化剤多

1510 cm^{-1} 吸収強度分布
(エポキシ、芳香環骨格振動:Epoxy)
海相・島相ともにエポキシ由来

SPM (DFM)

【DFM位相像の結果 (10 × 10 μm²)】



【未処理品】
・位相像のコントラストの異なる海島構造が見られ、硬さに違いが見られた。

【熱処理品】
熱処理時間とともに、位相像のコントラストの差がなくなる。
⇒硬化が進行し、全体が同程度の硬さになったものと推測される。

※位相像
明るいコントラスト⇒軟らかい、吸着:強
暗いコントラスト⇒硬い、吸着:弱

まとめ

未処理では、硬化度の異なるエポキシ由来の海島構造を形成

【未処理】硬化剤の分布を持つ海島構造が見られ、硬化が進んだ島相と硬化が進んでいない海相が見られる。

【熱処理1 hr】残った硬化剤が海相に拡散し、海相でも硬化が進行していく一方で、硬化部分での分解による架橋度が低下し、弾性率が低下する。

【熱処理51 hr】弾性率が上昇し、硬化が進行したものと推測された。しかし、エポキシの再架橋ではなく、ゴムと架橋構造を作っている可能性が示唆された。

測定項目	未処理品	熱処理 1 hr	熱処理 51 hr
AFM-IR	[海相] 硬化剤少	[島相] 硬化剤多	-
DFM	[海相] 軟らかい	[島相] 硬い	硬化が進行し、徐々に全体が同程度の硬さへ