

特集 室温硬化エポキシ接着剤の反応メカニズムの解析*

The Reaction Mechanism of a Room Temperature Curable Epoxy Resin Adhesive

鈴木克彦

Katsuhiko SUZUKI

杉浦昭夫

Akio SUGIURA

Epoxy material has been used in many fields, such as structural adhesion and seals. However, under the present field circumstances, only epoxy resin adhesives which need to be cured for a long time at or above room temperature are used for parts which require heat resistance, such as car parts. Regarding conventional room temperature short-time curing epoxy resin adhesives, although they use an active curing agent, they possess low cross linking density, because of their low network cross linking reactivity which causes heat resistance. For this reason, conventional room temperature curable epoxy resin adhesives have low heat resistance.

First, a room temperature short-time curable epoxy resin adhesive was developed, and a correlation between the energy of activation which was computed using the molecular orbital method (Fig. 1) and the cure time was discovered.

Next, a heat-resistant examination was conducted using a secondary amine in which a high reaction characteristic was exhibited. The method used was to analyze the self polymerization reaction (catalyst reaction) which determines the network structure density. As a result, the relationship between the independent polymerization reactivity and heat resistance was able to be quantitatively understood, and based on this mechanism, a material which is compatible with room temperature short-time curing and the improvement of heat resistance was developed.

Key words: Reaction mechanism, Room temperature, Curable epoxy resin adhesive, Polymerization reaction, Short-time curing, Heat-resistant improvement

1. 緒言

エポキシ材料は構造接着やシール等、幅広い用途で使用されている。しかし現状では自動車部品用途等、耐熱性を要求する部位には、加熱硬化タイプもしくは室温で長時間硬化する材料しか使われていない。それは従来の室温短時間硬化接着剤では、活性な硬化剤を用いるが、耐熱性を付与する網目架橋反応が進むことは無く、高い架橋密度を得ることができず、耐熱性を満足しなかったためである。

室温短時間硬化エポキシ接着剤を開発するにあたり、本研究では分子軌道法 (Fig. 1) を用いて算出した活性化エネルギーと硬化時間との間に相関があることを見出した。更に反応性の高い2級アミン硬化剤での硬化において、網目架橋密度を決定する単独重合反応性 (触媒反応) の解析を進めた結果、単独重合反応性と耐熱性との関係を定量的に把握することができた。そしてこのメカニズムを基に、室温短時間硬化と耐熱性向上を両立した材料を開発した。

2. 要領

化学反応は活性錯体 (または遷移状態) を経て生成物を形成する現象である。よって活性錯体に変化するために必要なエネルギーが低いほど反応が進みやすい。Arrheniusの反応速度論によると、化学反応のしやすさ (反応速度) は活性化エネルギーと相関があると考えられていて、その関係は式(1)で表される。¹⁾

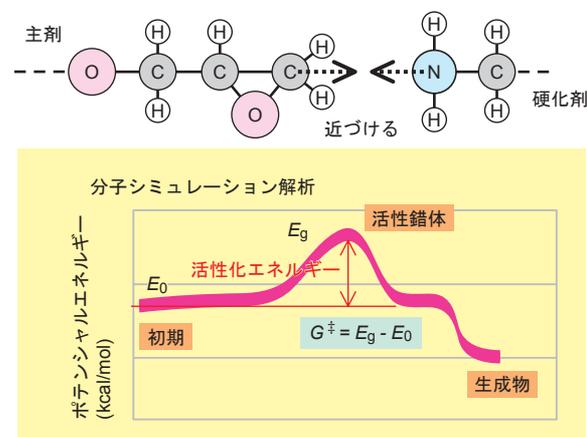


Fig. 1 半経験的分子軌道法による活性化エネルギーの算出

* 2007年8月10日 原稿受理

$$k = A \exp(-\Delta G^\ddagger / RT) \quad (1)$$

ここに示す k は反応速度， A は頻度因子， T は絶対温度， ΔG^\ddagger は活性化エネルギー， R は気体定数である。

今回，接着剤の硬化反応について式(1)の相関が当てはまることを検証するため，代表的な材料について活性化エネルギーを半経験的分子軌道法（PM5: 密度汎関数よりも計算精度は劣るが，大きい分子量に対応できる）で求め，一方，硬化時間を実験で求め，これらの値の相関を調べた。

次に室温でも短時間で硬化しつつ，耐熱性を向上させる方法について検討した。耐熱性を向上させる方法の一つとして網目架橋密度を向上させる方法がある。網目架橋密度は硬化剤の付加重合反応によって起る線状架橋反応と触媒の単独重合反応によって起る網目架橋反応との反応速度比によって決定付けられると考えられる（Fig. 2）。そこで硬化剤と触媒それぞれの反応に必要な活性化エネルギーを分子シミュレーションによって算出し，エネルギー的に短時間硬化と架橋密度アップの両立に最も有利な硬化剤と触媒の組合せを見出し，実験で確認した。

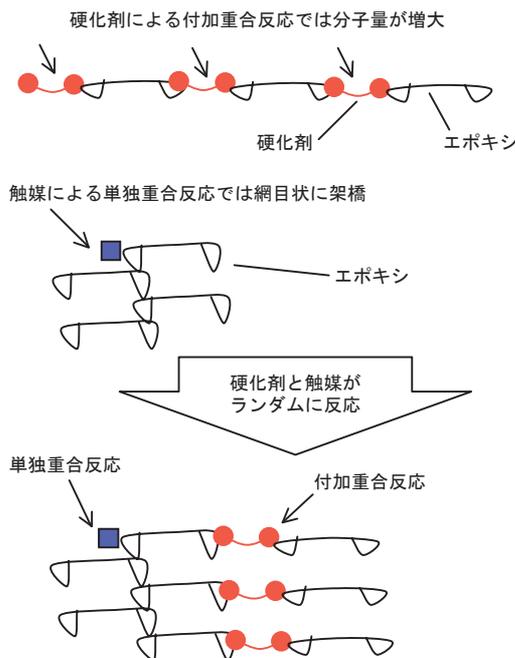


Fig. 2 付加重合反応と単独重合反応による分子構造モデル

3. 結果

3.1 反応性の検討

3.1.1 エポキシの反応解析方法

反応モデルはビスフェノールA型エポキシと各硬化剤とが結合する反応について計算した。各反応の活性化エネルギーは，各反応のポテンシャルエネルギーの最も高い値から，初期のポテンシャルエネルギーの値を引いて求めた。

実験による硬化時間の測定方法は，熱板法を用いた。測定条件は室温（23℃）雰囲気中で，混合してから指触で跡が着かなくなるまでの時間（JIS K 6833）を硬化時間と定義した。本検討では硬化剤は2級アミンやメルカプタン等（本研究では活性度を比較したいため，側鎖や多官能等，立体障害の影響のない分子構造の2級アミンやメルカプタンを選定した）を用い，主剤にはビスフェノールA型エポキシを触媒には汎用の3級アミンを用いて硬化時間を測定した。ただし，加熱硬化型接着剤については文献のポットライフ値を参考にした²⁾。

3.1.2 エポキシの反応解析結果と考察

エポキシに対し，各々の硬化剤が反応するために必要な活性化エネルギーを計算した結果と，室温雰囲気中で硬化時間を測定した結果をFig. 3に示す。この図から，硬化時間の長い硬化剤ほど活性化エネルギーが高く，理論どおりの相関があることが確認できた。

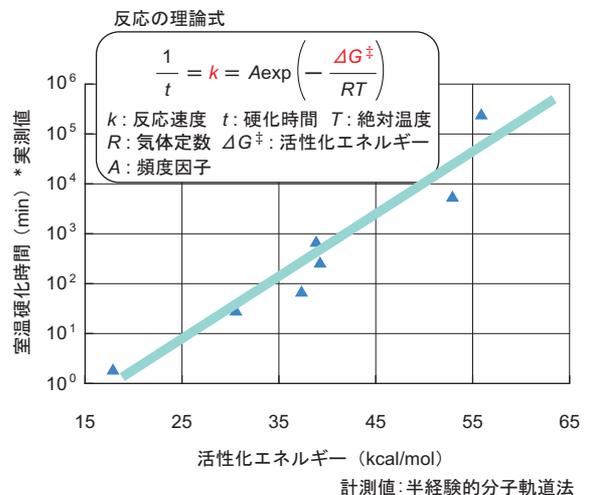


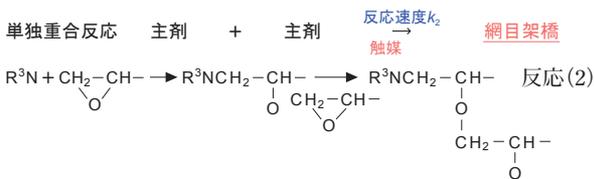
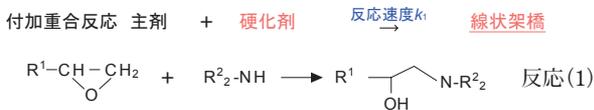
Fig. 3 硬化時間と活性化エネルギーとの関係

3.2 耐熱性検討

3.2.1 計算方法

次にエポキシ接着剤の付加重合反応（硬化剤反応）と単独重合反応（触媒反応）の活性化エネルギーを算出した。この二つの反応式を反応(1)と反応(2)に示す。

エポキシの硬化反応式



2種類の反応の反応速度比はEyringの遷移状態理論より、

$$k_1/k_2 = \exp \{-(\Delta G^\ddagger_1 - \Delta G^\ddagger_2)/RT\} \quad (2)$$

で示すことができるので、各々の反応の活性化エネルギーの差から硬化剤による付加反応と触媒による単独重合反応の反応速度比を見積もることができる³⁾ここに示す k_1 は付加重合反応の反応速度定数、 k_2 は単独重合反応の反応速度定数、 ΔG^\ddagger_1 は付加重合反応の活性化エネルギー、 ΔG^\ddagger_2 は単独重合反応の活性化エネルギーである。

3.2.2 エポキシの架橋密度と耐熱性の測定

架橋密度は架橋点間分子量に反比例する。この架橋点間分子量はゴム状弾性理論式

$$E' = 3 \Phi dRT/Mc \quad (3)$$

によって算出することができる⁴⁾ここに示す E' はガラス転移温度 (T_g) 以上の弾性率、 Φ はフロント係数、 d は密度、 R は気体定数、 T は絶対温度、 M_c は網目架橋点間の分子量である。

そこで各硬化物の弾性率を粘弾性測定装置で測定し、網目架橋点間分子量を求め、シミュレーションの解析による予測（網目架橋を形成する単独重合反応が活性な材料ほど架橋点間分子量が小さくなり架橋密度が上がるという予測）と一致するかどうか検証した。また耐熱性の指標の一つとしてガラス転移温度 (T_g)

がある。架橋密度の高い材料ほど、熱による分子運動が抑制され、 T_g が上がると思われる。そこで T_g も測定し、架橋密度との相関を調べた。

3.2.3 耐熱性の検討結果と考察

数種類の硬化剤と触媒にて、それぞれの材料がエポキシと付加重合反応や単独重合反応する場合の反応過程でのポテンシャルエネルギーの推移を計算した結果をFig. 4に示す。この結果トリアジンは、触媒として反応する場合の活性化エネルギーが通常の室温硬化のエポキシ系接着剤で用いられる3級アミンと比較して小さい値を示した。この結果からトリアジンを添加すると、網目架橋密度が高くなることが予想できる。一方、硬化剤として作用するメルカプタンは、室温硬化のエポキシ系接着剤の硬化剤として用いられる変性ジアミンと比較して活性化エネルギーが低い。このことからメルカプタンを添加すると付加反応が進んで分子量が長くなりやすいため、網目架橋密度が下がることが予想できる。

次にエポキシと変性ジアミンと3級アミンを混合したサンプルと、これらの材料の組合せにメルカプタンを添加したサンプルとトリアジンを添加したサンプルと、参考に市販の室温硬化エポキシ接着剤の硬化時間と粘弾性測定による T_g と、 T_g 以上での弾性率と、式(3)より算出した網目架橋点間分子量をTable 1に示す。

この結果から、付加重合反応（硬化剤反応）と単独重合反応（触媒反応）の活性化エネルギーの平均値が低いサンプルほど硬化時間が短いことが確認でき、硬化剤と触媒の組合せを変えてもArrheniusの反応速度論が成り立つことが確認できた。また T_g 以上の温度でサンプルの各硬化物の動的粘弾性を測定し、その弾性

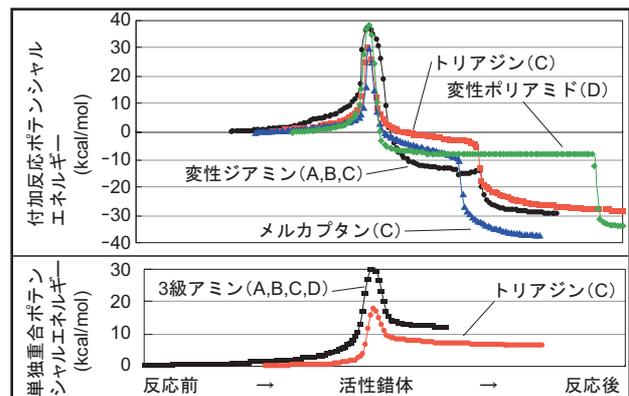


Fig. 4 ポテンシャルエネルギー計算結果

Table 1 各硬化剤の検討結果

試料	A	B	C	D (参考)
主剤	エポキシ	エポキシ	エポキシ	エポキシ
硬化剤	変性ジアミン	変性ジアミン	変性ジアミン	変性ポリアミド
	メルカプタン*	—	トリアジン**	—
触媒	3級アミン	3級アミン	3級アミン	3級アミン
付加重合反応活性化エネルギー E^{\ddagger}_1 (kcal/mol)	30.311 *	37.258	30.302 **	38.695
単独重合反応活性化エネルギー E^{\ddagger}_2 (kcal/mol)	30.485	30.485	17.827 **	30.485
$\ln(k_2/k_1)$ $\propto E^{\ddagger}_1 - E^{\ddagger}_2$ (kcal/mol)	-0.174	6.773	12.475	8.210
硬化時間 分	68	76	36	360
弾性率G _r (MPa)	6.23	9.55	10.2	30.0
架橋点間距離Mc (g/mol)	661	432	404	132
粘弾性T _g (°C)	77.1	96.6	98.9	120.0

率から網目架橋点間分子量を算出した結果、エポキシに変性ジアミンと3級アミンを配合したサンプルと比較して、これらの配合に更にメルカプタンを添加したサンプルの方が網目架橋点間分子量が大きく（網目架橋密度が低い）、逆にこれらの配合にトリアジンを添加したサンプルは網目架橋点間分子量が小さかった（網目架橋密度が高い）。

この結果から

- (1) エポキシの硬化過程では、Eyringの遷移状態理論に沿ってエポキシが硬化剤と触媒の双方と競争反応をしていることが立証できた。
- (2) これらの競争反応を見積もることができ、実測の架橋密度との相関があることが実証できた。また、網目架橋密度が高いサンプルほど、耐熱の指標であるT_gが高く、耐熱性と網目架橋密度との間に相関があることが確認できた。

4. まとめ

本研究により、エポキシに配合している硬化剤と触媒反応の活性化エネルギーを計算することによって、網目架橋を形成する単独重合反応（触媒反応）の方が線状架橋を形成する付加重合反応（硬化剤反応）よりも活発に進むと、架橋密度が上がり、高T_g化することを理論的に裏付けられた。

そしてこの理論を応用し、高活性な触媒としてエポキシに作用するトリアジンを添加することによって、室温短時間硬化と高耐熱性を両立するエポキシ接着剤

ができた。

以上、分子シミュレーションを活用して、活性化エネルギーを計算することにより、硬化時間を予測できることが分かった。

また、1対の分子が反応するためには、主剤のエポキシ基と硬化剤や触媒の官能基の部分が衝突する必要がある。分子動力学等によって分子の動きを解析し、この官能基同士が衝突する確率を計算できれば、立体障害や高分子効果、濃度等の影響も踏まえた更に精度の高い解析ができるようになる。

<参考文献>

- 1) 橋本静信：基礎有機反応論
- 2) 垣内 弘：新エポキシ樹脂
- 3) 藤本 博：有機量子化学
- 4) 長谷川喜一：日本接着学会第44回講演要旨集，pp. 127-132.



<著 者>



鈴木 克彦
(すずき かつひこ)
材料技術部
絶縁・接着剤の要素技術開発に
従事



杉浦 昭夫
(すぎうら あきお)
材料技術部
絶縁・接着剤の要素技術開発に
従事