



●二液硬化型接着剤用ウレタン樹脂

ウレタン研究所 エラストマーグループ

篠塚 祐志
相澤 考宏

1. 緒言

接着剤は、各種基材の接合に用いられ、多種多様な接着剤が存在する。例えば、アクリル系やエポキシ系の接着剤が硬い性質（高剛性）を示すのに対し、シリコン系やウレタン系は柔らかい性質（高柔軟性）を示し、それぞれの特長に応じて使用されている。

近年、環境問題を背景に自動車メーカーは車体の軽量化を推進する中、異種材料接合が可能な構造用接着剤に関するニーズが高まっている。構造用接着剤には、高剛性と高靱性を両立することが求められ、各種接着剤の技術開発が加速している。

アクリル系やエポキシ系の高剛性接着剤の靱性改良例として、柔軟なゴム成分のブレンド¹⁾や強靱なポリマー粒子の添加²⁾などが報告されている。これらの手法では、分散相となる添加剤周りでの応力誘起によって、靱性が向上すると言われている。応力誘起は、連続相と分散相の界面の影響を大きく受け、強固な界面構造が形成されていない場合、応力により連続相から分散相が脱離し、分散相への応力誘起はほとんど期待できない（図1）。

ウレタン樹脂は、イソシアネート成分、ポリオール成分、水酸基やポリアミン等の活性水素を持つ硬化剤からなる共重合体であり、原料組成の制御によりウレタン/ウレア結合が凝集したハードセグメントと、ポリオール残基からなるソフトセグメントを有する相分離構造を形成可能である。それぞれのセグメントは共有結合しているため、異種ポリマーのブレンドよりも強固な界面を形成することが期待できる。

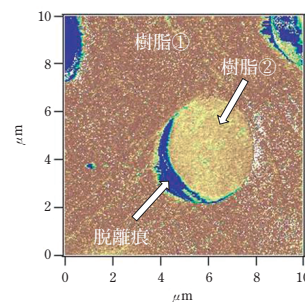


図1 応力による分散相の脱離

本稿では、相分離構造を制御した高靱性ウレタン樹脂の設計について紹介する。高靱性ウレタン樹脂は、自動車の車体軽量化やCO₂排出量削減に貢献する構造用接着剤原料として有用である。

2. 樹脂設計

ウレタン樹脂の相分離構造は、一般的にハードセグメントの凝集により形成するため、ハードセグメントが凝集したドメインが、ソフトセグメントからなる連続相に分散しており、剛性を発現することが難しい。構造用接着剤は高剛性であることが求められるため、両セグメントの相溶性や樹脂組成を調整し、ハードセグメントが連続相となるウレタン樹脂を設計した（図2）。

開発したウレタン樹脂は二液硬化型であり、熱硬化に要するエネルギー消費を削減するため速硬化性を付与しており、室温短時間での強度発現性と、短時間加熱硬化性を併せ持つ設計とした。以下、室温で30分

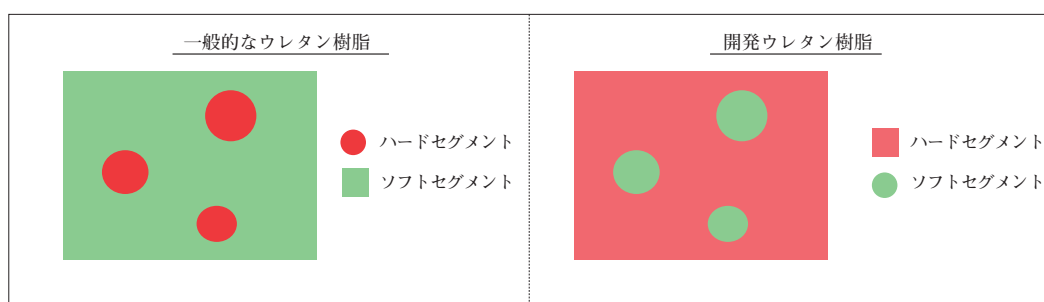


図2 相構造（模式図）

静置後に 180 °C×30 分加熱する二段階で硬化した樹脂の評価結果を示す。

3. 粘弾性挙動

動的粘弾性測定結果を図 3 に示す（昇温速度：2 °C/min、測定周波数：10 Hz）。 $\tan \delta$ に着目すると、110 °C 付近の大きなピークに加え -50 °C 付近にも小さなピークが見られる。 E'' も同じ温度域にピークを示した。高温側はハードセグメント、低温側はソフトセグメントのガラス転移に基づくピークであり、相分離構造の形成が認められる。一方、 E' は -50 °C～80 °C 付近で大きな変化は見られず、広範な温度域で安定した物性を発現することが期待される。

4. 樹脂物性

23 °C における引張試験結果を表 1 に示す。なお、比較のため一般的な相分離系ウレタン樹脂（分散相：ハードセグメント、連続相：ソフトセグメント）と、カルボキシル基末端ブタジエンニトリルゴム（CTBN）を配合したビスフェノール A 型エポキシ樹脂の評価結果を併記している。

開発ウレタン樹脂はエポキシ樹脂と比べて低いヤング率を示すが、高伸度であり、接着剤として使用した際、高い靱性が期待できる。なお、一般的な相分離系

ウレタン樹脂は、ヤング率が著しく低いため、高剛性と高靱性の両立を志向した接着剤への展開は困難と判断し、以後の評価から除外した。

5. 接着剤特性

接着剤としての特性を評価するため、せん断試験および DCB 試験を行い、接着強度と靱性をそれぞれ評価した。なお、接着剤特性評価はフィラーを添加して行った。

DCB 試験は荷重方向を開口方向とし、テーパ付双片持ち（TDCB:Tapered Double Cantilever Beam）試験片を用いて破壊靱性値 (G_{Ic}) を評価し（図 4）、接着層における破壊の割合として凝集破壊率も測定した。各試験における被着体は、せん断試験ではアルミニウム合金（A6061）を、DCB 試験では機械構造用炭素鋼（S50C）をそれぞれ使用した。

基材へ接着剤を塗布 / 接着してから 23 °C×30 分後における接着強度、180 °C 加温後の完全硬化後における接着強度と破壊靱性値を表 2 に示す。

開発ウレタン接着剤は 23 °C×30 分後に 7 MPa と高い接着強度を有している。また、完全硬化後は 20 MPa 以上の接着強度を有しており、接着剤として十分な強度を有していると言える。また、破壊靱性値は 1.5 kJ/m² であり CTBN 配合エポキシと比べても高い数値を示した。

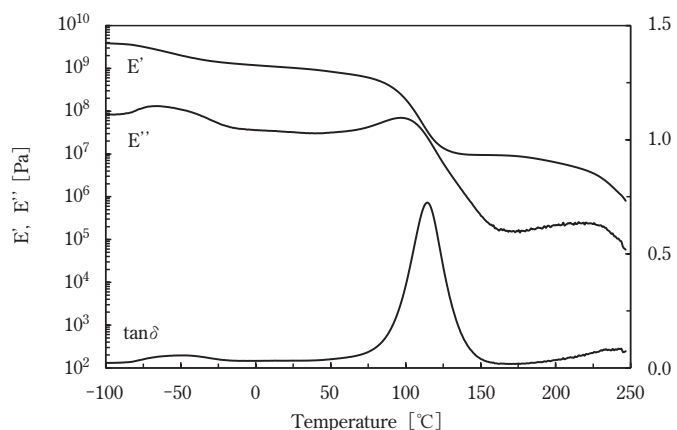


図 3 動的粘弾性測定結果

表 1 樹脂物性

	開発ウレタン樹脂	一般ウレタン樹脂	エポキシ樹脂
破断点強度 [MPa]	36	38	50
破断点伸度 [%]	260	370	<10
ヤング率 [MPa]	300	50	1020

表2 接着剤特性

硬化条件	評価項目	開発ウレタン接着剤	エポキシ接着剤
23℃×30分間	接着強度 [MPa]	7	0
	凝集破壊率 [%]	100	0
23℃×30分間 +	接着強度 [MPa]	25	29
	凝集破壊率 [%]	100	100
180℃×30分間 (完全硬化後)	G _{IC} [kJ/m ²]	1.5	0.9
	凝集破壊率 [%]	100	100

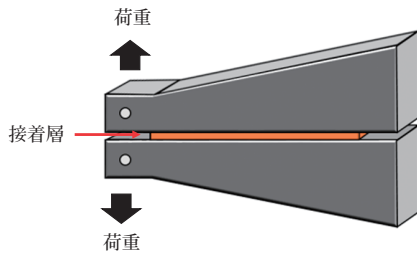


図4 DCB試験

6. 耐久性

開発ウレタン接着剤の繰り返し荷重耐性を評価した結果を図5に示す。評価はせん断試験片を使用し、室温環境下、繰り返し速度を10 Hz、応力比（最小荷重／最大荷重）を0.1として正弦波で荷重を印加し、樹脂が破断するまでの荷重繰り返し数を評価した。なお、荷重繰り返し数の上限は200万回とした。

開発したウレタン樹脂は10 MPaの高い応力条件下でも200万回の繰り返し荷重に耐えられる、高い耐久性を示した。

7. 相構造

開発ウレタン樹脂が接着剤として高靱性、高耐久性を発現した要因について相構造の観点から解析するため、AFMのPeakForceQNMモードを使用し、局所的な弾性率の分布を評価した。得られた弾性率像を図6に示す。

開発ウレタン樹脂は1 μm以下の相構造を形成しており、連続相の弾性率は約5 GPa、分散相の弾性率は0.5 GPa以下であることが明らかとなった。また相構造の界面に着目し、ラインプロファイルにより弾性率変化状況を解析すると、数十nmにわたり弾性率が連続的に変化していることが確認できた。この連続的な界面

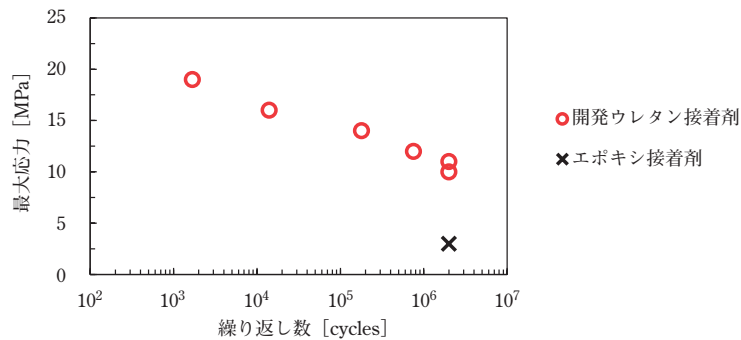
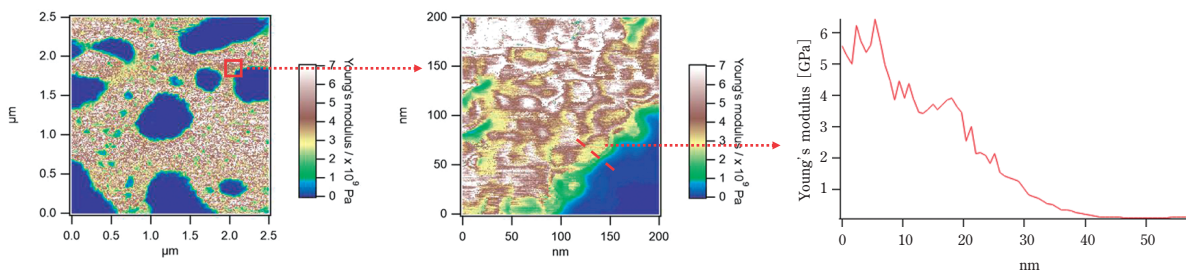


図5 繰り返し荷重耐性



※東京工業大学 物質理工学院 応用化学系・応用化学コース中嶋研究室の解析プログラム“AFM4”にて解析

図6 AFM測定結果

構造の形成が高耐久性や高靱性発現に寄与したものと考えられる。

8. 結言

本稿で紹介したウレタン樹脂は相構造の制御により高剛性と高靱性を達成した。また、繰り返し荷重への耐性も高い水準である。これら性能をもとに構造用接着剤をはじめ、各種接着剤への展開を推進していく。

9. 謝辞

東京工業大学 物質理工学院 応用科学系 応用化学コースの中嶋健教授、伊藤研究員には、本稿でのAFM解析プログラムの提供ならびに解析方法に関してご指導いただきました。厚く御礼申し上げます。

兵庫県立大 工学部 応用化学工学科 化学工学コースの松田聡准教授には、本稿での耐久性評価に関し、ご助言を賜りました。感謝申し上げます。

文献

- 1) A. G. Evans, Z. B. Ahmad, D. G. Gilbert, P. W. R. Beaumont : *Acta Metall*, **34**, 79 (1986) .
- 2) H.Kishi, Satoshi Matsuda, Jin Imade, Yusuke Shimoda, Takateru Nakagawa, Yoshio Furukawa : *Polymer* **223** (2021). Article 123712.