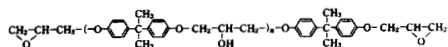


図3 硬化エポキシ樹脂の引張りせん断強さ



○: n=0.1, ●: n=1.0, ◐: n=2.0, ◑: n=3.7, ●: n=8.8

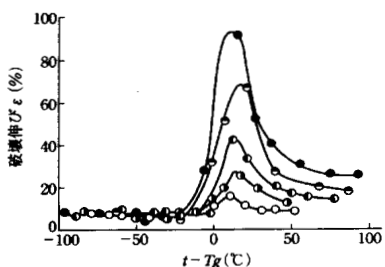


図4 硬化エポキシ樹脂の破壊伸び(記号は図3と同じ)

を目的とするならば、接着剤は弾性率やせん断強度が高くなるように設計し、はく離接着強度の改善を目的とするならば、接着剤は柔軟で変形能力が高くなるように設計することになる。橋かけ密度の異なるエポキシ樹脂で接着した継ぎ手の引張りせん断強さとはく離強さを温度を変えて測定し、接着剤のガラス転移温度  $T_g$  と実際の測定温度  $t$  との温度差  $t-T_g$  に対してプロットした結果を図3および図4に示す<sup>1)</sup>。引張りせん断強さの温度変化は、接着剤の弾性率の温度変化と同様に、接着剤のガラス転移温度付近で急激に低下しその後小さな一定値を示した。これは、前述のごとく、接着継ぎ手のせん断強さが接着剤の剛性に依存することを示している。これに対して、はく離強さは接着剤のガラス転移温度付近で最大値を示し、しかもその値は接着剤の橋かけ密度の低い系ほど高

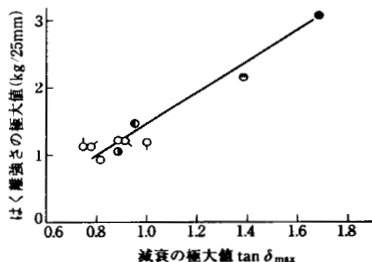


図5 各種硬化エポキシ樹脂の減衰 ( $\tan \delta_{max}$ ) とはく離強さ

い値を示した。この挙動は接着剤の損失正接 ( $\tan \delta$ ) の温度依存性と同じ傾向であり、はく離強さが接着剤のエネルギー散逸能力に依存することを示している。言い換えれば、継ぎ手にかかった外部応力を熱として緩和する能力の高い系ほどはく離強さは大きくなることを示している。樹脂と硬化剤の異なる多くのエポキシ樹脂硬化系で、はく離強さの最大値と損失正接のピーク高さの関係を図5に示した。損失正接の大きな硬化剤ほど高いはく離強さを示し、両者の間にはきれいな直線関係が得られている。この結果は、接着継ぎ手のはく離強さが接着剤層の粘弾性変形に依存する性質であることを示している。

接着剤分子の構造を設計する際には、継ぎ手に高いせん断接着強度が要求されている系では接着剤のガラス状領域での分子運動を抑制し、分鎖の充てん密度を高くして弾性率を高くすれば良いことになる。一方、高いはく離強さを要求されている系では接着剤の分子運動を容易にし、接着剤層の変化による外部応力の緩和ができるだけ大きくなるように設計すればよい。また、はく離強さは接着剤層の  $T_g$  付近で最大値となっているので、その継ぎ手の使用温度と接着剤の  $T_g$  を一致するように分子を設計することがのぞましい。

### 3. せん断及びはく離接着強度の双方に優れた接着剤の分子設計

前節に述べたように、接着継ぎ手のせん断接着強さとはく離強さが相反する挙動を示すことは良く知られている<sup>1)</sup>。一般的には、一方の強度を改善すると、もう一方の強度が低下する。しかし、実際には、応力のかけ方にかかわらず常に高い接着強度を示す接着剤が望ましいこ

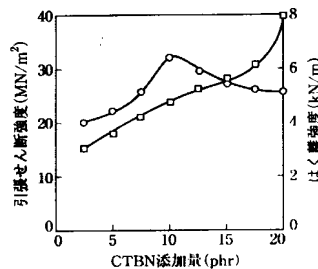


図6 エポキシ樹脂/CTBN系の接着性  
○: 引張りせん断強さ, □: はく離強度

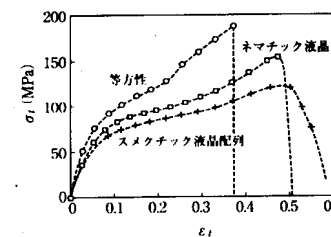


図8 液晶配列を持つ硬化物の応力-歪み曲線



図7 CTBN変性したエポキシ樹脂硬化物の破壊面のSEM観察

とは言うまでもない。接着剤の分子設計においても、常に優れた強度を発現する接着剤の分子構造を設計するのが本来の目的である。前節に述べた事実から考えて、この目的を達成するには接着剤が剛性や強度を保ちながら同時にかなりの変形能力を持つことが必要になるのは容易に想像される。

これまで、このようなせん断とはく離接着強度の双方に優れた接着剤は、エポキシ樹脂やフェノール樹脂のような弾性率の高い成分とゴムやナイロンのような弾性率の低い成分を複合化することによって作られてきた。飛行機の胴や翼など構造部材の接着に使用されている構造用接着剤はほとんどこの複合化によって作られている。ここでは、一例としてエポキシ樹脂に末端カルボキシル基ブタジエンアクリロニトリル共重合体(CTBN: 反応性液状ゴム)を複合化した系のせん断およびはく離接着強度を示す(図6)。複合化にともないエポキシ樹脂のせん断接着強度は約2倍、はく離接着強度は4~10倍に増加している。これは、弾性率の高いマトリックス材料中に

弾性率の低いゴム成分が分散することによって、ゴム相に挟まれた薄いマトリックスが塑性変形できるようになるためと考えられている。CTBNを複合化したエポキシ樹脂を接着剤とした継ぎ手の破壊靭性試験における破断面をTEMで観察した結果を図7に示す<sup>1)</sup>。マトリックスを形成するエポキシ樹脂が応力方向に塑性変形しているのが観察される。極端な言い方をすれば、剛直なマトリックスをゴム相の間でフィルム状にすることによって変形能力を賦与し、剛性と変形能力を兼ね備えた接着剤とした、言うことができる。この複合化による接着強度の改善は、分子設計と言うよりはもっとオーダーの大きな分散相構造の設計による接着強度の改善である。

最近、エポキシ樹脂の骨格にメソゲン基を導入した硬化物では、高い剛性と耐熱性を持ちながら強靭性を大きく改善できることが報告され始めている<sup>10)</sup>。これは、分子オーダーでの構造設計による高い剛性と変形能力の両立といえる。C. Ortisら<sup>11)</sup>はスチルベン型のエポキシ樹脂を芳香族アミンで硬化した系について一軸圧縮試験を行い、網目鎖がランダムに分布した等方性硬化物よりも、ネマチック、さらにスメクチック液晶配列を持つ硬化物の方がヤング率が低く、破壊エネルギーの大きくなることを報告している(図8)。この結果は、液晶性エポキシ樹脂硬化物に応力を作らせた場合、網目鎖の滑りが容易で亀裂先端部に一軸方向応力が作用するためと説明されている。C. Carfagnaら<sup>12)</sup>も網目鎖が液晶配列を持つ硬化物が、ランダム分布の硬化物に比べて高い強靭性を示すことを報告している。筆者ら<sup>13)</sup>は、テレフタリリデン型エポキシ樹脂について破壊靭性試験を行い、ネマチック液晶配列を持つ硬化物が非常に高い強靭性を示すことを報告した(表1)。このテレフタリリデン型エポキシ樹脂硬化物は、亀裂先端部で大規模降伏を生じており、破