

## 目 次

|                                |    |
|--------------------------------|----|
| <b>第Ⅰ章 エポキシ樹脂のアウトライン</b> ..... | 1  |
| 1. エポキシ樹脂とは.....               | 1  |
| 2. 液状高分子材料としてのエポキシ樹脂.....      | 3  |
| 3. エポキシ樹脂材料の構成.....            | 6  |
| 3. 1 エポキシ樹脂.....               | 6  |
| 3. 2 硬化剤.....                  | 7  |
| 3. 3 硬化体改質剤.....               | 11 |
| 3.3.1 可塑剤.....                 | 11 |
| 3.3.2 液状ゴム .....               | 13 |
| 3.3.3 充てん材.....                | 14 |
| 3. 4 流動調整剤.....                | 14 |
| 3. 5 その他の添加剤.....              | 15 |
| 4. 硬化構造の形成.....                | 15 |
| 4. 1 硬化反応.....                 | 15 |
| 4. 2 硬化による機械的性質の発現 .....       | 17 |
| 4. 3 硬化収縮と内部応力.....            | 18 |
| 4. 4 熱的な性質.....                | 19 |
| 文 献.....                       | 21 |
| <b>第Ⅱ章 エポキシ樹脂</b> .....        | 23 |
| 1. アウトライン.....                 | 23 |
| 1. 1 グリシジル樹脂の製造 .....          | 23 |
| 1. 2 化学構造からみた種類 .....          | 25 |
| 1. 3 室温における状態 .....            | 27 |
| 1. 4 共通して重要なエポキシ樹脂の性質 .....    | 27 |
| 1.4.1 エポキシ基の反応性 .....          | 27 |
| 1.4.2 異質末端基とその影響 .....         | 30 |
| 1.4.3 エポキシ樹脂の化学構造と耐熱性 .....    | 31 |

|                         |           |
|-------------------------|-----------|
| 1.4.4 エポキシ当量の効果         | 35        |
| 2. 汎用的なビスフェノール型樹脂       | 37        |
| 2. 1 もっとも汎用的なBA樹脂       | 37        |
| 2.1.1 平均分子量と分子量分布       | 38        |
| 2.1.2 水酸基当量             | 40        |
| 2.1.3 粘度と軟化温度           | 41        |
| 2.1.4 固形樹脂の溶解性と粘度       | 42        |
| 2.1.5 硬化体の性質            | 44        |
| 2.1.6 応用用途で異なる適正分子量     | 50        |
| 2. 2 粘度の低いBF樹脂          | 51        |
| 2. 3 耐候性にすぐれたヘキサヒドロBA樹脂 | 52        |
| 3. 耐熱性にすぐれた多官能性樹脂       | 53        |
| 3. 1 ノボラック型樹脂           | 54        |
| 3. 2 多官能性グリシジルアミン樹脂     | 58        |
| 3. 3 多官能性グリシジルエーテル樹脂    | 60        |
| 4. 機能性にすぐれたハロゲン化樹脂      | 61        |
| 4. 1 ブロム化エポキシ樹脂         | 62        |
| 4.1.1 難燃効果              | 62        |
| 4.1.2 HBR樹脂             | 63        |
| 4. 2 フッ化樹脂              | 64        |
| 文 献                     | 67        |
| <b>第三章 硬化剤</b>          | <b>69</b> |
| 1. アウトライン               | 69        |
| 1. 1 硬化剤の種類             | 69        |
| 1. 2 硬化剤で異なる適正硬化温度域と耐熱性 | 71        |
| 1. 3 硬化剤の構造と特性          | 73        |
| 1. 4 用途によって異なる硬化剤       | 74        |
| 2. 個性を組み込む重付加型硬化剤       | 75        |
| 2. 1 ポリアミン系硬化剤          | 75        |
| 2.1.1 ポリアミンの反応          | 76        |
| 2.1.2 単一ポリアミンの種類と特徴     | 77        |
| 2.1.3 変性ポリアミン           | 83        |
| 2.1.4 共融混合ポリアミン         | 84        |
| 2. 2 酸無水物系硬化剤           | 84        |
| 2.2.1 硬化反応              | 85        |

|                         |            |
|-------------------------|------------|
| 2.2.2 種類と特徴             | 87         |
| 2.2.3 共融混合酸無水物          | 91         |
| 2.3 その他の硬化剤             | 91         |
| 2.3.1 フェノールノボラック硬化剤     | 91         |
| 2.3.2 ポリメルカプタン硬化剤       | 92         |
| 2.4 適正添加量と硬化条件          | 93         |
| 2.4.1 適正添加量             | 93         |
| 2.4.2 硬化剤の添加量と硬化物性      | 93         |
| 2.4.3 反応を完結させる硬化条件      | 96         |
| 3. 開環重合を開始させる触媒型硬化剤     | 96         |
| 3.1 アニオン重合型硬化剤          | 97         |
| 3.1.1 第三アミン化合物          | 97         |
| 3.1.2 イミダゾール化合物         | 98         |
| 3.2 カチオン重合型硬化剤          | 99         |
| 4. 潜在性硬化剤               | 100        |
| 4.1 分散型硬化剤              | 102        |
| 4.2 熱分解型硬化剤             | 102        |
| 4.3 光分解型硬化剤             | 103        |
| 4.4 湿気硬化型硬化剤            | 104        |
| 4.5 モレキュラーシーブ封入型硬化剤     | 104        |
| 4.6 マイクロカプセル化硬化剤        | 105        |
| 文 献                     | 105        |
| <b>第IV章 エポキシ樹脂材料の改質</b> | <b>107</b> |
| 1. 流動性のコントロール           | 107        |
| 1.1 減粘                  | 107        |
| 1.2 増粘                  | 110        |
| 1.3 チキソトロピー化            | 112        |
| 2. アロイ変性                | 112        |
| 2.1 可塑剤の種類              | 113        |
| 2.2 可塑化効果               | 115        |
| 3. ゴムブレンド変性             | 116        |
| 3.1 改質の機構               | 117        |
| 3.2 改質効果にかかる因子          | 118        |
| 3.2.1 固形ゴム粒子の形成         | 118        |
| 3.2.2 ゴム粒子とマトリクス樹脂の接着性  | 119        |

|                           |            |
|---------------------------|------------|
| 3.2.3 ゴム粒子の強靭さ            | 123        |
| 3. 3 ゴムブレンドによる改質効果        | 123        |
| 3.3.1 機械的性質               | 123        |
| 3.3.2 動的粘弾性               | 124        |
| 3.3.3 接着強さ                | 125        |
| 4. 充てん材による改質              | 128        |
| 4. 1 充てん材の種類と用途           | 128        |
| 4. 2 カップリング剤による表面処理       | 128        |
| 4. 3 充てん材の改質効果            | 131        |
| 4.3.1 機械的性質               | 131        |
| 4.3.2 耐薬品性                | 133        |
| 4.3.3 熱的性質                | 135        |
| 4.3.4 耐燃性                 | 135        |
| 4.3.5 電気的性質               | 136        |
| 文 献                       | 138        |
| <b>第V章 硬化構造の形成とその性質</b>   | <b>139</b> |
| 1. 硬化構造の形成                | 139        |
| 1. 1 重付加反応による硬化構造の形成      | 139        |
| 1.1.1 ポリアミン系硬化剤           | 140        |
| 1.1.2 ポリカルボン酸およびその無水物     | 143        |
| 1.1.3 ポリメルカプタン硬化剤         | 147        |
| 1. 2 イオン重合反応による硬化構造の形成    | 148        |
| 1.2.1 アニオノン重合             | 148        |
| 1.2.2 カチオノン重合             | 151        |
| 2. 硬化構造形成のモルホロジー          | 153        |
| 2. 1 ミクロゲルの形成             | 155        |
| 2. 2 マクロゲル化               | 156        |
| 2. 3 硬化構造の形成              | 157        |
| 3. 硬化反応に伴う機械的性質の発現        | 157        |
| 3. 1 硬化反応と機械的性質           | 157        |
| 3. 2 機械的性質発現のプロセス         | 159        |
| 3. 3 エポキシ樹脂と硬化剤で異なる強度発現挙動 | 159        |
| 4. 硬化構造と機械的性質             | 162        |
| 4. 1 橋かけ構造の形成             | 163        |
| 4. 2 橋かけ密度の関数としての機械的性質    | 165        |

|                               |            |
|-------------------------------|------------|
| 4. 3 機械的性質の温度依存性 .....        | 165        |
| 文 献 .....                     | 169        |
| <br>                          |            |
| <b>第VI章 硬化収縮と内部応力 .....</b>   | <b>171</b> |
| 1. 硬化プロセスで生ずる変化 .....         | 171        |
| 1. 1 加熱硬化-冷却によって生ずる変化 .....   | 171        |
| 1. 2 実際の系における硬化収縮と冷却収縮 .....  | 173        |
| 1. 3 硬化収縮にかかる因子 .....         | 173        |
| 1. 4 内部応力にかかる因子 .....         | 176        |
| 1. 5 内部応力の実用的意義 .....         | 177        |
| 2. 冷却収縮による内部応力の発生 .....       | 178        |
| 2. 1 熱膨張係数 .....              | 178        |
| 2. 2 冷却によって生ずる収縮 .....        | 181        |
| 2. 3 内部応力の発生 .....            | 182        |
| 3. ゴム変性による内部応力の緩和 .....       | 185        |
| 3. 1 弹性率と熱膨張係数 .....          | 185        |
| 3. 2 冷却収縮挙動の変化 .....          | 186        |
| 3. 3 内部応力の低下 .....            | 186        |
| 4. 充てん材の添加による収縮率の低下 .....     | 188        |
| 4. 1 冷却収縮率の低下 .....           | 189        |
| 4. 2 弹性率の上昇 .....             | 189        |
| 4. 3 充てん材配合に伴って変化する内部応力 ..... | 191        |
| 文 献 .....                     | 191        |
| <br>                          |            |
| <b>第VII章 エポキシ樹脂の接着性 .....</b> | <b>193</b> |
| 1. 接着と破壊 .....                | 193        |
| 1. 1 接着とは .....               | 193        |
| 1. 2 接着剤としての資格要件 .....        | 194        |
| 1.2.1 第1の資格要件:液体であること .....   | 194        |
| 1.2.2 第2の資格要件:被着体をぬらすこと ..... | 195        |
| 1.2.3 第3の資格要件:固体化すること .....   | 195        |
| 1. 3 接着力と接着強さ .....           | 196        |
| 1.3.1 接着力 .....               | 196        |
| 1.3.2 接着強さ .....              | 199        |
| 2. 接着の界面現象 .....              | 201        |
| 2. 1 被着体表面のぬれ .....           | 201        |

|                               |     |
|-------------------------------|-----|
| 2. 2 接着仕事                     | 202 |
| 2. 3 臨界表面張力                   | 203 |
| 2. 4 溶解性パラメーター                | 206 |
| 3. 機械的接着強さ                    | 207 |
| 3. 1 弱い境界層                    | 207 |
| 3. 2 接着サイト比率で変化する破壊状態         | 209 |
| 3. 3 接着強さを低下させる内部応力           | 210 |
| 3. 4 接着剤のレオロジー的性質とともに変化する接着強さ | 212 |
| 3. 5 接着ジョイントの形態と接着強さ          | 214 |
| 4. 環境耐久性                      | 217 |
| 4. 1 耐熱性と耐寒性                  | 218 |
| 4. 2 応力疲労強さ                   | 220 |
| 4. 3 耐水(湿)性                   | 221 |
| 4. 4 耐候性                      | 221 |
| 文 献                           | 222 |

## 第VIII章 エポキシ樹脂の応用 ..... 225

|                        |     |
|------------------------|-----|
| 1. 応用のアウトライン           | 225 |
| 2. 塗料への応用              | 227 |
| 2. 1 常温硬化型塗料           | 227 |
| 2. 2 自然乾燥型エポキシ樹脂エスセル塗料 | 228 |
| 2. 3 焼付け型塗料            | 228 |
| 2. 4 カチオン電着塗料          | 229 |
| 2. 5 粉体塗料              | 231 |
| 3. 接 着 剤               | 232 |
| 3. 1 エポキシ樹脂接着剤の種類      | 234 |
| 3. 2 接着性能              | 235 |
| 3. 3 エポキシ樹脂接着剤の応用      | 237 |
| 4. コンポジット材料            | 237 |
| 4. 1 コンポジット材料の性能       | 238 |
| 4. 2 コンポジット材料の製造       | 239 |
| 4. 3 コンポジット材料の応用       | 241 |
| 5. 成形材料                | 243 |
| 5. 1 液状材料              | 243 |
| 5. 2 固形材料              | 244 |
| 文 献                    | 245 |