



Nanostrength®

ブロックコポリマーを用いた熱硬化性樹脂の
新しい靱性改質アプローチ

アルケマ株式会社

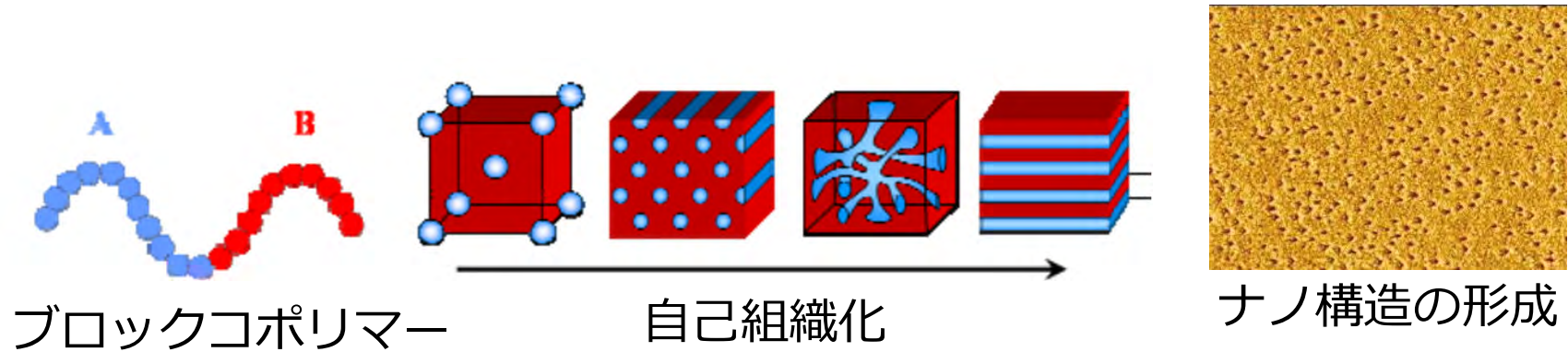
京都テクニカルセンターコーポレートR&D

有浦 芙美

fumi.ariura@arkema.com

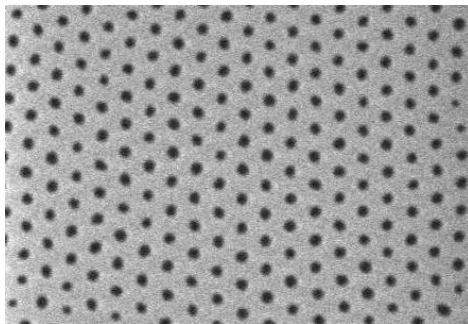
NANOSTRENGTH®
BY ARKEMA

ブロックコポリマーとは？



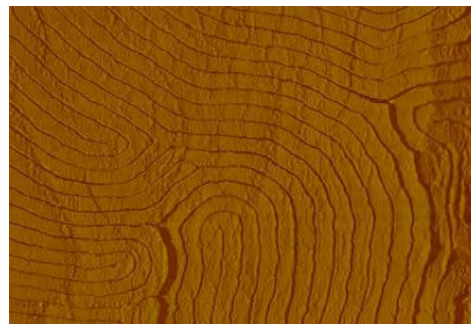
ブロックコポリマーの構造・組成に従い、規則的なナノレベルの相分離構造を形成する

PS/PMMA



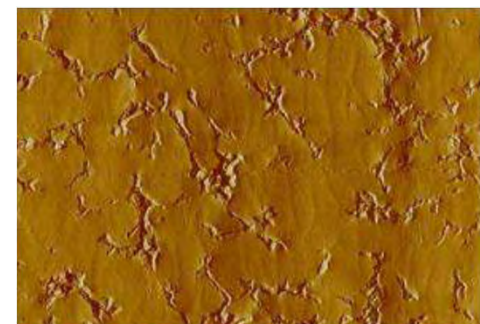
100 nm

PMMA/PBA



1000 nm

Epoxy + BCP



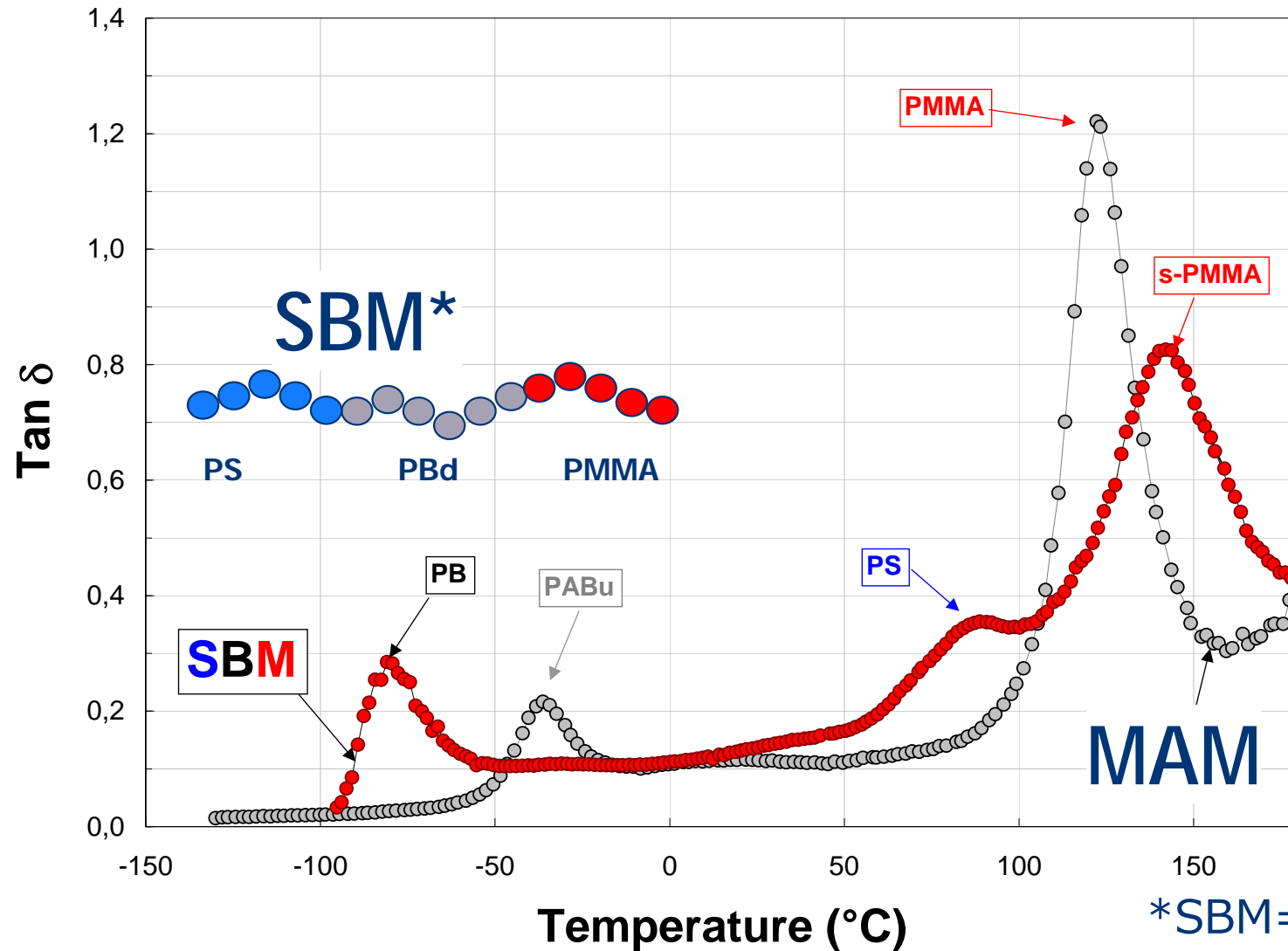
200 nm

アルケマブロックコポリマー製品のナノ構造の一例

ブロックコポリマーの特徴



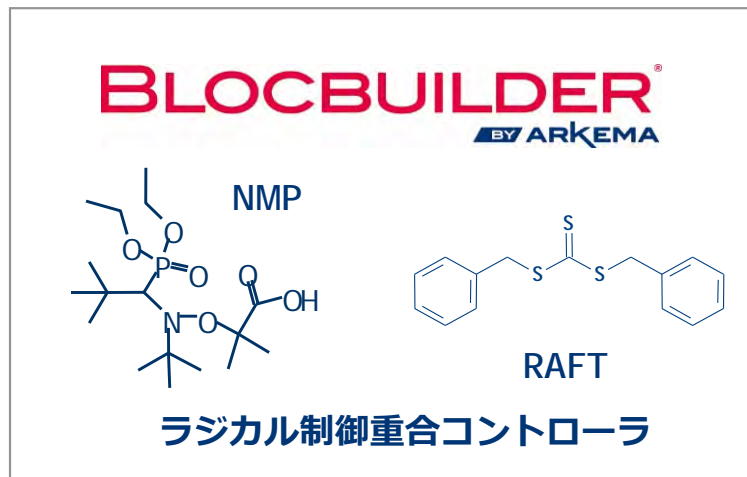
MAM



*SBM=開発グレード

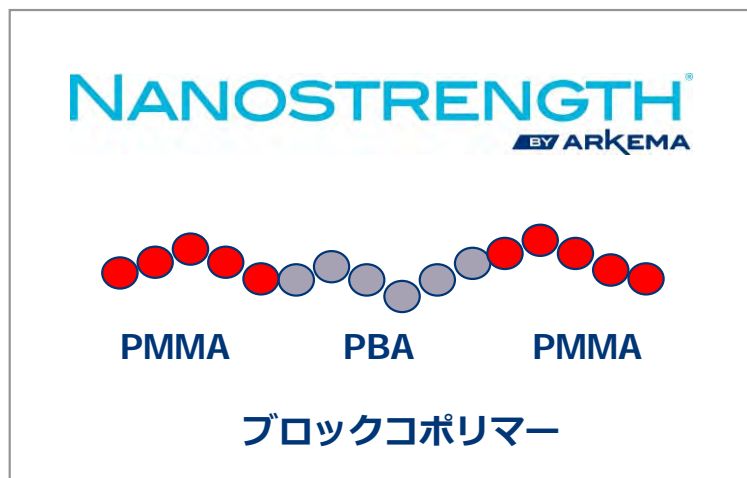
複数のガラス転移温度(T_g)が発現
それぞれのホモポリマーの T_g に対応

アルケマのリビングラジカル重合技術

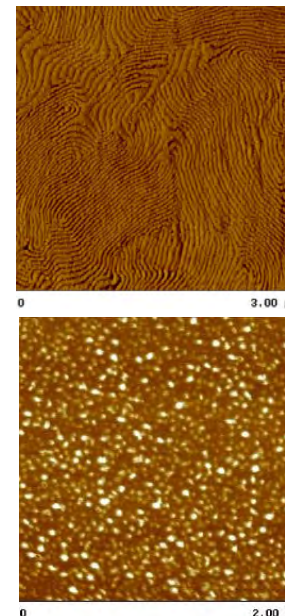


ラジカル制御重合

- ソフト・ハード組成、各ブロックの分子量の制御
- 変性基のブロック選択的付与が可能



混合 or 溶解



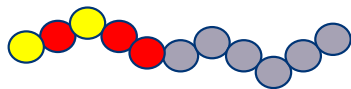
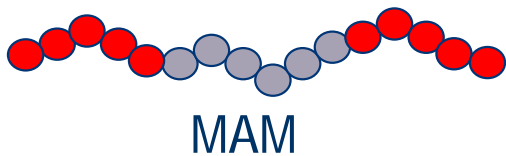
ナノレベルでの相分離形成

新しい特性バランス

- 機械特性
- 光学特性
- 接着特性
- 表面特性
- etc...

ナノストレングス 製品群

- ナノストレングス・・・リビング重合法を用いて製造されるアクリル系ブロックコポリマー
- 中央にソフトブロック(PBA)、両側にハードブロック(PMMA)を持つ

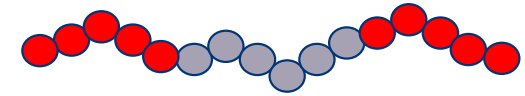


トリブロック

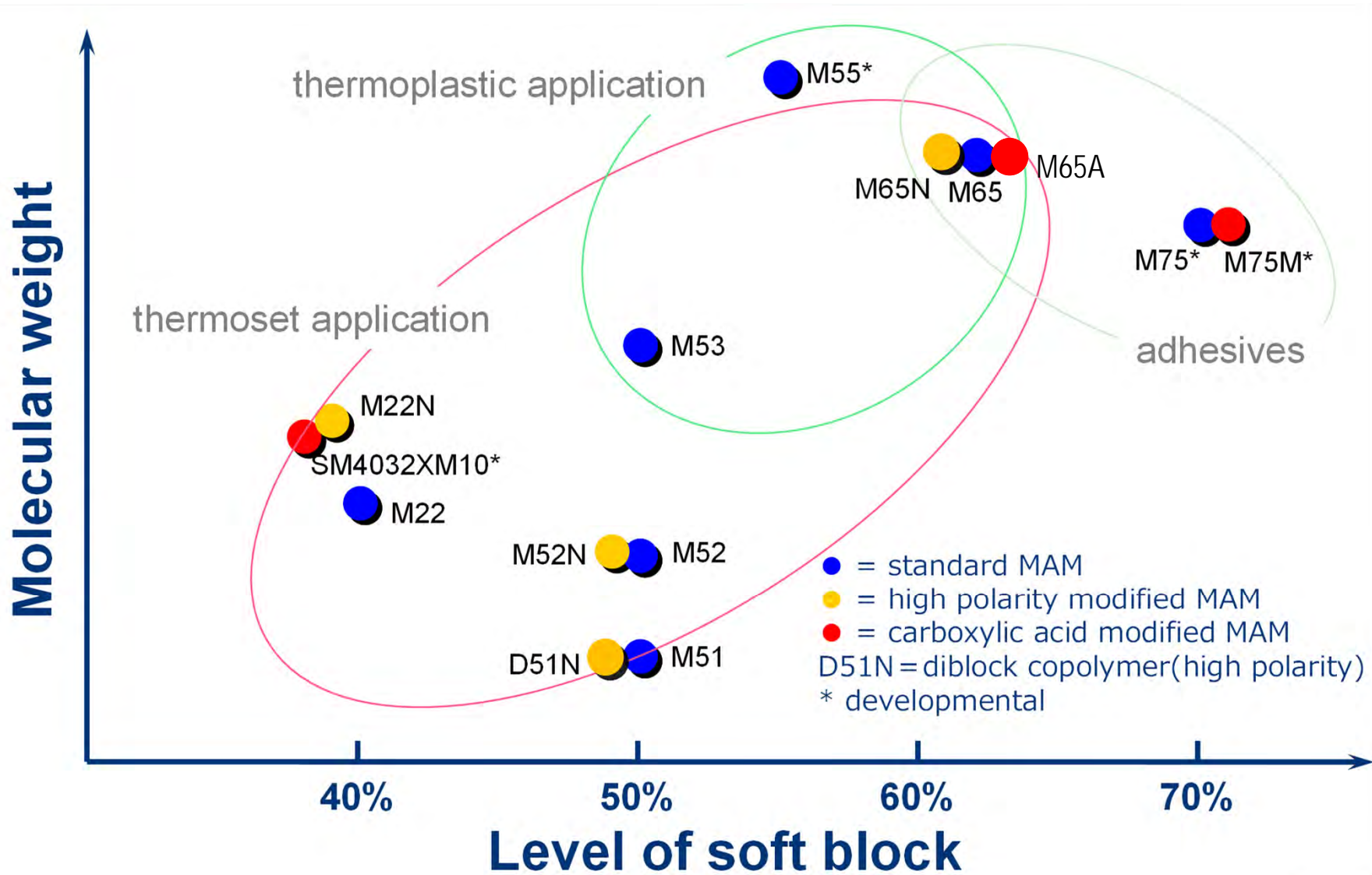
- 標準 MAM (PMMA-*b*-PBA-*b*-PMMA)
- 変性 MAM
 - カルボン酸基
 - 親水性基

ジブロック (変性グレード1種類のみ)

MAMグレード一覧



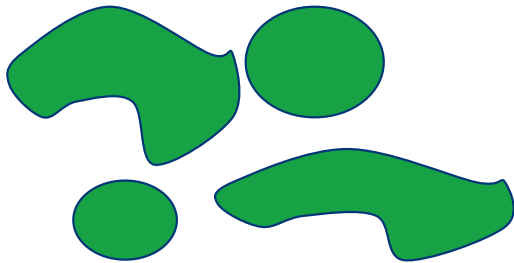
MAM (PMMA-PBA-PMMA)



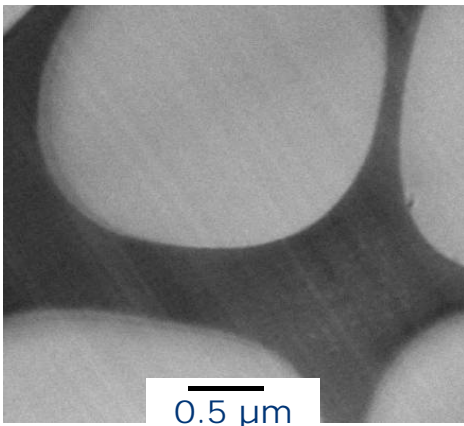
エポキシ樹脂靱性改質剤のいろいろ

Nanostrengthと従来のエポキシ靱性改質剤との比較

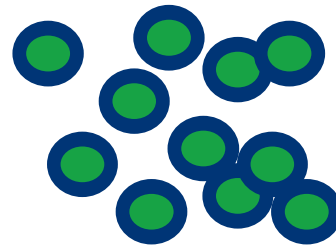
CTBN / TP



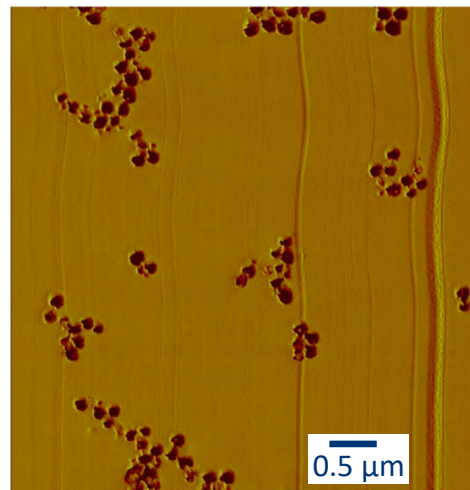
ドメインサイズ 1 ~ 5 μm



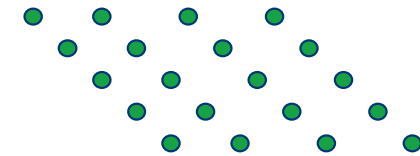
コアシェル



0,1 ~ 1 μm

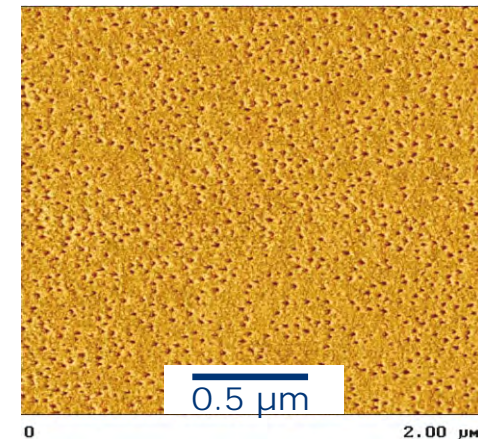


ブロックコポリマー



NANOSTRENGTH[®]
BY ARKEMA

0,01 ~ 0,05 μm



Nanostrength[®] 使用方法

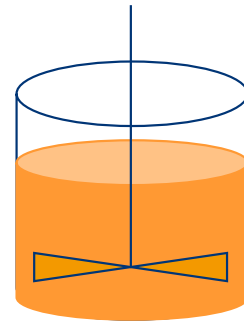


PMMA-*b*-PBA-*b*-PMMA

それぞれの組成の相溶性

	エポキシ	PMMA	PBA
エポキシ	-	○	×
PMMA	○	-	×
PBA	×	×	-

エポキシに溶解

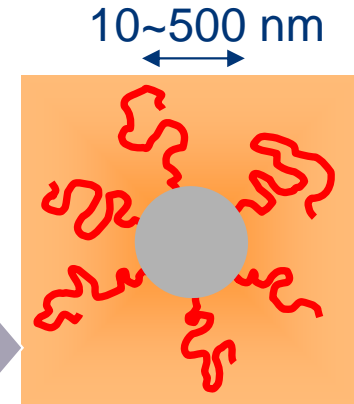


溶解条件の例

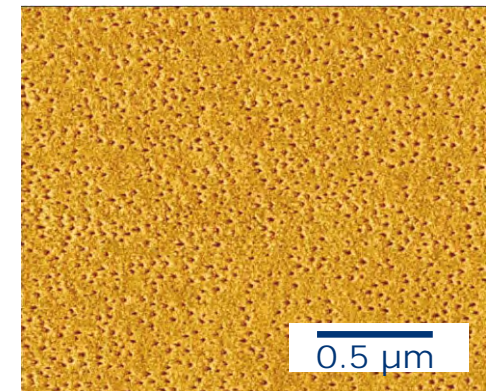
ホットメルト(無溶剤) :
90℃1時間+150℃1時間

溶剤 : 常温数時間

硬化

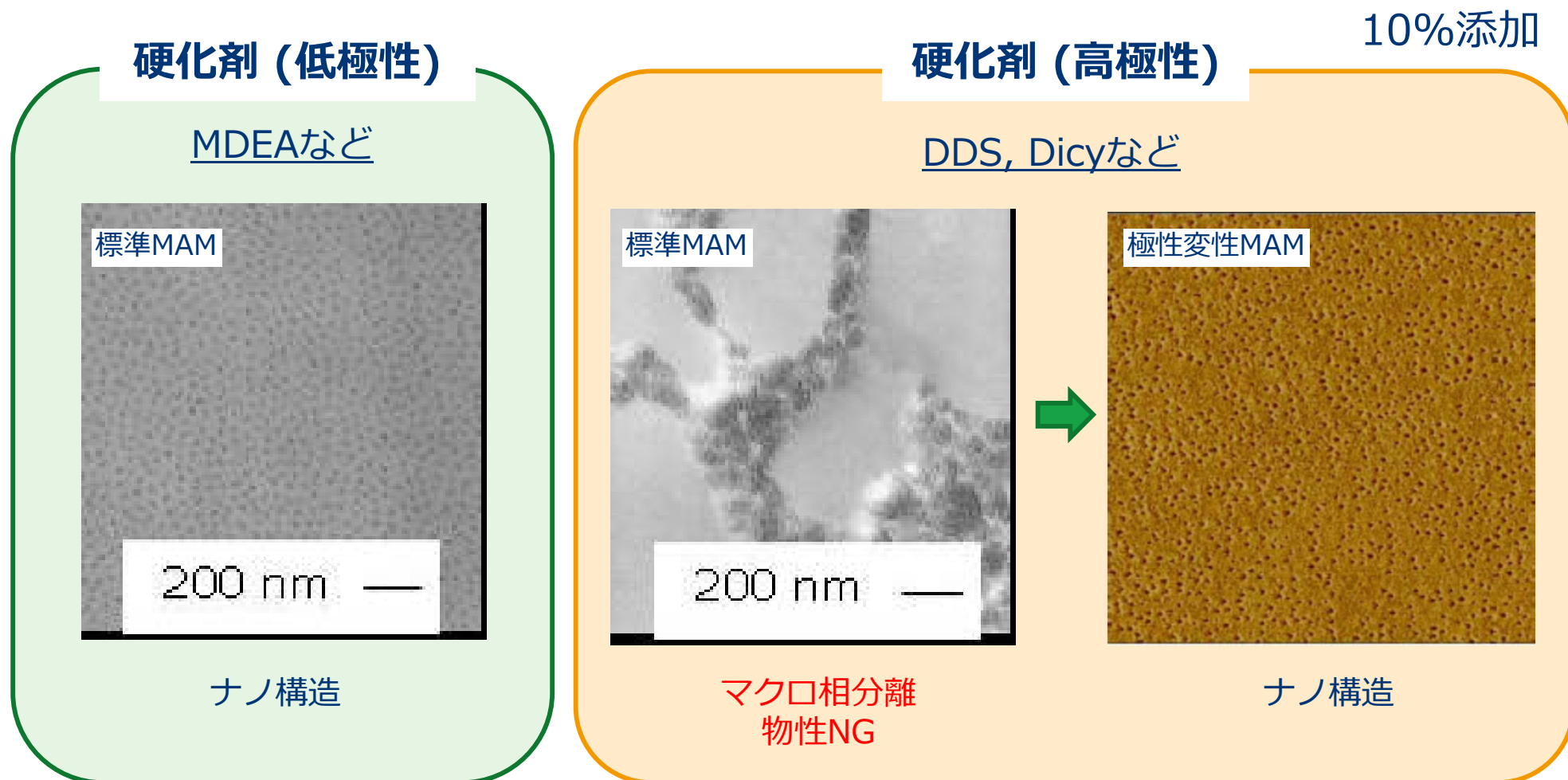


自己組織化により
ナノレベルの
相分離構造を形成



- エポキシ樹脂と相溶しにくいブロック(**PBA**)の長さに応じて、さまざまなナノサイズのモルフォロジーを形成
- ナノストレンクスがモルフォロジーを制御、高い再現性
- 強固なハード・ソフト界面

硬化剤の影響と変性グレード



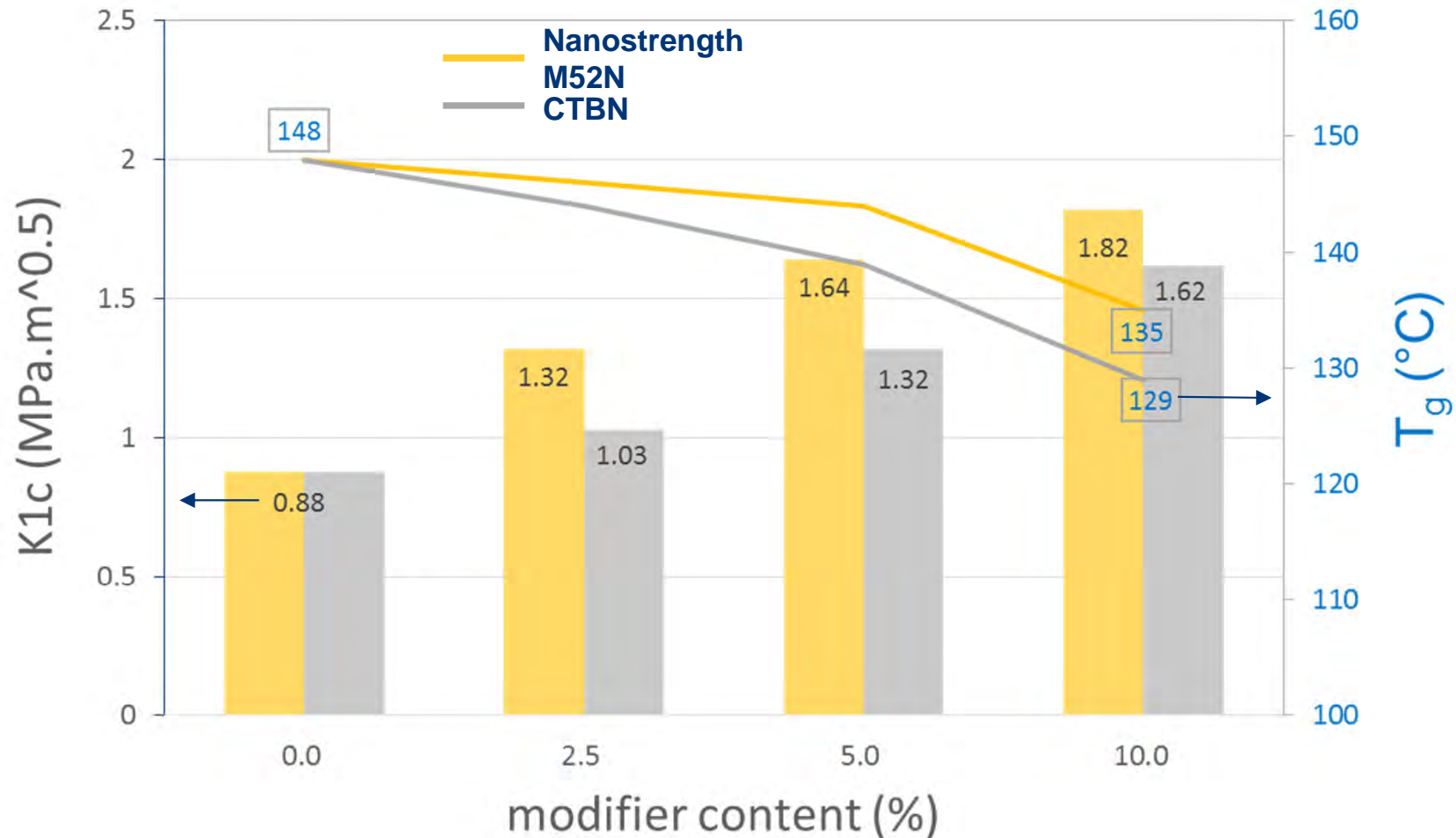
硬化剤系と溶解度パラメータに近い極性変性Nanostrengthを使用することで、硬化後もナノ構造を保つことができる

Nanostrength® 選択ガイド (ref.TDS)

Resin	Hardener	Recommended grades	
		Regular grades	N Grades
DGEBA	Jeffamine	M53-M52	
DGEBA	Dicy		M52N-D51N
DGEBA	DDS		M52N-M22N
DGEBA	Anhydride		M52N – D51N
TGDDM	MDEA	M52	
Epoxy Novolac	Phenol Novolac	M51	
DGEBA	Thermal cationic curing		M52N – D51N

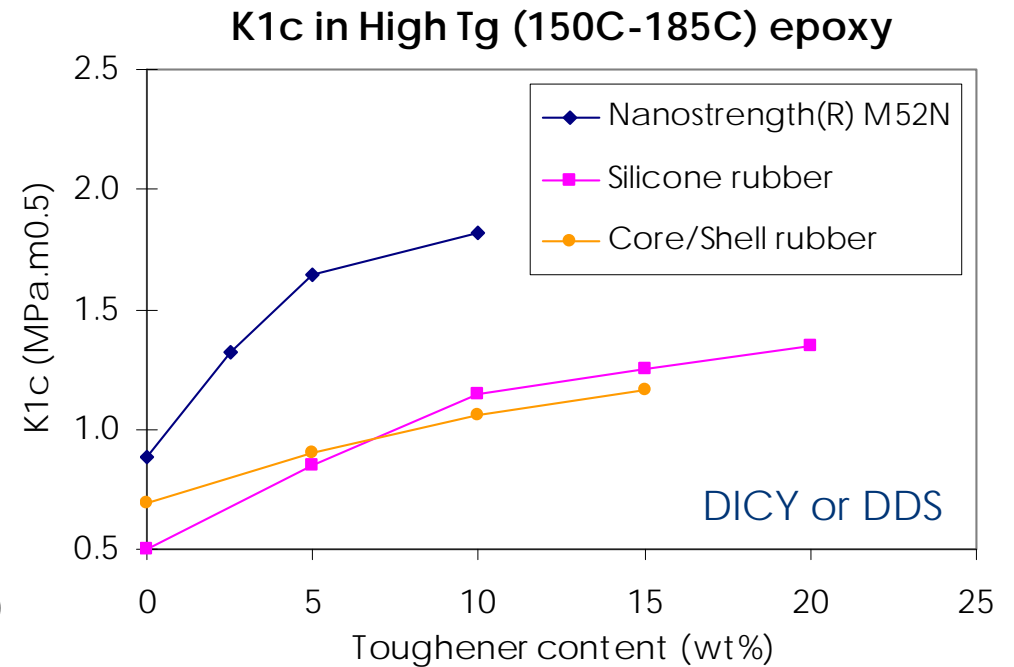
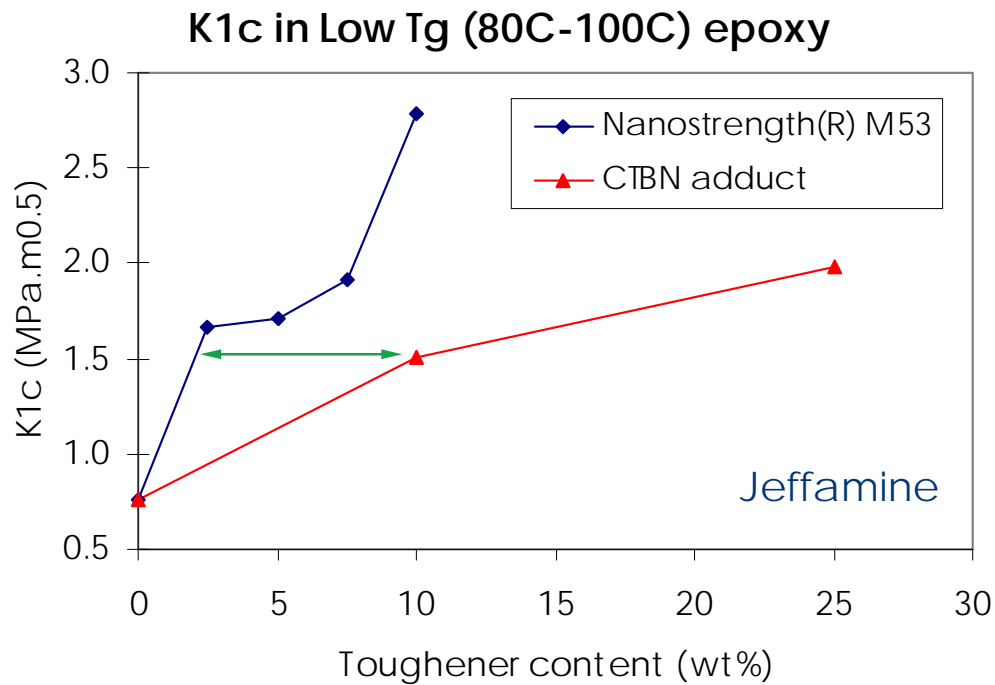
Nanostrength® 靱性改質特性

エポキシ/DICY系におけるナノストレングスとCTBNの靱性改質比較



少ない添加量ですぐれた靱性改質
Tg低下が少ない

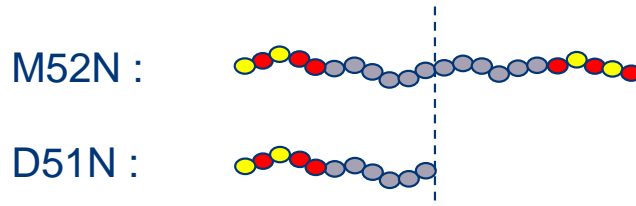
Nanostrength® 他の添加剤との比較



- 少ない添加量で高い靱性改質
- 多くの添加剤はエポキシ中に分散されたマスターバッチ (タフナー含有量 25-40%)
- Nanostrengthは100%タフナー → エポキシ配合への影響が少ない

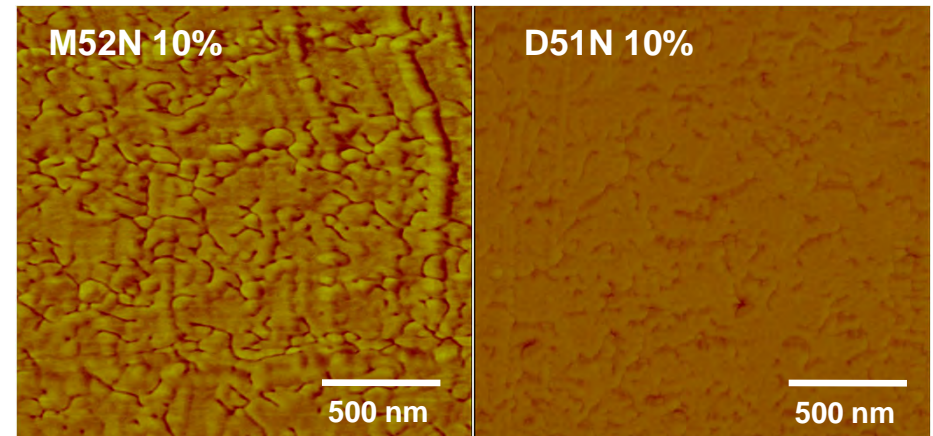
Nanostrength® 低粘度グレード : D51N

D51N : M52Nの半分の分子量のPMMA-b-PBAジブロックコポリマー(極性変性有)



特徴: 粘度低減、靱性付与効果はM52Nと同程度

<i>Curing agent: DICY</i>	neat	M52N (10%)	D51N (10%)
K_{1c} (MPa.m ^{1/2})	0.88	1.82	1.86
G1c (J.m ⁻²)	-	1867	1552
Tg by DMA (°C)	148	135	128
Viscosity (Pa.s) at 40°C	1.5	29	14



同じ添加量の場合、配合物の粘度はM52Nの約半分
硬化後のTgはD51Nのほうが低下しやすい

M52NとD51Nは同様のナノ構造を形成

ナノストレングスのプロセス性

高い溶解性

- エポキシプレカーサーや有機溶媒に容易に溶解
- 汎用の攪拌装置 (高せん断不要)
- 無溶剤系の場合：120℃以上の加熱が必要
 - 推奨：90℃1時間+150℃1時間
- 溶解後の長期安定性(再沈殿、相分離なし)



エポキシ中に溶解後2年以上経過
(Nanostrength25w%含有)

用途例：CFRP用エポキシ

■ 韌性改質剤

■ 推奨グレード： D51N, M52N, M22N, M65N

- CF強化コンポジット用プリプレグ
- 少ない添加量で優れた耐衝撃性 (添加量~2.5wt%)
- 限定的なTg低下
- 高い透明性の成形品 (意匠性)
- 相溶化剤として
- すぐれた耐UV性



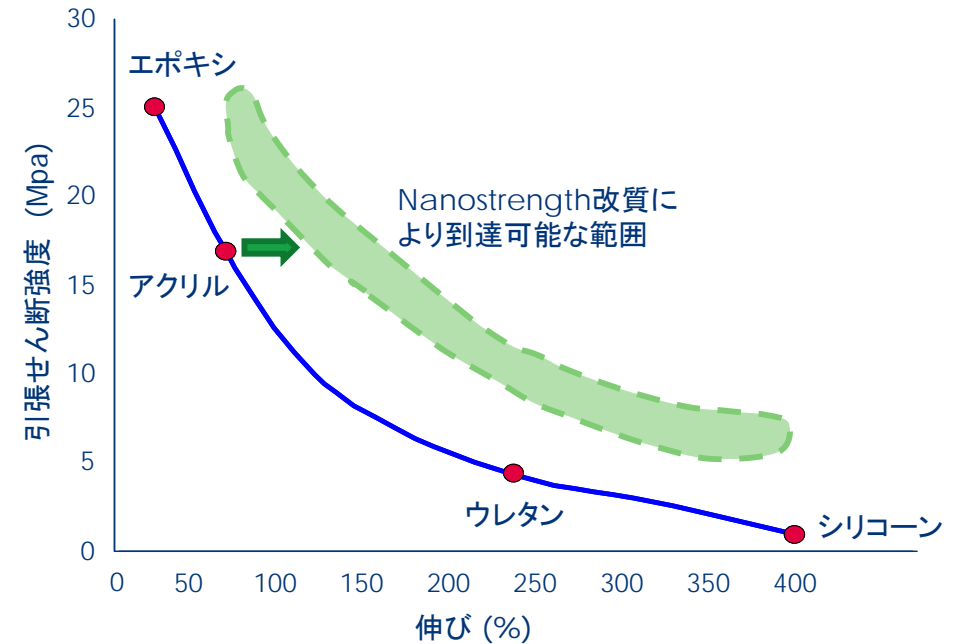
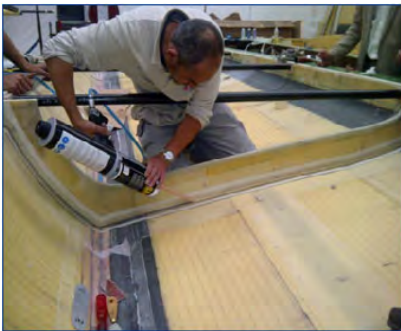
用途例：構造用接着剤

構造用接着剤：長時間大きな荷重がかかっても接着特性の低下が少なく、信頼性の高い接着剤

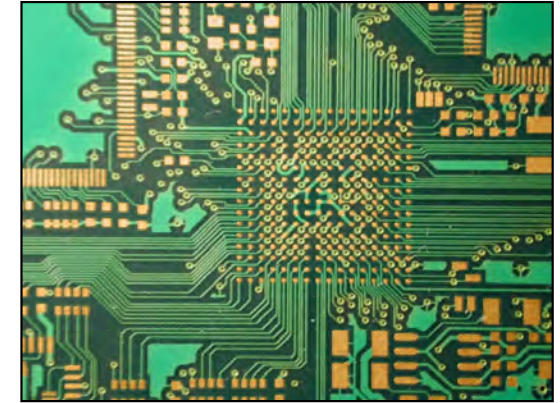
- 異種材間(ex.金属/樹脂)の接着
- 体積膨張率のミスマッチの解消

推奨グレード：M65N, M65A, M65, M53

- アクリル・エポキシ構造用接着剤
- 伸びの向上
- 耐久性向上
- 低収縮



用途例：エレクトロニクス



- 靱性改質、フィルム・インキの伸び改善
- 穴あけ効率の向上(ダスト、クラックの低減)
- 信頼性向上 (温度サイクル試験、熱衝撃試験)
- ハロゲンフリー対応

- 推奨グレード： M52N, M22N, M65N
 - EMC: 内部応力緩和、耐久性の向上
 - フレキシブルPCB: M65N, M22N, M52N – 可撓性付与、信頼性向上、基板への密着性向上
 - PCB: M52N, M22N – 耐衝撃性、穴あけ効率向上
 - 接着剤: M52N, M65N – 伸びの向上、耐久性の向上