

エポキシ樹脂中における水分子の挙動に関する研究

物質系専攻 47-196007 岩田 昂之

指導教員：内藤 昌信 准教授・加藤 和明 講師

キーワード：エポキシ樹脂、水、陽電子消滅寿命法、中性子準弾性散乱

[背景]

熱硬化性樹脂の一種であるエポキシ樹脂は、その耐熱性、耐衝撃性、高い接着強度などの特性から、コーティング剤や接着剤など多岐にわたって用いられる樹脂材料であるが、他の構造材料と比べてみると克服すべき課題も残されている。たとえば、エポキシ樹脂は水分を吸収することで、その機械的強度が大幅に低下することが知られている。これは、樹脂中に含まれた水分子が可塑剤として働くことによって引き起こされると考えられている[1]。そのため、エポキシ樹脂の架橋構造中に水分子がどのように取り込まれ、また、どのような振舞いをするのかを理解できれば、耐水性に優れた材料設計の指針を与えるのみならず、ポリマーネットワークという微細孔中における水分子の挙動に関する基礎的知見を得ることができる。

エポキシ樹脂の機械的特性に水が与える影響の研究は、これまでマクロスコピックな物性評価からのアプローチが主であった。たとえば、エポキシ樹脂のガラス転移温度(T_g)に及ぼす含水効果[2]や、その T_g 変化に対して二液硬化型エポキシ樹脂における主剤と硬化剤の混合割合が与える影響[3]などがある。

本研究では、二液硬化型エポキシ樹脂の主剤/硬化剤比によって架橋構造とそれを構成する高分子鎖の化学構造を変化させた試料を調製し、バルク材料としての機械特性に及ぼす含水の影響と、ミクロスコピックなポリマーネットワーク中における水分子の動的挙動に関する知見を総合的に考察した。具体的には、陽電子消滅寿命法(PALS)により、エポキシ樹脂の細孔構造を明らかにし、さらに中性子準弾性散乱(QENS)を用いて、エポキシ樹脂に取り込まれた水分子の動的挙動を解析した。同時に、一軸引張試験、動的粘弾性試験(DMA)や、示差走査熱量分析(DSC)などによって、バルク材料としての熱物性・機械特性に及ぼす含水効果を明らかにした(Figure1)。

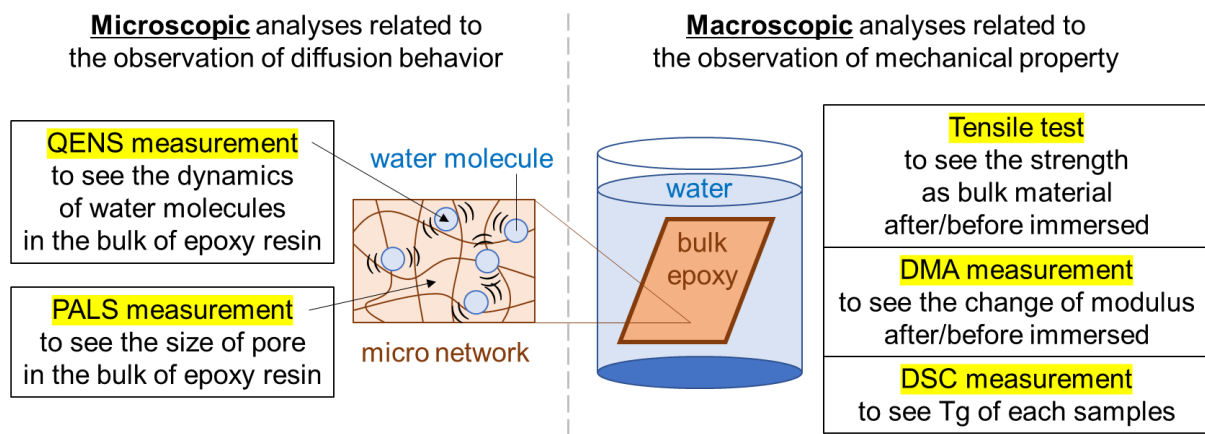
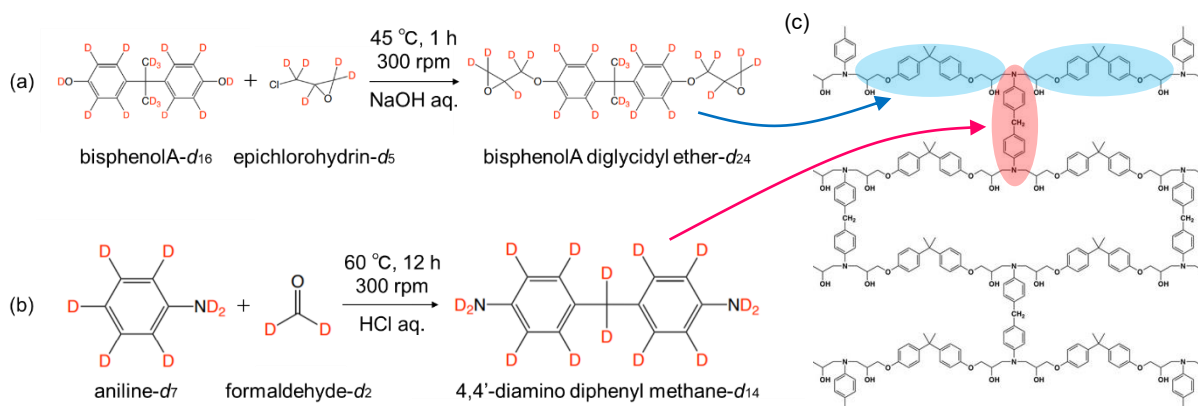


Fig. 1. エポキシ樹脂中の水分子の様子と各測定のおねらい

[実験および結果と考察]

1. 重水素化エポキシ樹脂の合成と試料調製

本研究では、二液硬化型エポキシ樹脂の主剤および硬化剤として、bisphenolA diglycidyl ether (BADGE)と 4,4'-diamino diphenyl methane (DDM)をそれぞれ用いた。中性子散乱の特長である軽元素の同位体識別能を利用し、エポキシ樹脂内の水分子の動的挙動を解析するため BADGE と DDM の重水素化体を合成した(Scheme1)。また、比較のため軽水素体の BADGE と DDM も別途合成した。



Scheme 1 (a)重水素化 BADGE と(b)重水素化硬化剤 DDM の合成スキーム、
(c)BADGE/DDM = 2 のときに得られる架橋構造

BADGE と DDM およびその重水素化物を様々な組み合わせで脱気混合した後、190°Cで3時間、加熱硬化することで PALS および QENS 用の試料片を作製した。Scheme1(c)は、BADGE : DDM の化学量論比が 2 : 1 の時に得られる構造を示している。本研究では、BADGE : DDM = 1 : 1 (硬化剤過剰)および 3 : 1 (主剤過剰)となる組成の試料も調製したが、いずれの試料片においても、最大含水率は 2.0 wt%程度であった。

2. 陽電子消滅寿命法(PALS)

作製したエポキシ樹脂の細孔の平均サイズを、陽電子消滅寿命法を用いて評価した。その解析結果を Figure2 に示す。

含水の前後でエポキシ樹脂の細孔のサイズに変化は見られなかった。また、それぞれのサンプル中の細孔の平均サイズに、化学構造の違いによる傾向は見られたものの、水分子の直径約 0.38 nm に対していずれのサンプルでも細孔の平均サイズは直径約 0.50 nm から 0.53 nm に収まっている。したがって、水分子の運動に影響するほどの細孔サイズの差、すなわち物理的な違いは各サンプル間に存在しないと考えられ、以降は水分子が高分子鎖の構造から受ける化学的相互作用に注目した。

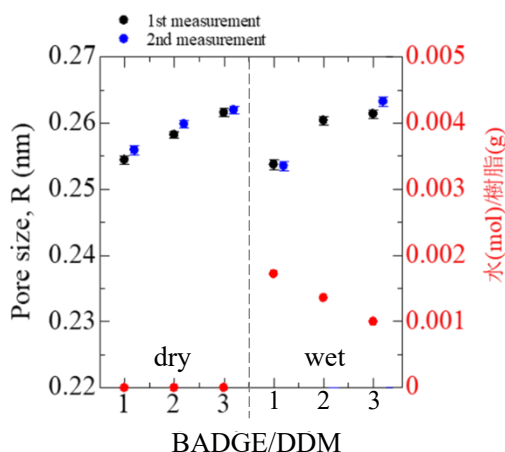


Fig. 2. PALS の解析結果

3. 中性子準弾性散乱測定(QENS)

重水素化エポキシ樹脂を作製し、これに軽水 H_2O を取り込ませたサンプルを用意して、エポキシ樹脂内部に取り込まれた水分子のダイナミクスを評価した。測定は J-PARC MLF の BL02(DNA)[4]で行った。エネルギー分解能は $12 \mu\text{eV}$ 、測定レンジは $-0.5 \leq E [\text{meV}] \leq 1.5$ および $0.125 \leq Q [\text{\AA}^{-1}] \leq 1.875$ であった。

BADGE/DDM = 1, 2, 3 の三種類の原料混合比で作製したサンプル各々について、その散乱スペクトル $S(Q, E)$ を Figure 3(a) に示した。分解能関数 (vanadium) と比べて、散乱プロファイルが広がっていることから、いずれのサンプル内部でも水分子が動いていることが判った。Fitting による解析の結果 (Figure 3(b))、BADGE/DDM = 2、すなわち主剤と硬化剤を正規の化学量論比で混合したサンプルにおいてのみ、動いている水分子はジャンプ拡散ダイナミクス[5]を示し、他の条件では局所的回転運動を示すことがわかった。また、上記のダイナミクスに基づく動く水の割合は BADGE/DDM = 2 のときで約 25%、BADGE/DDM = 1, 3 のときで約 10%と、高分子鎖の化学構造によってバルク内部における水分子の運動性に違いが見られた。

この運動性の違いは、樹脂内部の残存官能基の性質やその相対的な多寡によって引き起こされると考えられる。たとえば、BADGE/DDM = 2 のサンプルにおいては、残存する官能基が相対的に少ないことから、高分子鎖の化学構造が水分子の運動を妨げにくいと考えられる。

[結論]

エポキシ樹脂を硬化させた後に架橋構造内部に残される官能基の種類やその多寡によって、取り込まれた水分子のダイナミクスは大きく影響を受けるという基礎的知見が得られた。

[謝辞]

測定や解析のご指導を頂いた産業技術総合研究所の大島永康氏 (陽電子寿命消滅法)、総合科学研究機構の富永大輝氏 (中性子準弾性散乱測定) に心より感謝申し上げます。

[参考文献]

- [1] P. Nogueira, *et al.*, Journal of Applied Polymer Science, 2001, **80**, 71-80.
- [2] T. S. Ellis, *et al.*, Polymer, 1984, **25**, 664-669.
- [3] M. Tomoi, J. of The Japan Institute of Electronics Packaging, 2001, **4** (6), 537-542.
- [4] K. Shibata, *et al.*, JPS Conf. Proc., 2015, **8**, 036022.
- [5] J. Teixeira *et al.*, Physical Review A, 1985, **31** (3), 1913-1917.

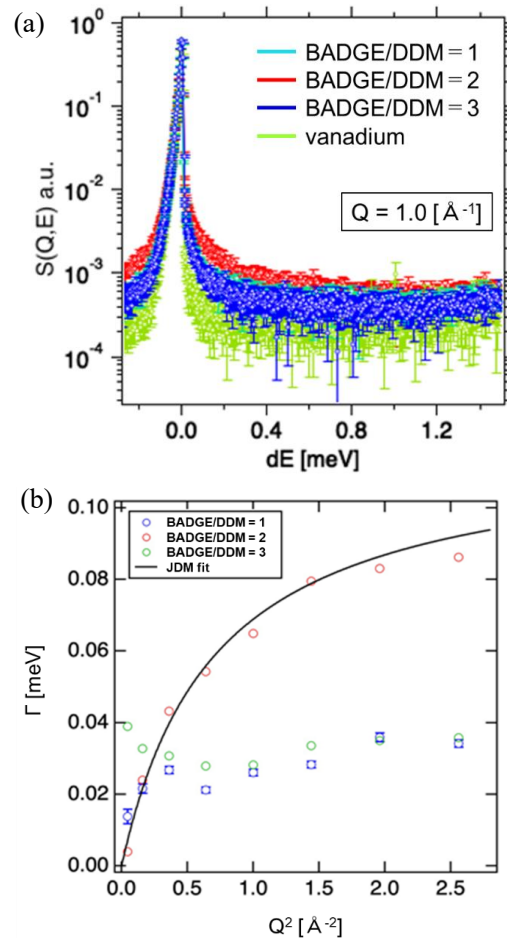


Fig. 3. 各 BADGE/DDM = 1, 2, 3 における QENS の散乱スペクトル(a)と解析で得られた半値半幅 Γ の Q^2 依存性(b)