

東京大学大学院 新領域創成科学研究科

基盤科学研究系 物質系専攻

令和 2 年度

修士論文

エポキシ樹脂中における水分子の挙動に関する研究

2021 年 2 月 26 日提出

指導教員 内藤昌信 准教授

指導教員 加藤和明 講師

47-196007

岩田昂之

目次

第1章 序論	1
1.1 エポキシ樹脂.....	1
1.2 エポキシ樹脂中における水.....	3
1.2.1 エポキシ樹脂のバルク内部の水.....	4
1.2.2 エポキシ樹脂/金属の接着界面の水	5
1.3 中性子を用いた測定法	6
1.3.1 中性子を用いる利点	6
1.3.2 中性子準弾性散乱.....	7
1.3.3 中性子イメージング	10
1.3.4 中性子反射率測定.....	13
1.4 本研究の目的.....	15
第2章 実験	16
2.1 重水素化体原料の合成	16
2.1.1 実験試薬	16
2.1.2 BADGE の合成.....	17
2.1.3 DDM の合成.....	17
2.1.4 bisphenol-A の合成.....	18
2.1.5 合成物のキャラクタリゼーション	19
2.1.6 重水素化体の合成.....	19
2.2 エポキシ樹脂のバルク内部における水分子のダイナミクス.....	20
2.2.1 示差走査熱量分析(DSC).....	20
2.2.2 一軸引張試験	20
2.2.3 DMA 装置を用いた弾性率の観察	21
2.2.4 陽電子消滅寿命法(PALS)	21
2.2.5 中性子準弾性散乱実験(QENS)	21
2.3 エポキシ樹脂/アルミ接着界面における水分子の分布	23
2.3.1 接着継手剪断試験.....	23
2.3.2 中性子イメージング	24
2.3.3 中性子反射率測定.....	27

第3章 結果と考察	29
3.1 重水素化体原料の合成	29
3.1.1 BADGE のキャラクタリゼーション	29
3.1.2 DDM のキャラクタリゼーション	32
3.1.3 bisphenol-A のキャラクタリゼーション	33
3.2 エポキシ樹脂のバルク内部における水分子のダイナミクス	33
3.2.1 示差走査熱量測定(DSC)	33
3.2.2 一軸引張試験	38
3.2.3 DMA 装置を用いた弾性率の観察	42
3.2.4 陽電子消滅寿命法(PALS)	46
3.2.5 中性子準弾性散乱実験(QENS)	52
3.3 エポキシ樹脂/アルミ接着界面における水分子の分布	68
3.3.1 接着継手剪断試験	68
3.3.2 中性子イメージング	70
第4章 結論	86
付録	87
架橋点密度の計算	87
FT-nIR によるエポキシ樹脂のキャラクタリゼーション	88
中性子反射率測定	91
参考文献	93
謝辞	95

第1章 序論

1.1 エポキシ樹脂

エポキシ樹脂は、分子内に反応性のエポキシ基を二つ以上有し、エポキシ基の開環重合によって硬化する熱硬化性樹脂の総称である。Fig. 1 に、二液混合式エポキシ樹脂を与える主剤と硬化剤の一般的な例を示す。Fig. 2 および Fig. 3 では、これらの主剤と硬化剤が形成するポリマーネットワークの概念図を示す。

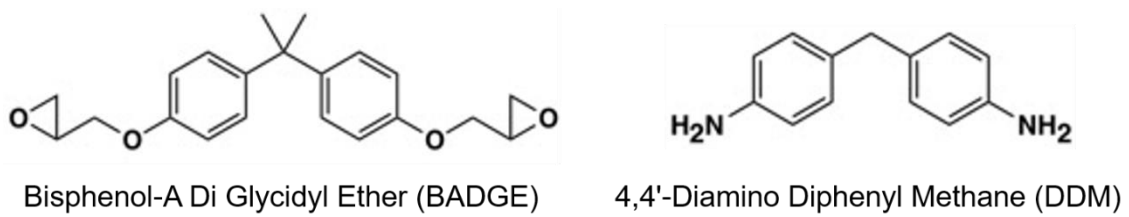


Fig. 1. 二液式エポキシ樹脂を与える主剤(BADGE)と硬化剤(DDM)の組み合わせ

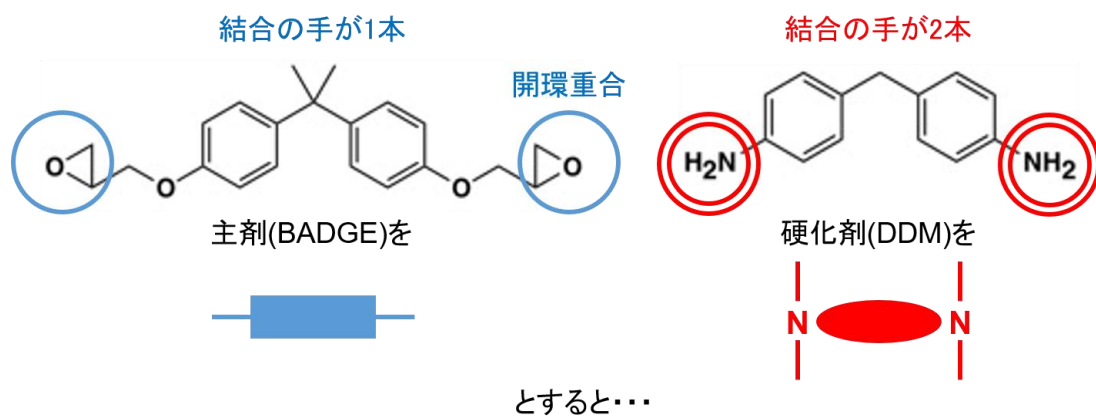


Fig. 2. 一般的な二液混合式エポキシ樹脂の主剤と硬化剤の凡例

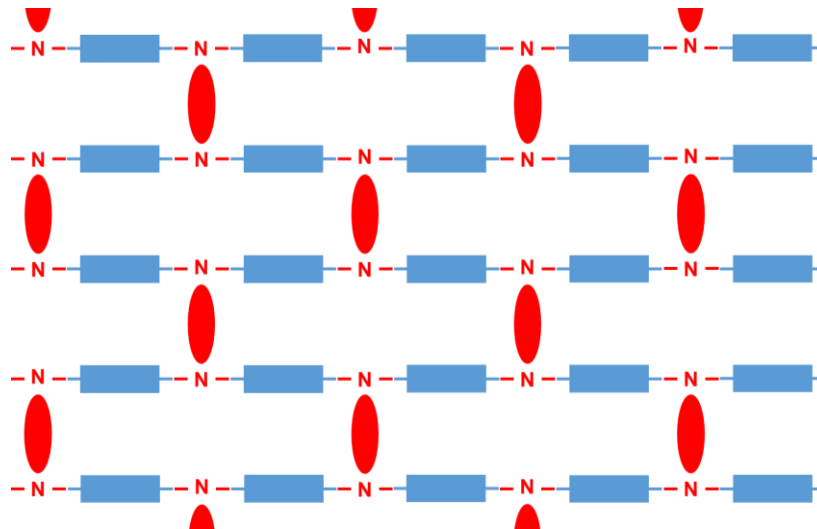


Fig. 3. 一般的な二液混合式エポキシ樹脂のポリマーネットワーク

エポキシ樹脂と硬化剤を反応させて得られる二液混合式の高架橋熱硬化性樹脂は、化学的に結合した緻密なネットワークを持つことから、強い機械的特性、熱安定性、電気抵抗性、耐溶剤性などの優れた特性を示す。また、実用上の大きな利点として、エポキシ樹脂プレポリマーは通常液体として存在し、硬化の過程において溶媒を必要としない点がある。この利点に基づく加工性の高さも、エポキシ樹脂の需要が大きいことの一因である。さらに、この二液混合式エポキシ樹脂の特性は、主剤と硬化剤の混合比を変化させることにより、コントロールすることができる。たとえば Meyer らは、主剤と硬化剤が過不足なく反応する正規の化学量論比に基づいて主剤エポキシと硬化剤アミンを混合したときに、ネットワークポリマーの弾性率とガラス転移点が最も大きくなることを示した [1]。

エポキシ樹脂を基礎とする各種素材は、以上のような優れた特性に基づき、航空宇宙からバイオメディカルに至るまで非常に多様な産業分野で利用されている [2][3]。世界におけるエポキシ樹脂の需要は年々増加しており、6 千億円を超える市場が存在する。この市場は今後も年 7 % 程度の上昇を続けていくという調査もある [4]。その需要用途は、塗料やコーティング材が最も多く 36 % 程度、次いで電気電子用途が多く 22 % 程度となっている。この他、土木や建設、風力タービン、複合材料としての需要も大きい。またこれらに加え、接着剤としてのエポキシ樹脂にも近年特に注目が集まっている。環境問題への対応が急務とされる現代にあって、たとえば自動車製造においては、車体の軽量化やそれに伴う燃費向上への期待から多くの場面で利用されている。たとえば、Fig. 4 中のウェルドボンド接着剤の主成分はエポキシ樹脂である。

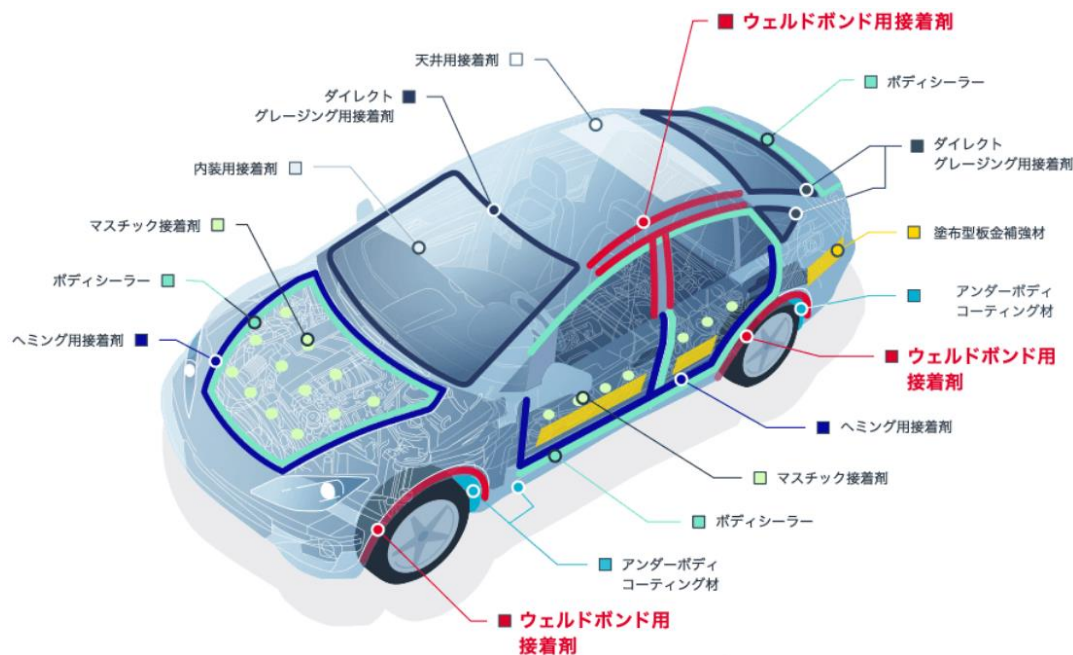


Fig. 4. 自動車ボディの様々な部分で接着剤が使用されている(サンスター社 HP より引用)

このようにエポキシ樹脂の需要は高まっているが、もう少し詳しく見ると、その市場は汎用品と高機能品の間で差別化が進んでいる。大規模な設備によって生産する汎用型の安価なエポキシ樹脂については、中国が世界最大の生産国となり、既に世界需要の約半分を占めている。一方で、付加価値の高い高機能エポキシ樹脂については、その市場は成熟途上にある。ここでいう高機能エポキシ樹脂とは、耐熱性や高密着性など、エポキシ樹脂が注目される要因となった性質をさらに向上させたものである。もちろん、エポキシ樹脂が元来持つ弱点を補強した素材も高機能エポキシ樹脂であり、含水によってその機械的強度を落とすことはその弱点の一つである。

二液混合式エポキシ樹脂の耐水性に関する研究は数多く行われてきた。たとえば、硬化剤の極性がネットワークポリマー中における水分子の拡散挙動に影響を与えることが知られている。Wang らは、主剤のエポキシ樹脂と反応させる硬化剤の極性が大きいほど、平衡時のエポキシ樹脂への含水率は大きくなり、すなわちネットワークポリマー中における水分子の拡散係数が大きくなることを示した [5]。

1.2 エポキシ樹脂中における水

1.1 で述べたように、エポキシ樹脂をプラスチック素材として考えるにせよ、接着剤として考えるにせよ、その天敵として知られているのが水の存在である。エポキシ樹脂に対して水が及ぼす影響について、これまで多くの研究がなされてきた。

1.2.1 エポキシ樹脂のバルク内部の水

まずエポキシ樹脂をプラスチック素材として考えると、バルク内部に水が取り込まれることによって生じる影響を調べる必要がある。

プラスチック素材としてのエポキシ樹脂に対して含水が及ぼす影響としては、層間剥離 [6][7]、膨潤 [8][9]、可塑化 [10][11]などが挙げられる。これらの性能劣化を引き起こす原因は、ポリマーネットワークに対する水分吸着であると考えられている。したがって、耐水性の高い高機能エポキシ樹脂を開発するためには、ポリマーネットワーク内部における水分子の拡散挙動の理解が重要となる。このような背景のもと、エポキシ樹脂中における水分子の拡散挙動を解明する目的で、多くの実験やシミュレーションによる研究が行われてきた [12]。

これまでの研究の成果として、エポキシ樹脂内部のポリマーネットワークと水分子の間には強い水素結合相互作用が働くことが示唆されている。具体的には、エポキシ樹脂の中の水には、水素結合などによってポリマーネットワークと強く相互作用する水（束縛水分子）と、ポリマーネットワークとは水素結合せず動き回ることができる水（自由水分子）が存在すると報告されている [13-15]。ここで束縛水分子は、エポキシ樹脂内部のポリマーネットワークと1つ以上の水素結合相互作用を持っているものであり、自由水分子は、ポリマーネットワークと特定の相互作用を持っていないものである。Fig. 5 は、FT-IR を用いた二次元相関分光法によって、エポキシ樹脂と水の系において二種類の状態の水が存在することを、L. Li ら [14]が示した図である。青枠内で H_2O のピークが二つに分かれていることが読み取れ、高波数側が自由水分子、低波数側が束縛水分子であると考えられる。

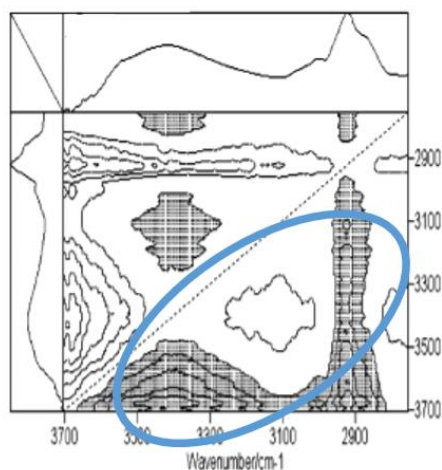


Fig. 5. L. Li らが行った FT-IR 二次元相関分析の結果 [14]

このようなエポキシ樹脂内部のポリマーネットワークと水分子の間に働く相互作用について、Mijovic と Zhang [16] は広帯域誘電緩和分光法とフーリエ変換近赤外分光法を用いて調べ、エポキシ骨格中の3つの極性基（ヒドロキシ基、エーテル基、アミン基）が水分子との間で3種類の異なる水素結合を作りやすいことを報告した。また、Wunderle ら [17]は、swelling 測定と MD

シミュレーション技術を用いて、エポキシ樹脂のポリマーネットワーク内部における水分拡散を研究した。彼らの報告では、自由体積、硬化剤の構造、水素結合に関与する極性基が水分拡散に影響を与える重要な要素であると示唆されている。

さて、ここまで述べてきたように、エポキシ樹脂中のポリマーネットワーク内部における水分子の挙動については、ある程度明らかになってきている。しかし、これまでに取り組まれてきた多くの試みに共通する課題は、水分吸着がエポキシ樹脂に与える影響について、①マクロスコピックなアプローチに基づく機械的強度などの物性値を基に間接的に語られたものであるか、②分子シミュレーション技術に基づいた推測に留まっている、という点である。したがって、ポリマーネットワークの内部に存在する水分子が具体的にどのような挙動をし、性能劣化の重大な問題を引き起こしているか、という直接的な因果関係については未だ不明な点が多い。

我々は、エポキシ樹脂のバルク内部における水分子の拡散挙動を直接観察することによって明らかにするため、中性子準弾性散乱測定法(QENS)と陽電子消滅寿命測定法(PALS)という二つの方法を用いて実験を行った。中性子準弾性散乱測定法では、中性子を用いた測定の特徴である軽元素の同位体識別能により、軽水素(H)と重水素(D)のコントラストをつけることで樹脂片サンプル中の水分子に関する情報のみを取り出すことができる。この測定法は、これまでは主にバルクポリマーと溶媒の関係や、ポリマー溶液中における水の運動性の研究において利用されてきた。たとえば Shibayama らは、ノボラック樹脂中においてメタノール分子が Jump-Diffusion Model に従った運動性を示すことを明らかにしたほか [18]、ポリイソプロピルアクリルアミド溶液中の水分子が高温高压の条件下でより大きな運動性を持つことを示唆した [19]。また、陽電子消滅寿命測定法では、サブ nm~nm オーダーの高分子の自由体積や無機物の細孔サイズ、金属・半導体の原子欠陥サイズを計測することができる。この手法により、エポキシ樹脂中のポリマーネットワーク内部の物理的構造が水分子の挙動に与える影響について、局所的なスケールで評価することができる。例えば Soles らはこの測定法を用いて、バルクポリマー中に存在する空孔のサイズが大きいほど平衡時の含水量は大きくなることを示した [20]。

1.2.2 エポキシ樹脂/金属の接着界面の水

エポキシ樹脂を接着剤として用いた接着継手は、応力分布が均一であること、軽量であること、疲労強度が適切であることなどの特長から、自動車製造を始めとする様々な産業分野で近年広く使用されている。一方で、これまで述べてきたように、水分の存在はエポキシ樹脂接着剤の接着性能に影響を与える要因の一つである [21]。接着継手の耐久性を予測し改善するために、経年変化の影響は数多く研究されてきた。たとえば Liljedahl ら [22] は、含水期間が長くなるほど接着継手の強度が低下することを示した(Fig. 6)。包括的なレビューとして Bowditch [23] は、経年変化や水分への曝露がもたらす、接着継手の耐久性への影響に関する研究をまとめている。

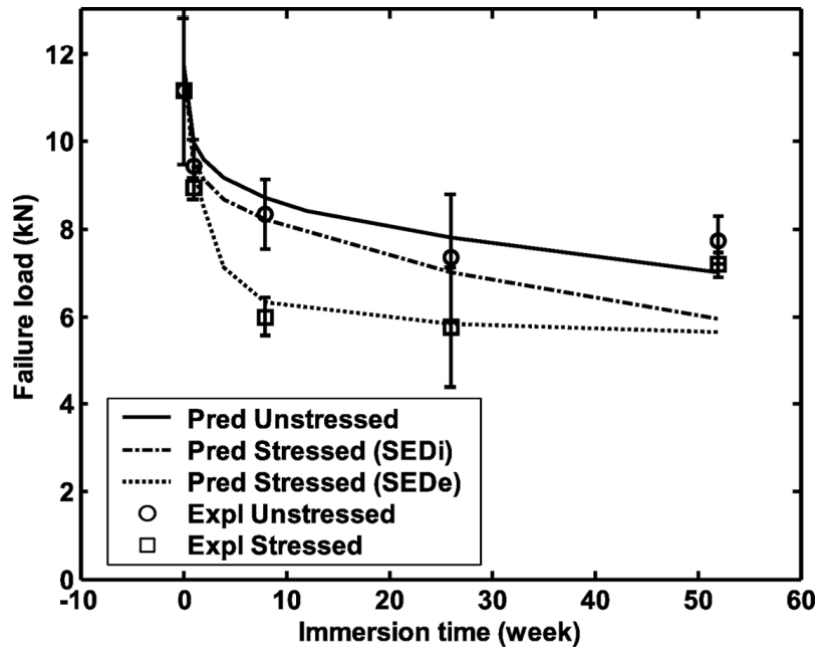


Fig. 6. Liljedahl らは含水期間が長くなるほど接着強度が低下することを示した [22]

接着剤と基材の接着界面における水分拡散の影響に着目した研究も行われてきた。Zanni ら [24]は、接着剤による接合部において、接着剤と基材の接着界面における水分拡散の速度は、接着剤層を介した毛細管拡散よりもかなり早いと結論付けている。また、Brewis ら [25]は、エポキシ系接着剤と金属基材を用いた接合部の強度に対して水の拡散がもたらす影響を調べ、この影響は基材の表面処理に強く依存することを発見した。そのほかの研究でも、接着剤接合部の界面領域で臨界量の水分が拡散すると、界面破壊に至ることが示されている [26][27]。

さて、これまで述べてきたように、エポキシ樹脂接着剤による金属との接着継手に対する含水の影響については多くの研究が行われ、その機械的強度に見られる応答についてはある程度明らかになってきた。しかし、これまでの研究に共通する課題は、水分の存在がエポキシ樹脂接着剤と金属の接着継手に与える影響について、マクロスコピックなアプローチから得られる物性値の変化に基づいて調べられてきたものであることだ。エポキシ樹脂接着剤と金属の接着界面において、具体的に水分子はまず接合部のどこから侵入し、平衡時にはどのような分布となり、界面をどこから破壊していくのかについては未だ不明な点が多い。

1.3 中性子を用いた測定法

1.3.1 中性子を用いる利点

材料の構造やダイナミクスについて、X線や中性子を用いた測定手法では、幅広い時空間スケールの定量的な情報を得ることができる。中でも中性子には、X線や放射光と同様に結晶等の構造を解析できること、特に水素などの軽元素に対して敏感であり、元素間のみならず同位体間

の違いを識別できること、中性子が電荷をもたないために透過性が大きく、非破壊検査として有効であること、中性子が磁気構造に敏感なため磁性材料の開発に有効であるなどの特長がある。

特に、中性子を用いた測定の特長である同位体識別能は本研究において重要なポイントである。各元素の散乱断面積は同位体によって大きく異なるため、水素を重水素に置換して中性子の散乱パターンを比較すると、水素原子に関する情報を強調させて取り出すことができる。これを活かすために、我々は観察の対象であるエポキシ樹脂のすべての軽水素を重水素に置換したサンプルを用意した。

1.3.2 中性子準弾性散乱

中性子準弾性散乱法がカバーする空間的スケールは、実空間にして約 $1\sim 700\text{ \AA}$ の範囲である (Fig. 7)。これは、おおよそ水分子 1 個のサイズからエポキシ樹脂のモノマー 1 ユニットのサイズをカバーしており、本研究が対象とする空間スケールによく合致する。また、この測定法がカバーする時間的スケールについては、実時間にして約 $10^{-12}\sim 10^{-6}$ 秒、すなわち ps \sim μs のオーダーである。樹脂中の水分子がとり得る状態について、これまで提唱されてきた自由水（またはバルク水）の緩和時間が ps オーダーであり、水素結合などの相互作用を受ける水はこれよりも遅い緩和時間を有すると考えられる。したがって、中性子準弾性散乱法は、今回観察したいエポキシ樹脂内部における水分子の詳細な運動様式を捉えるのに最適な手法であると考えられる。

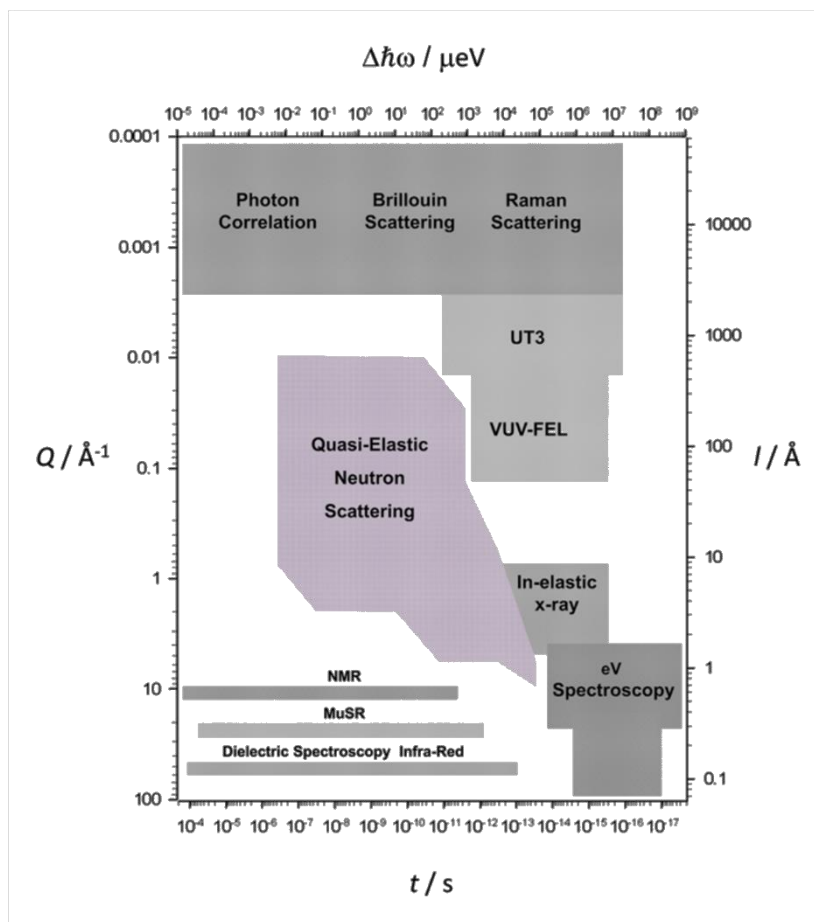


Fig. 7. QENS で観察可能な時間的・空間的スケール [28]

T. Yamada ら [29]は中性子準弾性散乱の手法を用いて、生体高分子に含まれる水和水の動的挙動を調べた。核酸やタンパク質、炭水化物などの生体分子は水分子に囲まれて存在しているため、その生体機能を説明する上で水の存在は欠かすことができない。そのため、生体高分子近傍の水分子の性質やダイナミクスを解明することの重要性が認識されており、これを目的として中性子準弾性散乱を用いた研究が行われた。

測定サンプルには、脂質の一種である DMPC(1,2-dimyristyl-sn-glycero-3-phosphocholine) の高分子膜を用い、これを DMPC 1 分子あたり 37 分子の D₂O が配位するようにヘリウム雰囲気下で含水させている。このサンプルに対して中性子準弾性散乱実験を行った結果得られた動的構造因子のプロファイルを Fig. 8、観測対象の各水和状態の水分子のダイナミクスを表す半値半幅 Γ の Q^2 依存性のグラフを Fig. 9 に示す。

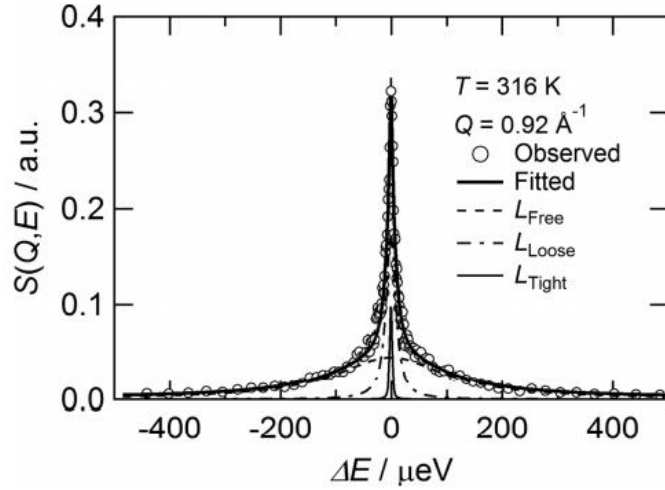


Fig. 8. QENS で得られる動的構造因子プロファイルの例 [29]

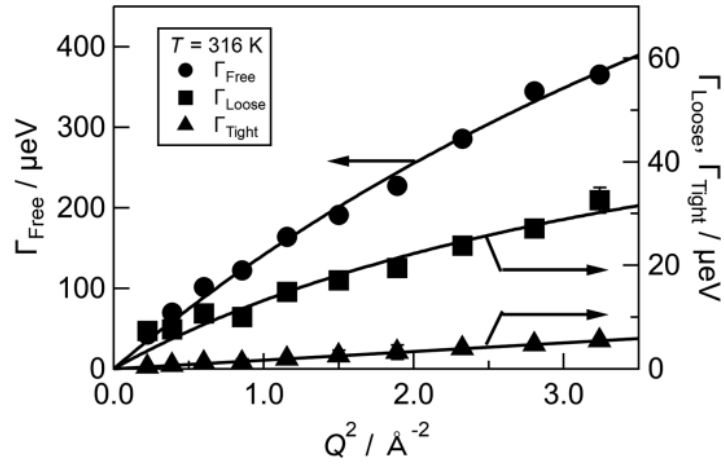


Fig. 9. 水和状態の違いによる Γ の Q^2 依存性の違い [29]

この測定により山田らは、DMPC 高分子膜に挟まれた水和水の動的挙動が三種類に分類できることを示した。高分子鎖からの相互作用を受けない自由水と呼ばれる水分子は、拡散係数とその平均滞留時間はバルク水のそれと同程度であるが、その活性化エネルギーはバルク水と比べて小さいことを示した。また、高分子鎖と緩く結合した水分子の拡散係数と滞留時間はバルク水のそれよりも長く、この水和状態の水は DMPC 分子から相互作用を受けていることを確認した。

このように、軽元素からなる物質について、バルク内部に存在する水分子のダイナミクス情報を取り出せることが中性子準弾性散乱の特長である。本研究でも、エポキシ樹脂のバルク内部における水分子の動的挙動を探索するため、この測定を行った。

1.3.3 中性子イメージング

中性子はX線と同じような知見が得られるが、中性子特有の性質があり、中性子でなければ得られない情報もある。最も基本的な特性は、原子による相互作用の強さの違いである。X線は原子番号が大きくなるにつれて相互作用が強くなるが、中性子は原子（原子核）ごとに相互作用の大きさが異なる。中性子とX線の原子ごとの相互作用の違いを Fig. 10 に示す。この特性の違いは、X線が原子核周囲の電子及びそれによって作られる場と相互作用するのに対し、中性子は原子核と相互作用するために生じる。そのため、X線では電子の数だけが問題となり、電子数が決まる原子番号に依存することになる。すなわち、重い原子ほどX線との相互作用は強くなり、同位元素による違いもない。一方、中性子は、原子核との相互作用であるので、核ごとに相互作用は異なる。したがって、同位元素によって相互作用の強さが異なり、同じ水素でも軽水素の方が重水素より相互作用が約 30 倍も異なっている。この特性により、同位元素を使うことによって、特定の元素の影響を消し、観察したい元素に関する情報を取り出すことができる。

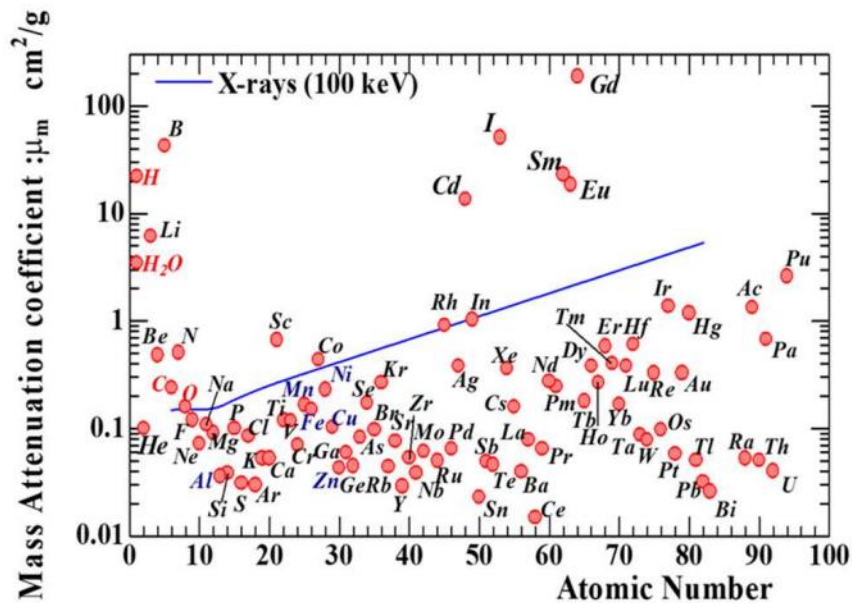


Fig. 10. 各元素と中性子線、X線との相互作用の大きさ [30]

中性子イメージングを用いた測定の代表例の一つに、水分量の定量測定がある。水分子中の軽水素に対する熱中性子の反応断面積は 30 barn であり、他の原子核、たとえば ^{56}Fe の 15 barn と比べると 2 倍程度違う。すなわち、中性子に対する透過度が軽水素に対して他の原子核では低くなり、中性子の透過画像イメージングにおいて高いコントラストが得られることになる。一方、X線では透過度を左右する反応断面積は一般的に電子の数、つまり元素の陽子数に比例するので、水を構成する水素と酸素のような軽元素に対しては反応率が小さくなり、透過度が大きくなるため水に対するコントラストは低くなる。このような理由から、中性子はX線に比べて水のイメージングに優れていると言える[30]。

P. Zhang ら [31]は中性子イメージングの手法を用いて、ひび割れした鉄筋コンクリート中への水の浸透過程を調べた。鉄筋コンクリート構造物の耐用年数は、水や水に溶け込んだ化学物質が多孔質セメント系材料に浸透することで短くなることが知られており、経済および環境の観点から重要な問題とされている。鉄筋コンクリートのひび割れ部分に水が浸入していく過程を可視化し、その速度論を定量的に評価することを目的として、中性子イメージングを用いた研究が行われた。

実験に用いられた試験片はセメント系のモルタルで作製され、ひび割れは三点曲げによって作製された(Fig. 11)。

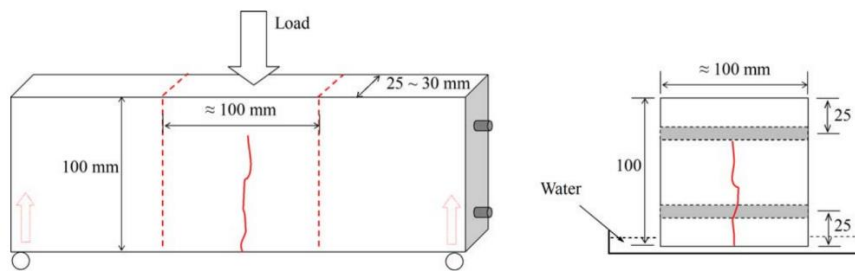


Fig. 11. P. Zhang らの実験で用いられたサンプルとひび割れの作製方法 [31]

このサンプルのひび割れ部分を含水させ、1分から480分までに水が浸透していく過程を撮像した生データと解析結果が Fig. 12 である。

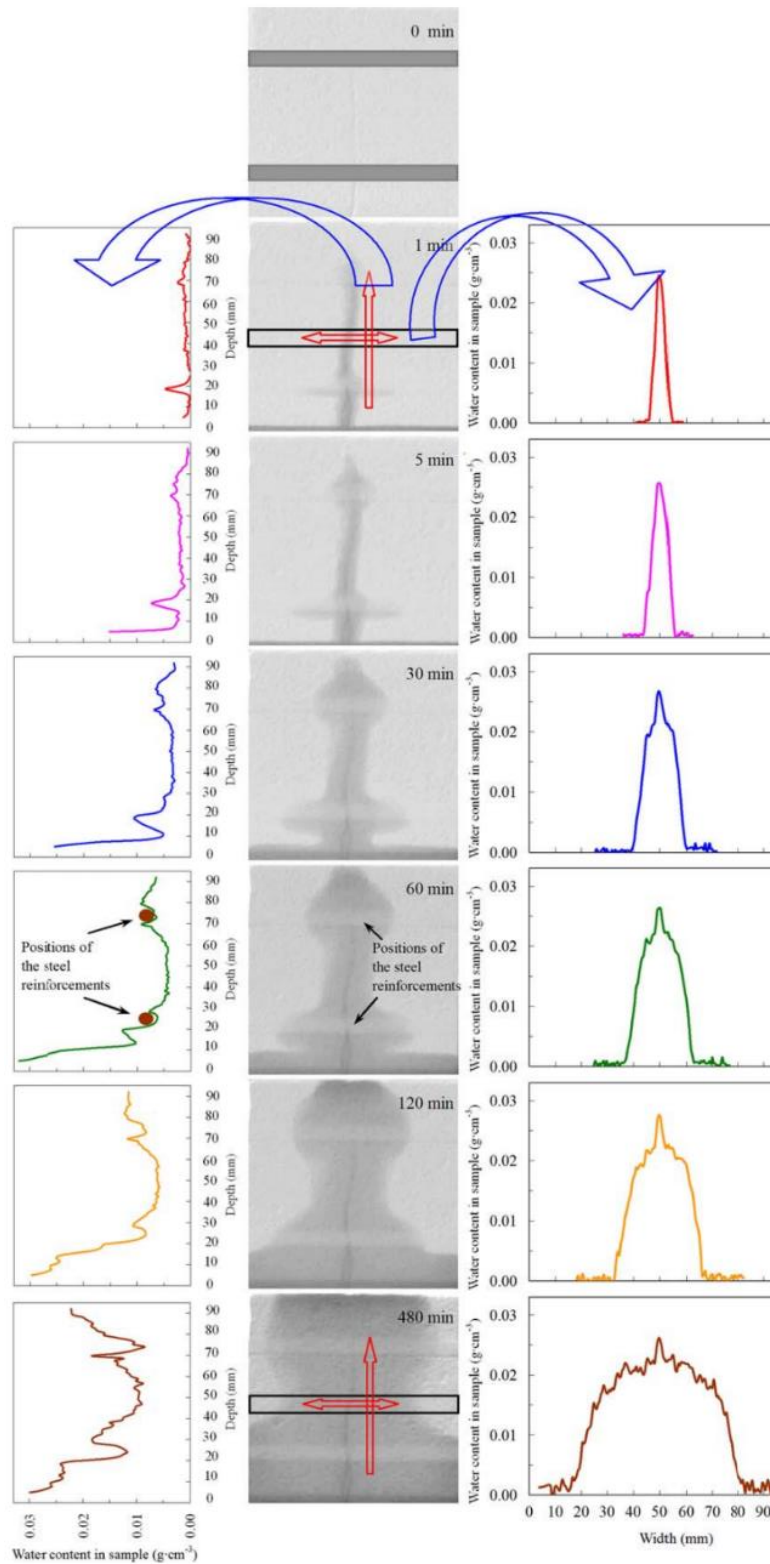


Fig. 12. 中性子イメージングで得られる撮像と解析結果の例 [31]

この試験により P. Zhang らは、どんなに微細な鉄筋コンクリート表面のひび割れに対しても、水の接触時には毛細管現象によって瞬時に水が充填されることを示した。また、水が充填されたひび割れや界面から、さらに周囲のセメント系材料の中へと水が移動する現象も確認した。

このように、あるサンプル内部における面内での水分子の存在分布情報を非破壊で得ることができるのが、中性子イメージングの特長である。本研究でも、エポキシ樹脂とアルミニウム板の接着界面において、水がどのような経路で侵入し、続いてその水はどこへ移動し、どのように分布するのかを直接観察するため、この測定を行った。

1.3.4 中性子反射率測定

中性子反射率測定では、基板近傍の層構造を面内平均の情報として得ることができる。Y. Zhou ら [32]は中性子反射率測定の手法を用いて、アルミニウム基板上に作製したプラズマ重合（PP）保護膜への水の浸透現象を調べた。プラズマ重合膜は、一般的なポリマーによるコーティングに比べ架橋密度が高く、基板への密着性に優れる点で新たなコーティング材として注目を集めている。しかし、このプラズマ重合膜と基板の界面に水が浸入すると、コーティング材としての機能が低下してしまうことが知られており、プラズマ重合膜の詳細な層構造、およびプラズマ重合膜と基板の界面近傍における水分子の相互作用を理解することを目的として、中性子反射率測定を用いた研究が行われた。

測定には、超扁平単結晶シリコンウエハーにアルミニウムを蒸着させた上から、親水性コーティングの例として無水マレイン酸(MA)のプラズマ重合膜を堆積させたサンプル (Fig. 13) が使用された。

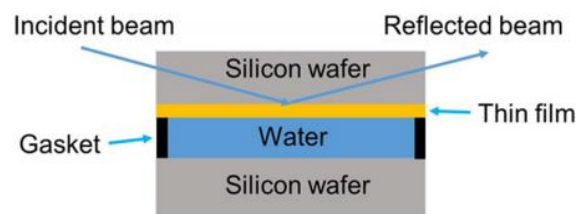


Fig. 13. Y. Zhou らの実験で用いられたサンプルと入反射ビームのジオメトリー [32]

このサンプルを含水させ、4時間、7.5時間、10.5時間それぞれの時点で中性子反射率を測定した結果のNRカーブと、フィッティングの結果得られたSLDプロファイルを図14に示す。

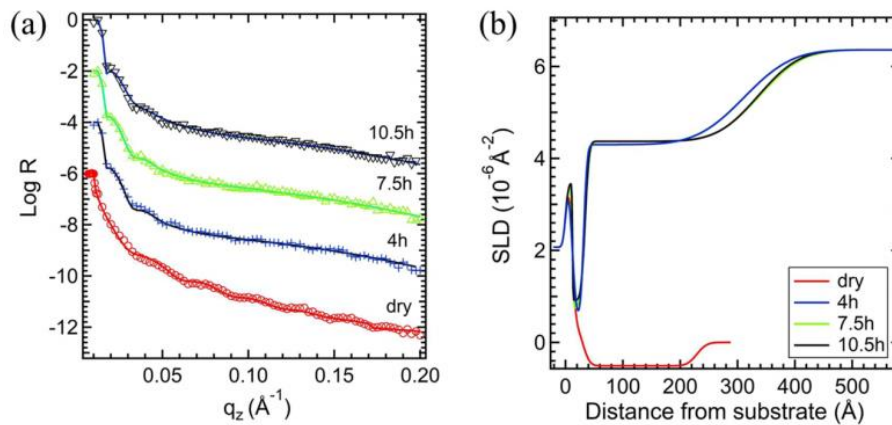


Fig. 14. 中性子反射率測定で得られる NR カーブと SLD プロファイルの例 [32]

この測定により Y. Zhou らは、無水マレイン酸を用いたプラズマ重合膜とアルミニウム基板のコーティング界面において、水分子は容易に侵入し、層構造を変化させることを示した。また、基板上に施された親水性コーティングは、数時間というタイムスケールで腐食されることを確認した。

このように、ポリマーネットワークとアルミニウムなど金属の間の接着界面において、水分子の深さ方向への分布を面内の平均情報として得られることが中性子反射率測定の特長である。本研究でも、エポキシ樹脂とアルミニウム基板の接着界面において、水がどのような経路で侵入し、続いて水はどのように基板の法線方向へ広がっていくのかを観察できると期待し、この測定を行った。

1.4 本研究の目的

これまで述べてきたように、バルク素材としてのエポキシ樹脂に対する、またはエポキシ樹脂と金属の接着界面に対する水の影響を調べた研究は数多く存在する。しかし、それらはマクロスコピックなアプローチに基づいて得られる機械物性値の変化か、計算機シミュレーションによる理論的な水分子の運動の推測にとどまっている。エポキシ樹脂のバルク内部またはエポキシ樹脂と金属の接着界面において水分子がどのように分布し、どのようなダイナミクスを示し、その結果としてマクロスケールでどのような影響を及ぼしているのかについては未だ不明な点が多い。

そこで本研究では、中性子を用いた測定の特長である軽元素の同位体識別能に着目し、軽元素で構成されるエポキシ樹脂中の水分子を直接観察することによって、エポキシ樹脂と水の関係に関する新たな知見を得ること、また、その手法を確立することを目的とした。さらに、これらの目的を達成するために必要となる、組成を精密に制御した重水素化体エポキシ樹脂の合成・作製方法の探索、手法の確立を目指した。

まず、バルクとしてのエポキシ樹脂については、エポキシ樹脂中のポリマーネットワーク内部における水分子の挙動を観察したうえで、エポキシ樹脂が水を含むことによって生じるマクロスケールの変化と結び付け、体系的にエポキシ樹脂と水関係を説明することを目的とした。

また、エポキシ樹脂接着剤と金属の接着界面についても、エポキシ樹脂/金属界面への水分子の侵入経路や侵入後の分布を明らかにしたうえで、接着界面への含水によって生じるマクロスケールの変化と結び付け、エポキシ樹脂接着剤と水の関係について新たな知見を得ること、また、その手法を確立することを目的とした。

なお、本研究において扱う二液混合式エポキシ樹脂として、最も一般的な主剤と硬化剤の組み合わせを採用した(Fig. 15)。エポキシ樹脂のポリマーネットワークの化学構造を変化させるため、主剤と硬化剤の混合比を変えたサンプルを用意し、すべての実験で用いた。以降の説明には、すべて化合物名の略称である BADGE、DDM を用いる。

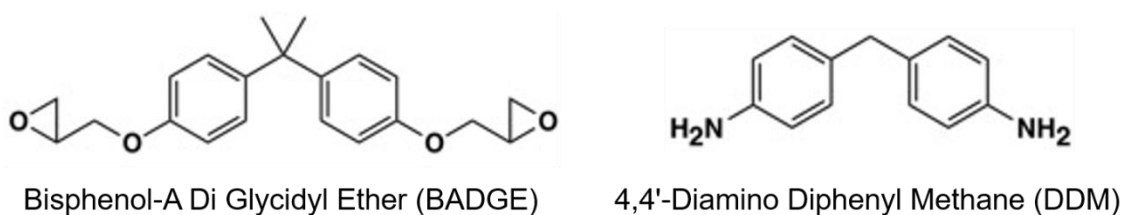


Fig. 15. 本研究で扱った二液の組み合わせ(左:主剤, 右:硬化剤)

第2章 実験

2.1 重水素化体原料の合成

中性子を用いた測定法の特長を最大限活かすため、エポキシ樹脂分子中のすべての軽水素原子(H)を重水素原子(D)に置換したサンプルの合成を行った。D体化合物は原料使用可能量が限られること、同定手法がH体化合物に対して限られることから、まずH体の原料を用いて合成手法を最適化し組成・構造についても詳細な同定を行った後、それと同じ手法を用いることでH体と同じ組成を持つD体を合成した。

2.1.1 実験試薬

エポキシ樹脂サンプルの作製に用いた原料試薬を以下に示した。溶媒は全て富士フイルム和光純薬工業株式会社から調達した。すべての試薬は精製せずに用いた。

富士フイルム和光純薬工業株式会社

- ・4,4'-イソプロピリジデンジフェノール (ビスフェノール A)
- ・クロロメチルオキシラン (エピクロロヒドリン)
- ・イソプロパノール
- ・アニリン
- ・ホルムアルデヒド液 (assay: 35.0~38.0 %)
- ・フェノール (assay: >99.0 %)
- ・アセトン
- ・アセトン-d6

関東化学株式会社

- ・水酸化ナトリウム
- ・塩酸 (concentration: 35.0~37.0 %)

Cambridge Isotope Laboratories 社

- ・ビスフェノール A-d16 (purity: 98 %)
- ・エピクロロヒドリン-d5 (purity: 98 %)
- ・アニリン-d5 (purity: 98 %)
- ・ホルムアルデヒド-d2 (purity: 98 %, concentration: 20 wt%)
- ・フェノール-d6 (purity: 98 %)

2.1.2 BADGE の合成

本研究において二液混合式エポキシ樹脂の主剤として採用した BADGE を合成する反応式、反応条件および合成の手順を Fig. 16 に示す。

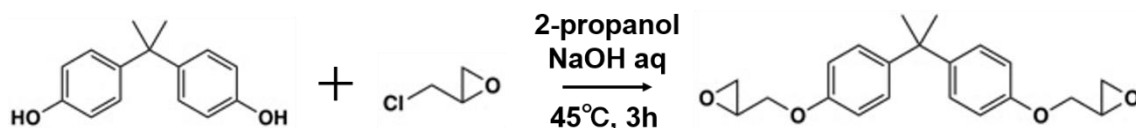


Fig. 16. BADGE を合成する化学反応式

冷却管を取り付けた三口フラスコにビスフェノール A (12.6 g / 0.055 mol) を入れ、加熱攪拌が可能な反応器にセットした。マグネチックスターラーを入れて攪拌を開始したのち、イソプロパノール (18.0 g / 0.65 mol)、エピクロロヒドリン (10.2 g / 0.11 mol) を順に入れて 45°C まで加熱し、15 分間反応させた。ビスフェノール A の白色固体がすべて溶けたことを確認し、イソプロパノール (18.0 g / 0.65 mol)、3M 水酸化ナトリウム水溶液 (36 ml / 0.11 mol) を加えてさらに 45°C で 3 時間反応させた。室温まで冷ました後、酢酸エチル 200 ml と水 150 ml を加えて分液漏斗により分液した。抽出した有機層に水 150 ml を加えて振り、洗浄する作業を 3 回繰り返した。有機層をビーカーに取り、無水硫酸マグネシウムを 10vol% 程度加えてかき混ぜ、脱水した。セライトを詰めたガラスカラムに通してろ過したのち、ロータリーエバポレータを用いて溶媒を留去した。残さをサンプル瓶に移し、ここに 12 時間窒素を吹き付け、続いて 50°C で 12 時間の真空乾燥により溶媒を完全に除去して目的化合物を得た。収量 16.7 g、収率 58 %。生成物の同定は ^1H NMR スペクトル測定、GPC、LC 分析により行った。

2.1.3 DDM の合成

本研究において二液混合式エポキシ樹脂の硬化剤として採用した DDM を合成する反応式、反応条件および合成の手順を Fig. 17 に示す。

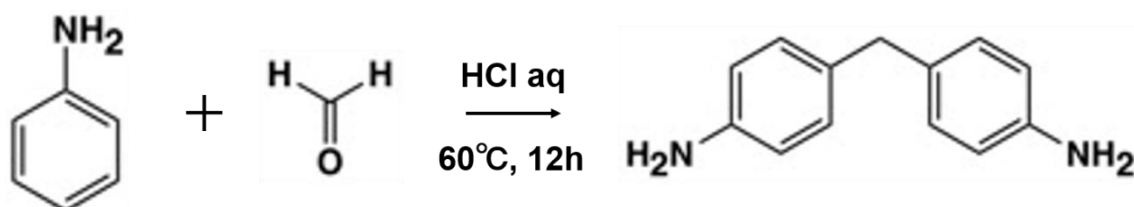


Fig. 17. DDM を合成する化学反応式

冷却管を取り付けた三口フラスコにアニリン (5.0 g / 0.55 mol) を入れ、加熱攪拌が可能な反応器にセットした。60°C まで加熱したのち、マグネチックスターラーを入れて攪拌を開始した。

ホルムアルデヒド液 (1.43 g / 0.018 mol)、塩酸 (3.62 g / 0.036 mol)、水 (1.25 g) を混合した溶液をあらかじめ用意しておき、パスツールピペットを用いて 1 滴ずつ加えた。その後 60°C で 12 時間反応させた。室温まで冷ました後、攪拌しながら 3M 水酸化ナトリウム水溶液 (11.9 ml) を加えて中和した。生成物に酢酸エチル 200 ml と 80°C に温めた水 150 ml を加えて分液漏斗により分液した。抽出した有機層に 80°C の水 150 ml を加えて振り、洗浄する作業を 4 回繰り返した。有機層をビーカーに取り、無水硫酸マグネシウムを 10 vol% 程度加えてかき混ぜ、脱水した。脱脂綿とセライトを詰めたガラスカラムに通してろ過したのち、ロータリーエバポレータを用いて溶媒を留去した。残さをサンプル瓶に移し、ここに 12 時間窒素を吹き付け、続いて 130°C で 12 時間の真空乾燥により溶媒を完全に除去して目的化合物を得た。収量 2.56 g、収率 67 %。生成物の同定は ¹H NMR スペクトル測定により行った。

2.1.4 bisphenol-A の合成

本研究において二液混合式エポキシ樹脂の主剤として採用した BADGE の原料となる bisphenol-A を合成する反応式、反応条件および合成の手順を Fig. 18 に示す。

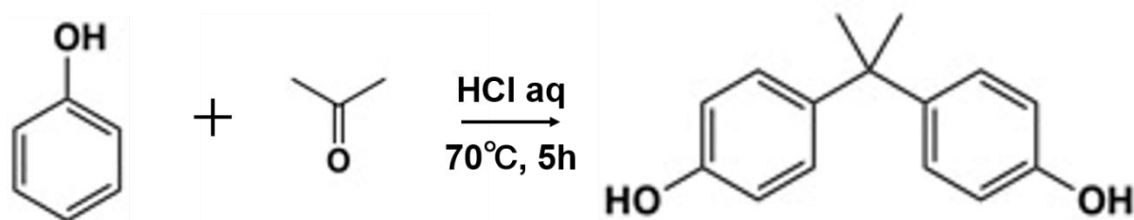


Fig. 18. bisphenol-A を合成する化学反応式

冷却管を取り付けた三口フラスコにフェノール (3.96 g / 0.042 mol) を入れ、加熱攪拌が可能な反応器にセットした。マグネチックスターラーを入れて攪拌を開始したのち、アセトン (0.62 g / 0.011 mol)、塩酸 (2.6 g) を順に加えた。70°C まで加熱し、5 時間反応させた。反応物に 70°C の酢酸エチル 30 ml と 70°C の水 30 ml を加え、70°C でさらに 10 分間攪拌した。続いて分液漏斗を用いて有機層を抽出し、これを 70°C の水 30 ml で洗浄した。同じ操作をさらに 2 回繰り返したのち、ロータリーエバポレータにより溶媒を留去してから 12 時間の真空乾燥により残さを結晶化した。この結晶をすり鉢で粉末状にしたのち水 200 ml とともにビーカーに入れ、水を溜めた超音波洗浄機中で 30 分間洗浄した。洗浄は常温の水で 2 回、80°C の水で 2 回行った。各洗浄の間では、ろ紙と漏斗を用いて毎回生成物をろ過した。4 回目の洗浄およびろ過後のろ物をシャーレに集め、50°C で 12 時間の真空乾燥により水を除去して目的化合物を得た。収量 2.42 g、収率 53 %。生成物の同定は ¹H NMR スペクトル測定により行った。

2.1.5 合成物のキャラクタリゼーション

以下の手法を用いて、自ら合成した化合物のキャラクタリゼーションを行った。

核磁気共鳴 (^1H NMR)

^1H NMR の測定には JEOL 社製の JNM-AL400 を使い、周波数は 400MHz で行った。溶媒は重クロロホルム(CDCl_3)または重ジメチルスルホキシド(DMSO-d_6)を使用した。化学シフトの基準値は 2.5 ppm(DMSO のメチルプロトンに基づくピーク)、または 7.26 ppm(CHCl_3 のプロトンに基づくピーク)とした。すべての測定は室温で行った。

液体クロマトグラフィー (LC)

合成した原料化合物のうち BADGE はオリゴマーの形で得られたため、その多量体の存在比を調べるため液体クロマトグラフィー(LC)を行った。LC の測定には Teledyne Isco 社製の Combi Flash Rf を使い、カラムには Teledyne Isco 社製の Redi Sep Rf を用いた。カラムチャンバーの温度は室温、流速は 20 mL/min とした。

2.1.6 重水素化体の合成

上記の最適化された H 体化合物についての合成方法を用いて重水素化体の合成を行った。このときの反応式を以下にまとめて示す(Fig. 19-21)。

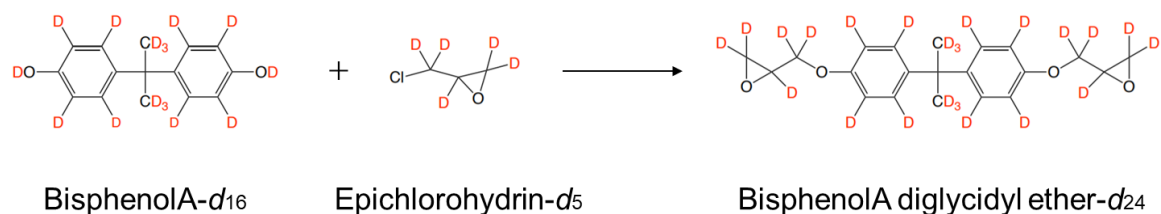


Fig. 19. d -BADGE の反応式

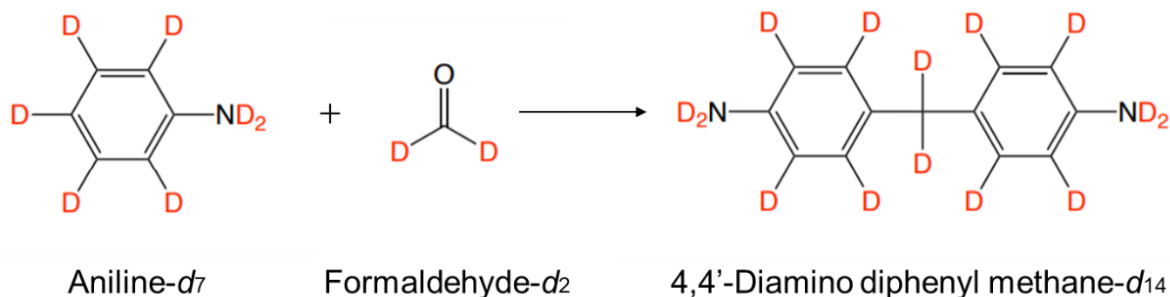


Fig. 20. d -DDM の反応式

なお、DDM の重水素化体の合成においては、重水素化酢酸エチル、重水を使用していないため、末端の $-ND_2$ 基部分は $-NH_2$ と $-ND_2$ が存在する可能性がある。

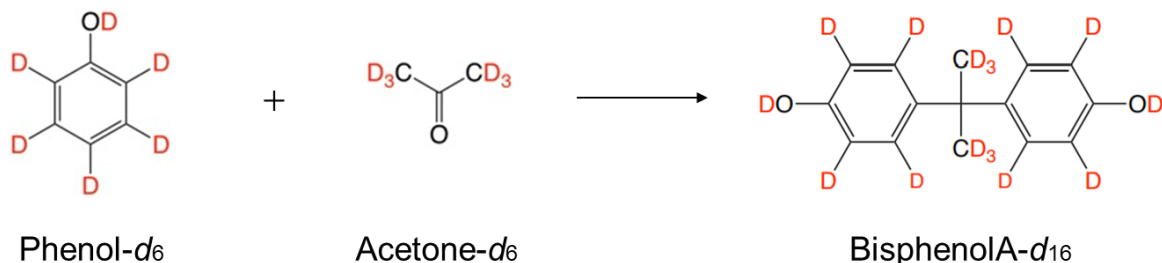


Fig. 21. d -bisphenol-A の反応式

なお、bisphenol-A の重水素化体の合成においては、重水素化酢酸エチル、重水を使用していないため、末端の $-OD$ 基部分は $-OH$ と $-OD$ が存在する可能性がある。

2.2 エポキシ樹脂のバルク内部における水分子のダイナミクス

2.2.1 示差走査熱量分析(DSC)

サンプルの熱的物性を示差走査熱量分析(DSC)により調べた。測定には、日立ハイテクサイエンス社製高感度型示差走査熱量計 DSC7000X を用いた。サンプルパンにはアルミニウムの密閉パンを使用し、リファレンスには同形状で空のパンを使用した。昇温速度と降温速度はともに $10^\circ\text{C}/\text{min}$ とし、温度サイクルは -50°C から 200°C の範囲を 2 周するサイクルとした。

2.2.2 一軸引張試験

サンプルの力学的特性を一軸引張試験により調べた。測定には、島津製作所製の AGS-X を用いた。7号ダンベル（形状を Fig. 22 に示す）のダンベルカッターで切り出した厚み約 0.2 mm のサンプルに対して、室温、 $0.1\text{ mm}/\text{sec}$ の引張速度で一軸引張試験を行った。歪みの値は、ダンベル試験片の細い部分の長さ 12 mm で変形量を割って算出した。応力の値は、力を伸長前の試料断面積で割った工学応力として算出した。

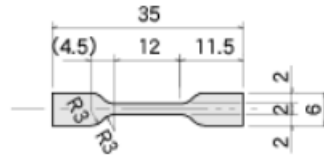


Fig. 22. 7号ダンベルの形状

2.2.3 DMA 装置を用いた弾性率の観察

サンプルの弾性率を、動的粘弾性測定(DMA)装置を用いて調べた。測定には、NETZSCH 社製の動的粘弾性装置 DMA242E Artemis の stress-sweep モードを用いた。テフロンでできたモールドにエポキシを流し込んで厚さ 0.2 mm、幅 5 mm のサンプルを作製した。初期クランプ間距離は 10 mm、温度は 65°Cで測定した。含水後のサンプルは専用の浸漬バスを用い、水中で測定した。

2.2.4 陽電子消滅寿命法(PALS)

陽電子消滅寿命測定法は、サブナノメートルサイズすなわち原子レベルの微小欠陥や空隙を評価する手法である。物質中に打ち込まれた陽電子は $10^{-10} \sim 10^{-7}$ 秒程度の短い時間のうちに陰電子と対消滅して 2 本もしくはそれ以上の γ 線を放出する。陽電子は正電荷を持っているため、この際に消滅の相手として選ばれるのは、主に原子核から遠く離れた場所にある電子である。陽電子消滅寿命測定は、陽電子が発生した際に放出される γ 線と、陽電子が陰電子と対消滅した際に放出される γ 線の時間差、すなわち陽電子消滅寿命を正確に測定することである。陽電子消滅寿命は材料内の空孔欠陥が多いほど、転位密度が高いほど長くなるため、この差を調べることでよりネットワークの構造情報を得ることができる。本研究においては、サンプルとして作製したエポキシ樹脂のバルク内部における空孔サイズを評価する目的で、この測定を行った。

エポキシ樹脂中の細孔サイズを陽電子消滅寿命法(PALS)により調べた。測定法はバルク (アンチコインシデンス) 法を採用し、産業技術総合研究所の装置を使用した。陽電子源は Na-22 とし、陽電子エネルギーは最大 545 keV であった。分析深さは表面～数百 μm であり、時間分解能 (FWHM) は ~ 0.2 ns であった。測定時計数率は ~ 80 cps、測定カウント数は一測定あたり 3M であった。解析プログラムには PALSfit を使用した。

2.2.5 中性子準弾性散乱実験(QENS)

中性子準弾性散乱実験(QENS)は、背面反射型逆転配置飛行時間型分光器 (backscattering spectroscopy, BSS) を用いて行った。BSS では、パルス中性子源から試料へ入射する白色中性子線のエネルギーを飛行時間(TOF)法により決定し、分光デバイスにより試料から散乱された中性子線のエネルギーを選別することにより、試料での散乱前後の中性子線エネルギー差を決定する。

散乱中性子のエネルギー選別に用いられる分光デバイスとして、単結晶のブラッグ反射によって波長 λ （エネルギー E ）を選別する方式の分光器は”結晶アナライザー逆転配置型分光器”と分類される。

ブラッグ反射の条件より、

$$\left(\frac{\Delta\lambda}{\lambda}\right)^2 = \left(\frac{\Delta d}{d}\right)^2 + (\Delta\theta_B * \cot\theta_B)^2 \quad (1)$$

が得られ、結晶性の良い ($\Delta d \ll 1$) 単結晶、例えば単結晶シリコン Si111 を用いて、ブラッグ反射角度 θ_B を限りなく 90° に近づけた背面反射条件で解析波長 λ_f （解析エネルギー E_f ）を選別する分光器を製作することにより、結晶アナライザーへの入射ビーム角度の拡がり $\Delta\theta_B$ に依存せず、分解能の高い波長（エネルギー）選別を可能にしている。

J-PARC/MLF 施設中性子源の BL02 に設置されている DNA 分光器は、J-PARC 中性子源の特徴の一つである高効率大強度の結合型液体水素モデレーターから出射した幅広いパルス形状を、ディスクチョッパーにより波形整形して白色入射ビームとして用いている。このチョッパーにより、入射パルス幅すなわちエネルギー分解能の調整が可能であるほか、狭いパルス幅でかつ対称な形状の大強度入射パルスビームが得られる (Fig. 23)。装置内部のジオメトリを Fig. 24 および Fig. 25 に示す。

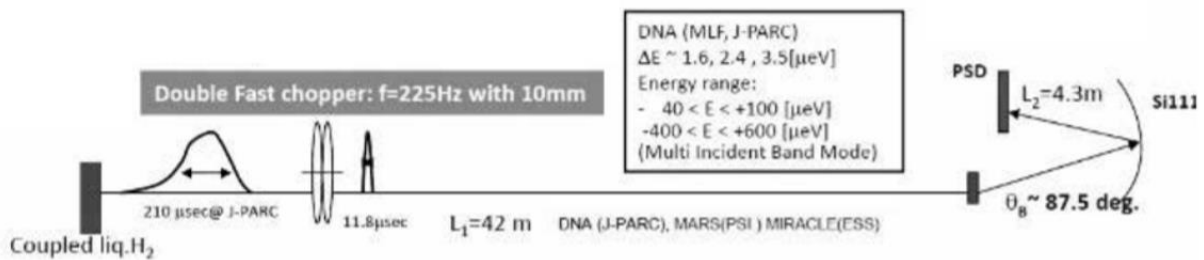


Fig. 23. 中性子準弾性散乱の概要 [32]

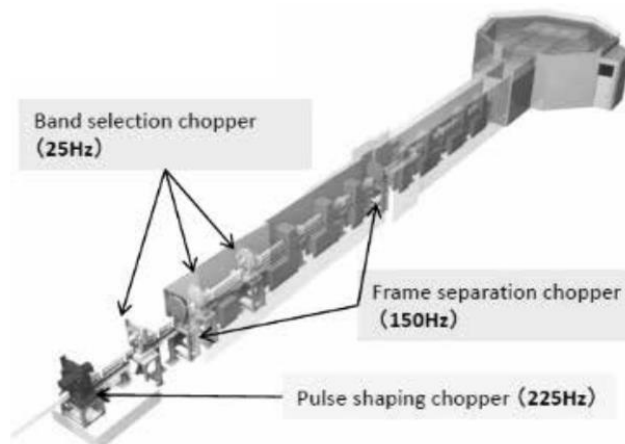


Fig. 24. パルス中性子とチョッパーのジオメトリー [32]

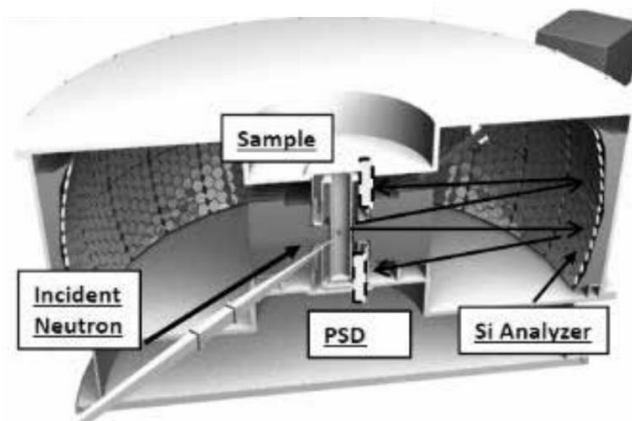


Fig. 25. 中性子の検出の仕組み [32]

中性子準弾性散乱実験(QENS)は、このダイナミクス解析装置(DNA, MLF-BL02) [33]を用いて行った。25Hzのパルス中性子を試料セル(20 mm × 30 mm)に照射し、散乱した中性子がSi(111)の球面アナライザーにおいてブラッグ反射して、サンプル上下に配置された検出器で検出される。エネルギー分解能は3.6 μeV(高分解モード)と12 μeV(高強度モード)を用いた。測定可能エネルギー範囲はそれぞれ $-20 < E [\mu\text{eV}] < 100$ (高分解モード)、 $-0.5 < E [\text{meV}] < 1.5$ (高強度モード)、波数ベクトル Q の範囲は $0.125 < Q [\text{\AA}^{-1}] < 1.875$ であった。測定時の加速器のビーム強度は約500 kWであった。測定時間はそれぞれ約5時間であった。

2.3 エポキシ樹脂/アルミ接着界面における水分子の分布

2.3.1 接着継手剪断試験

アルミニウム基板(AA6061)を240番と1000番のサンドペーパーで順に削り、粗面を得た。次にドデシル硫酸ナトリウム4 mg、炭酸ナトリウム4 g、水酸化ナトリウム100 mgを加えた200 mLのアルカリ性溶液を用意し、これを80°Cに温めて5分間アルミ板を入れ、続いて純水に一瞬くぐらせたのちキムタオルで素早く表面の酸化被膜をぬぐい取り、均一なAl表面を得て接着継手剪断試験に用いた。

接着継手部は、25.4 mm × 10 mmの接合面積を有するように調整し、結合厚さはガラスビーズを用いて0.2 mmで一定にした。主剤のBADGEと硬化剤のDDMに0.2 mm径ガラスビーズを1 wt%加え、30分間80°C真空中にてマグネチックスターラーを用いて攪拌混合しながら脱気したのち、前述のアルミニウム板にスパチュラでこれを塗り広げて接合部を形成した。

接着継手剪断試験は、島津製作所製のAG-X Plusを用いて行った。引張速度は1 mm/minとした。BADGE/DDM = 1, 2, 3の混合比それぞれに含水前と後のサンプルを3枚ずつ用意・測定し、中央の値を実験結果として採用した。

2.3.2 中性子イメージング

いま、ある試料を用意し、水を含んでいない（乾燥）状態と水を含んだ（含水）状態の中性子投下イメージを撮像する場合を考える。中性子透過という観点からは、含水状態のサンプルは乾燥状態のサンプルに水を加えたものと考えられ、両状態の中性子透過イメージの差分を取ることで、水の分布情報を得ることができる。以下にその原理を説明する。

乾燥サンプルの中性子に対する吸収長とその厚さを L_d 、 t_d として、入射中性子強度を I_d^0 とすると、透過中性子強度は

$$I_d = I_d^0 \cdot \exp(-t_d / L_d) \quad (2)$$

となる。また水の吸収長とその厚さを L_w 、 t_w として、入射中性子強度を I_{d+w}^0 とすると、含水サンプルにおける透過強度は

$$I_{d+w} = I_{d+w}^0 \cdot \exp(-t_d / L_d - t_w / L_w) \quad (3)$$

となる。式(2)を式(3)で割って水の厚さ t_w について解くと、

$$t_w = L_w \cdot [\log(I_d / I_{d+w}) + \log(I_{d+w}^0 / I_d^0)] \quad (4)$$

が得られる。この時点で式(3)から乾燥サンプルの吸収長と厚さの項はキャンセルされている。

実験的には、式(4)の大括弧中の第1項は撮像した二つのイメージの輝度比から、第2項は入射中性子の強度比から得ることになる。水の吸収長 L_w は、実験からの検量線または放射線輸送計算シミュレーションで求めることができる。

原子炉中性子源において入射中性子強度の時間減価が無視できる場合、式(4)の第2項は小さくなり、水のイメージは乾燥状態の画像と含水状態の画像のそれぞれのピクセルでの輝度比を取ったものの対数を取ることで得ることができる。これらの操作においては ImageJ 等の画像解析ソフトを用いて処理することにより、水の分布が得られる。

本研究におけるすべての測定は、埼玉県和光市にある理化学研究所の理研小型中性子源 (RIKEN Accelerator-driven compact Neutron Source (RANS)) 施設で行った (Fig. 26,27)。また、測定条件を Table. 1 にまとめて示す。

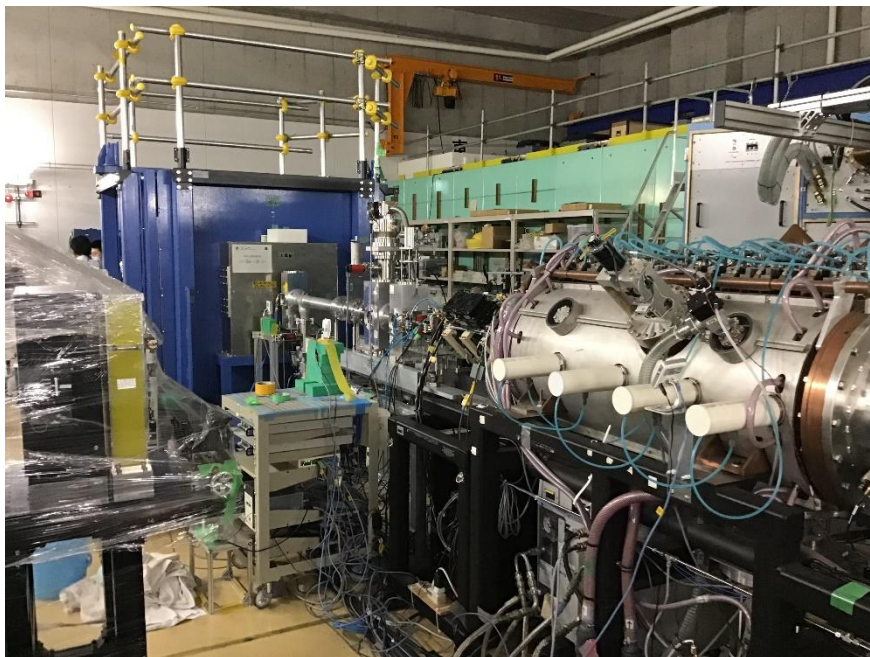


Fig. 26. ビームライン側から見た RANS 装置

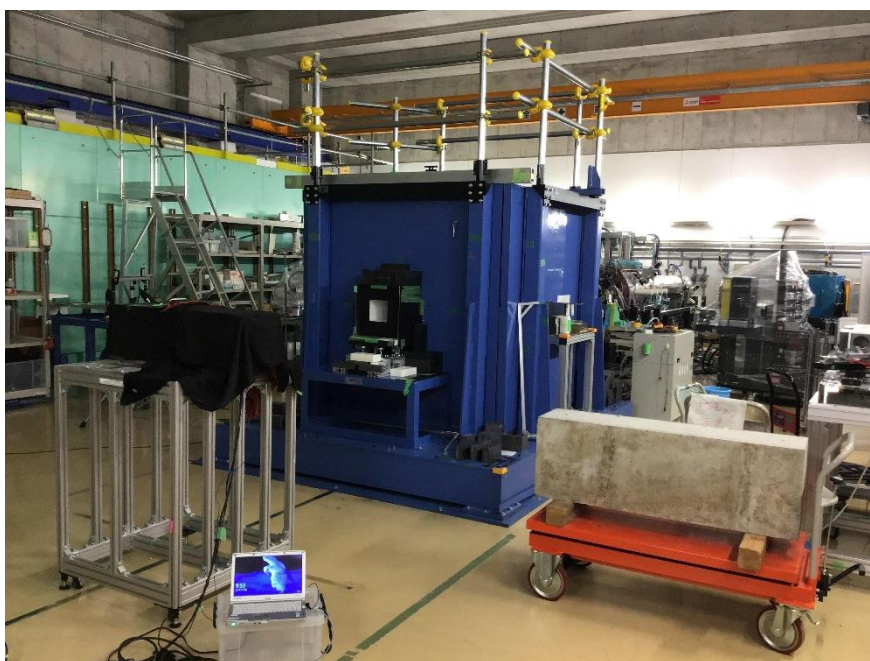


Fig. 27. 検出器側から見た RANS 装置

Table. 1. 本研究で使した RANS の測定条件

Neutron flux ($\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$)	10^4
Mean energy of neutrons (meV)	50
Collimation ratio, L/D	20
Diameter of neutron beam (mm)	150
Exposure time for one image (s)	600
Image size (pixel, 16bit)	4000×2672
Spatial resolution ($\mu\text{m} / \text{pixel}$)	40
Geometrical unsharpness (mm)	1.3

試料の撮像は、冷却型 CCD (Charge Coupled Device) カメラシステムを用いて行った。0.25 mm 厚の ${}^6\text{LiF}/\text{ZnS}$ シンチレーションスクリーンからの光を、ミラーを介して CCD カメラに導き、試料の撮像を行った(Fig. 28)。また、CCD カメラを含む検出器の全体像を Fig. 29 に、設置したサンプルの様子を Fig. 30 に示す。

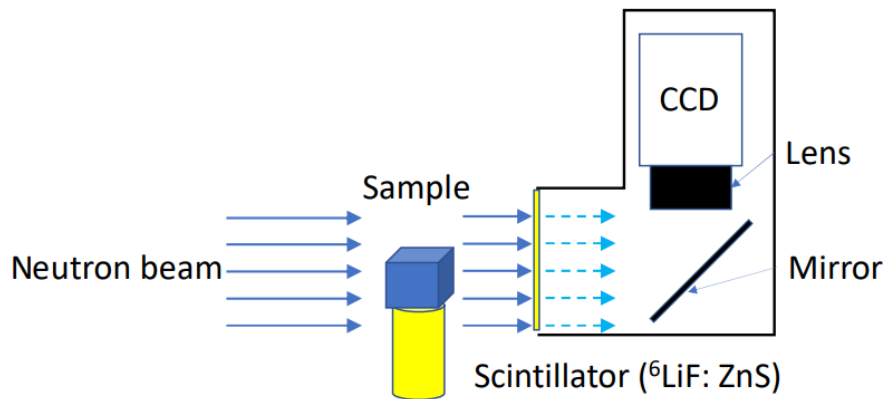


Fig. 28. 冷却型 CCD カメラによる撮像のジオメトリー



Fig. 29. CCD カメラを含む検出器の全体像

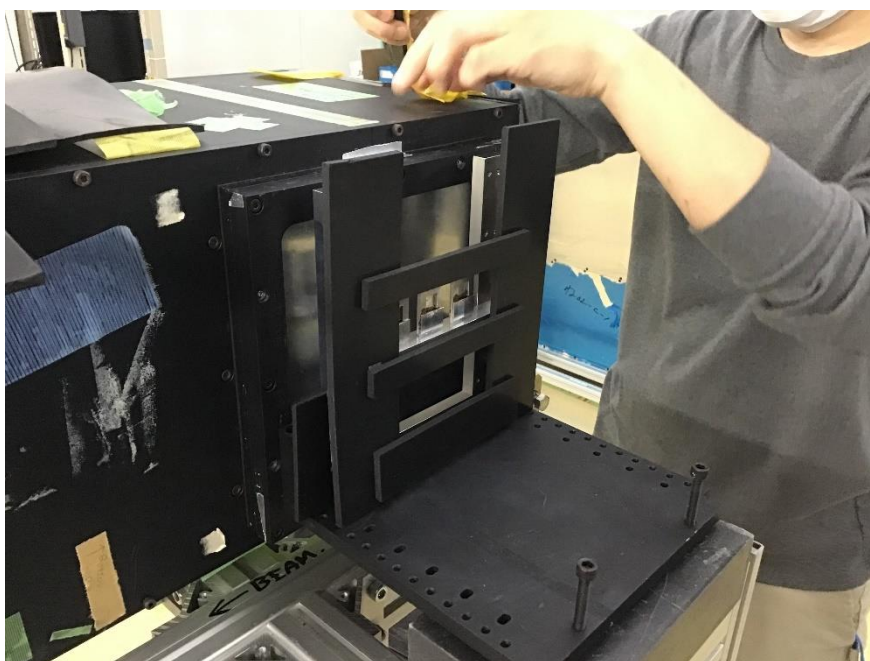


Fig. 30. シンチレーションスクリーン前にセットしたサンプル

2.3.3 中性子反射率測定

中性子反射率法(Neutron Reflectometry=NR)は、物質の界面で反射された中性子を計測し、その干渉を利用することによって数~数百 nm スケールにおける深さ方向に対する散乱振幅密度の分布を観察する手法である。反射率法においてもっとも重要な情報は、入射角と反射角の角度が等しい鏡面反射条件での反射率 R である。このとき、運動量遷移 q は反射面に対して垂直方向

に向いているため、 R からは表面の積層方向の構造情報を取り出すことができる。また、パルス中性子を用いると飛行時間(TOF)法による波長分別が可能となるため、これを利用した広い q 領域の同時測定が可能となる。

中性子反射率測定(NR)は J-PARC 所有の中性子反射率計(SOFIA, MLF-BL16)を用いて行った。この中性子反射率計には、試料を垂直ではなく水平に設置する形式の中性子反射率計であり、試料の設置が容易であるという特長がある。また、J-PARC/MLFにおける高強度のパルス中性子を利用することによって短時間で測定が可能なうえ、遮蔽を考慮した設計によりバックグラウンドのレベルを抑えることができる。

SOFIAは、加速器で加速した陽子を水銀ターゲットに衝突させることで発生させ、同時刻に発生する波長分布を持つ中性子線を利用したパルス型の中性子反射率計である。発生した中性子は周波数同期したチョッパーとミラーによって短波長側と長波長側が切り落とされ、スリットで形状が整えられた後、測定する q 領域に対応した角度で試料表面に入射する。中性子の波長分布とは、エネルギーと速度の分布であり、エネルギーの高いものほど速く検出器に到達する。その際の検出位置と飛行時間から中性子の波長を特定する。この波長と角度から散乱ベクトル q が計算され、この q に対する反射率のデータを得る。

本研究では、厚み7 mmで4 cm四方のシリコン基板の表面に銅、アルミニウムをそれぞれ約60 nm、約40 nm蒸着させたものを試料基板とした。この基板に、BADGE(H体):DDM(D体)=2:1の正規の化学量論比で混合した試料を500 μm の厚さで塗布し、エポキシ樹脂/アルミニウムの界面における層構造を観察するためのサンプルとした。厚い試料を用いているため、測定は中性子ビームを背面(シリコン基板側)から入射して反射率を q の関数として評価した。解析の結果は付録に示す。

第3章 結果と考察

3.1 重水素化体原料の合成

本節では、H 体原料を用いて合成した目的化合物の、核磁気共鳴($^1\text{H-NMR}$)、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)、液体クロマトグラフィー(LC)によるキャラクタリゼーションの結果を示す。

3.1.1 BADGE のキャラクタリゼーション

$^1\text{H-NMR}$ によるキャラクタリゼーション

合成によって得た BADGE の核磁気共鳴($^1\text{H-NMR}$)の結果を Fig. 31 に示す。

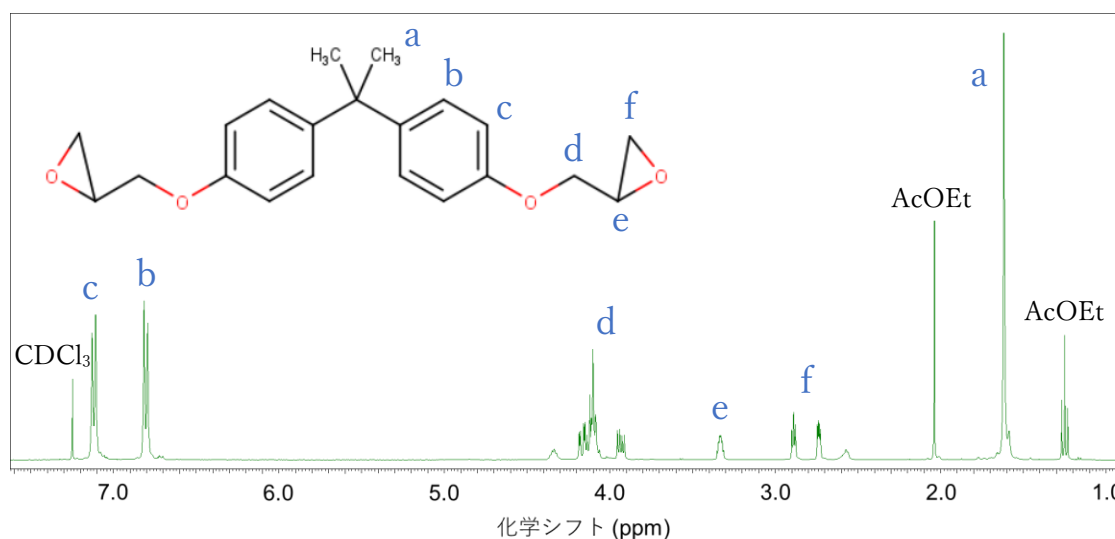


Fig. 31. BADGE の $^1\text{H-NMR}$ スペクトル (400 MHz, CDCl_3 , 303 K)

1.63 ppm の H(a)に基づくピークの積分値を l_1 、6.81 ppm の H(b)に基づくピークの積分値を l_2 、7.13 ppm の H(c)に基づくピークの積分値を l_3 、3.95-4.18 ppm の H(d)に基づくピークの積分値を l_4 、3.32-3.35 ppm の H(e)に基づくピークの積分値を l_5 、2.74-2.89 ppm の H(f)に基づくピークの積分値を l_6 とすると、得られたスペクトルの積分値比は $l_1 : l_2 : l_3 : l_4 : l_5 : l_6 = 3.00 : 2.11 : 2.15 : 2.49 : 0.48 : 1.29$ となり、BADGE の構造から予想されるものと一致しなかった。この結果から、生成物は、BADGE およびその多量体に相当する化合物 (構造を Fig. 34 に示す) の混合物であることが考えられた[34]。

BADGE: $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ H 7.13 (4H, d, $J = 8.8$ Hz), 6.82 (4H, d, $J = 8.8$ Hz), 4.08-4.20 (4H, m), 3.34 (2H, m), 2.74-2.91 (4H, m), 1.63 (6H, s).

液体クロマトグラフィー(LC)によるキャラクタリゼーション

多量体の生成を確認するためまず GPC により生成物を分析したところ、Fig. 32 に示した GPC 曲線が得られ、観測されたピークはそれぞれ単量体 (BADGE)、二量体、三量体以上の混合物と推定した。

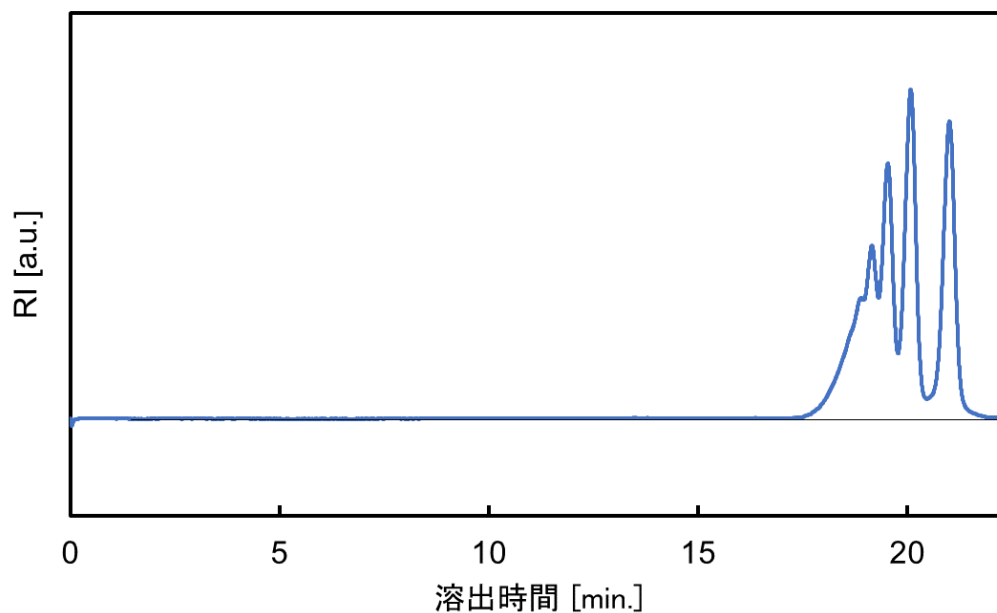


Fig. 32. 合成した BADGE から得られた GPC 曲線

ピークの重なり合いのためそれぞれの成分の存在比を求めることができなかつたため、続いて液体クロマトグラフィー(LC)を用いて多量体部分の分析を行った。その結果を Fig. 33 に示す。NMR 分析により BADGE および多量体以外は含まれないことがわかっているため、これらのピークを溶出時間が短い方から順に単量体、二量体、三量体、四量体の BADGE のピークであると決定した。

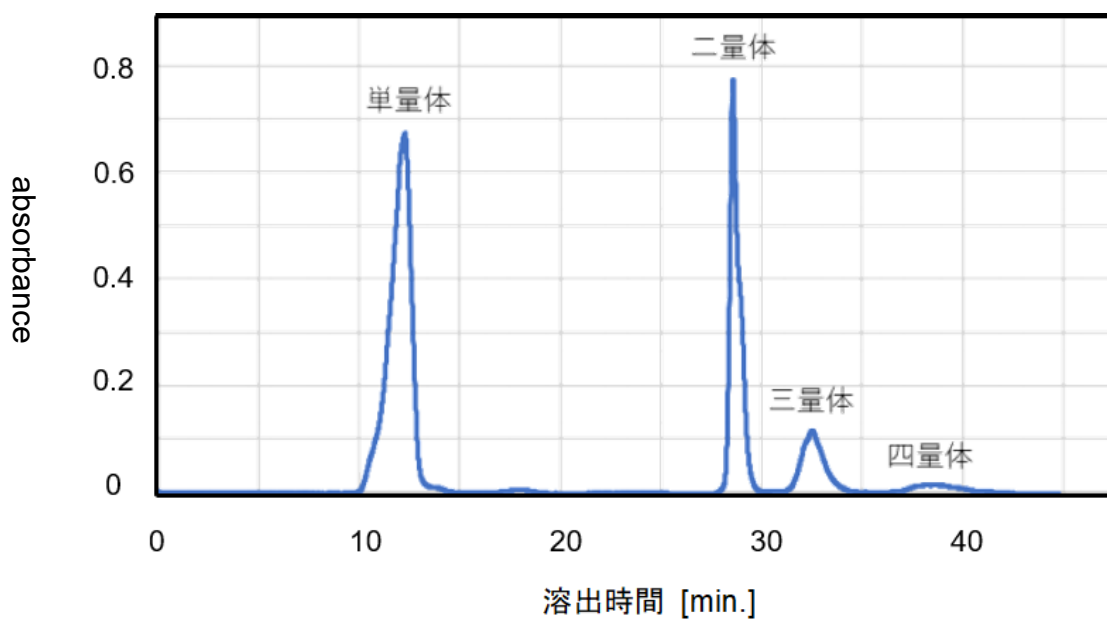


Fig. 33. BADGE の LC スペクトル

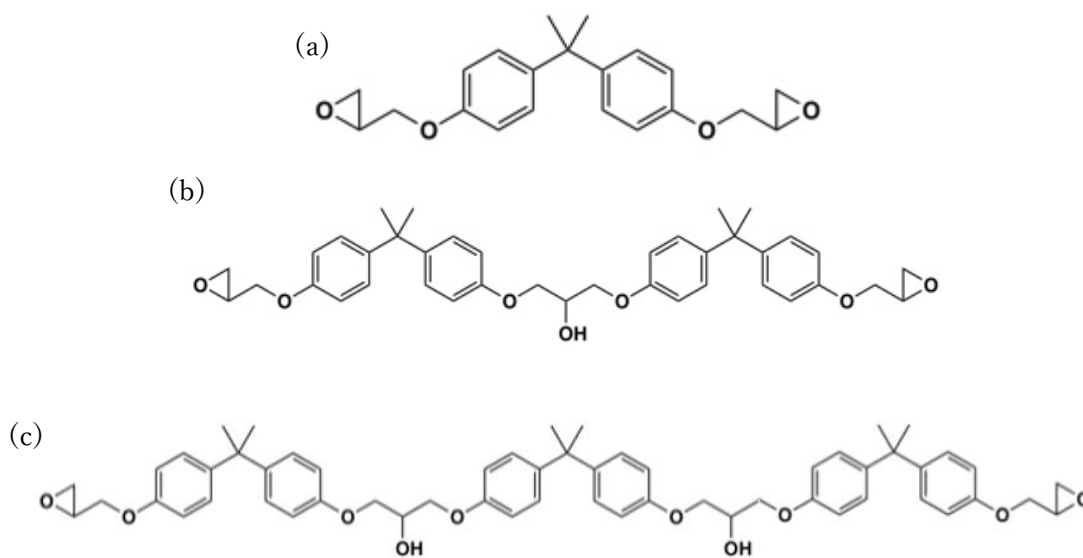


Fig. 34. オリゴマー中に含まれる(a)単量体、(b)二量体、(c)三量体の BADGE

各ピークの積分値から各多量体の存在比を計算した結果を Table. 2 に示す。また、これらの数値から計算した結果、自ら合成した BADGE の、多量体を含めた全平均分子量は 497.89 g/mol であった。

Table. 2. 合成した BADGE を構成する多量体の存在比

	存在比 [mol %]
単量体	55
二量体	37
三量体	7
四量体	1

3.1.2 DDM のキャラクタリゼーション

合成によって得た DDM の核磁気共鳴($^1\text{H-NMR}$)の結果を Fig. 35 に示す。

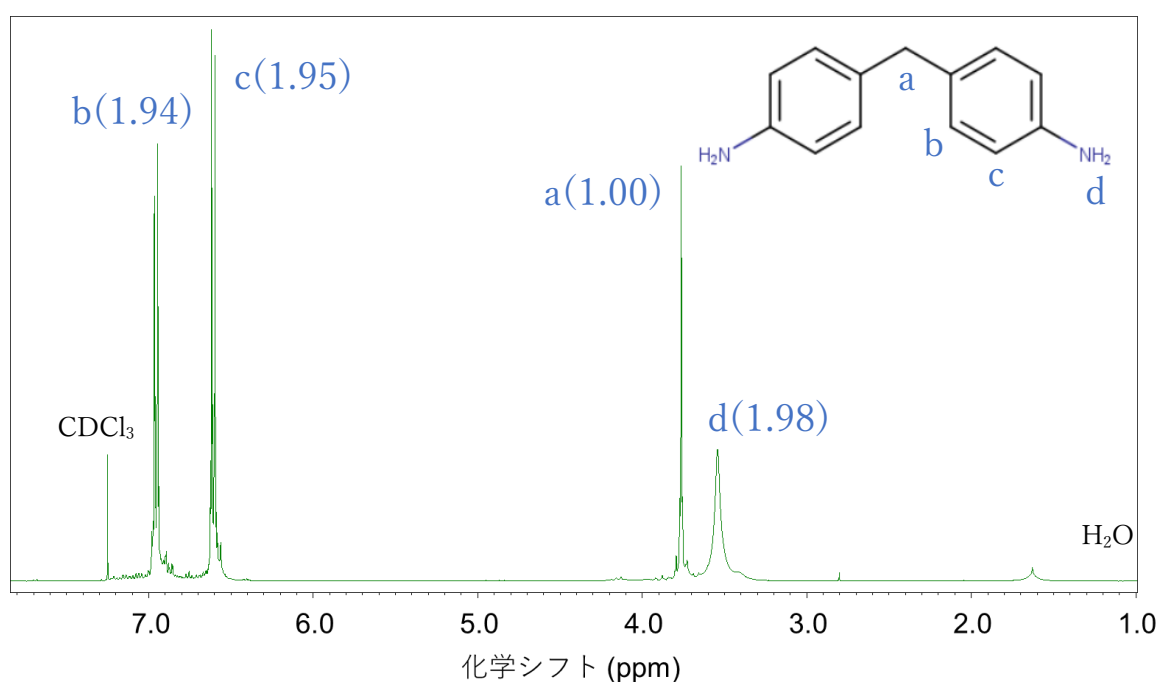


Fig. 35. DDM の $^1\text{H-NMR}$ スペクトル(400 MHz, CDCl_3 , 303 K)

3.763 ppm の H(a)に基づくピークの積分値を l_1 、6.945 ppm の H(b)に基づくピークの積分値を l_2 、6.617 ppm の H(c)に基づくピークの積分値を l_3 、3.542 ppm の H(d)に基づくピークの積分値を l_4 とすると、得られたスペクトルの積分値比は $l_1 : l_2 : l_3 : l_4 = 1.00 : 1.94 : 1.95 : 1.98$ となり、目的化合物である DDM が単量体の形で得られたと判断した[35]。

DDM: $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ H 6.95 (2H, d, $J = 8.8$ Hz), 6.61 (2H, d, $J = 6.6$ Hz), 3.76 (1H, s), 3.54 (2H, s).

3.1.3 bisphenol-A のキャラクタリゼーション

合成によって得た bisphenol-A の核磁気共鳴($^1\text{H-NMR}$)の結果を Fig. 36 に示す。

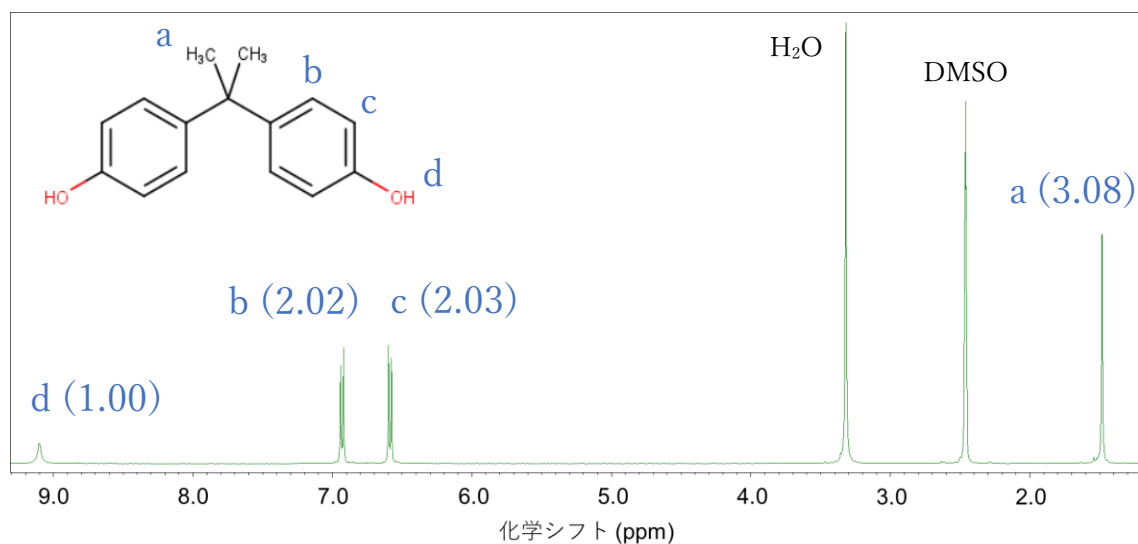


Fig. 36. bisphenol-A の $^1\text{H-NMR}$ スペクトル(400 MHz, DMSO- d_6 , 303 K)

1.525 ppm の H(a)に基づくピークの積分値を l_1 、6.962 ppm の H(b)に基づくピークの積分値を l_2 、6.639 ppm の H(c)に基づくピークの積分値を l_3 、9.143 ppm の H(d)に基づくピークの積分値を l_4 とすると、得られたスペクトルの積分値比は $l_1 : l_2 : l_3 : l_4 = 3.08 : 2.02 : 2.03 : 1.00$ となり、bisphenol-A が単量体の形で得られたと判断した[36]。

Bisphenol-A: $^1\text{H NMR}$ (DMSO- d_6 , 400 MHz): δ H 9.14 (1H, s), 6.97 (2H, d, $J = 8.8$ Hz), 6.63 (2H, d, $J = 8.8$), 1.53 (3H, s).

3.2 エポキシ樹脂のバルク内部における水分子のダイナミクス

3.2.1 示差走査熱量測定(DSC)

合成した原料化合物からなるエポキシ樹脂片サンプルの熱的物性を確認するために、示差走査熱量測定(DSC)を行った。

サンプルの成形

合成した BADGE と DDM の H 体原料を用いて、エポキシ樹脂内部の化学構造による変化を観察するため、BADGE/DDM=1,2,3 という三種類の混合比で原料を混ぜて DSC 測定用の樹脂片サンプルを作製した。

さて、このサンプル作製過程において、高温での硬化中に合成した原料から発泡することがあった。サンプル内部に気泡が存在すると正しい値を得ることができないため、あらかじめ半筒

型のガラスカップに BADGE と DDM を入れ、マグネチックスターラーにより攪拌しながら 80°C オイルバスの中で真空とし 30 分間脱気した(Fig. 37)。スパチュラを使って脱気後のエポキシ樹脂を掬い取り、ヒーター上に置いたシリコンゴムシート上に塗り広げた。液状のエポキシは表面張力によって大きな滴を作ってしまうため、それを防ぐためにスパチュラで常に塗り広げておいた。硬化がある程度進み、塗り広げなくても滴を作らなくなったところで、不純物混入防止のためシャーレを蓋として逆さに被せ、3 時間 190°C で加熱して完全に硬化させた。室温まで冷ました後、硬化後のエポキシ樹脂のフィルムを適切なサイズにカットし、DSC 測定用パンに収めた。



Fig. 37. オイルバスを用いた原料化合物の脱気の様子

測定結果

BADGE-DDM エポキシ樹脂サンプルのガラス転移を評価するため、示差走査熱量測定 (DSC) を行った。BADGE と DDM を三種類の混合比で混合したそれぞれのサンプルについて、得られた DSC 曲線を Fig. 38-40 に示す。

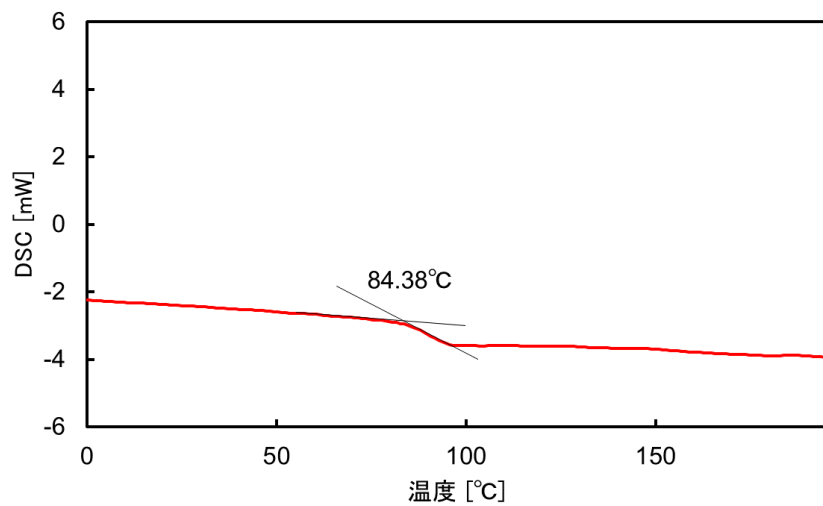


Fig. 38. BADGE/DDM=1 サンプルの DSC 曲線

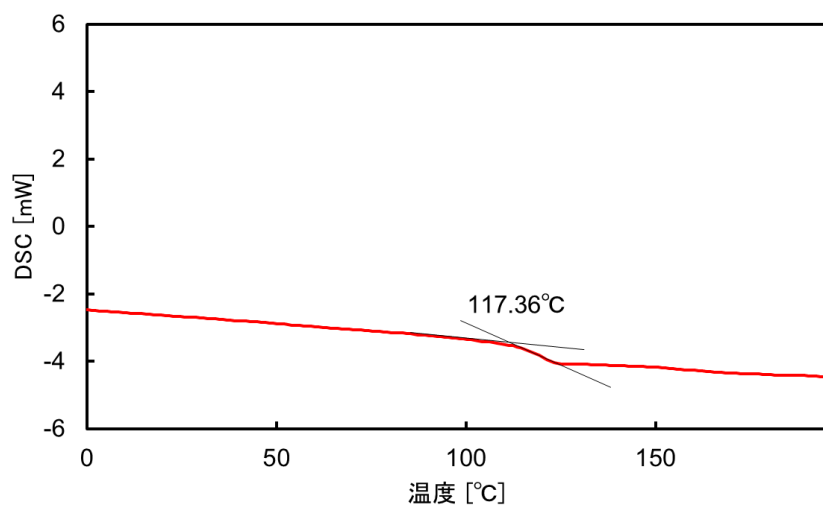


Fig. 39. BADGE/DDM=2 サンプルの DSC 曲線

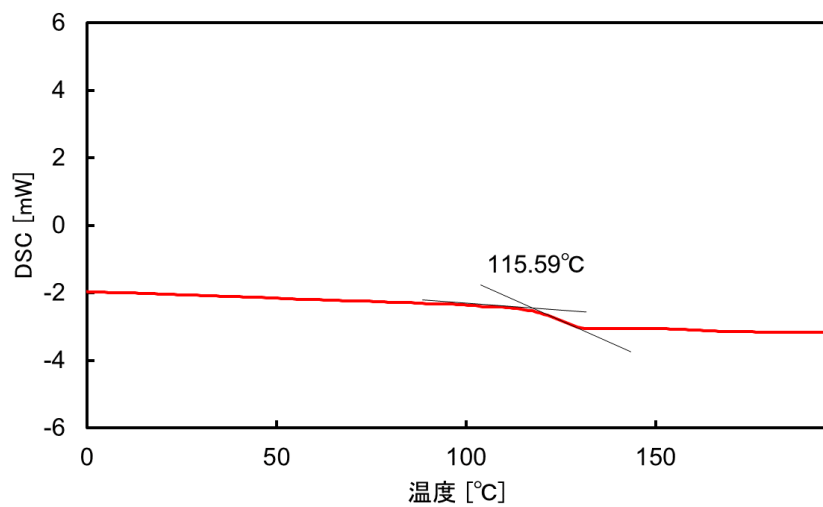


Fig. 40. BADGE/DDM=3 サンプルの DSC 曲線

各サンプルのガラス転移温度(T_g)をまとめて Table. 3 に示す。

Table. 3. サンプル原料の混合比とガラス転移温度(T_g)

BADGE/DDM	T_g [°C]
1	84.38
2	117.36
3	115.59

ガラス転移温度(T_g)はポリマーネットワーク素材において、その架橋構造の疎密と深く関係があることが知られている [37]。未架橋部位を残さずにネットワークを形成することができる BADGE/DDM=2, 3 のサンプルでは架橋構造が密になるために T_g が相対的に高い一方、未架橋部位が多く残り架橋構造が疎になる BADGE/DDM=1 のサンプルでは T_g が低くなっており、定性的に妥当なエポキシ樹脂サンプルが作製できたことを確認した。以下、それぞれのサンプルにおいて形成されていると考えられる架橋構造について、模式図を用いて説明する。

それぞれの原料混合比において形成されていると考えられる架橋構造の模式図を以下に示す。Fig. 41 の凡例に示した略表記を用いて、まず BADGE/DDM=1 のサンプル内部で形成されていると考えられる構造を Fig. 42 に示す。

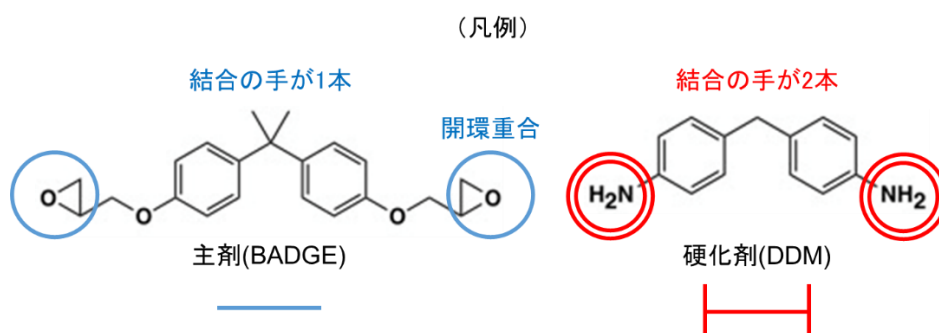


Fig. 41. 表記の凡例

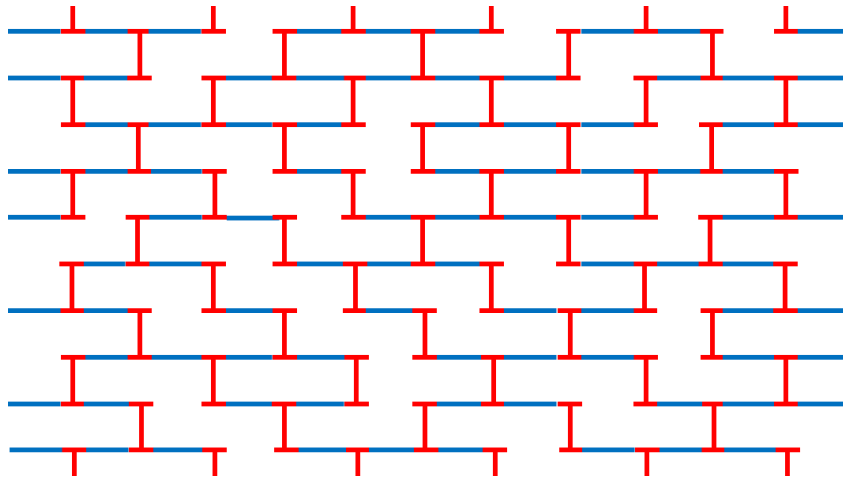


Fig. 42. BADGE/DDM=1 のサンプル内部の架橋構造

図から読み取れるように、硬化剤 DDM が過剰である BADGE/DDM = 1 の混合比では、完全なネットワーク構造を形成することができない。未架橋部位が多く架橋構造が疎になるため、このサンプルにおけるガラス転移温度(T_g)が三種類のサンプルの中では最も低くなることが予想され、実験結果とも合致している。

次に、BADGE/DDM=2 のサンプル内部で形成されていると考えられる構造を Fig. 43 に示す。主剤の BADGE と硬化剤の DDM が正規の化学量論比で混合されているため、完全なネットワーク構造を作ることができる。架橋構造は三種類のサンプルの中で最も密になるため、このサンプルにおけるガラス転移温度(T_g)が三種類のサンプルの中では最も高くなることが予想され、実験結果とも合致している。

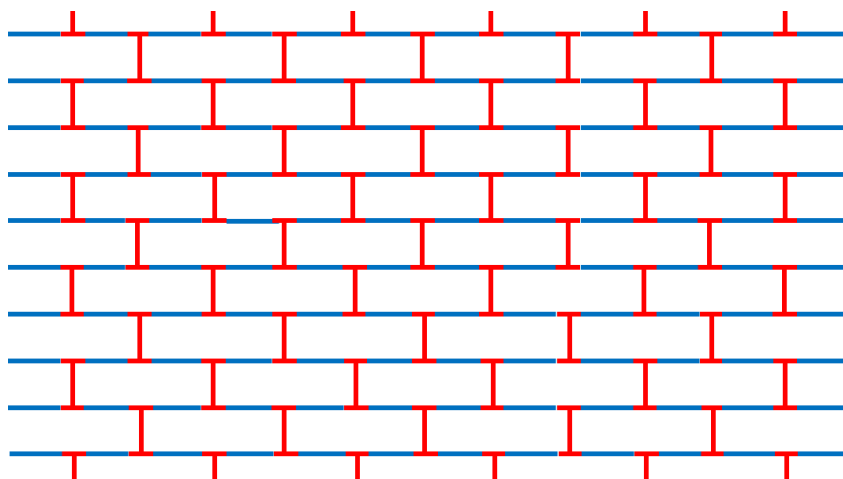


Fig. 43. BADGE/DDM=2 のサンプル内部の架橋構造

最後に、BADGE/DDM=3 のサンプル内部で形成されていると考えられる構造を Fig. 44 に示す。主剤の BADGE が過剰に含まれたサンプルではあるが、第三級アミンが触媒となって BADGE 同士が開環重合を起こすことによって、架橋構造は BADGE/DDM=2 のサンプルより

疎であるものの、完全なネットワークを作ることはできる。したがって、このサンプルにおけるガラス転移温度(T_g)は三種類のサンプルの中では BADGE/DDM=2 のサンプルの次に高くなることが予想され、実験結果とも合致している。

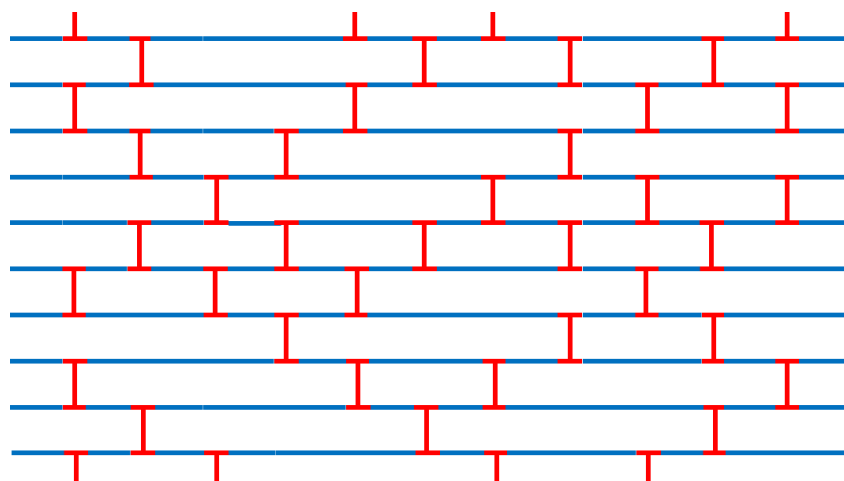


Fig. 44. BADGE/DDM=3 のサンプル内部の架橋構造

以上、示差走査熱量測定(DSC)によって、今回用意したサンプルが定性的に妥当なエポキシ樹脂と見なせることを確認した。

3.2.2 一軸引張試験

次に、エポキシ樹脂の含水前後におけるバルクとしての強度の変化を観察するため、一軸引張試験を行った。

サンプルの成形と含水

自ら合成した BADGE と DDM を用いて、一軸引張試験用の 7 号ダンベル型試験片を作製した。エポキシ樹脂内部の化学構造による変化を観察するため、BADGE/DDM=1, 2, 3 という三種類の比で原料を混合し、硬化させてサンプルとした。

示差走査熱量測定(DSC)におけるサンプル作製と同様に硬化前の脱気を行って試料を作製した。エポキシ樹脂を完全に硬化させた後、7 号ダンベルの型抜きを使用してサンプルを作製した。エポキシ樹脂内部の水分子が機械強度に及ぼす影響について評価するため、含水前と含水後のサンプルをそれぞれの混合比で用意した。65°Cの Milli-Q の純水を満たしたサンプル瓶中で 7 日間浸し、各エポキシ樹脂を含水させた。含水率は、含水後の重量から含水前の重量を引いて含水量とし、それを含水前の重量で割って求めた(Table. 4)。なお、以降の測定における含水率も、この方法で行っている。それぞれのサンプルについて 5 枚のダンベルを用意して測定し、中央の 3 サンプルを結果の値として採用した。測定は室温で行った。

Table. 4. 各サンプルの原料混合比と平均含水率

BADGE/DDM	平均含水率 [wt%]
1	2.16
2	2.08
3	2.09

測定結果

BADGE-DDM エポキシ樹脂サンプルのバルク素材としての力学的強度を評価するため、一軸引張試験を行った。

まず、BADGE /DDM=3 のサンプルにおいて得られた応力歪み曲線を Fig. 45 に示す。

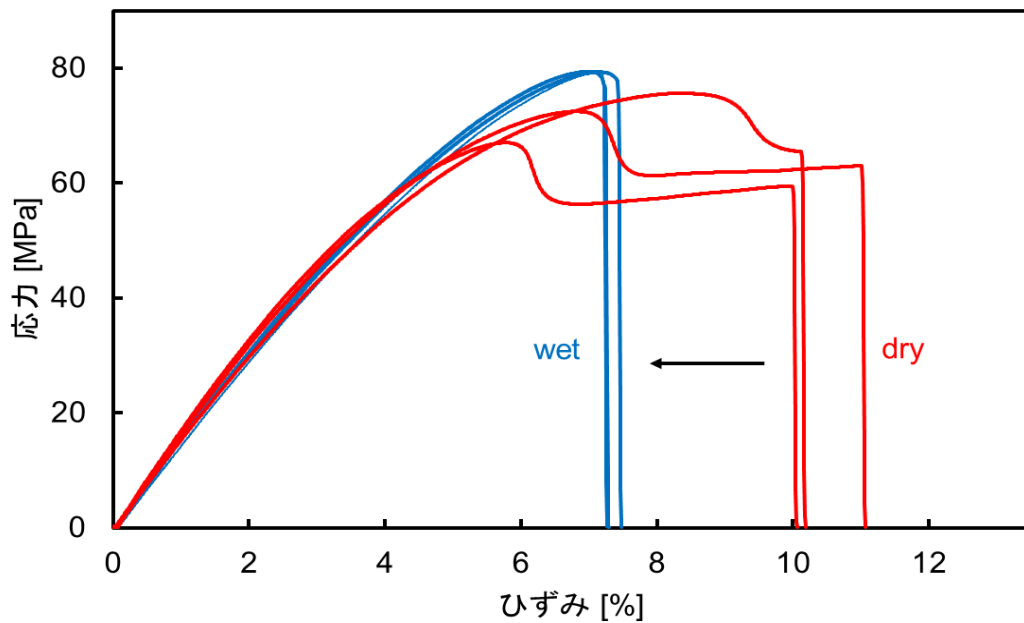


Fig. 45. BADGE/DDM=3 のサンプルの応力歪み曲線の含水前後の変化

得られた応力歪み曲線から、含水前から含水後にかけて破断応力が大きくなっていることがわかる。そのほか、弾性率にはほとんど変化がなく、破断伸びは小さくなった。また、乾燥状態の含水前(dry)サンプルでは見られた降伏現象が、含水後(wet)サンプルでは見られなくなった。

次に、BADGE /DDM=2 のサンプルにおいて得られた応力歪み曲線を Fig. 46 に示す。

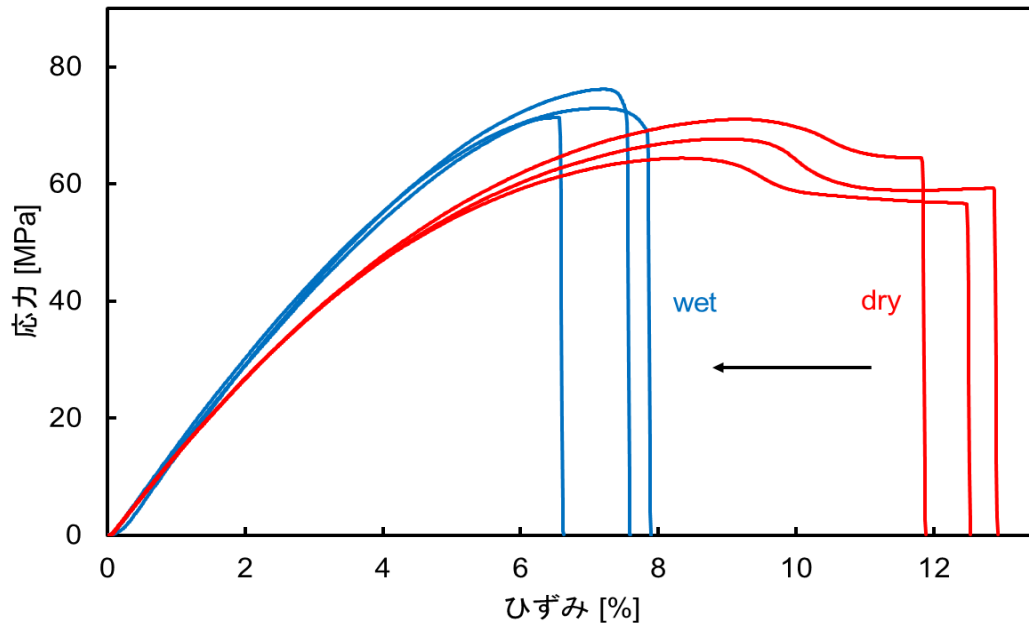


Fig. 46. BADGE/DDM=2 のサンプルの応力歪み曲線の含水前後の変化

得られた応力歪み曲線から、含水前から含水後にかけて破断応力が大きくなっていることがわかる。そのほか、弾性率には大きな変化がなく、破断伸びは小さくなった。また、乾燥状態の含水前(dry)サンプルでは見られた降伏現象が、含水後(wet)サンプルでは見られなくなった。

最後に、BADGE/DDM=1 のサンプルについては、65°Cでの含水を始めて1日が経過した時点で、用意した5本すべてのサンプルが Fig. 47 のように変形し、一軸引張試験を行うことができなかった。



Fig. 47. ガラス転移点(T_g)より低い65°Cでの含水において軟化変形したサンプル

なお、65°Cという温度は示差走査熱量測定(DSC)によって得られたガラス転移温度(T_g)の84.38°Cよりも低い温度であるが、エポキシ樹脂のバルクが水分子を含んだことによってガラス転移温度(T_g)が低下し、時間の経過とともに軟化したのち変形した可能性が考えられる。QENS 用樹脂片サンプルについては同様の現象は見られなかったが、QENS 用樹脂片サンプルの厚み 0.5 mm に対して一軸引張試験用サンプルの厚みは 0.2 mm であり、樹脂片サンプルの薄さが変形の

一因であったと考えられる。

ここでは、乾燥状態の含水前(dry)サンプルにおいて得られた応力歪み曲線を Fig. 48 に示す。

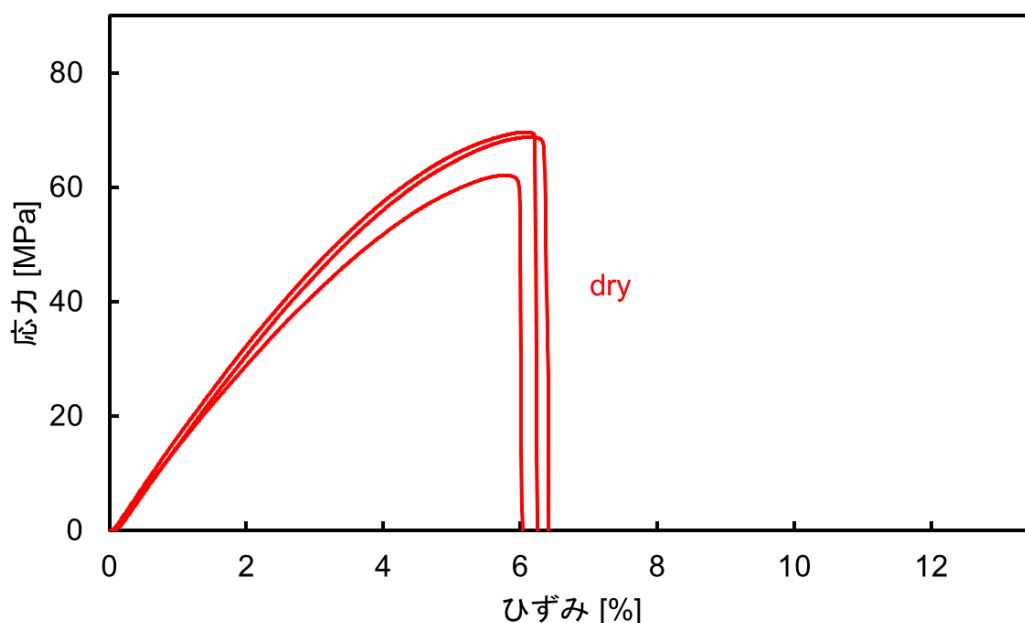


Fig. 48. BADGE/DDM=1 のサンプルの乾燥状態での応力歪み曲線

一軸引張試験の測定から得られた弾性率、破断伸び、降伏応力の数値をまとめて Table. 5 に示す。

Table. 5. 各サンプルの機械的強度

BADGE/DDM	状態	弾性率	破断伸び	破断応力	降伏応力
		[GPa]	[%]	[MPa]	[MPa]
3	dry	1.6	10.4	63	72
	wet	1.5	7.3	79	N/A
2	dry	1.4	12.3	60	66
	wet	1.5	7.4	73	N/A
1	dry	1.5	6.2	67	N/A
	wet	N/A	N/A	N/A	N/A

まず、dry(含水前)の BADGE-DDM のサンプルについて、BADGE/DDM に従って見てみると、BADGE/DDM=1 のサンプルについて、BADGE/DDM=2,3 のサンプルと比べて破断伸びの値が明らかに小さい値を示している。これは本サンプルが他の 2 つの dry サンプルに比べて脆い物質であることを示している。この結果は、BADGE/DDM=1 のサンプルにおいて硬化剤が過剰であるために完全な架橋構造を形成することができない点から考えて妥当である。

次に wet(含水後)の BADGE-DDM のサンプルについて BADGE/DDM に従って見てみると、弾性率、破断伸び、破断応力の値に大きな違いは見られなかった。さらに興味深いことは、完全な架橋構造を形成することができる BADGE/DDM=2, 3 のサンプルにおいて、含水前のサンプルでは見られた降伏現象が含水後に見られなくなったことである。一般的には、引張による破壊過程において、含水前のサンプルは延性破壊を、含水後のサンプルは脆性破壊を示していることになる。これは、含水による変化のほか、65°Cにおけるアニーリング効果によって、不均一だったエポキシの網目骨格が均一化されたことを原因とする変化であった可能性がある。

以上、一軸引張試験によって、エポキシ樹脂はバルク材料としても、水分子を含むことによってその機械的強度が影響を受けることを確認した。

3.2.3 DMA 装置を用いた弾性率の観察

一軸引張試験で得られなかった BADGE/DDM = 1 の弾性率データを得るため、また他のサンプルについても、含水による物性への影響を水中で観察するために、動的粘弾性測定(DMA)装置と付属の浸漬バスを用いて引張試験を行い、含水後のサンプルの水中における弾性率を観察した。

サンプルの成形と含水

合成した BADGE と DDM を用いてエポキシ樹脂片サンプルを作製した。原料混合比を変えることによって生じるエポキシ樹脂内部の化学構造による変化を観察するため、BADGE/DDM = 1, 2, 3 という 3 種類の比で原料を混合し、サンプルとした。

試料内部に気泡が入らないよう、示差走査熱量測定(DSC)におけるサンプル作製と同様に硬化前の脱気を行った試料を用いた。脱気した直後の液体状の原料混合物をテフロン製のモールドに流し込んで 190°C で 3 時間加熱し、エポキシ樹脂を完全に硬化させてサンプルを作製した。

また、水分子がエポキシ樹脂内部において引き起こす影響についても評価するため、含水前と含水後のサンプルをそれぞれの混合比において用意した。サンプル中の原料混合比と含水率をまとめて Table. 6 に示す。測定は、含水前、含水後のサンプルともに 65°C で行った。

Table. 6. 各サンプルの原料混合比と平均含水率

BADGE/DDM	平均含水率 [wt%]
1	2.44
2	2.40
3	2.34

測定結果

BADGE-DDM エポキシ樹脂サンプルの弾性特性に関するデータを得るため、動的粘弾性測

定(DMA)装置を用いて弾性率の観察を行った。含水後のサンプルは、浸漬バスを用いて水中で測定した。BADGE と DDM を異なる比で混合したそれぞれのサンプルについて、含水前と含水後の応力歪み曲線を以下に示しながら説明していく。

まず、BADGE/DDM=3 のサンプルにおいて得られた応力歪み曲線を Fig. 49 に示す。

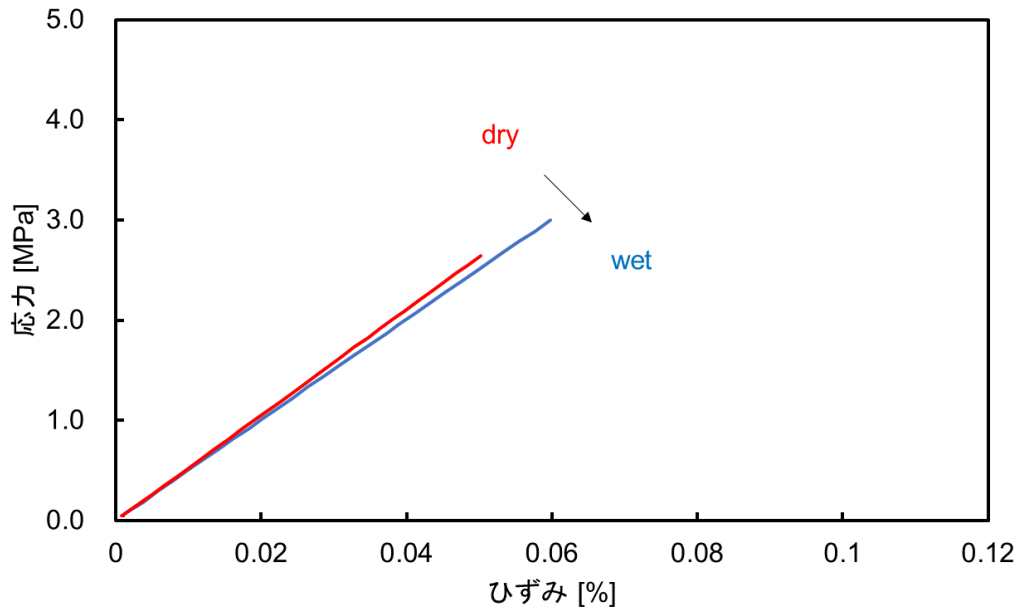


Fig. 49. BADGE/DDM=3 のサンプルの応力歪み曲線の含水前後の変化

BADGE/DDM=3 のサンプルについて、応力歪み曲線の立ち上がり部分の曲線の傾きで表される弾性率の値は、含水前から含水後にかけてわずかに小さくなっていることがわかる。この結果は、水を含んでポリマーネットワークの運動性が上がり、軟化したとする一般的な説明と合致する。

次に、BADGE/DDM=2 のサンプルにおいて得られた応力歪み曲線を Fig. 50 に示す。

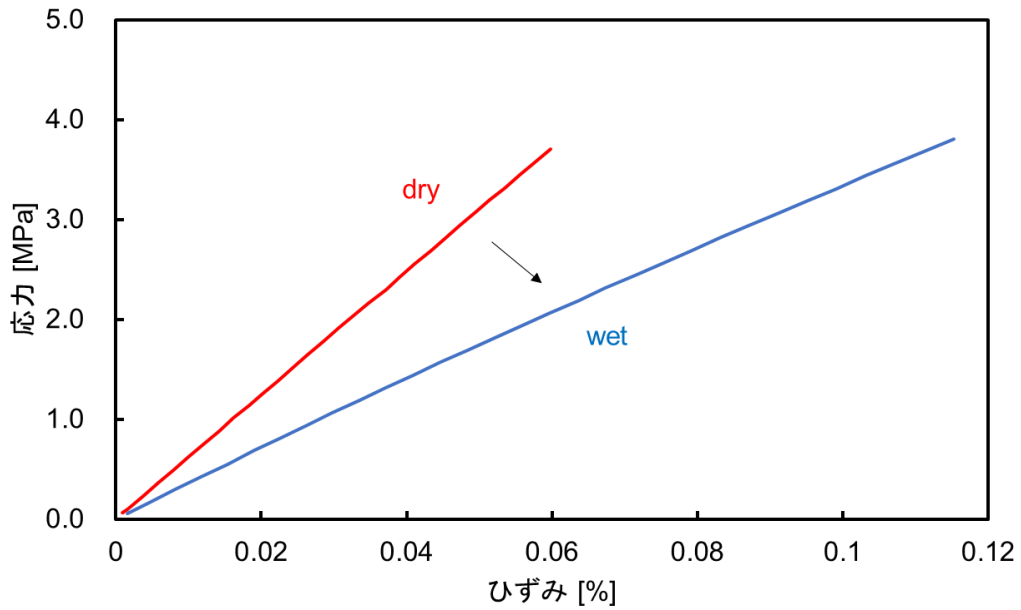


Fig. 50. BADGE/DDM=2 のサンプルの応力歪み曲線の含水前後の変化

BADGE/DDM=2 のサンプルについて、応力歪み曲線の立ち上がり部分の曲線の傾きで表される弾性率の値は、含水前から含水後にかけて小さくなっていることがわかる。また、その減少割合は、BADGE/DDM=3 のサンプルにおいて見られた含水前後での減少割合に比べて大きかった。

最後に、BADGE/DDM=1 のサンプルにおいて得られた応力歪み曲線を Fig. 51 に示す。

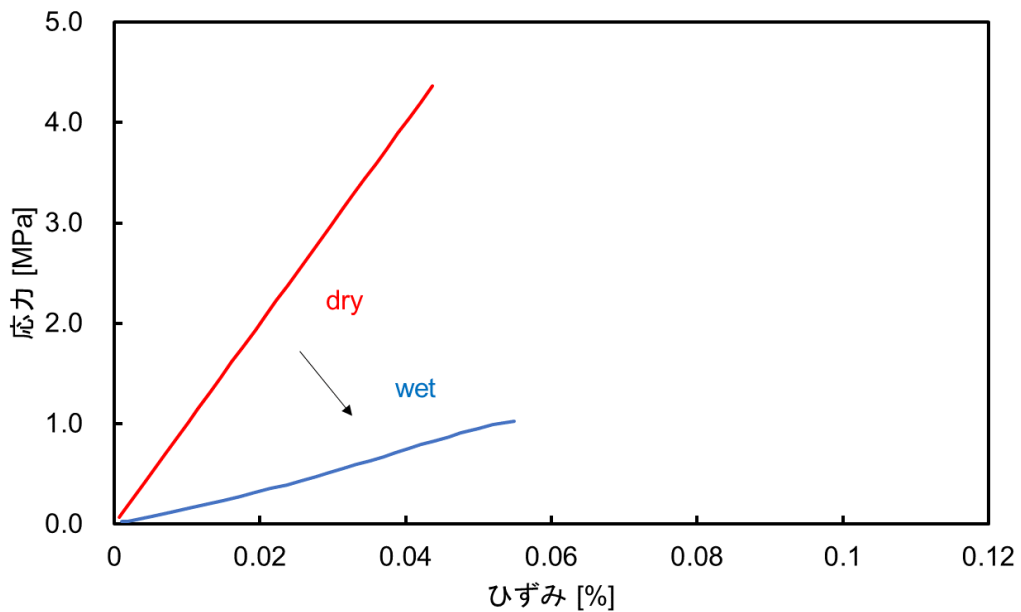


Fig. 51. BADGE/DDM=1 のサンプルの応力歪み曲線の含水前後の変化

BADGE/DDM=1 のサンプルについて、応力歪み曲線の立ち上がり部分の曲線の傾きで表される弾性率の値は、含水前から含水後にかけて小さくなっていることがわかる。また、その減少割合は、BADGE/DDM=2, 3 のサンプルにおいて見られた含水前後での減少割合に比べて大きかった。

動的粘弾性測定(DMA)装置を用いた弾性率の観察によって得られた、各混合比のサンプルにおける含水前後での弾性率の変化をまとめて Table. 7 および Fig. 52 に示す。

Table. 7. 各サンプルの含水前後での弾性率の値

BADGE/DDM	状態	弾性率 [GPa]
3	dry	5.2
	wet	5.0
2	dry	6.2
	wet	3.6
1	dry	4.8
	wet	1.8

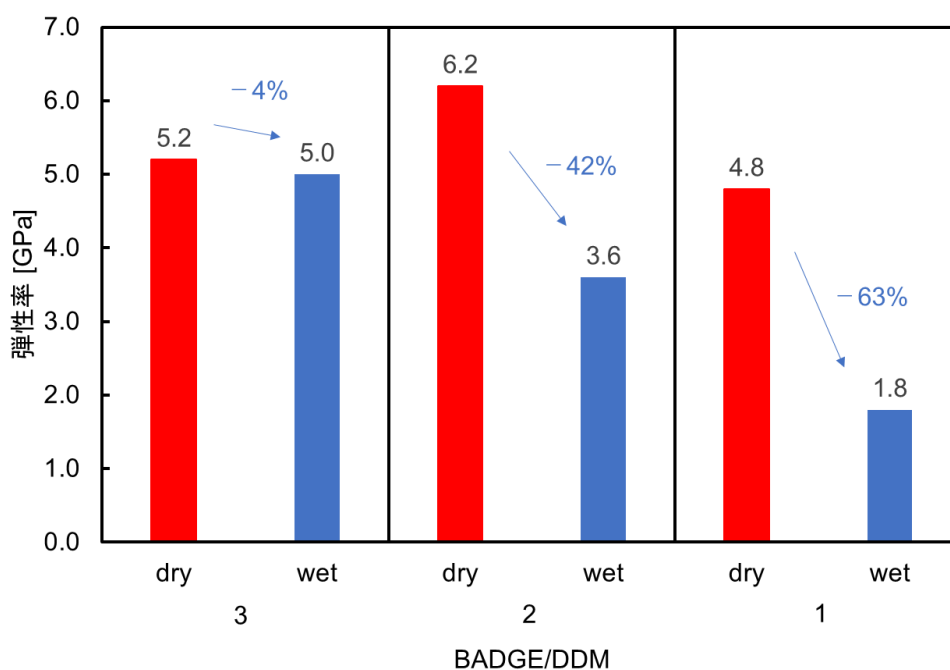


Fig. 52. 各混合比のサンプルにおける含水前後での弾性率の減少割合

以上から読み取れるように、BADGE/DDM=3, 2, 1 の順に、含水前後での弾性率の減少割合は大きくなった。これらのサンプル間の違いは BADGE と DDM の割合のみであるから、バ

ルク内部における官能基の割合などの化学的構造によって、水分子の運動や機能が影響を受けている可能性がある。

以上、動的粘弾性測定(DMA)によって、エポキシ樹脂は含水によって軟化し、弾性率を落とすことが確認された。また、その影響度合いはエポキシ樹脂を構成する主剤と硬化剤の混合比によって異なっていた。エポキシ樹脂のバルク内部における水分子がさまざまな効果を持つことは広く知られているが、いま、そのダイナミクスについて、二液混合式エポキシ樹脂の主剤と硬化剤の混合比を変えることで、バルク内部の化学構造による違いなど、より多くの情報を得られる可能性がある。

3.2.4 陽電子消滅寿命法(PALS)

水分子のダイナミクスを直接的に観察する前の準備として、陽電子消滅寿命法(PALS)によってエポキシ樹脂内部の空孔を分析した。ネットワーク中の空孔の大きさに関する情報を得ることができれば、水分子の動的挙動が物理的要因に影響されたものか、化学的要因に影響されたものかを判断する材料になると期待した。

サンプルの成形と含水

合成した BADGE と DDM を用いて、陽電子消滅寿命測定(PALS)用のエポキシ樹脂片サンプルを作製した。原料混合比を変えることによって生じるエポキシ樹脂内部の化学構造による変化を観察するため、BADGE/DDM=1, 2, 3 という 3 種類の比で原料を混合し、サンプルとした。

試料内部に気泡が入らないよう、示差走査熱量測定(DSC)におけるサンプル作製と同様に硬化前の脱気を行った試料を用いた。脱気した直後の液体状の原料混合物をテフロン製のモールドに流し込んで 190°C で 3 時間加熱し、エポキシ樹脂を完全に硬化させてサンプルを作製した。

また、水分子がエポキシ樹脂内部において引き起こす影響についても調べるため、H₂O 含水前と含水後、D₂O 含水前と含水後のサンプルをそれぞれの混合比において用意した。サンプル中の原料混合比と含水率をまとめて Table. 8 に示す。含水の温度は 65°C、期間は 7 日間とし、軽水と重水それぞれを満たしたサンプル瓶中で浸した。測定は室温で行った。

Table. 8. 各サンプルの原料混合比、含水条件、含水率

サンプル番号	BADGE/DDM	含水条件	含水率[wt%]
1	1	dry	—
2	2	dry	—
3	3	dry	—
4	1	D ₂ O	2.16
5	2	D ₂ O	2.75
6	3	D ₂ O	2.10
7	1	H ₂ O	3.10
8	2	H ₂ O	2.46
9	3	H ₂ O	1.81

測定結果

まず始めに、今回作製した BADGE-DDM エポキシ樹脂サンプルに対して陽電子消滅寿命法による細孔評価を適用できるかどうかを検討した。以下には測定によって得られたすべてのスペクトルを表示してある(Fig. 53)が、o-Ps の長寿命成分が目視で確認できることから、今回の試料に対する細孔評価は可能であると判断した。

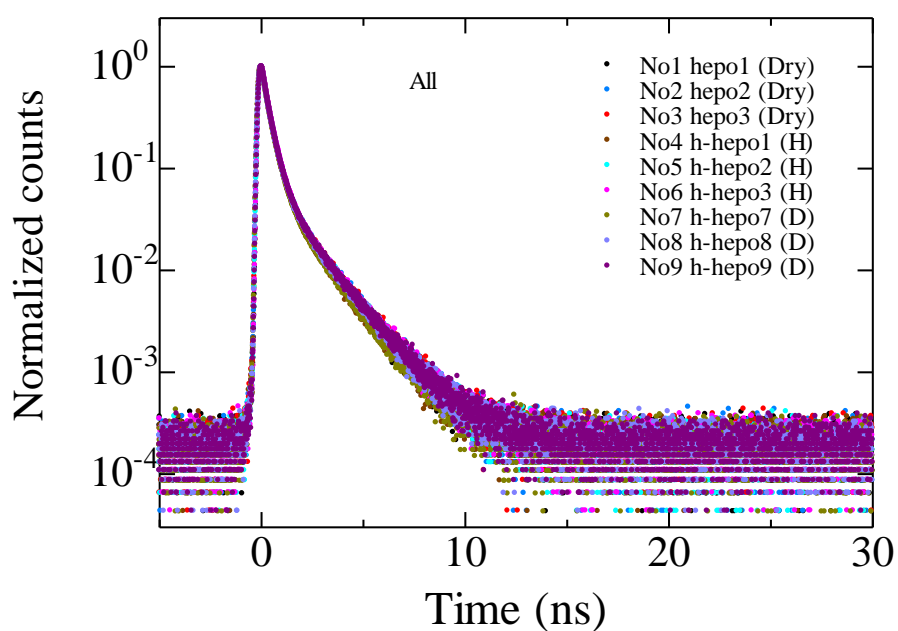


Fig. 53. 測定により得られたすべての陽電子消滅寿命スペクトル

次に、PALSfit を用いた解析の結果得られた、合計 9 種類のサンプルそれぞれにおける陽電子消滅寿命の長さの分布を Fig. 54 に示す。ただし、横軸の Sample No. は、Table. 8 のサンプル番号に対応している。陽電子消滅寿命が長いほど、対象サンプル内部の欠陥や細孔のサイズが

平均的に大きいことを意味する。

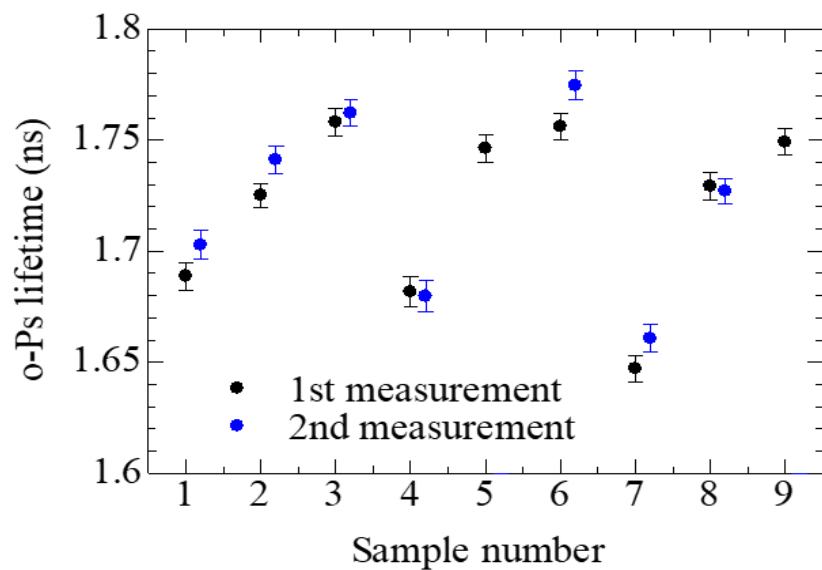


Fig. 54. 各サンプル樹脂における陽電子消滅寿命の長さ

次に、合計9種類のサンプルそれぞれにおける平均的な欠陥や細孔の大きさ（半径, nm）を計算した結果を Fig. 55 に示す。ただし、横軸の Sample No. は、Table. 8 のサンプル番号に対応している。

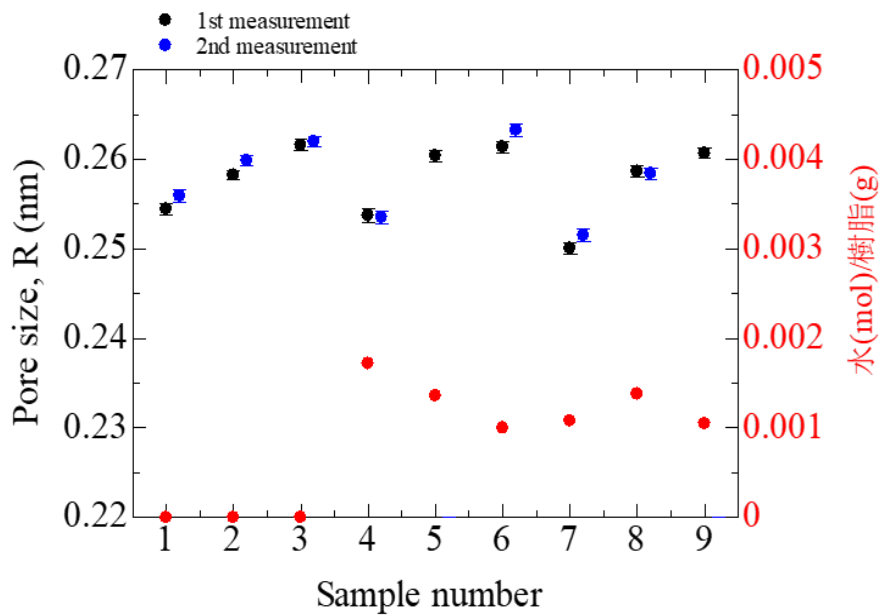


Fig. 55. 各サンプル樹脂中の細孔の大きさ

はじめに、測定サンプル間での相対的な差異のみに注目する。Sample number が 1 から 3、4 から 6、7 から 9 に上がっていくにつれて、すなわち、BADGE/DDM=1, 2, 3 と主剤エポキシの割合が大きくなっていくにつれて、細孔の平均的な大きさが大きくなっている。これは、先に議論した各原料混合比のサンプル内部で形成される架橋構造と照らし合わせて考えると、非常に合理的な結果である。以下に、それぞれの原料混合比サンプル内部の架橋構造を再度示しつつ説明する。

まず、BADGE/DDM=3, 2 のサンプル内部の架橋構造を示す(Fig. 44, 43)。

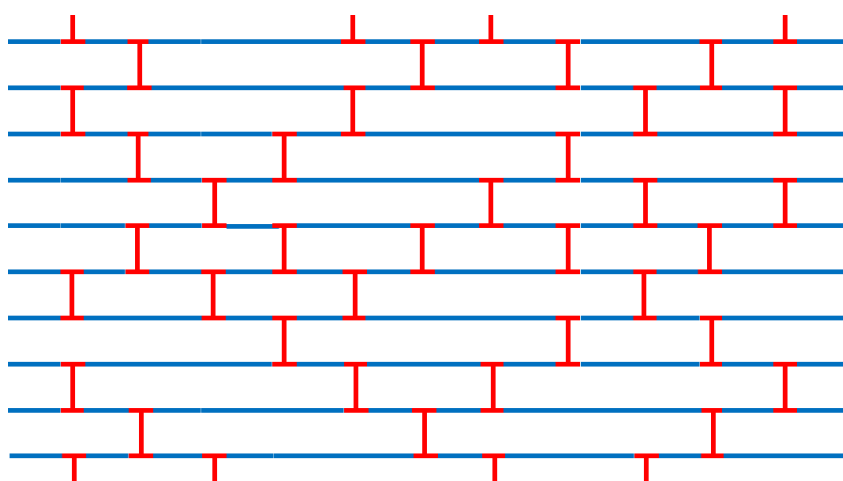


Fig. 44. BADGE/DDM=3 のサンプル内部の架橋構造

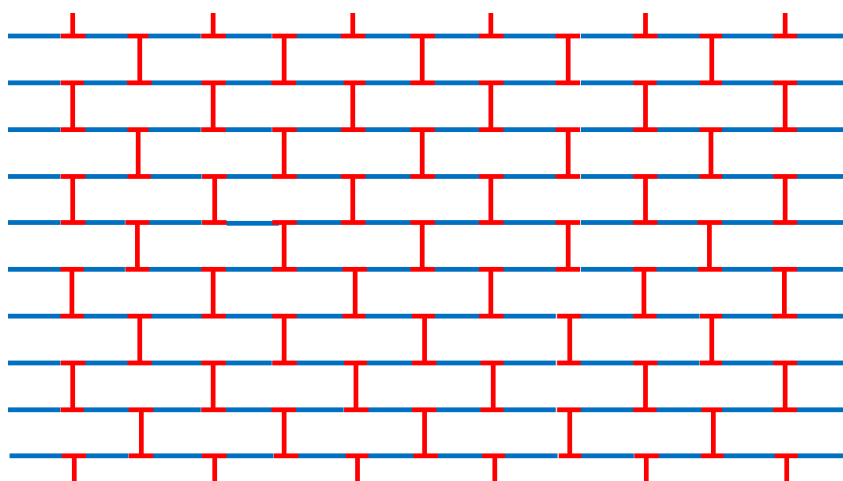


Fig. 43. BADGE/DDM=2 のサンプル内部の架橋構造

BADGE/DDM=2 のサンプルにおける架橋構造を基準とすると、BADGE/DDM=3 のサンプルにおける架橋構造は比較的に疎であり、しかしエポキシ同士の開環重合によって完全な架橋構造を形成できていることによってその骨格が崩れることはない。よって、その平均的な細孔サイズが BADGE/DDM=2 のサンプルにおいてより小さくなることを説明できる。

次に、BADGE/DDM=1 のサンプル内部の架橋構造を示す(Fig. 42)。

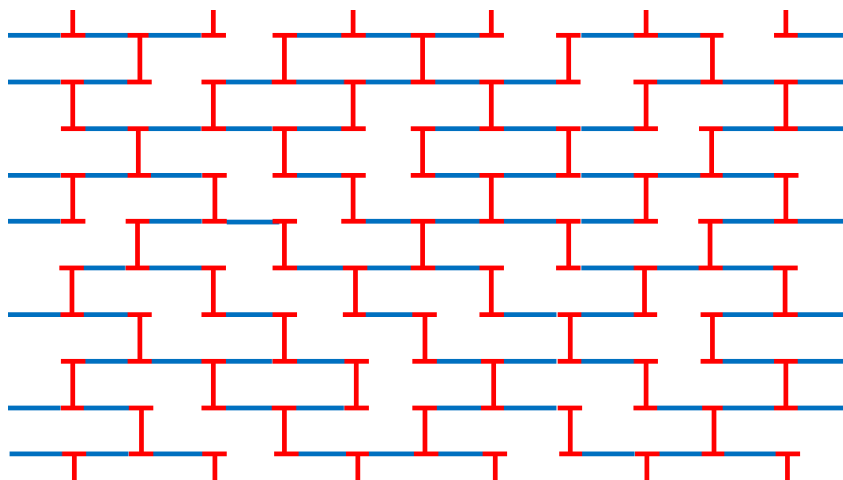


Fig. 42. BADGE/DDM=1 のサンプル内部の架橋構造

一見すると、BADGE/DDM=2 のサンプル内部の架橋構造の方が密であり、したがって平均的な細孔のサイズも BADGE/DDM = 2 のサンプルの方が小さくなるように思われる。しかし、硬化剤 DDM が過剰である BADGE/DDM=1 のサンプルにおいて他の 2 種類のサンプルと異なる点は、その相対的な残存官能基の多さである。以下に示すのは、BADGE/DDM=1 のネットワーク構造の中で形成しうる分子鎖間水素結合の模式図である。硬化剤の DDM が過剰であるために未架橋で残った自由な $-NH$ 基および $-NH_2$ 基が赤色の点線で示したような分子鎖間水素結合を形成する可能性がある(Fig. 56)。

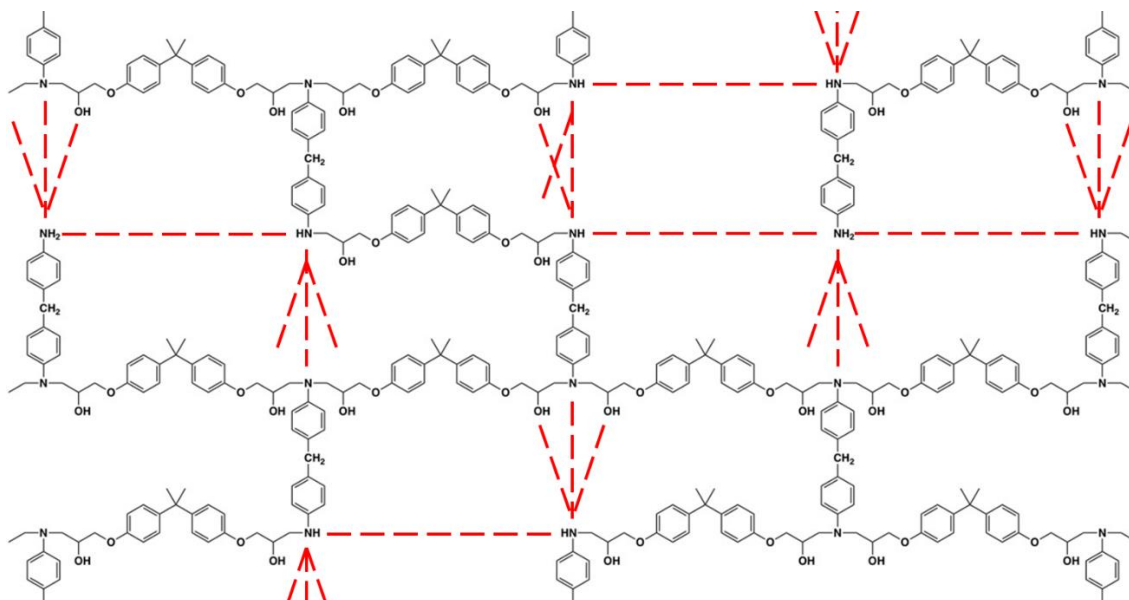


Fig. 56. BADGE/DDM=1 ネットワークの分子鎖間で形成されうる水素結合(赤点線)

したがって、BADGE/DDM=1 のサンプルにおいて、上記のような分子鎖間の水素結合相互

作用を考慮して実際に形成されていると考えられるネットワーク構造を描画すると、Fig. 57 のようにつづれた構造となっている可能性がある。

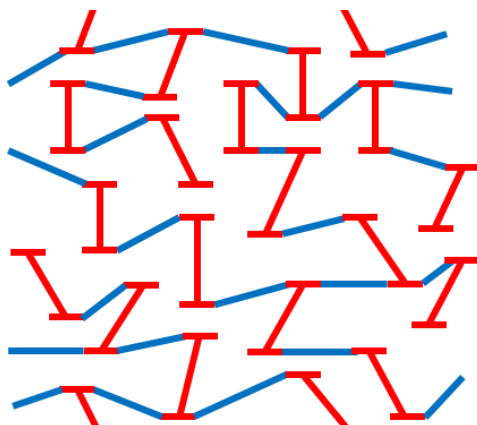


Fig. 57. 分子鎖間の水素結合を反映した BADGE/DDM=1 サンプル中の架橋構造

このようにして、BADGE/DDM = 1 サンプル中の細孔サイズは BADGE/DDM = 2 サンプル中のそれより小さかった可能性がある。

ここまで、BADGE/DDM=1, 2, 3 の順番にサンプル中の平均的な細孔のサイズが大きくなっていくことを説明した。

この他にも Fig. 55 には興味深い傾向が現れている。Sample number が 1, 4, 7 と移るにしたがって、細孔のサイズが小さくなっている。これは言い換えると、BADGE/DDM=1 のサンプルにおいて、乾燥状態→D₂O 含水→H₂O 含水という順番で内部の細孔の平均的なサイズが小さくなることを示している。同時に、BADGE/DDM=2, 3 のサンプルにおいては同様の傾向が見られないことも読み取れる。

この傾向についても、エポキシ樹脂内部の分子鎖の自由度から説明することができる。BADGE/DDM=2, 3 のサンプルにおいては完全な架橋構造が形成され、水分子を取り込んでもその骨格自体が変形されることはない。しかし、BADGE/DDM=1 のサンプルにおいては完全な架橋構造が形成されず、また、未反応で残存した-NH 基および-NH₂ 基が高い自由度を持ちながら、以下のように取り込んだ水分子と水素結合を形成することによって、含水後の平均的な細孔サイズの縮小を引き起こしている可能性がある (Fig. 58)。

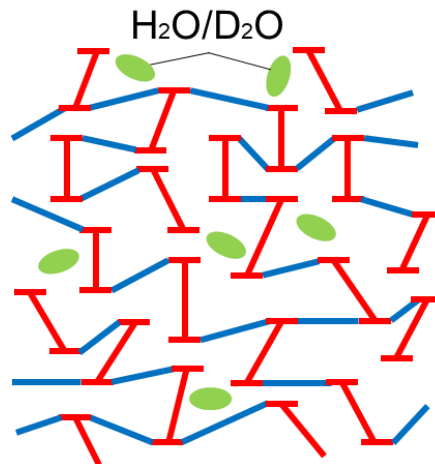


Fig. 58. 含水により歪みが大きくなった BADGE/DDM=1 サンプル中のネットワーク構造

さて、ここまでは測定サンプル間での相対的な差異のみに注目してきたが、本研究における目的は、エポキシ樹脂ネットワークと水分子の間に働く相互作用や、エポキシ樹脂ネットワーク内部における水分子のダイナミクス の 解 明 である。BADGE/DDM=1, 2, 3 のそれぞれのサンプル内部における欠陥または細孔の直径は、およそ 0.50 nm から 0.53 nm の範囲に収まっており、絶対値で評価するとサンプル間に大きな違いは見られない。水分子の直径が約 0.38 nm であることを考えると、バルク内部での水分子の運動に影響を及ぼすほどには、各サンプル間の細孔のサイズ差はない可能性がある。

以上、陽電子消滅寿命法(PALS)により、エポキシ樹脂ネットワーク内部の細孔のサイズについて、BADGE/DDM の混合比に基づく興味深い傾向は認められたものの、水分子の運動そのものに影響を与えるほどの差異はない可能性が示唆された。すなわち、後に述べる中性子準弾性散乱実験から得られるエポキシ樹脂のバルク内部での水分子のダイナミクスは、細孔のサイズによる単純な通り抜けにくさという物理的な要因ではなく、ネットワーク中に存在する官能基などから受ける化学的な相互作用を要因とするものであるという仮説に基づき、以降の議論を進める。

3.2.5 中性子準弾性散乱実験(QENS)

エポキシ樹脂片サンプルが含水によって受ける物性値への影響と、エポキシ樹脂片サンプルの構造情報が得られたところで、ポリマーネットワーク中に取り込まれた水分子のダイナミクス情報を得るため、中性子準弾性散乱実験(QENS)を行った。

サンプルの成形と含水

合成した BADGE と DDM を用いて、中性子準弾性散乱実験(QENS)用のエポキシ樹脂チップを作製した。エポキシ樹脂内部の化学構造による変化を観察するため、BADGE/DDM = 1, 2, 3 という 3 種類の比で原料を混合し、サンプルとした。

試料内部に気泡が入らないよう、示差走査熱量測定(DSC)におけるサンプル作製と同様に硬化前の脱気を行った試料を用いた。モールドには、シリコン基板の上に2 mm厚のシリコンゴムシートを貼り付け、その上に正方形の穴を切り抜いたシリコンゴムシートを貼り付けたものを使用した(Fig. 59)。大きなスパチュラを使って脱気後のエポキシ樹脂を掬い取り、シリコンゴムシート上に流し込んだ。サンプル中に気泡があると測定結果に影響するため、硬化の初期に出てくる気泡をスパチュラで除いた。硬化がある程度進み、気泡が形成されなくなったところで、不純物混入防止のシャーレを蓋として逆さに被せ、3時間190°Cで加熱して完全に硬化させた(Fig. 60)。



Fig. 59. QENS 用サンプルの作製で使したモールド

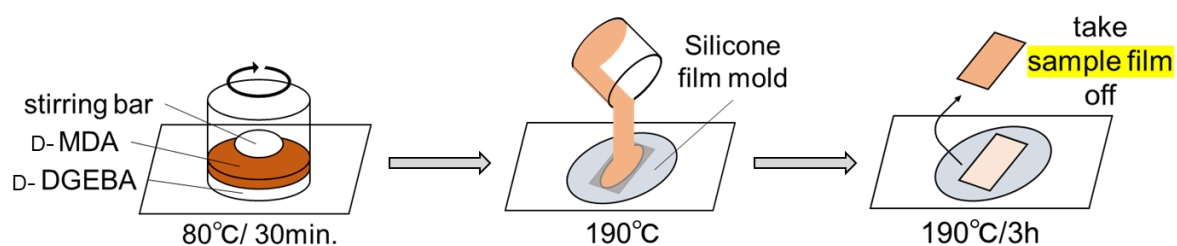


Fig. 60. QENS 用サンプルの作製方法

各サンプルにおける水分子のダイナミクスの様式

完全に重水素化したエポキシ樹脂のバルク内部における軽水分子のダイナミクスを調べた。BADGE/DDM=1, 2, 3 の3種類のサンプルについて得られた動的構造因子 $S(Q, E)$ を Fig. 61 に示す。

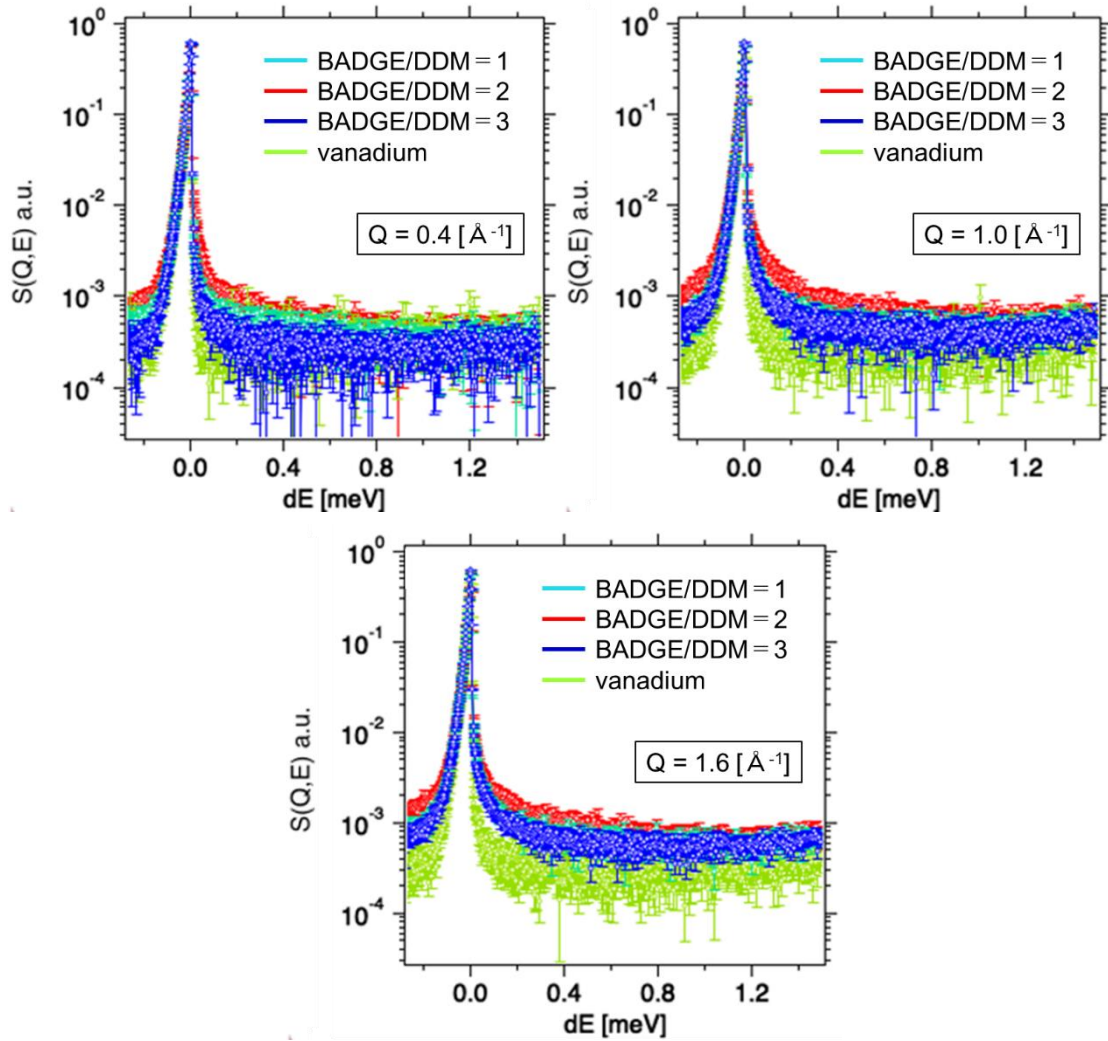


Fig. 61. 各サンプルにおける動的構造因子 $S(Q, E)$ プロファイル

これらに対して、以下の式で記述される 1 成分のローレンツ関数を用いてフィッティングを行った(式(5))。Fig. 62 にフィッティング結果の一例を示す。

$$S_{\text{exp}}(Q, E) = \{\delta(Q, E) + L(\Gamma, Q)\} \otimes R(Q, E) + \text{BG} \quad (5)$$

ここで、 $\delta(Q, E)$, $L(\Gamma, Q)$, $R(Q, E)$ は順に δ 関数、ローレンツ関数、分解能関数であり、 \otimes は畳み込み演算子、BG はバックグラウンドである。畳み込み関数には、バナジウムの測定結果を用いた。

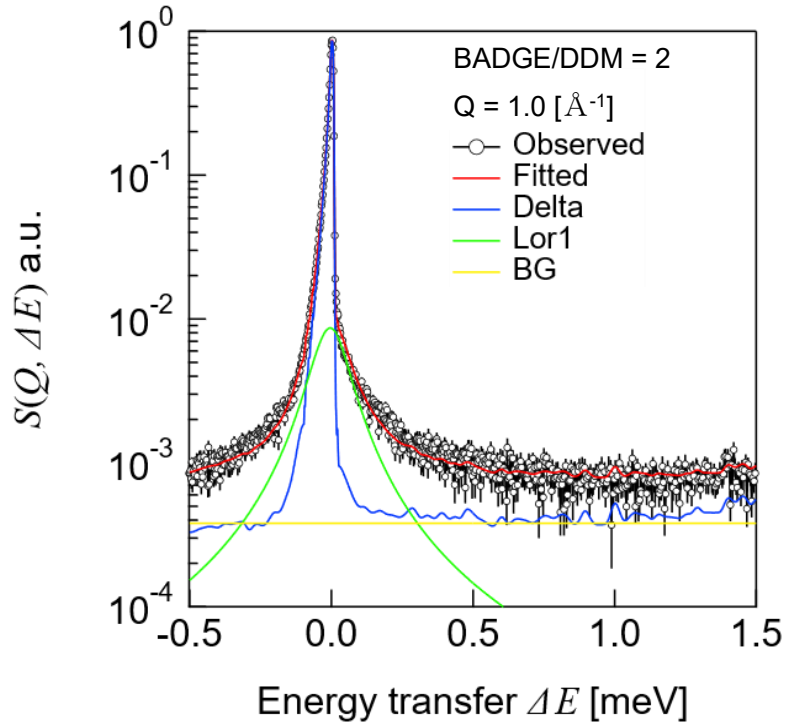


Fig. 62.1 成分ローレンツ関数を用いて行ったフィッティングの例

フィッティングによって得られた半値半幅 Γ の Q^2 に対する依存性を Fig. 63 に示す。BADGE/DDM=1 および 3 のサンプルにおいて、 Γ は Q^2 に対する依存性を示さず、観測したタイムスケールにおいて水分子は回転運動を主とする局所的な拡散挙動を呈することがわかる。次に、BADGE/DDM=2 の正規の化学量論比に基づいたサンプルにおいて、 Γ は Q^2 に対して線形に変化していないことが読み取れる。この半値半幅 Γ の Q^2 に対する依存性について、Teixeira らが示した Teixeira water jump diffusion model [38] を用いてフィッティングを行った。フィッティングに用いた式を以下に示す。

$$\Gamma = \frac{DQ^2}{1 + \tau_0 DQ^2} \quad (6)$$

ただし、 D は拡散係数、 τ_0 は緩和時間（滞在時間）である。フィッティングの結果、拡散係数 D は $2.53 \times 10^{11} [\text{\AA}^2/\text{s}]$ 、緩和時間 τ_0 は $5.59 \times 10^{-12} [\text{s}]$ と求められた。これは、バルク水の運動に近い値であった。

また、

$$D = \frac{\langle l^2 \rangle_{av}}{6\tau_0} \quad (7)$$

の関係式から、平均ジャンプ距離 l は $0.9 [\text{\AA}]$ と求められた。

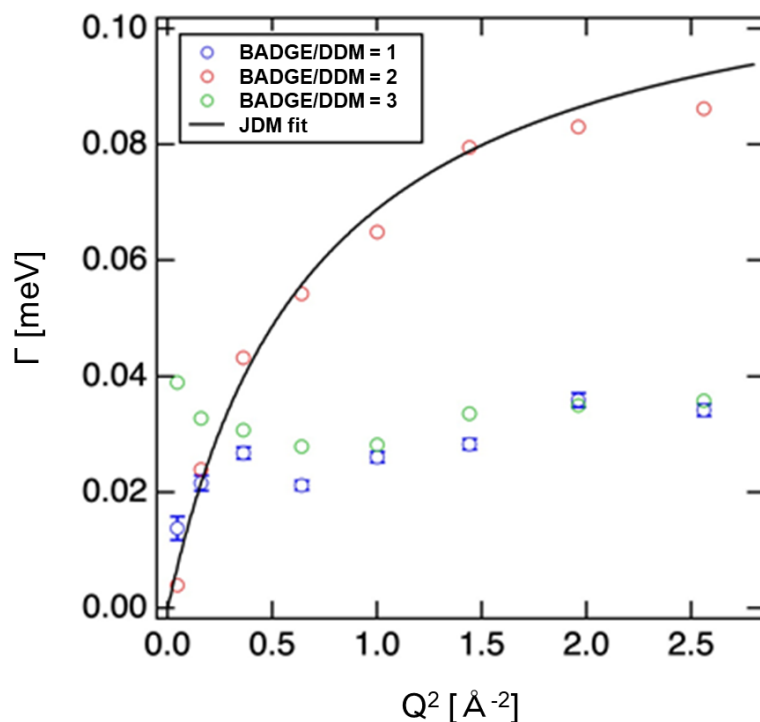


Fig. 63. 各サンプルにおける Γ の Q^2 依存性

以上により、BADGE/DDM=1, 3のエポキシ樹脂においては、バルク内部の水分子は回転運動を主とする局所的な拡散挙動を示し、BADGE=2の正規の化学量論比で作製したエポキシ樹脂においては、バルク内部の水分子は Teixeira water jump diffusion model に基づくダイナミクスを示すことがわかった。

Teixeira water jump diffusion model は、ある制限空間内を動く水などの拡散運動を示すように開発されたモデルである。すなわち、このモデルを用いてフィッティングができた BADGE/DDM=2 のサンプル内部における水分子は、連続的な局所ジャンプ拡散状態にあることを示している。

この運動について、簡易なネットワーク構造の二次元モデルを用いて、ポリマーネットワーク内部の残存官能基の様子に注目して説明を試みる。まず、バルク内部の動く水が Teixeira water jump diffusion model に基づくダイナミクスを呈した BADGE/DDM=2 のサンプルについて、そのネットワークの化学的構造を以下に示す。

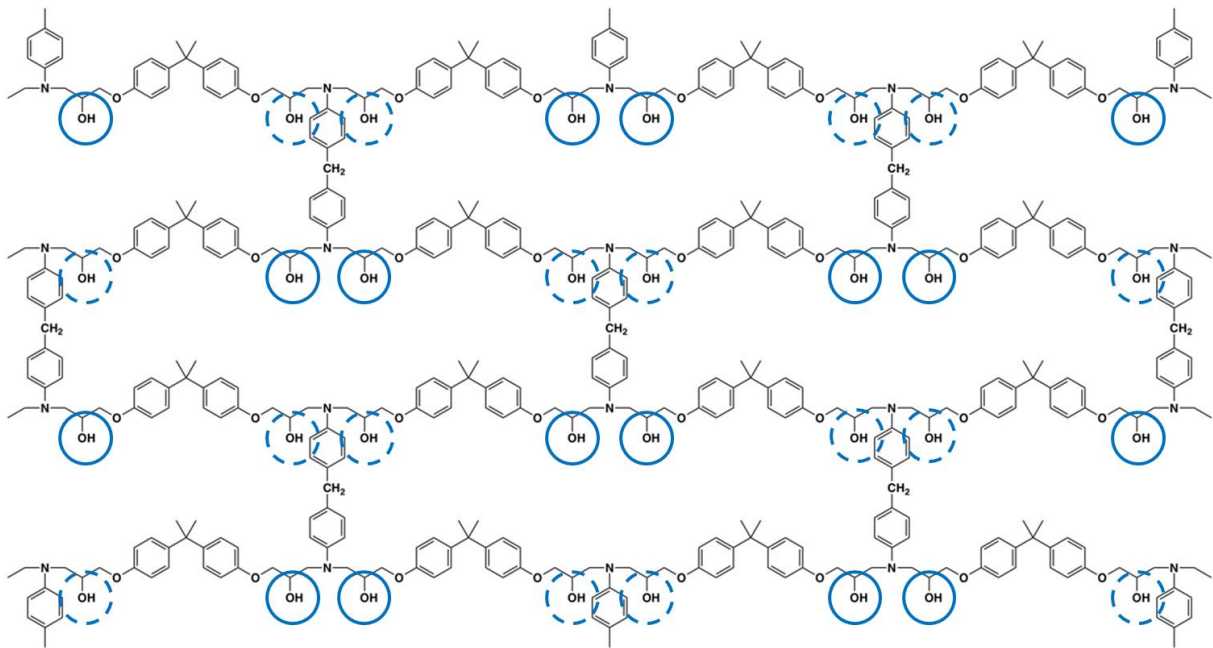


Fig. 64. BADGE/DDM=2 ネットワーク。○印は水素結合を作り得る官能基を示す。

Fig. 64 において、青い実線の○印は、立体障害が小さく、取り込んだ水分子と相互作用しやすい-OH 基を表しており、青い点線の○印は、立体障害が比較的大きく、取り込んだ水分子と相互作用しにくい-OH 基を示している。

Lorentz 関数成分で表される動く水は、この BADGE/DDM = 2 のサンプルにおいて連続的なジャンプ拡散挙動を示した。Fig.64 のネットワーク構造においては、取り込まれた水分子はまず実線および点線で示した-OH 基と水素結合を形成し、その後、より安定な状態を求めている確率で他の-OH 基に飛び移るようして連続的なジャンプ拡散挙動を示すと考えられる。

他の混合比に基づくサンプルについても同様に見ていく。BADGE/DDM=1 のサンプルにおけるネットワークの化学的構造を Fig. 65 に示す。

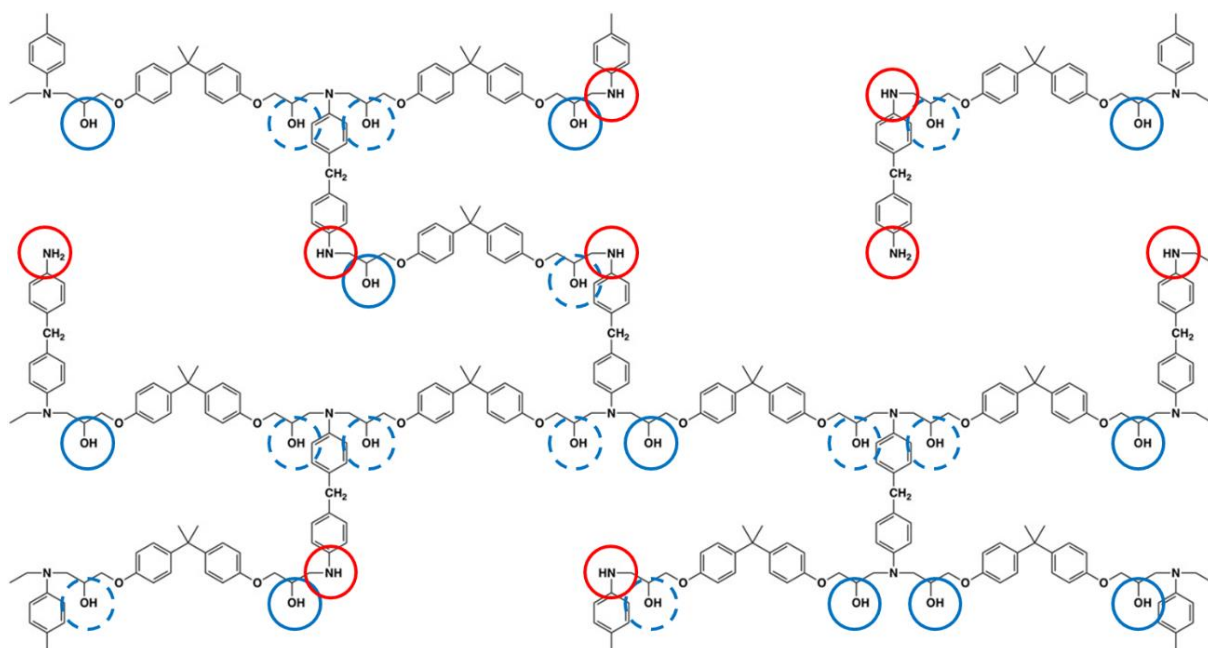


Fig.65. BADGE/DDM=1 ネットワーク。○印は水素結合を作り得る官能基を表す

Fig. 65 において、赤い○印は、未反応で残存した-NH 基または-NH₂ 基を表す。青い実線の○印と点線の○印は、立体障害の大小により、取り込まれた水分子と水素結合しやすい、しにくい-OH 基をそれぞれ表す。Lorentz 関数成分で表される動く水は、この BADGE/DDM=1 のサンプルにおいて回転運動を主とする局所的な拡散挙動を示した。

さて、陽電子消滅寿命測定(PALS)の解析結果に関する考察でも述べたように、Fig.65 のネットワーク構造のうち赤い○印で示した残存-NH 基または-NH₂ 基は、Fig. 56 に示すように分子鎖間で水素結合相互作用を形成している可能性がある。

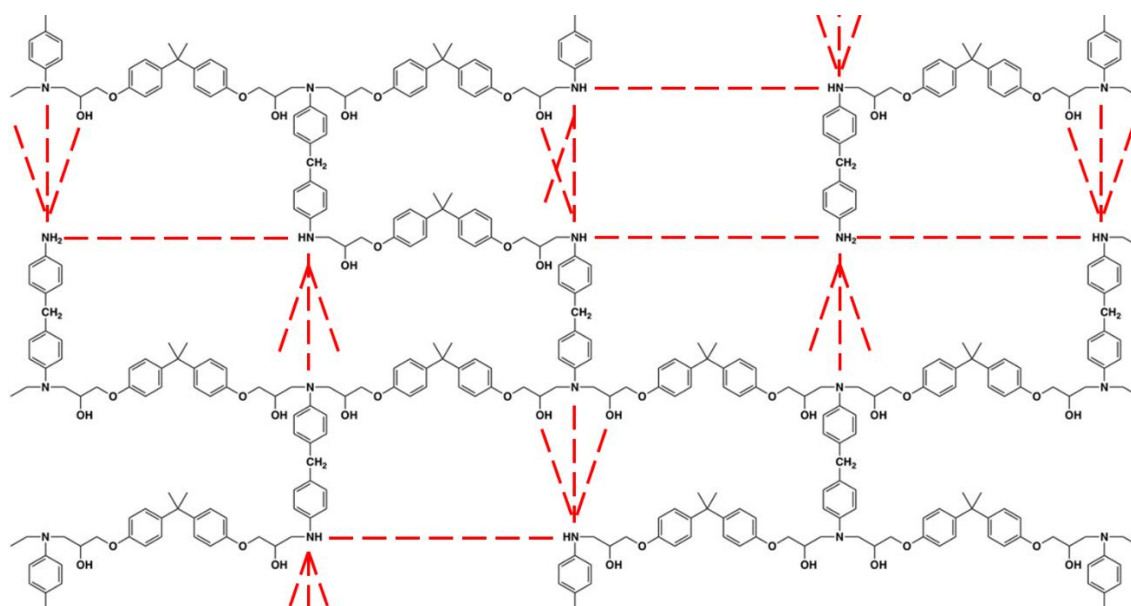


Fig. 56. BADGE/DDM=1 ネットワーク構造の分子鎖間で形成される水素結合

その結果、分子鎖間に張り巡らされた水素結合相互作用によって水分子のジャンプ拡散挙動が阻害され、Lorentz 関数で表される動く水が回転運動を主とする局所的な拡散のみを示した可能性がある。

最後に、BADGE/DDM=3 のサンプルについて、ネットワーク構造中の残存官能基の分布や状態を考える。

この混合比においてネットワーク構造を形成するには、反応過程でできた第三級アミンを触媒とするエポキシ環どうしの開環重合 [39]が必要となる。この開環反応には Fig.66 に示す 2 種類の過程がある。

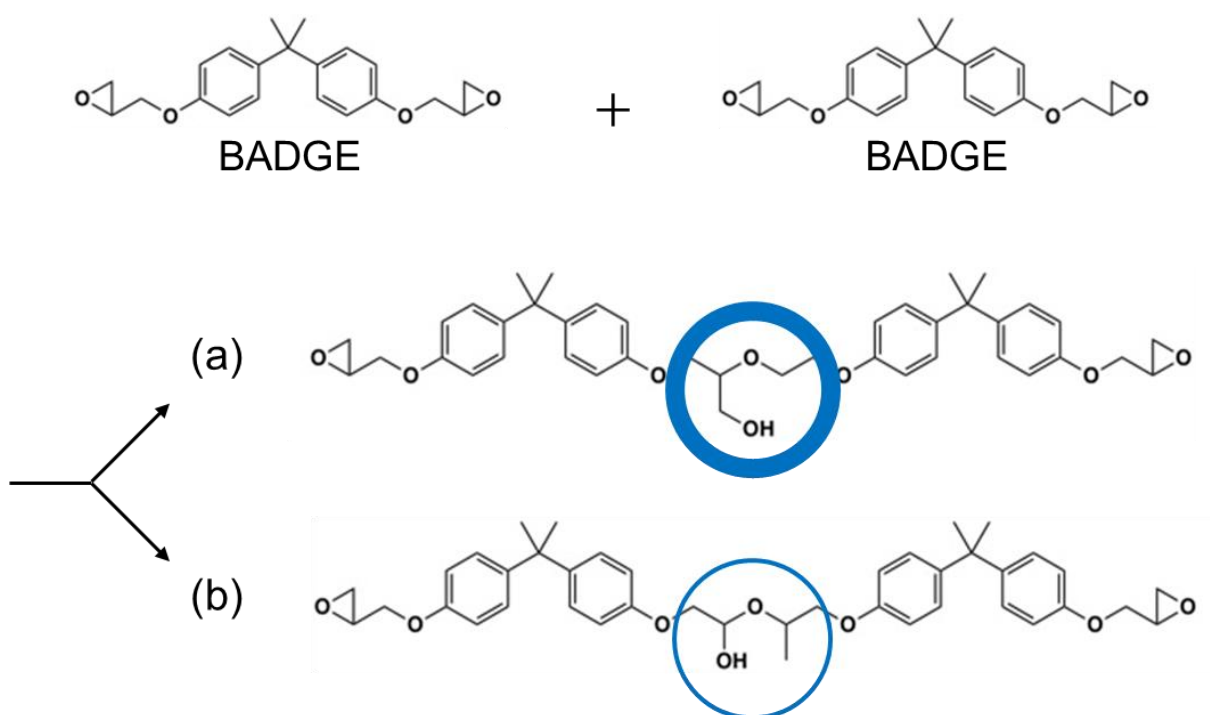


Fig. 66. エポキシ環どうしの開環重合には(a), (b)二種類の過程がある

これらの反応過程を考慮しつつ、BADGE/DDM=3 のサンプルにおけるネットワークの化学的構造を Fig. 67 に示す。

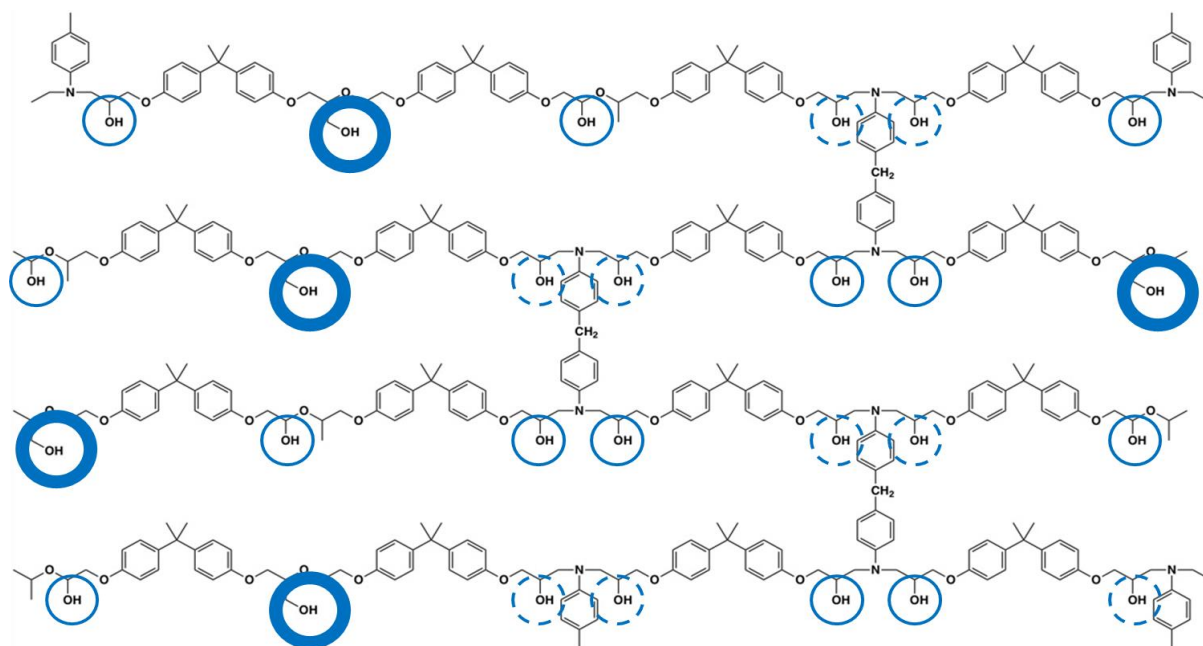


Fig. 67. BADGE/DDM=3 ネットワーク。○印は水素結合を作り得る官能基を表す

Fig. 67 において、青い太線の○印は、立体障害が特に小さく、取り込まれた水分子と水素結合しやすい-OH 基を表す。この-OH 基は、Fig. 66 で示した 2 種類の開環反応のうち、(a)の反応によって生じる-OH 基である。青い細線の○印と点線の○印は、立体障害の大小により、取り込まれた水分子と水素結合しやすい、しにくい-OH 基をそれぞれ表す。

Lorentz 関数成分で表される動く水は、この BADGE/DDM = 3 のサンプルにおいて回転運動を主とする局所的な拡散挙動を示した。Fig. 67 において青い太線の○印で示した-OH 基が、(BADGE/DDM = 1 のサンプルで形成されている可能性があると同様な) 分子鎖間の水素結合に寄与し、それが張り巡らされることによって水分子のジャンプ拡散挙動が阻害され、Lorentz 関数で表される動く水が回転運動を主とする局所的な拡散のみを示した可能性がある。

以上、すべての混合比からなるサンプルにも動く水は存在したが、そのダイナミクスは混合比によって大きく異なることがわかった。具体的には、BADGE/DDM=2 のサンプルにおいて、ネットワーク中に取り込まれた水分子は連続的なジャンプ拡散挙動を示した。一方、BADGE/DDM = 1, 3 のサンプルにおいては、ネットワーク中に取り込まれた水分子は回転運動を主とする局所的な拡散挙動を示した。そしてこれらのダイナミクスの違いは、ネットワーク中の高分子鎖同士が形成する水素結合によって、水分子の運動が阻害されることによって引き起こされている可能性がある。

各サンプルにおける動く水、動かない水の存在割合

エポキシ樹脂のバルク内部における水分子が、大きく分けて二種類のダイナミクスを持つことは序論で紹介した通りである。本研究においては、「動く水」と「動かない水」という 2 種類の

水に分類し、それらが各混合比のサンプル中でどのような割合ずつ存在しているかを算出した。

フィッティングに用いた関数のうち、「動かない水」を表す Delta 関数成分の信号強度と、「動く水」を表す Lorentz 関数成分の信号強度を比較することにより、エポキシ樹脂のバルク内部の水分子がどちらの状態で存在しているかを算出することができる。BADGE/DDM=1, 2, 3 のそれぞれのサンプルについて、Lorentz 関数成分を抜き出したときの信号強度の Q 依存性、Delta 関数成分を抜き出したときの信号強度の Q 依存性をグラフにして Fig. 68, 69 に示す。

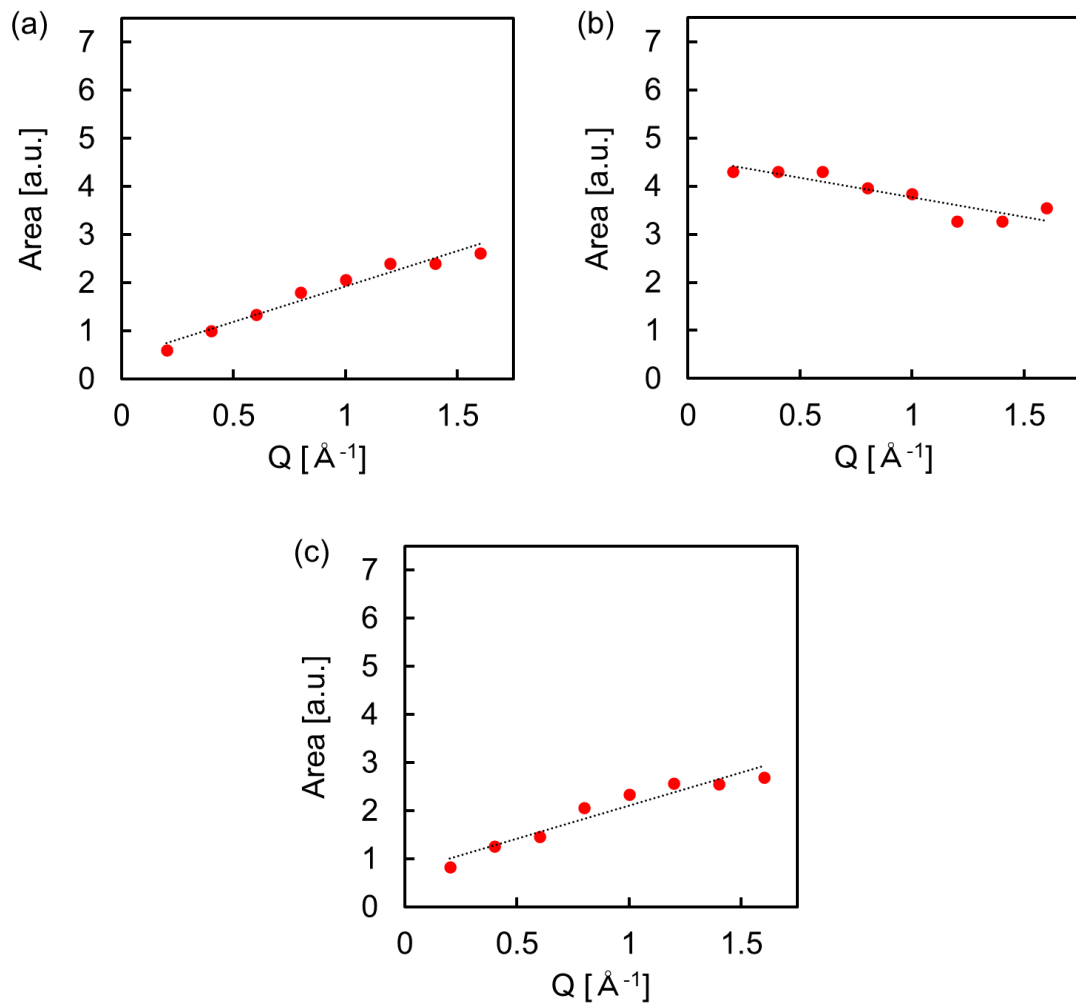


Fig. 68. Lorentz 関数成分（動く水）の信号強度の Q 依存性
(a) BADGE/DDM=1, (b) BADGE/DDM=2, (c) BADGE/DDM=3

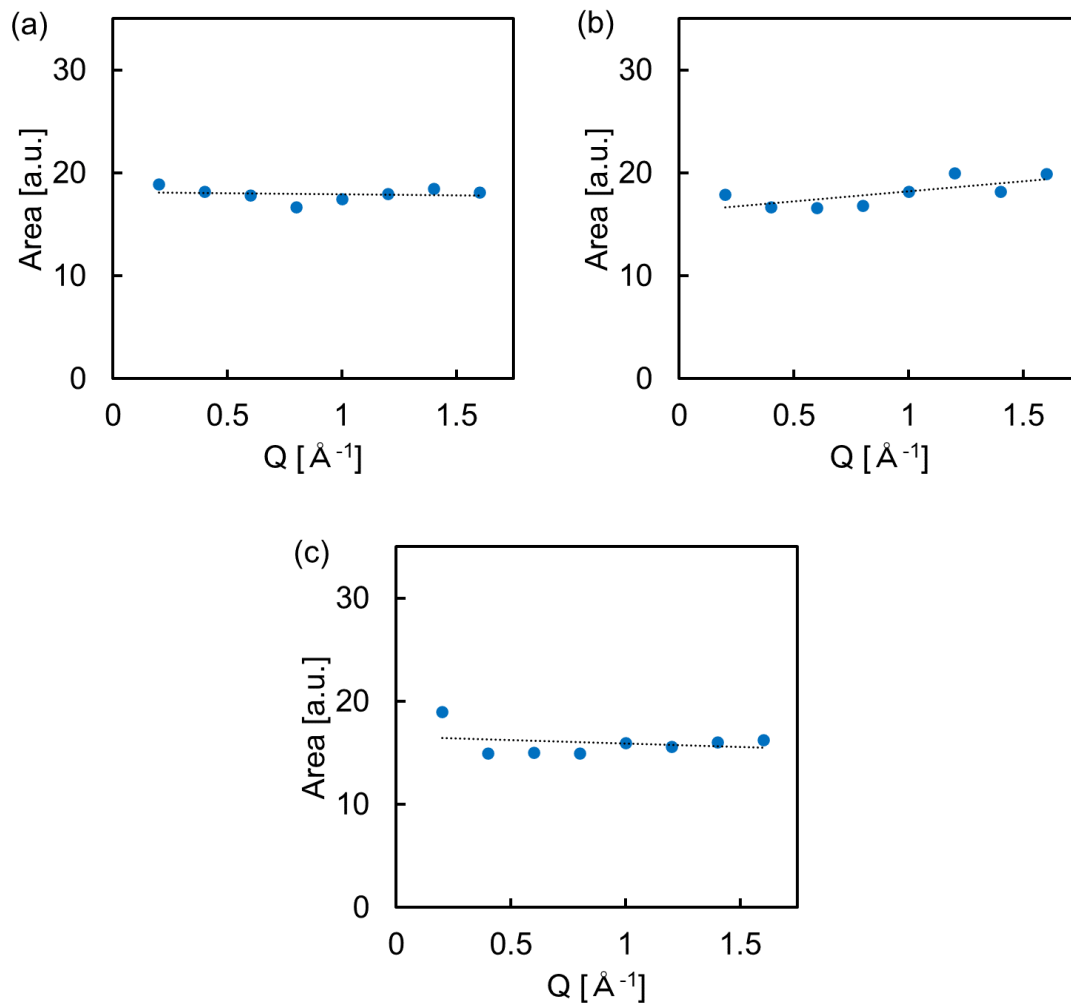


Fig. 69. Delta 関数成分（動かない水）の信号強度の Q 依存性
 (b) BADGE/DDM=1, (b) BADGE/DDM=2, (c) BADGE/DDM=3

全散乱強度のうち、弾性散乱（Delta 関数成分）が占める割合(EISF, Elastic Incoherent Scattering Factor)を計算する(Fig. 70)と、水分子全体における動かない水と動く水の存在割合を求めることができる。

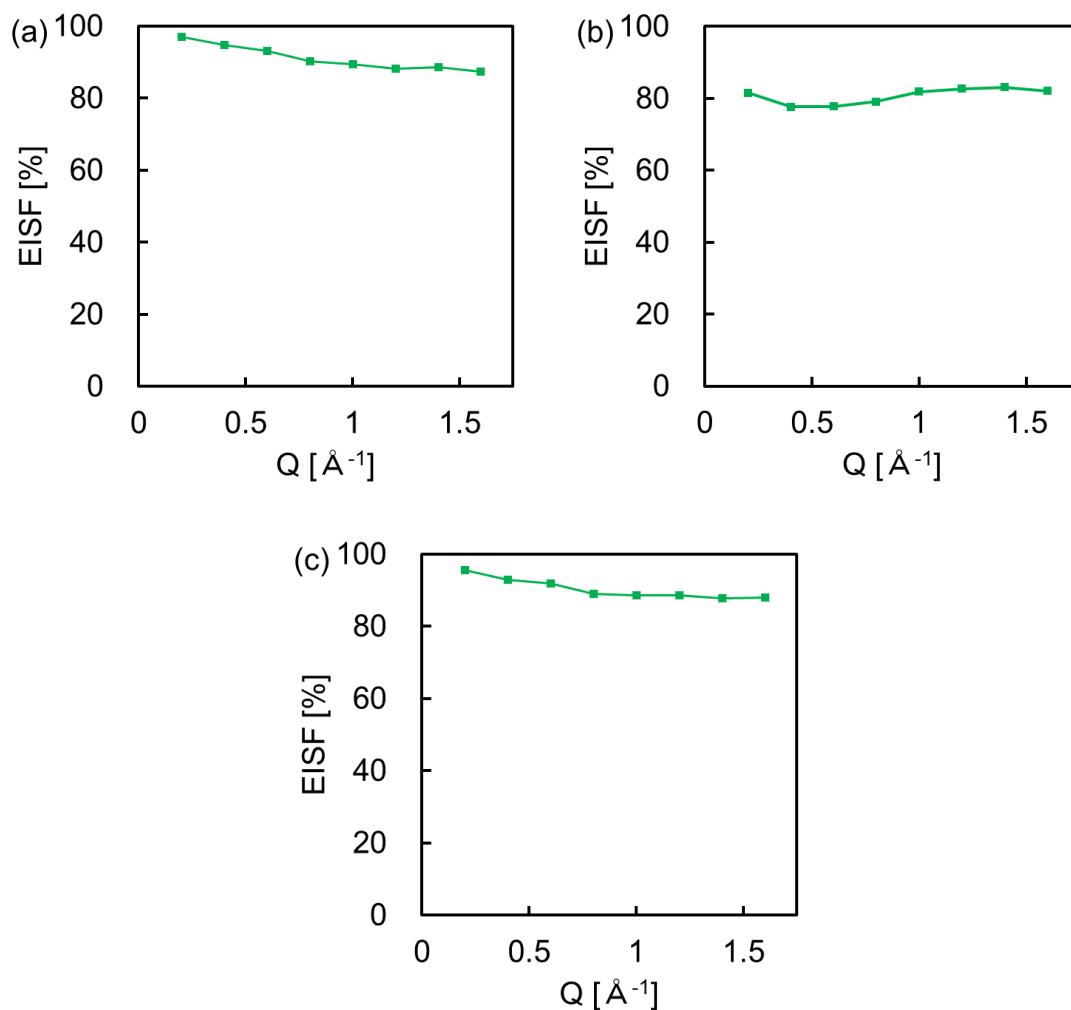


Fig. 70. EISF の Q 依存性

(a) BADGE/DDM=1, (b) BADGE/DDM=2, (c) BADGE/DDM=3

水分子 1 個（直径約 0.38 nm）の運動を表す Q スケールは、およそ $Q = 1.0$ [\AA^{-1}] である。よって、この Q スケールにおける EISF を取り出し、各混合比のサンプルにおける動く水と動かない水の割合とすると、Table. 9 のようにまとめられる。

Table. 9. 各サンプル内部の水分子のダイナミクスによる分類とそれぞれの存在比

BADGE/DDM	動かない水[%]	動く水[%]
1	89	11
2	81	19
3	89	11

BADGE/DDM=2 のサンプル、すなわち正規の化学量論比で主剤と硬化剤を混合したサンプルにおいて、分子鎖からの相互作用を受けて固定された動かない水が、他の BADGE=1, 3 サンプル

プルと比べて少ないことがわかった。この結果は、エポキシ樹脂のバルク内部に残存する官能基の性質や相対的な少なさによって解釈することができる。以下に、BADGE/DDM=1, 2, 3 それぞれのネットワーク内部の化学的構造を、簡易な二次元モデルとして示しつつ説明する。

まず、BADGE/DDM=1 のサンプルにおけるネットワークの化学的構造を示す(Fig. 65)。

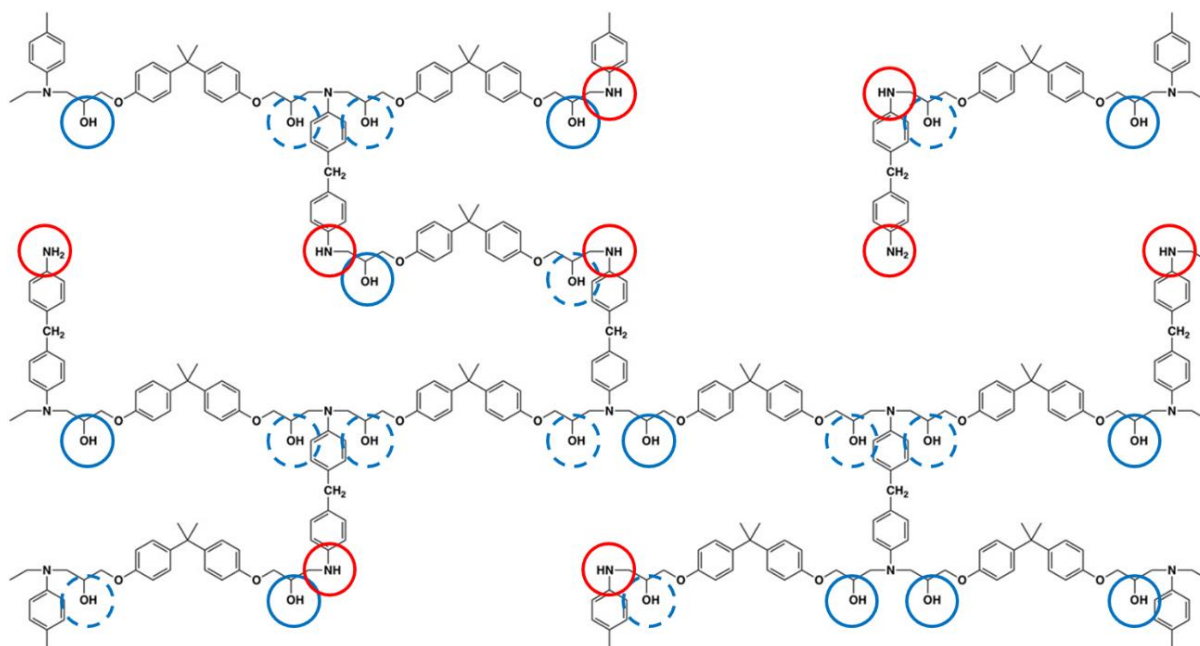


Fig. 65. BADGE/DDM=1 ネットワーク中の水素結合を作り得る官能基

Fig. 65 において、赤い○印は、未反応で残存した-NH 基または-NH₂ 基を表す。青い実線の○印と点線の○印は、立体障害の大小により、取り込まれた水分子と水素結合しやすい、しにくい-OH 基をそれぞれ表す。

Table. 9 で示したように、このネットワーク中に取り込まれた水分子のうち 89% は、ネットワークの化学的構造から相互作用を受けて動かない水である。赤い○印で示した、未架橋で残存した-NH 基または-NH₂ 基が、水素結合により水分子をトラップし、その運動を阻害した可能性がある。また、青い実線と点線で示した-OH 基も、同様に水分子の運動を阻害した可能性がある。

次に、BADGE/DDM=2 のサンプルにおけるネットワークの化学的構造を示す(Fig. 64)。

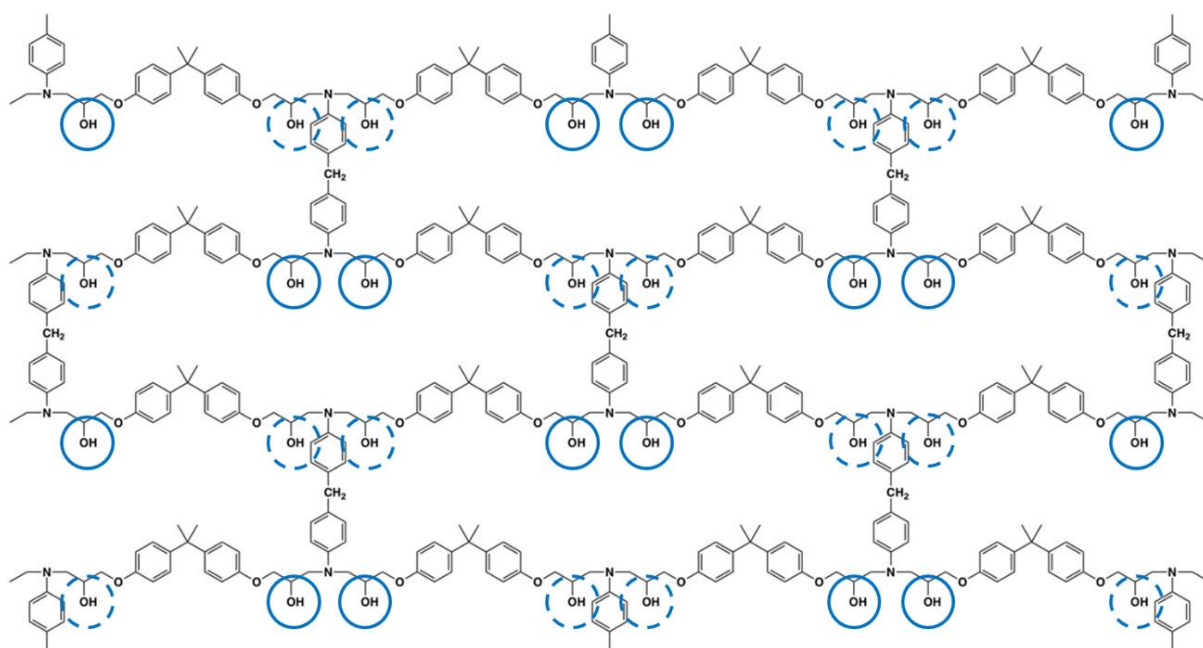


Fig. 64. BADGE/DDM=2 ネットワーク中の水素結合を作り得る官能基

Fig. 64 において、青い実線の○印と点線の○印は、立体障害の大小により、取り込まれた水分子と水素結合しやすい、しにくい-OH 基をそれぞれ表す。

BADGE/DDM = 1 のサンプルと比べると、硬化剤の-NH₂基が架橋のために使い切れ、水素結合を作ることができる形で残存していない点で異なる。水素結合の強さについては、-NH基または-NH₂基と H₂O の間に働く相互作用の方が、-OH 基と H₂O の間に働く相互作用より大きい[40]ため、水分子は比較的トラップされにくい化学的構造であると言える。この残存官能基の種類に関する違いが、BADGE/DDM = 2 のサンプルにおいて動かない水が 81 %であり、BADGE/DDM = 1 のサンプルにおける 89 %より少ないことに寄与していると考えられる。

最後に、BADGE/DDM=3 のサンプルについて、ネットワーク構造中の残存官能基の分布や状態を考える。

Fig. 66 を用いて説明したように、この混合比においてネットワーク構造を形成するには、反応過程でできた第三級アミンを触媒とするエポキシ環どうしの開環重合が必要となる。この開環反応には以下に示す二種類の過程がある。

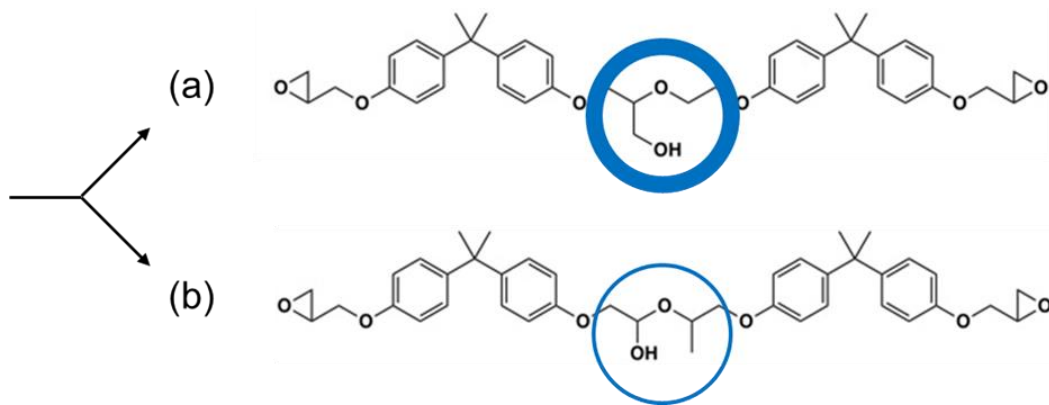


Fig. 66. エポキシ環どうしの開環重合には(a), (b)二種類の過程がある

これらの反応過程を考慮しつつ、BADGE/DDM=3のサンプルにおけるネットワークの化学的構造を示す(Fig. 67)。

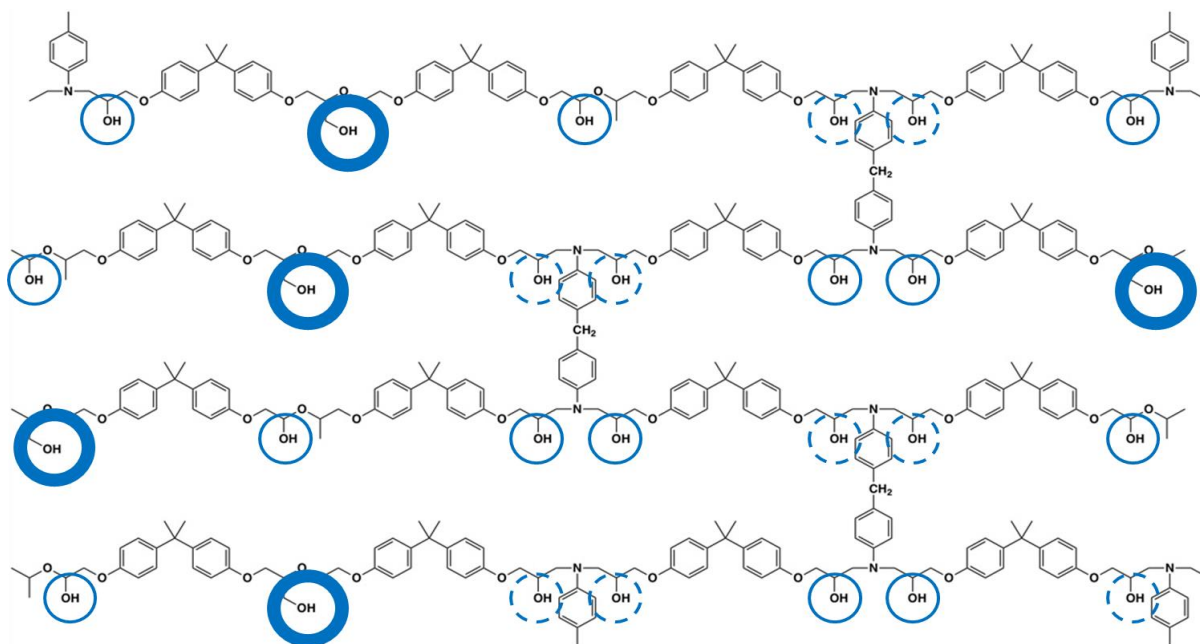


Fig. 67. BADGE/DDM=3 ネットワーク。○印は水素結合を作り得る官能基を表す

Fig. 67において、青い太線の○印は、立体障害が特に小さく、取り込まれた水分子と水素結合しやすい-OH基を表す。この-OH基は、Fig. 66で示した2種類の開環反応のうち、(a)の反応によって生じる-OH基である。青い細線の○印と点線の○印は、立体障害の大小により、取り込まれた水分子と水素結合しやすい、しにくい-OH基をそれぞれ表す。

青い太線の○印で表した-OH基は、その立体障害の少なさから、他の青い細線で表した-OH基よりも強い水素結合を作ることができると考えられる。この青い太線の○印で示した-OH基が水分子を強くトラップすることにより、BADGE/DDM = 3のサンプルにおいて取り込まれた水分子のうち、(BADGE/DDM = 1のサンプル同様に多い) 89%が動かない水となった可能性

がある。

以上、主剤エポキシと硬化剤アミンからなる二液混合式エポキシ樹脂について、正規の化学量論比に基づく混合比 (BADGE/DDM=2) で作製したサンプルの内部ネットワークが最も水分子をトラップしにくく、どちらかの原料が過剰な混合比 (BADGE/DDM=1, 3) で作製したサンプルの内部ネットワークは比較的水分子をトラップしやすいことがわかった。そしてこれらのトラップ効果は、架橋後のネットワーク中に残存する官能基の構造と種類によって引き起こされている可能性がある。

3.3 エポキシ樹脂/アルミ接着界面における水分子の分布

ここでは、接着剤としてのエポキシ樹脂と含水の関係を調べた。まずエポキシ樹脂接着剤が含水によってその接着強度に影響を受けることを確認するため、接着継手剪断試験によって含水前後の接着強度を調べた。次に、中性子イメージングの手法を用いて、エポキシ樹脂と金属の界面における水分子の振る舞いや分布を直接観察することを試みた。本研究では、被着体の金属としてアルミニウムを用いた。

3.3.1 接着継手剪断試験

エポキシ樹脂接着剤の接着強度が含水によって受ける影響を調べるため、接着継手剪断試験 (Lap shear test) を行った。

サンプル作製と含水

合成した BADGE と DDM を用いて、接着継手剪断試験用のエポキシ樹脂/アルミニウム接着サンプルを作製した。原料混合比を変えることによって生じるエポキシ樹脂内部の化学構造による変化を観察するため、BADGE/DDM=1, 2, 3 という三種類の比で原料を混合し、サンプルとした。試料内部に気泡が入らないよう、示差走査熱量測定(DSC)におけるサンプル作製と同様に硬化前の脱気を行った試料を用いた。実験項で説明した方法で表面処理したアルミ板 2 枚をエポキシ樹脂で接着し、190°C で 3 時間加熱硬化させてサンプルとした。含水は 65°C の恒温槽中で Milli-Q の純水に 2 週間浸して行った。測定は室温で行った。

測定結果

接着剤としてのエポキシ樹脂が含水によって受ける影響を調べるため、接着継手剪断試験を行った。その結果を Fig. 71-73 に示す。

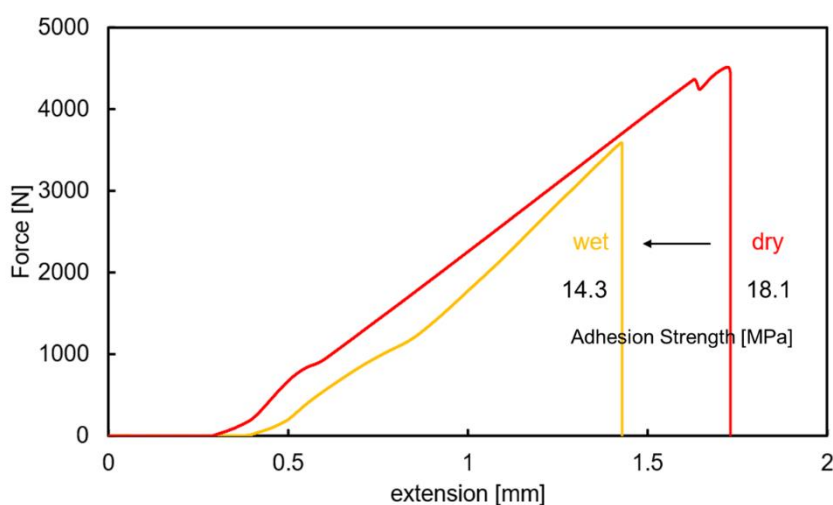


Fig. 71. BADGE/DDM = 1 における含水前後の接着強度の変化

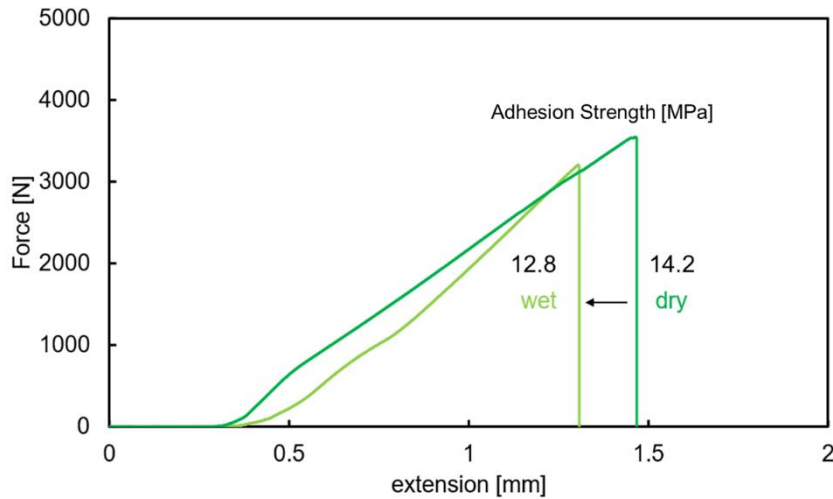


Fig. 72. BADGE/DDM = 2 における含水前後の接着強度の変化

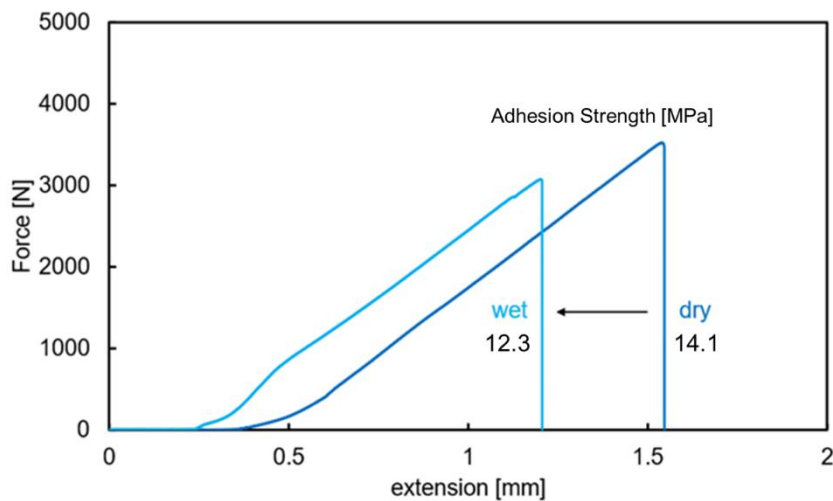


Fig. 73. BADGE/DDM = 3 における含水前後の接着強度の変化

すべての混合比からなるエポキシ樹脂接着剤において、接着継手剪断試験に基づく接着強度は含水によって減少することがわかった。また、その減少割合は、BADGE/DDM = 2 のサンプルにおいてもっとも小さかった。バルク内部の水分子に関する考察で見られたように、BADGE/DDM = 2 のサンプル中における水分子は、ポリマーネットワーク内部の残存官能基からトラップされにくい。このため、ポリマーネットワークが水分吸着によって受ける加水分解の作用は、BADGE/DDM = 2 のときもっとも小さくなると考えられる。Fig. 74 に示すように、各サンプルは界面破壊のみならずバルクにおける破壊も示しているから、バルクとしての破断強度が落ちにくかった BADGE/DDM = 2 において、接着強度の減少割合ももっとも小さかった可能性がある。

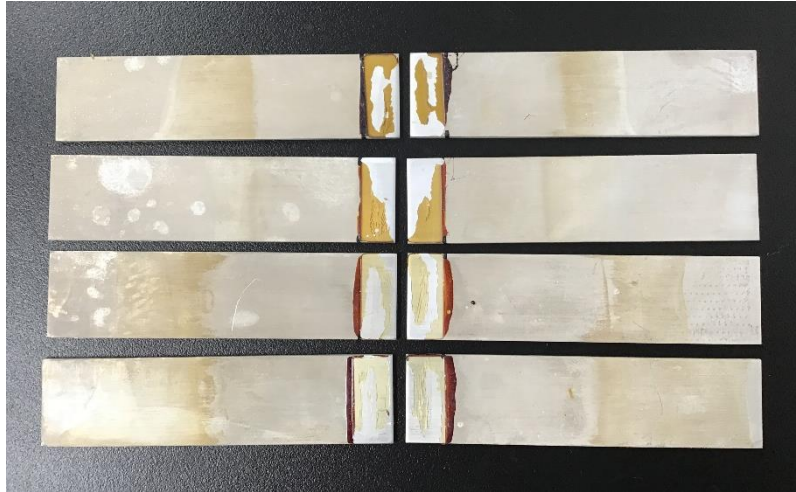


Fig. 74. 破断後のエポキシ樹脂/アルミ接着界面の様子

いずれにせよ、接着継手剪断試験によって、エポキシ樹脂は接着剤としても含水の影響を受けることがわかった。

3.3.2 中性子イメージング

次に、エポキシ樹脂が接着剤として機能する場合、水分子はどのような経路でそのバルクあるいは基板との界面に侵入し、劣化を引き起こす原因となっているのかを直接観察するため、中性子イメージング測定を行った。

サンプル作製と含水

合成した BADGE と DDM を用いて、中性子イメージング用のエポキシ樹脂/金属接着界面サンプルを作製した。原料混合比を変えることによって生じるエポキシ樹脂内部の化学構造による変化を観察するため、BADGE/DDM=1, 2, 3 という 3 種類の比で原料を混合し、サンプルとした。試料内部に気泡が入らないよう、示差走査熱量測定(DSC)におけるサンプル作製と同様に硬化前の脱気を行った試料を用いた。

中央に接着剤を入れるための穴が開いた Al6061 を基板とし、大きさの異なる 2 枚の Al6061 でエポキシ樹脂接着剤を挟み込み、190°Cで 3 時間加熱硬化させてサンプルとした。作製したサンプルの一つを Fig. 75 に示す。

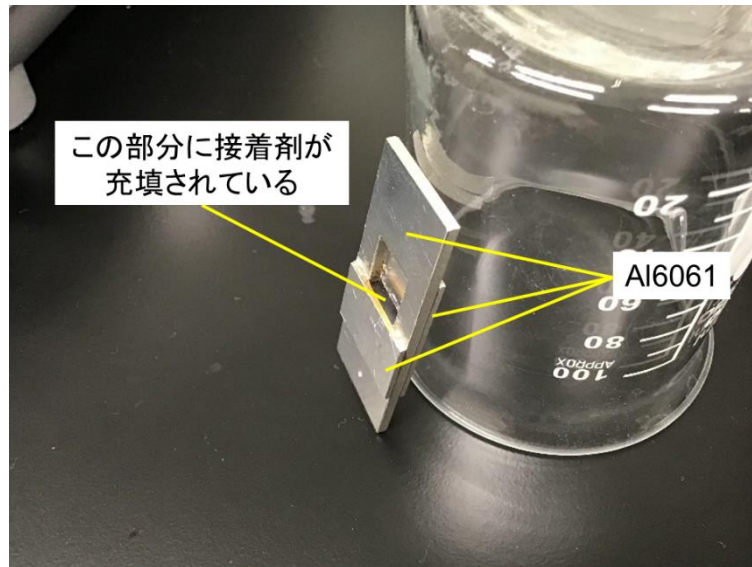


Fig. 75. 完成したエポキシ樹脂/金属接着サンプル

含水過程における水分子の分布の変化を観察するため、まず含水前のサンプルを撮像したのち、含水開始後 0.5 時間、1.5 時間、3.5 時間、19.5 時間、24 時間、48 時間、72 時間経過時にそれぞれ撮像した。含水は 25°C の恒温槽中で Milli-Q の純水に浸して行った。測定は室温で行った。

測定結果

中性子イメージングによって、アルミとのエポキシ接着界面において、面内方向のどの位置にどれだけの量の水分子が存在しているかを三次元のマップとして得た。まず、本実験で測定したサンプルの構造および撮像により得られる生データの例を Fig. 76 に示したうえで、データ取得・処理の概略および三次元水分量マップの凡例を Fig. 77 に示す。

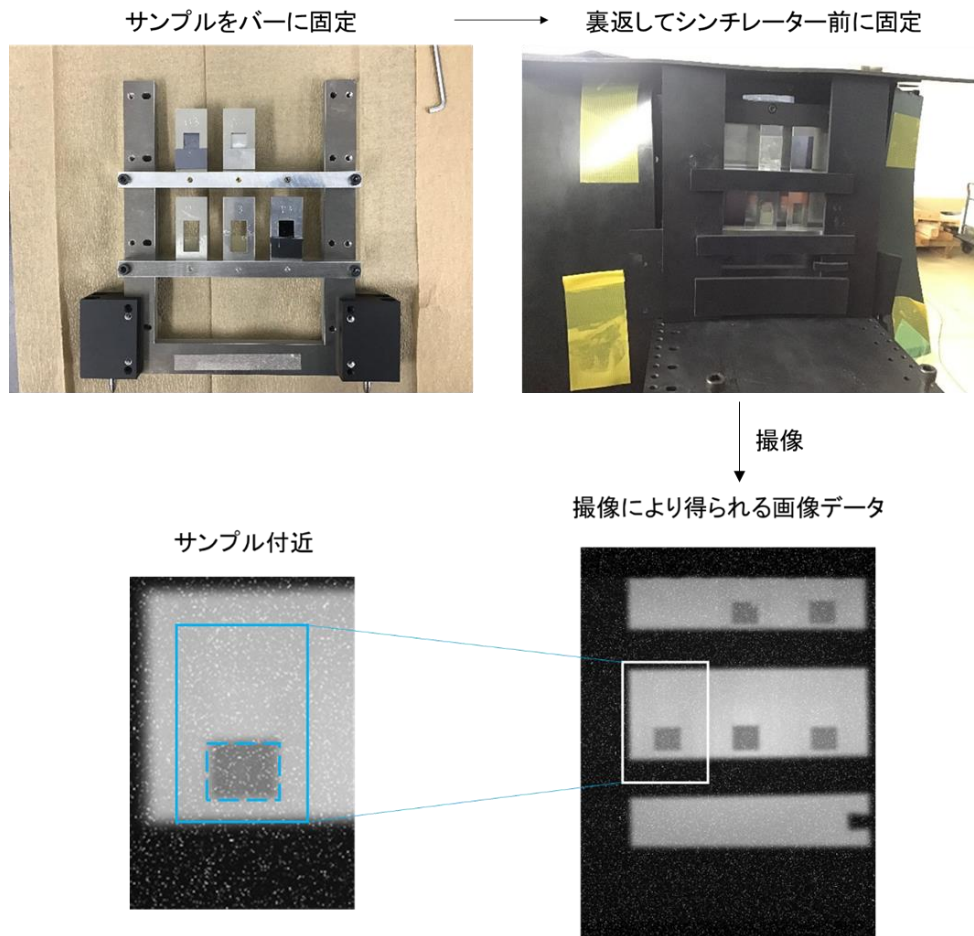


Fig. 76. サンプルの構造と撮像による生データ

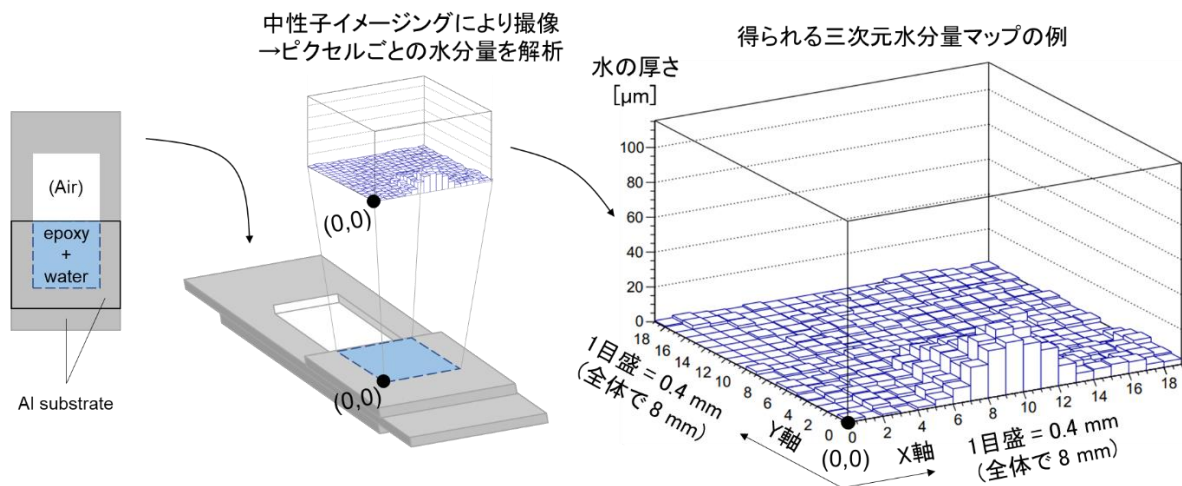


Fig. 77. データ取得・処理の概略と得られる三次元水分量マップの例

なお、このデータは深さ方向の情報は与えないため、水が界面付近に集まっているのか、バルク内部に集まっているのか、この時点では判断できない。ただし、共同研究先である三重大学の研究と併せると、今回の中性子イメージングで得られたマップが示す量の水分が「樹脂/金属

界面」に集まっているという確からしい仮説を立てることはできる。

三重大大学の研究は、Fig. 76, 77 に示した方法と同じ方法、同じサンプルの構造を用いて行われ、接着剤の主成分は本研究と同じ BADGE であった。この研究は、表面処理が施された基板とエポキシ樹脂接着剤からなるサンプルにおいて、水分子の分布を観察するものであった。Fig. 78, 79 に示すグラフは、親水処理が施された Si 基板と、疎水処理が施された Si 基板をそれぞれ用いたエポキシ樹脂接着剤サンプルにおける、相対的な水分含有量（積分水分 [a.u.]）を示している。含水はそれぞれ、45°C と 65°C で行われた。

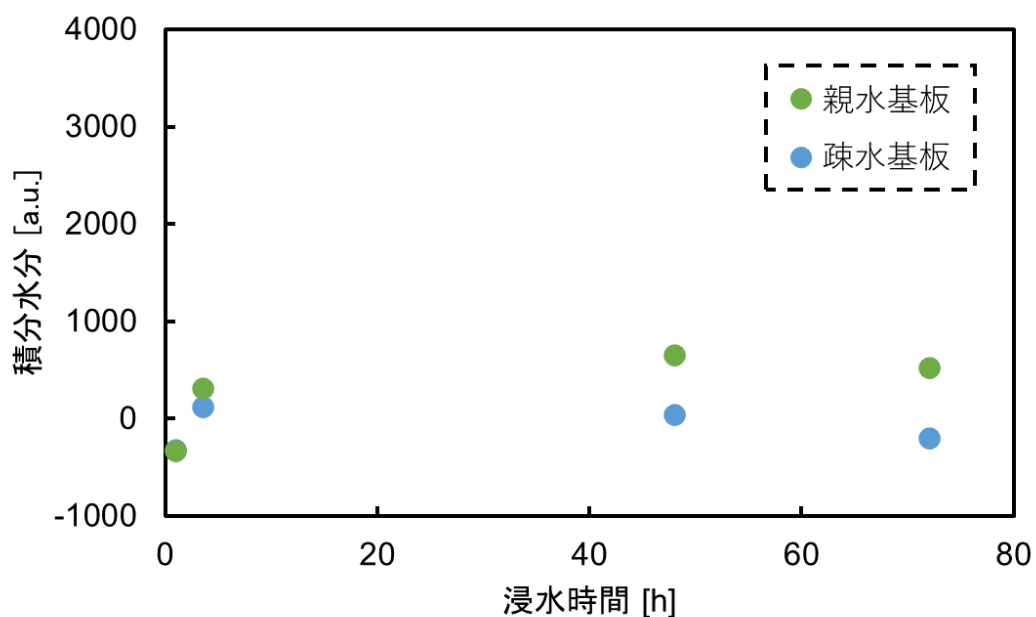


Fig. 78. 45°C含水における積分水分の推移 [三重大学]

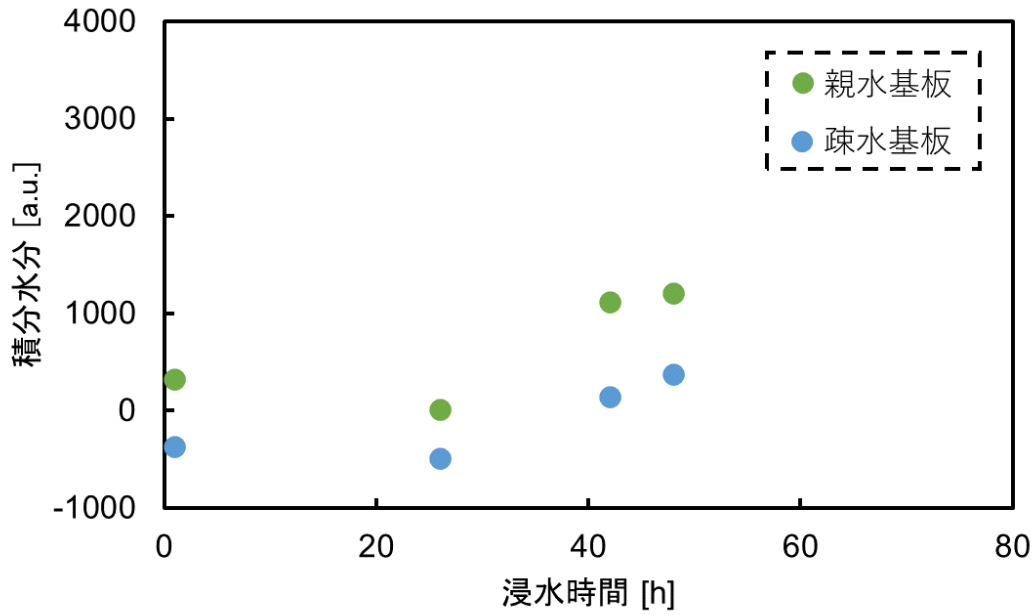
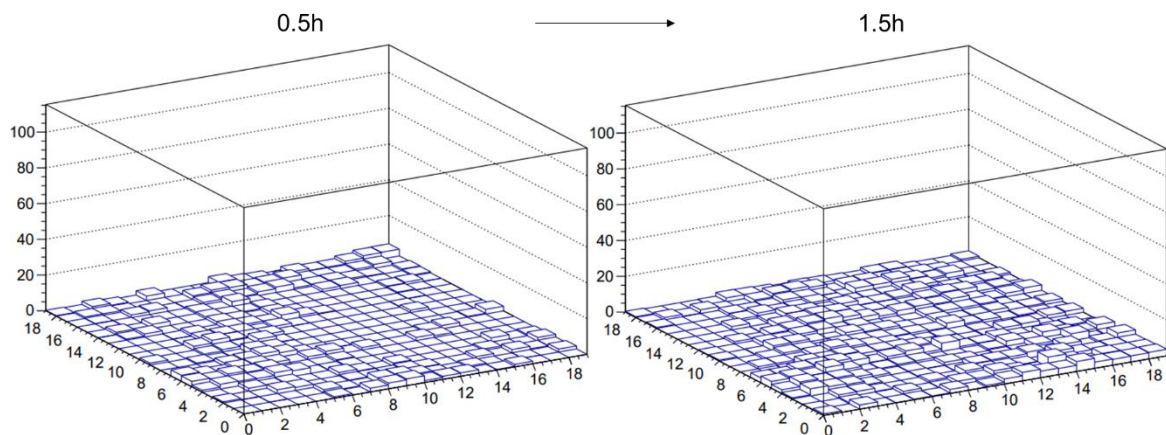


Fig. 79. 65°C含水における積分水分の推移 [三重大学]

積分水分の各点には誤差が含まれるものの、どちらのグラフにおいても、親水性基板で作製したサンプルの方が、疎水性基板で作製したサンプルより多くの水を含んでいることがわかる。

これら2サンプルの違いは、基板の表面性状が親水性あるいは疎水性という点であり、積分水分が基板の親・疎水性に影響されることを示している。したがって、今回の中性子イメージングで観察している水は、基板界面との親和性が影響する範囲に存在し、すなわち、三次元水分量マップで示された水分の多くがエポキシ樹脂と基板の界面に存在していると考えられる。

d -BADGE/ d -DDM = 1 のエポキシ樹脂を接着剤としたサンプルにおいて得られた三次元水分量マップとその経時変化を Fig. 80 に示す。



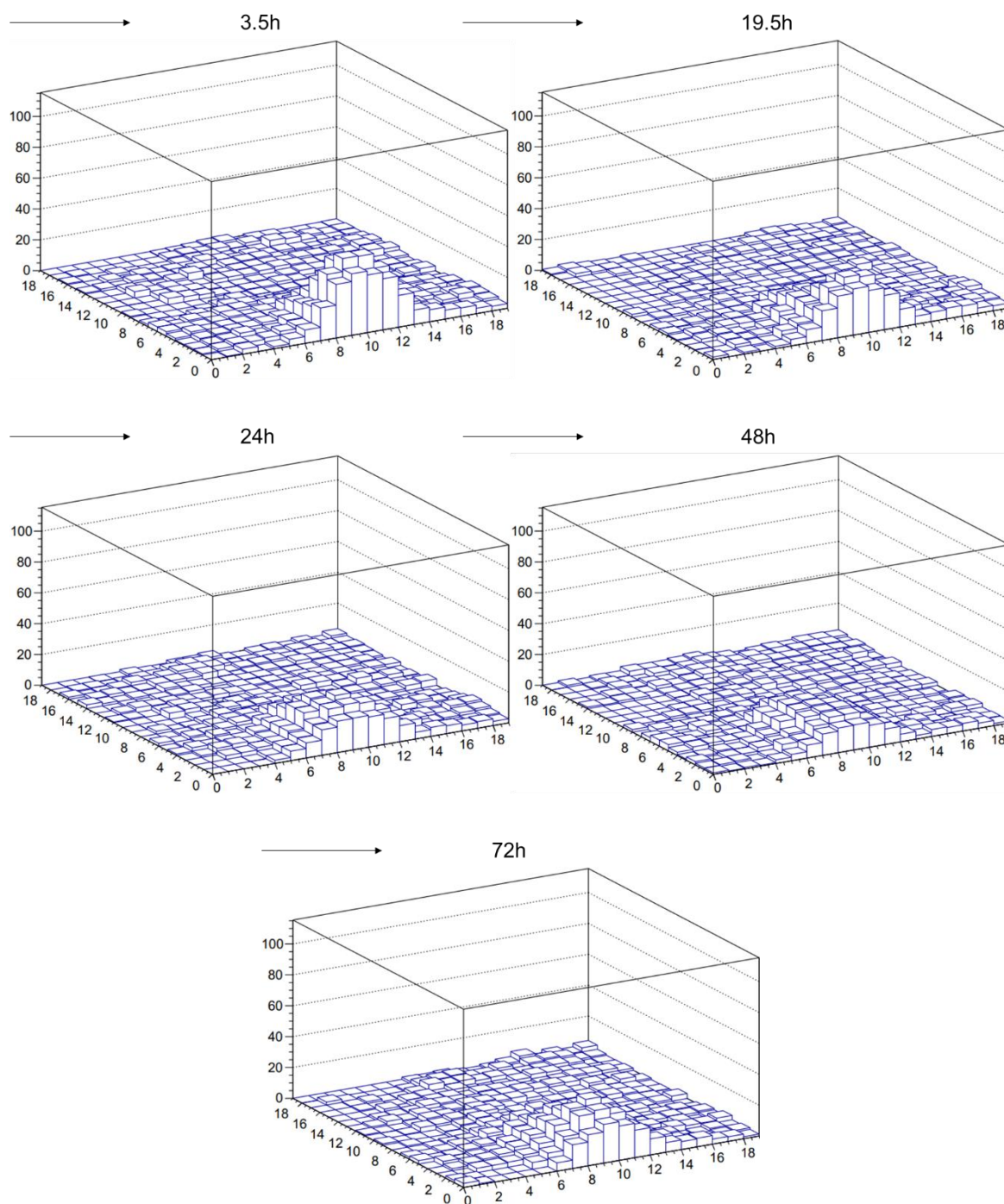


Fig. 80. d -BADGE/ d -DDM = 1 サンプルの三次元水分量マップとその経時変化

3.5h 経過時のマップで急激に水分量が増加している箇所がみられた。この箇所に気泡が存在している可能性があると考え、サンプルを解体して気泡の有無を確認したが、気泡は存在しなかった(Fig. 81)。

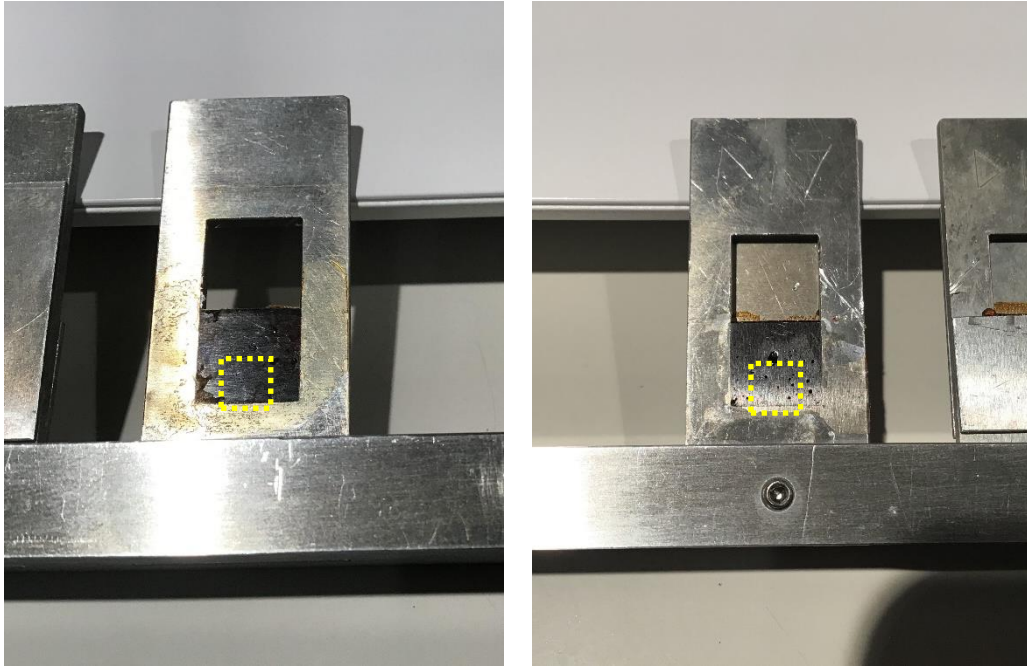
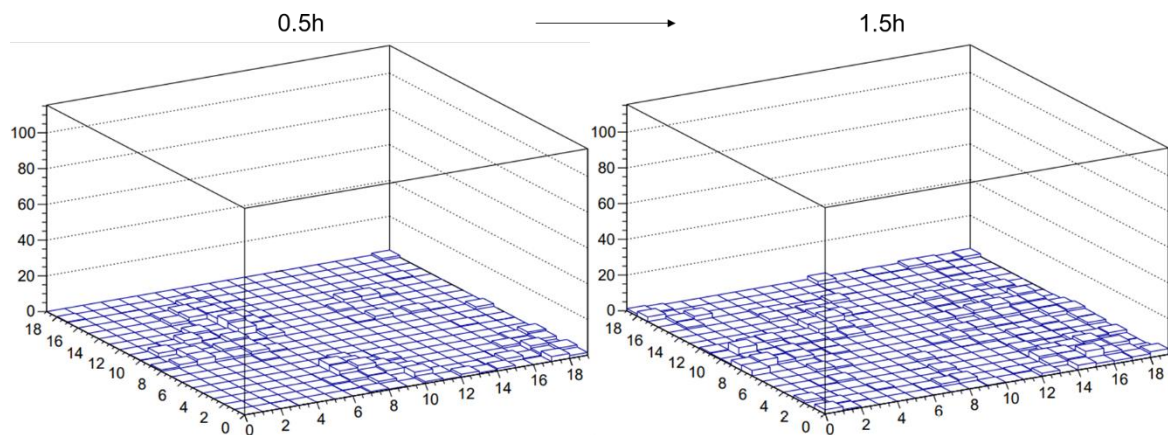


Fig. 81. 三次元水分量グラフにおいて一気に水分量が増えた領域に気泡はなかった

したがって、ある一定の時間が経過し、水が侵入しようとする圧力が一定の値に達したところで、エポキシ樹脂/金属の界面へ一気に水が流れ込んだ可能性がある。そして界面に取り込まれた箇所の水分量は、19.5h、24h、48h と時間が経過するにつれて小さくなっている様子が見て取れる。同時に、はじめにできた山の周囲における水分量は大きくなっている様子が見て取れる。つまり、一旦界面に取り込まれた水分が、周囲の界面やエポキシ樹脂ネットワークに染み出し、面内における分布を広げている可能性がある。

続いて、 d -BADGE/ d -DDM = 2 のエポキシ樹脂を接着剤としたサンプルにおいて得られた三次元水分量マップとその経時変化を Fig. 82 に示す。



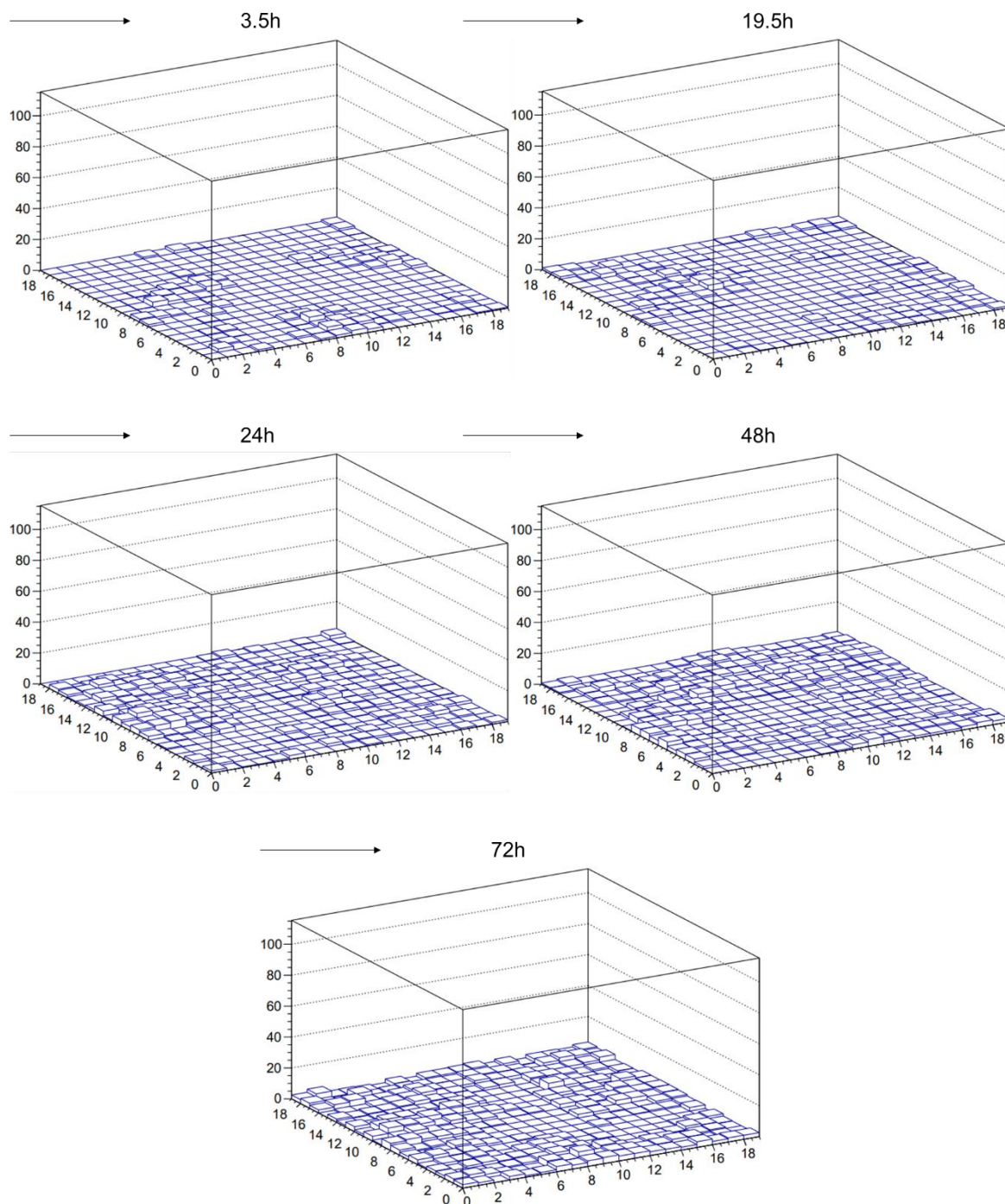
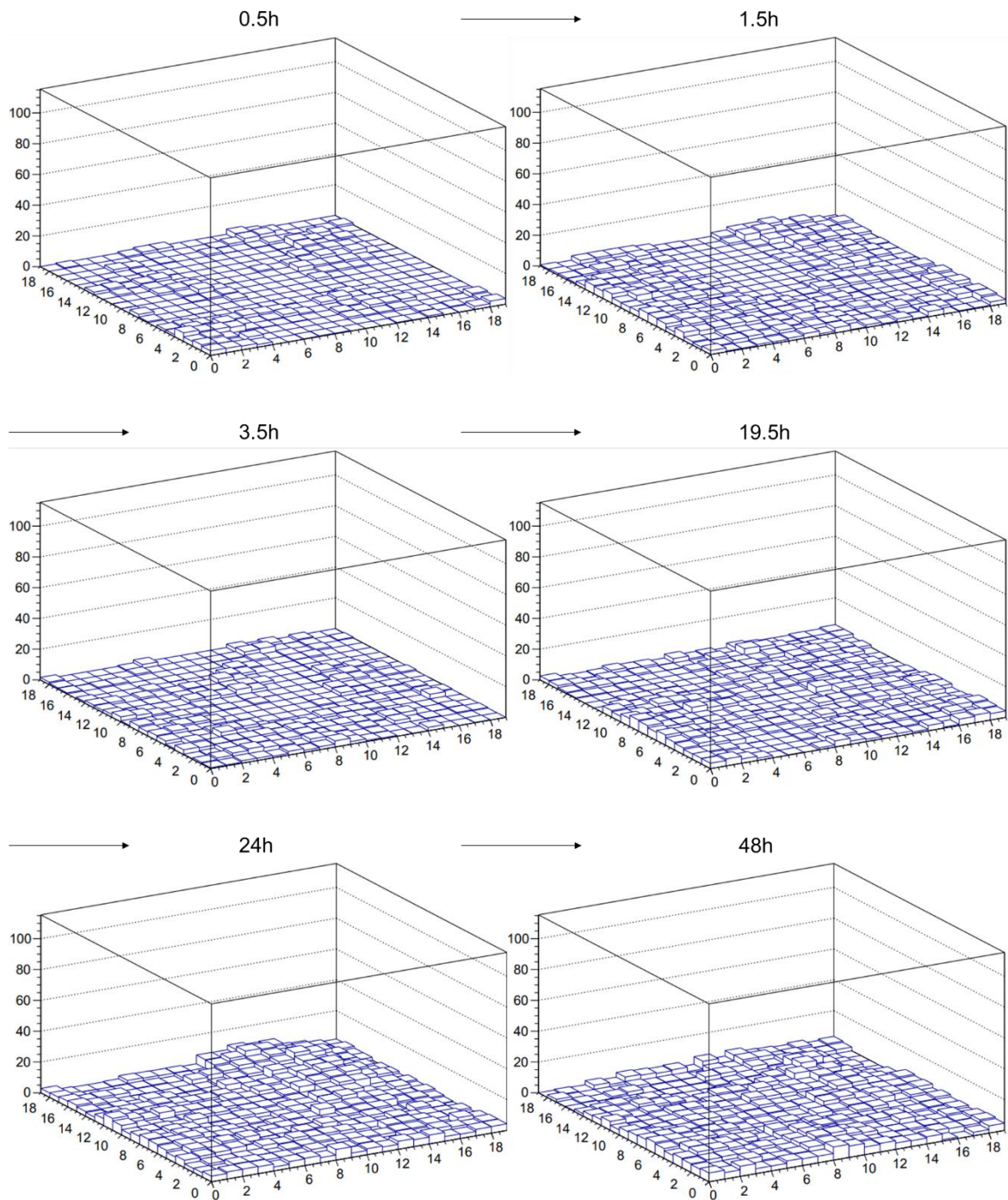


Fig.82. $d\text{-BADGE}/d\text{-DDM} = 2$ サンプルの三次元水分量マップとその経時変化

傾向として、含水開始から時間が経過するほど、各ピクセル全体における水分量が増加する様子は確認できる。

続けて、 $d\text{-BADGE}/d\text{-DDM} = 3$ のエポキシ樹脂を接着剤としたサンプルにおいて得られた三次元水分量マップをとその経時変化 Fig. 83 に示す。



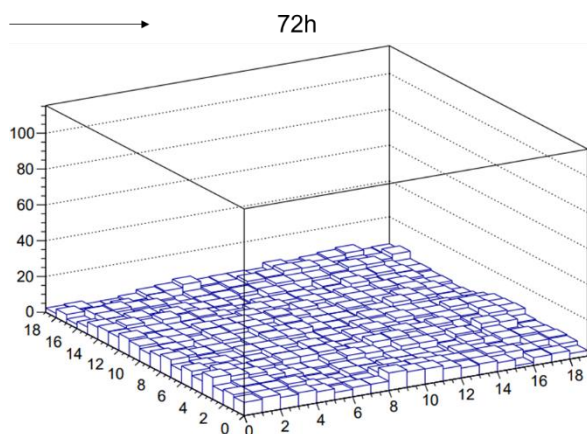


Fig. 83. d -BADGE/ d -DDM = 3 サンプルの三次元水分量マップとその経時変化

含水開始後 24h 経過時のマップにおいて、(12,18)を中心とする 3 mm×3 mm 程度の領域で水分量の増加が確認できる。また、次の 48h、72h 経過時のマップではこの水分量の増加が周辺領域に広がっている様子が見て取れる。さらに、48h、72h 経過時のマップにおいて顕著なように、x 軸、y 軸それぞれの近傍を中心とする領域で水分量が増加している様子が見て取れる。エポキシ樹脂/金属の界面においては、平面的な界面より、三次元的な角になっている縁の領域 (Fig. 84)において、筋状に水分の通り道が形成され、そこを通過して水が浸入していく可能性がある。

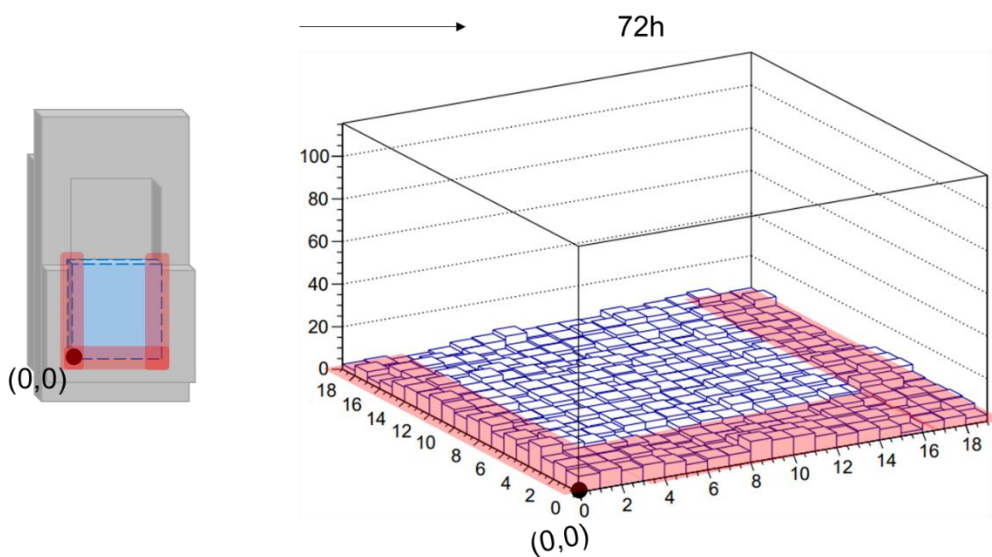
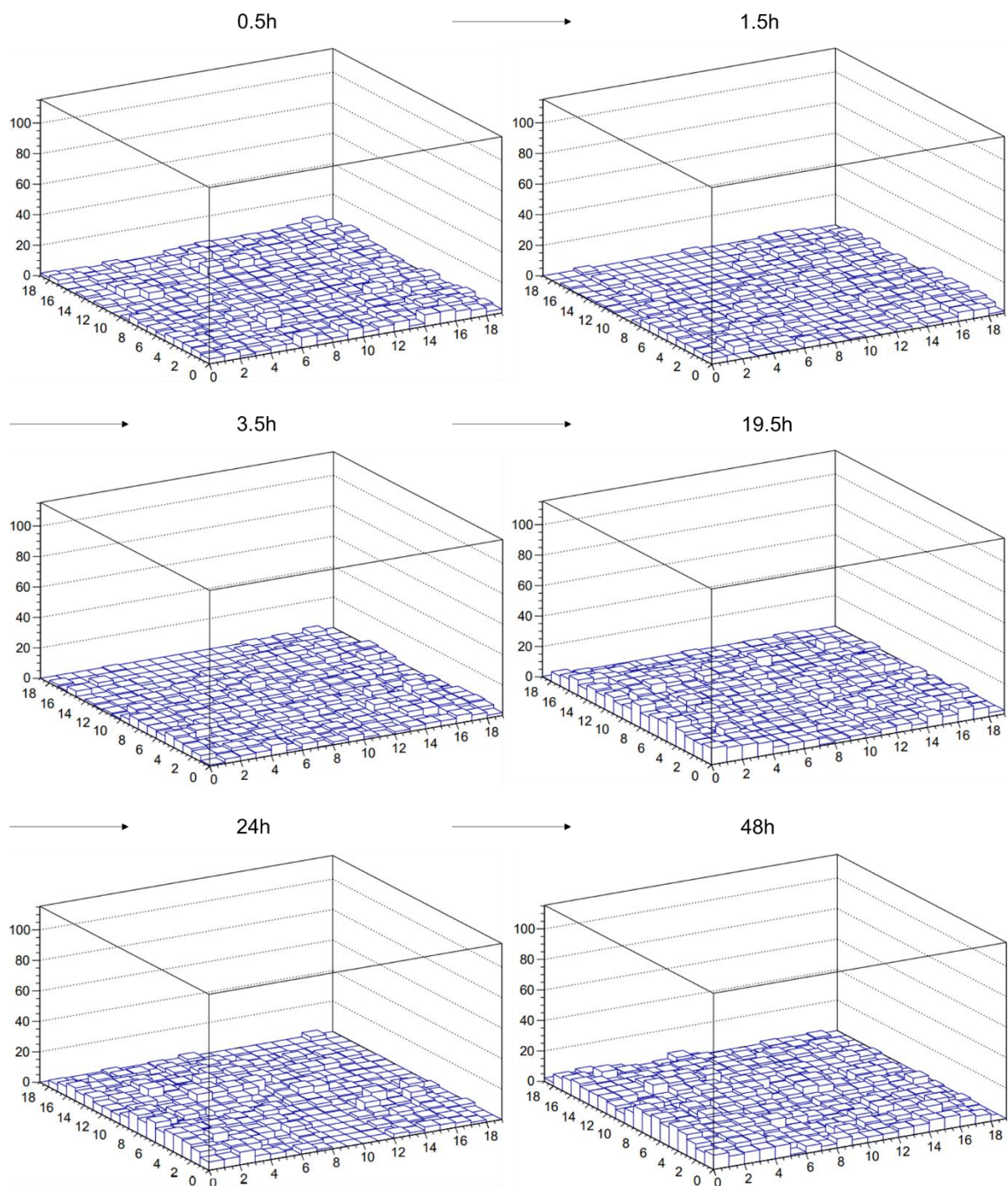


Fig. 84. 水の通り道ができやすいと考えられる縁の部分

以下では、比較のため用意した H 体エポキシ樹脂接着剤サンプルについて述べる。まず、BADGE/DDM = 1 (H 体)のエポキシ樹脂を接着剤としたサンプルにおいて得られた三次元水分量マップを Fig. 85 に示す。



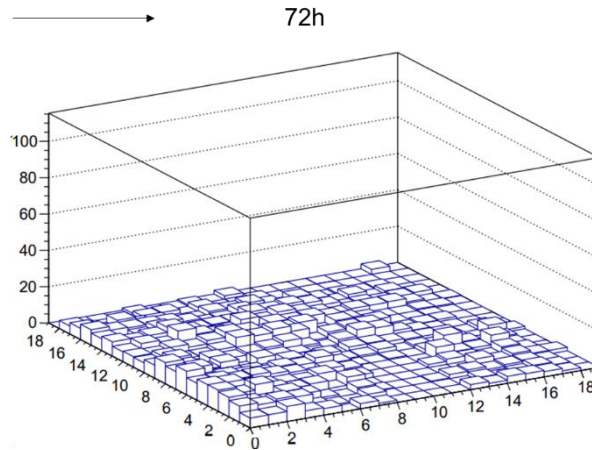
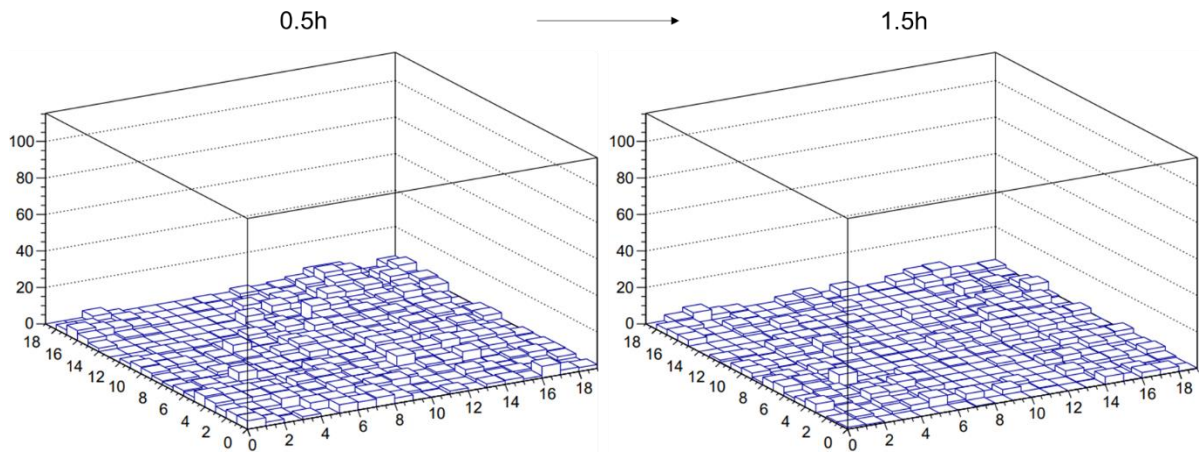


Fig. 85. BADGE/DDM = 1 (H 体) サンプルの三次元水分量マップとその経時変化

含水開始後 19.5h 経過時およびそれ以降のマップから、水分は二次元的な界面より、三次元的な角になっている縁の領域(Fig. 84 にて示した領域)から侵入している可能性がある。これは d -BADGE/ d -DDM = 3 のサンプルにおいて説明した現象と同じであり、三次元的な角は水分を通す筋の発生を誘発しやすい可能性がある。

次に、BADGE/DDM = 2 (H 体) のエポキシ樹脂を接着剤としたサンプルにおいて得られた三次元水分量マップとその経時変化を Fig. 86 に示す。



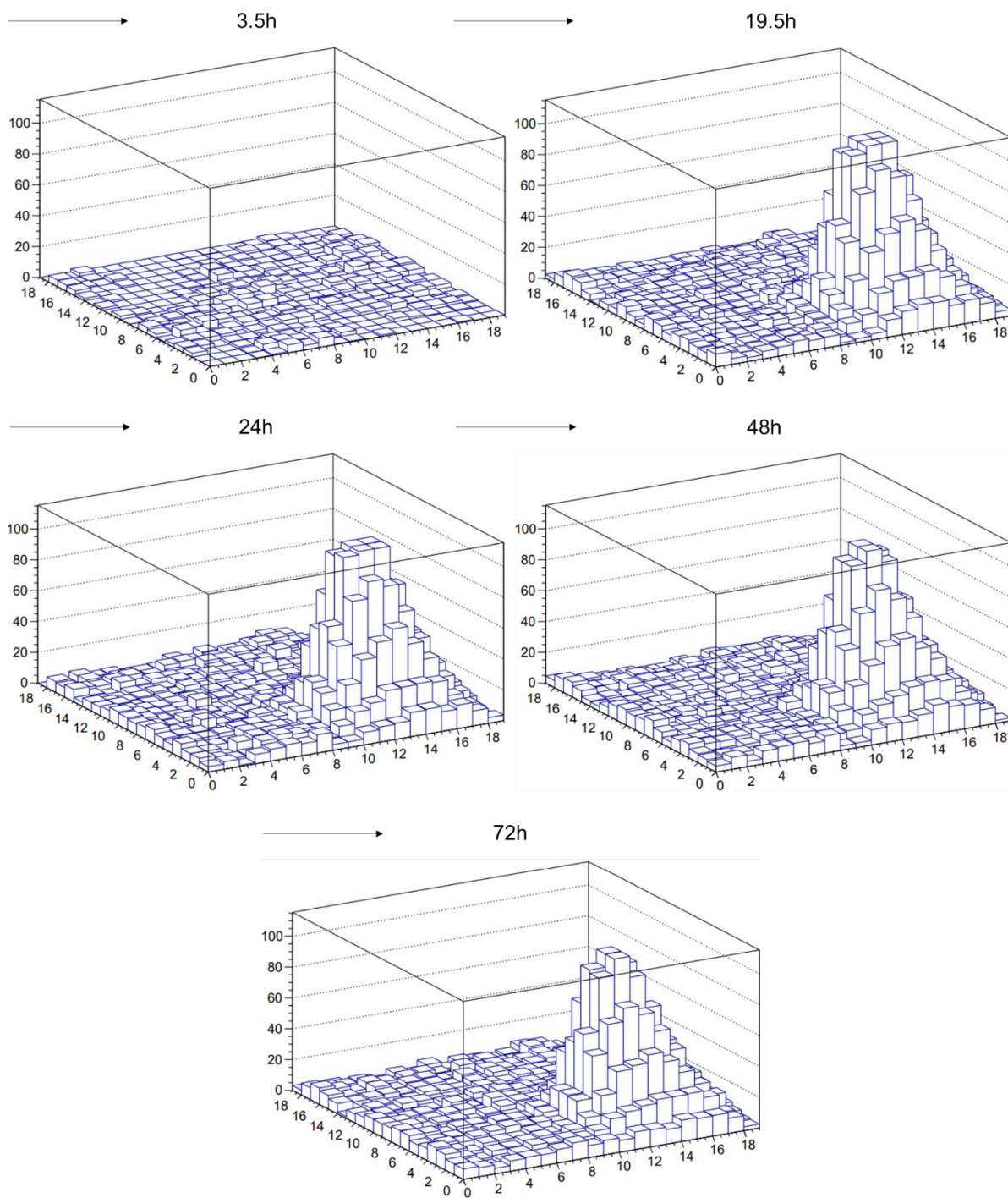


Fig. 86. BADGE/DDM = 2 (H 体) サンプルの三次元水分量マップとその経時変化

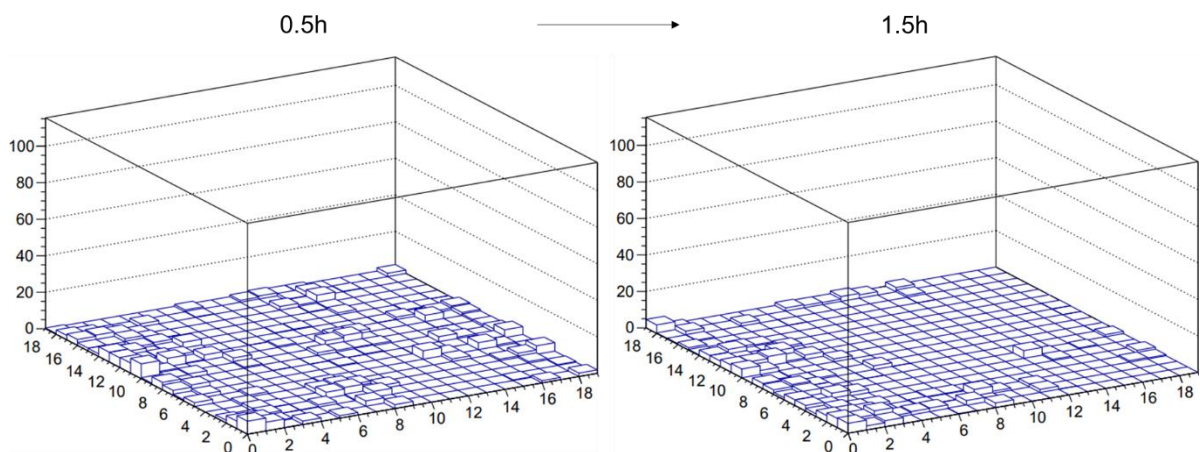
含水開始後 19.5h 経過時のマップにおいて、 d -BADGE/ d -DDM = 1 サンプルの三次元水分量マップ(Fig. 80)において見られた現象と同様に、水分量が急激に増加した領域が確認された。この箇所に気泡が存在している可能性があると考え、サンプルを解体して気泡の有無を確認したところ、当該領域に気泡が確認された(Fig. 87)。



Fig. 87. 三次元水分量グラフにおいて一気に水分量が増えた領域に気泡が存在した。(黄色○印)

気泡内部へ水が浸入しようとする圧力がある一定の値に達したとき、一気に気泡内部に水分子が浸入した可能性がある。また、この水の侵入の後に三次元水分量マップにおける山の高さが減少していないことから、今回の測定の時間スケールでは、気泡に入った水が周辺に染み出すことはなかったと考えられる。

最後に、BADGE/DDM = 3 (H 体)のエポキシ樹脂を接着剤としたサンプルにおいて得られた三次元水分量マップとその経時変化を Fig. 88 に示す。



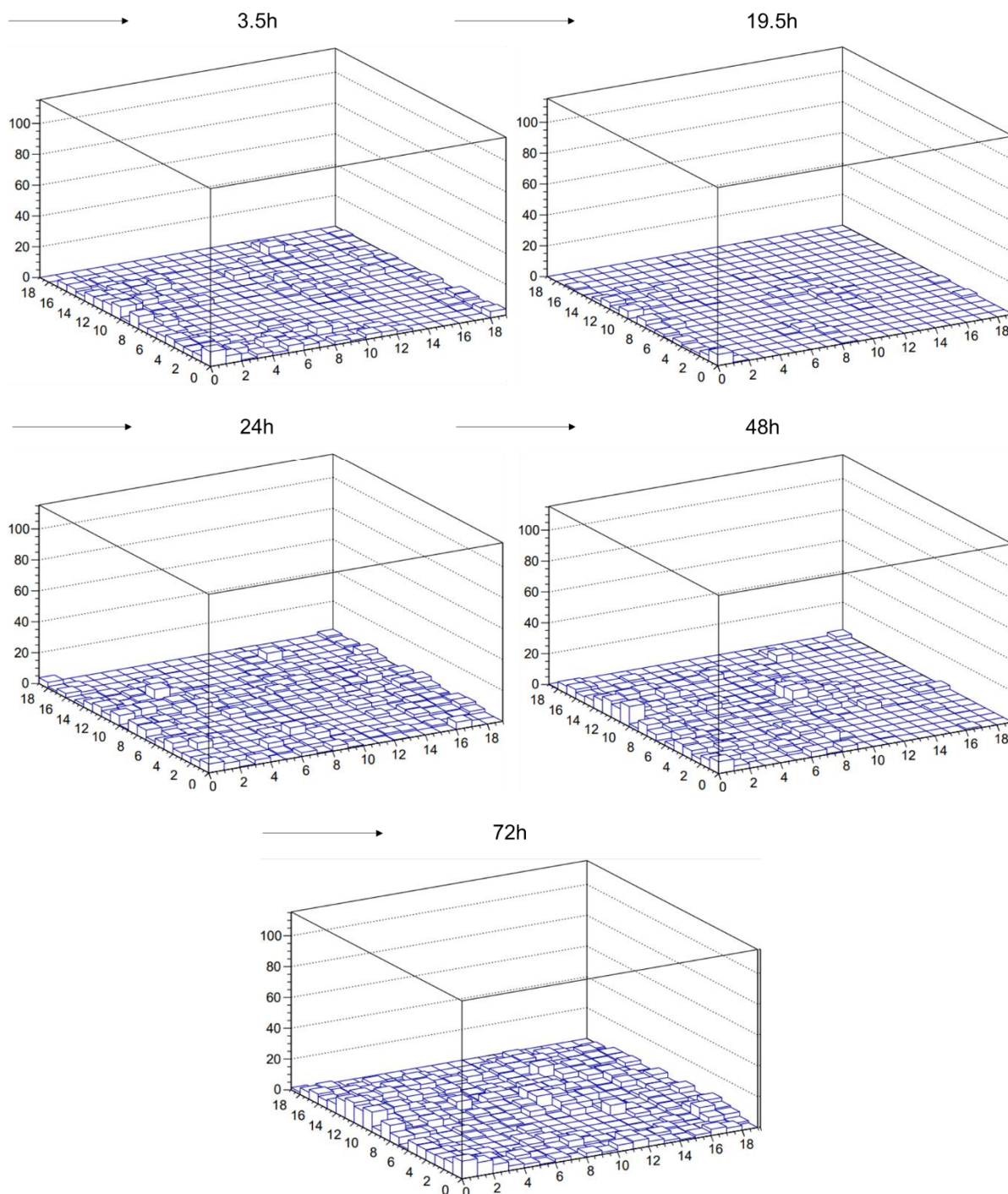


Fig. 88. BADGE/DDM = 3 (H 体) サンプルの三次元水分量マップとその経時変化

まず、含水開始後からの経過時間が長くなるほど、エポキシ樹脂/金属の界面に侵入する水分量は全体として大きくなっていることが見て取れる。また、 d -BADGE/ d -DDM = 3 および BADGE/DDM = 1 (H 体) のサンプルから得られた三次元水分量マップ (Fig. 83, 85) でも確認できたように、三次元的な角になっている縁の領域 (y 軸に沿った軸近傍の領域、Fig. 84 で示した領域の一部) において、顕著な水分量の増加が見られる。この領域において水分の通る筋ができ、水の取り込みに貢献した可能性がある。

以上、エポキシ樹脂/金属接着サンプルにおいて、水分子がどのような経路で侵入し、その後どのように分布するのかを中性子イメージングの手法によって観察した。まず、含水によるエポキシ樹脂の接着剤としての強度の低下は、エポキシ樹脂/金属の界面から水が浸入することによって引き起こされている可能性がある。また、接着剤領域における気泡の存在は水の侵入を促進する可能性があるほか、エポキシ樹脂/金属界面に浸入した水はさらに周囲の領域へ浸透していく過程をたどる可能性があることがわかった。他にも、面と面で接着している二次元的な界面からは水が浸入しにくい、角になっている三次元的な界面においては、水が浸入するルートができやすく、そこからエポキシ樹脂/金属界面の全体に広がっていく可能性が示唆された。

第4章 結論

本研究の目的は、

- 重水素化体エポキシ樹脂の原料合成手法を新たに確立すること
 - エポキシ樹脂のバルク内部における水分子のダイナミクスを、中性子を用いた測定法により直接観察して新たな知見を得ること、またその手法を新たに確立すること
 - エポキシ樹脂/金属界面における水分子の分布を、中性子を用いた測定法により直接観察して新たな知見を得ること、またその手法を新たに確立すること
- であった。

一点目について、重水素化体原料の合成手法を新たに確立した。工業的製法では原料のうちどちらか片方または両方を過剰量用いる方法が一般的であったため、実験室スケールにおいて、非常に高価な重水素化体原料を無駄にしないよう最適化された手法を確立した。

二点目について、エポキシ樹脂のバルク内部における水分子のダイナミクスに関する新たな知見を得た。主剤のBADGEと硬化剤のDDMを、過不足なく反応する正規の化学量論比で混合した(BADGE/DDM=2)サンプルにおいて、取り込まれた水のうちの「動く水」の割合が最も多かった。これは、硬化後のポリマーネットワーク中に残存した官能基の性状に基づく相違であると考えられ、BADGE/DDM=2ネットワーク中に残存する官能基が最も水分子をトラップしにくかった可能性が示唆された。また、この「動く水」の運動様式にも、異なる混合比の間で違いが見られた。具体的には、BADGE/DDM=2のサンプルにおける「動く水」のみが連続的なジャンプ拡散挙動を示し、主剤または硬化剤が過剰なBADGE/DDM=1,3のサンプルにおける「動く水」は、回転運動を主とする局所的な拡散挙動を示した。この相違も、硬化後のポリマーネットワーク中に残存した官能基の性状に基づくものであると考えられる。BADGE/DDM=1,3のポリマーネットワーク中に残存する官能基は分子鎖間の水素結合を形成しやすく、それが水分子のジャンプ拡散を阻害した可能性が示唆された。本研究により、樹脂内部における水分子のダイナミクスを直接観察できることが示され、新たにその手法を確立した。

三点目について、エポキシ樹脂/金属界面における水分子の分布に関する新たな知見を得た。エポキシ樹脂接着剤の内部に存在する気泡が、水の浸入を促進している可能性が示唆された。また、接着界面の構造によっても、水が浸入する速さは異なることがわかった。具体的には、立体的な接着界面を構成する縁の部分において、水が通る筋道のようなものが形成されやすく、そこから優先的に水が浸入している可能性が示唆された。本研究により、樹脂/金属の接着界面における水分子の分布を直接観察できることが示され、新たにその手法を確立した。

付録

架橋点密度の計算

水を含んだポリマーネットワークの架橋点密度は、以下のように求められる[40]。

$$v = \frac{\ln(1 - v_r) + v_r + \chi v_r^2}{2v_s \left(\frac{v_r}{2} - v_r^{\frac{1}{3}} \right)} \quad (8)$$

ただし、 v_r は平衡含水時のポリマーの体積分率、 χ はポリマーと溶媒の相互作用パラメーター、 v_s は溶媒のモル体積であり、それぞれ以下のように表される。

$$v_r = \frac{M_1 \rho_s}{M_1(\rho_s - \rho_r) + M_2 \rho_r} \quad (9)$$

ただし、 M_1 はポリマーの含水前の質量、 M_2 のポリマーの含水後の質量、 ρ_s は溶媒の密度、 ρ_r はポリマーの密度である。

$$\chi = \beta_1 + \frac{v_s}{RT} (\delta_s - \delta_p)^2 \quad (10)$$

ただし、 β_1 は格子定数、 R は気体定数、 T は絶対温度、 δ_s と δ_p は溶媒とポリマーの溶解パラメーターである。

$$v_s = \frac{M}{\rho_s} \quad (11)$$

ただし、 M は溶媒のモル質量である。

式(8)に基づいて、BADGE/DDM = 1, 2, 3 それぞれのサンプルにおける架橋点密度を計算した。なお、含水率には Table. 10 の値を用いた。

Table. 10. 架橋点密度の計算に用いた含水率

BADGE/DDM	含水率 (wt%)
1	2.01
2	1.96
3	2.10

計算の結果、各サンプルにおける架橋点密度は Table. 11 のように求められた。

Table. 11. 各サンプルの架橋点密度

BADGE/DDM	架橋点密度 [mol/m ³]
1	3024
2	3027
3	3017

架橋点密度は BADGE/DDM = 2 のサンプルが他の二種類のサンプルに比べて若干高いものの、各サンプル間で違いはほとんど見られなかった。Fig. 56, 67 で説明した分子鎖間の水素結合相互作用を反映し、BADGE/DDM = 1, 3 サンプルの架橋点密度が BADGE/DDM = 2 サンプルと同程度に高く算出された可能性がある。

作製したエポキシ樹脂の FT-nIR によるキャラクタリゼーション

本研究において作製したエポキシ樹脂の化学構造を観察するため、近赤外分光(FT-nIR)によるキャラクタリゼーションを試みた[41]。

まず、BADGE/DDM = 1, 2, 3 のサンプルを dry 状態で測定したスペクトルを Fig. 89 に示す。

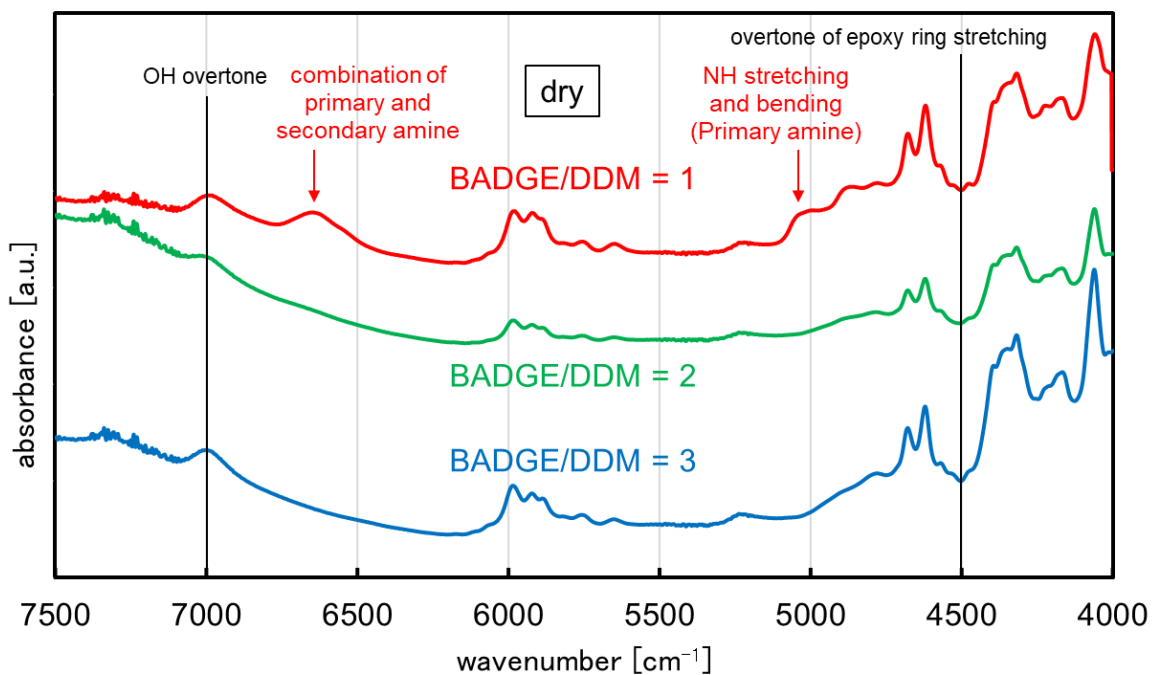


Fig. 89. BADGE/DDM = 1, 2, 3 における dry サンプルの FT-nIR スペクトル

BADGE/DDM = 1 のサンプルにおいてのみ、第一級または第二級のアミンに由来するピークが見られた。この混合比で作製したエポキシ樹脂のポリマーネットワーク内部には、-NH ま

たは-NH₂基が未架橋で残存していることが確認できた。また、4500 cm⁻¹にエポキシ環の伸縮振動に基づくピークが見られないことから、すべての混合比のサンプルにおいて、エポキシ環は開環していることがわかった。これにより、BADGE/DDM=3のサンプルにおいて、第三級アミンを触媒とするエポキシ環同士の開環重合が十分に進行し、架橋構造を形成していることが確認できた。

次に、BADGE/DDM = 1, 2, 3のサンプルを wet 状態で測定したスペクトルを Fig. 90 に示す。

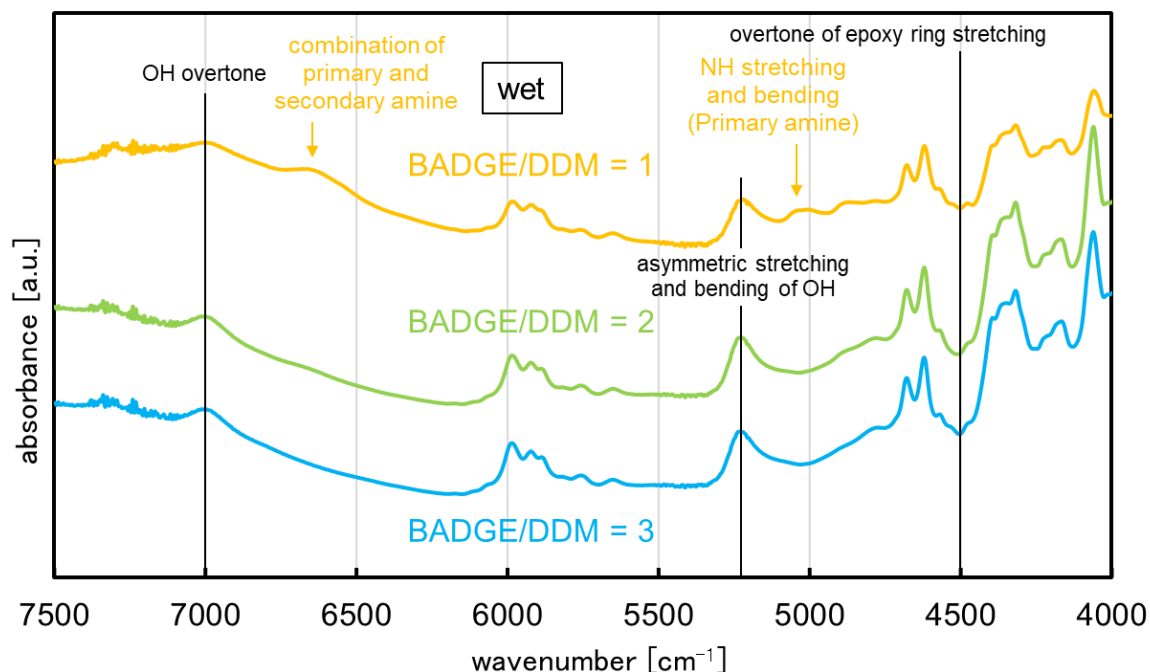


Fig. 90. BADGE/DDM = 1, 2, 3における wet サンプルの FT-nIR スペクトル

BADGE/DDM = 1のサンプルにおいてのみ第一級、第二級アミン（未架橋で残存した-NH基および-NH₂基）に由来するピークが見られる点、どの混合比のサンプルでもエポキシ環は開環重合に使われ残っていない点は、dry サンプルの結果と合致している。各混合比の wet サンプルでは新たに、O-Hの非対称振動に基づくピークが現れている。これにより、含水後のエポキシ樹脂に水が含まれていることが確認できた。以下、新たにO-H由来のピークが現れたことを確認するために、BADGE/DDMに従ってdry サンプルと wet サンプルを比較した場合のFT-nIRスペクトルを掲載する(Fig. 91-93)。

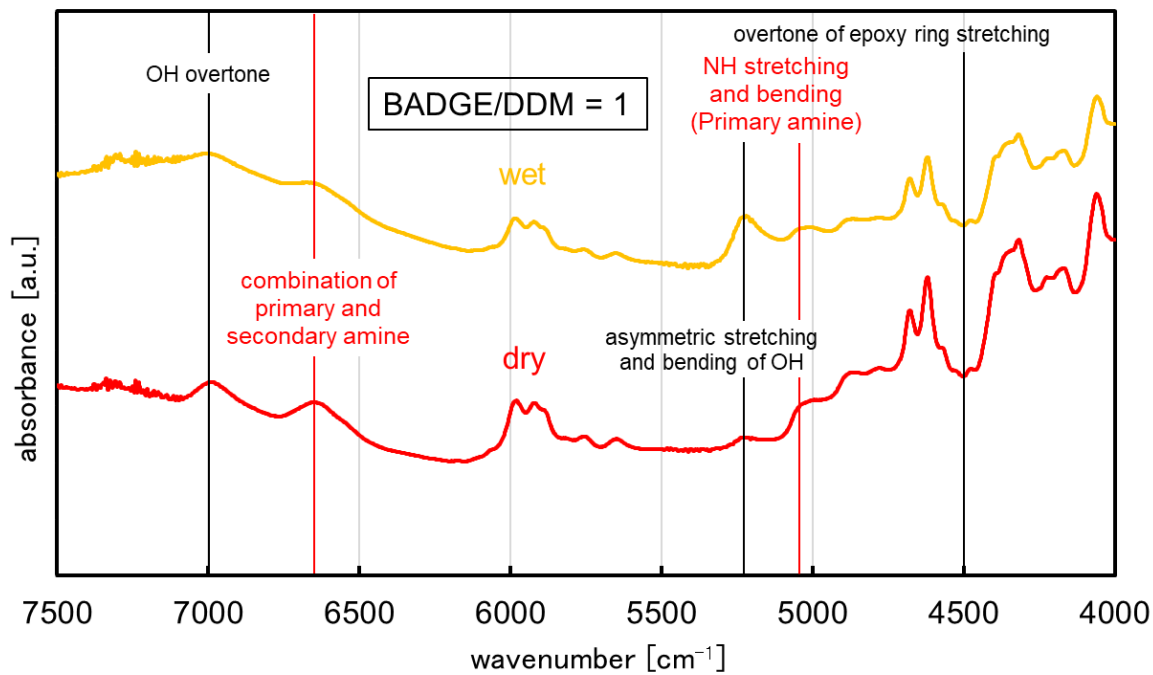


Fig. 91. BADGE/DDM = 1 における dry と wet の FT-nIR スペクトル

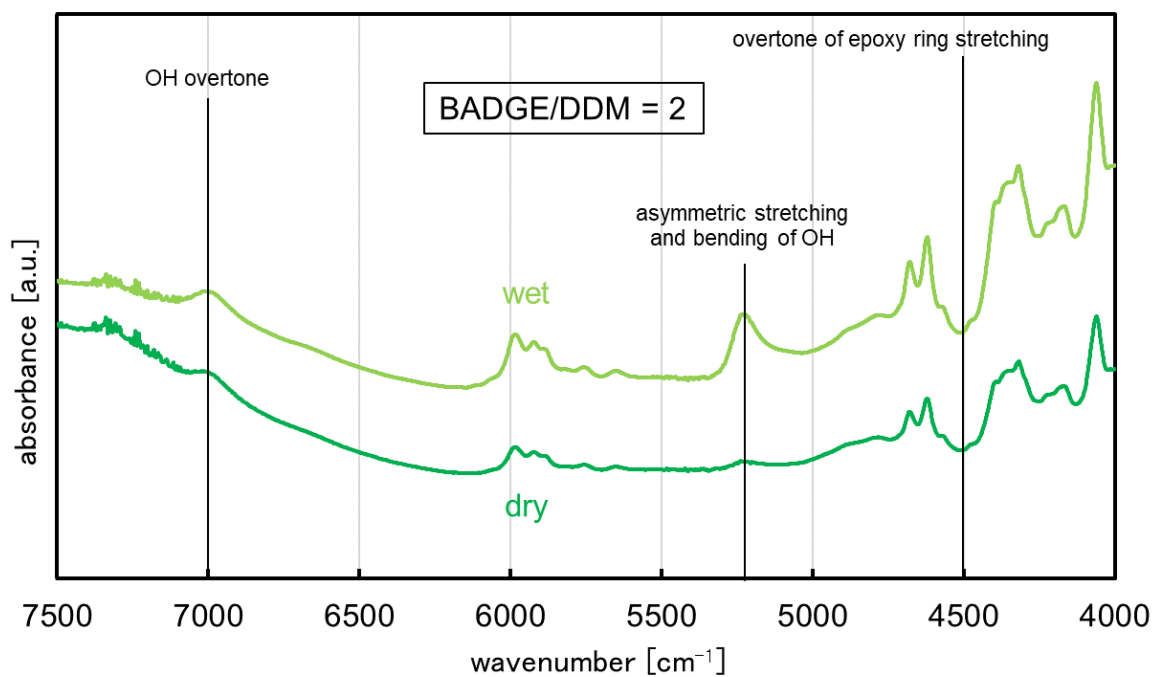


Fig. 92. BADGE/DDM = 2 における dry と wet の FT-nIR スペクトル

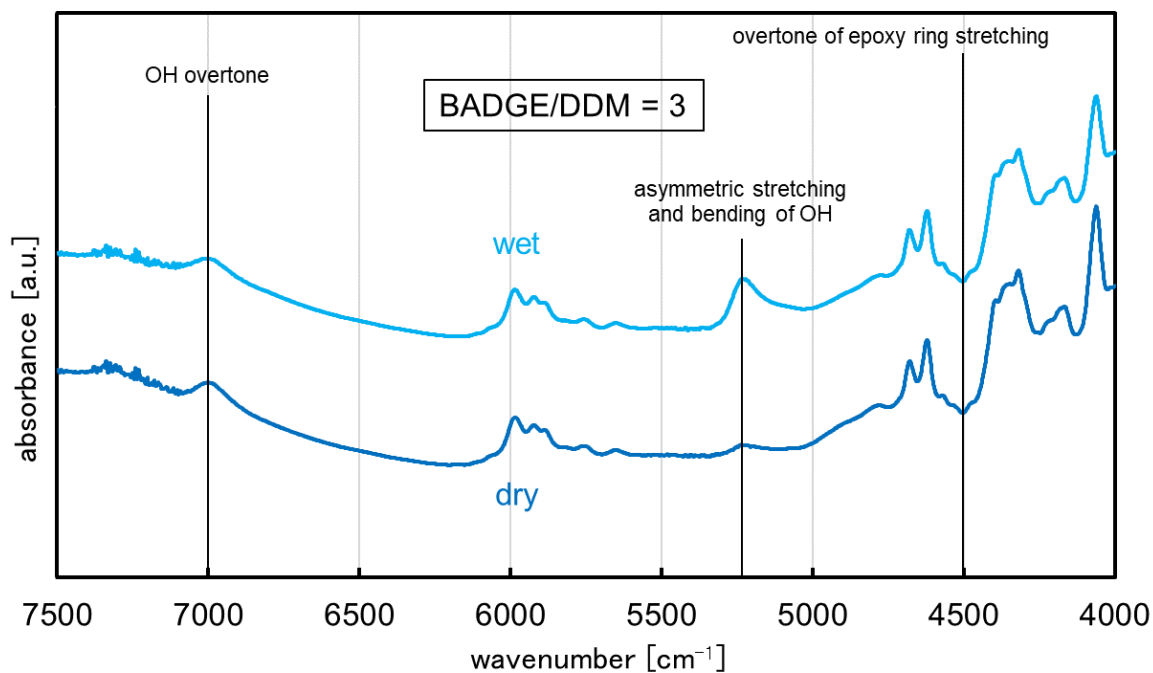


Fig. 93. BADGE/DDM = 3 における dry と wet の FT-nIR スペクトル

中性子反射率測定

Fig. 94 は、主剤の BADGE(水素化物)と硬化剤の DDM(重水素化物)が正規の化学量論比で混合された h-BADGE/d-DDM=2 のサンプルにおける乾燥状態および 65°C で 4 日浸漬後の湿潤状態で測定した中性子反射率測定の結果を示している。1 および 2 の実線はモデル散乱長密度 (b/V) プロファイルから計算した反射率曲線である。フィッティングはシリコン基板、銅、アルミ、sample(h-BADGE/d-DDM=2)の層構造モデルを仮定して行った。実験で得られた反射率曲線と計算によって描いた曲線が良く一致していることから、用いたモデル(b/V)プロファイルは試料の組成分布をよく反映していると考えてよい。

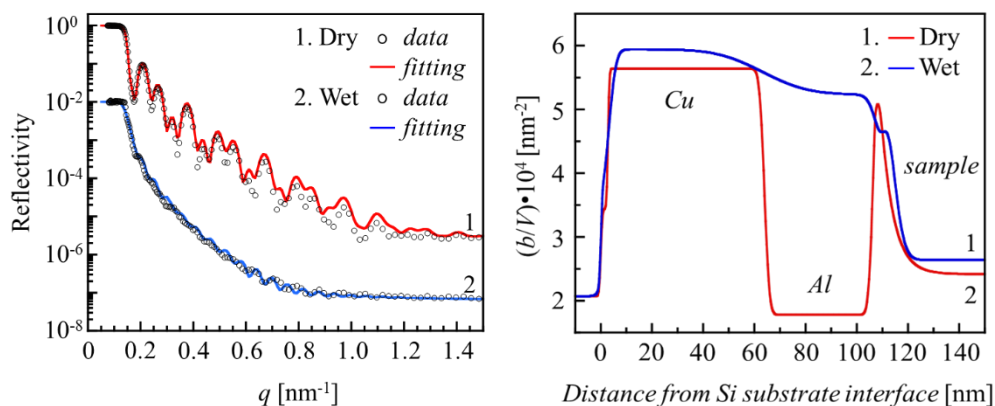


Fig. 94. 中性子反射率測定の反射率曲線(左)とモデル散乱長密度プロファイル(右)

乾燥状態における銅およびアルミの(b/V)値が理論値よりも小さいのは、スパッタにより製膜したことにより見かけの密度がバルク金属と比較して低下していることに起因していると考えられる。正規の化学量論比で混合された h-BADGE/d-DDM=2 のサンプルであっても、アルミ表面近傍に混合比から計算される(b/V)の値よりも高い(b/V)を示す層が存在することが明らかになった。これは、重水素化物であるアミンの界面偏析によるものと考えられる。つまり、正規の化学量論比で混合しても界面近傍の組成比は異なることが示唆された。言い換えると、界面近傍では完全な架橋構造をとりえないということを意味しており、中性子イメージング測定などで観察された界面近傍の水の偏析の原因の一つと考えられる。

一方、65°Cの水中で4日浸漬させた湿潤試料では、界面に水が入り込みレイヤー構造が壊れていると思われる結果が得られた。これは、中性子イメージング測定においても観測されており妥当な解釈といえるであろう。フィッティング結果から言えることは、バルクの膨潤よりも基板界面での膨潤が著しいこと。さらには、アミンが濃縮した層では明らかにバルクよりも含水率が上昇しており、界面の構造制御が材料の機能設計に極めて重要なことが示唆された。

参考文献

- [1] F. Meyer et al., *Polymer*, 1995, 36 (7), 1407-1414.
- [2] S. Bondzic et al., *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, 100, 2210-2219.
- [3] S. Ramakrishna et al., *Composites Science and Technology*, 2001, 61, 1189-1224
- [4] CMC Research, エポキシ樹脂製品の市場動向, <https://cmcre.com/archives/12241/>
- [5] J. Wang et al., *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 2010, 268, 2355-2361.
- [6] L. E. Asp, *Composites Science and Technology*, 1998, 58, 967-977.
- [7] M. Johar et al., *Polymer Degradation and Stability*, 165, 2019, 117-125.
- [8] I. Krakovsky, *Polymer*, 2005, 46, 109-119.
- [9] A. Toscano et al., *Polymer Degradation and Stability*, 2016, 133, 255-263.
- [10] C. Carfagna et al., *Journal of Applied Polymer Science*, 1982, 27, 105-112.
- [11] G. Capiel et al., *Polymer Degradation and Stability*, 2018, 153, 165-171.
- [12] Y. C. Lin, *Chemical Physics Letters*, 2005, 412, 322-326.
- [13] C. L. Soles et al., *Journal of Polymer Science Part B Polymer Physics*, 2000, 38, 792-802.
- [14] L. Li et al., *Chem. Mater.*, 2005, 17, 839-845.
- [15] L. Li et al., *J. Phys. Chem. B*, 2004, 108, 4601-4606.
- [16] J. Mijovic et al., *Macromolecules*, 2003, 36, 1279-1288.
- [17] B. Wunderle et al., *Microelectronics Reliability*, 2010, 50, 900-909.
- [18] Y. Shudo, *Macromolecules*, 2018, 51, 6334-6343.
- [19] N. Osaka et al., *J. Phys. Chem. B*, 2009, 113, 12870-12876.
- [20] C. L. Soles et al., *Journal of Polymer Science Part B Polymer Physics*, 1998, 36, 3035-3048.
- [21] P. Fernandes et al., *Theoretical and Applied Fracture Mechanics*, 2017, 89, 1-15.
- [22] C. Liljedahl et al., *The journal of Adhesion*, 2006, 82, 1061-1089.
- [23] M. Bowditch, *Int. J. Adhesion and Adhesives*, 1995, 16, 73-79.
- [24] M. Zanni et al., *Int. J. Adhesion and Adhesives*, 1995, 15, 137-142.
- [25] D. Brewis et al., *Int. J. Adhesion and Adhesives*, 1980, 1, 35-39.
- [26] R. Gledhill et al., *The Journal of Adhesion*, 1980, 11, 3-15.
- [27] J. Delozanne et al., *The Journal of Adhesion*, 2018, 96, 945-968.
- [28] M. T. F. Telling, *A Practical Guide to Quasi-elastic Neutron Scattering*
- [29] T. Yamada et al., *Journal of Physical Chemistry B*, 2017, 8322-8329.
- [30] 公益社団法人日本アイソトープ協会, 中性子イメージングカタログ, 2018
- [31] P. Zhang et al., *Physica B*, 2010, 405, 1866-1871.
- [32] Y. Zhou et al., *Langmuir*, 2018, 34, 9634-9644
- [33] 柴田薫, 日本中性子科学会誌「波紋」, 2016, 26 (1), 37-41.
- [34] M. Terasaki et al., *Chemosphere*, 2006, 65, 873-880.
- [35] R. Rahaim, Jr. et al., *Organic Letters*, 2005, 7(22), 5087-5090.
- [36] <https://sdb.db.aist.go.jp> (National Institute of Advanced Industrial Sci. and Tech., 2020 年

12月)

[37] 高橋裕之, ネットワークポリマー, 2011, 32, 326.

[38] J. Teixeira et al., Physical Review A, 1985, 31 (3), 1913-1917.

[39] ThreeBond Technical News, 1990, 32, 2.

[40] J. Chen et al., Polymer, 2004, 45, 1939-1950.

[41] M. Gonzalez, Infrared Spectroscopy-Materials Sci. Eng. Tech., 261-284.

謝辞

本研究を行うにあたり、内藤昌信准教授にはテーマ設定から実験結果の解釈、論文執筆に至るまで様々な手厚いご指導を頂きました。また、未熟な自分でしたが日常生活においてもいつも気さくに接してくださり、同期のいない孤独な環境で常に心強さを感じていました。心より感謝申し上げます。

加藤和明講師には、報告会などで実験結果の処理方法に関して多くのご指導をいただいたほか、普段から多くの面で気にかけていただきました。深く感謝申し上げます。

NIMS 研究員の中村泰之博士には、主に原料化合物の合成について、数多くのご指導をいただきました。日常生活においても、何気ない会話の数々が心の支えとなりました。心より感謝いたします。

中性子準弾性散乱の測定には、J-PARC MLF の BL02 を使用させていただきました。装置担当の日本原子力研究開発機構 J-PARC センター 川北至信博士、総合科学研究機構 中性子科学センター 富永大輝博士には、昼夜を問わず測定をサポートをしていただいたほか、解析や論文全体の構成に関して何度も丁寧なご指導をいただきました。深く感謝申し上げます。

三重大大学の藤井義久准教授には、中性子を用いた実験のすべてにおいて、サンプル準備から測定、データ解析に至るまでたくさんの貴重なアドバイスを頂きました。また、日常生活においてもよく気にかけていただき、心強く感じていました。深く感謝申し上げます。

陽電子消滅寿命法の測定では、産業技術総合研究所の大島永康博士に大変お世話になりました。実験手法から結果の解釈に至るまで、ディスカッションのお願いにも快く応じてくださいました。心より感謝いたします。

中性子イメージングの測定では、理化学研究所 中性子科学センターの RANS を使用させていただきました。理化学研究所 光量子工学研究センター 中性子ビーム技術開発チームリーダーの大竹淑恵博士をはじめ、装置担当の竹谷篤博士、高梨宇宙博士には、長時間に及ぶ測定をサポートしていただいたほか、解析に関しても多大なるご協力をいただきました。深く感謝申し上げます。

中性子反射率測定では、J-PARC MLF の BL16 を使用させていただきました。日本原子力研究開発機構 J-PARC センター 青木裕之博士、装置担当の高エネルギー加速器研究機構 山田悟史博士には、測定に関して手厚いサポートを頂きました。心より感謝申し上げます。

三重大学修士課程 2 年の井上昂紀氏には、中性子を用いた実験に向けたサンプル準備におい

て、何度も相談に乗っていただき、その度に大変刺激を受けました。深く感謝いたします。

本研究室修士課程 1 年の川井森生氏には、原料化合物の反応過程や、ポリマーネットワークの構造に関する議論をさせていただき、実験に対する理解を深めることができました。深く感謝いたします。

最後に、研究室生活を支えて下さった内藤・加藤研究室の皆様、ならびに物質・材料研究機構(NIMS) データ駆動高分子設計グループの学生や職員の皆様へ、心より感謝の意を表します。