

《様式B》

研究テーマ 「 熱硬化性高分子の接着界面における水の収着挙動 」

研究責任者 所属機関名 国立大学法人 静岡大学

官職又は役職 准教授

氏 名 織田 ゆかり メールアドレス oda.yukari@shizuoka.ac.jp

共同研究者 所属機関名

官職又は役職

氏 名

(令和3年度募集) 第34回 助成研究 完了報告書

上記様式記載後

1. 実施内容および成果ならびに今後予想される効果の概要

加熱により三次元網目構造を形成し不溶・不融に変化する熱硬化性高分子の実使用環境下における構造・物性変化の解明は工業的・学術的観点の両面から重要な課題である。特に、接着剤用途等を考えると、水環境下における水の収着挙動については分子レベルでの解明が求められる。そこで本研究では、水環境下における膜厚変化ならびに膜厚方向の屈折率・密度分布変化を時分割評価可能な光学反射測定に着目し、種々の高分子膜（熱可塑性高分子膜、熱硬化性高分子膜、熱可塑性/熱硬化性高分子多層膜）の水収着挙動解析に基づき、最終的に熱硬化性高分子の接着界面における水の収着挙動を解明することを目的とした。まず、接着剤にも用いられる熱可塑性高分子のポリメタクリル酸メチルをモデル試料として、膜における水収着挙動を光学反射測定に基づき評価した。その結果、水との接触 15 秒後においてすでに膜はわずかに膨潤し始めており、数分程度でほぼ平衡膨潤に達することが明らかとなった。これより、光学反射測定に基づき高分子膜への水収着ダイナミクスを議論できることを確認した。続いて、熱硬化性高分子の水収着挙動解析に取り組んだ。熱硬化性高分子における網目構造の違いが水収着挙動に及ぼす影響を評価するため、構造異性体の関係にある 2 種のアミン化合物（1,2-ジアミノプロパンおよび 1,3-ジアミノプロパン）を硬化剤に用いてエポキシ硬化物を調製した。両者をそれぞれ水素化ビスフェノール A ジグリシジルエーテルと等量比にて混合し同じ温度で反応させたところ、両者の硬化速度は大きく異なった。1,3-ジアミノプロパンを用いて硬化させた場合は 1,2-ジアミノプロパンを用いた場合と比較して反応速度が大きく、より硬い生成物を与えた。硬化剤のわずかな構造の違いが、網目構造のサイズや粗密に影響し、異なるバルク特性を有する硬化物を与えることが示唆された。エポキシ硬化物の膜調製を試みたが、表面が平滑でなく

光学反射測定による水収着挙動解析が困難であった。現在、適当な試料調製法の模索、得られた 2 種類のエポキシ硬化物の詳細な構造・物性を検討中である。当初想定していなかった結果が得られたが、興味深い方向に展開しつつある。硬化剤の選択による生成物の網目構造の違い、ひいては水収着挙動の違いが明らかになれば、水環境下における熱硬化性高分子の構造・物性変化、劣化挙動の理解を深める一助となることが期待される。

## 2. 実施内容および成果の説明

### 緒言

加熱により三次元網目構造を形成し不溶・不融に変化する熱硬化性高分子の実使用環境下における構造・物性変化の解明は工業的・学術的観点の両面から重要な課題である。しかしながら、構造の複雑さや解析の難しさから、熱硬化性高分子の構造・物性に関する理解は、熱可塑性高分子のそれと比較して不足している。特に接着剤用途等を考えると、熱硬化性高分子の水環境下における水収着挙動については分子レベルでの解明が求められる。

水収着挙動の解明に有力な手法として、光学反射測定<sup>1-3)</sup>に着目した。光学反射測定は可視光を用いた測定であるため実験室レベルで実施可能であり、種々の環境下における膜厚変化ならびに膜厚方向の屈折率、密度分布変化を時分割評価することができる。そこで本研究では、種々の高分子膜（熱可塑性高分子膜、熱硬化性高分子膜、熱可塑性/熱硬化性高分子多層膜）の水収着挙動を光学反射測定に基づき解析し、最終的に熱硬化性高分子の接着界面における水の収着挙動を解明することを目指した。

そこでまず、接着剤にも用いられる熱可塑性高分子のポリメタクリル酸メチル(PMMA)をモデル試料として、膜における水収着挙動を光学反射測定に基づき検討することから始めた。その後、代表的な熱硬化性高分子の一つであるエポキシ硬化物の水収着挙動の検討に取り組んだ。エポキシ硬化物の構造は複雑であるため、構造異性体の関係にある 2 種のアミン化合物を硬化剤に用いてエポキシ硬化物を調製することで、網目構造の違いが水収着挙動に及ぼす影響をできるだけ簡素化して議論しようと試みた。

### 実験

#### 1. 光学反射測定に基づく PMMA 膜の水収着挙動解析

試料として、数平均分子量( $M_n$ )が 277k および 3k、分子量分布( $M_w/M_n$ ,  $M_w$ : 重量平均分子量)が 1.04 および 1.07 の PMMA(PMMA277k および PMMA3k, Polymer Source)を用いた。ピラニア処理後の清浄なガラス(BK7)基板上に、Ag を約 40 nm 真空蒸着した。(PMMA277k/PMMA3k; 70/30(wt/wt))ブレンド膜はスピコート法に基づきトルエン溶液から Ag 層上に調製し、真空下、318 K で 12 時間乾燥した。以後、このブレンド膜を簡単のため PMMA 膜と呼称する。PMMA 膜表面の形状は原子間力顕微鏡(AFM; SPI-3800, 株式会社日立ハイテク)を用いて評価した。PMMA 膜および Ag 蒸着層の厚みと光学定数は大気中における光学反射測定<sup>1-3)</sup>に基づき評価し

た。光源には波長 632.8 nm の He-Ne レーザーを用いた。さらに、水中における膜厚と屈折率の変化を光学反射測定に基づき時分割評価することで、膜の水収着ダイナミクスを解析した。試料下面に BK7 製の三角プリズム、水中測定では高分子膜上部に水浸漬用のアクリル製セルを取り付け、プリズム側からレーザー光を照射した。検出器には、

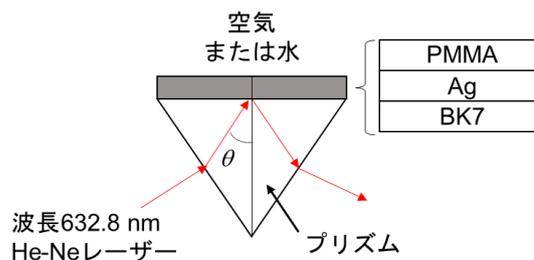


図 1. 測定時における試料の概略図

フォトダイオードモジュール(C10439-03, 浜松ホトニクス)を用いた。入射角を $\theta$ と定義し、試料台と検出器を $\theta-2\theta$ の関係で回転させ、反射率の入射角依存性を評価した。ここで、反射率は入射光強度に対する反射光強度の比とした。試料台の回転速度は  $0.5^\circ / \text{s}$  とした。図 1 は測定時における試料の概略図である。水中測定においては、セルへの水導入直後を 0 秒と定義し、各時間における反射率曲線を取得し、PMMA 膜の厚みと屈折率の経時変化を評価した。反射率曲線の解析には Winspall 3.02<sup>4)</sup>を用いた。BK7、PMMA、空気、水の屈折率はそれぞれ 1.515、1.49、1.0003、1.332 とした。Ag の屈折率および消衰係数は 0.07 および 4.6 とした。

## 2. 構造異性関係にある硬化剤を用いたエポキシ硬化物の調製

試料として、水素化ビスフェノール A ジグリシジルエーテル(HDGEBA, 新日本理化株式会社)および、1,2-ジアミノプロパン(1,2-DA, 東京化成工業株式会社)と 1,3-ジアミノプロパン(1,3-DA, 東京化成工業株式会社)を用いた。図 2 はこれら試料の化学構造である。1,2-DA と 1,3-DA は構造異性体の関係にある硬化剤である。HDGEBA と 1,2-DA または 1,3-DA をモル比 2:1 で混合し、それぞれ 323

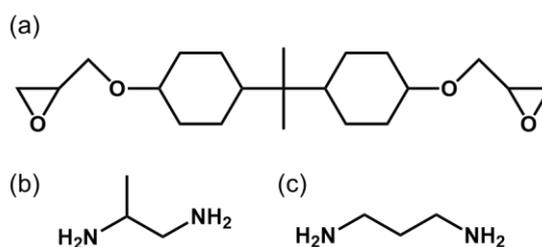


図 2. 実験に用いた試料の化学構造式。  
(a) HDGEBA, (b) 1,2-DA, (c) 1,3-DA

Kにおいて硬化反応を進行させた。反応の進行はフーリエ変換赤外分光測定(FT-IR, FT/IR-6300, 日本分光株式会社)に基づき評価した。測定は、各反応時間において混合物の一部を取り出し、室温における ATR 法で行った。

## 結果と考察

### 1. 光学反射測定に基づく PMMA 膜の水収着挙動解析

まず、調製した膜表面の形状を評価した。AFM 観察に基づき評価した PMMA 膜の二乗平均面粗さは約 0.8 nm であり、表面は平滑であった。

次に、空気中における PMMA 膜の厚みを光学反射測定に基づき評価した。図 3(a)は空気中における PMMA 膜の反射率曲線であり、黒丸が実験値である。図 3(a)における赤線はフィッティング解析によって得られたベストフィット曲線であり、実験値を良く再現した。その結果、Ag 蒸着層および PMMA 膜の空気中における厚みはそれぞれ 41.7 nm および 481.1 nm と推定された。

続いて、水中における PMMA 膜の厚みと屈折率の時分割評価を行った。図 3(b)は水接触 15 秒後における PMMA 膜の反射率曲線である。Ag 蒸着層の厚みは水中においても変化しないとし、PMMA 膜の厚みおよび屈折率をフィッティングパラメータとして解析を行った。その結果、PMMA 膜の厚みを 511.7 nm、屈折率を 1.479 と仮定するとフィッティング曲線は実験値をよく再現した。膜内への水収着に伴う膜厚増大と屈折率減少の関係は Lorentz-Lorenz 式<sup>5)</sup>を満たすことを確認した。膨潤率は、水中における膜厚を空気中における初期膜厚で除することで 1.064 と算出した。

図 4 は PMMA 膜の膨潤率と水との接触時間との関係である。PMMA 膜は水接触 15 秒後において、すでに膨潤し始めており、数分程度ではほぼ一定値に達することが明らかとなった。これより光学反射測定に基づき高分子膜への水収着ダイナミクスを議論できることを確認した。

## 2. 構造異性関係にある硬化剤を用いたエポキシ硬化物の調製

HDGEBA と 1,2-DA または 1,3-DA を 323 K で反応させたところ、HDGEBA/1,2-DA は約 2 時間半後から流動性を失い始めた一方、HDGEBA/1,3-DA は約 1 時間後には全く流動しなくなり硬化した。FT-IR スペクトルにおける 1,2-DA または 1,3-DA のアミノ基に由来する吸収ピーク強度の消失速度は、HDGEBA/1,2-DA の場合と比較して HDGEBA/1,3-DA において大きかった。1,2-DA と 1,3-DA の第 1 級アミノ基近傍の立体障害の違いにより硬化反応速度が大きく変化することが示唆された。また、HDGEBA/1,3-DA においてわずかに硬い生成物を与えた。現在、継続して HDGEBA/1,2-DA と HDGEBA/1,3-DA の反応速度の違いの定量解析、ならびにそれぞれから生成した硬化物の網目構造のサイズや粗密の解析を検討中である。

一方、両者の網目構造の違いが水収着挙動へ及ぼす影響を検討するため、得られたエポキシ硬化物の膜調製を試みたが、膜の表面が平滑ではなく光学反射測定による構造解析が困難で

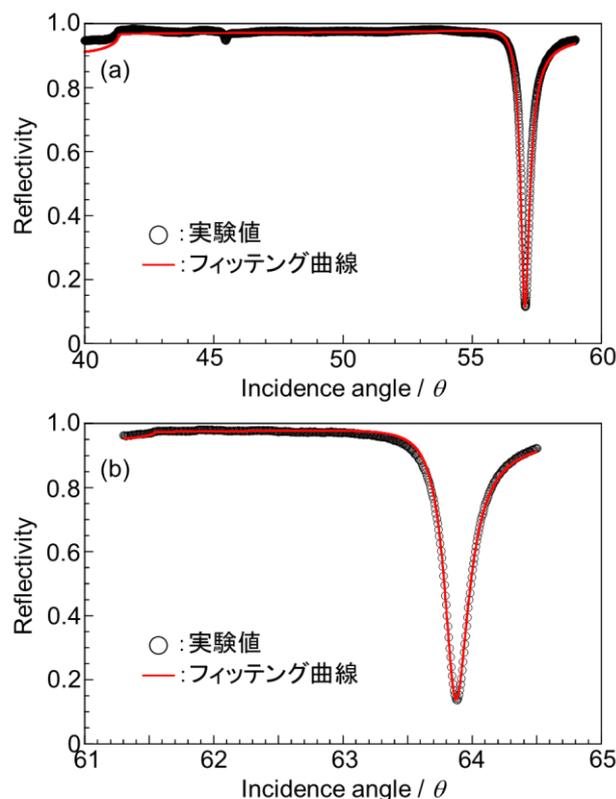


図 3. (a)空気中および(b)水接触 15 秒後における PMMA 膜の反射率曲線。黒丸は実験値、赤い曲線はフィッティング曲線である。

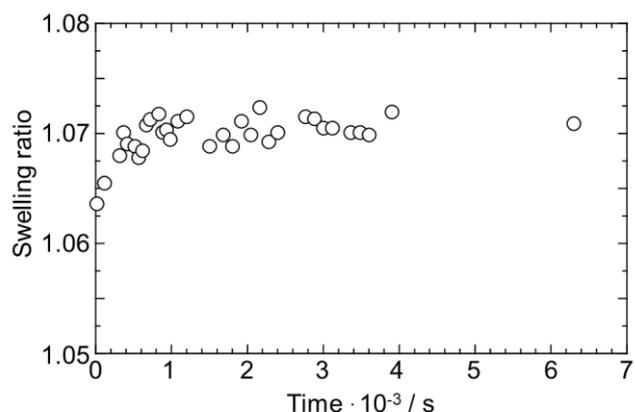


図 4. PMMA 膜の水接触時間に対する膨潤率変化

あった。現在、適当な試料調製法の模索を行っている。

## 結言

本研究では、まず、熱可塑性高分子である PMMA をモデル試料として、PMMA 膜における水収着挙動を光学反射測定に基づき検討した。その結果、水接触 15 秒後において膜はすでに膨潤し始めており、数分程度でほぼ平衡膨潤に達することを明らかとした。続いて、熱硬化性高分子の網目構造における違いが水収着挙動に及ぼす影響を検討するため、構造異性体の関係にある 1,2-DA と 1,3-DA を硬化剤に用いてエポキシ硬化物を調製した。両者を HDGEBA と等量比で反応させたところ、1,3-DA を用いた場合の硬化速度は 1,2-DA を用いた場合のそれと比較して大きく、前者においてより硬い生成物を与えた。一方、光学反射測定に基づく水収着挙動解析は、膜表面の粗さが問題となり困難であった。現在、より適切な試料調製法を検討中である。また、得られた 2 種のエポキシ硬化物の詳細な構造・物性についても継続して検討を行っている。

## 参考文献

- 1) a) T. Nagamura, H. Tanaka, R. Matsumoto, *Sens. Actuators B*, **146** 253 (2010). b) T. Nagamura, H. Kawai, N. Matsuda, *Mol. Cryst.*, **728**, 59 (2021).
- 2) K. Hori, H. Matsuno, K. Tanaka, *Soft Matter*, **7**, 10319 (2011).
- 3) W. Knoll, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **49**, 569 (1998).
- 4) <http://www.res-tec.de/downloads.html>
- 5) J.-S. Chen, S. Chao, J.-S. Kao, H. Niu, C.-H. Chen, *Appl. Opt.*, **35**, 90 (1996).

## 謝辞

本研究は一般財団法人 東海産業技術振興財団のご支援を頂き実施しました。また、増田朱音さん、杉田篤史教授、木村元彦教授、川井秀記准教授（静岡大学）のご協力を頂き研究を推進しました。鳴海哲夫准教授（静岡大学）と有意義なディスカッションをさせていただきました。ここに深く御礼申し上げます。