

マイクロスケール 2 次元計測に基づく
エポキシ樹脂の化学的性質と力学的性質の相関解明

令和 5 年度 修士論文
三重大学大学院工学研究科
博士前期課程 分子素材工学専攻

大谷 瑠奈

目次

第一章 序論

1-1 緒言

第二章 実験

2-1 試料・試薬

2-1-1 ビスフェノール A ジグリシジルエーテル

2-1-2 ポリ（プロピレングリコール）ビス（2-アミノプロピルエーテル）

2-1-3 メチルエチルケトン

2-2 装置

2-2-1 セパラブルフラスコ

2-2-2 示差走査熱量分析装置（DSC）

2-2-3 マイクロビッカース硬度計

2-2-4 ナノインデンテーション

2-2-5 動的粘弾性測定装置（DMA）

2-2-6 フーリエ変換赤外分光法（FT-IR）

2-3 サンプル作製

2-3-1 ペレット状サンプル

2-3-2 シート状サンプル

第三章 結果と考察

3-1 ソルベントクラック

3-2 示差走査熱量計測定（DSC）

3-2-1 pure340

3-2-2 pure1650

3-2-3 pure3800

3-2-4 mix513

3-2-5 mix1650

3-2-6 mix2900

3-2-7 DSC まとめ

3-3 マイクロビッカース

3-4 ナノインデンテーション

3-4-1 pure340

3-4-2 pure1650

3-4-3 pure3800

3-4-4 mix513

3-4-5 mix1650

3-4-6 mix2900

3-4-7 接触剛性

3-4-8 2次元マッピング

3-5 動的粘弾性測定 (DMA)

3-6 FT-IR

第四章 総括

第五章 参考文献

謝辞

第一章 緒言

科学技術の絶え間ない発展とともに、樹脂材料は安価で成型の容易さ、さらに軽量といった利点から、ほとんどの産業分野と言えるほど、広範囲で需要が広がっている¹⁾。その中でも熱硬化性樹脂であるエポキシ樹脂は、優れた機械的特性、電気特性、耐熱性、耐湿性、および接着性等の多くの物性において優れた点が多く、さらには硬化剤の種類の豊富さや、構造の改質が容易であることから様々な要求にこたえてきた^{1)・3)}。しかし、エポキシ樹脂の寿命は、温度、湿度、使用時間など多くの要因に影響される⁴⁾。そのうえ、熱硬化性樹脂の特徴として、硬化反応後の冷却過程で収縮が起こり、内部応力が生じる⁵⁾。この内部応力は材料の亀裂やボイドの原因となることから、材料全体の強度低下につながる¹²⁾。しかしながら、材料の欠落防止の目的として、系で生じる内部応力についての研究は古くから行われてきたものの、そのほとんどが現象の把握や防止策についてであり、材料自体の架橋構造と力学的特性の相関についての研究報告は未だ少ない^{3)・4)}。

また、樹脂の架橋密度によってその力学特性が異なることは一般的に知られており、高架橋密度になるほど高耐熱性と低靱性を有している⁵⁾。エポキシの架橋密度に関する研究では、新保、越智らは、ビスフェノール型エポキシと硬化剤として異なる分子量のポリエチレンアミンを用いた研究を行い、その結果、これらの系の諸物性と見掛けの架橋点間距離の相関が得られ、アミンの構造はほとんど影響が見られなかったと述べている⁶⁾。しかし、エポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂は均一なネットワークを持つ内部構造¹³⁾ではなく、部分的に架橋の疎密差が存在する不均一な構造であることが報告されている。エポキシ樹脂などが持つ構造不均一性は、荒木、足立^{7)・10)}らが二種類のエポキシをブレンドして得られた不均一な構造を有するエポキシ樹脂を作製し、貯蔵弾性率や破壊靱性について評価を行っている。これにより緩和時間などによるマクロな物性評価はされたが、実際の内部構造についての言及は見られない。実際の構造に関する研究としては、村岡、松田、岸⁶⁾らによって同様に二種類エポキシをブレンドしたエポキシ樹脂を用いた研究がなされている。微細構造モデルを提案し、曲げ弾性率、曲げ強度は、分子量分布およびそれに伴う内部構造変化の影響を受けないこと、破壊靱性については内部構造による大きな違いが示された。架橋分布の狭い材料では、亀裂は直線的に進行するが、広い架橋分布を持つ材料では、高架橋密度領域を避けながら低架橋密度領域を選択し亀裂は進行する。さらに高架橋密度領域を避ける際、亀裂の屈曲から分岐が発生し、応力の集中を緩和することで大規模な破断が起きにくくなると考えられる^{6),14)・20)}。

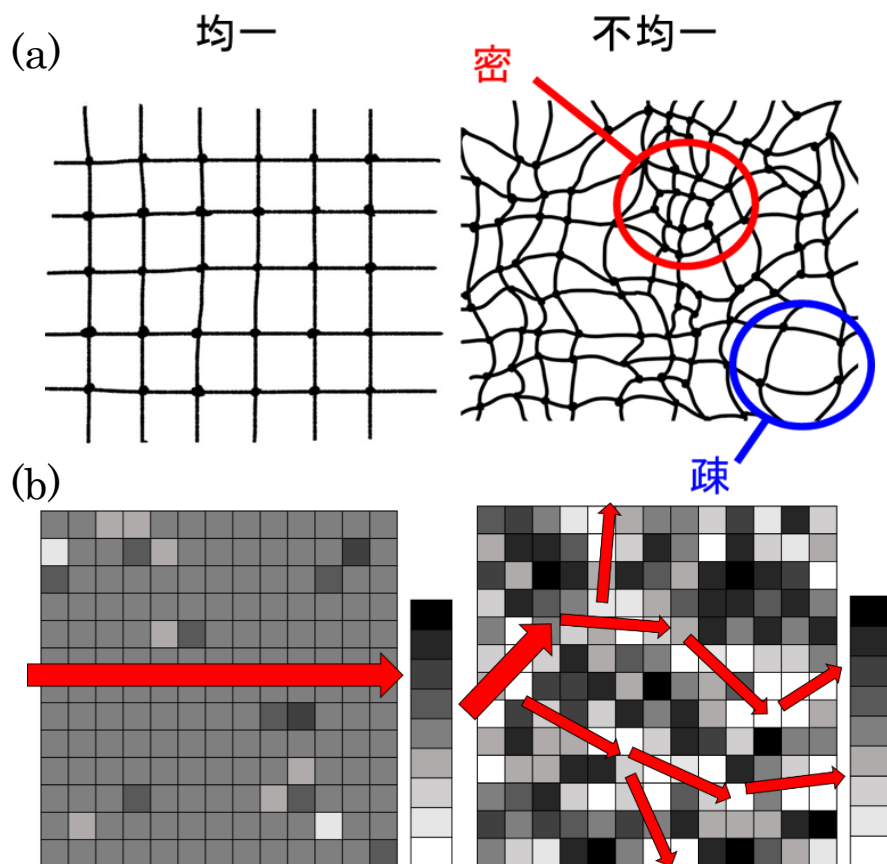


Fig.1 (a)エポキシ樹脂のネットワーク模式図.
(b)クラック進行の模式図.

つまり、樹脂内の構造不均一性は樹脂の性能を向上させる可能性も秘めていることから、これらの構造と力学物性の関係を解明することは材料設計において重要である。

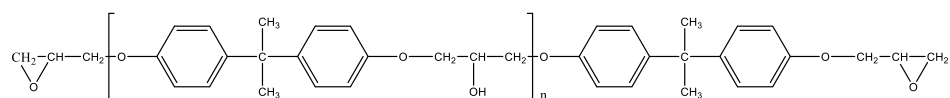
そこで本研究では、エポキシ樹脂の不均一構造に着目し、その構造が材量全体にもたらす影響や、ミクروسケールでの物性の違いを明らかにし、2次元マッピングを行うことで視覚的に構造不均一性の影響、さらには FT-IR による架橋密度の関係を解明することを目的とする。

第二章 実験

2-1 試料・試薬

2-1-1 ビスフェノール A ジグリシジルエーテル (DGEBA, 東京化成工業株式会社、jER1004,1007,1009,Mitsubishi Chemical Co.)

重量平均分子量 (M_w) = 340, 1650, 3800 g/mol



2-2 装置

2-2-1 セパラブルフラスコ (SPC24、柴田科学株式会社)

MEK をサンプルから飛ばすための真空減圧をする際に用いた。

2-2-2 示差走査熱量分析装置 (DSC6100、Hitachi High-Tech Co.)

三重大学地域イノベーション推進機構オープンイノベーション施設機器分析部門が所有する株式会社日立ハイテクサイエンス製 EXSTRA600 シリーズの DSC6100 を使用した。DSC では、測定試料と基準物質との間の熱容量の差を計測することで、試料のさまざまな熱的性質（相転移など）を測定することができる。本実験では、エポキシのガラス転移温度（ T_g ）を測定するために用いた。温度範囲 20～150℃、昇温速度 10℃/min、降温速度 5℃/min、保持時間 15min の条件もと測定を行い、実験中、測定部は窒素で充填させ、冷却には液体窒素を用いた。

2-2-3 マイクロビッカース硬度計 (HMV-G、島津製作所)

四角錐形のダイヤモンド圧子を押し込み、試料表面に生じた圧痕の対角線長さから硬さを算出する方法である。

本実験では、マクロスケールの硬さを測定するために用いた。HV0.1、保持時間 10sec の条件のもと測定を行った。試験力を F [N]、対角線長さを d [mm] として、硬度 HV は以下の式から求められる。

$$HV = 0.1891 \frac{F}{d^2}$$

2-2-4 ナノインデンテーション (TI 980 Triboindenter、Bruker Japan K.K.) (NIMS 所有)

物質・材料研究機構 (NIMS) が所有する Bruker Japan の TI 980 Triboindenter を使用した。測定試料にダイヤモンド圧子を降下し、装置によって計測される荷重と押し込み深さから、硬度を評価する。Fig.2 (a) は測定から得られる荷重-変位曲線である。本実験では、ナノスケールの力学物性評価を行った。圧子には、バーコビッチ型のものを使用した。荷重速度 50 μ N/sec、保持時間 60,120,180 sec の条件のもと測定を行った。

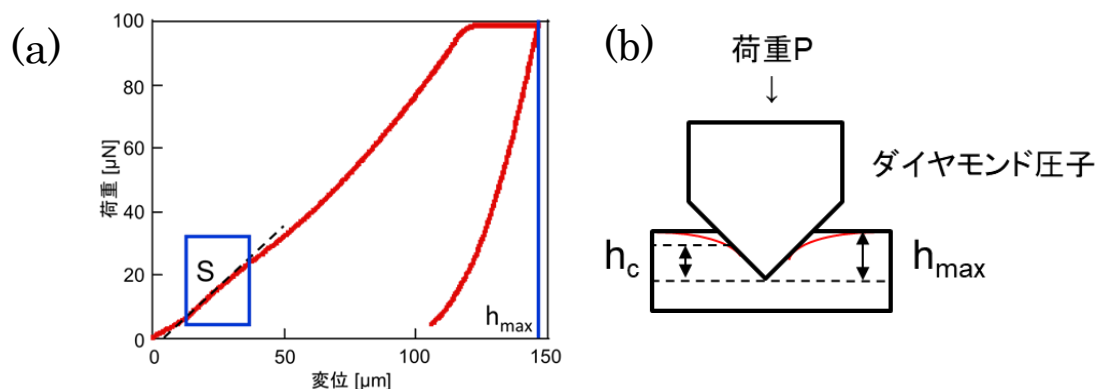


Fig.2 (a)ナノインデントーから得られる荷重変位曲線.
(b)ナノインデントーの測定方法模式図.

硬さ、弾性率は以下の式で求められる。

・硬さ (H)

圧子とサンプルが接触する接触深さ(h_c)は以下のように表される。

$$h_c = h_{max} - 0.75 \times \frac{P_{max}}{S} \quad (1)$$

圧子とサンプルの接触面積 (A_p) (h_c の関数として表される) を用いて、硬さ H は最大荷重を接触面積で割ったものとして表される。

$$H = \frac{P_{max}}{A(h_c)} \quad (2)$$

・弾性率 (E_r)

印加曲線に引いた接線の傾き S を用いて以下の式で求められる。

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2\sqrt{A(h_c)}} \times S \quad (3)$$

2-2-5 動的粘弾性測定装置 (DMA 850) (NIMS 所有)

DMA は試料に様々な周波数で振動する歪みや応力を与え、それによって発生する応力や歪みを測定し、試料の力学的性質を測定する方法である。

本実験では、貯蔵弾性率、損失弾性率を測定するために用いた。温度範囲 20 ~180°C、周波数 22, 69, 125, 314, 628 Hz、ひずみを 0.1 % の線形領域の条件下で行い、冷却には液体窒素を用いた。

2-2-6 フーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR) (BL43IR) (Spring-8 所有)

Spring-8 が所有する BL43IR を使用した。フーリエ変換赤外分光法は、化合物分子の赤外線吸収スペクトルを利用して化合物を定性・定量する測定法である。光源から赤外線をサンプルに照射し、透過光を検出器でとらえ、吸収スペクトルとして表示する。

本実験ではエポキシ樹脂の架橋密度を評価するために用い、エポキシ樹脂はペレット状のものをマイクロームで切断したものを使用した。また、解析は Bruker Japan が開発した OPUS7.8 を使用した。

2-3 サンプル作製

実験を始めるにあたり、サンプル作製の組成について考えた。本実験では、硬化剤（アミン）の分子量は固定し、分子量の異なる二種類のエポキシを用いることでサンプル内に積極的に不均一性を導入する。単組成（pure と名付けた）として分子量 340, 1650, 2900, 3800 のエポキシ単体を作製した。また、混合組成（mix と名付けた）として分子量 340 と 3800 を混合し、平均分子量が 513, 1650, 2900 になるようにサンプルを作製した。以下はサンプルの名称と組成である。

Table.1 各サンプルの重量平均分子量 340 と 3800 の配合分率

サンプル名	pure340	mix513	pure1650	mix1650	mix2900	pure3800
340 比率 (mol%)	100	95	0	62	26	0
3800 比率 (mol%)	0	5	0	38	74	100
平均分子量	340	513	1650	1650	2900	3800

単組成 (=pure) では、モル比でエポキシ：アミン=2：1 になるように計算し、アミンの量を求めた。

混合組成 (=mix) のエポキシに関しては、分子量 340,3800 [g/mol] を上記の割合で混合し、所望する平均分子量になるように調整したのちに、モル比でエポキシ：アミン=2：1 になるようにアミンの量を計算した。

2-3-1 ペレット状サンプル

エポキシ樹脂の組成については上記の Table に従い作製した。以下で詳しいサンプルの作製方法を述べる。

ビスフェノール A ジグリシジルエーテルは分子量 340 のもののみ、粘性の高い液体で、それ以上の分子量では固体である。固体のままではアミンと混合することは不可能であるため、メチルエチルケトン（MEK）を用いて液状に溶かし、アミンと混合を試みた。MEK は、79.64℃という高沸点溶媒であるため、気泡の発生を抑制しながらゆっくり硬化させることが可能と考え、今回の実験で溶媒として用いた。この際、固体エポキシは、ラボミキサーを用いて粉碎してから MEK に投入した。粉碎時に分子鎖が切れることを防ぐため、粉状ではなく 1 cm 程度の粒になる様に調節した。また、アミンと混合を開始したのはエポキシが MEK に完全に溶けてからである。

ディスポカップにエポキシとアミン、MEK（固体エポキシのみ）からなる混合物を入れ、十分にエポキシとアミンが反応するよう 2 時間攪拌した。この

時、作製日による温度差を考慮し、ホットプレートスターラーの温度を 35℃ に統一した。攪拌後、MEK を混合したサンプルは、MEK をなるべく除去するために、攪拌しながらの真空減圧を行った。真空減圧の目安は 80rpm 程度で攪拌子が動かなくなるまでとした。これ以上減圧を行うと、成型が困難なほどの粘度になるためである。金属型、またはシリコン製の型に流し込み成型し、残留している MEK は 1 週間静置することで自然に揮発させた。溶媒を使用していない pure340 は真空減圧を行わず成型し、同条件にするためにそのまま 1 週間静置した。静置後、ホットプレート上でアニールを行い、条件は 160℃ で 6 時間とした。

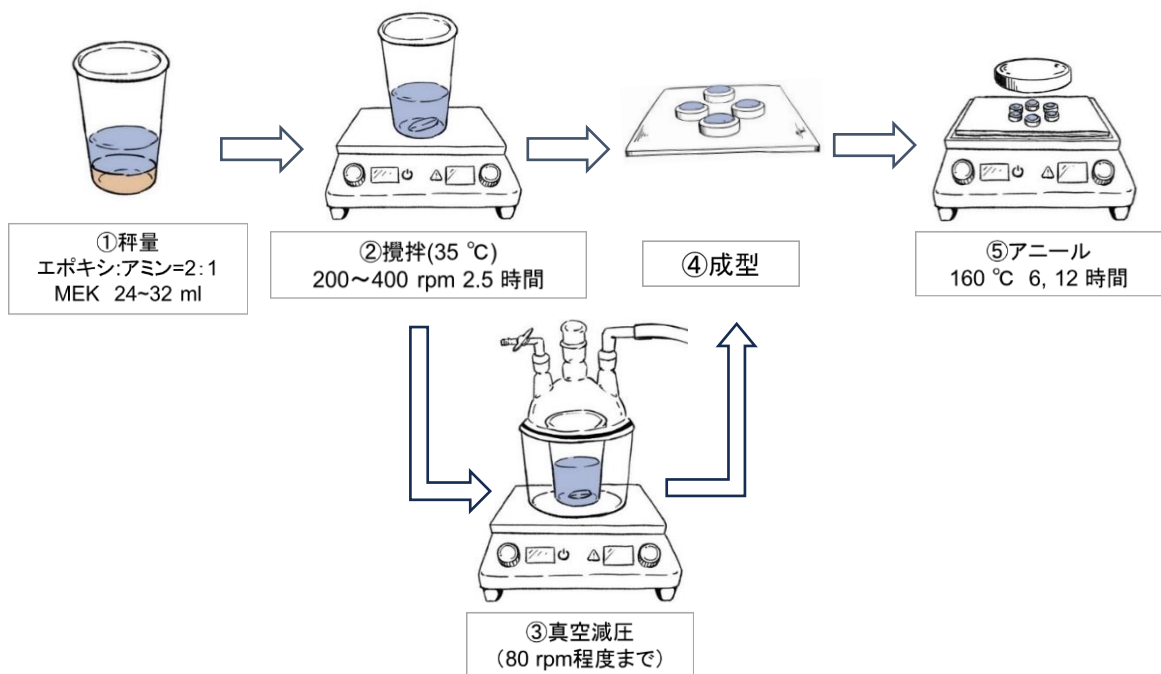


Fig.3 サンプル作成手順.

Table.2 各サンプルのアニール前後の様子

	pure340	mix513	mix1650	mix2900	pure3800
アニール前					
アニール後					

2-3-2 シート状サンプル

試料、分子量、作製法はペレット状サンプルと同じ方法で作成した。成型は、型を用いず、シリコン板に厚さ 0.5 mm 程度に薄くエポキシを伸ばし、一週間静置したのち完成。アニール法もペレット状サンプルと同様の方法を用いた。完成したサンプルは、鋏で 1 cm × 4 ~ 5 cm に切り、形を整えた。

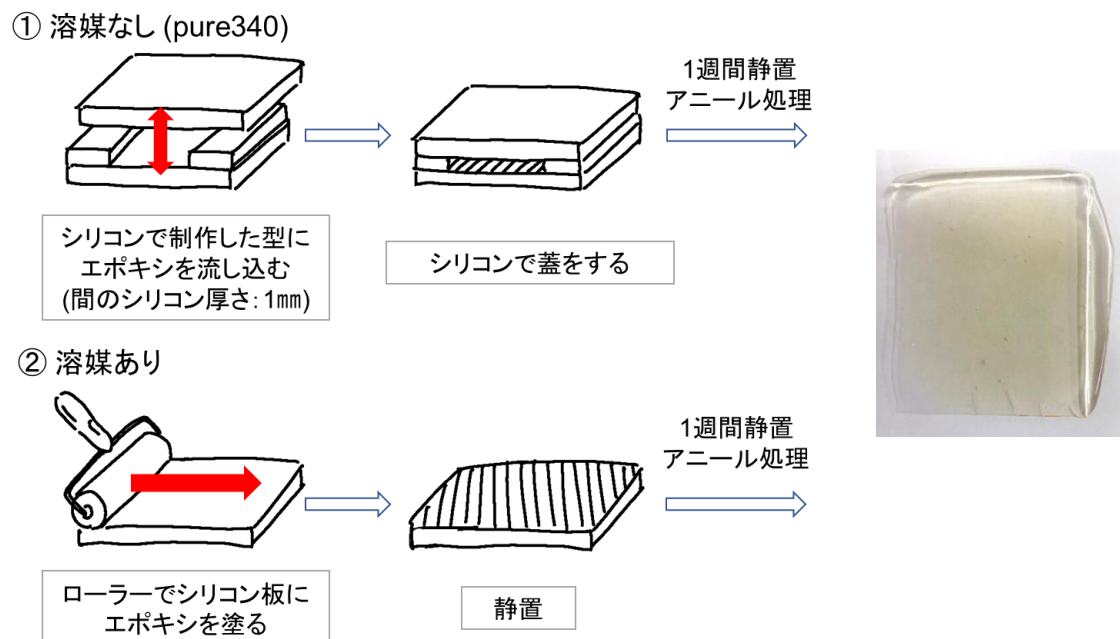


Fig.4 サンプル作成手順.



Fig.5 シート状サンプルの測定の様子.

第三章 結果と考察

3-1 ソルベントクラック

膨潤性を観察することが目的であったが、以前行った実験では、ソルベントクラックに溶媒として使用したアセトンは揮発しやすいことから、サンプルを取り出した瞬間に揮発が始まり、膨潤していたサンプルがすぐに縮んでしまうため、正確な大きさを測ることは困難であった。また、アセトンに入れたままでの評価も考えたが、液体中で観察をするには屈折などの影響が気になり、この方法も断念に至った。そこで、今回は大きさを評価するのではなく、重さで評価を行うことにした。

ガラス瓶にサンプル、アセトン（瓶の半分程度）を入れ、蓋をして放置した。この時、サンプルの重さを予め記録しておいた。1週間後、ガラス瓶からサンプルを取り出し、軽く表面のアセトンをふき取ったあと、アセトンの揮発を防ぐため、すぐに別に用意した空のガラス瓶に入れ蓋をした。質量を測り、実験前後の質量比から膨潤の評価を行った。以下の表はその結果をまとめたものである。

Table.3 各サンプルの膨潤結果のまとめ

	pure340	pure1650	pure3800
前 [g]	1.025	0.731	0.617
後 [g]	1.440	1.045	0.905
差 [g]	0.414	0.314	0.288
膨潤率 [%]	1.405	1.430	1.467
	mix513	mix1650	mix2900
前 [g]	0.708	0.760	0.624
後 [g]	0.952	1.105	0.897
差 [g]	0.244	0.345	0.273
膨潤率 [%]	1.345	1.454	1.438

全てのサンプルにおいて、サンプルはガラス状からゴム状に変化し膨潤していた。Fig は実験後にできたクラックの様子である。pure340 では一本大きなクラックが入ったもののほかに目立ったクラックはなく、比較的きれいなままであった。一方、同じ低分子量である mix513 では、大きなクラックが全体に広がっており、その間に細かいクラックも多くみられた。pure1650,mix1650 では、内側から円形に大きなクラックが入っていた。この二つのサンプルの違いは、mix1650 のほうにはさらに内側に細かいクラックが多くみられたことである。一般的に、高密度架橋点になるほど、分子の自由度が低くなり、アセトンが入り込む隙間がなくなる。そのため大きなクラックが発生しやすくなる。mix513 は低分子量のために、大きなクラックが生まれたと推測される。

mix1650 では、pure1650 と違い、低分子量のエポキシが混合されている。そのため、mix ではより細かいクラックが見られたと考えられる。

mix2900,pure3800 は比較的長い分子鎖のエポキシを混合していたため、大きなクラックは見られなかったと考えられる。また、最も架橋点の密度が高い pure340 でクラックがほとんど発生しなかったのは、溶媒を使用していないこと、架橋点が均一になっていたことが原因と考えられる。

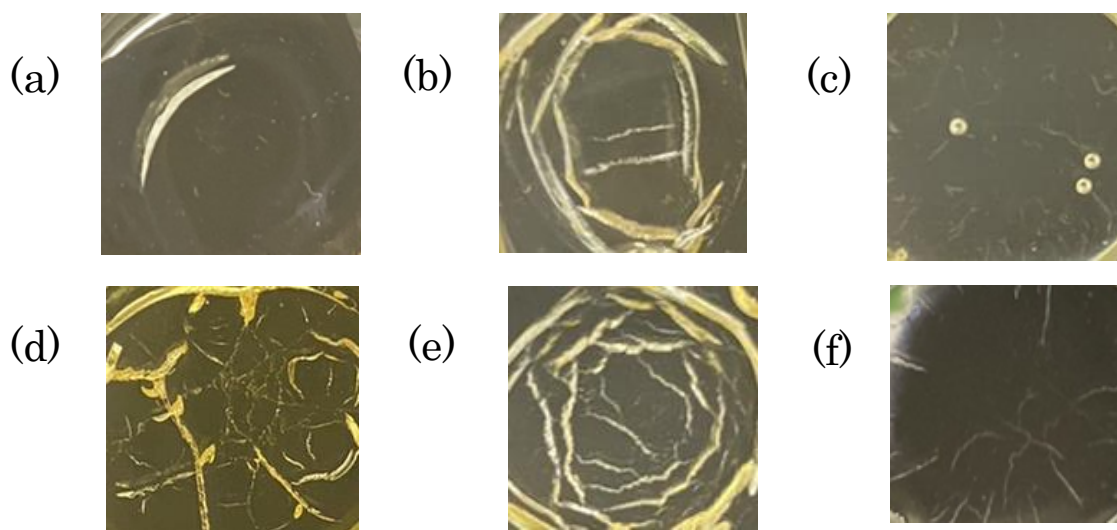


Fig.6 各サンプルのクラックの様子.

(a) pure340,(b) pure1650,(c) pure3800,(d) mix513,(e) mix1650,(f) mix2900.

3-2 示差走査熱量測定 (DSC)

エポキシのガラス転移温度を測定した。実験中、測定部は窒素で充填させ、冷却には液体窒素を用いた。温度範囲 20～150℃、昇温速度 10℃/min、降温速度 5℃/min、保持時間 15min の条件もと測定を行った。

ガラス転移温度は 2 つの変曲点の中点を用いて求めた。

3-2-1 pure340

ガラス転移温度 (T_g) は 90.1℃であった。

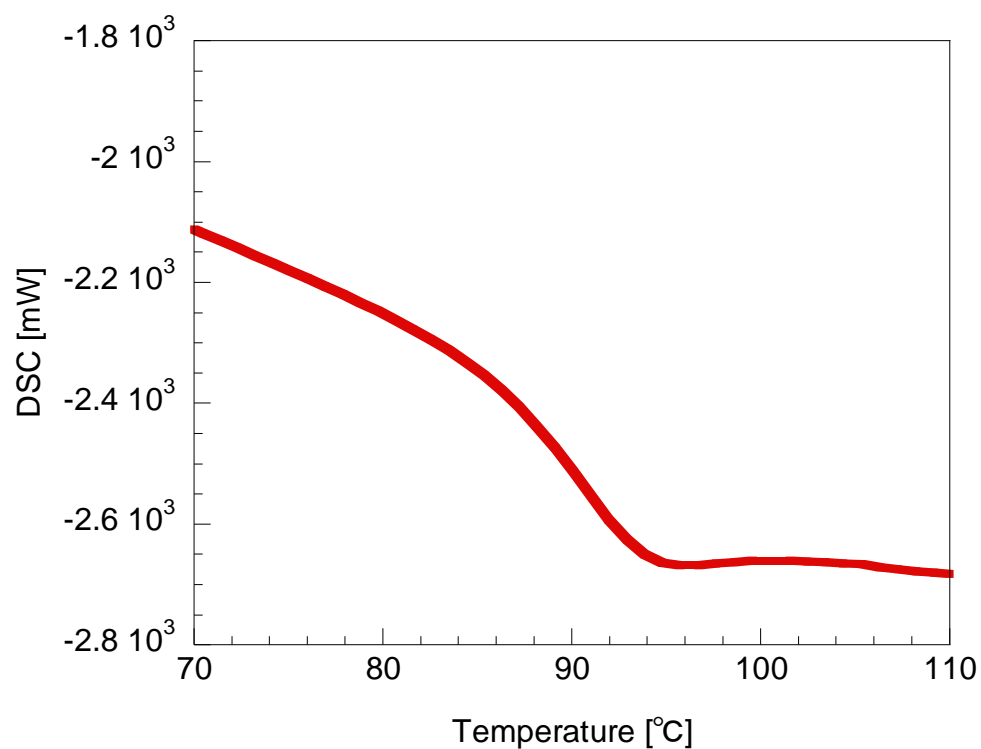


Fig.7 pure340 における昇温過程の DSC 曲線(2nd scan).

3-2-2 pure1650

ガラス転移温度 (T_g) は 85.4°Cであった。

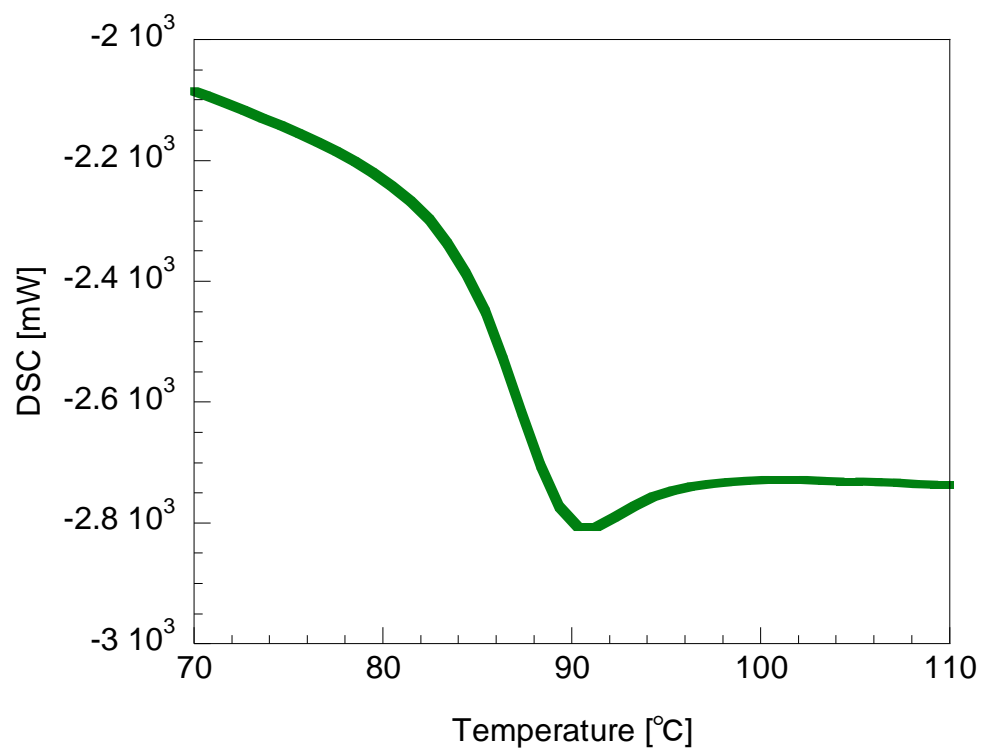


Fig.8 pure1650 における昇温過程の DSC 曲線(2nd scan).

3-2-3 pure3800

ガラス転移温度 (T_g) は 87.0°Cであった。

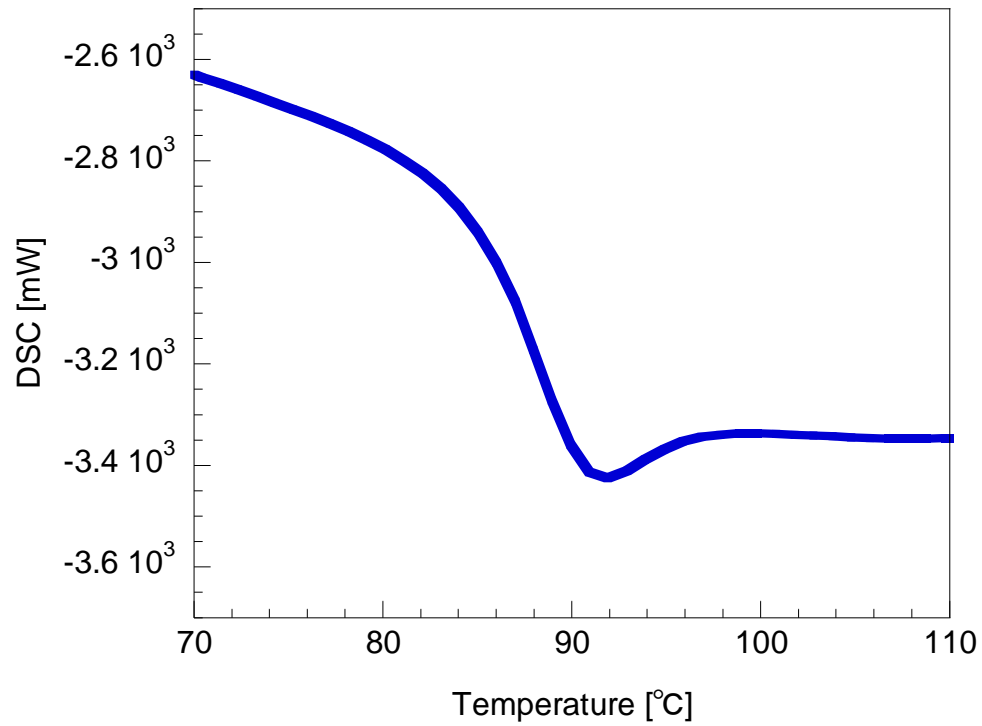


Fig.9 pure3800 における昇温過程の DSC 曲線(2nd scan).

3-2-4 mix513

ガラス転移温度 (T_g) は 65.3°C であった。

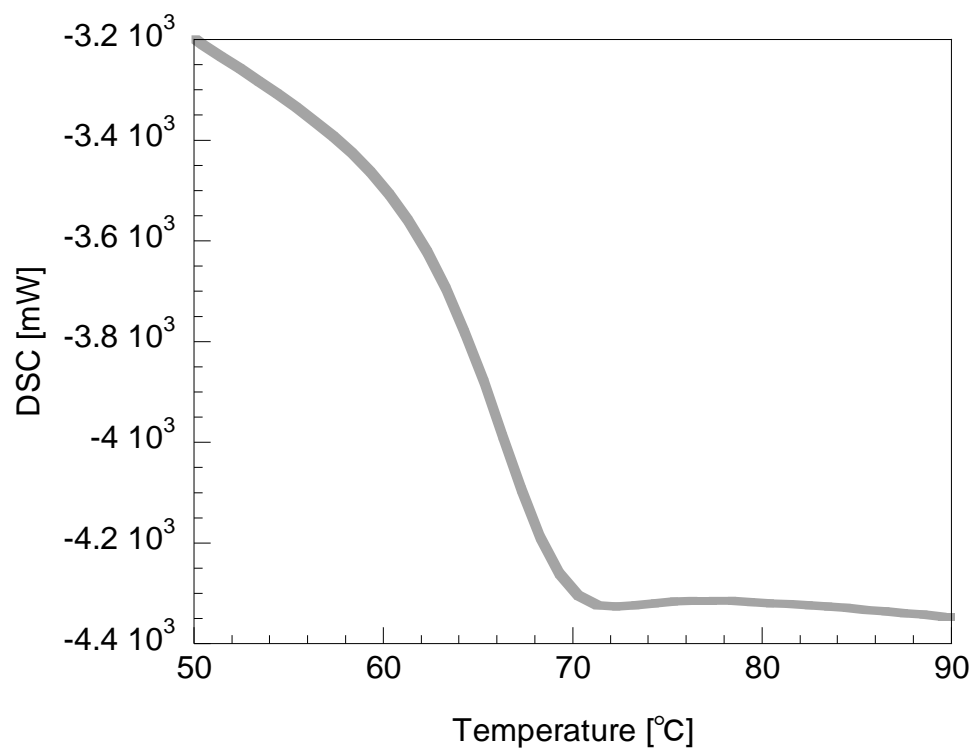


Fig.10 mix513 における昇温過程の DSC 曲線(2nd scan).

3-2-5 mix1650

ガラス転移温度 (T_g) は 65.0°C であった。

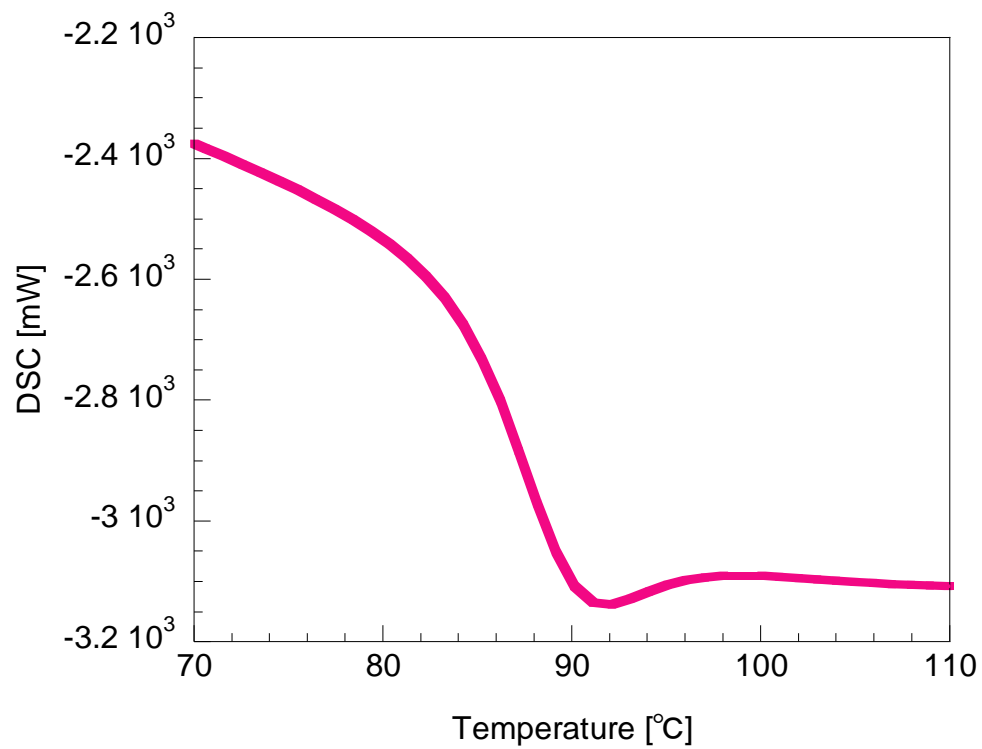


Fig.11 mix1650 における昇温過程の DSC 曲線(2nd scan).

3-2-6 mix2900

ガラス転移温度 (T_g) は 79.0°Cであった。

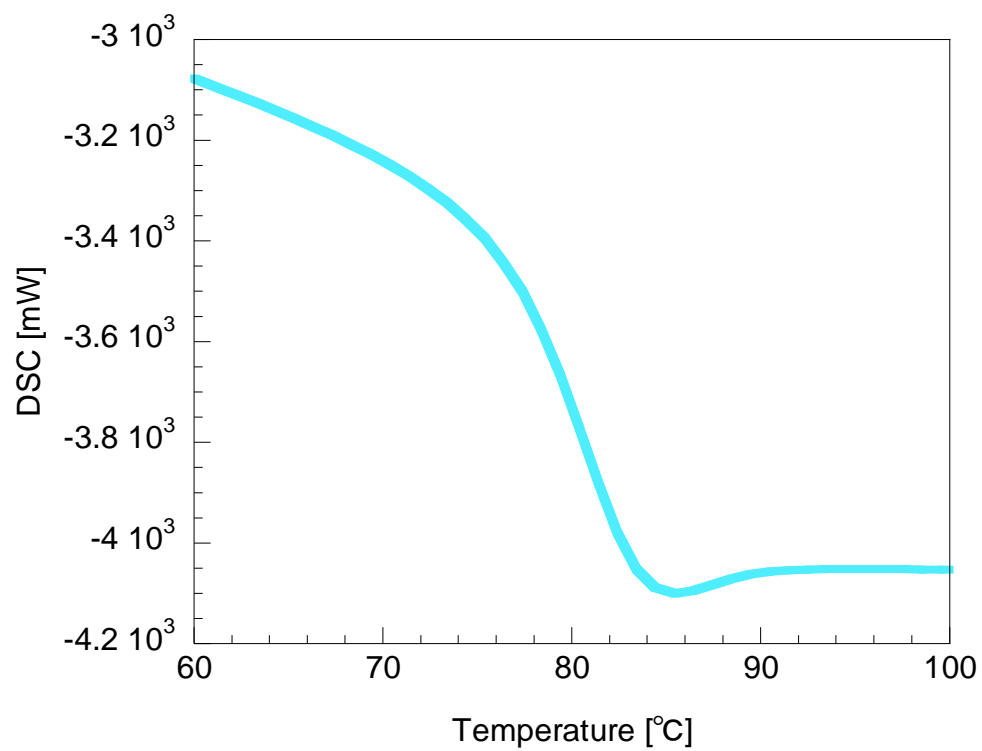


Fig.12 mix2900 における昇温過程の DSC 曲線(2nd scan).

3-2-7 DSC まとめ

以下に DSC 測定の結果をまとめる。

Table.4 DSC 測定結果まとめ

pure		mix	
340	90.1°C	513	65.3°C
1650	85.4°C	1650	65.0°C
3800	87.0°C	2900	79.0°C

以下にガラス転移温度の結果をまとめたグラフを示す。

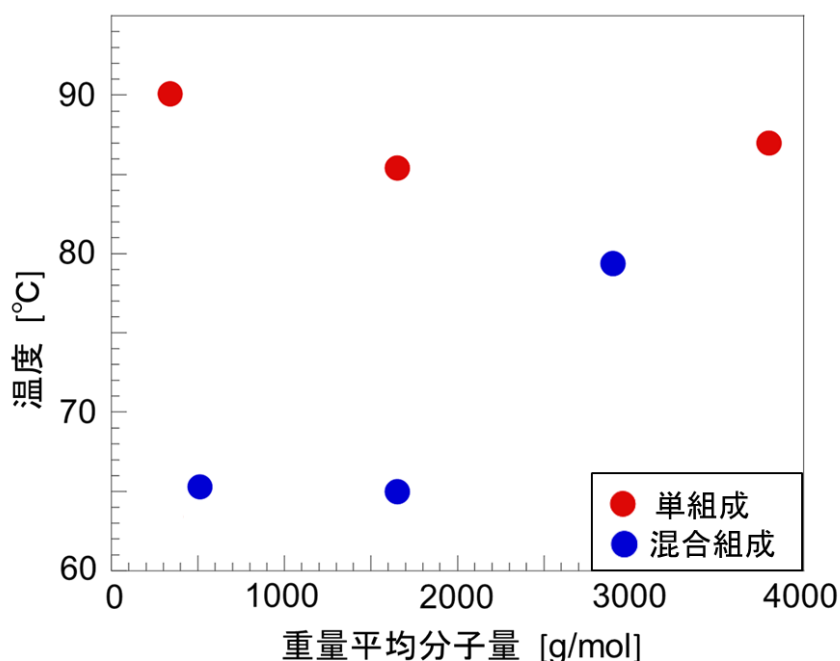


Fig.13 各組成におけるガラス転移温度.

混合組成は単組性に比べ、ガラス転移温度が低くなっている。一般的にガラス転移温度は、分子鎖が分子内部回転しにくいほど高くなる¹⁰⁾。そのため単組性では分子鎖の短いエポキシ樹脂ほど高いガラス転移温度を示している。しかし、混合組成では、分子鎖の長いエポキシ樹脂と、短いエポキシ樹脂が混在しており、その特性が変化したと考えられる。また、mix2900のみ他の混合組成のエポキシ樹脂よりも高いガラス転移温度を示した。これは、他より分子量3800を多く混合したmix2900は、長い分子鎖が多いため、パッキングが起きやすく、分子の自由度が低くなったことで、やや高いガラス転移温度を示したことが考えられる。

3-3 マイクロビッカース硬度測定

マクロスケールの硬さを測定した。HV0.1、保持時間 10sec の条件のもと測定を行った。各サンプルともアニール 3 条件で、各 10 回測定した。また、復元力として、印加後 24 時間放置し、再度圧痕の大きさを測ることでその変位から求めた。

Table.5 各サンプルの硬度と復元力

単位[HV]	pure340	pure1650	mix1650	pure3800
平均硬度	11.18±0.75	13.91±0.96	13.02±1.82	14.86±1.83
測定値	11.27	14.17	12.51	14.66
24 時間後	11.31	14.25	12.50	14.38
変位	+0.04	+0.08	-0.01	-0.26

硬度は pure1650 と mix1650 を比べてみると、わずかに mix1650 で小さい値となったが、おおむねサンプルの組成にかかわらず、分子量が小さくなるほど大きい値傾向を示した。よって分子量依存性が確認された。

また、復元力については、変位はほとんどのサンプルで 0.1 位内と小さく、ほとんど変位はないと言えた。Pure3800 のみで-0.26 と、比較的大きい変位を示した。これは分子鎖が長いことにより、分子の自由度が高い分、塑性変形が一番少なくなったと考えられる。この結果より、復元力についても分子量依存性が確認され、組成は影響しないことが明らかとなった。

3-4 ナノインデンテーション測定²¹⁾⁻²²⁾

ナノスケールの硬さ、弾性率を測定した。また、データから荷重変位曲線を得た。荷重速度 $50\ \mu\text{N/sec}$ 、保持時間 60sec の条件のもと測定を行った。

また、測定は図で示すように、左上から順に各サンプルで 25 回ずつ行い、隣の圧痕の影響を受けないよう測定箇所は $10\ \mu\text{m}$ あけて行った。圧痕の大きさは約 $1.5\ \mu\text{m}$ 程度であった。

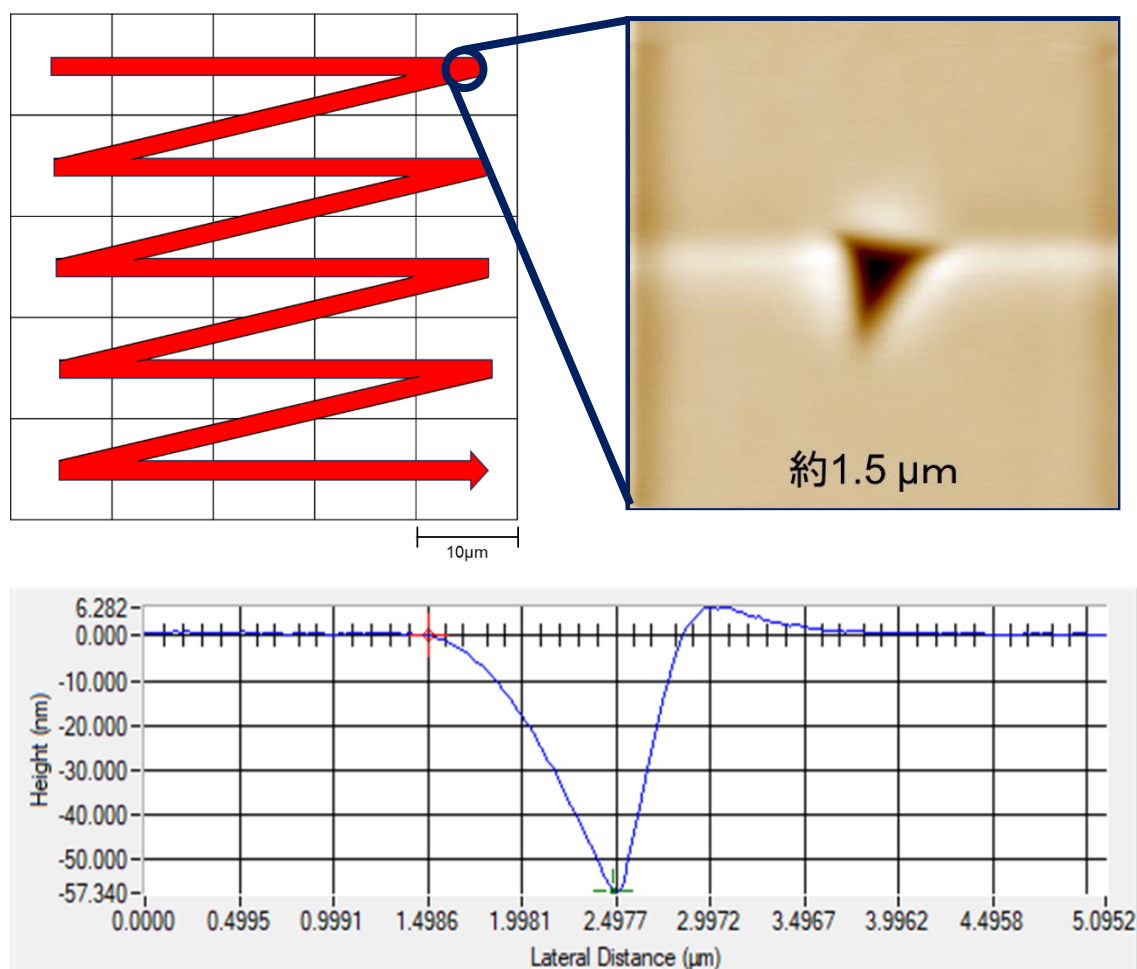


Fig.14 ナノインデンターによる圧痕と測定箇所の模式図.

3-4-1 pure340

初めに、荷重変位曲線を示す。

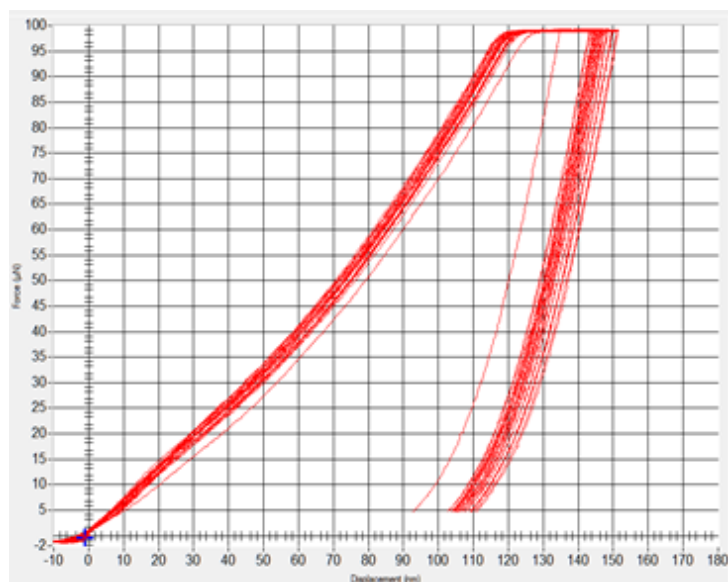


Fig.15 pure340 の荷重変位曲線

ナノインデンテーション測定から得られる最大変位、弾性率は以下の通りであった。

Table.6 pure340 の最大変位,弾性率

最大変位 h [nm]	146.7 ± 2.4
弾性率 E_r [GPa]	5.34 ± 0.12

3-4-2 pure1650

初めに、荷重変位曲線を示す。

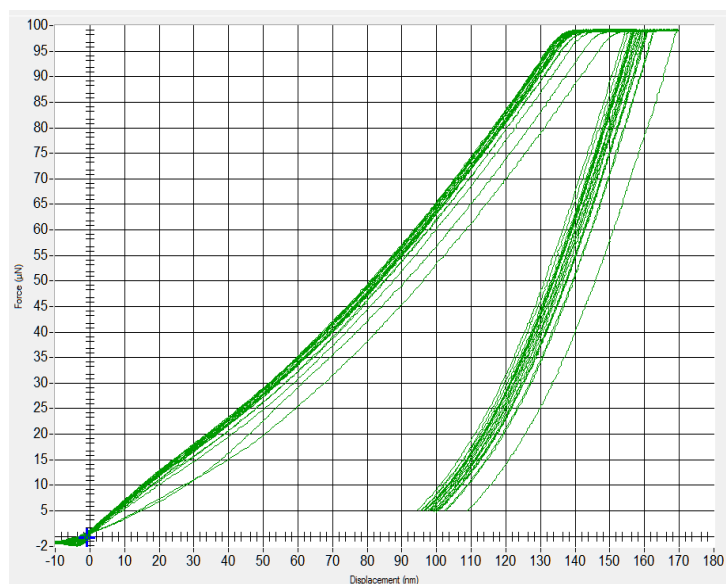


Fig.16 pure1650 の荷重変位曲線

ナノインデンテーション測定から得られる最大変位、弾性率は以下の通りであった。

Table.7 pure1650 の最大変位,弾性率

最大変位 h [nm]	146.7 ± 2.4
弾性率 E_r [GPa]	5.34 ± 0.12

3-4-3 pure3800

初めに、荷重変位曲線を示す。

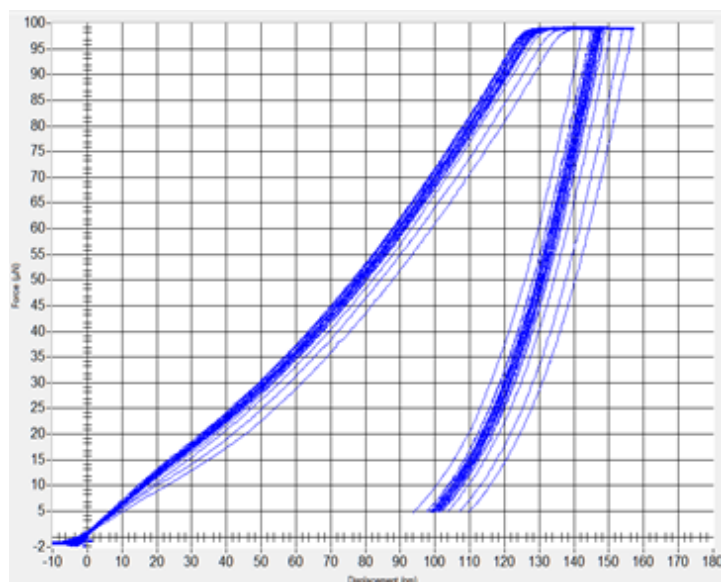


Fig.17 pure3800 の荷重変位曲線

ナノインデンテーション測定から得られ最大変位、弾性率は以下の通りであった。

Table.8 pure3800 の最大変位,弾性率

最大変位 h [nm]	146.7 ± 1.4
弾性率 E_r [GPa]	5.34 ± 0.05

3-4-4 mix513

初めに、荷重変位曲線を示す。

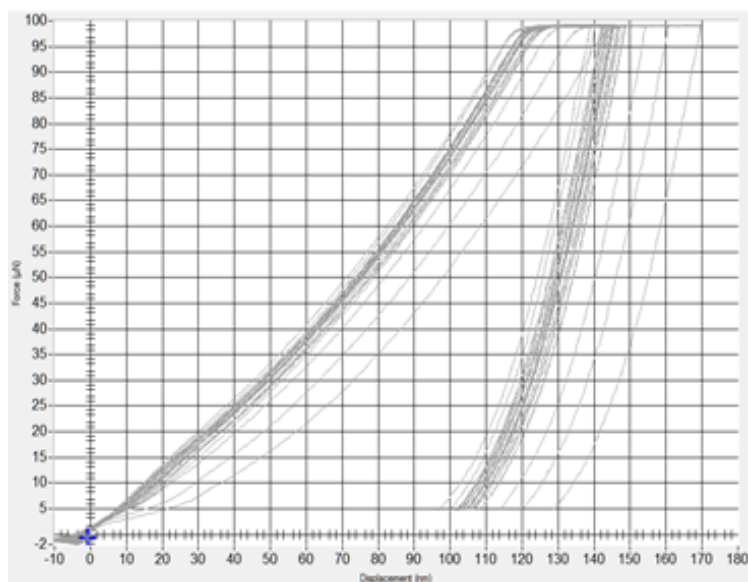


Fig.18 mix513 の荷重変位曲線

ナノインデンテーション測定から得られる最大変位、弾性率は以下の通りであった。

Table.9 pure1650 の最大変位,弾性率

最大変位 h [nm]	144.9 ± 2.4
弾性率 E_r [GPa]	5.29 ± 0.13

3-4-5 mix1650

初めに、荷重変位曲線を示す。

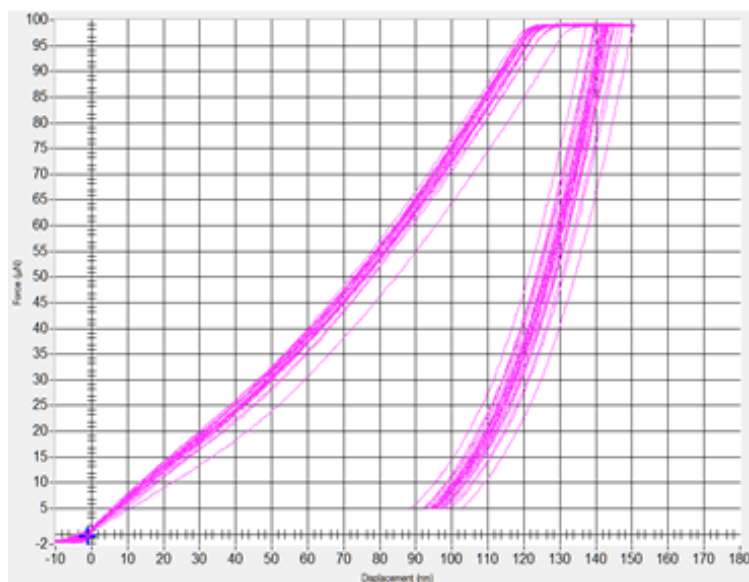


Fig.19 mix1650 の荷重変位曲線

ナノインデンテーション測定から得られる最大変位、弾性率は以下の通りであった。

Table.10 mix1650 の最大変位,弾性率

最大変位 h [nm]	143.2 ± 2.0
弾性率 E_r [GPa]	4.96 ± 0.08

3-4-6 mix2900

初めに、荷重変位曲線を示す。

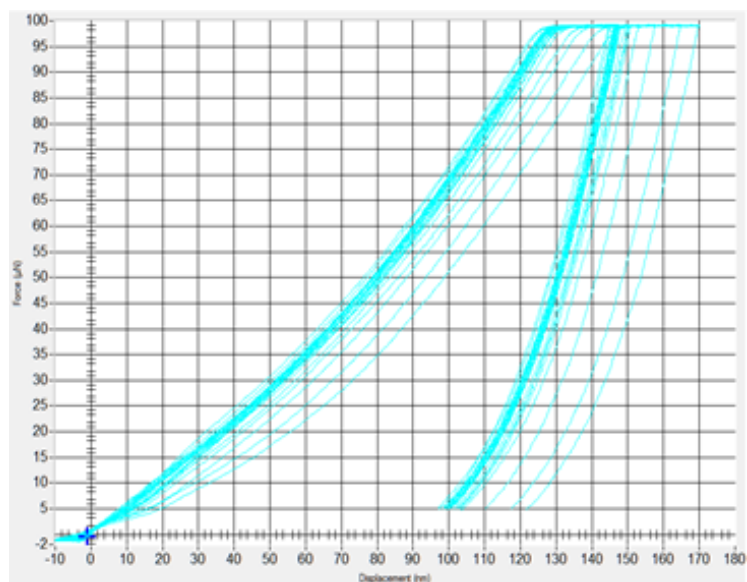


Fig.20 mix2900 の荷重変位曲線

ナノインデンテーション測定から得られる最大変位、弾性率は以下の通りであった。

Table.11 mix2900 の最大変位,弾性率

最大変位 h [nm]	147.7 ± 1.6
弾性率 E_r [GPa]	4.75 ± 0.07

力学特性の結果を以下に示す。

Table.12 ナノインデンターによる力学特性評価

	pure340	mix513	pure1650	mix1650	mix2900	pure3800
ナノインデンター 最大変位(h) [nm]	146.7±2.4	144.9±2.4	158.8±2.3	143.2±2.0	147.7±1.6	147.4±1.4
ナノインデンター 弾性率(E_r) [GPa]	5.34±0.12	5.29±0.13	3.18±0.06	4.96±0.08	4.75±0.07	4.73±0.05
マイクロビッカース 硬度 [HV]	14.47±0.06	—	—	14.37 ±0.06	—	14.17±0.06

はじめに、マイクロビッカースを用いたマクロの試験からは、分子量が小さくなるほど硬度が高くなっているものの、大きな差は見られなかった。しかし、ナノインデンテーションを用いたナノの試験から、単組性の弾性率を見てみると、分子量の小さいサンプルほど弾性率が高くなっていることが分かる。さらに、分子量 1650 のサンプルを比べると、単組成の pure1650 のほうが mix1650 よりも高い弾性率となった。これは、pure340、pure3800 の結果から分かる通り、分子量 340 を混合している mix1650 はその影響を受け、弾性率が高くなっていると考えられる。

3-4-7 接触剛性

次に、荷重-変位曲線を縦軸に荷重を変異で割った接触剛性、横軸を荷重にプロットしなおしたグラフを以下に示す⁹⁾。

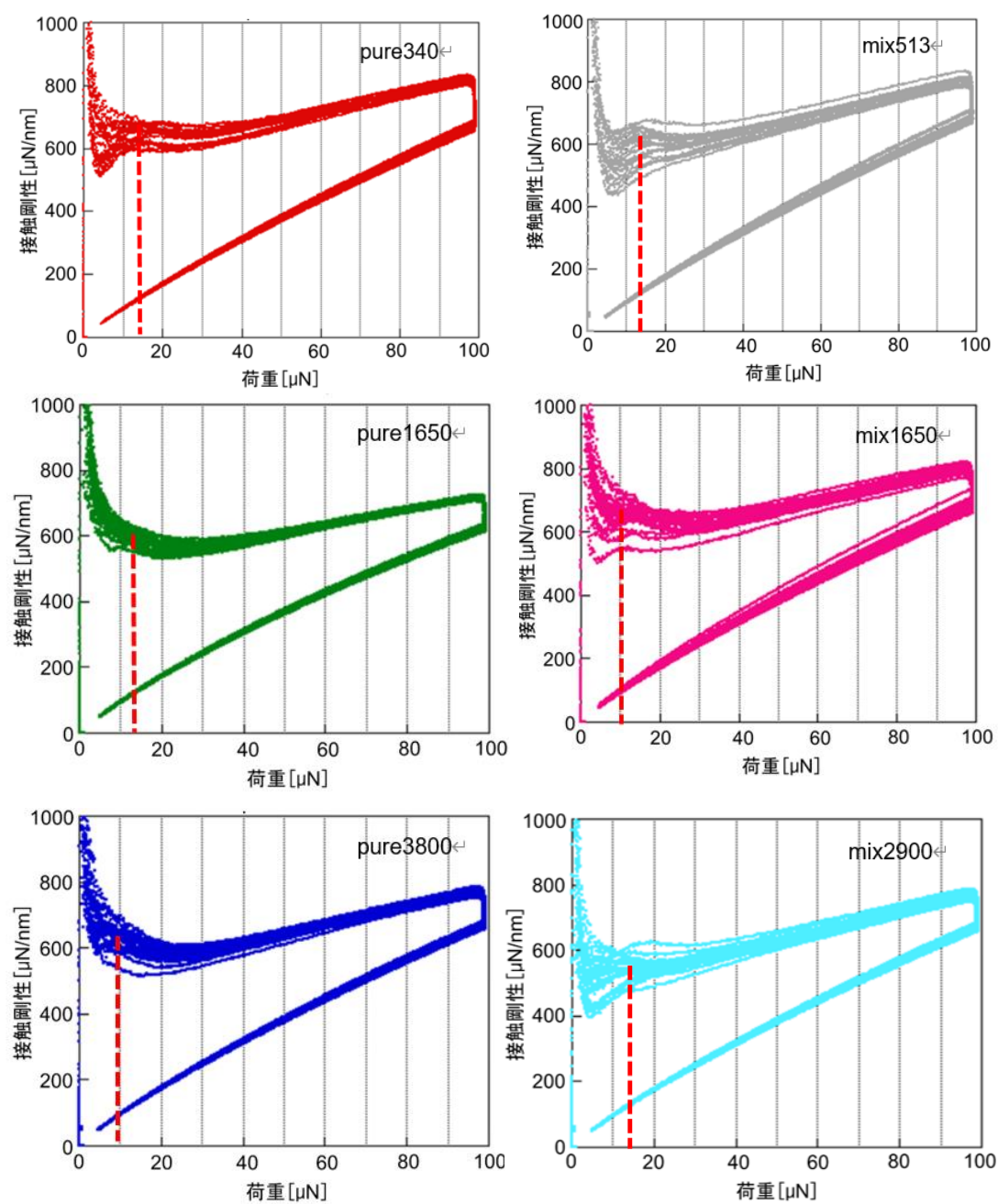


Fig.21 各組成における荷重-接触剛性のグラフと、
塑性変形の始まる臨界点の荷重.

Table.11 各組成における接触剛性の荷重

分子量 [g/mol]	臨界点 [N]	平均 [N]	範囲 [N]
pure340	12.0 ~ 18.7	14.7 ± 22.1	6.7
mix513	12.3 ~ 20.8	15.2 ± 20.7	8.5
pure1650	10.3 ~ 17.2	13.4 ± 25.7	6.9
mix1650	9.4 ~ 20.8	13.0 ± 27.4	11.3
mix2900	8.3 ~ 18.1	13.6 ± 29.6	9.7
pure3800	6.4 ~ 12.8	9.7 ± 19.0	6.4

赤い点線で示した降伏点は、塑性変形が始まる臨界点（臨界荷重）である。以下に臨界荷重の最大値と最小値、および平均値をプロットしたグラフを示す。

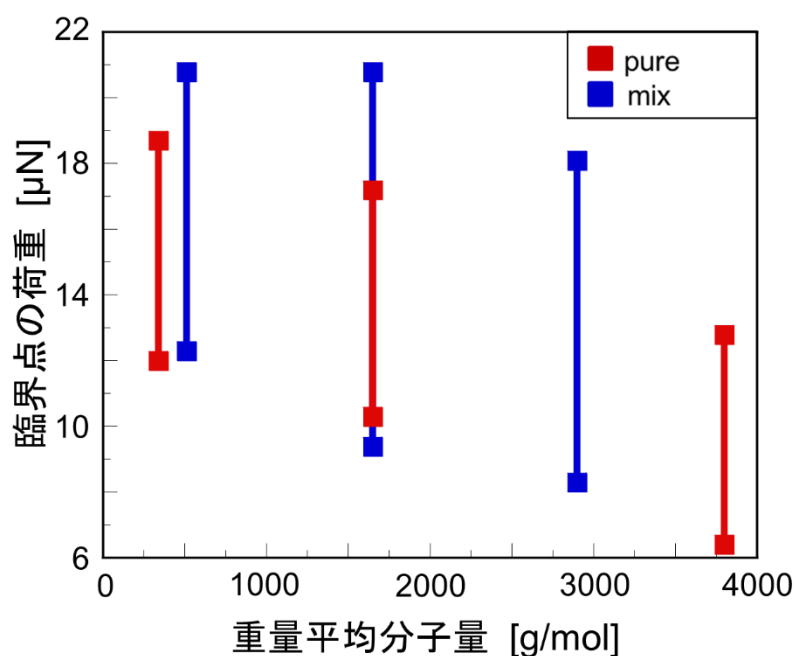


Fig.22 接触剛性の荷重・最大値と最小値.

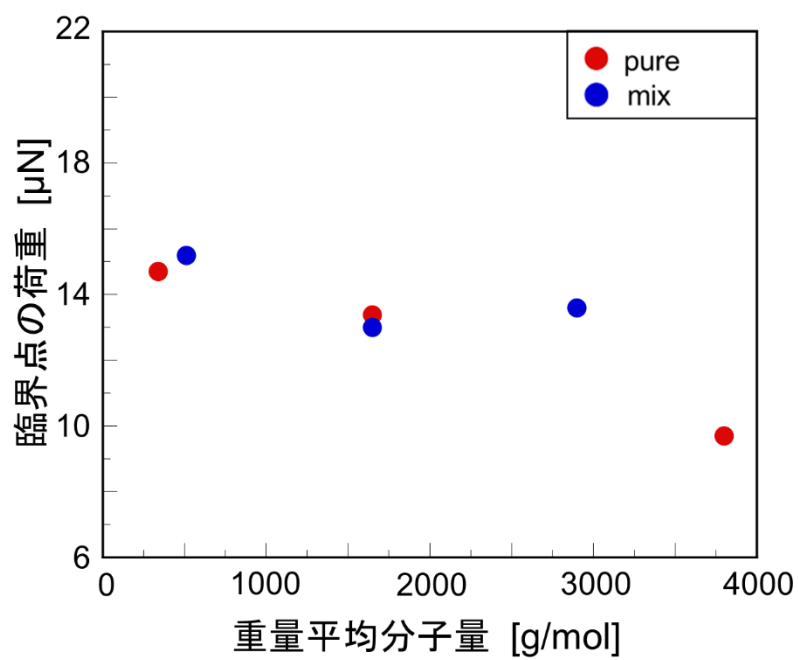


Fig.23 接触剛性の荷重・平均.

単組性と比べ、混合組成は臨界点の分布が広がっており、これは構造の不均一性が影響していると考えられる。また、平均値では単組性、混合組成で大きな違いは見られず、分子量依存性が見られた。

3-4-8 2次元マッピング

次に測定箇所それぞれの結果をもとに、色分けによる視覚的な評価を行った。

25回ずつ行った測定結果をもとに、独自に作成したカラーバーを用いて数値によって色分けを行い、結果の連続性、または不連続性を視覚的に捉えることを目的に行った。結果を視覚的に捉えることで結果のばらつきの評価が可能になり、構造不均一性と力学物性の相関を説明することに役立つと考える。

マッピングは各測定の荷重変位曲線から得られた値を用い、最大変位、弾性率に比例する印加過程における傾き（S）に本実験では焦点を当てている。

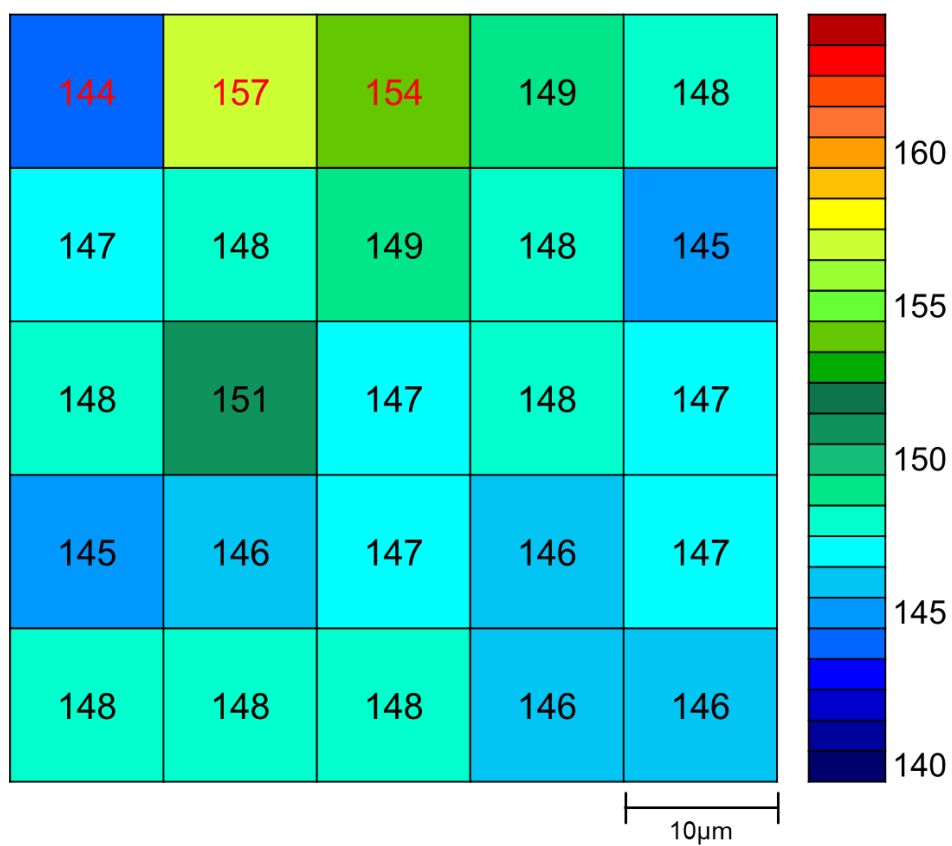


Fig.24 pure340 における最大変位の 2 次元マッピング.

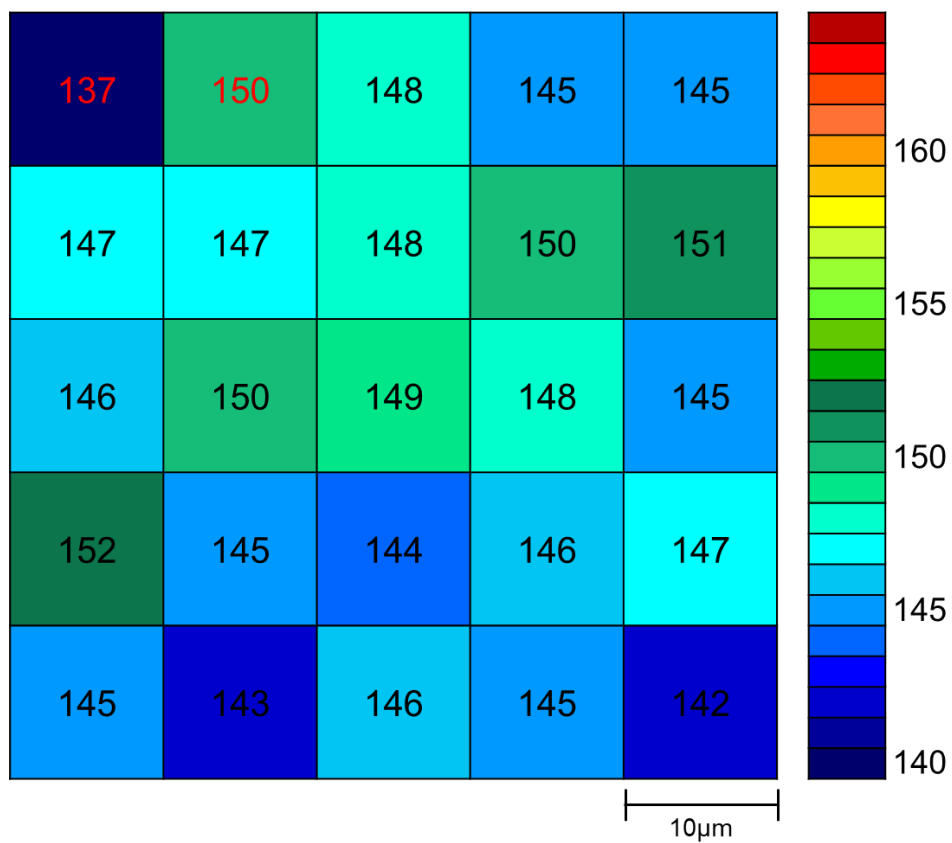


Fig.25 mix513 における最大変位の 2 次元マッピング.

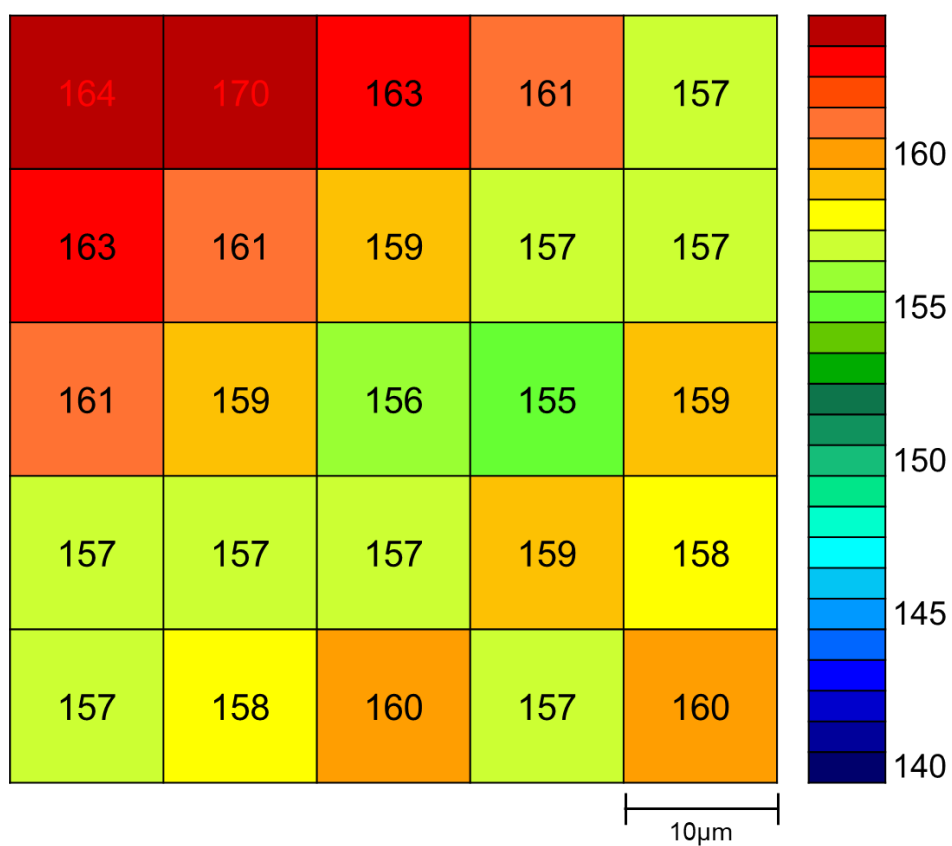


Fig.26 pure1650 における最大変位の 2 次元マッピング.

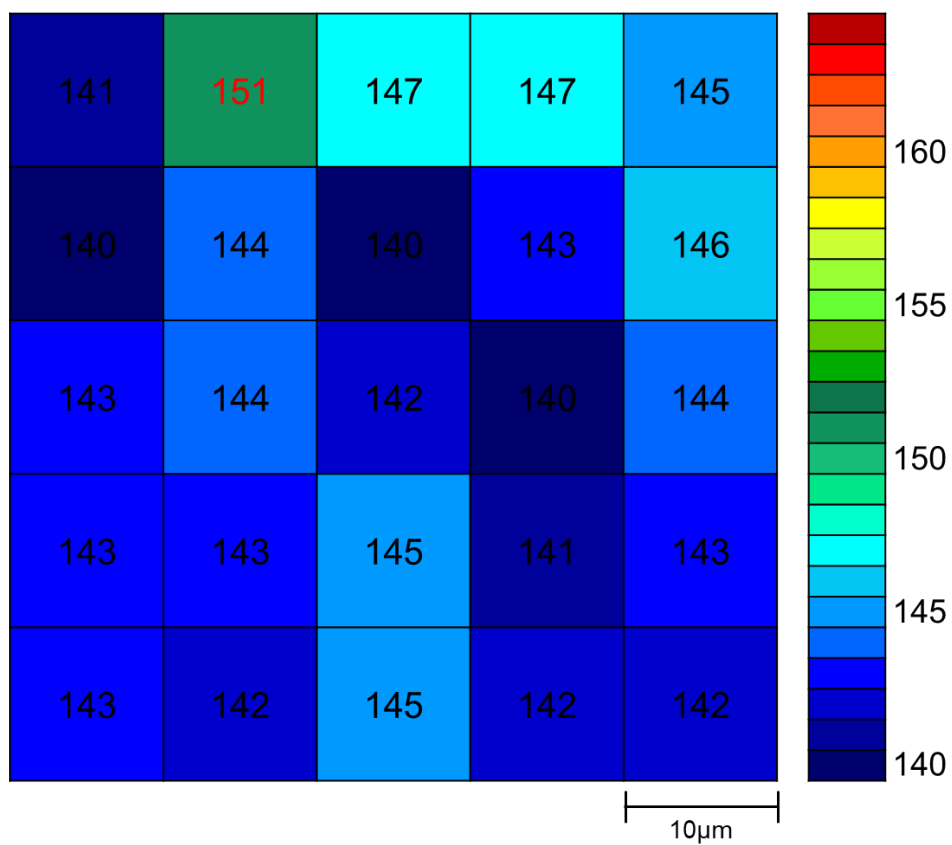


Fig.27 mix1650 における最大変位の 2 次元マッピング.

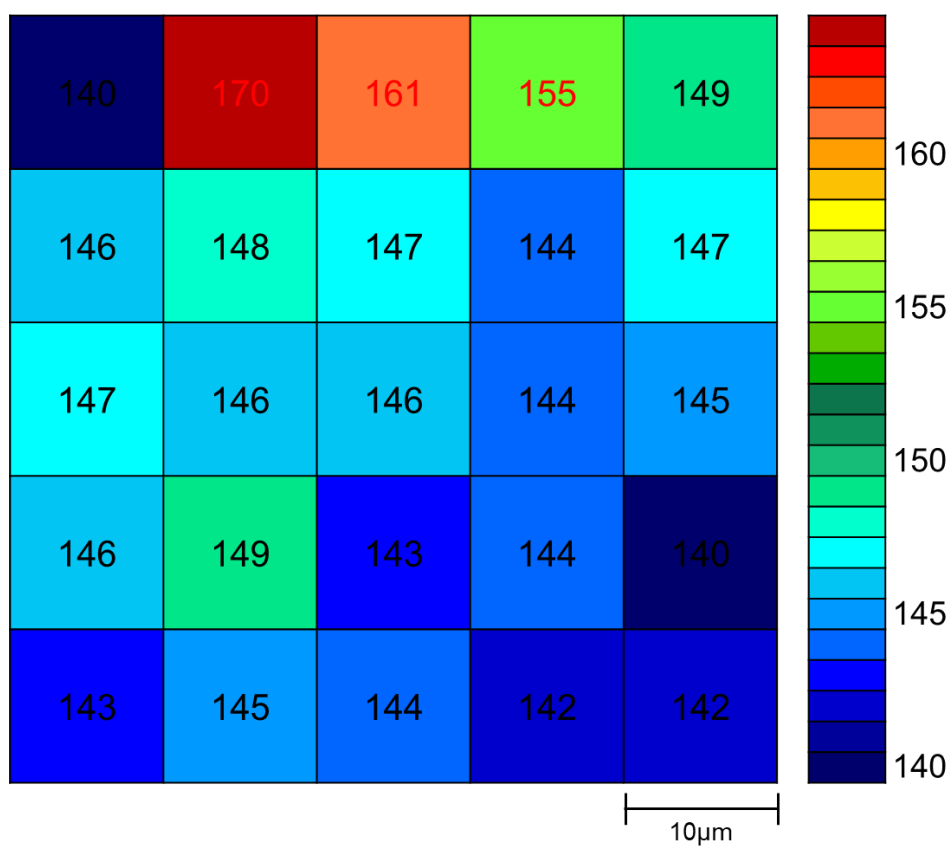


Fig.28 pure3800 における最大変位の 2 次元マッピング.

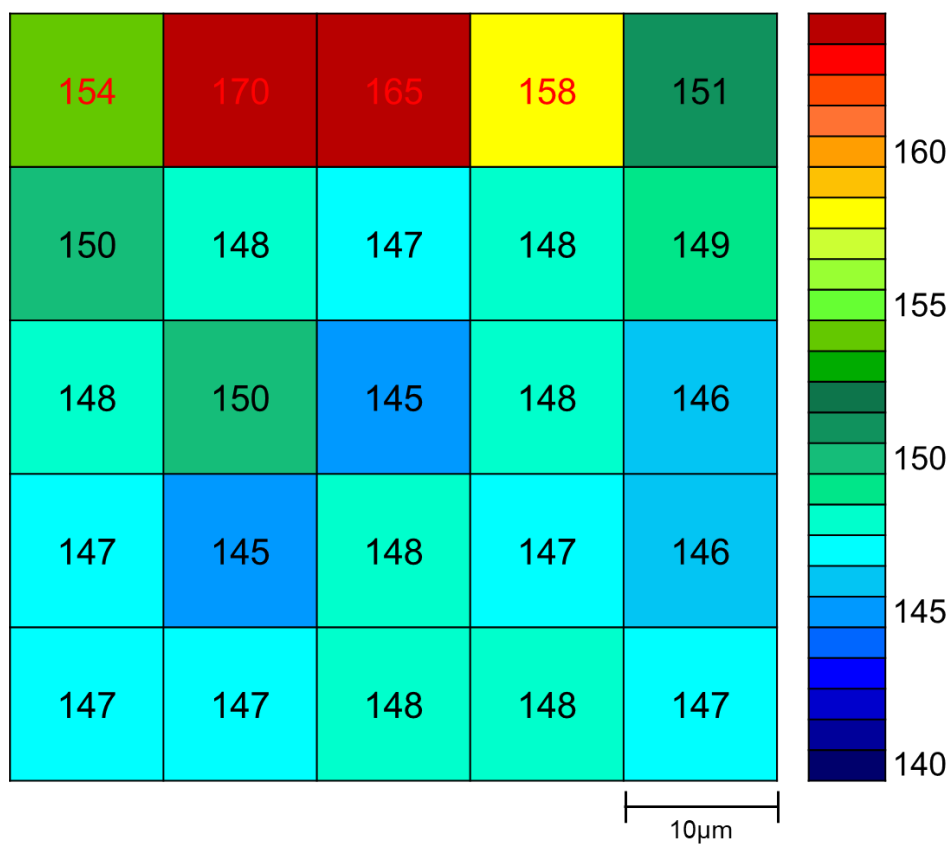


Fig.29 mix2900 における最大変位の 2 次元マッピング.

上記 6 つの図は、測定箇所それぞれの最大変位の値によって色分けを行ったものである。測定した箇所を模式的に 5×5 マスで表しており、マス内の数値は実際の測定値である。赤色の数字に関しては、エラー値であるため、考察の材料としては扱わない。

カラーバーの上部（赤）にいくほど変位が大きく、柔らかい性質を持っている。荷重変位曲線で示したように、**pure1650** ではほとんどのマスで赤～橙を示しており、全体的に柔らかい材質と言える。また、分子量の低い **pure340,mix513** に関してはほとんどのマスで緑～青系統の色を示し、全体的に硬い材質となっているが、若干 **mix513** では水色部分が多くなっており、分子量 3800 のエポキシを混合した影響であると考えられる。**pure3800** では分子鎖が長い分、分子の自由度があるにもかかわらず、全体的に青色になっており、一番分子鎖が短いはずの **pure340** と大きな差はないように見える。これは分子鎖が長い分、パッキングが起きやすく、さらに分子鎖が絡まりやすくなり、その結果分子の自由度が失われてしまったことが考えられる。同様に、**mix1650** でも同じ現象が起きていると考えられ、見かけの分子量が変わらない **pure1650** の結果と大きく異なったと考えられる。

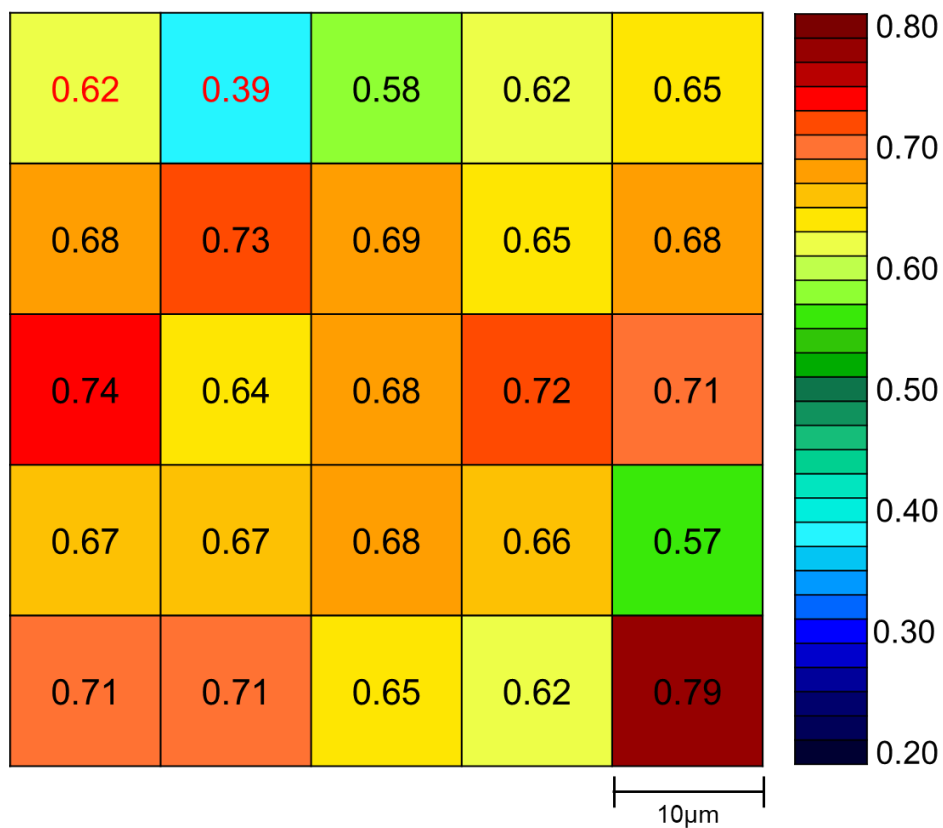


Fig.30 pure340 における傾き(S)の 2 次元マッピング.

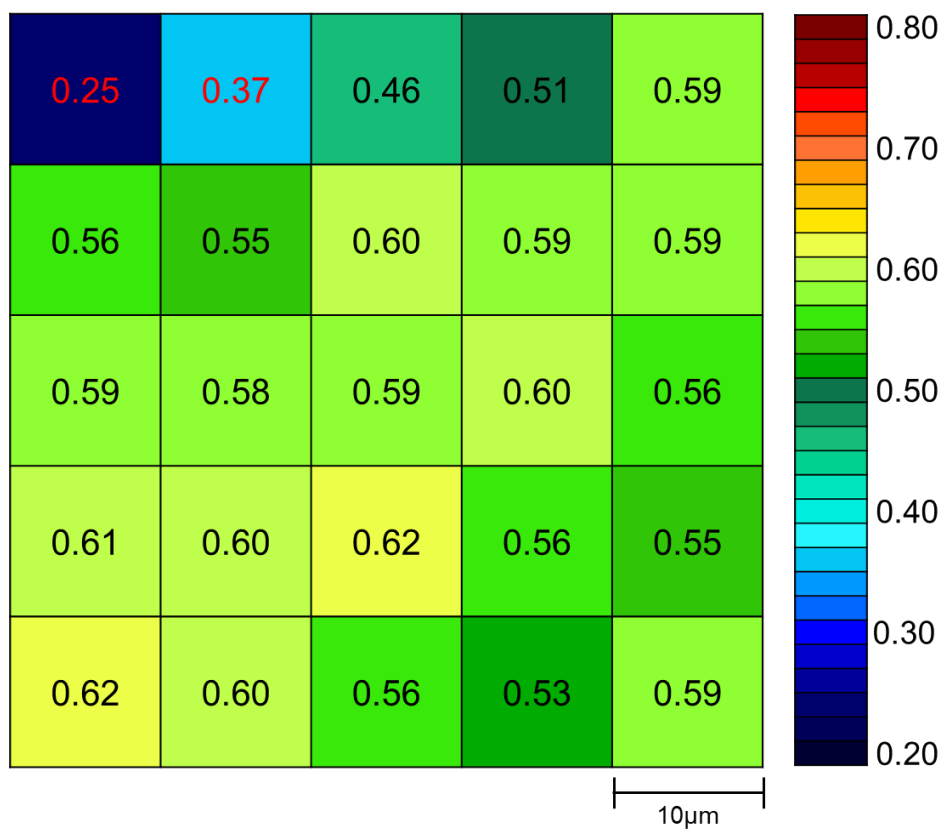


Fig.31 mix513 における傾き(S)の 2 次元マッピング.

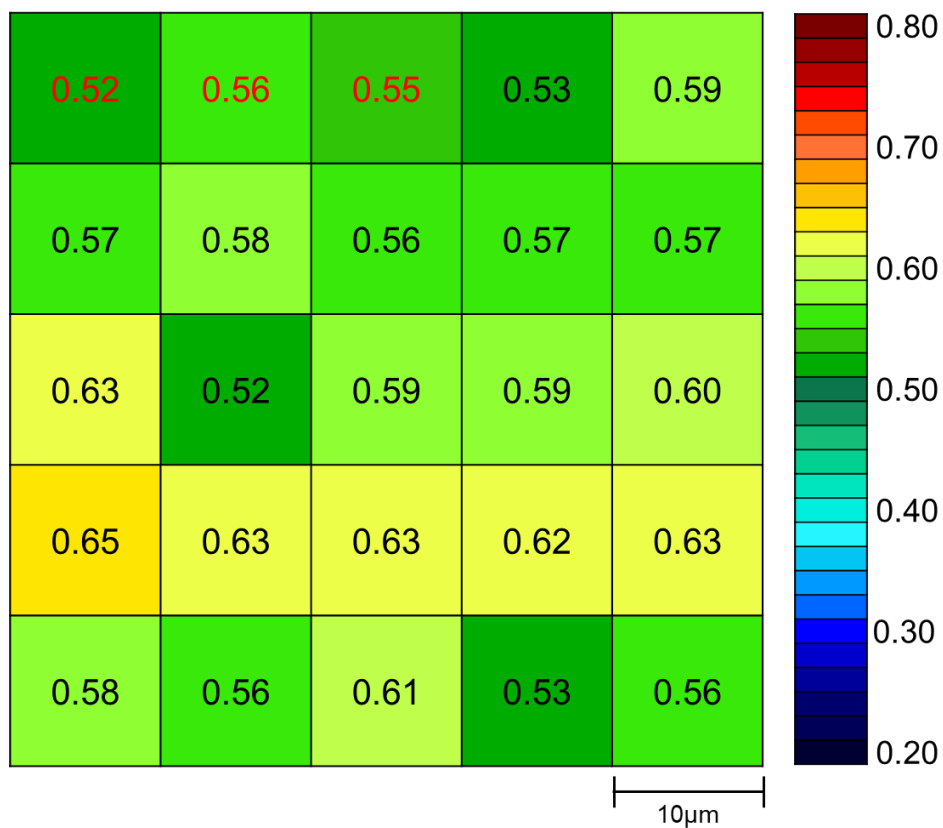


Fig.32 pure1650 における傾き(S)の 2 次元マッピング.

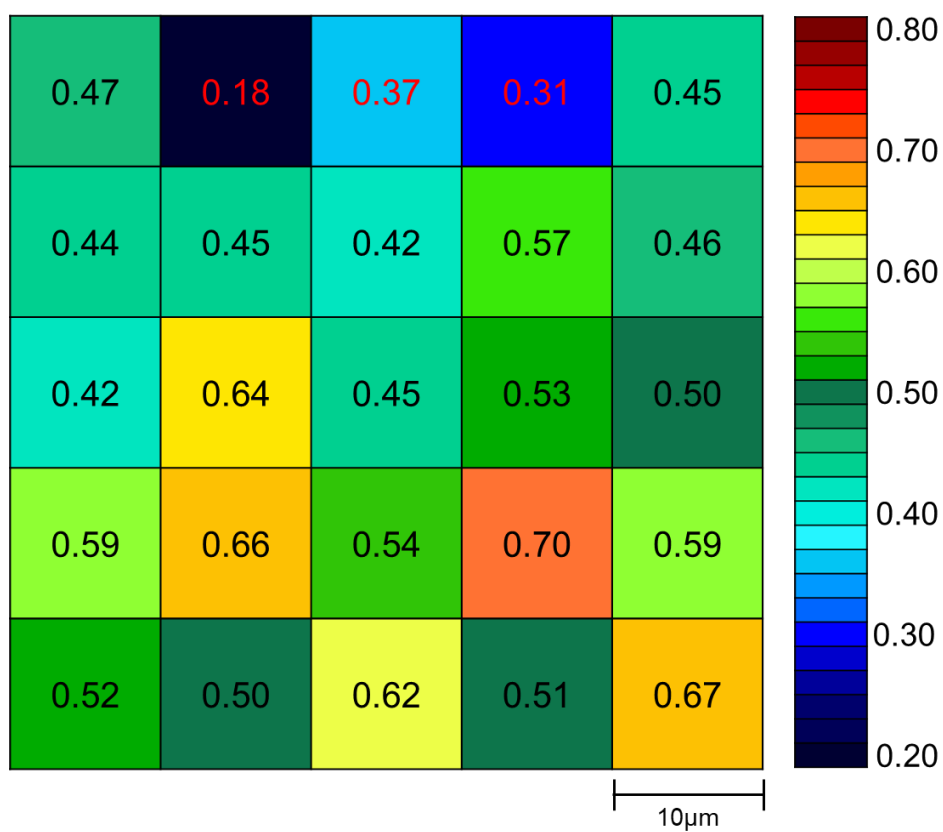


Fig.33 mix1650 における傾き(S)の 2 次元マッピング.

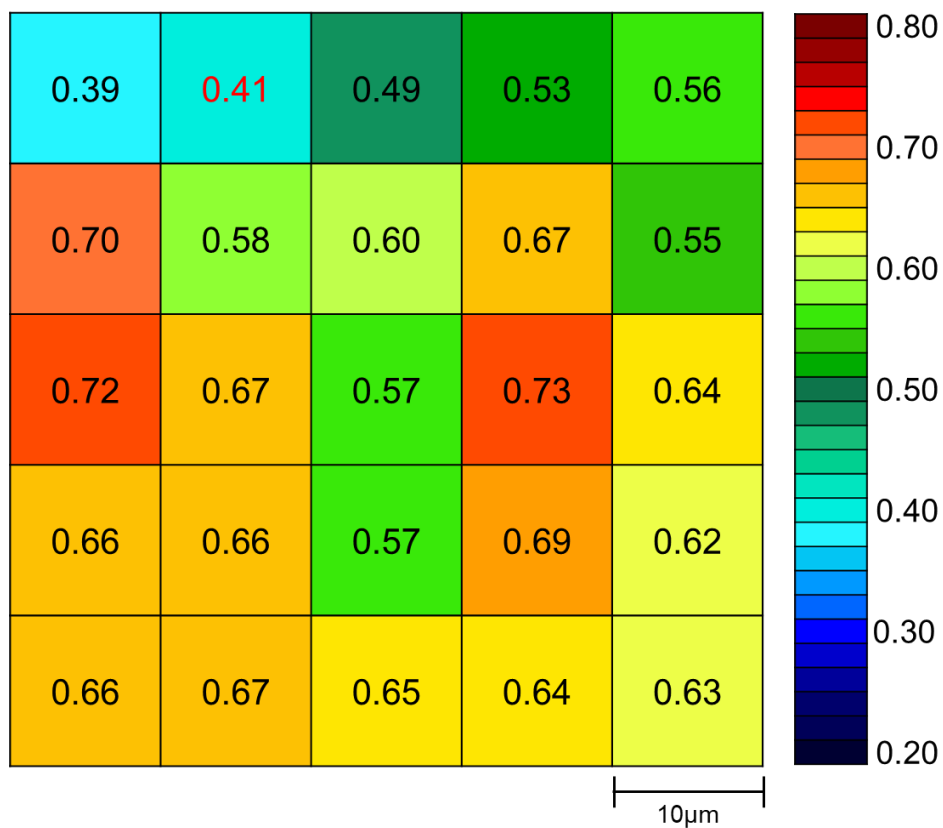


Fig.34 pure3800 における傾き(S)の 2 次元マッピング.

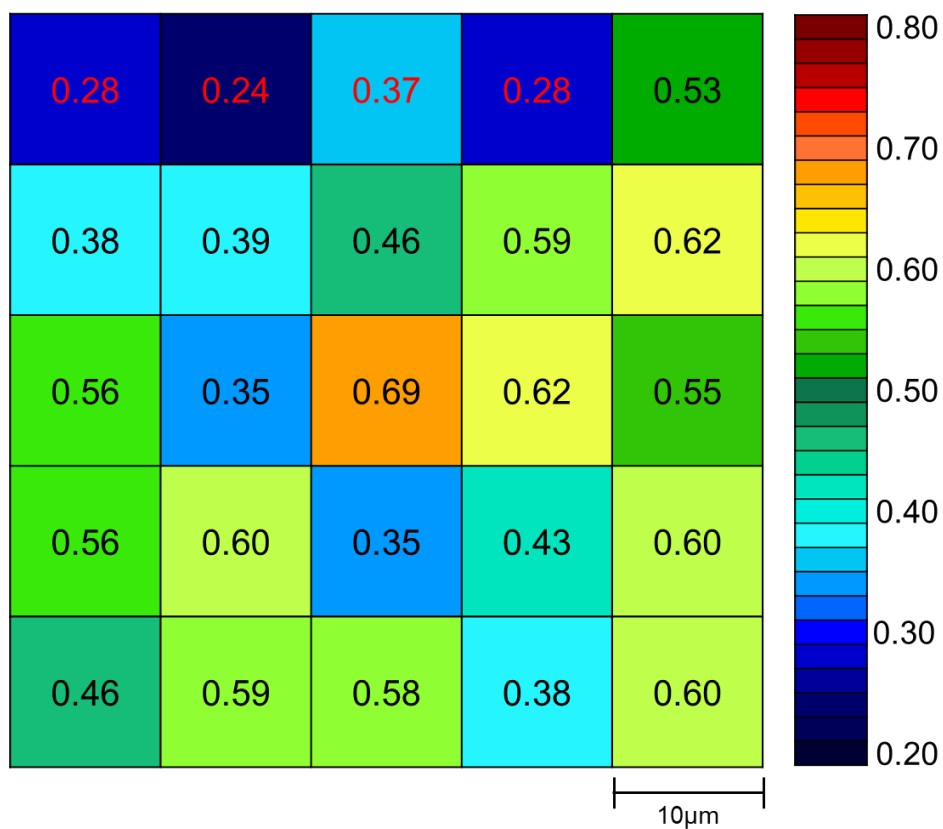


Fig.35 mix2900 における傾き(S)の 2 次元マッピング.

上記 6 つの図は fig と同様に模式的に測定箇所を表したものである。ナノインデントから得られた荷重変位曲線の印加過程における傾き S を求めたものである。この S は弾性率に以下の式のように比例するため、弾性率の評価として扱った。

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2\sqrt{A(h_c)}} \times S \quad (3)$$

カラーバーの上部（赤）ほど弾性率は高くなる。分子量が低い pure340 はほとんどのマスで赤、もしくは橙色に、mix513 では緑色に色相は偏っており、比較的高い弾性率をサンプル全体で示している。また、同分子量である pure1650, mix1650 を比べると pure1650 では黄色～緑色がほとんどを占めているが、mix1650 では橙色～緑色に及んでいる。全体的に混合組成の mix1650 のほうが弾性率は低い傾向が窺える。高分子量である pure3800, mix2900 は、pure3800 は比較的赤色～緑色で表されており、高い弾性率を示している。mix2900 は青、緑、橙色など様々な色が混在している。一般的に弾性率は、硬い材料ほど高くなる。pure340 は低分子なエポキシの分、硬くなっており弾性率も高くなった。同様に、全体的に高い弾性率を示した pure3800 は最大変位からもわかるように、パッキングや分子鎖の絡まりといった要因から予想より硬い材料となっている。そのため弾性率も高くなったと考えられる。

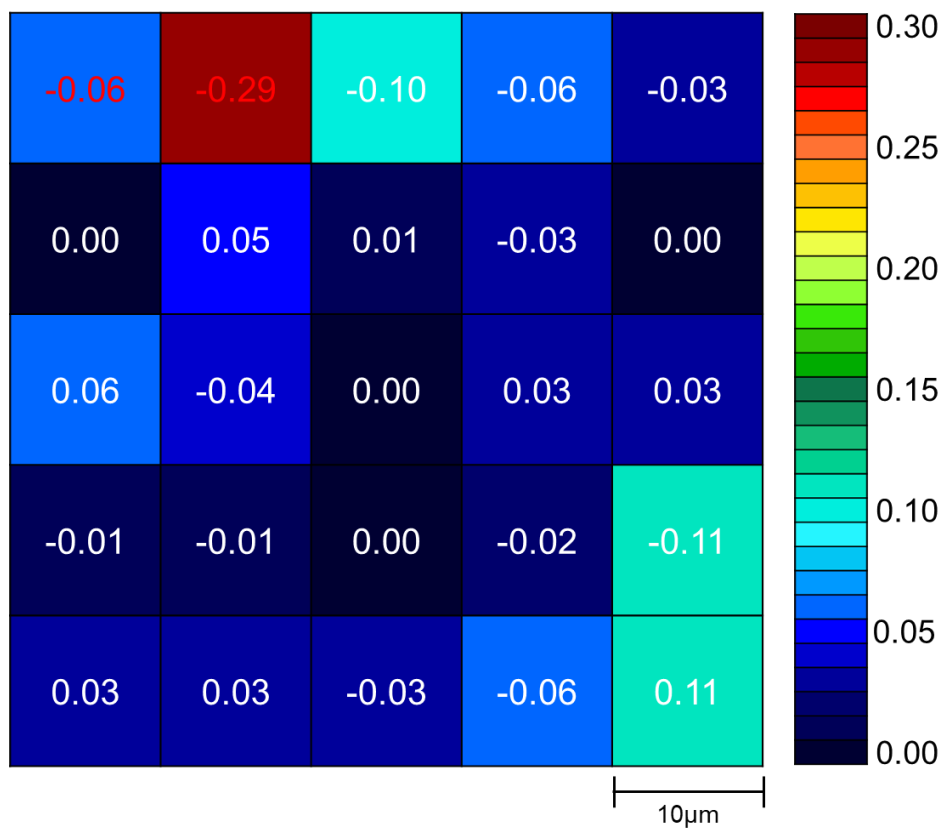


Fig.36 pure340 における傾き(S)の最頻値との差の 2 次元マッピング.

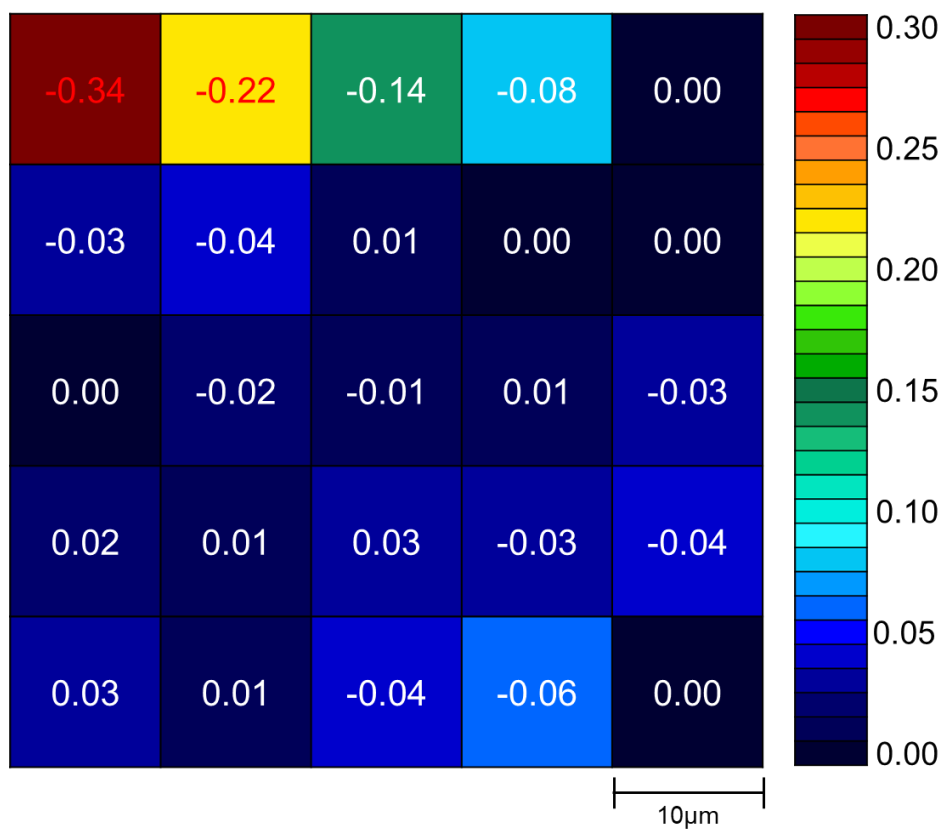


Fig.37 mix513 における傾き(S)の最頻値との差の 2 次元マッピング.

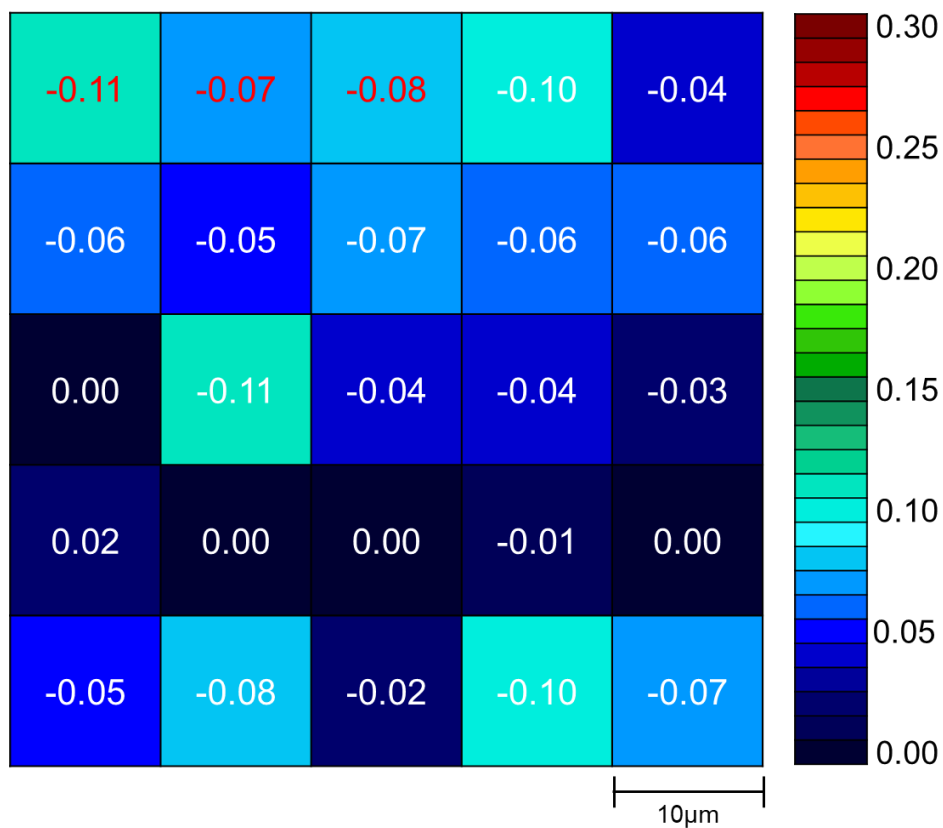


Fig.38 pure1650 における傾き(S)の最頻値との差の 2 次元マッピング.

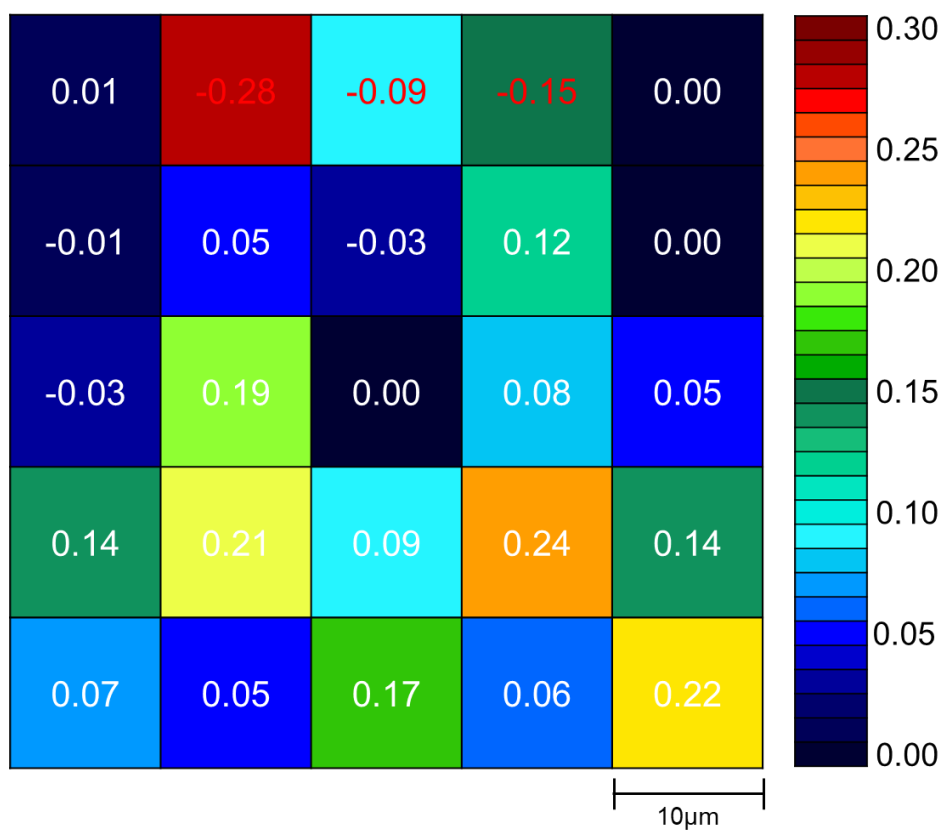


Fig.39 mix1650 における傾き(S)の最頻値との差の 2 次元マッピング.

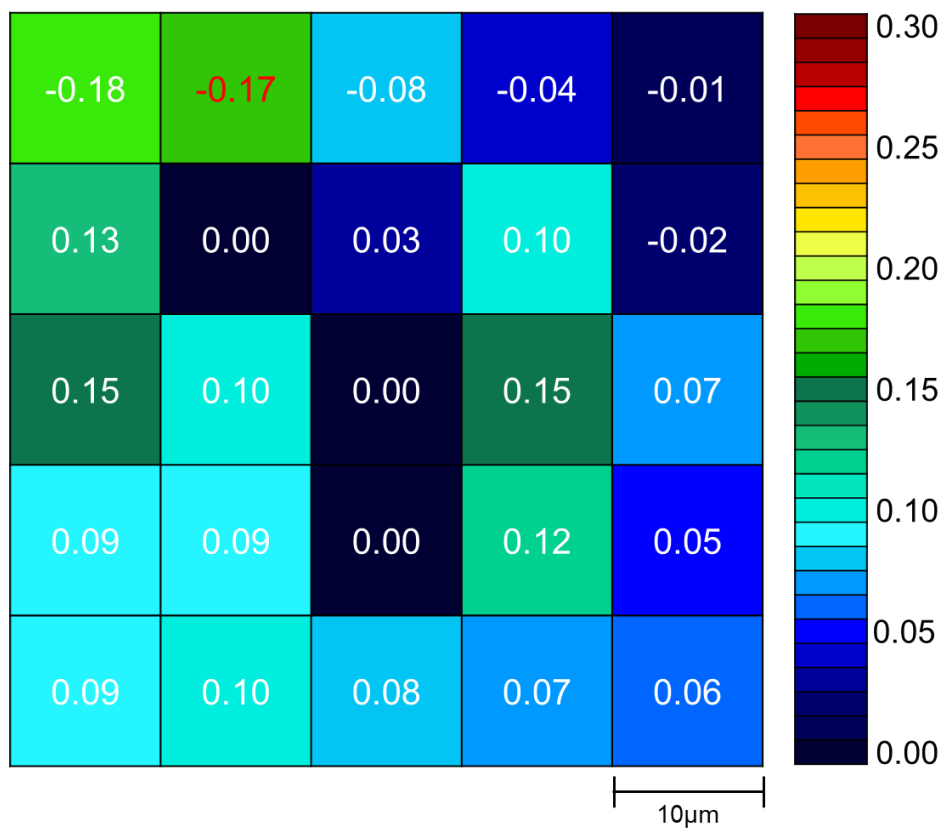


Fig.40 pure3800 における傾き(S)の最頻値との差の 2 次元マッピング.

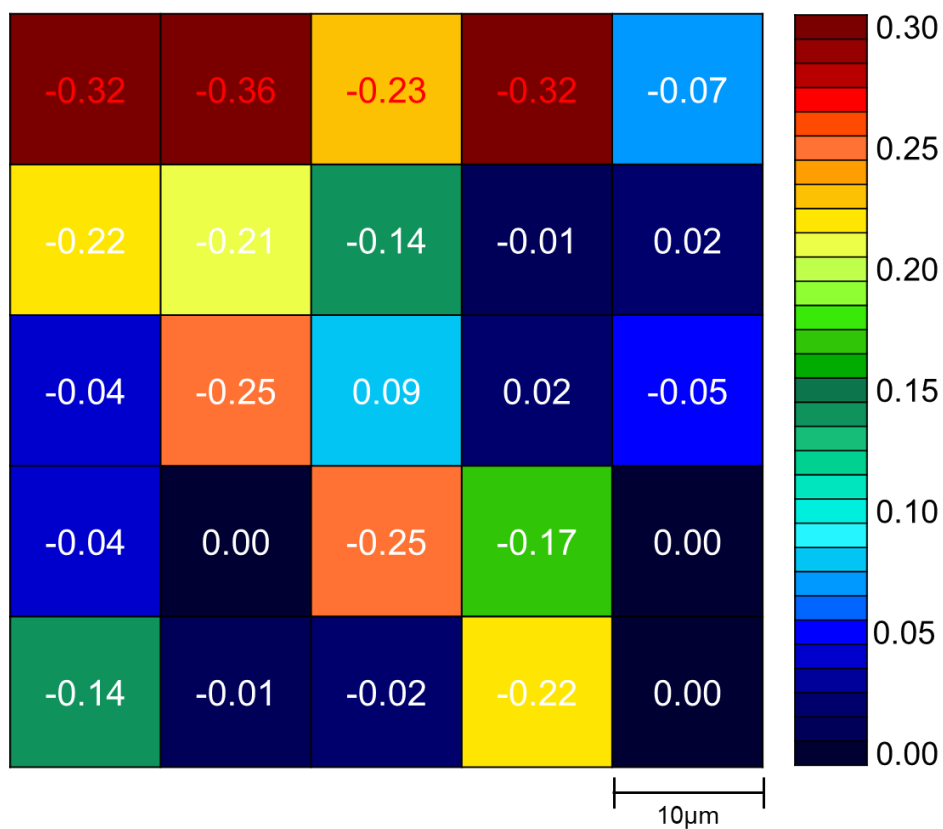


Fig.41 mix2900 における傾き(S)の最頻値との差の 2 次元マッピング.

上記 6 つの図は Fig と同じく傾き S の結果を 2 次元マッピングしたものになるが、fig と違い実際の測定値ではなく、最頻値との差（絶対値）を数値化して表している。最頻値を 0 とし、カラーバーの最下位（青）とした。差が大きくなるほど緑色、黄色、赤色になる。

pure340 では、ほとんどのマスが青色で占められており、最大でも水色 (0.11) の差であった。同じく低分子量である pure513 は同様にほとんどのマスが青色で、差は最大でも 0.08 とかなり小さい。次に、同分子量の pure1650,mix1650 では、pure1650 はほとんどが青色～水色で、黄色や赤色のマスは見られなかった。一方、mix1650 は青色～橙色までの様々な色がランダムな箇所が存在している。最大で 0.24 という差が現れ、ばらつきが大きい結果となった。高分子帯の pure3800,mix2900 は 1650 のサンプル同様に、pure3800 では青系統のマスが多いにも関わらず、mix2900 では橙色や緑色なども目立ち、結果のばらつきが確認された。これらの結果より、mix のサンプルでは測定箇所により結果にばらつきが多く現れた。mix513 でほとんどばらつきは見られなかった原因として、配合率が分子量 340 では 95%、3800 はわずか 5%程度であったことが考えられる。

最頻値との差を二次元マッピングすることで、Fig で表現した結果のばらつきをさらに視認しやすくなり、結果として構造不均一性を視覚的にとらえることに成功した。

3-5 動的粘弾性測定 DMA

pure1650、mix1650 のサンプルの貯蔵弾性率、損失弾性率、 $\tan(\delta)$ の測定を行った。実験は、温度範囲 20～180℃、周波数 3.5, 11.0, 20.0, 50.0, 100.0 Hz、ひずみを 0.1 % の条件下で行い、冷却には液体窒素を用いた。以下に得られた結果をグラフに示す。

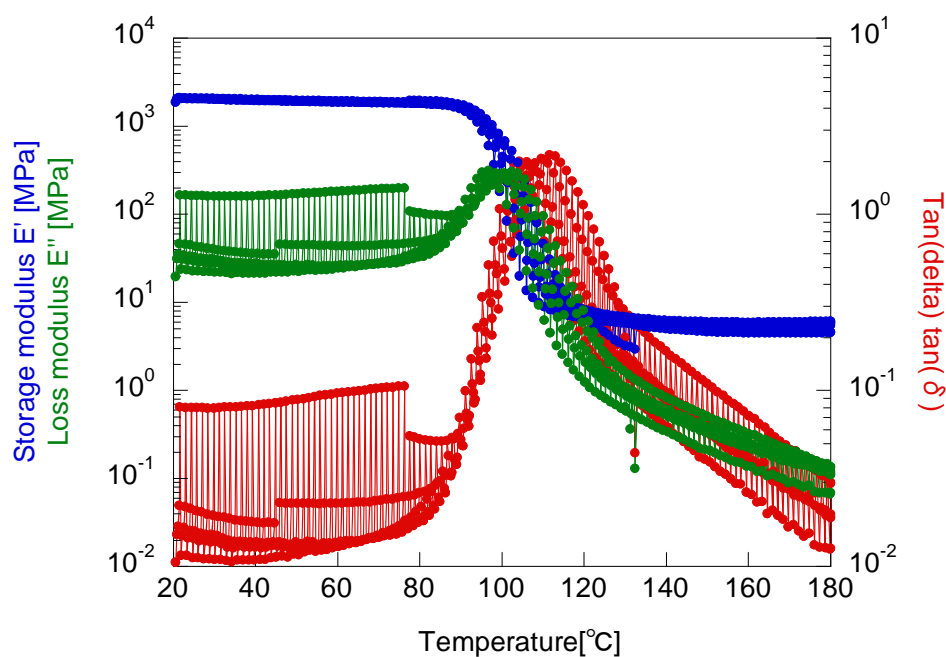


Fig.42 pure1650 の貯蔵弾性率、損失弾性率、 $\tan(\delta)$ 。

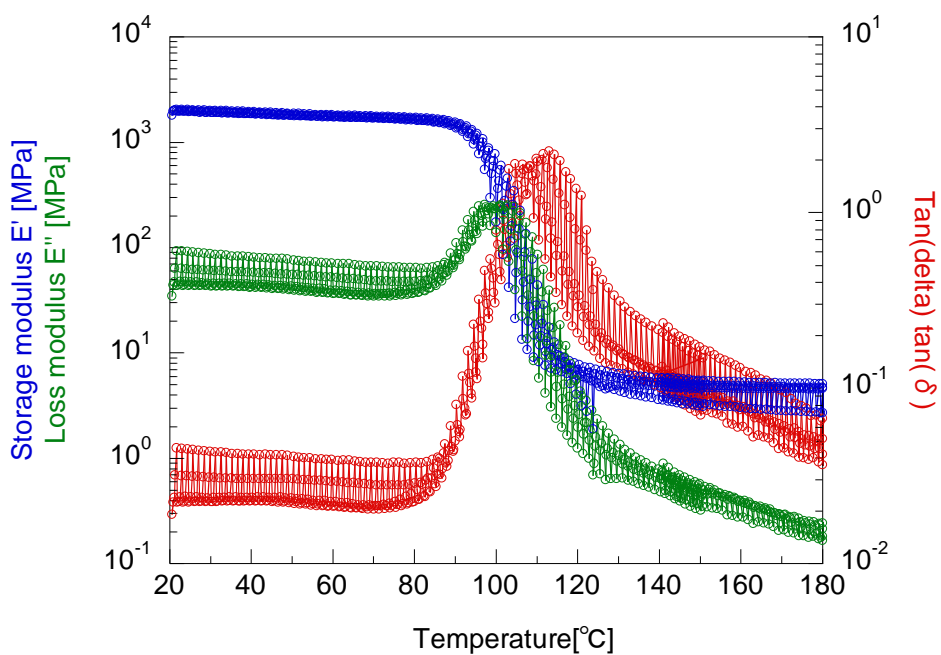


Fig.43 mix1650 の貯蔵弾性率、損失弾性率、 $\tan(\delta)$ 。

DMA から得られたグラフを周波数ごとに抜き出した。以下に各周波数における貯蔵弾性率、損失弾性率、 $\tan(\delta)$ のグラフを示す。

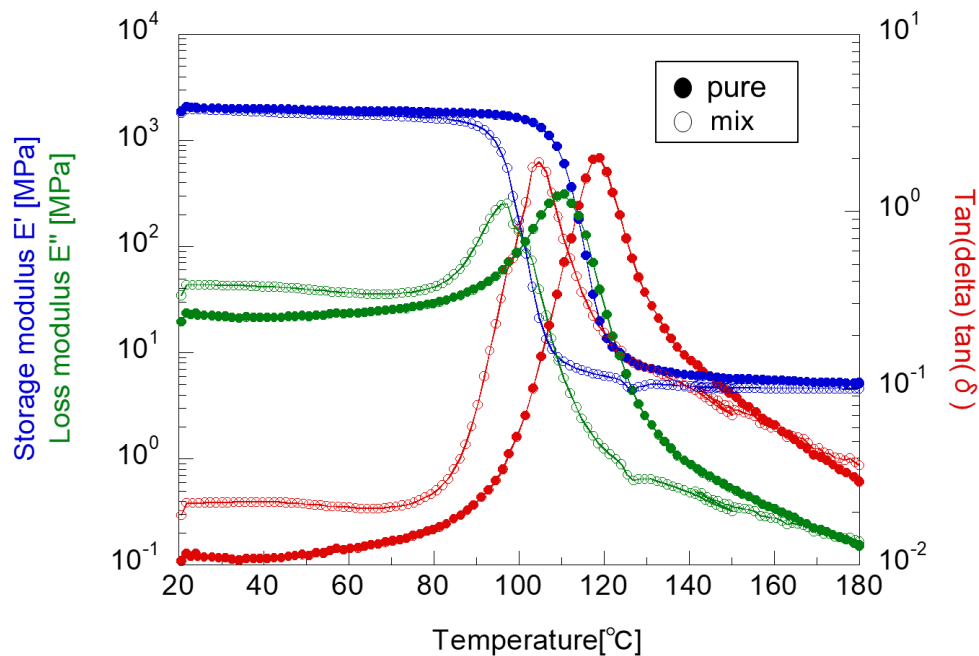


Fig.44 3.0 Hzにおける貯蔵弾性率、損失弾性率、 $\tan(\delta)$ 。

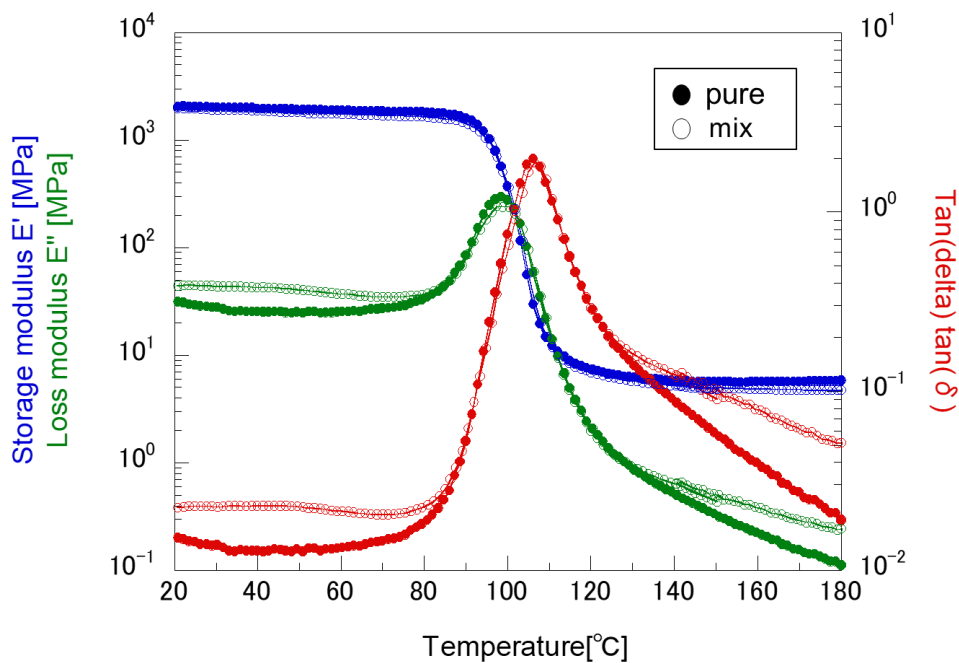


Fig.45 11.0 Hzにおける貯蔵弾性率、損失弾性率、 $\tan(\delta)$ 。

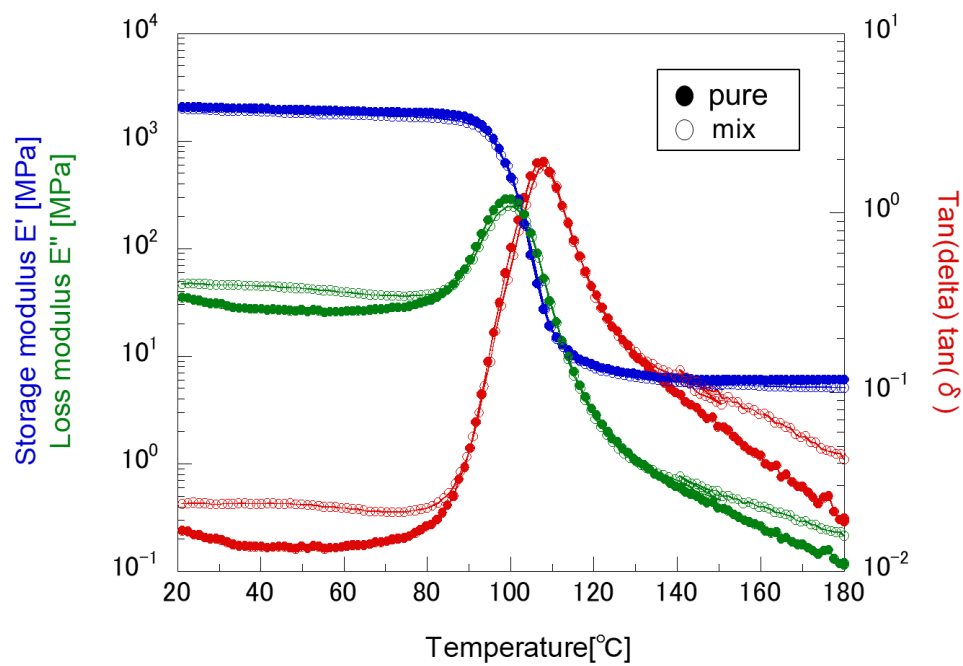


Fig.46 20.0 Hzにおける貯蔵弾性率、損失弾性率、 $\tan(\delta)$ 。

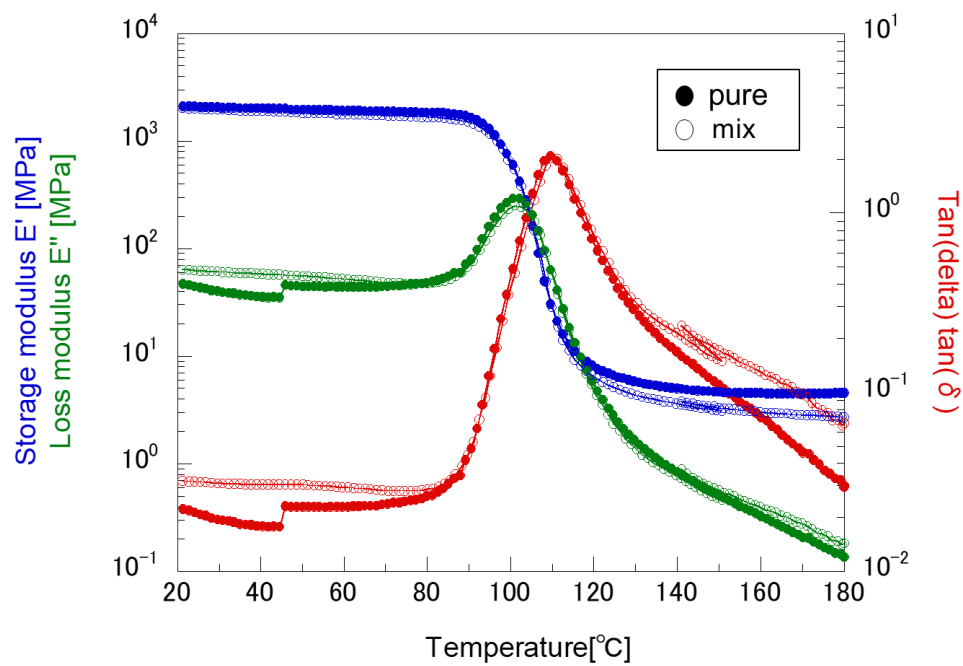


Fig.47 50.0 Hzにおける貯蔵弾性率、損失弾性率、 $\tan(\delta)$ 。

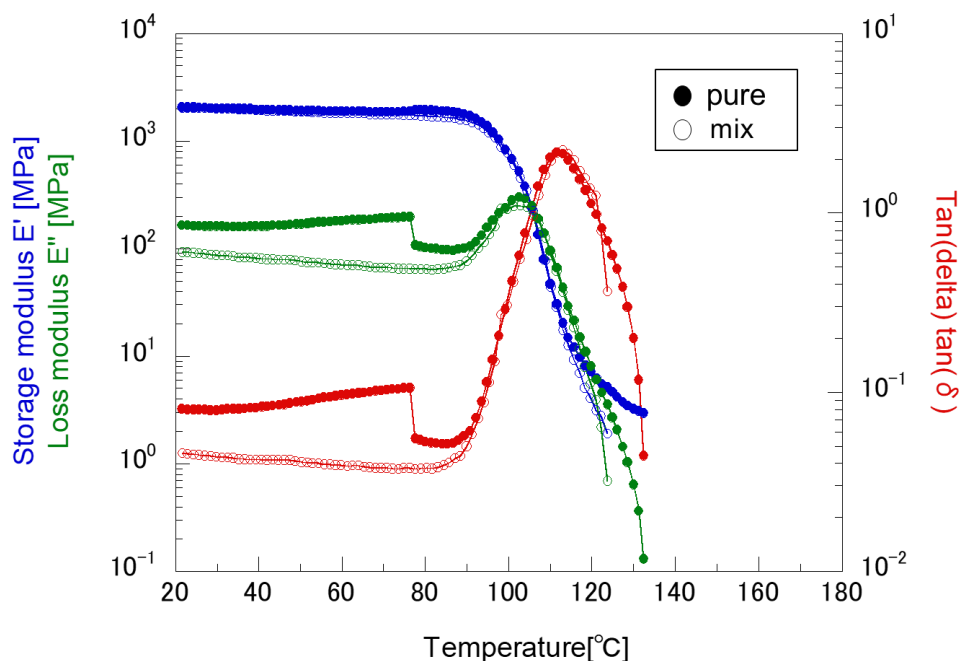


Fig.48 100.0 Hzにおける貯蔵弾性率、損失弾性率、 $\tan(\delta)$ 。

3.0 Hzのグラフを見ると、**pure1650** の貯蔵弾性率はおよそ 100°C付近で降下している。一方 **mix1650** では、90°C手前で降下が始まり、**pure1650** と比べてかなり低温で降下している。これは DSC で測定したガラス転移温度の結果とも一致している。このことから単組成のエポキシより、混合組成のエポキシのほうが低温でガラス転移温度を迎えると考えられる。

また **mix1650** では、3.0, 11.0, 20.0, 50.0, 100.0 Hzでの損失弾性率に、すべての周波数において、ピーク点の前後に副緩和が見られる。この副緩和があることで衝撃の吸収性の向上が期待できると考えられる。

3-6 FT-IR²⁴⁾⁻²⁸⁾

実験はナノインデントと同様のスケールでの測定を行うため、図で示すように縦横 5 回ずつ、5×5 回の 25 回行った。測定サンプルは pure1650,mix1650 で行い、測定間隔は 10 μm である。

以下に実際に得られた FT-IR のピークである。

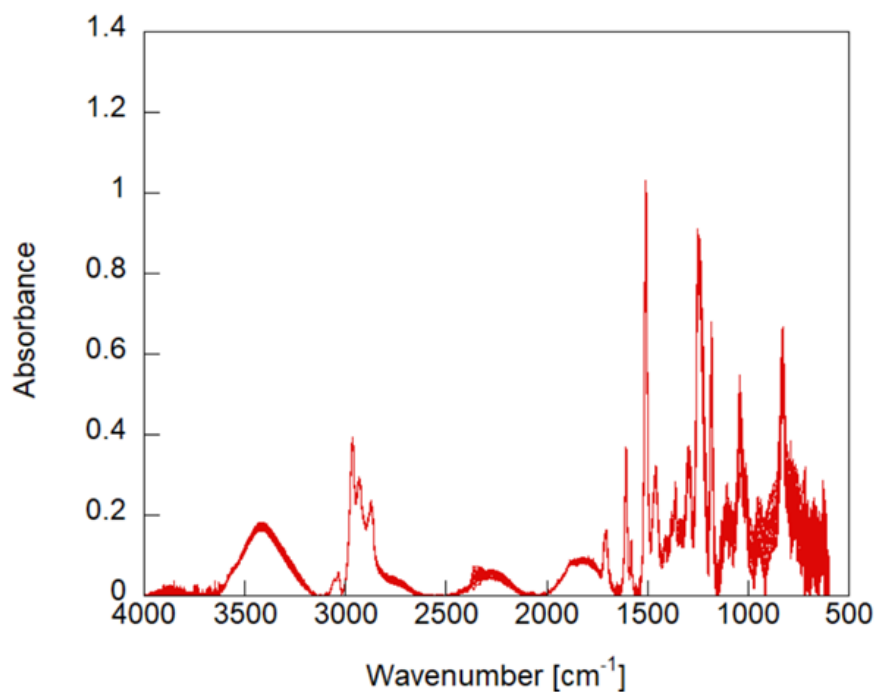


Fig.49 pure1650 における FT-IR のピーク.

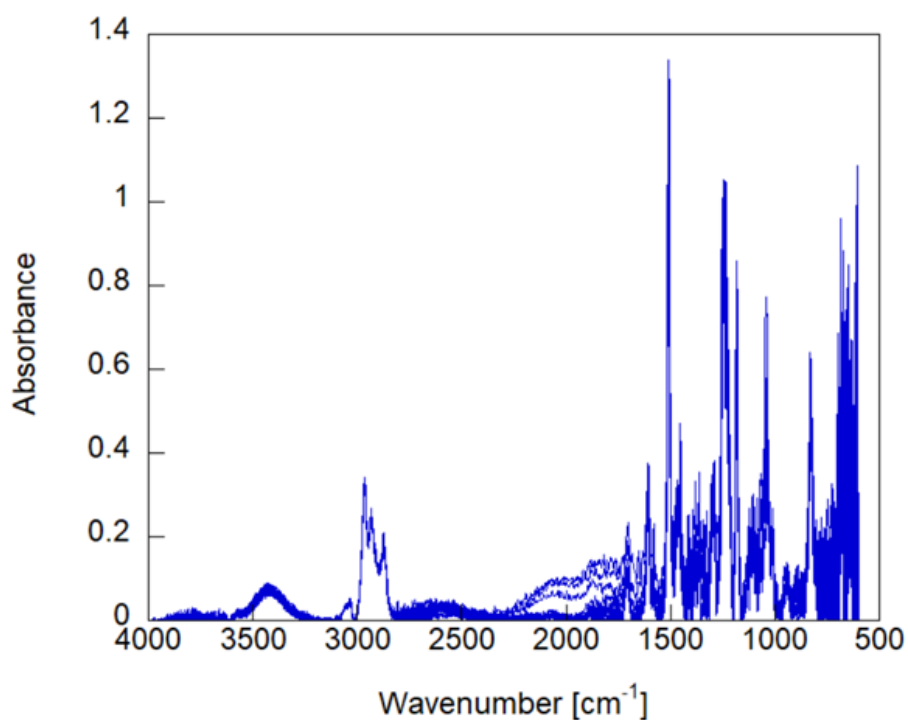


Fig.50 mix1650 における FT-IR のピーク.

エポキシの代表的なピークは図で示すようになっており、3000 付近で OH 基のブロード上のピーク、910 付近のエポキシ環のピークが有名である。エポキシはアミンと混合することで反応が進む。エポキシの末端に存在するエポキシ環が開環し、アミンと結合する。その過程で OH 基が現れる。つまり、架橋点を表すピークがこの OH 基であり、架橋点が多いほどこのピークは強く現れる。逆にエポキシ環は反応で開環するため、ピークは小さくなるか、または消えてしまう。そのため今回は、サンプル内の架橋点の疎密を観察することを目的とし、OH 基に焦点を当てる。

(a)

A領域 (4000~2300)	B領域 (2300~2000)	C領域 (2000~1480)	D領域 (1480~1300)	E領域 (1300~1000)	F領域 (1000~400)
3700~3500 OH伸縮 3500~3200 NH伸縮 3200~2700 CH伸縮	C≡N伸縮 N≡C≡O伸縮	1710~1480 C=O C=N 等 1610 ベンゼン環 1580 フェニル基	CH ₂ 変角 CH ₃ 変角	C-OH伸縮 (フェノール・ アルコール)	910 エポキシ基

(b)

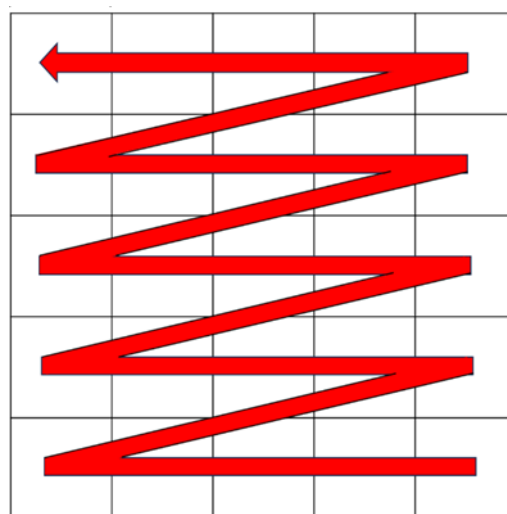
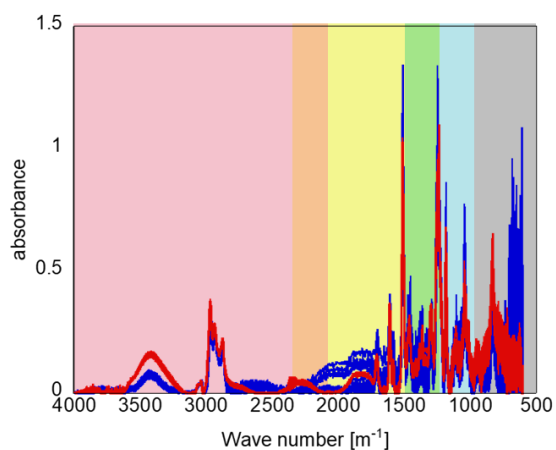


Fig.51 (a)エポキシ樹脂の代表的なピーク.
(b)サンプルの測定範囲の模式図.

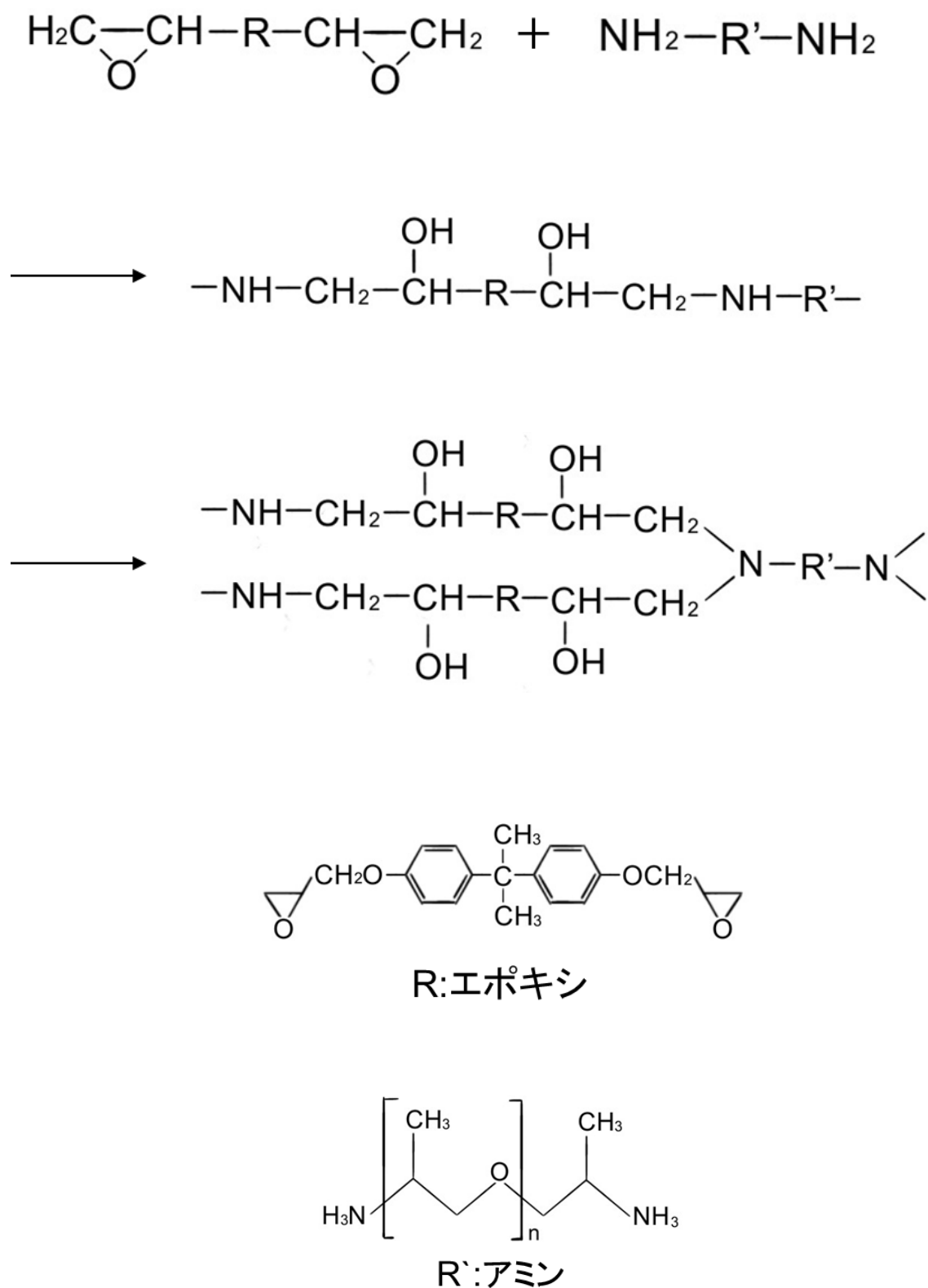


Fig.52 エポキシ樹脂の硬化反応の化学反応式.

OH 基のピークが現れる 3400 付近を拡大したグラフである。3600~3200 にブロード上状のピークが確認された。ピークの始点と終点を結び、ピーク面積を求め、比較を行うことでそれぞれの測定箇所での架橋密度を調べた。

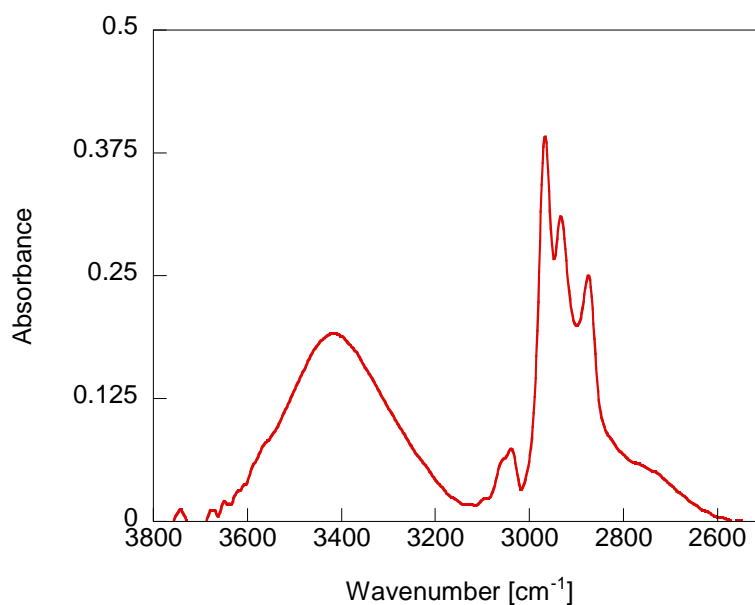


Fig.53 pure1650 における OH 基のピーク.

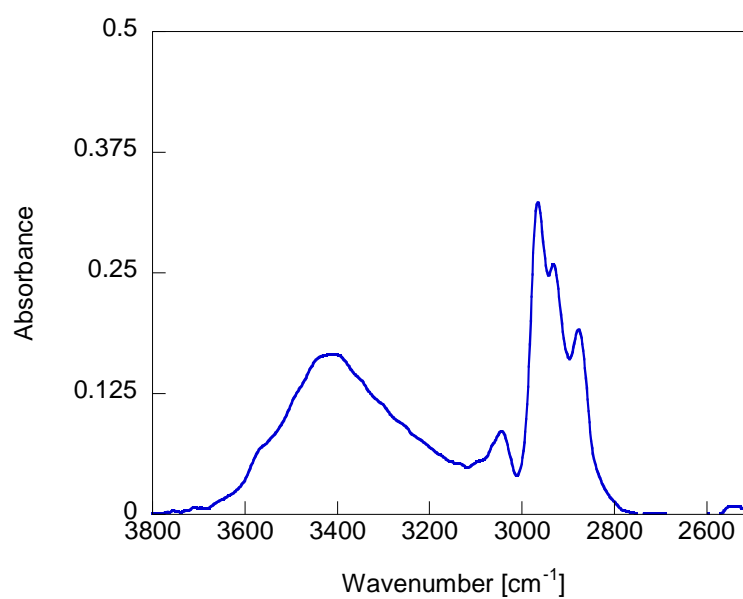


Fig.54 mix1650 における OH 基のピーク.

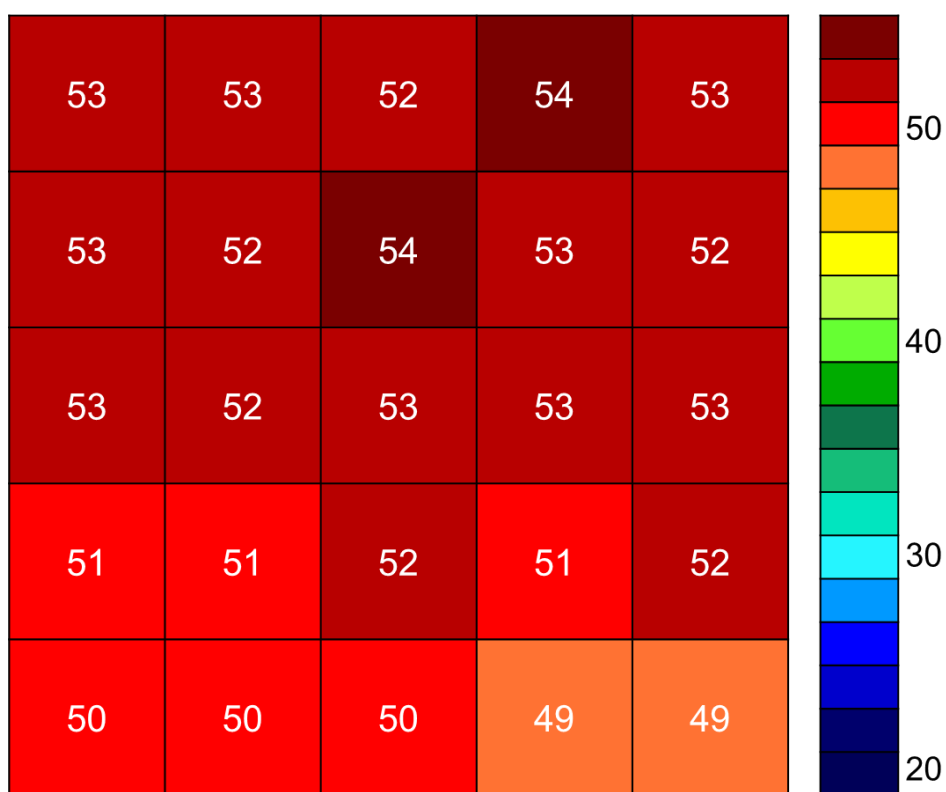


Fig.55 pure1650 における OH 基のピーク面積の 2 次元マッピング図.

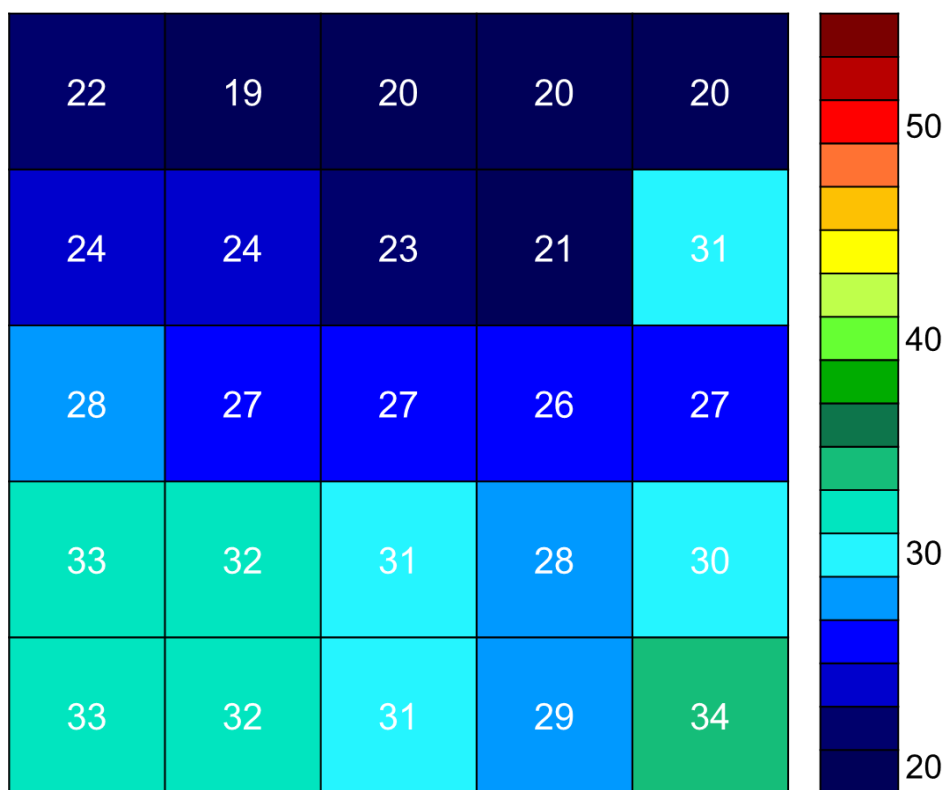


Fig.56 mix1650 における OH 基のピーク面積の 2 次元マッピング.

Fig.55,56 はナノインデンターの結果と同じように、FT-IR から得られたピーク面積を 2 次元マッピングしたものである。全体的に、**pure1650** では赤色の比較的大きいピーク面積が占めており、ピーク面積が比較的大きいものが多くみられた。また、**mix1650** では上段 2 列は全体的に濃い青色で、**pure1650** とは反対にピーク面積は小さいことが示された。下段については、青～緑色に及び、上段と比べピーク面積は大きいといえる。両サンプルは共通して、上段（右上）と下段（左下）でピーク面積に差が見られたものの、**pure1650** ではほとんど大差がなく、その傾向は **mix1650** でより明確に視認できる。この 2 つの区域の差は圧倒的に **mix1650** で大きくなっていた。

この結果から、ナノインデンターで示されたほどではないものの、**pure,mix** の両サンプル間に架橋密度の違いははっきりと示されたといえる。さらに、測定箇所による架橋密度の差は **mix** で大きく現れ、ばらつきは確認することが難しいものの、架橋の疎密は確認されたと考えられる。

第四章 総括

本修士論文では、エポキシ樹脂における構造不均一性と、その構造がもたらす影響を熱物性、力学物性、架橋密度から検討した。

構造不均一性をエポキシ樹脂に意図的に組み込む方法として、異なる分子量のエポキシを混合する方法をとり、さらにアニールは初めから高温で開始し、より不均一な構造になるように促した。

第三章からの各測定における結果では、熱物性として DSC による T_g を測定した。 T_g は、単組性では分子量依存性が確認されたが、混合組成では T_g が下がるという結果が得られ、さらに T_g の分布が広くなることが示された。

また、マイクロビッカースでは硬度、復元力から構造による影響を調べたが、単組性、混合組成の違いにかかわらず測定結果に大きく差は見られず、分子量依存性が確認された、これは、足立らの研究結果からも確認されており、材料の全体の力学物性には構造は影響を与えないことが示された。

ナノインデントによるマイクロビッカースと比べ、より小さいスケールでの測定では、荷重変位曲線から最大変位、弾性率などの結果が得られ、単組性、混合組成で大きな差を確認することができた。通常分子鎖の長いサンプルでは、架橋点間距離が大きいことから、分子の自由度が大きく、柔らかい材質となる。しかし、得られた結果では pure1650 で最も変位が大きくなった。この要因として、長い分子鎖を持つ pure3800 や mix2900 はパッキングや、分子鎖の絡まりが起こりやすく、結果として分子の自由度が制限されてしまったと考えられる。接触剛性の結果からは、最大値と最小値の差が混合組成で大きくなったのに対し、平均値では分子量依存性が確認された。マイクロビッカースとこれらの結果から、構造均一性はナノスケールほどの小さいスケールでは影響を与えることが確認された。2 次元マッピングに関しては、最大変位や印加過程の傾きを測定箇所による違いを捉えることに成功し、構造不均一性がもたらす力学物性のばらつきを視覚的に確認することができた。

FT-IR からは架橋密度の指標として OH 基のピーク面積を検討した。その結果、ナノインデントほど明確なばらつきを確認することはできなかったものの、混合組成での架橋点の疎密は単組性より大きくなることが確認された。

上記の結果より、エポキシ樹脂の内部ネットワークの構造不均一性は、大きなスケールでは影響を与えず、より小さいスケールで大きな影響を与えることが示された。また、2 次元マッピングにより、不均一性が視覚的に確認され、架橋密度との関係も示唆された。

実際にどのような部分でエポキシ樹脂の不均一構造が有利に働くか h 未解明であり、今後詳細に追及していく必要がある。

第五章 参考文献

- 1) 倉内紀雄, 高分子材料の期待される用途と展開, 特集-高分子工業基幹技術, 高分子, **41**, 47, 1月号 (1992).
- 2) Xinya ZHAO, Hironao MITSUGI, Ikuo SHOHJI and Tatsuya KOBAYASHI, Investigation of Mechanical Properties of High Tg Epoxy Resin Material, スマートプロセス学会誌, 第10巻, 第6号
- 3) 梶正志, 芳香族構造を主産にするエポキシ樹脂の構造と物性, ネットワークポリマー, Vol. 32, No.1(2011).
- 4) 有田和郎, 高耐熱性エポキシ樹脂の開発に向けた基礎検討, ネットワークポリマー, Vol.36, No.5(2015).
- 5) 新保正樹, 稲村忠士, 吉田朋昭, 網目鎖の構造を異にするエポキシ樹脂の内部応力, 熱硬化性樹脂, Vol.3, No.4(1982).
- 6) 村岡智裕, 松田聡, 岸肇, 分子量の異なるエポキシ樹脂の構造と力学特性, ネットワークポリマー, Vol.36, No.3(2015).
- 7) A. Haris, T. Adachi, and W. Araki, J. Mater. Sci., **42**, 9859 (2007) .
- 8) A. Haris, T. Adachi, and W. Araki, J. Mater. Sci., **43**, 3289 (2008) .
- 9) A. Haris, T. Adachi, and W. Araki, Mater. Sci. Eng. A, **496**, 337 (2008)
- 10) J. L. Racich and J. A. Koutsy, J. Appl. Polym. Sci., **20**, 2111 (1976) .
- 11) 岸肇, 内藤武見, 松田聡, 村上停, 村司雄一, 中川善嗣, 日本接着学会誌, **41**, 3, 84 (2005) .
- 12) H. Kishi, T. Naitou, S. Matsuda, and A. Murakami, J. Polym. Sci. (B), **45**, 1425 (2007) .
- 13) 斎藤勝政, 高分子材料の破壊, 精密機械, **31**, 12号, 1028-1038 (1965).
- 14) 新田晃平, 高分子材料における破壊現象の理論的考察, 高分子論文集, Vol.73, No.3, 281-293(2016).
- 15) 城地悠人, 関隆広, 副島敬正, 佐藤浩太郎, 上垣外正己, 竹岡敬和, NPG Asia Materials, Spontaneous Synthesis of a Homogeneous Thermoresponsive Polymer Network Composed of Narrow Molecular Weight Distribution Polymers, **10**, 840-848 (2018).
- 16) 友井正男, エポキシ樹脂の強靱化, 回路実装学会誌, Vol.11, No.1, 53-58(1996).
- 17) 友井正男, エポキシ樹脂の強靱化—最近の動向について—, ネットワークポリマー, Vol.20, No.2(1999).
- 18) 小椋一郎, 高機能エポキシ樹脂の設計技術, ネットワークポリマー, Vol.31, No.3(2010).
- 19) Matthew D. Eaton, L. Catherine Brinson, Kenneth R. Shull, Temperature

- dependent fracture behavior in model epoxy networks with nanoscale heterogeneity, Polymer, 221, 123560, 1-13(2021).
- 20) 吉津周平, 中居寛明, 柴沼一樹, 栗飯原周二, 靱性不均一を有する溶接継手の破壊靱性試験における各組織の靱性分布の推定法, 平成26年度秋季全国大会書誌(2014).
- 21) 田中幸美, ナノインデンテーション法を用いた微小領域の機械特性評価技術に関する調査研究, 計測と制御, 第58巻, 第4号(2019).
- 22) 東陽テクニカ「ナノインデンターによる圧壊試験」
〈<https://www.toyo.co.jp/microscopy/casestudy/detail/id=11316>〉 2024年2月2日アクセス
- 23) 神戸博太郎, 高分子の熱的性質と分子構造, 高分子, Vol.17, No.196, 650-655(1968).
- 24) 森本和久, 中野明彦, 井波章, 赤外スペクトルによるエポキシ樹脂硬化の解析, 工業化学雑誌, 第67巻, 第5号(1964).
- 25) 東芝ナノアナリシス株式会社「樹脂の硬化度・硬化挙動の評価」
〈<https://www.nanoanalysis.co.jp/business/organic/11/>〉 2024年1月6日アクセス
- 26) N.B. Colthup, Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy Third Edition.
- 27) 堀口博, 赤外吸光図説総覧.
- 28) イビデンエンジニアリング株式会社分析ソリューション「樹脂の硬化度測定フーリエ変換赤外分光法 (FT-IR)」
〈<https://www.ibieng.co.jp/analysis-solution/s0008/>〉 2024年1月15日アクセス

謝辞

本研究を進めるにあたり、ご助言、ご指導いただきました鳥飼直也教授、指導教官であり、日頃から私の疑問に丁寧に対応し、さらには体調面にも気を配ってくださった藤井義久准教授、様々な面で研究や日常生活のサポートをしてくださった技術職員の藤田由紀子様に厚く感謝致します。また、本研究の一部は NIMS 連携拠点推進制度を利用したものであり、構造材料研究拠点 副拠点長 大村孝仁 主席研究員、仲川枝里 様深く感謝致します。放射光 FT-IR 測定において実験手法の検討から測定データの解析に至るまで手厚いサポートを頂いた高輝度光科学研究センター(JASRI) 池本夕佳 先生に深く御礼申し上げます。