

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 27 日現在

機関番号：17102

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K13789

研究課題名(和文)高分子系接着剤で発現する残留応力の時空間分布

研究課題名(英文)Time-space Distribution of Residual Stresses in Polymeric Adhesives

研究代表者

田中 敬二(Tanaka, Keiji)

九州大学・工学研究院・教授

研究者番号：20325509

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：エポキシ樹脂は三次元網目構造を有する熱硬化樹脂であり、接着剤や塗料として広く用いられている。これまで、重合・架橋反応の進行に伴う比較的大きなスケールの不均一性についてはほとんど検討されていない。本研究では、エポキシ樹脂の階層的不均一性の理解・制御を目的とし、粒子追跡法に基づき、エポキシ反応系中の局所領域における物性とその空間分布を解析した。

研究成果の概要(英文)：The epoxy resin, which is a thermosetting material with a three-dimensional network structure, has been widely used as adhesives, paints, etc. Little information on a relatively large-scale heterogeneity induced in the epoxy resin upon the polymerization and cross-linking reactions is available for a moment. The objective of this research is to give a better understanding and control of hierarchical heterogeneity in the epoxy resin on the basis of a particle tracking method.

研究分野：高分子・繊維材料

キーワード：高分子構造・物性 構造・機能材料

1. 研究開始当初の背景

一般に、過冷却液体の自由エネルギーは最極少ではない極少点(ローカルミニマム)に存在する。高分子ガラスも例外ではなく、セグメントレベルで構造の不均一性があり、その結果、動的な不均一性が発現する。この不均一性の特性長に関してはさまざまな数値が提唱されているが、一般には、1~3 nm 程度と思われ、最終的にはガラスの物性や寿命に影響を及ぼす。申請者は、光ピンセットを用いてひも状ミセルの動的粘弾性関数をサブマイクロメートルレベルの局所領域で評価した。その結果、観測時間が緩和時間よりも短い場合には、系の不均一性に起因した動的粘弾性関数のばらつきが観測された。この結果は、凝縮系材料中にはさまざまな時空間スケールの不均一性が存在することを示唆している。

熱硬化樹脂は構成成分の反応に伴い固化が進行するため、熱可塑性樹脂とは異なり、アニーリングによって系の不均一性を減少させることができない。このため、系中での不均一な反応の進行が、粘度上昇の空間的なばらつきに、ひいては材料中の残留応力の空間分布に繋がると考えた。このような応力分布は、材料の強度や寿命に顕著な影響を及ぼすと考えられるが、高分子樹脂中での検討は皆無である。

2. 研究の目的

粒子追跡法に基づき、樹脂の硬化プロセスにおける粘度変化をマッピングすることで、メソスコピックスケールの不均一性を可視化する。また、メカノクロミズム分子を用いた共焦点蛍光顕微鏡観察により、硬化樹脂中における残留応力の空間分布を観察する。さらには、硬化樹脂の破壊挙動を直接観察する。上記知見を比較・検討することで、高分子材料中におけるメソスコピックスケールの不均一性がその物性・寿命に及ぼす影響を明らかにする。得られる成果は、高分子材料中における階層的不均一性の普遍的解釈へと繋がりが、学術的にはもちろん、材料設計に新しい指針を与えると期待する。

3. 研究の方法

本研究では、重合系の粘度変化を後述する粒子追跡法に基づき時空間分割して評価する。高分子材料分野における局所物性測定の報告例は極めて少なく、本研究は方法論の提案としても高分子材料学上、資するところは大きい。媒体中に測定プローブのポリスチレン(PS)微粒子を分散させる。微粒子のサイズは1 μm から 20 nm 程度まで小さくすることが可能であるため、異なる粒子径の PS 粒子を用いて局所粘度を座標および時間の関数として測定すれば、異なる空間スケールで粘度の4次元評価が可能となる。また、微弱な応力を検知して蛍光を発生するメカノクロミズム分子を用いて、硬化樹脂中の残留応

力の空間分布をメソスケールの実空間で観察する。このような目的でのメカノクロミズム分子の使用は始めてである。さらには、硬化樹脂の破壊挙動も CCD カメラで可視化し、上記知見と比較検討する。本研究が一定の成功を収めれば、高分子材料の固化プロセスにおいて発生した階層的不均一性が、その後の物性ならびに寿命にどのような影響を与えるかが明らかとなり、高分子材料の設計に新しい指針を与えると確信する。

4. 研究成果

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) および 1,4-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン (CBMA) を用いた。これらをモル比 2:1 で混合すると、室温で反応が進行する。HDGEBA および CBMA の混合物の反応過程における巨視的な粘弾性の変化は、レオメーターに基づき評価した。測定は角周波数 $20 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$ 、歪 0.05 %、298 K の条件で行った。また、フーリエ変換赤外分光測定 (FT-IR) に基づき、硬化反応過程におけるアミノ基の濃度変化を評価した。HDGEBA および CBMA の混合物を石英基板で挟み込み、透過条件下にてスペクトルを得た。混合物の局所物性は直径 (d) が 200、120 および 50 nm のポリスチレン (PS) 粒子を用いて評価した。試料中における PS 粒子の熱運動は、倒立蛍光顕微鏡に付属した電子増倍型電荷結合素子 (EMCCD) カメラを用いて追跡した。同一試料中の異なる 20 点の場所で、1 点の測定箇所につき 10 回ずつ測定を行った。反応過程における貯蔵弾性率 (G') および損失弾性率 (G'') を評価した。 G' および G'' は反応時間の経過に伴い増加した。 G' は約 15 時間で一定値に到達し、 G'' は約 13 時間で最大となった後に減少した。理想網目を仮定し、24 時間後の G' 値と単位体積当たりのネットワーク鎖数の関係から、網目の平均サイズを算出した結果、0.2 nm 程度であった。反応 1、12、24 時間後の混合物の流動性を目視で確認した。12 時間後における混合物は流動したが、24 時間後では流動しなかった。

硬化過程における第一級、第二級および第三級アミノ基の濃度 (C_1 , C_2 , C_3) 変化を追跡した。それぞれの濃度は、フーリエ変換赤外分光スペクトルにおけるエポキシ基および第一級アミノ基の吸収強度に基づき算出した。 C_1 および C_2 は時間の経過に伴い、それぞれ、減少および増加した。その後、 C_3 が増加し、12 時間後に一定値に到達した。一方、粘弾性測定の結果から、12 時間静置後においても、混合物は巨視的に流動したことから、系中には架橋によって形成された網目すなわち架橋密度が密な領域と未架橋の領域が存在すると考察した。

硬化過程における $d = 200 \text{ nm}$ の粒子の平均二乗変位 ($\langle \Delta r^2(t) \rangle$) と観測時間 (t) の関係を検討した。平均二乗変位は同一試料中の異なる 20 箇所にて測定しており、1 点の測定箇所

にて 10 回平均して得られた $\langle \Delta r^2(t) \rangle$ に対応する。1 時間静置した混合物においては、すべてのプロットの傾き (n) は 1 であった。この結果は、粒子の拡散が酔歩モデルに従うことを示しており、一般的な液体中で観測される挙動である。また、時間経過に伴い n は減少し、12 時間以降では $n \sim 0$ となった。これは、硬化反応によって形成された網目構造によって、粒子の運動が抑制されたことを示している。硬化過程における不均一性を検討するため、粒子の平均四乗変位と平均二乗変位の比に対応するノンガウシアンパラメーター ($\alpha_2(t)$) を算出した。系が不均一な場合、 $\alpha_2(t)$ は大きな値となる。

$\langle \alpha_2(t) \rangle$ と静置時間の関係を検討した。 $\langle \alpha_2(t) \rangle$ は $t = 0 \sim 1.5$ s における $\alpha_2(t)$ の平均値である。 $d = 200$ nm の場合、 $\langle \alpha_2(t) \rangle$ は時間の経過に伴い増加し、6 時間後で最大となった後、減少した。また、サイズの小さな粒子を用いて同様の解析を行った。その結果、 $d = 200$ nm の場合と同様の挙動が観測されたが、 $d = 120$ および 50 nm の場合、静置時間が 12 および 14 時間の際に $\langle \alpha_2(t) \rangle$ の最大値が観測された。これらは、不均一性の空間スケールが硬化反応の進行に伴い減少することを示している。不均一性は網目サイズよりも十分に大きい領域で観測されているため、不均一性の空間スケールの減少は未架橋領域のサイズの減少に対応すると結論した。

また、分子鎖中にメカノクロミック部位を導入した試料を用いて、PS スピンコート薄膜中に誘起された応力を蛍光スペクトルの変化として計測する手法を提案し、PS 薄膜の応力緩和について検討した。

PS の溶媒キャスト膜 (膜厚 $5 \mu\text{m}$) に伸長ひずみを印加すると、発光極大波長が長波長側にシフトした。PS 薄膜に伸長ひずみを印加することで分子鎖が配向し、その結果、発光部位の凝集状態が変化したと考えれば、蛍光発光が長波長側にシフトすると考察できる。次に、種々の回転数で製膜したスピンコート膜 (膜厚 $1 \mu\text{m}$) の蛍光スペクトルおよび発光極大波長を評価した。回転数の増加に伴い、上述と同様に発光極大は長波長側にシフトした。この結果は、製膜時の遠心力によっても分子鎖は伸長ひずみを加えた場合と同様に伸張され、その程度は回転数の増加とともに顕著になることを示している。また、スピンコート膜を PS の良溶媒であるトルエンの蒸気に曝すと、発光極大波長は 430 nm 程度まで戻った。したがって、スピンコートによって誘起された高分子鎖の伸張配向は溶媒アニールによって緩和し、キャスト膜と同様なランダム配向に戻ると結論できる。これらの手法をエポキシ樹脂の硬化過程に応用すれば、応力の時空間分布が評価できると期待している。

5 . 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 5 件)

S. Shimomura, M. Inutsuka, K. Tajima, M. Nabika, S. Moritomi, H. Matsuno, and K. Tanaka, Stabilization of Polystyrene Thin Films by Introduction of a Functional End Group, *Polym. J.* 48, 949–953, 査読有, 2016.
DOI: 10.1038/pj.2016.58

A. Shundo, K. Hori, D. P. Penaloza, Y. Matsumoto, Y. Okumura, H. Kikuchi, K.E. Lee, S.O. Kim, and K. Tanaka, Hierarchical Spatial Heterogeneity in Liquid Crystals Composed of Graphene Oxides, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18, 22399–22406, 査読有, 2016.
DOI: 10.1039/c6cp03614g

H. Matsuno, R. Tsukamoto, Y. Kaneshiro, S. Yamada, and K. Tanaka, Platelet Adhesion on Films of Poly(vinylene carbonate) and Its Derivatives, *Chem. Lett.* 45, 913–915, 査読有, 2016.
DOI: 10.1246/cl.160373

Y. Oda, C. Zhang, D. Kawaguchi, H. Matsuno, S. Kanaoka, S. Aoshima, and K. Tanaka, Design of Blood-Compatible Interfaces with Poly(vinyl ether)s, *Adv. Mater. Interfaces* 3, 160034, 査読有, 2016.
DOI: 10.1002/admi.201600034

M. Sen, N. Jiang, J. Cheung, M. K. Endoh, T. Koga, D. Kawaguchi, and K. Tanaka, Flattening Process of Polymer Chains Irreversibly Adsorbed on a Solid, *ACS Macro Lett.* 5, 504–508, 査読有, 2016.
DOI: 10.1021/acsmacrolett.6b00169

[学会発表](計 20 件)

田中 敬二, 時空間分割レーザー分光測定による高分子界面の構造・物性・機能評価, 高分子学会東北支部講演会, (招待講演), 2017.2.7, 東北大学片平キャンパス (宮城県・仙台市)

田中 敬二, 異種固体界面における高分子鎖の凝集状態と緩和ダイナミクス, 第 2 回構造接着研究シンポジウム, (招待講演), 2017.1.20, つくば国際会議場 (茨城県・つくば市)

K. Tanaka, Polymer Relaxation at Interfaces with Inorganic Materials, The 10th Asian-Australasian Conference on Composite Materials (ACCM-10), (招待講演), 2016.10.16–19, Busan (Korea)

田中 敬二, 中性子反射率測定による無機固体界面上に調製したゴム架橋薄膜の凝集状態, 平成 28 年度薄膜・界面研究会, (招待講演), 2016.9.28, 研究社英語センター (東京都新宿区)

K. Tanaka, Interfacial Local Conformation of Polymers, The XXV International Materials Research Congress (IMRC2016), (招待講演), 2016.8.14-19, Cancun (Mexico)

K. Tanaka, Relaxation Behavior of Polymer Chains at Solid Interfaces, The XVIIth International Congress on Rheology (ICR2016), (招待講演), 2016.8.8-13, Kyoto Terrsa (Kyoto)

田中 敬二, 異種固体界面における高分子鎖の凝集状態とダイナミクス, プラスチック成形加工学会第 27 回年次大会, (招待講演), 2016.6.14-15, タワーホール船堀 (東京都江戸川区)

K. Tanaka, Spatial Dependent Rheology in Soft Networked Systems, The 11th International Conference on Advanced Polymers via Macromolecular Engineering (APME 2015), (招待講演), 2015.10.18-22, Pacifico Yokohama (Yokohama)

K. Tanaka, Micro-rheology of Supramolecular Systems, International Science & Nature Congress 2015 (ISNaC2015), (招待講演), 2015.9.21-23, Kuala Lumpur (Malaysia)

M. Inutsuka, Aggregation States of Poly(methyl methacrylate) Stereocomplex at Air and Water Interfaces, XXIV International Materials Research Congress (IMRC2015), (招待講演), 2015.8.15-20, Cancun(Mexico)

Keiji Tanaka, Aggregation States of Polymers at Non-solvent Interfaces by Neutron Reflectivity, 2nd Asia-Oceania Conference on Neutron Scattering (AOCNS 2015), (招待講演), 2015.7.19-23, Sydney(Australia)

〔図書〕(計 1 件)

春藤 淳臣, 田中 敬二, シーエムシー出版, 低分子ゲルの開発と応用(第 4 章超分子ヒドロゲルの局所領域におけるレオロジー特性), 2016, 249

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.cstf.kyushu-u.ac.jp/~tanaka-lab/>

6 . 研究組織

(1) 研究代表者

田中 敬二 (TANAKA, Keiji)
九州大学・工学(系)研究科(研究院)・教授
研究者番号 : 20325509

(2) 研究分担者

春藤 淳臣 (SHUNDO, Atsuomi)
九州大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授
研究者番号 : 40585915

犬束 学 (INUTSUKA, Manabu)
九州大学・工学(系)研究科(研究院)・特任助教
研究者番号 : 70735852