

令和 2 年 6 月 20 日現在

機関番号：34406

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K06006

研究課題名(和文) ブラシ状シラン鎖を利用した高強靱性の新規エポキシナノコンポジットの創製

研究課題名(英文) Development of new toughened epoxy nano-composite using brush-like silane chain

研究代表者

中村 吉伸 (NAKAMURA, Yoshinobu)

大阪工業大学・工学部・教授

研究者番号：70298800

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：界面を結合させる、あるいは鎖長の異なるハイドロカーボン鎖を有するシランカップリング剤で無機粒子の表面処理を行い、エポキシ樹脂コンポジットを作製した。曲げ強度、破壊靱性、吸水性等を測定し、破壊靱性は、界面結合型とハイドロカーボン型で高く、メカニズムはクラックを迂回させるエネルギー吸収であった。ブラシ状シランカップリング剤鎖がエポキシコンポジットの耐衝撃性向上に有効であることが分かった。

計画外の成果も得られた。シランカップリング剤は工業的には一括添加で加えられる場合が多いが、この方法でも効果が高いこと、コンポジットの吸水率低減には、ハイドロカーボン型が優れることが分かった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

エポキシコンポジットは電子材料等で広く使われており、特性向上にシランカップリング剤は汎用されているが、界面の接着だけでなくブラシ状ハイドロカーボン鎖を成長させることで破壊靱性(=耐衝撃性)が向上することが分かった。ハイドロカーボン鎖シランカップリング剤の存在は、エポキシコンポジットの吸水率低減や力学的強度向上にも効果を発現することが分かった。また、シランカップリング剤を一括添加するインテグラルブレンド法の効果が高いことが分かった。つまり、エポキシコンポジットの特性向上へのシランカップリング剤の使い方は、従来の概念とまったく異なる考え方が効果的で、高性能化への明確な指針を示すことができた。

研究成果の概要(英文)：Surface treatment of inorganic particles with silane coupling agents with reactivity to epoxy resin or hydrocarbon chain was done and incorporated with epoxy resin. The fracture toughness was measured. The surface treatment was useful to improve fracture toughness of epoxy composite. Brush-like hydrocarbon chain on an inorganic surface was found to be useful to improve fracture toughness (namely impact strength) of epoxy composite. Further, it was found that to decrease water absorption of epoxy composite, the hydrocarbon type was more useful than the reactivity type. Two addition methods were compared, a pre-treatment method and an integral blend method in which all components were mixed simultaneously. The integral blend method was determined to be superior to the pre-treatment method for water absorption and mechanical properties, which was contrary to the conventional view.

研究分野：化学

キーワード：エポキシ樹脂 複合材料 界面 応力緩和 シランカップリング剤 表面処理 破壊靱性 耐衝撃性

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

(1) 無機粒子充てんエポキシコンポジットは、電子材料等に工業的に幅広く用いられており、特性の向上にシランカップリング剤も広く用いられていたが、エポキシ樹脂と反応性を有するシランカップリング剤による界面の接着が主なる目的で、界面を逆に疎水化する、反応性を低下させる効果等はまったく考慮されていなかった。

(2) シランカップリング剤は、学問的には無機粒子の表面処理で研究されてきたが、工業的には他の成分と一括添加する「インテグラルブレンド法」で主に用いられてきた。両者の効果の比較検討はまったく行われなかった。

2. 研究の目的

(1) エポキシコンポジットの性能向上のための界面の設計指針を明らかにする。界面の化学的結合、疎水化、非接着等のコントロールにより、強度、破壊靱性、吸水性等の最適の界面とシランカップリング剤の最適分子構造を明らかにする。

(2) エポキシコンポジットの特性向上の観点から無機粒子の前処理法とインテグラルブレンド法を比較検討する。得られた効果の発現メカニズムを明らかにする。

3. 研究の方法

図1の各種シランカップリング剤でシリカ粒子の表面処理、あるいはインテグラルブレンド法によるエポキシコンポジットを作製し、「結合型」、「 hidroカーボン型」、「フルオロカーボン型」の強度、破壊靱性、吸水特性への効果を比較した。 hidroカーボン型やフルオロカーボン型では、シリカ粒子表面にブラシ状鎖が形成される。

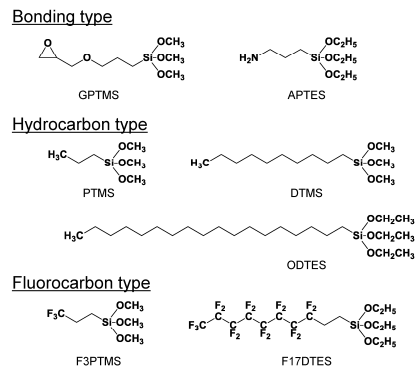


図 1

4. 研究成果

図2には、曲げ強度を示した。結合型が優れ、インテグラルブレンド法の効果が高かった。インテグラルブレンドの曲げ強度が高かったのは、エポキシ連続相に存在するシランカップリング剤分子が、分子構造に関係なく破壊伸びを向上させていた。

図3には、破壊靱性の結果を示した。結合型と前処理の hidroカーボン型(DTMS)の効果が高かった。

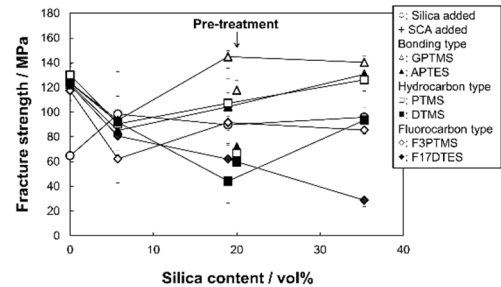


図 2

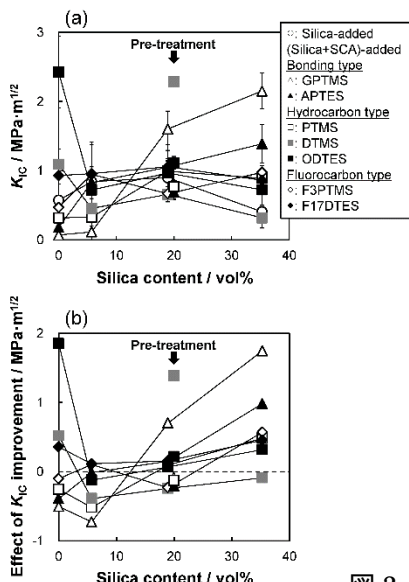


図 3

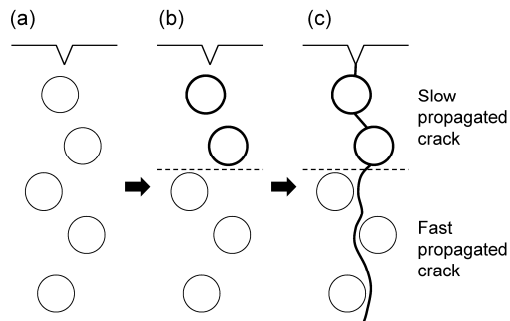


図 4

図4には、結合型の破壊靱性向上メカニズムを示した。クラック先端でシリカ粒子に応力が集中し、界面が剥離するエネルギー吸収で応力が緩和し、破壊靱性が向上していた。ハイドロカーボン型は、ブラシ状シラン鎖により剥離した界面の粒子を大きく迂回することで破壊靱性が向上していた。

図5には、吸水率の結果を示した。ハイドロカーボン型の吸水率が低く、従来効果的といわれていた結合型は効果が低かった。図5はすべてインテグラルブレンド法の結果であるが、前処理法は効果がより低かった。エポキシ連続相に存在するシランカップリング剤分子が、吸水率を効果的に低下させるためであった。

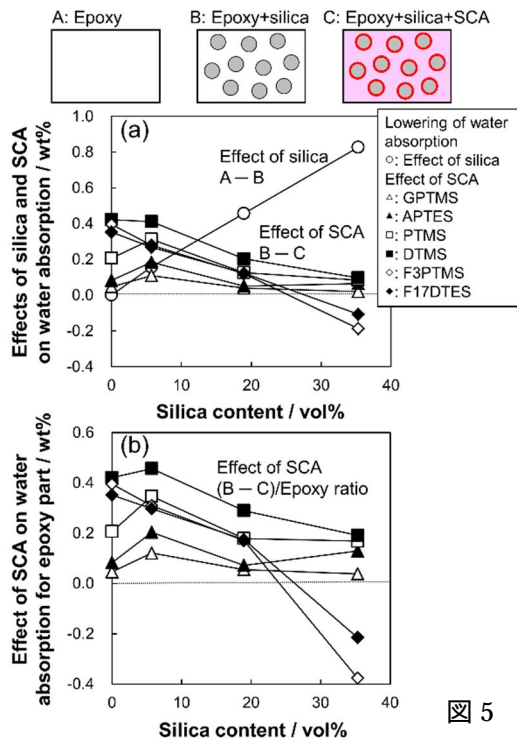


図 5

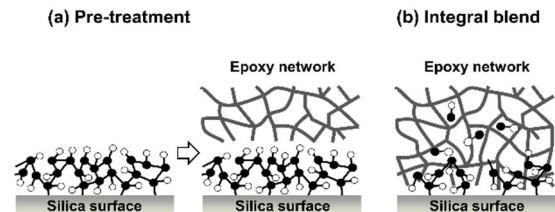


図 6

図6には、ハイドロカーボン型でもインテグラルブレンド法が前処理法より優れる理由を断面の走査型電子顕微鏡観察結果から推定して示した。前処理法(a)では、あらかじめ粒子表面に疎水性の処理層が形成されるので、これとエポキシ樹脂の界面の濡れ性が低下する。インテグラルブレンド法(b)では、モノマー状のシランカップリング剤分子は比較的エポキシ樹脂と相溶性が良好なので、硬化過程でエポキシ樹脂と絡み合いながら界面相が形成される。両者がよく絡み合った界面相が形成される。

エポキシコンポジットは電子材料等で広く使われており、特性向上にシランカップリング剤は汎用されているが、界面の接着だけでなくブラシ状ハイドロカーボン鎖を成長させることで破壊靱性が向上することが分かった。ハイドロカーボン鎖シランカップリング剤の存在は、エポキシコンポジットの吸水率低減や力学的強度向上にも効果を発現することが分かった。また、シランカップリング剤を一括添加するインテグラルブレンド法の効果が高いことが分かった。つまり、エポキシコンポジットの特性向上へのシランカップリング剤の使い方は、従来の概念とまったく異なる考え方が効果的で、本研究で高性能化への明確な指針を示すことができた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 7件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 堤 亮太, 岡田 駿, 藤井秀司, 中村吉伸	4. 巻 54
2. 論文標題 シリカ粒子表面のグリシドキシ基含有シランカップリング剤処理層の構造解析	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 日本接着学会誌	6. 最初と最後の頁 324 330
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 堤 亮太, 岡田 駿, 藤井秀司, 中村吉伸	4. 巻 54
2. 論文標題 シリカ粒子表面のグリシドキシ基含有シランカップリング剤処理層の構造解析	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 日本接着学会誌	6. 最初と最後の頁 324 330
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 堤 亮太, 佐々木凱央, 橋口千聖, 岡田 駿, 藤井秀司, 中村吉伸, 藤原和子, 日笠茂樹	4. 巻 54
2. 論文標題 アミノ基およびメルカプト基含有シランカップリング剤混合系で表面処理した炭酸カルシウム粒子表面上の処理層の構造解析	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 日本接着学会誌	6. 最初と最後の頁 133-140
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 T. Nakamura, H. Tabuchi, T. Hirai, S. Fujii, Y. Nakamura,	4. 巻 137
2. 論文標題 Effects of silane coupling agent hydrophobicity and loading method on water absorption and mechanical strength of silica particle-filled epoxy resin	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Applied Polymer Science	6. 最初と最後の頁 48615
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/app.48615	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 中村 充, 平井智康, 藤井秀司, 中村吉伸	4. 巻 40
2. 論文標題 エポキシ樹脂の吸水率におよぼすシリカ粒子とシランカップリング剤添加の影響	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ネットワークポリマー	6. 最初と最後の頁 170-176
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 中村 充, 松本 輝, 平井智康, 藤井秀司, 中村吉伸	4. 巻 56
2. 論文標題 シリカ粒子充てんエポキシ樹脂の強度と破壊靱性におよぼすシランカップリング剤の添加方法の影響	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 日本接着学会誌	6. 最初と最後の頁 No.7掲載決定
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 中村 充, 橋口千聖, 寺尾俊輝, 真鍋 圭, 小池一步, 矢野満明, 平井智康, 藤井秀司, 中村吉伸	4. 巻 56
2. 論文標題 シランカップリング剤の分子量が表面処理層の化学吸着率におよぼす影響	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 日本接着学会誌	6. 最初と最後の頁 No.12掲載決定
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計9件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 0件)

1. 発表者名 中村 充, 堤 亮太, 藤井秀司, 中村吉伸
2. 発表標題 シランカップリング剤を用いた無機粒子充てんエポキシ樹脂の低吸水性化
3. 学会等名 第67回 高分子年次大会 (主催: 高分子学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 中村 充, 堤 亮太, 藤井秀司, 中村吉伸
2. 発表標題 無機粒子充てんおよびシランカップリング剤添加によるエポキシ樹脂の低吸水性化
3. 学会等名 第56回 日本接着学会年次大会 (主催: 日本接着学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 中村 充, 田淵大貴, 藤井秀司, 中村吉伸
2. 発表標題 シリカ粒子充てんおよびシランカップリング剤添加によるエポキシ樹脂の低吸水性化
3. 学会等名 第39回 粘着技術研究会 (主催: 日本粘着テープ工業会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 堤亮太, 藤井秀司, 中村吉伸
2. 発表標題 TG分析によるシリカ表面のシランカップリング剤分子の分析
3. 学会等名 第66回高分子学会年次大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 堤亮太, 藤井秀司, 中村吉伸
2. 発表標題 メタクリロキシ基を有するシランカップリング剤の反応性と重縮合体の生成量
3. 学会等名 第55回日本接着学会年次大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 堤亮太、藤井秀司、中村吉伸
2. 発表標題 メタクリロキシ基を有するシランカップリング剤のシリカ表面への反応性に およぼす室温放置と後処理の影響
3. 学会等名 第63回高分子研究発表会 神戸
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 中村 充, 田淵大貴, 平井智康, 藤井秀司, 中村吉伸
2. 発表標題 シリカ粒子充てんエポキシ樹脂の吸水率と強度におよぼすシランカップリング剤の添加方法の影響
3. 学会等名 第57回日本接着学会年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 中村 充, 田淵大貴, 平井智康, 藤井秀司, 中村吉伸
2. 発表標題 エポキシ樹脂の吸水率と力学強度に及ぼすシランカップリング剤の分子構造
3. 学会等名 第69回ネットワークポリマー講演討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 中村吉伸
2. 発表標題 エポキシ樹脂のフィラー設計と表面処理
3. 学会等名 日本接着学会2018年度エポキシ実習セミナー（招待講演）
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 中村吉伸, 平井智康, 藤井秀司	4. 発行年 2020年
2. 出版社 サイエンスアンドテクノロジー株式会社	5. 総ページ数 360
3. 書名 シランカップリング剤の使い方と応用事例	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担者	藤井 秀司 (FUJII SYUJI) (70434785)	大阪工業大学・工学部・教授 (34406)	