

架橋ポリマーの吸湿下での構造変化の解析

Structural analysis of cross-linked polymers by absorbing moisture

岸 肇 松田 聡

Hajime KISHI Satoshi MATSUDA

兵庫県立大学

（概要）本研究は、吸湿による架橋ポリマーの物性変化原因を考察するため、ナノメートルサイズの構造変化を中性子小角散乱により解析することを目的とする。シアネートエステル硬化樹脂およびエポキシ硬化樹脂を架橋ポリマーのモデル物質として用い、重水による吸水膨潤量を変化させ中性子散乱プロファイル変化を追跡し、架橋ポリマー材料の吸水挙動と構造変化の関係検証を試みた。密閉ステンレス容器の中で 80℃ の重水中に硬化樹脂試料板を浸漬し、0～3wt%の吸水量を与えた試料について小角中性子散乱(SANS)プロファイルを得た。結果、シアネートエステル硬化樹脂とエポキシ硬化樹脂の非干渉性微分散断面計算値に対応する散乱強度差をとらえることはできたが、今回試行した重水吸収範囲内では各硬化樹脂において吸水前後の散乱強度差・構造差は検出されなかった。

キーワード：ネットワークポリマー，架橋，吸水，構造不均一性

1. 目的

ネットワークポリマーは炭素繊維強化複合材料のマトリックスポリマーとして用いられるように構造用途に適用される重要な高分子材料である。長期使用期間中に変化（劣化）しないことが望まれるが、実際には吸湿環境下で物性変化を生じる現状にある。吸湿による架橋ポリマーの物性変化原因を考察するため、ナノメートルサイズの構造変化を中性子小角散乱により検証することを目的とする。エポキシ硬化樹脂、フェノール硬化樹脂に代表されるネットワークポリマーはその重合・架橋過程で数ナノメートル～サブマイクロメートルサイズの不均一構造を形成することが知られている⁽¹⁻³⁾。本実験ではシアネートエステル硬化樹脂およびエポキシ硬化樹脂を架橋ポリマーのモデル物質として用い、重水による吸水膨潤量を変化させた硬化樹脂板の SANS プロファイルを測定し、架橋ポリマー材料の吸水挙動と構造変化の関係検証を試みる。

2. 方法

2.1 シアネートエステル樹脂原料および硬化樹脂作製

主剤として、ビスフェノール E 型シアネート樹脂（4'-エチリデンビスフェニレンシアネート、三菱ガス化学(株)製、P-201、シアネート当量 132g / eq. 以下 DCBE と略記）を使用した。硬化触媒として、リン系硬化触媒であるテトラフェニルホスホニウムテトラ-p-トリルボラート(東京化成工業(株)、以下 TPP-TTB と略記)、またはイミダゾール系触媒である 2-エチル-4-メチルイミダゾール(四国化成工業(株)製、キュアゾール 2E4MZ)を用い、触媒量は 0.3mmol に固定した。使用したビスフェノール E 型シアネート (DCBE) とテトラフェニルホスホニウムテトラ-p-トリルボラート(TPP-TTB)、2-エチル-4-メチルイミダゾール(2E4MZ)の分子構造を以下に示す(Fig.2)。

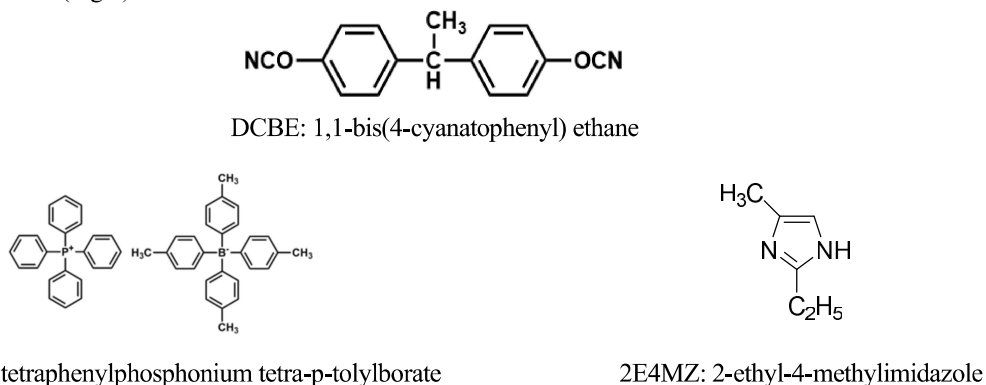


Fig.1 Chemical structure of raw materials to produce cyanate ester network polymer

シアネートエステルモノマー(DCBE)に硬化触媒(0.3mmol)を加え、100℃のオープンで加熱しつつ約 30 分間手攪拌した。その後、自転・公転ミキサーを用いて攪拌脱泡を行った。さらに真空オープンにて脱泡した後に 100℃に温めておいた離型処理済のアルミニウム型内に注型し、150℃/3h+ 180℃/5h+250℃/3h の硬化条件にて加熱し硬化樹脂板を作製した。

2.2 エポキシ樹脂原料および硬化樹脂作製

主剤のエポキシ樹脂としてビスフェノール A 型ジグリシジルエーテル(三菱ケミカル(株),jER825 エポキシ当量 175g/eq.以下 DGEBA と略記)を用いた。エポキシ当量は 175g/eq であった。硬化触媒として、2,4,6-トリスジメチルアミノメチルフェノール(東京化成工業(株), 以下 DMP と略記)を用いた。分子構造を以下に示す(Fig.1)。

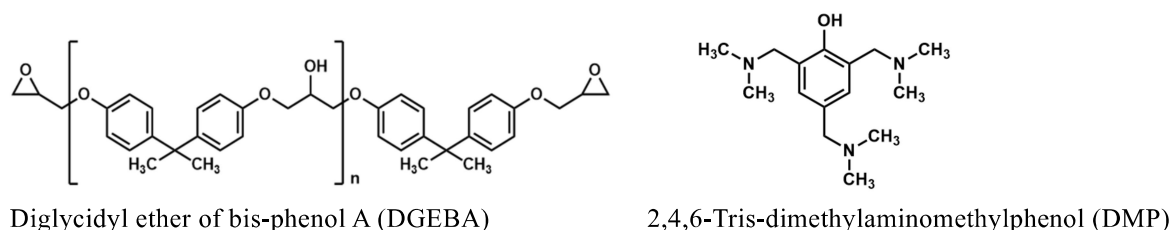


Fig.2 Chemical structure of raw materials to produce epoxy network polymer

エポキシモノマー (DGEBA) 100g に硬化触媒 3g を加えて手攪拌し、真空オープンにて脱泡した。2mm のテフロンシートをスペーサーとして挟んで 100℃に温めておいた離型処理済のアルミニウム型内に注型し、60℃/24h+200℃/2h,80℃/24h+200℃/2h または 120℃/6h+200℃/2h の 3 条件にてそれぞれ加熱を行い、樹脂硬化板を作製した。

2.3 吸水および SANS 測定

密閉ステンレス容器の中で 80℃の重水中に硬化樹脂試料板を浸漬し、0~3wt%の重水吸水量を与えた試料をシーリング材併用金属セル内に封入し、SANS 測定には JRR-3 の SANS-J (温度湿度コントローラー設置、試料-検出器間距離:10m および 2m) を用いた。

3. 結果及び考察

3.1 実験場の検証

乾燥状態のエポキシ硬化樹脂 (DMP-30 触媒によるアニオン重合型架橋樹脂) とシアネートエステル硬化樹脂 (2E4MZ 触媒によるトリアジン環架橋樹脂) の小角中性子散乱 (SANS) 曲線を比較した。非干渉性散乱測定域($0.15 < q < 6$) [nm^{-1}]においてエポキシ硬化樹脂の散乱強度はシアネート硬化樹脂の散乱強度よりも高くなった(Fig.3)。化学構造から計算したエポキシ硬化樹脂の非干渉性微分散乱断面積はシアネート硬化樹脂の約 1.5 倍であり(Table1)、実験で得られた散乱強度の高さ比(Fig.1)と一致した。つまり、散乱強度差はポリマー分子の原子組成を反映したものであり、精度の高い実験場であることを検証できた。干渉性散乱長密度、絶対強度化などの計算に参考資料^(4,5)を参照した。

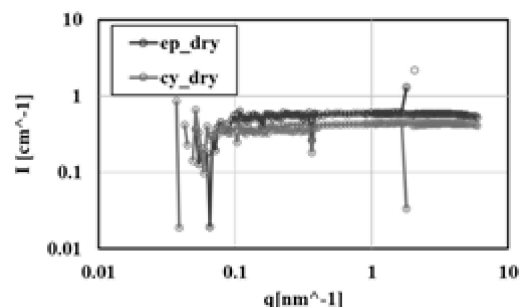


Fig.3 SANS curves of dry-state cured epoxy and dry-state cured cyanate ester

Table.1 Calculation for scattering density of cured polymers (dry-state cured epoxy resin and cured cyanate ester)

SANS	Ep_dry	Cy_dry
干渉性散乱長密度 $\rho[\text{cm}^{-2}]$	1.51E+10	2.58E+10
非干渉性散乱長密度 $[\text{cm}^{-2}]$	1.31E+11	1.02E+11
非干渉性微分散乱断面積 $[\text{cm}^{-1}]$	3.25E-01	2.16E-01
透過率	0.721	0.723
厚み[mm]	0.747	0.929
吸水率[wt%]	0	0

3.2 シアネートエステル硬化樹脂の重水吸収前後の SANS 比較

シアネートエステル硬化樹脂（乾燥時）および硬化樹脂を 80°C の重水に 240 時間浸漬させた後の SANS 結果を以下に示す(Fig.4)。Fig.4(a)は TPP-TTB 触媒系、Fig.4(b)は 2E4MZ 触媒系である。浸漬前と浸漬後の散乱強度に有意差は認められなかった。また、測定範囲($0.15 < q < 6$) [nm^{-1}]において明確なピークや変曲点は確認できなかった。散乱強度は微分散乱断面積に依存する。測定したシアネート硬化樹脂の重水吸水率は 2.1~2.2wt%と低く、D 元素導入によるコントラストが少なかったため有意差が検出されなかったと考える。

(a)

(b)

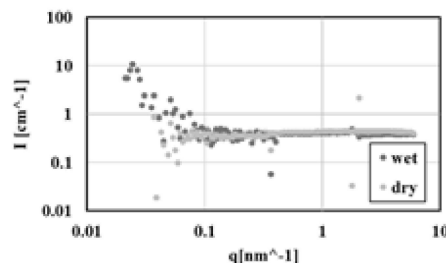
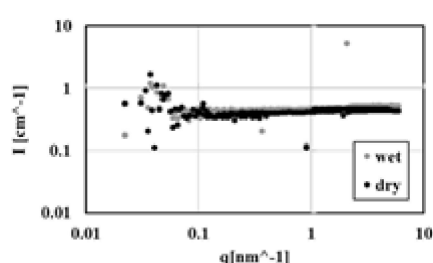
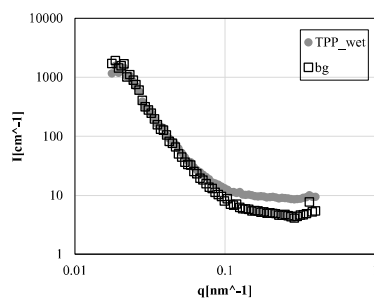


Fig.4 SANS of cured DCBE (wet/dry) (a) TPP-TTB catalyzed (b) 2E4MZ catalyzed

Fig.4(b)の SANS 小角領域において散乱強度増加が認められたが、干渉性散乱領域の試料曲線生データをバックグラウンド曲線と比較したものが Fig.5(b)であり、バックグラウンド自体の散乱立ち上がりが大きい。特に 0.1 nm^{-1} より小角域ではバックグラウンド散乱が試料散乱とほぼ重なり試料独自の散乱を明確に検出できなかった。2E4MZ 触媒系硬化樹脂のみならず Fig.5(a)の TPP-TTB 触媒系においても同様であった。硬化触媒間比較においても有意差は認められなかった。

(a)



(b)

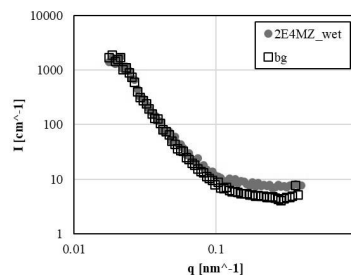


Fig.5 SANS of cured DCBE and the background (a) TPP-TTB catalyzed (b) 2E4MZ catalyzed

SANS コントラストを与えるために硬化樹脂に可能な限り重水を吸収させることが重要であるが、シアネート硬化樹脂はそもそも飽和吸水率が低い。また、飽和吸水量に近くなると硬化樹脂板に微小なクラックが生じてしまい、ポリマー固有の内部構造とは異なる散乱（外乱要因）が重なる。そこで、十分な架橋構造を形成しきる前の硬化反応率の低い段階の樹脂試料に重水を吸わせる試みも行った。リン系硬化触媒 (TPP-TTB) にて硬化温度を 180°C に低下させ樹脂のゲル分率を 70, 90, 100% に調整した試料に重水吸水を行った。しかしながら、意図に反し各試料の 80°C 240 時間後の各吸水率は 1.2, 1.6, 1.8wt% と低い状態であった。完全硬化させた樹脂試料と比較し、むしろ硬化不十分な状態とすることで重水吸水率が低下した。架橋形成が進行する過程でポリマー中の自由体積が広がることでそこが吸水サイトとなり吸水率が増加するメカニズムが働いていると考える。逆に硬化反応率を下げると材料密度が上がりかえって吸水率が低下したと考えられる。架橋シアネートポリマーの基本分子構造は極性が低く、水分子吸着に寄与するサイトが少ない。これらの SANS 非干渉性散乱領域データを Fig.6 に示す。ゲル分率の異なる部分硬化試料間に散乱強度差は認められず、また干渉性散乱領域もバックグラウンドと重なり、散乱ピークや変曲点を認めることができなかった。

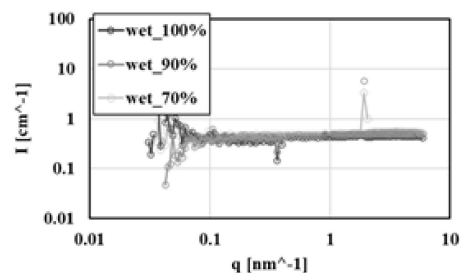


Fig.6 SANS of partially-cured DCBE catalyzed TPP-TTB (wet condition)

低吸水性であることは材料特性としては好ましいが、SANS 解析用モデル研究試料として重水により散乱コントラストを与えることが困難である。

3.3 エポキシ硬化樹脂の重水吸収前後の SANS 比較

エポキシ硬化樹脂（乾燥時）および硬化樹脂を吸水させた後の SANS 結果を Fig.7 に示す。(a)は 80°C/2h、(b)は 80°C/24h、(c)は 80°C/24h の後 200°C/2h で完全硬化させた樹脂の結果であり、重水の吸水率はそれぞれ 2.7%、2.5%、1.8%である。いずれの硬化条件においても、散乱強度は平坦であり、明確な散乱ピークは観察されなかった。また、重水吸水前後でもほぼ差がみられなかった。シアネートエステル硬化樹脂と同様、低吸水性ゆえに十分なコントラストが得られなかったためと考えられる。重水素化メタノールなどエポキシ樹脂に対して吸収性の高い溶媒を用いることにより、硬化過程で形成される周期的なマイクロゲル構造由来のピークを検出できると期待している。

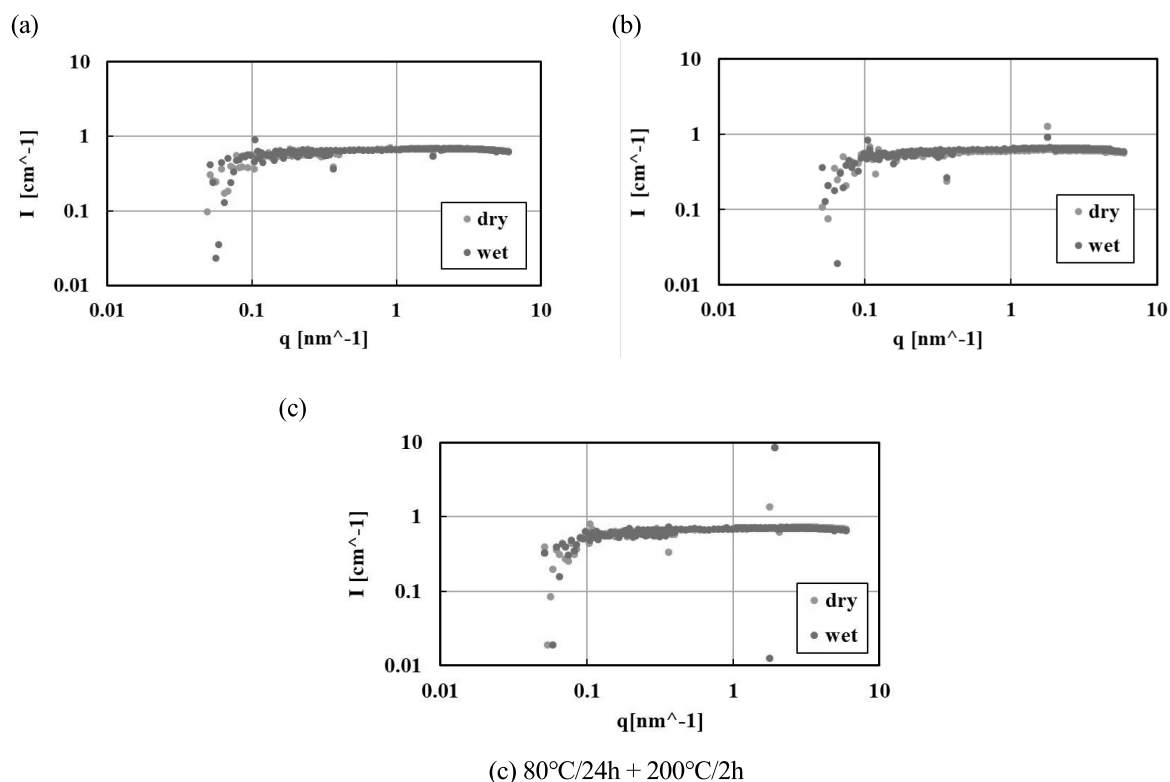


Fig.7 SANS of epoxy cured by different thermal history before and after moisture conditioning;
(a) 80°C/2h, (b) 80°C/24h, (c) 80°C/24h+200°C/2h

引用・参考文献

- (1) Atsushi Izumi, Toshio Nakao, Mitsuhiro Shibayama, Polymer, 59, 226-233 (2015)
- (2) Atsushi Izumi, Yasuyuki Shudo, Toshio Nakao, Mitsuhiro Shibayama, Polymer, 103, 152-162 (2016)
- (3) Ivan Krakovsky, Noemi K. Szekely, Eur. Polym. J., 47, 2177-2188 (2011)
- (4) 岡部 哲士, 狩野 武志, 長尾 道弘, 柴山 充弘, SANS-U における絶対強度化(2003.7.1)
https://www.issp.u-tokyo.ac.jp/labs/neutron/inst/sans-u/web-content/Analysis/absolute/Abs_Int.pdf
- (5) <https://www.ncnr.nist.gov/resources/n-lengths/> (Neutron scattering lengths and cross sections)