

非化学量論比で硬化したエポキシ樹脂のネットワーク構造および力学特性

(1 九大院統合新領域、2 九大院工、3 九大接着技研セ)

○春藤 淳臣¹、Nguyen Thao Phan¹、木原 功稀²、山本 智³、田中 敬二^{1,2,3}

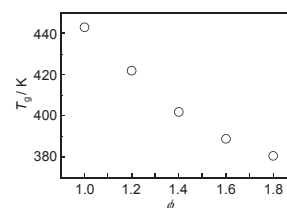
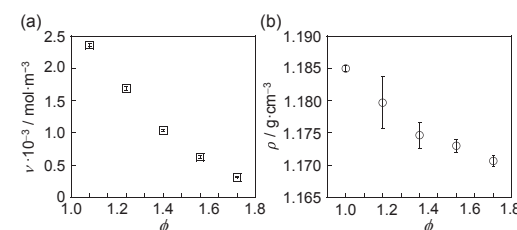
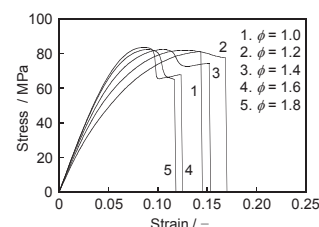
【緒言】代表的な熱硬化性高分子であるエポキシ硬化物は、エポキシ基を有する主剤とアミンなどの硬化剤の反応によって形成されるネットワーク構造を有し、接着剤や構造材料等として広く用いられる [1]。エポキシ硬化物は、無機・金属フィラーと複合化した状態でしばしば使用される。近年、フィラー界面近傍において、一方の成分が濃縮することが報告されており、化学量論から逸脱した状態で硬化反応が進行することが考えられる [2]。また、フィラー界面近傍における力学物性は、巨視的な物性に大きく影響することが報告されている [3]。したがって、エポキシ硬化物の力学物性を制御するためには、主剤と硬化剤の化学量論比がネットワーク構造、ひいては力学物性に与える影響を正確に理解する必要がある。そこで本研究では、化学量論比の異なるエポキシ硬化物を作製し、そのネットワーク構造と力学特性の関係を明らかにすることを目的とした。

【実験】主剤および硬化剤として、それぞれビスフェノール A ジグリシジルエーテル (DGEBA)、4,4'-ジフェニルメタン (DDM) を用いた。DGEBA および DDM を、エポキシ基に対するアミノ基のモル比 (ϕ) が 1.0~1.8 となるように混合し、窒素雰囲気下、363 K で 3 時間プレ硬化させた後、さらに 453 K で 12 時間ポスト硬化することによってエポキシ硬化物を得た。エポキシ基とアミノ基の反応は赤外吸収分光 (FT-IR) 測定に基づき確認した。エポキシ硬化物のガラス転移温度 (T_g) は示差走査熱量 (DSC) 測定に基づき評価した。 T_g は、ベースラインシフトにおける中点の温度と定義した。架橋密度 (ν) と質量密度 (ρ) は、それぞれ、テトラヒドロフラン (THF) を用いた溶媒膨潤試験、およびピクノメーターに基づき評価した。硬化物の力学物性は、引張試験に基づき評価した。

【結果および考察】

ϕ を変えて調製したエポキシ硬化物の FT-IR 測定を行った。 ϕ はモル当量からの逸脱の程度として表しており、値が大きいほど、エポキシ基に比べてアミノ基が過剰であることに対応する。エポキシ基に起因するピークは、 ϕ 値に依存せず、観測されなかった。一方、1 級および 2 級アミノ基によるピーク強度は ϕ 値と共に増加したことから、過剰なアミノ基の存在が確認された。Fig. 1 は、 ϕ と T_g の関係である。 ϕ の増加に伴い、 T_g は減少した。Fig. 2 は ν および ρ の ϕ 依存性である。 ϕ の増加に伴い ν 、 ρ ともに減少した。これは、アミンが過剰な場合、見かけの架橋密度が低下し、疎なガラス状態となったことを示しており、 T_g の減少と矛盾しない。Fig. 3 は、エポキシ硬化物の室温で測定した応力-ひずみ曲線である。アミンが過剰の場合、降伏後にネッキングが観測された。 ϕ の増加に伴いヤング率は増加したが、破断ひずみ、ならびに破断エネルギーは、増加後に減少した。当日は、分子動力学 (MD) 計算に基づくネットワーク構造とその不均一性についても併せて報告し、力学物性との関係を議論する。

- [1] A. Shundo, S. Yamamoto, K. Tanaka, *JACS Au*, **2**, 1522 (2022).
- [2] M. Aoki, A. Shundo, K. Okamoto, T. Ganbe, K. Tanaka, *Polym. J.*, **51**, 359 (2019).
- [3] H. K. Nguyen, A. Shundo, X. Liang, S. Yamamoto, K. Tanaka, K. Nakajima, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **14**, 42713 (2022).

Fig. 1 Dependence of ϕ on T_g for epoxy products.Fig. 2 Dependence of ϕ on (a) ν and (b) ρ for epoxy products.Fig. 3 Stress-strain curves for epoxy products with various ϕ s.

Network Structure and Mechanical Properties of Non-stoichiometric Epoxy Products, Atsuomi SHUNDO¹, Nguyen Thao Phan¹, Koki KIHARA², Satoru YAMAMOTO³, and Keiji TANAKA^{1,2,3}, ¹ Department of Automotive Science, ² Department of Applied Chemistry, ² Center for Polymer Interface and Molecular Adhesion Science, Kyushu University, Fukuoka 819-0395, Japan, Tel & Fax: +81-92-802-2880, E-mail: a-shundo@cstf.kyushu-u.ac.jp