九州大学学術情報リポジトリ
Kyushu University Institutional Repository

熱硬化性樹脂の局所領域における構造・物性に関する研究

青木，美佳

https://hdl.handle.net/2324/2236203

出版情報：九州大学，2018，博士（工学），課程博士
バージョン：
権利関係：やむを得ない事由により本文ファイル非公開（3）

論文の要約

氏　　名　：青木　美佳

論文題名　：熱硬化性樹脂の局所領域における構造・物性に関する研究

接着技術は、輸送機器やインフラ、電子機器分野など幅広い産業で用いられている。近年では、環境問題の観点から、自動車の車体軽量化を目的として材料のマルチ化が進められており、異種材料の接着が必要不可欠となっている。接着現象は古くから議論され、さまざまなモデルが提唱されている。しかしながら、接着現象を普遍的に説明しうる機構の理解には至っていないのが現状である。接着剤を用いた場合の接着特性は、界面相互作用だけではなく、接着剤自身の凝集力にも依存する。このため、接着剤の設計は化学構造や改質剤の添加に基づき行われてきた。しかしながら、熱硬化系接着剤の物性は硬化条件に強く依存し、化学構造や改質剤の効果が十分に生かされない場合も少なくない。このため、熱硬化樹脂に望みの物性を付与するためには、硬化過程における構造・物性とその不均一性の正確な理解が必要となる。また、界面では材料内部と比較してエネルギー状態が異なるため、樹脂の凝集状態、さらには、反応性や力学物性も異なることが予想され、これらの理解が喫緊の課題となっている。

本論文では、熱硬化性樹脂の局所領域における構造と物性の新たな解析手法を提案し、材料内部および界面近傍における熱硬化樹脂の構造・物性とその不均一性を解明することを目的とした。

第 1 章では、本研究の背景および目的を述べた。

第 2 章では、接着界面における耐熱性高分子の分子鎖熱運動性評価を目指し、蛍光プローブとしてのユウロピウム (Eu) 錯体の有用性について検討した。蛍光プローブ法は古くから高分子鎖の熱運動解析に用いられてきた。特に、薄膜や表面および固体界面など束縛場における高分子の分子鎖熱運動性評価手法として非常に有用である。一方、従来用いられてきた有機系蛍光プローブは熱安定性に乏しいため、高温での測定に適しておらず、熱硬化性樹脂のような高いガラス転移温度 (T_g) を有する高分子の熱運動性評価には至っていない。本研究では、耐熱性蛍光プローブとして、Eu 錯体を分散させた高分子膜の蛍光スペクトルの温度依存性を評価した。その結果、高分子の局所運動に依存する $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 遷移と、依存しない $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ 遷移の強度比を温度の関数として評価することによって、高分子の T_g を評価可能であることを見出した。また、Eu 錯体を蛍光プローブとして用いた場合、エポキシ樹脂のような高い T_g を有する高分子の熱運動性評価にも適用可能であることも明らかにした。

第 3 章では、銅界面近傍におけるエポキシ樹脂の凝集状態を検討した。接着界面における熱硬化性樹脂は材料中に埋もれているため、その凝集状態を実験的に直接評価することは極めて困難である。このため、これまでの検討では、界面を物理的に破壊した後にキャラク

タリゼーションを行う方法が採用されていた。しかしながら、破壊面から接着界面の描像を推測する手法はその妥当性に乏しく、接着実界面の正確な凝集状態が評価できないという不安を払拭できない。本研究では、接着界面の非破壊評価手法の確立と化学組成の正確な理解を目的として、基板上に(銅/エポキシ樹脂)二層膜を調製し、Ar イオンエッチングにて薄化した銅層の表面上から X 線を入射し、角度分解で光電子分光測定を行った。その結果、銅界面近傍ではアミン成分が選択的に濃縮しており、アミン成分の濃度はバルクのそれと比較して 2 倍程度であった。また、濃縮層の厚さは 10 nm 以上であることことを見出した。

第 4 章では、エポキシ樹脂の硬化過程および硬化後における不均一性を非破壊で評価し、不均一性が破壊特性に与える影響を検討した。硬化過程における不均一性は、粒子サイズに応じた局所領域における物性評価が可能な、粒子追跡法に基づき評価した。硬化過程において、（1）サブミクロンの空間スケールの不均一性が生じること、ならびに（2）不均一性の空間スケールは反応の進行に伴い減少することを見出した。また、不均一性とその空間スケールの変化は、系中における架橋密度の疎密を反映していることを確認した。硬化後のエポキシ樹脂内部における分子運動性を誘電緩和測定に基づき評価した結果、ガラス転移温度におけるセグメント運動の見かけの活性化エネルギーは硬化温度に依存することも明らかにした。不均一性の程度が異なるエポキシ樹脂を試料として、有機溶媒中におけるソルベントクラック現象を観察することにより、破壊特性を評価した。その結果、より不均一なエポキシ樹脂ほど破壊に至る時間が短く、樹脂中の残留応力や凍結ひずみが大きい可能性が示唆された。すなわち、エポキシ樹脂の硬化過程において生じた空間不均一性は、破壊特性に影響を与えると結論した。

第 5 章では、第 2 章、第 3 章および第 4 章を総括した。