

おだぎりのぶゆき
氏名 小田切信之
授与学位 博士(工学)
学位授与年月日 令和3年3月25日
学位授与の根拠法規 学位規則第4条第1項
研究科, 専攻の名称 東北大学大学院工学研究科(博士課程) 航空宇宙工学専攻
学位論文題目 エポキシ系熱硬化性樹脂の架橋構造形成と物性発現に関する研究
指導教員 東北大学教授 岡部 朋永
論文審査委員 主査 東北大学教授 岡部 朋永 東北大学教授 燈明 泰成
教授 大内 二三夫 東北大学准教授 白須 圭一
(ワシントン大学)

論文内容要旨

熱硬化性樹脂の代表格であるエポキシ樹脂は、その高い力学特性と優れた成形性のため、塗料、接着剤用途など、広く社会で実用化されてきた。特に炭素繊維複合材料のマトリックス樹脂としての適用は、航空機の高性能化と軽量化に欠かせないものとして知られている。しかしながら、エポキシ樹脂と硬化剤との反応はいくつもの素反応からなり、その反応機序も複雑なため、熱可塑性樹脂のような明快な反応メカニズム解析ならびに生成した構造の解析は困難であった。本論文はエポキシ樹脂の架橋構造形成と物性発現について論じたものであり、全編5章からなる。

第1章は序論で、研究の背景、目的および構成を述べた。

エポキシ樹脂の価値を一層引き出すためには、原子・分子レベルのナノスケールからメゾスケールの材料構造の制御を経て、航空機等の実大スケールで一層の高度化を実現するといったアプローチが必要である。このためには、基本に戻ったメカニズム解明が欠かせないと認識のもと、本研究に取り組んだ。

第2章では、次の現状認識と課題認識のもと、研究を行った。

まず、エポキシ樹脂は同じ主剤と硬化剤の組み合わせでも、その配合比が変わるだけで、硬化物の機械的・熱的な特性が大きく変わることが知られている。配合の基本は、エポキシ基の数と、硬化剤の反応性基(アミンなど)の反応当量を同一にする。すなわち、硬化剤のエポキシ当量比(Epoxy Equivalent Ratio (EER))を化学量論量の1.0とすることが原則であった。しかし、産業界ではしばしばEERを1.0から逸脱させた場合に、機械的・熱的性質が改善されることが知られており、常用されている。既往の研究においてもEERと機械的特性、 T_g との関係について評価した例が報告されているが、EERを大胆に変化させての系統的な研究例は殆ど知られていない。

本章では同一エポキシ樹脂成分でありながら、EER の異なる組成を作成し、分子構造と機械的特性との関係の評価した。また EER を変えることによる分子構造の違いを MD を適用して可視化し、新たに“分岐度”を提唱し、構造の違いに注目した。

その結果、以下の結論を得た。

- (1) 0.6 当量 (EER=0.6) の系では最終硬化度が低く、脆性的性質を示したが、当量比の高い系よりもヤング率が高く、ガラス状の状態での熱膨張係数と比熱は高かった。一方、より当量比の高い系は、延性が向上し、ヤングが低下することが認められた。
- (2) GRRM とエポキシヒドロキシル基 (OH 基) 反応 (エーテル化反応と呼称) によって計算された活性化エネルギーと生成熱を反映した硬化シミュレーションにより、エポキシアミン系の硬化挙動を明らかにした。硬化シミュレーションによって計算された最終硬化度およびゲル化点は、実験値および理論値とよく一致した。これらの結果に基づいて、エポキシアミン系の分岐度 (DoB) を求めた。
- (3) 硬化シミュレーションから得られた架橋構造を表す DoB を考慮することにより、エポキシ当量比と機械的特性の関係が明らかになった。0.6 当量 (EER=0.6) のサンプルの DoB は 98% であり、分岐が優先する構造を示した。一方、当量比の高い系では、分岐の程度が 10~15% 低く、直鎖構造の比率が高くなっていた。高い当量比で見られる低い DoB は、延性の増大と対応した。
- (4) 0.6 当量 (EER=0.6) では、硬化度、引張強度、および破断伸度は他の当量比の系よりも小さく、脆性破壊挙動を示した。これは、DoB が比較的高いマイクロゲルが過剰の未反応エポキシに分散し、部分的な連結によって分子ネットワークを形成していることを示唆している。この連結したマイクロゲルは、より高いヤング率、CTE、および比熱を発現したと考えられる。

第 3 章では、次の現状認識と課題認識のもと、研究を行った。

潜在硬化性を有する配合物として、二官能エポキシ樹脂 (主剤) と、ジシアンジアミド (DICY) を潜在性硬化剤、ジクロロジメチルウレア (DCMU) を硬化促進剤とする基本的な組み合わせの樹脂系は広く実社会に普及している。

実用の世界では、低い温度で硬化させるために、DCMU を添加することが常用されてきたが、よりバランスのとれた機械的特性を発現するには高い温度で硬化する方がよいことが経験的に知られていた。本樹脂系は、硬化経路 (条件) によって機械的性質が異なる現象が知られているにもかかわらず、その理由の本質的な解明は不十分であった。本章では、硬化温度によって反応機序が変化し、その結果架橋構造の違いをもたらす、機械的性質や熱的性質が変化するメカニズムを明らかにすることを目的とした。分子構造の違いについては MD を用いて検討した。

その結果、以下の結論を得た。

- (1) 同じ混合物を出発原料にしても、硬化条件を変えることで、反応プロセス、機械的、熱的特性に大きな変化が見られることがわかった。T_gは硬化温度の上昇によって低くなり、160°Cで硬化した試料は100°Cのステップ硬化を介した試料に比べて10°C程度小さかった。一方、ヤング率は高温硬化条件の方が高かった。これは、硬化条件の変化により架橋構造に差異が生じていることを示唆するものである。
- (2) 低温の硬化条件では、DICYがエポキシへ容易に溶解しないためにDICY-エポキシの反応に先立ってDCMUの熱解離により生じたジメチルアミンとエポキシの反応を起点としてエポキシのアニオン重合が比較的多く生じることで、分岐度の高い架橋構造を形成する。その結果、比較的密な架橋構造を形成するために、T_gが高い。
- (3) 高温条件では、DICYが早期に溶解するため、アニオン重合と同時にDICY-エポキシ反応も進行する。また、GRRMによる量子化学計算より、DCMUの触媒作用はジメチルアミンとエポキシ基の反応に伴うOH基によるDICYの溶解促進だけでなく、アミン-エポキシ基反応の活性化エネルギー低減によるDICY反応自体も促進することがわかった。この反応では、DICYのOH基、アミンとエポキシ基が反応するため、分岐間にDGEBA1分子が介入することで直鎖度の高い構造ができる。結果的に架橋密度が低くなるために、低温硬化条件よりもT_gが低い。
- (4) ミクロゲル形成のメカニズムと、ミクロゲルの成長・連結も反応温度によって異なる。低温ではミクロゲル形成後にエポキシ反応の終端が起こり、ミクロゲル同士の結合は疎であるため、マクロ特性であるヤング率は低くなる。高温ではエポキシ基の終端はミクロゲル内で比較的多く生じ、ミクロゲル同士の架橋は進みやすいと考えられる。結果としてマクロな特性であるヤング率が上昇した。

第4章では、次の現状認識と課題認識のもと、研究を行った。

ここでは、対象をボーイング787に採用されている実用プリプレグ材(T800S/3900-2B：東レ(株)製)に用いられている3900樹脂に広げた。航空機に必要とされる耐衝撃性(非繊維支配の特性)の発現はメゾスケールの樹脂モルフォロジーが鍵を握るため、硬化過程での昇温速度の違いが及ぼす影響を解析した。

T800S/3900-2Bを構成する3900樹脂は「粒子層間強化」技術のスタンダードとして知られているが、一方で耐衝撃性向上アプローチとして広く知られる「反応誘起相分離型」の熱硬化性ポリマーアロイ技術を比較対象として解析し、樹脂の破壊靱性に及ぼす硬化条件、特に昇温速度の影響について研究した。

その結果、以下の結論を得た。

- (1) 構造周期の小さい共連続ミクロ相分離構造を有する熱硬化性エポキシポリマーブレンド系樹脂は、優れた破壊靱性を示した。

- (2) 上記樹脂の破壊靱性 K_{Ic} は、硬化中の昇温速度に敏感であり、 $0.5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ から $5.0^{\circ}\text{C min}^{-1}$ までの昇温速度の違いに応じて $0.9\sim 1.3\text{ MPa m}^{1/2}$ の広い範囲の K_{Ic} を示した。
- (3) 粒子強化型熱硬化性 3900 樹脂（ベースエポキシ/硬化剤樹脂に予め製造された強化粒子を添加）の破壊靱性 K_{Ic} は、同様の昇温速度の異なる条件下において、 $1.0\sim 1.1\text{ MPa m}^{1/2}$ の狭い範囲の破壊靱性を示し、昇温速度に対して安定であることがわかった。これは昇温速度が変化しても樹脂モルフォロジーに変化が生じないことが理由であった。
- (4) 同樹脂が、航空機用炭素繊維複合材料の世界標準となったのは、メゾスケールで制御されたモルフォロジーが硬化経路に対して安定なことが理由であることが改めて明らかになった。

第 5 章で、結論として以下を総括した。

本研究では、エポキシ系熱硬化性樹脂の架橋構造形成メカニズムと、硬化物の物性発現メカニズムに焦点をおいて、従来不足していた知見・データを実験的に取得するとともに、分子動力学法 (MD) によるモデリング解析を併用して反応機序と架橋構造を研究した。

第 2 章では、エポキシ組成物が、硬化剤の当量比を変えただけでも物性に大きな影響を与えることを、反応メカニズムの裏付けを持って明らかにした。これは樹脂組成設計上の新たな指針を与え、新たな高性能樹脂開発の推進に資するものである。

第 3 章では同じ樹脂組成物であっても硬化反応経路が異なるだけで熱的・機械的性質が大きく変わることを実験的に示し、併せて赤外分光スペクトル分析から反応機構を解析し、量子化学計算で裏付けた。風力発電用風車のごとく成形部材中の温度ムラが避けられない 100m 長に迫る大型部材でも最終物性を的確に設計するための重要な知見となる。

第 4 章では航空機で実用化されている材料を対象に、大型構造物の製造過程で耐衝撃性能に影響を与える要因を調べた。ここでは実用上の課題であった成形中の昇温速度の違いがメゾフェーズの樹脂モルフォロジーに影響をもたらすことに着目し、「反応誘起型相分離型」樹脂に対して「粒子強化型」樹脂がより安定であることを明らかにした。

以上本論文は、エポキシ樹脂の素反応からミクロゲル形成、高次構造の形成に至る広範囲の事象を、微視的から巨視的な視点と手法で捉え、その構造形成と物性発現に関する研究をまとめたものであり、学会のみならず、産業界を通じた社会実装の実現にとっても価値のある知見を提供するものであると期待する。

論文審査結果の要旨

熱硬化性樹脂の代表格であるエポキシ樹脂は、その高い力学特性と優れた成形性のため、塗料、接着剤用途など、広く社会で実用化されてきた。特に炭素繊維複合材料のマトリックス樹脂としての適用は、航空機の高性能化と軽量化に欠かせないものとして知られている。しかしながら、エポキシ樹脂と硬化剤との反応はいくつもの素反応からなり、その反応機序も複雑なため、熱可塑性樹脂のような明快な反応メカニズム解析ならびに生成した構造の解析は困難であった。本論文はエポキシ樹脂の架橋構造形成と物性発現について論じたものであり、全編 5 章からなる。

第 1 章は序論であり、研究の背景、目的および構成を述べている。

第 2 章では、エポキシ系熱硬化性樹脂の硬化メカニズムを実験、計算の両面から明らかにしている。エポキシ樹脂とアミン系硬化剤との反応の基本となる、2 官能エポキシ樹脂とアミン系硬化剤の単純な組み合わせを対象に、硬化剤のエポキシ当量比を化学量論量である 1.0 から意図的に変化させて、3 次元架橋構造と物性に及ぼす影響を実験および分子動力学計算を使用したモデリングにより明らかにしている。同じ主剤と硬化剤との組み合わせであっても、3 次元架橋構造が硬化剤当量比により大きく異なり、ヤング率をはじめとする力学特性にも大きな違いをもたらすことを示している。結果的に樹脂硬化物の熱的性質、脆性/延性を制御しうることを見出し、樹脂組成設計上の重要な知見を得ている。

第 3 章では、硬化反応の機序が架橋構造に及ぼす影響に関し議論している。汎用の 2 官能エポキシ樹脂に、ジシアンジアミドを硬化剤、ジクロロジメチルウレアを硬化促進剤とする基本的な組み合わせを対象に、樹脂組成を固定し初期の硬化温度を変えることによる反応機序の影響を実験および量子化学計算により詳細に分析、評価している。反応の初期に形成されるミクロゲル中の分岐度が変わり、これが架橋構造の違い、ひいては樹脂硬化物の機械的特性や熱的特性に影響を及ぼすことを明らかにし、硬化経路依存性が無視できないほどに影響を与えるといった重要な知見を得ている。

第 4 章では、粒子層間強化型および反応誘起相分離型の多元系熱硬化性樹脂の特性と反応経路依存性の関係を明らかにしている。ボーイング 787 に採用されている実用プリプレグ材を取り上げ、航空機に必要な耐衝撃性を、樹脂モルフォロジーに注目して評価している。該実用プリプレグに適用された「粒子層間強化」技術を、耐衝撃性向上のアプローチとして広く知られている「ポリマーアロイ」技術と比較し、前者の靱性発現のメカニズムがより安定していることをメゾフェーズの相分離に及ぼす反応経路依存性の視点で明らかにしている。これは、これまで試みられていないアプローチであり、学会・産業界の双方にとって有用な知見である。

第 5 章は結論である。

以上要するに本論文は、エポキシ樹脂の素反応からミクロゲル形成、高次構造の形成に至る広い範囲での事象を、微視的視点から巨視的視点まで広く捉え、その構造形成と物性発現に関する研究成果をまとめたものであり、航空宇宙工学および複合材料工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。