

小角 X 線散乱を用いたポリロタキサン添加エポキシ樹脂の相構造と接着特性 Phase morphology and adhesive property of polyrotaxane-modified epoxy adhesive revealed by small-angle X-ray scattering (SAXS) measurement

佐光貞樹^{1,*}, プルクサワン シラウィット^{1,2}, 横山 英明³

¹物質・材料研究機構 統合型材料開発・情報基盤部門

〒305-0047 つくば市千現 1-2-1

²筑波大学大学院 数理工学物質科学研究科, 〒305-8571 つくば市天王台 1-1-1

³東京大学大学院 新領域創成科学研究科

〒277-8561 千葉県柏市柏の葉 5-1-5

Sadaki Samitsu^{1*}, Sirawit PRUKUSAWAN^{1,2}, Hideaki YOKOYAMA³

¹Research and Services Division of Materials Data and Integrated System (MaDIS), National Institute for Materials Science (NIMS), 1-2-1, Sengen, Tsukuba, Ibaraki 305-0047, Japan

²Program in Materials Science and Engineering, Graduate School of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba, 1-1-1, Tenodai, Tsukuba, Ibaraki 305-8571, Japan

³Department of Advanced Materials Science, Graduate School of Frontier Sciences, The University of Tokyo, 5-1-5 Toudaikasiwakyanspasu, Kashiwanoha, Kashiwa-shi, Chiba 277-8561, Japan

1 はじめに

ポリロタキサン (PR) は、環状分子が線状分子から抜けないユニークな超分子構造を持つ新しい高分子モチーフの一つで、合成・物性の両面から盛んに研究が行われている。線状高分子に沿った環状分子の並進・回転運動を活用し、ドラッグデリバリー・医療材料・電子機能材料への応用が検討されてきた。ストレッチ性に優れたゲルやエラストマー・自己治癒材料・電池用バインダーといったゴム弾性特性の向上が数多く見出され、機械特性に対する超分子構造の効率が期待されている。ガラス状高分子の研究例は限られていたが、加藤・伊藤らがポリロタキサンガラスの開拓を精力的に推進しており、ポリロタキサンガラスの特異な力学物性とその破壊挙動が明らかになりつつある。我々は、熱硬化樹脂とポリロタキサンの高分子ブレンドに着目して、硬質エポキシ樹脂にポリロタキサンを添加したときの相溶性と機械特性の関係、特に接着特性の研究を行なった[1]。本課題では、小角 X 線散乱を用いた大域的構造評価と透過型電子顕微鏡 (TEM) による局所直接観察による構造解析を組合せ、PR 添加エポキシ樹脂の相構造と接着特性の相関関係を解明した。

2 実験

ポリカプロラク톤を側鎖に持つ市販の PR とビスフェノール A 型エポキシ樹脂を 90°C 加熱攪拌で均一混合した後、芳香族アミン (4,4'-diaminodiphenylmethane) を加えて、150°C で 2 時間熱硬化した。エポキシネットワークの剛直な分子構造によりガラス転移温度が 150°C 以上の耐熱接着剤

が得られた (図 1)。0.5mm 厚みのフィルムサンプルを作製し、KEK Photon Factory BL6A で小角 X 線散乱 (SAXS) 測定を行なった。測定は室温下で行ない、波長 1.5 Å、カメラ長を約 2.5 m に設定した。カメラ長はベヘン酸銀で校正した。SAXS パターンは 1M Piratus 検出器で画像として記録した後、SAnGLer で校正し、1 次元プロファイルに変換した。

同じ組成で作製した接着剤ブロック試料を、室温下ウルトラマイクロトームで切削処理し、超薄切片を作製した。超薄切片試料は、四酸化ルテニウム水溶液の蒸気に室温下で 15 分～1 時間暴露し、染色処理を行なった後、加速電圧 200 kV の透過型電子顕微鏡 (TEM, JEOL JEM-2100F) で観察した。

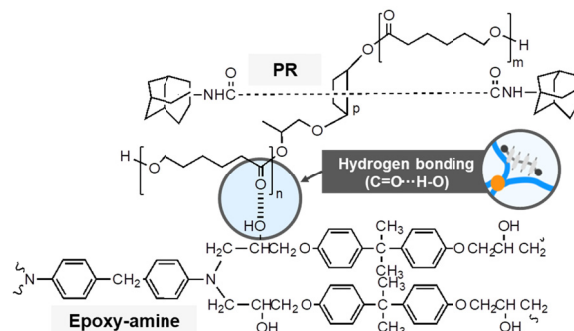


Fig. 1. Schematic illustration of polyrotaxane-modified epoxy adhesive. Reprinted from [2].

3 結果および考察

PR を 20 phr 添加したブレンド接着剤はアルミ基板に対して 12.4 MPa のせん断接着強度を示し、エポキシ樹脂のみより 3 MPa 接着強度が向上した。亀

裂を導入した接着試験片を作製し、ダブルビームカンチレバー試験でエネルギー解放率 G_{IC} を評価したところ、PR の添加により G_{IC} が 3.9 倍向上することが確認できた。接着強度と破壊靱性を向上させる PR 添加がもたらす強靱化機構を解明するため、PR 添加エポキシ接着剤の相構造を SAXS 測定と TEM 観察で評価した。

PR 添加量を変えたエポキシ接着剤の SAXS 測定を行なった (図 2)。エポキシ接着剤の SAXS プロファイルは $q < 0.2 \text{ nm}^{-1}$ でべき乗の依存性を示し、その指数は -4.3 ± 0.3 であった。この結果は、SAXS の長さスケールより十分大きな不均一構造が存在し、その極限則を反映していると解釈した。この構造不均一の起源は、エポキシ接着剤の硬化過程で架橋反応が不均一に生じることでであると報告されている[3]。PR 添加量が 20 phr と少ないサンプル (PR-20) の SAXS プロファイルはエポキシ接着剤単体のものとはほぼ同じであり、PR がエポキシネットワーク中に均一分散していることが確認できた。さらにポリロタキサン添加量を 50, 100 phr と増やしていくと $0.2 < q < 1.0 \text{ nm}^{-1}$ の散乱強度が増加し、シオルダー様の特徴が現れた。高添加量では PR がナノスケールの凝集構造を形成することが示唆された。

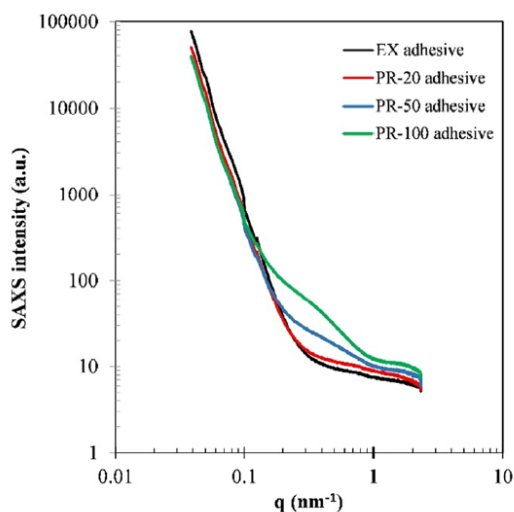


Figure 2. SAXS intensity of EX, PR-20, PR-50, and PR-100 adhesives plotted as a function of scattering vector. Adapted with permission from [1], *Macromolecules*, 52, 2464, 2019. Copyright 2019 American Chemical Society.

ポリカプロラク톤を添加したエポキシ接着剤の TEM 画像には、 $0.4\text{--}1.2 \mu\text{m}$ の球状ドメインが見られたのに対し (図 2a)、ポリロタキサンを同量添加したエポキシ樹脂では一様なコントラストの TEM 画像が得られた (図 2b)。TEM 観察の結果からも、SAXS 測定で示唆されたエポキシ接着剤中での PR の均一分散状態が支持された。

さらに、示差走査熱量計、赤外分光、動的粘弾性評価から、ポリロタキサン側鎖の効果によりポリロタキサンはエポキシ樹脂中に均一相溶し、 150°C 以

上の単一のガラス転移温度と 2 GPa 以上の高い弾性率を保持していることが分かった。

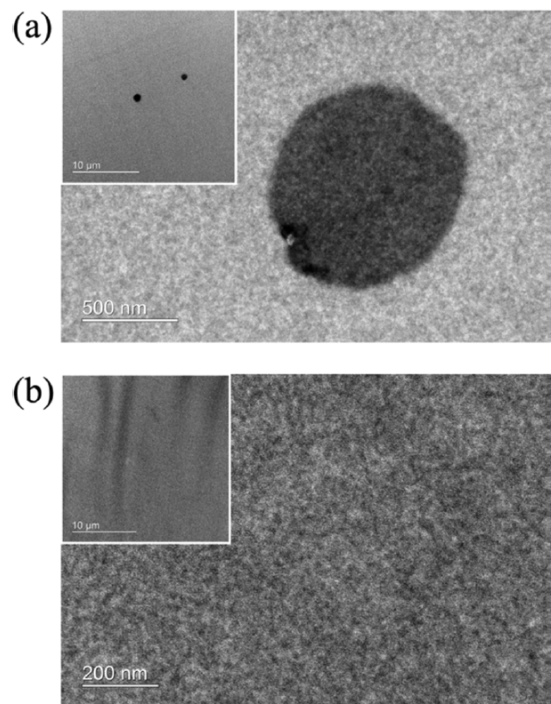


Figure 3 TEM images of (a) PCL-20 adhesive and (b) PR-20 adhesive observed after staining with RuO4. Inset: low-resolution TEM images. Adapted with permission from [1], *Macromolecules*, 52, 2464, 2019. Copyright 2019 American Chemical Society.

従来よく知られているエポキシ樹脂の強靱化機構は、ゴム相を添加して 2 相相分離構造を形成することが鍵であった。硬い相と柔らかい相の 2 相構造を持つ高分子材料を大変形すると、ゴム相のキャビテーションや界面剥離・界面でクラックのピン止めや分岐が生じ、破壊エネルギーを劇的に増大させる効果が知られている。一方、本課題で実施した SAXS 測定や TEM 観察によって、PR はエポキシ樹脂中に均一分散していることが明らかとなり、PR 添加エポキシ材料の力学特性向上は従来の相分離エポキシ接着剤とは異なる強靱化機構によって発現されている可能性がある。具体的には、PR が固くて脆い熱硬化樹脂に粘りを与え、均一分散状態でも破壊に対する抵抗値を向上できる新しい強靱化機構があると推測している。実際、PR を添加したエポキシバルク樹脂を引張試験で評価すると、弾性率はほとんど低下しないのに対し、破断強度と破断のびが大幅に向上しており、PR の添加がエポキシ樹脂の塑性変形能を向上させることが分かっている。また、接着試験片の破断面を観察したところ、マクロなき裂の進展方向以外にも微細な破壊面が広がっていた。これまでの結果から、PR 添加でエポキシ網目が塑性変形できるようになることで、き裂先端での応力集中を効率的に抑制できるようになったと考えている。

4 まとめ

小角 X 線散乱を用いた大域的構造評価と透過型電子顕微鏡 (TEM) による局所直接観察による構造解析を組合せ、PR 添加エポキシ樹脂の相構造と接着特性の相関関係を解明した。PR は、エポキシ接着剤の耐熱性を損なわず、強度・破壊靱性を向上させることができ、耐熱接着剤の性能を向上させる新しい添加剤として有望である。

謝辞

本研究は、物質・材料研究機構の内藤昌信氏との共同研究です。ここに記して感謝の意を表します。

参考文献

- [1] S. Prukusawan, S. Samitsu, H. Yokoyama, M. Naito, *Macromolecules* **52**, 2464 (2019).
- [2] S. Samitsu, S. Prukusawan, H. Yokoyama, M. Naito, *Polymer preprints, Japan*. 68, 1, 2F20, (2019).
- [3] Dušek, K. *Angew. Makromol. Chem.* 1996, 240 (1), 1-15.

* SAMITSU.Sadaki@nims.go.jp