

X線小角散乱法における重合有機相分離現象の解析 Analysis on Small angle X-ray Scattering for Polymerization Induced Phase Separation

水池 敦子^a, 宮崎 司^a, 金谷 利治^b
Atsuko Mizuike^a, Tsukasa Miyazaki^a, Toshiji Kanaya^b

^a日東電工株式会社, ^b京都大学
^aNitto Co., ^bUniversity of Kyoto

エポキシ樹脂の重合誘起相分離現象を用いての多孔体形成において、その形成過程を可視化・定量化する事は弊社のプロセス設計上非常に有用である。多孔体の構造周期が数 10 nm と小角散乱領域であり、重合誘起相分離現象が 100°C 以上の高温で、数秒単位で変化する挙動であるため、SPring-8 における小角散乱測定でその構造周期の時間変化を観測した。解析には 2 次元検出器を使用し、数秒の露光時間でも十分に解析可能なデータを取得した。その結果、エポキシ樹脂の重合誘起相分離現象における構造周期は数秒単位で変動している点や、その構造周期がある時間で停止している事が明らかとなった。諸条件によってその構造発展と停止時の構造が異なることが確認され、弊社にとって非常に有用な知見を得ることが出来た。

背景と研究目的：

エポキシ樹脂は機械的強度や長期間の寸法安定性、耐熱性や耐薬品性、各種変性剤の添加による性能可変性などの優れた材料特性を有しているために、塗料、電気電子材料、土木建築、接着剤といった広範な工業用材料として市場に流通している。その上、汎用性エポキシ樹脂はその製造方法が確立されている事から、コスト面からも優良な材料である。一方で樹脂多孔体は、シートや中空糸繊維や粒子状に成形加工が可能であり、孔径の大きさ、形状を制御して熱伝導材料、光学分割材料、分離材料として使用されている。

これらの製品が必要としている高選択性、高機械的耐性を実現させるために、弊社ではエポキシ樹脂多孔体の構造制御技術の構築を急務としている。

高分子の相分離機構を利用して作製する多孔質材料の一種として、これまで熱硬化性エポキシ樹脂の重合誘起相分離現象を利用した樹脂多孔体の研究がなされてきた[1][2]。エポキシモノマー樹脂と硬化剤、ポロゲンと呼ばれる重合に寄与しない樹脂の配合割合によって、2 相分離構造が形成される領域があり、割合と重合温度に依存性の相分離形状が少なくとも 3 種類あることが明らかとなっている(スポンジ状構造、3 次元共連続構造、連結小球構造)。これらはエポキシ樹脂の重合の進行とともに形成されることが分かっており、エポキシ樹脂や硬化剤、ポロゲンの種類によって複雑に相分離構造を変化させていることが明らかとなっているが、その構造の決定過程についての定量的な解析は示差走査熱量計などによる重合熱の解析に留まっていた。そのため、エポキシ樹脂や硬化剤の種類と割合を変化させながら様々な樹脂多孔体を形成し、さらにその特性を自在に制御するための、材料指針や製造指針が明確に立てられない状態であった。

そこで本研究では、熱硬化性エポキシ樹脂の相分離機構を、総括的かつ定量的に解明し、種々の目的に応じた樹脂多孔体の形状およびエポキシ樹脂そのものの特性を発現させられるような樹脂多孔体製造に向けての設計指針の提供を目指す。

実験：

試料は[1]に記載されている BisA(グリシジルエーテル A)型エポキシを、脂環式ジアミン硬化剤にて硬化させる際に、エポキシ樹脂に不溶であるポリエチレングリコールを一定の配合で事前に室温下で混合させた。加熱ステージ上に試料を封入したサンプルを設置し、X 線照射後に加熱ステージの昇温を開始してエポキシ樹脂の反応を開始した。なお、本実験は等温状態での系の時間変化を観察するために実施したが、安全の関係上、30°C 付近の加熱ステージ上にサンプルを置き、その後所定温度まで昇温させ、所定温度に到達した時間を開始時間としている。そのため、温度

プロファイルのオーバーシュートが少ない加熱ステージを使用している。X線の測定条件は測定波長 0.1 nm、カメラ長 1978 mm(コーゲンにより算出)にて、検出器には II+CCD を用いて二次元測定を行った。露光時間は散乱強度の関係から 2 s を採用した。また今回は測定準備に予想以上の時間を要したため、カメラ長 4 m での測定は断念した。測定温度は、100°C と 50°C を予定していたが、所望の反応に対して大幅に時間を要するために、実験温度を 140°C と 160°C に変更した。

結果および考察：

図 1 に到達温度が 140°C の場合の、図 2 に到達温度が 160°C の場合の時分割 SAXS データを示す。横軸はコーゲンをもとに算出した散乱ベクトルの大きさであり、縦軸は散乱強度の相対表示である。ともに対数表記とした。凡例は各散乱強度を取得した時間(秒)である。

図 1 では 315 s で $q = 0.1 \text{ nm}^{-1}$ 以下の領域に散乱強度の増大が見られており、その後の時間経過と共に散乱強度が増大している事が分かった。また、散乱強度の増大は 555 s でほぼ停止している事も明らかとなった。また散乱強度は 0.06 nm^{-1} で 3000(相対強度)程度であった。一方、図 2 では、315 s でも散乱強度の立ち上がりが観測されず、435 s で急激に散乱強度の立ち上がりが観測された。435 s の 0.06 nm^{-1} での散乱強度は 3700(相対強度)であり、140°C での最大散乱強度を超えていた。図 1 と比較すると散乱プロファイルがブロードで、広角側に広がっている事が分かった。

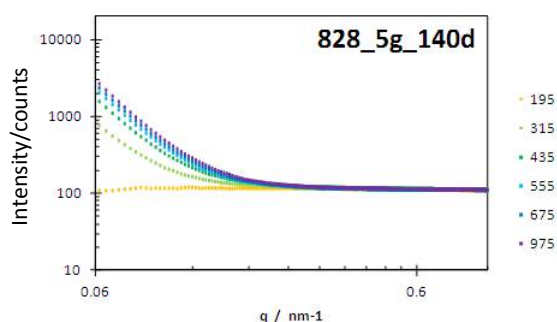


図 1. 140°C での試験結果

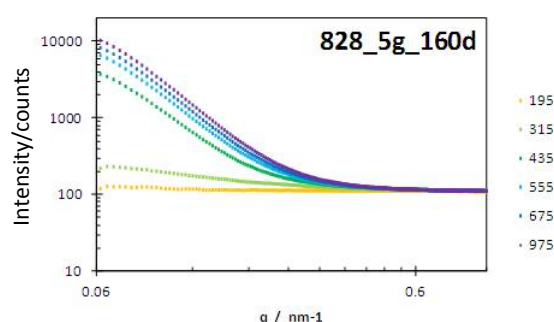


図 2. 160°C での試験結果

0.1 nm^{-1} 以下の小角領域での散乱強度の増大は、エポキシ樹脂と PEG 成分との相分離である事がこれまでの知見から明らかになっており、この散乱プロファイルの違いは系全体の反応がほぼ終結し、固定化される構造周期と近い事が電子顕微鏡の観察結果から明らかとなっている[3]。

前回のエポキシ初期分子量の実験[3]から、初期分子量が小さいほど散乱強度増大が早い傾向があり、散乱強度の増大し始める時間はエポキシ樹脂の反応速度が速いほど、早くなると考察を立てていた。この推察はエポキシ樹脂の反応速度が反応温度に対して比例関係にあることから明らかであると考えている。さらに今回用いた加熱ステージの昇温による設定温度からの乖離は、140°C + 2°C、160°C + 3°C と十分に小さい。つまり、この 2 水準の温度で実験を行う事によって、エポキシ樹脂の反応速度を制御しつつ、相分離の時間変化を追えると考えた。しかし、今回 140°C と 160°C の比較を行う事で、この q 領域では必ずしも反応速度と散乱し始める時間が単純に比例している訳ではない事が明らかとなった。

また、160°C 反応時の散乱プロファイルは 140°C 反応時と比較してブロードであった。小角領域での散乱が構造由来であり、構造均一性が高いほど散乱強度分布幅が小さくなると推察されることから、160°C 反応時は 140°C 反応時よりも構造分布がより広がっていると示唆された。これは前回[3]の初期分子量が高い場合の挙動と似ており、これは構造周期単一性に乏しいのではないかと考えられる。

今後の課題：

以上のように、相分離過程での散乱プロファイルを迅速に精度よく測定・解析する事により、重合誘起相分離中での温度による構造変化が定量的に議論できるようになった。今後の詳細解析により、分子量や温度といった製造条件の変化による多孔体の最終構造の違いを明確にする予定である。

参考文献：

- [1] N. Tsujioka et al., *Macromolecules*, **138**, 9901 (2005).
- [2] N. Tsujioka et al., *Journal of Polymer Science, Part A, Polymer Chemistry*, **146**, 3272 (2008).
- [3] 水池敦子 他、SPring-8 利用課題実験報告書, 2011B1166.