

第11節 液晶構造の導入によるエポキシ樹脂の高機能化

関西大学 原田 美由紀

はじめに

エポキシ樹脂やフェノール樹脂に代表されるネットワークポリマーにおいては、重合反応によって形成されるネットワークの構造が硬化物性に非常に大きな影響を与える^{1,3)}。熱可塑性樹脂では精密重合技術が進歩している一方、ネットワークポリマーでは重合前のモノマーやオリゴマーの構造については明らかであっても、重合後は不溶不融の状態となるために分析が難しく、その構造を明確にすることが困難とされてきた。一般的には、ランダムな網目構造を形成すると考えられており、このことによって得られた硬化物内には網目鎖の欠陥が存在し、潜在的な硬化物性を十分に発揮出来ていない可能性がある。しかしながら、これまで行われてきた研究においては、これらの問題を直接的に改善するのではなく、主に既存の樹脂の変性によって欠点を補うことに主眼が置かれてきたように思われる。そのため、ネットワークの立体構造自体を精密にコントロールすることができれば、ネットワークポリマーのさらなる高性能化やこれまでは見られなかった新しい機能の発現が期待できると考えられる。

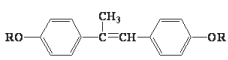
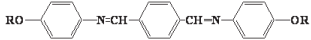
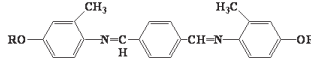
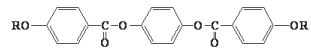
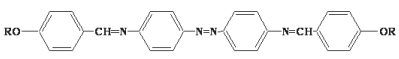
このような試みの一つとして、我々は液晶性エポキシ樹脂を用いてネットワークの配列制御に関する研究を行ってきた。液晶性エポキシ樹脂はそれ自身が規則的に配列するという性質を有しており、これを用いることによってネットワークの構造制御が可能であると考えられ^{4,7)}、その一部を紹介することとする。

1. 液晶性エポキシ樹脂の特徴

液晶を形成する最小の化学構造単位はメソゲン基であり、分子内にこの構造を持つものをメソゲン骨格エポキシ樹脂という。また、特にモノマー状態で液晶領域を示すものを液晶性エポキシ樹脂と筆者らは区別している(表1)⁸⁻¹²⁾。骨格構造にもよるが、表中に示す融点・透明点の間でメソゲン基が配列した構造、例えばスメクチック液晶(S)、ネマチック液晶(N)などの中間相を示す。これは共役構造を持ち、立体的には平板状であるメソゲン基同士が π - π スタッキングすることによって生じると考えられている。また、これらの液晶性エポキシ樹脂はモノマー状態だけでなく硬化物としても様々な相形態を取り得ることが知られており、硬化条件が相構造を大きく左右する。図1にスチルベン型エポキシ樹脂の硬化時間に伴う相構造の変化を

示す¹³⁾。70℃-90℃の比較的低い温度で硬化を行った系では、硬化初期段階からスメクチック液晶を示すのに対して、90℃-150℃の温度においては反応初期段階でエポキシ樹脂モノマーと硬化剤が溶融し一旦は等方性となるが、反応時間の経過に伴ってネマチック液晶が出現する。これ以上の高い硬化温度においては反応初期から反応終了まで等方性を保持する。このように硬化反応時の温度条件を変えることによって、メソゲン基がランダムに存在する等方性硬化物や局所的にメソゲン基が配列したポリドメイン液晶相(ネマチック、スメクチック)硬化物など、三次元ネットワークの配列を制御できることが液晶性エポキシ樹脂の特徴であると言える。さらには外場(電場・磁場)やラビング処理を用いてのモノドメイン液晶硬化物など、マクロスコピックな配列をも制御できる。

表 1 液晶性エポキシ樹脂の構造と転移温度

エポキシ樹脂の構造	転移点(°C)
	C 77 N 108 I
	C 195 S 205 N 215 I
	C 169 N 212 I
	C 181 N 229 I
	C 219 N

R: $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{O})-\text{CH}_2$ C: Crystal, S: Smectic, N: Nematic, I: Isotropic

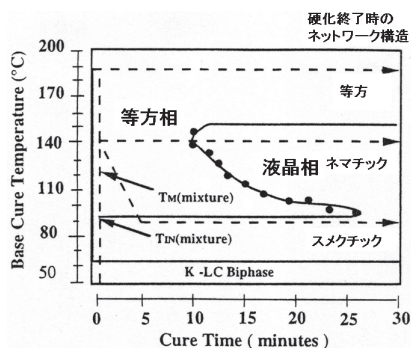


図 1 スチルベン型液晶性エポキシ樹脂の TTT 図 (Time-Temperature-Transformation)

2. 液晶性エポキシ樹脂硬化物の特性

2.1 液晶性エポキシ樹脂の局所配列とその特性

筆者らは、テレフタリリデン型エポキシ樹脂 (DGETAM) を異なる温度条件で硬化し、得られた液晶及び等方相硬化系のネットワークの配列性の違いが強靱性に及ぼす影響を検討した(表2)^{14,15)}。その結果、等方性硬化物に比べて、ポリドメイン液晶相硬化物の方が大きな破壊靱性値を示し、局所的な配列構造を持つ液晶ネットワークが優れた強靱性を示

すことを明らかにした。その破断面を電子顕微鏡で観察したところ、液晶相系でより大きな塑性変形領域が観察された。又、破壊前後の偏光顕微鏡IRマッピング測定から、破壊過程で亀裂先端のメソゲン基が一方向に再配向しており、ポリドメイン液晶相系では電子顕微鏡観察結果と同様に再配向領域の拡大が認められた。メソゲン基は立体的には剛直・棒状構造を有することから、応力負荷下でのメソゲン基同士のスリップにより、塑性変形が容易に生じるものと考えられる。このことから、亀裂進展時において液晶相系は非常に大きな変形・配向を伴って破壊するため、破壊時の力学エネルギー吸収が増加することで強靱性が大幅に向上したものと考えられる。液晶性エポキシ樹脂の高強靱性については、Ober¹³⁾やCarfagna¹⁶⁾などが多数報告しているが、強靱化機構についての統一的な見解は得られていない。

また、熱的性質に関する報告も数多くあり、メソゲン基を導入することによる耐熱性の改善が報告されている。越智ら^{17,18)}は、動的粘弾性挙動においてビフェニル型エポキシ樹脂の液晶相硬化物のゴム状弾性率が大幅に向上することを報告している。これは剛直なメソゲン基がミクロブラウン運動を抑制したためであると考えられる。先のテレフタリリデン硬化系においても、同様の現象が確認されており、耐熱性と強靱性の両立が可能な樹脂系であると言える。

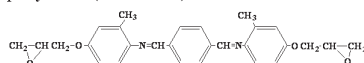
また、このように優れた強靱性を持つ樹脂にポリマーアロイの手法を適用した系についても報告している¹⁹⁾。その結果、潜在的に高い変形能力を有する液晶性エポキシ樹脂にCTBNエラストマーを20phr添加することによって、強靱性が未変性に比べ約7倍も増加したことから、その添加効果が汎用エポキシ樹脂に比べて飛躍的に高いことが確認された。このことから、ポリマーアロイのベース樹脂としての利用も有効であると考えられる。

表2 相形態の異なるテレフタリリデン型エポキシ樹脂硬化物の強靱性

Epoxy resin / Curing agent (相形態)	Fracture toughness J_{IC} (KN/m)
DGEBA / DDM	0.27 ± 0.01
DGETAM / DDM (等方相・190℃硬化)	0.55 ± 0.19
DGETAM / DDM (ポリドメイン液晶相・165℃硬化)	1.29 ± 0.08

* sample shape: 6.0 × 40 × 3.0 mm

Epoxy resin (DGETAM)



また, Fengら²⁰⁾は液晶性エポキシ樹脂硬化物がビスフェノールA型樹脂に比べ, 水蒸気透過性を極端に低下させ得ることを報告している(図2)。液晶性エポキシ樹脂が密にパッキングしたスメクチック液晶ネットワークを形成することで, 効果的に水蒸気の拡散を阻害しているものと考えられる。

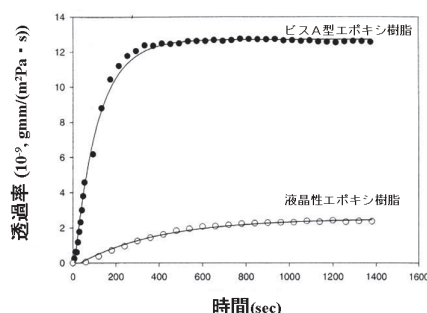


図2 液晶性エポキシ樹脂硬化物の水蒸気透過性

2.2 外場による液晶性エポキシ樹脂ネットワークの配列制御による機能化

従来の汎用エポキシ樹脂では実現できなかったネットワーク配列のコントロールは, 先に述べたようなミクロなものだけでなく, マクロなものについても研究が行われている。すなわち, 液晶性エポキシ樹脂を一方向に配列させてネットワーク化させようとするものであり, 電場や磁場中, さらにはラビング法などを利用して硬化させることによって, そのような構造を得ようとする試みがいくつか報告されている^{21,24)}。Benicewiczら²¹⁾は, スチルベン型の液晶性エポキシ樹脂モノマーを硬化する際の磁場の強度を変化させることで, 配向度の異なるネットワークが形成されることを報告した。また, 12T以上の磁場強度を与えることでこの配向度は0.8もの非常に大きな値を示し, 秩序性の高いネットワーク構造を有した硬化物が得られることを明らかにした。さらにこの硬化物の配向度が大きくなるのにしたがって, 磁場方向の弾性率が急激に増加することを示した。磁場に沿ってメソゲン基の長軸方向(共有結合方向)が配列したため高い弾性率を示したものと考えられている。

筆者らもまた, 液晶性エポキシ樹脂を電場や磁場中で硬化反応させることにより高度に配列したネットワークポリマーを調製してきた。ラビング処理済みの透明電極間に液晶性エポキシ樹脂モノマーを封入したセルを調製し, 電場印加条件下で観察した結果を図3に示す²⁵⁾。電場を印可していない系では, ラビング処理しているにも関わらずポリドメイン構造が観察されたが, 電圧を2Vとした系では複屈折パターンはほぼ変化しなかった。電圧を9Vまで増加させると, 明るい線が等間隔に並んだ縞状模様のウイリアムズドメイン構造を示した。さらに電圧を高く(27V)すると, こ

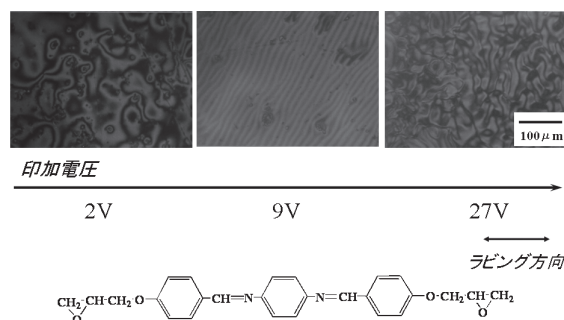


図3 印加電圧の増加に伴う液晶性エポキシ樹脂モノマーの複屈折パターン変化

の縞状模様が乱れて非定常状態となり、いわゆる動的散乱モードとなることが確認された。このことから、印加電圧は低すぎても高すぎても配列性の高い状態を保持して硬化することができないものと考え

えられ、9Vの条件で硬化物を調製した。得られたネットワークのWAXDパターンを図4に示す。電場を印加していない系においては、デバイ環が均一な円を形成しており硬化物がマクロに等方性であることが分かる。これに対して、電場印加系においては、輝点が局所に集約していることから異方性を持った硬化物が調製されていることが分かる。このことから、電場下で硬化反応を行うことでネットワークを特定方向に配列させた硬化物が調製可能であることが分かった。

また、我々は10T以下の磁場中(0.4T以上で可能)で硬化させることで、メソゲン基長軸が磁場方向にマクロに配列したスメクチック液晶の異方性ネットワークを形成できることを報告している^{10,23)}。ネットワークの秩序性を示す配向度は約0.7の値となり、非常に高い配列性を有したネットワーク構造であることが分かった(図5)。また、力学的特性に関する検討として破壊靱性試験を行った。表3に小型三点曲げ試験片を用いた破壊靱性試験の結果を示す。磁場配向硬化物においては、亀裂の進展面が配列したネットワークに対して直交である場合(Z direction)では、その強靱性の値は無磁場硬化系の約2倍、汎用エポキシと比較すると14倍程度にま

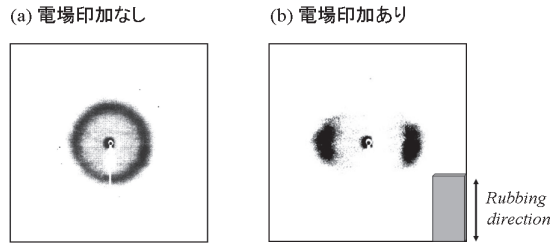


図4 硬化反応時の電場印加の有無によるWAXDパターンの違い

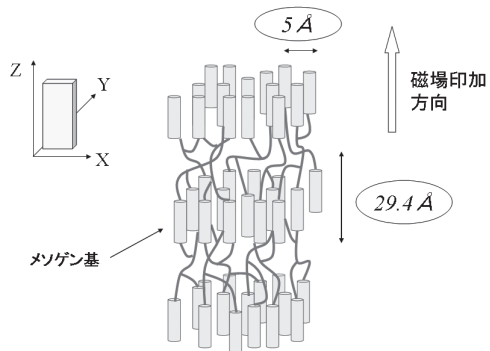


図5 磁場印加条件下で硬化させたネットワークの模式図

表3 磁場硬化した液晶性エポキシ樹脂 (DGETAM) 硬化物の強靱性

	磁場印加方向	弾塑性破壊靱性値 J_{IC} (KN/m)
DGEBA/DDE	—	0.85 ± 0.04
DGETAM/DDE ホリドメイン液晶相	—	4.29 ± 0.62
DGETAM/DDE モノドメイン	X方向配向	4.86 ± 0.59
	Z方向配向	8.61 ± 0.80

* 試験片形状: 4.4×40×2.2 mm
* 応力負荷速度: 0.5 mm / min

で増加した。これは、配列した分子鎖によって亀裂の進展が大きく阻害されているためと考えられる。これに対して、亀裂の進展面がネットワークと平行になっている場合 (X, Y direction) では、強靭性はそれほど大きく改善されない。先の局所配列を持つポリドメイン系の強靭化には応力負荷下でのメソゲン基を含むネットワークの再配列が大きく関与しているものと考えられるが、これらの系では外場によるネットワークの配列に

よって、系内に存在する欠陥が減少したことによって強靭化が達成されているものと考えられる。このような強靭化機構の違いは応力負荷速度を変化させたときの靭性変化によっても確認できる (図 6)。ポリドメイン系では負荷速度の増大に伴い強靭性は急激に低下したが、モノドメイン系では靭性値の変化は観察されない。先に述べた機構の違いにより、再配向に要する時間的余裕を持たない負荷速度ではポリドメイン系の靭性が低下したものと考えられる。このように、亀裂がネットワークの配列方向に対してどのように進展するかによって破壊強靭性は非常に大きく影響される。

筆者らはまた、先の磁場配向硬化物が特定方向、すなわち配列方向にのみ、 $0.89 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ もの高い熱伝導率を示すことを報告している¹⁰⁾。これは、一方向に配列させたネットワークの共有結合に沿って熱エネルギーを途中で損失することなく伝えようとする試みである。一般に高分子材料の熱伝導率が $0.2 \sim 0.7 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ ²⁶⁾ と言われていることを考慮すれば、これらは非常に優れた熱伝導特性を有していると言える。

2.3 硬化条件のコントロールによるドメイン構造内の配列性と配列領域の制御

これまでの研究から、モノドメイン硬化物のようにネットワークの配列性を高めることが出来れば物性の向上が達成されることが明らかとなった。しかしながら、実際には、このような手法は汎用性が低いと考えられるため、より簡便な手法で同等の配列性を持つネットワークを調製することが必要となる。そこで我々は、硬化温度を多段階で変化させることによって、メソゲン基が配列した領域であるドメインを拡大させることに成功した (図 7)²⁷⁾。図 8 にこれらの硬化物のドメイン径と破壊靭性の関係を示す (等方相硬化物のドメイン径を $0 \mu\text{m}$ として表記)。その結果、等方性の硬化物にくらべて、いずれのポリドメイン系 (ドメイン内はスメクチック相構造) も高い破壊靭性値を示し、ドメイン径の拡大に伴って最大で約 10 倍もの強靭化が達

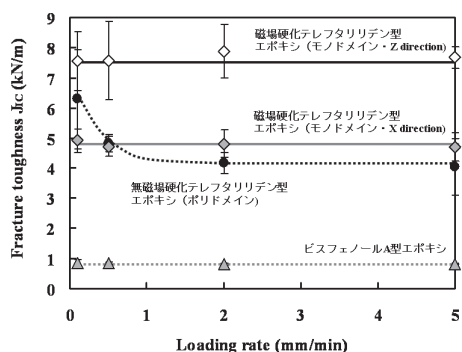


図 6 応力負荷速度の増加に伴う液晶性エポキシ樹脂 (DGETAM) 硬化物の強靭性の変化

成された。この値は、磁場硬化して得られたモノドメイン硬化物に近い値となっており、ドメイン領域の拡大が物性向上に大きく寄与する可能性が見出された。

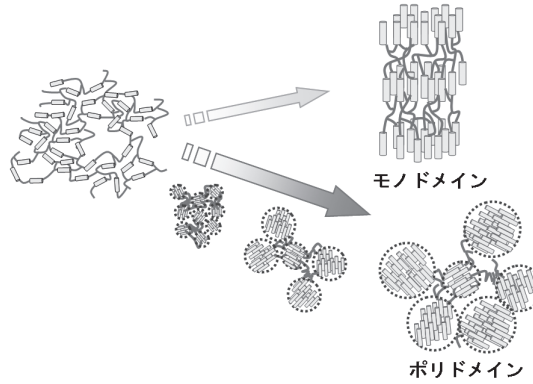


図7 硬化条件のコントロールによるドメイン領域拡大のイメージ

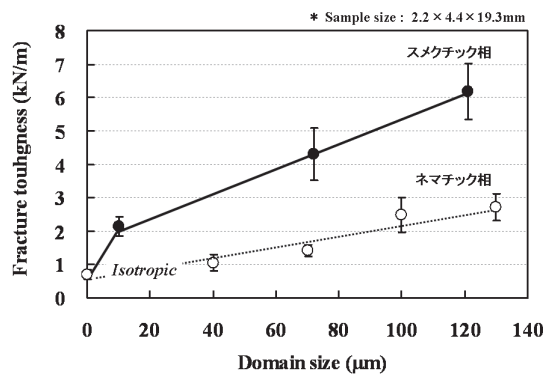


図8 ポリドメイン硬化物のドメイン径の増大に伴う破壊強靱性の変化

おわりに

これまでに報告されている液晶性エポキシ樹脂の性能及び機能について紹介した。ネットワークポリマーの立体構造を任意にコントロールしようとする試みは、今後も非常に重要であり、研究の対象として興味深いものになると考えられる。

参 考 文 献

- 1) エポキシ樹脂技術協会, 総説エポキシ樹脂 基礎編 I・II, 2003.
- 2) 越智光一, 岩越真佐夫ら, 日本接着学会誌, 1974, 10, 10-17.
- 3) 越智光一, 佐々木勝美ら, 日本接着学会誌, 1977, 13, 410-415.
- 4) A. Shiota, C. Ober, *Polymer*, 1997, 38, 5857-5867.
- 5) W. Mormann, M. Brocher, P. Schwarz, *Macromol. Chem. Phys.*, 1997, 198, 3615-3626.
- 6) W. Liu, C. Carfagna, *Macromol. Rapid Commun.*, 2001, 22, 1058-1062.
- 7) H. J. Sue, J. D. Earls, et al., *J. Mater. Sci.*, 1997, 32, 4039-4046.
- 8) G.G. Barklay, C. K. Ober et al., *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, 1992, 30, 1831-1843.
- 9) M. Ochi and H. Takashima, *Polymer*, 2001, 42, 2379-2385.
- 10) M. Harada, M. Ochi, et al., *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, 2003, 41, 1739-1743.
- 11) J. Y. Lee, J. Jang, S. M. Hong, et al., *Polymer*, 1999, 40, 3197-3202.
- 12) P. Castell, M. Galia, A. Serra, *Macromol. Chem. Phys.*, 2001, 202, 1649-1657.
- 13) C. Ortiz, C. K. Ober, et al., *Macromolecules*, 1998, 31, 4074-4088.
- 14) M. Harada, K. Aoyama and M. Ochi, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, 2004, 42, 4044-4052.
- 15) M. Harada, K. Aoyama and M. Ochi, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, 2005, 43, 1296-1302.
- 16) C. Carfagna, et al., *Macromol. Symp.*, 1999, 148, 197-209.
- 17) M. Ochi, N. Tsuyuno, K. Sakaga, et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1995, 56, 1161-1167.
- 18) M. Ochi, Y. Shimizu, et al., *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, 1997, 35, 397-405.
- 19) M. Harada, M. Morimoto, M. Ochi, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, 2003, 41, 1198-1209.
- 20) J. Feng, K. R. Berger, et al., *J. Mater. Sci.*, 2004, 39, 3413-3423.
- 21) B. C. Benicewicz, M. E. Smith, et al., *Macromolecules*, 1998, 31, 4730-4738.
- 22) D. Ribera, A. Mantecon, A. Serra, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 2002, 40, 3916-3926.
- 23) M. Harada, M. Ochi, et al., *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, 2004, 42, 758-765.
- 24) T. Kato, M. Ochi, et al., *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, 2005, 43, 3591-3599.
- 25) 原田美由紀, 倉谷英敏, 越智光一, ネットワークポリマー, 2005, 26, 91-97.
- 26) Dean, J. A. Lange's Handbook of Chemistry, 15th ed., McGraw-Hill: New York; 1999.
- 27) 原田美由紀, 岡本直樹, 越智光一, 第56回ネットワークポリマー講演討論会講演要旨集, 2006, 169-172.