

称号及び氏名 博士（工学） 加茂 芳幸

学位授与の日付 2024 年 9 月 23 日

論文名 「エポキシモノリスを活用した高信頼性および
高機能性接着剤の設計に関する研究」

論文審査委員 主査 松本 章一
副査 原田 敦史
副査 八木 繁幸

論文要旨

接着技術は水のりや木工用ボンドなど日常生活に加えて、工業部品における軽量化、異種材料間の接合を目的として広く用いられている。その用途は宇宙、鉄道、自動車、精密部品など多岐にわたる。接着接合は、乾燥などの物理的変化や重合あるいは熱・光硬化などの化学反応を利用して、液状の接着剤を固体状態に変化させて被着体を接合するものであり、ねじやリベットなどによる機械的接合を接着接合に代替することで接合部品の小型化や軽量化が可能になる。

接着強度が高く、かつ強度のばらつきが少ない接着状態を確保できているものを高信頼性接着と呼び、接着後の耐久性が高く、安全性を確保することができる。高信頼性接着を実現するためには、接着システム全体の設計段階での材料、構造およびプロセスすべての綿密な管理が極めて重要である。さらに、接着剤および接着接合部は、様々な外部因子によって時間の経過とともに劣化することが想定される。劣化に影響を及ぼす主な因子として、化学的損傷に位置付けられる熱、水分、光、薬品などや、物理的損傷に位置付けられる疲労、温度サイクルなどが考えられ、接着材料ならびに接着システムの設計段階でこれらの因子に十分配慮しておく必要がある。そのため、外部因子による応力に対して、十分な耐性を持った接着剤を使用する必要がある。

信頼性が高い接着を行うためには、接着剤そのものが機械的・化学的に安定な材料を使用する必要があり、代表的な接着材料としてエポキシやアクリルが挙げられる。これらの材料は強度が高く、耐熱性や耐薬品性に優れているが、材料自身の脆さがあることも知られている。この欠点を補うために、機能性添加剤による物理的な高強度化あるいは反応性添加物による化学的な改質が有効である。応力緩和剤として変性ゴムなどのエラストマー成分を添加することや、ガラスなどの硬い材料を混合することで、接着剤の性

能を改善することが可能である。添加剤による改質では、微小領域における材料の特性変化が接着信頼性に重要な役割を果たすと考えられている。接着剤の特性改善のための添加剤の 1 つとして、柔軟かつ高強度な特性を持つエポキシモノリスが候補として挙げられる。モノリスは 3 次元的に連続した網目骨格と貫通孔を合わせ持つ共連続多孔体であり、エポキシ樹脂、アミン硬化剤および細孔形成剤の混合物を熱硬化すると反応過程で重合誘起相分離が生じてエポキシモノリスが生成する。エポキシモノリスは、分離カラム用充填剤、接着材料あるいは鋳型材料などに応用されている。

また、近年の資材枯渇や材料費の高騰により、高信頼性接着技術とともに部材の再利用が強く望まれている。一般に、強固に結合された被着体は使用後の材料分離が極めて困難であることから、実用的な易解体接着技術に注目が集まっている。ここで、接着接合物が使用中は十分に安定であり、かつ使用後に外部刺激を加えることによって容易に解体が可能になるような易解体性接着材料が求められる。*tert*-ブトキシカルボニル (BOC) 基を側鎖に含むアクリルポリマーは、150°C 以下の条件では分解しないが、200°C 以上に加熱すると脱保護反応が速やかに進行する。ここで、メタクリル酸ヒドロキシエチル (HEMA) のヒドロキシ基を BOC 基で保護した BHEMA のホモポリマーである PBHEMA の分解特性を応用することが有効であると考え、PBHEMA を用いた易解体性接着材料の設計を行った。

本論文は全 7 章で構成されており、以下に概要を述べる。

第 1 章は、本論文の緒言であり、研究の背景と目的ならびに本論文の概要について述べた。

第 2 章では、構造用接着剤として広く用いられている第 2 世代アクリル系接着剤 (Second Generation Acrylic adhesive, SGA) の吸湿に伴う信頼性試験による接着剤内部の柔軟なエラストマー成分と硬質なアクリル樹脂成分の経時的な構造変化について微視的および巨視的な視点から評価を行った。市販されている代表的なエポキシ系接着剤である DP460 とアクリル系接着剤 C355SL を選び、それらに対して吸湿後の構造ならびに種々の特性を評価した。DP460 は吸湿量に比例した体積変化を示したことにに対し、C355SL は DP460 と比較して著しい体積変化を起こし、接着強度の明らかな劣化も確認された。透過型電子顕微鏡 (TEM) により接着材料中の微細構造を観察した結果、DP460 では構造に変化が認められなかったが、C355SL ではアクリル相の肥大化が起こり、ゴム相とアクリル相の連続性が失われてゴム相とアクリル相は海島構造に近い形をとることが明らかとなった。実際の接着材料内部でも同様に吸湿、乾燥を繰り返すことでゴム相とアクリル相間の微小な領域で剥離が生じ、接着強度が低下することを見出した。

第 3 章および第 4 章では、第 2 章で明らかにした相分離構造の経時変化による接着性能の低下を改善するために、強靱かつ柔軟で 3 次元的に連続したエポキシモノリス骨格を利用した接着材料ならびにその構造設計の有効性を検証した。

第 3 章では、接着剤に使用されるゴムなどの柔軟性添加剤の代替材料として、2 官能エポキシである 2,2'-ビス(4'-グリシジルオキサフェニル)プロパン (BADGE)、アミン硬化剤として 4,4'-メチレンビス(シクロヘキシルアミン) (BACM)、および細孔形成剤のポリエチレングリコール (数平均分子量 200、PEG200) をもちいて作製したエポキシモノリスを使用した。エポキシモノリスの細孔構造や物性は、エポキシ樹脂とアミン硬化剤の当量比である γ 値で調整できることを確認した。柔軟な成分としてビスフェノール-A ビス(トリエチレングリコールグリシジルエーテル)エーテル (BATGE) を追加してモノリスの細孔径および機械的特性の制御に有効であることを見出した。硬質なエポキシ接着剤と柔軟なエポキシモノリスシートの組み合わせからなる材料の接着強度は γ 値および BATGE の添加の有無に強く依存し、接着材料の物性を大幅に改善することができた。エポキシ接着剤の単独使用では容易に界面剥離を起こし、接着強度にばらつきが生じやすいことに対して、エポキシ接着剤とエポキシモノリスシートを併用すると、モノリスシート内またはその近傍での破壊が発生し、解体の際の破壊モードが界面破壊から凝集破壊へと変化することを見出した。モノリスシートとの複合化によって、破壊エネルギー値が 6 倍にまで向上することがわかった。さらに、熱膨張係数が大きく異なるスーパーインバー (Fe-32Ni-5Co) と冷間圧延軟鋼板を用いた異種金属間の接着に対して、-20~130°C の範囲で温度サイクル試験を行った。 γ 値を 1.4 に、BATGE 添加量を 5 mol% に設定して作製したエポキシモノリスシートを使用した時、接着接合物は 300 サイクルまで劣化しない高い信頼性を示すことを見出した。

第 4 章では、接着材料のガラス転移点 (T_g) を高く保持しつつ接着強度を担保できる系を探索するため、エポキシモノリスの架橋密度を高めた材料の高耐熱化と強靱化に取り組んだ。4 官能エポキシである 1,3-

ビス(*N,N*-ジグリシジルアミノメチル)シクロヘキサン(TETRAD-C)、アミン硬化剤のBACMおよび細孔形成剤であるPEGを用いてエポキシモノリスを作製した。2官能エポキシであるBADGEを用いた反応と同一の条件では、TETRAD-Cから生成するエポキシモノリスの細孔径は極端に小さなものとなり、接着剤の強靱化を目的とするエポキシモノリスを作製することができなかった。そこで、細孔径の制御を行うため、同一体積内にヒドロキシ基が多くなるように低分子量のPEGを用いてエポキシモノリスを作製した。PEG50(数平均分子量50、以下同様)では、モノリス構造を形成できなかったが、PEG100およびPEG150を使用した反応系では当初の目的どおりに細孔径を大きくすることに成功した。本反応系に水素化ビスフェノールAジグリシジルエーテル(HBPA)を少量添加しても同様の効果を得た。4官能エポキシを用いることにより、2官能エポキシで作製したもの比べて高い T_g (171~187°C)と破断強度を保ったまま細孔径を制御することに成功した。

第5章では、エポキシモノリスの多孔材料としての特徴を生かし、カーボンブラックの添加による電氣的ならびに熱的な特性の付与を検討した。35 nmのカーボンブラックをエポキシモノリスに添加することにより、 γ 値が大きい場合でも粒状硬化物が副生せず、微粉末を含むエポキシモノリス骨格ができることを新たに見出した。カーボンブラックの添加量と体積抵抗率の変化を検討し、細孔形成剤を使用しないエポキシ硬化系にカーボンブラックを添加した場合に比べて、モノリス構造を利用すると体積抵抗率が1桁以上低くなる結果となった。エポキシモノリス骨格内部にカーボンブラックが凝集し、粒子間が密になっていることをTEM観察からも確認した。また、モノリスのネットワークの破断に伴い、引張応力に応じて電気抵抗が変化することを明らかにした。これらの特徴を利用して、応力負荷がかかる場所への劣化診断用センサーとしての活用方法を新たに見出した。

第6章では、PBHEMAが200°Cで分解する際の脱ガス反応を利用して、易解体性接着材料への応用を検討した。硬質なエポキシ接着剤にPBHEMAを添加すると、初期強度は変化しないが、加熱後は初期強度と比較して最大で約50%接着強度を低下させることを見出した。また、SGAにPBHEMAを添加した場合では、初期強度の低下が観察されたものの、加熱後に初期強度の10%にまで低下可能であることを確認した。一方、柔らかい変性シリコーン弾性接着剤に対してPBHEMAを添加しても接着強度の変化は見られなかった。PBHEMAを用いて易解体性を付与する場合、接着材料の解体のための加熱時の接着強度の変化に関する挙動が異なることを明らかにした。

第7章では、前章までで検討した内容を総括した。本研究により、アクリル系ならびにエポキシ系接着剤を用いる接着に対して、柔軟なエポキシモノリスと複合化することで応力集中を緩和し、接着強度および異種金属に対する接着性が向上できることを明らかにした。また、さらにカーボンブラックや分解性ポリマーと組み合わせることで、導電性を付与したセンサー部材としての活用や易解体性接着技術への展開が可能となることを示した。

審査結果の要旨

本論文は、エポキシモノリスを活用した高信頼性および高機能性の接着剤の設計について研究したものであり、以下の成果を得ている。

(1) 高信頼性の接着剤を設計するため、構造用接着剤として一般に広く用いられているエポキシ系ならびに第2世代アクリル系接着剤の吸湿に伴う信頼性試験による接着剤内部の柔軟なエラストマー成分と硬質なアクリル樹脂成分の経時的な構造変化について、微視的および巨視的な視点から評価を行った。吸湿に伴ってアクリル相の肥大化が起り、エラストマー相とアクリル樹脂相の連続性が消失して海島構造に近い形に変化し、吸湿と乾燥を繰り返すことで両相間で剥離が生じた結果、接着強度が低下することを見出した。さらに、相分離構造の経時変化による接着性能の低下を改善するために、エポキシモノリスを利用した接着材料設計の有効性を検証した。硬質なエポキシ接着剤と柔軟なエポキシモノリスシートを組み合わせるとモノリスシート近傍で破壊が発生し、接着物解体の際の破壊モードが界面破壊から凝集破壊へと変化し、破壊エネルギー値

が 6 倍向上することを見出した。さらに、ガラス転移温度と接着強度をいずれも高く保持できる接着材料系を構築することを目的として、4 官能エポキシである 1,3-ビス(*N,N*-ジグリシジルアミノメチル)シクロヘキサンを用いてエポキシモノリスの作製を行い、細孔径サイズを制御でき、かつ高耐熱で高強度を発現する接着材料を設計することに成功した。

(2) 高機能性の接着剤を設計するため、エポキシモノリスの多孔材料としての特徴を生かしてカーボンブラックの添加による電氣的ならびに熱的な特性の付与を検討した。カーボンブラック添加量と体積抵抗率の変化を検討し、細孔形成剤を使用しない通常のエポキシ硬化系にカーボンブラックを添加した場合に比べて、モノリス構造を利用すると体積抵抗率を 1 桁以上低下できることを見出した。引張応力に応じてエポキシモノリスネットワークが破断し電気抵抗が変化することを明らかにし、劣化診断用センサーとしての活用を提案した。また、ヒドロキシ基の保護基である BOC 基を側鎖に含む熱分解性ポリメタクリル酸エステルのガス発生を利用した易解体性接着材料への応用を検討し、エポキシモノリスを併用するエポキシ接着剤に上記熱分解性ポリマーを添加すると、加熱処理後に接着強度を初期強度の約 10%まで低下できることを見出した。

以上の諸成果は、エポキシモノリスを活用した高信頼性および高機能性の接着剤の設計において、外部因子による接着材料の劣化に対する耐性を持つ接着剤を設計し、高信頼性に加えてさらに高機能性を発現できる接着材料を開発するための重要な知見を与えており、当該分野における学術・産業上の発展に貢献するものである。また、申請者が自立して研究活動を行う上で必要とされる能力と学識を有することを証したものである。学位論文審査委員会は、本論文の審査および最終試験の結果から、博士(工学)の学位を授与することを適当と認める。