

1. 研究の目的

エポキシ樹脂は耐熱性・耐溶剤性や強度に優れ、炭素繊維強化プラスチック (CFRP) に代表される複合材用マトリックス樹脂として重要な高分子材料である。CFRP は重量あたりの強度・剛性が高いため航空機の構造材料として省エネルギーに役立っており、自動車軽量化による燃費向上を実現する構造材料としても注目されているが、衝突安全性と軽量化を兼ね備えるには材料の強靱化が必要である。既存の強靱化技術として、エラストマーや熱可塑性樹脂をエポキシ樹脂に溶解し硬化過程にて相分離構造を形成するポリマーアロイがあるが、ミクロンサイズの相構造形成となり十分な強靱化効果が得られない。

本研究は、エポキシ系ポリマーアロイの相構造をナノサイズで制御し、耐熱性を維持しつつベース樹脂の 20 倍の強靱性を有する高分子系軽量新素材の開発を目的とする。加えて、既存の反応誘起型相分離を用いたポリマーアロイ特有の課題（相構造形態や物性の硬化条件依存性が大きいという課題）に対し、組成や分子量分布を精密に制御したブロック共重合体の自己組織化能力を利用することにより、エポキシ樹脂の硬化過程で形成される相構造を熱力学的に安定化させ、物性発現の安定化を目指す。

数値目標と波及効果は次のとおりである。

目標：破壊靱性値： $G_{Ic} > 2000 \text{ J/m}^2$ 、耐熱性： $T_g > 120^\circ\text{C}$ 、密度 $< 1.2\text{g/cm}^3$ となるエポキシ樹脂系ポリマーナノアロイの開発。

波及効果：車体構造等の軽量化を通じ、省エネと CO2 排出削減の社会目標達成に大きく貢献する。

2. 研究の内容（手法、経過、評価など。）

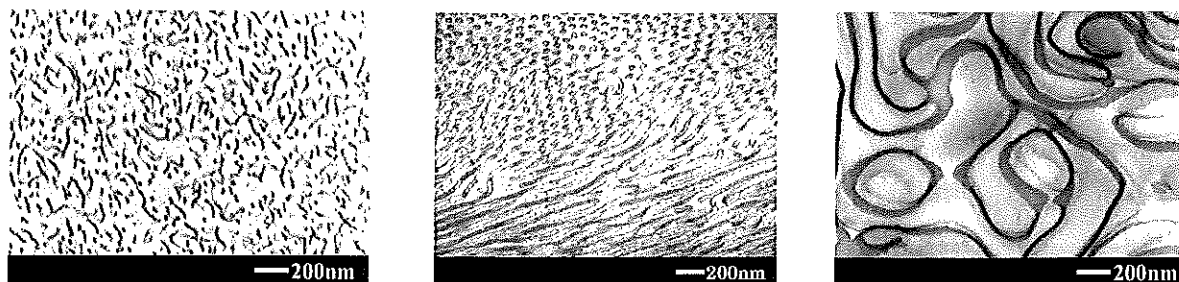
エポキシ樹脂とブロック共重合体からなるネットワークポリマーアロイ技術を用い、軽量で強靱な高分子系複合材料の研究を行った。ブロック共重合体が元来有する自己組織化能力をエポキシ樹脂とのブレンド物において活かすことができれば、ナノサイズの相構造をエポキシ樹脂中に形成することが可能となり、破壊靱性の飛躍的な向上を達成しうるとの考え方が基本にある。

初年度は第 1 ステップとして、エポキシ樹脂中にナノサイズの相構造を形成せしめるブレンド系（複合材料系）の探索および相構造形成メカニズムの解明に取り組んだ。リビングアニオン重合により分子量分布を狭い範囲に制御した PMMA-PnBA-PMMA トリブロック共重合体を合成し、エポキシ樹脂/硬化剤とのブレンド樹脂中に硬化過程で形成される相構造を、硬化剤種を変えて比較した。芳香族アミン系、酸無水物系、フェノール系、アニオン重合系という種々のエポキシ硬化剤種を検討したところ、フェノール系硬化剤を用いた場合に直径約 20~40nm のシリンダー状相構造が形成されることがわかった。その他の硬化剤系においては、同じブロック共重合体を添加したにもかかわらずミクロンサイズの反応誘起型相分離を生じた。ブロック共重合体の各セグメントを代表するモデルポリマーを用いて、この相構造形成メカニズムを検証したところ、ブロック共重合体を構成する片方のセグメントがエポキシ/硬化剤ネットワークと相溶し、他方のセグメントが非相溶性となる組み合わせとなった場合に、ネットワークポリマーブレンド中においてブロック共重合体の自己組織化能力が活かされ、ナノ相構造形成が可能となる基本原理が明らかとなった。

2 年目には、ブロック組成（PMMA と PnBA との共重合比率）やセグメント分子量を変化させることにより、エポキシ樹脂中に生じるナノ相構造との関係を検証した。シリンダー状相構造以外に、球状、湾曲ラメラ状、あるいはベシクル状構造を見出し、また、シリンダー状構造についてもシリンダーがランダムに

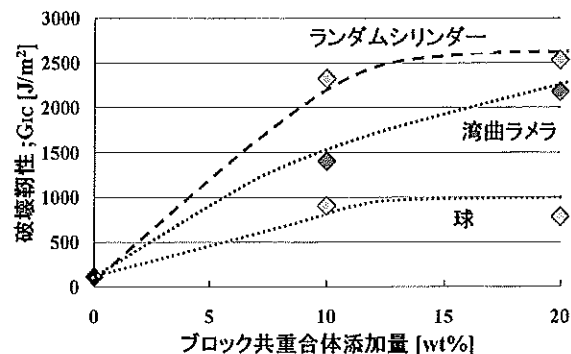
2. 研究の内容（続き）（書ききれない場合には、同一形態のページを追加しても結構です。）

分散する構造とシリンダーが配列した構造の2種があることがわかった。次いで、フェノール硬化エポキシ/ブロック共重合体ポリマーナノアロイにおけるブロック共重合体添加量を変更することにより、球状、ランダムシリンダー、配列シリンダー、湾曲ラメラ、ビシクルといった種々のナノ相構造を作り分けるための相図（相構造形成の設計図に相当する）を描くことに成功した。



エポキシ/アクリルブロック共重合体ブレンド樹脂中に形成される種々のナノ相構造

そこで、これらのフェノール硬化エポキシ/ブロック共重合体ナノアロイ樹脂について本研究の目的である破壊靱性等の力学特性を評価し、硬化樹脂の力学特性とナノ相構造の関係を解析した。ブロック共重合体中の PnBA セグメントを主成分とするナノ相の形態、連続性、配向性に依存して力学特性が変化するが、ランダムシリンダー状相構造を形成した場合には、未改質樹脂の 20 倍を超える破壊靱性（右図：破壊ひずみエネルギー解放率 G_{IC} にて表現）を発現することを見出した。すなわち、少なくともフェノール硬化エポキシ系においては目標物性を達成することができたといえる。また、接着剤用途等の要求特性によっては樹脂弾性率を低減させたい場合もあるが、湾曲ラメラ相構造を形成すれば PnBA セグメントを主成分とするナノ相の連続性が高くなり、少量の BCP 添加にて効果的に弾性率を低下せしめることができ、この用途に有利であることがわかった。但し、芳香族アミン系、酸無水物系、アニオン重合系という他の硬化剤系においては、ブロック共重合体中の PMMA セグメントが硬化樹脂に相溶しない組み合わせとなるためにナノ相構造が形成されず（反応誘起型相分離によるミクロンサイズの相構造となり）、靱性向上効果も限定的であった。



3 年目（最終年度）は、より多様な硬化剤系におけるナノ相構造形成と著しい強靱化効果を得ることを目標とした。具体的には種々のエポキシ硬化系に PMMA セグメントを相溶させる手段として、ブロック共重合体の PMMA セグメントへの官能基付与について検討した。PMMA セグメントへのグリシジル基またはカルボン酸の付与をリビングラジカル重合法により行ったところ、いずれの官能基を付与した場合においても 50nm 以下のサイズのナノ相構造形成を実現できた。また、カルボン酸含有 PMMA-PnBA ジブロック共重合体を添加したメチルナジック酸無水物硬化エポキシ樹脂系において、一般エポキシ樹脂の約 14 倍のエネルギー吸収値にあたる強靱化を達成した。さらに、アニオン重合硬化系エポキシ樹脂においても類似の強靱化硬化が認められ、本ポリマーアロイ技術の汎用性を証明することができた。

加えて、硬化反応中のナノ相構造形成過程を調べるために SPring-8 を用いた小角 X 線散乱解析を行った。これにより、エポキシ/ブロック共重合体ナノアロイ樹脂組成物中には、周期的なナノサイズの相構造が硬化前段階から存在すること、および、架橋反応中の相構造サイズの変化は反応誘起型相分離に比較し著しく抑制されていることが判明した。この結果は、本ポリマーナノアロイ技術が相構造や物性の安定性にも優れることを示唆するものである。

3. 研究の結論、今後の課題

【本研究の結論】

エポキシ/ブロック共重合体ポリマーナノアロイにより、目標物性（破壊靱性値： $G_{Ic} > 2000 \text{ J/m}^2$ 、耐熱性： $T_g > 120^\circ\text{C}$ 、密度 $< 1.2 \text{ g/cm}^3$ ）を満たすエポキシ樹脂系材料を見出した。現時点において、この目標値に到達しているのはフェノールノボラック硬化系のエポキシ樹脂のみであるが、他の硬化系においてもブロック共重合体の片セグメントへの官能基付与によるエポキシ樹脂との相溶性向上がナノ相構造形成に有効であることがわかっている。実際、この手法により酸無水物硬化系においても大幅な強靱化効果が得られた。また、既存の反応誘起型相分離技術に比べ、ブロック共重合体の自己組織化能力を活かした本技術は相構造の硬化条件依存性が小さいことが明らかとなり、工業製品にとって重要な品質安定性においても優れた技術であることがわかった。

【今後の課題】

より多様なエポキシ硬化系において粘度・プロセス性や耐熱性とのバランスを考慮に入れた樹脂組成を見出すことが実用化を目指した今後の課題となる。本研究において、強靱化機構は既に明らかとなっている。すなわち、負荷時にナノサイズのゴム相が空洞化し、これにともない周囲のエポキシマトリックスが大きく塑性変形してエネルギー吸収を行うことが強靱化をもたらしたメカニズムである。したがって、本研究で培ったナノ相構造形成技術と、別の独立技術であるエポキシマトリックス樹脂の塑性変形能力向上手法を組み合わせれば、さらなる強靱化が可能と考えられる。

4. 成果の価値 (とくに判りやすく書いてください。)

4. 1. 社会的価値

本研究の成果として得られた強靱なエポキシ系ポリマーナノアロイ樹脂は、複合材料用マトリックス樹脂や接着強度に優れた構造接着剤用樹脂としての展開が期待される。軽量かつ信頼性の高い素材により構造体を作製すれば、航空機、自動車、鉄道車輛といった高速輸送体構造の軽量化がもたらされ、省エネルギーと地球温暖化ガス (CO₂) 排出削減に大きく貢献できると思われる。

4. 2. 学術的価値

架橋構造を有するため一般には脆性材料となりがちなエポキシ樹脂について、ブロック共重合体の特性を活かしたポリマーアロイにより樹脂中にナノ相構造を自己組織形成し飛躍的な樹脂強靱化を達成した。また、この検討過程においてナノ相構造形成メカニズムと物性発現メカニズムの解明を行った。これらは信頼性の高い新機能ネットワークポリマー創出のための主導原理となり、学術的価値の高い知見である。

4. 3. 成果論文 (本研究で得られた論文等を年代順に書いてください。未発表のものは公表予定を書いてください。)

1. “エポキシ/アクリルブロック共重合体ポリマーアロイの相構造と破壊靱性”, 岸、國光、今出、大下、森下、浅田、日本接着学会第 48 回年次大会、2010. 6. 24 (大阪)
2. “エポキシ/アクリルブロック共重合体ナノアロイの変形と破壊”, 岸、國光、安倍、中島、大下、森下、第 59 回高分子討論会、2010. 9. 16 (北海道) (依頼講演)
3. “NANO-PHASE STRUCTURES AND PROPERTIES OF EPOXY / ACRYL BLOCK COPOLYMER ALLOYS”, Hajime Kishi, Yumi Kunimitsu, Jin Imade, Shinya Oshita, Yoshihiro Morishita, Mitsunori Asada, Proceedings of WCARP-IV(4th World Congress on Adhesion and Related Phenomena), 26-30 Sep. 2010, Arcachon, France, 125 (2010)
4. “Nano-Phase Structures and Mechanical Properties of Epoxy / Acryl Block Copolymer Alloys”, Hajime Kishi, Yumi Kunimitsu, Jin Imade, Shinya Oshita, Yoshihiro Morishita, Mitsunori Asada, Proceedings of 241st American Chemical Society National Meeting, PMSE, 27-31 March, 2011, Anaheim, USA (2011)
5. “Nano-phase structures and mechanical properties of epoxy / acryl triblock copolymer alloys”, Hajime Kishi, Yumi Kunimitsu, Jin Imade, Shinya Oshita, Yoshihiro Morishita, Mitsunori Asada, *Polymer*, **52**, 3, 760-768 (2011).
6. “Nano-phase structures and mechanical properties of epoxy polymer alloys modified with self-assembling acryl block copolymers”, Hajime Kishi, Proceedings of the 3rd International Symposium on Network Polymers, 11-14 Sep. 2011, Toyohashi, Japan (2011) (招待講演)
7. “Nano-phase structures in epoxy polymer alloys with acryl block copolymers”, Y. Nakashima, Y. Kunimitsu, T. Abe, S. Oshita, Y. Morishita and H. Kishi, Proceedings of the 3rd International Symposium on Network Polymers, 11-14 Sep. 2011, Toyohashi, Japan, 104 (2011)
8. “エポキシ/アクリルブロック共重合体ブレンドのナノ相構造形成過程”, 岸、中島、安部、國光、浅田、大下、森下、第 60 回高分子討論会、2011. 9. 28 (岡山) (依頼講演)
9. “エポキシ樹脂系ポリマーブレンドの相構造形成と機能発現機構” 岸 肇、2012.6.29 (福島) (日本接着学会 学会賞受賞講演)
10. “Phase structures and functional properties of epoxy polymer alloys”, Hajime Kishi, The 13rd Summer Technical Forum of the Society of Adhesion and Interface, Korea, 23 Aug. 2012, Asan, Korea (2012) (招待講演)