

博士学位論文

題 目

二次元相関分光法を用いたエポキシ樹脂とポリアミン硬化剤の硬化反応機構の解明に関する研究

担当指導教員名 森田 成昭 印

申請年月日 2018年4月25日

申請者専攻名 先端理工学専攻

学 生 番 号

氏 名 山崎 秀樹 印

大阪電気通信大学大学院

博士学位論文

二次元相関分光法を用いたエポキシ樹脂とポリアミン硬化剤の硬化反応機構の解明に関する研究

2018年3月

大阪電気通信大学大学院 工学研究科 先端理工学専攻

山崎 秀樹

二次元相関分光法を用いたエポキシ樹脂とポリアミン硬化剤の硬化 反応機構の解明に関する研究

目次

第1章 緒言

- 1.1 エポキシ樹脂の硬化反応について
- 1.2 本研究の目的
- 1.3 本研究において用いる実験および解析手法
- 1.4 本論文の構成
- 1.5 本論文の新規性

第2章 時間走査 IR と時間走査 NIR を用いたエポキシ樹脂の等温硬化反応に関する一般化二次元相関分光法の適用

- 2.1 緒言
- 2.2 実験
- 2.3 結果と考察
 - 2.3.1 時間走査 IR による測定結果
 - 2.3.2 一般化二次元相関分光法について
 - 2.3.3 時間走査 IR 測定データへの一般化二次元相関分光法の適用
 - 2.3.4 時間走査 NIR による測定結果
 - 2.3.5 時間走査 NIR 測定データへの一般化二次元相関分光法の適用
 - 2.3.6 時間走査 IR と NIR のヘテロ相関分光法の適用
- 2.4 結論

第3章 熱分析と赤外分析を用いた2段階で進むエポキシ樹脂硬化反応に関する摂動相関二次元相関分光法の適用

- 3.1 緒言
- 3.2 実験
- 3.3 結果と考察
 - 3.3.1 MDSC による測定結果
 - 3.3.2 熱走査 IR による測定結果と摂動相関二次元相関分光法の適用
 - 3.3.3 熱走査 NIR による測定結果と摂動相関二次元相関分光法の適用
- 3.4 結論

第4章 エポキシ樹脂／アミン硬化剤の等温硬化反応機構解明に関するヘテロ二次元 相関分光法の適用

4.1 緒言

4.2 実験

4.3 結果と考察

4.3.1 MDSC による測定結果

4.3.2 動的粘弾性測定による結果

4.3.3 時間走査 NIR による測定結果

4.3.4 時間走査 IR による測定結果

4.3.5 時間走査 IR と NIR のヘテロ二次元相関分光法の適用

4.4 結論

第5章 MDSC と時間走査赤外分析法を用いたエポキシ樹脂の等温硬化反応の温度依 存性に関する二次元相関分光法の適用

5.1 緒言

5.2 実験

5.3 結果と考察

5.3.1 各種硬化条件における MDSC 測定による評価結果

5.3.2 各種硬化条件における時間走査 NIR による評価結果

5.3.3 各種硬化条件における時間走査 IR による評価結果

5.4 結論

第6章 エポキシ樹脂の等温硬化反応過程における中赤外および近赤外複合スペクト ルへの MCR 法の適用

6.1 緒言

6.2 実験

6.3 結果と考察

6.3.1 赤外分光分析による評価結果

6.3.2 MCR 法による評価結果

6.3.3 時間走査 IR と NIR のヘテロ二次元相関スペクトル解析結果

6.4 結論

第7章 結言

第1章 緒言

1.1 エポキシ樹脂の硬化反応について

エポキシ樹脂硬化物は、多官能エポキシ化合物と硬化剤の反応で形成される3次元網状構造体であり、機械的特性、熱的特性、耐水性、耐薬品性や電気特性に優れていることから様々な分野にわたって使用されている [1-8]。高分子前駆体としてのエポキシ樹脂は、1分子中に2つ以上のエポキシ基（オキシラン環）を有しており、適切な硬化試薬との反応により、架橋構造を形成する。

エポキシ樹脂には多くの種類があるが、最も一般的に使用されているのは、ビスフェノール A とエピクロルヒドリンの反応により製造されるビスフェノール A ジグリシジルエーテルである。また、エポキシ樹脂と反応して架橋構造体を形成する硬化剤は、硬化剤自体が架橋網状構造の一部に組み込まれる重付加型と、開始剤のように作用し、エポキシ樹脂を付加重合させる触媒型に分類することができる [4,5,9,10]。硬化剤にも多くの種類が存在するが、圧倒的に重付加型が多い。

エポキシ樹脂硬化体の諸物性は、エポキシ樹脂と硬化剤の種類により、自由に設計することができる。2官能ビスフェノール A ジグリシジルエーテルでは、末端のエポキシ基は反応性、ジフェニルメタン骨格は強靭さと耐熱性、メチレン鎖は柔軟性、エーテル結合部は耐薬品性を担っている。これに組み合わせられる硬化剤として、化学構造の異なるジエチレントリアミン（DETA）とジアミノジフェニルメタン（DDM）を例に取り上げると、両方の硬化剤において、アミノ基が反応性を担う点は同じであるが、DETA が柔軟なエチレンアミン骨格を有しているのに対し、DDM はジフェニルメタン骨格を有し、耐熱性に優れている。これらの硬化物のガラス転移温度（ T_g ）を比較すると、ビスフェノール A ジグリシジルエーテル/DETA が約 100 °C であるのに対し、DDM は約 145 °C であり、耐熱温度に 50°C 程の差異がある。また、同一のエポキシ樹脂と硬化剤による組み合わせであっても、硬化反応条件の差異により橋掛け密度が変化することで、硬化体の諸性質に影響する [8,9,11-19]。

分子構造中に活性水素を有する重付加型硬化剤は、化学的性質から塩基性、酸性および中性型に分類される。塩基性型としては、第1級アミン、第2級アミン、ポリアミドが、酸性型としてはポリカルボン酸やその無水物、フェノール類、中性型はポリメルカプタン化合物が挙げられる。また、硬化剤の種類によって、適正硬化温度域が異なっており、適正な硬化温度条件の選択が必要である。脂肪族ポリアミンやその誘導体は非常に反応性が高く、室温から概ね 100 °C 以下で硬化反応は進行するが、芳香族ポリアミンや酸無水物は 100 °C 以上の高温でないと反応が進まない。この硬化温度と硬化物の耐熱性には相関があり、高い硬化温度を必要とする硬化剤ほど高い耐熱性を有することになる [4,5,8,10,11,15,17,19-21]。

重付加型硬化剤はエポキシ基との開環反応で付加し、その性質を硬化構造に組み

込む [4,19]。例えば、ビスフェノール A ジグリシジルエーテルとジアミンの硬化反応は、第 1 段階では、第 1 級アミノ基の活性水素がエポキシ基へ付加し、第 2 級アミノ基と水酸基を生成する。初期の段階では、この連鎖延長が優先的に進行し、反応系の分子量は増大していく。第 2 段階では、第 2 級アミノ基がエポキシ基と反応して、橋掛け構造が形成されていく。また、自身は第 3 級アミノ基となり、水酸基を生じる [9]。なお、反応の進行は、アミンの化学構造や塩基性などで大きく異なることが知られている [4,5,9,10,22]。脂肪族アミンにおいては、第 1 級アミンとの反応が、第 2 級アミンの反応と比較して優先され、連鎖延長反応と第 2 級アミンによる橋掛け反応が同時に進行するとされる [19,23]。一方、芳香族アミンでは、第 1 級アミンとの反応による連鎖延長反応が圧倒的に優先される [11,13-15,21]。一般に、エポキシ樹脂の硬化反応は、橋掛け密度を増加させながら、重付加反応が進行していくが、エポキシ基が完全に消費する反応終点までは進みにくい。エポキシ基を完全に反応させるためには、官能基当量を適切に合わせ、硬化条件も適当な条件に設定する必要がある。ビスフェノール A ジグリシジルエーテルエポキシ樹脂とポリアミン化合物の硬化反応は、各種アミノ基の反応と同時にエーテル化反応も進行し、架橋構造体に組み込まれるが、アミノ基との反応優先性に関する報告は多くなく、不明確である。これは、アミノ基とエーテル結合の変化を同時に観測することが難しい事が理由に挙げられる。また、エポキシ樹脂の硬化反応速度の評価は、赤外分析を用いてエポキシ基の消費速度がそのまま反応速度に相当することから、これを追跡すればよい。なお、赤外分光法やラマン分光法においては、エポキシ基は明確に帰属することができる [24,25]。また、エポキシ樹脂の硬化反応は付加反応により進行するため、硬化過程で揮発性物質が発生せず、示唆走査熱量測定 (DSC) により反応熱量を評価することで、硬化反応の解析が可能である [12,26-29]。

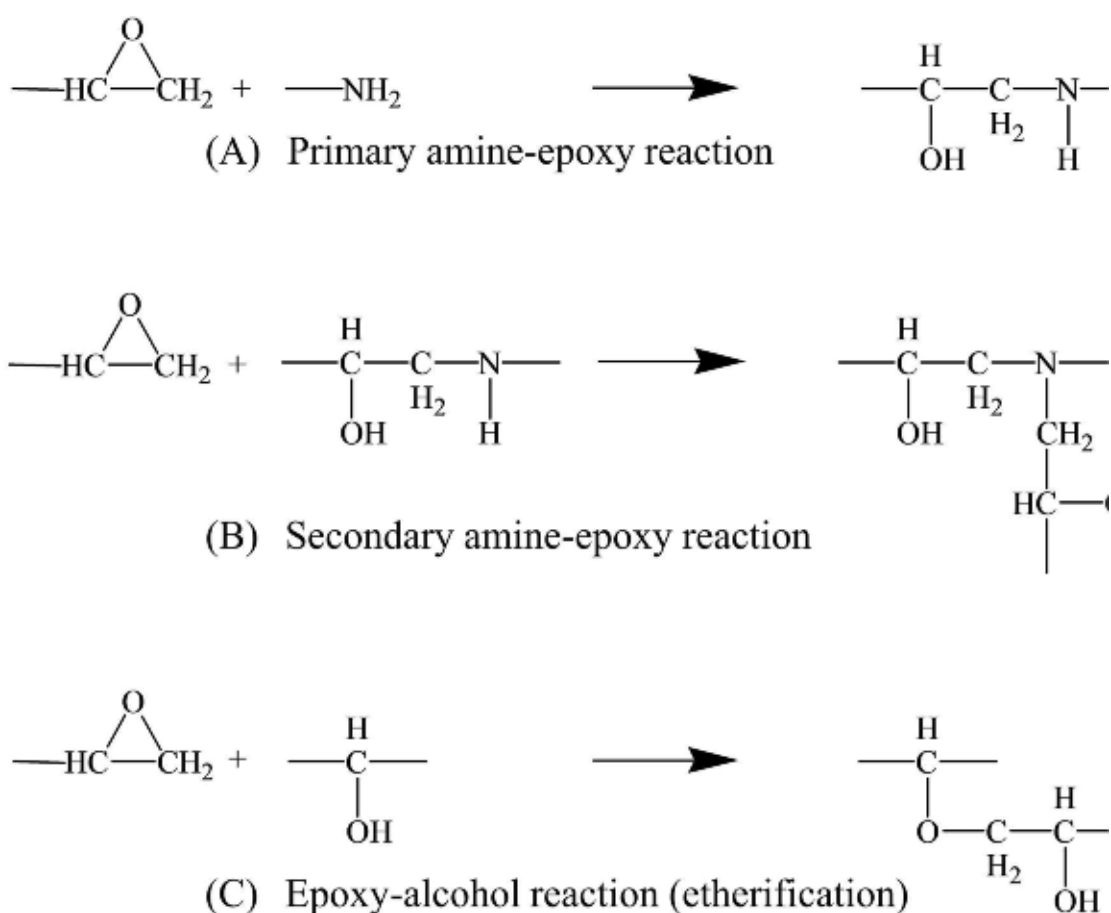
1.2 本研究の目的

エポキシ樹脂硬化物の物性は、硬化剤の種類や量、硬化温度等によって異なり、最適な硬化条件を見出すためには、硬化反応挙動の把握が重要である [4,5,10]。ビスフェノール A ジグリシジルエーテルとアミン硬化剤の硬化反応機構については、多くの研究報告があり、中でも、赤外分光法や熱分析法を用いた報告は多い [12,24-33]。ポリアミンは、最も一般的に用いられている硬化剤であり、エポキシ樹脂との重付加反応に伴う硬化構造の形成は下記に示す Scheme 1 で進行することが知られている。硬化構造の形成は、連鎖生長段階と橋掛け段階に分けられるが、連鎖生長段階はさらに 2 段階に分けられる。最初の段階では、エポキシ樹脂のエポキシ基にアミン硬化剤が付加して、第 2 級アミン化することで、直鎖状に生長していく [9,17-20,34]。この反応は、分光分析法においてエポキシ基が減少し、水酸基が増加することから推定される。次いで、生成した第 2 級アミノ基と水酸基が競争的にエポキシ基に付加し、枝

分かれ状に生長していく。古くは第2級アミノ基が存在する間は、水酸基との反応は起こらないと考えられていたが、赤外分光法により反応が競争的に進行することが明らかとなっている [35]。ゲル化点に達すると、橋掛け構造が形成され、その後、時間とともに橋掛け密度が高くなり、最終的に反応が停止する。

本研究では、近赤外から中赤外領域波長の分光法を用いて、ビスフェノール A ジグリシジルエーテルとアミン硬化剤における官能基の変化、中でもエーテル結合とアミノ基に着目し、硬化反応挙動を解析した。近赤外領域では、アミン化合物に関する官能基情報を得られるが、エーテル結合に関する情報は得られない。逆に、中赤外領域ではエーテル結合に関する変化は追跡できるものの、アミン化合物の評価は困難である。中赤外分光分析では、極性基の信号 (COC 結合, OH 基や COO 結合など) が強く観測されるのに対し、近赤外分光分析では、非調和性の大きな X-H 結合の信号が強く観測される。また、中赤外分析では主に基準振動が観測されるのに対し、近赤外分析では主にその倍音や結合音が観測され、信号強度は中赤外分析の 1000~10000 分の 1 である。中赤外領域では、OH 伸縮, NH₂ 伸縮および NH 伸縮振動が同じ領域に重なって検出されるが、近赤外領域ではこれらの振動数が離れるため、重なったバンドを分離できる可能性がある。この官能基の分離可能性に着目し、一般化二次元相関分光法 (2DCOS) を用いて近赤外領域から中赤外領域のスペクトルデータを同時に解析し、従来、個別に議論していた硬化反応機構の解明を行った。また、巨視的变化を取り扱う熱分析法と、微視的变化を評価する赤外分光法についても、摂動相関二次元相関解析 (PCMW2DCOS) を用いて同時解析を試みた。二次元相関分光法は、あるバンドとあるバンドの相関性や変化の順番を議論するだけでなく、分解能の向上も期待されることから、スペクトルを眺めるだけでは分からない微弱なバンドの変化も評価できる。PCMW2DCOS 法においては、森田らが結晶性高分子であるポリビニルアルコールを題材に、温度による構造変化を報告している。また、一般化 2DCOS 法においては、同一摂動に対する異なる分析結果を解析するヘテロ相関法が提案され、IR と NIR のヘテロ相関解析等に応用されてきた。本研究では、これまで主に、合成高分子の構造変化に用いられてきた PCMW2DCOS 法を架橋型高分子の硬化反応の追跡に応用し、反応シークエンスの解明を行った。また、IR 領域の PCMW2D 相関スペクトルと NIR 領域のそれを同一摂動に対して並べ、DSC や動的粘弾性計測結果とそれらを直接比較することを試みた。これにより、温度や時間に対してのエポキシ樹脂とポリアミンの硬化反応に伴う構造変化を詳細に解析することに成功し、これらの報告事例はなく、新規な知見を得ることができた。このように計測データからは直接読み取ることが不可能な知見を数学的関連付けにより、従来から知られているエポキシ樹脂/ポリアミンの硬化反応メカニズムを詳細に調べることを本研究の主な目的とした。加えて、ケモメトリックスのスペクトル分解 (MCR : Multiple Curve resolution) 法を検討し、硬化反応中間体のスペクトルの抽出や、一般化二次元相関法と MCR 法

から得られた結果の比較を行い、新しい帰属法についても研究目的の1つとした。



Scheme 1 Multiple curing reactions among oxirane group in the epoxy resin and amine group in the polyamine hardener.

1.3 本研究において用いる実験および解析手法

本研究では、ビスフェノール A ジグリシジルエーテルとアミン硬化剤の硬化反応について、近赤外分光法 [31-34,36]、中赤外分光法 [24-26]、示差走査熱量測定 [12,27-29]、動的粘弾性測定 [37-46]を用いて追尾し、取得したそれらのデータ群に関して、二次元相関分光法[47-49]を中心に解析し、その硬化反応メカニズムについて研究を行った。一般化二次元相関解析法は、1993年に野田により提案され、外部摂動により引き起こされた多くの測定データ (IR, Raman, NIR, UV-Vis, XRD, mass spectra) に応用されてきた。2001年には、森田らが一般化二次元相関解析法のマッピング法の1つとして位相角マッピングを提案しており、LB膜の熱依存IRスペクトルに適用した内容を

報告している。これは、あるバンドとあるバンド変化の順序を可視化したものである。さらに、2006年に森田らが摂動相関二次元相関解析を提案した。この手法は、例えば、加熱 IR 解析に応用すると、温度に対するスペクトル変化をマッピングすることが可能で、結晶性高分子である PVA の融解に関する分子構造変化の可視化に適用した結果を報告している。また、得られた赤外スペクトル群に対し、ケモメトリックス解析の MCR 法を適用し、硬化反応過程における中間体のスペクトル抽出の検討も実施した。

エポキシ樹脂の硬化反応について、等温条件または昇温条件下における各官能基の挙動変化は赤外分光法を用いて、硬化度や弾性率の変化は示差走査熱量測定や動的粘弾性測定を用いて、その変化をリアルタイムに計測した。取得したデータ群に対し、一般化二次元相関分光法や摂動相関二次元相関分光法 [50,51]を適用し、各々のデータ群について、数学的解析を行った。

二次元相関分光法は、赤外スペクトルのような分光スペクトルデータだけでなく、クロマトグラムや熱分析結果のような、いわゆるチャートデータならどのようなものにも応用可能であり、スペクトル変化を与える摂動は時間だけでなく温度や濃度でもよい。また、分析チャートの相関を解析する性質上、単一の分析手法だけでなく、分光スペクトルとクロマトグラムの相関といったように、異なる 2 種類の分析手法間の相関解析も可能である。以下に、1993年に野田が提案した二次元相関分光法について、その原理と解釈の方法を説明する [9,11]。

一般化二次元相関分光法は、試料の温度を変化させながら測定した複数の赤外スペクトルのように、何らかの外部摂動を与えながら測定した複数のチャートデータが解析対象である。一般化二次元相関分光法では、はじめに測定スペクトルに対する動的スペクトルを計算する。摂動 t に対して測定したスペクトル $y(v)$ のデータセットを $y(v, t)$ とすると、その摂動平均スペクトル

$$\bar{y}(v) = \frac{1}{T_{\max} - T_{\min}} \int_{T_{\min}}^{T_{\max}} y(v, t) dt \quad (1)$$

を用いて動的スペクトルは

$$\tilde{y}(v, t) = \begin{cases} y(v, t) - \bar{y}(v) & T_{\min} < t < T_{\max} \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases} \quad (2)$$

とあらわされる。ここで T_{\min} と T_{\max} はそれぞれ測定範囲における摂動の最小値と最大値である。この動的スペクトルの計算は、ケモメトリックスにおける mean centering の操作と同じである。動的スペクトルでは、各波数における信号強度変化が零付近に中心化される。

一般化二次元相関法では、この動的スペクトルを用いて、以下に示す同時相関スペクトル $\Phi(v_1, v_2)$ と異時相関スペクトル $\Psi(v_1, v_2)$ を計算する。

$$\Phi(v_1, v_2) = \frac{1}{N-1} \sum_{j=1}^N \tilde{y}(v_1, t_j) \cdot \tilde{y}(v_2, t_j) \quad (3)$$

$$\Psi(v_1, v_2) = \frac{1}{N-1} \sum_{j=1}^N \tilde{y}(v_1, t_j) \cdot \sum_{k=1}^N M_{jk} \cdot \tilde{y}(v_2, t_k) \quad (4)$$

ここで M_{jk} は以下であらわされるヒルベルト-野田変換行列である。

$$M_{jk} = \begin{cases} 0 & j = k \\ \frac{1}{\pi(k-j)} & \text{otherwise} \end{cases} \quad (5)$$

同時相関スペクトルの対角線上は、動的スペクトル強度の自乗和であり、いわゆる不偏分散スペクトルとなっている。同時相関スペクトルの対角線上には、摂動に対してスペクトル強度が大きく変化しているバンドがあらわれる。また、対角線上以外には、摂動に対するスペクトル強度変化が類似したバンド間に相関ピークがあらわれる。

式 (4) は、 v_1 における動的スペクトル強度の摂動変化と、 v_2 におけるそのヒルベルト変換との相関をあらわしている。ヒルベルト変換は近似的に信号強度変化に 90 度位相遅れを与える操作であり、1993 年に野田が提案した一般化二次元相関分光法では、式 (5) であらわされるヒルベルト-野田変換行列を用いることで、周期関数でなくても周期関数的に 90 度位相遅れを与えて、相関解析をあたかも周期関数と同じように取り扱えることが示されている。例えば、 $v_1 = v_2$ の場合における異時相関を考えてみる。信号強度変化は、実際は周期関数ではないが、周期関数とみなしてそれに 90 度位相遅れを与えると、もとの信号強度変化との相関は零になるはずである。

次に、 $v_1 \neq v_2$ の場合における異時相関強度をみると、正の相関がある時、 v_1 における強度変化と、 v_2 における強度変化に近似的に 90 度位相遅れを与えた変化は、相関値が零ではない、すなわち、周期関数として捉えたときに、位相差が 90 度ではないことを意味している。 v_2 に 90 度位相遅れを与え、 v_1 との相関を計算した値が正であるということは、 v_1 に対する v_2 の位相遅れが 90 度以下であることを意味する。このことは、 v_2 の強度変化は、 v_1 の強度変化に対して、優位に遅れを生じていることを意味している。逆にいうと、 v_1 の強度変化に対して v_2 の強度変化は先に起こっ

ており、異時相関スペクトルでは (v_1, v_2) では負の相関となる。このことを一般化すると $\Psi(v_1, v_2) = -\Psi(v_2, v_1)$ であり、これを満たすためにも $v_1 = v_2$ のときに $\Psi(v_1, v_2) = 0$ となる必要がある。

以上のような考察により、一般化二次元相関分光法では、同時相関強度と異時相関強度の符号の組み合わせで、摂動に対する信号強度変化の後先を視覚的に捉えることができる。下表に、線形増加摂動における相関強度の符号とスペクトル変化の関係をまとめた。

二次元相関スペクトルの読み取り方

同時相関	異時相関	スペクトル変化
$\Phi(v_1, v_2) > 0$	$\Psi(v_1, v_2) \sim 0$	v_1 と v_2 の変化は同方向で同時に起こる
$\Phi(v_1, v_2) > 0$	$\Psi(v_1, v_2) > 0$	v_1 と v_2 の変化は同方向で v_1 は v_2 より先に起こる
$\Phi(v_1, v_2) > 0$	$\Psi(v_1, v_2) < 0$	v_1 と v_2 の変化は同方向で v_1 は v_2 より後に起こる
$\Phi(v_1, v_2) < 0$	$\Psi(v_1, v_2) \sim 0$	v_1 と v_2 の変化は異方向で同時に起こる
$\Phi(v_1, v_2) < 0$	$\Psi(v_1, v_2) > 0$	v_1 と v_2 の変化は異方向で v_1 は v_2 より後に起こる
$\Phi(v_1, v_2) < 0$	$\Psi(v_1, v_2) < 0$	v_1 と v_2 の変化は異方向で v_1 は v_2 より先に起こる

次に、摂動相関二次元相関分光法の原理と解釈について説明する。摂動相関二次元相関分光法は、一般化二次元相関分光法と同様に、外部摂動、例えば温度や濃度、圧力の変化に対して得られた赤外スペクトルやラマンスペクトル、近赤外スペクトル、X線回折データ、クロマトグラムといったチャートデータに適用可能である。一般化二次元相関分光法は、スペクトル変化とスペクトル変化の相関は可視化することができるが、スペクトル変化と摂動変化に対して可視化することができない。つまり、計算は任意の摂動変化の範囲を予め設定する必要がある。摂動相関二次元相関分光法は、外部摂動に対するスペクトル変化を可視化し、一般化二次元相関分光法と同様に、同時相関と異時相関スペクトルの対データを与える。同時および異時相関スペクトルの相関強度は、外部摂動に対応したスペクトル変化に起因する。例えば、ある結晶性高

分子の融点や結晶化温度に対応するスペクトル変化点が摂動相関二次元相関スペクトルの相関ピークとして現れる。

摂動相関二次元相関分光法は、まず、ある点における摂動平均と動的摂動スペクトルを計算する。

$$\bar{P}_j = \frac{1}{2m+1} \sum_{J=j-m}^{j+m} P_J \quad (1)$$

$$\tilde{P}_j = P_j - \bar{P}_j \quad (2)$$

ここで、 P は外部摂動の変数、 ν はスペクトル変数 j は選択した移動窓の番号、 J は移動窓中のスペクトル番号、 $2m+1$ は移動窓のサイズを表し、任意の摂動変化間隔を設定する。

また、同時相関スペクトル $\Pi_{\Phi,j}(\nu, P_j)$ と異時相関スペクトル $\Pi_{\Psi,j}(\nu, P_j)$ は以下のように計算される。

$$\Pi_{\Phi,j}(\nu, P_j) = \frac{1}{2m} \sum_{J=j-m}^{j+m} \tilde{y}(\nu, P_j) \cdot \tilde{P}_J \quad (3)$$

$$\Pi_{\Psi,j}(\nu, P_j) = \frac{1}{2m} \sum_{J=j-m}^{j+m} \tilde{y}(\nu, P_j) \cdot \sum_{k=j-m}^{j+m} M_{Jk} \cdot \tilde{P}_k \quad (4)$$

一般化二次元相関分光法と同様に、摂動相関二次元相関分光法でも、同時相関強度と異時相関強度の符号の組み合わせで、摂動に対する信号強度変化の後先を視覚的に捉えることができる。下表に、線形増加摂動のときの相関強度の符号とスペクトル変化の関係性をまとめた。

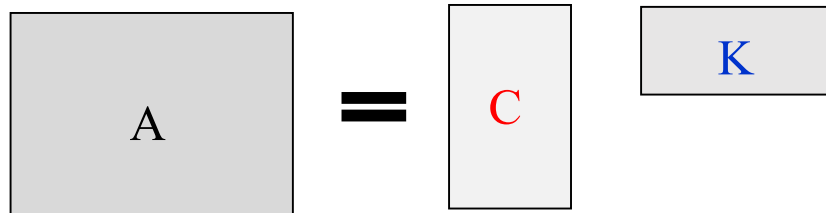
線形増加摂動のときの摂動相関スペクトルの読み取り方

同時相関	異時相関	スペクトル変化	
+	+	凸状に増加	
+	0	リニアに増加	
+	-	凹状に増加	
0	+	凸状変局点	
0	0	一定	
0	-	凹状変局点	
-	+	凸状に減少	
-	0	リニアに減少	
-	-	凹状に減少	

最後に、ケモメトリックス解析法の1つのスペクトル分解法について説明する。よく知られているケモメトリックス解析のPCA（主成分分析）解析は、測定スペクトル行列を直行ベクトルであるローディングで展開するが、算出されるローディングには化学的情報は理論上含まれない。すなわち、純スペクトルは、多次元空間内での原点からの方向であり、ローディングはこれと異なる方向を向いていることに他ならない。

Classical least squares (CLS) 回帰法は、吸収分光法の基本であるランベルトーベール則を拡張したものになる。つまり、 $A=CK$ と表記できる。ここで、 A は測定したスペクトル行列、 C は測定したスペクトルの各々の濃度行列、 K は各々の純スペクトル行列を表す。CLSモデルによるスペクトル分解は、測定した複数のスペクトルから構成される行列 A を予め決定した数の化学種の成分数に対応した純スペクトル K と濃度行列 C に分解することでスペクトル分解を行う。ここで、重要なのは、事前情報なしに一意的に分解を行うことは不可能ということである。つまり、適当に決めた C 行列には、必

スペクトル分解



ずそれに対応する K 行列が存在し、無限数の組み合わせがある。1つのアイデアとして、スペクトル分解する際に必ず行列要素が正の値を取るといったような制限を加えることがある。この非負条件を課したスペクトル分解法は ALS 法として知られている。CLS モデルでは、上述した各行列式には化学的な意味が包含されており、特にスペクトル解析や濃度は正の値であることは理にかなった条件であり、これに従って、行列計算を収束させる。

$$A = CK^t$$

$$C = AK(K^tK)^{-1} \quad (1)$$

$$K = A^tC(C^tC)^{-1} \quad (2)$$

適当な濃度 C かスペクトル K の情報を与えて、何度も式 (1) と (2) を繰り返し計算すれば C 、 A は近似解に収束していく。

ALS によるスペクトル分解では、化学種の成分数の推定が必要であり、Factor analysis (FA) と呼ばれる。FA の基本的な考え方は、スペクトル行列 A の rank を推定することである。行列の rank は、その行列中に線形独立なベクトルが幾つ存在するかを示す値である。

1.4 本論文の構成

本論文は、緒言である第1章、論文の検討内容とその結果について記述した第2章～第6章および結言である第7章によって構成される。

本研究では、エポキシ樹脂の中でも最も一般的に使用されているビスフェノール A ジグリシジルエーテルとアミン硬化剤における硬化反応を題材として、巨視的变化を取り扱う熱分析法と、微視的变化を評価する赤外分光法を用いてその硬化反応を追跡し、それらのデータに対して、一般化二次元相関分光法を用いて同時解析することが有効な手法であるか検討した。また、アミン種、エーテル結合種の変化、およびゲル化点など構造変化に関する情報を取得し、詳細な硬化反応機構を明らかにすることを目的とし研究を行った。実験は、昇温速度一定または、温度一定条件下で評価しているが、分光分析の場合、重要なパラメータである吸光係数に温度依存性があるため、定量的なデータの扱いには等温測定で取得したデータを用いた。しかし、実際の製造プロセスを考えた場合は、昇温プロセスが多く、何°Cでどの成分がどのような構造変化をするかを明確にする必要性が高く、加えて、所定の温度まで昇温する時間に、硬化反応が進む懸念もあり、昇温速度一定下での定性的な評価も実施した。

第2章では、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂とポリアミン硬化剤（1,6-ジアミノヘキサン）の等温硬化過程を時間走査 IR および時間走査 NIR を用いて、硬化過程における各官能基の変化を追跡した。得られたデータ群に対して、一般化二次元相関分光法による解析を適用し、硬化反応機構および近赤外スペクトルの帰属に新たな情報を与えることが可能か検討した。

参考文献：

H. Yamasaki and S. Morita *Journal of Applied Polymer Science*, 2011, 119, 2, 871-881.

Title: Epoxy Curing Reaction Studied by using Two-Dimensional Correlation Infrared and Near- Infrared Spectroscopy

第3章では、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂とポリアミン硬化剤（4,4-ジアミノジシクロヘキシルメタン）の硬化反応について、温度変調示差走査熱量測定 (MDSC) と熱走査赤外分光法を用いて追跡した。得られた赤外測定データ群や MDSC データ群に対して、摂動相関二次元相関分光法を適用し、その解析法がエポキシ樹脂の硬化反応解析に有効であるか検討した。

参考文献：

H. Yamasaki and S. Morita, *Applied Spectroscopy*, 2012, 66, 926-933.

Title: Two-Step Curing reaction of Epoxy Resin Studied by Thermal Analysis and Infrared Spectroscopy

第4章では、エポキシ樹脂とポリアミン硬化剤（4,4-ジアミノジシクロヘキシルメタン）の硬化反応について、温度変調示差走査熱量測定（MDSC）、動的粘弾性装置および時間走査 IR を用いて評価を行ない、等温硬化反応における物理的特性と分子構造の変化の関係を調べた。また、硬化反応の進行に伴い変化する各アミン種とエポキシ樹脂や硬化反応の進行により生成する官能基の変化について、二次元相関分光法を用いて解析した。

参考文献：

H. Yamasaki and S. Morita, *Journal of Molecular structure*, 2014, 1069, 164-170.

Title: Identification of the epoxy curing mechanism under isothermal conditions by thermal analysis and infrared spectroscopy

第5章では、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂とポリアミン硬化剤（4,4-ジアミノジフェニルメタン）による等温硬化反応を温度変調示差走査熱量測定（MDSC）および時間走査 IR を用いて評価した。得られたデータについて、摂動相関二次元相関分光法を適用し、各官能基の変化を解析し、硬化物の組成と架橋構造の関係について評価した。

参考文献：

H. Yamasaki and S. Morita, *Journal of Molecular structure*, 2016, 1124, 249-255.

Title: Temperature Dependence of Isothermal Curing Reaction of Epoxy Resin Studied by Modulated Differential Scanning Calorimetry and Infrared Spectroscopy

第6章では、エポキシ樹脂とポリアミン硬化剤（4,4-ジアミノジフェニルメタン）の硬化反応について、時間走査 IR および NIR を用いて計測し、ヘテロ二次元相関解析と MCR 解析を適用した。硬化過程で生じる水酸基や第1級アミンから第2級アミンを経て、第3級アミンへと変化するアミン種に注目し、通常はこれらのバンドが重畳する中赤外スペクトル領域でこれらを区別（帰属可能であるか）し、さらに異なる計算方法より導き出されたバンド位置を比較することで、新しい帰属解析法の有効性を検討した。なお、近赤外スペクトルより計算した第2級アミン、第3級アミンおよびエポキシ樹脂の濃度変化と MCR 解析法から計算された濃度変化の情報を比較することでその妥当性を評価した。

参考文献：

H. Yamasaki and S. Morita, *Spectrochimica Acta Part A*, 2018, 197, 114-120.

Title: Multivariate Curve Resolution using a Combination of Mid-Infrared and Near-Infrared Spectra for the Analysis of Isothermal Epoxy

1.5 本論文の新規性

従来のエポキシ樹脂／ポリアミンの硬化反応の解析は、IR やラマン、DSC などの計測器を用いて評価し、個別に解析していた。本研究では、熱分析と赤外分析のデータを数学的に結びつけ、解析を行うことにより、硬化反応における水酸基や各種アミノ基などの化学的なシーケンスの解明に成功した。また、巨視的変化を扱う熱分析と微視的変化を扱う分光分析データは従来、観測領域が合わないことを理由に、結果の不一致が通説であった。この点においても、赤外分析法での測定点数を可能な限り多く取得し、これらの一般化二次元相関スペクトルや摂動相関二次元相関スペクトルを計算することにより、マクロな変化を扱う熱分析データとミクロな変化を分析する分光分析データの計測結果が、ほぼ一致する知見を出すことができた。これにより、熱分析で観測されるブロードなピークにおける化学的な構造変化について議論可能なこと示すことができた。これらの報告事例はなく、この点において新規性を有する。

Reference

- [1] ISO472 : 1988“Plastics vocabulary”.
- [2] 長谷部連, 鈴木清一, JETI, 49(11), 53(2001).
- [3] 赤沢茂, “プラスチックマテリアル”, 16(2), 35(1975).
- [4] L. E. Lee and K. Neville, Handbook of epoxy resins, McGraw-Hill(1967).
- [5] 垣内弘, “新エポキシ樹脂”, 昭晃堂(1985).
- [6] 新保正樹, “エポキシ樹脂ハンドブック”, 日刊工業新聞社(1987).
- [7] 室井宗一, 石村秀一, “入門エポキシ樹脂”, 高分子刊行会(1987).
- [8] 本邦之, “エポキシ樹脂”, 日刊工業新聞社(1969).
- [9] 加倉井敏夫, 野口達弥, 有機合成化学協会誌, 18, 485(1960).
- [10] C. May, T. Tanaka, ”Epoxy Resins:Chemistry and Technology”, Marcel Dekker (1973).
- [11] 前田博, 長谷川皓一, 深井淳志, 関口直史, 色材協会誌, 40, 407(1967).
- [12] H. Horie, H. Hiura, M. Sawada, I. Mita, H. Kanbe, J.Polym.Sci., A-1,8,1357(1970).
- [13] E. G. Reydet, C. C. Riccardi, H. Sautereau, J. P. Pascault, Macromolecules, 28, 759(1995).
- [14] J. Charlesworth, J. Polym. Sci.,:Polym.Chem.Ed., 18, 621(1980).
- [15] J. P. Bell, J.Polym.Sci., A-2, 8, 417(1970).
- [16] J. V. Duffy, E. Hui, B. Hartmann, J. Appl.Polym.Sci., 33, 2959(1987).
- [17] 越智光一, 岩越真佐男, 新保正樹, 日本接着学会誌, 10, 266,(1974).
- [18] 越智光一, 佐々木勝美, 新保正樹, 日本接着学会誌, 13, 410(1977).
- [19] Y. Tanaka, ”Epoxy Resins : Chemistry and Technology”, Marcel Dekker(1973).
- [20] Y. Shigeta, M. Ochi, M. Shinbo, J.Appl.Polymer Sci., 26, 2265(1981).
- [21] I. Dobas, J. Eichler, Collect Czech.Chem.Comm., 38, 2602(1973).
- [22] 加門隆, 斎藤勝義, 高分子論文集, 41, 293(1984).
- [23] 端直明, “新エポキシ樹脂”, 昭晃堂(1985).
- [24] G. C. Stevens, J. Appl.Polym.Sci, 26, 4259(1981).
- [25] W. M. Stanford, R. L. HcCullough, J.Polym.Sci. PartB:Polym.Phys., 28. 973(1990).
- [26] J. M. Barton, adv. Polym.Sci., 72, 111(1985).
- [27] M. Legrand, V.Bellenger, Compos. Sci.Technol.,61,1485(2001).
- [28] L. Sun, S. S. Pang, A. M. sterling, I. I. Negulescu, M. A. Stubblefield, J.Appl.Polym.Sci., 83, 1074(2002).
- [29] 難波宏彰, 熱硬化樹脂, 6, 4(1985)
- [30] D. W. Schiering and J. E. Katon, J.Appl. Polym. Sci., 34, 2367 (1987).
- [31] R. J. Morgan and E.T. Mones, J.Appl. Polym. Sci., 33, 999 (1987).
- [32] J. H. Fu and J. R. Schlup, J. Appl. Polym. Sci., 49, 219 (1993).

- [33] Nigel A. St John and Graeme A. George, *polymer.*, 33, 13, 2679 (1992).
- [34] C. Billaud, M. Vandeuken, R. Legras, and V. Carlier, *Appl. Spectrosc.*, 56, 1413 (2004).
- [35] 越智光一, 田中裕子, 新保正樹, 日化, (1975).
- [36] Lisheng Xu, J .H. Fu, and John R. Schlup, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35, 963(1996).
- [37] J. B. Enns, J. K. Gillham, *J.Polym.Sci.,PartB:polym.phys.*28, 973(1990).
- [38] L. Nunez, F. Fraga, A. Castro, M. R. Nunez, M. Villanueva, *Polymer*, 42, 3581(2001).
- [39] M. S. Heise, G. C. Martin, J. T. Gotro, *Polym.Eng.Sci.*, 32, 529(1992).
- [40] J. M. Laza, C. A. Julian, E. Larrauri, M. Rodriguez, L. M. Leon, *Polymer*, 40, 35(1998).
- [41] P. J. Halley, M. E. Mackey, G. A. George, *High. perform. Polym.*, 6, 405(1994).
- [42] P. G. Bavayevsky, J. K. Gillham, *J. Appl. Polym. Sci.*, 17, 2067(1973).
- [43] J. K. Gillham, J. A. Benci, *J.Appl.Polym.Sci.*, 18, 951(1974).
- [44] C. Y. M. Tung, P. J. Dynes, *J.Appl.Polym.Sci.*, 27, 269(1982).
- [45] J. Ampudia, E. Larrauri, E. M. Gil, M. I.M.Leon, *J.Appl.Polym.Sci.*, 71, 1239 (1997).
- [46] Y. Eom, L. Boogh, V. Michaud, P. Sunderland, J. A. Manson, *Polym.Eng.Sci.*, 40, 1281(2000).
- [47] I. Noda, *Appl. Spectrosc.*, 47, 1329 (1993).
- [48] I. Noda, A. E. Dowrey, C. Marcott, G .M. Story and Y. Ozaki, *Appl. Spectrosc.*, 54, 236A (2000).
- [49] I. Noda and Y. Ozaki, *Two-Dimensional Correlation Spectroscopy*, John Wiley & Sons, chichester, West Sussex, (2004).
- [50] S. Morita, K. Kitagawa, I. Noda, Y. Ozaki, *J. Mol. Structure.*, 883, 181 (2008).
- [51] M. Unger, S. Morita, H. Sato, Y. Ozaki, H. W. Siesler, *Appl. Spectrosc.*, 63, 1024 (2009).

第 2 章

時間走査 IR と時間走査 NIR を用いたエポキシ樹脂の等温硬化反応に関する一般化二次元相関分光法の適用

2.1 緒言

エポキシ樹脂の硬化反応において、その硬化反応速度の解析は、IR や DSC などを用いてエポキシ基または硬化反応熱を追跡することで容易に可能である [1-5]。しかし、硬化物の物理特性を制御するためには、化学的なシーケンスの解明が必要であるが、いまだ十分に分かっていないことも多い。例えば、硬化過程におけるポリアミン硬化剤の挙動については、上述した IR を用いて追跡することが難しい。これは、ポリアミン由来のピーク強度が非常に微弱であり、且つ水酸基など他のピークと重なることが挙げられ、取得したスペクトルについて、差スペクトル処理を厳密に行っても容易に評価できない [4,6]。加えて、硬化剤として第 1 級アミンを用いた場合、第 2 級アミン、第 3 級アミンを経て硬化反応が進むため、その解析はさらに複雑となる [1,5,6]。そこで、水素を含む官能基のバンド変化に敏感な NIR を用いてポリアミンのアミン種の硬化過程における変化を追跡できるか検討した [3-5,7,8]。

本章では、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂とポリアミン硬化剤（1,6-ジアミノヘキサン）の系における等温硬化反応について、時間走査 IR と NIR を用いて、特徴的な官能基を追跡し、そのデータ解析に一般化二次元相関分光法を適用し、官能基同士の変化に対する関連性を調べた [9-11]。なお、この解析法は、通常得られる一次元のスペクトルよりもスペクトル分解能の向上が期待でき、重畳する等で見難いバンド変化を追跡できる可能性もある。さらに、IR と NIR スペクトルデータについて、ヘテロ二次元相関分光法を適用した場合、例えば、IR 領域のみではアミノ基の変化は追跡できないが、IR と NIR スペクトルを同時解析することで、アミノ基をはじめ、硬化反応に伴う各官能基の変化やバンドの帰属ならびに各官能基の変化の順番についても言及できる可能性がある [12-15]。IR と NIR の測定領域を同時に解析することができれば、単一の波数領域の解析と比較して、より詳細な化学的な分子構造の変化を調べることが可能である。

2.2 実験

ビスフェノール A 型エポキシ樹脂（品番 jER828、エポキシ当量 190±5）は、三菱化学株式会社から購入した。また、ポリアミン硬化剤 1,6-ジアミノヘキサンは和光純薬工業株式会社から購入した。それらの化学構造を Figure 2.1 に示す。

等温硬化反応を追跡する時間走査 IR および NIR 測定は、Varian 製 FTS3000, UMA600 を用いて行った。ビームスプリッターは、KBr / Ge、または石英製のものを、検出器は水銀カドミウムテルル (MCT) 検出器を使用した。IR 測定は、測定波数範囲を 4000

-700 cm^{-1} , NIR 測定は $7800-4300\text{ cm}^{-1}$ に設定し、波数分解能は 8 cm^{-1} 、積算回数は 256 回とし、30 秒毎に透過スペクトルを取得し、60 分間計測した。なお、測定は窒素ガス雰囲気下でリンカム製加熱ステージ 10036 を用いて行った。

1,6-ジアミノヘキサンとビスフェノール A 型エポキシ樹脂の混合比は、エポキシ当量と活性水素当量を合わせたものとした。IR 測定用試料はフッ化バリウム板に $3\text{ }\mu\text{m}$ の厚みで塗布したものを、NIR 測定用試料はスライドガラスとカバーガラスの間に 0.2 mm のギャップを設け、そこに注入したものを使用した。二次元相関分光法による解析は、フリーソフト 2DShige (<https://sites.google.com/site/shigemorita/>) を用いて行った。

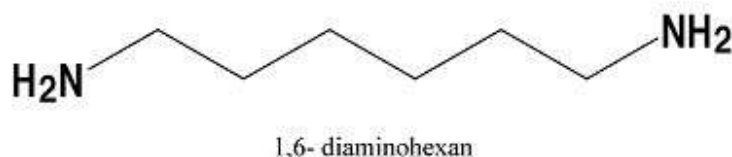
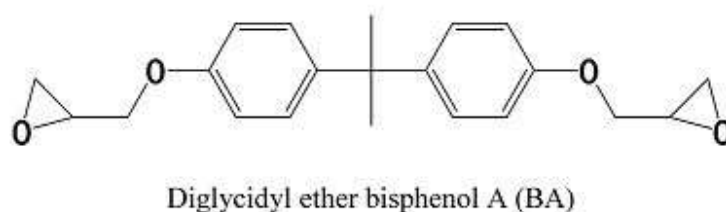


Figure 2.1 Chemical structures of epoxy resin and polyamine.

2.3 結果と考察

2.3.1 時間走査 IR による測定結果

Figure 2.2 にビスフェノール A 型エポキシ樹脂, 1,6-ジアミノヘキサンの系における 80°C 等温硬化過程における IR スペクトルを示す。これらのスペクトルはベースライン補正後に 5 分間隔で並べている。得られた赤外スペクトルから、 3422 cm^{-1} にピークトップを持つ OH 伸縮振動および脂肪族エーテル結合由来の $1150-1000\text{ cm}^{-1}$ の幅広いバンドの強度は、いずれも増加していることが分かる。一方、 914 cm^{-1} にピークトップをもつエポキシ基由来のバンドおよび 3310 と 3370 cm^{-1} にピークトップを持つ NH 伸縮振

動のバンド強度は、硬化反応が進むにつれて、いずれも減少していることが分かる。

ビスフェノール A 型エポキシ樹脂とポリアミンの硬化過程は第 1 章に示したように単純ではなく、中間体を経て進む。なお、 914 cm^{-1} のバンドはエポキシ基に帰属されるが、これはエポキシ樹脂の硬化反応速度や硬化度を評価する際に一般的に使われている [1,6]。Figure 2.3 に 1510 cm^{-1} の芳香環由来のバンドを用いて規格化したエポキシ基、水酸基およびエーテル結合由来のバンドにおける時間に対するバンド相対強度を示す。Figure 2.3 より、エポキシ基由来のバンドは、硬化開始より約 13 分で消失したことが分かる。また、水酸基やエーテル結合由来のバンドも同時刻まで吸収強度が増加し、その後一定値を示しており、化学的な硬化反応は終点となったことを表している。なお、アミノ基に関する情報は、NH 基由来のバンドが OH 基由来のバンドと重なり合っており、これらのスペクトルから直接読み取ることは難しい。

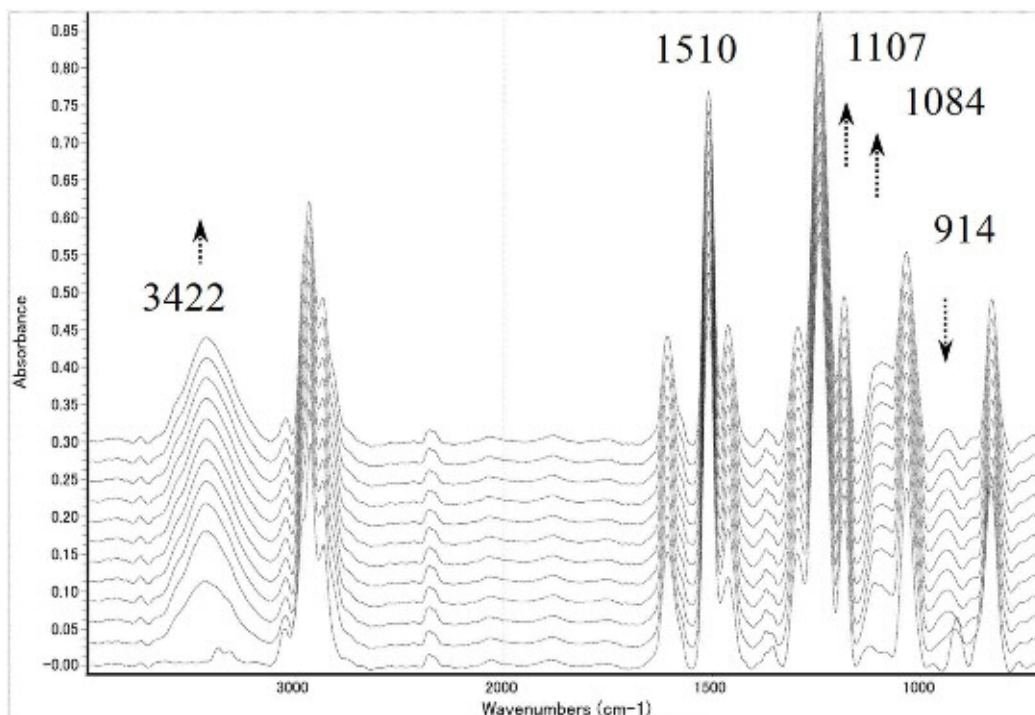


Figure 2.2 IR spectra collected every 5 min (12 spectra) of bisphenol A epoxy resin and polyamine system isothermally cured at 80°C .

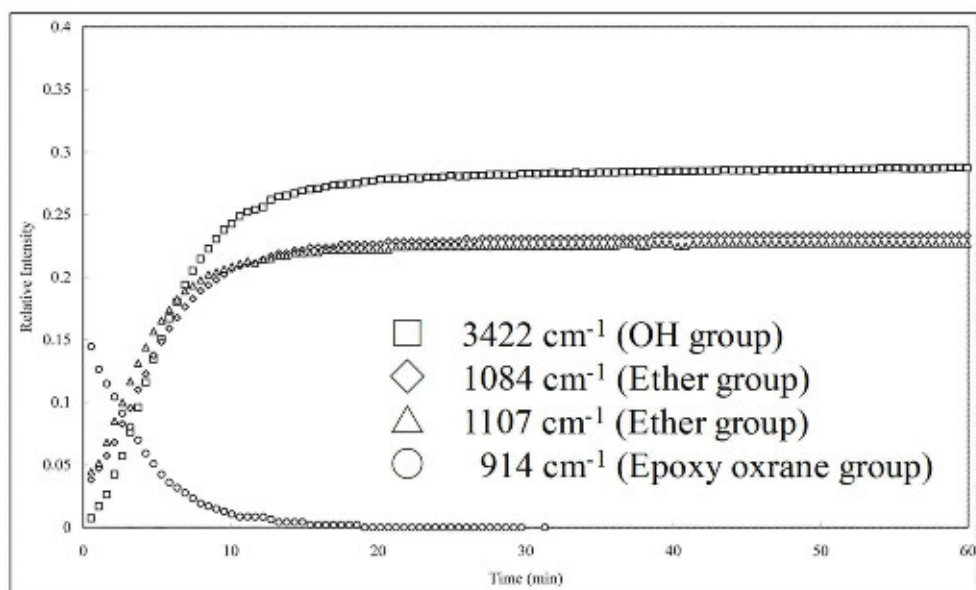


Figure 2.3 Relative band intensities of functional groups normalized by the aromatic band.

2.3.2 一般化二次元相関分光法について

一般化二次元相関分光法のご概念は、第1章で述べたように1993年に野田により提案されており、その後多くの研究者らが新しい解析法を提案、改良されてきた [9]。この解析法は、分光スペクトルデータだけでなく、外部摂動に応じて得られたスペクトルデータに適用することができる [9-11,16,17]。野田の文献によると、同時相関スペクトル (Φ) の対角線上には変数 ν_1 = 変数 ν_2 に対応する自己相関ピークが現れ、このピーク強度が強いほど、摂動に対するバンド強度の変化が大きいことを意味する。また、非対角線上に観測されるピークは、交差ピークと呼ばれ、その強度が正または負に出るとき、2つのスペクトル変数の強度が摂動に対して、類似した変化であることを示している。正の場合はその変化の方向が同じであることを、負の場合には変化の方向が互いに異なることを表している。

一方、異時相関スペクトル (Ψ) の交差ピークが確認される場合は、それらバンド同士の変化の早さが異なることを示している。つまり、異時相関スペクトルの交差ピークが正の時、変数 ν_1 の変化は変数 ν_2 より前に起きることを示す。逆に負の時、 ν_1 の変化は ν_2 より後に起きることを示している。なお、これらの野田のルールは、同時相関スペクトルのピークが負の時には逆になる。さらに、同時相関および異時相関スペクトル

は、スペクトル変化の同位相成分と位相遅れ成分に対応するため、この変化の順序については、位相角 $\theta = \tan^{-1}(\Psi / \Phi)$ を評価することで容易に議論できる。ここでは、位相角マップを用いて、各官能基の変化順番について解析を行った[18,19]。

2.3.3 時間走査 IR 測定データへの一般化二次元相関分光法の適用

Figure 2.4 にエポキシ樹脂／ポリアミン硬化剤の系について、等温硬化過程より得られた赤外スペクトルから構築した同時相関、異時相関スペクトルおよび位相マップを示す。同時相関スペクトルより、3422, 1084 および 914 cm^{-1} に 3 つの自己相関ピークが確認され、それぞれのピークは、水酸基、脂肪族エーテル結合、エポキシ基由来のバンドに対応している。正の交差ピークは (1084, 3422) に、負の交差ピークは (1084, 914)、(1084, 830)、(914, 3422)、(830, 3422) に確認され、これらのピーク同士は硬化過程において、各々関連性があることを示している。つまり、水酸基、エーテル結合種、エポキシ基は各々独立に変化するのではなく、互いに相関関係がある。

一方、異時相関スペクトルから、正の異時相関ピークが (3500, 3370)、(1070, 914)、(1070, 840)、(1120, 3400) および (1050, 3370) に観察され、負の異時相関ピークが (1122, 1084)、(1130, 914)、(1130, 840)、(914, 3380) および (840, 3400) に観察された。異時相関スペクトルにおいて、水酸基の伸縮振動や脂肪族エーテル結合に由来するピークは、正と負の相関ピークの対が観察された。これらのバンドは、お互いに大きく重畳していることが分かる [17]。1000–1150 cm^{-1} を考えると、同時相関スペクトルにおいては一つのブロードなピークが認められるが、異時相関スペクトルにおいては、2 つの特徴的なピークが明瞭に確認される。これは、エポキシ樹脂／ポリアミン硬化剤における硬化過程において、異なる官能基種の存在または、変化挙動が異なることを示唆している。

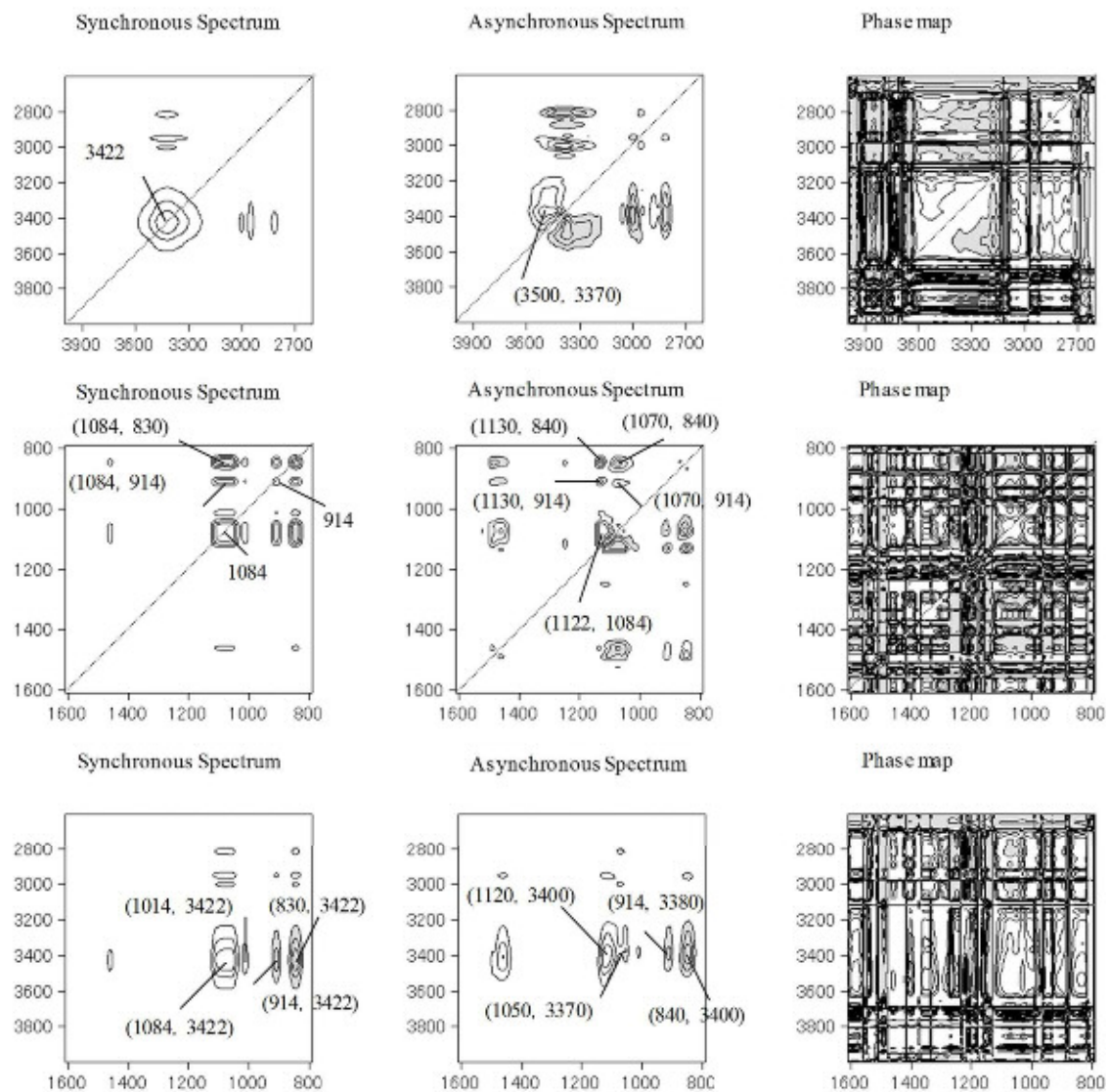


Figure 2.4 2D correlation spectra calculated from the IR spectra of the isothermal curing process at 80°C. Negative peaks are indicated by shading.

2.3.4 時間走査 NIR による測定結果

Figure 2.5 にビスフェノール A 型エポキシ樹脂と 1,6-ジアミノヘキサン硬化剤の系における硬化過程における NIR スペクトルを示す。スペクトルは 5 分間隔で抽出した。得られた NIR スペクトルにおいて、 4530 cm^{-1} にエポキシ樹脂由来と帰属されるバンドが確認された。これは、グリシジル基の CH_2 振動の結合音と帰属される [20]。また、 4935 cm^{-1} に第 1 級アミンの NH_2 グループ振動の結合音に由来するバンドが観測された。これらのバンドは、いずれも硬化過程において完全に消失しており、反応が終点まで起

きたことを表している。

一方、第1級アミンおよび第2級アミンのNH伸縮振動の倍音に由来するブロードなバンドが、 $6600\text{--}6380\text{ cm}^{-1}$ に観測された。加えて、 7000 cm^{-1} にピークトップをもつ $7200\text{--}6700\text{ cm}^{-1}$ の波数領域に、水酸基伸縮振動の倍音に由来するバンドが確認された。なお、この水酸基の吸収強度は、硬化過程において増加しており、反応が進むにつれて、水酸基が増えていくことが確認される [7]。

Figure 2.6に硬化過程において、 4620 cm^{-1} をピークトップにもつ芳香族由来のバンドによって規格化した各々のバンド相対強度を示す。なお、これらのプロファイルは、それぞれエポキシ樹脂、第1級アミン(NH₂振動)、第1級アミンと第2級アミン(NH振動)の合計および水酸基の変化に対応している。エポキシ樹脂やアミン由来のバンドは、硬化開始より約13分で消失しており、IR測定から得られた結果と同一の結果となった。一方、水酸基は同時刻まで増加し、それ以後は一定値となった。なお、第1級アミンに由来するNH₂基は約9分で消失しており、第1章に示したように第1級アミンがエポキシ基よりも早く消費されることが確認された。

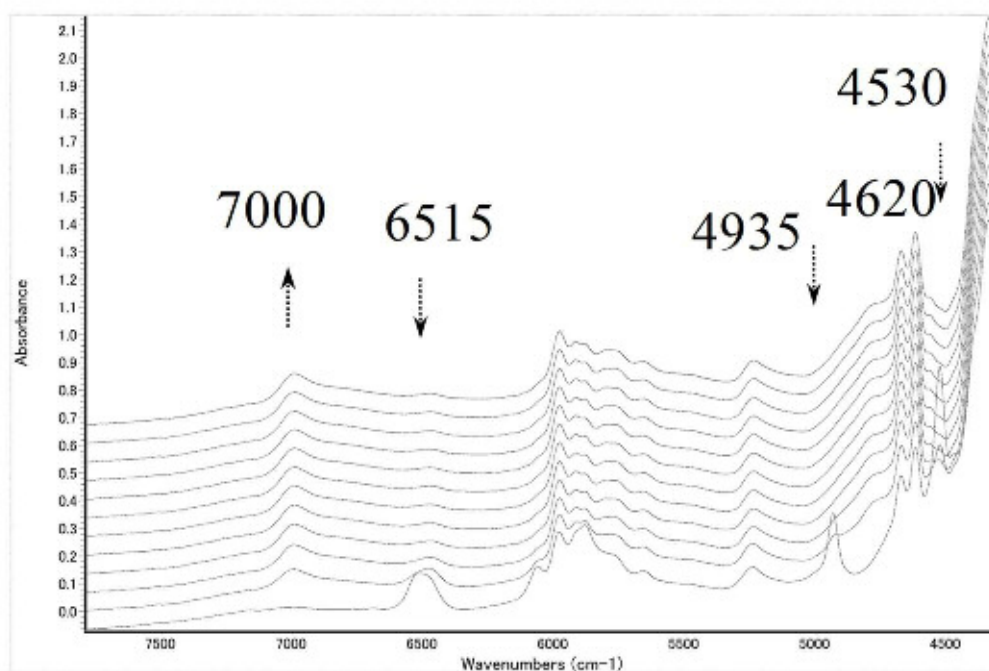


Figure 2.5 NIR spectra of bisphenol A epoxy resin and polyamine system collected every 5 min (12 spectra) while isothermally cured at 80°C .

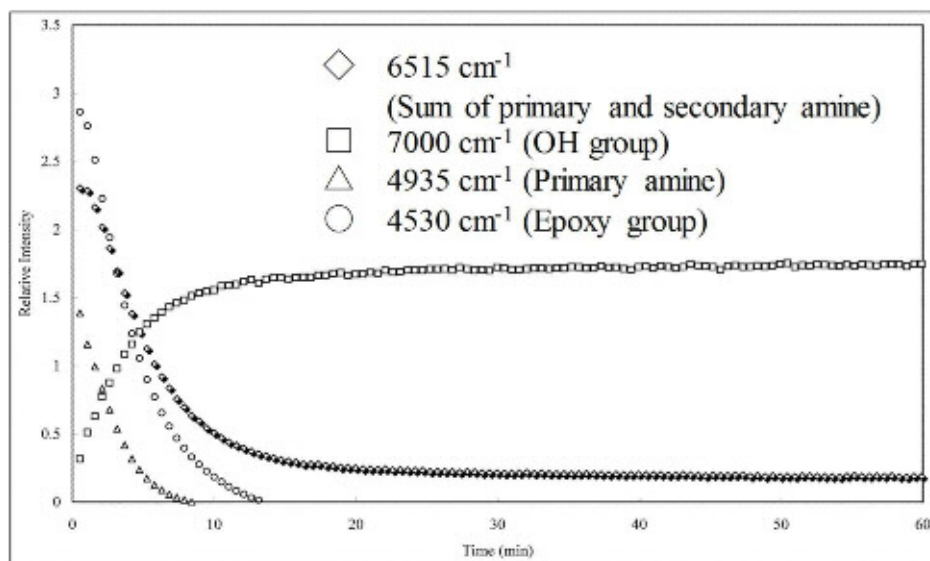


Figure 2.6 Relative intensities of the bands normalized by the aromatic band.

2.3.5 時間走査 NIR 測定データへの一般化二次元相関分光法の適用

Figure 2.7 にエポキシ樹脂／ポリアミン硬化剤の系について、等温硬化過程より得られた近赤外スペクトルから構築した同時相関、異時相関スペクトルおよび位相マップを示す。同時相関スペクトルから、 7000 cm^{-1} 、 6507 cm^{-1} 、 4935 cm^{-1} 、 4830 cm^{-1} および 4530 cm^{-1} に自己相関ピークが確認され、これらのピークはそれぞれ硬化過程における水酸基、NH 基およびエポキシ基に相当する。また、正の交差ピークが $(4935, 4530)$ 、 $(4530, 6065)$ 、 $(4530, 6507)$ に、負の交差ピークが $(7000, 6507)$ 、 $(7000, 6065)$ 、 $(4935, 4830)$ 、 $(4830, 4530)$ および $(4530, 7000)$ に観察された。先に述べた IR 測定データの解析結果と同様に、水酸基と NH 基、エポキシ基は互いに関連性があることが分かる。

異時相関スペクトルから、正のピークが $(7000, 6540)$ 、 $(6530, 6460)$ 、 $(4935, 4530)$ 、 $(4935, 6507)$ および $(4530, 6460)$ に、負のピークが $(7000, 6450)$ 、 $(6460, 6530)$ 、 $(4830, 6460)$ 、 $(4830, 4530)$ および $(4530, 6540)$ に観察された。

また、水酸基、第 1 級アミン、第 2 級アミン由来の官能基は、全て異なる変化挙動を示すことが考えられる。さらに、NH 伸縮振動に由来する異時相関対ピークから、第 1 級アミンと第 2 級アミンの変化は重畳して観測されていることが分かる。なお、高波数側、低波数側はそれぞれ、第 1 級アミン、第 2 級アミン由来と帰属される。これは、IR スペクトルの解析からでは得られない情報である。

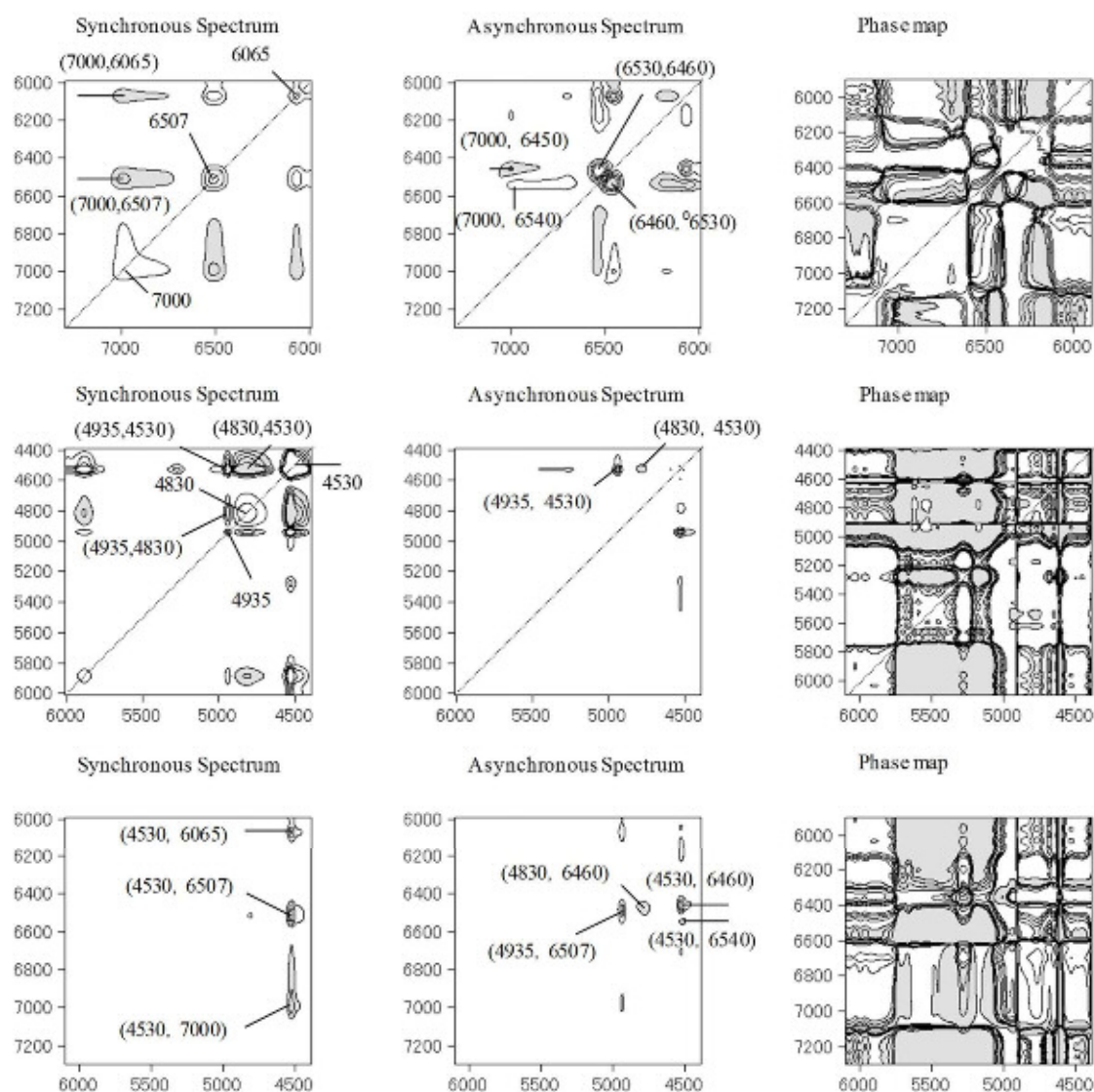


Figure 2.7 2D correlation spectra calculated from the NIR spectra of the isothermal curing process at 80°C. Negative peaks are indicated by shading.

2.3.6 時間走査 IR と NIR のヘテロ相関分光法の適用

時間走査 IR, 時間走査 NIR スペクトルおよび、各々の二次元相関分光法より、脂肪族エーテル結合由来のバンドと NH 基由来のバンドの関係を直接議論することは難しい。そこで、脂肪族エーテル結合由来のバンドと NH 基由来のバンド変化について、その変化の順番を明らかにするために、ヘテロ二次元相関分光法を検討した。しかし、ヘテロ二次元相関分光法を計算するためには、同時に解析するチャートデータの測定条件や反応過程を一致させる必要がある。つまり、分光法によるデータ同士では、例えば、

ある官能基の変化挙動が一致する必要がある。一般に、IR のサンプル厚みは、NIR に比べて、十分に薄く、同じ材料組成の反応でも異なる挙動で進む可能性が考えられる。この点については、後の第 4 章で、等温硬化反応における時間を変えて採取したサンプルのゲル分率測定結果より議論するが、サンプル量が少ない場合は、ほぼ同様の硬化挙動であると推定される。ヘテロ相関スペクトルを計算するために、エポキシ樹脂由来のバンドが消失する時間や、水酸基由来のバンドが増加する時間を一致させるように、NIR 用測定用試料の厚みおよび試料容量を試行錯誤で調整した。Figure 2.8 に硬化過程における水酸基とエポキシ基の規格化した相対強度の変化を示す。これらのバンド強度の変化挙動は一致しており、ヘテロ二次元相関分光法を適用する条件を満たしていると判断された。

ヘテロ二次元相関分光法は、同じ摂動で変化する現象を異なる測定装置で取得したデータを繋げて考えることができる。異なる測定装置で得られたデータは異なる情報であり、それぞれのデータを同時に解析することは、それまで単一の評価では隠れているまたは、確認できない情報をあぶり出すことが可能である[11-14]。

Figure 2.9 に NIR と IR から得られたヘテロ二次元相関スペクトルおよび位相マップを示す。同時相関スペクトルから正の交差ピークが (3425, 7000), (3425, 4800), (914, 6500), (914, 6060), (914, 4935) および (914, 4530) に、負の交差ピークが (3425, 6500), (3425, 6060), (3425, 4530) および (914, 7000) に観察された。IR スペクトルにおいて、1150–1000 cm^{-1} 付近の幅広いブロードなエーテル結合由来のバンドは、NIR 領域のエポキシ樹脂由来のピークや第 1 級アミン由来のバンドと関連性があることが示された。

異時相関スペクトルにおいて、正の異時相関ピークは (3390, 6540), (3370, 6060), (3410, 4935), (3390, 4530), (1072, 6545), (1072, 4935), (1072, 4530), (914, 6460), (845, 6460), (914, 4530) および (850, 4530) に、負の異時相関ピークは (3460, 6450), (1122, 6450), (1122, 4530) および (914, 4935) に観察された。交差ピークは、脂肪族エーテル結合に由来する 1100 cm^{-1} 付近と NH 伸縮振動に由来する 6500 cm^{-1} は関連することが判明し、高波数側は第 1 級アミン、低波数側は第 2 級アミンと帰属された。

位相角マップは、あるバンド間の変化の順番を可視化する計算法である。これより、脂肪族エーテル結合の変化は第 1 級アミンやエポキシ樹脂の変化の後、第 2 級アミンの変化の前であり、水酸基の変化とほぼ同時であることが明らかとなった。なお、第 1 級アミンの NH 基の変化はエポキシ樹脂の変化の前であると読み取ることができる。これらの結果は、赤外スペクトルや近赤外スペクトルより計算したそれぞれの二次元相関解析結果とも一致しており、第 1 級アミンから第 2 級アミンを経て進行する複雑なエポキシ硬化反応の官能基の変化の順序を同時解析可能であることを示している。本硬化反応において、第 1 級アミンの反応はまずエポキシ基との間で起こり、水酸基や第 2 級アミ

ンはエポキシ基が開環するにつれ増加する。その後他のエポキシ基が発生した水酸基と反応するとほぼ同時にエーテル化は進み、さらに第2級アミンは他のエポキシ基とも反応すると推定された。

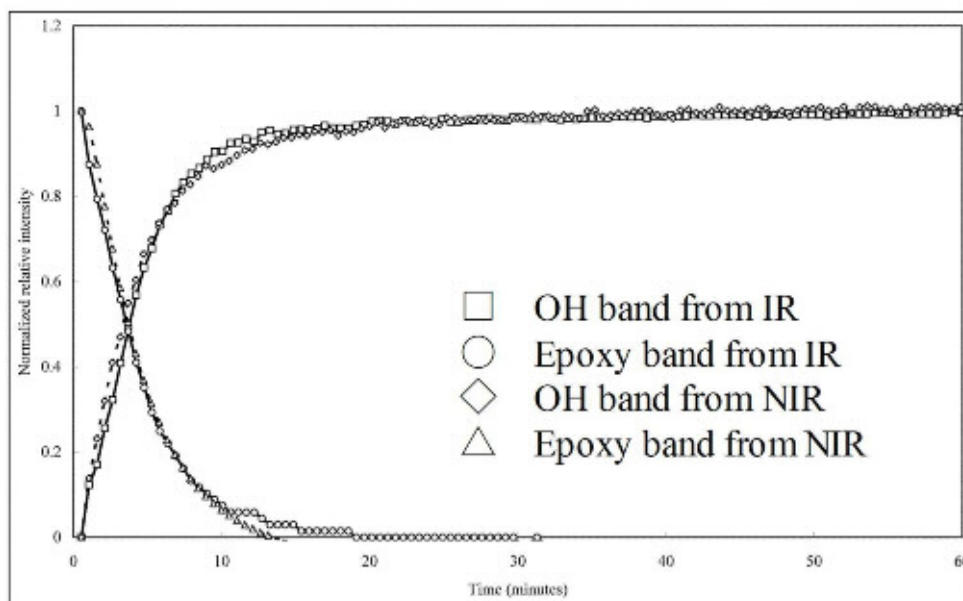
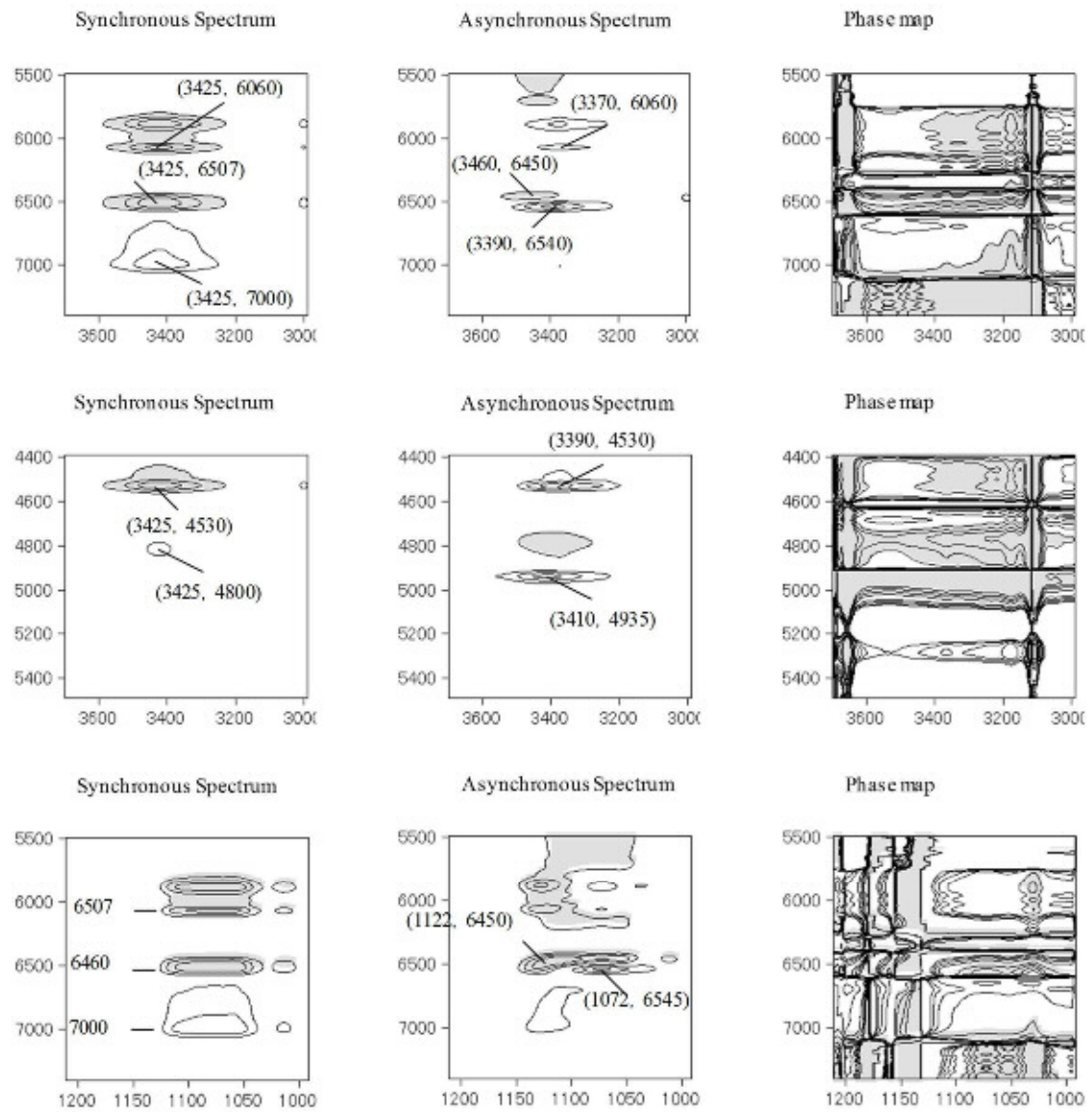


Figure 2.8 Normalized relative intensities of OH and epoxy bands by IR and NIR



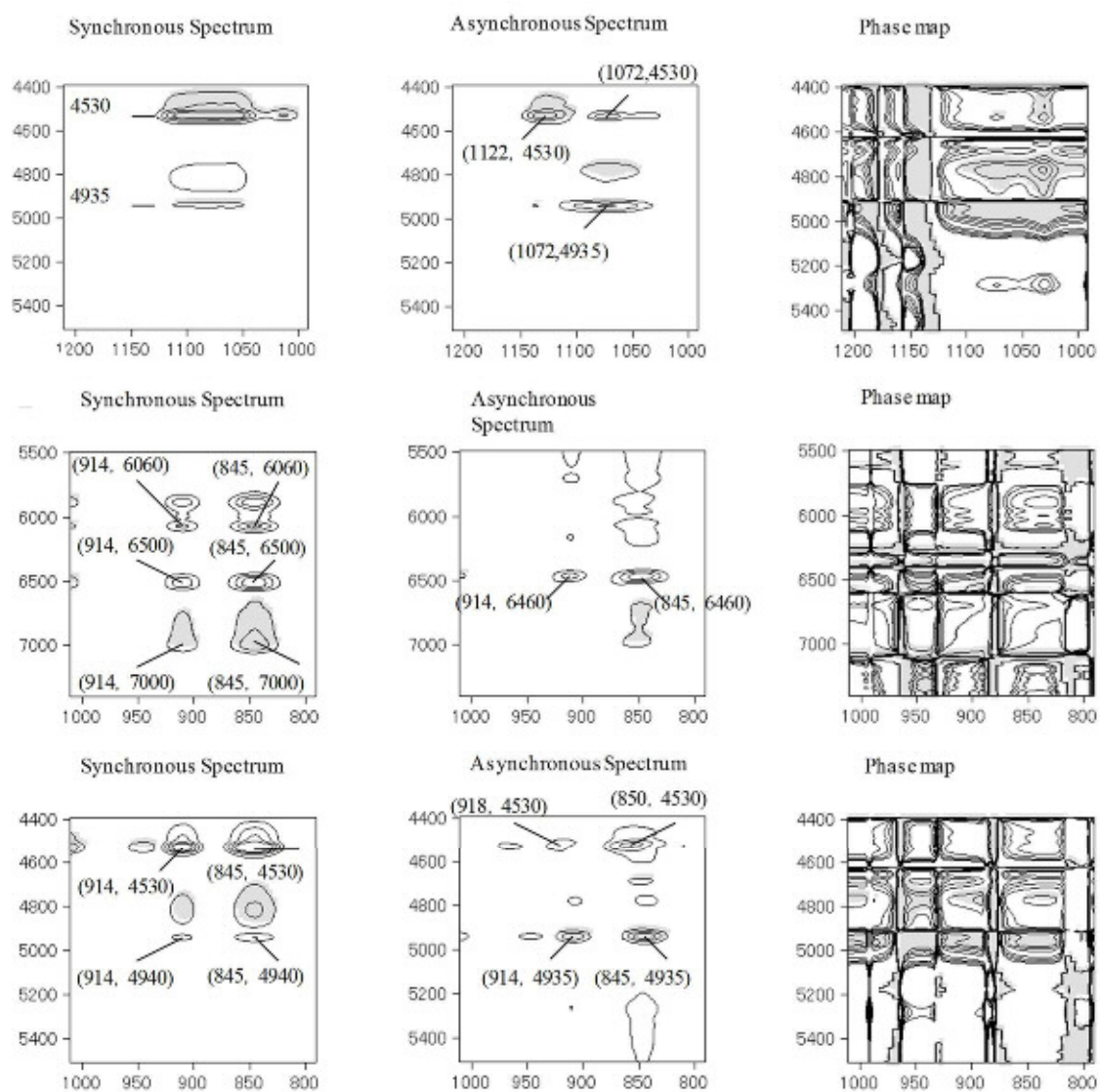


Figure 2.9 2D IR-NIR hetero-correlation spectra of isothermal curing process at 80°C. Negative peaks are indicated by shading.

2.4 結論

ビスフェノール A 型エポキシ樹脂とポリアミンの等温硬化反応について、時間走査 IR および NIR を用いて検討した。

時間走査 IR および NIR スペクトルに二次元相関分光法を適用することで、第 1 級アミンと第 2 級アミンの動的な変化を区別できることを示した。また、ヘテロ二次元相関分光法を適用すると、第 1 級アミンから第 2 級アミン経て進む複雑なエポキシ硬化反応の各官能基の変化を明らかにできることが分かった。

本章では、IR と NIR と異なる波長領域の測定データを、試料調製を工夫することで、二次元相関分光法を用いて同時解析した。つまり、異なる評価装置から得られた動的データ群を一括で計算し、エポキシ樹脂/ポリアミン硬化剤の等温硬化反応挙動を評価した。従来、異なる装置から得られたデータは、各々のデータを別個に解析しており、主観的見解を拭えなかったが、二次元相関分光法では数学的にアプローチしていることから、客観的な評価と言える。本手法は、分光スペクトルのみではなく、例えば、X 線回折データや熱分析データとの相関解析にも展開可能と思われることから、第 3 章以降、その有効性についても言及していく。

Reference

- [1] M. Ochi, Y. Tanaka and M. Shimbo, *Journal of the Chemical Society of Japan*, 9, 1600 (1975).
- [2] D. W. Schiering and J. E. Katon, *J. Appl. Polym. Sci.*, 34, 2367 (1987).
- [3] R. J. Morgan and E. T. Mones, *J. Appl. Polym. Sci.*, 33, 999 (1987).
- [4] J. H. Fu and J. R. Schlup, *J. Appl. Polym. Sci.*, 49, 219 (1993).
- [5] Nigel A. St John and Graeme A. George, *polymer.*, 33, 13, 2679 (1992).
- [6] N. Poisson, G. Lachenal and H. Sautereau, *Vib. Spec.*, 12, 237 (1996).
- [7] C. Billaud, M. Vandeuren, R. Legras, and V. Carlier, *Appl. Spectrosc.*, 56, 1413 (2004).
- [8] Lisheng Xu, J.H.Fu, and John R. Schlup, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35, 963 (1996).
- [9] I. Noda, *Appl. Spectrosc.*, 47, 1329 (1993).
- [10] I. Noda, A. E. Dowrey, C. Marcott, G.M. Story, and Y. Ozaki, *Appl. Spectrosc.*, 54, 236A (2000).
- [11] I. Noda and Y. Ozaki, *Two-Dimensional Correlation Spectroscopy*, John Wiley & Sons, chichester, West Sussex, (2004).
- [12] F.E.Barton, D.S. Himmelsbach, J.H. Duckworth, and C.J. Ducauze, *Vib. Spectrosc.*, 46, 420 (1992).
- [13] P. Wu and H.W. Siesler, *J.Mol. Struct.*, 521, 37 (2000).
- [14] J. Bell, *J.Polymer Sci.*, A-2, 8, 417 (1970).
- [15] I. Dobas, J. Eichler, *Collect Czech. Chem. Commun.*, 38, 2602 (1973).
- [16] C. C. Riccardi and R. J. Williams, *J. Appl. Polym Sci.*, 32, 3445 (1986).
- [17] T. R. Cuadrado, J. F. MacGregor, and A. E. Hamilec, *J. Appl. Polym. Sci.*, 40, 867 (1990).
- [18] I. Noda, *J. Am. Chem. Soc.*, 111, 8116 (1989).
- [19] S. Morita, Y. F. Miura, M. Sugi, and Y. Ozaki, *Chemical Physics Letter*, 402, 251 (2005).
- [20] S. Morita, Y. Ozaki, I. Noda, *Appl. Spectrosc.*, 55, 1618 (2001).

第3章

熱分析と赤外分析を用いた2段階で進むエポキシ樹脂硬化反応に関する摂動相関二次元相関分光法の適用

3.1 緒言

エポキシ樹脂の硬化反応機構を明確にすることは、エポキシ樹脂硬化物の物理特性をコントロールするうえで、重要な目標の1つである。つまり、硬化反応をコントロールし、エポキシ硬化物の架橋構造を自由自在に設計できれば諸物性が制御可能である。本章では、ビスフェノールA型エポキシ樹脂と4,4ジアミノジシクロヘキシルメタン硬化剤を取り上げ、硬化反応における各官能基と構造変化の関連性を明らかにするため、温度変調示差走査熱量測定 (MDSC) と赤外分光法 (IR, NIR) を用いて評価した。解析は、第2章で述べたように、二次元相関分光法を用いて、その応用性について検討した。

DSCは試料の全発熱流の変化を発熱または吸熱として測定する。この手法により物理的または化学的熱変化の情報を得ることができる [1-6]。しかし、エポキシ樹脂の硬化過程において、通常DSCによる評価ではピークが小さいまたは、バンドが重なり合うことが多く難しい。MDSCは、従来のDSCで得られる全熱量変化を、リバーシングヒートフローとノンリバーシングヒートフローに分けることができ、加えて微弱な信号変化を検出することができる [1]。

リバーシングヒートフローは試料の比熱成分、ノンリバーシングヒートフローはキネティック成分の情報に関連している [7-9]。MDSCによるエポキシ樹脂/ポリアミン硬化剤の系における硬化反応に関する最近の研究では、エポキシ樹脂の流動性の変化、つまり時間による粘性の増加に関する報告が見られる [28,29]。

4000 cm^{-1} 以下の中赤外測定領域では、多くの基準振動バンドが現れるが、それらの多くは、過去の研究で帰属されており、官能基の変化は比較的容易に評価することができる [12-16]。一方、4000 cm^{-1} 以上の近赤外測定領域では、分子の非調和性に起因する水素原子を含むC-H, O-HやN-Hの振動バンドが現れるが、帰属は充実しておらず、解析は煩雑である場合が多い [17-25]。本章では、硬化反応における比熱やキネティック成分の変化についてはMDSCを用いて、官能基の変化についてはIRとNIRを用いて、摂動相関二次元相関分光法を適用し、構造変化と官能基変化を関連付け、硬化反応メカニズムを考察した [26-28]。

3.2 実験

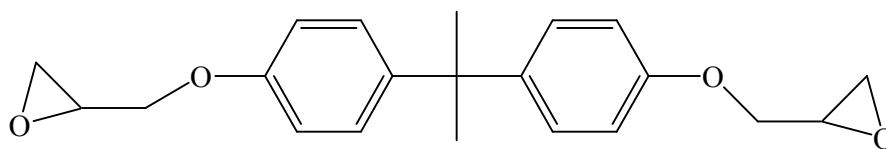
ビスフェノールA型エポキシ樹脂 (品番: jER828、エポキシ当量 190 ± 5) は、三菱化学株式会社から購入した。硬化剤の4,4-ジアミノジシクロヘキシルメタン (DDHM) は東京化成工業株式会社から購入し、いずれの試薬も前処理は行わず、そのまま使用

した。Figure 3.1にビスフェノールA型エポキシ樹脂とDDHMの化学構造を示す。

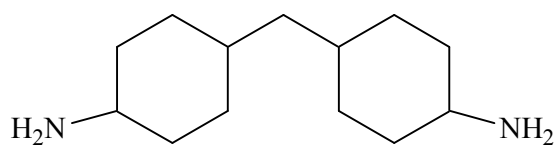
MDSCおよび赤外分光測定用の試料は、DDHM中の活性水素当量とエポキシ樹脂中のエポキシ当量を合わせ、測定直前に混合したものをを用いた。

MDSCは昇温速度 $2^{\circ}\text{C} / \text{min}$ で 30°C から 190°C まで加熱し、TA Instruments製Q2000を用いて行った。変調振幅とその周期は、それぞれ 0.21°C 、40sに設定した。MDSC測定は、試料は2.6 mgをアルミパンに密閉し、 $50 \text{ ml} / \text{min}$ の窒素ガスパージ下で実施した。

熱走査IR測定は、Thermo Fisher Scientific製Nicolet8700を用いて、ATR (Attenuated total reflection) 法にて行った。ATRアクセサリはダイヤモンド製プリズム、赤外光入射角 45° のSPECAC製ゴールドゲートを使用し、ビームスプリッターはKBr / Ge、検出器はTGS (Triglycine sulfate) 検出器を用いた。なお、測定は赤外入射光の染み込み深さを考慮し、ダイヤモンド結晶上に約 $2 \mu\text{m}$ 厚みで塗布したものを評価した。Figure 3.2にATR法の測定配置と赤外光の染み込み深さの関係を示す。熱走査NIR測定は、Varian製FTS3000を用いて、透過法にて計測した。試料は2枚のガラスを用いて厚み1 mmで挟み込んだものをを用いた。なお、ビームスプリッターは石英製のものを、検出器は水銀カドミウム (MCT) を用いた。IR測定は、測定波数範囲を $4000 - 700 \text{ cm}^{-1}$ 、NIR測定は $7200 - 4400 \text{ cm}^{-1}$ に設定し、波数分解能は 8 cm^{-1} 、積算回数は256回とし、60秒毎にスペクトルを取得した。測定は、窒素ガスパージ下で、 30°C から 190°C まで、 $2^{\circ}\text{C} / \text{min}$ の条件で昇温させた。摂動相関二次元相関分光法による解析は、フリーソフト2DShige (<https://sites.google.com/Site/shigemorita/>) を用いて、同時摂動相関スペクトルを計算し、スペクトルと摂動の相関解析を行った。

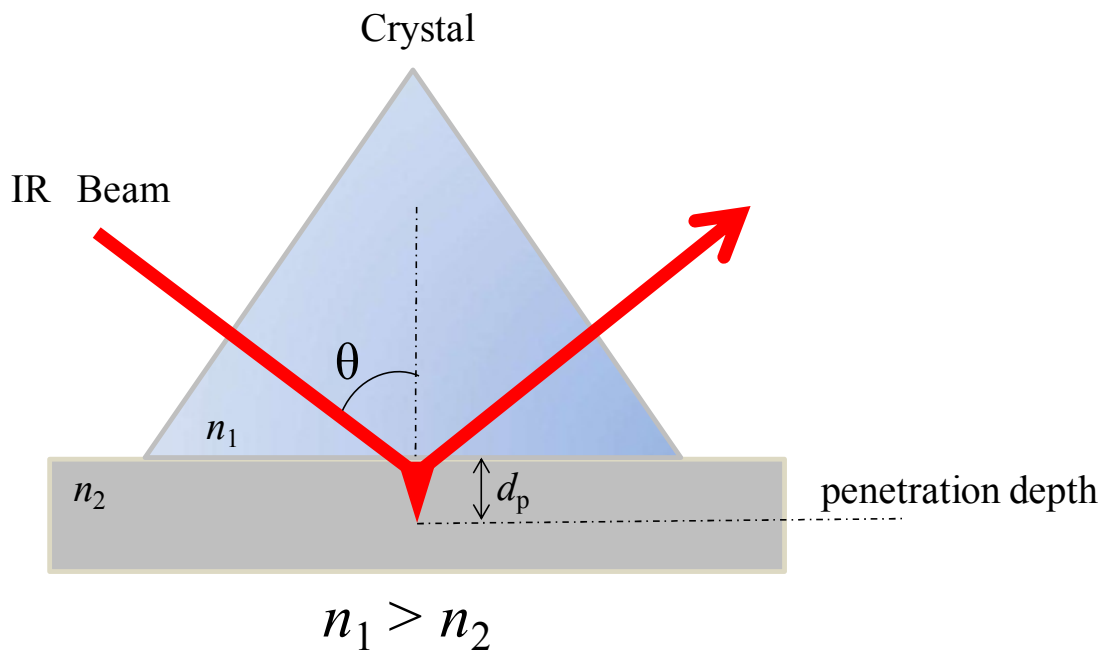


Bisphenol A diglycidyl ether (BADGE) epoxy resin



4,4'-diaminodicyclohexyl methane (DDHM)

Figure 3.1 Chemical structures of BADGE (upper) and DDHM (lower).



Penetration depth plotted as a function of wavenumber (Crystal: Diamond, $n_1=2.4$, $n_2=1.5$)

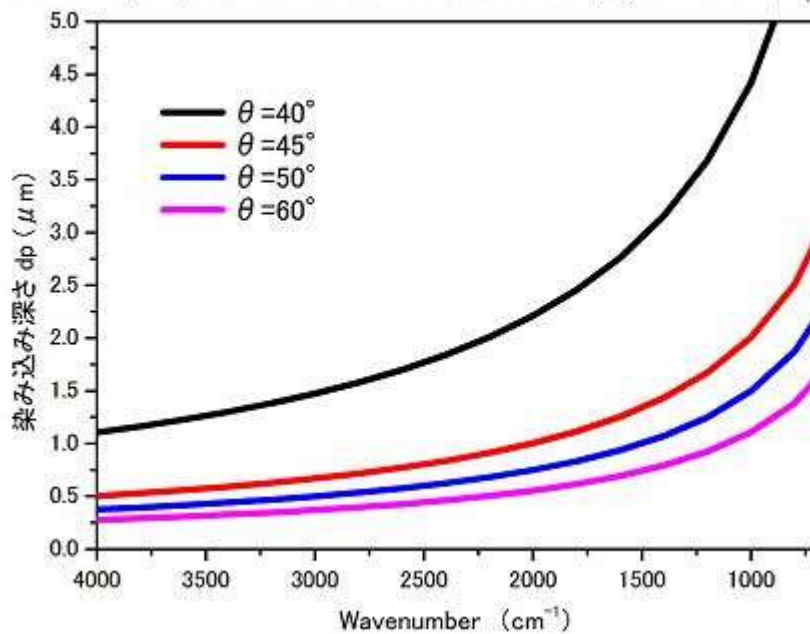


Figure 3.2 Relationship of measurement arrangement for ATR method and infrared beam penetration depth.

3.3 結果と考察

3.3.1 MDSCによる測定結果

Figure 3.3にエポキシ樹脂とポリアミン硬化剤4,4-ジアミノジシクロヘキシルメタンの硬化反応において得られたノンリバーシングヒートフローとリバーシングヒートフロー曲線を示した。ノンリバーシングヒートフロー曲線から、硬化反応は測定開始と同時に開始しており、140 °C付近で終了することが分かった。また、発熱ピークトップは82 °C付近であり、100 °C付近にショルダーピークを有することが分かった。リバーシングヒートフロー曲線は、硬化反応の終点までにどのような比熱変化があるかを表している。この曲線から、架橋構造の形成が進むにつれ、分子運動性が低下した結果、比熱が小さくなることが読み取れる。分子運動性の低下により、硬化反応性が低下し、結果として化学的制御から、拡散制御へ移行し硬化反応が進行することが推測される [8,11,26]。なお、従来型のDSC測定では、その検出信号が熱挙動全ての合算値となるため、比熱成分のみを分離して解析することはできない。

ゲル化点を分子運動性が制御される温度と定義すると、それは比熱の減少として現れる。リバーシングヒートフロー曲線は、硬化反応が進むにつれ、80 °C付近まで連続的に減少している。リバーシングヒートフロー曲線において、流動性のある70 °C以下の領域から引いた外挿線 (Line A) と反応終点と見積もられる160 °C以上の領域から引いた外挿線 (Line B) との中線とリバーシングヒートフロー曲線との交点をゲル化点と規定した。つまり、この点は架橋構造が形成された結果、分子運動性が低下した点に相当すると考えられる。ゲル化点はガラス転移と相反する現象であるが、ガラス転移点を求める従来のDSCにおける解析法と同様に考えると、その温度はFigure 3.3から100 °C近傍であると求まる。リバーシングヒートフロー曲線から、分子運動性に関する情報を得ることができるが、各官能基の変化に関する情報は取得することはできない [8,11,26]。そこで、MDSCデータに確認される発熱ピークやショルダーピークの温度における官能基の変化について、赤外分光法を用いて評価した。

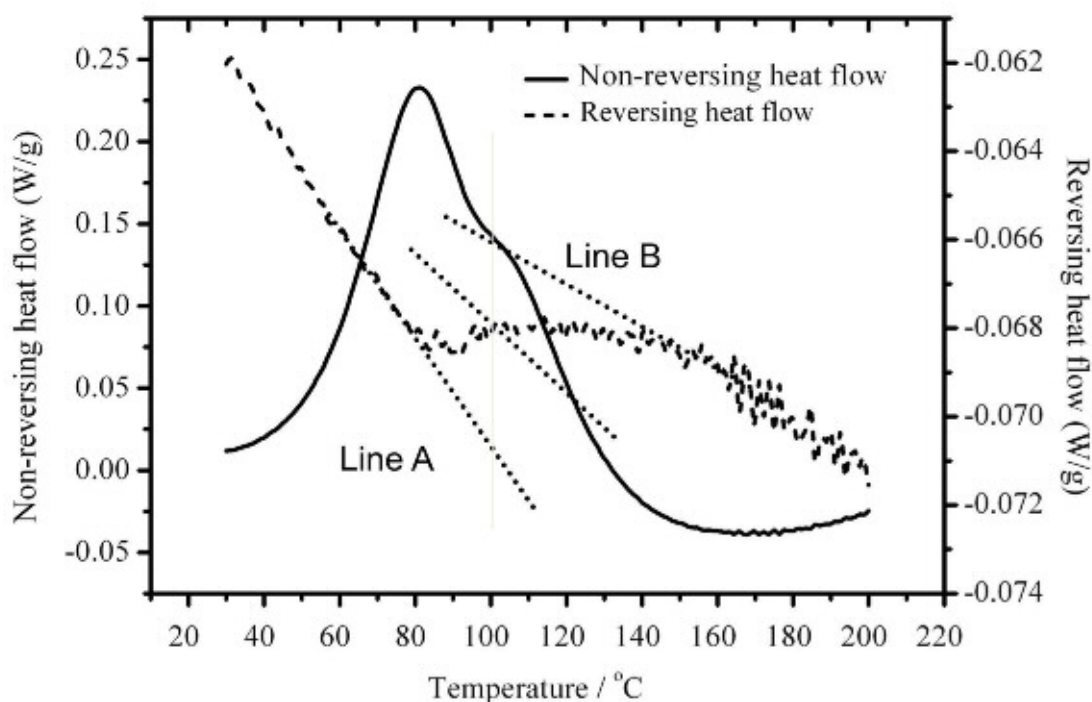


Figure 3.3 Non-reversing (solid line) and reversing (dotted line) heat flow curves of the epoxy resin.

3.3.2 熱走査IRによる測定結果と摂動相関二次元相関分光法の適用

Figure 3.4にエポキシ樹脂／ポリアミン硬化系の熱走査IRスペクトルを示す。エポキシ基由来の 914 cm^{-1} のバンドおよびNH基由来の 3300 cm^{-1} , 3365 cm^{-1} のバンドは、温度の上昇とともに減少していることがわかる。また、水酸基由来の 3456 cm^{-1} のバンドや直鎖エーテル基由来と推定される $1100\text{--}1050\text{ cm}^{-1}$ のバンド、アルコールのエーテル由来と推定される $1050\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ のバンドは温度の上昇とともに増加することがわかる。なお、水酸基やエーテル結合由来のバンドは、エポキシ基とアミンが反応した結果、生じたものであると考えられる。ここで、ゲル化はエポキシとアミンの官能基数に依存する硬化度から見積もることができることが知られている。J.P.Pascaultらは、2官能エポキシ樹脂と2官能アミンにおいては、ゲル化点の硬化度は0.6程度であると報告している [13,29-35]。今回のエポキシ樹脂の硬化系において、赤外スペクトル上のエポキシ基に由来する 914 cm^{-1} のバンドの初期の吸収強度を硬化度ゼロとして、ゲル化点と計算された $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ の硬化度を見積もると約0.6となった。このことから、MDSC測定から見積もったゲル化点とIRスペクトルから計算したゲル化点は一致しており、両者は同様な硬化過程を追尾していると考えられた。つまり、巨視的变化を検出する

MDSCと微視的变化のIRデータに大きな乖離がないと言える。これは、第4章で述べるように、MDSCと赤外分析用のサンプルの厚み／量が硬化反応挙動に与える程影響が小さいためと推定される。

昇温硬化反応について、官能基の変化に関する定量的な情報は、温度の上昇とともに吸光係数も変化し、生スペクトルから計算するには非常に煩雑な処理が必要である。そこで、各官能基変化の温度に関する情報を得るために、得られたスペクトルに対して、摂動相関二次元相関分光法による解析を行った。摂動相関解析では、例えば、温度に対するスペクトル変化を可視化することができる。Figure 3.5に熱走査IRスペクトルを元に計算した摂動相関スペクトルを示す。等高線表示された白とグレーの領域は、それぞれ正の相関、負の相関を示している。

914 cm^{-1} に認められる負の相関ピークは、84 $^{\circ}\text{C}$ 付近に最小値を取り、この温度はMDSC測定より得られたノンリバーシングヒートフロー曲線の発熱ピークのトップ温度と一致している。摂動相関スペクトルより、914 cm^{-1} のバンドは、140 $^{\circ}\text{C}$ 付近まで減少し、そのバンド強度は84 $^{\circ}\text{C}$ で最小勾配となることが読み取れる。つまり、エポキシ基由来の914 cm^{-1} のバンドは、84 $^{\circ}\text{C}$ 付近で最も反応に寄与し、その後、140 $^{\circ}\text{C}$ 付近まで反応が継続していると解釈できる。

一方、1060–1000 cm^{-1} の領域において、1054 cm^{-1} および1012 cm^{-1} に2つの正の相関ピークが確認され、これらのピークは、ノンリバーシングヒートフロー曲線の反応終点と推定される140 $^{\circ}\text{C}$ 付近まで増加し続けている。このことから、この波数領域はエーテル結合に由来するバンドであるから、エーテル化反応も反応終点まで継続的に起きていることが分かる。また、これらの摂動相関スペクトルにおけるピーク最大温度は共に98 $^{\circ}\text{C}$ であり、この温度は、ノンリバーシングヒートフロー曲線のショルダーピークに一致しており、ゲル化点と帰属された。このことから、ゲル化点でエーテル化反応が最も進んでいることが推定される。なお、アルコールのC-O結合由来と帰属される1097 cm^{-1} に確認された正の相関ピークは85 $^{\circ}\text{C}$ 付近で最大値となっている。以上の結果より、硬化反応では、2種類の環境の異なるエーテル結合種が存在することが明確に判断できる。

水酸基に帰属される3456 cm^{-1} に確認される正の相関ピークは88 $^{\circ}\text{C}$ 付近で極大となっており、温度の上昇に伴って増加していることがわかる。アルコールのC-O結合や水酸基由来のバンド変化が極大になる温度とエポキシ基由来のバンド変化が極小になる温度は、ノンリバーシングヒートフローの発熱ピーク付近であり、これら官能基が互いに関連していることが推測される。

温度軸に沿ったスペクトルの変化を詳細に解析するために、温度軸方向に沿って、各々914 cm^{-1} 、1012 cm^{-1} 、1054 cm^{-1} 、1097 cm^{-1} および3456 cm^{-1} の摂動相関スペクトルより、スライススペクトルを抽出し、Figure 3.6に示した。1012 cm^{-1} および1054 cm^{-1} のスライススペクトルにおいてはいずれも98 $^{\circ}\text{C}$ で、1097 cm^{-1} は85 $^{\circ}\text{C}$ で、3456 cm^{-1} は

88 °Cで、それぞれのピークが極大値となり、一方、914 cm⁻¹においては、84°Cでピークが極小となることが明瞭にわかる。

各ピークの帰属および特異的な温度について、Table3.1にまとめた。特異的な温度は、エポキシ基、アルコールのC-O結合および水酸基の変化に起因しており、これらは概ねFigure 3.2に示したノンリバーシングヒートフロー曲線の発熱ピーク位置と等しく、変化のプロファイルも互いに類似している。一方で、直鎖エーテル基に帰属される1012 cm⁻¹および1054 cm⁻¹のピークはほぼ同じ温度で変化していることから、これらのピークは関連性があると言える。これはエポキシ基が反応するのとほぼ同時に、エーテル化反応が進んでいることを示唆している。

以上の結果から、エポキシ樹脂のエポキシ基が開環することで生成される水酸基とアミノ基の反応と別のエポキシ基の競争反応で硬化反応は進むと考えられ、これらは直ちにエーテル結合を形成すると考えられる。本知見は、これまで報告例がなく、新しい発見である。なお、水酸基に由来するバンドとアミノ基に由来するバンドは、中赤外領域では重畳しており、アミノ基に由来するスペクトル変化の詳細な解析は、近赤外スペクトルを用いて議論した。

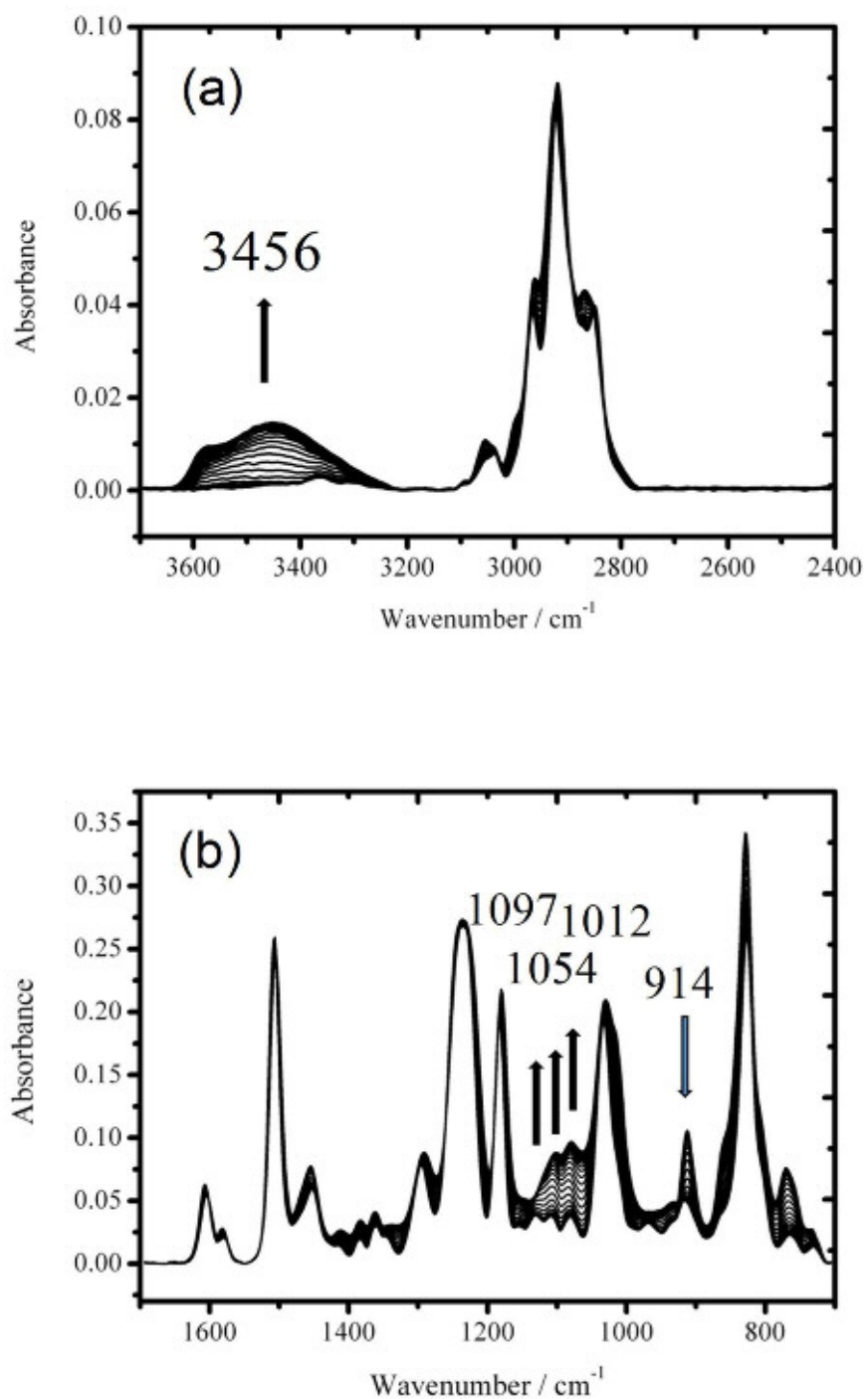


Figure 3.4 (a) Temperature-dependent IR spectra of the resin in the 3700-2400 cm^{-1} region and (b) those in the 1700-700 cm^{-1} region.

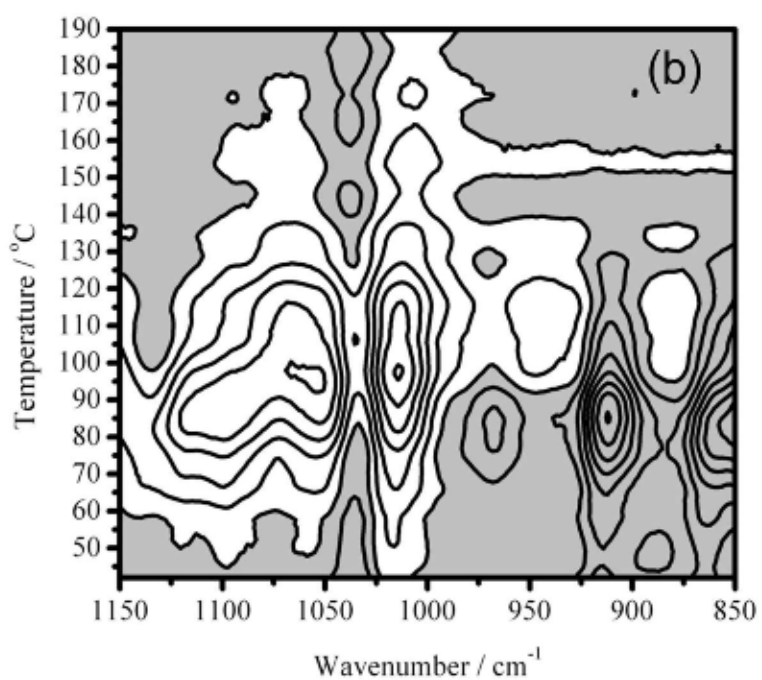
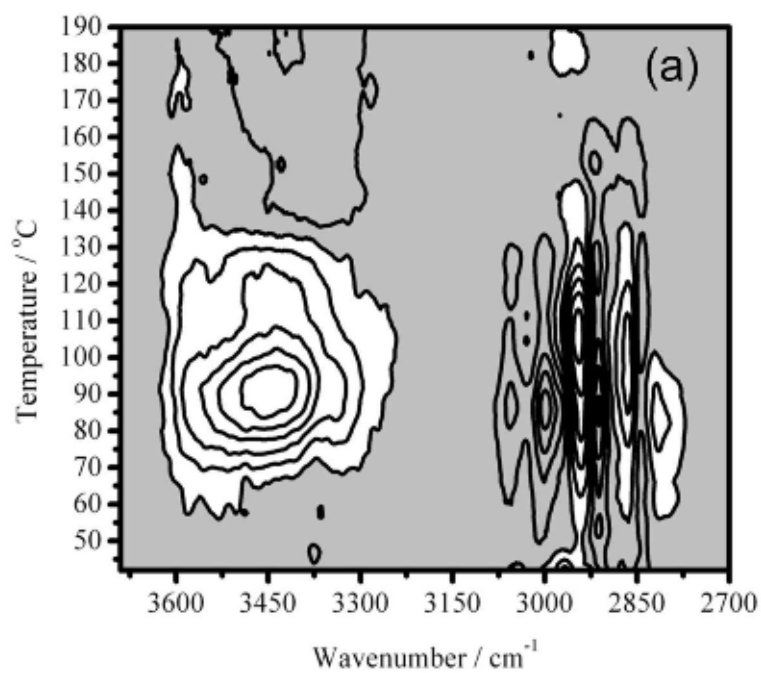


Figure 3.5 Synchronous PCMW2D correlation spectra constructed from the temperature-dependent IR spectra of the epoxy resin in the 3700-2600 cm⁻¹ region (a) and the 1150-850 cm⁻¹ region (b).

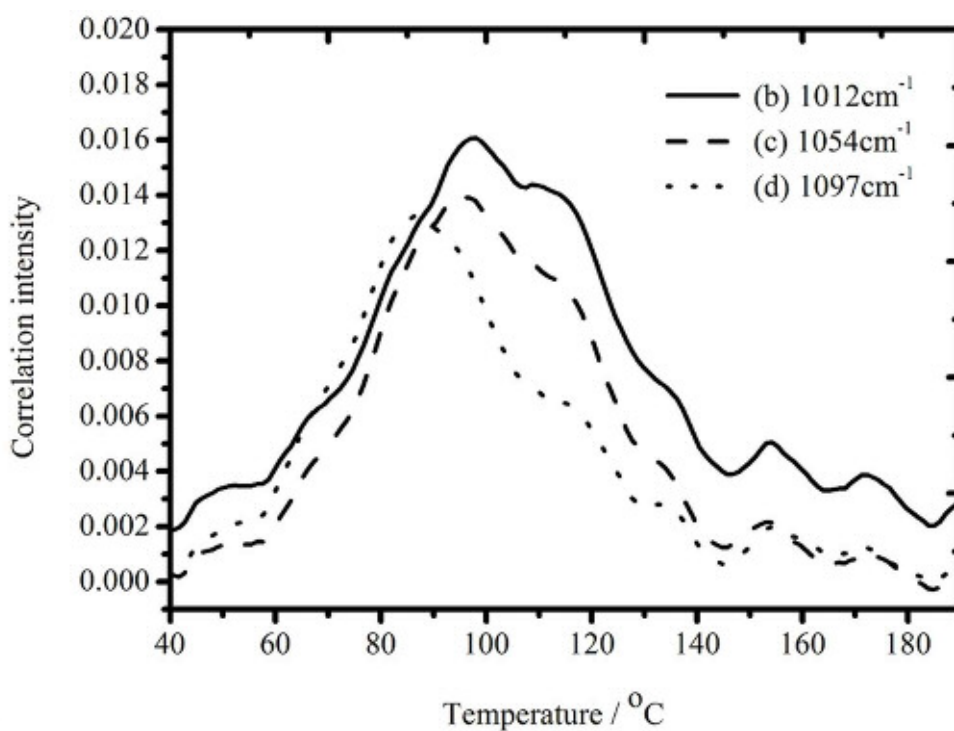
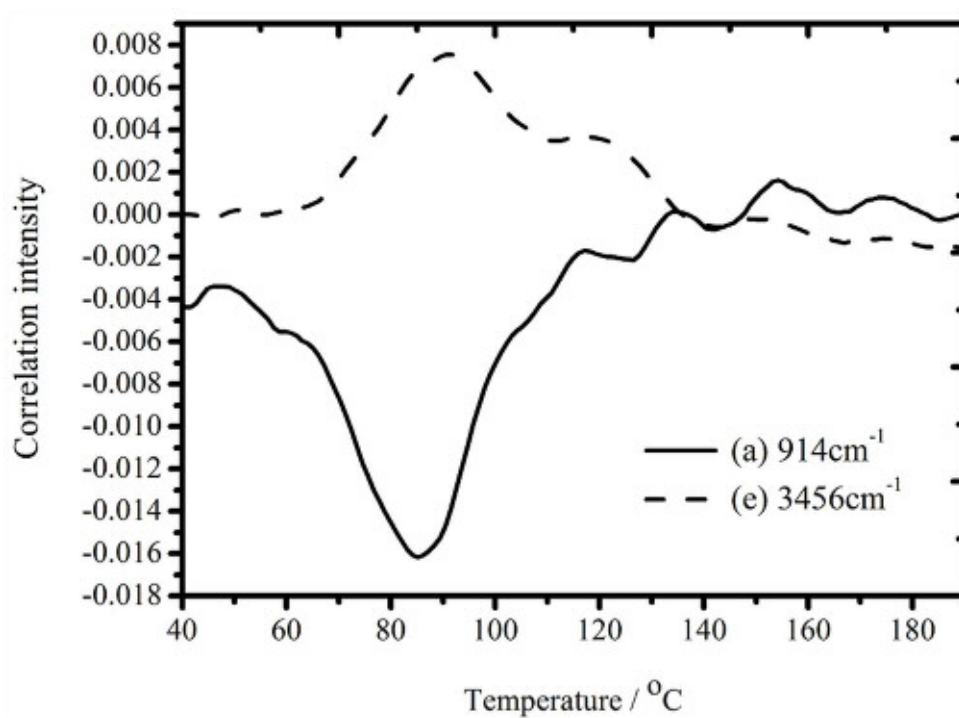


Figure 3.6 One-dimensional slice spectra of the PCMW2D correlation map shown in Figure 4 along the temperature-direction extracted at each wavenumber of (a) 914, (b) 1012, (c) 1054, (d) 1097 and (e) 3456 cm^{-1} , respectively.

3.3.3 熱走査 NIR による測定結果と摂動相関二次元相関分光法の適用

エポキシ樹脂／ポリアミン硬化系の熱走査NIRスペクトルをFigure 3.7に示す。表示したスペクトルは3分毎に抽出したものである。4525 cm^{-1} のバンドはグリシジル基の CH_2 の結合音に起因し、エポキシ樹脂に帰属される。また、6075 cm^{-1} のバンドはエポキシ樹脂のCH伸縮の倍音に帰属される。4926 cm^{-1} のバンドは、第1級アミンの結合音に帰属され、6500 cm^{-1} 付近のバンドはNH基の倍音、7100–6700 cm^{-1} の領域のバンドは水酸基伸縮振動の倍音と帰属される [17,36-38]。また、第1級アミンと第2級アミンに由来する6500 cm^{-1} のバンドは重畳しており、これらを区別する目的で、2次微分処理を行なった。

Figure 3.8は、6650–6350 cm^{-1} の領域のNIRスペクトルとその2次微分スペクトルである。2次微分スペクトルの極小値である6507 cm^{-1} と6485 cm^{-1} に位置するバンドは第1級と第2級アミンのNH伸縮振動の倍音に由来すると考えられた。また、第2級アミンと水酸基がエポキシ樹脂のエポキシ基と第1級アミン間における反応から生成されることが確認された。しかし、硬化反応についての詳しい情報は、生のスペクトルから簡単に読み取ることが難しい。そこで、熱走査IRスペクトル解析と同様に、硬化反応に関する詳細な情報を抽出するため、摂動相関二次元相関分光法を用いて解析した。

Figure 3.9にエポキシ樹脂の熱走査NIRスペクトルから計算した同時摂動相関スペクトルを示す。4525 cm^{-1} と4926 cm^{-1} に確認される2つの負の相関ピークは、それぞれ、87 $^{\circ}\text{C}$ および84 $^{\circ}\text{C}$ で極小点となっている。

エポキシ樹脂に帰属される4525 cm^{-1} のバンドは、ノンリバーシングヒートフロー曲線から推定される硬化反応の終点である約140 $^{\circ}\text{C}$ まで減少し続けている。第1級アミンに帰属される4926 cm^{-1} のバンドは、リバーシングヒートフロー曲線から推定されるゲル化点である約100 $^{\circ}\text{C}$ まで減少している。また、負の相関のピークが6500 cm^{-1} に観察されている。この相関ピークは約100 $^{\circ}\text{C}$ 付近で、低波数側へシフトしている。この結果は、前述したように6507 cm^{-1} と6485 cm^{-1} の二つの重複バンドの変化を示唆しており、高波数側は第1級アミン、低波数側は第2級アミンと帰属された。7000 cm^{-1} 付近に確認される正の相関ピークは、90 $^{\circ}\text{C}$ で極大点となっている。これらのピークはまた、ノンリバーシングヒートフロー曲線から推定される硬化反応の終点である約140 $^{\circ}\text{C}$ まで減少し続けている。

各摂動相関のピークの極大値と極小値における温度をさらに明確化するために、4525 cm^{-1} 、4926 cm^{-1} 、6485 cm^{-1} 、6507 cm^{-1} および7009 cm^{-1} の摂動相関マップのスライススペクトルを抽出し、Figure 3.10に示した。また、各ピークの帰属とそれらに対応する温度をTable 3.1にまとめた。

4525 cm^{-1} 、4926 cm^{-1} および6507 cm^{-1} におけるスライススペクトルは、それぞれ87 $^{\circ}\text{C}$ 、84 $^{\circ}\text{C}$ および86 $^{\circ}\text{C}$ で極小値となっている。これらの特異的な温度はFigure 3.3に示すよ

うに、ノンリバーシングヒートフロー曲線の温度と凡そ一致している。これらの結果は、エポキシ樹脂と第1級アミンの消費はほぼ同時に起こっていることを示唆している。

NIRスペクトルから導かれたこれらの結果は、全てIRスペクトルから推定した結果とよく一致している。すなわち、エポキシ樹脂と第1級アミンの反応は、硬化反応の測定開始後すぐに始まり、生成した水酸基は、他のエポキシ樹脂と反応していると解釈できる。

また、 6485 cm^{-1} のスライススペクトルは $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ で極小値を有しており、 7009 cm^{-1} では $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ でピーク最大値をとっている。特異的な温度は、Figure 3.3に示すように、ノンリバーシングヒートフロー曲線のショルダーピークの温度に近くなっている。この結果は、硬化反応過程で生成した第2級アミンと水酸基に帰属されるバンドがお互いに関連していることを示唆しており、これらの官能基は、ゲル化点で極大値となっていることが分かる。

MDSC、熱走査IR、及び熱走査NIR測定の結果から、エポキシ/ポリアミンの硬化反応は、第1章の硬化反応スキームに示したように進行し、エポキシ樹脂とアミンとエーテル化反応の競争反応で進むことが確認された。

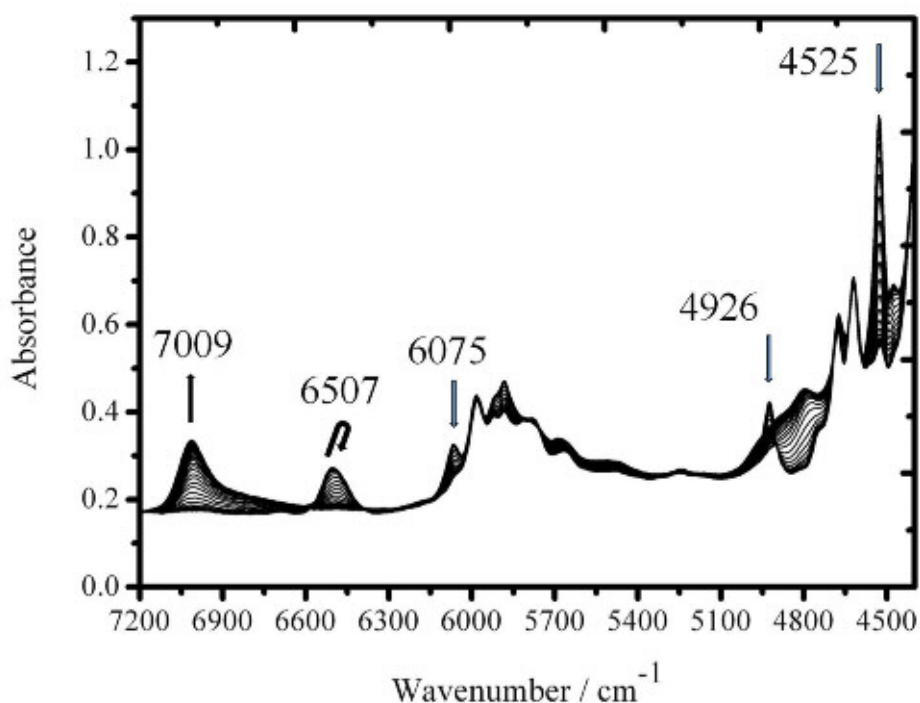


Figure 3.7 Temperature-dependent NIR spectra of the resin in the $7200\text{-}4400\text{ cm}^{-1}$ region.

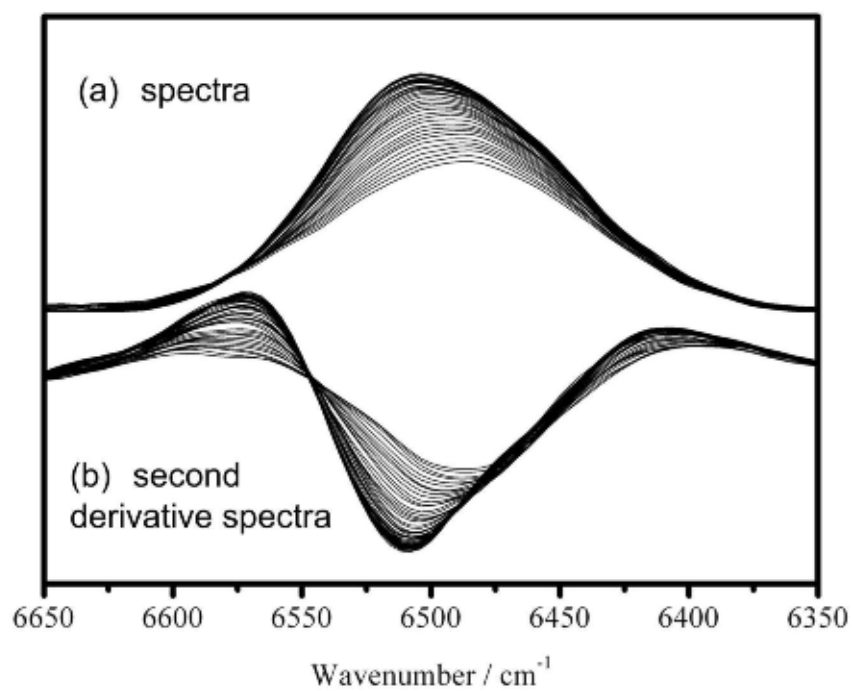


Figure 3.8 (a) Temperature-dependent NIR spectra and (b) second derivative spectra calculated in the 6650-6250 cm⁻¹ region.

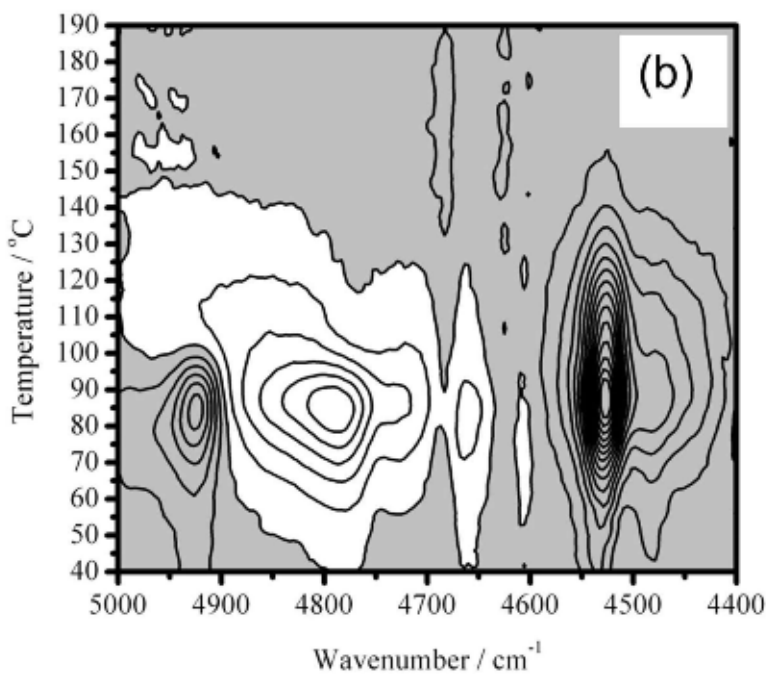
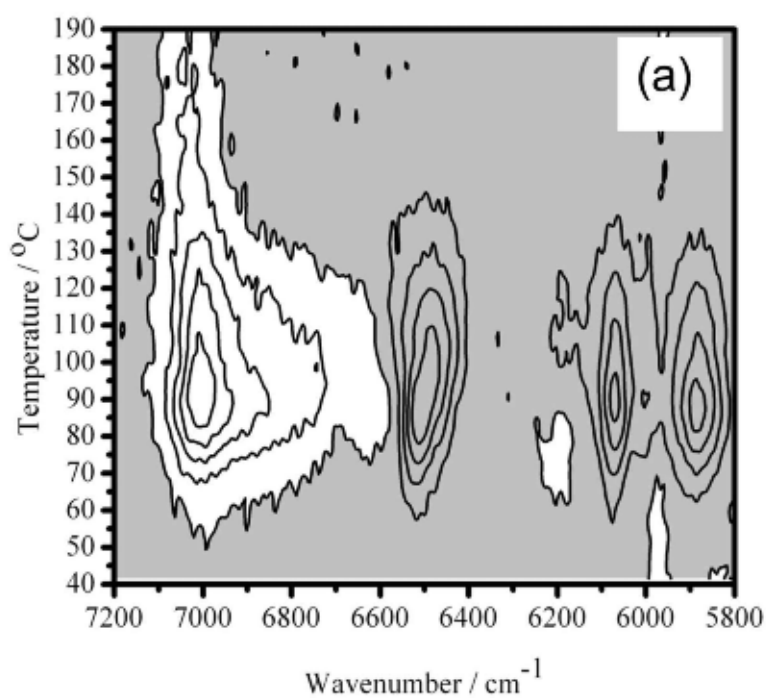


Figure 3.9 Synchronous PCMW2D correlation spectra constructed from the temperature-dependent NIR spectra of the epoxy resin in the 5000-4400 cm⁻¹ region (a) and the 7200-5800 cm⁻¹ region (b).

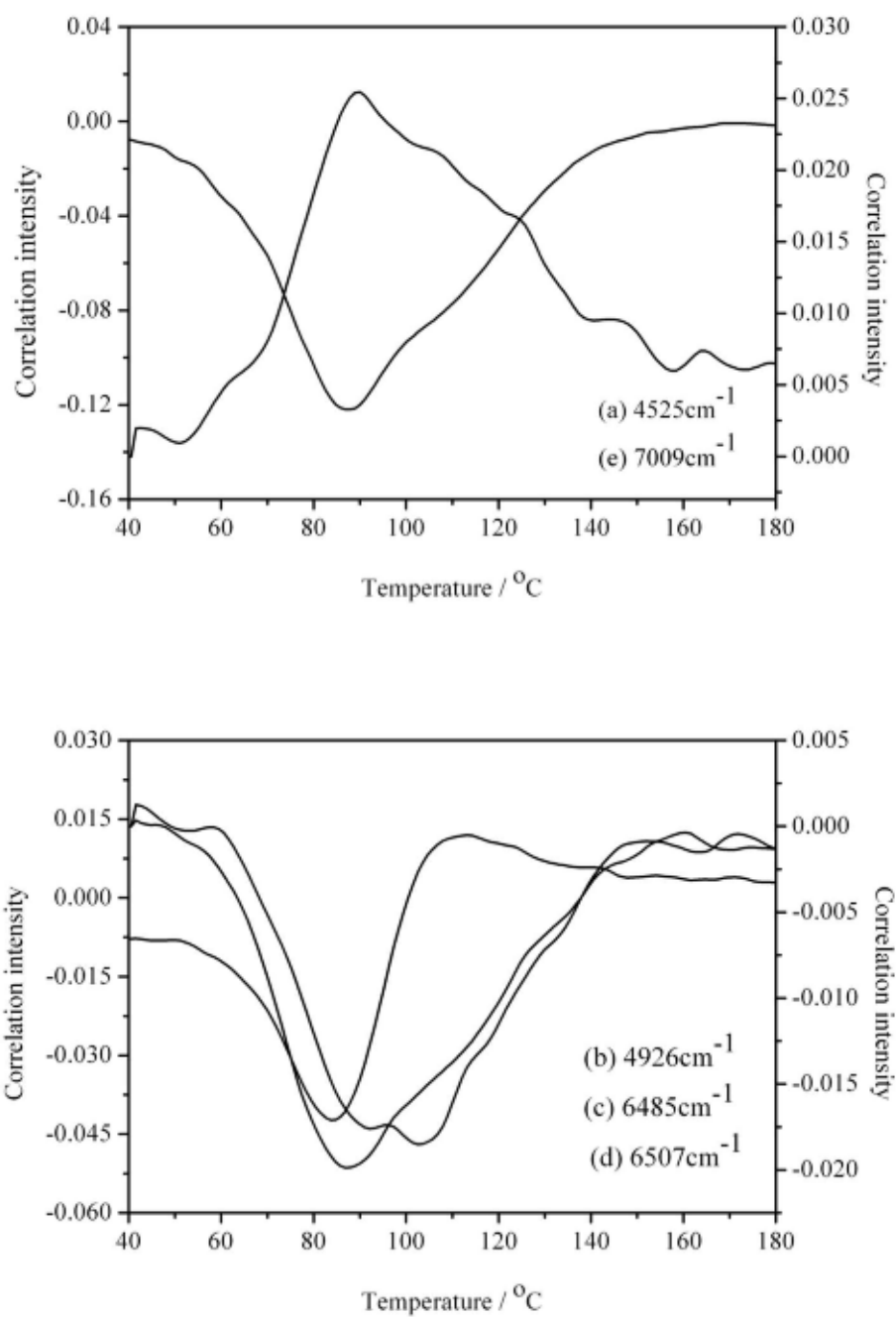


Figure 3.10 One-dimensional slice spectra of the PCMW2D correlation map shown in Figure 7 along the temperature-direction extracted at each wavenumber of (a) 4528, (b) 4930, (c) 6473, (d) 6507 and (e) 7007 cm⁻¹, respectively.

Table 3.1 Main peak assignments and reactive temperature for IR

peak position cm^{-1}	band	temperature of maxima or minima on PCMW2D
3456	OH stretching	92
1097	Ether C-O stretching	86
1054	Ether C-O stretching	96
1012	Alcohol C-O stretching	98
914	Oxirane Ring	84
7009	First overtone of OH stretching	90
6507	Primary amine / NH_2 stretching	86
6484	Secondary amine / NH stretching	100
4926	Primary amine / NH_2 combination	84
4524	Epoxy resin / CH_2 combination of glycidyl groups	86

3.4 結論

ビスフェノールA型エポキシ樹脂とポリアミン硬化剤4,4-ジアミノジシクロヘキシルメタン (DDHM) との硬化反応について、MDSCおよび赤外分光測定を行い、摂動相関二次元相関分光法を用いて解析した。MDSC測定の結果より、本系のエポキシ樹脂の硬化反応は、発熱ピークとショルダーピークを有しており、2段階で進むことが判明し、硬化過程における詳細な化学反応は、分光分析によって明らかにすることができた。つまり、硬化過程の最初のステップは、エポキシ樹脂と第1級アミン、第2級アミン間のエーテル化重合反応であり、第2段階は、水酸基とのエーテル化反応および第3級アミンを介する3次元架橋構造の形成であることが確認された。

本章では、エポキシ樹脂とポリアミン硬化剤の硬化反応過程をMDSCと赤外分光法を用いて追跡し、MDSCに観測される特異点における官能基変化を関連付けることができた。従来、巨視的变化を追跡する熱分析と、官能基レベルの微視的变化を追跡する赤外分析は、信号検出領域が異なることから、同じフィールドで評価し難いとされていた。しかし、摂動相関分光法による数学的処理を行っても、MDSCにおける特異点では、官能基レベルでもほぼ同様の温度で変化していることが分かった。次章では、さらに動的粘弾性測定装置を用いて、エポキシ樹脂の硬化反応を追跡し、物性変化と官能基の変化について、二次元相関分光法を用いて関連付け、硬化反応メカニズム解明を目標に研究を行った。

Reference

- [1] J. M. Barton, *Adv. Polym. Sci.*, 72, 111 (1985).
- [2] S. L. Simon and J. K. Gillham, *J. Appl. Polym. Sci.*, 46, 1245 (1992).
- [3] J. Y. Lee, M. J. Shim and S. W. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.*, 83, 2419 (2002).
- [4] J. Kim, T. J. Moon and J. R. Howell, *J. Composite Mater*, 36, 2479 (2002).
- [5] K. Dean and W. D. Cook, *Macromolecules*, 35, 7942 (2002).
- [6] G. Wisanrakkit, J. K. Gillham and J. B. Enns, *J. Appl. Polym. Sci.*, 41, 1895 (1990).
- [7] P. S. Gill, S. R. Sauerbrunn, M. Reading, *J. Thermal anal.*, 40, 931 (1993).
- [8] B. Wunderlich, Y. Jin, A. Boller, *Thermochim. Acta.*, 238, 277 (1994).
- [9] G. V. Assche, A. V. Hermelrijck, H. Rahier, B. V. Mele, *Thermochim. Acta.*, 268, 121 (1995).
- [10] G. Maistros, Q. P. V. Fontana, D. Attwood, J. S. Hudo, *Journal of Material Science Letters*, 16, 273 (1997).
- [11] G. V. Assche, A. V. Hermelrijck, H. Rahier, B. V. Mele, *Thermochim. Acta.*, 268, 209 (1996).
- [12] S. Morita, H. Shinzawa, I. Noda, Y. Ozaki, *Appl. Spectrosc.*, 60, 398 (2006)/
- [13] J. H. Fu, J. R. Schlup, *J. Appl. Polym. Sci.* 49(2), 219(1993).
- [14] R. J. Morgan and E. T. Mones, *J. Appl. Polym. Sci.*, 33, 999 (1987).
- [15] H. Dannenberg and W. R. Harp, *Anal. Chem.*, 28, 86 (1956).
- [16] R. E. Smith, F. N. Larsen and C. L. Long, *J. Appl. Polym. Sci.*, 28, 1011 (1983).
- [17] P. Musto, E. Martuscelli, G. Ragosta, P. Russo, *High Perform. Polym.*, 12, 155 (2000).
- [18] G. Lachenal, A. Pierre and N. Poisson, *Micron*, 27, 329 (1996).
- [19] E. Mertzal and J. L. Koenig, *Adv. Polym. Sci.*, 75, 73 (1986).
- [20] K. B. Whetsel, *Appl. Spectrosc. Rev.*, 2, 1 (1968).
- [21] E. Stark, K. Luchter and M. Margoshes, *Appl. Spectrosc. Rev.*, 22, 335 (1986).
- [22] G. Lachenal and H. W. Siesler, *Spectra. Analysis*, 176, 28 (1994).
- [23] G. Lachenal, *Vib. Spectrosc.*, 9, 93 (1995).
- [24] C. E. Miller, *Appl. Spectrosc. Rev.*, 26, 277 (1991).
- [25] H. Dannenberg, *SPE Transactions*, 3, 78 (1963).
- [26] L. A. Mercado, G. Ribera, M. Galia, V. Cadiz, *J. Polym. Sci. PartA Polym.Chem.*, 44, 1676 (2006).
- [27] S. Morita, K. Kitagawa, I. Noda, Y. Ozaki, *J. Mol. Structure.*, 883, 181 (2008).
- [28] M. Unger, S. Morita, H. Sato, Y. Ozaki, H. W. Siesler, *Appl. Spectrosc.*, 63, 1024 (2009).
- [29] J. P. Pascault, R. J. J. Williams, *J. Polym. Sci., PartB : Polym. Phys.*, 28, 85 (1990).
- [30] R. A. Ruseckaite, L. Hu, C. C. Riccardi, R. J. J. Williams, *Polym. Int.*, 30, 287 (1993).

- [31] L. Nunez, J. Taboada, F. Fraga, M. R. Nunez, *J. Appl. Polym. Sci.*, 66, 1377(1997).
- [32] S. Pichaud, X. Deuteurtre, A. Fit, F. Stephan, A. Maazouz, J. P. Pascault, *Polym. Int.*, 1205(1999).
- [33] J. Lopez, C. Ramirez, A. Rorres, M.J. Abad, L. Barral, J. Cano, F.J. Diez, *J. Appl. Polym. Sci.*, 83, 78(2002).
- [34] A. Cadenato, J. M. Salla, X. Ramis, J. M. Morancho, L. M. Martin, *J. Therm. Anal.*, 49, 269(1997).
- [35] N. Poisson, G. Lachenal and H. Sautereau, *Vib. Spec.*, 12, 237 (1996).
- [36] C. Billaud, M. Vandeuuren, R. Legras and V. Carlier, *Appl. Spectrosc.*, 56, 1413 (2002)
- [37] L. Xu and J. R. Schlup, *Appl. Spectrosc.*, 50, 109 (1996).
- [38] R. F. Goddu, D. A. Delker, *Anal. Chem.*, 30, 2013 (1958).

第4章

エポキシ樹脂／アミン硬化剤の等温硬化反応機構の解明に関するヘテロ二次元相関分光法の適用

4.1 緒言

エポキシ樹脂の硬化反応におけるレオロジー特性は、架橋反応による3次元網目構造の形成により変化し、ゲル化点において粘性流体からプラスチック体へと変化する。硬化反応の初期段階においては、連鎖重合反応が支配的である。それに続いて、架橋点は、エポキシ基と第2級アミン間の反応によって生成される。最後に、3次元の架橋構造の形成は、第3級アミンおよび水酸基とのエーテル化によって形成される [1-3]。

本章では、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂とアミン硬化剤の等温硬化反応について、MDSC、動的粘弾性測定および赤外分光法によって追跡し、ヘテロ二次元相関分光法を適用し、架橋と分子構造変化の関連付けを目標に研究した [4-12]。

MDSC は等温硬化反応における比熱や動的な熱的挙動を、動的粘弾性測定はレオロジー的な変化を捉えることができる。MDSC は、これまでも述べたように、比熱変化とトータルヒートフロー（ノンリバーシングヒートフロー）を分離することができる [13-17]。動的粘弾性測定は、損失弾性率と貯蔵弾性率の変化から、材料が有する粘性と弾性変化の情報を取得可能であり、分子運動性の変化を敏感に反映したデータとなる [18-20]。MDSC と動的粘弾性測定に確認されるそれぞれの変曲点における分子構造の変化を調べるため、時間走査赤外分光法（IR：エーテル基、NIR：水酸基とアミノ基を中心に評価）を用いて硬化反応の追跡を行い、ヘテロ二次元相関分光法（MIR-NIR）を用いて解析した。

4.2 実験

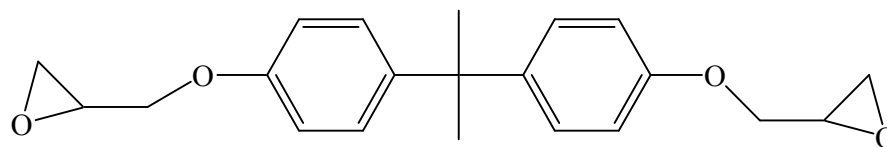
ビスフェノール A 型エポキシ樹脂（品番：jER828、エポキシ当量 190 ± 5 ）は、三菱化学株式会社から購入した。硬化剤 4,4-ジアミノジシクロヘキシルメタン（DDHM）は東京化成工業株式会社から購入し、いずれの試薬も前処理を行わず、そのまま使用した。Figure 4.1 にエポキシ樹脂とアミン硬化剤の化学構造を示す。サンプルは各測定直前にエポキシ樹脂のエポキシ当量とアミンの活性水素当量を合わせて混合した。

MDSC 測定は、TA Instruments 製 Q2000 を用いて、 $70\text{ }^{\circ}\text{C} \times 180\text{ 分}$ の疑似等温測定を行った。疑似等温測定においては、トータル熱量フローと比熱変化をモジュレーション（温度変調）を付加することによって得ることができる。振幅変調とその時間は、比熱測定に十分な感度を得るために $0.5\text{ }^{\circ}\text{C} \times 60\text{ s}$ で設定した。また、MDSC 測定用試料は、5.7 mg を秤量し、アルミニウム製パンの中に密閉した。なお、測定は 50 ml / min の窒素ガスパーズ下で行った。

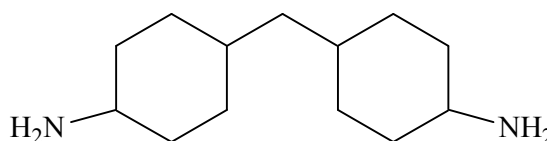
動的粘弾性測定は TA Instruments 製 ARES-G2 を用いて、90 分間の等温測定を行った。なお、90 分以降については、歪み量が装置の測定限界に達し、測定不可であった。サンプルは約 5 mm 厚みで、直径 42 mm のアルミニウムカップと直径 40 mm のアルミニウム板の間に挟み、窒素ガスの中で 1Hz の周波数および 50%の初期歪を使用して実行した。

時間走査 IR および NIR 測定は、KBr / Ge または石英製のビームスプリッターを備えたフーリエ変換赤外分光計 (Varian 製 FTS 3000) および顕微鏡ユニット (Varian 製 UMA 600) を使用した。また、検出器は水銀カドミウムテルル (MCT) 検知器を使用した。IR スペクトルの測定範囲は $4000-700\text{ cm}^{-1}$ 、NIR スペクトルは $7200-4400\text{ cm}^{-1}$ で設定し、256 回のスキャン回数、波数分解能は 8 cm^{-1} で透過測定した。また、それぞれのスペクトルは 180 分間、60 秒毎に取得した。なお、測定は、窒素ガス雰囲気の下、 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ に設定し、リンカム製の加熱ステージ 10036 上で実施した。サンプルの厚みは IR 測定では $3\text{ }\mu\text{m}$ に設定し、2 枚の BaF_2 で挟みこみ、NIR 測定では 1.0 mm 厚みで、スライドガラスとカバーガラスの間に注入した。また、二次元相関分光法による解析は、フリーソフト 2DShige (<https://sites.google.com/site/shigemorita/>) を用いた。

ゲル分率の測定は、リンカム製の大型加熱ステージ 10084 上で、PTFE シート上に厚みの異なる発泡粘着テープで囲いを作成 ($15\text{ mm}^2 \times 1\text{ mm}^t$, 2 mm^t) し、そこに試料を注入した。その後、 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 等温条件で 20 分、36 分、60 分および 140 分間加熱し、液体窒素中で硬化反応を停止させたものをゲル分率測定用サンプルとした。ゲル分率は、ソックスレー抽出器を用いて、THF で 4 時間抽出後、残渣物の重量から計算した。



Bisphenol A diglycidyl ether (BADGE) epoxy resin



4,4'-diaminodicyclohexyl methane (DDHM)

Figure 4.1 Chemical structures of (top) BADGE and (bottom) DDHM.

4.3 結果と考察

4.3.1 MDSCによる測定結果

Figure 4.2 に、70 °C 疑似等温条件下において、エポキシ樹脂／ポリアミン硬化剤の MDSC 測定結果および、ヒートフロー曲線の時間微分曲線を示す。ヒートフローは最初の 15 分間は増加し、130 分付近で一定値を示した。ヒートフロー曲線の変化は、エポキシ樹脂の硬化における化学反応を反映している。比熱曲線は、50–70 分付近においてシグモイド型となっており、このセグメントでヒートフロー曲線の信号変化は殆ど確認されなかった（ただし、零ではない）。このことから、この領域は化学反応に起因する変化ではなく、硬化系の粘弾性変化、つまり液状またはゴム状からガラス状態への変化（ガラス化点）と考えられた。ガラス化点はシグモイド型変化の中点から 61 分と算出された。この比熱曲線の特徴的な変化は、分子運動性や自由体積の減少による架橋反応を意味する [14,16,18,19]。

また、ヒートフロー曲線の微分曲線において、21 分付近に確認される極少点は、ヒートフロー曲線の大きな負の勾配に起因している。この点は、エポキシ樹脂と第 1 級アミンの間の反応から生じる熱量が、その後の反応より大きい事が考えられる。このことより、エポキシ樹脂と第 1 級アミンの間の硬化反応初期段階は、立体障害なしで進むと推定された。

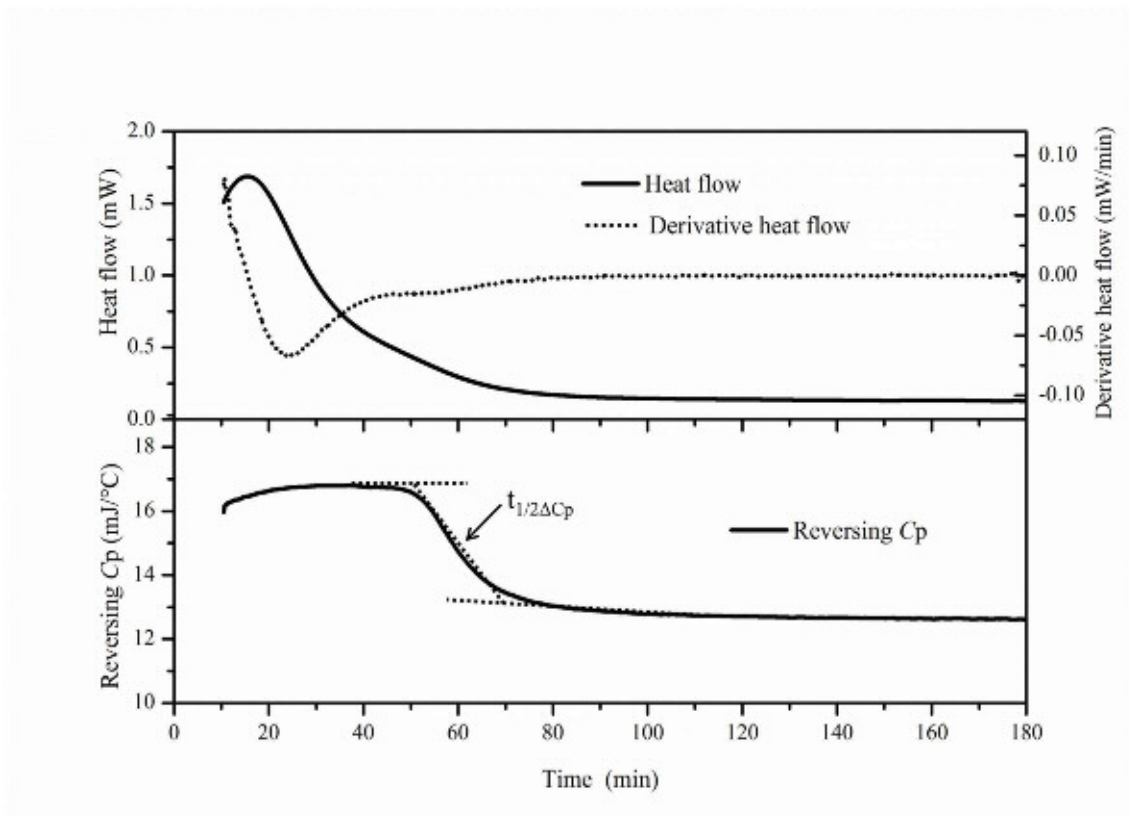


Figure 4.2 Heat flow, derivative heat flow and reversing C_p curves of the mixture.

4.3.2 動的粘弾性測定による結果

エポキシ樹脂は、硬化反応の開始時は液状であるが、反応が進行し、反応終了時には不溶の固体樹脂となる。70 °C × 90 分の等温硬化反応における損失弾性率 G'' と貯蔵弾性率 G' の変化を Figure 4.3 に示す。90 分後のサンプルの歪みは 0.165 % であり、歪みの上昇は樹脂が硬化により十分に硬くなったためであり、それ以降の測定は装置のスペック上不可であった。測定温度が室温から 70 °C (0 – 5 分) まで急激に変化した時、 G' と G'' のカーブはいずれも減少している。これらの減少は、粘性（硬化系）の減少に関係していると考えられた。その後、 G'' は堅調に増加し、一方でその変化が増加するに従い、 G' は平滑な領域を示した。約 20 分に示した図中の矢印は、 G' 変化の変曲点の位置である。この点まで、エポキシ樹脂と第 1 級アミンの反応によって、分子鎖が単に成長しているのみであると推定された。また、ゲル化点は、2 つの弾性率 (つまり $G' = G''$) の交点として知られており、その時間は大凡 36 分であった [17-19, 21-29]。

硬化反応における熱および機械的な変化は、MDSC と動的粘弾性測定によって追跡し、それらの各特異点における官能基レベルの微視的な振る舞いは赤外分光法を用い

て解析した。第2章、第3章の結果から、熱分析の変化点と赤外分光法における各官能基の変化は、ほぼ一致することが期待される。

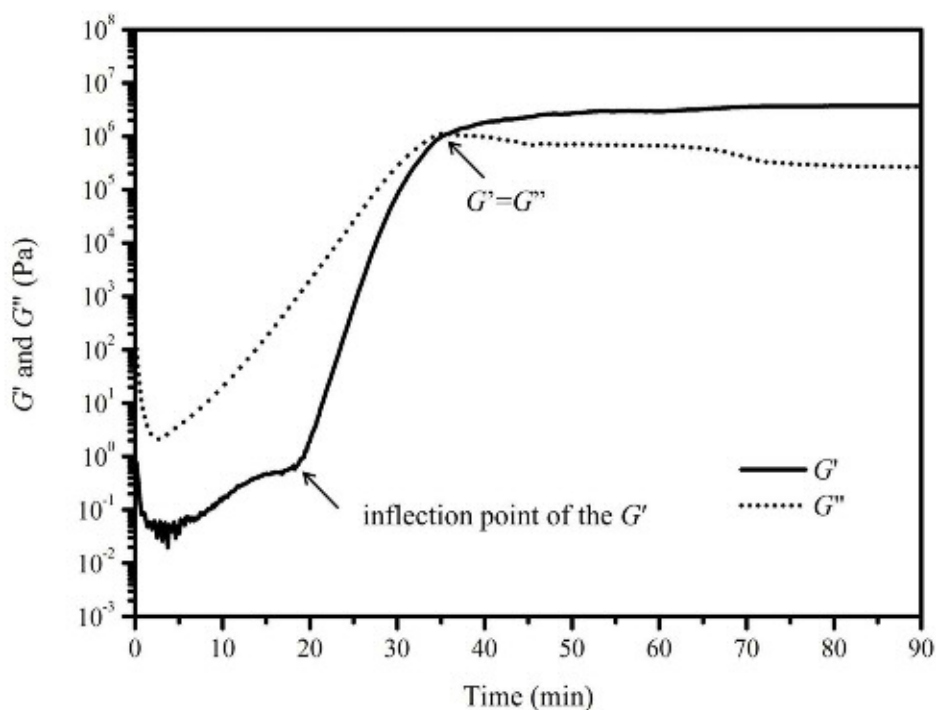


Figure 4.3 Storage modulus (G') and loss modulus (G'') of the mixture.

4.3.3 時間走査 NIR による測定結果

70 °C 等温硬化反応において、4 分毎に取得したエポキシ樹脂/ポリアミン硬化剤の時間走査 NIR スペクトルを Figure 4.4 に示す。バンドの帰属は、Table 4.1 にまとめた [20,28,29]。エポキシ樹脂の吸収強度は、急速に 60 分まで減少し、測定の終了まで徐々に減少することが確認された。また、第 1 級アミンのバンド強度は、硬化反応の終了までに完全に消失した。6500 cm^{-1} 付近に位置するバンドは、第 1 級および第 2 級アミンの両方が混合した信号と考えられ、それらが同波数領域に観測されている。このバンド強度の減少は、第 2 章や第 3 章と同様に、低波数側へのバンドシフトを伴っている。しかしながら、このバンドは、MDSC や動的粘弾性測定に検出される熱および機械的事象の様相に反して、180 分後もなお確認された。また、7100–6700 cm^{-1} 付近のブロードなピークは、硬化反応過程で生じた水酸基に由来する。

硬化反応における各官能基の濃度変化は、ランベルトーベール則および質量保存則に基づいて計算される。6500 cm^{-1} 付近の幅広いバンドは、前述したように、第 1 級お

よび第 2 級アミンに由来する。この 6500 cm⁻¹ のバンド強度 (A_{6500}) は次の方程式によって示される。

$$A_{6500} = \varepsilon_p C_p L + \varepsilon_s C_s L \quad (1)$$

ε 、 C および L がそれぞれモル吸光係数、濃度およびサンプル厚みで、 p と s の添字が第 1 級および第 2 級アミンを表わす。

硬化反応の初期段階において、硬化反応はエポキシ樹脂のエポキシ基と第 1 級アミンでのみ進むはずである。したがって、質量保存則から、次の方程式によって第 2 級アミンの濃度を表現することができる。

$$C_s = C_{p,i} - C_p \quad (2)$$

添字 i が第 1 級アミンの初期濃度を表わす。

従って、吸光係数に関連する係数 α 、 β を用いて

$$A_{6500} = (\alpha - \beta) C_p + C_{p,i} \quad (3)$$

この方程式は、単に A_{6500} と C_p (第 1 級アミン濃度) の関係式となっている。

Figure 4.5 は C_p の関数として A_{6500} をプロットした結果であり、スロープと切片は、それぞれ 0.565 と 1.387 と算出された。したがって、 α と β の値は方程式 (3) から、それぞれ 1.234 と 0.669 と計算される。

硬化反応における第 2 級アミン濃度は次の方程式で表すことができる。

$$C_s = (A_{6500} - \alpha C_p / \beta) \quad (4)$$

さらに、第 3 級アミン濃度および水酸基は、Scheme 1 と質量保存則から次式のように得られる。

$$C_t = C_{p,i} - C_p - C_s \quad (5)$$

$$C_{OH} = 2 \cdot (C_{p,i} - C_p) - C_s = C_s \quad (6)$$

t と OH の添字が第 1 級アミンと水酸基の濃度を示す。

硬化反応における各官能基の濃度プロファイルは、これらの方程式から計算され、その結果を Figure 4.6 に示す。エポキシ樹脂濃度および第 1 級アミン濃度は、測定の初期段階では同時に減少していることが分かる。また、約 30 分経過後、第 3 級アミンは生成され始めることが求められ、第 1 級アミンは、約 60 分の後に完全に消費するプロファイルを示した。

第 2 級アミン、第 3 級アミン、エポキシ樹脂および水酸基は、130 分の後に一定濃度で残存していることが確認された。硬化後の試料について、NIR 測定後に DSC によって評価したところ、硬化反応に由来する発熱ピークが観測されたことから、エポキシ基が残存していることが分かった。その DSC チャートを Figure 4.7 に示す。

Figure 4.8 に、エポキシ樹脂および第 1 級アミンの濃度変化を微分したプロットを示した。極小値は、測定開始後の約 20 分に確認され、この時間は、ヒートフロー曲線の微分によって求められた極小値の時間および G' の中で確認された変曲点と一致した。また、MDSC によって確認されたガラス化点は、第 3 級アミンに変化する第 2 級アミンの変化の過程に相当する。動的粘弾性測定から求められたゲル化点は、NIR の測定結果から計算された第 2 級アミン濃度の極大値を取る時間に一致した。

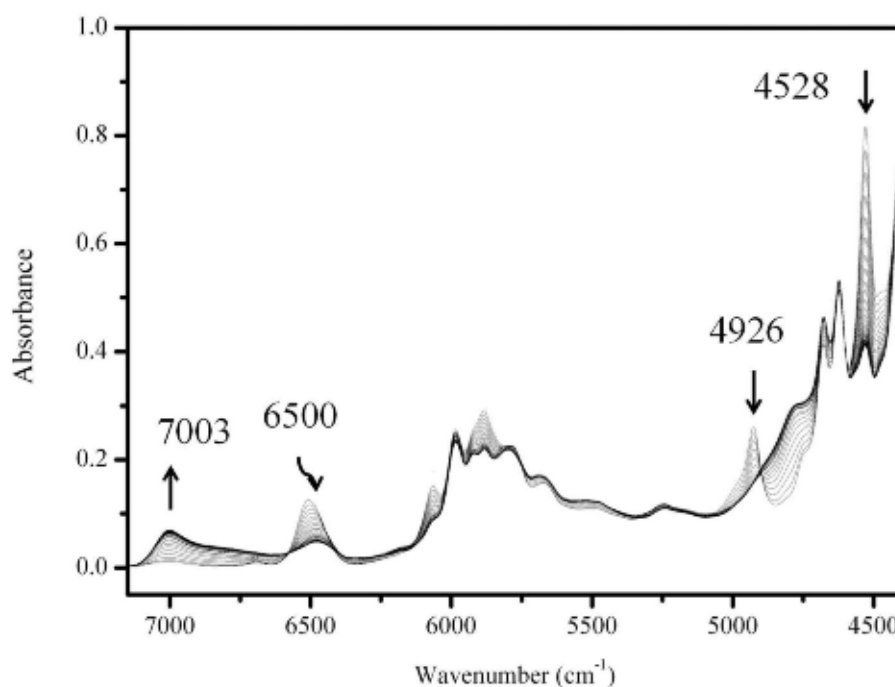


Figure 4.4 Time-dependent NIR spectra of the mixture in the 7200–4400 cm^{-1} region.

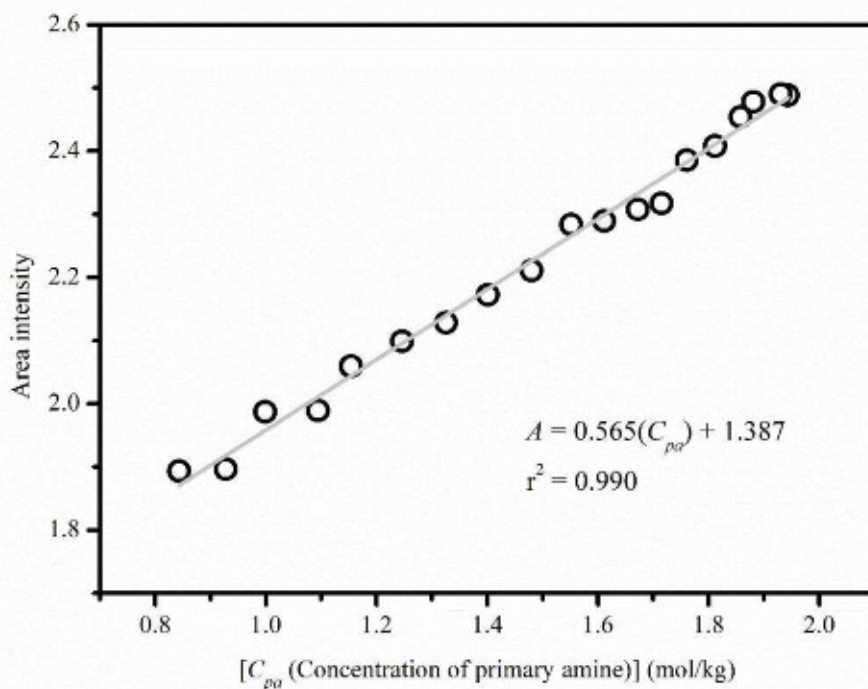


Figure 4.5 Absorbance area of the peak at 6500 cm⁻¹ as a function of the primary amine concentration.

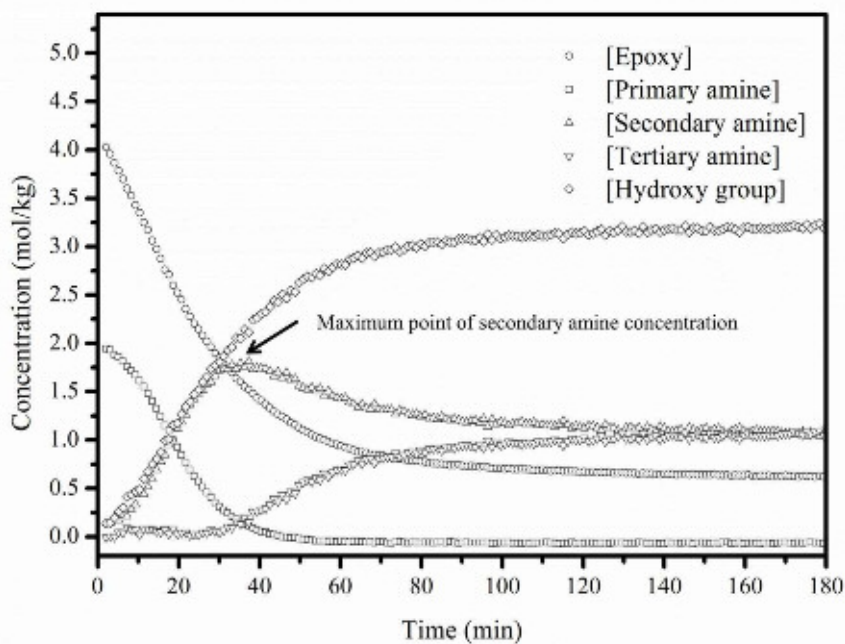


Figure 4.6 Concentration profile of each functional group during the curing reaction.

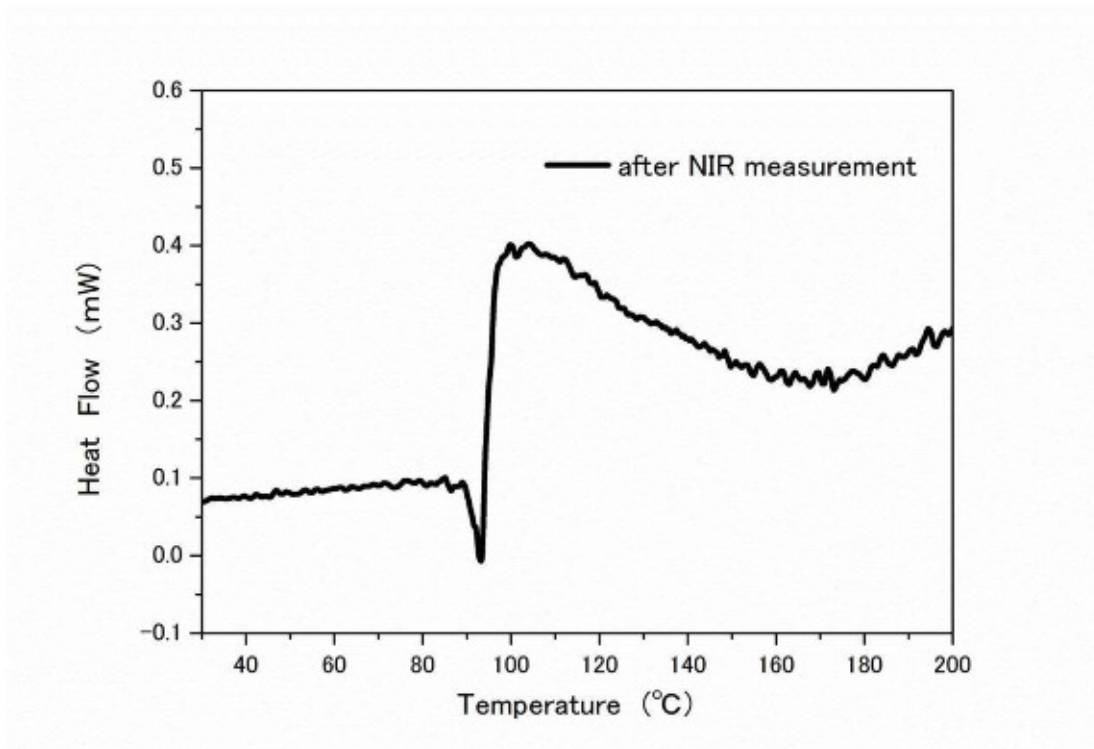


Figure 4.7 Heat flow curve after FT-NIR measurement

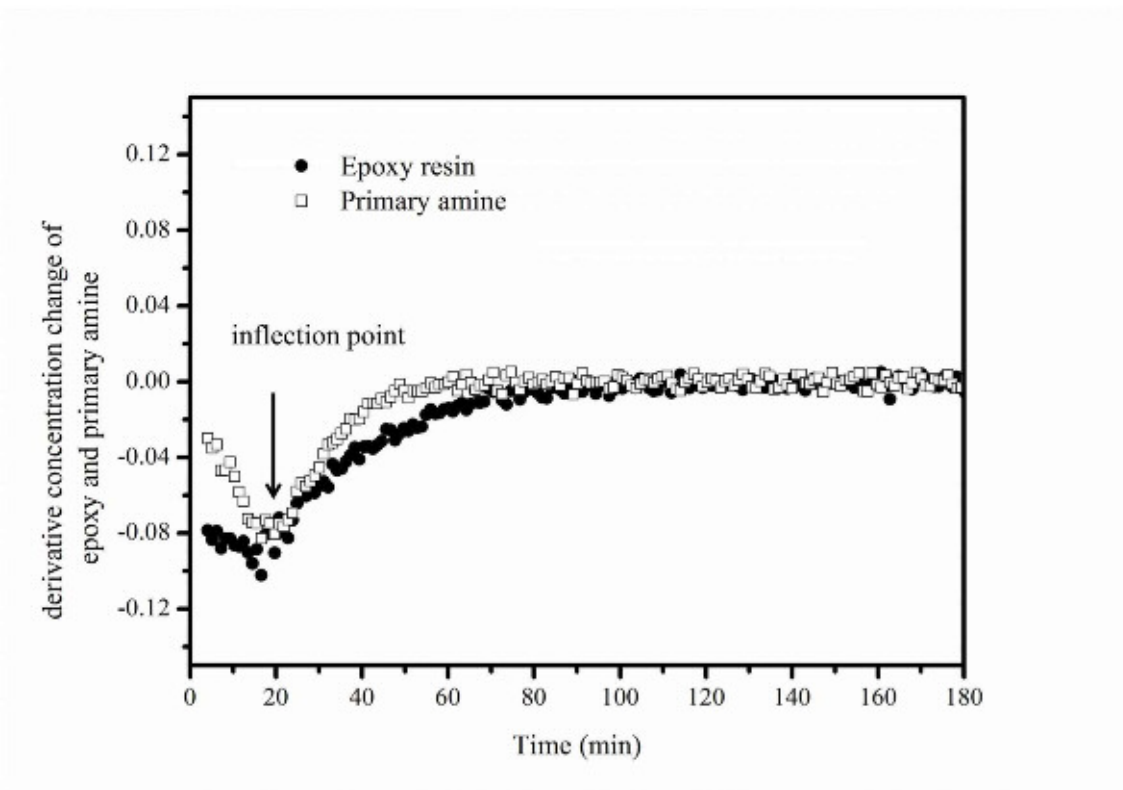


Figure 4.8 Derivative concentration change of the epoxy and primary amine groups.

Table 4.1 Main peak assignments for NIR and IR

peak position cm^{-1}	band
7003	First overtone of OH stretching
6500	Primary and Secondary amine /First overtone of NH stretching
4926	Primary amine / NH_2 combination
4528	Epoxy resin / CH_2 combination of glycidyl groups
3412	OH stretching
3274, 3366	NH stretching
1131	Alcohol C-O stretching
1106	Ether C-O stretching
1084	Ether C-O stretching
913	Oxirane Ring

ここで、サンプル容量がエポキシ硬化反応に与える影響を調べるため、近赤外スペクトルから求めた各官能基の濃度情報を元に、70°C 等温硬化反応における 20 分、36 分、60 分および 140 分時のゲル分率を、サンプル容量を $15 \text{ mm}^2 \times 1 \text{ mm}^t$ 、 2 mm^t として求めた。その結果は、Figure 4.9 の通りであり、 2 mm^t の方が 1 mm^t と比較して、ゲル分率は高くなる傾向があった。これは架橋を担う官能基量との反応確率が高くなるためと推測される。このことから、サンプル量が異なると厳密には硬化反応の進行状態も異なると推測されるが、 $15 \text{ mm}^2 \times 1 \text{ mm}^t$ と 2 mm^t では極端にゲル分率に差異はないと判断された。本研究では、熱分析測定と分光分析の信号強度を見ながら、測定サンプルの厚み差をできるだけ小さくし評価を行っている。なお、近赤外スペクトルから求めた濃度プロファイルから推測された分子構造状態とゲル分率の結果は相関性があり、計算した濃度プロファイル情報は妥当な結果であると言える。

Figure 4.9 70 °C 等温硬化反応における硬化時間とゲル分率の関係 (wt%)

	15 mm ² ×1 mm ^t	15 mm ² ×2 mm ^t
70 °C×20分	0	0
70 °C×36分	13	19
70 °C×60分	74	81
70 °C×140分	86	89

4.3.4 時間走査 IR による測定結果

Figure 4.10 に、4 分毎に抽出したエポキシ樹脂／ポリアミン硬化剤の時間走査 IR スペクトルを示す。また、観測されたバンドの帰属は、Table 4.1 にまとめた。

913 cm⁻¹、3274 cm⁻¹ および 3366 cm⁻¹ にあるバンドは、時間とともに減少し、3412 cm⁻¹、1150–1020 cm⁻¹ および 1120–1000 cm⁻¹ のバンドは、時間とともに増加している。このことより、エポキシ基およびアミノ基の間で起こる反応の結果、水酸基とエーテル結合が生成されることが推定される。ここで、各種エーテル結合基由来のバンドプロファイル Figure 4.11 に示す。1131 cm⁻¹ のプロファイルは、近赤外スペクトルから計算された第 2 級アミンの濃度プロファイルに類似していた。また、それは測定開始から 30 分後に最大値を示したことから、アルコールのエーテル結合に帰属された。1120–1000 cm⁻¹ の領域における他の 2 つのピークは、大凡 130 分付近で一定値になるまで急速に増加していることが分かった。

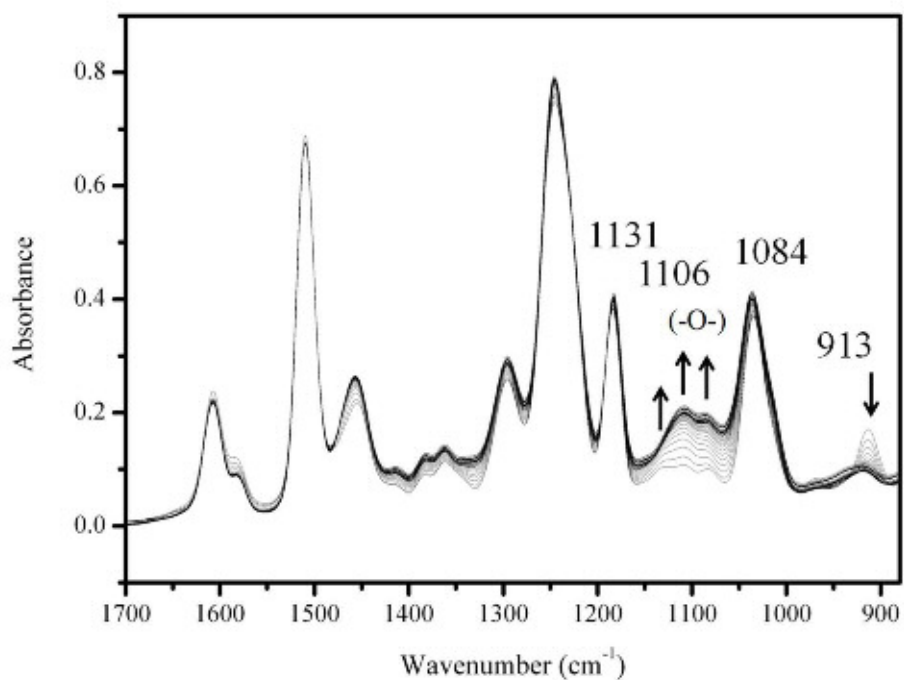
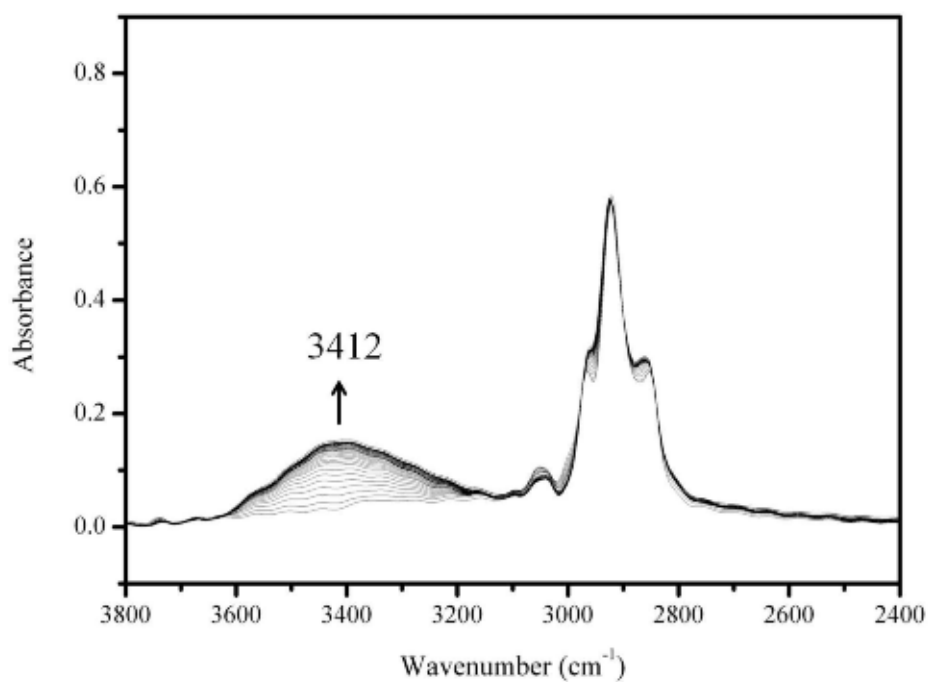


Figure 4.10 (a) Time-dependent IR spectra of the resin in the 3800-2400 cm⁻¹ region and (b) those in the 1700-850 cm⁻¹ region.

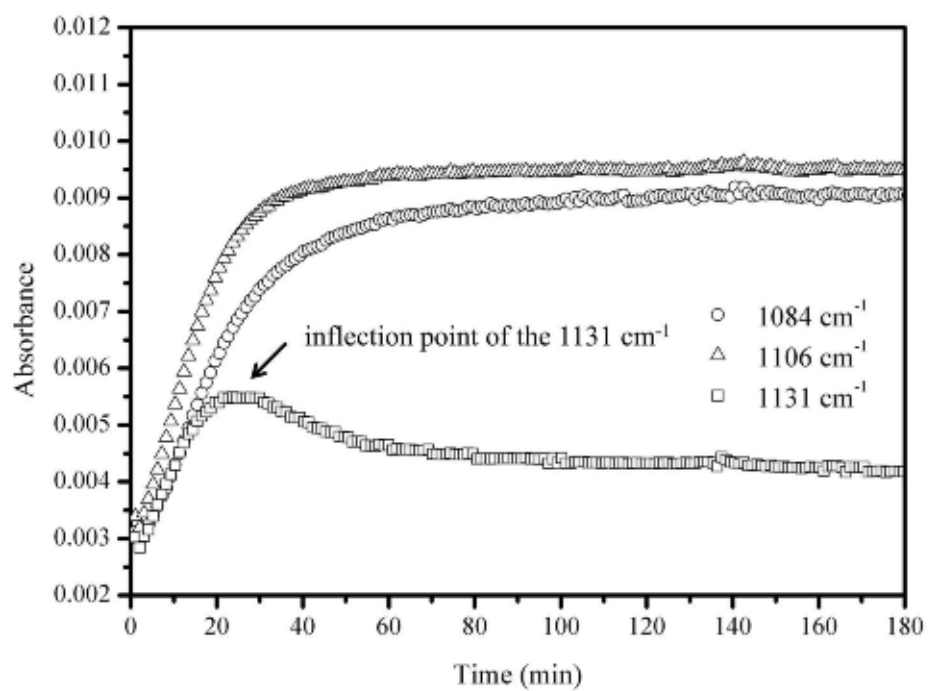


Figure 4.11 Absorbance of each type of ether group observed in the MIR spectra plotted as a function of time.

4.4.4 時間走査 IR と NIR のヘテロ二次元相関分光法の適用

ヘテロ二次元相関分光法は、第 2 章で検討したように、共通の摂動によって引き起こされた現象について、2 つの別々の測定結果を組み合わせることが可能な解析法である。脂肪族の C-O 結合由来のバンドの変化と NH 基の変化の関係について、連続した一連の変化の順序を議論する目的で、IR と NIR スペクトル間のヘテロ二次元相関分光法を適用することが有用である。ヘテロ相関スペクトルを計算するためには、測定条件や硬化反応過程が一致する必要がある。そこで、時間走査 NIR 測定における試料量を適当に調整し、時間走査 IR と NIR スペクトルから得られる水酸基由来のバンド強度の変化を合わせた。

Figure 4.12 は、硬化反応過程における水酸基の相対強度について規格化したもので、IR スペクトルと NIR スペクトルのその変化は良い相関があり、これらのデータセットはヘテロ相関マップを計算するために使用できると判断された。Figure 4.13 に、時間走査 NIR と IR スペクトルから構築したヘテロ相関スペクトルを示す。Figure 4.13 (a)に 1150–1000 cm^{-1} および 5000–4400 cm^{-1} の領域に関して、Figure 4.12 (b)に、1150–1000 cm^{-1} および 7100–6400 cm^{-1} の領域に関しての相関スペクトルを示した。同時相関スペクトルでは、中赤外領域の 1150–1000 cm^{-1} の間の幅広いエーテル基は、エポキシ基や第 1 級、第 2 級アミンに由来する NH 基、水酸基と関連があった。また、これらの交差ピークの中で、水酸基のみが正の相関ピークを示しており、他のバンドは負の相関ピークであった。対応する異時相関スペクトルでは、正の相関ピークが、(1074 と 4528) (1033 と 4528) (1074 と 6519) (1033 と 6513) と (1051 と 4930) に観測された。また、負の相関ピークは、(1124 と 4528) (1116 と 6463) (1051 と 6438) と (1033 と 7003) に確認された。なお、同時相関スペクトルに確認される (1131 と 7003) (IR 中のエーテル基と NIR 中の水酸基の領域) には、対応する異時相関スペクトル上に相関ピークが確認されなかった。このことは、これらのピークが同時に変化していることを示唆している。

1100 cm^{-1} (脂肪族の C-O 基) と約 6500 cm^{-1} (NH 伸縮) に観測された異時相関スペクトルのピークについては、高波数側のピークは第 1 級アミン由来、低波数側のピークは第 2 級アミン由来と帰属される。これらの相関ピークは、第 1 級アミンと第 2 級アミンの反応性の違いを反映している。以上の結果から、各々の官能基変化は次のように考えられた。つまり、脂肪族の C-O 基は、第 1 級アミンの NH 基の後に、第 2 級アミンの NH 基の前に、そして、エポキシ樹脂や水酸基とほぼ同時またはそれらの後に変化する。アルコールの C-O 基は、第 1 級アミンの NH 基や水酸基と直ちに反応し、第 2 級アミンの NH 基やエポキシ樹脂の変化の前に反応する。なお、第 1 級アミンの NH 基は、エポキシ樹脂の前に変化する。これらの結果は、NIR 分析の結果と一致しており、これまで不明瞭であった第 1 級アミンや第 2 級アミンの変化およびエーテル結合の変化を含む複雑なエポキシ樹脂の硬化反応を詳細に解析することを達成

した。

硬化反応では、まず第1級アミンとエポキシ基の間の反応が最初に関起こり、エポキシ基が反応することによって、水酸基と第2級アミンを生成する。そして、エーテル化反応は生じた水酸基と他のエポキシ樹脂と直ちに進む。その後、第2級アミンは別のエポキシ基と反応し、硬化反応は進行する。

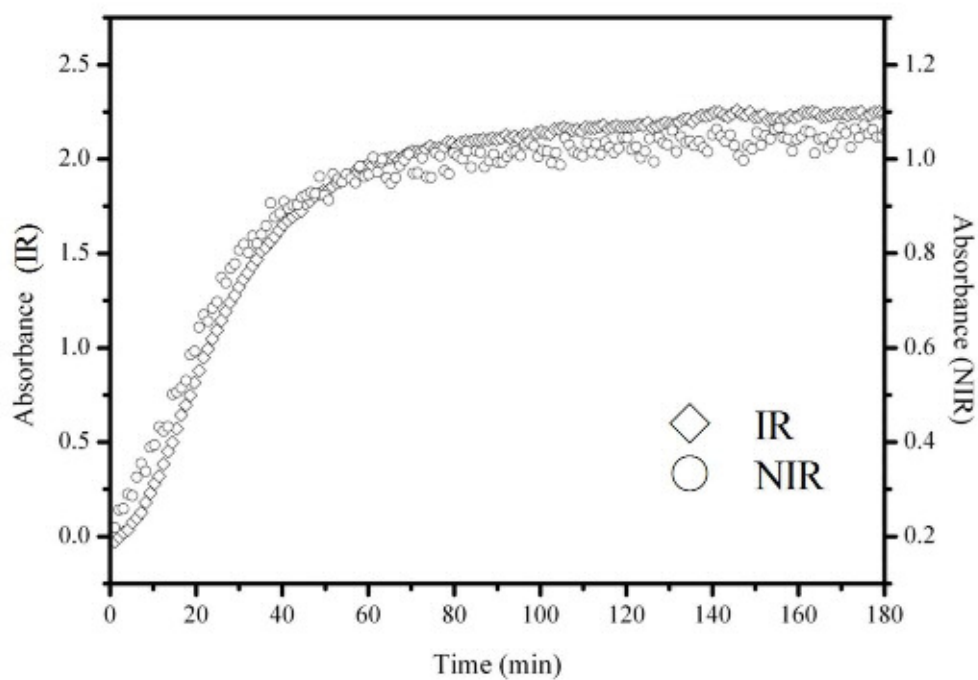


Figure 4.12 Normalized relative intensities of the hydroxyl group by IR and NIR.

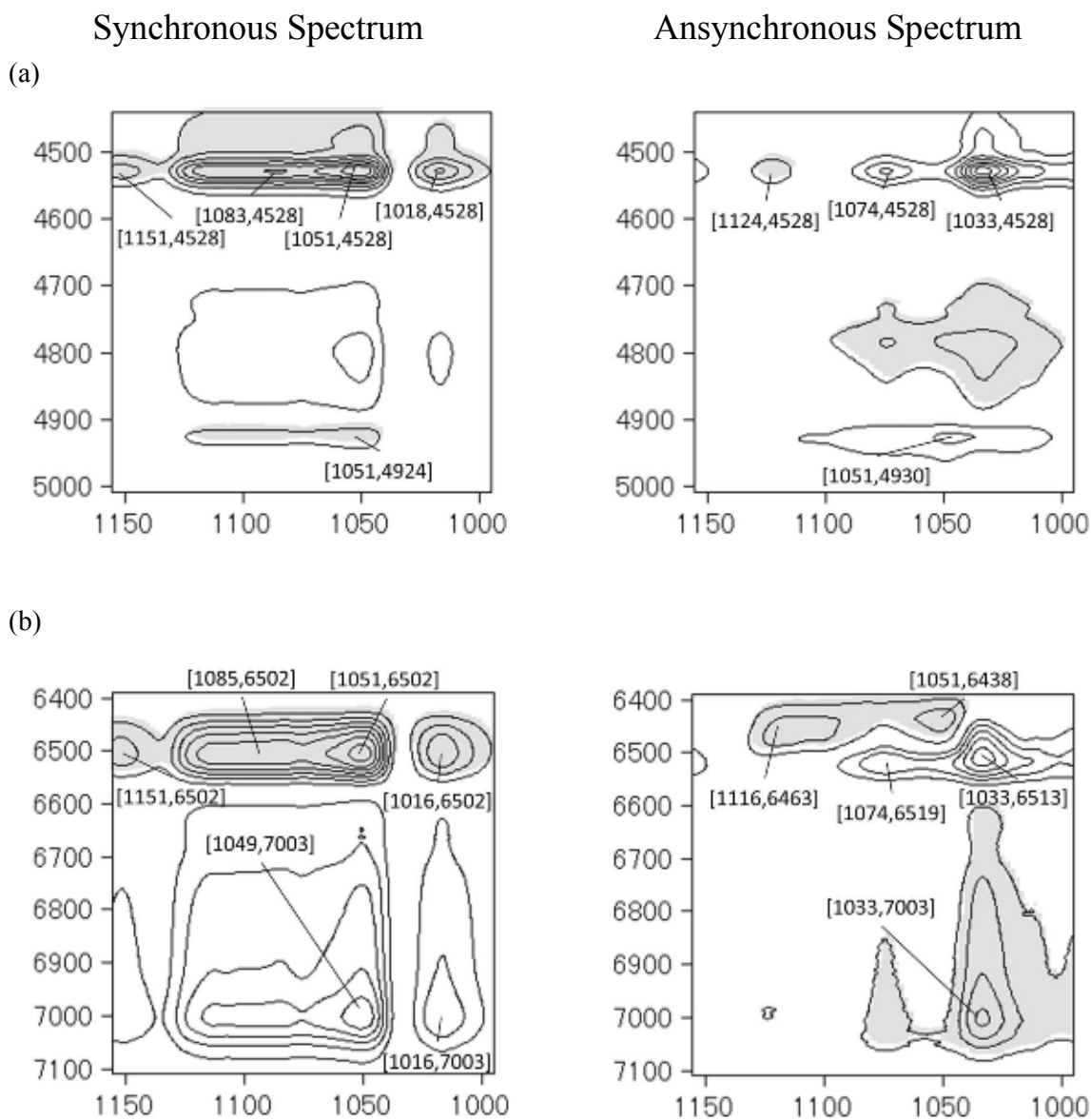


Figure 4.13 2D IR-NIR hetero-spectral correlation maps constructed from the IR and NIR. White and gray areas in the map correspond to positive and negative correlations, respectively.

4.4 結論

ビスフェノール A 型エポキシ樹脂とポリアミン硬化剤の 70 °C 等温硬化反応について、MDSC、動的粘弾性測定および赤外分光法によって追跡した。時間走査 IR と NIR スペクトルをヘテロ二次元相関分光法を用いて関連付け、エーテル結合やポリアミンの変化の順番を議論し、第 1 級、第 2 級アミンを含む複雑なエポキシ樹脂の硬化反応を明確にできた。つまり、第 1 級アミンに由来する NH₂ 基のバンド変化が最初に生じ、エポキシ基の開環によって生じた水酸基との反応で、脂肪族エーテル基の変化が起こる。第 2 級アミンに由来する NH 基のバンド変化は、第 1 級アミンの反応による生成と他のエポキシ樹脂のエポキシ基と反応による消費により遅くなる。また、ゲル化はガラス化の前に生じることが確認された。

動的粘弾性測定から測定されたゲル化点は、NIR スペクトルから計算された第 2 級アミン濃度の最大点に一致した。MDSC によって観測されたガラス化点は、第 3 級アミン濃度の増加と 2 級アミン濃度の減少に領域に相当することが分かった。

以上のように、巨視的な変化を扱う熱分析データと、官能基の変化と言った微視的な分子構造変化を取り扱う赤外分光法の分析データは、二次元相関分光法を用いた解析により関連付けることが可能であり、それらのデータの変曲点は概ね一致することが示された。これまで、エポキシ樹脂／ポリアミン硬化剤における等温または昇温硬化反応について、熱分析装置と分光分析装置を用いて追跡したが、これらから得られたデータは、全て関係性が高く、熱分析装置で観測された特異点では、必ず、官能基の劇的な変化が起きている。次章では、硬化反応時の加熱温度の依存性について議論し、それが架橋構造にどのように寄与するか調べた。

Reference

- [1] B. A. Rozenberg, *Adv. Polym. Sci.*, 75, 113(1985).
- [2] C.C.Riccardi and R.J.J.Williams, *J. Appl. Polym. Sci.*, 32, 3445(1986).
- [3] M. Ochi, Y. Tanaka and M. Shinbo, *Journal of the Chemical society of Japan*, 9, 1600 (1975) .
- [4] G. Lachenal, A. Pierre and N. Poisson, *Micron*, 27, 329(1996).
- [5] D. W. Schiering, J. E. Katon, *Appl. Polym. Sci.*, 34, 2367 (1987).
- [6] J. H. Fu and J. R. Schlup, *J. Appl. Polym. Sci.*, 49, 219 (1993).
- [7] N. Poisson, G. Lachenal and H. Sautereau, *Vib. Spec.*, 12, 237(1996).
- [8] I. Noda, *Appl. Spectrosc.*, 47, 1329(1993).
- [9] I. Noda, A.E. Dowrey, C. Marcott, G.M. Story, and Y. Ozaki, *Appl. Spectrosc.*, 54 , 236A(2000).
- [10] I. Noda and Y. Ozaki, *Two-Dimensional Correlation Spectroscopy*, John Wiley & Sons, chichester, West Sussex, (2004).
- [11] I. Noda, *J. Am. Chem. Soc.*, 111, 8116(1989).
- [12] S. Morita, Y.F. Miura, M. Sugi, and Y. Ozaki, *Chemical Physics Letter*, 402, 251(2005).
- [13] B. Wunderlich, Y. Jin, A. Boller, *Thermochim. Acta.*, 238, 277(1994).
- [14] G. V. Assche, A. V. Hermelrijck, H. Rahier, B. V. Mele, *Thermochim. Acta.*, 268,121(1995).
- [15] G. Maistros, Q. P. V. Fontana, D. Attwood, J. S. Hudo, *Journal of Material Science Letters*, 16, 273(1997).
- [16] G. V. Assche, A. V. Hermelrijck, H. Rahier, B. V. Mele, *Thermochim. Acta.*, 268, 209(1996).
- [17] P. S. Gill, S. R. Sauerbrunn, M. Reading, *J. Thermal anal.*, 40, 931(1993).
- [18] L.A.Mercado, G. Ribera, M.Galia and V.Cadiz, *J. Polym. Sci. PartA Polym. Chem.*, 44, 1676(2006).
- [19] J.M.Laza, C.A.Julian,E.Larrauri, M.Rodriguez and L.M.Leon, *Polymer*, 40, 35 (1998).
- [20] S.Park, T.Kim and J.Lee, *J. Polym. Sci. PartB Polym. Phys.*, 38, 2114(2000).
- [21] J. B. Enns, J. K. Gillham, *J. Appl. Polym. Sci.*, 28, 2567(1983).
- [22] L. Nunez, F. Fraga, A. Castro, M. R. Nunez, M. Villanueva, *Polymer*, 42, 3581(2001).
- [23] M. S. Heise, G. C. Martin, J. T. Gotro, *Polym. Eng. Sci.*, 32, 529(1992).
- [24] C. Mathieu, G. Boiteux, G. Seytre, R. Villain, P. Dublineau, *J. Non-Cryst. Solid*. 172-174,1012(1994).
- [25] J. P. Eloundou, M. Fève, J. F. Gerard, D. Harran, J. P. Pascault, *Macromolecules*, 29, 6907(1996).

- [26] A. J. MacKinnon, S. D. Jenkins, P. T. McGrail, R. A. Pethrick, *Macromolecules*, 25, 3492(1992).
- [27] A. J. MacKinnon, R. A. Pethrick, S. D. Jenkins, P. T. McGrail, *Polymer*, 35, 5319(1994).
- [28] L. Xu and J. R. Schlup, *Appl. Spectrosc.*, 50, 109(1996).
- [29] R. F. Goddu, D. A. Delker, *Anal. Chem*, 30, 2013(1958).

第 5 章

MDSC と時間走査赤外分光法を用いたエポキシ樹脂の等温硬化反応の温度依存性に関する二次相関分光法の適用

5.1 緒言

ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (BADGE) と 4,4-ジアミノジフェニルメタン (DDM) を化学量論量で混合した時の硬化反応について、硬化温度が与える分子構造変化への影響を調べた [1-4]。硬化温度の影響を調べることは、エポキシ樹脂を用いた製品生産時の効率的な条件設定や、硬化物の物性について言及することが可能となり、重要な情報となり得る [5-8]。等温硬化反応における熱挙動の変化は温度変調示差走査熱量測定 (MDSC) を用いて準等温モードで追跡し [1, 9-11]、官能基レベルでの化学反応による分子構造変化は、時間走査 IR および NIR を用いて追跡し、各装置から得られるデータについて、特徴的な各変曲点の変化を調べた。

第2章～第4章で評価したように、硬化反応におけるエポキシ基や種々のアミノ基の濃度変化はNIRを用いて、エーテル基の変化はIRを用いて評価した。また、アミノ基とエーテル基の硬化反応の時間に対する変化や各官能基の関連性を調べるために、摂動相関二次元相関分光法 (PCMW2D) による解析を行った [16-23]。

5.2 実験

ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (品番 : jER828、エポキシ当量 190 ± 5) は、三菱化学株式会社から購入した。硬化剤の 4,4-ジアミノジフェニルメタン (DDM) は、和光純薬工業株式会社より購入し、いずれの試薬も前処理をすることなく、そのまま使用した。エポキシ樹脂と DDM の化学構造式を Figure 5.1 に示した。

MDSC および赤外分光測定用の試料は、DDM 中の活性水素当量とエポキシ樹脂中のエポキシ当量を当量比で、測定直前に混合したものをを用いた。

MDSC 測定は $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ または $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ で準等温条件下のもと、TA Instruments 製 Q2000 を用いて実施した。変調振幅及び周期は熱容量測定のために十分な感度を得るために、それぞれ $0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、60 sec に設定した。また、試料 10 mg をアルミパンに密閉し、 50 ml/min の窒素ガスパージ下で実施した。

時間走査 IR および NIR 測定は、Varian 製 FTS3000, UMA600 を用いて行った。ビームスプリッターは、KBr / Ge、または石英製のものを、検出器は水銀カドミウムテルル (MCT) 検出器を使用した。IR 測定は、測定波数範囲を $4000\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ 、NIR 測定は $7200\text{--}4400\text{ cm}^{-1}$ に設定し、波数分解能は 8 cm^{-1} 、積算回数は 256 回とし、60 秒毎に透過スペクトルを取得した。等温硬化反応は、 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ または $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ の窒素雰囲気下でリンカム製加熱ステージ 10036 を用いて行った。IR 測定は、2 枚のフッ化バリウム板に試料を $2\text{ }\mu\text{m}$ の厚みで挟んだものをを用いた。NIR 測定は、試料をス

ライドガラスとカバーガラスの間に 0.5 mm 厚みで調製して実施した。二次元相関分光法による解析は、フリーソフトウェア 2DShige (<https://sites.google.com/site/shigemorita/>) を用いて構築した。

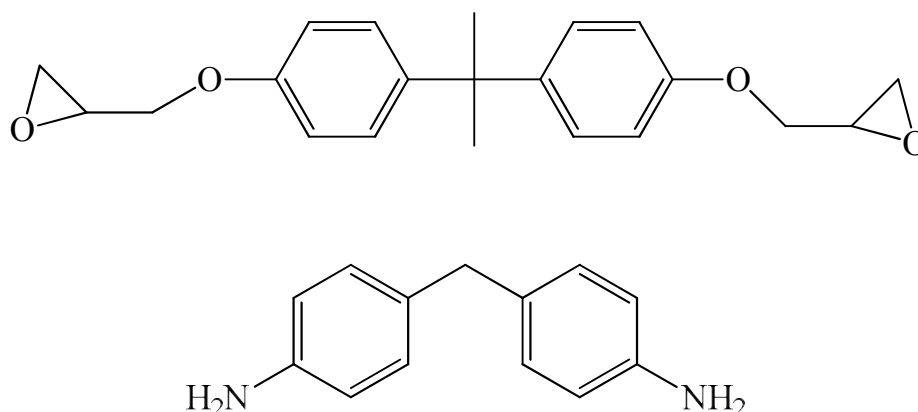


Figure 5.1 The chemical constitution formula of BADGE and DDM

5.3 結果と考察

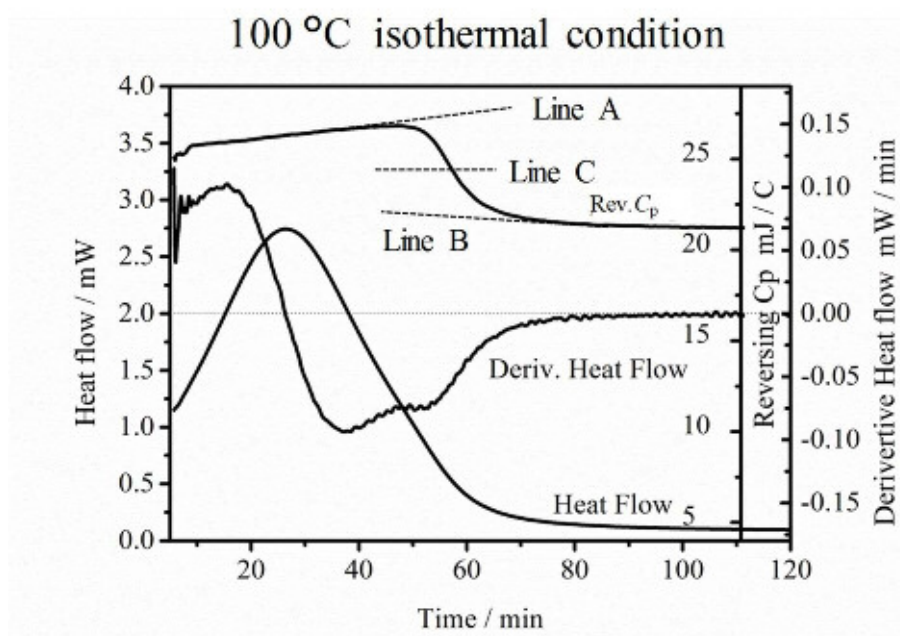
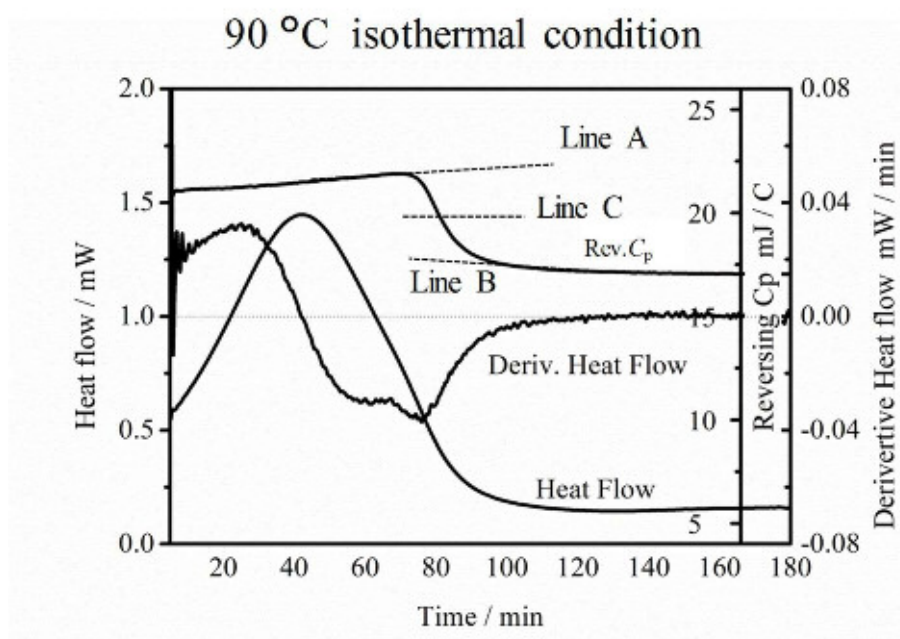
5.3.1 各種硬化条件における MDSC 測定による評価結果

Figure 5.2 にエポキシ樹脂／ポリアミン硬化系における各種温度条件において得られたヒートフロー曲線とその 1 次微分曲線およびリバーシング C_p 曲線を示す。ヒートフロー曲線から、温度変調が安定する時間（約 5 分間）に硬化反応は始まっていることが分かる。ヒートフロー曲線のピークトップの時間は、それぞれ 90 °C 硬化条件が 41 分、100 °C が 26 分、120 °C が 12 分であり、硬化温度が高くなるにつれ、短時間に硬化反応が進むことが分かった。また、1 次微分曲線は、異なる谷形状を示しており、エポキシ樹脂の硬化過程は硬化温度の影響を受け、硬化条件によって異なることを示唆している。硬化反応は、まず化学的に制御され、その後、拡散制御律速になるが、これらの反応進行状況が異なると推定される。

リバーシング C_p 曲線は、比熱変化、つまり分子運動性に関する情報に相当するが、いずれも硬化反応が進み分子量が増大するにつれて、信号強度が強くなっている。その後、ガラス化、つまり分子運動の拘束によって、信号強度が低下していると考えられる [12,14,15,24,25]。また、それぞれのガラス化点開始時間は、90 °C 硬化条件が 73 分、100 °C が 51 分、120 °C が 31 分であり、ガラス化点（LineC : LineA と LineB の

中点を算出)は90℃が82分、100℃が57分、120℃が35分と算出された。このことより、ガラス化への状態変化は硬化温度が低い程、長く続くことがわかる。

次に、硬化反応における分子構造の変化について、赤外分光法を用いて、各官能基の変化を中心に調べ、MDSC測定結果との関連性を調べた。



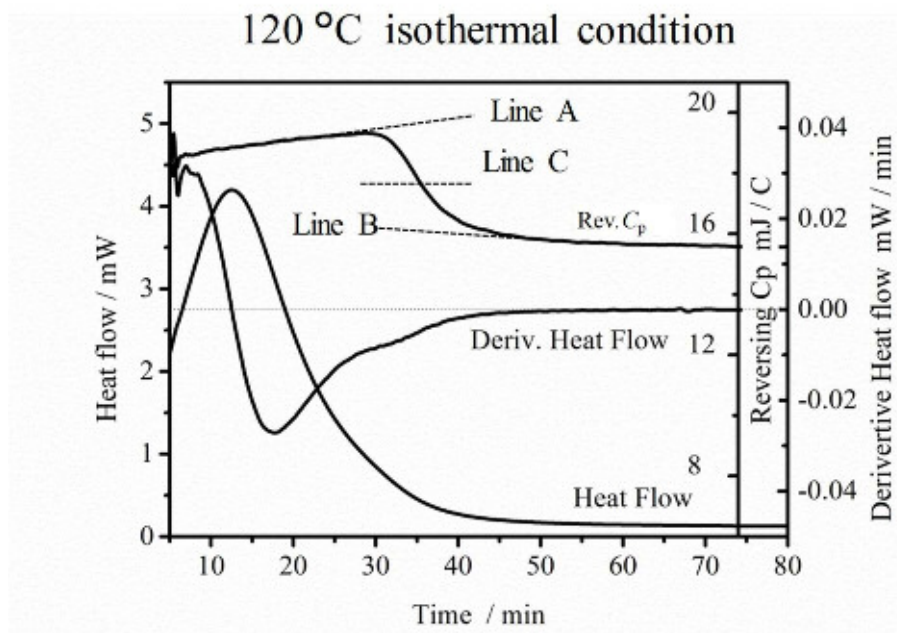


Figure 5.2 The heat flow curve, reversing C_p curve, and first derivative heat flow curve of the epoxy/polyamine curing system on of 90, 100, 120 °C conditions.

5.3.2 各種硬化条件における時間走査 NIR による評価結果

各種温度条件によって、得られた時間走査 NIR スペクトルを Figure 5.3 に示す。得られた時間走査 NIR スペクトルの形状や挙動はいずれも類似しており、エポキシ樹脂のグリシジル基に由来する 4528 cm^{-1} 、第 1 級アミノ基に由来する 5045 cm^{-1} のバンドの減少、水酸基に由来する 6993 cm^{-1} の増加が確認された。観察されたバンドの帰属を Table 5.1 にまとめた [26-29]。

6648 cm^{-1} 付近のバンドは NH 伸縮振動の第 1 倍音に帰属されるが、第 1 級アミンと第 2 級アミン由来の信号が重なって検出される。そこで、これらのバンドを分離するために、一般化二次元相関分光法による解析を行った。一般化二次元相関分光法は、スペクトル-スペクトル間の相関性や変化の順序の議論のみではなく、目視では確認が難しい微弱なバンド変化を可視化する機能もあり、この有効性を確認した。

Figure 5.4 に硬化温度条件 100 °C で得られた近赤外スペクトルから計算した同時および異時二次元相関スペクトルの等高線プロットを示す。等高線図の白と灰色の領域は、それぞれ、正および負の相関の強さを表す。同時相関スペクトルにおいては、 6993 cm^{-1} および 6648 cm^{-1} に 2 つの自己相関ピークが確認され、それぞれ水酸基の伸縮振動及び NH 伸縮振動の第 1 倍音に帰属される。負の交差ピークは ($6648, 6993$) に確認され、これは NH 基に帰属される 6648 cm^{-1} のバンドが時間とともに減少し、水酸

基に帰属される 6693 cm^{-1} のバンドが増加することを示している。また、異時相関スペクトルには正と負の交差ピークが確認され、反応速度の異なる 2 種類のアミン種が存在することが分かった。野田のルールに従うと、 6654 cm^{-1} は 6604 cm^{-1} より早く変化しており、前者は第 1 級アミン、後者は第 2 級アミンと帰属される。次に、第 4 章と同様に、各種アミノ基およびエポキシ樹脂の時間に対する濃度変化をランベルトーベール則と質量保存則に基づいて計算した [30]。

Figure 5.5 に種々の硬化温度条件下でそれぞれの官能基について、計算された濃度の変化とそれに対応する 1 次微分曲線を示す。

DSC のヒートフロー曲線から、硬化反応が終了したと判断される時間において、 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ および $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 硬化条件では、エポキシ樹脂や第 2 級アミンが残存することが分かった。一方、 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ の硬化条件では、エポキシ樹脂や第 2 級アミンは全量反応していることが分かった。また、第 1 級アミンが消失する時間は、 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ が 67 分、 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ が 45 分、 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ が 20 分であった。これらの時間は MDSC のヒートフロー曲線の 1 次微分曲線が平滑になった点にほぼ一致しており、硬化発熱反応が遅くなったことを示唆している。各官能基の濃度変化から算出された 1 次微分曲線におけるエポキシ樹脂の変曲点は、それぞれ、 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ では 40 分、 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ では 25 分及び $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ では 13 分であり、これらの時間は MDSC のヒートフロー曲線のピーク位置とほぼ一致した。つまり、エポキシ樹脂と第 1 級アミンが最も反応する点がヒートフロー曲線のピークトップに相当することが分かった。

第 3 章でも述べたように、フロリーの理論から見積もられるゲル化点は、2 官能エポキシおよび 2 官能アミンの場合は硬化度が 0.6 に相当する [31,32]。エポキシ樹脂の変化について、硬化反応に寄与しない芳香族のバンドを基準として、時間に対する硬化度を求めた結果を Figure 5.6 に示す。Figure 5.6 より、各硬化温度条件におけるゲル化点を算出すると、 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ が 62 分、 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ が 42 分、 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ が 18 分であり、いずれも MDSC のヒートフロー曲線の 1 次微分曲線が緩やかになった箇所であった。つまり、ゲル化点においては発熱反応の速度がある時間一定値になることが示唆された。

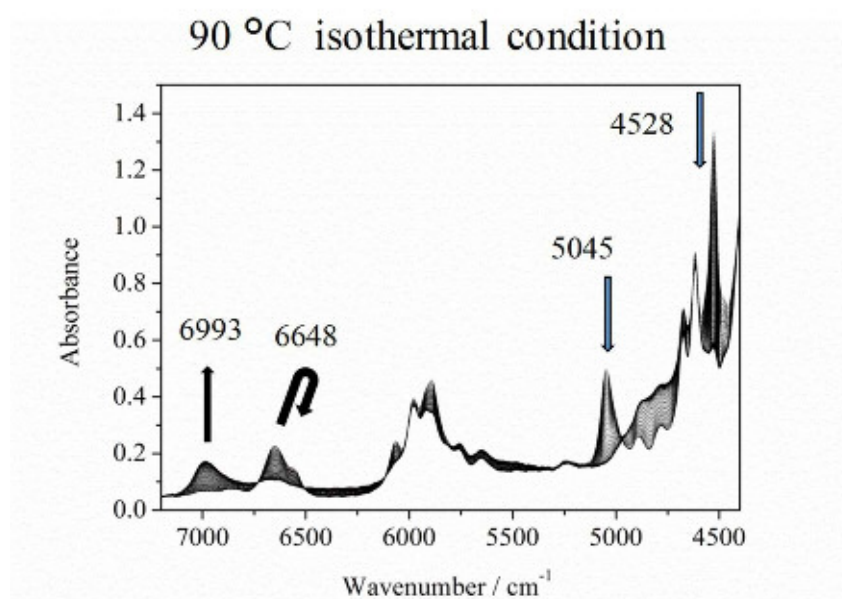
Figure 5.7 に、各硬化条件によって得られた時間走査 NIR スペクトルから構築した同時摂動相関スペクトルを示す。Figure 5.7 より、水酸基伸縮振動の倍音に帰属される 6993 cm^{-1} に正の相関が確認された。各硬化条件において、水酸基由来のバンドは $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 硬化条件では 45 分で極大値となり、100 分まで変化していることが読み取れ、 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ では極大値が 32 分、変化は 70 分まで、 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ では極大値が 14 分、変化は 38 分まで続いていることが分かった。同様に、NH 基由来のバンドは $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 硬化条件では極小値は 42 分、変化は 100 分まで、 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ では極小値は 26 分、変化は 80 分まで、 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ では極小値は 12 分、変化は 40 分まで継続していることが分かった。

一方、 NH_2 伸縮振動の結合音に帰属される 5045 cm^{-1} に負の相関が確認された。これらの相関ピークは、 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ では極小値が 40 分、変化は 90 分まで、 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ では極小

値が 26 分、変化は 60 分まで、120 °C では極小値は 12 分、変化は 28 分まで続いていることが分かった。エポキシ樹脂のグリシジル基の CH₂ 結合の結合音に帰属される 4528 cm⁻¹ に負の相関が確認された。これらのバンドについては、90 °C 硬化条件では 41 分で極小値、その変化は 110 分まで、100 °C では 26 分で極小値、変化は 90 分まで、120 °C では 12 分で極小値、50 分まで反応していることが分かった。エポキシ樹脂、第 1 級アミン、水酸基の極大あるいは極小値の時間は大凡一致していることが確認された。

上述したヒートフロー曲線の 1 次微分関数の谷形状が異なっている理由は、90 °C 或いは 100 °C の硬化条件においては、第 1 級アミンの化学的な硬化反応が終了した後、硬化温度が低く、急速に反応が進まなくなることと関係があると考えられる。このことは、谷形状の遅い時間の点は、第 2 級アミンにおける濃度変化の 1 次微分曲線の変曲点に一致することからも裏付けられる。

以上、エポキシ樹脂、第 1 級、第 2 級アミノ基および水酸基の各官能基変化と、MDSC で観測された信号変化で起こる反応を関連付けることができた。さらに、近赤外領域においては、エーテル結合種の変化は追跡できないため、次に中赤外領域について、同様の硬化条件で評価した。



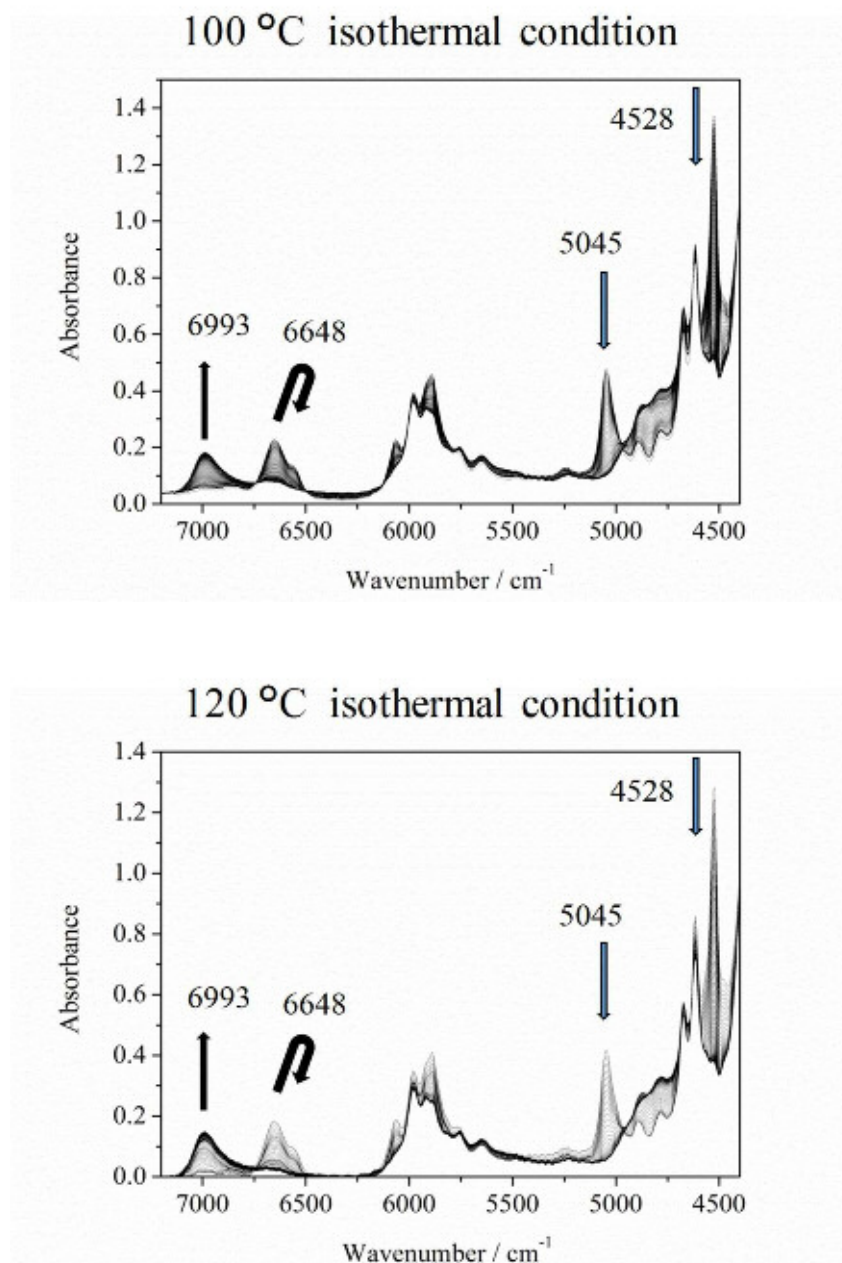


Figure 5.3 Time-scanning NIR spectra of the epoxy curing process at the isothermal condition of 90, 100, 120 °C

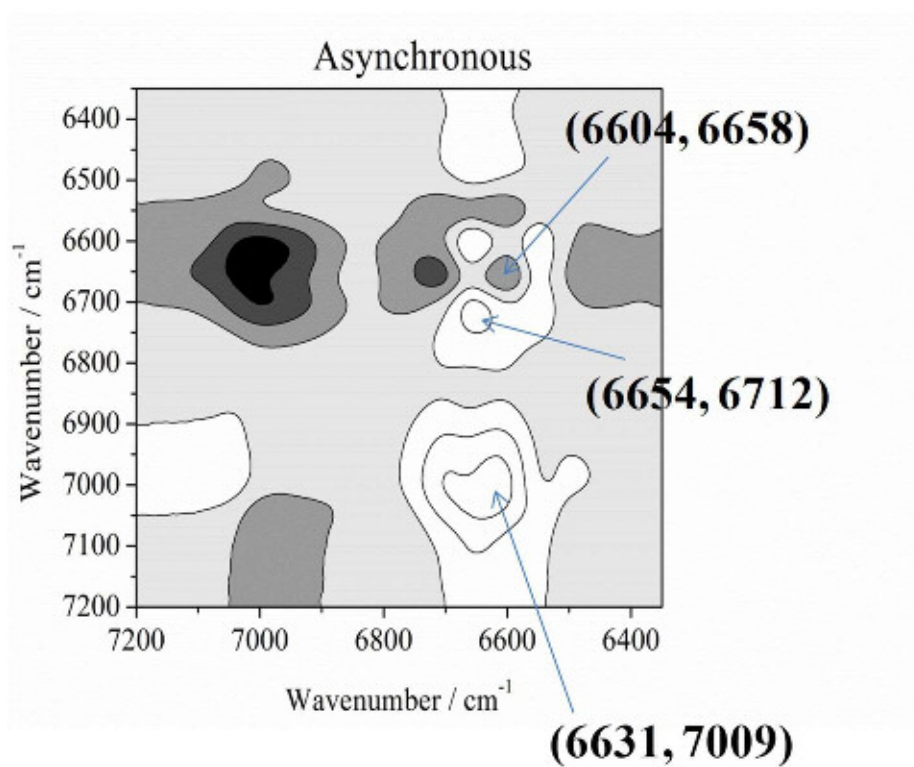
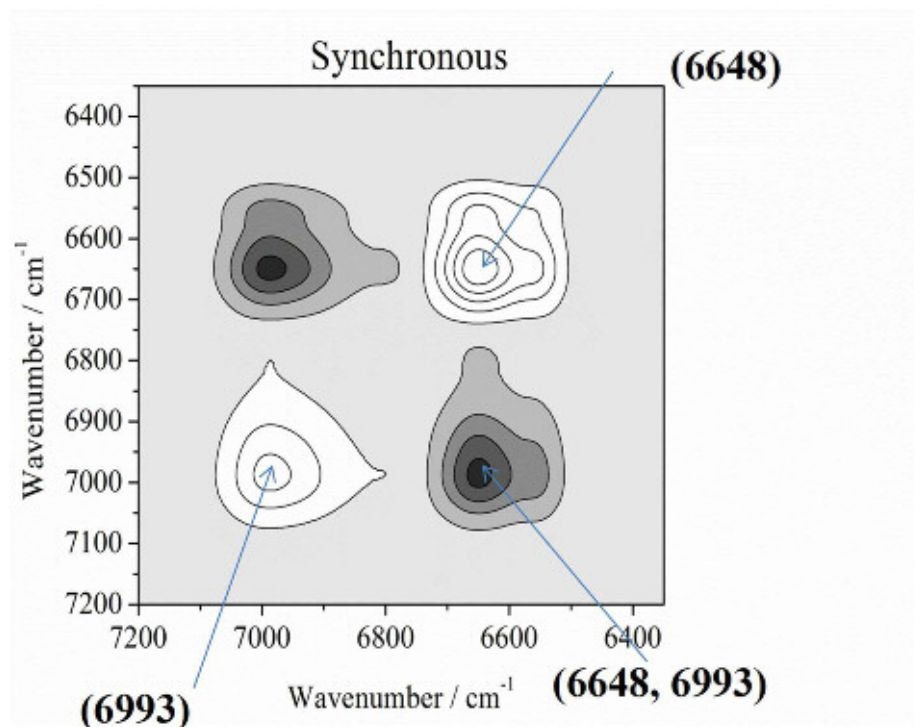
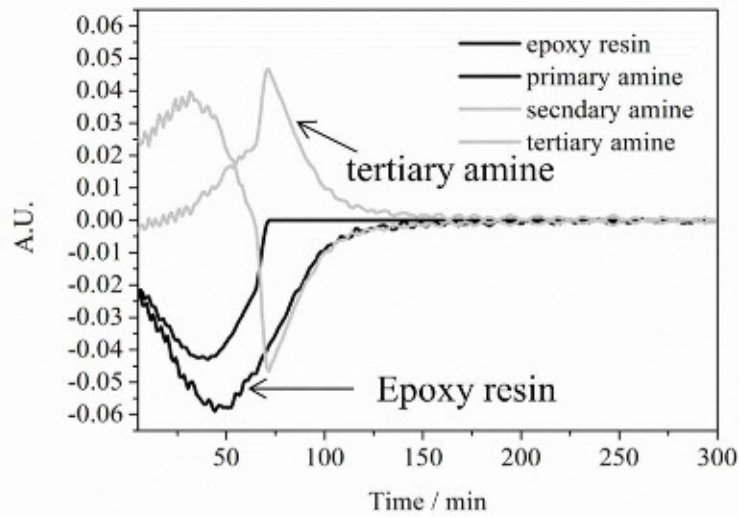
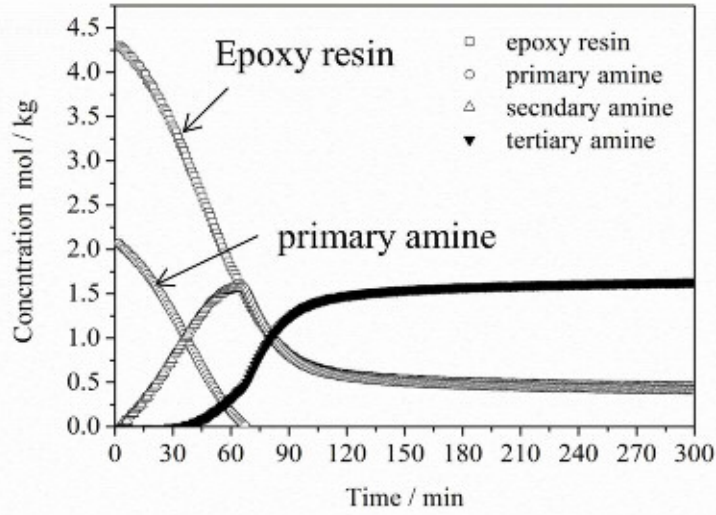
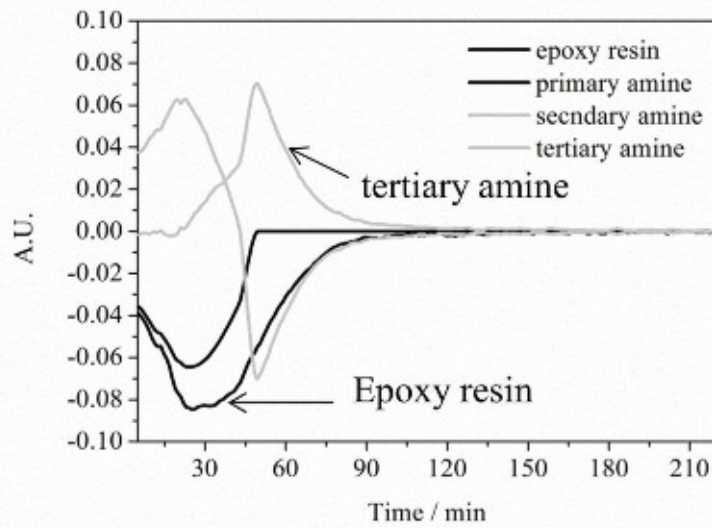
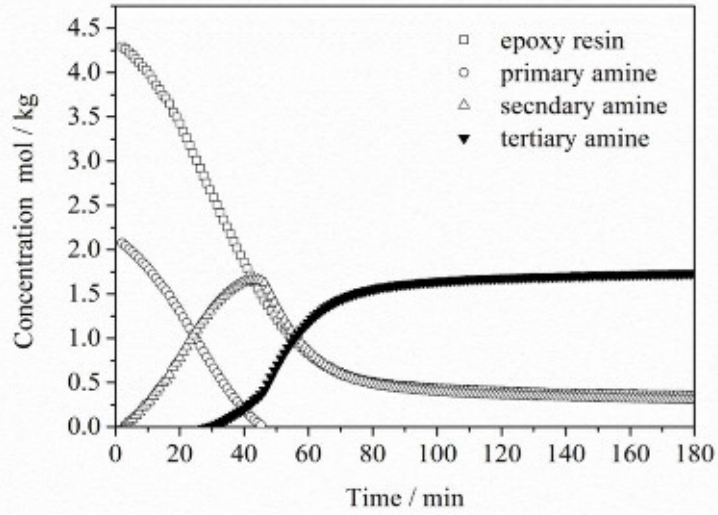


Figure 5.4 The result of generalized 2DCOS

90 °C isothermal condition



100 °C isothermal condition



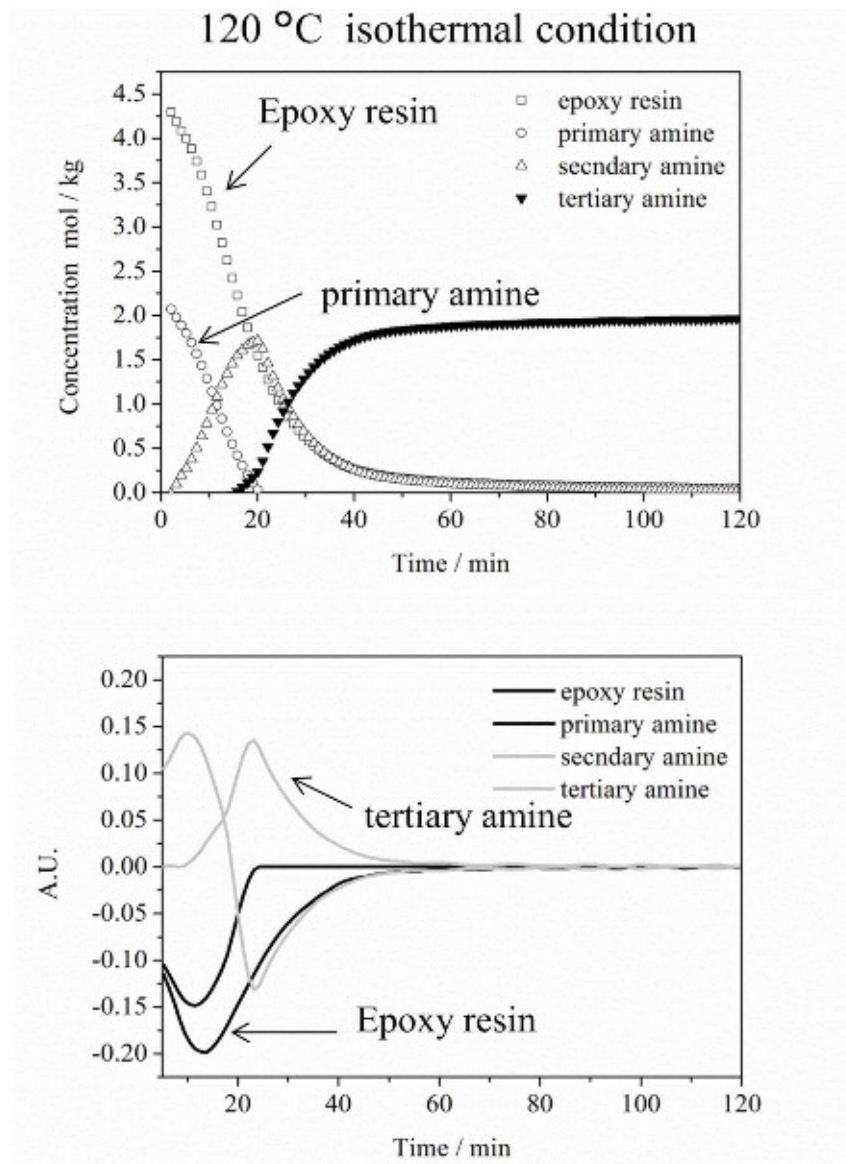


Figure 5.5 The calculated result of the concentration changes of each functional group for various temperature conditions and the first derivative of those

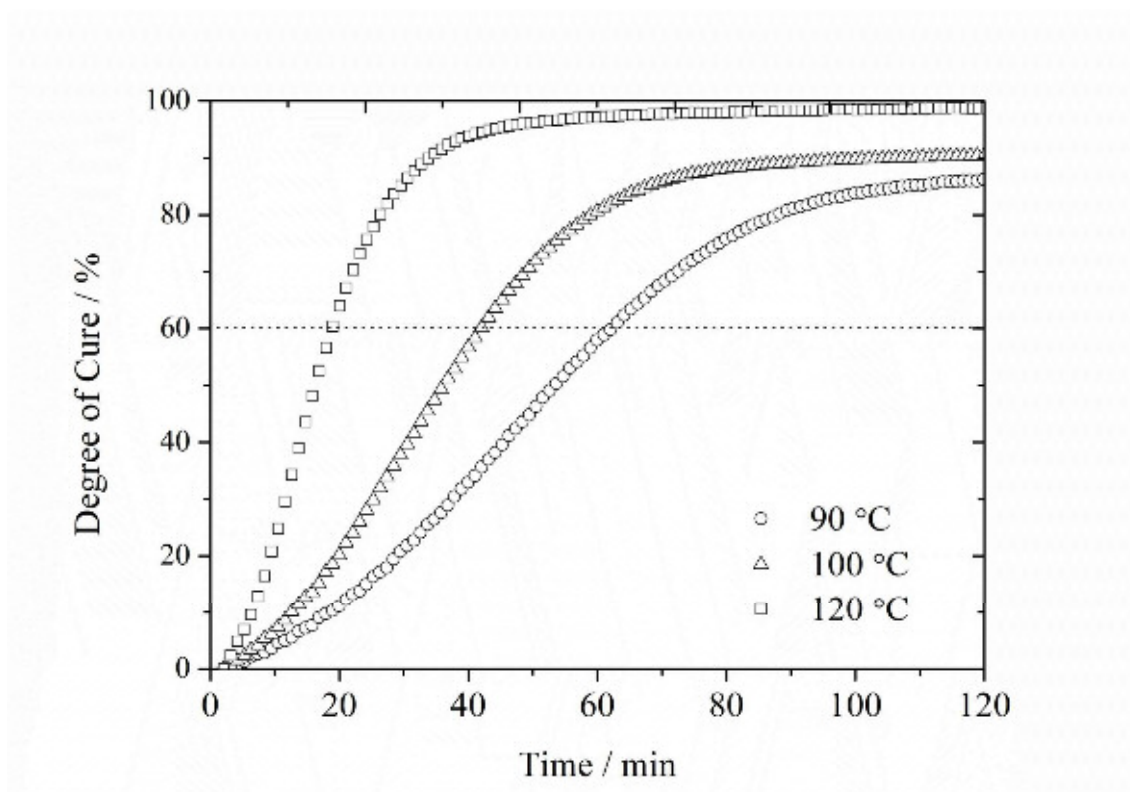
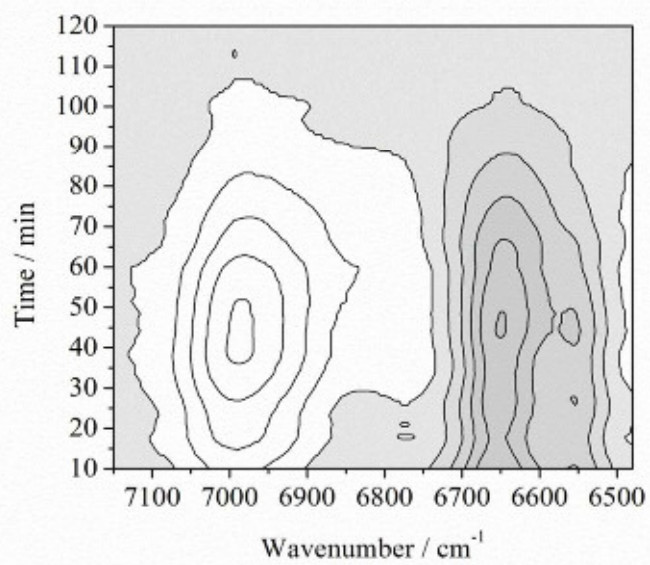
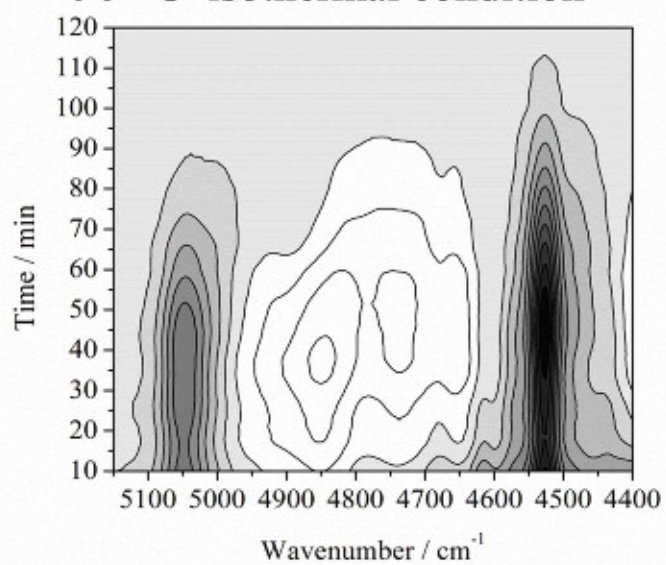


Figure 5.6 The calculated result from the degree of cure .

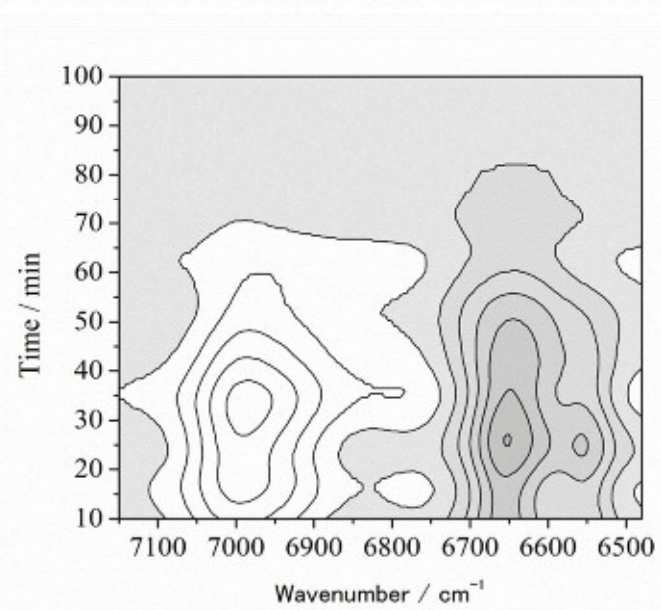
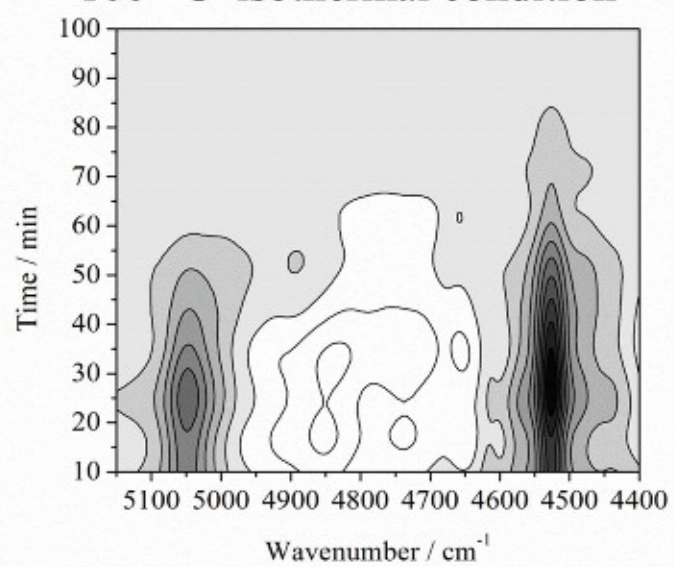
Tabel 5.1 Main peak assignments for NIR and IR

paek position cm^{-1}	band
6993	First overtone of OH stretching
6648	Primary and Secondary amine / NH stretching
5045	Primary amine / NH_2 combination
4528	Epoxy resin / CH_2 combination of glycidyl groups
1420-1350	CH_3 bending of Gem Dimethyl
1107	Ether C-O stretching
913	Oxirane Ring

90 °C isothermal condition



100 °C isothermal condition



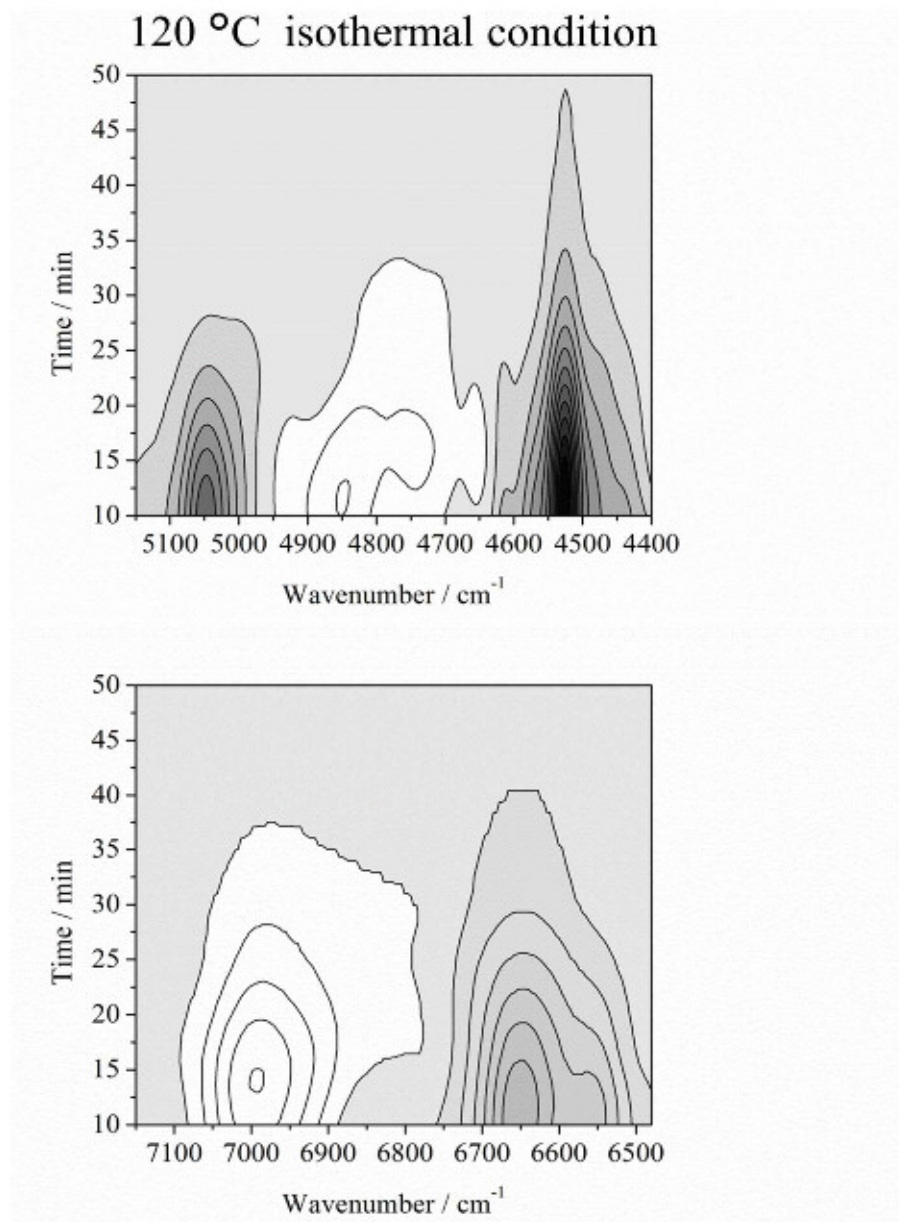


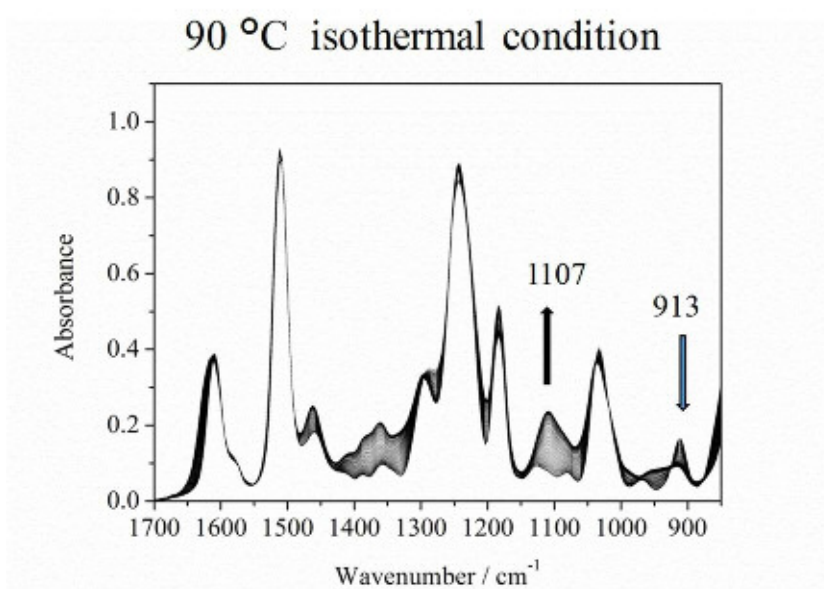
Figure 5.7 The PCMW2D synchronous map calculated from each NIR spectra

5.3.3 各種硬化条件における時間走査 IR による評価結果

Figure 5.8に各種硬化条件において得られた時間走査IRスペクトルの1700 - 850 cm^{-1} 領域を示す。中赤外領域の帰属は Table 5.1 に、MDSC による各ピークおよび近赤外、中赤外スペクトルの各変化の時間は Table 5.2 にまとめた [26, 33]。

硬化反応が進むに従って、913 cm^{-1} のエポキシ基の減少および 1107 cm^{-1} のエーテル結合種および CH_3 bending に帰属される 1420 - 1350 cm^{-1} の増加が確認された。エーテル結合種の変化について、硬化反応に寄与しない芳香族のバンドを基準に相対強度を計算した結果を Figure 5.9 に示す。硬化温度が高くなると、エーテル結合由来のバンド相対強度比は大きくなる傾向があり、飽和点に達する時間も早くなることが分かった。

Figure 5.10 に中赤外スペクトルから構築した同時摂動相関スペクトルを示した。エポキシ基の変化が最小に到達した時間は、近赤外スペクトルから計算した結果と一致した。それらの時間は 90 $^{\circ}\text{C}$ が 38 分、100 $^{\circ}\text{C}$ が 25 分、120 $^{\circ}\text{C}$ が 11 分であった。一方、エーテル結合の変化は 90 $^{\circ}\text{C}$ が 35 分、100 $^{\circ}\text{C}$ が 23 分、120 $^{\circ}\text{C}$ が 12 分であり、反応時間は 90 $^{\circ}\text{C}$ が 90 分、100 $^{\circ}\text{C}$ が 65 分、120 $^{\circ}\text{C}$ が 33 分であった。このことから、アミンの変化時間とエーテル種の変化時間は 90 $^{\circ}\text{C}$ および 100 $^{\circ}\text{C}$ ではアミン>エーテルの関係、120 $^{\circ}\text{C}$ ではアミン \approx エーテルの関係にあり、120 $^{\circ}\text{C}$ 硬化条件が最も多くエーテル結合が生成していると考えられ、3 次元架橋が最も進んでいると考えられる。なお、各種温度条件で硬化させた後の硬化物について、ガラス転移点 (T_g) を確認したところ、90 $^{\circ}\text{C}$ 硬化条件では 113 $^{\circ}\text{C}$ 、100 $^{\circ}\text{C}$ では 120 $^{\circ}\text{C}$ 、120 $^{\circ}\text{C}$ では 138 $^{\circ}\text{C}$ であり、硬化温度が高くなるにつれ、分子量が大きくなっていることが推定された。得られた DSC データを Figure 5.11 に示す。



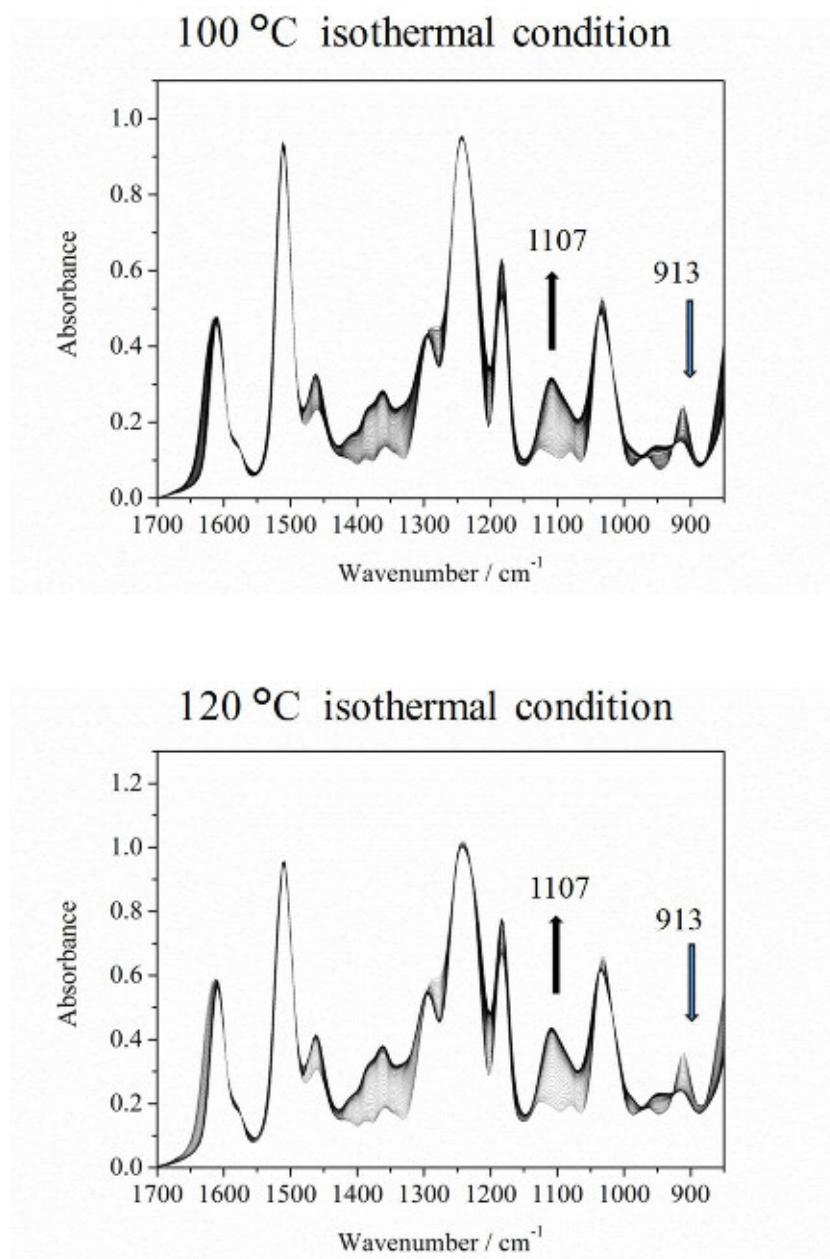


Figure 5.8 Time-scanning IR spectra of the epoxy curing process at the isothermal condition of 90, 100, 120 °C

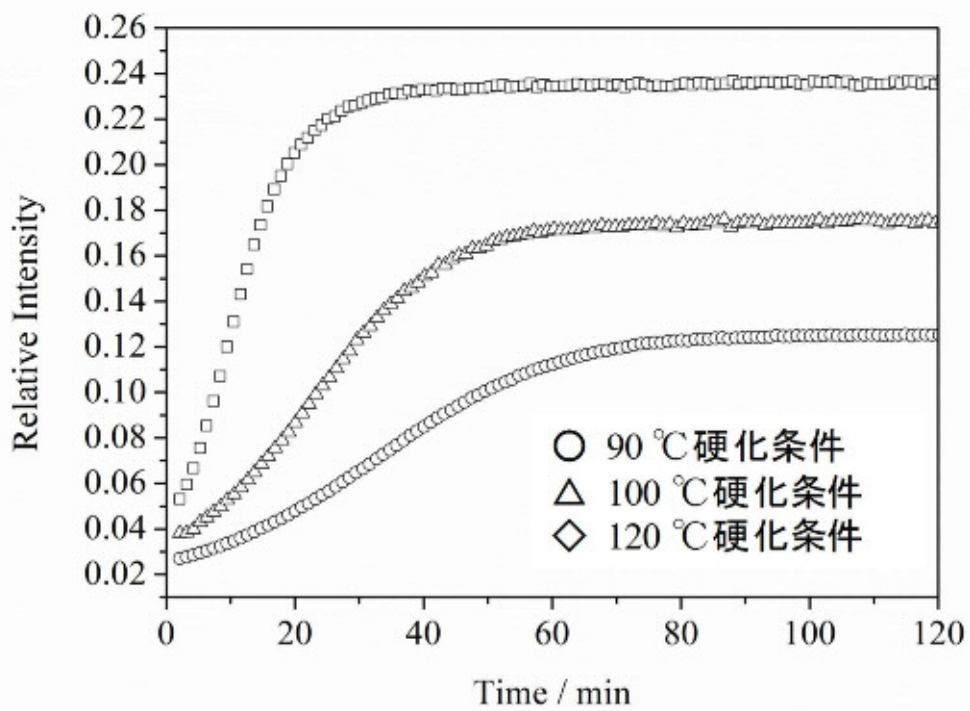
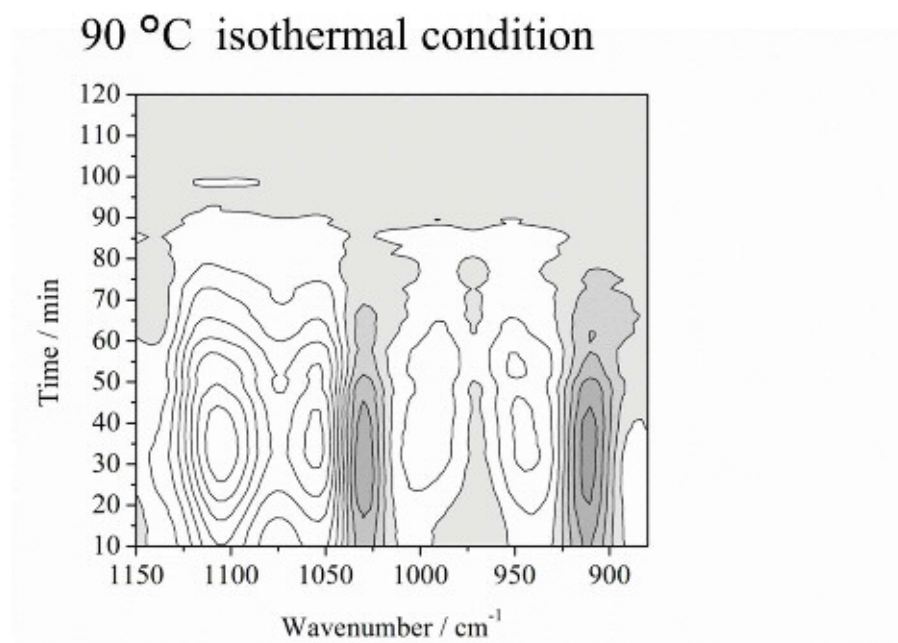
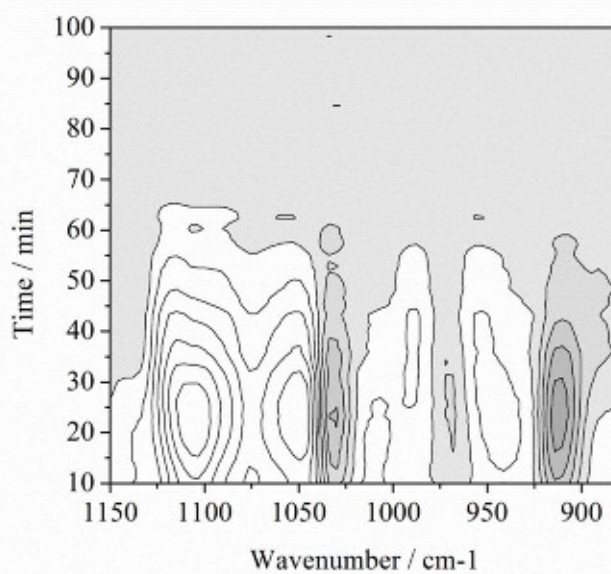


Figure 5.9 The result calculated the relative intensity ratio for change of an ether bond on the basis of an aromatic band



100 °C isothermal condition



120 °C isothermal condition

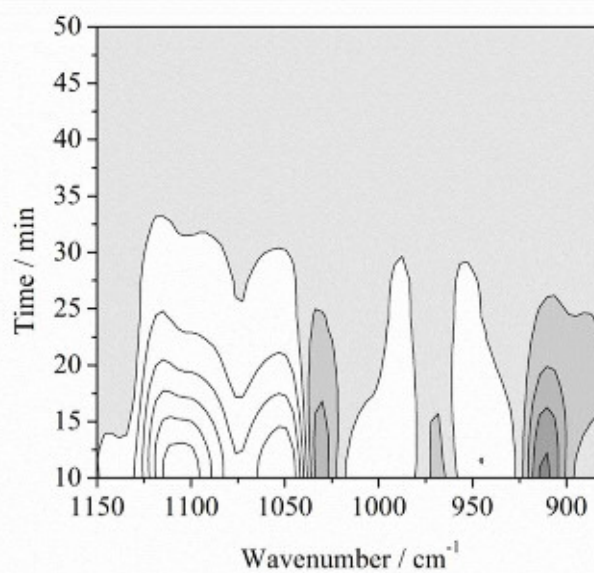


Table 5.10 The PCMW2D synchronous map calculated from each MIR spectra

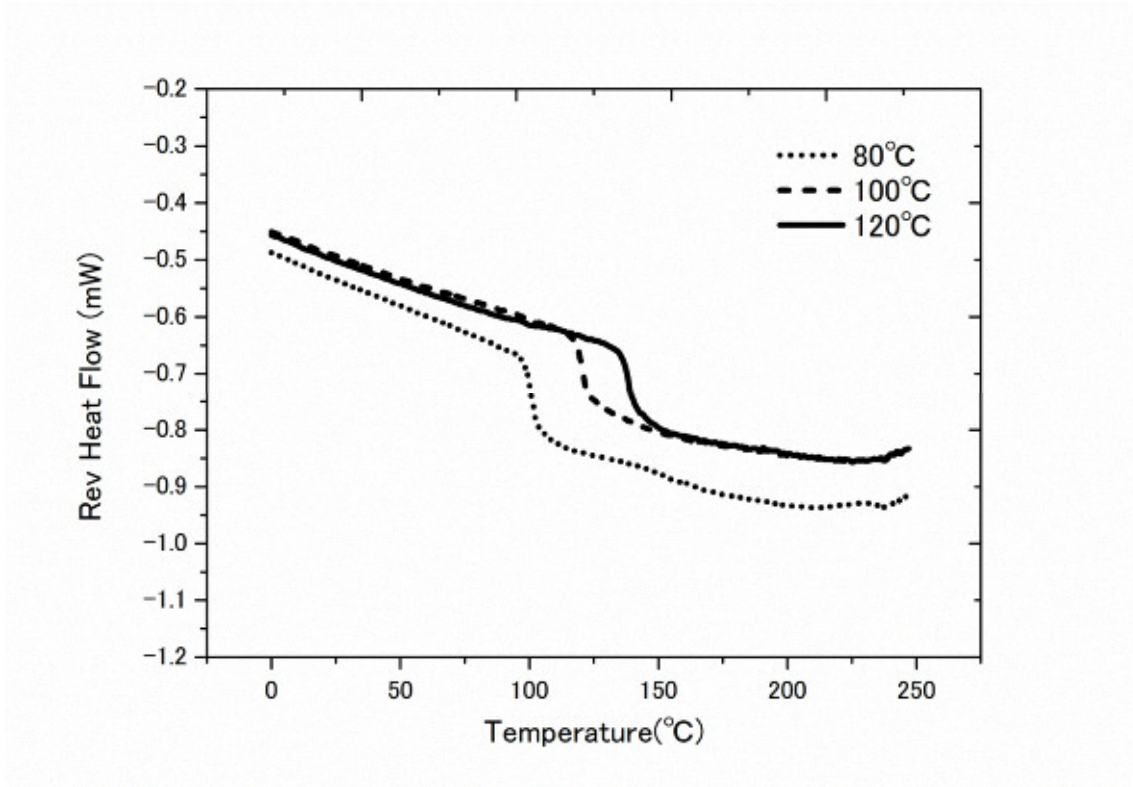


Figure 5.11 Reversing heat flow curves after IR measurement.

Table 5.2 The time which read the time of the thermal event observed by MDSC, time-scanning NIR and MIR

The temperature of the isothermal condition		90 °C / min	100 °C / min	120 °C / min	
m-DSC	peak top	41	26	12	
	inflection point of derivative heat flow curve	62, 75	39, 52	18, 32	
	starting temperature of vitrification	73	51	31	
	vitrification point	82	57	35	
MIR	PCMW2D	minima point of epoxy	38	25	11
		maxima point of ether group /continued time	35 / 90	23 / 65	12 / 33
		saturated point of ether group (relative intensity)	90	65	33
NIR	concentration curve	consumption point of primary amine	67	45	20
		maxima point of secondary amine	63	42	17
		minma point of epoxy at drivative curve	40	25	13
		minma point of primary amine at drivative curve	39	24	12
	PCMW2D	minima point of epoxy /continued time	41 / 110	26 / 90	12 / 50
		minima point of primary amine /continued time	40 / 90	26 / 60	12 / 28
		minima point of secondary amine /continued time	42 / 100	26 / 80	12 / 40
		maxima point of hydroxyl group /continued time	45 / 100	32 / 70	14 / 38

5.4 結論

エポキシ樹脂とポリアミン硬化剤 4,4-ジアミノジフェニルメタン (DDM) の硬化反応の硬化温度の影響について、MDSC, 時間走査 IR および時間走査 NIR 測定および二次元相関分光法を用いて調べた。MDSC は、エポキシ樹脂の硬化時における巨視的な変化を明らかにし、微視的な化学的な変化は、分光分析によって追跡した。

エポキシ基, エーテル基, 第 2 級アミンに帰属されるバンドおよび計算から求めた第 3 級アミンの挙動は異なっており、DDM とエポキシ樹脂のエポキシ基を化学量論当量で混合した場合、90 °C と 100 °C の硬化反応は、120 °C のそれと比較して、エポキシ樹脂のエポキシ基又はグリシジル基や第 2 級アミンは、反応終点に到達した場合であっても残存していることが分かった。また、この反応は拡散律則であり、長く続く反応であると考えられた。さらに、90 °C と 100 °C おいては、エポキシ樹脂や種々のアミノ基とエーテル基の反応性が異なっていることが分かった。これらのことから、硬化したエポキシ樹脂は、異なる組成となっていると考えられる。なお、種々のアミノ基とエーテルの反応性も異なっており、硬化した樹脂の架橋構造が異なることが示唆された。

これまで、熱分析法と分光法を用いて、温度を変えて、その硬化反応過程について言及した報告はなく、具体的に硬化温度が与える硬化物の構造体への影響を明らかにすることができたと言える。

Reference

- [1] Y. Tanaka, T. F. Mika, "Epoxy Resin : Chemistry and Technology", Marcel Dekker, (1973).
- [2] 赤染義一, 谷昭二, "新エポキシ樹脂", 昭晃堂(1976).
- [3] 中島常雄, "エポキシ樹脂", 日刊工業新聞社(1973).
- [4] R. W. Warfield, M. C. Petree, *Macromol. Chem.*, 58(1), 139(1962).
- [5] H. Lee and K. Neville, *Handbook of Epoxy Resins*, McGraw-Hill, New York (1990).
- [6] J. M. Barton, *Adv. Polym. Sci.*, 72, 111(1985).
- [7] K. Dusek, *Adv. Polym. Sci.*, 78,1 (1986).
- [8] B. A. Rozenberg, *Adv. Polym. Sci.*, 75, 113(1985).
- [9] B. Wunderlich, Y. Jin, A. Boller, *Thermochim. Acta.*, 238, 277(1994).
- [10] G. V. Assche, A. V. Hermelrijck, H. Rahier, B. V. Mele, *Thermochim. Acta.*, 268, 121(1995).
- [11] G. Maistros, Q. P. V. Fontana, D. Attwood, J. S. Hudo, *Journal of Material Science Letters*, 16, 273(1997).
- [12] G. V. Assche, A. V. Hermelrijck, H. Rahier, B. V. Mele, *Thermochim. Acta.*, 268, 209(1996).
- [13] P. S. Gill, S. R. Sauerbrunn, M. Reading, *J. Thermal anal.*, 40, 931(1993).
- [14] I. Noda, *Appl. Spectrosc.*, 47, 1329(1993).
- [15] I. Noda, A.E. Dowrey, C. Marcott, G.M. Story, and Y. Ozaki, *Appl. Spectrosc.*, 54, 236A (2000).
- [16] I. Noda and Y. Ozaki, *Two-Dimensional Correlation Spectroscopy*, John Wiley & Sons, chichester, West Sussex, (2004).
- [17] I. Noda, *J. Am. Chem. Soc.*, 111, 8116(1989).
- [18] S. Morita, Y.F. Miura, M. Sugi, and Y. Ozaki, *Chemical Physics Letter*, 402, 251(2005).
- [19] S. Morita, K. Kitagawa, I. Noda and Y. Ozaki, *J. Mol. Structure.*, **883**, 181 (2008).
- [20] M. Unger, S. Morita, H. Sato, Y. Ozaki and H. W. Siesler, *Appl. Spectrosc.*, **63**, 1024 (2009).
- [21] S. Morita, H. Shinzawa, I. Noda and Y. Ozaki, *Appl. Spectrosc.*, **60**, 398 (2006).
- [22] J.M.Laza, C.A.Julian,E.Larrauri, M.Rodriguez and L.M.Leon, *Polymer*, 40, 35(1998).
- [23] L.A.Mercado, G. Ribera, M.Galia and V.Cadiz, *J. Polym. Sci. PartA Polym. Chem.*, 44, 1676(2006).
- [24] J. H. Fu and J. R. Schlup, *J. Appl. Polym. Sci.*, 49, 219(1993).
- [25] L. Xu and J. R. Schlup, *Appl. Spectorosc.*, 50, 109(1996).
- [26] R. F. Goddu, D. A. Delker, *Anal. Chem*, 30, 2013(1958).
- [27] H. Yamasaki, S. Morita, *J.Molecular Structure*. 1069, 164(2014).

- [28] P.Musto, E.Martuscelli,G.Ragosta and P.Russo, High perform.Polym., 12, 155(2000)..
- [29] J. P. Pascault and R. J. J. Williams, J.Polym.sci.PartB:Polym.Phys., **28**, 85 (1990).
- [30] Flory, P. D. Principle of Polymer Chemistry; Cornell University Press: Ithaca, NY, (1953).
- [31] N. Poisson, G. Lachenal and H. Sautereau, Vib. Spec., 12, 237(1996).

第 6 章

エポキシ樹脂の等温硬化反応過程における中赤外および近赤外複合スペクトルへの MCR 法の適用

6.1 緒言

第 2 章～第 5 章では、エポキシ樹脂とアミン硬化剤における複雑な硬化反応過程[1-21]を、熱分析法や赤外分光法を用いて追尾し、得られたデータについて、一般化二次元相関分光法ならびに摂動相関二次元相関分光法 [22-30]を駆使し、官能基の変化および硬化物と架橋構造の関係から硬化反応機構を明らかにしてきた。第 6 章では、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (BADGE) と 4,4-ジアミノジフェニルメタン (DDM) の硬化反応について、硬化過程で生じる水酸基や第 1 級アミンから第 2 級アミンを経て、第 3 級アミンへと変化するアミン種に着目し、ヘテロ二次元相関解析法および MCR スペクトル分解法を適用し、通常はバンドが重畳する IR スペクトル領域でこれらのバンドを帰属可能であるか検討した。また、これら異なる解析法より計算されたバンドの位置を比較し、ある波数領域における中間体のスペクトルを求めた。結果の妥当性は、NIR スペクトルより計算した第 2 級アミン、第 3 級アミンおよびエポキシ樹脂の濃度変化と MCR 解析法 [31-39]から得られた濃度変化のプロファイルを比較することにより行った。

6.2 実験

ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (品番 : jER828、エポキシ当量 190 ± 5) は、三菱化学株式会社から購入した。硬化剤の 4,4-ジアミノジフェニルメタン (DDM) は、和光純薬工業より購入し、いずれの試薬も前処理をすることなく、そのまま使用した。エポキシ樹脂と DDM の化学構造式を Figure 6.1 に示した。

等温硬化反応を追跡する時間走査 IR 測定および NIR 測定は、Varian 製 FTS3000, UMA600 を用いて行った。ビームスプリッターは、KBr / Ge、または石英のものを、検出器は水銀カドミウムテルル (MCT) を使用した。IR 測定は、測定波数範囲を $4000 - 700 \text{ cm}^{-1}$ 、NIR 測定は $7200 - 4400 \text{ cm}^{-1}$ に設定し、波数分解能は 8 cm^{-1} 、積算回数は 256 回とし、60 秒毎に 120 分間、透過スペクトルを取得した。測定は窒素ガス雰囲気の下、 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ に設定し、リンカム製加熱ステージ 10036 を用いて行った。ビスフェノール A 型エポキシ樹脂と硬化剤 4,4-ジアミノジフェニルメタンの混合比は、エポキシ当量と活性水素当量を合わせたものとした。IR 測定用試料はフッ化バリウム板で約 $2 \mu\text{m}$ の厚みで塗布したものを、NIR 測定用試料はスライドガラスとカバーガラスの間に 0.2 mm のギャップを設け、そこに注入したものを使用した。二次元相関分光法による解析は、フリーソフト 2DShige (<https://sites.google.com/site/shigemorita/>)、MCR 解析は CAMO 社の UmscramblerX ver-10.3 を用いて行った。

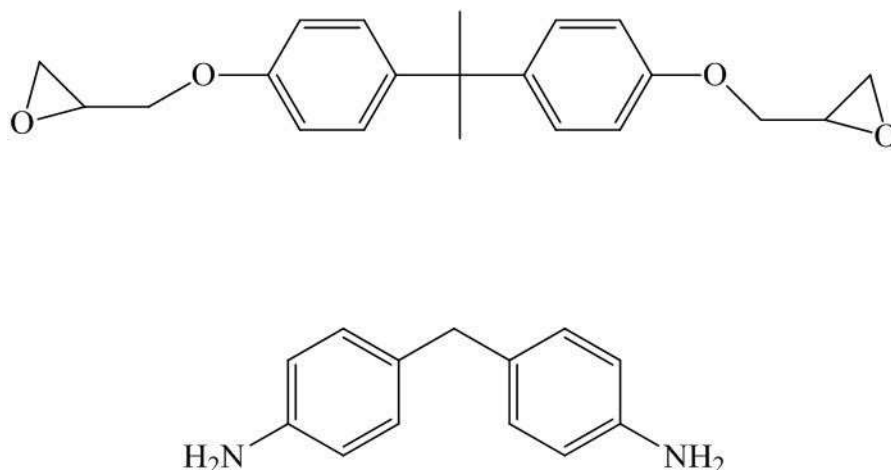


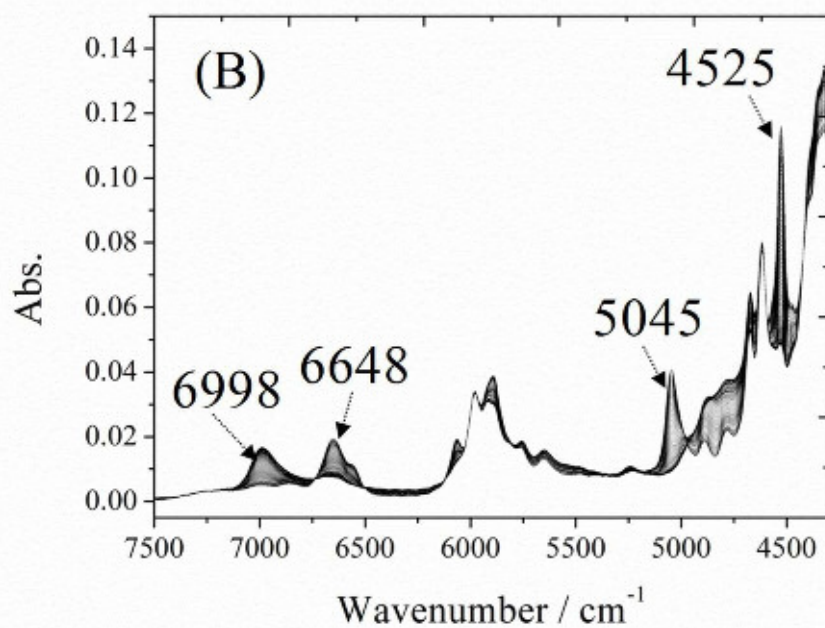
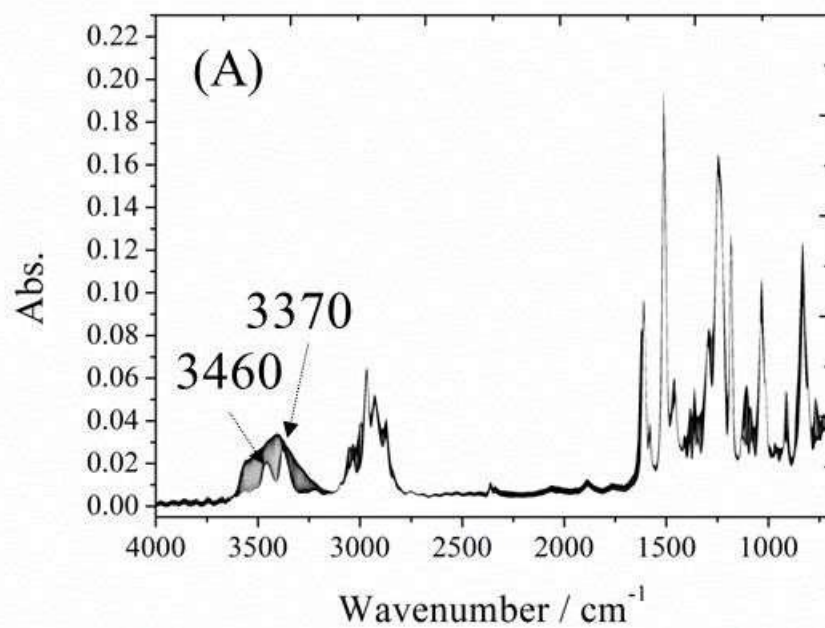
Figure 6.1. Chemical structures of BADGE (top) and DDM (bottom).

6.3 結果と考察

6.3.1 赤外分光分析による評価結果

Figure 6.2 にエポキシ樹脂とポリアミン硬化剤の等温硬化反応における時間走査 IR スペクトルおよび NIR スペクトルおよび、それらを結合させたスペクトル (IR+NIR スペクトル) を示した。

IR スペクトル (Figure 6.2A) では、エポキシモノマーとポリアミン硬化剤を混合した直後に、NH 基に帰属される 3460 cm^{-1} および 3370 cm^{-1} に 2 つのシャープなバンドが確認された。一方、水酸基に帰属される 3400 cm^{-1} をピークトップとするブロードなバンドは、硬化反応中に、徐々に増加し、ブロードなバンドへと変化している。同一領域に検出されるバンド変化から各官能基の各々の変化を直接追跡することは困難である。NIR スペクトル (Figure 6.2B) では、水酸基に帰属される 6998 cm^{-1} のバンドの増加、エポキシ基、第 1 級アミノ基および第 2 級アミノ基にそれぞれ帰属される 4525 cm^{-1} 、 5045 cm^{-1} および 6648 cm^{-1} のバンドの減少が確認された。IR スペクトルと比較すると、水酸基の伸縮振動および NH 伸縮振動の第 1 倍音に帰属されるバンドは、それぞれ約 7000 cm^{-1} 、 6645 cm^{-1} および約 5045 cm^{-1} に重畳することなく独立して確認される。しかしながら、第 1 級および第 2 級アミンの NH 基由来のバンドは、いずれも 6600 cm^{-1} 付近に確認される。Figure 6.2C は、IR および NIR スペクトルにおける NH 基および水酸基領域を結合したスペクトルである。なお、スペクトルは、ノーマライズした後に結合した。



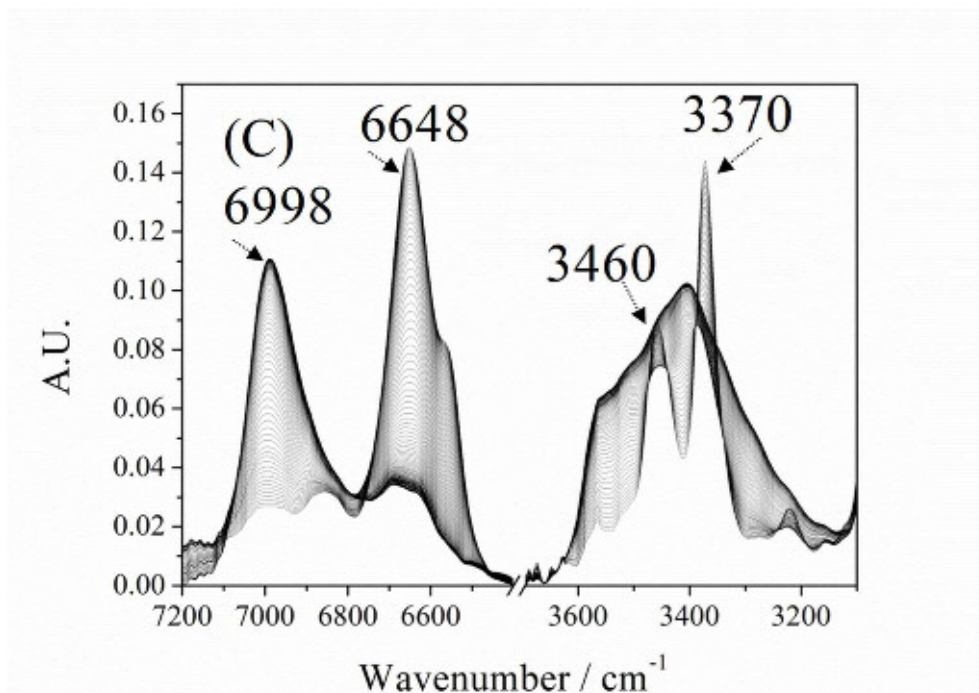


Figure 6.2. Time-dependent MIR spectra (A), NIR spectra (B) of the epoxy resin and combined MIR spectra ($3700\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$) with NIR spectra ($7200\text{-}6400\text{ cm}^{-1}$) after normalizing (C).

硬化反応における各官能基の濃度変化は、第4章で説明したように、ランベルトーベール則および質量保存則から計算することができる。同様の計算を実施し、Figure 6.3に C_{pa} （第1級アミンの濃度）関数として A_{6600} をプロットした。傾きと y 切片はそれぞれ0.748と1.239と計算された。ここで、 $C_{pa,i}$ （第1級アミンの初期濃度）は実験に用いた混合量から既知であるので、吸光係数に関連する α と β の値は、式(3)からそれぞれ1.345と0.597と計算された。これらの結果より、硬化反応中の各官能基の濃度プロファイルを計算し、Figure 6.4にプロットした。エポキシ樹脂および第1級アミノ基の濃度は、測定開始と同時に減少しており、第3級アミンは約30分後から生成し始めていることが求められた。また、約45分後に第1級アミノ基が完全に消費されたことが分かる。本反応系においては、第2級アミン、第3級アミン、エポキシ基および水酸基は120分後に一定の濃度で存在していることが分かった。

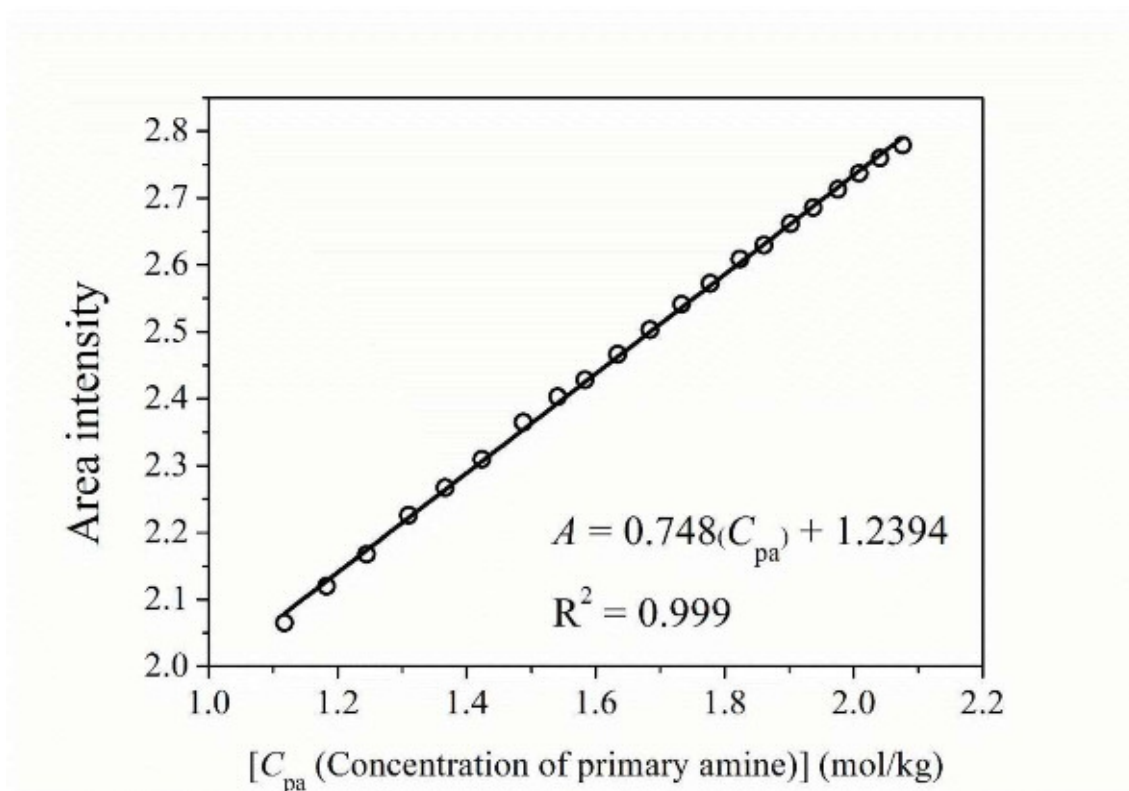


Figure 6.3. Absorbance area of the peak around 6600 cm⁻¹ as a function of the primary amine concentration. The unit mol/kg of a transverse axis is the converted.

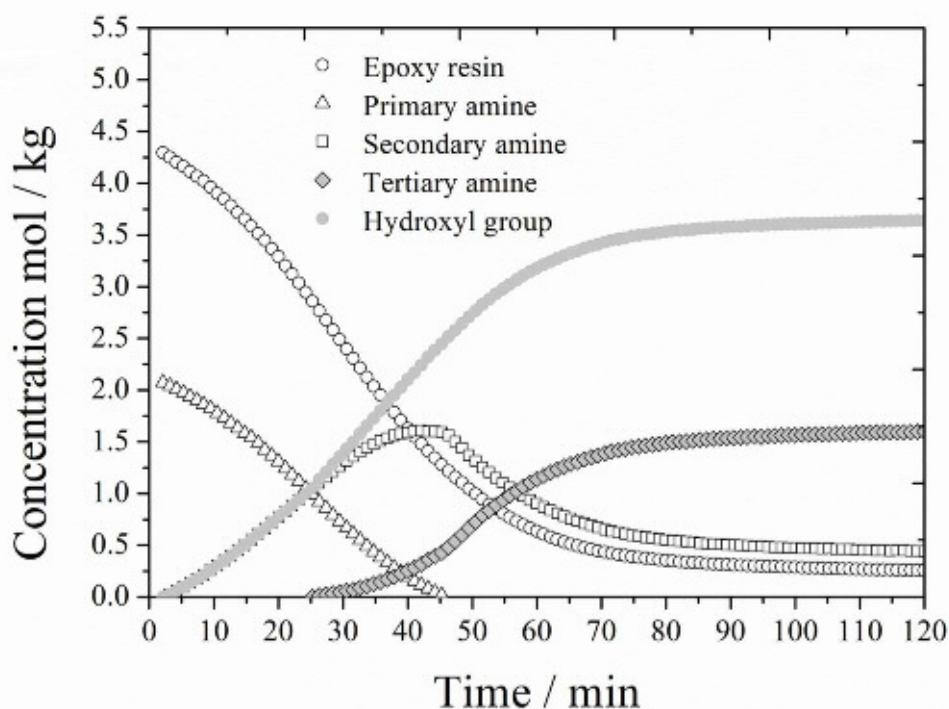


Figure 6.4. Concentration profile of each functional group during the curing reaction. The unit mol/kg of the vertical axis is converted.

6.3.2 MCR 法による評価結果

NIR スペクトル領域においては、NH 基と水酸基が容易に区別できることから、繫いだ複合スペクトルデータについて、この情報を元にケモメトリックスの MCR 解析を行うことで、IR スペクトル領域において重畳するバンドを帰属できる可能性がある。一般的に、MCR 解析は、スペクトル行列を濃度行列と純成分スペクトル行列に分解する。基本的に、MCR 解析では、取得したスペクトルデータが、各成分の純スペクトルの合計であると考え、各成分の純スペクトルを分離する手法である。従って、系を構成する成分の数を決定することが非常に重要な要素になる[35、37-39]。このことから、硬化反応の進行によって変化する第 1 級アミン、第 2 級アミンおよび第 3 級アミンの純成分スペクトルおよびそれらの濃度変化を算出することが期待される。

上述したように MCR 解析の計算の際に、独立した化学種の数決定が必要であり、計算から求めた各官能基の濃度プロファイルから単純に硬化反応 20 分までは第 1 級アミンと第 2 級アミンの 2 種が、80 分までは第 1 級～第 3 級アミンの 3 種が存在すると考えた。

20 分間および 80 分間のスペクトルデータについて、MCR 解析を行い、得られた成

分ごとのスペクトルとそれらの濃度変化を Figure 6.5–6.7 に示した。なお、MCR 解析の際、前項で求めた濃度情報を事前情報として与え、行列計算を行った。

20 分間の IR スペクトル群からは、2 成分が分離され、Figure 6.5 から硬化反応時間 20 分間に存在するのは、第 1 級アミンと第 2 級アミンのみであるから、成分 1 のスペクトルが第 1 級アミンの情報、成分 2 が第 2 級アミンの情報であると考えられる。また、Figure 6.6 に示した 80 分間のスペクトルからは、上述したように 3 成分に分離することが妥当である。成分 1 と成分 2 は 20 分間のスペクトルから計算された第 1 級アミンと第 2 級アミンのパターンと類似しており、成分 3 が第 3 級アミンの情報であると考えられる。しかし、NIR スペクトルから算出した 80 分間の濃度プロファイル (Figure 6.4) と一致しておらず、スペクトル分解が実際の反応を反映した形で計算されたとは言いがたい。これは、スペクトル分解時に与えた NIR スペクトルから求めた濃度情報と IR スペクトル変化の関連性が低いためと考えられ、計算の際に入力する情報量が不十分であると思われる。

NIR スペクトルについて、同様の手順でスペクトル分解を行ったが、求められた 20 分および 80 分間の各濃度プロファイルは、硬化反応中の各官能基のプロファイルと類似していなかった。その原因は、NIR スペクトルのピークは、ブロードなバンドであるため、MCR 解析から計算された各アミノ基の結果は、真の NIR スペクトルから計算された濃度情報とは異なっていると推定される。そこで、IR スペクトルと NIR スペクトルを繋いだ複合スペクトルを準備し、同様に MCR スペクトル分解を実施した。その結果、計算された濃度プロファイルの各官能基の変化 (Figure 6.7) は、大凡、Figure 6.4 と類似していた。加えて、MCR 解析により、分離されたスペクトルの各ピーク位置は、次項で示すヘテロ二次元相関スペクトルにおける相関ピークと一致していた。

以上のように、IR スペクトルと NIR スペクトルについて、関連するスペクトル領域を繋いだ複合スペクトルを用いて計算した各アミノ種の濃度変化は、NIR スペクトルから求めた各成分の濃度変化と良好な相関があった。つまり、互いに関連性のある IR スペクトルと NIR スペクトルの複合スペクトルを準備し、濃度情報を与えて MCR 解析することで、硬化反応中間体の純スペクトルを分離できる可能性があることが分かった。

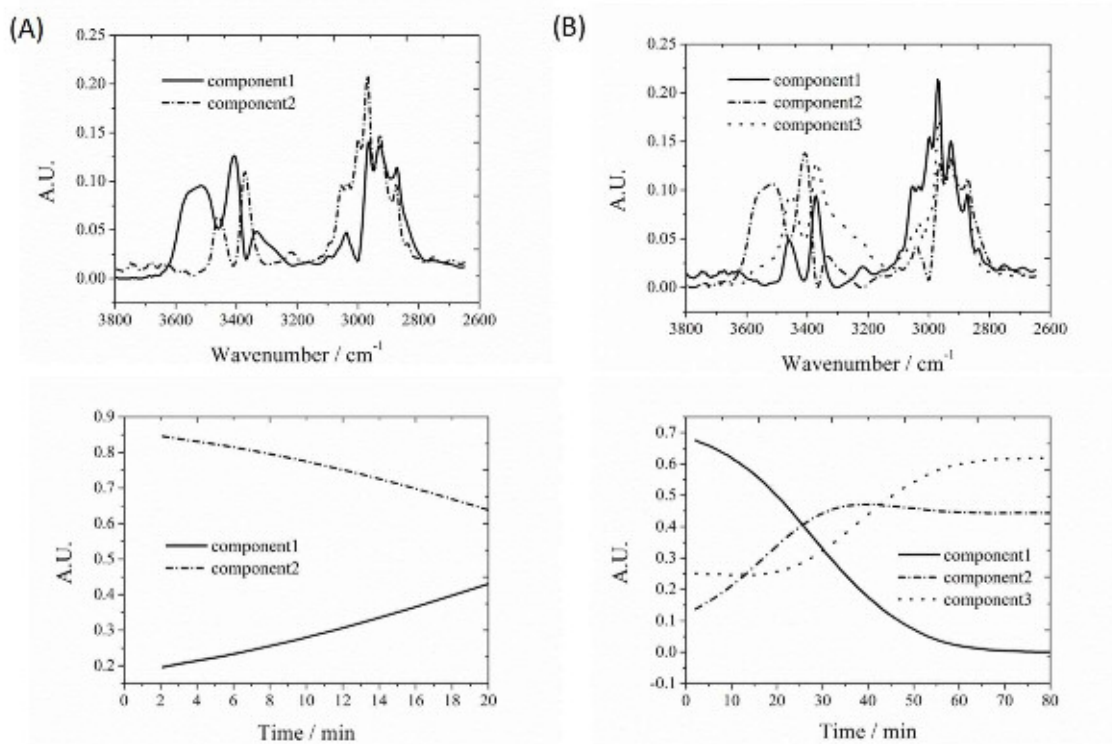


Figure 6.5. The concentration changes and their spectra of each component calculated by MCR analysis from the MIR spectra up to 20 min (A) and up to 80 min (B).

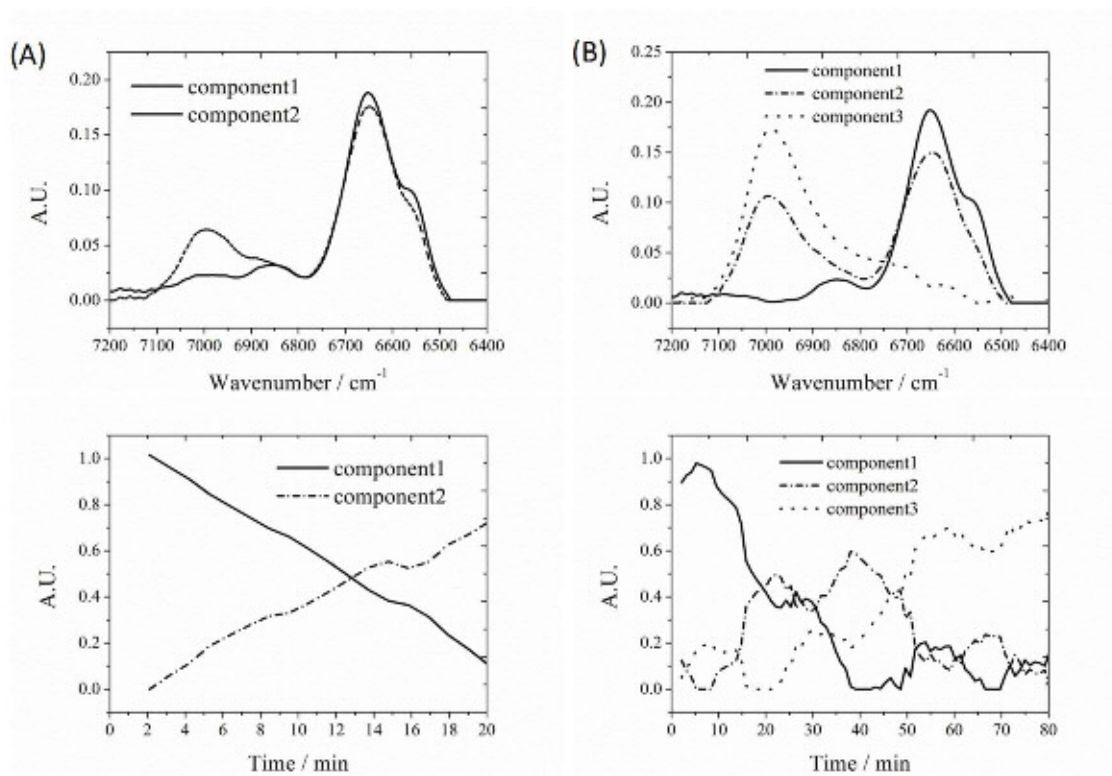


Figure 6.6. The concentration changes and their spectra of each component calculated by MCR analysis from the NIR spectra up to 20 min (A) and up to 80 min (B).

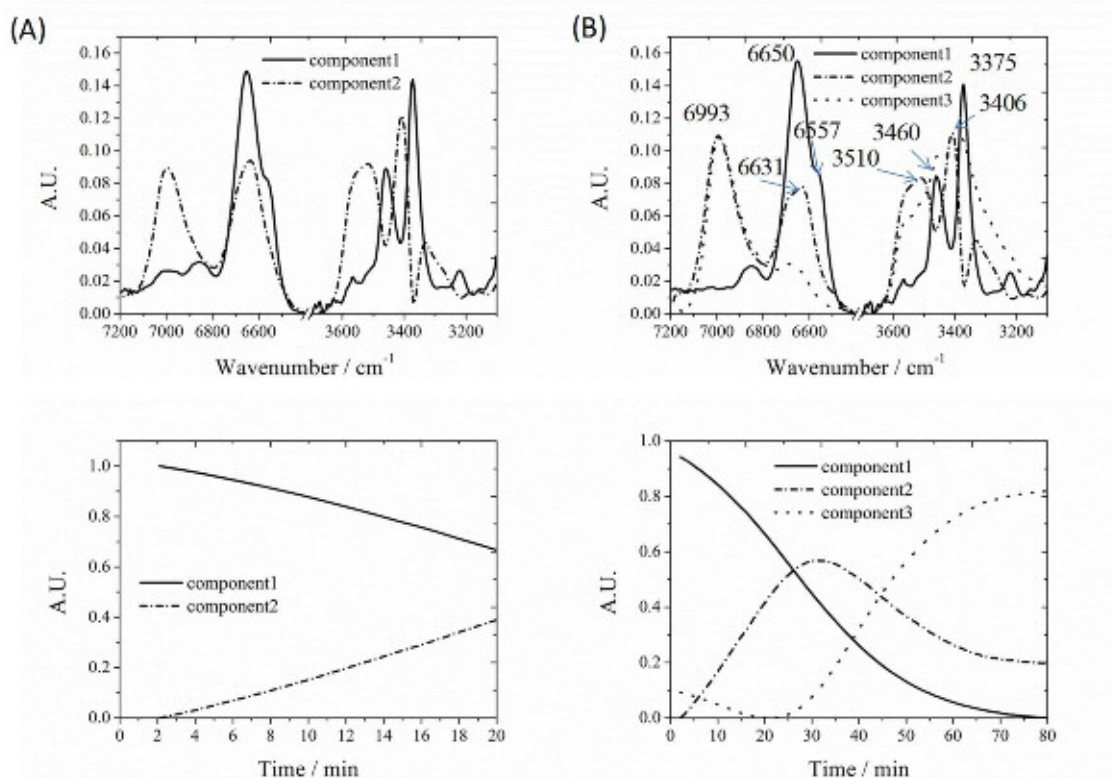


Figure 6.7. The concentration changes and their spectra of each component calculated by MCR analysis from the MIR and NIR combined spectra up to 20 min (A) and up to 80 min (B).

6.3.3 時間走査 IR と NIR のヘテロ二次元相関スペクトル解析結果

エポキシ樹脂とポリアミン硬化剤の硬化反応における $3700\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$ 領域の IR スペクトルと $7100\text{--}6450\text{ cm}^{-1}$ 領域の NIR スペクトルについて、ヘテロ二次元相関解析を行い、得られた同時相関スペクトルおよび異時相関スペクトルを Figure 6.8 に示す。計算は、各官能基の濃度変化を考慮して、0~20 分、0~50 分および 0~80 分までのデータについて各々実施した。この評価の目的は、IR スペクトル領域で、重畳する NH 基や水酸基の帰属を NIR スペクトルの情報を元に抽出すること、そして、前段の MCR 解析の結果と比較することである。

0~20 分のデータより構築した同時相関スペクトルにおいて、4 つの正の相関ピークおよび 5 つの負の相関ピークが観察された (Figure 6.8a)。正の相関ピークは 3525 cm^{-1} 、 3410 cm^{-1} および 3321 cm^{-1} に、負の相関ピークは 3367 cm^{-1} に確認され、これらは NIR スペクトルにおいて水酸基に帰属される 6993 cm^{-1} と相関があった。一方、 3367 cm^{-1} に確認された正の相関ピークと 3410 cm^{-1} および 3525 cm^{-1} に確認された負の相関ピークは、NIR 領域における $6700\text{--}6500\text{ cm}^{-1}$ 付近の NH_2 基と相関があった。

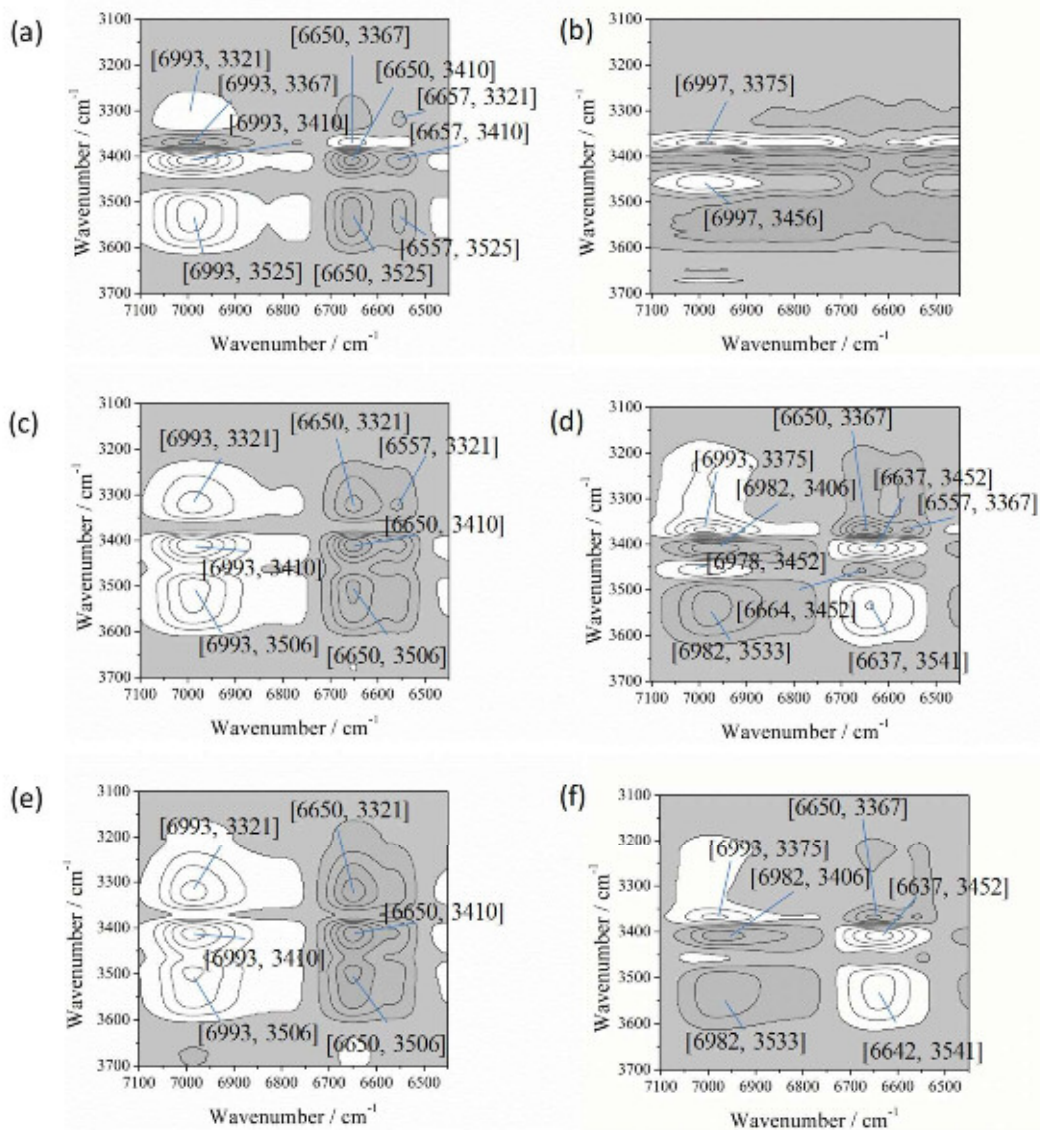


Figure 6.8. 2D MIR/NIR hetero-spectral correlation spectra constructed using different time domain; (a) synchronous and (b) asynchronous correlation spectra constructed from the data up to 20 min, (c) synchronous and (d) asynchronous correlation spectra constructed from the data up to 50 min, (e) synchronous and (f) asynchronous correlation spectra constructed from the data up to 80 min.

また、異時相関スペクトルにおいては、(6997,3456) および (6997,3375) に2つの正の相関ピークが観察されており (Figure 6.8b)、NH基に帰属される 3456 cm^{-1} および 3375 cm^{-1} のバンド変化は、6997 cm^{-1} の変化よりも早く、スキーム 1(a)の反応を示していると考えられた。NIR スペクトル (Figure 6.4) から計算された各官能基についての濃

度変化のプロファイルから、硬化反応に伴って第1級アミンの濃度は減少し、第2級アミンおよび水酸基の濃度は増加している。これらの結果は、NH基の反応が水酸基の生成より先に起きていること示している。以上の結果より、 3367 cm^{-1} 、 3375 cm^{-1} と 3456 cm^{-1} のピークは、第1級アミン由来と推定された。

50分までのデータより構築した同時相関スペクトルにおいて、3つの正の相関ピークと4つの負の相関ピークが観察された (Figure 6.8c)。正の相関ピークは、 3506 cm^{-1} 、 3410 cm^{-1} および 3321 cm^{-1} に確認され、水酸基に帰属される 6990 cm^{-1} と関連性が確認された。一方、負の相関ピークは、 3506 cm^{-1} 、 3410 cm^{-1} および 3321 cm^{-1} に確認され、 $6700 - 6500\text{ cm}^{-1}$ 付近のNH基のバンドと相関があった。NIRスペクトルにおけるNH基のバンドは、IRスペクトルの水酸基のバンドと関連しており、各々NH基のバンドは減少し、水酸基のバンドは増加することが読み取れる。

また、異時相関スペクトルマップ上に、 $(6993, 3375)$ $(6978, 3452)$ $(6637, 3452)$ $(6637, 3541)$ に確認される4つの正の相関ピークと $(6982, 3406)$ $(6982, 3533)$ $(6650, 3367)$ $(6557, 3367)$ $(6664, 3452)$ の5つの負の相関ピークが確認された (Figure 6.8d)。NIR領域のOH基に帰属される 6982 cm^{-1} のバンドは、IR領域の水酸基に帰属される 3406 cm^{-1} のバンド変化よりも遅いことが分かった。同様に、水酸基に帰属される 3533 cm^{-1} および 3406 cm^{-1} のバンド変化は、 6982 cm^{-1} のバンド変化よりも早かった。このことから、これらの水酸基のバンド変化は異なる挙動を示しており、種類の異なる水酸基が存在することが示唆された。

0-80分までのデータより構築した二次元相関スペクトル (Figure 6.8e,f) は、50分までのものと類似していたが、同時相関スペクトルマップ上の $(6557, 3321)$ および異時相関スペクトルマップ上の $(6978, 3452)$ $(6664, 3452)$ は消失した。硬化反応スキームを考慮すると、 3453 cm^{-1} は、2級アミン由来の可能性が考えられた。

MCRによって分離されたスペクトルのピーク位置は、ヘテロ二次元相関スペクトルにおける相関ピークにほぼ対応していた。ヘテロ二次元相関スペクトルから読み取ったバンドとMCRによって計算された各スペクトルに確認されたバンドの帰属結果をTable 6.1に要約した。これらのことより、中赤外領域において、通常は目視による確認が不可能なバンドの帰属について、MCR解析と二次元相関解析 (スペクトル間相関) を適用し、複合的に評価することで帰属可能なことが分かった。

Table 6.1. The primary and secondary amine band assigned by MCR and hetero 2D correlation spectra.

	Primary amine / cm^{-1}	Secondary amine / cm^{-1}
MCR analysis (peak top)	3375, 3460, 6650, 6557	6631
2D hetro correlation analysis (peak top)	3367, 3456, 3375, 6650, 6657	3452* ¹ , 6637

*¹ This peak is a possibility of the secondary amine.

6.4 結論

エポキシモノマーとポリアミン硬化剤の硬化反応において、赤外分光法を用いてほぼ同領域に確認される水酸基、第1級アミンと第2級アミンを区別し、特徴的な官能基の濃度変化を NIR スペクトルデータ群および MCR 法を用いて計算した。MCR 解析による計算は、IR スペクトルと NIR スペクトル単独では良好な計算結果を得ることができなかったが、これらを結合させ、つまり多くの情報を元に計算することで、相関性の高い結果を取得することができた。NIR スペクトルから計算した第1級、第2級および第3級アミンの濃度変化のプロファイルは、IR スペクトルと NIR スペクトルを結合させた複合スペクトルについて MCR 法を用いて計算された濃度変化とよく一致した。計算結果が一致していたことから、エポキシ/アミン硬化系における中間体のスペクトルを得ることができると考えられた。さらに、MCR 解析から計算された純スペクトルのピーク位置と二次元相関解析から求められたピーク位置を比較することにより、IR スペクトル領域においても第1級および第2級アミン由来のピークを帰属することができた。

以上のように、IR スペクトルにおいて、MCR 法と二次元相関分光法を適用することで、これまで帰属ができなかった官能基のバンドについて、帰属に関する情報を取得可能であると考えられた。

References

- [1] P. Musto, E. Martuscelli, G. Ragosta, P. Russo, *Polymer*, -12,-1(2000)155.
- [2] G. Lachenal, A. Pierre, N. Poisson, *Micron*, 27, 5(1996)329.
- [3] B.A. Rozenberg, *Adv. Polym. Sci.*, 75(1986)113.
- [4] L. Schechter, J. Wynstra, R.P. Kurkijy, *Ind. Eng. Chem.*, 48,-1(1956)94.
- [5] I.T. Smith, *Polymer*, 2(1961) 95.
- [6] S.A. Zahir, *Adv. Org. Coat. Sci. Technol.*, 4(1982)83.
- [7] T.F. Saunders, M.F. Levy, J.F. Serino, *J. Polym. Sci.*, 5, 7(1967)1609.
- [8] C.A. Byrne, G.L. Hagnauer, N.S. Schneider, *Polym. Comp.*, 4, 4(1983) 206.
- [9] N. Amdouni, H. Sautereau, J.F. Gerard, J.P. Pascault, *Polymer*. 3, 7(1990)-1245.
- [10] M. Ochi, Y. Tanaka, M. Shimbo, *J. Chem. Soc. Jpn.* 9(1975)1600.
- [11] H. Dannenberg, *Soc. Plast. Eng. Trans*, 3,-1(1963)78.
- [12] S.C. Lin, B.J. Bulkin, E.M. Pearce, *J. Polym. Sci: Polym. Chem. Ed.*,-17,-10(1979) 3121.
- [13] V. Bellenger, J. Verdu, J. Francillette, P. Hoarau, E. Morel, *Polymer.*, 28, 7(1987)1079.
- [14] H. Lee, K. Neville, *Handbook of Epoxy Resins.*, New York: McGrawHill,-1990.
- [15] J.M. Barton, *Adv. Polym. Sci.*, 72(1985)112.
- [16] K. Duse, *Adv. Polym. Sci.*, 78(1986)-1.
- [17] E.F. Oleinik, *Adv. Polym. Sci.*, 80(1986) 49.
- [18] C. May, Y. Tanaka, *Epoxy Resins Chemistry and Technology.*, NewYork: Marcel Dekker,-1973.
- [19] J. H. Fu, J. R. Schlup, *J. Appl. Polym. Sci.*, 29, 2(1993) 219.
- [20] R. J. Morgan, E. T. Mones, *J. Appl. Polym. Sci.*, 33, 4(1987) 999.
- [21] H. Dannenberg, W.R. Harp, *Anal. Chem.*, 28,-1(1956) 86.
- [22] R. E. Smith, F. N. Larsen, C. L. Long, *J. Appl. Polym. Sci.*, 29,-12(1984) 3713.
- [23] E. Mertzal, J. L. Koenig, *Adv. Polym. Sci.*, 75(1986) 73.
- [24] K. B. Whetsel, *Appl. Spectrosc. Rev.*, 2,-1(1968)-1.
- [25] G. Lachenal, *Vib. Spectrosc.*, 9,-1 (1995)9.
- [26] C. E. Mille, *Appl.Spectrosc. Rev.*, 26, 4(1991) 277.
- [27] J. Zelenka, M. Ilavsky, V. Spacek, S. Stokrova, J. Klaban, K. Dusek, *Progr. Polym. ColloidSci.*, 269,-1(1991)1013.
- [28] C. Billaud, M. Vandeuren, R. Legras, V. Carlier, *Appl. Spectrosc.* 56,-11(2002)1413.
- [29] I. Noda, *Appl. Spectrosc.*, 47 (1993)-1329.
- [30] I. Noda, A.E. Dowrey, C. Marcott, G.M. Story, and Y. Ozaki, *Appl. Spectrosc.*, 54 (2000)236A.
- [31] I. Noda and Y. Ozaki, *Two-Dimensional Correlation Spectroscopy*, John Wiley & Sons, chichester, West Sussex, (2004).

- [32] I. Noda, *J. Am. Chem. Soc.*, -111 (1989) 8116.
- [33] S. Morita, Y.F. Miura, M. Sugi, and Y. Ozaki, *Chem. Phys. Letter.*, 402 (2005) 251.
- [34] P. Wu, H.W. Siesler, *J. Mol. Struct.*, 531, 37(2000).
- [35] N. Katayama, M. Kondo, M. Miyazawa, *J. Mol. Struct.*, 974,-1-3(2010)179.
- [36] P. Yang, P. Song, S. Sun, Q. Zhou, S. Feng and J. Tao, *Spectrochim. Acta Pt. A: Mol. Bio. Spectrosc.*, 74, 4(2009)983.
- [37] J. Jaumot, R. Gargallo, A. Juan, R. Tauler, *Chemometrics Intell. Lab. Syst.*, 76,-1(2005)101.
- [38] M. Garrido, F. X. Rius and M. S. Larrechi, *Anal. Bioanalytical Chem.*, 390, 8(2008)2059.
- [39] A. de Juan and R. Tauler, *Crit. Rev. Anal. Chem.*, 36(2006)163.
- [40] Y. L. Dréau, N. Dupuy, N.J. Artaud, D. Ollivier and J. Kister, *Talanta*, 77, 5(2009)1748.
- [41] V. Río, M. P. Callao, M. S. Larrechi, L. M. Espinosa, J.C.Ronda and V.Cádiz, *Anal. Chim. Acta*, 642,-1(2009)148.
- [42] T. Sakabe, S. Yamazaki and T. Hasegawa, *J. Phys. Chem. B.*, -114, 20(2010) 6878.
- [43] A. Atifi, K. Czarnecki, H. Mountacer, and M. D. Ryan, *Environ. Sci. Technol.*, 47,-15(2013)8650.
- [44] S. Šašić, Y. Ozaki, A. Olinga, H.W. Siesler, *Analytica Chimica Acta* 452(2002)265.
- [45] Władysław Wrzeszcz, Paweł Tomza, Michał Kwaśniewicz, Sylwester Mazurek and Mirosław Antoni Czarnecki, *RSC Adv.*, 6(2016)94294.
- [46] Bogusława Czarnik-Matusiewicz, Sylwia Pilorz, Jerzy P. Hawranek, *Analytica Chimica Acta.*, 544(2005)15.

第7章 結言

エポキシ樹脂の中でも最も一般的に使用されているビスフェノール A ジグリシジルエーテルと脂肪族または芳香族アミン硬化剤における硬化反応を題材として、巨視的変化を取り扱う熱分析と、微視的変化を評価する赤外分光法を用いて、その硬化反応を評価した。赤外分光法では、NIR 領域と IR 領域の評価に必要な試料量が異なっており、両者の硬化反応が同様な進行状態でない可能性が懸念されたが、実験結果から試料の量／厚みを調整することで、両者の硬化反応挙動は同様に進行することが分かった。熱分析法と赤外分析法についても、試料量やモニターする信号領域が異なり、検出信号の不一致が考えられたが、等温硬化過程、昇温硬化過程ともに、熱分析法の検出信号のピークトップ温度や時間などと、赤外分光スペクトルの変化点は概ね一致することが分かった。なお、等温硬化条件で計測した NIR スペクトルから求めた各官能基の濃度変化点におけるゲル分率を評価すると、ゲル分率の結果から推定される分子構造の変化は硬化反応スキームと一致した。また、測定サンプルの試料量が少ない場合は、熱分析法と赤外分光法より検出される信号変化点はほぼ一致することが確認された。つまり、熱分析や赤外分析が計測する少量サンプルでは、それらの硬化反応は同様に進行すると考えられる。

熱走査IRおよびNIRから得られたスペクトルデータに対し、一般化二次元相関分光法やヘテロ相関分光法を適用することで、IR領域では評価できない第1級アミン、第2級アミンやNIR領域では検出されないエーテル種などについて、硬化反応過程における変化を各々解析するのではなく、客観的に同時解析できることが分かった。また、熱分析法および赤外分析法より得られたデータセットに対しても、一般化二次元相関解析法や摂動相関二次元相関解析法を適用することで、硬化に伴う構造変化に対する分子構造の変化に関しても詳細な解析が可能であり、硬化反応メカニズムの解明を進めることができた。その結果、エポキシ樹脂／ポリアミン硬化剤の硬化過程において、推定される分子構造変化をFigure 7に示した。

脂肪族ポリアミンである4,4-ジアミノジシクロヘキシルメタン (DDHM) とビスフェノールAジグリシジルエーテルの硬化反応においては、MSDCチャートに確認される発熱ピークのショルダーピークの解析から、硬化過程の初期段階は、エポキシ基と第1級アミンおよび第2級アミン間のエーテル化重合反応であり、第2段階は、水酸基とのエーテル化反応および第3級アミンを介する3次元架橋構造の形成であることが明確になった。また、動的粘弾性測定により計測されるゲル化点においては、近赤外スペクトルから計算された第2級アミン濃度が最も高い点であることが分かった。さらに、MSDCによって観測されたガラス化点では、第3級アミン濃度の増加と2級アミン濃度の減少に相当する領域であることが判明し、新しい知見を得ることができた。

芳香族ポリアミンである硬化剤 4,4-ジアミノジフェニルメタン (DDM) とビスフェ

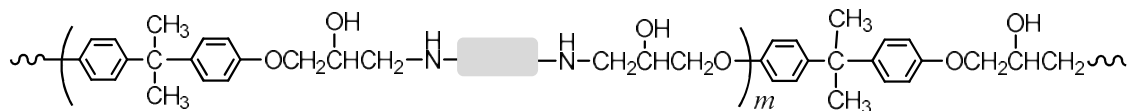
ノール A グリシジルエーテルにおける硬化反応において、硬化温度の違いによってエポキシ基、エーテル基、第 2 級アミンや第 3 級アミンの変化挙動が異なることが明らかとなった。90 °C と 100 °C 等温の硬化反応では、120 °C 等温条件と比較して、エポキシ基や第 2 級アミンは、反応終点に到達した際も残存しており、その反応は、拡散律則反応であり、長く続いていることが分かった。また、90 °C と 100 °C の硬化反応系においては、エポキシ樹脂や種々のアミノ基とエーテル基の反応性が異なっていることが明らかとなり、エポキシ樹脂硬化物は異なる組成であり、架橋構造も異なることが示唆された。

本研究では、脂肪族アミン（第 3 章，第 4 章）と芳香族アミン（第 5 章）を硬化剤として用いたが、その構造は前者がシクロ環，後者が芳香環を有するジアミンである。その反応性を考察すると、第 1 章で述べたように、脂肪族アミンの方が芳香族アミンと比較して、橋掛け構造を早く形成することが確認された。つまり、芳香族アミンの方が脂肪族アミンと比較して、硬化反応進行のためには高いエネルギーが必要である。

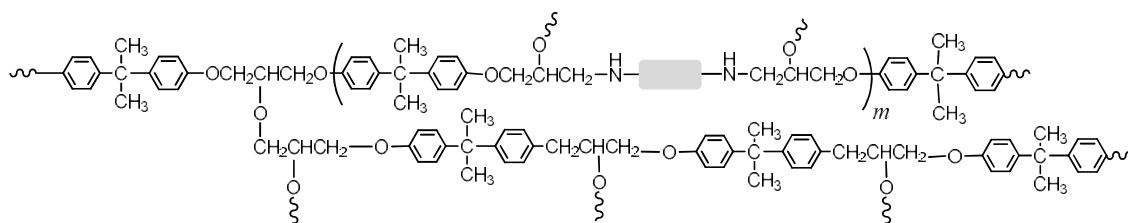
MCR 解析法については、IR スペクトルと NIR スペクトルを結合させ、その複合スペクトルを用いて計算することで、NIR スペクトルから求めた各官能基の濃度変化と相関性の高い良好な結果を得ることができた。また、計算結果が一致していたことから、エポキシ／アミン硬化系における硬化反応中間体のスペクトルを得ることができたと判断された。さらに、MCR 解析から求めた純スペクトルのピーク位置と二次元相関解析より計算されたピーク位置を比較することにより、IR スペクトル領域に通常はバンドが重畳し帰属が不可能な第 1 級および第 2 級アミン由来のピークのいくつかを帰属することができた。つまり、IR スペクトルにおいて、MCR 法と二次元相関分光法を適用することは、未知のバンドの帰属を行う方法の 1 つとして有効であると考えられた。

本研究の内容は、いずれも日常業務の中の課題であり、製品設計あるいは市場クレームに対応するものである。また、過去の文献等を調査しても、不明であった内容であり、それを深掘したものである。研究の結果、得られた知見はすべて製品設計等にフィードバックするとともに、論文発表も行った。

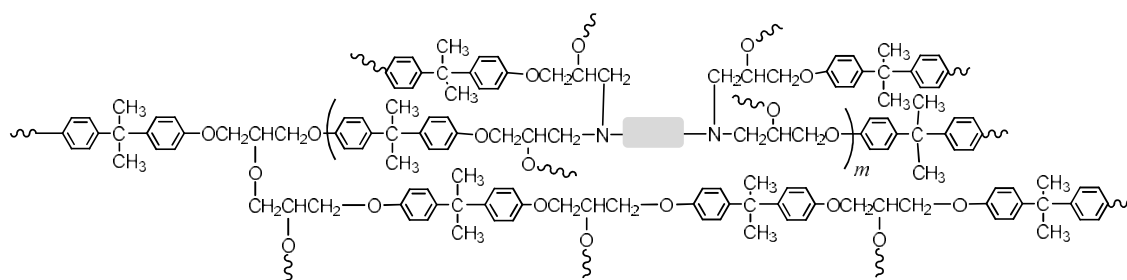
(1) エポキシ樹脂と第1級アミンの反応により生成した第2級アミンの直鎖状構造



(2) -A エポキシ樹脂と第2級アミンの反応により生成した第3級アミンの枝分かれ状構造



(2) -B エポキシ樹脂と水酸基の反応により生成したエーテル結合による枝分かれ構造



(3) ゲル化点以降の橋掛け構造

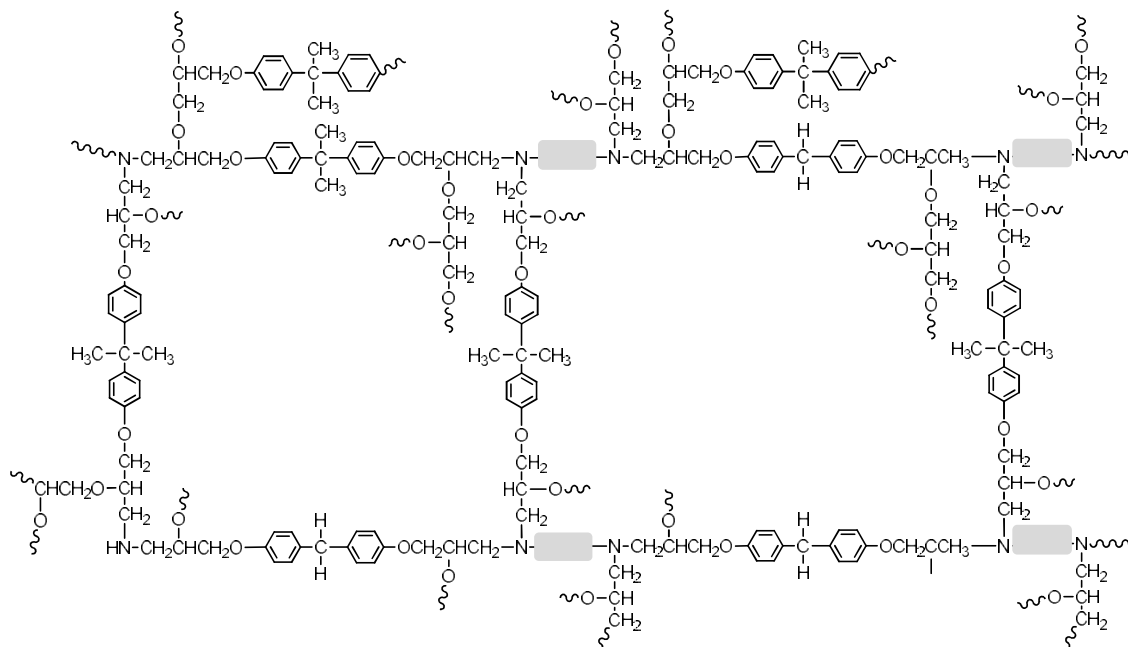


Figure 7. 推定された各反応過程における構造 (■は、アミン種)

本研究の投稿論文および発表実績

1. 原著論文

H. Yamasaki and S. Morita *Journal of Applied Polymer Science*, 2011, 119, 2, 871-881.

Title: Epoxy Curing Reaction Studied by using Two-Dimensional Correlation Infrared and Near- Infrared Spectroscopy

H. Yamasaki and S. Morita, *Applied Spectroscopy*, 2012, 66, 926-933.

Title: Two-Step Curing reaction of Epoxy Resin Studied by Thermal Analysis and Infrared Spectroscopy

H. Yamasaki and S. Morita, *Journal of Molecular structure*, 2014, 1069, 164-170.

Title: Identification of the epoxy curing mechanism under isothermal conditions by thermal analysis and infrared spectroscopy

H. Yamasaki and S. Morita, *Journal of Molecular structure*, 2016, 1124, 249-255.

Title: Temperature Dependence of Isothermal Curing Reaction of Epoxy Resin Studied by Modulated Differential Scanning Calorimetry and Infrared Spectroscopy

H. Yamasaki and S. Morita, *Spectrochimica Acta Part A*, 2018, 197, 114-120.

Title: Multivariate Curve Resolution using a Combination of Mid-Infrared and Near-Infrared Spectra for the Analysis of Isothermal Epoxy

2. 総説

森田成昭, 山崎秀樹, 新澤英之, 尾崎幸洋, 二次元相関赤外分光法による接着硬化反応の解析, *接着の技術*, 32, 49-56, (2012).

3. 学会発表

山崎秀樹, 森勇人, 熱走査 FT-NIR を用いたエポキシ樹脂硬化反応の挙動追跡, 第 14 回高分子分析討論会, 工学院大学, (2009).

山崎秀樹, 森勇人, 熱走査近赤外分光法を用いたエポキシ樹脂硬化反応の挙動追跡, ユーザーズフォーラム 2010(サーモフィッシャーサイエンティフィック), 千里ライフサイエンスセンター, (2010).

北出かおる, 山崎秀樹, 森田成昭, 赤外分光法によるゴマに含有するシュウ酸カルシウムの追跡, 第 26 回日本ゴマ科学会大会, 名城大学, (2011).

山崎秀樹, 森勇人, MDSC と熱走査 IR を用いたエポキシ樹脂の硬化反応解析, 第 17 回高分子分析討論会, 名古屋中小企業振興会館, (2012).

森田成昭, 山崎秀樹, 近赤外-中赤外 PCMW2D 法を用いたエポキシ樹脂硬化反応の解析, 第 28 回近赤外フォーラム, 沖縄県男女共同参画センターているる(沖縄), (2013).

山崎秀樹, 森田成昭, 熱分析を用いるエポキシ樹脂の硬化反応解析, 熱分析研究懇談会, 大田区産業プラザ(PiO), (2013).

H. Yamasaki, S. Morita, Non- and Isothermal Curing Reaction Epoxy Resin Studied by Thermal Analysis and Infrared Spectroscopy, Seventh International Conference on Advanced Vibrational Spectroscopy(ICAVS7), (2013).

4. 受賞

第 14 回高分子分析討論会 ポスター賞

謝辞

本研究を進めるにあたり、終始変わらぬご指導を賜りました森田成昭教授に深く感謝の意を表します。私が、突然訪問した当初から現在にわたり、学会発表や研究発表会などの通常の会社業務では体験できない貴重な経験、そして数え切れないほど多くのご助言、励ましの言葉を賜り、そして暖かく見守って下さり、心より感謝申し上げます。

また、本研究を実施するにあたり、関西学院大学 尾崎幸洋教授、デラウェア大学野田勇夫教授には、暖かいご指導、勇気づけのお言葉を賜りまして、厚く御礼申し上げます。