

水中での接着に優れたエポキシの化学構造の評価と性能予測

中村泰之

物質・材料研究機構 高分子・バイオ材料研究センター
 [305-0047] つくば市千現 1-2-1
 主任研究員, 博士 (理学).
 専門は高分子合成化学.
https://samurai.nims.go.jp/profiles/nakamura_yasuyuki

1. エポキシ材料への水の影響

エポキシ樹脂や接着剤は一般に「耐水性が高い」と知られている。実際に屋外構造物用や船舶用など湿潤環境や水中で利用される接着材料の中で、エポキシは主要なタイプの一つである。しかし、エポキシ材料においても吸水によって重大な物性変化が生じる。エポキシ材料は一般的に数～10 重量パーセント程度の吸水量があり、吸水による変化は膨潤、ガラス転移温度の低下、弾性率の変化など多岐にわたる。その中でも接着性の劣化は最も深刻な変化の一つであり、しばしば乾燥状態での接着力の半分以下にまで低下する。エポキシ接着剤は強度や熱・化学的安定性などの性質から代替が困難な材料であり、かつ必要とされる用途では高い信頼性を求められる。そのため、吸水状態でのエポキシの接着性についての理解を深め、高い性能をもつエポキシ接着剤を開発することが重要である。

エポキシの化学構造、およびこれと水分子の関係は吸水時接着性の決定的要素である。しかし、現状ではエポキシ内に侵入した水の振る舞いなど基礎化学的に未解明な点が多く、シミュレーションや実験を利用したエポキシと水の関係性を明らかにするための研究が精力的に行われている。^{1,2)}したがって、化学的なメカニズムに基づいた分子構造からの吸水時接着性の予測や、高機能な接着剤の化学構造の設計は未だ困難である。

2. 機械学習による接着力予測と分子設計

データ科学的アプローチ、より具体的に機械学習を利用したアプローチは近年、高分子材料の開発において大きな注目を集めている。化学構造情報から物性値の定量的予測を（背景のメカニズムが未解明でも）行うことができ、さらに所望の物性値を満たす化学構造を設計させることも可能になりつつある。

しかし、エポキシの化学構造と吸水時接着性に関してはデータの不足が大きな問題である。機械学習等を行うには、一般的には実験データ点が最低でも 50 個、好ましくは数百個以上必要とされる。オキシラン化合物（ベース樹脂）とアミン化合物（硬化剤）の化学量論比や組み合わせと吸水時接着性を検討した研究

例はあるが限定的であり、かつ接着試験では測定手法が異なると数値を比較できない難点もある。³⁾したがって、エポキシの化学構造、特に原料化合物の化学構造と吸水時接着の関係について系統的かつ包括的な実験データ収集が必要であるとともに、収集可能な実験数でいかに有効なデータ科学的分析を行うかが解決すべき課題である。ここではこれらの課題に取り組んだ実例を紹介する。⁴⁾

3. 実験から始める実践的予測モデル構築

3.1 実験データセットの創出

エポキシの化学構造と吸水時接着性に関するデータを集めるため、**図 1** に示す 14 種類のジアミン硬化剤とビスフェノール A 型ベース樹脂 (BADGE) から合成したエポキシについて、ステンレス鋼との吸水時接着力（せん断応力）を実験実施により求めた。実施材料の選択は、湿潤環境用途では加水分解に強いアミン硬化型のエポキシが選択される点、市販材料の多くで BADGE が主要なベース樹脂として用いられている点、これらの場合に物性の差異はアミン硬化剤の違いにより生じている点を踏まえた。構造—物性相関を検討するためジアミン硬化剤には、脂肪族と芳香族、非環式と環式、ヘテロ元素の有無などの分子構造バリエーションを持たせた。一方で、エポキシネットワーク構造を大きく変化させ得る反応性官能基を含む化合物や多分岐アミン化合物は、原料分子構造と物性の関係性分

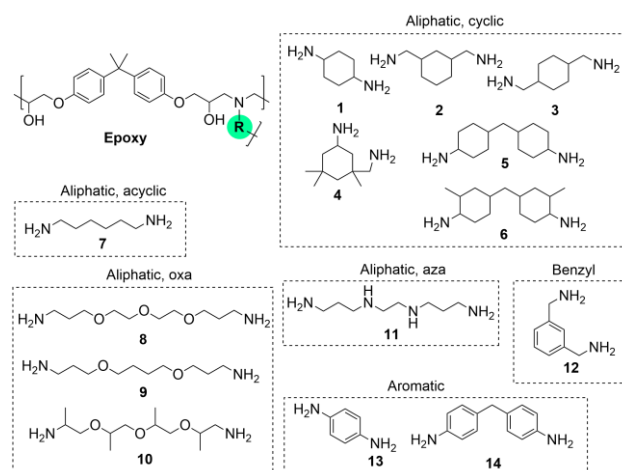


図 1 実験に用いたエポキシとジアミンの化学構造

析と考察を複雑にするため今回は候補から除外した。

吸水時接着力の実験では、試験サンプルが完全な吸水状態に至るまでに数週間から数か月かかる実験的な問題点があり、化合物や実験方法の検討をする上での障害となる。そこで短時間で吸水状態に至るせん断試験サンプルとして、接着面の短辺が2 mmと非常に短い形状を利用するとともに、これを用いて吸水時間と接着試験結果をモニターし接着力低下の定常状態に至る時間を求めた。この方法は一般的な接着試験とは異なるが、化学構造と物性に関する情報を得るという目的に適しており実験効率が高い。

3.2 知識とデータの協働：モデル構築

化学構造と接着力の相関を分析するにあたり、ジアミン化合物の構造を表す数値値と同化合物の量子化学計算により得られる数値情報をパラメータ（記述子）として用いた。データ科学的分析では記述子の選定が分析の成否を左右するが、これらの値は物性との相関が見出せた場合にメカニズムに関する仮説を立てやすい利点がある。当初取得した記述子は44種であったが、化学の教科書的な知識に基づき13種まで絞り込みを行った。具体的には、同一の化学的または物理的な原理にもとづくもの、明らかな線形関係にあるもの、複数の記述子の組み合わせから計算されるもの、そして絶対値と相対値の関係であるものについては、いずれかを選択した。

選抜した記述子と吸水時接着力の相関を調査したところ、線形性の高い相関を示す記述子が複数存在した。図2にはそれら記述子と、吸水時接着性と記述子のうち一つの相関プロットを示している。そこで続く機械学習による接着力予測モデルの作成は線形回帰の一つであるLeast Absolute Shrinkage and Selection Operator (LASSO) 回帰を用いた。この選択は記述子の選抜を積極的に行うためである。LASSO-Leave-One-Out-Cross-Validation (LOOCV) 法による分析の結果、機械学習的には極端に少ない14個のデータからでも高い決定係数を持つ吸水時接着力の予測モデルが構築できた（図3）。LASSO回帰で重要性係数の絶対値が大きい記述子は先の記述子個々での線形相関分析と良い一致を示したことから、吸水時接着に効く分子構造の特徴について同様の結論を得ることができた。一方で44種すべての記述子を用いた場合の決定係数は、選抜された13種を用いた場合を下回った。これは記述子選抜が可能な回帰手法を用いる場合であっても、事前に化学的な知見に基づいて適切に記述子を選抜することは優れた予測モデル構築に貢献することを示している。

3.3 予測モデル信頼性の実験的検証

構築されたモデルは追加実験によってその有効性を検証する必要があるが、機械学習を用いた高分子材料

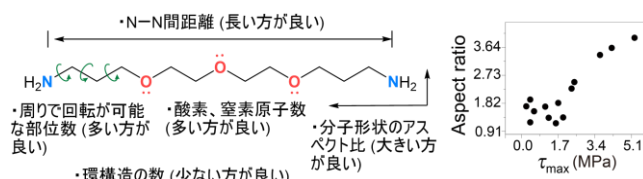


図2 (左) 吸水時接着性と線形相関性の高い記述子と、優れた吸水時接着性を与えるジアミンにおける各記述子の傾向。(右) 吸水時接着性（せん断応力： τ_{max} ）と分子形状のアスペクト比との相関プロット。

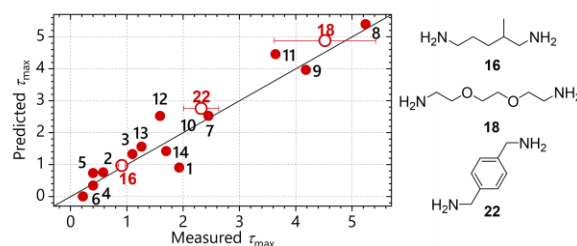


図3 吸水時せん断応力の実測値と予測値の相関（図中の番号は化合物番号）

の研究例ではモデル構築にとどまることが多い。この問題点はデータ科学的手法が開発現場へ十分に普及しない一因であると思われる。本研究では予測モデルの信頼性を検証するため、モデル作成に用いたものとは異なる8種のジアミン化合物について吸水時接着力予測を行った。そのうち3種について実験値を測定したところ、高い精度で予測値と実測値が一致した（図3。追加化合物の構造は図中に示す）。これにより本予測モデルは幅広い候補分子（硬化剤）の中から吸水時接着性に優れたエポキシ樹脂を生成する分子を効率的かつ定量的に選択できることが示された。新しい高性能接着剤の開発において、従来は実験的な試行錯誤が必要だったことに対し、時間とコストの大幅な削減が可能である。

4. おわりに

データ科学を活用するアプローチが今後益々重要になっていくなかで、人とデータの協働は成功への一つのカギになる。なお今回、吸水時接着性に加えて各エポキシの吸水性についても調べたことで、平衡吸水率の高いエポキシが吸水時接着性に優れることが見出された。この知見もエポキシの化学構造や物性と水に関する研究の進展につながると期待している。

文献

- 1) S. Yamamoto, et al., *Soft Matter*, **17**, 6073 (2021)
- 2) Y. Nakamura, et al., *Macromolecules*, **57**, 4254 (2024)
- 3) T. H. Wu, et al., *Mater. Chem. Phys.* **145**, 342 (2014)
- 4) Y. Nakamura, et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **96**, 1339 (2023)

-----本文ここまで-----