

汎用エンジニアリングプラスチックの 後架橋による高耐熱化

2019 年 3 月

武田 新太郎

汎用エンジニアリングプラスチックの

後架橋による高耐熱化

目次

第 1 章 緒論

1.1	本研究の背景	1
1.2	xEV モータにおける電気絶縁材料	4
1.3	xEV モータ用電気絶縁材料の課題	7
1.4	本研究の目的	9
1.5	本論文の構成	12
1.6	参考文献	13

第 2 章 ビスマレイミドを添加したフェノキシ樹脂の 後架橋による硬化挙動と耐熱性

2.1	緒言	15
2.2	実験	16
2.3	結果および考察	20
2.4	まとめ	33
2.5	参考文献	34

第 3 章 エポキシ樹脂を添加したフェノキシ樹脂の 後架橋による硬化挙動と耐熱性

3.1	緒言	35
3.2	実験	37
3.3	結果および考察	41
3.4	まとめ	56
3.5	参考文献	58

第 4 章 リグニンとエポキシ樹脂を添加したフェノキシ樹脂の 後架橋による硬化挙動と耐熱性

4.1	緒言	59
4.2	実験	61

4.3	結果および考察	64
4.4	まとめ	79
4.5	参考文献	81
第 5 章	結論	82
	本研究に関する発表・論文	86
	謝辞	87

第 1 章 緒論

1.1 本研究の背景

近年、二酸化炭素排出に対する世界的な規制が強まる中で、従来の内燃機関による自動車に比べて、二酸化炭素排出抑制効果が期待されるハイブリッド自動車(HEV)や電気自動車(BEV)のような xEV が注目され、需要が拡大しつつある¹⁾。これらに用いられる駆動用のモータについて、今後、更なる二酸化炭素排出抑制に向けた高効率化の開発が進むと予想される。

トヨタ製ハイブリッド自動車のプリウスの発売年度とモータの出力密度²⁾および燃費カタログ値の関係を示す(Fig.1.1)。モータの効率の指標の一つである出力密度と単位燃料あたりの走行距離である燃費は、年とともに増大し、右上がりの傾向である。燃費は車両重量や、インバータの効率にも依存しモータの効率だけでは決まるものではない。しかしながら、出力密度は、モータ出力とサイズの比であるので、モータ小型化により、モータ重量が低減し、燃費向上に寄与したと考えられる。このように、xEV 用モータは、二酸化炭素排出抑制に向けた高効率化に対して、今後も小型・高出力化が進むことが予想される。

また、プリウスでは、2003 年以降でそれまで自然空冷であったモータを、ミッションオイルを用いた直接冷却するシステムを導入している²⁾³⁾。これは、小型・高出力化により、モータの発熱密度が増大することを示唆している。したがって、モータはさらなる小型・高出力化の潮流の中で、発熱密度の増大が進むものと予想される。このような小型・高出力化に伴う発熱密度の増大は、モータに限らずインバータなどの電子機器⁴⁾⁵⁾においても同様であり、発熱密度の増大は、xEV の高効率化に向けた課題となっている。

この発熱密度の増大は xEV の性能や信頼性に影響し、特にモータにおいては、①磁石性能の低下に伴う効率低下⁶⁾⁷⁾、②コイル巻線の銅損による効率低下²⁾、③電気絶縁材料の熱劣化による信頼性低下^{8)・10)}が懸念される。このなかで③については、xEV の信頼性に関わる最も重要な課題であると考えられ、冷却技術開発²⁾³⁾と併せて、熱劣化に対して高信頼の電気絶縁材料、すなわち高耐熱性の電気絶縁

材料の開発が必要となる。xEVでは、エンジンルーム内温度が120℃程度⁶⁾となるとされ、駆動時にはエンジンやモータからの発熱を考慮し、～200℃程度¹¹⁾の耐熱性が求められている。

ここで電気絶縁材料における耐熱性とは、任意の温度における短時間もしくは長時間の暴露において、物理的特性の変化(機械的強度変化・変形・軟化)や化学的特性の変化(熱酸化に伴う材料の分解)が小さいほど優れることを示し⁹⁾、特に前者を物理的(機械的)耐熱性、後者を化学的耐熱性と定義する。物理的耐熱性は、熱による軟化や機械的変形に対する耐性の指標であることから、瞬間的もしくは短時間の熱暴露における材料特性劣化の指標であることが多い。一方の、化学的耐熱性は、材料の熱分解のしにくさや、溶解性などの材料特性に対する耐性の指標であり、主に長期間の熱暴露における材料特性劣化の指標であることが多い。

発熱密度増大の潮流にあるxEV向けモータでは、200℃程度の環境で、物理的・化学的特性の変化がより小さい、すなわち物理的・化学的耐熱性の高い電気絶縁材料の開発が進められている。

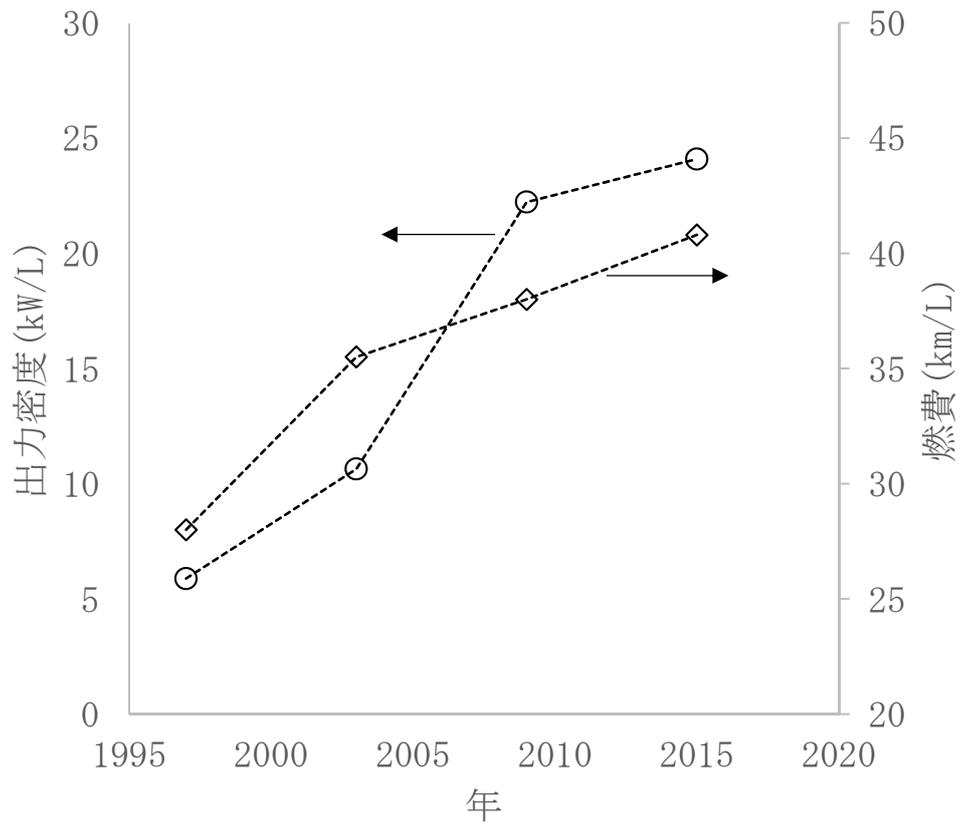


Fig. 1.1 Power density and fuel consumption trend of hybrid electric vehicle 'Prius'.

1.2 xEV モーターにおける電気絶縁材料

現在上市されている xEV 用モーターは、駆動の制御性や効率の観点から、希土類磁石を用いた交流同機モーターが主流となっている²⁾¹²⁾。このモーターは、コイル巻線を備えた固定子(ステーター)と、永久磁石を備えた回転子(ローター)が基本構成となっている。固定子の断面は複数の溝が内周に切られた構造をしており、溝内にコイル巻線が挿入されている(Fig.1.2)。このモーターの基本駆動原理は、固定子に回転磁界が発生するように、固定子に備えた複数のコイル巻線に電流を流し、この回転磁界と回転子が備えた永久磁石の磁界の吸引・反発力を利用することである¹³⁾。従って xEV 用モーターにおいて、電気絶縁材料は、固定子、特にコイル巻線の近傍にて使用されることになる。

Fig.1.3 に、固定子の断面構造の模式図を示す。上述した通り固定子は、内周部に溝が切られており、コイル巻線が複数本差し込まれている。コイル巻線には、断面形状が丸もしくは平角形状のものが一般的に用いられている。このコイル巻線は、銅やアルミニウムで形成される導体表面に、ポリイミド(PI)やポリアミドイミド(PAI)⁸⁾¹⁴⁾、ポリフェニルスルホン(PPS)¹⁵⁾などの電気絶縁材料の被膜が成型されている。さらに固定子とコイル巻線の間には、芳香族ポリアミドのノーマックスなどでできた不織布や、ポリブチレンテレフタレート(PBT)、もしくは PPS などを成形加工したシートあるいは、溝形状に成形加工したスロット絶縁を備えている。また、コイル巻線は溶接により電源に接続され、溶接後に接続部は、エポキシ樹脂などの熱硬化性の電気絶縁材料により被覆される。なお電気絶縁が目的ではないが、コイル巻線とスロット絶縁、固定子は、xEV 運転時の振動などで動かないようにするために、エポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂で固着されることが多い(不図示)。

xEV 用モーターで用いられる主要な部材とそれに使われる電気絶縁材料を、Table.1.1 にまとめる。主要な電気絶縁材料は、コイル巻線被覆およびスロット絶縁に用いられるスーパーエンジニアリングプラスチックと汎用エンジニアリングプラスチックである。汎用エンジニアリングプラスチックとは、耐熱性がおお

よそ 100℃以上の高強度のプラスチックであり，スーパーエンジニアリングプラスチックは，汎用エンジニアリングプラスチックよりもさらに高い 150℃以上の耐熱性を有するプラスチックとされている¹⁶⁾¹⁷⁾。コイル巻線やスロット絶縁に用いる電気絶縁材料は，巻線の導体に被覆、あるいはスロット内を絶縁するためにシートに成形加工される必要があり，耐熱性だけでなく成形性も材料特性として重要な要素となっている⁸⁾⁹⁾。

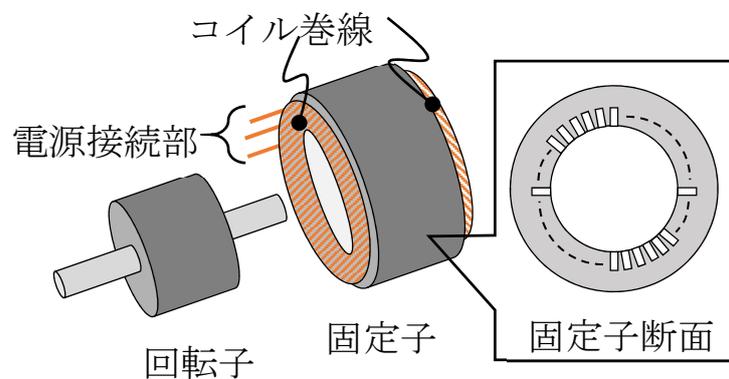


Fig. 1.2 Basic structure of Interior permanent magnet synchronous motor (IPMSM) for xEV.

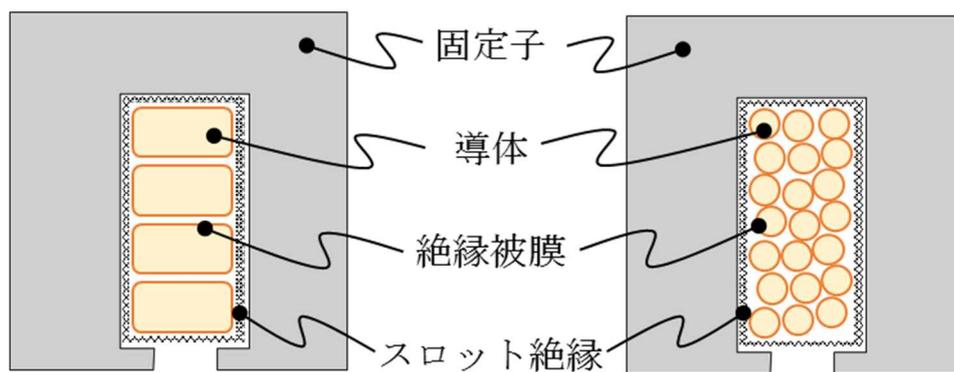


Fig. 1.3 Detailed structure of stator.

Table 1.1 Electrical insulating materials used in xEV motors.

構成部材	主な材料		作成方法
コイル巻線被覆	PI, PAI	スーパーエンジニアリングプラスチック	液状ワニス塗布 ・焼き付け
	PPS	スーパーエンジニアリングプラスチック	押出成型
スロット絶縁	PBT, PPS等	汎用エンジニアリングプラスチック スーパーエンジニアリングプラスチック	プレス成型
	PBT, PPS等	汎用エンジニアリングプラスチック スーパーエンジニアリングプラスチック	押出成型
	ノーマックス繊維	スーパーエンジニアリングプラスチック	製紙
溶接部被覆	エポキシ樹脂等	熱硬化性樹脂	液状ワニス塗布 ・加熱硬化
コイル巻線固着	エポキシ樹脂等	熱硬化性樹脂	液状ワニス塗布 ・加熱硬化

1.3 xEV モーター用電気絶縁材料の課題

xEV モーターに限らず、モーター用電気絶縁材料は、耐熱性だけでなく加工性も重要な材料特性の要素である。また、製品適用にむけてモーター用電気絶縁材料は、モーターがさまざまな環境で使用されることを想定し、電気絶縁性や耐熱性など信頼性にかかる材料特性を満足する必要があることから、その材料の開発は時間がかかると予想される。上市された電気絶縁材料では、'40年代には、実用的電気絶縁材料の耐熱性は約 150℃であったものが、約 200℃となるまで 10～20 年程度かかっており¹⁰⁾、高耐熱の電気絶縁材料の上市には、開発期間とコストがかかるものと考えられる。

Fig. 1.4 に加工性に優れた熱可塑性の代表的な、プラスチック、汎用エンジニアリングプラスチック、スーパーエンジニアリングプラスチックの材料価格と耐熱温度¹⁸⁾¹⁹⁾との関係を示す。ここでの耐熱温度は、物理的耐熱性の指標である、ガラス転移温度、軟化温度を示している。PPS や PI など耐熱温度が 150℃以上のスーパーエンジニアリングプラスチックは、PBT や PC などの汎用エンジニアリングプラスチックに比べて、耐熱性が高い一方で、材料価格が高いことが判る。スーパーエンジニアリングプラスチックは、おもに強い化学結合の置換基・構造や剛直な構造の分子内への導入により高耐熱化しており⁸⁾¹⁰⁾、開発コストに加えて、その合成の難易度や原料価格が、汎用エンジニアリングプラスチックに比べて高い材料価格の要因と考えられる。逆に、汎用エンジニアリングプラスチックは、スーパーエンジニアリングプラスチックに比べて、低コストである一方で、相対的に耐熱性が低い。

今後、従来の内燃機関による自動車に代わり、xEV の需要と生産が拡大する中で、電気絶縁材料は、耐熱性と加工性などの材料特性だけでなく、材料の低コスト化に対する要求も高まると考えられる。そのため低コストで加工性のある高耐熱の電気絶縁材料の開発が今後の課題と考えられる。

また、二酸化炭素排出抑制効果が期待される xEV においては、モーターや制御用の電子機器に限らず、自動車向けの部材に対して、カーボンオフセットの観点か

ら，環境対応に向けた非石油由来原料を用いた電気絶縁材料開発も，課題の一つとして検討すべきと考える。

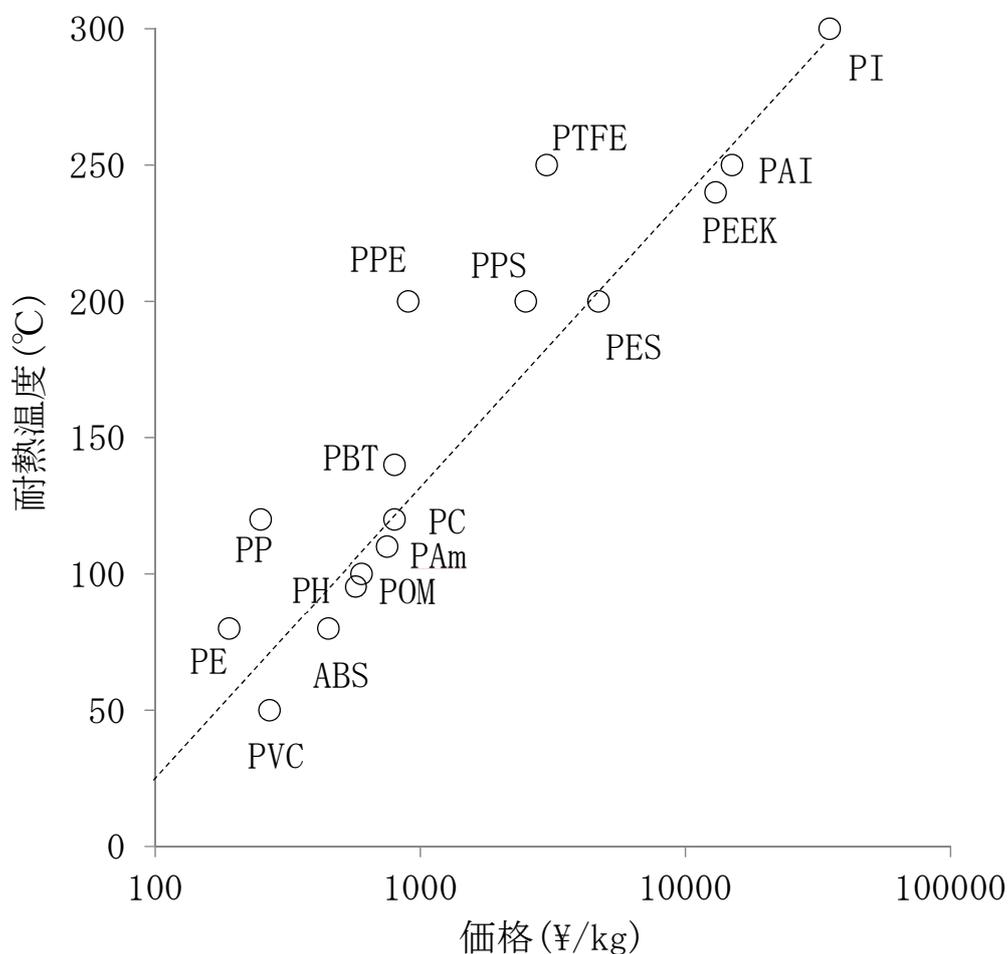


Fig. 1.4 Relationship between material cost and continuous use temperature of insulating resins. (PE: polyethylene, PVC: polyvinyl chloride, ABS: ABS resin, PP: polypropylene, PH: phenoxy resin, POM: polyacetal, PAm: polyacrylamide, PC: polycarbonate, PI: polyimide, PAI: polyamide imide, PBT: polybutylene terephthalate, PPE: polyphenylene ether, PPS: polyphenylene sulfone, PES: polyethersulfone, PEEK: polyether ether ketone, PTFE: polytetrafluoro ethylene)

1.4 本研究の目的

これまでに述べたとおり，xEV用モータを想定した電気絶縁材料は，耐熱性と加工性を有し，さらに材料の低コスト化が課題である。また将来的には，この電気絶縁材料は，環境対応化も課題と考えられる。

このためには，スーパーエンジニアリングプラスチックのような開発時間とコストのかかる材料の開発ではなく，低コストの汎用エンジニアリングプラスチックを安価に高耐熱化する手法の確立と材料開発が有効と考えられる。

耐熱性は，物理的(機械的)耐熱性と化学的耐熱性に区分されるが，いずれの耐熱性向上においても，ポリマーネットワーク中への架橋導入が有効であり，熱硬化性樹脂のエポキシ樹脂では，熱により架橋・硬化し、耐熱性が向上する。しかし一般的には，エポキシ樹脂は液状もしくは粉体であるため，押出成形やプレス加工には向かず，架橋後は硬化するために一般的に成形は困難である。

一方でゴムなどは，成形加工後に過酸化合物や，電子線により，ポリマーネットワークに架橋を形成する後架橋により，化学的耐熱性や機械特性が向上する²⁰⁾²¹⁾。このような後架橋の利点は，添加するモノマーや樹脂，架橋剤により，添加されるポリマーに化学的耐熱性を始めとした新規な機能を成形加工後に付与できる点や，電子線や光、熱など架橋構造導入に必要な条件を任意に選択できる点にある。

特に，ポリマーの分子構造に，水酸基やアミノ基やカルボン酸など反応性の置換基を有している場合，その置換基と反応するモノマーや樹脂材料を添加することで，容易に後架橋をポリマーネットワーク中に導入でき，化学的耐熱性を始めとした新規な機能を付加できる^{22)・24)}。

そこで，本研究では，加工性に優れる熱可塑性の汎用エンジニアリングプラスチックをベースに，後架橋の導入とそれによる化学的耐熱性の向上について検討する。低コストに化学的耐熱性の向上を実現するために，反応性の置換基を有する汎用エンジニアリングプラスチックを用いる。さらに電子線照射装置など特殊プロセスが必要のない，熱処理による後架橋を形成するために，熱で反応する熱

硬化性分子と、そのバイオマス由来材料の適用を検討する。

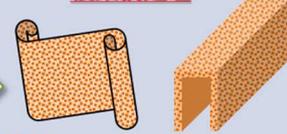
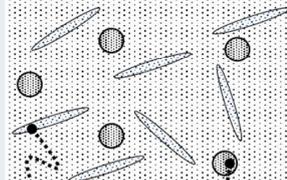
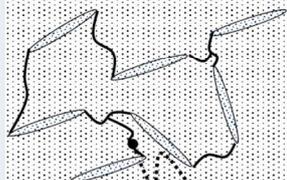
Table 1.2 に本検討のコンセプトを示す。ベースとなるのは、反応性の置換基を有する汎用エンジニアリングプラスチックであり、これに任意の熱硬化性分子を添加する。この状態で熱硬化性分子は、汎用エンジニアリングプラスチックに分散された状態である。この熱硬化性分子を添加した汎用エンジニアリングプラスチックは、通常の熱可塑性樹脂と同様に、熱成形が可能となる。これを、熱成形の温度以上で熱処理することにより、汎用エンジニアリングプラスチックに分散された熱硬化性分子は、汎用エンジニアリングプラスチック内で後架橋する。この汎用エンジニアリングプラスチック内での架橋形成で、汎用エンジニアリングプラスチックに耐熱性を付与する。

後架橋後は、熱硬化樹脂と同様に、硬化するため成形加工できないと考えられるが、例えば、シート加工したものをスロット絶縁の形状に成形して、モータ固定子に備えた後に熱処理するのであれば、再び成形加工することはないので、実用上の問題は無いと考えられる。

一般的には、熱可塑性樹脂のガラス転移温度以上でない限り、成形加工できないため、熱成形温度は、ガラス転移温度以上であるが、この温度で後架橋すると、上述のように、成形加工後の成形が困難となるので、少なくとも後架橋するための熱処理温度は、熱成形温度よりも高いことが必要となる。熱成形温度と熱処理温度の差は大きい方が望ましいが、熱成形および熱処理における加熱装置の温度制御精度に依存するところであるので、本研究では後架橋するための熱処理温度は、ガラス転移温度以上となることを目指す。

以上のコンセプトを検証するために、汎用エンジニアリングプラスチックの一種であるフェノキシ樹脂に熱硬化成分を添加し、熱処理による後架橋形成の挙動と化学的耐熱性を評価する。フェノキシ樹脂は分子構造中に水酸基を有し、水酸基と反応性の高いイソシアネート基を有するジイソシアネートモノマーによる後架橋で、機械特性や耐溶剤性の向上が報告²⁵⁾²⁶⁾されている。本検討では、汎用的な熱硬化性分子を用いて、その架橋構造形成の挙動や化学的耐熱性向上効果を明らかにする。

Table 1.2 Conceptual image of improving on thermostability of engineering plastics by post-crosslinking modification.

	成型前	成型	成型後
プロセス	汎用エンジニアリングプラスチック (熱可塑樹脂)  熱硬化性分子 (熱硬化樹脂) 	混練・押出成型  熱硬化性分子添加 汎用エンジニアリングプラスチック	後架橋処理  後架橋熱硬化性分子添加 汎用エンジニアリングプラスチック
材料構造	—	 汎用エンジニアリングプラスチック 熱硬化性分子	 架橋構造
加工性	汎用エンジニアリングプラスチック：容易 熱硬化性分子：やや難	成型加工可 汎用エンジニアリングプラスチック同等	成型加工不可
耐熱性	汎用エンジニアリングプラスチック：中程度 熱硬化性分子：高い	汎用エンジニアリングプラスチック同等	汎用エンジニアリングプラスチック以上

1.5 本論文の構成

本論文は、研究の目的に従い、以下の章から構成される。

本章である緒論では、本研究の背景及び従来課題と本研究の目的を述べる。

第2章では、フェノキシ樹脂に熱硬化性分子であるビスマレイミドを添加したビスマレイミド添加フェノキシ樹脂を用いて、その熱処理による硬化挙動とフェノキシ樹脂中で形成される架橋構造と化学的耐熱性について明らかにする。これにより、熱硬化性分子を添加した、フェノキシ樹脂のような汎用エンジニアリングプラスチックを、熱成型後に、熱成型温度以上で熱処理することで高耐熱化のコンセプトを検証する²⁷⁾。

第3章では、ビスマレイミドに比べて、より汎用的に用いられている熱硬化性分子であるエポキシ樹脂をフェノキシ樹脂添加し、その熱処理による硬化挙動とフェノキシ樹脂中で形成される架橋構造と化学的耐熱性について明らかにし、エポキシ樹脂添加フェノキシ樹脂の後架橋による高耐熱化について述べる。さらに、エポキシ樹脂の熱処理条件および形成される架橋構造は、硬化剤に依存することから、エポキシ樹脂の硬化剤であるフェノール樹脂共存下でのエポキシ樹脂添加フェノキシ樹脂の熱処理による硬化挙動とフェノキシ樹脂中で形成される架橋構造と化学的耐熱性について明らかにする。この結果から、硬化剤共存下におけるエポキシ樹脂添加フェノキシ樹脂の、架橋構造および耐熱性に対する硬化剤の影響を述べる²⁸⁾。

第4章では、木質バイオマス原料由来のエポキシ樹脂硬化剤であるリグニンとエポキシ樹脂をフェノキシ樹脂に添加して熱処理したときの硬化挙動について、第3章で検討したエポキシ樹脂-フェノール樹脂添加フェノキシ樹脂と同様に評価、比較した。さらに、リグニンを硬化剤として用いた場合における、エポキシ樹脂-硬化剤添加フェノキシ樹脂の化学的耐熱性に与える影響について明らかにし、汎用エンジニアリングプラスチックであるフェノキシ樹脂の高耐熱化に関して、バイオマス化の可能性について述べる²⁹⁾。

第5章は、第2～4章までで得られた結果をまとめ、本研究の目的である、汎用エンジニアリングプラスチックの後架橋による高耐熱化に関する結論とする。

1.6 参考文献

- 1) 経済産業省, “第一回自動車新時代戦略会議資料” 著: 自動車新時代戦略会議, 2018.
- 2) 水谷良治, *IEEJ Journal*, Vol.138, No.5, p.288, 2018.
- 3) 鬼丸貞久他, デンソーテクニカルレビュー, Vol.13, No.1, 2008.
- 4) 木村隆志他, 日立評論, Vol.95, No. 11, p.752, 2013.
- 5) 平澤壮史, 池田匡視, 佐々木千佳, 古河電工時報, Vol.132, p.31, 2013.
- 6) 加藤義雄, まてりあ, Vol.36, No.2, p133, 1997.
- 7) 加藤義雄, *IEEJ Journal*, Vol.124, No.11, p.707, 2004.
- 8) 渡辺正元, 高分子, Vol.16, No.184, p.795, 1967.
- 9) 吉岡浩, 繊維と工業, Vol.39, No.8, p.21, 1983.
- 10) 美藤亘, 築地真, *IEEJ TransA*, Vol.113, No.8, p559, 1993.
- 11) 森本慎一郎, *IEEJ Journal*, Vol.132, Bo.11, p.758, 2012.
- 12) 飯塚昭三, 「ハイブリッド車の技術とその仕組み」, 2014.
- 13) 赤津観, 「モータ技術のすべてがわかる本」, 2012.
- 14) 梶川裕二, 浅野賢次, 「巻線の歴史と最新技術動向」, 電気学会回転機研究会資料 RM-07-144, p.127, 2007.
- 15) 武藤大介ほか, 古川電工時報, No.133, p.11, 2014.
- 16) 井上俊秀, 高分子先端材料 One Point 8 「エンジニアリングプラスチック」, 2004.
- 17) 井手文雄, 「実用高分子材料」, 2002.
- 18) 山川洋一郎, 軽金属, Vol.37, no.11, p.767, 1987.
- 19) 安田武夫, プラスチックス, Vol.51, No.12, p.125, 2000.
- 20) 有我望, 日本ゴム協会誌, vol.87, p.77, 2014.
- 21) 中村康二, 高家恒男, 坂本修. 日新電機技報. 2009, vol.54
- 22) ZiqinLiu, et al., *Carbohydrate Polymers*, Vol.89, p.473, 2012.
- 23) Xiaoliang Zeng, Shuhui Yu, Maobai Lai, Rong Sun, Ching-Ping Wong, *Sci. Technol.*

Adv. Mater. 2013 Dec; 14(6): 065001

24) 孔力, 清造剛, 堤直人, 繊維機械学会誌, Vol.46, No.12, p.35, 1993.

25) 人見千代次, 犬飼忠司, 市川林次郎, 繊維学会誌, Vol.43, No.12, p.650, 1987.

26) 人見千代次, 犬飼忠司, 市川林次郎, 繊維学会誌, Vol.43, No.12, p.659, 1987.

27) 武田新太郎, 荒谷康太郎, 天羽悟, 小林稔幸, ネットワークポリマー論文誌, Vol.38, No.3, p.128, 2017.

28) 武田新太郎, 香川博之, ネットワークポリマー論文誌, Vol.40, No.2, 2019(印刷中)

29) 武田新太郎, 香川博之, 中村嘉利, 第 68 回ネットワークポリマー講演討論会予稿集(2018)

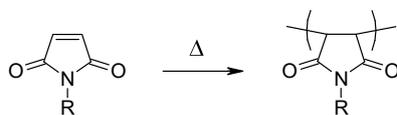
第2章 ビスマレイミドを添加したフェノキシ樹脂の後架橋による 硬化挙動と耐熱性

2.1 緒言

ビスマレイミドは、分子内にマレイミド環を二つ有する熱反応性の分子であり、加熱により、ビスマレイミド間の二重結合部位が開裂し、Scheme 2.1 のような単独硬化反応する熱硬化性分子である¹⁾。一方で、マレイミド環はその構造中の二重結合部位と、アミノ基²⁾や水酸基¹⁾³⁾などの置換基を有する化合物と反応することが知られており、芳香族水酸基を有するフェノール樹脂とビスマレイミドとの反応硬化物において、成形性と高耐熱化の両立に関する検討が報告されている⁴⁾。

一方で、汎用エンジニアリングプラスチックのフェノキシ樹脂は、直鎖のエポキシ樹脂が直鎖状に結合し、その分子構造中に、複数の脂肪族水酸基を有する熱可塑性のプラスチックである⁵⁾。ビスマレイミドは芳香族水酸基との反応が報告¹⁾されているが、ビスマレイミドを添加したフェノキシ樹脂において、フェノキシ樹脂中の脂肪族水酸基とビスマレイミドの反応は明らかとなっていない。

そこで本章では、まずビスマレイミド添加フェノキシ樹脂の熱処理による硬化挙動と、フェノキシ樹脂中での架橋反応および形成される架橋構造を明らかにした。さらに、この熱処理により得られる反応生成物の化学的耐熱性を評価し、熱処理による後架橋が化学的耐熱性に与える影響を明らかにした。



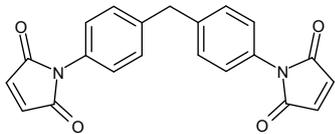
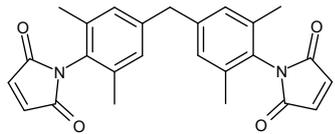
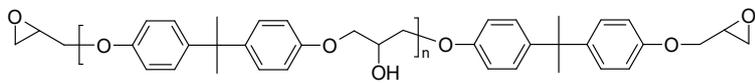
Scheme 2.1 Estimated curing reaction for bismaleimide.

2.2 実験

2.2.1 試薬

ビスフェノール A 型エポキシ構造フェノキシ樹脂(YP-50, 新日鉄住金化学(株)), および, 4,4'-ジフェニルメタンビスマレイミド(BMI-1000, 大和化成工業(株)), 3,3'-ジメチル-5,5'-ジエチル-4,4'-ジフェニルメタンビスマレイミド(BMI-5100, 大和化成工業(株))はいずれも通常販売のグレードのものを使用した。その他の使用した溶剤等については, 特級試薬をそのまま使用した。用いたビスマレイミドの構造と分子量およびフェノキシ樹脂の構造および重量平均分子量 M_w を Table 2.1 に示す。なお, JIS K 0070 に準拠した無水酢酸-ピリジン法により測定した YP-50 の水酸基当量は, 270g/eq であった。

Table 2.1 Chemical structure of monomers and phenoxy resin.

Name	Chemical structure	Molecular Weight
BMI-1000		414
BMI-5100		358
YP-50		80000*

* Weight-average molecular weight measured by gel permeation chromatography with polystyrene calibration.

2.2.2 硬化挙動評価用樹脂組成物の作製

YP-50を48g秤量し、テトラヒドロフラン192gに溶解させてYP-50ワニス240gを作製した。これを6等分し、それぞれのワニスにビスマレイミド(BMI-1000, BMI-5100)をYP-50固形分に対して、フェノキシ樹脂の水酸基数がビスマレイミドの反応基数に対して過剰となる10, 15, 20, 30重量%添加し、ビスマレイミド/YP-50ワニスを作製した。

作製したビスマレイミド/YP-50ワニスをテフロンシート上にアプリケータで塗布し、一昼夜室温にて風乾させた。これを真空乾燥機に入れ、発泡しないように、1時間かけて室温で減圧した。さらにこれを6時間減圧し、溶剤であるテトラヒドロフランを除去し、熱処理前のビスマレイミド/YP-50樹脂組成物の薄膜を作製した。

2.2.3 化学的耐熱性評価用樹脂組成物の作製

2.2.2で作製したビスマレイミド/YP-50樹脂組成物の薄膜を以下の手順により熱処理した。まず、BMI-1000, BMI-5100それぞれの熱量変化を示差走査熱量計(DSC, Q200, TA-Instrument製)を用い、窒素雰囲気下において、昇温速度を10°C/minで測定した。ビスマレイミドの発熱によるピークのオンセット温度から熱処理温度を決定した。

つぎに、厚さ0.5mmのテフロンシートの中央に3cm角の切りぬきを形成し、これをテフロンフィルムに貼り付けたステンレス板上に乗せ、さらにテフロンシート中央の切り抜きに熱処理前のビスマレイミド/YP-50樹脂組成物の薄膜を入れた。これに、テフロンフィルムを貼り付けたステンレス板をさらに重ね、先に決定した熱処理温度に加温した真空プレスで約1時間加圧した。

なおガラス転移温度 T_g は、DSCにおけるガラス転移開始のオンセット温度と、ガラス転移終了のオンセット温度の中間温度とした。

2.2.4 化学的耐熱性評価方法

各サンプルの化学的耐熱性は、小澤-Flynn-Wall法⁶⁾により2万時間後に5%重量減となる温度(耐熱指数 T)により以下の通りに求めた。

TA Instruments製の熱重量測定装置 (Thermo Gravimetric Analysis : TGA) Q500を用

い、100°Cから500°Cまでの温度範囲において空気気流下（10ml/min）、昇温速度5°C/min、10°C/min、20°C/minで熱重量測定し、それぞれの昇温速度における5%重量減少温度 T_{d5} を求めた。

ここで式（1）、（2）は、小澤-Flynn-Wall法の基本式であり、 α は変化量すなわち任意の重量減少率である。 $G(\alpha)$ は α の値になるまでの時間に相当する。 R は気体定数、 T は保持温度、 A は頻度因子、 E_a は活性化エネルギー、 θ は一般化時間と定義されている。

$$G(\alpha) = A \int \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) dt = A\theta \dots (1)$$

$$\theta = \int \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) dt \dots (2)$$

一方、本評価では昇温速度が一定であるので、式（3）式が成立し、式（1）は、式（4）に変換される。ここで、積分関数 p として以下の式（5）が導入されている。式（5）を式（4）に入れて昇温速度について解くと、活性化エネルギーを求める式（6）が得られる。この式（6）より、活性化エネルギー E_a は、昇温速度 V_T とそのときの保持温度 T をTGAより求めた T_{d5} としてグラフにプロットし、その傾きとして求めた。

$$\frac{dT}{dt} = V_T \dots (3)$$

$$G(\alpha) = \frac{A}{V_T} \int \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) dT = \frac{AE_a}{V_T R} p\left(\frac{E_a}{RT}\right) \dots (4)$$

$$\log\left(p\left(\frac{E_a}{RT}\right)\right) = -2.3015 - 0.4567 \frac{E_a}{RT} \dots (5)$$

$$\log(V_T) = \log\left(\frac{AE_a}{G(\alpha)R}\right) - 2.315 - 0.4567 \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T}\right) \dots (6)$$

式 (2) , (4) , (5) から、任意の重量変化に対する一般化時間 θ は式 (7) で表される。さらに耐熱指数 T_i において、 α に至るために要する保持時間 t は、以下の (8) 式で表される。この式 (7) , (8) から t を 2 万時間としたときの耐熱指数 T_i を求めた。

$$\theta = \frac{E_a}{V_T R} p\left(\frac{E_a}{RT}\right) = \frac{E_a}{V_T R} \cdot 10^{\left(-2.315 - 0.4567 \left(\frac{E_a}{RT}\right)\right)} \dots (7)$$

$$t = \theta \exp\left(\frac{E_a}{RT_i}\right) \dots (8)$$

2.3 結果および考察

2.3.1 熱処理条件の検討

BMI-1000 と BMI-5100 それぞれの DSC 測定結果を Fig. 2.1 に示す。BMI-1000 では、160°Cに融解に由来すると考えられる吸熱ピーク，239°Cに硬化反応に由来すると考えられる発熱ピークが観察された。一方で，BMI-5100 では，129°C，155°C，165°Cに複数の吸熱ピークが見られた後に，206°Cに発熱ピークが観察された。一方で BMI-1000，BMI-5100 の硬化に由来すると考えられる発熱ピークのオンセット温度は，それぞれ 193°Cと 182°Cであった。オンセット温度は熱量変化の開始温度であるので，これらの温度がビスマレイミドの反応開始温度と見なすことができ，この温度より高い温度ではビスマレイミドの単独硬化反応が進行すると考えられる。本検討では，ビスマレイミドとフェノキシ樹脂との反応性と，その化学的耐熱性の向上効果を明らかにすることを目的とする。そこで，ビスマレイミド添加フェノキシ樹脂の熱処理温度を，ビスマレイミドの発熱ピークのオンセット温度より低い 180°Cと決定した。

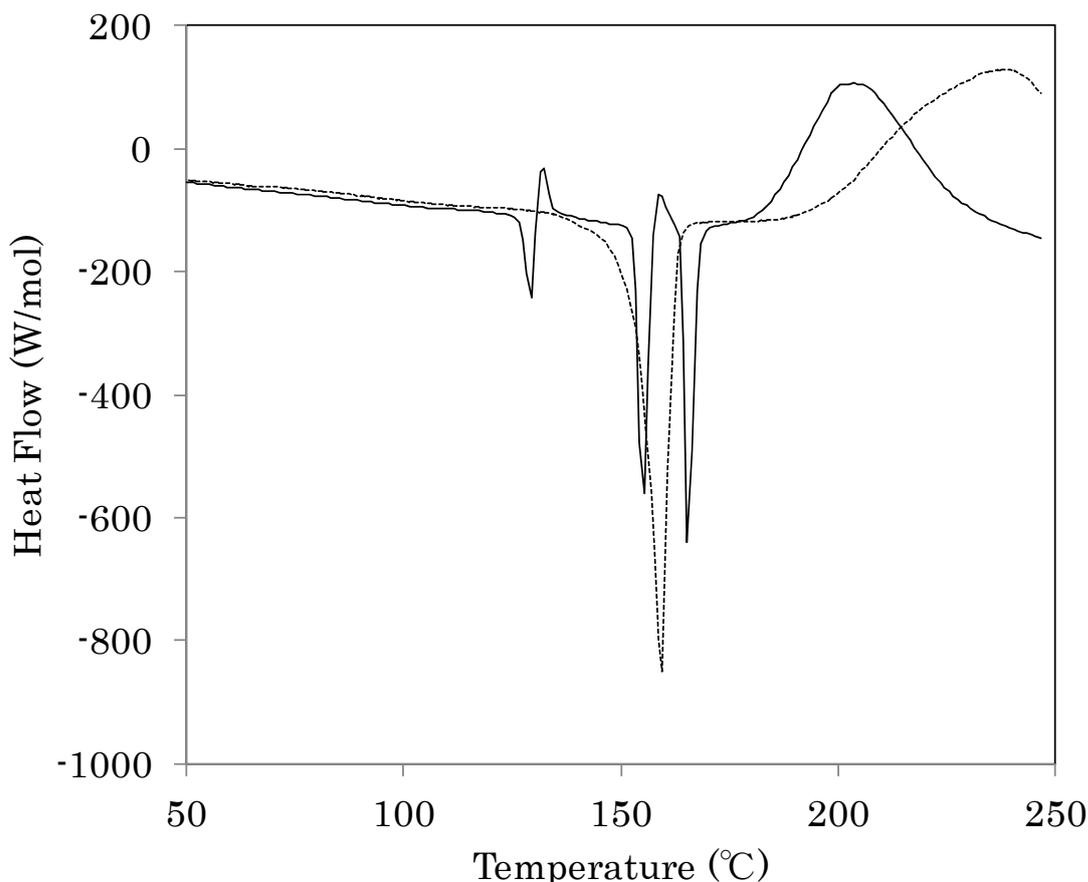


Fig. 2.1 DSC curves of bismaleimides; BMI-1000(- - -), BMI-5100(—).

2.3.2 ビスマレイミド添加フェノキシ樹脂における硬化挙動

YP-50 に BMI-1000 を 20 重量%添加した樹脂組成物および、BMI-5100 を 20 重量%添加した樹脂組成物の DSC 測定で、それぞれ二回連続昇温測定した結果を Fig. 2.2, Fig. 2.3 に示す。BMI-1000 を添加した YP-50 における一回目の昇温測定では、155°C と 173°C に吸熱ピーク、219°C に発熱ピークを確認できた(Fig. 2.2)。この 250°C まで昇温した樹脂組成物を再度 DSC 測定すると、一回目の昇温測定で見られた複数のピークは消失した。また BMI-1000 を添加した YP-50 の T_g は、一回目の昇温測定で 43°C、二回目の昇温測定で 78°C と向上した。同様に BMI-5100 を添加した YP-50 も、二回目の昇温測定では、一回目の昇温測定で観察された複数のピークが消失し、この T_g も、一回目の昇温測定でシグナルはブロードであったが 59°C、二回目の昇温測定では 90°C と向上した(Fig. 2.3)。

ビスマレイミドは熱硬化性の低分子量化合物であり、二回目の昇温測定では、一回目の昇

温測定で観察された複数の吸・発熱ピークが消失したことから、低分子量のビスマレイミドが熱硬化反応により消費されたものと考えられる。また T_g は、分子構造や分子量に強く依存する⁸⁾とされており、高分子量化や高架橋密度化により T_g は上昇することが知られている⁸⁾。二回目の昇温測定で T_g が向上したのは、ビスマレイミドの消費に伴い、架橋密度が増大したためと考えられる。

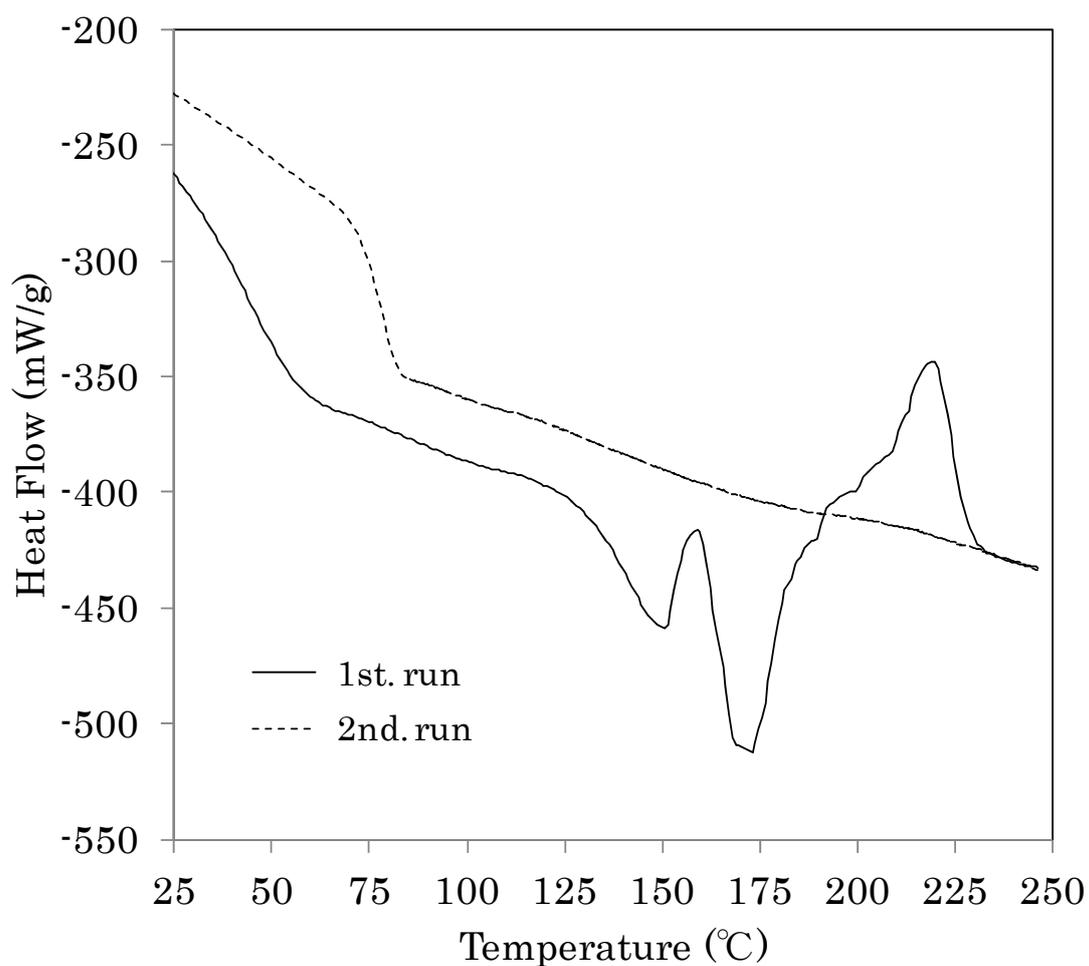


Fig. 2.2 Comparison of the 1st DSC curve (—) and the 2nd DSC curve (---) of BMI-1000/YP-50(20wt%)

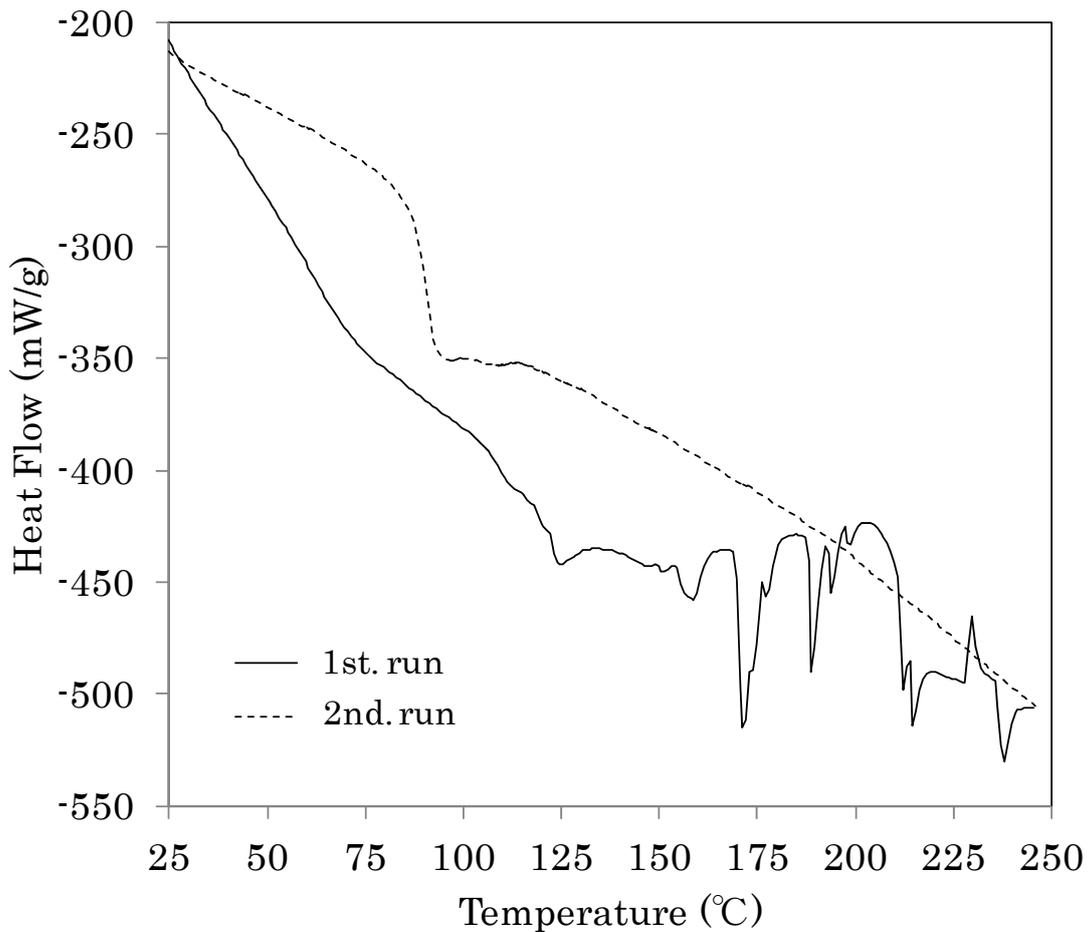


Fig. 2.3 Comparison of the 1st DSC curve (—) and the 2nd DSC curve (----) of BMI-5100/YP-50 (20wt%)

一方で、YP-50 に BMI-1000 を 20 重量%添加した樹脂組成物の発熱ピーク温度は 219°C であり (Fig. 2.2) , BMI-1000 単体の発熱ピーク温度である 239°C (Fig. 2.1) より低温であった。また BMI-5100 を 20 重量%添加した樹脂組成物においては、発熱ピークを明確に決定できないが、約 150°C からベースラインが上昇し、約 200°C で極大となり (Fig. 2.3) , BMI-5100 単体の発熱ピーク温度 206°C (Fig. 2.1) よりも低温であった。このようにフェノキシ樹脂中のビスマレイミドの反応温度がビスマレイミド単体での反応温度よりも低いことから、フェノキシ樹脂中においてビスマレイミドは、ビスマレイミド単独硬化とは異なる反応が進行していると考えられる。

Fig. 2.4 に BMI-5100 を 20 重量%添加した YP-50 の熱処理前後の IR スペクトルを示す。

吸光度は、YP-50の芳香族エーテルに由来される 1236cm^{-1} のシグナルで規格化されている。熱処理前に比べて熱処理後は、 3400cm^{-1} 付近のブロードなピークの強度が低下した。このピークはYP-50の分子構造中に存在する水酸基由来と考えられ、熱処理により水酸基の数が減少したものと考えられる。一方、ビスマレイミドは、芳香族性水酸基や脂肪族水酸基と架橋することが報告されている^{1),3)4)}。芳香族性水酸基との反応においては、塩基の共存下において生成する求核性の強いフェノキシドがビスマレイミドの二重結合と反応するとされる⁴⁾。一方で、ポリエーテルグリコールの末端水酸基は、このフェノキシドに比べて求核性は小さいが、フェノキシド同様にビスマレイミドの二重結合と反応するとされる³⁾。フェノキシ樹脂においても、ポリエーテルグリコール同様、脂肪族の水酸基を分子構造中に有している。DSCの結果でビスマレイミド添加フェノキシ樹脂の反応温度がビスマレイミド単体の反応温度に比べて低いこと、またIR測定の結果でフェノキシ樹脂中の水酸基数が減少していることから、フェノキシ樹脂分子構造中の脂肪族水酸基とビスマレイミドが、Scheme 2.2に示すように反応し、ビスマレイミドがフェノキシ樹脂分子間を架橋する構造(Fig. 2.5)が形成されていると考えた。

一方で、ビスマレイミド添加フェノキシ樹脂の反応開始温度は、いずれも複数の吸熱ピークと重なるために明確に決定することはできないものの、熱処理前におけるビスマレイミド添加フェノキシ樹脂の T_g と発熱ピーク温度は、BMI-1000を20重量%添加したYP-50では 43°C と 219°C 、BMI-5100を20重量%添加したYP-50では 59°C と約 200°C であった。一般的な成形機では、成形温度を数 $^\circ\text{C}$ 程度で制御することが可能である。これと比べるとビスマレイミドを添加したフェノキシ樹脂は、 T_g と発熱ピーク温度の差が十分に大きいため、熱成形とその後の熱処理による後架橋が可能となることが期待できる。

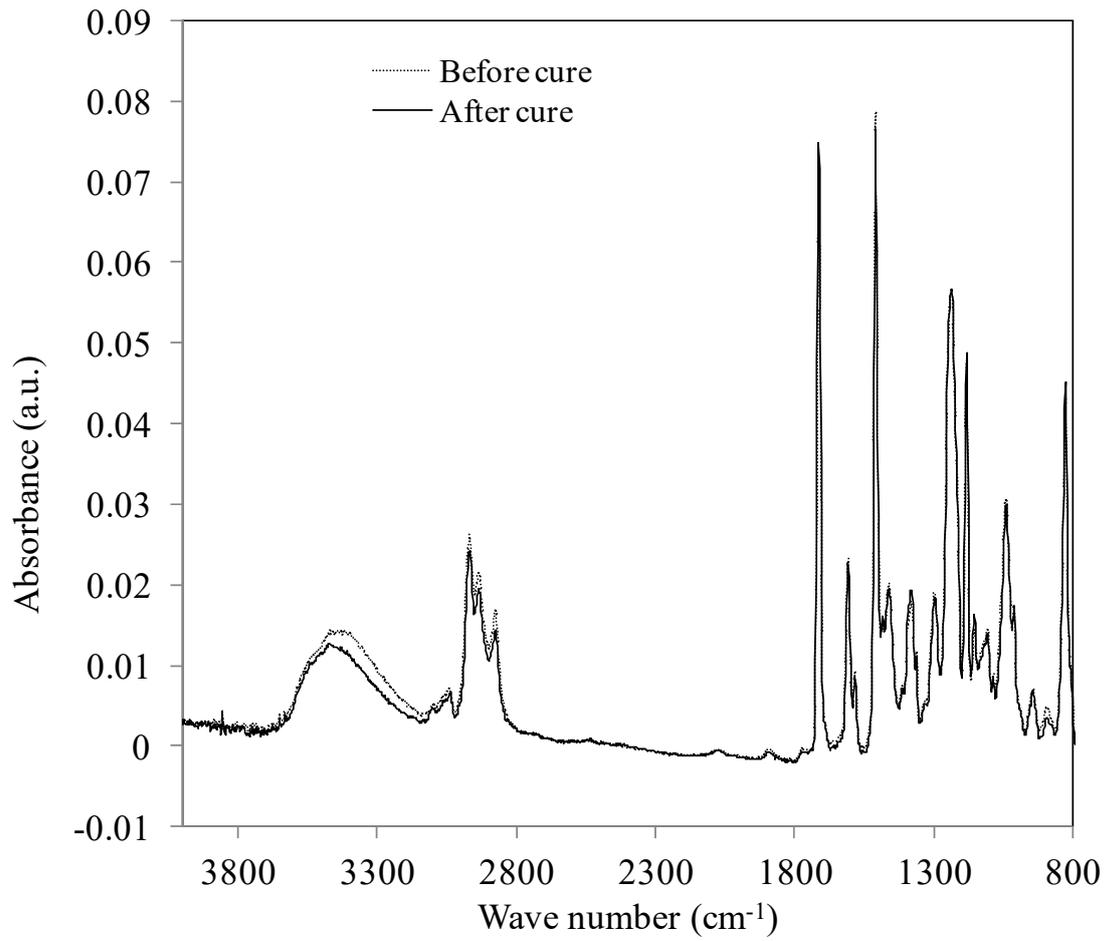
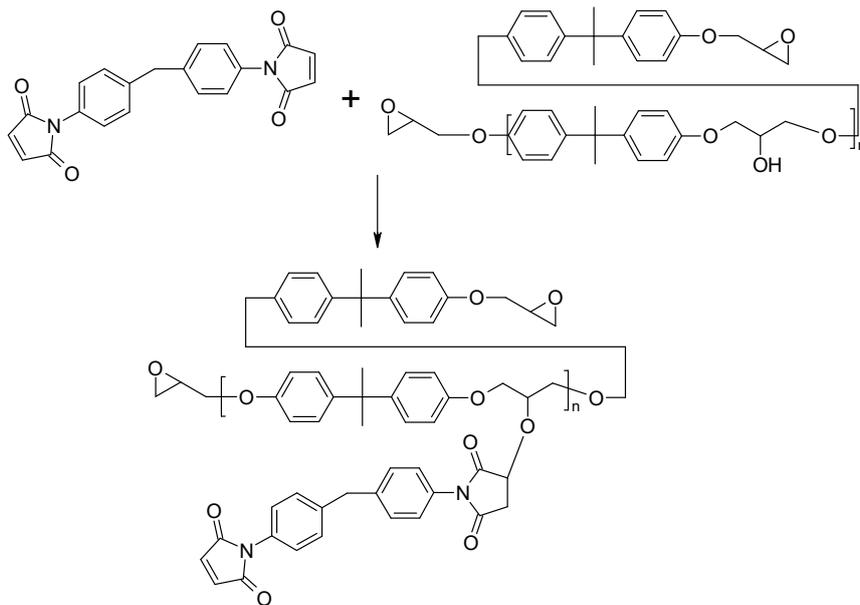


Fig. 2.4 IR spectra of BMI-5100/YP-50(20wt%) before and after curing.



Scheme 2.2 Estimated curing reaction for bismaleimide-doped phenoxy-resin.

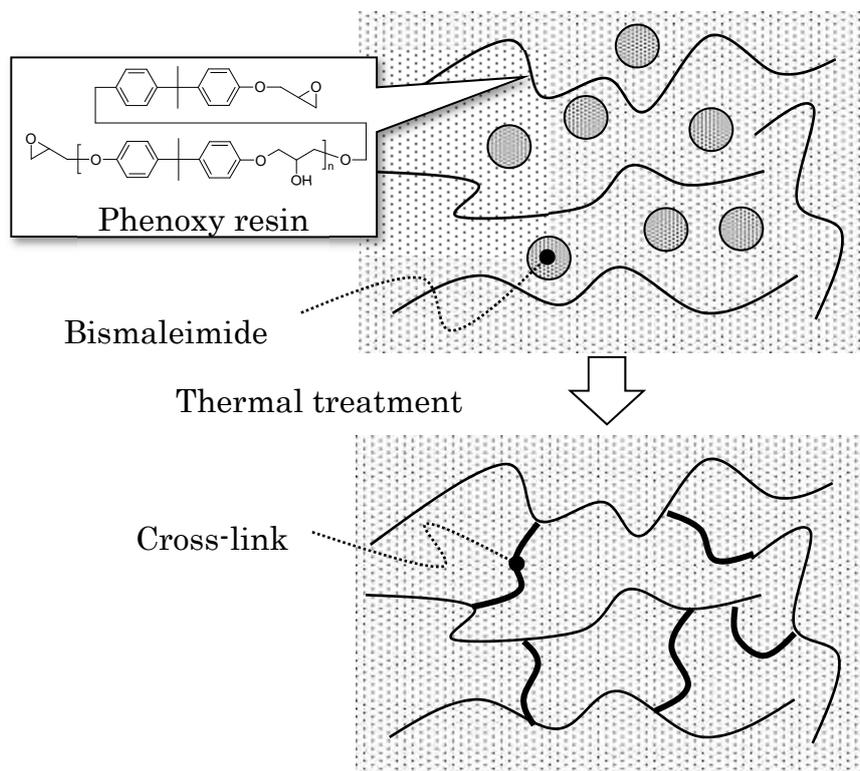


Fig. 2.5 Estimated curing structure for bismaleimide doped phenoxy resin.

2.3.3 ビスマレイミド添加によるフェノキシ樹脂の耐熱性向上

180°Cで熱処理したビスマレイミド添加フェノキシ樹脂の T_i を、小澤-Flynn-Wall 法により求めた。YP-50 を例に T_i の求め方を説明する。TGA により V_t が 5°C/min, 10°C/min, 20°C/min のときの熱重量変化を測定した(Fig. 2.6)。この測定結果から、各昇温速度において 5% 重量減少温度 T_{d5} を抽出し、横軸に T_{d5} の逆数、縦軸に V_t の対数をプロットして、傾きと式 (6) から E_a を求めた (Fig. 2.7)。この E_a , V_t , 各昇温速度における T_{d5} と式 (7), (8) から T_i を求めた。これにより YP-50 の E_a は 28.7kcal/mol, T_i は約 135°C であった。同様に YP-50 に BMI-1000, BMI-5100 を 15 重量% 添加した樹脂組成物を 180°C で熱処理したものについても E_a および T_i を求めた (Table 2.2)。

BMI-1000, BMI-5100 を添加した樹脂組成物の T_{d5} は、同じ昇温速度条件で比較すると、YP-50 よりも高い。また一方で、小澤-Flynn-Wall 法から導かれる T_i もまた、YP-50 よりもビスマレイミドを添加した樹脂組成物では向上した。これらの結果から、ビスマレイミドをフェノキシ樹脂に添加し熱処理することで、フェノキシ樹脂に比べて耐熱性が向上することが明らかとなった。さらにこれまでの DSC と IR の測定結果から、 T_i が向上した理由は、ビスマレイミドとフェノキシ樹脂の架橋により、ネットワーク構造を形成しているためであると考えられる。

一方で、BMI-1000 添加 YP-50 と BMI-5100 添加 YP-50 を比較すると、YP-50 に BMI-5100 を添加した樹脂組成物の方が、より高耐熱であった。これは、ビスマレイミドを添加した YP-50 の熱処理温度が 180°C であり、BMI-1000 を添加した YP-50 よりも発熱ピーク温度が低い BMI-5100 を添加した YP-50 で、よりフェノキシ樹脂とビスマレイミドの架橋が進んだためであると考えられる。

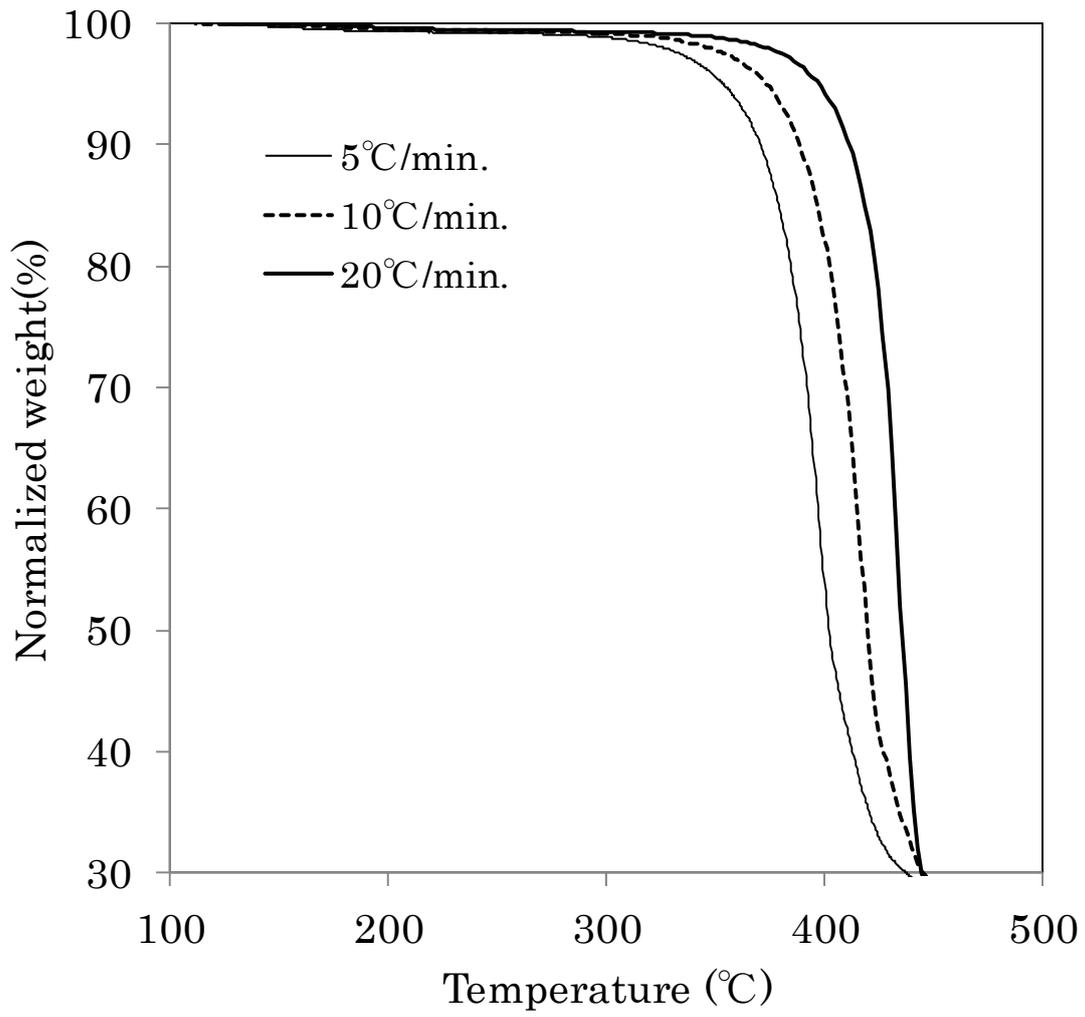


Fig. 2.6 Thermogravimetric curves of phenoxy-resin.

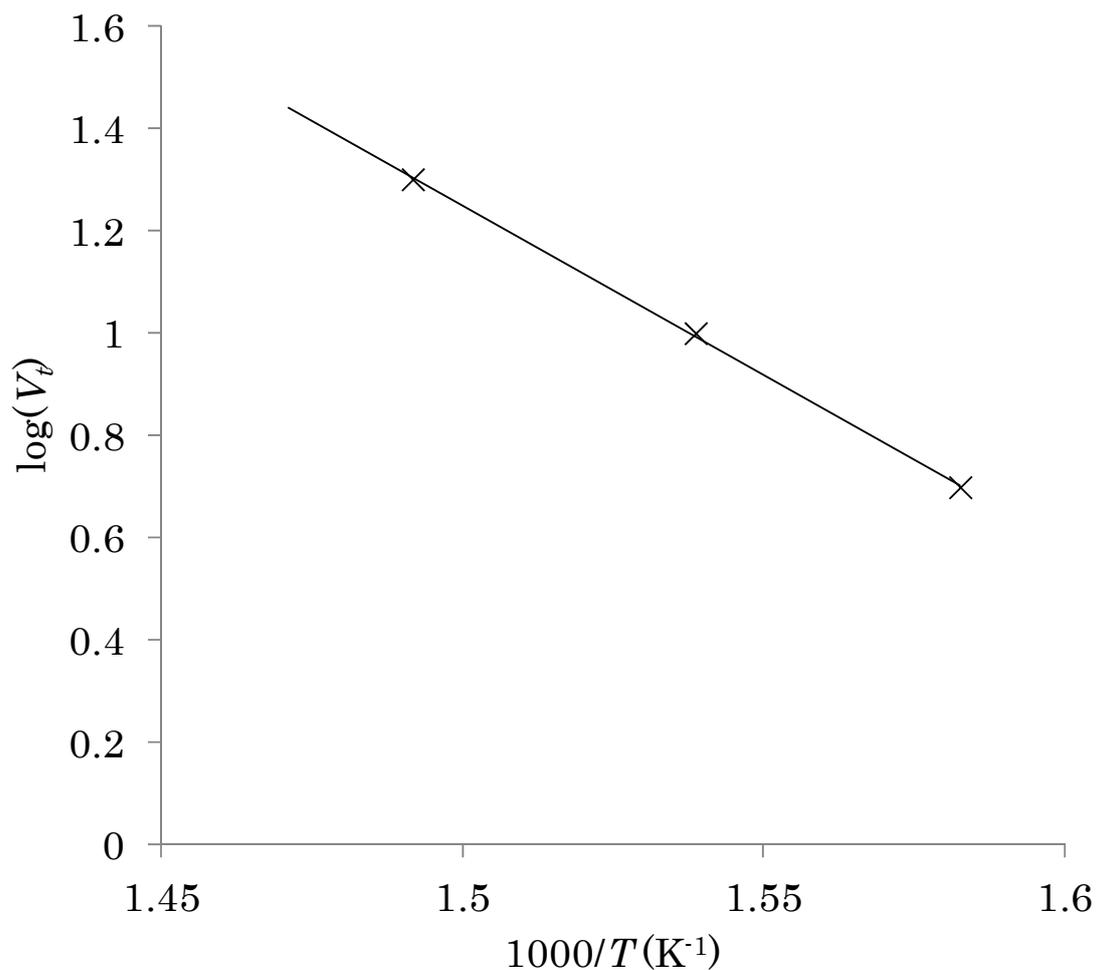


Fig. 2.7 Plots of logarithms of heating rate (V_t) versus reciprocal 5% weight reduction temperature of YP-50.

Table 2.2 Thermal stability of bismaleimide-doped phenoxy resins.

Sample	Heating rate V_t (°C/min)	5% weight reduction temperature T_{d5} (°C)	Activation energy E_a (kcal/mol)	Thermal index T_i (°C)
YP-50	5	358.7	28.7	135.5
	10	376.7		132.2
	20	397.2		133.5
BMI-1000 /YP-50	5	379.0	40.9	193.1
	10	393.2		193.3
	20	406.6		192.8
BMI-5100 /YP-50	5	375.9	47.2	208.7
	10	384.1		206.6
	20	399.4		208.3

2.3.4 フェノキシ樹脂の耐熱性のビスマレイミド添加量依存性

YP-50 に対する BMI-5100 の添加割合と、耐熱性の関係を Fig.2.8 に示す。BMI-5100 の割合が 20 重量%までは、 T_{d5} および T_i は増大した。これは 3.3 で考察したとおり、フェノキシ樹脂とビスマレイミドの架橋によるものと考えられる。一方、30 重量%では T_{d5} および T_i が 20 重量%の T_{d5} および T_i と比べて同程度か、若干低下した。BMI-5100 を添加した YP-50 の熱処理後の熱重量の変化を Fig. 2.8 に示す。測定開始温度の 200°Cから 350°Cまで、BMI-5100 添加率増大とともに、規格化重量が小さくなることが示された。たとえば BMI-5100 添加率が 10 重量%、20 重量%、30 重量%の 300°Cにおける規格化重量はそれぞれ、99.0%、98.4%、97.9%であった。これは、YP-50 と BMI-5100 との架橋に寄与しなかった BMI-5100 が、BMI-5100 添加率が増えるに従い増加し、フェノキシ樹脂-ビスマレイミドのマトリックス中から飛散したためと考えられる。

一方で、フェノキシ樹脂の水酸基数は、BMI-5100 に対して過剰であるので、BMI-5100 添加率増大に伴って BMI-5100 添加 YP-50 の架橋密度も増大すると考えられる。BMI-5100 添加率が 30 重量%のときに T_{d5} および T_i が、BMI-5100 の添加率 20 重量%に比べて同程度か、若干低下したのは、YP-50 と BMI-5100 の架橋による T_{d5} 向上の効果よりも、YP-50 と BMI-5100 との架橋に寄与しなかった BMI-5100 飛散による T_{d5} 低減の程度が上回ったためと考えられる。

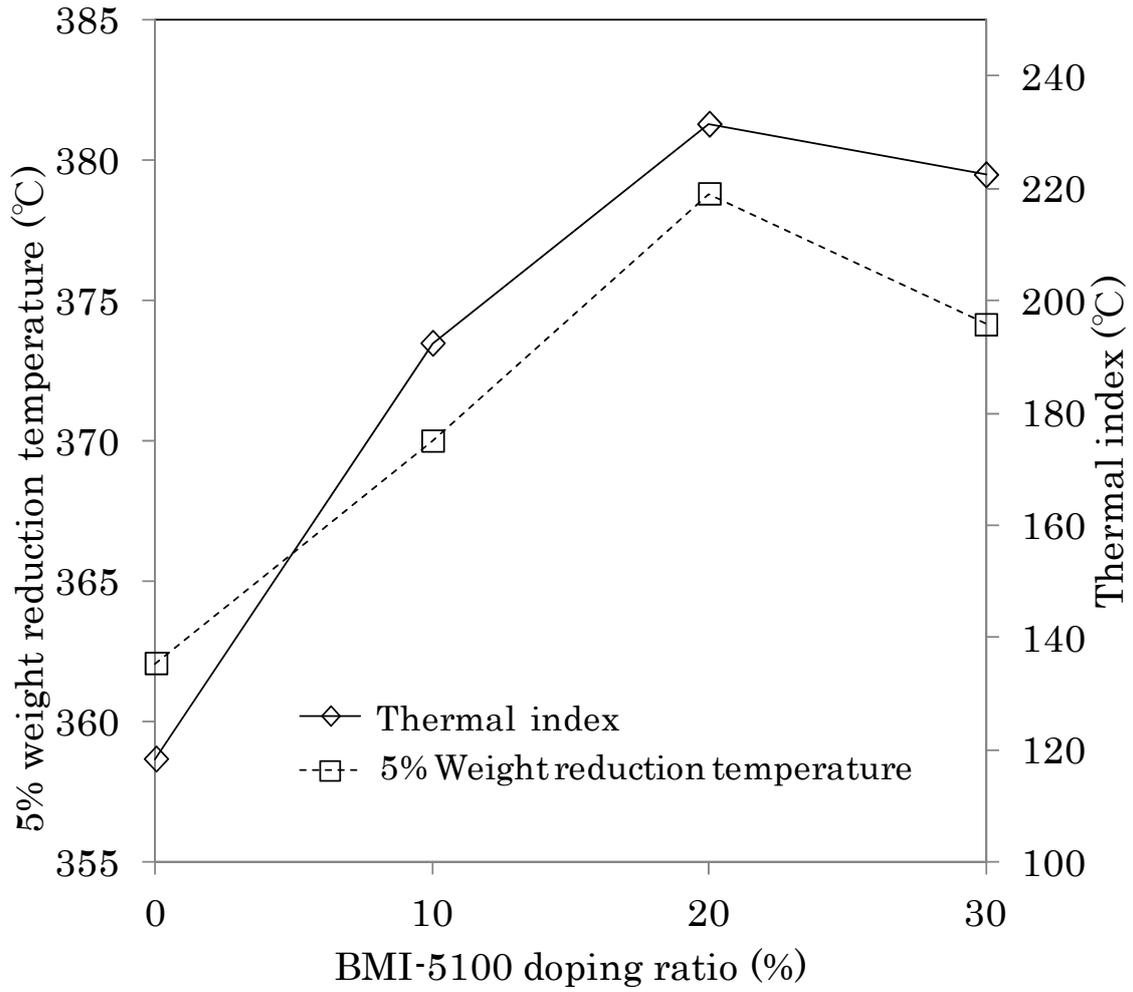


Fig. 2.8 Plots of BMI-5100 doping ratio versus 5% weight reduction temperature (—) and thermal index (---).

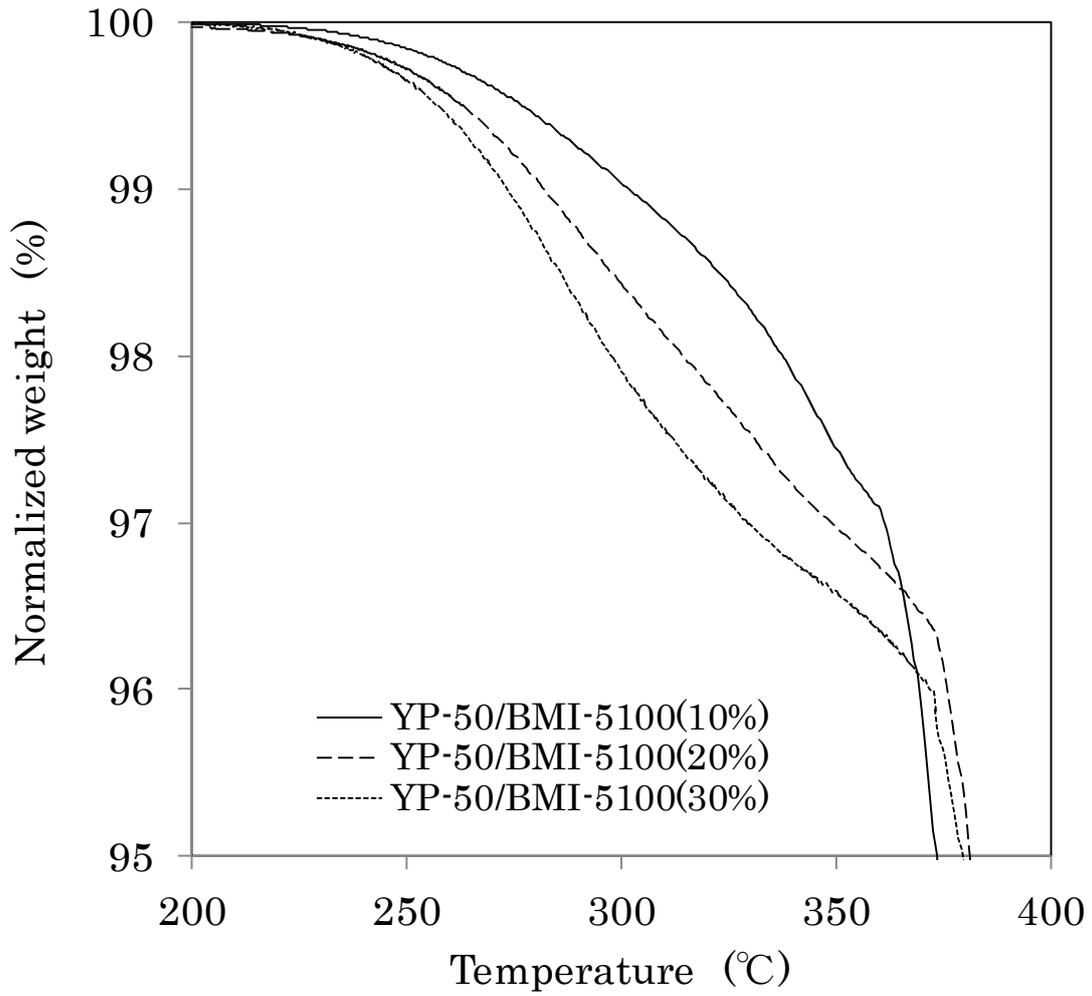


Fig. 2.9 Effect of bismaleimide doping ratio on thermo-gravimetric analysis of phenoxy resin compounds.

2.4 まとめ

加工性に優れ、低コストの汎用エンジニアリングプラスチックのフェノキシ樹脂に、熱硬化性分子であるビスマレイミドを添加した樹脂組成物について、DSC および IR により熱処理によるフェノキシ樹脂中のビスマレイミドの反応挙動を評価した。さらに、熱処理後の樹脂組成物の耐熱性を小澤-Flynn-Wall 法に基づいて、後架橋による化学的耐熱性向上の効果を評価し、本章では、以下の結論を得た。

- 1) ビスマレイミド添加フェノキシ樹脂は、ビスマレイミドの単独硬化に伴う発熱ピーク温度よりも低温で反応が進行した。また IR 測定から、ビスマレイミド添加フェノキシ樹脂は、熱処理後にフェノキシ樹脂の水酸基量が減少することが判った。これらのことから、ビスマレイミドはフェノキシ樹脂中で単独硬化ではなく、フェノキシ樹脂分子構造中の水酸基と反応していると考えられた。
- 2) 熱処理したビスマレイミド添加フェノキシ樹脂は、フェノキシ樹脂に比べてガラス転移温度が高温化した。このことから、ビスマレイミド添加フェノキシ樹脂は熱処理により架橋構造の形成が示唆された。
- 3) 上述の 2 つの結果から、ビスマレイミド添加フェノキシ樹脂は、熱処理によりフェノキシ樹脂分子に含まれる水酸基とビスマレイミドが反応し、フェノキシ樹脂間をビスマレイミド分子が後架橋する構造と推定された。
- 4) ビスマレイミド分子構造により異なるが、フェノキシ樹脂のガラス転移温度以上で、フェノキシ樹脂とビスマレイミドは反応した。ガラス転移温度以上の温度で熱成形されるため、ガラス転移温度と反応温度の差がより大きいビスマレイミドを用いることで、熱成形後の熱処理により後架橋形成が可能となると考えられた。
- 5) ビスマレイミドを適量添加したフェノキシ樹脂は、熱処理によりフェノキシ樹脂に比べて耐熱性が向上し、フェノキシ樹脂分子間のビスマレイミドによる後架橋形成が、フェノキシ樹脂の化学的耐熱性向上に有効であることを確認した。

2.5 参考文献

- 1) 竹澤由高, 高橋昭雄, 高分子基礎科学「ネットワークポリマー」, p.25, 2012.
- 2) 池田 尚志, 谷尾 昌弘, 正田 四郎, 森 邦夫, ネットワークポリマー, Vol.18, p.135, 1997
- 3) Xiaoliang Zeng, Shuhui Yu, Maobai Lai, Rong Sun, Ching-Ping Wong, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 2013 Dec; 14(6): 065001
- 4) 高岩玲生, 大山俊幸, 高橋昭雄, 第 26 回エレクトロニクス実装学会春期講演大会予稿集, p.32, 2012.
- 5) エポキシ樹脂技術協会. 総説エポキシ樹脂基礎編(I), 2003.
- 6) 小澤丈夫, 熱測定, vol.31, p.125, 2004.
- 7) L. E. Nielsen, 高分子の力学的性質, pp.11-36, 1965.
- 8) L. E. Nielsen, 高分子の力学的性質, pp.160-163, 1965.

第3章 エポキシ樹脂を添加したフェノキシ樹脂の後架橋による

硬化挙動と耐熱性

3.1 緒言

前章では、水酸基と反応する熱硬化性分子のビスマレイミド¹⁾²⁾をフェノキシ樹脂に添加、熱処理することにより、フェノキシ樹脂分子間がビスマレイミドで後架橋し、化学的耐熱性が向上することを明らかにした。さらにこの熱処理温度（後架橋反応の温度）は、ビスマレイミドの分子構造によって異なるが、フェノキシ樹脂のガラス転移温度以上であり、ガラス転移温度と反応温度の差がより大きいビスマレイミドを用いることで、熱成形と熱処理による後架橋形成の温度を分離できる可能性が示唆された³⁾。

しかしながらこの熱処理温度は、添加するビスマレイミドの分子構造に依存するため、任意の熱処理温度とするためには、その熱処理温度で後架橋反応する分子構造のビスマレイミドを添加しなければならない。

そこで、ビスマレイミド同様に水酸基と反応する熱硬化性分子である、エポキシ樹脂⁴⁾⁵⁾に着目した。エポキシ樹脂のような水酸基と反応性のある熱硬化性分子であれば、ビスマレイミド同様に、フェノキシ樹脂に添加、熱処理による後架橋で耐熱性向上が期待できる。このエポキシ樹脂は、耐熱性の電気絶縁部材にも使用され、共存する硬化触媒や硬化剤により、反応温度を制御可能であり、得られる架橋構造も硬化剤で異なる⁶⁾。さらに複数の硬化剤の共存では、相互進入網目(IPN)構造のような複雑な架橋構造の形成が報告されている⁷⁾⁸⁾。

IPN構造は、架橋形成されたPolymer A、Polymer Bにおいて、お互いの架橋構造間にPolymer A、Polymer Bが相互に入り込んだ構造(Fig.3.1a)であり、semi-IPN構造は、架橋形成されたPolymer Aに、鎖状樹脂材料Polymer Bが入り込んだ構造(Fig.3.1b)である。このような架橋構造の樹脂材料では、架橋構造前の樹脂材料に比べて熱的、機械的特性の向上が報告されている^{9)・12)}。

本章では、まずエポキシ樹脂をフェノキシ樹脂に添加、熱処理することによる硬化挙動を明らかにし、エポキシ樹脂がビスマレイミドと同様に、後架橋形成することを検証した。さらに、エポキシ樹脂の硬化剤共存化における硬化挙動を明らかにし、エポキシ樹脂添加フェノキシ樹脂とエポキシ樹脂-硬化剤添加フェノキシ樹脂における後架橋形成の違いについて

検討し、この架橋構造が化学的耐熱性に与える影響を明らかにした。

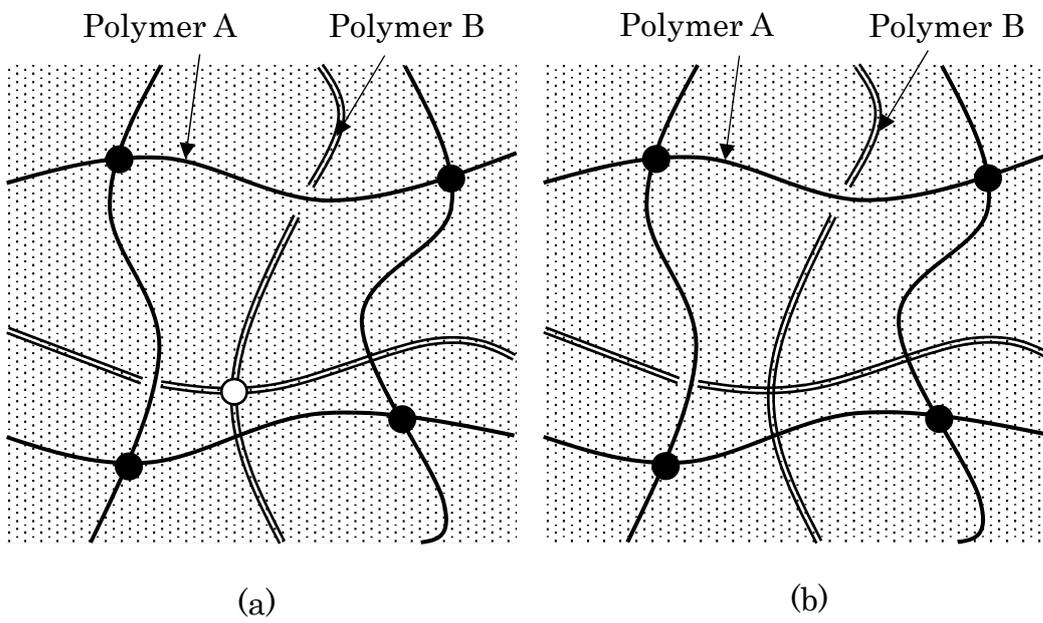


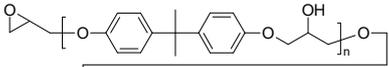
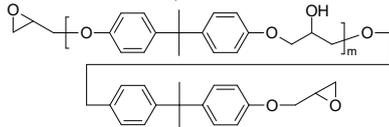
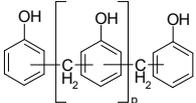
Fig.3.1 Network structure of interpenetrating polymer network(a) and semi-interpenetrating polymer network(b).

3.2 実験

3.2.1 試薬

ベース樹脂には、前節同様にビスフェノール A 型エポキシ構造フェノキシ樹脂(新日鉄住金化学製, YP-50)を用いた。YP-50 の水酸基当量は、JIS K 0070 に準拠した無水酢酸-ピリジン法により測定し、270g/eq であった。エポキシ樹脂には、ビスフェノール A 型エポキシ構造フェノキシ樹脂(三菱ケミカル製, グレード 1001, エポキシ当量 474g/eq), 硬化剤には、芳香族水酸基を分子構造中に有するノボラック型のフェノール樹脂(明和化成製, H4, 水酸基当量 105g/eq)を用いた。それぞれの分子構造を Table 3.1 に示す。硬化促進材には、イミダゾール系高温硬化触媒(四国化成製 2PHZ-PW)を用いた。これらはいずれも通常販売のグレードのものを使用した。さらにワニス化にはテトラヒドロフラン(東京化成製)の特級試薬をそのまま使用した。

Table 3.1 Structure of resins used in this study.

Name	Structure	Epoxy Equivalent (g/eq)	Hydroxyl Equivalent (g/eq)
Phenoxy resin YP-50		-	270
Epoxy resin 1001		474	-
Phenol resin H4		-	105

3.2.2 反応挙動および耐熱性評価用サンプルの調整

フェノキシ樹脂にエポキシ樹脂を当量となるように調整した混合物(e_p)を調整した。またエポキシ樹脂とフェノールノボラック樹脂のエポキシ当量と水酸基当量が等しくなるように、エポキシ樹脂-フェノール樹脂の混合物(ep)を調整した。これをフェノキシ樹脂に10, 20, 30重量%添加した樹脂混合物(ep_p[10]~[30])を調整した。組成をTable 3.2に示した。このうち、Refを除く樹脂には、イミダゾール系高温硬化触媒2PHZ-PWを、それぞれ1重量%となるように添加した。これらをそれぞれ固形分濃度20wt%となるようにテトラヒドロフランに溶解させ、各樹脂のワニスを作製した。

この樹脂ワニスを、厚さ100 μ mのバーコーターによりカプトンシート上に塗布、一昼夜室温で風乾させた後、真空乾燥機で発泡しないように6時間かけて室温で減圧して、熱処理前の樹脂薄膜を得た。

Table 3.2 Material composition of epoxy resin doped phenoxy resin samples.

Sample	Phenoxy resin	Epoxy resin	Curing agent
Ref	5.00	-	-
e_p	5.00	8.75	-
ep_p[10]	5.00	0.45	0.10
ep_p[20]	5.00	1.02	0.23
ep_p[30]	5.00	1.75	0.39

3.2.3 熱処理温度の決定

調整したエポキシ樹脂添加フェノキシ樹脂 e_p とエポキシ樹脂-フェノール樹脂の混合物 ep を、TA-Instrument製示差走査熱量計(DSC)Q200を用いて熱量変化測定した。ここで、それぞれ観測された発熱ピークを、エポキシ樹脂添加フェノキシ樹脂およびエポキシ樹脂-フェノール樹脂添加フェノキシ樹脂 $ep_p[10]$ 、 $ep_p[20]$ 、 $ep_p[30]$ の熱処理の温度とした。測定条件は、窒素雰囲気下、昇温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ とした。

3.2.4 硬化挙動評価用樹脂硬化物薄膜の作製

3.2.2で作製した樹脂ワニスは、それぞれギャップが $300\mu\text{m}$ のバーコーターを用いてカプトンシート上に塗布した。これを恒温槽に入れ、室温から2.3で測定した発熱ピーク温度まで昇温し、30分保持した。この後、発熱ピーク温度 $+40^{\circ}\text{C}$ で30分保持したのち放冷し、膜厚が約 $50\mu\text{m}$ の樹脂硬化物薄膜を得た。

3.2.5 樹脂硬化物の硬化特性評価

樹脂硬化物薄膜は、 $20\text{mm}\times 5\text{mm}$ に裁断し、アイティー計測制御製動的粘弾性測定装置(DMA)DVA220を用いて貯蔵弾性率(E')と $\tan\delta$ を測定した。ここで測定した $\tan\delta$ において観測されるピークの頂点の温度をガラス転移温度 T_g とした。測定条件は、 40°C から 200°C 、昇温速度 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、歪み 0.1% 、周波数 10Hz とした。

東ソー製ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)HLC-3820GPCを用い、樹脂硬化物中の未反応成分量と、重量平均分子量(M_w)および数平均分子量(M_n)を測定した。GPCサンプルは、約 2mg の樹脂硬化物を 2ml のテトラヒドロフランに、1日室温にて浸漬したのちに、 $0.2\mu\text{m}$ のメンブレンフィルタでろ過したものを用いた。標準ポリマーにポリスチレン、東ソー製カラムHZ-N2、テトラヒドロフランを溶離液に用い、室温において注入量 50ml 、流量 1.75ml の条件で測定した。

3.2.6 化学的耐熱性評価用樹脂硬化物の作製

化学的耐熱性評価用樹脂硬化物は、以下の通り作成した。まず厚さ 0.5mm のテフロンシー

トでスペーサを作成し、これをテフロンフィルムが貼りつけられたステンレス板上に乗せた。このスペーサ内に、3.2.2で調整した熱処理前の樹脂薄膜を重ねた。これに、テフロンフィルムを貼り付けたステンレス板をさらに重ね、真空プレスを用いて、気泡が入らないよう加重しながら、3.2.3で測定した発熱ピーク温度で30分保持したのちに、発熱ピーク温度+40℃で30分保持した。

3.2.7 化学的耐熱性評価方法

各サンプルの化学的耐熱性は、小澤-Flynn-Wall法¹³⁾により求めた、2万時間後に5%重量減となる活性化エネルギーと耐熱指数 T_i により評価した³⁾。評価装置には、TA Instruments製の熱重量測定装置（Thermo Gravimetric Analysis：TGA）Q500を用いた。空気気流下（10ml/min）で、200℃で10分保持、乾燥後に、200℃から500℃までの温度範囲において、昇温速度5℃/min、10℃/min、15℃/min、20℃/minで温度-重量曲線を測定し、それぞれの昇温速度における5%重量減少温度 T_{d5} から T_i を求めた。

3.3 結果および考察

3.3.1 エポキシ樹脂添加フェノキシ樹脂(e_p)の硬化挙動

熱処理前のエポキシ樹脂添加フェノキシ樹脂(e_p)の DSC 測定において、約 179°C に発熱ピークが観察されたことから、熱処理条件は、179°C で 30 分保持後に 219°C で 30 分保持とした。この条件で熱処理した e_p 硬化物および熱処理前の e_p の DSC 測定結果を Fig. 3.2 に示す。熱処理前に 178°C で観測された発熱ピークは、熱処理後に消失した。このことから、熱処理により、フェノキシ樹脂中におけるエポキシ樹脂の反応は完了したと考えた。

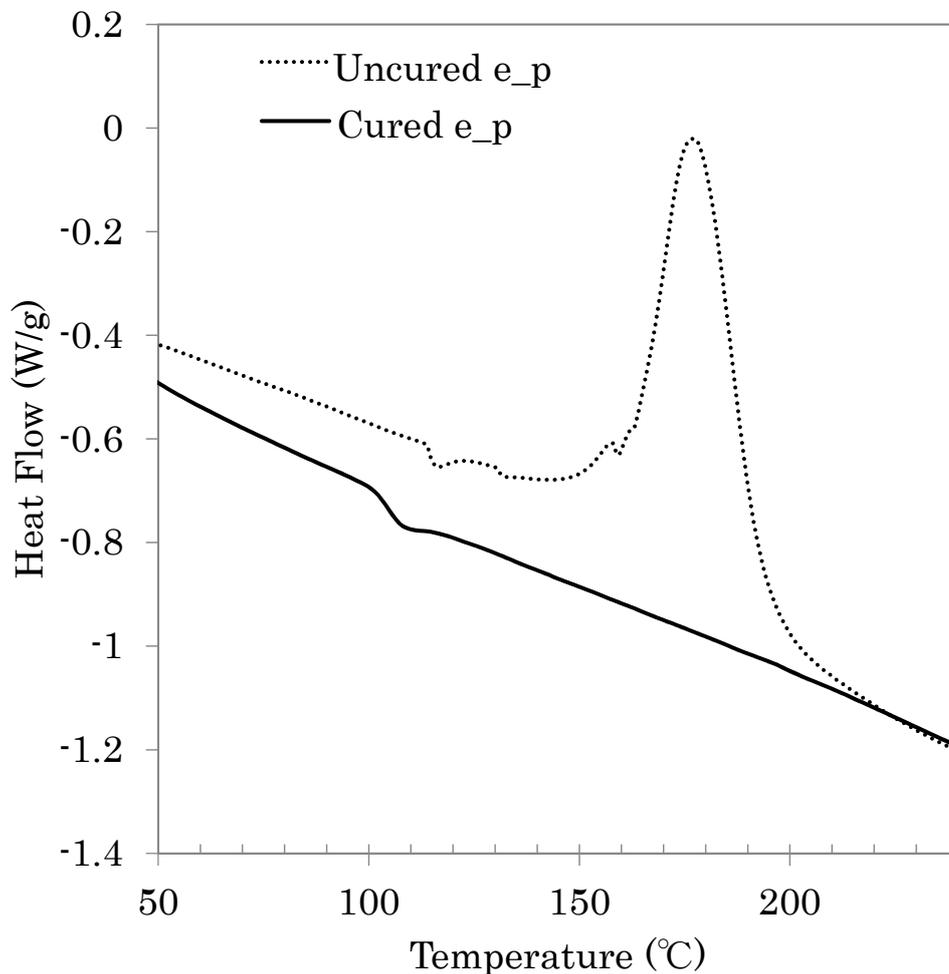


Fig. 3.2 DSC curves of uncured e_p and cured e_p.

Fig. 3.3 に e_p 硬化物と Ref の DMA 測定結果を示す。Ref では、約 72°C から貯蔵弾性率 E' が低下し、さらに約 130°C 以上では軟化に伴い E' が測定下限値以下まで低下した。e_p 硬

化物では、約 108°Cから E'の低下が観測されたが、Ref のような軟化は観測されなかった。一方で Ref および e_p 硬化物における tanδ のピークトップ温度はそれぞれ 103°C, 125°C であり、e_p 硬化物は Ref に比べて高 T_g化した。これらのことから e_p 硬化物においてエポキシ樹脂は、フェノキシ樹脂中で架橋していることが示唆された。

さらに e_p 硬化物および Ref をテトラヒドロフランに浸漬させた溶出液の GPC 測定結果を Fig. 3.4 に示す。Ref では、フェノキシ樹脂溶出に由来するピークが観測されたのに対し、e_p 硬化物ではほとんど溶出が観測されなかった。このことから、e_p 硬化物は、エポキシ樹脂硬化物とフェノキシ樹脂の混合物ではなく、Fig. 3.5 に示す様にフェノキシ樹脂とエポキシ樹脂で架橋構造を形成していると推定した。フェノキシ樹脂は、分子両末端にエポキシ基を有しているが、一方でフェノキシ樹脂は、分子構造中に多くの脂肪族水酸基を有するポリオールである。エポキシ樹脂は、脂肪族水酸基およびポリオールと反応する⁴⁾⁶⁾。フェノキシ樹脂の分子量末端のエポキシ基数より脂肪族水酸基数のほうが多いことから、フェノキシ樹脂分子構造中のエポキシ樹脂との反応よりも、脂肪族水酸基とエポキシ樹脂が反応し、フェノキシ樹脂間の架橋構造が形成されたと考えられる。このことは、フェノキシ樹脂は、エポキシ樹脂の硬化剤として作用し、架橋構造を形成することを示している。

一方、フェノキシ樹脂のガラス転移温度は、DMA 測定の tanδピークトップ温度から 105°Cであった(Fig.3.2)。後架橋を形成するための熱処理温度は上述のとおり 179°Cであった。前節のビスマレイミドと同様にエポキシ樹脂においてもフェノキシ樹脂中では、熱成形後の熱処理により後架橋形成が可能となると考えられた。

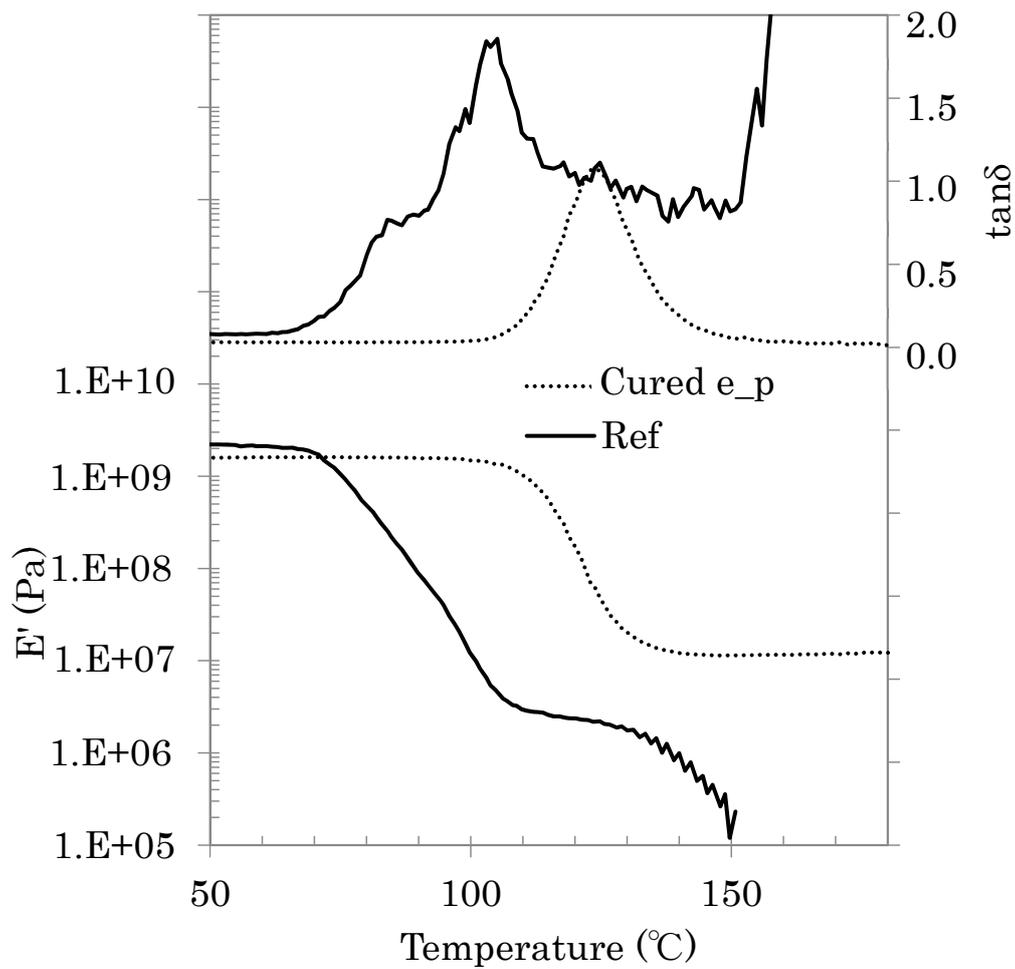


Fig. 3.3 DMA curves of cured e_p and Ref.

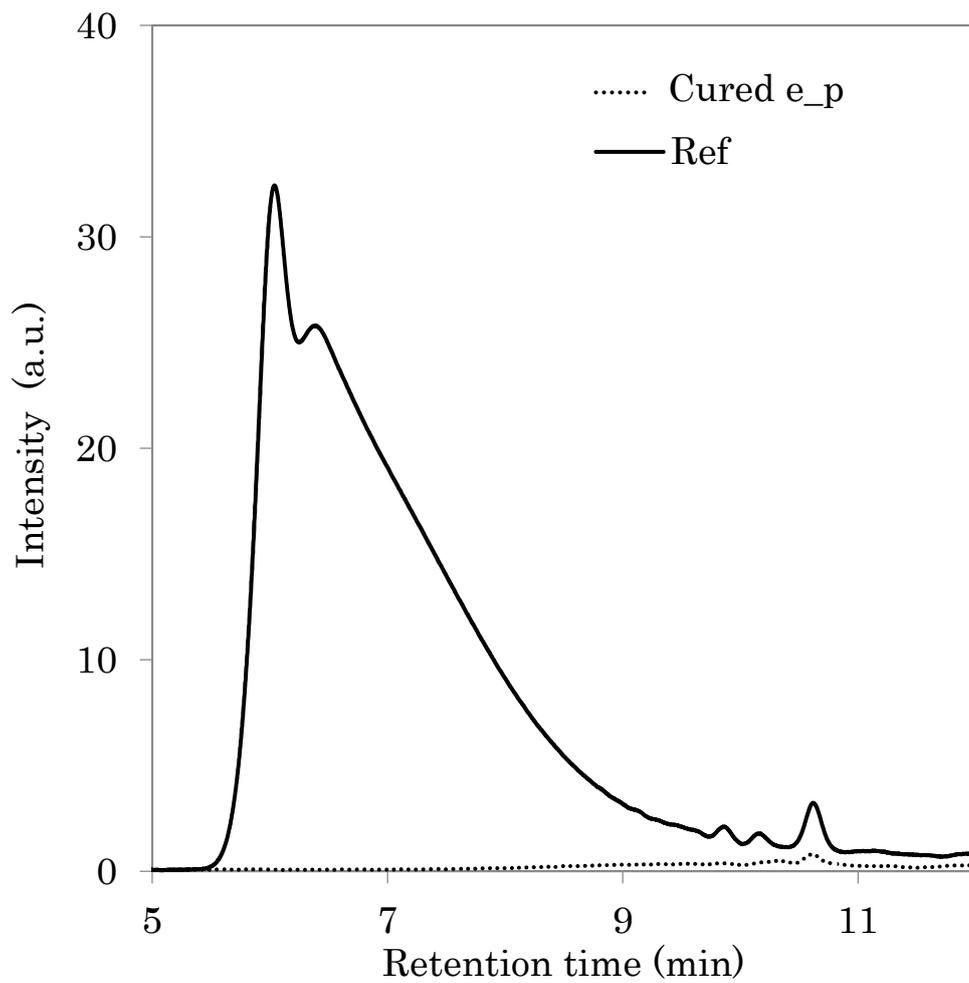


Fig. 3.4 GPC chart of eluents of cured e_p and Ref.

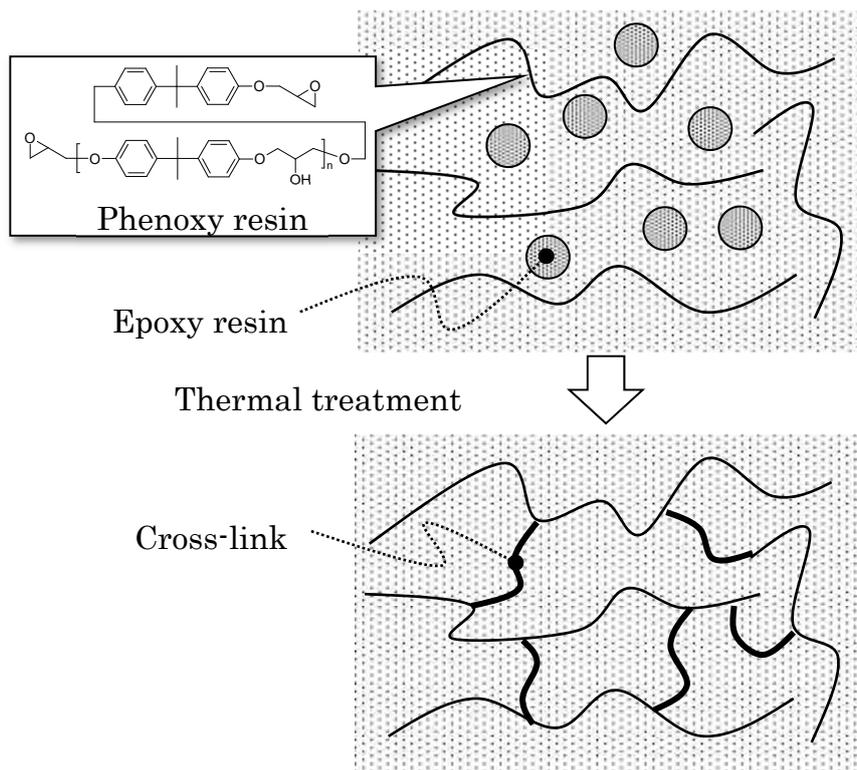


Fig. 3.5 Estimated curing structure for epoxy resin doped phenoxy resin.

3.3.2 エポキシ樹脂-フェノール樹脂添加フェノキシ樹脂(ep_p)の硬化挙動

熱処理前のエポキシ樹脂-フェノール樹脂混合物(ep)の DSC 測定において、約 178°C に発熱ピークが観察されたことから、熱処理条件は、178°C で 30 分保持後に 218°C で 30 分保持とした。この条件でエポキシ樹脂-フェノール樹脂添加フェノキシ樹脂 ep_p[10], ep_p[20], ep_p[30] を熱処理した。ep_p[30] 硬化物および ep 硬化物、熱処理前の ep の DSC 測定結果を Fig. 3.6 に示す。熱処理前の ep において 178°C に観測された発熱ピークは、ep 硬化物においては観測されなかった。また、フェノキシ樹脂に ep を 30wt% 添加した ep_p[30] 硬化物でも、同様に観測されなかった。エポキシ樹脂とフェノール樹脂は、エポキシ樹脂中のエポキシ基とフェノール樹脂中の芳香族水酸基が反応する⁴⁾⁶⁾。これらの結果から、フェノキシ樹脂中において、エポキシ樹脂とフェノール樹脂は反応が完了したと考えた。

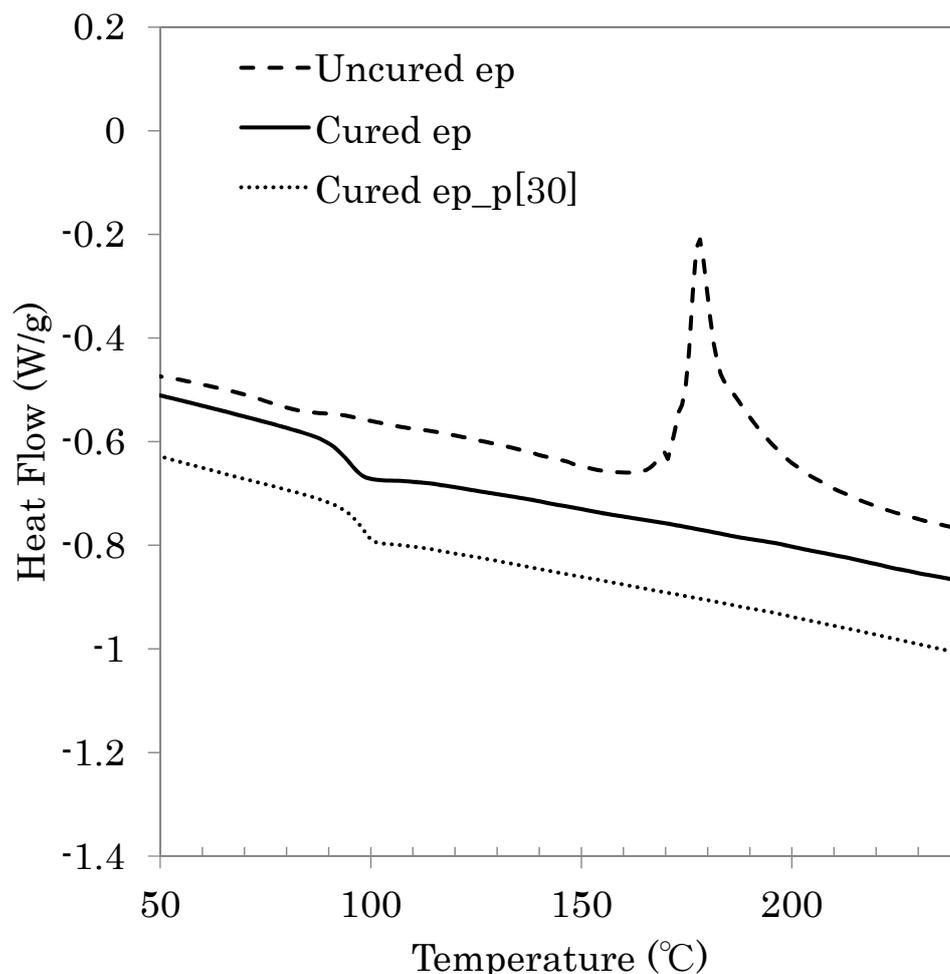


Fig. 3.6 DSC curves of non-cured ep and cured ep, cured ep_p[20].

Fig. 3.7 に ep_p 硬化物と, Ref の DMA 測定結果を示す。ep_p[10]~[30]のいずれの硬化物も, 測定温度範囲において, Ref のような軟化による E'の低下は観測されなかった。一方で, ep_p[10]~[30]の硬化物における tanδ のピークトップ温度は, 109°C, 111°C, 114°Cであり, フェノキシ樹脂に添加したエポキシ樹脂-フェノール樹脂 ep の添加量増大に伴い, T_g は高温化した。

これは, ep_p[10]~[30]硬化物において, フェノキシ樹脂中でエポキシ樹脂とフェノール樹脂の架橋が進行していること, また 3.3.1 で検討した e_p 硬化物と ep_p 硬化物の熱処理温度が, おおよそ同じであるため, ep_p[10]~[30]の硬化物においてもフェノキシ樹脂間の架橋がエポキシ樹脂により形成されること, によりエポキシ樹脂-フェノール樹脂添加フェノキシ樹脂の架橋密度が増大したためと考えた。すなわち, エポキシ樹脂-フェノール樹脂添加フェノキシ樹脂では, フェノキシ樹脂とフェノール樹脂が, エポキシ樹脂の硬化剤として作用し, 熱処理によりフェノキシ樹脂-エポキシ樹脂, フェノール樹脂-エポキシ樹脂の反応が進行していると考えた。

次に, ep_p[10]~[30]の硬化物および Ref をテトラヒドロフランに浸漬させた溶出液の GPC 測定結果を Fig.3.8 に示す。Ref で観測されるフェノキシ樹脂溶出に由来するピークは, ep の添加量が増加するに従ってその強度が低下した。

Fig. 3.9 に ep_p[10]~[30]および Ref におけるフェノキシ樹脂の重量分率と, テトラヒドロフラン溶出液の溶出物ピーク面積の関係を示す。Ref, ep_p[10]~[30]の硬化物から溶出されるフェノキシ樹脂に由来するピーク面積は, ep 量の増大に伴い, 溶出量が低下した。しかし, フェノキシ樹脂の重量分率と溶出量は比例関係にないことが判った。このことは, 上述したとおり, 熱処理によりフェノキシ樹脂中に, フェノキシ樹脂-エポキシ樹脂, フェノール樹脂-エポキシ樹脂の架橋構造が形成され, エポキシ樹脂-フェノール樹脂添加フェノキシ樹脂硬化物は, テトラヒドロフランに溶けにくくなったためであると考えられた。

Fig.3.10 に ep_p[10], ep_p[20], ep_p[30]の硬化物と Ref のテトラヒドロフラン溶出液における M_wおよび分散度(M_w/M_n)を示す。エポキシ樹脂-フェノール樹脂 ep の添加量増大に伴い, M_wは低下した。一方で分散度は, エポキシ樹脂-フェノール樹脂添加量が 10wt%, 20wt% 添加で低下し, その後 30wt%で増加した。

上述したとおり DSC 測定から ep_p[10], ep_p[20], ep_p[30]の硬化物では, フェノキシ樹脂中のエポキシ樹脂とフェノール樹脂は反応が完了し, かつ高 T_g 化した。このことからフェノキシ樹脂中で, エポキシ樹脂は, フェノール樹脂もしくはフェノキシ樹脂と架橋構造形成に伴う高分子量化が進行し, 溶出物の M_w が低下したと考えられる。一方で溶出液の分散度が溶出液の M_w のようにエポキシ樹脂-フェノール樹脂添加量に依存しない理由は, エポキシ樹脂が, フェノール樹脂だけでなくフェノキシ樹脂とも架橋反応するために, エポキシ樹脂のエポキシ当量と, フェノール樹脂の水酸基当量の当量比がずれた結果, エポキシ樹脂-フェノール樹脂添加量の増大に伴って, 反応途中のエポキシ樹脂とフェノール樹脂の架橋体, あるいは未反応のフェノール樹脂の量が多くなったためと考えられる。

以上のことから, エポキシ樹脂-フェノール樹脂添加フェノキシ樹脂は熱処理により, Fig. 3.11 に示すように, フェノキシ樹脂間の架橋構造とフェノキシ樹脂中にフェノール樹脂とエポキシ樹脂による架橋構造が存在する IPN 構造を形成することが示唆される。

また, フェノキシ樹脂のガラス転移温度は, DMA 測定の $\tan\delta$ ピークトップ温度から 105 °Cであった(Fig.3.2)。一方で, エポキシ樹脂-フェノール樹脂添加フェノキシ樹脂においてフェノキシ樹脂中で後架橋を形成する熱処理温度は 178°Cであった。エポキシ樹脂-添加フェノキシ樹脂と同様にエポキシ樹脂とフェノール樹脂を添加したフェノキシ樹脂においても, 熱成形後の熱処理により後架橋形成が可能となると考えられた。

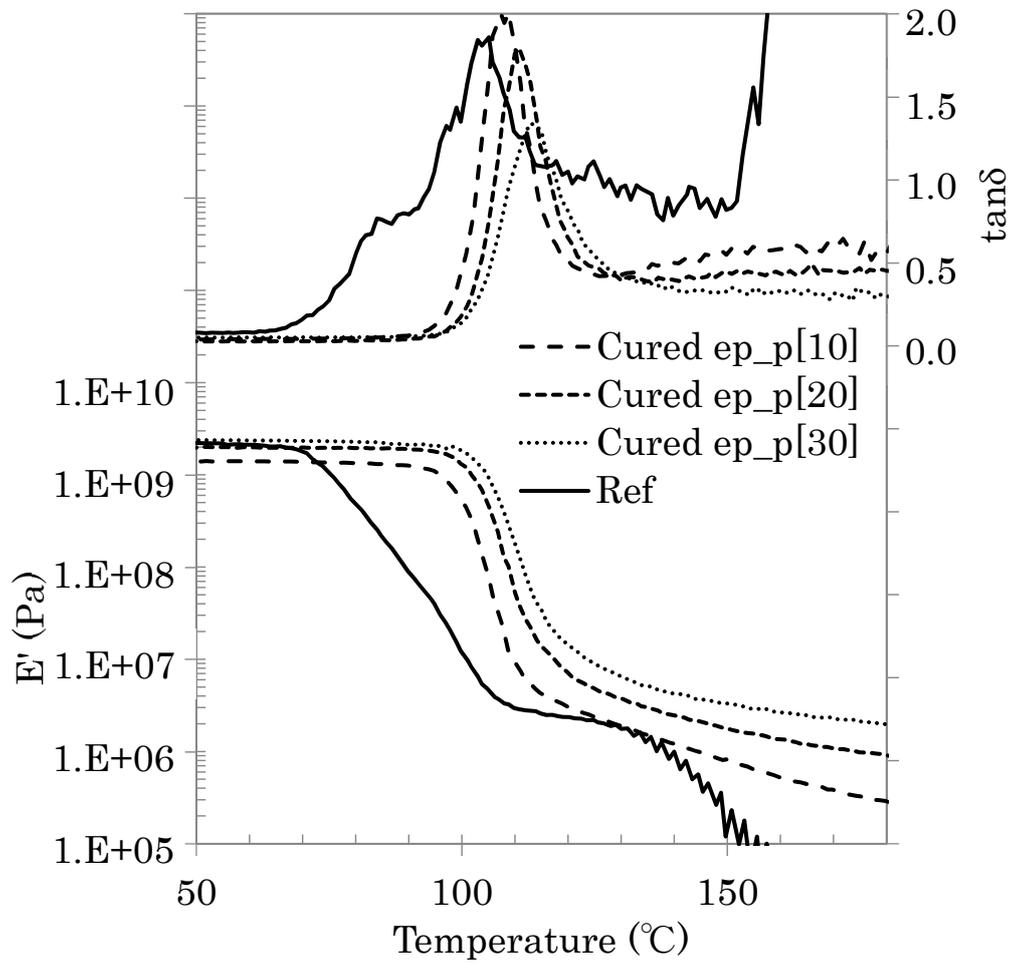


Fig. 3.7 DMA curves of cured ep_p[10], [20], [30] and Ref.

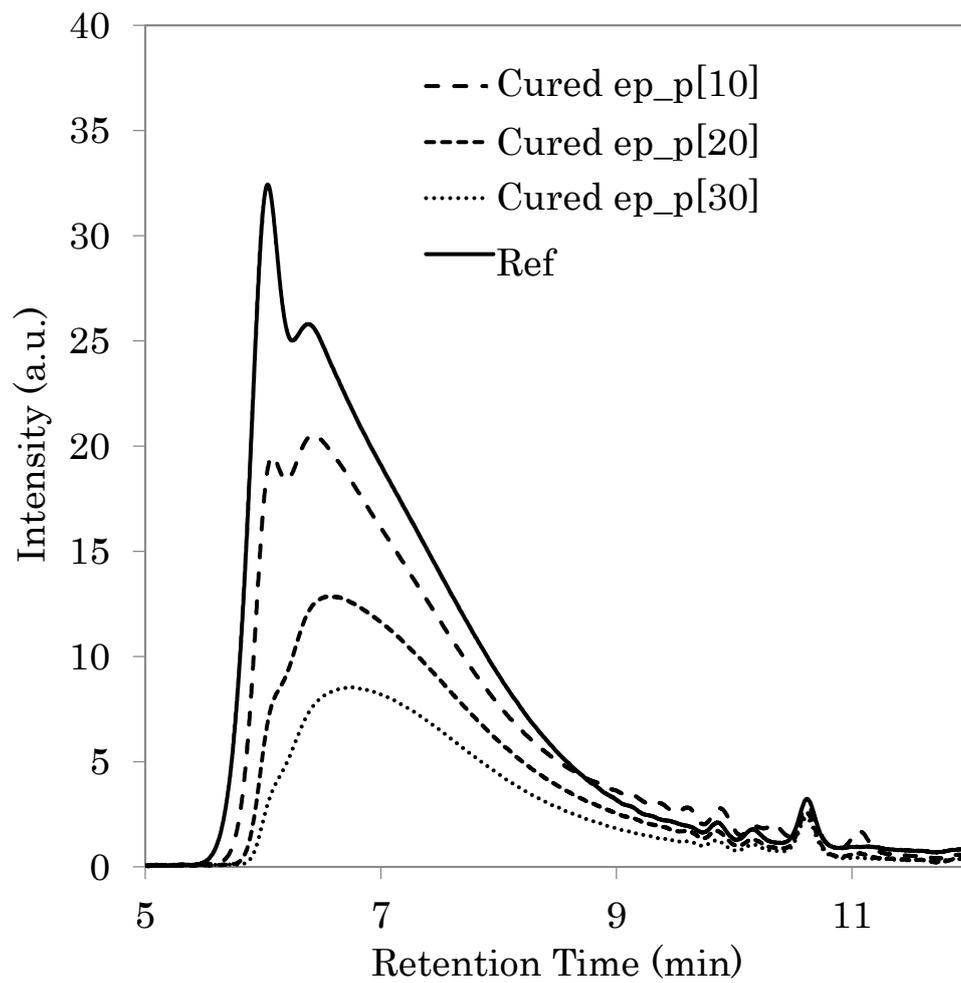


Fig. 3.8 GPC chart of eluent of cured ep_p[10]~[30] and Ref.

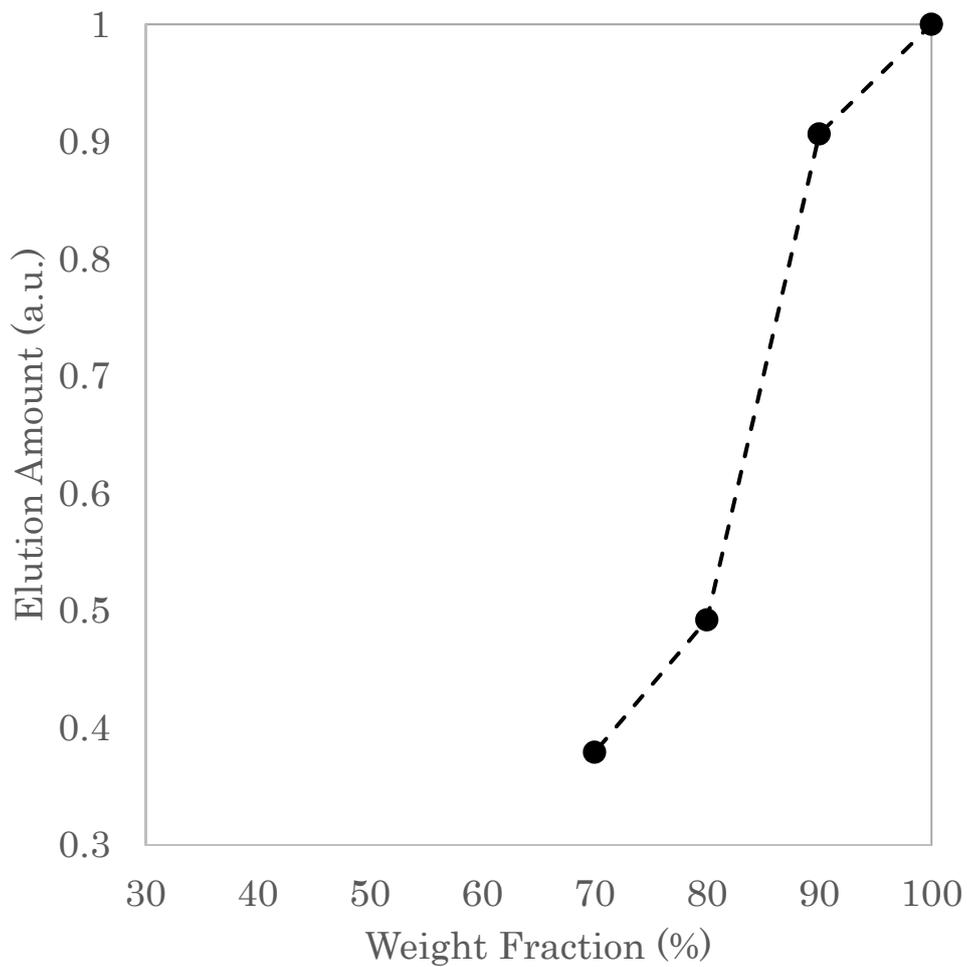


Fig. 3.9 Relationship between weight fraction of phenoxy resin and elution amount of cured ep_p, Ref.

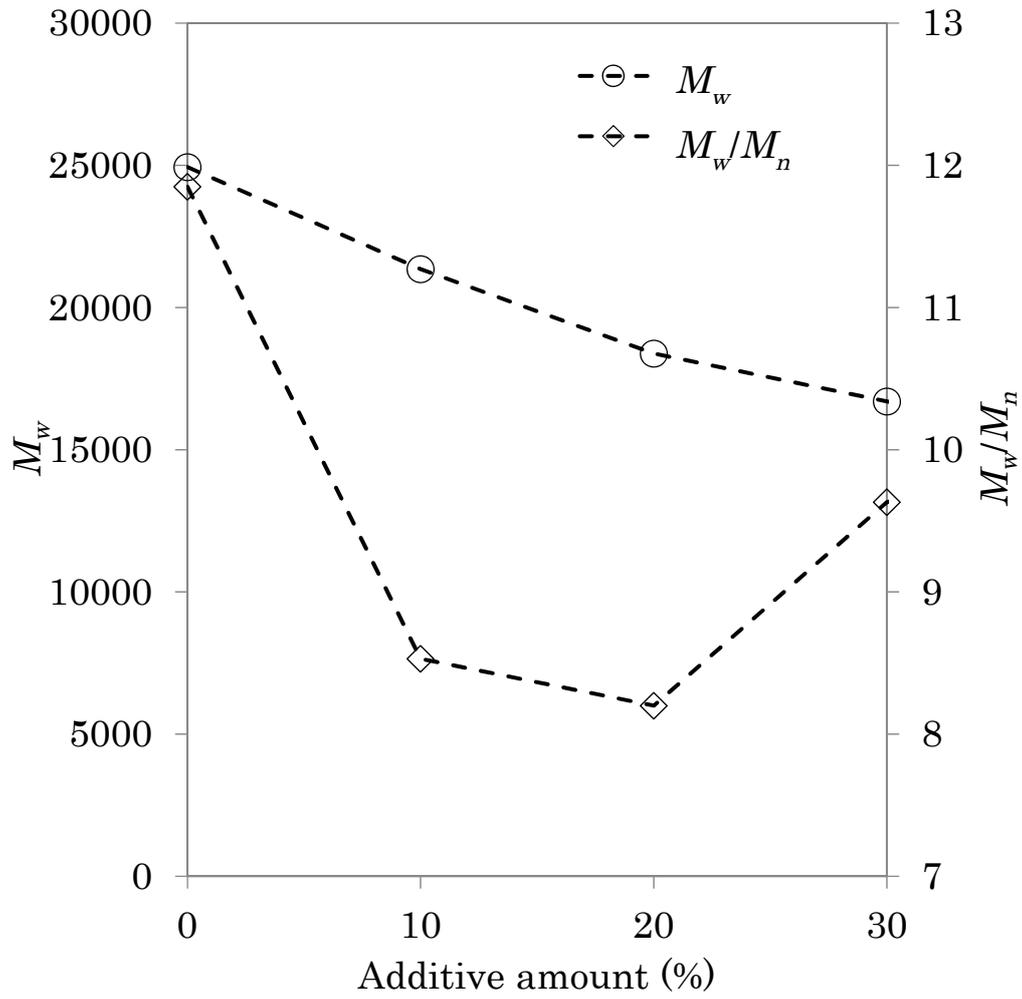


Fig. 3.10 Relationship between additive amount of ep in cured ep_p and M_w , M_w/M_n

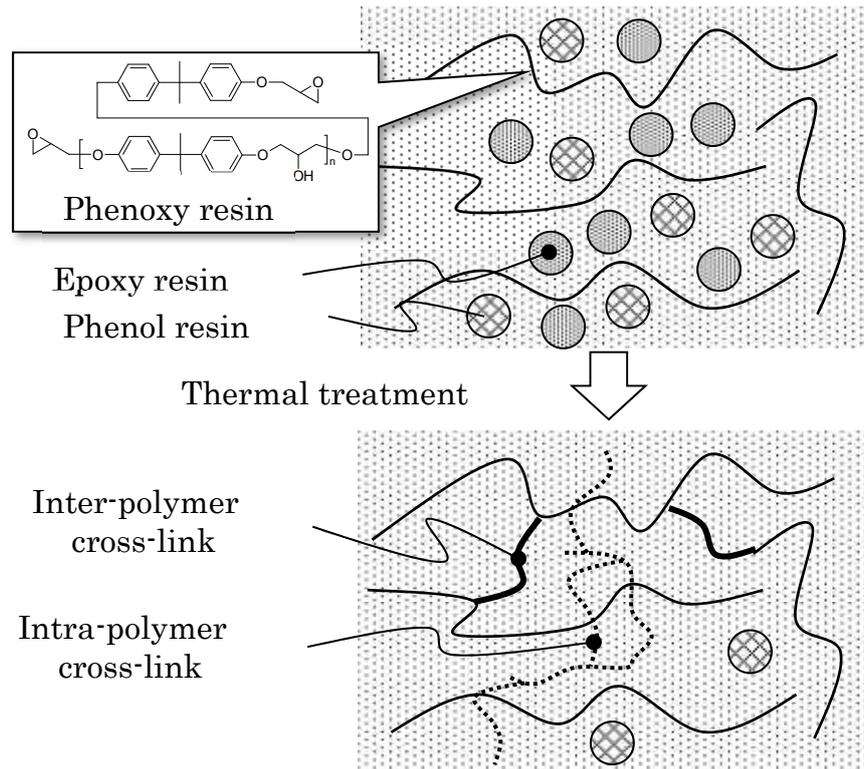


Fig. 3.11 Estimated curing structure for epoxy resin and phenol resin equivalented mixture doped phenoxy resin.

3.3.3 エポキシ樹脂およびエポキシ樹脂-フェノール樹脂添加フェノキシ樹脂硬化物の耐熱性

昇温速度 5°C/min, 10°C/min, 15°C/min, 20°C/min における 5%重量減少温度 T_{d5} および, それを用いて小澤-Flynn-Wall 法により求めた耐熱指数 T_i を Table 3.3 に示す。

e_p 硬化物の T_i は 110°C, Ref の T_i は 94°C であり, e_p 硬化物では Ref に比べて T_i が向上した。これは, これまでの DMA, GPC の測定結果からフェノキシ樹脂間にエポキシ樹脂による架橋構造が形成されたためと考えられる。

一方で ep_p 硬化物では, Ref に比べてエポキシ樹脂-フェノール樹脂添加フェノキシ樹脂の T_i はエポキシ樹脂-フェノール樹脂添加量の増大に伴って高温化し 20wt% で 142°C と極大値を示した。しかしエポキシ樹脂-フェノール樹脂の添加量 30wt% では T_i は 113°C と低温化した。任意の昇温速度における T_{d5} も, Ref に比べて 20wt% まではエポキシ樹脂-フェノール樹脂添加量の増大に伴って高 T_{d5} 化し, 30wt% では, 20wt% に比べて低 T_{d5} 化した。これは ep_p[30] 硬化物には, ep_p[10], ep_p[20] に比べて熱により飛散しやすい成分が多く含まれていることを示唆している。

前節において DMA および GPC の測定結果から, ep_p 硬化物ではフェノキシ樹脂中に, エポキシ樹脂とフェノール樹脂による架橋とフェノキシ樹脂間の架橋が形成されると考えられた。さらに ep_p[30] 硬化物の分散度が増大した理由を, エポキシ樹脂とフェノール樹脂架橋形成過程で生じる, 反応途中のエポキシ樹脂とフェノール樹脂の架橋体, あるいは未反応のフェノール樹脂によるものと考察した。これらのことから ep_p[30] 硬化物で T_{d5} 並びに T_i が低下した理由は, この反応途中のエポキシ樹脂とフェノール樹脂の架橋体, あるいは未反応のフェノール樹脂によると考えられる。

また ep_p[10], ep_p[20], ep_p[30] の硬化物はいずれも e_p 硬化物に比べて高 T_i であった。このことは, e_p 硬化物のようなフェノキシ樹脂間の架橋形成のみ比べて, ep_p 硬化物のようにフェノキシ樹脂内で IPN 構造の形成が, 高 T_i 化に有効であることを示すものと考えられる。

Table 3.3 TGA results and calculated E_a , T_i of samples.

Sample	Heating rate (°C/min)	5% weight reduction temperature T_{d5} (°C)	Activation energy E_a (kJ/mol)	Thermal index T_i (°C)
Ref	5	340.5	94.9	94
	10	365.4		
	15	380.6		
	20	384.5		
e_p	5	341.7	106.6	110
	10	358.3		
	15	370.4		
	20	383.6		
ep_p[10]	5	353.1	111.6	128
	10	373.9		
	15	387.8		
	20	392.1		
ep_p[20]	5	363.2	124.3	142
	10	381.5		
	15	393.1		
	20	400.6		
ep_p[30]	5	353.7	105.2	113
	10	373.8		
	15	389.2		
	20	396.2		

3.4 まとめ

本章では、ビスマレイミド同様に、水酸基と反応性があり、硬化触媒や硬化剤により、反応温度や架橋構造が制御可能なエポキシ樹脂を、フェノキシ樹脂に添加した樹脂組成物について、熱処理による後架橋形成と化学的耐熱性について検討した。

この中で、まずエポキシ樹脂をフェノキシ樹脂に添加、熱処理することによる硬化挙動を明らかにし、エポキシ樹脂がビスマレイミドと同様に、後架橋形成することを検証した。さらに、エポキシ樹脂の硬化剤(フェノール樹脂)共存化における硬化挙動を明らかにし、エポキシ樹脂添加フェノキシ樹脂とエポキシ樹脂-フェノール樹脂添加フェノキシ樹脂における後架橋形成の違いについて検討し、この架橋構造が化学的耐熱性に与える影響を明らかにし、以下の結論を得た。

- 1) エポキシ樹脂添加フェノキシ樹脂は、熱処理によりガラス転移温度が高温化した。さらに熱処理したエポキシ樹脂添加フェノキシ樹脂は、熱処理前には可溶のテトラヒドロフランに対して溶出しなかった。これらのことから、熱処理によってエポキシ樹脂は、フェノキシ樹脂分子間を架橋しており、フェノキシ樹脂はエポキシ樹脂に対して硬化剤として作用すると考えられた。
- 2) エポキシ樹脂とその硬化剤であるフェノール樹脂を添加フェノキシ樹脂では、DSC測定から熱処理後に、エポキシ樹脂とフェノール樹脂の硬化発熱のピークが消失した。また、フェノキシ樹脂へのエポキシ樹脂-フェノール樹脂の添加量増大に伴い、ガラス転移温度も高温化した。このことから、フェノキシ樹脂中において、エポキシ樹脂とフェノール樹脂の架橋構造が形成されていることが示唆された。
- 3) 熱処理後のエポキシ樹脂-フェノール樹脂添加フェノキシ樹脂を、テトラヒドロフランに浸漬して得られる溶出物量は、フェノキシ樹脂へのエポキシ樹脂-フェノール樹脂の添加量と比例しないことから、エポキシ樹脂とフェノール樹脂の架橋構造以外の架橋構造形成が示唆された。
- 4) エポキシ樹脂添加フェノキシ樹脂と、エポキシ樹脂-フェノール樹脂添加フェノキシ樹脂の反応温度(熱処理温度)は、何れも同じ温度であったこと、上述 3)の結果から、エポ

キシ樹脂-フェノール樹脂添加フェノキシ樹脂では、熱処理により、フェノキシ樹脂とエポキシ樹脂、フェノール樹脂とエポキシ樹脂の二種の反応がおおよそ同時に進行することが示唆された。これは、エポキシ樹脂とフェノール樹脂の架橋構造とフェノキシ樹脂分子間をエポキシ樹脂で架橋する構造がそれぞれ形成される IPN 構造であると考えられた。

- 5) エポキシ樹脂添加フェノキシ樹脂，エポキシ樹脂-フェノール樹脂添加フェノキシ樹脂ともに，フェノキシ樹脂のガラス転移温度以上の熱処理温度で，フェノキシ樹脂中で架橋構造を形成した。これにより，熱成形後の熱処理により後架橋形成が可能となると考えられた。
- 6) エポキシ樹脂添加フェノキシ樹脂および，エポキシ樹脂-フェノール樹脂添加フェノキシ樹脂は，いずれも熱処理によりフェノキシ樹脂に比べて化学的耐熱性が向上した。また，適量のエポキシ樹脂-フェノール樹脂を添加したエポキシ樹脂-フェノール樹脂添加フェノキシ樹脂は，エポキシ樹脂添加フェノキシ樹脂に比べて化学的耐熱性が向上することが判った。上述の結果とあわせて，フェノキシ樹脂へのエポキシ樹脂-フェノール樹脂添加と熱処理による後架橋は，化学的耐熱性の向上に有効である。

3.5 参考文献

- 1) 竹澤由高, 高橋昭雄, 高分子基礎科学「ネットワークポリマー」, p.25, 2012.
- 2) Xiaoliang Zeng, Shuhui Yu, Maobai Lai, Rong Sun, Ching-Ping Wong, Sci. Technol. Adv. Mater. 2013 Dec; 14(6): 0650012)
- 3) 武田新太郎他. ネットワークポリマー. 2017, vol.38, p.128
- 4) 田中芳雄, 垣内弘. 有機合成化学. 1968, Vol.26, no.1, p. 37
- 5) エポキシ樹脂技術協会. 総説エポキシ樹脂基礎編(I), 2003.
- 6) 田中良平, 色材協会誌, Vol.64, No.10, p655, 1991.
- 7) 奥村浩史, 大越雅之, 長谷川喜一, 門多丈治, ネットワークポリマー, Vol.24, No.2, p.104, 2003.
- 8) 奥村 浩史, 大越 雅之, 長谷川 喜一, 門多 丈治, ネットワークポリマー, Vol.24, No.3, p.148, 2003.
- 9) 秋山三郎, ネットワークポリマー, Vol.9, No.4,p.216,1988.
- 10) K. Mimura, H.Ito, H.Fujioka, Polymer, Vol.41, No.12, p.4451, 2000.
- 11) K.P.O.Mahesh, M.Alagar, S.Ananda Kumar, Polymer Advanced Technologies, Vol.14, No.2, p.137, 2003.
- 12) H.Harani, S.Fellahi, M.Bakar, J. App. Polymer, Vol.70, No.13, p.2603, 1998.
- 13) 小澤丈夫. 熱測定. 2004, vol.31, p.125

第4章 リグニンとエポキシ樹脂を添加したフェノキシ樹脂の 後架橋による硬化挙動と耐熱性

4.1 緒言

分子構造中に脂肪族水酸基を有する汎用エンジニアリングプラスチックのフェノキシ樹脂は、熱硬化性分子であるビスマレイミドやエポキシ樹脂を添加、熱処理することにより、フェノキシ樹脂分子間がビスマレイミドやエポキシ樹脂で架橋され、耐熱性が向上する¹⁾²⁾。この熱処理温度は、熱処理前におけるビスマレイミド添加フェノキシ樹脂やエポキシ樹脂添加フェノキシ樹脂のガラス転移温度よりも高い温度であることから、ガラス転移温度から熱処理温度の間で熱成型できる可能性が示され、熱成型後の熱処理による後架橋形成で高耐熱の成型部材を作製することができると考えられた。またエポキシ樹脂の硬化剤であるフェノール樹脂共存下のエポキシ樹脂添加フェノキシ樹脂は、熱処理によりフェノキシ樹脂中で二種類の架橋反応が進行し、IPN構造の形成が示唆された。このエポキシ樹脂とフェノール樹脂を添加したフェノキシ樹脂では、エポキシ樹脂のみを添加したフェノキシ樹脂よりも耐熱性が向上することを明らかにした。

ここで重要なのは、フェノキシ樹脂の後架橋による高耐熱化に関して、エポキシ樹脂とその硬化剤を添加することが有効となることである。エポキシ樹脂は、古くから耐熱性用途や電気絶縁用途など、用途に応じて多様なエポキシ樹脂^{3)・6)}とその硬化剤⁷⁾⁸⁾が開発されている。一方で、エポキシ樹脂およびその硬化剤は、主に石油由来原料から化学合成により得られるが、第1章で触れたとおり、二酸化炭素排出抑制の潮流の中で、エポキシ樹脂およびその硬化剤に関しても、非石油由来のバイオマス原料を用いた開発が進んでいる。特にポリフェノール構造を有するリグニンは、植物由来の木質バイオマスであり、エポキシ樹脂の硬化剤への応用^{10)・12)}、エポキシ樹脂原料としての検討¹³⁾¹⁴⁾が多くなされている。さらにリグニンをエポキシ樹脂の硬化剤としたプリント基板¹⁵⁾やモールド部材¹⁶⁾など、製品化を想定した高耐熱の電気絶縁材料への応用検討も進んでいる。

このようにリグニンは、エポキシ樹脂の硬化剤として利用できることから、エ

ポキシ樹脂とともにリグニンをフェノキシ樹脂に添加，熱処理することで後架橋による耐熱性向上が期待される。さらに汎用エンジニアリングプラスチックであるフェノキシ樹脂の高耐熱化に関して，フェノール樹脂の代わりにリグニンをを用いることで二酸化炭素排出削減の効果も期待できる。しかし一般的に，脂肪族水酸基と芳香族水酸基のエポキシ樹脂との反応性は反応条件で異なる異なる¹⁷⁾ため，その分子構造内に，フェノール樹脂(Fig4.1a)と同様の芳香族水酸基と，フェノキシ樹脂(Fig4.1b)と同様の脂肪族水酸基を有するリグニン(Fig.4.1c)は，前節で検討した硬化剤であるフェノール樹脂とフェノキシ樹脂中での硬化挙動が異なる可能性がある。

本章では，リグニンとエポキシ樹脂をフェノキシ樹脂に添加して熱処理したときの硬化挙動について，前章で検討したエポキシ樹脂-フェノール樹脂添加フェノキシ樹脂(ep_p[10]~[30])と同様に評価，ep_p[10]~[30]の結果と比較した。さらに，硬化剤分子構造中に芳香族水酸基と脂肪族水酸基の共存が，エポキシ樹脂-硬化剤添加フェノキシ樹脂の化学的耐熱性に与える影響を明らかにした。

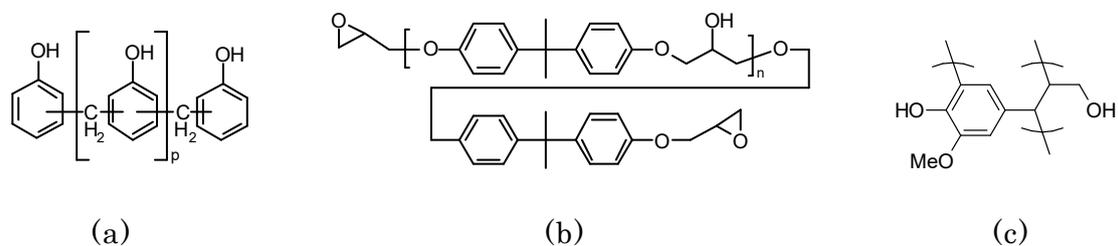


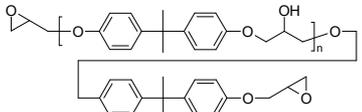
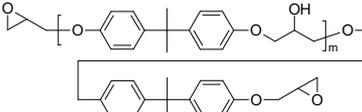
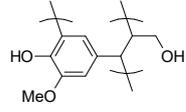
Fig.4.1 Chemical structure of Phenol resin and (a), Phenoxy resin(b), Lignin(c).

4.2 実験

4.2.1 試薬

Table 4.1 に第 3 章と同様にベース樹脂には、ビスフェノール A 型エポキシ構造フェノキシ樹脂(新日鉄住金化学製, YP-50), エポキシ樹脂には、ビスフェノール A 型エポキシ構造フェノキシ樹脂(三菱ケミカル製, グレード 1001, エポキシ当量 474g/eq)を用いた。硬化剤には、既報¹⁸⁾を参考に、水蒸気爆砕法(爆砕条件: 45 気圧, 蒸煮時間: 5 分, メタノール抽出)により得た杉リグニン(Mw/Mn=1200/640, 水酸基当量=110g/eq)を用いた。硬化促進剤は、イミダゾール系硬化触媒(四国化成製 2PHZ-PW)を用いた。これらはいずれも通常販売のグレードのものを使用した。さらにワニス化にはテトラヒドロフラン(東京化成製)の特級試薬をそのまま使用した。

Table 4.1 Structure of resins used in this study.

Name	Structure	Epoxy Equivalent (g/eq)	Hydroxyl Equivalent (g/eq)
Phenoxy resin YP-50		-	270
Epoxy resin 1001		474	-
Cedar Lignin -		-	110

4.2.2 評価用サンプルの調整

エポキシ樹脂のエポキシ当量とリグニンの水酸基当量が等しくなるように、エポキシ樹脂とリグニンを調整した、エポキシ樹脂-リグニン混合物(e1)を調整した。これをフェノキシ樹脂に 10, 20, 30重量%添加し、樹脂混合物(e1_p[10]~[30])を得た。また、e1混合物におけるリグニン量に対し、リグニン量を 2, 3倍に増量したエポキシ樹脂-リグニン混合物(e12, e13)をそれぞれ調整した。これをフェノキシ樹脂に 30重量%添加し、樹

脂混合物(e12_p[30], e13_p[30])を得た。これら組成をTable 4.2に示した。このうち、Refを除く樹脂には、硬化促進材を、それぞれ1重量%となるように添加した。さらにこれらをそれぞれ固形分濃度20wt%となるようにテトラヒドロフランに溶解させ、各樹脂のワニスを作製した。この樹脂ワニスは、厚さ100 μ mのバーコーターを用いてカプトンシート上に塗布、一昼夜室温で風乾させた後、真空乾燥機で発泡しないように6時間かけて室温で減圧して、熱処理前の樹脂薄膜を得た。

Table 4.2 Material composition of samples in this study .

Sample	Phenoxy resin	Epoxy resin	Curing agent
Ref	5.00	-	-
e1	-	1.75	0.39
e1_p[10]	5.00	0.45	0.10
e1_p[20]	5.00	1.01	0.24
e1_p[30]	5.00	1.74	0.40
e12_p[30]	5.00	1.44	0.70
e13_p[30]	5.00	1.24	0.91

4.2.3 熱処理温度の決定

熱処理温度は、前節と同様にDSCにより観察される発熱ピーク温度により決定した。4.2.2で調整したエポキシ樹脂-リグニンの混合物e1を、TA-Instrument製示差走査熱量計(DSC)Q200を用いて熱量変化測定した。測定条件は、窒素雰囲気下、昇温速度10 $^{\circ}$ C/minとした。ここで、それぞれ観測された発熱ピーク温度を、エポキシ樹脂-リグニン添加フェノキシ樹脂e1_p[10]~[30], e12_p[30], e13_p[30]の熱処理の温度とした。

4.2.4 硬化挙動評価用樹脂硬化物薄膜の作製

4.2.2で作製した樹脂ワニスを用いて、3.2.4と同様の手順に基づき、膜厚が約50 μ mの樹脂硬化物薄膜を作成した。

4.2.5 樹脂硬化物の硬化特性評価

樹脂硬化物の硬化特性評価は、3.2.5に基づき、硬化物の貯蔵弾性率(E')と $\tan\delta$ および、重量

平均分子量(M_w)および数平均分子量(M_n)を測定した。貯蔵弾性率(E')と $\tan\delta$ の測定には、樹脂硬化物薄膜を、20mm×5mmに裁断し、アイティー計測制御製動的粘弾性測定装置(DMA)DVA220を用いた。ガラス転移温度 T_g は $\tan\delta$ のピークトップの温度とした。さらに重量平均分子量(M_w)および数平均分子量(M_n)には、東ソー製ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)HLC-3820GPCを用いて測定した。いずれの測定条件も、3.2.5と同様とした。

4.2.6 化学的耐熱性評価用樹脂硬化物の作製

エポキシ樹脂-リグニン添加フェノキシ樹脂の科学的耐熱性評価用樹脂硬化物の作成の操作は、3.2.5のエポキシ樹脂-フェノール樹脂添加フェノキシ樹脂と同様である。厚さ0.5mmのテフロンシートでスペーサを作成し、これをテフロンフィルムが貼りつけられたステンレス板上に乗せた。このスペーサ内に、4.2.2で調整した熱処理前の樹脂薄膜を重ねた。これに、テフロンフィルムを貼り付けたステンレス板をさらに重ね、真空プレスを用いて、気泡が入らないよう加重しながら、4.2.3で測定した発熱ピーク温度で30分保持したのちに、発熱ピーク温度+40℃で30分保持した。

4.2.7 化学的耐熱性耐熱性評価方法

各サンプルの化学的耐熱性は、小澤-Flynn-Wall法⁴⁾により求めた、2万時間後に5%重量減となる活性化エネルギーと耐熱指数 T_i により評価した²⁾。評価装置には、TA Instruments製の熱重量測定装置(Thermo Gravimetric Analysis : TGA) Q500を用いた。空気気流下(10ml/min)で、200℃で10分保持、乾燥後に、200℃から500℃までの温度範囲において、昇温速度5℃/min, 10℃/min, 15℃/min, 20℃/minで温度-重量曲線を測定し、それぞれの昇温速度における5%重量減少温度 T_{d5} から T_i を求めた。

4.3 結果と考察

4.3.1 エポキシ樹脂-リグニン添加フェノキシ樹脂の硬化挙動における

硬化剤依存性

熱処理前のエポキシ樹脂-リグニン混合物(e1)の DSC 測定結果(Fig. 4.2)から、約 186°C に発熱ピーク温度が観察された。この結果から、エポキシ樹脂-リグニン添加フェノキシ樹脂の熱処理温度条件は、186°C で 30 分保持の後に、226°C で 30 分保持とした。この熱処理条件で処理した e1 は、186°C で観察された発熱ピークが消失し、エポキシ樹脂とリグニンがこの温度で反応することが判った。また、この熱処理条件で処理したエポキシ樹脂-リグニン添加フェノキシ樹脂 el_p[10]~[30]を DSC 測定した結果、いずれのサンプルにおいても発熱ピークは確認されなかった(Fig.4.3)。これらの結果から、熱処理によりエポキシ樹脂とリグニンは、フェノキシ樹脂中で反応が完了したと考えた。

Fig.4.4 に、Ref と熱処理後の el_p[10]~[30]の DMA 測定結果を示す。el_p[10]~[30]のいずれも、測定温度範囲において、Ref のような軟化による E' の低下は観測されなかった。一方で、el_p[10]~[30]の硬化物における tan δ のピークトップ温度は、108°C、111°C、112°C であり、フェノキシ樹脂に添加したエポキシ樹脂-リグニン(e1)の添加量増大に伴い、T_g は高温化した。この T_g の高温化は、エポキシ樹脂-リグニン添加フェノキシ樹脂内で架橋が進行し、高架橋密度化したためと考えられ、DSC 測定の結果とあわせて、el_p[10]~[30]は、熱処理により、フェノキシ樹脂中で架橋形成が進行していることが示唆された。

しかしこの e1 およびエポキシ樹脂-リグニン添加フェノキシ樹脂における熱処理温度は、3.3.2 で明らかにしたエポキシ樹脂-フェノール樹脂混合物(ep)の熱処理温度(178°C)に比べて高い(Fig.4.5)。これは、フェノール樹脂に対してリグニンは相対的にエポキシ樹脂との反応性が低いことを示していると考えられる。またエポキシ樹脂添加フェノキシ樹脂(e_p)の熱処理温度(179°C)に対しても高いことから、おそらく、エポキシ樹脂-リグニン添加フェノキシ樹脂では、エポキシ樹脂とフェノキシ樹脂の架橋反応がまず進行、その後、エポキシ樹脂とリグニンの

架橋反応が進行すると推定した。

このフェノール樹脂に対して低いリグニンのエポキシ樹脂との反応性は、化学的耐熱性への影響が懸念される。しかし、1.4 で述べた低コストで成型性と耐熱性を有する熱硬化性分子添加汎用エンジニアリングプラスチックのコンセプトである、熱成型時には熱可塑樹脂同様に加工性を有し、熱成型後の熱処理により後架橋の導入とそれによる化学的耐熱性が向上するという材料においては、二つの観点で好ましい結果と考える。一つ目の理由は、熱処理温度のバリエーションが増える点である。これにより熱処理装置の制限やプロセスの条件に併せて、任意に熱処理温度を選択できると期待される。二つ目の理由は、熱成型温度と熱処理温度をより離すことができる点である。本コンセプトは、熱成型の温度では熱可塑性樹脂のように成型加工が可能で、熱処理による後架橋で熱硬化性樹脂のような高耐熱性を付与するものである。そのため、熱成型の温度と、後架橋させるための熱処理の温度は、離れていることが必要である。熱成型温度の下限は、フェノキシ樹脂の T_g であるので、熱処理の温度は、より高いこと望ましい。そのような観点から、エポキシ樹脂添加フェノキシ樹脂の硬化剤としてリグニンは、フェノール樹脂に比べて、有用であると考ええる。

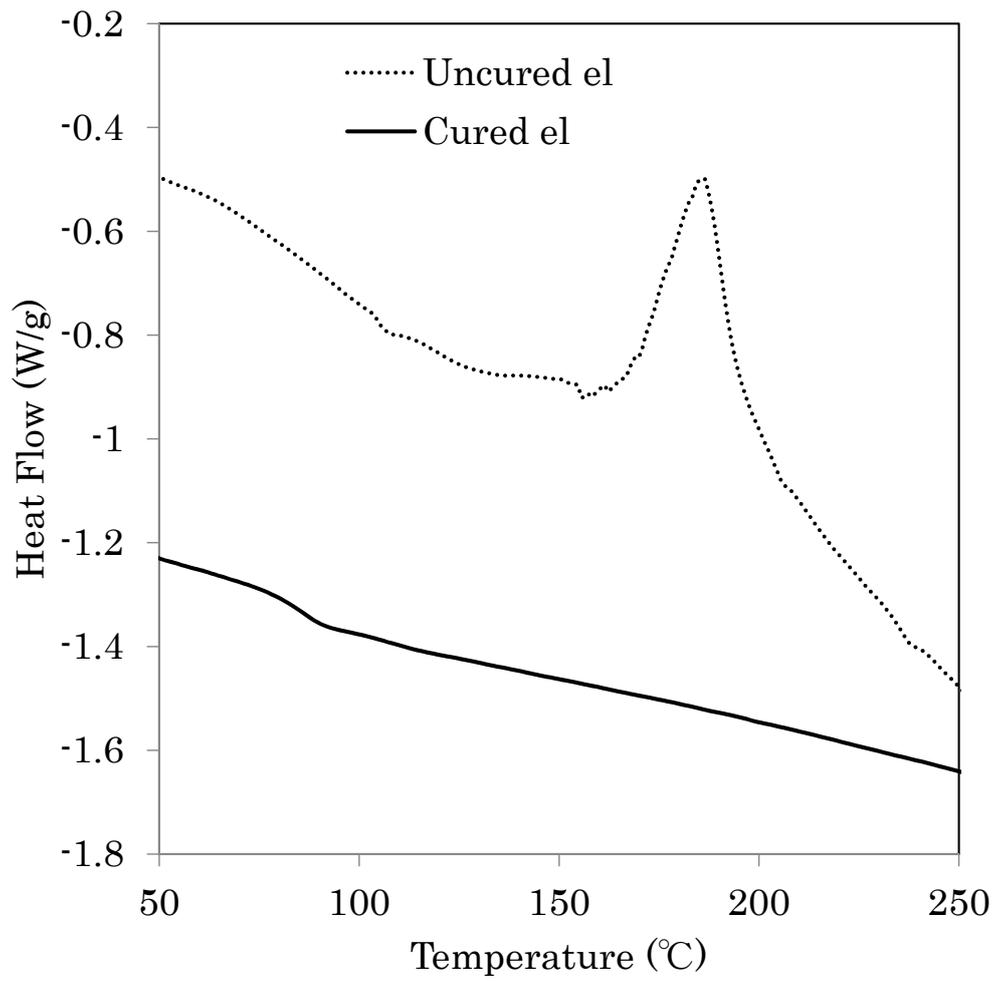


Fig. 4.2 DSC curves of uncured el and cured el.

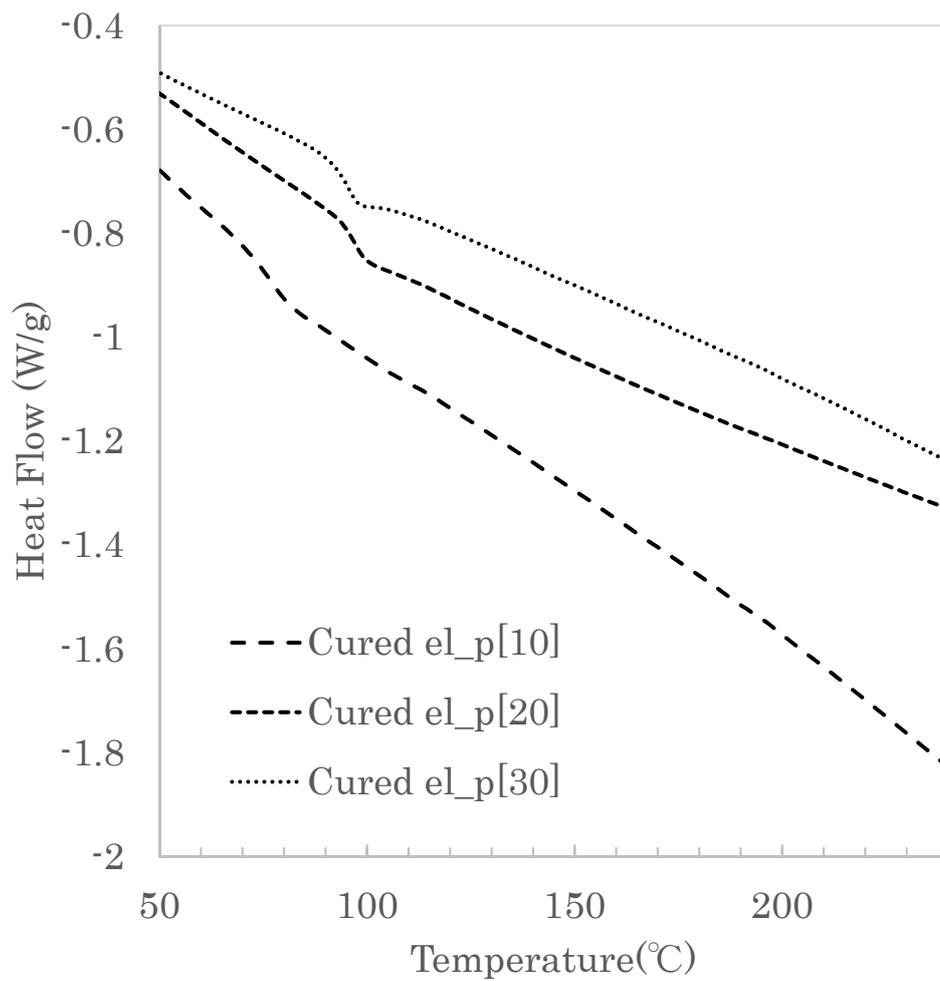


Fig. 4.3 DSC curves of cured el_p[10]~[30].

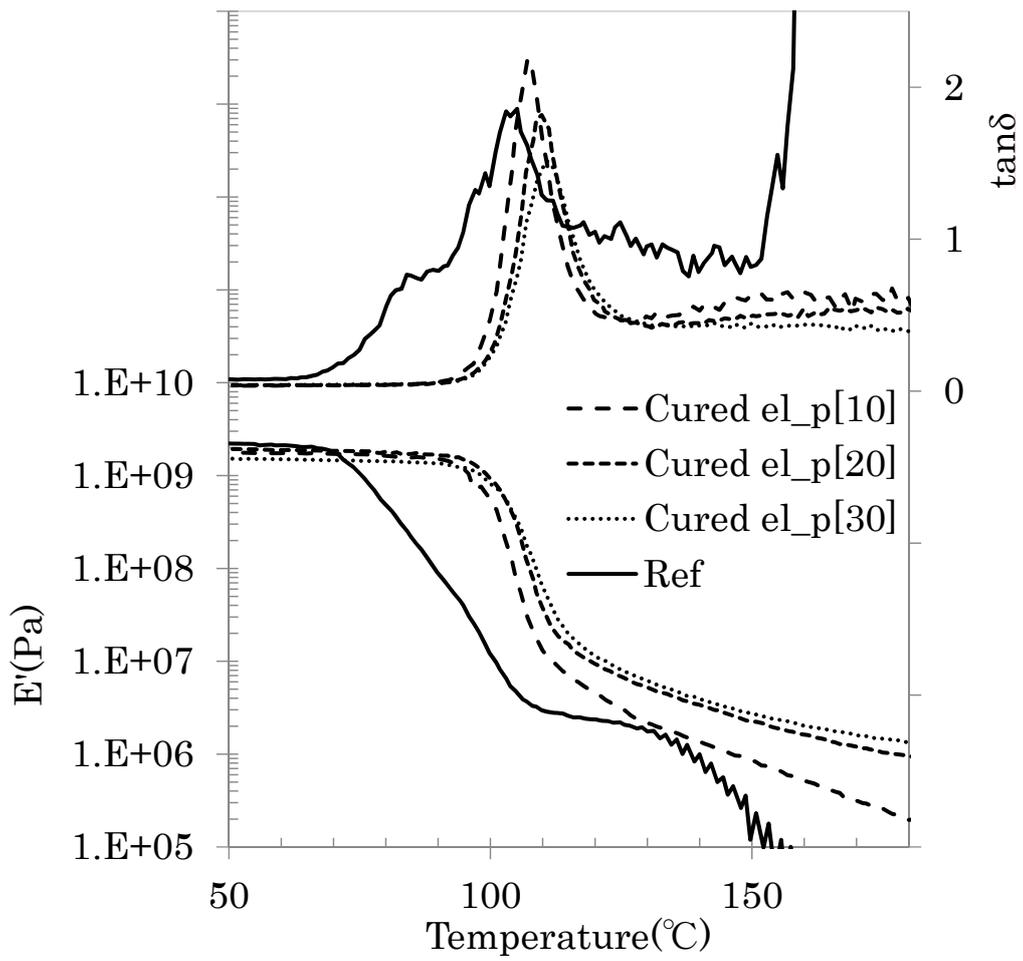


Fig.4.4 DMA curves of cured el_p[10]~[30] and Ref.

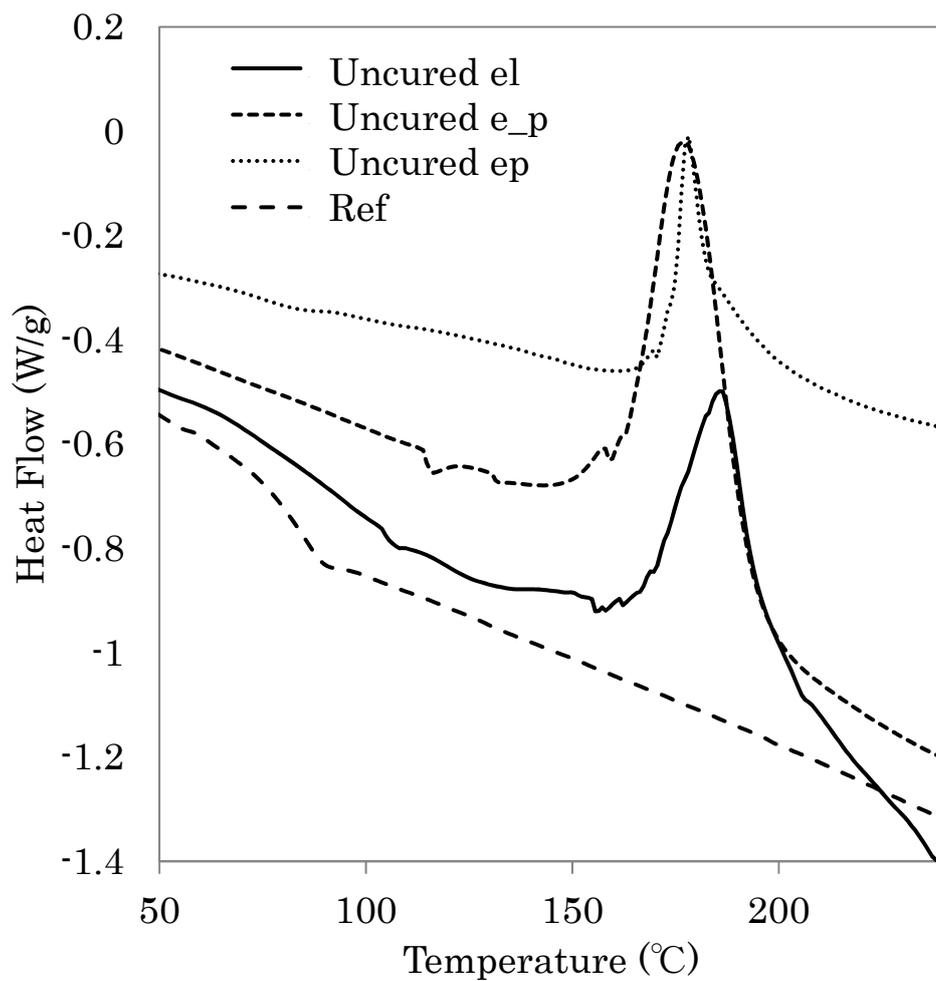


Fig. 4.5 DSC curves of uncured el and Uncured el and e_p, ep, Ref.

4.3.2 エポキシ樹脂-リグニン樹脂添加フェノキシ樹脂(el_p)とエポキシ樹脂-フェノール樹脂添加フェノキシ樹脂(ep_p)の架橋構造

熱処理後のエポキシ樹脂-リグニン添加フェノキシ樹脂 el_p[10]~[30]をテトラヒドロフランに浸漬させた溶出液の GPC 測定結果を Fig.4.6 に示す。Ref で観測されるフェノキシ樹脂溶出に由来するピークは、el の添加量増加に伴い、その強度が低下した。この傾向は、Fig.3.8 で示した ep_p[10]~[30]の結果と同様であった。

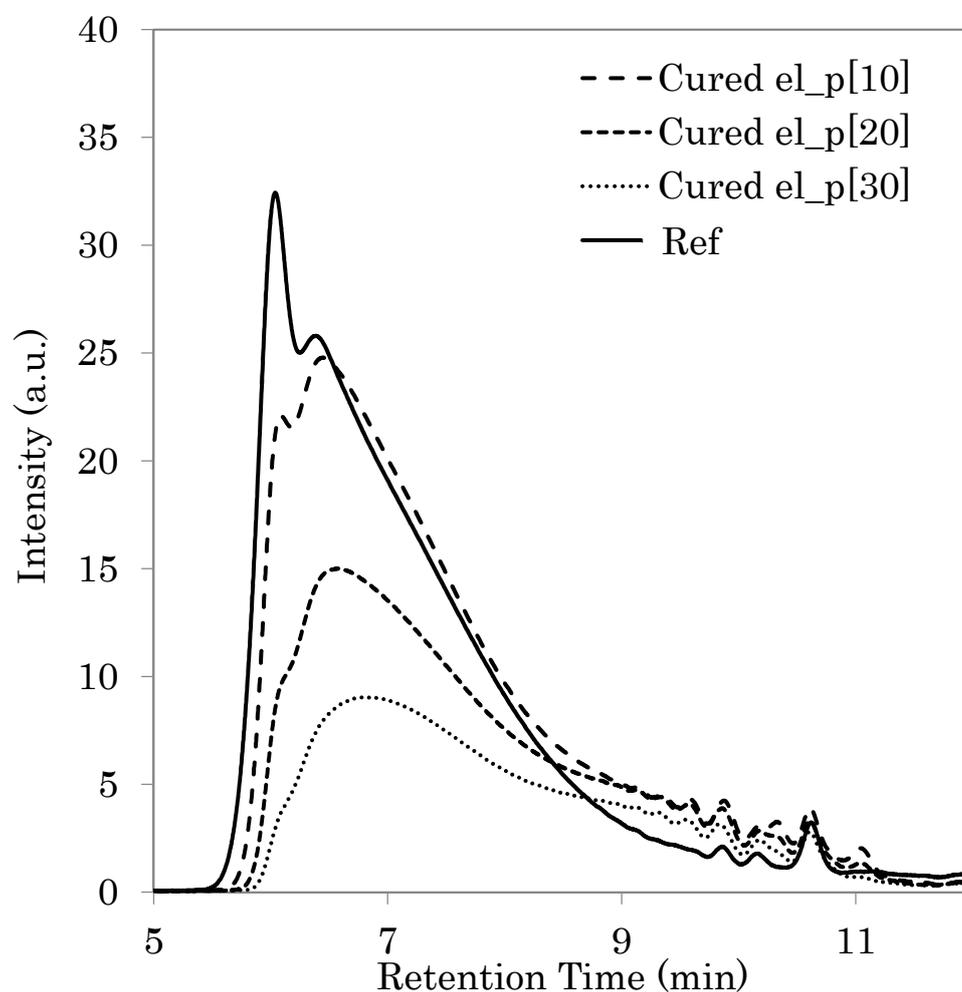


Fig. 4.6 GPC chart of eluent of cured el_p[10]~[30] and Ref.

そこで Fig.4.7 に、el_p[10]~[30]、ep_p[10]~[30]のエポキシ樹脂-硬化剤の添加量と、テトラヒドロフラン溶出液における溶出量（ピーク面積）との関係を示

す。エポキシ樹脂-リグニン添加フェノキシ樹脂およびエポキシ樹脂-フェノール樹脂添加フェノキシ樹脂ともに、エポキシ樹脂と硬化剤の添加量増大に伴い溶出物量が低下した。一方で、フェノキシ樹脂-フェノール樹脂添加フェノキシ樹脂に比べて、エポキシ樹脂-リグニン添加フェノキシ樹脂では、溶出量が多いことが判った。エポキシ樹脂-硬化剤添加量増大に伴い溶出量が低下したのは、エポキシ樹脂-硬化剤添加量増大に伴って、フェノキシ樹脂中で形成される架橋構造の量が増加したためと推定した。フェノキシ樹脂-フェノール樹脂添加フェノキシ樹脂に比べて、エポキシ樹脂-リグニン添加フェノキシ樹脂の溶出量が多いのは、4.3.1のDSC測定の結果から、リグニンがフェノール樹脂に比べてエポキシ樹脂との反応性が低いことに起因されると考えた。

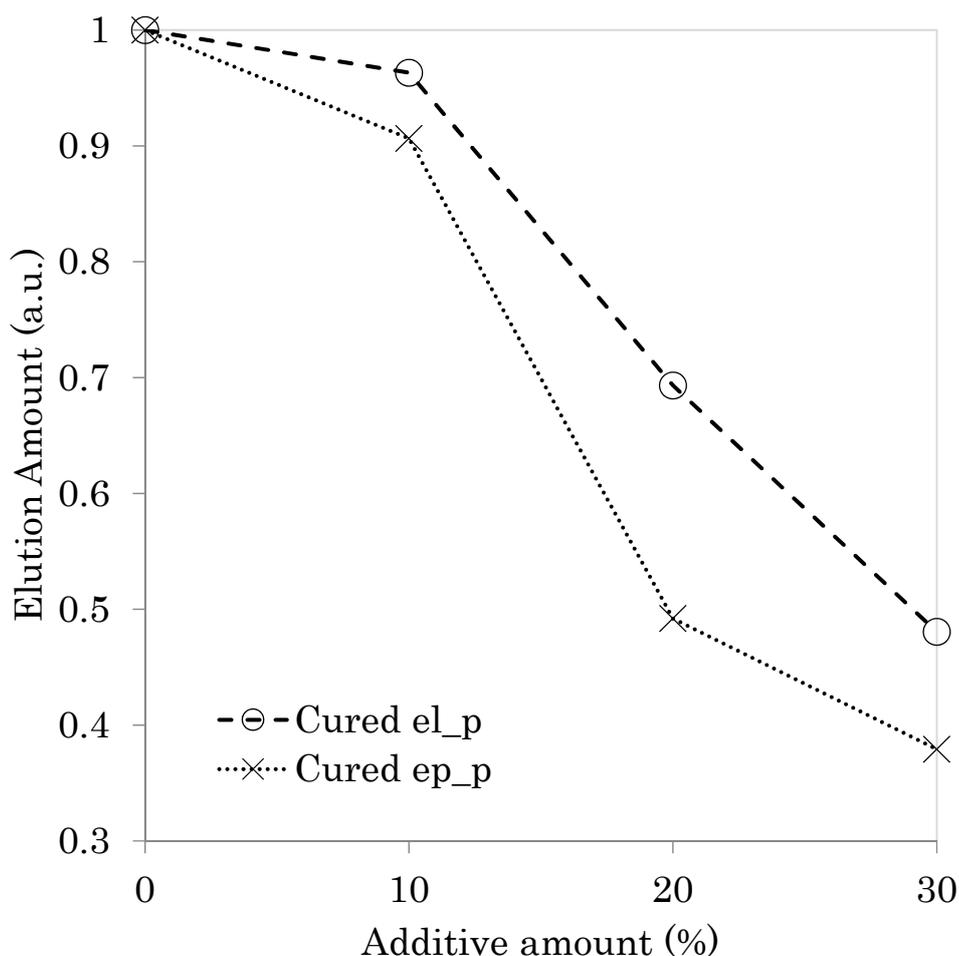


Fig.4.7 Comparison of the elution amount of cured el_p and cured ep_p.

Fig.4.8 に、el_p[10]~[30], ep_p[10]~[30]のエポキシ樹脂-硬化剤の添加量とテトラヒドロフラン溶出液における溶出物の重量平均分子量 M_w との関係を示す。エポキシ樹脂-リグニン添加フェノキシ樹脂およびエポキシ樹脂-フェノール樹脂添加フェノキシ樹脂ともに、エポキシ樹脂と硬化剤の添加量増大に伴い M_w が低下した。これは、Fig.4.6 の考察の通り、エポキシ樹脂-硬化剤添加量増大に伴って、フェノキシ樹脂中で形成される架橋構造の量が増加し、大きな M_w の成分はテトラヒドロフランに溶出しづらくなったためと考えた。一方で、フェノキシ樹脂-フェノール樹脂添加フェノキシ樹脂に比べて、エポキシ樹脂-リグニン添加フェノキシ樹脂の溶出物の M_w が小さいのは、リグニンがフェノール樹脂に比べてエポキシ樹脂との反応性が低く、架橋に伴う高分子量化がフェノール樹脂に比べて進んでいないことを示唆している。

4.3.1 で考察したとおり、エポキシ樹脂-リグニン添加フェノキシ樹脂は、熱処理によりフェノキシ樹脂分子間のエポキシ樹脂の架橋形成が進行するとともに、エポキシ樹脂とリグニンの架橋構造が形成されると考えられ、エポキシ樹脂-フェノール樹脂添加フェノキシ樹脂と同様に IPN 構造を形成していることが示唆された。しかし、GPC 測定によるエポキシ樹脂-リグニン添加フェノキシ樹脂とエポキシ樹脂-フェノール樹脂添加フェノキシ樹脂、それぞれの溶出物量、溶出物の M_w の比較から、エポキシ樹脂-リグニン添加フェノキシ樹脂の後架橋で形成される架橋の密度は、エポキシ樹脂-フェノール樹脂添加フェノキシ樹脂のそれに比べて少ないと考えられる。

リグニンのエポキシ樹脂への反応性が低いために、後架橋で形成される架橋密度が低いとすると、el_p[10]~[30]のようにエポキシ樹脂のエポキシ当量とリグニンの水酸基当量が同じとなるように調整するのではなく、エポキシ樹脂に比べてリグニン量を増やすことで、後架橋で高架橋密度化すると期待できる。前節で明らかにしたとおり、エポキシ樹脂-フェノール樹脂添加フェノキシ樹脂においては、適量のエポキシ樹脂-フェノール樹脂の添加において、熱処理により後架橋を形成し、高耐熱化した。次章では、エポキシ樹脂-リグニン樹脂添加フェノキシ樹

脂においてエポキシ樹脂とリグニンの量比が耐熱性に与える影響について明らかにする。

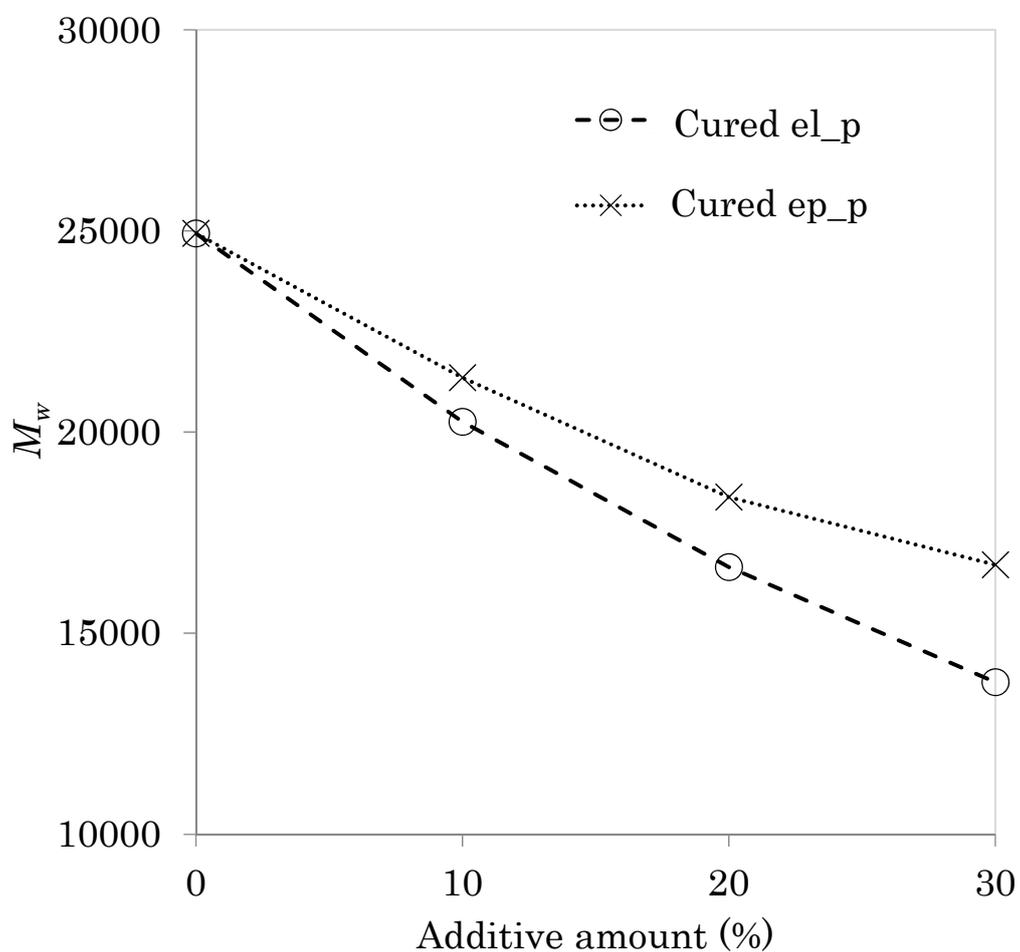


Fig.4.8 Plots of additive amount of epoxy resin - curing agent mixture versus M_w of eluate in tetrahydrofuran.

4.3.3 エポキシ樹脂-リグニン樹脂添加フェノキシ樹脂の耐熱性におけるエポキシ樹脂と リグニンの量比の関係

el_p[30], el2_p[30], el3_p[30]において、昇温速度 5°C/min, 10°C/min, 15°C/min, 20°C/min での 5%重量減少温度 T_{d5} をそれぞれ測定, それを用いて小澤-Flynn-Wall 法により求めた耐熱指数 T_i を Table 4.3, Fig.4.9 に示す。el_p[30], el2_p[30], el3_p[30]の T_i はそれぞれ, 120°C, 133°C, 123°Cであり, エポキシ樹脂のエポキシ当量とリグニンの水酸基当量が同じになるようにエポキシ樹脂とリグニンの量比をあわせた el_p[30]よりも, リグニン量を増やした el2_p[30]では, 高 T_i 化した。さらにリグニン量を増やした el3_p[30]では, 逆に el_p[30]と同程度の T_i となった。このことから, エポキシ樹脂のエポキシ当量とリグニンの水酸基当量の量比を同じとした el_p[30]は, 少なくとも化学的耐熱性においては, 最適量ではないことが判った。el2_p[30]におけるエポキシ樹脂とリグニンの量比が適量であり, リグニン/エポキシ樹脂重量比が約 0.5 で, 耐熱性は最大となることが明らかとなった。

Table 4.3 TGA results and calculated E_a , T_i of el_p[30] and el2_p[30], el3_p[30].

Sample	Heating rate (°C/min)	5% weight reduction temperature T_{d5} (°C)	Activation energy E_a (kJ/mol)	Thermal index T_i (°C)
el_p[30]	5	352.9	110.0	120
	10	374.3		
	15	386.6		
	20	393.8		
el_p2[30]	5	345.6	122.7	133
	10	361.6		
	15	373.2		
	20	381.6		
el_p3[30]	5	339.0	118.0	123
	10	357.0		
	15	367.9		
	20	375.9		

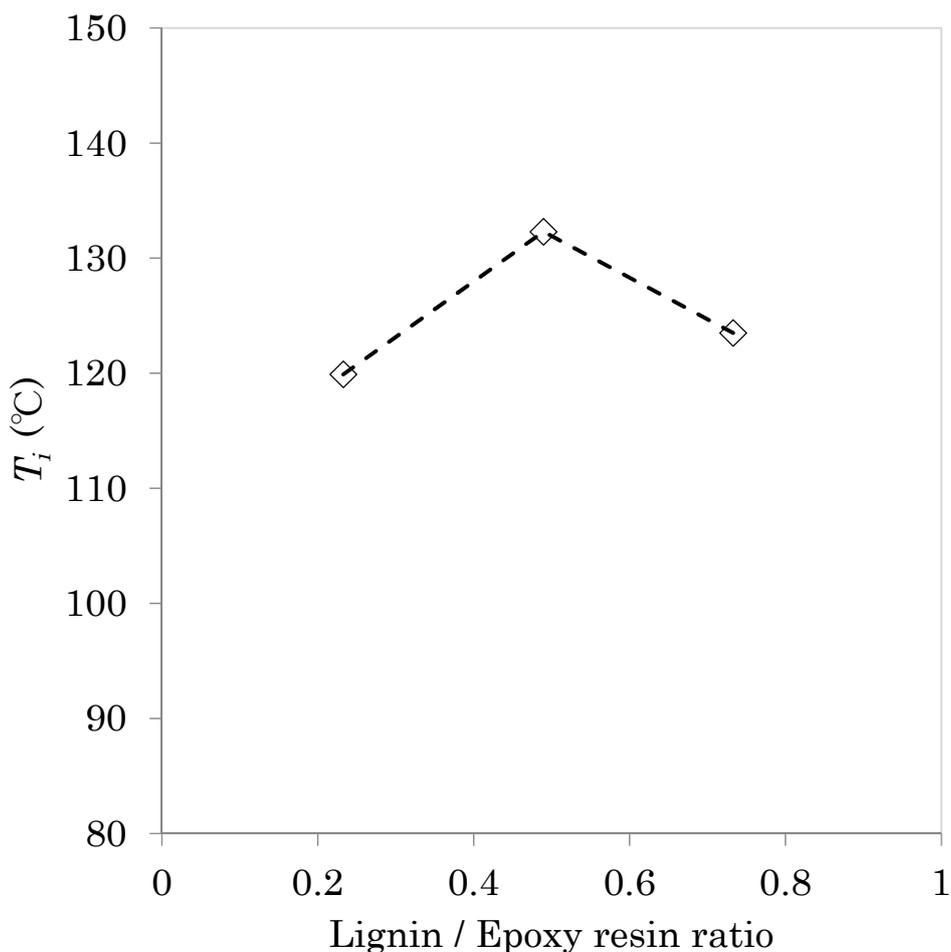


Fig.4.9 Comparison of weight ratio of Lignin to epoxy resin and thermal index(T_i).

4.3.4 エポキシ樹脂-硬化剤添加フェノキシ樹脂の耐熱性における硬化剤依存性

エポキシ樹脂とリグニンの量比を最適化(リグニン/エポキシ樹脂重量比=0.5)したエポキシ樹脂-リグニン添加フェノキシ樹脂 e12_p[10]~[30]を調整(Table 4.4)し、熱処理した。この e12_p[10]~[30]および e1_p[10]~[30], Ref において、昇温速度 5°C/min, 10°C/min, 15°C/min, 20°C/min での 5%重量減少温度 T_{d5} をそれぞれ測定、それを用いて小澤-Flynn-Wall 法により求めた耐熱指数 T_i を Table 4.5 に示す。

e12_p[10]~[30]および e1_p[10]~[30]はいずれも Ref に比べて高 T_i 化し、エポキシ樹脂-リグニン添加フェノキシ樹脂は、熱処理による後架橋の形成が高耐熱化に有効であることが判った。また、エポキシ樹脂とリグニンの量比を最適化した

e12_p[10]の T_i は 121°C, e1_p[10] の T_i は 107°Cであり, エポキシ樹脂とリグニンの量比最適化により, エポキシ樹脂-リグニン添加フェノキシ樹脂は高 T_i 化した。この傾向は, 他の添加量においても同様であり, エポキシ樹脂とリグニンの量比最適化が高 T_i 化に有効であることを確認した。

この e12_p[10]~[30]および e1_p[10]~[30]の T_i と, Table 3.3 で示したエポキシ樹脂-フェノール樹脂添加フェノキシ樹脂 ep_p[10]~[30]の T_i を Fig.4.10 に纏めて図示する。ep_p[10]~[30]では, ep_p[20]で T_i が最大となり, ep_p[30]で T_i が低下する傾向を示すのに対し, e1_p[10]~[30]および e12_p[10]~[30]では, エポキシ樹脂-リグニン添加量の増大に伴い, 高 T_i 化した。エポキシ樹脂とリグニンの量比最適化した e12_p[10]~[30]では, ep_p[10]~[30]の T_i に肉薄し, e12_p[30]では, ep_p[30]よりも高 T_i 化した。

エポキシ樹脂-フェノール樹脂添加フェノキシ樹脂に比べてエポキシ樹脂-リグニン添加フェノキシ樹脂の耐熱性が低下した要因は, フェノキシ樹脂中において, リグニンとエポキシ樹脂との反応性がフェノール樹脂に比べて低いためと考えられる。これは, フェノキシ樹脂中において, エポキシ樹脂は, 脂肪族水酸基よりも芳香族水酸基との反応性が高いことを示唆している。エポキシ樹脂とリグニンの量比を最適化し, リグニン量を増やした e12_p[10]~[30]で, ep_p[10]~[30]の T_i と肉薄したのは, エポキシ樹脂量に対してリグニン量が増えたことにより, エポキシ樹脂-リグニン添加フェノキシ樹脂中の芳香族水酸基の総量が増加したためであると考えられる。

Table 4.4 Material composition of modified weight ratio epoxy resin to lignin samples.

Sample	Phenoxy resin	Epoxy resin	Curing agent
e12_p[10]	5.00	0.37	0.18
e12_p[20]	5.00	0.84	0.41
e12_p[30]	5.00	1.44	0.70

Table 4.5 TGA results and calculated E_a , T_i of el_p[10]~[30] and el2_p[10]~[30], Ref.

Sample	Heating rate (°C/min)	5% weight reduction temperature T_{d5} (°C)	Activation energy E_a (kJ/mol)	Thermal index T_i (°C)
Ref	5	340.5	94.9	94
	10	365.4		
	15	380.6		
	20	384.5		
el_p[10]	5	348.1	102.1	107
	10	370.2		
	15	384.7		
	20	391.0		
el_p[20]	5	353.7	102.4	109
	10	373.9		
	15	387.1		
	20	399.0		
el_p[30]	5	352.9	110.0	120
	10	374.3		
	15	386.6		
	20	393.8		
el2_p[10]	5	350.6	112.0	121
	10	365.5		
	15	380.9		
	20	390.0		
el2_p[20]	5	348.3	123.7	134
	10	363.2		
	15	376.4		
	20	383.6		
el2_p[30]	5	345.6	122.7	133
	10	361.6		
	15	373.2		
	20	381.6		

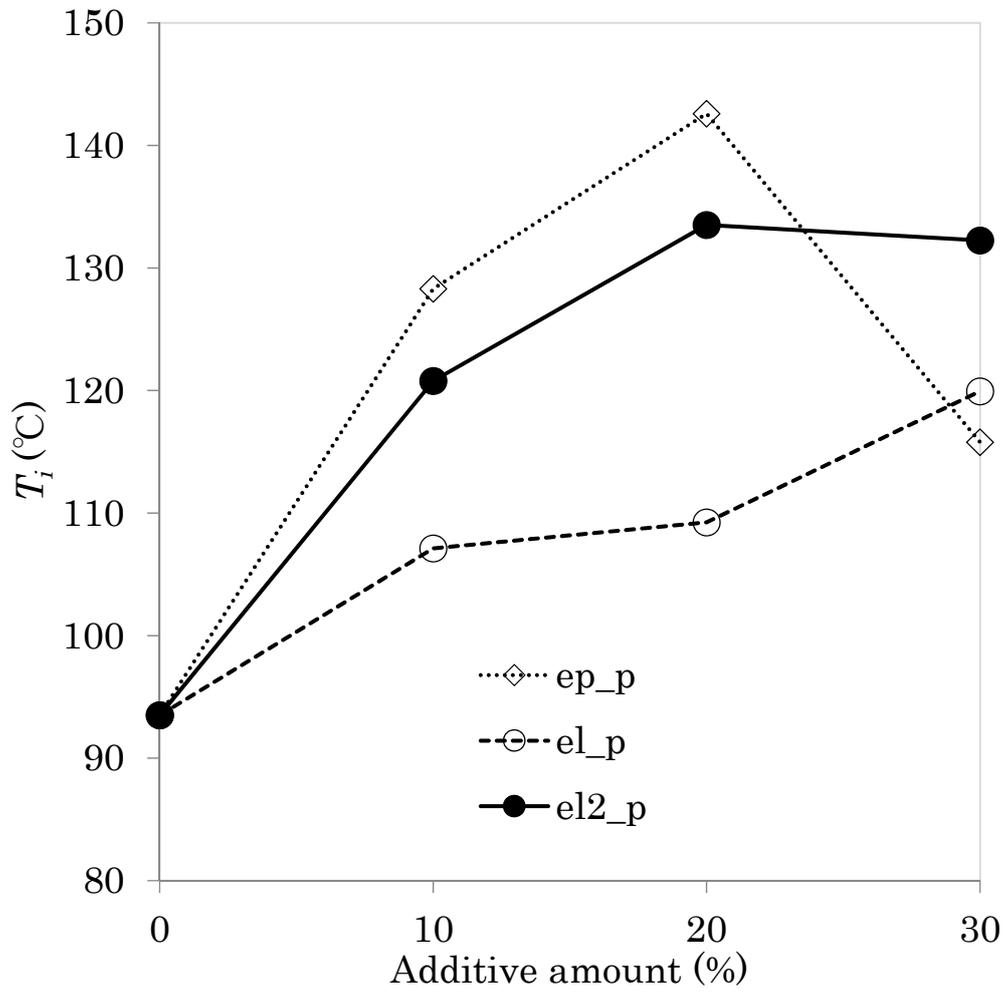


Fig.4.10 Plot of additive amount of epoxy resin and curing agent mixture versus thermal index(T_i).

4.4 まとめ

本章では、木質バイオマス原料由来のエポキシ樹脂硬化剤であるリグニンとエポキシ樹脂をフェノキシ樹脂に添加して熱処理したときの硬化挙動について、前章で検討したエポキシ樹脂-フェノール樹脂添加フェノキシ樹脂と同様に評価、比較した。さらに、分子構造中に芳香族水酸基と脂肪族水酸基の共存するリグニンを硬化剤として用いた場合における、エポキシ樹脂-硬化剤添加フェノキシ樹脂の化学的耐熱性に与える影響について検討し、以下の結論を得た。

- 1) エポキシ樹脂とその硬化剤であるリグニンを添加したフェノキシ樹脂では、DSC 測定から熱処理後に、エポキシ樹脂とリグニンの硬化発熱のピークが消失した。また、フェノキシ樹脂へのエポキシ樹脂-リグニンの添加量増大に伴い、ガラス転移温度も増大した。このことから、フェノキシ樹脂中において、エポキシ樹脂とリグニンの架橋構造が形成されていることが示唆された。
- 2) 熱処理後のエポキシ樹脂-リグニン添加フェノキシ樹脂を、テトラヒドロフランに浸漬して得られる溶出物量は、フェノキシ樹脂へのエポキシ樹脂-リグニンの添加量増大に伴い、溶出物量が低下した。この傾向は、おおよそエポキシ樹脂-フェノール樹脂添加フェノキシ樹脂と同様であることから、エポキシ樹脂とリグニンの架橋構造以外の架橋構造形成が示唆された。
- 3) エポキシ樹脂-リグニン添加フェノキシ樹脂の熱処理温度は、エポキシ樹脂-フェノール樹脂添加フェノキシ樹脂、エポキシ樹脂添加フェノキシ樹脂の熱処理温度に比べて高いことから、フェノキシ樹脂中におけるリグニンのエポキシ樹脂への反応性は、フェノール樹脂に比べて低いことが示唆された。このことからエポキシ樹脂-リグニン添加フェノキシ樹脂では、エポキシ樹脂とフェノキシ樹脂における架橋構造の形成が先行して進行しながらエポキシ樹脂とリグニンにおける架橋構造が形成される IPN 構造であると推定した。
- 4) エポキシ樹脂-リグニン添加フェノキシ樹脂においても、エポキシ樹脂-フェノール樹脂添加フェノキシ樹脂と同様に、フェノキシ樹脂のガラス転移温度以上の熱処理温

度で、フェノキシ樹脂中で架橋構造を形成した。これにより、熱成形後の熱処理により後架橋形成が可能となると考えられた。さらに熱処理温度は、フェノール樹脂に比べてリグニンは高い温度であり、硬化剤種により熱処理温度を任意に選択可能となる可能性が示された。

- 5) フェノキシ樹脂に添加する、エポキシ樹脂とリグニンの量比と化学的耐熱性の関係を評価し、エポキシ樹脂のエポキシ当量とリグニンの水酸基当量が等しくなる量比(リグニン/エポキシ樹脂重量比 0.23)に比べて、リグニン量を最適化(リグニン/エポキシ樹脂重量比 0.5)にすることで、化学的耐熱性が向上した。
- 6) エポキシ樹脂とリグニンの量比を最適化したエポキシ樹脂-リグニン添加フェノキシ樹脂の化学的耐熱性は、エポキシ樹脂-フェノール樹脂添加フェノキシ樹脂の化学的耐熱性に肉薄し、エポキシ樹脂-硬化剤高添加量(30%)の条件では、エポキシ樹脂-フェノール樹脂添加フェノキシ樹脂に比べて、エポキシ樹脂-リグニン添加フェノキシ樹脂は、化学的耐熱性が向上した。木質バイオマス由来のエポキシ樹脂硬化剤のリグニンは、エポキシ樹脂-リグニンの量比最適化により、石油由来のエポキシ樹脂硬化剤であるフェノール樹脂と同様に、後架橋形成によるフェノキシ樹脂の化学的耐熱性の向上に有効である。

4.5 参考文献

- 1) 武田新太郎 他, ネットワークポリマー, Vol.38, No.3, p.128, 2017.
- 2) 武田新太郎, 香川博之, ネットワークポリマー, in press.
- 3) エポキシ樹脂技術協会, 総説エポキシ樹脂応用編(I), 2003.
- 4) 川井宏一, ネットワークポリマー, Vol.33, No.6, p.354, 2012.
- 5) 長谷川 喜一, 日本接着学会, Vol.43, No.3, p112, 2007.
- 6) 小椋一郎, ネットワークポリマー, Vol31, No.3, p.113, 2010.
- 7) エポキシ樹脂技術協会, 総説エポキシ樹脂基礎編(I), p.116, 2003.
- 8) スリーボンド, テクニカルニュース, Vol.32, 1990.
- 9) エポキシ樹脂技術協会, 総説エポキシ樹脂基礎編(I), p.1, 2003.
- 10) L.L.Kosbar, R.M.Japp, J. Ind. Ecology, Vol.4, No.3, p.93, 2001.
- 11) 小池常夫, 日本接着学会誌, Vol.47, No.6, p.242, 2011.
- 12) K.Hofmann, W.Glasser, Macromol. Chem . Phys, Vol.195, p.65, 1994.
- 13) 中村嘉利, 沢田達郎, 中本義章, ネットワークポリマー, Vol.19, No.3, p.148, 1998.
- 14) 内藤穂波, 奥平浩之, 高橋昭雄, 大山俊幸, ネットワークポリマー, Vol.35, No.3, p.110, 2014.
- 15) 香川 博之, 岡部 義昭, 佐々木 千鶴, 中村 嘉利, エレクトロニクス実装学術講演大会講演論文集, Vol.29, p.459, 2011.
- 16) 岡部義昭, 香川博之, 中村嘉利, 佐々木千鶴, ネットワークポリマー, Vol.32, No.3, p.130, 2011.
- 17) 田中芳雄, 垣内弘,有機合成化学,Vol.26,No.1,p. 37, 1968.
- 18) 岡部義昭, 香川博之, 中村嘉利, 佐々木千鶴, 第 61 回ネットワークポリマー講演討論会講演要旨集, p.79, 2011.

第 5 章 結言

低コストの汎用エンジニアリングプラスチックの課題である化学的耐熱性の向上に向けて、加工性と耐熱性を両立する、熱硬化性分子添加汎用エンジニアリングプラスチックのコンセプトを提案した。本コンセプトの汎用エンジニアリングプラスチックは、熱成型時には熱可塑性を有し、成型後の熱処理で、後架橋し、熱硬化樹脂同様に耐熱性を発現するというものである。このコンセプトの検証のために、汎用エンジニアリングプラスチックの一種であるフェノキシ樹脂に熱硬化性分子を添加し、熱処理による後架橋導入における架橋反応の挙動と化学的耐熱性を評価した。以下に得られた主な結論を述べる。

1. フェノキシ樹脂中に添加した熱硬化性分子の硬化挙動と化学的耐熱性

熱硬化性分子としてビスマレイミド、エポキシ樹脂をフェノキシ樹脂に添加し熱処理することにより、熱硬化性分子とフェノキシ樹脂との反応が示唆され、Fig.5.1 に示すようなフェノキシ樹脂間の架橋形成が、熱硬化性分子により形成されたと推定した。

ビスマレイミドおよびエポキシ樹脂を添加したフェノキシ樹脂は、熱処理により化学的耐熱性の指標である耐熱指数(T_i)が向上し、高耐熱化することを確認した。フェノキシ樹脂の T_i に比べて、ビスマレイミド添加フェノキシ樹脂では 74°C、エポキシ樹脂添加フェノキシ樹脂では 16°C 向上し、熱処理による後架橋形成が、フェノキシ樹脂の化学的耐熱性向上に有効であった。

このときビスマレイミド添加フェノキシ樹脂、エポキシ樹脂添加フェノキシ樹脂は、フェノキシ樹脂のガラス転移温度よりも高い温度で架橋形成した。熱成型温度よりも高い温度での熱処理が可能であり、さらに熱成形後の熱処理でフェノキシ樹脂の化学的耐熱性が向上した。以上の結果より、熱硬化性分子添加汎用エンジニアリングプラスチックの後架橋による高耐熱化のコンセプトを確認した。

2. 熱硬化性分子のエポキシ樹脂と硬化剤のフェノール樹脂を添加したフェノキシ樹脂の硬化挙動と化学的耐熱性

エポキシ樹脂とその硬化剤であるフェノール樹脂を添加フェノキシ樹脂は、熱処理により、フェノキシ樹脂とエポキシ樹脂、フェノール樹脂とエポキシ樹脂の二種の反応

がほぼ同時に進行することが示唆された。これは Fig.5.2 のような、エポキシ樹脂とフェノール樹脂の架橋構造と、フェノキシ樹脂分子間をエポキシ樹脂で架橋する構造がそれぞれ形成される IPN 構造であると考えられた。

エポキシ樹脂-フェノール樹脂添加フェノキシ樹脂は、フェノキシ樹脂のガラス転移温度よりも高い温度で架橋形成することから、熱架橋成分と硬化剤を添加したフェノキシ樹脂においても熱成型温度よりも高い温度での熱処理が可能となり、熱成型後の熱処理で後架橋が形成による化学的耐熱性向上が実現できると考えられる。

エポキシ樹脂-フェノール樹脂添加フェノキシ樹脂は、熱処理によりフェノキシ樹脂に比べて高 T_g 化した。さらに、適量のエポキシ樹脂-フェノール樹脂を添加したエポキシ樹脂-フェノール樹脂添加フェノキシ樹脂は、フェノキシ樹脂およびエポキシ樹脂添加フェノキシ樹脂に比べて高 T_g 化したことから、熱硬化性分子添加汎用エンジニアリングプラスチックの後架橋による化学的耐熱性向上に関し、熱硬化成分とその硬化剤の添加がより有効であることを明らかにした。

3. 木質バイオマス由来硬化剤のリグニンと熱硬化成分を添加したフェノキシ樹脂の硬化挙動と耐熱性

エポキシ樹脂とリグニンを添加したフェノキシ樹脂における、熱処理後の弾性率、ガラス転移温度および GPC 測定結果は、エポキシ樹脂-フェノール樹脂添加フェノキシ樹脂とおおよそ同様であることから、エポキシ樹脂とリグニンの架橋構造以外の架橋構造形成が示唆された。しかし、エポキシ樹脂-リグニン添加フェノキシ樹脂の熱処理温度は、エポキシ樹脂-フェノール樹脂添加フェノキシ樹脂、エポキシ樹脂添加フェノキシ樹脂の熱処理温度に比べて高いことから、フェノキシ樹脂中におけるリグニンのエポキシ樹脂への反応性は、フェノール樹脂に比べて低いことが示唆され、エポキシ樹脂-リグニン添加フェノキシ樹脂では、エポキシ樹脂とフェノキシ樹脂における架橋構造の形成が先行して進行し、エポキシ樹脂とリグニンにおける架橋構造が形成される IPN 構造であると推定した。

エポキシ樹脂-リグニン添加フェノキシ樹脂は、フェノキシ樹脂のガラス転移温度よりも高い温度で架橋形成することから、熱架橋成分と硬化剤を添加したフェノキシ樹脂

においても熱成型温度よりも高い温度での熱処理が可能となり、熱成形後の熱処理で後架橋が形成による化学的耐熱性向上が実現できると考えられる。

エポキシ樹脂-リグニン添加フェノキシ樹脂の化学的耐熱性は、エポキシ樹脂とリグニンの量比に強く依存し、エポキシ樹脂とリグニンの量比最適化によりエポキシ樹脂-フェノール樹脂添加フェノキシ樹脂の化学的耐熱性に肉薄した。木質バイオマス由来エポキシ樹脂硬化剤のリグニンは、エポキシ樹脂とともにフェノキシ樹脂に添加熱処理することで、石油由来エポキシ樹脂硬化剤であるフェノール樹脂と同様に、後架橋形成によるフェノキシ樹脂の化学的耐熱性の向上に有効であることを明らかにした。

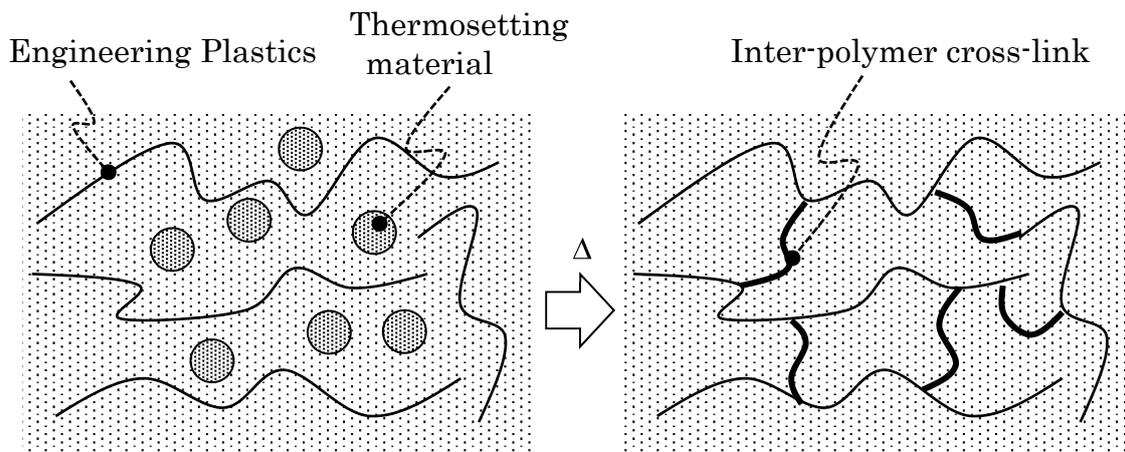


Fig.5.1 Estimated post-crosslinking mechanism on thermosetting material doped engineer plastics with heat treatment.

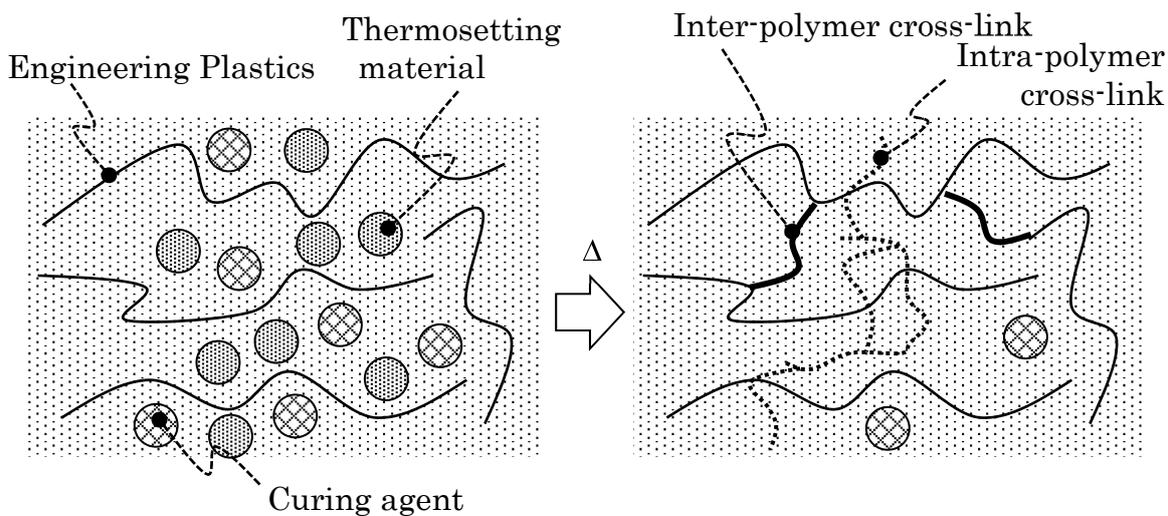


Fig.5.2 Estimated post-crosslinking mechanism on thermosetting material and curing agent doped engineer plastics with heat treatment.

本研究に関する発表・論文

章	題目	発表/投稿先	連名者
2 章	発表: ビスマレイミド添加によるフェノキシ樹脂の長期耐熱性向上	平成 28 年電気学会基礎・材料・共通部門大会(2016/9)	荒谷康太郎 天羽悟 小林稔幸
	論文: ビスマレイミド添加によるフェノキシ樹脂の高耐熱化	ネットワークポリマー誌, Vol.38, No.3, p.128, 2017	荒谷康太郎 天羽悟 小林稔幸
	解説: ビスマレイミド添加フェノキシ樹脂の後架橋による高耐熱化	技術情報協会「機能性モノマーの選び方・使い方 事例集」(2017/7)	-
3 章	発表: 後架橋によるエポキシ樹脂添加フェノキシ樹脂の高耐熱化	第 67 回ネットワークポリマー講演討論会(2017/11)	荒谷康太郎 岡部義昭
	論文: 後架橋によるエポキシ樹脂添加フェノキシ樹脂の硬化挙動と耐熱性	ネットワークポリマー誌, Vol.40, No.2(掲載予定)	香川博之
4 章	発表: エポキシ添加フェノキシ樹脂のリグニン硬化における熱特性	第 68 回ネットワークポリマー講演討論会(2018/11)	香川博之 中村嘉利

謝辞

本研究の機会をご提供頂き、また研究の遂行および学会発表と論文にまとめるにあたり、様々なご配慮とともに、終始丁寧なご指導とご鞭撻を賜りました、徳島大学大学院先端技術科学教育部 中村嘉利 教授に深く感謝するとともに厚く御礼申し上げます。

本研究の遂行に当たり、学務、業務の両立に向けて、研究開始前から手厚いご指導頂きました、(株)日立製作所 香川博之 主任研究員に深く感謝申し上げます。

本研究の論文をまとめるにあたり、データの解釈などで有益な議論、ご協力頂きました 荒谷康太郎 博士、岡部義昭 殿、(株)日立製作所 天羽悟 主任研究員、小林稔幸 主任研究員に厚く御礼申し上げます。

最後に本研究を進めるにあたり、内面から支えてくれた妻、子供と母に改めて感謝するとともに、本研究の最中に亡くなった父に、本論文を捧げます。