

分子複合による耐熱性樹脂材料の開発

工業材料科 主任研究員 市瀬 英明

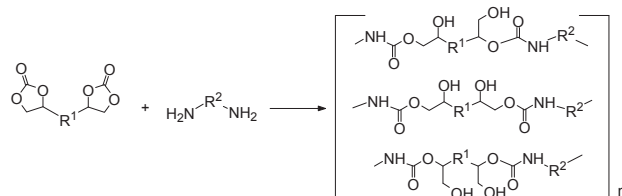
ポリヒドロキシウレタンは、側鎖に水酸基が付くことにより、ガラス転移温度の向上や基材表面への密着性、ガスバリア性の向上が期待できる。とくに本県においては、産業集積が高いシート材やライニング材等の分野において「密着性」と「耐水・防水性」を両立する合成樹脂材料として期待が高い。しかし、実用上の耐熱温度が十分ではないとの課題がある。そこで、本研究では、ポリヒドロキシウレタンの耐熱性向上を目指して、分子構造のネットワーク化を検討した。すなわち、本研究では、ノボラック型エポキシ樹脂を基材として、ポリヒドロキシウレタンを合成した。次いでフィルム成形したポリヒドロキシウレタンの機械的、熱的特性を評価した。その結果、分子構造がネットワーク化されたことで機械特性の向上が達成された。動的粘弾性測定よりガラス転移温度が107℃～133℃、熱重量分析より5%重量減少温度が249℃～296℃であり、分子構造のネットワーク化は、機械的特性、及び熱的特性の向上に効果が高いことがわかった。

1. 緒言

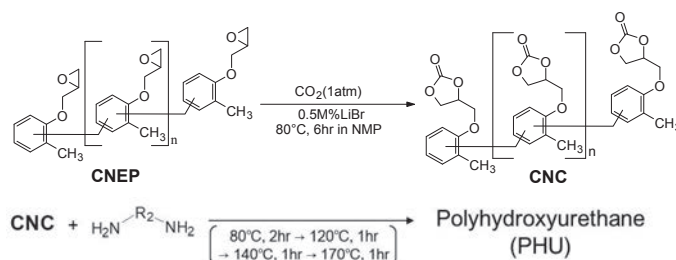
二酸化炭素 (CO₂) の炭素資源としての利用法として、エポキシドとの反応が広く検討されている。すなわち、エポキシ化合物にハロゲン化アルカリ金属等を触媒として添加し、CO₂ と反応させることでカルボニル基を有する五員環構造をもつ化合物、五員環カーボネートが合成できることが報告されている^{[1][3]}。二官能性エポキシ化合物とCO₂の反応により二官能性環状カーボネートを合成し、これをジアミンと反応させることでスキーム1のように側鎖に水酸基を有するポリウレタン、すなわちポリヒドロキシウレタン (PHU) が合成できることも報告されている^{[4][6]}。側鎖に水酸基が付くことにより、ガラス転移温度の向上や基材表面への密着性、ガスバリア性の向上が期待できる。とくに本県においては、産業集積が高いシート材やライニング材等の分野において「密着性」と「耐水・防水性」を両立する合成樹脂材料として期待が高い。しかし、これまで報告されてきたPHUは分子構造が直鎖のものが多いため、実用上の耐熱特性が十分ではないとの指摘もあった。

そこで、研究初年度の本年度は、ベース樹脂材料の合成検討の一環として、PHUの耐熱化を目指して、PHU分子構造のネットワーク化を検討した。すなわち、*o*-クレゾールノボラック型エポキシ樹脂 (CNEP) から多官能五員環カーボネート類 (CNC) を合成し、さらに、CNCと種々の脂肪族ジアミンとの反応から得られる新規ネットワーク型PHUを合成し(スキーム2)、その特性を評価したので報告する。

スキーム1：PHUの合成



スキーム2：ネットワーク型5員環カーボネートとネットワーク型PHUの合成



2. 実験方法

2.1 試薬

o-クレゾールノボラック型エポキシ樹脂 (重量平均分子量 1879、エポキシ当量 225 g/eq) はシグマアルドリッチ社の製品を用いた。臭化リチウム、1,2-エタンジアミン、1,4-ブタンジアミン、1,6-ヘキサンジアミン、1,8-オクタンジアミン、*N*-メチルピロリドン (NMP)、ジエチレングリコールジメチルエーテル、及びテトラヒドロフラン (THF) は和光純薬工業(株)の製品を用いた。いずれも精製することなく市販品をそのまま使用した。

2.2 環状カーボネートの合成

o-クレゾールノボラック型エポキシ樹脂を基材として既報に準じて合成した⁷⁾。赤外分光分析の結果から、エポキシ基に基づく吸収が消失し、カーボネートのカルボニル基に基づく吸収が発現したことを確認した。

2.3 フィルムの作製

前項で合成した環状カーボネートの45%ジエチレングリコールジメチルエーテル溶液を調製した。そこにカーボネート基とアミノ基が等モルになるようにジアミンを添加して速やかに攪拌脱泡した。この溶液をポリプロピレンシート上に均一に塗布し、常温にて一晩静置した後、80℃で3時間加熱した。次いで、フィルム前駆体をポリプロピレンシートから剥がし、金属型枠に固定して、120℃で1時間、140℃で1時間、そして170℃で2時間加熱した。これらの操作を経て、厚さが約100 μmの均質なフィルムを得た。

2.4 分析方法

【分子量、および分子量分布】ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC、(株)島津製作所製)により測定した。分析条件は、カラム:Shodex GPC LF-604(昭和電工(株)製×3本)、検出器:紫外可視分光光度検出器(波長254 nm)、移動相:THF、カラム温度:40℃、移動相流量:0.6 ml/minとした。分子量は標準ポリスチレン(東ソー(株)製)を使用した検量線より換算した。

【赤外分光分析】フーリエ変換赤外分光光度計(IRTracer-100、(株)島津製作所製)を用いてATR法により分光スペクトルを得た。

【引張試験】卓上型オートグラフ(AG-10kNX、(株)島津製作所製)を用いて掴み具間距離40 mm、及び引張速度10 mm/minで行った。試験片はダンベル状に打ち抜いて作製し、平行部の幅は4 mm、及び長さは25 mmとした。引張弾性率は応力-歪み曲線の初期の傾きから求めた。伸びは掴み具間距離の初期長さを基準として求めた。試験はおおの5回行い、その平均値を算出した。

【化学的耐熱性】示差熱重量同時測定装置(DTG-60AH、(株)島津製作所製)により評価した。5%重量減少温度(T_{d5})、10%重量減少温度(T_{d10})、及び600℃における残渣率(RW_{600})を求めた。測定は窒素気流下で行い、昇温速度は10℃/minとした。

【線熱膨張係数】熱機械測定装置(TMA-60、(株)島津製作所製)により評価した。短冊状試験片(長さ10

mm、幅5 mm)に5 mNの引張り荷重を印加して昇温測定を行い、100℃から200℃までの変位から線膨張係数(CTE)を求めた。

【動的粘弾性測定】動的粘弾性測定装置(DMS-6000、セイコーインスツルメンツ(株)製)により測定した。測定は短冊状試験片(長さ30 mm、幅5 mm)を用いて周波数10 Hz、昇温速度5℃/min、及び印加ひずみ0.2%の条件で実施した。損失正接($\tan \delta$)のピーク値をガラス転移温度とした。

3. 結果と考察

3.1 環状カーボネートの合成

前述の方法により環状カーボネートを白色粉体として得た。赤外分光分析の結果(図1)から、エポキシ基に基づく吸収(909 cm^{-1})が消失し、カーボネートのカルボニル基に基づく吸収(1792 cm^{-1})が発現したことを確認した。GPCによる反応追跡結果(図2)より、本実験系では6時間の攪拌操作を行ったが、3時間以降は分子量分布に変化がないことから、実質的に3時間程度で反応は終了していると推測された。収率は98.2%、重量平均分子量は2,390だった。

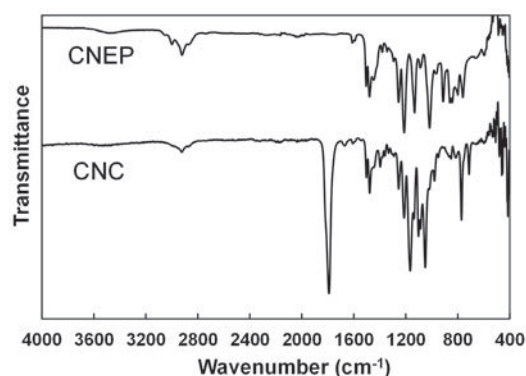


図1 CNEPとCNCのFT-IRスペクトル

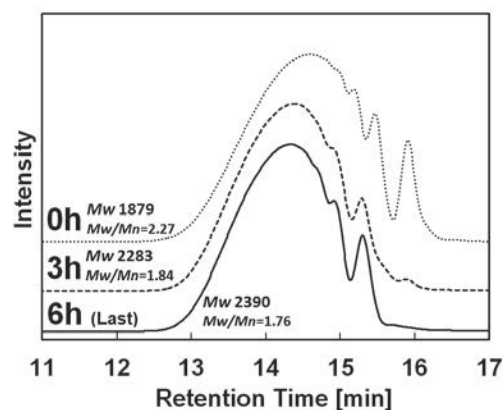


図2 GPCによる反応追跡

3.2 ポリヒドロキシウレタン系ネットワークポリマー (PHU) の熱機械的特性

調製した PHU フィルムは黄褐色透明で可とう性に富んでいた (図3)。赤外分光分析の結果 (図4) から、カーボネートのカルボニル基に基づく吸収 (1792 cm^{-1}) が消失し、ウレタン結合に基づく吸収 (1694 cm^{-1} ~ 1697 cm^{-1}) が発現したことを確認した。PHU8 ではほぼ完全にカルボニル基の吸収が消失したものの、PHU6、PHU4、そして PHU2 の順に残存するカルボニル基の吸収が大きくなった。短鎖ジアミンを用いた PHU ほど反応率が低かったと推測される。

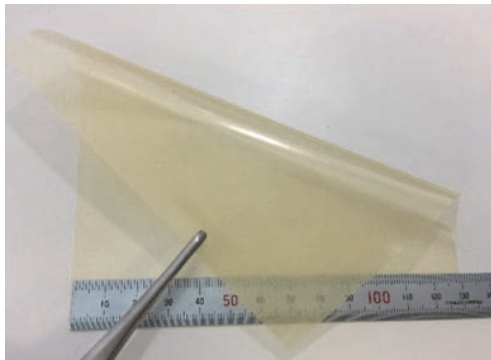


図3 PHU フィルム (PHU2)

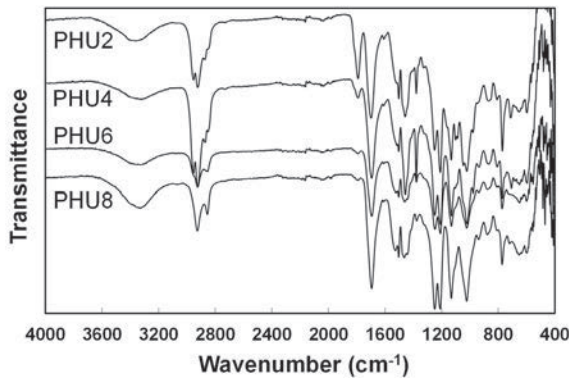


図4 PHU の FT-IR スペクトル

得られたフィルムからダンベル状試験片を打ち抜いて引張特性を評価した。フィルムの機械的性質を表1に、応力-ひずみ線図を図5に示す。その結果、鎖長が短いジアミンを用いた PHU ほど引張強さ、及び弾性率が高い傾向にあった。その一方で伸びはその反対の傾向があった。引張応力は PHU2 の 84.5 MPa から PHU8 の 55.3 MPa の範囲にあった。また、表2に示すように線膨張係数 (CTE) は PHU2 の $119\text{ ppm}/\text{C}$ から PHU8 の $185\text{ ppm}/\text{C}$ の範囲にあった。鎖長が短いジアミンを用いた PHU ほど CTE が小さい傾向にあった。

PHU フィルムの貯蔵弾性率 (E') 及び損失正接 ($\tan \delta$) の温度依存性を図6に示す。ガラス転移域における E' の勾配は PHU 合成に用いたジアミンの鎖長によって大きな変化は見られなかった。 E' の転移域は、ジアミン鎖長が短い PHU ほど高温側にシフトした。ゴム状平坦域の E' はジアミン鎖長によらずほぼ一定の値を示した。PHU のガラス転移温度 (T_g) は、 $\tan \delta$ のピーク値から PHU8 の 96.6 C から PHU2 の 132.6 C の範囲にあった。鎖長が短いジアミンを用いた PHU ほどパッキング効果によって分子運動が抑制されているために、引張応力、弾性率、及び T_g が高い傾向にあると考えられる。同様に伸びや CTE はその反対の傾向を示したと考えられる。

表1 PHU の構造と機械的性質

Sample	$\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}_2$	Preparation Ratio ¹⁾	Tensile Strength (MPa)	Young's Modulus (GPa)	Strain (%)
PHU2	n=2	13.37	84.5	4.78	1.91
PHU4	n=4	19.61	71.7	3.29	2.53
PHU6	n=6	25.85	59.8	2.88	2.72
PHU8	n=8	32.10	55.3	1.78	2.77

1) ジアミンの仕込み重量比(対 CNC 100 g)

表2 PHU の熱的性質

Sample	T_{d5}^1 (°C)	T_{d10}^2 (°C)	Rw_{600}^3 (%)	CTE ⁴⁾ (ppm/°C)	T_g^5 (°C)
PHU2	249	260	20.7	119	133
PHU4	276	296	14.4	148	129
PHU6	287	312	11.5	152	112
PHU8	296	318	8.6	185	107

1) 5 wt% 重量減少温度, 2) 10 wt% 重量減少温度, 3) 600 °C 残差率,

4) 線熱膨張係数(100 °C ~200 °C), 5) ガラス転移温度

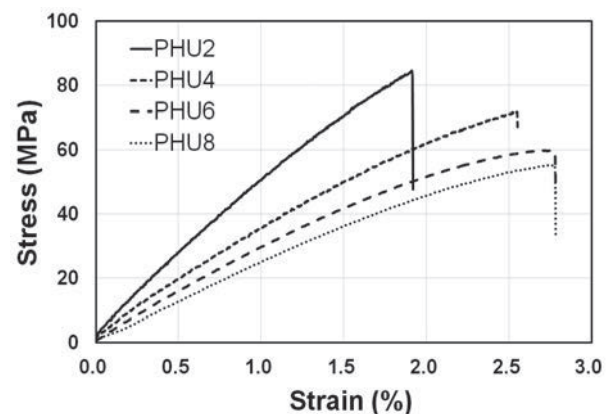


図5 PHU フィルムの応力-歪み線図

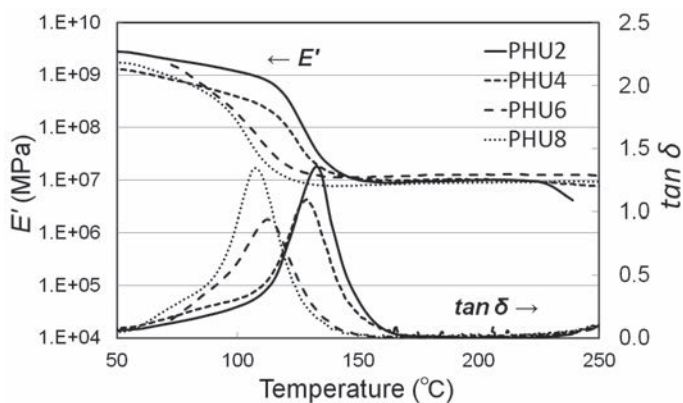


図6 PHU フィルムの動的粘弾性測定結果

4. 結 言

o-クレゾールノボラックを基材とした多官能五員環カーボネートから、ネットワーク構造を有するポリヒドロキシウレタン (PHU) を調製した。得られた PHU フィルムは褐色透明で可とう性に富み、PHU がネットワーク化されたことで機械特性の向上が達成された。動的粘弾性測定より 107 °C ~ 133 °C という高いガラス転移温度を示すとともに、熱重量分析より 5% 重量減少温度が 249 °C ~ 296 °C という高い熱安定性を有することがわかった。また、PHU の熱分解過程は 2 段階からなることが確認された。そのうち第 1 段階目

の分解はおもにウレタン結合の解離によるものと推測され、またそれに合わせて尿素結合の生成が示唆された。

PHU は分子設計の自由度が高く、またネットワーク化の進展により一層の高性能化・高機能化ができると考える。また、CO₂ の炭素資源としての利用法としてもその効果は高い。今後、シート材やライニング材としての応用を目指して、密着性や防耐水性等の実用試験を行いたい。

参考文献

- [1] N. Kihara and T. Endo, *J. Org. Chem.*, 58, 6198 (1993).
- [2] 遠藤剛, 落合文吾, *化学*, 63, 34 (2008).
- [3] 遠藤剛, 落合文吾, *日本接着学会誌*, 45, 118 (2009).
- [4] H. Tomita, F. Sanda, and T. Endo, *J. Polym. Chem. Part A: Polym. Chem.*, 39, 851 (2001).
- [5] N. Kihara, Y. Kushida, and T. Endo, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 34, 2173 (1996).
- [6] Y. Ochiai, Y. Satoh, and T. Endo, *Green Chem.*, 7, 765 (2005).
- [7] N. Kihara, N. Hara, T. Endo, *J. Org. Chem.*, 58, 6198 (1993).
- [8] 市瀬英明, 里見暢子, 古川信之, 遠藤剛, *ネットワークポリマー論文集*, 39, 111 (2018).