

(※本報告書は英語で記述してください。ただし、産業利用課題として採択されている方は日本語で記述していただいても結構です。)

 Experimental Report 	承認日 Date of Approval 2015/1/4 承認者 Approver Jun-ichi Suzuki 提出日 Date of Report 2014/08/06
課題番号 Project No. 2014A0054 実験課題名 Title of experiment 熱硬化性樹脂のゲル化と不均一性の解析 実験責任者名 Name of principal investigator 和泉 篤士 所属 Affiliation 住友ベークライト株式会社	装置責任者 Name of Instrument scientist 鈴木 淳市 装置名 Name of Instrument/(BL No.) TAIKAN/(BL15) 実施日 Date of Experiment 2014/06/08~12

試料、実験方法、利用の結果得られた主なデータ、考察、結論等を、記述して下さい。(適宜、図表添付のこと)
 Please report your samples, experimental method and results, discussion and conclusions. Please add figures and tables for better explanation.

1. 試料 Name of sample(s) and chemical formula, or compositions including physical form.

フェノール樹脂やエポキシ樹脂などに代表される熱硬化性樹脂は、加熱により三次元の架橋ネットワーク構造を形成し、不溶不融のネットワークポリマーとなるため、弾性率、耐熱性、絶縁性、強靱性、接着強度などに優れる樹脂として様々な産業分野において利用されている。前記物性は主に樹脂のネットワーク構造が影響を与えていると考えられ、高次構造と物性の相関把握の研究が 1930 年代より活発に行われている。その長い研究史において、SEM, TEM, AFM による断面観察、NMR による分子鎖のダイナミクス解析、ゲル化理論の熱硬化性樹脂への応用など、様々な手法が検討されているが、SEM や AFM による破断面解析が現在も主要である。その破壊的観察手法による研究で導かれた高次構造の結論は、熱硬化性樹脂は高架橋密度の粒子状マイクロゲルと低架橋密度のマトリックスという不均一構造で構成され、樹脂破断はマイクロゲル間界面の架橋が疎な領域で生じるというものである。しかしながら、これらの不均一性を明確に説明できる実験結果は未だに得られていない。一方、熱硬化性樹脂と同様に三次元の架橋ネットワーク構造を有するハイドロゲルに関しては、特に SANS や SAXS によって架橋不均一性が解明されており、構造と物性の相関が多数解明されている。しかしながら、熱硬化性樹脂に関しては架橋不均一性解明という観点においてこれらの小角散乱法は殆ど検討されておらず、その解析技術が学術的にもまだ確立されていないのが現状である。今回、熱硬化性樹脂のゲル化過程の不均一性解析技術確立を目指し、代表的な熱硬化性樹脂であるエポキシ樹脂およびフェノール樹脂の解析について検討した。本報告書ではフェノール樹脂に関する結果について報告する。

成形用材料として、フェノール樹脂オリゴマーであるノボラック樹脂(住友ベークライト製 PR-51470)および硬化剤であるヘキサメチレンテトラミン(HMTA)の 1/0.06(wt/wt)および 1/0.12(wt/wt)の混合粉末(PR06 および PR12)を直径 100mmφ の円盤状金型を用いて 100°C, 60kPa で 5h 圧縮加熱成形し、小型粉碎機を用いて粉碎したものを作製した。ここで、PR06 および PR12 の硬化剤量は、官能基等量比 0.5 および 1 である。この成形用材料を用い、圧縮加熱成形(5h, 60kPa)および粉碎の工程を 110, 115, 120, 125, 130°Cの順番に繰り返した。各温度で得られた粉末は大量のメタノール-d₄(dMeOH)中で攪拌後、dMeOH 不溶部を遠心分離回収する操作を 3 回繰り返し、ゲル成分を dMeOH 膨潤状態で回収した(Fig.1)。

2. 実験方法及び結果（実験がうまくいかなかった場合、その理由を記述してください。）

Experimental method and results. If you failed to conduct experiment as planned, please describe reasons.

SANS 測定は BL15 標準の type-A 石英セル(光路長 2mm、マスク無し)を用い、dMeOH 平衡膨潤状態で室温にて測定した。ここで、100°Cで得た成形用材料の硬化反応挙動の確認として DSC 測定を行った結果を Fig.2 に示す。110°C付近より熱硬化反応による発熱を示し、発熱ピークを 135°C付近に示した。このことより、今回検討した温度領域では硬化初期過程の構造解析。

PR12 の 120°Cの SANS 結果を Fig.3 に示す。ここで(a)ゲル微粒子表面の Porod 散乱(i.e., $I(q) \sim q^{-4}$)、(b) 架橋均一性を示す Debye–Bueche 式(i.e., $I(q) \sim (1+\varepsilon^2 q^2)^{-2}$)、(c)架橋網目の揺らぎを示す Ornstein–Zernike 式(i.e., $I(q) \sim (1+\zeta^2 q^2)^{-1}$)、(d) 17 nm⁻¹ 付近にピークを有するガウス関数型の短距離相関(i.e., アモルファスハロー)、(e) dMeOH による散乱、(f) 非干渉性散乱(i.e., 観測 q 領域において定数)、を足し合わせた理論関数(式 1)を用いることで、観測された SANS がフィッティング可能であった。

$$I(q) = Aq^{-4} + \frac{B}{(1+\varepsilon^2 q^2)^2} + \frac{C}{1+\zeta^2 q^2} + D \cdot \exp\left(-\frac{(q-q_0)^2}{2w^2}\right) + E \cdot I_{\text{dMeOH}}(q) + I_{\text{incoh}} \quad (1)$$

ここで、 $A-E$ は任意の定数(i.e., scaling factor)、 ε は架橋不均一性の特徴長さ、 ζ は架橋網目の揺らぎの相関長、 q_0 および w はガウス関数近似したアモルファスハローのピーク位置および関数の拡がりを示すパラメータ、 $I_{\text{dMeOH}}(q)$ は dMeOH 単体の SANS、 I_{incoh} は非干渉性散乱を示す。Fig.4 に各温度での PR12 の SANS および式 1 によるフィッティング結果を示す。全ての SANS が式 1 によりフィッティング可能であった。

得られたフィッティングパラメータ変化を Fig.5 に示す。反応温度の上昇、すなわち硬化反応の進行、とともに ε は減少する一方、 ζ は変化しないという結果を得た。また、硬化剤量の異なる PR06 と PR12 を比較すると、両者の ε には明確な差がなく、 ζ は PR12 の方が小さいという結果であった。

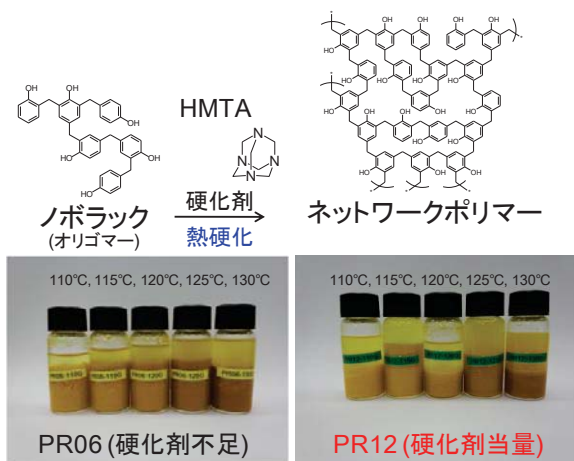


Fig.1 Schematic image representing curing reaction of phenolic resins and methanol-insoluble gel-fractions of cured phenolic resins.

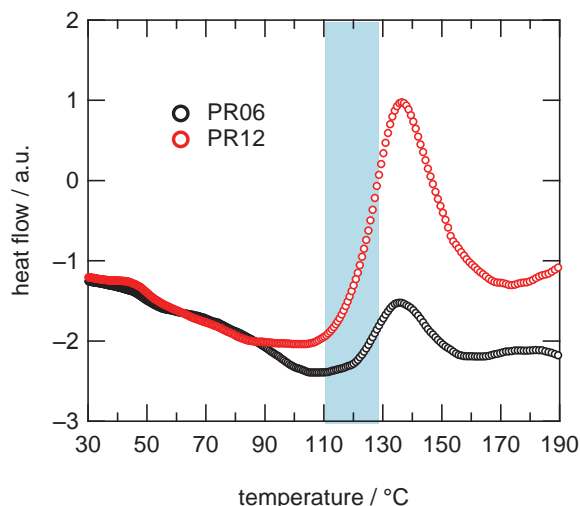


Fig.2 DSC diagram of PR06 and PR12 obtained at 100 °C for 5h.

2. 実験方法及び結果(つづき) Experimental method and results (continued)

Ξ の変化に関して、ネットワーク構造を高架橋密度領域および低架橋密度領域で構成される二相構造に構造をモデル化して解析しているが、その二相構造の特徴長さの変化を示し、ゲル化時に生成した高架橋密度領域が硬化反応進行とともに増大することを示唆していると推定される。

ξ の硬化剤量依存性は、硬化剤が多いほど架橋点が多く形成されるため、ゲルを構成する低架橋密度領域における網目の平均サイズが小さくなることを示す結果と考えられる。 ξ が硬化反応進行によらずほぼ一定値を保つことに関しては、硬化初期過程では ξ 減少をもたらす低架橋密度領域のゲル網目の緻密化よりも、 ξ 変化をもたらす高架橋密度領域の内部反応および成長反応が優先的に進行すると考えることにより説明可能である。

この検討結果からも、溶媒膨潤可能な硬化初期過程において、溶媒膨潤法を用いた SANS 解析が、熱硬化性樹脂の不均一性解析として有効であることが確認された。

今後、SANS 結果の検証のため、SAXS による相補解析や ^1H パルス NMR によるスピン-スピン緩和時間変化の解析を行い、フェノール樹脂の不均一性について詳細解析を行う予定である。更に、エポキシ樹脂についても不均一性の解析を進め、これまで明らかとされていない熱硬化性樹脂における不均一性の解明、および熱硬化性樹脂の不均一性に関する散乱解析を主体とした評価解析技術確立を目指す。

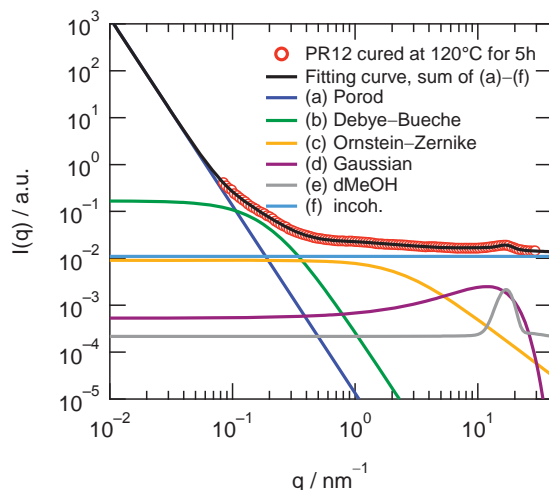


Fig.3 SANS fitting curve and its components for dMeOH-insoluble gel of PR12 cured at 120°C for 5 h in the fully-dMeOH swollen state.

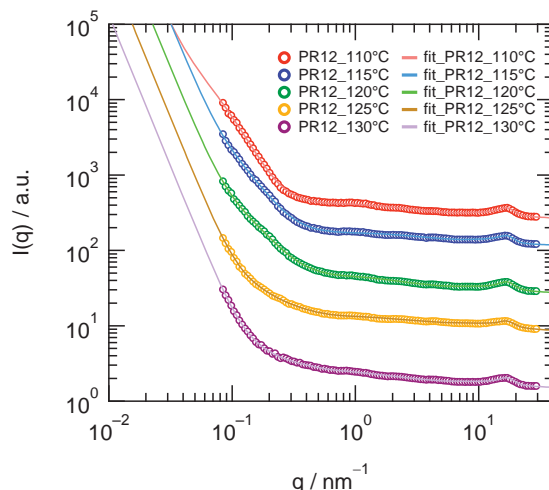


Fig.4 Change in SANS of dMeOH-insoluble gel-fraction of PR12 in the fully-dMeOH swollen state. Solid lines represent fitting results.

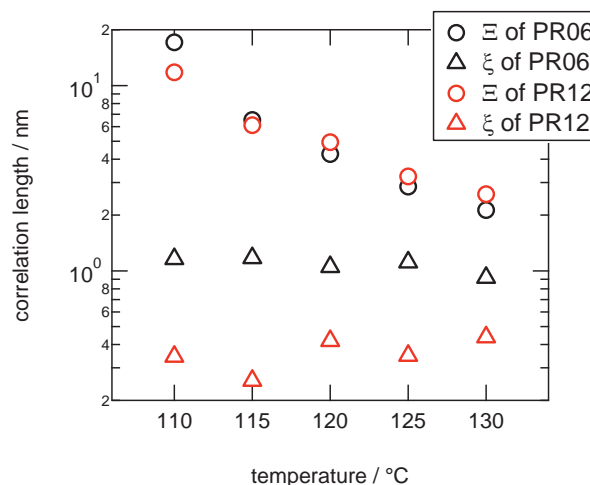


Fig.5 Change in fitting parameters of PR06 and PR12 during curing process.