

セナフ[®]分散した常温硬化エポキシ樹脂の熱物性

川島優美 伊藤宏行

株式会社服部商店 淀工場 技術部

京都府京都市伏見区淀美豆町 705 番地(〒613-0916)

TEL : (075)-631-3128, FAX : (075)-631-8030

1. 緒言

弊社のセナフ[®]は非水系媒体中に疎水化パルプ(変性パルプ)を解纖機により解纖したセルロースナノファイバー分散材料であり、疎水性材料への使用を可能にしている。ここでの非水系媒体とは、DINP(フタル酸ジイソノニル), DOA(アジピン酸ジオクチル)などの可塑剤やキシレン樹脂、スチレン化フェノール樹脂、エチレングリコールジグリシジルエーテルなどの樹脂・反応性希釈剤や鉛油、合成油、シリコーン油などのオイル系、PPG(ポリプロピレングリコール)、PEG(ポリエチレングリコール)、エチレングリコールなどの高沸点溶剤が挙げられる。多岐に渡る非水系媒体で使用可能である。詳しくは、弊社ホームページの以下のURLに記載されている。

<https://hattori-shoten.co.jp/item-senaf/>

記載されている非水系媒体以外でも多数の解纖実績があり、弊社ではお客様の希望の非水系媒体に解纖を試みるサンプルワークも行っている。

既報([cata_cellulose.pdf](#))では、セナフ[®]をエポキシ樹脂系塗料に分散することで、著しい増粘効果やチクソトロピック性の向上がみられることを報告した。また、セナフ[®]の分散性の違いによる増粘性やチクソトロピック性付与の効果も議論している。

エポキシ樹脂の用途は多岐に渡り、塗料、

電気・電子材料、土木・建築、接着剤、複合材料などで利用されている。その中でも電子デバイスの封止剤として利用されるエポキシ樹脂には衝撃や圧力、湿度、熱、紫外線などの外部環境から内部を保護する役割が求められる。つまり、優れた熱物性は封止剤に求められる性能の一つである。¹⁾ デバイスの動作温度：ジャンクション温度(T_j)<封止材のガラス転移温度(T_g)となることが求められる。また、デバイスと封止剤の線熱膨張係数(CTE)の差が大きいと温度変化によりデバイスと封止剤の間で過度な応力が生じて破損の原因となる。²⁾ 热膨張によるクラックの原因となる応力は以下の式(1)で表される。

$$\sigma = \int E_M (\alpha_M - \alpha_C) dT \dots \dots (1)$$

σ ：デバイスと封止材の界面に働く応力

E_M ：封止材の弾性率, α_M ：封止材の CTE

α_C ：デバイスの CTE

一般的に α_C は約 4ppm/K であるので, E_M または α_M を小さくすることで、界面に生じる応力を低減できる。³⁾ ここで CNF の特性の一つには低 CTE が挙げられる。それは 0.15ppm/K であり、ガラス纖維の約 5ppm/K よりも低いと報告され、⁴⁾ デバイスの CTE よりも低い。弊社の CNF 材料で

あるセナフ[®]をエポキシ樹脂の低 CTE 化材料として使用する。また、CNF をフィラーとして樹脂やゴム、コンクリートに混練する技術開発が行われており、それら複合材料の耐熱性が評価され、耐熱性向上のための技術開発が行われている。⁵⁾ 革新的なものとして、疎水化変性パルプを樹脂と溶融混練して、混練時にパルプのナノ化を進めることで高耐熱 CNF 強化樹脂材料を連続的に生産する「京都プロセス」が開発されている。⁶⁾ 別の報告では POM(ポリオキシメチレン)に疎水化 CNF を混練することで耐熱性が向上したと報告されている。⁷⁾ 本実験では樹脂への溶融混練というプロセスではなく充填量もはるかに少ないが、今回作製したセナフ[®]/エポキシ系複合材料で高 Tg 化と低 CTE 化が付与されるのかを議論することにした。セナフ[®]添加の手段として、液状エポキシ樹脂に 3 種の分散手法で混合する。セナフ[®]添加の効果とその分散性が熱物性に及ぼす影響を調査する。分散性の違いを X 線 CT 解析画像で確認し、粘度からも定量的に評価した。熱物性を TMA (ThermoMechanical Analysis) を用いて評価した。

2. 実験

2-1. 試料作製

主剤のエポキシ樹脂に NPEF-170 (NAN YA PLASTICS CORPORATION), 硬化剤のアミンにアデカハードナー EH-6028 (株式会社 ADEKA)を使用した。そして、キシレン樹脂であるニカノール Y-50(フドー株式会社)を非水系媒体として、疎水化パルプを CNF 水準まで解纖したものを作製した。セナフ[®]とした。セナフ[®]添加と無添加の配

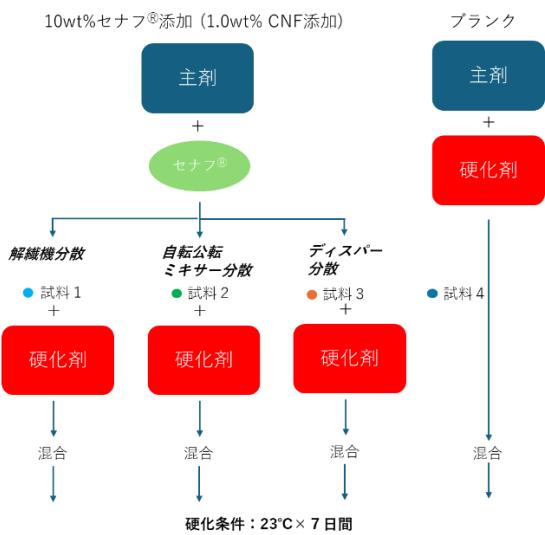
合表を表 1 に示す。無添加の試料はブランクとする。エポキシ樹脂硬化物にセナフ[®]を 10wt%で配合したので、エポキシ樹脂硬化物の CNF 濃度は 1.0wt%となる。セナフ[®]10wt% (CNF 濃度 1.0wt%) で分散手法を変えて、3 種類の試料を作製した。解纖機による分散と自転公転ミキサーによる分散とディスパーによる分散である。ブランクを含めた 4 種類の試料と試料名の関係を表 2 に示す。4 種類の試料作製をチャート図 1 に示す。常温硬化エポキシ樹脂を使用しているので、いずれの試料も硬化条件（養生条件）は 23°Cで 7 日間とした。今回行った解纖機分散はセナフ[®]を作製するときに使用した解纖機を使用した。但し、CNF がさらに解纖しないようにせん断力を調整し、分散の範囲内に収まるように解纖機の使用条件を設定した。

表 1. セナフ[®] 添加と無添加の配合表

		セナフ [®] 10wt%添加 (1.0wt% CNF添加)	セナフ [®] 無添加 (ブランク)
主剤	エポキシ樹脂	61~63	61~63
硬化剤	アミン類	27~29	27~29
セナフ [®]	キシレン樹脂	9	10
	CNF	1	0

表 2. 分散手法と試料名

解纖機 分散	自転公転ミキサー 分散	ディスパー 分散	ブランク
試料 1 ●	試料 2 ●	試料 3 ●	試料 4 ●



チャート図1. 試料の作製方法



写真1. ●試料1 (解纖機分散)



写真2. ●試料2 (自転公転ミキサー分散)

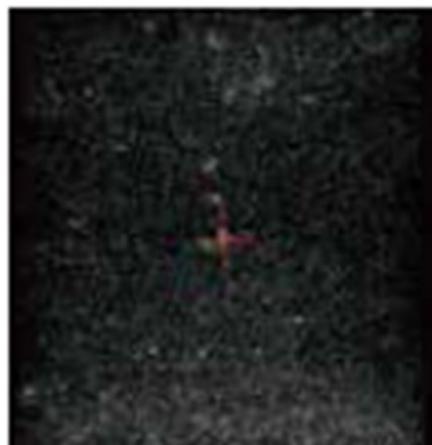


写真3. ●試料3 (ディスパー分散)

2-2. X線 CT撮影

マイクロ X 線 CT スキャナー(型式: MicroXCT-400, メーカー: Xradia 社, 分解能: 500 nm)を X 線管電圧 40 kV で使用して, セナフ[®]分散した 3 種類の試料を撮影した. 3 種類の硬化物を直径 5mm × 高さ 5mm の円柱状に加工して測定用試料とした. そして, X 線 CT撮影の解析画像から硬化物内部のセナフ[®]由来の CNF の分散状態を確認した. 画像にみられる白点は 500 nm 以上の CNF 凝集体と考えられ, その白点が多いほど 500nm 以上の CNF 凝集体が多いと言える. 白点, つまり凝集体が少ないほど, CNF が細分化されており, 分散性が良好であることが言える. 試料3 (ディスパー分散) に最も多く, 次に試料2 (自転公転ミキサー分散) に多い. 凝集体が最も少なかったのは試料1 (解纖機分散) であった. 試料1, 試料2, 試料3 の X 線 CT の解析画像を写真1 から写真3 に示す. 試料1 > 試料2 > 試料3 の順に分散性が向上していることが確認できた.

2-3. B型粘度測定

試料1, 試料2, 試料3の硬化剤(アミン類)を加える前の状態の粘度測定を行った。B型粘度計(型式: TV-100BH, メーカー: 東機産業株式会社)を使用した。試料温度と測定環境を23°C, レンジをBH, 回転数を10, 20, 50, 100(rpm), 測定時間を1分の条件で測定した。3種の粘度曲線を描いたグラフを図1に示す。試料1 > 試料2 > 試料3の順に粘度が大きくなることが分かる。この粘度上昇は分散性の向上に起因したものと考えている。より細かく分散することで、CNF同士の3次元網目構造がより多く構成され緻密になる。分散性の向上は粘度上昇に繋がると考えている。X線CTによる分散性の評価結果を定量的に裏付けた結果である。

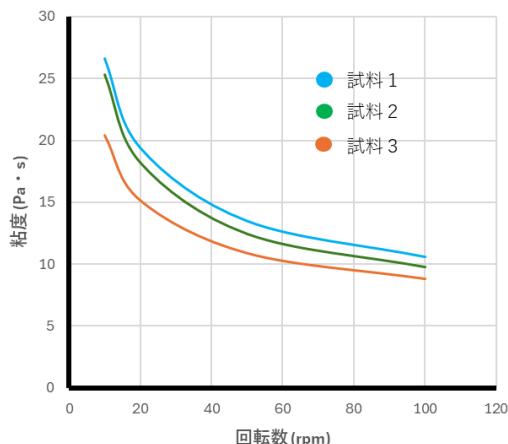


図1. 粘度曲線

2-4. TMA

熱機械分析装置(TMA)(型式:TMA-60, メーカー: 株式会社島津製作所)を使用して、昇温速度5°C/min, 窒素雰囲気下(流量50ml/min), 室温~100°Cの条件で試料1~試料4のTMA(Thermo-

mechanical Analysis)を行った。4種類の硬化物を直径5mm×高さ10mmの円柱状に加工して測定用試料とした。TMAのグラフを図2に示す。図2では4種類のTMA曲線を比較するために、曲線を上下のみに平行移動している。昇温するにつれて寸法は膨張するが、著しく寸法変化する部分がある。この膨張率が大きく変化する前後の接線の交点からガラス転移温度(T_g)を算出した。⁸⁾ TMAから算出したそれぞれの T_g を表3に示す。試料1 > 試料2 > 試料3 > 試料4の順に T_g は大きくなつた。セナフ®を分散することで T_g が上昇し、分散性の高い順(試料1 > 試料2 > 試料3)にしたがつて、 T_g が上昇することが確認できた。昇温していく過程で、 T_g に差し掛かると、不規則性の高い領域の分子鎖が動き出す。その不規則領域を構成している分子鎖が動き出すことで樹脂が柔軟性を持つ状態になる。セナフ®の添加で柔軟化する温度は上昇し、そして分散性が良好になると、さらにその温度は上昇する。

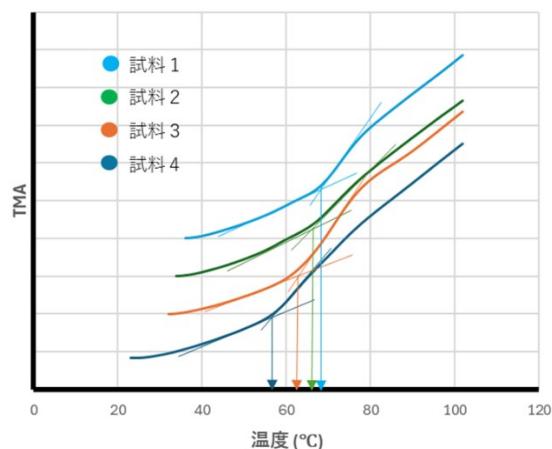


図2. TMA曲線

表3. ガラス転移温度 (Tg)

	● 試料1 解纖機分散	● 試料2 自転公転ミキサー分散	● 試料3 ディスパー分散	● 試料4 無添加
ガラス転移温度 Tg (°C)	68	66	63	57

2-5. 線熱膨張係数

TMAの結果から、以下の式(2)を用いてCTEも算出した。40°Cの接線からCTEを算出している。試料1～試料4のCTE(40°Cで算出)を表4に示す。

$$\alpha_M = dL/L/dT \cdots \cdots (2)$$

α_M : CTE, dL:40°Cでの寸法の微小変化量,
L:40°Cのときの寸法,
dT:40°Cの温度の微小変化量

その大小は試料1 < 試料3 < 試料2 < 試料4の順である。セナフ®の効果でCTEが低下することを確認できた。最も良好な分散性を示した試料1(解纖機分散)が最も低いCTEを示した。セナフ®添加の効果とその良好な分散性は、40°Cにおいて低い寸法変化率を示した。

表4. 線熱膨張係数 (40°C)

	● 試料1 解纖機分散	● 試料2 自転公転ミキサー分散	● 試料3 ディスパー分散	● 試料4 無添加
線熱膨張係数 (ppm/K)	49.93	57.16	54.42	71.79

*40°Cで算出

3. 結論

今回、エポキシ樹脂にセナフ®を分散させることで、無添加のものよりTgの上昇、つまり、柔軟化する温度の上昇が確認された。そして、低CTEによる寸法変化率の低減が付与されることも確認された。セナフ®の分散が良好であれば、さらに高Tgと

低CTEとなる。緒言で述べたようにエポキシ樹脂は電子部品の封止材に利用され、TgやCTEは重要な因子である。セナフ®分散によるこれら熱物性の向上は封止剤への応用に有利に働く。今回、解纖機分散(強せん断力による分散)を行うことで、セナフ®の潜在的な能力を引き出すことができた。いくつかの分散手法を試してセナフ®の能力を大きく引き出すことができた事例である。セナフ®は単純に混合するだけでなく、その使い方を検討することで、応用範囲が広がる可能性がある。

4. 今後の展望

今回、常温硬化エポキシ樹脂にセナフ®を10wt% (CNF 1.0wt%)で添加し、分散手法を変えて熱物性を議論した。次回の弊社のセナフ®の技術報告では一液の加熱硬化型エポキシ樹脂を母材にする。同様にセナフ®を分散することで、常温硬化エポキシ樹脂にはみられなかった物性の変化も検討する予定である。

参考文献

- 吉田顕二, ネットワークポリマー, Vol. 36, No. 5, (2015)
- 石井利昭, エレクトロニクス実装学会誌, Vol. 24, No. 5, (2021)
- 大西裕一, 大山俊幸, 高橋昭雄, 高分子論文集, Vol. 68, No. 2, pp. 62-71 (Feb., 2011)
- 榎原圭太, セルロースナノファイバーの基礎と応用, 化学と教育, 70巻, 1号, (2022年)
- とことんやさしいナノセルロースの本(ナノセルロースフォーラム), 日刊工業新聞社, p76-p77, (2017)

- 6). 矢野浩之, セルロースナノファイバーとその利用, 日本画像学会誌, 第55巻, 第3号, 356-360, (2016)
- 7). 櫻澤麻希子, プラスチックの補強材としてのセルロースナノファイバー, 成型加工, 第28巻, 第8号, (2016)
- 8). 岩佐真行, ネットワークポリマー, Vol. 34, No. 4, (2013)