

熱硬化型エポキシ樹脂にセナフ[®]を添加したときの挙動

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[®]は非水系媒体に疎水化パルプをナノレベルまで解繊したセルローズナノファイバー分散材料である。第1報と第2報で詳しく説明しているのので、こちらの報告では詳細を割愛する。第1報では塗料に分散したときのセナフ[®]の増粘性とチクソトロピック性付与の効果を議論し、第2報ではエポキシ樹脂へのセナフ[®]の分散によって低線熱膨張係数の付与と高 Tg 化について議論した。2つの報告では同じ分散量であってもセナフ[®]の分散手法により物性値が変化することを解説した。具体的には強せん断力を用いて分散することでその潜在的な能力が大きく発揮されることを報告した。詳しくは以下の URL に掲載している。

<https://hattori-shoten.co.jp/items-yodo/#cnf>

今回は熱硬化型エポキシ樹脂にセナフ[®]を分散させたときの挙動を報告する。熱硬化型エポキシ樹脂の代表的な使用例として LED 封止材に使用されるものがある。

LED の用途は急速に拡大していき、屋内外で広く利用されるようになった。用途としては信号機、表示板、街灯、自動車のヘッドライト、室内照明、クリスマスイルミネーション、液晶ディスプレイのバックライトなど多岐に渡る。¹⁾

今回は上述の用途に使用される熱硬化型エポキシ樹脂にセナフを分散することで、どのような挙動がみられるかを調査した。

2. 実験

2-1. 試料作製

主剤のエポキシ樹脂にセロキサイド 2021P (株式会社ダイセル), 硬化剤の酸無水物にリカシッド MH-700 (新日本理化学株式会社), 硬化触媒にヒシコーリン PX-4MP (日本化学工業株式会社), 反応抑制剤にモノエチレングリコール (日本触媒株式会社) を使用した。セナフ[®]は主剤のエポキシ樹脂に変性パルプを 10wt% で分散し機械解繊を行うことで、それをセナフ[®]とした, エポキシ樹脂中に 10-wt% で CNF が分散している状態である。これが今回使用するセナフである。セナフの組成を以下の表 1 に示す。

表 1. セナフ[®]の組成

セナフ [®]	CNF	10wt%
	セロキサイド2021P	90wt%

既報 (第1報, 第2報) で分散手法を解繊機分散にするとセナフ[®]の物性付与の能力が向上することをすでに報告している。今回は解繊機分散を用いて, CNF 濃度 1.0wt%,

1.5wt%, 2.0wt%となるようにセナフ[®]を全体に分散した。セナフ[®]無添加の試料をブランクとする。配合表を以下の表2に示す。

表2. 配合表

		CNF濃度 (%)			
		2.0	1.5	1.0	0(blank)
エポキシ樹脂		24	28	33	43
セナフ [®]	CNF	2.0	1.5	1.0	0
	エポキシ樹脂	18.0	13.5	9.0	0
反応抑制剤		3	3	3	3
酸無水物		53	53	53	53
硬化触媒		1	1	1	1

2-2. DSC (示差走査熱量計) 測定

4種類のサンプルのDSC測定を以下の機器と条件で行った。型式：DSC2500SR、メーカー：TA Instruments、窒素雰囲気化にて測定した。4種類のサンプルの加熱硬化前（液状）に、以下の流れで昇温、冷却を行った。

昇温①：25°C～250°Cまで（10°C/min）、
 冷却①：250°C～25°Cまで（20°C/min）、
 昇温②：25°C～250°Cまで（10°C/min）、

昇温①のDSC曲線を図1に示す。

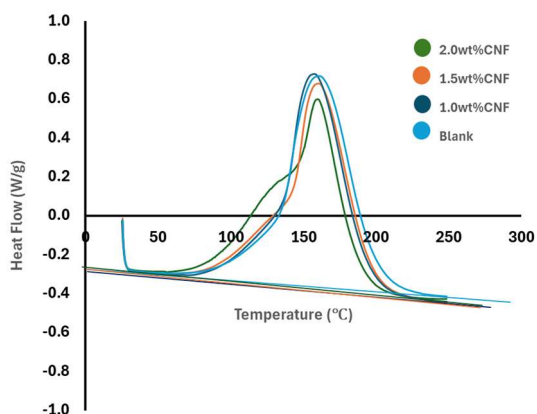


図1.DSC曲線 (1st Heat)

図1からセナフの添加濃度を上げるに連れ

て、低温側にショルダーが出るのが確認される。2.0wt%添加したものは明確にショルダーが確認された。セナフを分散したことに起因するショルダーと考えられる。セナフの有無で硬化反応に差が生じると考えられる。ここで、通常のパルプ（セルロース）とASA（アルケニルコハク酸無水物）変性したパルプの化学構造の違いを確認する。図2にセルロースとASA変性したセルロースの構造を示す。

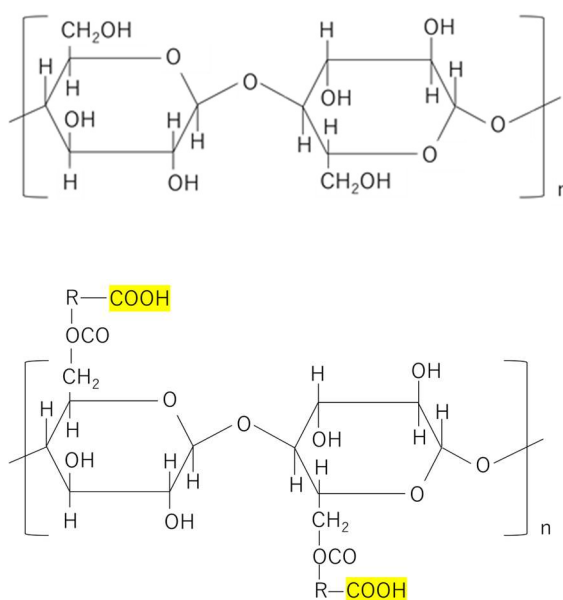


図2. セルロースの構造（上）, ASA変性したセルロースの構造（下）

セルロース表面に黄色で示したカルボン酸が結合していることが確認できる。つまり、エポキシ樹脂中に変性パルプを解繊してナノ化したセルロースナノファイバーの表面には-COOH（カルボン酸）が結合している。触媒であるホスホニウム塩の存在下でエポキシ基と酸無水物の反応に加えて、カルボン酸（-COOH）もエポキシ基と反応することが知られている²⁾。他にはカーボ

ンブラックの表面に結合しているカルボン酸 (-COOH) がエポキシ基と反応して硬化物を生成し、表面修飾されたカーボンブラックが硬化剤として作用することも報告されている³⁾。エポキシ基と酸無水物の反応に加えて、セナフ表面の-COOH(カルボン酸)も反応に寄与していることから2種類の反応が生じて2種類のピークの重ね合わせからショルダーが確認できたものと推測する。表3に発熱ピーク面積を示す。セナフの添加量を増やすにつれて、発熱ピーク面積が小さくなることが確認できる。これはCNFが反応を阻害していると推測する。CNF表面のカルボン酸は反応に寄与するが、表面以外は寄与せずに反応を阻害している。つまり、CNFが混入することで、エポキシ基と酸無水物の緻密な3次元網目構造を阻害していると考えられる。

表3. 発熱ピーク面積

	発熱ピーク面積 (J/g)
2.0wt%CNF分散	291.33
1.5wt%CNF分散	309.33
1.0wt%CNF分散	320.37
blank	331.68

発熱ピーク面積からブランクの反応率を100%と仮定し、セナフを分散したサンプルの反応率をグラフ化したものを図3に示す。セナフ濃度が上昇するにつれて、反応率が低下することが確認できた。

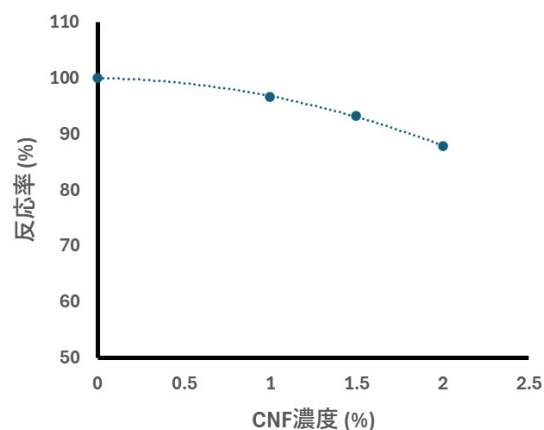


図3. セナフ分散量と反応率の関係

次に昇温プロセスを経て硬化した後に冷却し、再度の昇温を行った。再度の昇温プロセスを図4に示す。図4から硬化物のガラス転移温度 (Tg) を算出した。表4にTgを示す。CNFの分散で架橋密度が低下し緻密な3次元網目構造が阻害されたことでTgの低下がみられたものと推測する。

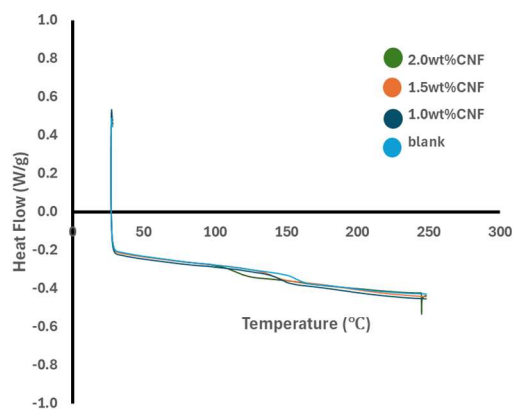


図4. DSC 曲線 (2nd Heat)

表 4. ガラス転移温度(Tg)

	Tg(°C)
2.0wt%CNF 分散	113.80
1.5wt%CNF分散	139.91
1.0wt%CNF分散	145.10
blank	156.91

2-3. TMA (熱機械分析) 測定

CNF を分散させた硬化物の熱物性を確認するために TMA による線熱膨張係数 (CTE) の算出も行った。

硬化物の作製方法は、4 種類とも硬化条件を 120°C×1hr、1 時間放冷、150°C×2hr とした。硬化物の高さ 10mm、縦横 5mm の角柱状に切り出して測定用サンプルとした。型式：TMA Q400SR、メーカー：TA Instruments、窒素雰囲気化にて測定を行った。プローブの荷重を 4 kPa に設定した。サンプル内部まで一定の温度にするためにセットして 40°C で 20 分間、温度平衡を維持した。5°C/min の条件で 250°C まで昇温し、寸法変化量を測定した。グラフを図 5 に示し、ガラス領域とゴム領域の CTE を表 5 に示す。

CNF の効果で CTE が上昇することが確認できた。CNF2.0wt%分散のサンプルは著しく CTE が上昇することが確認できる。この結果は DSC 測定の結果と関連している。CNF を分散させることで、CNF が阻害物になり、反応性が低下し架橋密度が減少する。それ故に柔らかさが増大する。

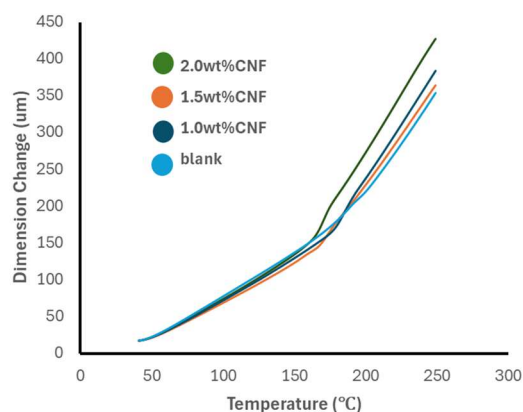


図 5. TMA 曲線

表 5. TMA から算出した CTE

	CTE um/(m・°C)	
	ガラス領域	ゴム領域
2.0wt%CNF分散	88.09	235.6
1.5wt%CNF分散	80.23	207.0
1.0wt%CNF分散	82.80	217.4
blank	79.84	186.1

CNF 濃度が上がるにつれて、CTE がゴム状態領域で上昇することが確認できた。架橋密度の低下が柔らかさに直結している。

3. 結果

今回、加熱硬化型エポキシ樹脂にセナフを分散させることで Tg が低下し、CTE が大きくなることが分かった。CNF の分散により CNF が阻害物として働くことが分かった。一方、CNF が樹脂自体を剛直に硬くする効果もある。既報の常温硬化型のエポキシ樹脂ではそのような結果となった。しかし、今回は CNF の上記の有利な効果よりも、阻害物となり反応を抑制し架橋密度を低下させ、より柔軟な材料に変化する結果となった。CNF が樹脂中でどのようにふるまうかを検討することは今後の課題となる。

るだろう。

参考文献

- 1). 奥村浩一, エレクトロニクス実装学会紙, Vol. 14 No. 3, 2011
- 2). Werner J. Blank, Z. A. He and Marie Picci, Journal of Coatings Technology, Volume 74, pages 33-41, 2002
- 3). 坪川紀夫, 坂本博, 曾根康夫, 高分子論文集, Vol. 41, No. 10, pp. 597-603, Oct., 1984