echnology Report

淡色機能性樹脂の開発について



研究開発本部 コーポレート開発部 西岡 幸泰 NISHIOKA YUKIHIRO

はじめに

当社はこれまでに、オリゴマー合成技術、水素化技術について体系的な技術を蓄積してきた。 特に樹脂の透明性、耐熱性、耐候性などを高めることができる水素化技術を利用した製品群は、 光学用途や電子材料用途のように、高品質が求められる分野で使用されている。

近年、自動車のEV化や5G技術の商用化などに牽引され、従来と異なる素材が使用されるようになってきており、これに伴った多様なニーズが出てきている。このようなニーズに対応するために、当社はオリゴマー合成技術や水素化技術を用いて、新たな淡色樹脂を開発した。本報告では、開発品である淡色機能性樹脂PRCシリーズの特徴と、それらをエポキシ系接着剤やガラスフィラー分散剤へと適用した際の効果について紹介する。

2 樹脂特性

図1 図2 に淡色機能性樹脂PRCシリーズの外観とコンセプト図を示す。PRCシリーズは 剛直な骨格を有し、1分子中に1~2個の水酸基を有し、不飽和結合をもたない樹脂である。こ のような分子構造のために、以下のような特徴を有している。

〈特徴〉

- ・水酸基を有する:反応性、相溶性、フィラーの分散性向上
- ・剛直な分子構造:低吸水性、反応時の低収縮率
- ・不飽和結合をもたない:透明性、耐熱性、耐候性良好



図1 PRCシリーズの外観

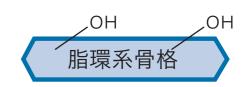


図2 PRCシリーズの分子設計コンセプト

表1 に、PRCシリーズの各グレードの基本物性を示す。いずれのグレードも色調は200ハーゼン $(H)^{\pm}$ 以下と淡色であり、標準グレードであるPRC-04、PRC-05から、軟化点を高めたPRC-06、PRC-07、極性を高めたPRC-08をラインナップしている。各種樹脂の溶剤への溶解性を表2 にまとめる。軟化点を高めたPRC-06および07では、一部のケトン系溶剤やアルコール系溶剤における溶解性が不良であるが、いずれも幅広い溶剤に溶解することがわかる。また、PRC-04 \sim 07における各種プラスチック材料との相溶性について表3 にまとめる。いずれも、ナイロン6への相溶性はやや劣るものの、幅広いプラスチックに相溶することがわかる。

注)ハーゼン単位色数:JIS K 0071-1に準拠して測定。1L中にヘキサクロロ白金イオンの形態の白金1mg及び塩化コバルト(II) 六水和物2mgを含む溶液の色を1とする。

特長	PRC-04	PRC-05	PRC-06	PRC-07	PRC-08
色調(H)	150	200	150	200	150
水酸基価 (mgKOH/g)	100	160	100	160	240
軟化点(°C)	105	105	120	120	90

※代表値であり、規格ではありません

表1 PRCシリーズの代表物性

溶剤種	PRC-04	PRC-05	PRC-06	PRC-07	PRC-08
ヘキサン	I	I	I	- 1	- 1
トルエン	S	S	S	S	S
テトラヒドロフラン	S	S	S	S	S
酢酸エチル	S	S	I	- 1	S
メチルエチルケトン	S	S	I	I	S
メチルイソブチルケトン	S	S	PS	PS	S
シクロヘキサノン	S	S	S	S	S
アセトン	I	I	I	I	S
イソプロピルアルコール	I	S	PS	PS	S

※溶液濃度:50wt%、S:溶解、PS:部分溶解、I:不溶

表2 PRCシリーズの溶剤への溶解性

プラスチック種	PRC-04	PRC-05	PRC-06	PRC-07
ポリスチレン	C	C	C	C
ポリカーボネート	C	C	C	C
ナイロン6	PC	PC	PC	PC
ポリビニルブチラール	C	C	C	C

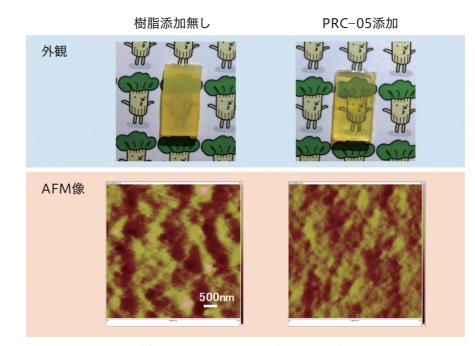
※プラスチック/PRCシリーズ=90/10、C:相溶、PC:部分相溶

表3 PRCシリーズの各種プラスチックへの相溶性

3 エポキシ系接着剤への適用

PRCシリーズは幅広い樹脂やエラストマーに相溶するために、各種樹脂へのエラストマー分散剤としての利用が期待できる。一例として、ゴム変性エポキシ樹脂にPRCシリーズを添加した際の、ゴム分散剤としての機能を紹介する。

図3 に、ゴム (CTBN) 変性エポキシ樹脂を含むエポキシ系接着剤中にPRC-05を10wt%添加することによるゴム相の分散性の変化を、外観と原子間力顕微鏡 (AFM) 像により示す。まず、外観写真からPRC-05をエポキシ系接着剤中に添加することにより、接着剤硬化物の透明性が上がっていることがわかる。また、AFM像からも断面の凹凸が少なくなっていることから、PRC-05を添加することにより、ゴム相の分散性が向上していることがわかる。



※ CTBN変性エポキシ樹脂/ビスフェノールA系エポキシ樹脂/反応性希釈剤/硬化剤からなる接着剤にPRC-05を10%添加注) CTBN: カルボキシル基末端ブタジエンニトリルゴム

図3 エポキシ系接着剤中のエラストマー分散性の比較



ゴム相の分散性が向上することによって、接着強度や硬化物の強度が向上しているかを確認した。表4に、前述の接着剤のアルミ板に対する接着強度を示す。PRC-05を添加することで、接着強度が10%程度向上していた。また、引張試験機を用いてバルク硬化物の引張強度を測定した結果を図4に示す。PRC-05を添加することで、伸びはわずかに小さくなっているものの、引張強度が向上した。一般に、エポキシ/エラストマー系の接着剤において、海島構造がミクロ相分離構造をとった場合に接着強度が向上するとされており、PRCシリーズを添加することによって、海島構造がミクロ相分離構造に近づいたものと考えており、PRCシリーズを添加することで接着剤中のミクロ相分離構造のサイズが制御可能となることが期待される。

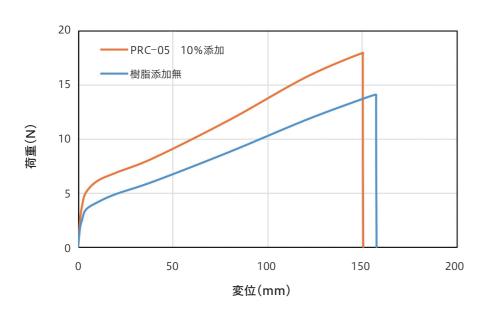
添加樹脂	接着強度(N/25mm)		
なし	50		
PRC-05	55		

※接着剤: CTBN変性エポキシ樹脂/ビスフェノールA系エポキシ樹脂/反応性希釈剤/ 硬化剤からなる接着剤にPRC-05を10%添加

アルミ箔に上記接着剤を塗工

測定方法:180℃剥離強度、引張速度300mm/min、被着体はアルミ板

表4 エポキシ系接着剤の接着強度への樹脂添加の効果



※測定サンプル:0.8mm厚、ダンベル状1号形 測定条件:定速伸長、100mm/min

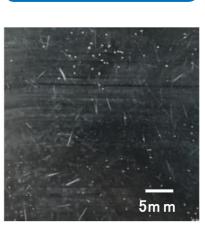
図4 エポキシ系接着剤の引張強度に与える樹脂添加の効果

4 ガラスフィラー分散剤としての適用

PRCシリーズは、水酸基の極性基部分と脂環骨格の低極性部分とを持ち合わせていることからガラスフィラーなどの分散剤としての効果が期待できる。ポリスチレンと繊維長3mmのチョップドストランド^{注)}を混練する際に、PRC-04を添加していない系、添加した系それぞれで得られた樹脂を、プレス成型することで得られた成型物の写真を図5に示す。添加していない系ではチョップドストランドが束となっているのに対して、PRC-04を添加することによって、チョップドストランドの束の大部分がほぐれ、分散性が向上していることがわかる。

樹脂添加無

PRC-04添加



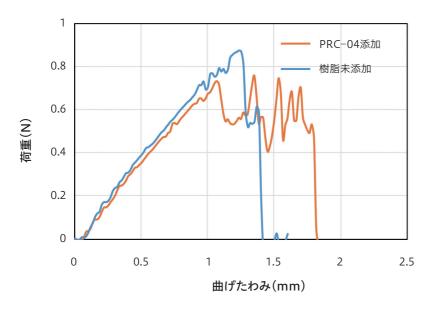
※ポリスチレン/チョップドストランド=100/3 ポリスチレン/チョップドストランド/PRC-04=99/3/1で配合

注)チョップドストランド:ストランドと呼ばれるガラス繊維の束を所定の長さに切りそろえたもの。

図5 ポリスチレン中のチョップドストランドの分散性向上効果

Technology Report

本系において、機械強度の面からもフィラー分散の効果が表れるかを確認するために、熱機械分析装置 (TMA) を用いて3点曲げ試験を行った結果を 図 6 に示す。最大荷重については、樹脂の添加の有無で大きな差は見受けられなかった。一方で、樹脂を添加していない系では、最大荷重を迎えたのち、すぐに破断してしまっているが、樹脂を添加した系においては、最大荷重を迎えたのちも破断せずに曲げたわみが大きくなることが確認された。以上のように、機械強度の面からもチョップドストランドの分散性向上の効果が確認された。



※測定サンプル:250μm厚の試験片 測定条件:定速荷重モードにて1mm/minの押し込み速さで測定

図6 TMAによる3点曲げ試験結果

5 おわりに

本報告ではオリゴマー合成技術、水素化技術を用いて開発した幅広い軟化点、極性に対応が可能な淡色機能性樹脂PRCシリーズのエラストマー分散剤、ガラスフィラー分散剤としての効果について紹介した。

PRCシリーズは、各種溶剤やプラスチック等への親和性に優れるために、異種プラスチックの相溶化剤やプラスチック中へのエラストマー分散剤としての効果が期待できる。さらには、反応性を有するアルコール性水酸基を有しているために、反応性モノマーとしての利用も考えられる。現在では、本格的な上市を目指してユーザーに評価いただいており、新たなニーズにも対応可能な製品開発を行っていきたい。