

I-3. 直鎖状高分子量エポキシ重合体の環境安定性 — 単色光・連続光による光劣化と熱劣化 —

理学部 化学科教授 大石不二夫
大石研究室 渋谷 大

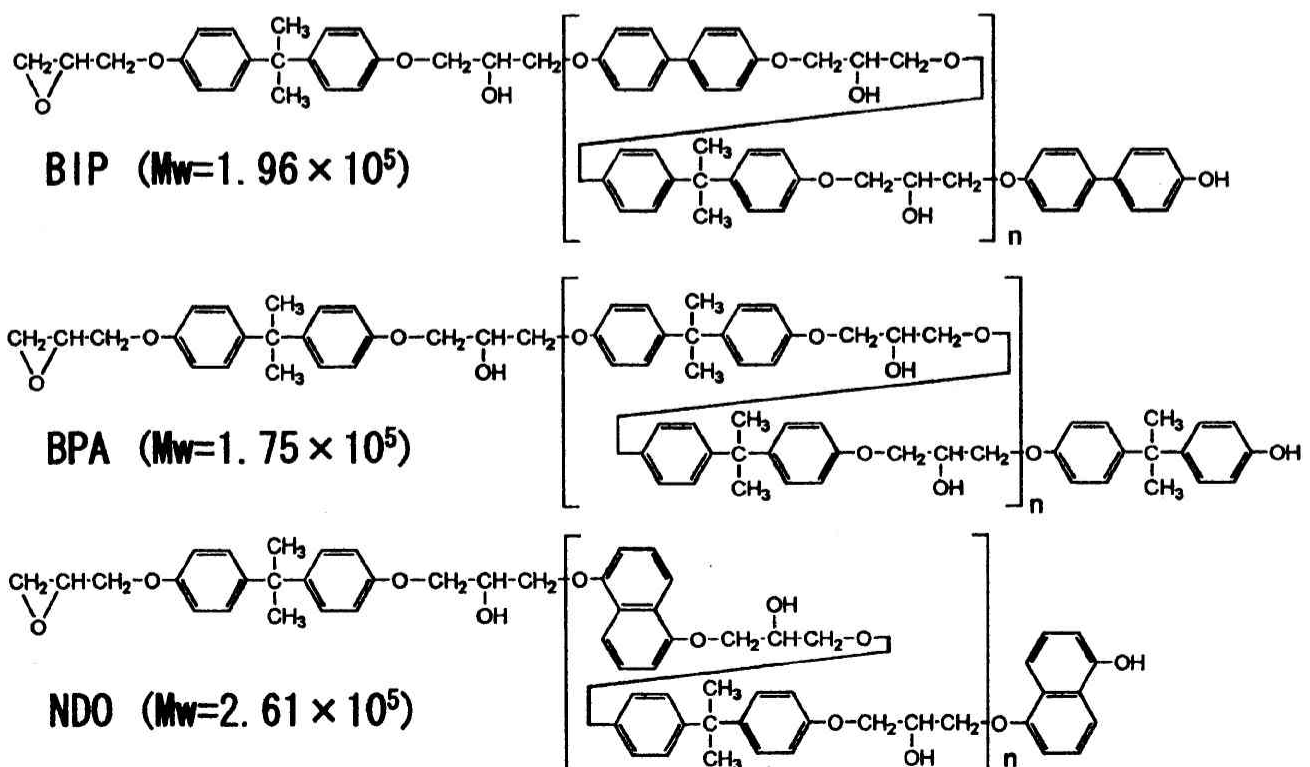
1. 緒言

本研究で使用した直鎖状高分子量エポキシ重合体(High Molecular weight Epoxy polymers=HME)は、日立化成工業株式会社総合研究所により開発中の新素材である。ビスフェノール A ジグリシジルエーテルと二官能フェノールから得られ、これまでの熱硬化型エポキシ樹脂と異なり、熱可塑性を有し溶媒に可溶な新規のプラスチックである。また、二官能フェノールを変えることにより、物性を制御できる。よって、リサイクル可能な絶縁フィルムやフレキシブル基板等としての実用化が期待される。なお、劣化に関する研究は分子量が数分の一で構造が類似の塗料用フェノキシ樹脂について、光酸化と光劣化生成物の反応機構についての報告¹⁾²⁾があるのみである。

本研究は、現在開発中の直鎖状高分子量エポキシ重合体の環境安定性を確保して実用化するための基礎研究である。種々の環境で要求される耐久性の主要劣化因子である光と熱に着目し、次のことを目的とした。I:紫外光領域での波長分布が太陽光に近似しているキセノンアークランプを用いた連続光照射実験を行ない、原料候補として選ばれた3種の二官能フェノールの差異を明らかにし、耐光性から見た原料の最適化を行う。II:空気循環式恒温装置を用いた促進熱劣化実験を行ない、二官能フェノールの差異を明らかにし、耐熱劣化性から見た原料の最適化を行う。III:単色光照射実験を行ない、劣化を支配する波長を明らかにし、実用化に不可欠な安定剤の選択の指針を得る。

2. 実験

(1)試料 試料の分子構造を Fig. 1 に示す。それぞれの直鎖状高分子量エポキシ重合体溶液からマルチコーターによって $15\mu\text{m}$ 厚のフィルムを作製した。(2)劣化条件 I:連続光照射は、紫外線領域で太陽光と波長分布が近似のキセノンアークランプ光源の光照射装置を用い、水無し、 63°C で 50 時間まで光照射した。II:促進熱劣化は、空気循環式恒温装置のギアオープンを用い、 90°C で



300 時間まで行った。III: 単色光照射は、大型スペクトログラフ(岡崎国立共同研究機構)を用い、23°C、280nm~400nm の波長範囲で、10nm の波長ごとに放射露光量 1.0MJ/m² の照射をそれぞれ行った。(3)劣化解析 試料の表面変化を、FT-IR 全反射 (ATR) 法(Jasco FT/IR-420,ATR-500M)で調べ、溶媒 (THF) 不溶分をポアサイズ 10μm のメンブレンフィルターでろ過しゲル分率を求め、可溶分を GPC (TOSOH GPC system)および溶液 NMR (JEOL JNM-ECP500)で調べ、溶媒不溶分を固体 NMR CP/MAS 法(JEOL JNM-ECP300W)で調べた。

3. 結果と考察

I: 連続光照射実験の結果、50 時間の光照射後、全試料で黄変が観測された。試料表面の FT-IR 測定による構造解析の結果、劣化時間の増加に伴い、カルボニル基に起因するピークの吸収強度比は増加傾向を示した。カルボニル基の増加は、酸化劣化の指標であり、特に、NDO では短時間の照射で吸収強度比が著しく増加して飽和に達し、BIP は 50 時間の照射後には、飽和傾向にあることが明らかとなった。BPA では 50 時間の照射後でも、増加はわずかであった (Fig. 2)。

光照射により溶媒(THF)不溶分の生成を確認したため、分離を行ない、溶媒可溶分の GPC による分子量測定を行った。その結果、溶媒可溶分の重量平均分子量が減少した (Fig. 3)。特に NDO は、劣化初期での減少が著しいことがわかった。これは分子鎖の切断反応が起きていることを示す。また、顕著な酸化劣化が見られなかった BPA でも、重量平均分子量が減少した。このことから、酸化劣化を受けにくい BPA でも切断反応が起きると推定される。溶液 NMR においても、光照射後で劣化生成物による新しいピークが検出された。

溶媒不溶分については、ゲル分率を求めた。その結果、BIP、BPA は未照射試料には溶媒不溶分が含まれず、劣化後 BIP では、溶媒不溶分の生成を確認した。BPA では溶媒不溶分の生成はほとんどなかった。NDO は未照射試料に溶媒不溶分が含まれているが、照射後溶媒不溶分が重量で約 3 倍に増加し、分子鎖の架橋反応が進行したと推定した (Fig. 4)。

さらに溶媒不溶分のみを固体 NMR 測定した結果、劣化試料全体の固体 NMR 測定で検出されなかった新しいピークを 22ppm、26ppm、172ppm に検出した。これらは、それぞれ架橋反応によって生成した側鎖のメチルやメチレンの炭素と、酸化反応によって生成したカルボニル基の炭素であると考えられ、溶媒不溶分に劣化生成物が多く含まれることが明らかとなった (Fig. 5)。

これらのことから、NDO が最も光劣化を受けやすく、BPA は最も劣化を受けにくいことが明らかとなった。これは、二官能フェノールによる紫外光の吸収の違いに左右されると推定した。

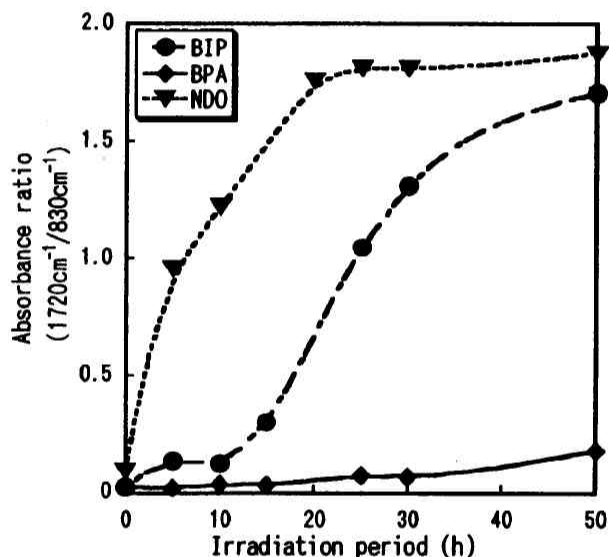


Fig. 2 Relationships between absorbance ratio (C=O/C-H(benzene ring)) and irradiation period.

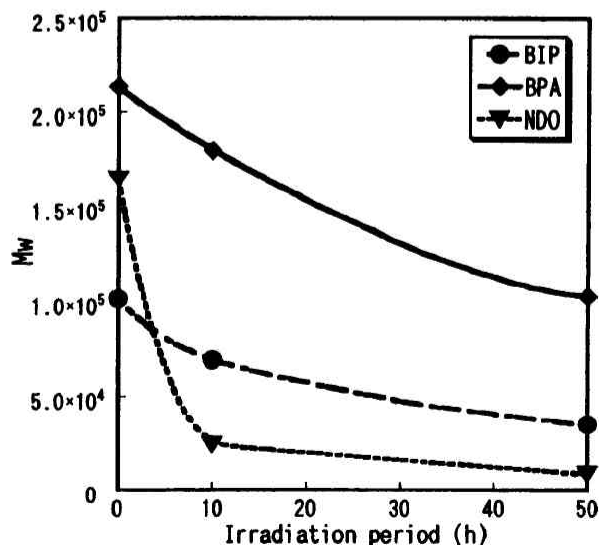


Fig. 3 Relationships between Mw and irradiation period.

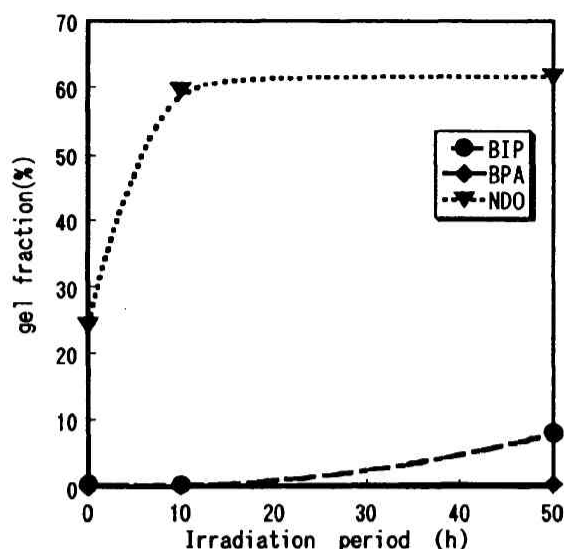


Fig. 4 Relationships between gel fraction and irradiation period.

II:促進熱劣化実験を90°Cで行った結果、カルボニル基の生成にともなう吸光度の増加は、BIP、BPA、NDOともにノイズレベルにとどまり、そのため、吸光度比の増加もごくわずかであった (Fig. 6)。このことから90°Cの熱劣化条件では二官能フェノールの違いによる差異はあられなく、熱による劣化はほとんど見られないことが明らかとなった。

III:連続光照射による変化が顕著に現れたNDO、BIPについて、単色光照射により光劣化の波長依存性を調べた結果、酸化劣化はNDOでは340nm付近を境に、BIPでは320nm付近を境に、より短波長の紫外線を受けカルボニル基の生成が促進されることが明らかとなった (Fig. 7)。GPCによる溶媒可溶分の重量平均分子量の変化は、NDOでは340nmで分子量が最も減少し、330nm~370nmの波長領域で分子量が減少したことから370nm以下の紫外線を受け分子鎖の切断反応が生じることが明らかとなった。また、320nm以下で分子量が増加した。このことから、紫外線によって切断反応だけでなく、分子鎖の再結合反応も同時に引き起こされていることが示唆された。BIPでは320nmで分子量が最も減少し、330nm以下の紫外線を受け分子鎖の切断反応が促進されることが明らかとなった。(Fig. 8)。Fig. 9から架橋反応は、NDOが390nm以下、BIPが310nm以下の紫外線により進行することが明らかとなった。

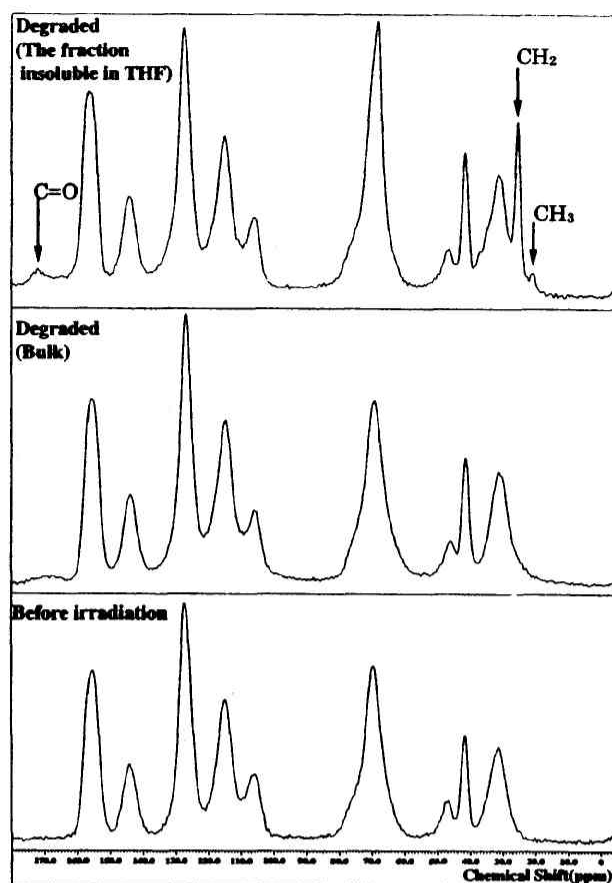


Fig. 5 Solid-state ^{13}C -NMR(CP/MAS) spectra of NDO.

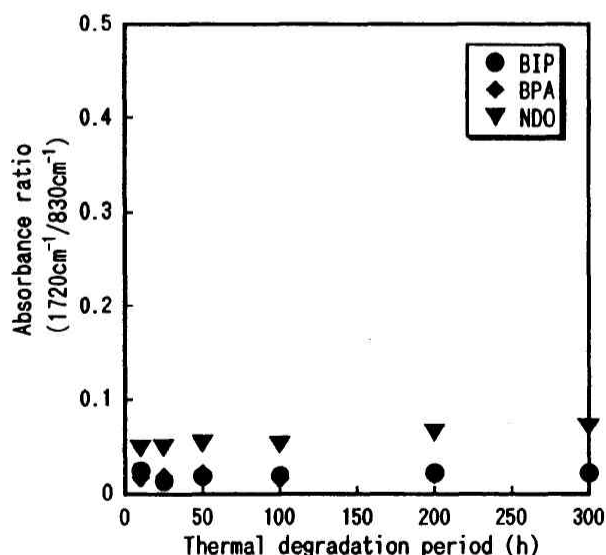


Fig. 6 Relationships between absorbance ratio ($\text{C}=\text{O}/\text{C}-\text{H}$ (benzene ring)) and thermal degradation period.

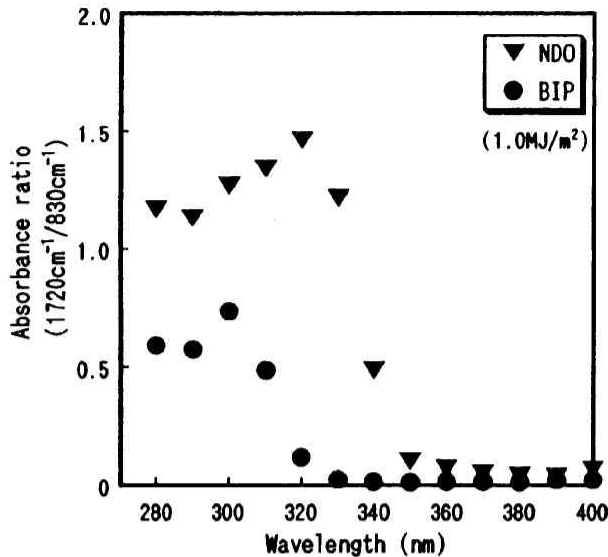


Fig. 7 Changes in absorbance ratio(C=O/C-H (benzene ring)) of samples irradiated at each wavelength.

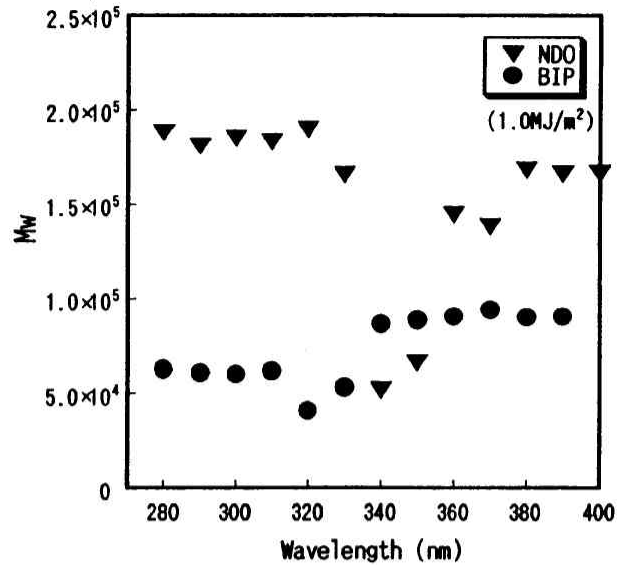


Fig. 8 Changes in Mw of samples irradiated at each wavelength.

4. 結論

以上、現在開発中の直鎖状高分子量エポキシ重合体の原料候補として選ばれた、3種の二官能フェノールについて光劣化と熱劣化を研究した結果、これらによる差異が明らかとなり、耐光性および耐熱劣化性から見た材料の最適化がはかれた。さらに、光劣化の波長依存性について明らかとなった。

すなわち、直鎖状高分子量エポキシ重合体の実用化に際して、二官能フェノールにはBPAが最適であり、NDO、BIPを用いる場合には、NDOでは340nm以下、BIPでは320nm以下の紫外線に対して有効な紫外線吸収剤を選択し、さらに、HALSなどの光酸化防止剤を用いることにより、酸化反応と分子鎖の切断や架橋反応を抑制すれば、耐久性から見て実用化できるという指針が得られた。

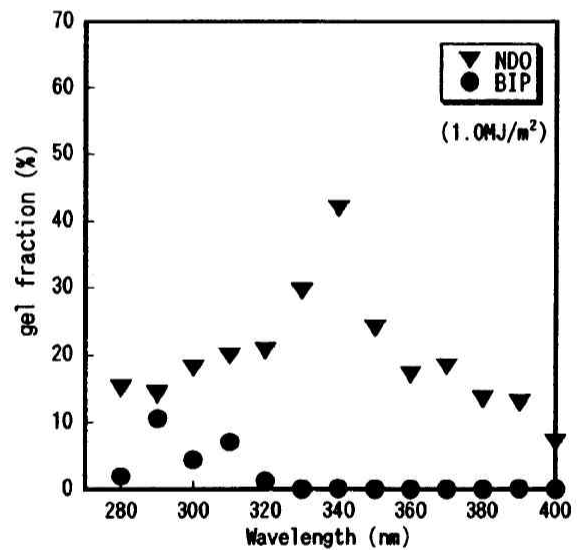


Fig. 9 Changes in gel fraction of samples irradiated at each wavelength.

<参考文献>

- 1) Agnes R., Laurent M. & Jean-Luc G., *Polymer Degradation and Stability*,58(1997)321-332.
- 2) Agnes R., Laurent M. & Jean-Luc G., *Polymer Degradation and Stability*,58(1997)333-339.

<学会発表>

渋沢大、大石不二夫、高山俊夫 第48回高分子学会北陸支部研究発表会 (1999.11)

渋沢大、大石不二夫 第49回高分子学会年次大会 (2000.5)

渋沢大、大石不二夫、永井靖隆、西本右子 2000年度高分子の崩壊と安定化討論会 (2000.12)