

21世紀の技術者へ

取締役

古畑 文弘
KOBATA Fumihiro

新世紀最初のDIC Technical Reviewを発刊する運びとなりました。回を重ねるにつれ、小誌あるいは弊社Home Pageを通じて国内外の多数の研究者、技術者の方々から関心をもっていただくようになってきましたことは、私どもにとって大変光栄なことであるとともに大きな励みにもなっており、関係者ともども改めて内容のより一層の充実を期している次第であります。

さて、研究・開発において、直面している課題や次世代の開発テーマについて行き詰まりを感じたとき、技術や科学の基本的な流れを見つめ直すことで、自分は今何をなすべきかがクリアになってくることがあります。私は学生時代に薦められた「歴史に於ける科学」J. D. Bernal著(みすず書房)を常に手元におき、思考の原点としています。そんな私に21世紀のスタートとなる元旦、思いがけない年賀状が届きました。見れば筑波科学万博のタイムカプセルから届けられたもので、1985年当時に行なった未来予測の便りでした。現実の進歩は、その予測をはるかに上回るもので、改めて技術進歩の速さに驚かされました。加えて年始の新聞の科学特集は、ヒトゲノム解読、ナノテクノロジー展開、クリーンエネルギー実用化、歩行ロボット開発など新技術満載で、知の世紀の到来を告げるにふさわしいものでした。私にとって、一技術者として科学の発展の歴史を振り返るとともに今後の技術開発の進むべき方向について改めて考え直す機会となりました。

さかのぼれば錬金術から始まる化学の長い歴史の中で、私たちは技術者として技術、研究、開発の職を得、この流れの一隅に参加しています。私たちには、技術向上に努め、社会に貢献し得る技術、製品を提供する使命とチャンスが与えられてもいるわけです。自分の作り上げた技術、製品が広く世の中にいきわたり、受け入れられることは技術者の本懐であり、ひとたび技術者となった以上、できることならこのチャンスを大いに享受し活用したいと思っておられる方も少なくないと思います。これを実現するための一番の原動力は、探究心、好奇心を持ちつづけることだと私は思います。90歳のPeter Druckerを新しいManagementの著作に駆り立て、江戸時代においては同年齢の貝原益軒に養生訓を纏めさせ、また56歳の伊能忠敬をして測量の旅に駆り立て約20年の後に日本地図を完成させるなど、年齢に拘わらず、大きな目標に邁進するエネルギー源は、まさにこの探究心、好奇心ではないでしょうか。

加えて、情報ネットワークの発展により、技術情報は極めて容易にタイムリーに入手できる時代になりました。Chemical Abstract, JACS, Chemische Berichte等が届くのを待ち、タイプ打ちまたは手書きで情報を集め、輪読し、情報交換した私どもの学生時代とは隔世の感があります。分野、技術、テーマの大小に拘わらず、その気になれば第一線の技術さえ直接触れることができ、参画することも夢ではないのです。こうした環境を活用し一芸、一技術に通じることは、自らの研究領域の拡大・展開に大いに役立ち、ひいては新しい技術・製品開発の道を開くものと信じます。私も遅ればせながらネットワークを活用し、自分の関わりあっている技術・製品分野における技術開発が、自分の時代にどこまで発展し、どう役立ち、将来どのように展開するのかに関心を持ち続け、技術者として生涯現役を保ちたいと思います。

最後になりましたが、本DIC Technical Reviewが情報ネットワーク上に展開する多数の技術情報とともに、関係業界の技術向上と科学の発展に少しでも貢献できることを願っております。

エポキシ樹脂の化学構造と特性の関係

小椋 一郎

Relation between Chemical Structures and Characteristics on Epoxy Resins

OGURA Ichiro

This paper presents the study of the relation between chemical structures and characteristics of epoxy resins with respect to the technological trends in recent electronics epoxy applications and DIC novel high performance epoxy resins. The aim of this study was to reveal this relation in order to quickly and efficiently develop novel high performance epoxy resins without a lot of trial and error. We reanalyzed and rearranged the data obtained by previous R&D activities from the viewpoint of this theme in order to frame the theories described in this paper.

1 緒言

エポキシ樹脂の化学構造と特性の関係に関しては、今日まで多くの研究がなされており、これらの研究成果はエポキシ樹脂の技術的發展に大きく寄与してきた¹⁾。この関係を明確化することは、アプリケーション開発者側からの要求特性を満足する新規エポキシ樹脂の速やかかつ効率的な分子設計に不可欠であると考ええる。

今回、エポキシ樹脂の化学構造と特性の関係を明らかにするといった観点から、過去の半導体封止材などの電子材料用エポキシ樹脂に関する研究開発の過程で得られた多くの実験データや知見をあらためて解析し、理論的にまとめあげた。

本稿では、最近の電子材料用エポキシ樹脂の技術動向や、当社が開発した特殊骨格型エポキシ樹脂の特異性などをまじえながら解説したい。

2 基本的な化学構造分類

2.1 基本的な化学構造

エポキシ樹脂は次のように分類できる。

- グリシジルエーテルタイプ
- グリシジリアミンタイプ
- グリシジルエステルタイプ
- オレフィン酸化（脂環式）タイプ

～ に属するグリシジルタイプは、エピクロロヒドリンと活性水素化合物から得られるエポキシ樹脂であり、一般的にエポキシ樹脂といえば通常このタイプを指す。さらには市販エポキシ樹脂の9割以上はグリ

シジルエーテルタイプで占められており、本稿ではこのタイプに絞って詳しく説明したい。

2.2 グリシジルエーテルタイプの基本構造的分類

グリシジルエーテルタイプの基本構造をFig.1に示す。このタイプは、[A] 2官能繰り返し構造型と[B]多官能繰り返し構造型と[C]多官能単量体型の3種類に大別できる。最も一般的なエポキシ樹脂であるBPA型液状エポキシ樹脂は[A]に属し、半導体封止材用途で主流のクレゾールノボラック型エポキシ樹脂(ECN)は[B]に属する。[A]、[B]に関しては、使用原料のモル比の調整などによって、繰り返し数(n)をある程度の範囲内で任意に調整することができ、樹脂の物理性状や硬化物物性をコントロールできる。

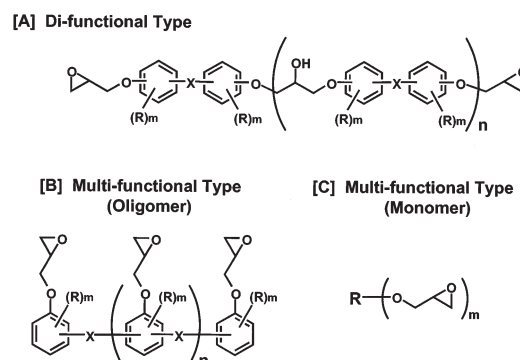


Fig.1 Basic chemical structures of glycidyl ether type epoxy resins.

3 化学構造と特性の関係

3.1 樹脂性状（軟化点と粘度）

軟化点や粘度は流動性，成形性，作業性，保存安定性，配合設計の自由度などに大きく関わる重要な特性である。半導体封止材分野を例にとると，表面実装時の耐ハンダクラック性の向上（低吸湿率化，低線膨張係数化）のため，フィラーを高充填化する配合技術が主流であり，それには低熔融粘度エポキシ樹脂が必要とされている²⁻⁵⁾。しかしながら，低熔融粘度エポキシ樹脂には，低軟化点のものが多く，作業性や保存安定性に難点があることも事実である。

3.1.1 分子量の影響

軟化点と粘度に影響する最大の因子は分子量である。BPA型とECN（EPICLON N-600シリーズ）における分子量と軟化点 / 粘度の関係をFig.2とFig.3に示す。

3.1.2 骨格の剛直性 / 柔軟性の影響

化学構造において剛直骨格型と柔軟骨格型では，それぞれの分子量と軟化点 / 粘度の関係に大きな差異が

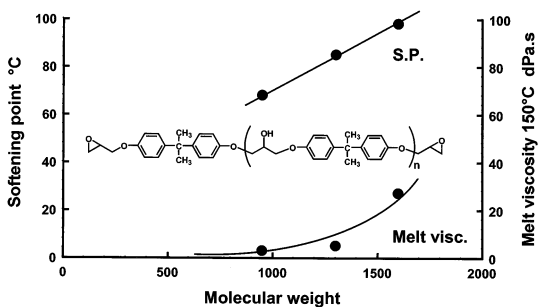


Fig.2 Relation between molecular weight and softening point / melt viscosity on BPA type epoxy resins.

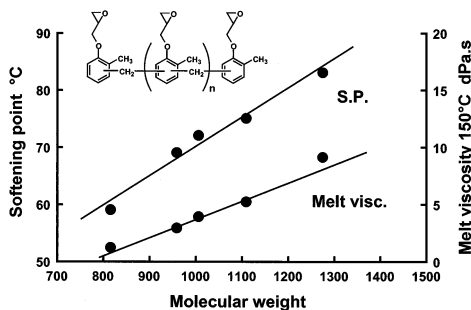


Fig.3 Relation between molecular weight and softening point / melt viscosity on cresol novolac type epoxy resins (ECN).

ある。たとえばFig.4のような化学構造をもつジシクロペンタジエン（DCPD）型（EPICLON HP-7200シリーズ）は，分子量と軟化点 / 粘度のバランスがECN等とは異なり，Fig.5に示すように，同一軟化点で比較すると，DCPD型の方がECNよりも粘度が低い。よって半導体封止材に使用した場合，作業性，流動性，耐ブロッキング性，保存安定性などの面で優れる。この特性は剛直なDCPD骨格に起因すると考えられる⁶⁻²⁸⁾。

3.1.3 水酸基（分子間水素結合）の影響

エポキシ樹脂中の2級水酸基間に作用する分子間水素結合も，軟化点や粘度に大きな影響を与える。Table 1に示すように，アセチル基で2級水酸基を変性したBPA型エポキシ樹脂は，同じ分子量をもつ一般的なタイプと比較すると大幅に粘度が低い。この現象は水素結合が失われたことに起因すると考えられ

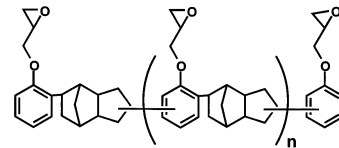


Fig.4 Chemical structure of dicyclopentadiene (DCPD) type epoxy resin.

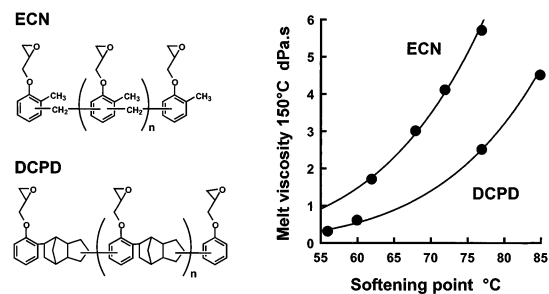


Fig.5 Relation between softening point and melt viscosity regarding ECN and DCPD type epoxy resins.

Table 1 Effect of Hydrogen Bond on Viscosity

R	M.W.	Viscosity *
-H	1,800	470 mPa.s
-C(=O)CH ₃	1,800	380 mPa.s

* Viscosity : 40wt.% Butylcarbitol solution, 25°C

る²⁹⁾。

3.1.4 モノマー型多官能エポキシ樹脂

高い耐熱性が要求される分野では、多官能型が用いられる。しかし、ECNなどの汎用多官能型は繰り返し構造を基本とするため、耐熱性をさらに高めるためには、その繰り返し数を上げなければならないが、そうすると溶融粘度が上昇して、半導体封止材料分野では使いづらくなる。そのため溶融粘度が低いFig.1[C]に示すモノマー型エポキシ樹脂が、この分野、特に最新パッケージ技術のボールグリッドアレイ（BGA）パッケージ分野で強く求められている。

ここで当社のモノマー型多官能エポキシ樹脂の開発事例を述べる。Fig.6の化学構造をもつ当社が開発したナフタレン型エポキシ樹脂（EPICLON EXA-4700）は、市販品のなかでは珍しいモノマー型4官能エポキシ樹脂である。これは2,7-ジヒドロキシナフタレン（2,7-DHN）を出発物質とするが、Table 2のように2,7-以外のジヒドロキシナフタレン異性体をこの反応に使用した場合は、全て多量体混合物が生成し、それらを原料とするエポキシ樹脂の溶融粘度は非常に高く、実用的ではない。この反応に2,7-DHNを用いた場合のみ、低溶融粘度で流動性が優れるモノマー型4官能エポキシ樹脂が得られた³⁰⁻³³⁾。

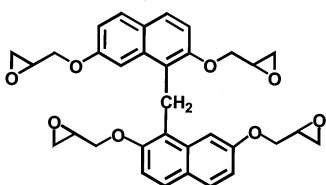


Fig.6 Chemical structure of tetra-functional naphthalene type epoxy resin.

Table 2 Difference of Molecular Structures of Multifunctional Naphthalene Type Epoxy Resins Derived from DHN Isomers

$X + H_2C=O \xrightarrow[-H_2O]{cat.} Y \xrightarrow[ECH]{Epoxydation} Z$		
X	Z Molecular structure	Melt viscosity at 150°C Molecular distribution
<p>2,7-DHN</p>	<p>G = </p>	3 dPa.s
<p>Except for 2,7-DHN</p>	<p>n ≤ 0</p>	> 100 dPa.s

3.1.5 結晶性エポキシ樹脂

近年、結晶性エポキシ樹脂が半導体封止材用途や粉体塗料分野で普及してきた。低分子量でありながら、高い融点をもつ結晶性エポキシ樹脂は、作業性と流動性の両方が優れる反面、耐熱性や硬化性が低いという欠点をもつ。その改良のために、剛直性や対称性が高い骨格の導入を試みると、融点が高すぎて実用化できない場合が多い。

ここでは当社が開発した新規結晶性エポキシ樹脂（EPICLON EXA-7035）の開発事例を紹介する。これは剛直で対称性が優れる1,5-ジヒドロキシナフタレン（1,5-DHN）の誘導体であり、耐熱性や硬化性が優れ、しかも融点が低く扱いやすいという特長をもつ。Fig.7に示す1,5-DHN型のエポキシ樹脂[a]は融点が170 以上もあり、封止材分野では使用できなかった。そこで当社では共鳴効果（類似の分子振動挙動をもつ異分子混合系では、各成分が互いに共鳴しあって、混合系の融点が著しく低下する現象）を応用した結晶性エポキシ樹脂の融点調整法を開発した。

その融点調整法とは、エポキシ化剤としてエピクロルヒドリンに加えて -メチルエピクロルヒドリンを併用する方法である。その方法によって得られる3種類（[a][b][c]）の異種エポキシ樹脂は互いに共鳴しあって、それらの混合体の融点は各成分のそれぞれよりも約50 も低下し、半導体封止材用途として扱いやすいものになった³⁴⁻³⁵⁾。

3.2 硬化性

エポキシ樹脂は、半導体封止材、プリント配線基板や、塗料分野等に広く応用されているが、いずれの分野においても硬化性は最終製品の品質や生産性に関わる重要な特性となっている。

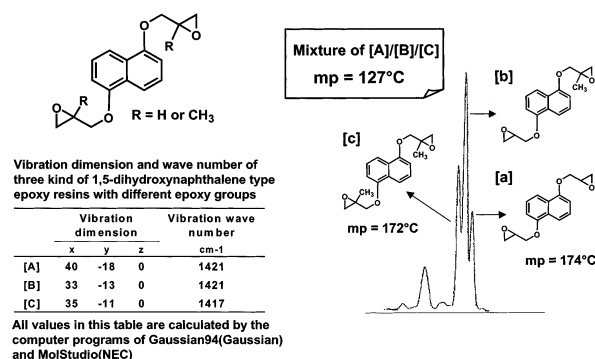


Fig.7 Adjustment method of crystalline type epoxy resin's mp by using the resonance effect among different kinds of epoxy resin with similar structures.

3.2.1 立体障害の影響

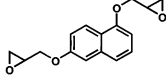
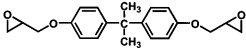
硬化速度に影響する最大の因子のひとつは、硬化剤の求核攻撃に対するエポキシ基近傍の立体障害である。Table 3にナフタレン型 (EPICLON HP-4032) とBPA型とのゲルタイムを比較する。Fig.8に示すように、平面構造のナフタレン骨格は立体障害が小さく、求核攻撃が阻害されにくい³⁶⁻³⁷。

次にエポキシ基自体がもつ立体障害の影響を表した例を挙げる。Table 4はエポキシ基の 位に置換したメチル基の反応阻害を表したデータである。

3.2.2 官能基濃度 (エポキシ基) の影響

官能基濃度が高い (エポキシ当量が低い) ほど、硬化剤との反応確率が高く、一般的に硬化反応が速い。Fig.9はBPA型におけるエポキシ基濃度の影響をあらわした事例である。

Table 3 Comparison of Gel Time between Naphthalene and BPA Type Epoxy Resin

Epoxy resin	Gel time	
	Acid-anhydride *	Imidazole **
	321	63 sec.
	605	230 sec.

* Acid-anhydride

- Hardener : Acid-anhydride (MeTHPA), EPICLON B-570
- Stoichiometric ratio
- Accelerator : BDMA 0.8 phr
- Curing temperature : 121°C

** Imidazole

- Hardener : 2E4MZ 2.0phr
- Curing temperature : 150°C

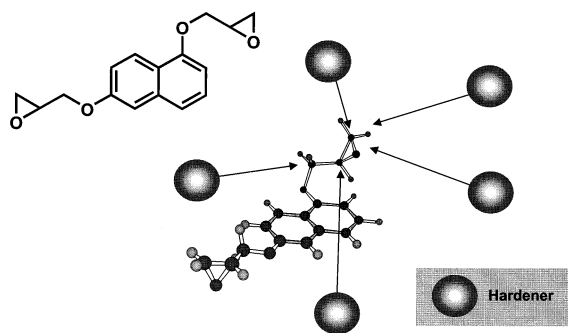
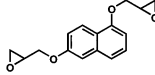
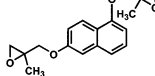


Fig.8 Three-dimensional chemical structure model of naphthalene type epoxy resin with smaller steric hindrance (plane skeleton).

3.2.3 官能基数 (核体数) の影響

多官能型エポキシ樹脂においては、官能基数 (1分子あたりの平均エポキシ基数, 核体数) が硬化性に大きく影響する。Fig.10にフェノールノボラック型における官能基数と硬化挙動の関係を示す。官能基数の増加につれて硬化反応が速くなる。

Table 4 Effect of Substituted Group at Epoxy Group on Curability

Epoxy resin	Gel time
	58 sec.
	85 sec.

- Hardener : Phenol novolac resin, PHENOLITE TD-2131 (SP=80°C)
- Stoichiometric ratio
- Accelerator : TPP 0.7 phr
- Curing temperature : 175°C

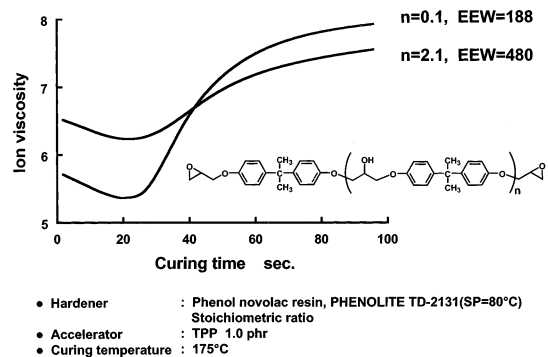


Fig.9 Effect of epoxy group content (EEW) on curability.

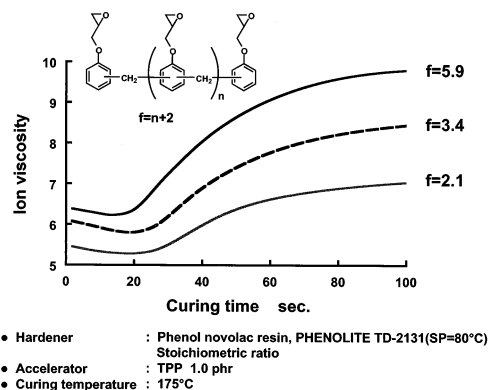


Fig.10 Effect of functionality on curability regarding phenol novolac type epoxy resins (EPN).

3.2.4 水酸基濃度の影響

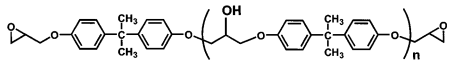
硬化系によっては、水酸基が硬化促進効果を示す場合がある。Table 5にBPA型における水酸基濃度と硬化性の関係を示す。水酸基濃度が高い方は、官能基濃度が低いにもかかわらず、硬化反応が速い。この現象は水酸基がこの硬化系で助触媒的に機能していることを示したものである。

また3.1.3で述べた水酸基をアセチル基で変性したエポキシ樹脂は、硬化性が大きく低下する。この理由は硬化促進効果をもつ水酸基を失ったためと説明できる。ただしこの硬化促進効果の程度は、硬化系（硬化剤種、促進剤種など）によって異なるので、注意が必要である。

3.2.5 末端不純物基の影響

エポキシ樹脂中には、本来エポキシ基があるべき位置に種々の不純物が存在する。代表的な不純物は加水分解性塩素と α -グリコールである。いずれの不純物も硬化系によっては、硬化性に大きな影響を与える場合がある。Fig.11は加水分解性塩素の硬化抑制効果と、 α -グリコールの硬化促進効果のそれぞれ一例を示したものである。実用上も、不純物濃度を調整して、硬化速度をコントロールしている場合がある。

Table 5 Effect of Hydroxyl Group on Curability



n	OH	Gel time
0.0	400 ppm	230 sec.
0.1	6,000 ppm	130 sec.

- Hardener : 2E4MZ 2.0phr
- Curing temperature : 150°C

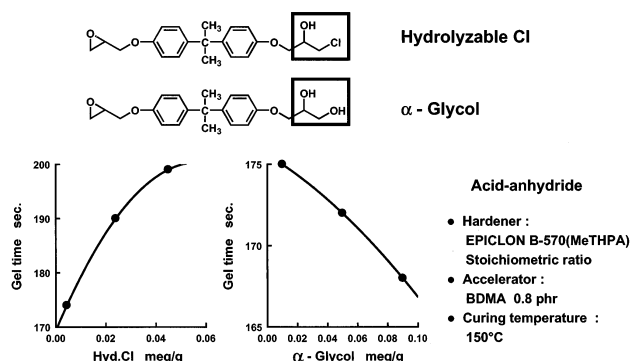


Fig.11 Effect of impurities (Hyd.Cl and α -Glycol) on curability.

3.3 ガラス転移温度 (Tg)

ガラス転移温度 (Tg) は耐熱性の指標であり、特に電気用途では電子機器の信頼性にかかわる重要な特性である。Tgを高めることによって、寸法安定性や耐熱信頼性を向上させることができる。しかし常に高Tgが要求されるかというと、必ずしもそうではない。Tgを高めることによって、内部応力の上昇ともなう密着性や耐クラック性の低下をきたすことがあるからである。よってTgと他の諸物性とのバランスを十分考慮することが必要である。

3.3.1 剛直性 / 柔軟性と対称性の影響

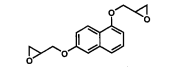
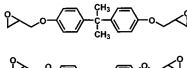
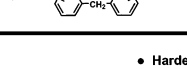
剛直で対称性が優れる骨格をもつものは高いTgを付与する。Table 6にナフタレン型、BPA型、BPF型の3種類のエポキシ樹脂のTgを比較して示す。剛直骨格のナフタレン型は最も高いTgを示す。BPA型はBPF型よりもやや架橋密度が低いにもかかわらずTgが高い。これは骨格が剛直なこと（イソプロピリデン結合基が2個のベンゼン核の立体配座を制約）と、p-p体のみで異性体がなく対称性が優れていることの相乗効果に因ると考えられる。

前述の4官能ナフタレン型エポキシ樹脂 (EPICLON EXA-4700) は、その剛直なナフタレン骨格と高対称性と高官能基濃度の相乗効果によって、全エポキシ樹脂中で最高レベルのTgを発揮する。Table 7に同一溶解粘度のECNとのTg比較データを示す。イミダゾール硬化系では300以上の超高Tgが発現する。

一方、柔軟骨格型の水添BPA型 (EPICLON EXA-7015) とBPA型を比較した場合、架橋密度は同程度にもかかわらず、Table 8に示すように水添BPA型の方がTgが大幅に低い。理由が柔軟骨格の影響であることは明らかである。

骨格の剛直性と対称性のTgに対する寄与をはかる

Table 6 Comparison of Tg among Naphthalene, BPA and BPF Type Epoxy Resin

Epoxy resin	Tg	
	Acid-anhydride *	Imidazole **
	170	219 °C
	152	183 °C
	142	153 °C

* Acid-anhydride

- Hardener : EPICLON B-570(MeTHPA), Stoichiometric ratio
- Accelerator : BDMA 0.8 phr
- Curing schedule : 110°C/3hr+ 165°C/2hr

** Imidazole

- Hardener : 2E4MZ 2.0phr
- Curing schedule : 150°C/2hr

指標として、「イミダゾール硬化系と酸無水物硬化系のTg差」が用いられる。イミダゾール硬化系ではエポキシ樹脂単独で硬化物が形成されるために、エポキシ樹脂の骨格の剛直性や対称性の影響が、酸無水物硬化系よりもより強くTgに表れる。Fig.12のデータからわかるとおり、剛直性と対称性が高いものほど、大きなTg差が発現する。柔軟骨格の水添BPA型はイミダゾール硬化系の方が酸無水物硬化系よりも逆に低い値となる。

Table 7 Comparison of Tg between Tetra-functional Naphthalene and ECN Type Epoxy Resin with Same Viscosity

Epoxy resin	Tg		
	Phenol novolac *	Imidazole **	
	243	326	°C
	189	214	°C

- * Phenol novolac
- Hardener : PHENOLITE TD-2131 (SP=80°C)
 - Stoichiometric ratio : TPP 1.0 phr
 - Accelerator : TPP 1.0 phr
 - Curing schedule : 175°C/5hr
- ** Imidazole
- Hardener : 2E4MZ 2.0phr
 - Curing schedule : 150°C/2hr

Table 8 Comparison of Tg between Normal and Hydrogenated BPA Type Epoxy Resin

Epoxy resin	Tg		
	Acid-anhydride *	Imidazole **	
	152	183	°C
	126	70	°C

- * Acid-anhydride
- Hardener : EPICLON B-570(MeTHPA), Stoichiometric ratio
 - Accelerator : BDMA 0.8 phr
 - Curing schedule : 110°C/3hr+ 165°C/2hr
- ** Imidazole
- Hardener : 2E4MZ 2.0phr
 - Curing schedule : 150°C/2hr

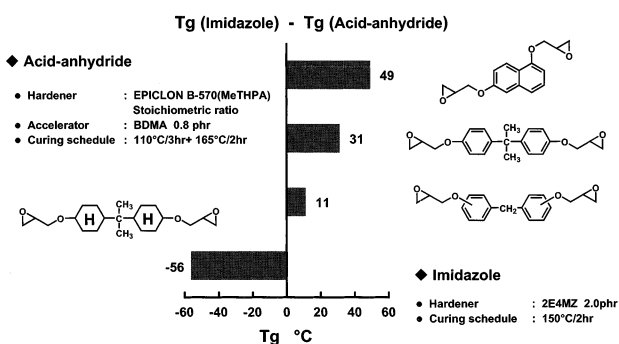


Fig.12 Difference of Tg between imidazole system and acid-anhydride system.

3.3.2 官能基濃度（エポキシ当量）の影響

同様な骨格をもち、かつ実質的に同官能基数をもつエポキシ樹脂のなかで比較すると、官能基濃度が高い（エポキシ当量が低い）ものほどTgが高い。もちろんこれは架橋密度が高いことに起因する。Table 9にBPA型におけるエポキシ当量とTgの関係を示す。

3.3.3 官能基数（核体数）の影響

同様な骨格をもち、かつ実質的に同じ官能基濃度（エポキシ当量）をもつエポキシ樹脂のなかで比較すると、官能基数（核体数）が高いものほど、架橋密度が高くTgが高い。Fig.13にECNにおける官能基数とTgの関係を示す。

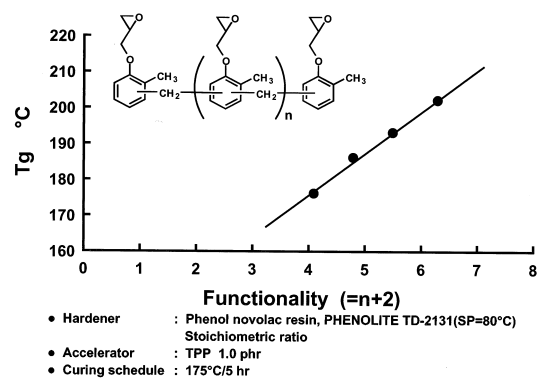
3.3.4 その他（低架橋密度-高Tgエポキシ樹脂）

低架橋密度でありながら高Tgのエポキシ樹脂も存在する。その例としてDCPD型を取り上げる。Fig.14は架橋密度とTgの関係において、ECNとDCPD型（EPICLON HP-7200シリーズ）を比較したデータである。DCPD型ではECNのわずかに約1/3の架橋密度で同程度のTgが発現する。DCPD型は低架橋密度（低

Table 9 Comparison of Tg between Two Kinds of BPA Type Epoxy Resins with Different E.E.W.

n	E.E.W.	Tg		
		Phenol novolac *	Imidazole **	
0.1	188 g/eq.	145	183	°C
2.2	480 g/eq.	120	130	°C

- * Phenol novolac
- Hardener : PHENOLITE TD-2131 (SP=80°C)
 - Stoichiometric ratio : TPP 1.0 phr
 - Accelerator : TPP 1.0 phr
 - Curing schedule : 175°C/5hr
- ** Imidazole
- Hardener : 2E4MZ 2.0phr
 - Curing schedule : 150°C/2hr



- Hardener : Phenol novolac resin, PHENOLITE TD-2131(SP=80°C)

• Stoichiometric ratio : TPP 1.0 phr

• Accelerator : TPP 1.0 phr

• Curing schedule : 175°C/5 hr

Fig.13 Relation between functionality and Tg regarding ECN.

官能基濃度/低官能基数)でありながらも、剛直なDCPD骨格が特異的に高いTgに寄与していると考えられる。

ゴム弾性理論において、低架橋密度はゴム領域(ハンダリフロー温度域)での低弾性率と意味が等しい。低弾性率は耐ハンダクラック性防止に効果があり、半導体封止材分野においては、低弾性率と高Tgを兼備するDCPD型のようなエポキシ樹脂が有利である。

3.4 吸湿特性

吸湿特性(耐湿性)は最近の電子材料分野では極めて重要な特性である。半導体封止材分野においてのハンダクラック不良は、パッケージ中の吸湿水分が急激に熱膨張することにより発生する。他にも吸湿が原因となる不良問題は多い。

したがって低吸湿性エポキシ樹脂への要求は益々高まっているが、そのためにはエポキシ樹脂硬化物の吸湿メカニズム解明が不可欠である。

3.4.1 官能基濃度(エポキシ当量)の影響 (硬化物中の水酸基濃度の影響)

吸湿率と硬化物中の水酸基濃度には強い相関関係がある。硬化反応時(活性水素型硬化剤との組み合わせ)

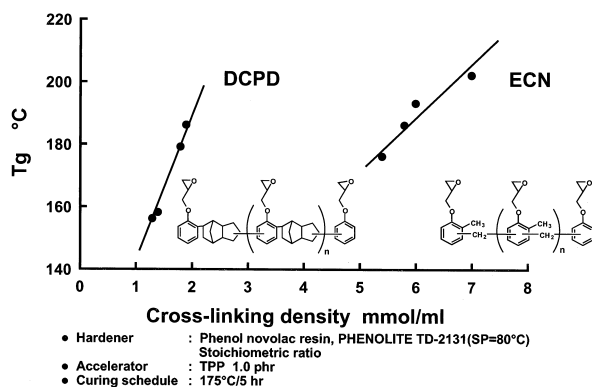


Fig.14 Relation between cross-linking density and Tg regarding ECN and DCPD type epoxy resin.

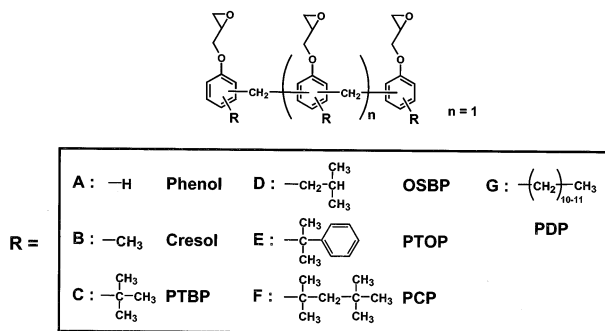


Fig.15 Chemical structures of various alkyl phenol novolac type epoxy resins.

には、エポキシ基と活性水素との付加反応によって、理論的にはエポキシ基1個からアルコール性2級水酸基1個が生成する。硬化物中には、この硬化反応で生成する水酸基と、もともとエポキシ樹脂に含まれている水酸基を合算した量の水酸基が存在する。水酸基は親水性が高いために、その濃度の増加にしたがって吸湿率が高くなる傾向がある³⁸⁻⁴⁴⁾。

著者らは硬化物中の水酸基濃度と吸湿率の関係を明確にするために、Fig.15で示されるようなアルキルフェノールノボラック型エポキシ樹脂を用いた実証実験をおこなった。その実証実験には化学構造や炭素数が異なるアルキル基をもった6種類のアルキルフェノールノボラック型エポキシ樹脂(官能基数は一律約3)が用いられた。

Fig.16にアルキルフェノールノボラック型におけるエポキシ当量と吸湿率との関係を示した。アルキル基の炭素数が多くなる程、官能基濃度が低く(エポキシ当量が高くなる)が、それに伴い吸湿率の顕著な低下が認められた。このグラフの横軸を硬化物中の水酸基濃度に変換したのがFig.17のグラフである。硬化物中

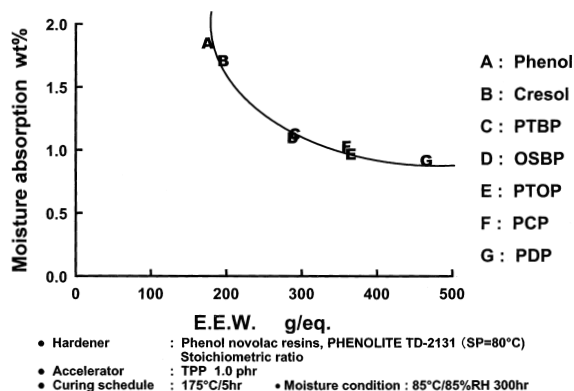


Fig.16 Relation between E.E.W. and moisture absorption.

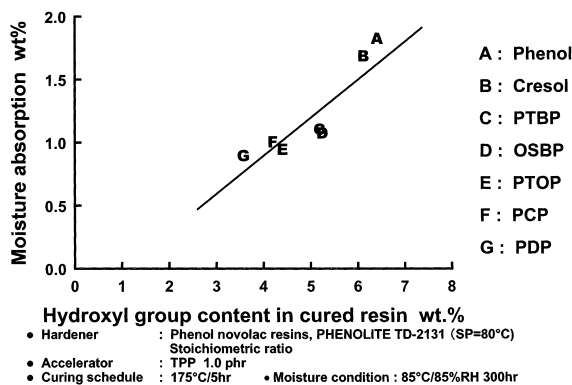


Fig.17 Relation between hydroxyl content in cured resin and moisture absorption.

の水酸基濃度と吸湿率には明確な比例関係が認められる。

3.4.2 水酸基以外の親水性基の影響

水酸基以外の親水性基として、カルボニル基、エステル基、スルホン基などが挙げられる。ベンゾフェノン構造をもったエポキシ樹脂の例をTable 10に示す。強く分極したカルボニル基は高い吸湿性を示す。

3.4.3 疎水性基について

逆に吸湿率を顕著に下げると効果をもつ疎水性基があるか否かに関しては、著者は否定的な考えをもつ。例えばアルキルフェノールノボラック型が低吸湿性であることから、アルキル基は疎水性骨格であるとみなされる場合があるが、前述のようにアルキル基の含有は官能基濃度を低下させて、結果的に硬化物中の水酸基濃度を減少させている。したがってアルキル基が疎水機能をもつと考えるよりも、単に水酸基濃度の減少に因るものと考えの方が合理的であろう。

またナフタレン骨格の場合についても同様な理屈がなりたつ。Table 11に示すように、モノナフトール類から誘導されるエポキシ樹脂は確かに低吸湿性である

Table 10 Effect of Hydrophilic Group on Moisture Absorption

Epoxy resin	Moisture absorption	
	1.6	wt. %
	2.4	wt. %

- Hardener : Phenol novolac resins, PHENOLITE TD-2131 (SP=80°C) Stoichiometric ratio
- Accelerator : TPP 1.0 phr
- Curing schedule : 175°C/5hr • Moisture condition : 85°C/85%RH 300hr

Table 11 Comparison of Moisture Absorption of Various Naphthalene Type Epoxy Resins Derived from Mono- and Dihydroxy Naphthalene

Epoxy resin	Moisture absorption	
Mono-	1.4	wt. %
	1.5	wt. %
	2.1	wt. %
Di-	2.3	wt. %

- Hardener : Phenol novolac resins, PHENOLITE TD-2131 (SP=80°C) Stoichiometric ratio
- Accelerator : TPP 1.0 phr
- Curing schedule : 175°C/5hr • Moisture condition : 85°C/85%RH 300hr

が、一方、ジヒドロキシナフタレン類から誘導される官能基濃度が高い（硬化物中の水酸基濃度が高い）エポキシ樹脂はいずれも高吸湿性である。つまりアルキル基同様にナフタレン骨格にも強い疎水機能などというものはなく、その存在によって官能基濃度が低下する場合のみ、吸湿率の低下現象が認められるのである。

3.4.4 自由体積の影響

自由体積理論も熱硬化性樹脂の吸湿特性を論じる場合によく使われる。自由体積理論によると、架橋密度が高い硬化物は、硬化終了後から室温までもどる冷却収縮の過程で架橋点の強い拘束力を受け、スムーズな収縮が妨げられ、その結果、自由体積が大きな（隙間の大きな）状態で分子運動が凍結されていることになる。つまり架橋密度の高い（高Tg）樹脂ほど吸湿率が高い傾向にあることは、この理論を用いると合理的に説明できる。

実際、アルキルフェノール型の場合も、Fig.18に示すように、Tgと吸湿率には正の相関が認められる。しかし圧倒的に水酸基濃度の影響が強く、それと比較すると自由体積の寄与はあまり大きくないと著者は考えている。

3.4.5 その他（低吸湿率-高Tgエポキシ樹脂）

前述したように低吸湿性エポキシ樹脂は一般的にTgが低い。しかしながらDCPD型（EPICLON HP-7200シリーズ）は非常に低い吸湿性をもちながらも、特異的にTgが高いエポキシ樹脂である。吸湿率が低い理由は、炭素数10のバルキーなDCPD骨格を含有し官能基濃度が低いためであるが、その反面、架橋密度も非常に低い。しかし3.3.3で述べたように、DCPD骨格の剛直性が高Tg発現に大きく寄与し、架橋密度が低い割にTgが高い。Fig.19にTgと吸湿率の関係におけるECNとDCPD型を比較したデータを示

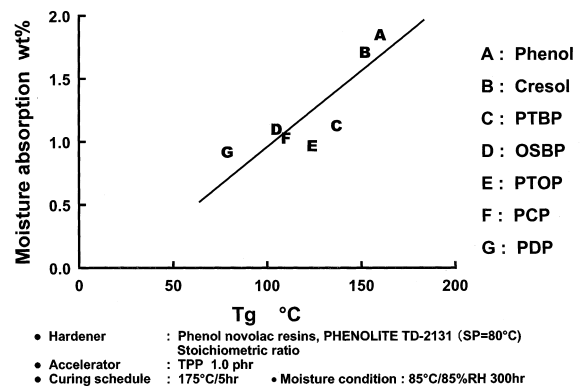


Fig.18 Relation between Tg and moisture absorption.

す。同Tgで比較するとDCPD型のほうが40%程度も吸湿率が低下する。

3.5 誘電特性

近年，先端電子機器分野では高周波環境での高速伝搬性が要求されており，特にプリント配線基板分野において低誘電材料が必要とされている。

高品位分野では低誘電性のフッ素樹脂やポリイミド樹脂などが用いられることが多い。しかしエポキシ樹脂レベルの優れた成形性や密着性はそれらの樹脂からは得られることはできず，低誘電性エポキシ樹脂の開発への期待が大きい。

3.5.1 官能基濃度（エポキシ当量）の影響 （硬化物中の水酸基濃度の影響）

有機高分子材料の誘電率と化学構造の関係に関しては，Clausius-Mossottiにより明らかにされている⁴⁵⁾。誘電率（ ϵ ）はモル分極率（ ϕ ）とモル体積（ v ）を決定因子として下式で導かれる。

$$\epsilon = \frac{1 + 2 \left(\frac{\phi}{v} \right)}{1 - \left(\frac{\phi}{v} \right)}$$

ϕ : Molar polarization (モル分極率)

v : Molar volume (モル体積)

この式によれば，モル分極率が小さく，モル体積が大きいものほど誘電率が低い。代表的な有機基のモル分極率（ ϕ ）とモル体積（ v ）をTable 12に示す。これからわかるように，水酸基はモル分極率（ ϕ ）が高く，モル体積（ v ）が小さい。すなわちエポキシ樹脂硬化物においては，その誘電率を高める主因子は水酸基濃度である⁴⁶⁾。

Fig.20とFig.21は前項（吸湿特性）と同様にアルキルフェノールノボラック型エポキシ樹脂における官能基濃度（エポキシ当量）及び硬化物中の水酸基濃度と誘電率の関係をあらわしたものである。このデータは

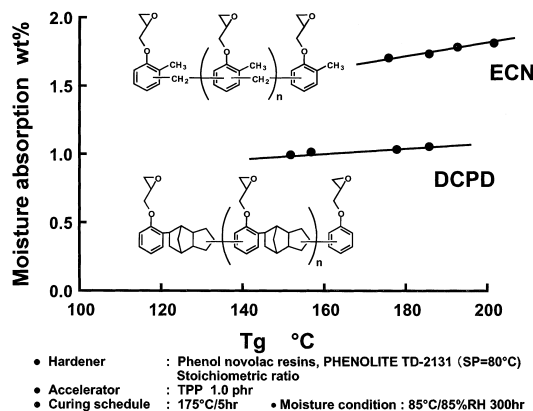


Fig.19 Relation between Tg and moisture absorption regarding ECN and DCPD type epoxy resin.

Table 12 Molar Polarization and Molar Volume of Various Functional Groups

Functional group	Molar polarization ϕ	Molar volume v
-F	1.8	10.9
-CH ₃	5.6	23.9
-CH ₂ -	4.7	15.9
-C ₆ H ₄ -	25.0	65.5
-C(=O)-O-	15.0	23.0
-C(=O)-	10.0	13.4
-O-	5.2	10.0
-OH	20.0	9.7

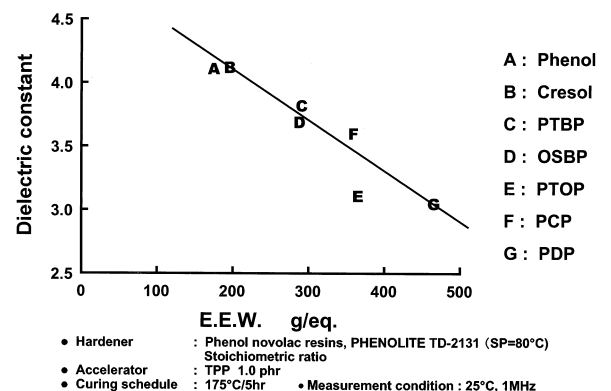


Fig.20 Relation between E.E.W. and dielectric constant.

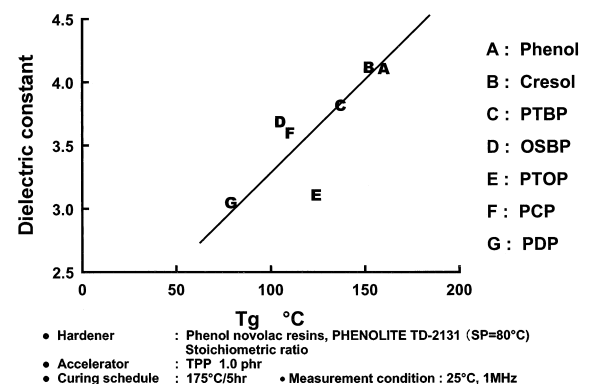


Fig.21 Relation between hydroxyl content in cured resin and dielectric constant.

エポキシ樹脂についてもClausius-Mossottiの理論があてはまることを示している。つまり官能基濃度が低く硬化物中の水酸基濃度が低いものは誘電率が低い。このことは吸湿特性の場合とほぼ同様の関係である。

3.5.2 その他（低誘電率-高Tgエポキシ樹脂）

実際、低吸湿性エポキシ樹脂は同時に誘電率も低いものが多い。しかし一般的にそれらは低架橋密度のためにTgが低く、高Tgも併せて要求されるプリント配線基板分野などでは満足できるものではない。Fig.22にアルキルフェノールノボラック型におけるTgと誘電率の関係を示すが、このグラフから、この種のエポキシ樹脂の場合、誘電率=3.0を求めると、Tgが80程度まで低下することがわかる。

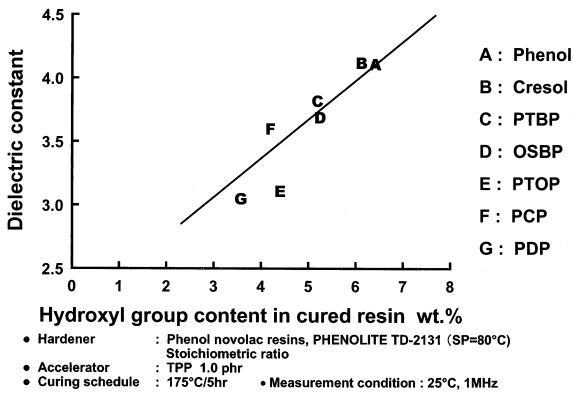


Fig.22 Relation between Tg and dielectric constant.

ところでDCPD型は高Tgと低吸湿率を付与できる特異的なエポキシ樹脂であることは前項でも述べたが、Tgと誘電率の関係においても特異性を示す。Fig.22のグラフに官能基が異なる4種類のDCPD型をプロットしたのがFig.23である。DCPD型は高Tgと低誘電率を兼備していることがこれからわかる。またTgの上昇（官能基数の増加）とともに、わずかながらではあるが誘電率の低下現象が認められる。この現象は官能基数の増加にしたがって、分子量が大きいDCPD骨格含有量が増加するために、官能基濃度が減少（硬化物中の水酸基濃度が減少）することによって起きる。くわえてモル体積が大きいDCPD骨格含有量の増加も寄与している可能性がある。

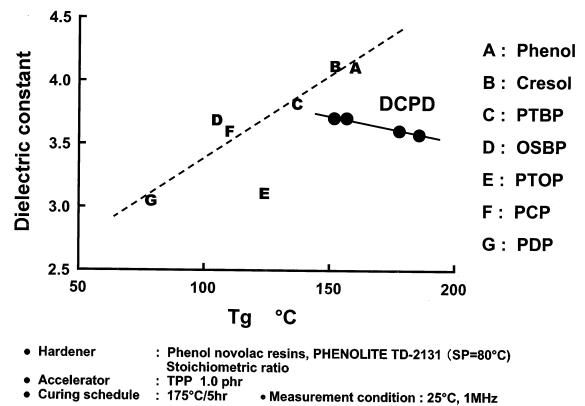


Fig.23 Comparison of relation between Tg and dielectric constant between alkyl phenol novolac type and DCPD type epoxy resins (with different functionalities).

Table 13 Causal Relationship between Features of Chemical Structures and Characteristics Regarding Epoxy Resins

Features of chemical structure	Characteristics
1. Molecular weight	
2. Stiffness / Flexibility	
3. Symmetry	
4. Steric hindrance	
5. Functional group content	
6. Functional group number	
7. Hydroxyl group content	
8. Impurities (Hyd.Cl / Glycol)	
	● Resin characteristics (S.P. / Visc.)
	● Curability (Curing speed)
	● Tg
	● Moisture absorbing characteristics
	● Dielectric characteristics

4 まとめ

これまで述べてきたことをTable 13にまとめる。この関係をみる際に留意すべき点は、各々の特性は独立したものではなく、それに強い影響を与える分子構造上の同じ因子を介して、互いに深く関連しあっているということである。つまりある特性を他の特性を保ったまま、独立に改善させることは容易なことではない。たとえばガラス転移温度の向上を目的として官能基濃度を上げると、吸湿率や誘電率が増加してしまうし、また官能基数を上げてやると、粘度が上がり流動性の低下を招く。

しかしながら本稿で紹介したユニークな化学構造をもつナフタレン型やジシクロペンタジエン型などの特殊骨格型エポキシ樹脂は、従来の概念では相反関係と考えられてきた高T_gと低吸湿率/低誘電率の両方を高いレベルで兼備できるものである。

このようにエポキシ樹脂の化学構造と特性の関係を解明し、それを分子設計に応用することによって、従来にない優れた性能をもつ新規エポキシ樹脂が開発できると考える。

本稿はエポキシ樹脂技術協会主催「第24回公開講座」予稿集に掲載された同名の報文を加筆修正したものである。

参考文献

- 1) 新保正樹, “エポキシ樹脂の物性と構造”, 高分子工学研究所 (1986)
- 2) K. Iko, Y. Nakamura, “Encapsulating Resins for Semiconductors”, IEEE Electrical Insulation Magazine, /August, 6(4) (1990)
- 3) 田畑晴夫, Electronic Packaging Technology, 8 (5) 85(1992)
- 4) 原田正臣, “X線によるパッケージクラック解析”, 月刊Semiconductor World No.9, p.119-125(1992)
- 5) 西岡努, 日東技報, 28(2)(1990)
- 6) 大日本インキ化学工業, 特開平11-209584 (1999)
- 7) 同社, 特開平11-181051 (1999)
- 8) 同社, 特開平10-324733 (1998)
- 9) 同社, 特開平10-130370 (1998)
- 10) 同社, 特開平10-081731(1998)
- 11) 同社, 特開平10-007889(1998)
- 12) 同社, 特開平09-129787(1997)
- 13) 同社, 特開平09-059344(1997)
- 14) 同社, 特開平09-048839(1997)
- 15) 同社, 特開平09-031156(1997)
- 16) 同社, 特開平08-151428(1998)
- 17) 同社, 特開平08-134184(1997)
- 18) 同社, 特開平08-027250(1996)
- 19) 同社, 特開平07-247409(1995)
- 20) 同社, 特開平07-206995(1995)
- 21) 同社, 特開平07-157538(1995)
- 22) 同社, 特開平07-150013(1995)
- 23) 同社, 特開平06-329754(1994)
- 24) 同社, 特開平06-263839(1995)
- 25) 小椋一郎, ネットワークポリマー, 17(2)29 (1996)
- 26) 小椋一郎, DIC Technical Review, (3)12(1997)
- 27) 大日本インキ化学工業, 特許第3118763 (2000)
- 28) 同社, 特許第2927222 (1999)
- 29) 同社, 特開平08-333437 (1996)
- 30) 同社, 特開平4-219675 (1996)
- 31) 同社, 特許第3137202 (2001)
- 32) 同社, 米国特許第5302672 (1994)
- 33) I. Ogura, K. Takahashi, Proc.3rd Japan International SAMPE Symposium, Vol.1(1991)
- 34) 大日本インキ化学工業, 特開平10-182789(1998)
- 35) 小椋一郎, DIC Technical Review, (5)21(1999)
- 36) 同社, 特開昭61-73719 (1986)
- 37) 小椋一郎, “エレクトロニクスと接着「半導体封止材に使用される高耐熱エポキシ樹脂の接着力」”, p.50-58, 有機エレクトロニクス材料研究会
- 38) 尾形正次, 金城徳幸, 江口州志, 浦野孝志, 河田達男: 熱硬化性樹脂, (11) 2 (1990)
- 39) 越智光一, 石井晶子, 松本明彦, 熱硬化性樹脂, 15(1)(1994)
- 40) J.B.Enns, J.K.Gillham, J. Appl. Polym. Sci., 28, 2831 (1983)
- 41) V.B. Gupta, L. T. Drazal, Appl. Polym. Sci., 30, 4467 (1985)
- 42) E. Morel, V. Bellenger, J. Verdu, Polym., 26, 1719 (1985)
- 43) C. Carfagna, A. Apicella, L. Nicolais, J. Appl. Polym. Sci., 27, 105 (1982)
- 44) V. Bellenger, J. Verdu, J. Mater. Sci., 24, 63 (1989)
- 45) D. W. VanKrevelen, “Properties of Polymer, 2nd Ed.”, pp. 321-329, Scientific Publishing Company (1991)
- 46) I. Ogura, “High Dielectric Constant Material and Their Low Dielectric Constant Applications, Low Dielectric Constant Epoxy Resin”, Academic Press (1999)



機能性ポリマ技術本部
機能性ポリマ技術グループ
主任研究員
小椋 一郎
OGURA Ichiro

フッ素系表面改質剤によるポリマー表面改質

高野 聖史, 橋本 豊

Surface Modification of Polymers by Fluorosurfactants

TAKANO Kiyofumi and HASHIMOTO Yutaka

Fluoro surface modifiers are widely used for creating various functional surfaces based on the unique properties of the perfluoro alkyl (Rf) group. This surface modification has the advantage that the essential properties of the matrix polymers are not lost because the functional surfaces can be formed by adding a small amount of surface modifiers to them. The major driving force of forming the surface structure on this surface modification is the low surface tension of the Rf group. Two kinds of surface modifications using the Rf group are discussed with some examples. One is that the Rf group segregates on the top of the surface. The other is that the other functional groups except for the Rf group segregate on it. The surface structure should be determined by a balance between the enthalpic effect and entropic one. It is also important that the response to the ambience and the durability of the surface structure are considered in both cases.

1 緒言

近年、高分子材料に要求されるニーズの多様化に伴い、各々のニーズに応じた高機能材料が求められている。高分子材料を工業化する上で、マトリクスとなる高分子材料そのものの設計と共に、その表面に関わる材料設計が重要なポジションを占める場合も少なくない。

例えば、接着性、非粘着性、撥水撥油性、防汚性、滑り性、生体適合性、帯電防止性等は代表的な表面特性である。このような機能性表面を実現する上で、求められている機能を有するマトリクス樹脂を直接利用することもできるが、実際には機能に関与しないマトリクス樹脂内部にも機能を有することになり、本来の性能を損なう場合が多い。そこで、より効率的に機能性表面を得るためには、表面のみに目的とする機能を付加する表面改質法が有効である¹⁾。表面改質は、プラズマ処理に代表される各種エネルギー線による改質²⁾、薬品処理法³⁻⁵⁾、材料表面におけるグラフト重合法^{6,7)}等の手法を用いて研究されている。

これらの方法に比較して、表面改質剤を用いる方法

は、マトリクス樹脂に対して少量の添加で目的とする効果を発現させ得るので、工業的に簡便であり、かつマトリクス樹脂本来の性能を損なわずに表面改質できるという特徴を有する。本稿では、フッ素系表面改質剤を利用した表面改質において、表面改質機構及び実例を紹介する。

2 パーフルオロアルキル基の特性

一般に、フッ素系表面改質剤と称されるものは、炭化水素基中の水素原子の全てあるいは一部をフッ素原子で置き換えたパーフルオロアルキル（以下、Rfと記す）基を含有する化合物である。Rf基を用いて表面改質を行うにあたり、Rf基の特性を知る必要がある。Rf基についてはフッ素系表面改質剤のユニークな性質は、フッ素原子固有の性質に基づいている。Table 1には、フッ素原子の持つ特徴を水素及び塩素原子と比較して示した。フッ素原子は、原子半径及び分極率が小さく、電気陰性度はあらゆる元素の中で最も高い。また、炭素-フッ素結合については、その結合エネルギーが大きいために、優れた耐熱性、耐候性、

Table 1 Characteristics of Hydrogen, Fluorine and Chlorine⁸⁾

	H	F	Cl
Electron configuration	1s ¹	2s ² 2p ⁵	3s ² 3p ⁵ 3d ⁰
Van der waal's radius ()	1.20	1.35	1.8
Electronegativity	2.1	4.0	3.0
Ionization energy(kcal/g atom)	315	403.3	300.0
Electron affinity (kcal/g atom)	17.8	83.5	87.3
Polarizability(X ₂) (10 ⁻²⁴ cc)	0.79	1.27	4.61
C-X bond distance ()	1.091	1.317	1.766
C-X bond energy (kcal/mol)	99.5	116	78
C-X polarizability (10 ⁻²⁴ cc)	0.66	0.68	2.58

Table 2 Surface Composition and Critical Surface Tension (γ_c)^{9,10}

Surface composition	γ_c (mN/m)
-CF ₃	6
-CF ₂ H	15
-CF ₂ CF ₂ -	18.5
-CF ₂ CFCl-	31
-CH ₃	24
-CH ₂ CH ₂ -	31
-(Si(CH ₃) ₂ O) _n -	24

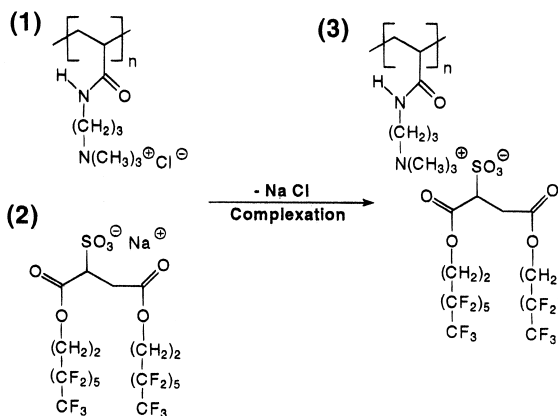


Fig.1 Scheme of complex formation: (1)poly[(acrylamido propyl)trimethylammonium chloride]; (2)sodium[bis(perfluorohexylethyl)-2-sulfosuccinate]; (3)stoichiometric poly electrolyte surfactant complex¹⁵.

耐薬品性を実現でき、その分極率が小さいために、分子間凝集力が小さくなり低表面自由エネルギー表面を形成できる⁸。

Rf基を利用した表面改質において先ず着目すべき点は、Rf基が持つ表面張力低下能力という点である。Table 2には、フッ素系化合物の構造と臨界表面張力(γ_c)を炭化水素系、シリコン系化合物と比較して示した^{9,10}。フッ素系官能基、特に -CF₃基の臨界表面張力は、他の官能基に比べて著しく低い値を示す。これは、マトリックス樹脂中に -CF₃基が存在すると、空気界面においてその表面自由エネルギーを最小にしようとするドライビングフォースが働き、空気界面側に -CF₃基が偏析し易くなることを示唆している。Zisman等はパーフルオロラウリン酸単分子膜を用いて、-CF₃基の臨界表面張力が6 mN/mであること、即ち、固体表面に -CF₃基が完全に配列すれば6 mN/mの表面が得られることを予測した⁹。

最近では、様々なポリマーを用いてLB膜¹¹、キャスト膜^{12,13}等を作製し、その臨界表面張力が報告され

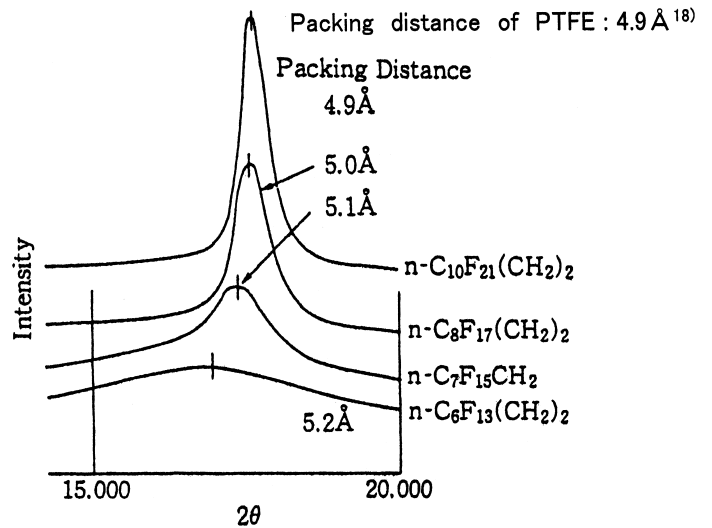


Fig.2 Packing distance of the different lengths of side chain in poly(perfluoroalkylethylacrylate)¹⁰.

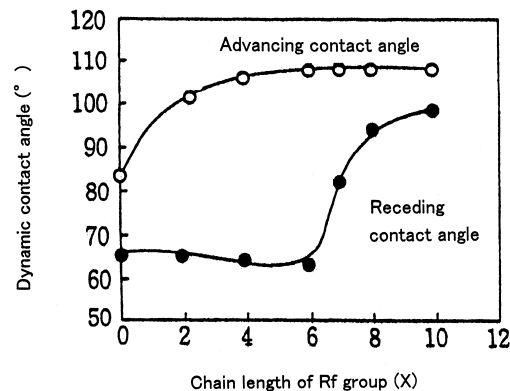


Fig.3 Dynamic contact angles on the films of poly(perfluoroalkylethylacrylate)¹⁰.

ている¹¹⁻¹⁴。中でもThünemann等は、Fig.1に示すようなポリマー電解質とフッ素系界面活性剤の複合系において、臨界表面張力が6 mN/mを示すことを報告している¹⁵。

臨界表面張力は、表面張力既知の液体を用いて固体表面の接触角を測定し、表面張力と接触角の間の直線性を仮定した外挿値である。従って、現実に -CF₃基が完全に配列した表面における実測値ではない。西野等^{16,17}は、パーフルオロ-n-アルカン(C₂₀F₄₂)の蒸着膜を用いて、接触角を測定することによりその表面自由エネルギーを評価し、6.7mN/mという値を得ている。また、この蒸着膜表面には、実際に -CF₃基が完全に配列し、Rf基が結晶構造に対応した六方最密充填していることも示されている。このように、従来 -CF₃基は表面に配向した場合、6 mN/mという非常に低い表面張力を有することが予測されていたが、最近

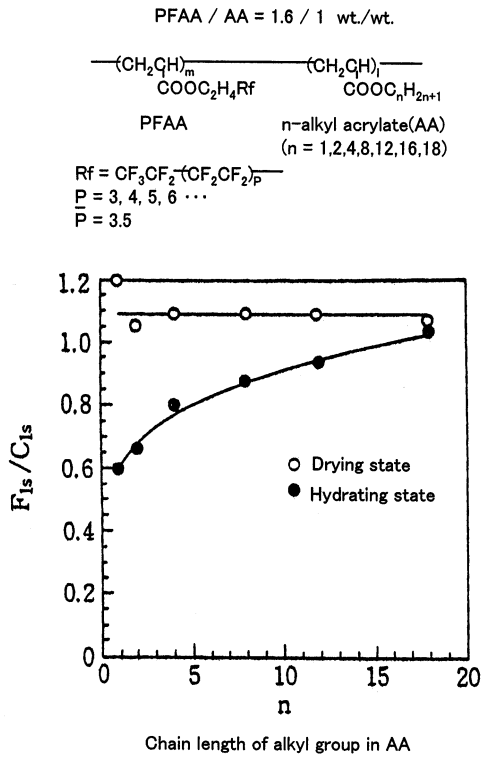


Fig.4 F_{1s} / C_{1s} values of PFAA /AA copolymers in the drying and hydrating state by freeze etch XPS¹⁹⁾.

では現実に6.7mN/mという表面も創製されている。

次に、Rf基の結晶性・液晶性について述べる。前川は、炭素鎖長を異にするポリ(パーフルオロアルキルエチルアクリレート)皮膜の結晶性を広角X線回折法により検討した (Fig.2⁹⁾)。Rf基鎖がC6の場合には、Rf基に結晶性は認められないが、C8ではPTFE結晶に匹敵する最密パッキング状態であることが示されている¹⁸⁾。

この結晶性の違いは、後退接触角の値とも対応する。Fig.3に、ポリ(パーフルオロアルキルエチルアクリレート)皮膜のRf基鎖長に対する動的接触角の値を示した。

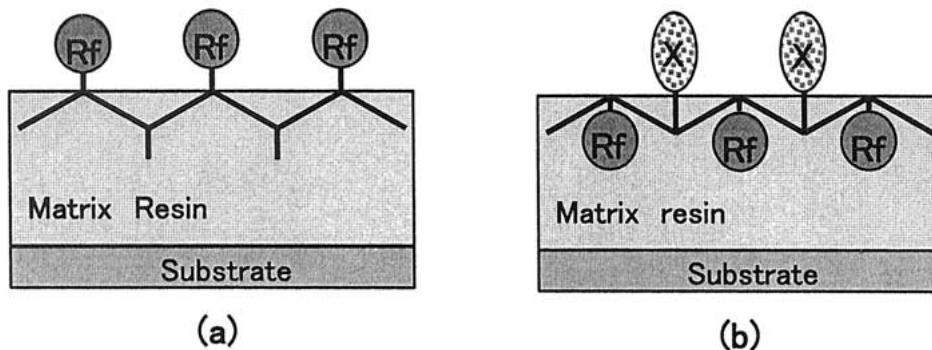


Fig.5 Schematic representation of the surface modification by Rf group; (a)surface modification Rf group segregates on the top of the surface. (b)surface modification the other functional group except for Rf group segregates on the top of the surface.

前進接触角がRf基鎖長の増加、即ちフッ素含有量の増加と共に増大するのに対して、後退接触角は結晶性に対応しC7から急激に増大する。久保は、パーフルオロアクリレート (Rf基鎖長(平均) : 9.5) とアルキル鎖長の異なるn-アルキルアクリレートの共重合体について、アルキル鎖長が12以上でRf基に結晶性が生じ、それは後退接触角の変化と対応することを見出した。さらにFig.4に示すように、水和状態でのポリマー表面のフッ素濃度は、乾燥状態とは異なり、アルキル鎖長に依存し低下していることを示した¹⁹⁾。そして、これらの結果は、結晶性が異なることにより、界面環境が変化した場合の分子鎖の運動性に違いが生じたためであると結論付けている。

また、Rf基を含むポリマーが液晶性を示すということも知られている^{20,21)}。Kramer等は(スチレン-b-イソプレン)共重合体のイソプレン部に炭素鎖長の異なるRf基を導入した系において、Rf基鎖がC6とC8の場合では液晶相が異なり、C8の場合は界面環境が変化しても、臨界表面張力が8 mN/mの表面を安定的に形成することを報告している²²⁾。

このように、Rf基の結晶性・液晶性は、Rf基の表面での耐久力という点から重要である。即ち、界面環境が変化しても強固にRf基を表面に固定化したい表面改質の場合、Rf基鎖長はC8以上のものを用いることが有利である。しかし、実際にはRf基鎖長の増大に伴い、溶剤溶解性及びマトリックス樹脂との相溶性の低下をもたらす場合が多いため、これらの点を考慮して最適なRf基鎖長を選択する必要がある。

3 Rf基を最表面に配向させる表面改質

さて、上述したような特徴を持つRf基を有する表面改質剤を用いて、ポリマー表面の改質を行う場合、Rf基の役割に応じて二つのタイプに分類できると考えられる。

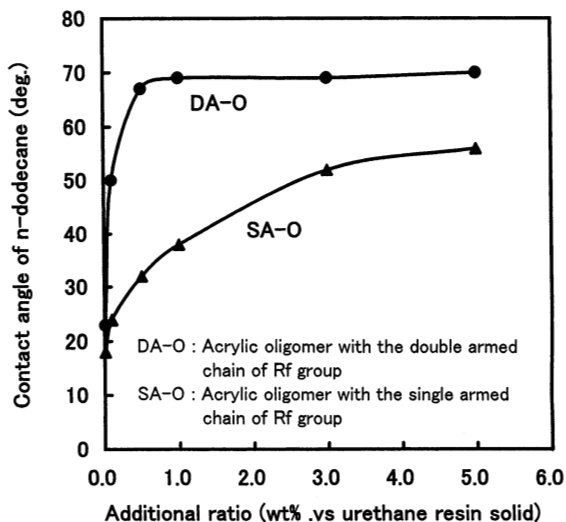


Fig.6 Effect of concentration of DA-O(●) and SA-O(▲) in urethane resin on oil repellency.

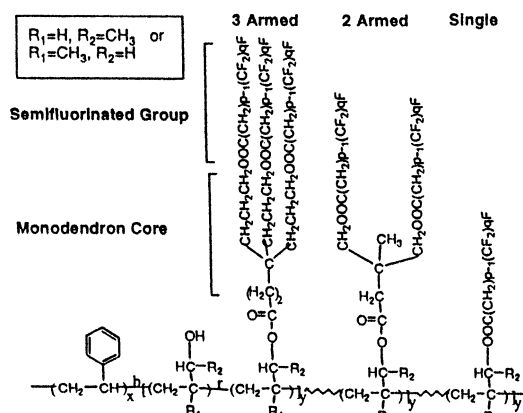


Fig.7 Illustration of block copolymers with semifluorinated monodendron side group^{26,27}.

第一のタイプは、Fig.5(a)に示すようにRf基を最表面に配向させ、Rf基の持つ機能（撥水撥油性、非粘着性、防汚性等）を付加する表面改質である。この場合、Rf基が持つ表面自由エネルギーを最小にしようとするドライビングフォースにより、効率的に表面近傍にRf基を偏析させ、かつマトリックス樹脂との相溶性を保持できるかという点が重要である。より少量の添加量でマトリックス樹脂表面にRf基を配列させるためには、改質された表面においてRf基は、集合体を形成することが好ましい。

著者等は、一分子中に2本のRf基を有するアクリルモノマー（DA-M）を、目的とするマトリックス樹脂に応じた相溶性基を有するモノマーと共重合した場合、対応する一分子中に1本のRf基を有するアクリルモノマー（SA-M）を用いた場合に比較し、効率的に表面改質できることを見出した²³⁻²⁵。Fig.6にその

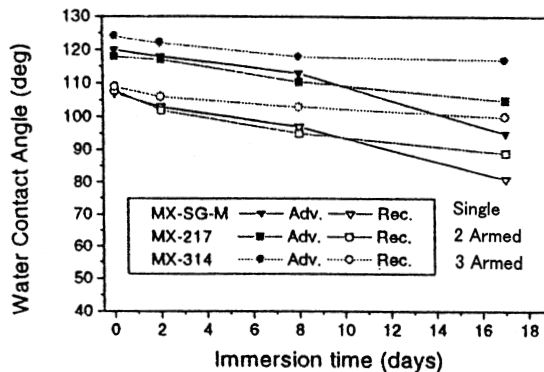


Fig.8 Time-dependence of contact angle of semifluorinated block copolymers²⁷.

一例として、DA-Mを含有するアクリルオリゴマー（DA-O）と、対応するSA-Mを含有するアクリルオリゴマー（SA-O）をウレタン樹脂中に添加した場合の、撥油性に及ぼす添加量の影響を示した。図より明らかなように、DA-OはSA-Oに比較し、少量の添加量で撥油性表面を形成できる。このようなDA-Oタイプの表面改質剤は、ウレタン樹脂、塗料用樹脂、各種ゴム材料に対する撥水撥油性、非粘着性、防汚性等の付与剤として利用されている。

Ober等も、Fig.7に示すような(スチレン-b-イソプレン)共重合体のイソプレン部に1～3本鎖を有するRf基を導入したポリマーのスパインコーティング皮膜を作製した^{26,27}。皮膜表面の臨界表面張力は、Rf基鎖数に依らず7～9 mN/mという低い値を示したが、水中に浸漬することにより水接触角に変化が生じた（Fig.8）。1～2本鎖では浸漬時間の増加と共に水接触角は低下するが、3本鎖では初期の値をある程度維持している。即ち、3本鎖構造では界面環境に対する耐久性が向上したと考えられる。

また、ブロック共重合体を用いた研究例^{28,29}、さらにはブロック共重合体を用いた実用的な表面改質例として、EPDM（エチレンプロピレンジエンゴム）の耐油性向上³⁰、ポリスチレン成形物に対する帯電防止性の付与³¹等が報告されている。山下等は、マクロモノマー法により合成したグラフト共重合体をフッ素系表面改質剤として使い、マトリックス樹脂表面が撥水化されることを示している^{32,33}。さらにPark等は、マクロモノマー法により合成した(パーフルオロアルキルエチルメタクリレート-g-メチルメタクリレート)共重合体が、対応するランダム共重合体に比較し、表面改質性が高いことを報告している³⁴。

このように、Rf基がより集合し易い表面改質剤を設計することにより、効果的にマトリックス樹脂表面

Table 3 Atomic Content(atm.%) on Modified Fluoro Paint Surfaces Detected by the XPS Analysis

	F	O	C	Si
Fluoro paint	28.0	10.0	62.0	-
Fluoro paint + FEO-1	32.9	8.5	58.6	-
Fluoro paint + silicate	12.9	31.7	47.1	8.3
Fluoro paint + silicate + FEO-1	9.2	38.3	42.3	10.2

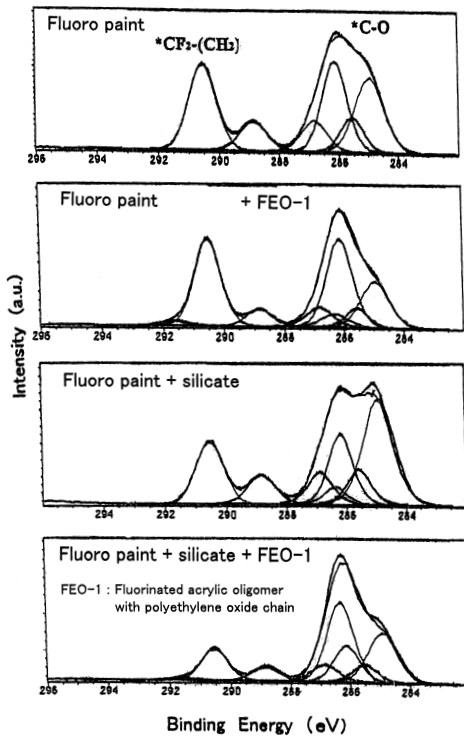


Fig.9 C_{1s} spectra by XPS on modified surfaces of fluoro paint.

を改質できる。しかし、工業的に使用する場合、マトリックス樹脂に添加した際の泡立ち性等の作業性に問題が生じる場合も少なくなく、マトリックス樹脂が加工される装置、作業性を考慮した材料設計が必要である。

4 Rf基以外の官能基を最表面に配向させる表面改質

第二のタイプは、Fig.5(b)に示すようにRf基以外の官能基を最表面に配向させ、Rf基は表面改質剤分子を表面近傍に偏析させるためのドライビングフォースとしてのみ作用し、表面機能には関与しない表面改質である。このタイプの表面改質を的確に利用すれば、Rf基では実現できない機能性表面を、効率的に創製することが可能である。

Table 3には、フッ素系塗料に対して、シリケート化合物とRf基含有アクリルモノマーとポリエチレン

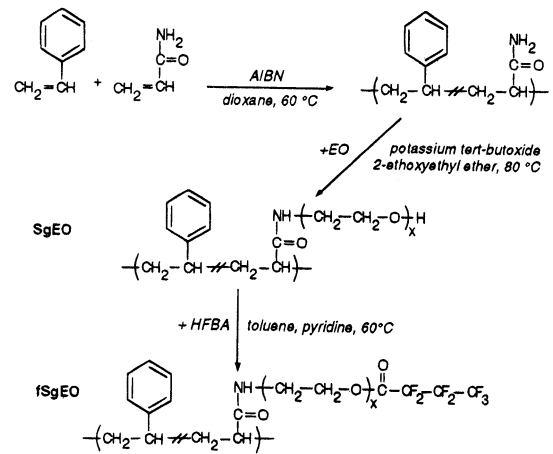


Fig.10 Preparation route of the fSgEO copolymers, where the styrene and grafted units in the backbone copolymer were distributed statistically³⁵⁾.

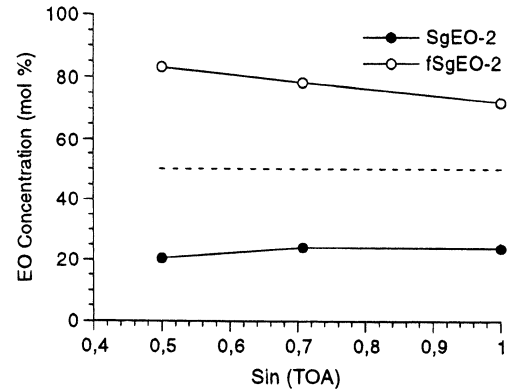


Fig.11 Percent EO units vs sin(TOA) as determined from data in the C_{1s} region. The dashed line indicates bulk concentration³⁵⁾. TOA; Takeoff angle.

オキシド鎖含有アクリルモノマーとの共重合体である表面改質剤 (FEO-1) を、それぞれ単独で添加した場合と併用して添加した場合のXPSによる表面元素分析結果を示し、Fig.9には、そのC_{1s}スペクトルを併せて示した。FEO-1を単独で添加するとRf基が表面偏析するが、シリケート化合物と併用して添加すると、シリケート化合物を単独で添加した場合よりも多くの酸素原子が表面偏析し、それは、C_{1s}スペクトルの波形分離よりポリエチレンオキシド鎖に由来するC-Oエーテル結合の増加によるものであった。これは、本系においてシリケート化合物と表面改質剤 (FEO-1) により、単独では成し得ない複合的な親水性表面が形成されていることを示唆している。この塗料表面は、親水性が向上することにより、外装用として用いた場合、セルフクリーニング性が実現できるので、メンテナンスフリーの高耐候性塗料として応用されている。

また, Jannaschは, Fig.10に示すような(スチレン-アクリルアミド)共重合体のアクリルアミド部分にポリエチレンオキシド鎖を導入した(SgEO)と, ポリエチレンオキシド鎖末端にさらに - C₃F₇基を導入した(fSgEO)のキャスト膜を作製し, その表面状態を評価した³⁵⁾. Fig.11に示すように, フッ素化したfSgEOは, フッ素化していないSgEOに比較し, XPSで観察した表面エチレンオキシド濃度の増加が認められた。これは, 導入したRf基が短鎖(炭素数 = 3)であるため, 表面での分子運動性が高いことによると考えられる。このように, Rf基を表面近傍に引き上げるドライブングフォースとして用い, Rf基と同一分子内にある他の官能基を最表面に配向することも可能である。この考え方を応用すれば, さらにフッ素系表面改質剤の利用範囲が広がると考えられる。

5 環境応答性と安定性

表面改質する際に, 一旦改質された表面が如何に安定に存在するかということは, 表面化学的にも, 工業的にも重要である。界面(接する相が気相の場合を表面と呼ぶ)状態は, その界面における自由エネルギーが最小になるように決定される。即ち, 接する界面が空気から水, あるいは水から空気というように環境変化すると, その界面状態も最も安定な状態へと移行する。千秋等は(スチレン-b-2-ヒドロキシエチルメタクリレート)共重合体, (スチレン-b-2,3-ジヒドロキシプロピルメタクリレート)共重合体のような, 疎水性/親水性ブロック共重合体において, 接する界面が空気から水, あるいは水から空気に変化することにより,

表面状態も疎水性から親水性, あるいは親水性から疎水性へと可逆的に変化し, その際, モルフォロジー変化を伴うことも報告している^{36,37)}。

フッ素系コーティング剤, 表面改質剤を設計する上でも, この点に十分留意する必要がある。上記したJannaschの例においても, Fig.12に示すようにフッ素化していないSgEO膜表面だけでなく, フッ素化したfSgEO膜表面も界面環境の変化により, 表面状態は疎水性表面から親水性表面, あるいは親水性表面から疎水性表面へと可逆的に変化している。

界面における自由エネルギーは, そのエンタルピー項とエントロピー項のバランスにより決定される。Rf基を用いる表面改質の多くの場合, 自由エネルギーに対して支配的な項は, その表面張力の低さによるエンタルピー項であり エントロピー項の寄与は少ない。しかし, Jannaschの例にみられるように, Rf基を含む系であっても分子運動性を反映するエントロピー項の寄与を利用し, 表面状態をコントロールすることも可能である。

様々な表面を工業材料として扱う場合, ①環境変化に対する影響を受けにくく, 一定の表面状態を維持する, ②環境に対して鋭敏に変化する, のいずれかが有用であり, 環境による中途半端な状態変化は好ましくない場合が多い。Rf基を用いて表面改質を行う場合, ①の表面状態を形成させるためには, エンタルピー項の寄与を大きくできるRf基(表面張力低下能力の高いRf基)を選択すること, さらにはエントロピー項の寄与が小さくなるように, 結晶性・液晶性の高い長鎖Rf基の利用^{20,22)}, 3本鎖Rf基の利用²⁷⁾, 分子鎖の架

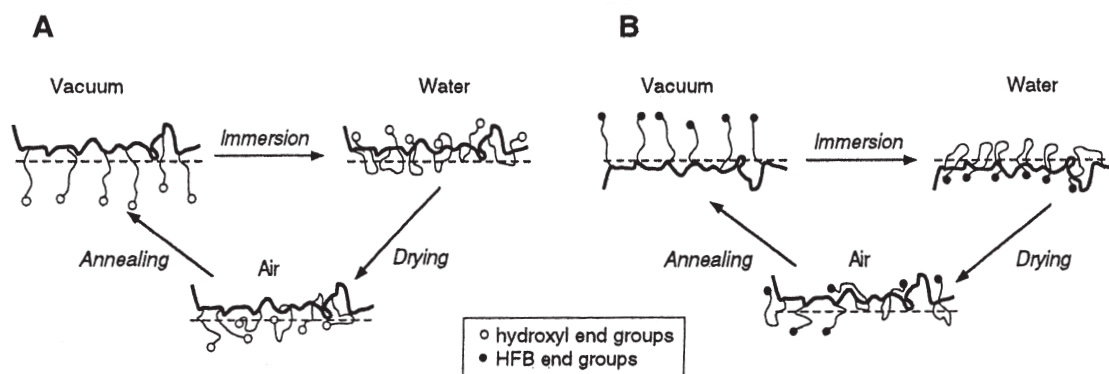


Fig.12 Graphic representation of the molecular restructuring of SgEO(A) and fSgEO(B) copolymers at the surface when exposed to different environments, where the thick and thin lines represent PS and PEO chains, respectively, the dashed lines indicate film surfaces, and the circles indicate end groups³⁵⁾.

橋³⁸⁾，分子量の制御等により環境変化に伴う分子運動性を拘束することが有効である。①の表面は，永続的に撥水撥油性，非粘着性，防汚性，帯電防止性，滑り性等が要求される各種コーティング剤，成形品の表面改質に応用される。一方，②の表面状態を形成させるためには，①の場合とは逆に，エントロピー項の寄与を高めるように，分子運動性を高める設計が必要である。洗濯時（親水性環境）の汚れ落ち性と日常時（疎水性環境）の汚れの付き難さが要求される繊維用の防汚剤はこれに当たるが，最近の研究例からは，積極的に環境応答性を利用した製品は見当たらない。

また，表面状態はエントロピー項の影響を受けるため，温度により分子運動性が変化し，その結果，表面状態は変化する。即ち，目的とする表面を作製するための乾燥条件，アニーリング条件によりその表面状態は変化する^{28,29,39)}。さらに云えば，乾燥させる溶媒種，濃度の違いによる乾燥速度差によっても表面状態は変化する。このように，一旦作製された表面は多かれ少なかれ環境に応じて変化し，与えられた条件での安定な状態を形成する。工業材料として，材料表面を設計する場合，これらの影響を如何にコントロールできるかが重要である。

6 おわりに

表面が，工業材料として重要な役割を担う場合は多い。しかし，表面は生き物の如く変化するものである。フッ素系表面改質剤は，その表面張力が低いという特性から，表面に対して支配的な材料であり，表面をコントロールできる有力な材料である。今後とも，より良く表面を制御できるフッ素系表面改質剤を開発したいと考えている。

本報は，高野聖史，橋本 豊，日本接着学会誌，第36巻3号，120-125(2000)の内容を加筆修正したものである。

参考文献

- 1)井手文雄，表面，**20**，102(1982)
- 2)稲垣訓宏，日本接着学会誌，**34**，73(1998)
- 3)西野孝，中原茂樹，中前勝彦，日本接着学会誌，**35**，138(1999)
- 4)T.G.Bee, and T.J.McCarthy, *Macromolecules*, **25**, 2093(1992)
- 5)B.Zhao, W.J.Brittain, and E.A.Vogler, *Macromolecules*, **32**, 796(1999)

- 6)倉持智弘，岸信夫，伊保内賢，日本ゴム協会誌，**71**，640(1998)
- 7)古川睦久，岡崎貴彦，椎葉哲朗，日本ゴム協会誌，**71**，273(1998)
- 8)里川孝臣，機能性含フッ素高分子，日刊工業新聞社，1982，P35
- 9)E.F.Hare, E.G.Shafrn, W.A.Zisman, *J. Phys. Chem.*, **58**, 236(1954)
- 10)前川隆茂，ファインケミカル，**23**，12(1994)
- 11)久田研次，長谷川茜，馬場俊之，堀照夫，繊維工業研究会報告，**9**，26(1999)
- 12)T.M.Chapman, R.Benrashid, K.G.Marra, and J.P.Keener, *Macromolecules*, **28**, 331(1995)
- 13)T.M.Chapman, and K.G.Marra, *Macromolecules*, **28**, 2081(1995)
- 14)A.F.Thunemann, and K.H.Lochhaas, *Langmuir*, **14**, 4898(1998)
- 15)A.F.Thunemann, and K.H.Lochhaas, *Langmuir*, **15**, 4867(1999)
- 16)T.Nishino, M.Meguro, K.Nakamae, M.Matsushita, and Y.Ueda, *Langmuir*, **15**, 4321(1999)
- 17)西野孝，日本接着学会誌，**35**，170(1999)
- 18)H.D.Chanzy and P.Smith, *J.Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, **24**, 557(1988)
- 19)久保元伸，表面，**33**，185(1995)
- 20)L.M.Wilson, and A.C.Griffin, *Macromolecules*, **26**, 6321(1993)
- 21)L.M.Wilson, and A.C.Griffin, *Macromolecules*, **27**, 1928(1994)
- 22)J.Wang, G.Mao, C.K.Ober and E.J.Kramer, *Macromolecules*, **30**, 1906(1997)
- 23)橋本豊，工業材料，**44**，80(1996)
- 24)田中一義，高野聖史，新素材，**7**，11(1996)
- 25)大日本インキ化学工業，特許第2921065号(1999)
- 26)C.K.Ober, M.Xiang, K.Char, J.Genzer, E.Sivaniach, E.J.Kramer, and D.Fisher, *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **80**, 100(1999)
- 27)C.K.Ober, M.Xiang, K.Char, J.Genzer, E.Sivaniach, E.J.Kramer, and D.A.Fisher, *ACS Polym. Prepr.*, **40**, 976(1999)
- 28)S.S.Hwang, C.K.Ober, S.Perutz, D.R.Iyengar, L.A.Schneggenburger, and E.J.Kramer, *Polymer*, **36**, 1321(1995)
- 29)D.R.Iyengar, S.M.Perutz, C.Dai, C.K.Ober, and E.J.Kramer, *Macromolecules*, **29**, 1229(1996)

- 30)山田英介, 稲垣慎二, 日本ゴム協会誌, **69**, 507(1996)
- 31)上田明, 西辻彦士, 山田英人, 西岡昇, 永井進, 科学
と工業, **72**, 438(1998)
- 32)塚原安久, 河野研二, 井上 洋, 山下雄也, 日本化学
会誌, **6**, 1070(1985)
- 33)Y.Chujo, A.Hirakawa, H.Kobayashi, and
Y.Yamashita, *J.Polym. Sci. Part A*, **26**,
2991(1988)
- 34)I.J.Park, S.Lee, and C.K.Choi, *Macromolecules*,
31, 7555(1998)
- 35)P.Jannasch, *Macromolecules*, **31**, 1341(1998)
- 36)K.Senshu, S.Yamashita, M.Ito, A.Hirao, and
S.Nakahama, *Langmuir*, **11**, 2293(1995)
- 37)H.Mori, A.Hirao, S.Nakahama, and K.Senshu,
Macromolecules, **27**, 4093(1994)
- 38)D.L.Schmit, C.E.Coburn, B.M.DeKoven, G.E.Potter,
G.F.Meyers, and D.A.Fischer, *Nature*, **368**,
39(1994)
- 39)S.Affrossman, M.Hartshorne, T.Kriff, R.A.Pethrick,
and R.W.Richards, *Macromolecules*, **27**, 1588
(1994)



ポリマ添加剤技術本部
フッ素化学品技術グループ
研究主任
高野聖史
TAKANO Kiyofumi



樹脂第二技術本部
ウレタンディスパージョン
技術グループ
グループマネージャー
橋本 豊
HASHIMOTO Yutaka

高周波加熱法を用いた分析前処理法の開発とその応用

栗原 建二, 土屋 文代, 高田 加奈子, 東海林 忠生

Pretreatment of Analytical Samples with High-Frequency Heating

KURIHARA Kenji, TSUCHIYA Fumiyo, TAKADA Kanako and SHOJI Tadao

We have developed a new method for the extraction of low molecular weight compounds in a polymer resin and created a new convenient instrument for this method. This method assists us with the identification of a sample and its ingredients by quickly heating the sample in the instrument. The procedure called "thermal extraction" is elucidated as follows: first, the sample is inserted into the bottom of a small glass tube vessel. The inlet is then sealed and a small strip of ferromagnetic alloy is placed around the tube containing the sample. Next, a high-frequency is generated around the alloy for several minutes. The temperature of the sample in the tube rises to a constant temperature, which is determined by the characteristics of the alloy sample. Finally, the opposite end of the tube is cooled and it is cut off at the center. Condensed low molecular weight compounds, vaporized during the heating process, are collected and diluted with solvent. By applying this technique to resins, we have extracted many compounds, such as fatty acids, UV absorbents, antioxidizing agents, and plasticizers. These compounds were identified using the gas chromatography-mass spectrometric method without any damage to the instrument.

1 緒言

高分子材料, 特に樹脂中に含まれる添加剤の分離抽出手段として古くからソックスレー抽出法, 再沈殿法が用いられ, 最近では高速溶媒抽出法や多段階熱分解法, ヘッドスペース法とガスクロマトグラフ/質量分析装置 (GC/MS) を結合した熱脱着法¹⁾などが多用されている。前者は処理に手間と時間を必要とし, 後者は試料前処理の省力化はできるが, 分析機器を傷める可能性等の欠点がある。著者らは強磁性金属体を高周波加熱炉に入れると瞬時に所定の温度 (キュリー点温度) が得られる^{2,3)}事に着目し, 種々の添加剤や残存原料の熱抽出に用いたところ, この手法は高価な機器を傷める心配もなく, 有効な方法であることを確認した。

本法の基本はガラス試料管に試料を充填密封し, 試料の充填部分に外側から強磁性金属体を巻き付けた後, 高周波加熱を行う。この結果, 試料から発生した揮発成分, 分解成分, ガス成分などの概略を知る方法である。

そこで安価なポータブルタイプの高周波加熱装置「QUICKER 1010 (Fig.1)を開発すると共に簡便な添加剤の熱抽出法およびアルコール添加熱抽出法や溶媒

抽出法, 封管熱分解法, 官能基の誘導体化法, ガス検知管法などの前処理法を考案した。

熱抽出では添加剤の定性および材料の確認, 溶媒抽出では添加剤の定性, 定量, 封管熱分解では樹脂の定性, 官能基の誘導体化法では立体障害水酸基含有化合物などの誘導体化, ガス検知管法では材料からの有毒ガスの確認および比較定量などを行い, 各種前処理法の有効性を検討した。本報告では各種前処理法における代表的な応用事例を紹介する。



Fig.1 High-frequency heater "QUICKER 1010"

2 実験

2.1 装置及び器具

高周波加熱装置は著者らが開発した大日本インキ化学工業（株）製のポータブルタイプの「QUICKER 1010」を用いた。熱抽出および封管熱分解用ガラス試料管（パイレックス製）は一方を封管した5mm（内径3.5mm）×70mm又は100mm，溶媒抽出用ガラス試料管は12mm（内径10mm）×200mmを用いた。ガス検知管法のガラス試料管は8mm（内径6.5mm）×50mmを用い，ガス検知管はガステック製を用いた。強磁性金属体は日本分析工業（株）製（商品名：パイロホイル）を円筒状に加工して用い，パイロホイルの表示数値を加熱温度とした。ガスクロマトグラフ/質量分析装置（GC/MS）は日本電子（株）製Automass（AM），GCカラム（長さ30m，内径0.25mm，膜厚0.25μm）はJ&W製DB-1を用い，油脂種の分析にはDB-WAXを用いた。

2.2 試薬，試料

試薬：トリメチルシリルエーテル化剤（TMS化剤）は東京化成工業（株）製のN,O-ビス（トリメチルシリル）トリフルオロアセトアミド（BSTFA），メチルエステル化剤として東京化成製のジメチルホルムアミド・ジメチルアセタール（DMFA・DMA）を用いた。溶媒，試薬類は市販の試薬特級品を用い，ステアリン酸およびステアリン酸カルシウムは工業品を用いた。また，油脂種の処理試薬用として0.5M水酸化カリウム-メタノール溶液（KOH/MeOH溶液）を調製し，内部標準物質（ISTD）として，ステアリン酸メチルの各種溶媒溶液を調製した。

試料：熱抽出や溶媒抽出には各種塩化ビニル樹脂（棒，パイプ），ポリスチレン（PS）樹脂，ポリカーボネート（PC）樹脂，ポリエチレンテレフタレート（PET）樹脂，ポリエチレン（PE）樹脂，封管熱分解にはポリブチレンテレフタレート（PBT）樹脂，PC樹脂等を用いた。油脂試料には大豆油，オリーブ油，サラダ油を用い，ガス検知管法ではベニヤ板，赤燐含有樹脂などを用いた。

3 結果

3.1 熱抽出^{4,5)}

方法：熱抽出用ガラス試料管に細かく切った試料（10～100mg）を充填し封管する（必要に応じ不活性ガス等で置換する）。試料の充填部分を所定温度の得られる強磁性金属体で包み一定時間加熱した。加熱後，ガラス試料管を氷水に浸し揮発成分を凝縮させた。試

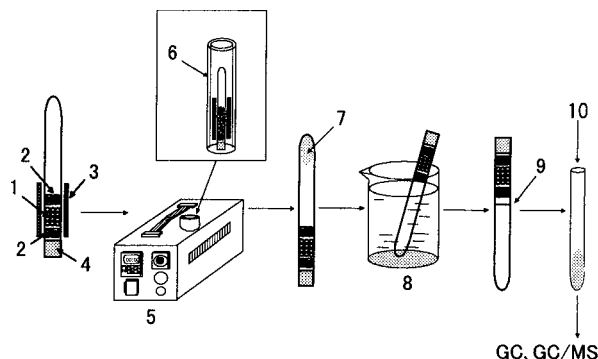


Fig.2 Procedure of sample treatment with “QUICKER 1010”.

- 1: Sample, 2: Glass wool, 3: Ferromagnetic alloy,
- 4: Gum-tip, 5: QUICKER 1010, 6: Safety guide,
- 7: Vaporized ingredient, 8: Cooling, 9: Cut off,
- 10: Solvent.

料の非充填部分をカットし内部標準溶液を加えた。この一定量をGC/MS測定した。必要に応じ，得られたピークと内部標準との面積比を求めた。Fig.2に試料充填方法および試料溶液の調製方法の概略を示す。

3.1.1 PS樹脂の熱抽出

試料40mgを充填（空气中）し，160℃，220℃，280℃，315℃でそれぞれ15分間熱抽出した後アセトニトリルを50μl，TMS化剤を3μl加え，数分間激しく攪拌した後GC/MS測定をしたところパルミチン酸，ステアリン酸のTMS化体が検出された。280℃の時に得られたトータルイオンクロマトグラム（TIC）及び同定結果をFig.3に示す。高温になるほど脂肪酸の抽出量は大きくなった。しかしながらスチレンのオリゴマー類も大きくなりTICが複雑となったことから280℃が適当と考えられた。同一試料を封管熱分解（3.3参照）した時に生成したスチレンの2又は3量体のオリゴマー生成量と脂肪酸の生成比率は脂肪酸の方が極端に少なく脂肪酸の確認は難しい。一方，熱抽出においては脂肪酸がスチレンのオリゴマーの生成量に対して相対的に多く抽出されるため同定が容易であった。

3.1.2 ウエハー搬送容器中の残存原料

PC樹脂成型品容器（A，B，C）の一部を採取し280℃，15分間熱抽出した後，アセトン溶液とし，その一定量をGC/MS測定した。得られたTICと同定結果をFig.4に示す。

試料Bには重合停止剤である4-tert-ブチルフェノールが存在したことから，溶液法による合成物と推定された。一方，試料A，Cには4-tert-ブチルフェノールが存在しなかったことから，溶融法によるものと推定された。また，試料A，Cにおいてはそれぞれ異なる

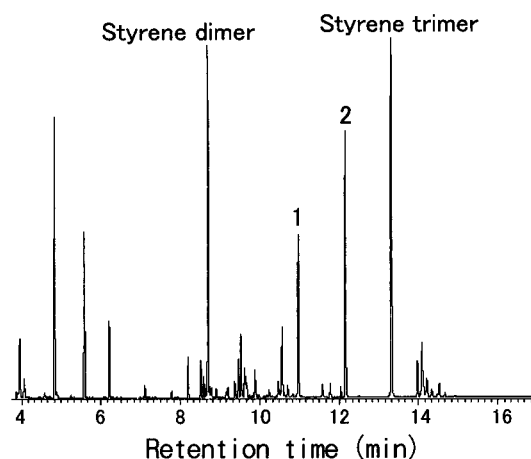


Fig.3 Total ion chromatogram of an extract from a polystyrene treated at 280 °C for 15min. The extract was trimethylsilylated with Bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamide.

- 1: Trimethylsilyl hexadecanoate,
- 2: Trimethylsilyl octadecanoate.

特徴的な成分が検出された。試料Cにはジフェニルカーボネートが存在したが、これは合成原料の残存モノマーと考えられた。

3.2 アルコール添加熱抽出

樹脂に含まれる脂肪酸金属塩の分析⁶⁾において、再沈殿法では樹脂を溶解する溶媒が必要、赤外線分光分析では脂肪酸種を確定できない、などの欠点がある。金属元素は、蛍光X線法などを用いて分析可能であるが、脂肪酸と脂肪酸金属塩が混在している場合、それぞれの脂肪酸種の判別は困難であり、脂肪酸部分は容易に決定できなかった。

脂肪酸金属塩及びポリメチルメタクリレート (PMMA) の両者を含有する樹脂を熱抽出法による樹脂抽出物を分析中に、脂肪酸メチルエステルが生成していることが確認⁷⁾された。このことから、高温下 (この場合315 °C) ではPMMAが熱分解してメタノールが生成し、脂肪酸金属塩がエステル化される可能性が推定された。そこで、脂肪酸金属塩及びそれらを含む樹脂試料にメタノールを添加した後、高周波加熱抽出を行って、脂肪酸エステルを生成させることにより、それらを迅速簡便に定性分析する方法を見出した。著者らはこの方法をアルコール添加熱抽出法と命名した。また、本法は高温下におけるエステル交換反応と考えられたことから、樹脂中の高分子量ヒンダードフェノール型酸化防止剤の確認、芳香族ポリエステル樹

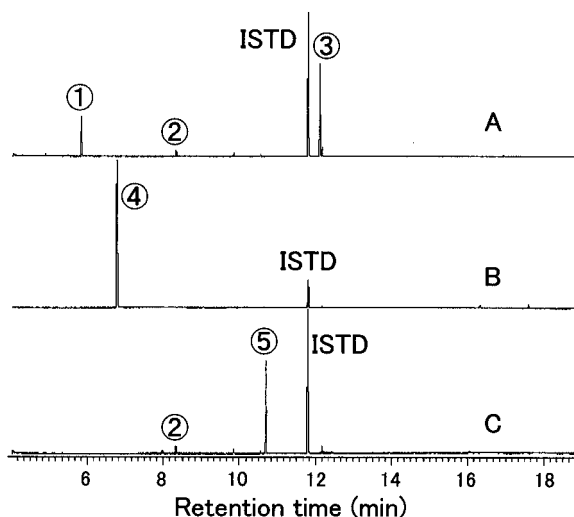


Fig.4 Total ion chromatograms of extracts from three containers made of Polycarbonate treated at 280 °C for 15min.

- p-Hydroxyacetophenone,
- 2,6-di-tert-Butylphenol,
- Unknown, p-tert-Butylphenol,
- Diphenyl carbonate.

脂の判別、トリグリセリド混合物を主成分とする油脂種の判別にも適用可能と考え検討した。

3.2.1 アルコール添加熱抽出の操作手順

試料の充填および処理方法はFig.2と同様であるが、試料 (10mg程度) を熱抽出用ガラス試料管に採取し、GC用セプタムゴムを円柱状に加工したもので密封した後、メタノール10 µlをマイクロシリンジによりセプタムゴムを通して試料に添加する。所定時間加熱した後、試料管を取り出し、揮発成分を凝縮させた。試料の非充填部分をカットし、溶媒を所定量加えたものを分析溶液とした。なお、加熱時にパイロヒールがセプタムゴム部にかからないようにした。

3.2.2 脂肪酸と脂肪酸金属塩の判別⁸⁾

脂肪酸と脂肪酸金属塩が混在した時、その判別は従来法では難しい。そこで、モデル化合物を作製し判別の可能性を検討した。

標準試料として、PS樹脂にステアリン酸カルシウム (Ca-St) とステアリン酸 (St) をそれぞれ樹脂100部に対し0.15部ずつ添加した以下の3種類のサンプルを用意し、3.2.1と同様にメタノールを10 µl添加し、脂肪酸金属塩と脂肪酸の判別方法を検討した。

(1) Ca-St添加 (2) St添加 (3) Ca-St及びStの同時添加 (100:0.15) の3通りのメタノール添加熱抽出を315 °Cで5分間行った。

Ca-St及びStの同時添加(100:0.15)の抽出物のTICをFig.5の上段に示す。このTICからはメチルエステル体が観察された。この抽出物を減圧乾燥し脱メタノール後、TMS化した。この結果をFig.5下段に示した。

これより、脂肪酸のTMS化物とメチルエステル化物の量比は概略同等な強度を示していることが分かった。一方、Ca-St添加抽出物の同じ処理においてTMS化物は微量存在しただけであった。以上のことから、脂肪酸金属塩と脂肪酸が同量程度混在しているとき、メタノール添加熱抽出及びその抽出物を減圧乾燥後、TMS化処理を行うことにより、脂肪酸金属塩と脂肪酸をそれぞれ確認できることが分かった。

3.2.3 ヒンダードフェノール型酸化防止剤の確認⁹⁾

ポリエチレン(PE)とエチルアクリレート(EA)で構成された樹脂ペレット10mg(テトラキス[メチレン3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン(IRX;商品名イルガノックス1010)とステアリン酸亜鉛を含む)を採取し、3.2.1に準じて熱抽出を315℃で5分間行った。得られたTIC

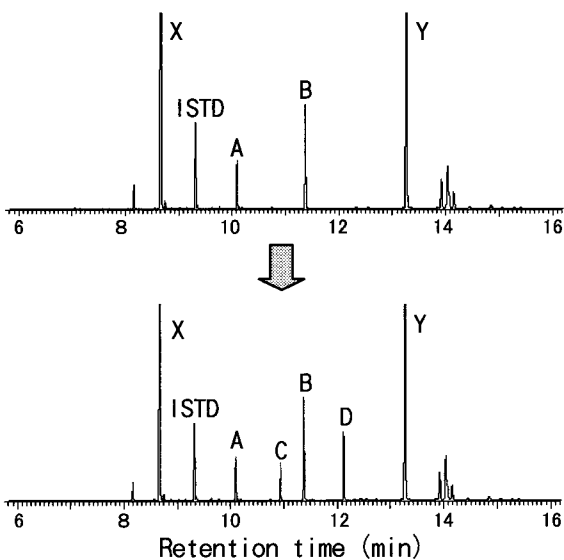


Fig.5 Total ion chromatograms of fatty acid methyl esters extracted from a Polystyrene resin, which contains fatty acids, and metal salts of fatty acids by methanol addition thermal extraction method (315℃/5min).

Upper: Methanol added thermal extraction

Lower: After methanol added thermal extraction, methanol was removed from the extract, followed by trimethylsilylation with Bis(trimethylsilyl)tri-fluoroacetamide.

A: Methyl hexadecanoate, B: Methyl octadecanoate,

C: Trimethylsilyl hexadecanoate,

D: Trimethylsilyl octadecanoate.

をFig.6に示す。

脂肪酸亜鉛のメタノールとの反応物⁷⁾は、ステアリン酸メチル及びパルミチン酸メチルなどであった。その他にピーク2が存在した。ピーク2の質量スペクトルはNIST[®]ライブラリーのメチル3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート(MP)と良く一致していた。以上から、ガスクロマトグラフィーでは溶出しにくいIRXなどのエステル系高分子量添加剤をアルコール添加熱抽出法により、低分子量のメチルエステル化物に変換することで、容易にGC/MSで確認できることが分かった。

本法は真鍋ら¹⁰⁾のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)添加熱分解と同等な結果と考えられた。

3.2.4 芳香族ポリエステル樹脂の判別¹¹⁾

PBT試料10mgを3.2.1の方法で、280℃で3分間加熱した後、GC/MS測定した。得られたTICをFig.7の上段に示す。

1,4-ブタンジオール(BG),テレフタル酸ジメチル(DMT)が主成分であり、これらはPBT樹脂の基本構成化合物に由来する。エタノール添加熱抽出では、テレフタル酸はテレフタル酸ジエチル(DET)として検出(Fig.7下段)された。

データは示していないが、PETからはDMTとエチレングリコール、液晶ポリマーからはフェノールと数種のDMT異性体が検出された。この結果は熱分解ガ

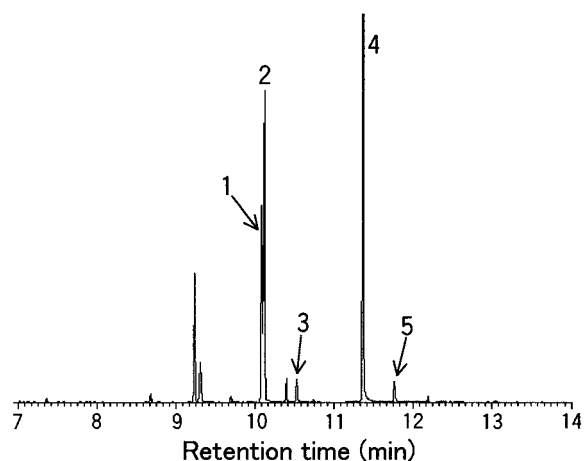


Fig.6 Total ion chromatogram of a hindered phenol-type antioxidant in a Polyethylene/Ethylacrylate resin by methanol added thermal extraction at 315℃ for 3min.

1: Methyl hexadecanoate, 2: Methyl 3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate (MP), 3: Ethyl 3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate (EP), 4: Methyl octadecanoate, 5: Ethyl octadecanoate.

スクロマトグラフィー (Py-GC)などで樹脂の定性分析手段として活用されている水酸化テトラメチルアンモニウム (TMAH) 添加熱分解法^{12,13)}とほぼ同等と判断された。

3.2.5 油脂種(トリグリセライド混合物)の判別^{14,15)}

油脂(サラダ油,大豆油,オリーブ油)試料100 μgを含んだアセトン溶液を紙(大きさ1×1.5cm)に添加し乾燥後,3.2.1の方法でアルコールの代わりに0.5M水酸化カリウム-メタノール溶液を添加して,255 °Cで3分間加熱した。それぞれの油脂試料で得られたTICをFig.8に示す。

得られた各ピークの質量スペクトルから,パルミチン酸メチル(C16:0),グリセリン(Gly),ステアリン酸メチル(C18:0),オレイン酸メチル(C18:1),リノール酸メチル(C18:2),リノレン酸メチル(C18:3)と推定された。これらは油脂を構成するトリグリセライドの脂肪酸エステル部分が高温下において,メタノールとのエステル交換反応により生成したものと考えられた。

それぞれ,サラダ油,大豆油,オリーブ油のTICはけん化法で得られたTICと近似していた。また,本法における各脂肪酸メチルエステルの組成比率の再現性は良好であった。

3.3 封管熱分解⁴⁾

試料0.5~1 mgを強磁性金属体に包み込み,5 mm × 100 mmのガラス試料管に入れ,ヘリウムガス置換を行

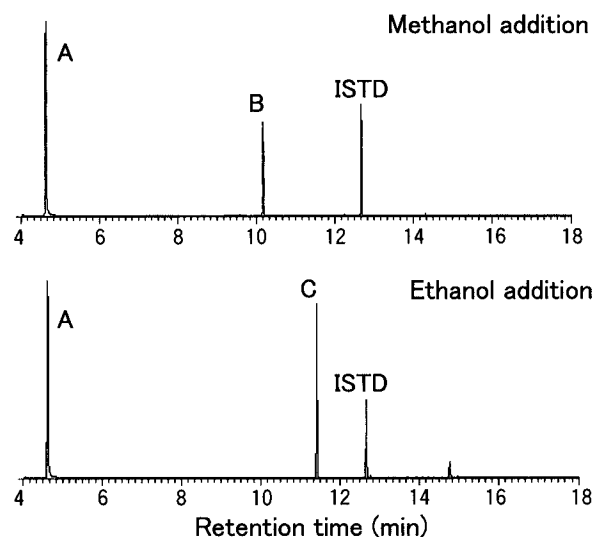


Fig.7 Total ion chromatograms of a Polybutylene terephthalate resin by alcohol addition thermal extraction at 280 °C for 3min.

A: 1,4-Butanediol, B: Dimethyl terephthalate, C: Diethyl terephthalate.

いながら封管した。これを高周波加熱し,熱分解を行った。熱分解後の処理はFig.2に準じた。

3.3.1 PBT樹脂

試料0.4mgを590 °Cの強磁性金属体に包み込み,15秒間熱分解した。開封後,アセトニトリル50 μl,TMS化剤3 μlを加えた後,ドライヤーで加熱した。得られた溶液をGC/MS測定したところ,いくつかのカルボン酸のTMS化体が見られた。得られた成分は通常の熱分解⁶⁾に類似していたが,本法ではカルボキシル基を含有する成分をTMS誘導体化しているため,そのピークは極めてシャープであった。

3.3.2 PC樹脂

試料1mgを590 °Cの強磁性金属体に包み込み,15秒間熱分解した。開封後,アセトニトリル30 μl,TMS化剤2 μlを加え,数分間激しく攪拌した後GC/MS測定をした。得られたTICにおいて4-tert-ブチル-フェノール及びビスフェノールAのTMS化体が観察された。これは直接熱分解同時メチル化法のクロマトグラム¹⁷⁾に類似していた。

3.4 ガス検知管による発生ガスの簡易定性分析¹⁸⁾

細かく裁断した試料を8 mm のガラス試料管に充填した。所定の強磁性金属体を試料が充填されたガラス試料管外周に装着後,溶媒抽出用ガラス試料管に挿入した。ガス検知管セットをFig.9に示すように組み立て,必要に応じガス流路全体をヘリウムガスで置換した。

その後,空気又はヘリウムを流しながら所定時間高周波加熱を行った。発生したガスをガス検知管に導き,

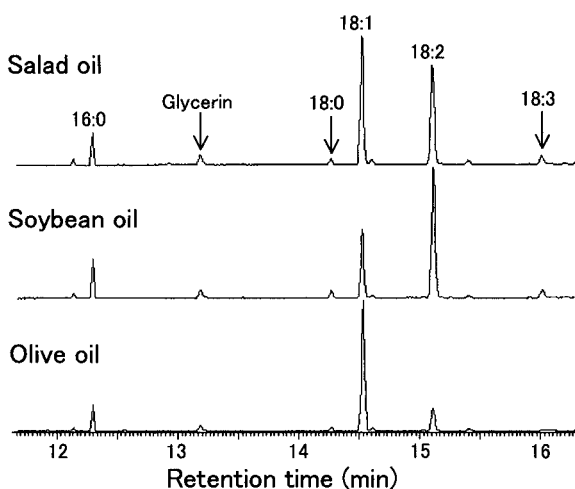


Fig.8 Total ion chromatograms of fatty acid methyl esters from fatty oils, extracted at 255 °C for 3min. To a hundred microgram of a fatty oil was added 10 microliter of 0.5M methanolic KOH.

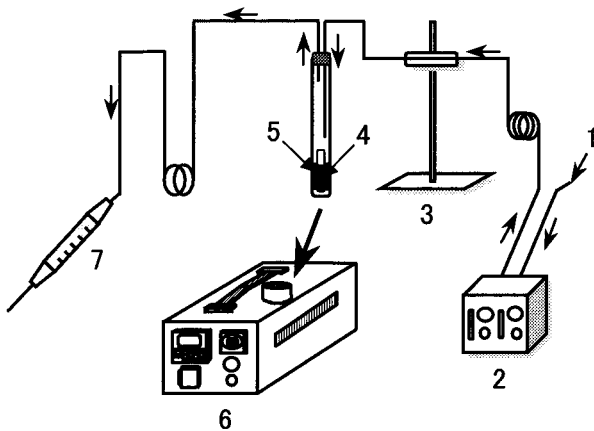


Fig.9 Schematic diagram of evolving gas analysis method from materials using a gas detector tube with "QUICKER 1010".

- 1: Carrier gas, 2: Gas-flow controller, 3: Stand,
- 4: Sample, 5: Pyrofoil, 6: "QUICKER 1010",
- 7: Gas detector tube analyzer.

検知管における発色の読みが平衡になるまで空気又はヘリウムを流し続けた。加熱温度条件は実験系に見合ったパイロヒールを適宜選択した。

なお、本実験におけるガス検知管に示された読み値は試料換算濃度ではなく、定性確認分析の指標として扱った。

3.4.1 ベニヤ合板からのホルムアルデヒドの分析

厚さ12mmの合板試料60mgを採取し、空気酸化を防ぐため、ヘリウムガス(30ml/min)を流しながら、220℃で5分間加熱した。ガス検知管としてホルムアルデヒド検知管(品番:91M)をセットした。この読みは加熱直後から上昇し、10~20分で平衡になった。これより、ホルムアルデヒドが発生していることが確認できた。

3.4.2 樹脂中のホスフィン分析の再現性

20%程度の赤リンを含む樹脂ペレットを260mg採取し、ヘリウムガス(30ml/min)を流しながら、255℃で10分間加熱した。ホスフィン検知管(品番:7LA)の発色剤が黄色から赤みを帯びたピンク色となり、ホスフィンが発生していることを確認した。

また、Fig.10に示すとおり、同じ要領で行った2度目の測定も検知管の読みはほぼ同等であり、再現性は良好であることが確認できた。更に、ホスフィンを含まない樹脂ペレットのブランク実験では検知管の読みはゼロであった。

以上から、高周波加熱法とガス検知管とを組み合わせることにより、ある規定した温度条件下において、材料から発生する微量ガスの定性分析を標準ガス無しで簡便に行う方法を見いだした。市販されているガス

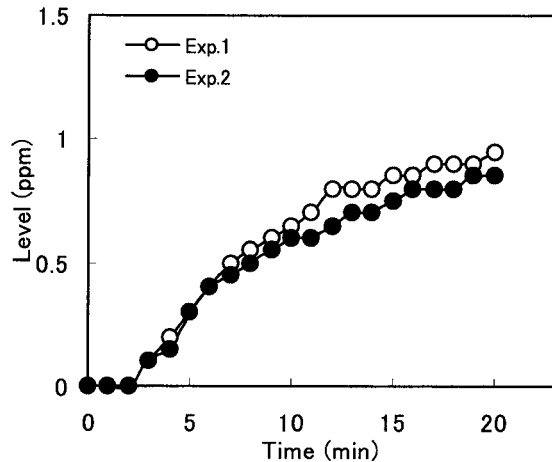


Fig.10 Trace gas analysis of phosphine from a resin using a gas detector tube analyzer with "QUICKER 1010".

Sample amount: 260mg, flow-gas: He 30ml/min, temperature/time: 255 /10min.

検知管のガス種は100種類を超えており、しかも安価に入手できることから、本法は材料から発生するガスの事前スクリーニング法として有効な方法と考えられる。

3.5 溶媒抽出¹⁹⁾

3.5.1 PEペレット中の添加剤

細かく裁断した試料100mgを溶媒抽出用ガラス試料管に採り、溶媒1mlを加え、160℃で10~90分間溶媒抽出を行い 所定時間ごとに一定量をGC/MS分析した。各種溶媒による添加剤(チヌビン327)の抽出率を

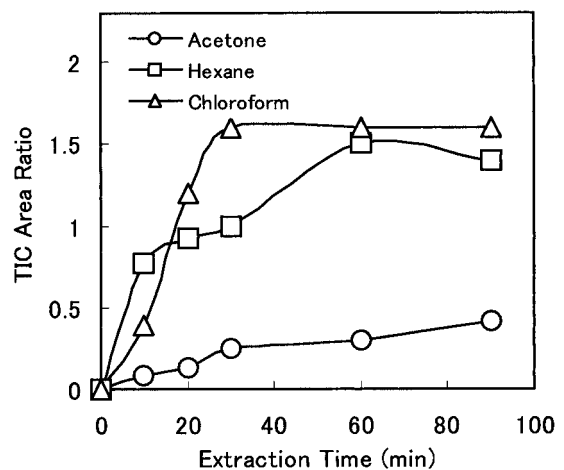


Fig.11 Relationship between extraction time and extracted weight with various solvents for the extraction of Tinuvin 327 from Polyethylene resin. Sample amount: 100mg, solvent volume: 1ml, temperature:160℃.

Fig.11に示す。抽出率はクロロホルムが最も高く、約30分で平衡となった。

3.5.2 添加剤 (チヌビン327) の定量

3.5.1で用いた試料の冷凍粉碎物20mgにヘキサン1mlを加え、160 で30分間または90分間溶媒抽出した。抽出液をバイアル瓶に移し溶媒を除去後、アセトン1mlで再抽出し定量を試みたところ、仕込み値と同等であり、再現性も良好であった。結果をTable 1に示す。

3.6 有機低分子量化合物の官能基の誘導体化法²⁰⁾

水酸基、アミノ基、カルボキシル基などの官能基を有する有機化合物を誘導体化する際、従来熱源としてオイルバスやアルミブロックヒーターなどを用いているが、これら熱源は短時間で温度条件を変更し、安定化させることは難しい。また、未知物の場合は反応条件を見出すことも難しい。

一方、高周波加熱装置「QUICKER 1010」を用いれば、熱源としてのパイロヒールを変更するだけで、瞬時に所定の温度が得られることから、様々な有機化合物の誘導体化条件の検討に適すと考えた。そこで、立体障害を受けた水酸基、多価アルコール、複数のカルボキシル基、イミド基などを持つ化合物のTMS化やエステル化を検討した。

3.6.1 BHTの誘導体化

BHT(2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール)の水酸基は立体障害を受ける為TMS化には時間がかかるとの報告²¹⁻²³⁾がある。そこで、反応時間の検討を行った。

試料1.3mgを溶媒抽出用ガラス試料管に採取した後、アセトニトリル250 μ l, TMS化剤30 μ lを加え、ゴム栓で開口部を閉じた。試料溶液部分に170 のパイロヒールを巻きつけ、15分間加熱した。5分間の加熱では9%のBHTが未反応であったが、15分では100% BHTのTMS化体を得られた。室温放置では100分経過しても、42%のBHTが未反応であった。それぞれのTICをFig.12に示す。

結果として、迅速にTMS化できることが確認された。なお、データは示していないが、ペンタエリスリトールのTMS化、フタルイミドのTMS化やメチル化²¹⁾も短時間で終了することを確認した。

4 結言

ガラス試料管に充填された試料部分を強磁性金属体で包み高周波加熱する方法を考案し、ポータブルタイプの高周波加熱装置「QUICKER 1010」を開発した。本装置を用いて各種樹脂の熱抽出法、アルコール添加熱抽出法、封管熱分解法、ガス検知管法、溶媒抽出法、

Table 1 Quantitative Analysis of Tinuvin 327 from Polyethylene Resin Extracted with 1ml of Hexane at 160

Exp No.	Extraction time (min)	Contents (ppm)	Recovery (%)
1	30	2330	104
2	30	2260	100
3	30	2240	99.6
4	90	2220	98.7
5	90	2230	99.1

Sample amount: 20mg (freeze powdered)

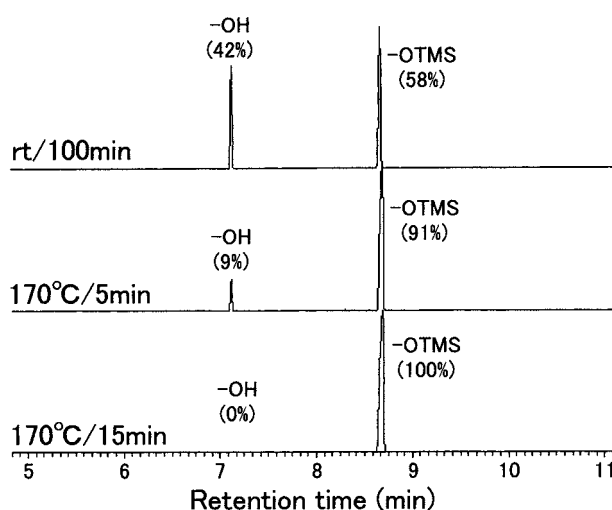


Fig.12 Total ion chromatograms of a trimethylsilylated hindered phenol, trimethylsilylated with Bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamide by "QUICKER 1010".

Reaction condition: 1.3mg of a sample, 0.25ml of acetonitril and 0.03ml of Bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamide at three temperature and time conditions: rt/100min; 170 /5min; 170 /15min.

官能基の誘導体化法などを考案し、検討したところ、熱抽出法やアルコール添加熱抽出法では添加剤や材料の構成成分の判別が可能、封管熱分解法では主な樹脂の構造推定が可能、ガス検知管法では標準ガス無しで材料を加熱したときに発生する微量有害ガスの定性が可能、溶媒抽出法では材料中の添加剤などの定性、定量分析に有効、誘導体化法では化合物が含有する官能基(-OH, -NH₂, -COOH)を容易に誘導体化できるなどの効果が確認された。

高周波加熱装置「QUICKER 1010」を用いた各種前処理法の特徴は従来の熱源(オイルバス、ブロックヒ

ーター等)では容易に得られない高温も可能であり、加熱温度を変更する際、強磁性金属体を交換するだけで所定の温度が瞬時に得られることである。また、密封系であることから装置を汚染しない、熱脱着法に比べ試料量が多く使える、安全で操作が簡単等の利点もある。以上から、材料および材料中の添加剤等の概略を迅速に知る一つの方法として有効である。

したがって、一連の分析の前分析として有用な処理方法であると考えられた。

本報告は既に色材協会誌(1999)、分析化学会誌(2000)、日本鑑識科学技術学会学術集会(1999~2000)、高分子分析討論会(1996~2000)などで発表したものをまとめたものである。

謝辞

本研究にあたり、多大なご助言と商品化に際し特別なご理解を頂いた財団法人川村理化学研究所元常務理事磯田武信氏に心から感謝いたします。

参考文献

- 1) 新版「高分子分析ハンドブック」, 日本分析化学会編, p.55 (1995).
- 2) W.Simon, P.Kriemler: J. Gas Chromat., 5, 53 (1967).
- 3) 寒川喜三郎, 大栗直毅: “熱分解ガスクロマトグラフィー入門”, p.12, 技報堂出版, (1994).
- 4) 栗原建二, 田上文代, 東海林忠生: 色材, 72 (9), 546 (1999).
- 5) 栗原建二, 田上文代: 日本鑑識科学技術学会第5回学術集会講演要旨集, p.70 (1999).
- 6) 高山森: “ポリマー添加剤の分離・分析技術”, p.63 (1987), (日本科学情報).
- 7) 栗原建二, 田上文代, 東海林忠生: 第4回高分子分析討論会要旨集, p.68 (1999).
- 8) 栗原建二, 田上文代: 分析化学 (Bunseki Kagaku), 49, 265 (2000).
- 9) 栗原建二, 田上文代: 分析化学 (Bunseki Kagaku), 49, 205 (2000).
- 10) 真鍋礼男, 豊田 毅, 横田義光: 分析化学 (Bunseki Kagaku), 48, 449 (1999).
- 11) 栗原建二, 田上文代: 分析化学 (Bunseki Kagaku), 49, 269 (2000).
- 12) J. M. Challinor: J. Anal. Appl. Pyrolysis, 16, 323 (1989).
- 13) 寒川喜三郎, 大栗直毅: “熱分解ガスクロマトグラフィー入門”, p.155, 技報堂出版, (1994).
- 14) 栗原建二, 田上文代: 分析化学 (Bunseki Kagaku), 49, 557 (2000).
- 15) 栗原建二, 田上文代: 日本鑑識科学技術学会第6回学術集会講演要旨集, p.39 (2000)
- 16) 柘植新・大谷肇, “高分子の熱分解ガスクロマトグラフィー基礎及びデータ集”, テクノシステム, p.312 (1989).
- 17) 大谷肇: 第2回熱分解ガスクロマトグラフィー研究会要旨集, p.104 (1993).
- 18) 栗原建二, 田上文代, 東海林忠生: 分析化学 (Bunseki Kagaku), 49, 201 (2000).
- 19) 栗原建二, 田上文代, 御供信孝, 森山広思: 第3回高分子分析討論会要旨集, p.27 (1998).
- 20) 栗原建二, 田上文代: 1995年分析機器と解析システムに関する東京討論会講演要旨集, p.51 (1995).
- 21) J. F. Klebe, H. Finkbeiner, and D. M. White, J. Am. Chem. Soc., 88, 3390 (1966).
- 22) 河合 聰: ガスクロマトグラフィー入門 (増補改訂版) p.68, 三共出版 (1991).
- 23) H. Miyazaki, M. Ishibashi, and C. Mori, Anal. Chem., 45, 1164 (1973).



分析センター
(総合研究所)
主任研究員
栗原 建二
KURIHARA Kenji



分析センター
(総合研究所)
土屋 文代 (旧姓 田上)
TSUCHIYA Fumiyo (née TANOUÉ)



分析センター
(埼玉工場)
主席研究員
高田 加奈子
TAKADA Kanako



分析センター
センター長
東海林 忠生
SHOJI Tadao

フッ素置換安息香酸シアノフェニルの物性とSTN-LCDへの応用

須藤 豪, 金親 昌和, 栗山 毅, 川上 正太郎, 竹内 清文, 高津 晴義

Physical Properties of Fluoro-Substituted 4-Cyanophenyl-4-Alkylbenzoates and their Application to STN-LCD

SUDO Go, KANEJOYA Masakazu, KURIYAMA Takeshi, KAWAKAMI Shotaro,
TAKEUCHI Kiyofumi and TAKATSU Haruyoshi

The physical properties of fluoro-substituted 4-cyanophenyl-4-alkylbenzoates have been measured. The effects of the introduction of fluoro-substituents on the viscosity and frequency dependence of the LC mixtures for STN-LCD with a low driving voltage, fast response time, less temperature and frequency dependence were obtained.

1 緒言

『「話す」電話から「見る」電話へ。』と言われるように、最近の携帯電話には、カラー表示や動画への対応など、表示品位の向上が求められている。このような携帯電話に搭載されるSTN-LCDに求められる特性として、高精細性、高速応答性、消費電力の低減などがある。このため、液晶材料には、

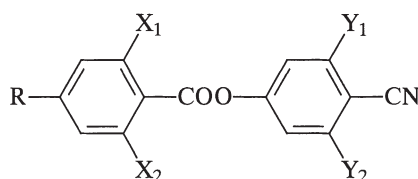
- 広い温度範囲において一定でより低い動作電圧
- 高いコントラストを可能とする急峻性
- 表示容量増大に伴うHigh-Duty化を可能とする動作電圧の周波数依存性の改善
- 低温域でも速い応答速度

といった特性が要求されている。

著者らは、広い温度範囲において一定でより低い動作電圧を達成するため、誘電率異方性の大きい安息香酸シアノフェニルを用いた液晶組成物を開発してきた。しかし、今日求められる急峻性、周波数特性、応答速度に対しては不十分であり、これを改善することが重要な課題となっていた。

Table 1 に示した安息香酸シアノフェニルへのフルオロ基導入とその物性については多くの報告^{2,3)}がなされている。ここでは、誘電率異方性の増加の分子論的考察がなされ、その一因として分子間相互作用 (parallel and anti-parallel dipole-dipole association) の影響が議論されている。著者らは Y₁ へのフルオロ基の導入が分子間の配列を変化させ 誘電率異方性を

Table 1 Structure of Fluoro-Substituted 4-Cyanophenyl-4-Alkylbenzoates



Component	a	b	c	d	e	f	g
X ₁	H	H	F	F	H	F	F
X ₂	H	H	H	F	H	H	F
Y ₁	H	F	F	F	F	F	F
Y ₂	H	H	H	H	F	F	F

効果的に大きくすることから、異なるフルオロ基の導入とその位置の組み合わせに着目し、研究を行ってきた。

本研究では、各種のフッ素置換安息香酸シアノフェニルの物性を調べた結果、粘度及び誘電率異方性の大きさとその周波数依存性に予想外の特徴を見出した。更に、携帯電話用として調製した液晶組成物を評価し、フルオロ基導入の位置とその数によるSTN-LCD特性の改善効果について検討した。

2 フッ素置換安息香酸シアノフェニルの物性

Table 1に示した化合物a~gをTable 2に示したホスト液晶にそれぞれ10wt%ずつ添加した液晶組成物(以下、サンプルA~G)を調製し、相転移温度 T_{NI} 、屈折率異方性 n 、誘電率異方性 ϵ 、しきい値電圧 V_{th} 、粘度 η を測定し、その結果をTable 3に示した。なお、ホスト液晶は携帯電話への応用を考慮して、シアノ系化合物、ジフルオロ系化合物、 n 型2環及び3環化合物から構成した。

Table 3より、フルオロ基の位置やその数によって物性が変化していることがわかる。相転移温度 T_{NI} は無置換のサンプルAと比較して $Y_1=F, Y_2=H$ (サンプルB,C,D)のグループでは3~6℃、 $Y_1=Y_2=F$ (サンプルE,F,G)のグループでは6~10℃低下しており、液晶性の悪化が確認された。誘電率異方性 ϵ はサンプルAに比べてサンプルB,C,Dで約1、サンプルE,F,Gでは約2~4大きくなっていた。フルオロ基の置換数で比較してみると、フルオロ基を2つ置換したサンプルC,Eの組、3つ置換したサンプルD,Fの組では、相転移温度の変化は明瞭でないが、誘電率異方性 ϵ の増減に大きな差異が見られた。このことからフルオロ基の置換数より置換の位置による影響が強く現れており、特に誘電率異方性 ϵ は Y_1, Y_2 のフッ素置換に強く依存していると考えられる。鳥山らはフルオロ基無置換の化合物aでは反平行の双極子-双極子相互作用が強く2分子の会合が生じており、 $Y_1=F, Y_2=H$ の化合物bでは2分子

Table 2 Composition and Properties of a Host Mixture

Structure	Mixture Ratio (wt%)
	20
	10
	20
	20
	10
	20
$T_N(^\circ C)$	95.8
n	0.129
$V_{th}(V)$	5.0
$\eta(mPa \cdot s)$	2.49
	12.3

の会合が弱まり、平行の双極子-双極子相互作用が強くなっていることを報告している⁴⁾。このことから化合物c,dも、化合物bと同様な平行の双極子-双極子相互作用が強いことが予想される。サンプルE,F,Gのグループは、さらにこの効果が強く、2分子の会合が少なくなり、 ϵ が顕著に大きくなっていると推測される。

一方、しきい値電圧 V_{th} は、誘電率異方性 ϵ に対し式(1)の関係がある。但し、式中 ϵ_0 は真空中の誘電率、 K_{11}, K_{22}, K_{33} は弾性定数を表す。

したがって、しきい値電圧 V_{th} は $Y_1=F, Y_2=H$ (サン

Table 3 Properties of Sample A-G

Sample	A	B	C	D	E	F	G
$T_{NI}(^\circ C)$	89.0	84.6	85.9	82.0	82.4	82.0	79.3
n	0.133	0.131	0.130	0.127	0.128	0.128	0.125
$V_{th}(V)$	7.1	8.0	8.2	8.3	9.5	10.9	9.6
$\eta(mPa \cdot s)$	2.06	1.89	1.82	1.79	1.69	1.62	1.63
	13.6	13.3	13.6	13.5	13.3	13.3	13.5

Table 4 STN Characteristics of Mixture M_a-M_g at 25

	M _a	M _b	M _c	M _d	M _e	M _f	M _g
V _{th} (V)	1.76	1.46	1.41	1.45	1.39	1.44	1.38
V ₅₀ (V)	1.84	1.52	1.47	1.50	1.46	1.50	1.44
V _{sat} (V)	1.89	1.54	1.49	1.52	1.49	1.53	1.47
	1.069	1.054	1.056	1.049	1.072	1.063	1.065
(msec)	173	199	222	243	198	160	188
V _{op} (V)	1.92	1.59	1.52	1.55	1.52	1.54	1.50

Table 5 STN Characteristics of Mixture M_a-M_g at -20

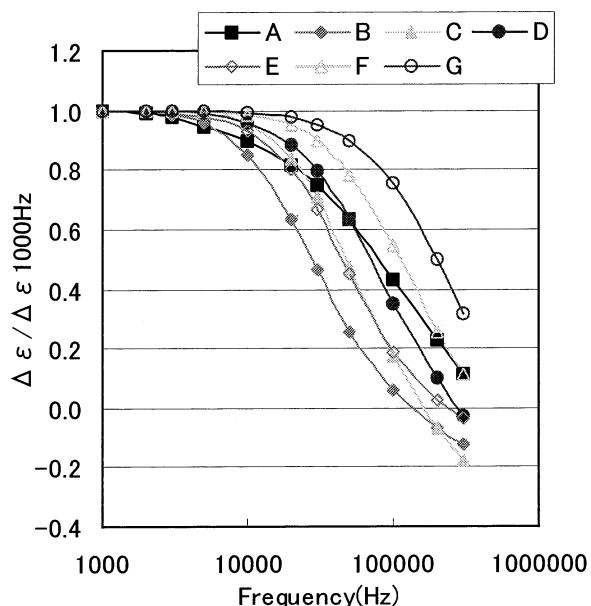
	M _a	M _b	M _c	M _d	M _e	M _f	M _g
V _{th} (V)	2.07	1.81	1.78	1.76	1.65	1.52	1.46
V ₅₀ (V)	2.11	1.86	1.82	1.81	1.70	1.59	1.53
V _{sat} (V)	2.13	1.90	1.86	1.84	1.74	1.62	1.56
	1.032	1.047	1.046	1.047	1.056	1.060	1.068
(msec)	7737	7976	10221	9852	6676	4423	5414
V _{op} (V)	2.18	1.93	1.91	1.85	1.77	1.66	1.60

$$V_{th} = \pi \sqrt{\frac{K_{11} + (K_{33} - 2K_{22}) / 4}{\epsilon_0 \Delta \epsilon}} \quad \text{式(1)}$$

プルB,C,D)のグループよりY₁=Y₂=F(サンプルE,F,G)のグループの方がより低い値を示した。これに対して粘度を比較してみると、いずれもサンプルAと同程度の値であった。このことから、サンプルB,C,D,E,F,G特にサンプルE,F,Gを使用することで粘度を維持しながらしきい値電圧V_{th}を低下させることができ、携帯電話用STN-LCDに求められる重要な特性である低電圧化と高速応答を同時に満たす液晶組成物の達成が期待できる。

3 誘電率異方性の周波数依存性

Fig.1に各サンプルの誘電率異方性の周波数依存性を示す。一般に、周波数の変化に対して誘電率異方性は一定であることが好ましく、本研究によってフルオロ基の位置とその数に対する相関関係が確認された。Y₁=F,Y₂=HのグループではサンプルB>C>Dの順で周波数への依存性が小さくなり、Y₁=Y₂=FのグループでもサンプルE>F>Gの順で周波数への依存性が小さくなっている。両グループを比較すると

Fig.1 Frequency Dependence of $\Delta \epsilon / \Delta \epsilon 1000\text{Hz}$

Y₁=Y₂=Fのグループがより好ましく、X₁=X₂=Y₁=Y₂=FのサンプルGが最も優れており、誘電率異方性の周波数依存性は非常に小さかった。これを式(1)に当てはめると、広い周波数範囲で一定のしきい値電圧V_{th}を維持することを示しており、これはSTN-LCD

の表示品位向上に大きく寄与する。

4 STN-LCDの表示特性

携帯電話用STN-LCDへの応用を検討するため、各化合物をそれぞれ15%ずつ含有し、相転移温度 T_{Ni} 、屈折率異方性 n 、しきい値電圧 V_{th} の値が同程度となるよう物性値を合わせ込んだ液晶組成物 $M_a \sim M_g$ を作製した。物性値は、現在、携帯電話用STN-LCDに求められる汎用性の高いところとして $T_{Ni}=90$ 、 $n=0.134$ 、 $V_{th}=1.4$ に定めた。

液晶組成物 $M_a \sim M_g$ の25におけるSTN-LCD特性をTable 4に示す。表中、しきい値電圧 V_{th} は透過率が90%、 V_{50} は透過率が50%、 V_{sat} は透過率が10%のときの電圧を、急峻性は V_{sat}/V_{th} を表す。液晶組成物 M_a は化合物aの誘電率異方性が小さいため、十分にしきい値電圧 V_{th} を下げるができなかった。急峻性は化合物b, c, dを含有した組成物 M_b, M_c, M_d が優れており、応答速度は化合物e, f, gを含有した組成物 M_e, M_f, M_g が優れていた。特に、 M_f の応答速度が160msecと最も速く、急峻性も比較的優れた値（急峻性は1.000に近いほど優れている。）を示した。

-20での評価結果を示したTable 5においても、25の特性と同様の傾向を示している。ここでも M_f の応答速度が4423msecと最速であり、およそ4秒半でSTN-LCDの表示ができることを表し、最も応答

速度の遅い M_c から50%以上も高速化されている。これまでに製品化された携帯電話用液晶組成物は $M_a \sim M_d$ と類似したものであったことから、 M_f は大幅に特性が改善されたことになる。

5 STN-LCDの温度特性と周波数特性

携帯電話はバッテリーという限られた電力による駆動であるため、しきい値電圧 V_{th} が小さいこと、気温の変化や駆動周波数の変化によるしきい値電圧 V_{th} の変動が小さいことが重要になってくる。そこで、しきい値電圧 V_{th} の温度依存性をTable 6に、周波数依存性をTable 7に示し、比較検討した。

Table 6において、各液晶組成物のしきい値電圧 V_{th} の温度依存性で差異が見られる。化合物fまたはgを使用した液晶組成物 M_f 及び M_g だけが、しきい値電圧 V_{th} の温度依存性が極めて小さくなっており、有用な特性を示した。この原因としては、 Y_1, Y_2 をフッ素置換し、かつ X_1, X_2 の少なくとも1つがフッ素置換された化合物f, gの分子間相互作用と分子のバランスが大きく異なっていることが考えられる。今後、誘電率異方性の温度依存性について調査する必要がある。

Table 7に示したしきい値電圧 V_{th} の周波数依存性はFig.1で示した誘電率異方性の周波数依存性と概ね相関関係が見てとれる。特に、 $Y_1=Y_2=F$ のグループの化合物を含有する液晶組成物 M_f, M_g が有用な特性を示していた。

Table 6 Temperature Dependence of V_{th}

	M_a	M_b	M_c	M_d	M_e	M_f	M_g
V_{th}^{25} (V)	1.76	1.46	1.41	1.45	1.39	1.44	1.38
V_{th}^{20} (V)	2.07	1.81	1.78	1.76	1.65	1.52	1.46
$(V_{th}^{25} - V_{th}^{20}) / 45 * 1000$ (mV/°C)	6.9	7.8	8.2	6.9	5.8	1.8	1.8

Table 7 Frequency Dependence of V_{th}

	M_a	M_b	M_c	M_d	M_e	M_f	M_g
V_{th}^{1000Hz} (V)	1.84	1.60	1.54	1.58	1.44	1.46	1.42
V_{th}^{5000Hz} (V)	2.62	2.33	2.28	2.30	2.00	1.74	1.68
$(V_{th}^{5000Hz} - V_{th}^{1000Hz})$ / V_{th}^{1000Hz}	0.42	0.46	0.48	0.46	0.39	0.19	0.18

6 カラー携帯電話用STN-LCDへの応用

フッ素置換安息香酸シアノフェニルが与えるSTN特性への影響とその特徴を総合的に明らかにするために、低電圧化、応答速度、急峻性、しきい値電圧 V_{th} の温度依存性や周波数依存性の改善効果をFig.2に表した。現状維持を75ポイントとし、目標達成を100ポイント、大幅に目標値を超えた場合を125ポイント、逆に若干の悪化を50ポイント、明らかな悪化を25ポイントとした。

カラー表示の携帯電話が主流に成りつつある今日、モノクロ携帯電話に求められる条件は低コストである。コスト的に有利な化合物はa及びbである。Fig.2

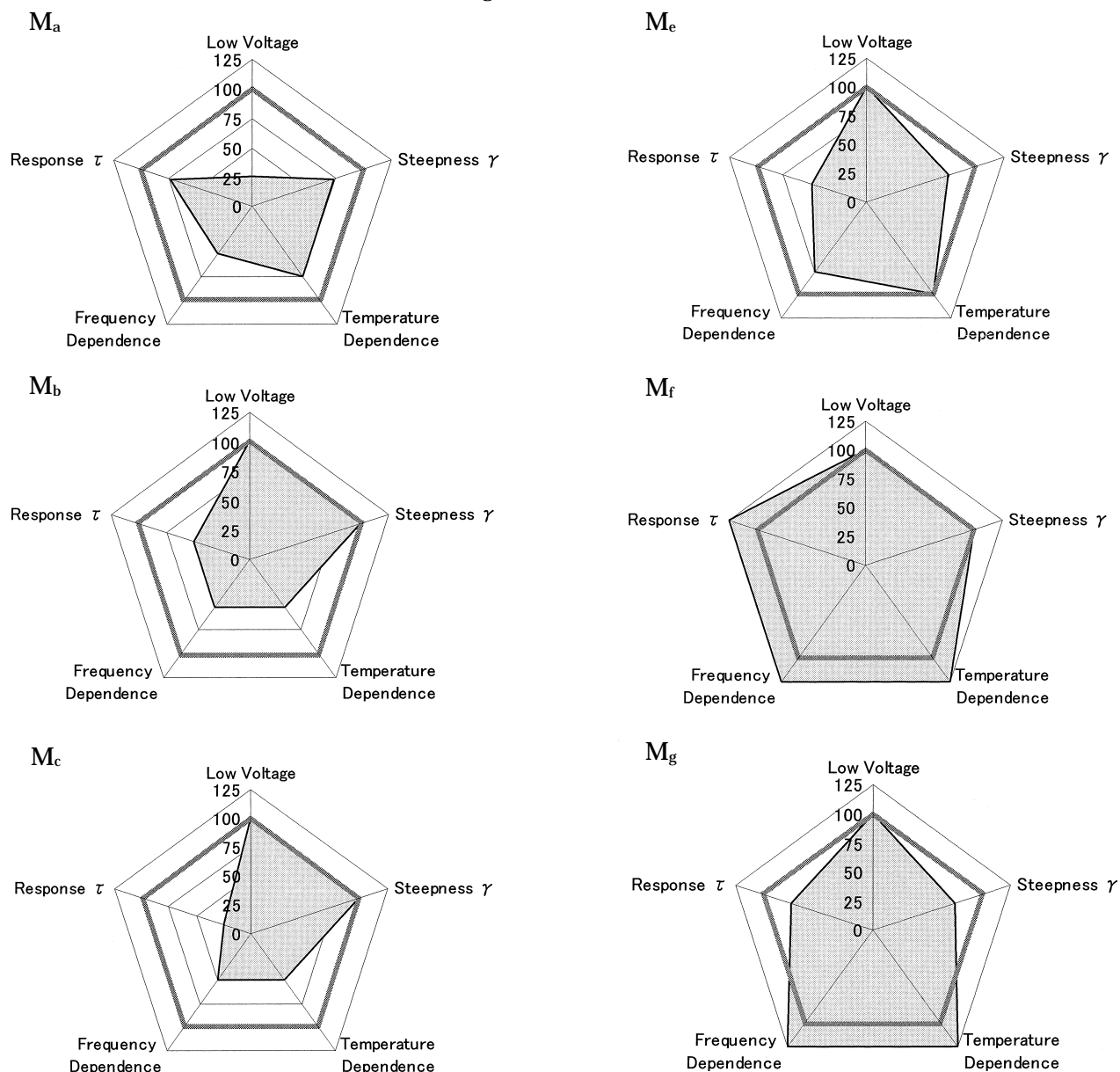


Fig.2 Properties of STN-LCD.

からわかるように化合物aは低電圧化には全く適していないが、その他の特性は現状維持のレベルである。化合物bも特性で若干劣っているが、モノクロ携帯電話用には十分であると言える。

高い表示品位が求められるカラー携帯電話用STN-LCDとしては、総合的に最も優れた特性を有する化合物fが最適であると考えられる。この化合物fは、低電圧化は容易であり、応答速度、しきい値電圧 V_{th} の温度依存性や周波数依存性が非常に優れており、急峻性も充分である。同様に、化合物gも優れた特性を有していることがわかる。今後、例えば急峻性が最も優れていた化合物dをうまく取り入れることも考慮しながら、化合物f, gを中心とした液晶組成物を開発し、カラー携帯電話用STN-LCDへの展開を進める。

7 結論

フッ素置換安息香酸シアノフェニルは、フッ素置換の位置とその数によって異なる特性を有していることを明らかにした。 $Y_1=Y_2=F$ の化合物e, f, gは誘電率異方性が大きく、その周波数依存性も良好であった。これらを携帯電話用STN-LCDへ応用したところ、化合物f, gが特に有用で、高速応答かつ低電圧、しきい値電圧 V_{th} の温度依存性及び周波数依存性が小さいという総合的に優れた特性の液晶組成物を得ることができた。これにより、次世代カラー携帯電話用液晶組成物に関する組成設計の指針が確立された。

参考文献

- 1) 「日経エレクトロニクス2000年7月31日号」(日経BP社) pp.160-171
- 2) Sasaki, M., Takeuchi, K., Sato, H., Takatsu, H. : Mol. Cryst. Liq. Cryst., 109, 169 (1984)
- 3) McDonnell, D.G., Raynes, E.P., Smith, R.A. : Liq. Cryst., 6, 515 (1989)
- 4) Toriyama, K., Dunmur, D.A. : Mol. Cryst. Liq. Cryst., 139, 123 (1986)



液晶材料技術本部
液晶材料技術グループ
須藤 豪
SUDO Go



液晶材料技術本部
液晶材料技術グループ
金親 昌和
KANEJOYA Masakazu



液晶材料技術本部
液晶材料技術グループ
栗山 毅
KURIYAMA Takeshi



液晶材料技術本部
液晶材料技術グループ
主任研究員
川上 正太郎
KAWAKAMI Shotaro



液晶材料技術本部
液晶材料技術グループ
グループマネージャー
竹内 清文
TAKEUCHI Kiyofumi



液晶材料技術本部
本部長
高津 晴義
TAKATSU Haruyoshi

重合性棒状液晶の構造制御と光学物性

河村 丞治, 長谷部 浩史, 小尾 直紀

Design and Optical Property of Polymerizable Rod-Like Liquid Crystals

KAWAMURA Jouji, HASEBE Hiroshi and OBI Naoki

Optically anisotropic materials play an important role in some information technologies. We can obtain many kinds of high performance optically anisotropic materials such as retardation films by in-situ polymerization of oriented polymerizable liquid crystals. Thick retardation films made from some of the liquid-crystalline monoacrylates show relatively high haze. We synthesized a novel swallow-tailed UV-curable liquid-crystalline compound in order to decrease the haze. Compositions containing liquid-crystalline monoacrylates and a swallow-tailed compound show nematic phase at room temperature. Optical anisotropic films made from these compositions show significantly low haze. We studied influence of curing processes including UV intensity and total UV light energy for the curing on the transparency and retardation of the films. Diffusion transmittance reduced as increasing either intensity or total energy of UV irradiation. It was suggested that haze was caused by light scattering from small regions of differing refractive index. Retardation of these films decreased as increasing not only intensity but also total energy of irradiated UV light. Retardation and total transmittance showed opposite behavior against intensity and total energy of UV irradiation.

1 緒言

一般に物質には固体（結晶）、液体、気体という3つの状態があり、多くの物質は暖めて温度を上げると固体（結晶）から液体、液体から気体へと変化する。しかし、ある種の物質は結晶と液体の間において中間相（メソフェーズ）と呼ばれる状態をとる。液晶はこの中間相の一種である。流動性という液体の性質と、光学的異方性という結晶の性質の両方を有し、固体或いは液体のいずれにも分類されないことから、第4の状態であると言える¹⁻³⁾。

温度変化させるとある温度範囲だけで液晶相を示すものをサーモトロピック液晶といい、その多くは棒状あるいは円盤状の分子構造をしている。ここでは棒状液晶を取り上げる。Fig.1にネマチック液晶の相変化の例を示す。結晶状態から温度を上げると、ある温度でネマチック相を示すようになり、さらに温度を上げると等方性液体になる。ネマチック相では、分子の重心は通常の液体のようにランダムになっているが、液晶分子はおよそ一定の方向を向いている。この状態では、流動性があると同時に、液晶分子が配列しているため、方向によって性質が異なるという異方性が現れる。例えば、屈折率、粘性率、誘電率、磁化率、電導度等の物理的性質が分子長軸の方向とこれに直交する方向とでその値が異なる。

本の上に置いた方解石の結晶を上から覗くと文字が

二重に見える。これは方解石が光学的に異方性を持ち、2つの屈折率が現れたためである。このような現象は複屈折と呼ばれる。通常のネマチック相は一軸性であり、光学的一軸性結晶（例えば方解石）と同様に屈折率の異方性による複屈折性を示す。

ネマチック液晶のような光学的に一軸性の相に波長の偏光が入射する場合、常光（液晶の光軸に垂直な方向に振動する偏光）と異常光（液晶の光軸に平行な方向に振動する偏光）の成分に分解された二つの偏光が伝搬するように振る舞う。異常光に対する屈折率 n_e と常光に対する屈折率 n_o との差（ $n_e - n_o$ ）を複屈折または屈折率異方性という。Fig.2に示すような厚さ d の液晶内を常光と異常光が伝搬すると、透過

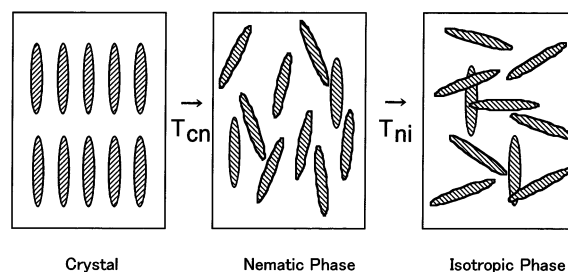


Fig.1 Schematic representation of phase transition of nematic liquid crystal.

T_{cn}:Crystal-Nematic phase transition temperature, T_{ni}:Nematic-Isotropic phase transition temperature.

後の互いの光は位相差 $= 2 (n_e - n_o) d / \lambda$ (単位: ラジアン)を生じる。また液晶内を常光が進む速度は c_0 / n_o (c_0 : 真空中の光速)であるから、距離 d を進むのに要する時間は $d / (c_0 / n_o)$ であり、一方異常光が距離 d を進むのに要する時間は $d / (c_0 / n_e)$ であるので、その差は $(n_e - n_o) d / c_0$ である。従って異常光は常光に対して $(n_e - n_o) d / c_0 \times c_0 = (n_e - n_o) d = n \cdot d$ だけ遅れることが判る。この $n \cdot d$ をリタレーション(位相遅れ)といい、複屈折性材料の重要なパラメーターである。液晶を通過した後のお互いの偏光を合成すると、入射前と違う位相の光となる^{4,6)}。つまり、液晶中に光を通すことにより、入射前後の光の位相を変化させることができる。このような性質を利用して、直線偏光を90度回転することや円偏光を直線偏光に変えることが可能である。

2 重合性液晶の開発と光学部品への応用

重合性液晶は、重合性官能基を有する液晶のことであり、液晶化合物と重合性化合物(モノマー)の両方の性質を有する。当初重合性液晶は、高分子液晶の前駆体として合成されていた⁷⁾。これらは分子内に剛直性のコア(メソゲン)と、フレキシブルなメチレンスペーサーを介して重合性官能基を1つ持つ単官能化合物である。これらを重合することにより、高分子主鎖から楕円にメソゲンが配列した側鎖型高分子液晶が得られる。側鎖型高分子液晶は、低分子液晶のように電界や光によって配向や転移点を変化させられることや、高分子ゆえにフィルムを作ることができる。そのためセルを必要としない新しい液晶素子への応用が期待され、可逆的に読み書きが可能な記録方法も考案された⁸⁻¹⁰⁾。

一方10年ほど前から、1分子内に2つ以上の重合性官能基を有する重合性液晶を光重合(架橋)することにより、重合前の配向状態を固定化した複屈折性材料(光学異方体)の研究が行われるようになった¹¹⁾。このような材料は光学部品に応用できる。例えば、重

合性液晶とキラル化合物を併用することによりコレステリックフィルムを作製し、左右いずれかの円偏光を反射あるいは分離することや、干渉を利用してある特定の波長の光を選択的に取り出す研究が行われている^{12,13)}。また、キラル部位を有する重合性液晶と非重合性の液晶を混ぜて使うことによって、コレステリック構造を持つ液晶ゲルを作ることができる。この液晶ゲルは印加電圧によって選択反射帯を変化させることが可能なので、電界駆動の選択反射素子になる¹⁴⁾。

重合性液晶は、通常のネマチック液晶と同様、ラビングや光、電場、磁場など、表示素子分野で利用される配向法を用いて配向を制御することができる。さらに紫外線照射時にマスクを用いれば、パターン化された分子配向の固定も容易なので、内部の配向を精密に制御した高分子フィルムを作製可能である。そのため高分子フィルムを延伸して複屈折を発生させた光学フィルムと比べて、いろいろな特性を有する光学フィルムあるいは光学部品への応用が期待できる。また、無機系の材料に比べて軽量化できる点や、塗布により大面積化に対応できる点など、重合性液晶にはいろいろな特長がある。

3 重合性棒状液晶の分子設計

重合性液晶化合物(組成物)を設計する場合、液晶相を発現する温度の制御が重要である。重合性液晶を利用して光学素子を作製するためには、Fig.3に示すように重合性液晶が液晶相を示す温度に保ちながら配向させ、その後に紫外線照射などによって重合させることにより配向の固定化を行う。重合性官能基にはアクリレートやメタクリレートが多く用いられているので、液晶相発現温度が高いと熱重合を起こし易いなど取り扱いが難しい。従って室温付近で液晶相を発現することが、材料開発の一つの目安である。例えばTable 1に示すような重合性液晶組成物を用いて、紫外線照射による配向固定化が検討されている¹⁵⁾。これらの重合性液晶の特徴は、単官能アクリレートである

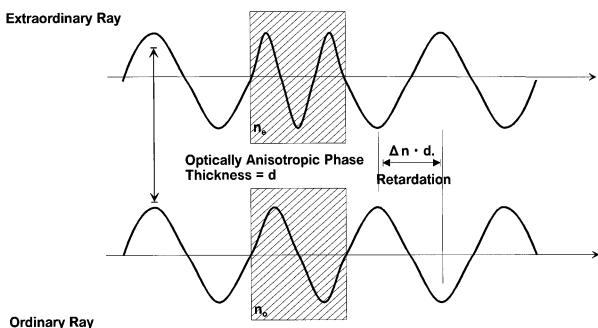


Fig.2 Light-ray passing through optically anisotropic phase.

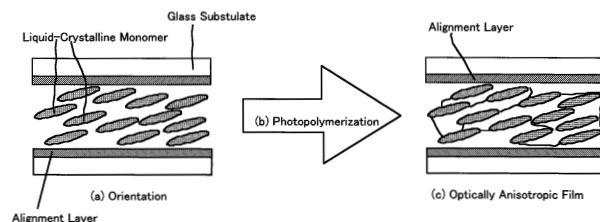


Fig.3 Preparation of an optically anisotropic film in glass cell with alignment layer.

こと、かつ、液晶骨格と重合性官能基との間にメチレンスペーサーを持たない点であり、室温で液晶相を呈する。組成物Cの重合体は、150 で100分保持しても重合直後の配向状態（リタデーション）がほぼ保たれ、耐熱性も良好である。

一方、液晶骨格と重合性官能基との間にメチレンスペーサーを有し、1分子に2個以上の重合性官能基を有する化合物の研究が数多くなされている。代表的な2官能重合性棒状液晶の化学構造をTable 2に示した^{16,17)}。液晶骨格に置換基を持たない化合物は、ネマチック相を示す温度が100 以上と高い。アクリレートやメタクリレートは80 以上での使用はかなり制限されると考えられるため、様々な方法を用いて液晶発現温度を下げる検討が行われてきた。液晶骨格の長軸方向の側方にメチル基やメトキシ基のような置換基を導入して化合物の対称性を崩すことにより、ネマチック相発現温度が低減されている^{16,18)}。

4 重合性液晶組成物の液晶性

一般に、室温付近での液晶相発現や屈折率、誘電率など必要な特性全てを単体の液晶化合物に付与することは難しい。液晶には、それぞれ特長を有する化合物をブレンドすることにより、組成物としてネマチック相発現温度や複屈折などの物性を調節できるという特徴がある。そのため多くの場合、液晶は組成物として用いられる。

Fig.4に本研究で新規に開発したスワローテール型棒状重合性液晶を示す。これら化合物は、メソゲンの側方にメチレンスペーサーを介してアクリロイル基が導入されおり、分子の対称性を低めた設計になってい

る。Table 1の組成物Cに、これらの化合物を添加した組成物の特性をTable 3に示す。

化合物M9を組成物Cに添加すると、ネマチック相と等方性液体との転移点が、組成物Cと比べてやや上昇することが判った。M9とメチレンスペーサーの長さが異なる化合物M10を添加した場合、M9を添加した場合と類似した液晶性を示した。M11とM12は組成物の複屈折率を上昇させる効果があった。これはメソゲン骨格に二重結合やシアノ基が導入されたことにより、複屈折を上昇させる効果を示したと推測される。新しく開発したスワローテール型棒状重合性液晶化合物を組成物Cに添加することにより、転移点や複屈折率という液晶物性を調整できることがわかった。

5 重合性棒状液晶を利用した光学異方体の性質

5.1 新規化合物による透明性改善効果

先に述べたように、重合性液晶組成物を配向させた後に紫外線照射による光重合を行うと、液晶の配向状態が固定化されることにより光学異方体を作製できる。重合性液晶組成物を用いて作製した高分子フィルムの透明性及びリタデーションに関する結果について述べる。

透明性の評価にはヘイズ値を用いた。ヘイズはJIS規格K-7136に規定された透明性材料の濁りの指標である。ヘイズは小さいほど透明性が高いことを示す。

高分子フィルムの作製には、液晶が水平配向するようにラビング処理されたポリイミド配向膜を有し、セルギャップが50 μ mのガラスセルを用いた。室温で波長366nm、強度20W/m²の光を照射することによって得られた高分子フィルムのヘイズをTable 3に示した。

Table 1.1 Chemical Structures of Liquid-Crystalline Monoacrylates

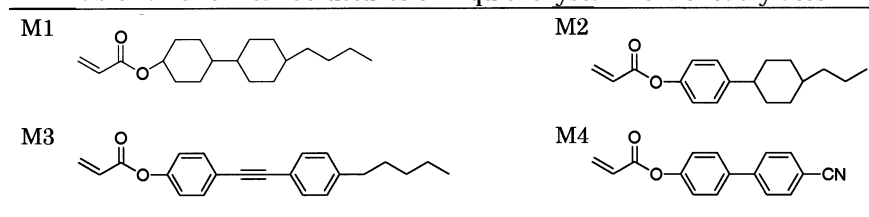


Table 1.2 Physical Properties of Liquid-Crystalline Monoacrylates

		Compounds (wt%)				T _{ni} (°C)	Δn
		M1	M2	M3	M4		
Compositions	A	50	50	-	-	56.7	0.075
	B	33.3	33.3	33.4	-	54.2	0.126
	C	-	50	50	-	46.3	0.152
	D	-	40	40	20	64.8	0.186
	E	-	47.5	47.5	5.0	52.0	0.160

T_{ni}: Nematic-Isotropic phase transition temperature, n: Birefringence

Table 2 Chemical Structures and Phase Transition Temperature of Liquid-Crystalline Diacrylates

	Chemical Structure	Phase Transition
M5		C 115 (Sc 87) N 155 I
M6		C 87 SA 145 N 170 I
M7		C 86 N 116 I
M8		C 82 Sc 85 SA 91 N 102 I

C: Crystal, Sc: Smectic C phase, SA: Smectic A phase, N: Nematic phase, I: Isotropic phase, (Sc87): Monotropic smectic C phase revealed at 87°C during cooling process

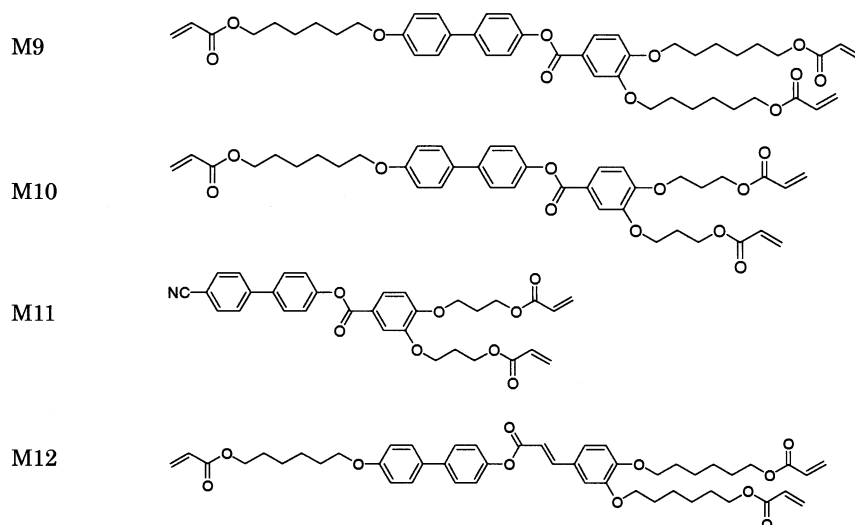
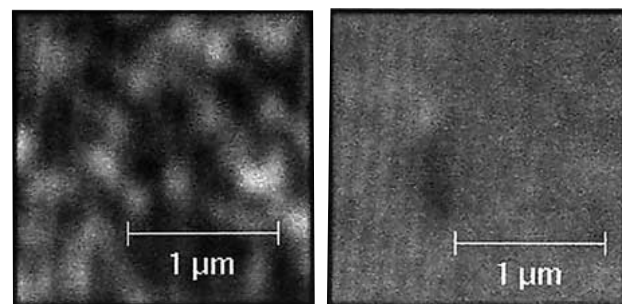


Fig.4 Chemical structures of novel liquid-crystalline multifunctional monomers.

Table 3 Physical Properties of Novel Liquid-Crystalline Composition and Haze of the Optically Anisotropic Films

	Weight Ratio (wt%)	T _{ni} (°C)	n	Haze (%)
F	C:M9=90:10	47	0.147	6.2
G	C:M9=80:20	48	0.146	2.1
H	C:M9=70:30	50	0.143	1.5
I	C:M10=90:10	47	0.15	12.2
J	C:M10=80:20	49	0.15	5.6
K	C:M10=70:30	51	0.15	7.9
L	C:M11=90:10	50	0.156	11.5
M	C:M11=80:20	55	0.161	9.7
N	C:M12=90:10	49	0.155	16.8
O	C:M12=80:20	56	0.161	12.9
P	C:M12=70:30	61	0.163	5.5
C	C=100	46.3	0.152	13



Composition C

Composition H

Fig.5 Microscopic observations of the optical anisotropic films.

組成物Cを光重合して作製した高分子フィルムのヘイズは13%であった。一方、新たに開発したスワローテール型化合物を組成物Cに添加することにより、高分子フィルムの透明性が改善されることが判った。特に組成物Hを用いたものはヘイズが1.5%であり、組成物Cと比べて大幅に透明性を改善することができた¹⁹⁾。Fig.5に組成物Cから作られた高分子フィルムと、組成物Hから作られた高分子フィルムの共焦点レーザー走査顕微鏡観察結果を示した。写真の明暗は、高分子フィルム内のある面における屈折率の違いを反映していると推測され、ヘイズの大きい試料はサブミクロンオーダーで屈折率が変化していることが示唆された。一方組成物Hから作られた高分子フィルムは、サブミクロンオーダーの明暗が観察されなかった。高分子フィルムの濁りの原因は、可視光の波長と同程度のサブミクロンオーダーにおける屈折率の変化によるものと

推測される。

5.2 紫外線照射条件が光学物性に与える影響

透明性改善効果が大きい化合物M9を含有する組成物F、G及びHを用いて、高分子フィルムの透明性及びリタデーシヨンの重合条件依存性について検討した結果について述べる。Fig.6に組成物C、F、G及びHを用いて作成された光学異方体のヘイズを、光学異方体作製時の紫外線強度に対してプロットした結果を示す。組成物Cに対して化合物M9を添加した場合、添加量が増すにつれて透明性が上昇することが判る。またいずれの組成物の場合も、紫外線強度が増すにつれてヘイズが小さくなる傾向を示した。組成物GまたはHを用いた場合、強度が2kW/m²でヘイズが1%程度となり、それ以上強度を大きくしてもヘイズは小さくならなかった。

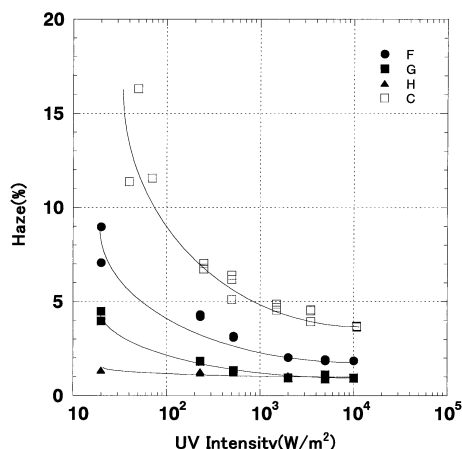


Fig.6 Intensity dependence of UV irradiation on haze. (Total energy 10kJ/m² at 366 nm)

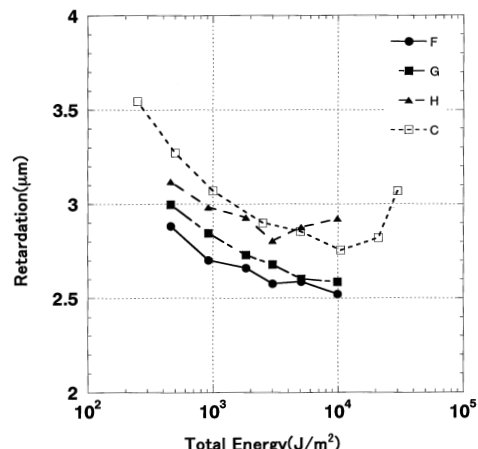


Fig.8 Dependence of total energy of UV irradiation on retardation. (Total energy 10kJ/m² at 366 nm)

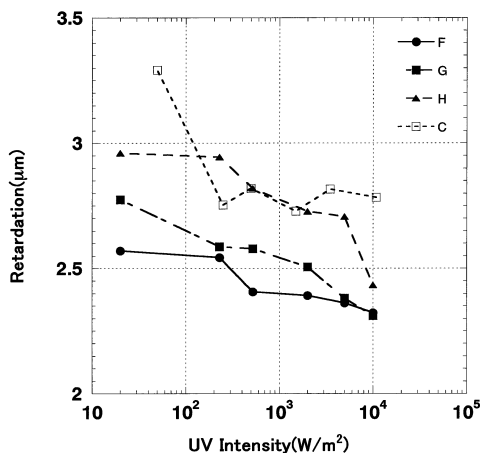


Fig.7 Intensity dependence of UV irradiation on retardation. (Total energy 10kJ/m² at 366 nm)

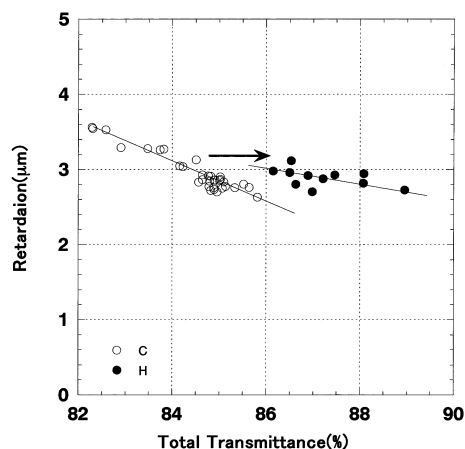


Fig.9 Relation between total transmittance and retardation.

Fig.7に強度に対するリタレーションのプロットを示す。Fig.7から強度が増すにつれてリタレーションが減少する傾向がみられる。またFig.8の照射エネルギーに対してリタレーションをプロットした結果から、照射エネルギーが増えるとリタレーションが減少する傾向があることが判った。これらのことから、強度が増すにつれて透明性は改善される一方、リタレーションが減少する傾向があることが判った。作製条件を変えて光学異方体の全透過率とリタレーションの関係調べた結果をFig.9に示す。Fig.9より全透過率と光学位相差の間にはトレードオフの関係が見られた。

6 まとめ

分子協調材料プロジェクトにおける重合性液晶を用いた複屈折性高分子フィルムについて述べた。配向した重合性棒状液晶を光重合することにより、複屈折を有する透明性高分子フィルムを作製することができた。新たに開発したスワローテール型の重合性液晶を含有した液晶組成物は室温でネマチック相を示し、複屈折性高分子フィルムの透明性を改善することが判った。重合性液晶は、化合物の分子構造や組成物の組成比、さらに配向技術や重合条件を研究することにより、様々な分野への応用が期待される材料である。

謝辞

本研究は分子協調材料プロジェクトの一環として行われたものであり、新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) に謝意を表する。

本報は「機能材料」2000年10月号に掲載された論文をもとに加筆修正したものである。

参考文献

- 1) 日本学術振興会 情報科学用有機材料142委員会 液晶部会編, 液晶辞典, 培風館, p.9 (1989)
- 2) 岡野光治, 小林俊介, 液晶 (基礎編), 培風館, p.3 (1985)
- 3) チャンドラセカール, 液晶の物理学, 吉岡書店, p.1 (1995)
- 4) 日本学術振興会 情報科学用有機材料142委員会 液晶部会編, 液晶辞典, 培風館, p.59 (1989)
- 5) 末田哲夫, 光学部品の使い方と留意点, オプトロニクス社, p.69 (1985)
- 6) 松本正一, 角田市良, 液晶の基礎と応用, 工業調査会, p.29 (1991)

- 7) V.P.Shibaev, S.G.Kostromin and N.A.Plata, *Eur.Polym.J.*, **18**, 651-659(1982)
- 8) V.P.Shibaev, N.A.Plata ed., "Liquid-Crystal Polymers", p.193-249, Plenum Press, New York, USA, (1993)
- 9) H.J.Coles, and R.Simon, *Polymer*, **26**, 1801-1806(1985)
- 10) T.Ikeda and O.Tsutsumi, *Science*, **268**, 1873-1875(1995)
- 11) D.J.Broer, J.Boven and G.N.Mol, *Makromol.Chem.*, **190**, 225-2268(1989)
- 12) D.J.Broer, J.Lub and G.N.Mol, *Nature*, **378**, 467-469(1995)
- 13) D.J.Broer, G.N.Mol, J.A.M.M.van Haaren and J.Lub, *Adv.Mater.*, **11**(7), 573-578(1999)
- 14) R.A.M.Hikmet and H.Kemperman, *Nature*, **392**, 476-479(1998)
- 15) 高津晴義, 長谷部浩史, 液晶, **3**(1), 34-42(1999)
- 16) R.A.M.Hikmet and J.Lub, *Prog.Polym.Sci.*, **21**, 1165-1209(1996)
- 17) 特表平6-507987 (メルク)
- 18) DE4226994 (シーメンス)



情報材料研究室長付

7 化学技術戦略推進機構出向

河村 丞治

KAWAMURA Jouji



液晶材料事業部

液晶材料技術グループ

長谷部 浩史

HASEBE Hiroshi



人事部付

マサチューセッツ工科大学派遣

主任研究員

小尾 直紀

OBI Naoki

顔料を添加したポリプロピレン系コンポジットの物性と微細構造

白岩 信裕, 内海 秀樹, 後藤 洋輝, 松本 茂, 雨宮 晶子

Physical Properties and Morphology of the Pigmentation Polypropylene Composite

SHIRAIWA Nobuhiro, UCHIMI Hideki, GOTOU Hiroki, MATSUMOTO Shigeru and AMEMIYA Akiko

Polymer composites with unique attributes are becoming popular for industrial products. The PPF composite developed for automobile component parts consists of polypropylene, an elastomer and talc and is desired to have improvements in the physical properties, parts performance, process ability by high pigmentation as well as coloration. The effect of various pigments on the physical properties, morphology and parts performance was estimated in this report. Organic pigments change the mechanical properties, the dimensional stability of the PPF composite and the change influences the design of automobile parts with respect to mechanical properties, lengthwise accuracy and others. An NMR analysis and morphology investigation using a transmission electron microscope showed that pigments are distributed only in the ingredient elastomer but have a great influence upon crystallization of another ingredient, polypropylene.

1 緒言

環境保全, 高性能, 経済性を命題として, 車輻部品には全世界的に, 成形し易くりサイクル可能な安価プラスチックが採用されつつある。代表的材料としてポリプロピレン(以下PPと略)とタルク(含水珪酸マグネシウム)で複合化したコンパウンド(以下PPFと略)があげられる。タルクを使用する理由は, 安価でアスペクト比が高くPPの結晶核剤ともなり, その粒径を微細にし分散を適切にすることで, PPの剛性と衝撃強さが増すからといわれている¹⁻³⁾が, 衝撃強さは実用上充分ではない。衝撃強さの改良のためオレフィン系やスチレン系エラストマーとの複合化がなされてきた⁴⁻⁶⁾が, 流動性や剛性の低下は避けがたかった。

ところが, 特定のエラストマー, 特定のPPと微細タルクを複合化し, そのモルフォロジーをナノメータサイズで調整すると, それらの欠点が克服され物性と流動性の向上が見出された。エラストマーとPPとが従来の海島構造ではなく, 相互に入り組んだ各相連続相で形成されるこのようなコンパウンドをポリオレフィン系ナノコンポジット(以下コンポジットあるいはCOMPと略)と呼んでいる⁷⁻¹¹⁾。

このコンポジットは車輻部品に求められる実用物性を満足すると共に, 流動性を高めた物は射出成形性に優れるので, 小型から大型部品まで広く用いられているようになってきている。これら部品の着色法には表面塗

装と顔料練込み内部着色とがあるが, 環境保全, 経済性の面から後者が指向されつつある。このコンポジットは, 成型品表層部におけるタルクの可視光拡散反射のため, 有彩色を呈色させるには, 通常のPPに比し多量の顔料添加が必要である。

PPの着色に使用される顔料には, 着色力や耐候性はもちろん, 成形段階における変色や樹脂劣化, 成形歪みを引き起こさないものが望まれる。これらを満足させるには, 顔料そのものの化学構造のみならず樹脂中での分散が重要との指摘がなされ, 非常に多くの研究報告がある¹²⁻¹⁶⁾。

同様な観点から, コンポジットを顔料で着色する時, 当然顔料はそのモルフォロジーへ影響を与え, 特性を変化させる可能性がある。従来, 高次構造や複合材料構造は, 機械的物性を主として統計的に扱われる面が強く, 微細構造制御についての情報は不足している。

著者らは, 代表的ナノコンポジットとしてトヨタ自動車工業(株)からSOPコンパウンドの提供を受け, 顔料で着色した場合の諸物性の調査と構造観察を行った。一連の検討で顔料の化学構造と共にコンポジット中の分散状態が, コンポジット特性に影響を与える事が推察できたので報告する。

2 実験

2.1 顔料着色コンポジットの作製

SOPコンパウンドは、高結晶性PPブロックコポリマーと オレフィンプロピレン共重合系エラストマーが80wt%で、平均粒径約2 μ mのタルクが20wt%で構成される無着色PPFである。

顔料はTable 1 記載のものをういたが、分子量5000の粉状低分子量ポリエチレン（以下、低分子量PEと略）で熔融混練、磨砕して、数十～数百nmサイズの粒子径となるように処理をした。低分子量PEはカーボンブラックのみ顔料の倍量で、その他顔料には等量で処理をした。処理方法は乾式混合後、加熱3本ロールミルにて混練するもので、得られた分散処理顔料は更に冷凍粉碎法で30 μ mの粉体に加工した。

着色コンジットは、分散処理顔料を顔料濃度が0.5wt%となるように無着色PPFへ加え、温度210～220 $^{\circ}$ Cに設定した同方向回転2軸スクリー押出機(35mm)にて混練押出して、ペレット状に賦形して得た。

同様に無着色PPFそのもの、及び低分子量PEのみを加え押出賦形したペレットも作製した。

2.2 物性測定法とテストピースの作製

2.2.1 テストピースの作製条件

物性測定用テストピースは、2.1で作製したコンジットをよく乾燥させ、型締め力60tのインラインスクリー型射出成形機にてTable 2記載の物性測定項目と規格に合うように作製した。成形条件は成形温度230 $^{\circ}$ C、射出圧7.5MPa、背圧2.0MPa、1サイクル50sec、金型温度50 $^{\circ}$ Cとした。

成形収縮測定用テストピースは、同一の射出成形機で、フィルムゲート金型にてw80 \times L145 \times t2.3mmの平板に成形したものとした。成形条件は成形温度230 $^{\circ}$ C、射出圧5.2MPa、背圧2.5MPa、1サイクル60sec、金型温度50 $^{\circ}$ Cとした。

2.2.2 機械的物性と熔融流動性の測定

Table 2記載の測定規格に準拠し実施した。

2.2.3 成形収縮の測定

収縮測定方法は広く実施されている方法を採用した¹⁷⁾。

2.2.1で作製した平板を恒温恒湿状態(23 $^{\circ}$ C、

Table 1 Pigments for Evaluation of Composite Performance

Classification	Hue	Chemical structure	CI Pigment No.	Abbreviation
Inorganic Pigment				
	White	Titanium dioxide rutile TiO ₂	Pigment White 6	W6
	Yellow	Titanium yellow (Sb,Ni,Ti) oxide	Pigment Yellow 53	Y53
	Yellow	Titanium yellow (Sb,Cr,Ti) oxide	Pigment Brown 24	Br24
	Brown	Ferric oxide Fe ₂ O ₃	Pigment Red 101	R101
	Black	Ferric oxide Fe ₃ O ₄	Pigment Black 11	Bk11
Organic Pigment				
	Yellow	Isoindolinone yellow	Pigment Yellow 137	Y137
	Red	-crystal form Quinacridone	Pigment Violet 19	V19
	Violet	Dimethylquinacridone	Pigment Red 122	R122
	Violet	-crystal form Quinacridone	Pigment Violet 19	V19
	Green	Chlorinated phthalocyanine	Pigment Green 7	G7
	Blue	Monochlorinated phthalocyanine	Pigment Blue 15:1	Blu15
Carbon Black				
	Black	weak alkaline Carbon black	Pigment Black 7	Bk7B
	Black	acidic Carbon black	Pigment Black 7	Bk7A

Table 2 Test Method for Mechanical Properties & Melt Flow

Items	Unit	Test method & test piece shape
Mechanical property		
Flexural strength	MPa	ASTM D790, 23 $^{\circ}$ C, strain rate:2.5mm/min piece width:1/4"
Flexural modulus	MPa	ASTM D790, 23 $^{\circ}$ C, strain rate:2.5mm/min piece width:1/4"
Izod impact strength	J/m	ASTM D256, 23 $^{\circ}$ C piece width:1/4" notch:after molding
Heat distortion temperature(HDT)	$^{\circ}$ C	ASTM D648, load:1.82MPa piece width:1/4"
Melt flow		
Melt flow rate(MFR)	gr/10min	ASTM D1238 equipment:melt indexer melt temp.:230 $^{\circ}$ C, load:2.16Kg

RH50%) で48hrs保管後、平板の標線間寸法を測定した。収縮率は次式にて求め、MD方向(ゲートから平板端部に向けての流れ方向)とTD方向(MDに垂直な方向)との、それぞれの値を求めた。

又、収縮差率をMD収縮率とTD収縮率から求めた。

収縮率(Shrinkage)

$$= 100 \times (\text{金型標線間寸法} - \text{平板標線間寸法}) / \text{金型標線間寸法}$$

収縮比(Shrinkage ratio)

$$= \text{MD収縮率} / \text{TD収縮率}$$

収縮差率(Shrinkage difference rate)

$$= 100 \times (\text{MD収縮率} - \text{TD収縮率}) / \text{TD収縮率}$$

2.3 構造解析法と解析用テストピースの作製

2.3.1 X線回折

成形収縮測定用平板の中央部を、理学電機(株)製RAD-II A型横型ゴニオメータを用いて、MD方向とTD方向に対してX線回折し、スペクトル分析を行った。

2.3.2 固体NMR分析

成形収縮測定用平板の中央部を、固体NMRの1種である広幅NMRを用いて、緩和時間を測定し、分子運動性の解析を行った。測定はJEOL製MU-25型パル

Table 3 Test Results of Mechanical Properties & Melt Flow for Coloured Composites

Material	MFR		Maximum flexural strength		Flexural modulus		Izod impact strength		HDT	
	gr/10min	%	MPa	%	MPa	%	J/m	%	%	
N-COMP	32.8	100	35.9	100	2560	100	235	100	68.9	100
PE0.5	33.3	101	36.0	100	2490	97	243	103	67.2	98
PE1.0	32.4	99	35.5	99	2390	93	269	114	68.8	100
W6-COMP	31.8	97	36.1	101	2510	98	249	106	68.3	99
Y53-COMP	31.3	95	35.9	100	2460	96	240	102	67.0	97
Br24-COMP	31.7	97	35.7	99	2460	96	241	103	69.0	100
R101-COMP	32.3	98	36.3	101	2540	99	242	103	70.0	102
Bk11-COMP	32.6	99	36.0	100	2510	98	242	103	67.5	98
Y137-COMP	30.7	94	37.8	105	2600	102	238	101	71.2	103
V19-COMP	31.5	96	35.2	98	2280	89	287	122	67.8	98
R122-COMP	28.2	86	36.5	102	2470	96	218	93	68.8	100
V19-COMP	30.2	92	36.8	103	2560	100	218	93	68.8	100
G7-COMP	34.8	106	35.7	99	2400	94	252	107	68.9	100
Blu15-COMP	31.9	97	35.8	100	2440	95	234	100	68.2	99
Bk7B-COMP	31.1	95	35.7	99	2390	93	283	120	67.5	98
Bk7A-COMP	32.4	99	35.4	99	2370	93	281	120	67.8	98

COMP:extruded uncolored composite, PE0.5:LMWPE 0.5wt% added composite,

PE1.0:LMWPE 1.0wt% added composite, -COMP:pigment0.5wt%+LMWPE 0.5wt% added composite

LMWPE : Low molecule weight polyethylene

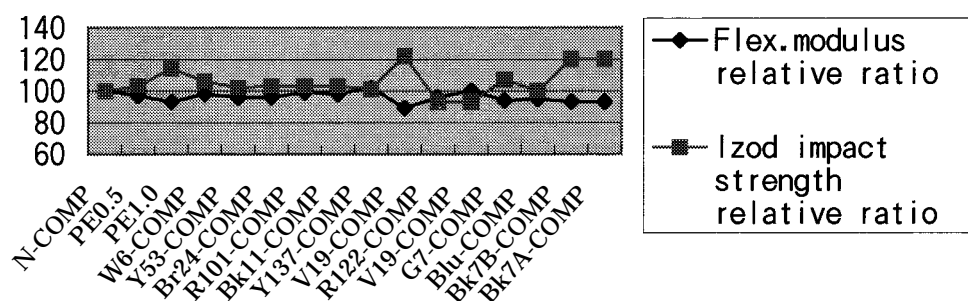


Fig.1 Relationship between flex. modulus and impact strength of composite.

スNMRを用いた。

2.3.3 TEM観察

成形収縮測定用平板の中央部の、TD方向断面を-160℃でクライオミクロトームを用いて70nm厚に切り出し、観察用超薄片とした。

それを日本電子(株)製JEM200CX型透過型電子顕微鏡にて10,000~100,000倍まで観察した。

3 結果と考察

3.1 着色コンポジットの物性

3.1.1 機械的物性と溶融流動性

Table 3, Fig.1に示したように、低分子量PE処理顔料で着色したコンポジットは曲げ弾性率とIZOD衝撃強さに変化が見られ、これらの物性間には弱い負の相関(単回帰 $R^2=0.60$)があり、これは処理に用いた低分子量PEの添加により生じている。

特定の有機顔料(V19, R122, V19)で着色したものは、更にこの傾向が強くなる。

3.1.2 成形収縮

通常、PPはタルクが加えられると収縮率が小さくなる^{18,19)}。しかしTable 4に示したように、特定の有機顔料(Y137, V19, Blu15)で着色したものでは、無着色のものに比し収縮率がTD方向が大きくMD方

向が小さくなり、その収縮比は小さくなる。有機顔料で着色したものは総じて収縮率や収縮差率が、無着色や無機顔料着色のものとは異なる。このような有機顔料の特異な収縮異常はPPやPEで認められ、有機顔料が結晶核剤としての作用を有するからとされている^{20,21)}。又、PEに比しPPは収縮が小さいといわれている²²⁾。

物性、成形性に大きな影響を与える成形収縮現象を解明するためには、コンポジット中の顔料の分散状態と顔料のPPへの結晶核剤効果の影響を知る必要がある。

3.2 コンポジット微細構造に及ぼす顔料の影響

3.2.1 X線回折

諸物性の変化が大きい着色コンポジットに限定し、構成成分であるPPの結晶変化を調査した。

PPが示すX線回折角の内 $2\theta = 14.4^\circ$ とタルクが示す回折角の内 $2\theta = 19.2^\circ$ の強度比(cps/cps)を求めてみたところ、Table 5に示したように無着色や無機顔料着色のものに比し有機顔料着色のものの方が全体として小さいことが分かった。

また、キナクリドン系顔料(V19)着色コンポジットでは、晶形主体のPPに晶形の回折ピーク(回折角 $2\theta = 16^\circ$)が認められ²³⁻²⁵⁾、この顔料がPPの結晶成長に影響を及ぼしている事が分かる。このことが

Table 4 Test Results of Mold Shrinkage of Coloured Composites

Material	Mold direction(MD)	Traverse direction(TD)	Shrinkage ratio	Shrinkage difference rate
	shrinkage %	shrinkage %		
N-COMP	0.613	0.771	0.80	-26
PE0.5	0.613	0.773	0.79	-26
PE1.0	0.614	0.771	0.80	-26
W6-COMP	0.619	0.780	0.79	-26
Y53-COMP	0.615	0.771	0.80	-25
Br24-COMP	0.627	0.786	0.80	-25
R101-COMP	0.622	0.780	0.80	-25
Bk11-COMP	0.631	0.793	0.80	-26
Y137-COMP	0.595	0.802	0.74	-35
V19-COMP	0.597	0.881	0.68	-48
R122-COMP	0.654	0.796	0.82	-22
V19-COMP	0.629	0.822	0.77	-31
G7-COMP	0.625	0.809	0.78	-29
Blu15-COMP	0.610	0.860	0.71	-41
Bk7B-COMP	0.617	0.776	0.80	-26
Bk7A-COMP	0.622	0.789	0.79	-27

らIZOD衝撃強さ向上と剛性低下が 晶形成に基づくものである事が確認された²⁶⁾。

3.2.2 固体NMR分析

諸物性測定, X線回折観察の結果から, コンポジットは微細構造が変化していると考えられる。高分子の平均的空間情報や分子運動性を直接評価する方法としてパルスNMRが注目されており, スピン - スピン緩和時間 (T2) と, その成分比を求める事により, コンポジットの相分離構造 (高次構造) が評価できる²⁷⁾。そして数nm ~ 100nm程度のスケールで, 構造変化を観察できると報告されている²⁸⁾。

そこで, パルスNMRにより緩和時間 (T2) の測定を行った。パルスNMRの観察条件は次の通りである。

パルスNMR測定機: JEOL製 MU-25
 観測核: ^1H 磁石: 永久磁石0.85T
 検波方式: QD方式 観測周波数: 25MHz
 試料管径: 10mm 測定温度: 25°C
 パルス系列: Solid - Echo法(90x- -90y)
 RFパルス幅(Pw1): 2.0 μs
 パルス間隔(P11): 8.0 μs
 パルス系列繰り返し時間(Rep): 3.0s
 積算回数(Scan): 16

緩和時間 (T2) は, Solid-Echo法により測定し, 得られたFID曲線 (自由誘導減衰曲線, T2緩和曲線) を, 最小二乗法により3成分に分割し, 緩和時間の長い方から, 非晶相, 界面相, 結晶相とし, 各成分の緩和時間T2 (スピン - スピン緩和時間 μs) と成分量Int (%) を解析した。

得られたFIDシグナルをFig.2に示し, 解析結果をTable 6に, 平均緩和時間をTable 7に示す。低分子量PEを含むコンポジットPE0.5, PE1.0は無着色コンポジットN-COMPに比べ, 界面相と非晶相の緩和時間が短くなっている。これは, 低分子量PEを含むコンポジットは結晶相が減少し界面相と非晶相が増加し, 界面相と非晶相で相溶解が進行したためと考えられる。

酸化鉄顔料を含むコンポジットR101-COMPとBk11-COMPの測定値は信頼性が乏しい。何故ならNMR測定に於いては 鉄のような強磁性金属は, 金属とNMR磁石の磁場との干渉が起き, 分解能が落ちるからである。

顔料を含まない (N-COMP, PE0.5, PE1.0) コンポジットや無機顔料 (W6-COMP) あるいはカーボンブラック (Bk7A, Bk7B) を含むコンポジットに比べ, キナクリドン系 (V19, R122, V19) やフタロシアニン系 (G7, Blu15) 有機顔料を含むコンポジットは, 非晶相の平均緩和時間が長くなり, 非晶相に変化が大きい事がわかる。

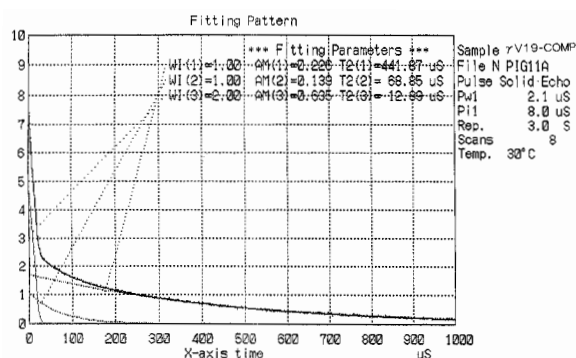


Fig.2 Analytical result of FID curve of composite (V19-COMP).

Table 5 Observation for Crystal Change of PP by X-ray Diffraction

Material	MD diffracted intensity			TD diffracted intensity			(C+D)/2
	PP (14.4°)	Talc (19.2°)	PP/talc ratio=C	PP (14.4°)	Talc (19.2°)	PP/talc ratio=D	
N-COMP	3710	2873	1.29	3126	2213	1.41	1.35
Y53-COMP	4736	4190	1.13	3345	2787	1.20	1.17
R101-COMP	2596	1846	1.41	4456	3785	1.18	1.30
Y137-COMP	4404	4384	1.00	2346	1877	1.25	1.12
V19-COMP	3344	3096	1.08	2195	1758	1.25	1.17
V19-COMP	2698	2332	1.16	1941	1858	1.04	1.10
Blu15-COMP	2944	2829	1.04	2290	2108	1.09	1.06
Bk7B-COMP	4564	3764	1.21	2956	2051	1.44	1.32

一方、イソインドリノン系顔料 (Y137) を含むコンポジットは界面相の平均緩和時間が長いという独特な挙動を示す。FID曲線を仔細に解析すると結晶相に相当する領域に別の1成分が存在すると予測できる。今回は、全体を3成分に分け、結晶相に相当する領域を1成分として取り扱っているため、数値的な把握はできないがこの点は注目される。

3.2.3 TEM観察

観察したコンポジットは12点 (N-PPF, W6,

R101, Bk11, Y137, V19, R122, V19, G7, BLU15, Bk7B, Bk7A) である。

写真撮影結果をFig.3~Fig.10に示す。

染色していないがやや明るい部分がPP相、やや影のある楕円形部分はエラストマー相、黒く細長い帯状物がタルクである。無機顔料を含むコンポジットW6-COMP, R101-COMP, Bk11-COMPはPP相に顔料が存在する。イソインドリノンとキナクリドン系顔料を含むコンポジットは、顔料がタルクの粒径や形状と

Table 6 Phase Component Ratio of PP by Spin-Spin Relaxation Time Measurement

Material	T2(Solid-echo method)					
	Crystal phase		Interfacial phase		Amorphouse phase	
	Int %	T2 μ s	Int %	T2 μ s	Int %	T2 μ s
N-COMP	73.6	11.36	10.7	124.03	15.7	470.38
PE0.5	69.5	12.08	12.6	95.24	17.9	469.20
PE1.0	69.2	12.08	12.0	96.93	18.9	465.04
W6-COMP	71.9	11.37	11.6	135.90	16.4	490.00
R101-COMP	69.1	12.02	11.2	99.40	19.8	418.30
Bk11-COMP	60.5	10.31			39.5	16.81
Y137-COMP	72.6	11.51	10.6	133.63	16.8	493.45
V19-COMP	63.5	12.89	13.9	68.85	22.6	441.87
R122-COMP	65.5	12.69	12.5	80.00	22.0	442.20
V19-COMP	68.7	12.26	11.6	100.78	19.7	452.90
G7-COMP	65.7	12.72	12.6	84.56	21.8	467.18
Blu15-COMP	64.4	13.13	13.7	76.49	21.1	455.11
Bk7B-COMP	71.1	11.47	10.8	116.84	18.2	484.48
Bk7A-COMP	71.6	11.73	10.4	111.07	18.0	465.12

Table 7 Phase Component Ratio of PP from Calculation in Average Relaxation Time

Material	T2(Solid-echo method)				
	Crystal phase		Interfacial phase		Amorphouse phase
	A	Int \times T2	A	Int \times T2	A
N-COMP	8.36		13.27		73.85
PE0.5	8.39		12.00		83.99
PE1.0	8.23		11.63		87.89
W6-COMP	8.18		15.76		80.36
R101-COMP	8.31		11.13		82.82
Bk11-COMP	6.24				6.64
Y137-COMP	8.36		19.46		82.90
V19-COMP	8.19		9.57		99.86
R122-COMP	8.31		10.00		97.28
V19-COMP	8.42		11.69		89.22
G7-COMP	8.36		10.65		101.84
Blu15-COMP	8.46		10.48		96.03
Bk7B-COMP	8.16		12.62		88.18
Bk7A-COMP	8.40		11.55		83.72

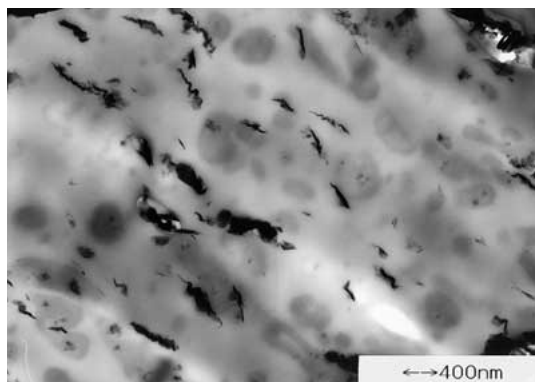


Fig.3 TEM photograph of composite added with carbon black Bk7A.

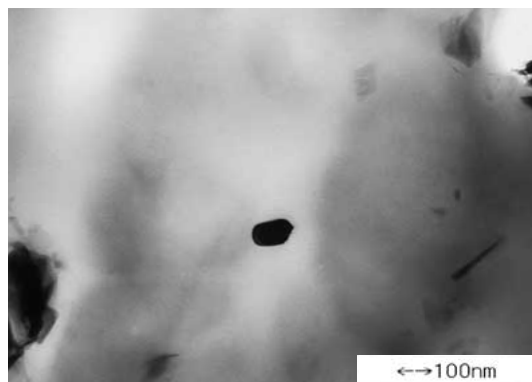


Fig.7 TEM photograph of composite added with ferric oxide R101.

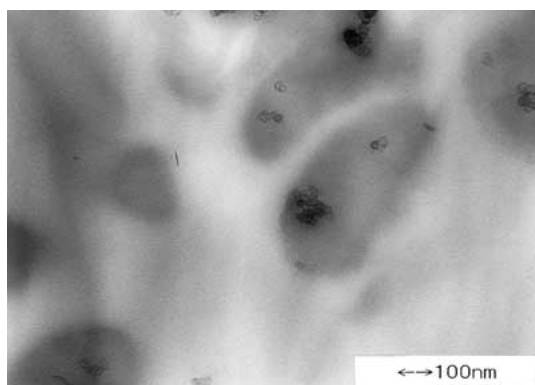


Fig.4 TEM photograph of composite added with carbon black Bk7A.

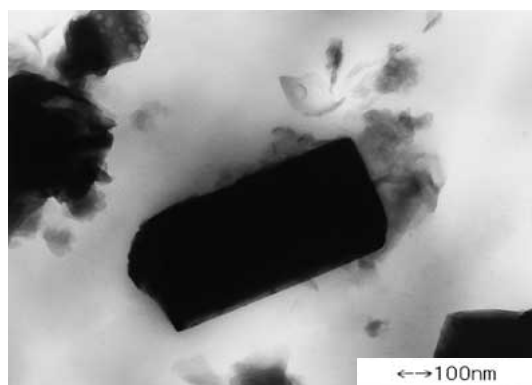


Fig.8 TEM photograph of composite added with ferric oxide Bk11.

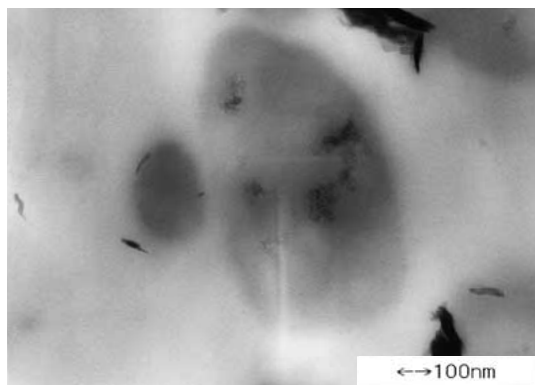


Fig.5 TEM photograph of composite added with carbon black Bk7B.

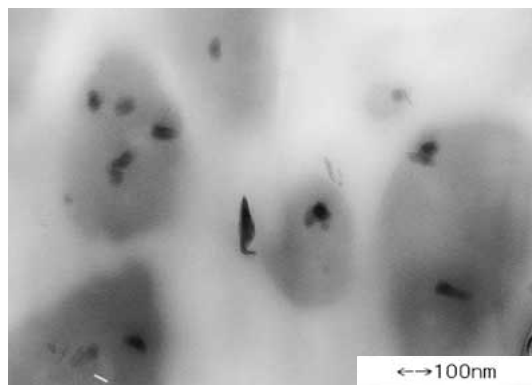


Fig.9 TEM photograph of composite added with chlorinated phthalocyanine G7.

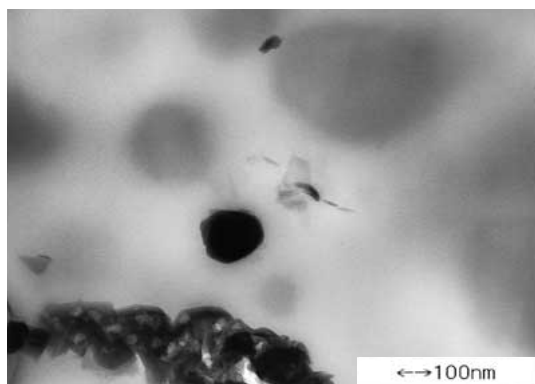


Fig.6 TEM photograph of composite added with titanium dioxide W6.

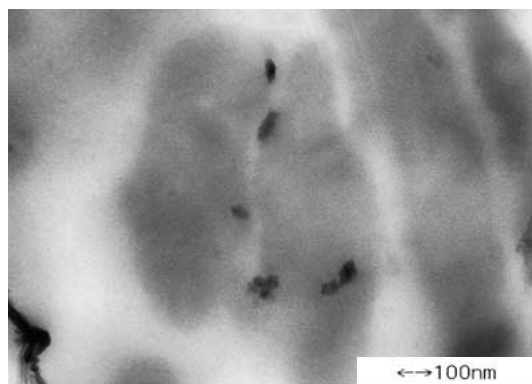


Fig.10 TEM photograph of composite added with monochlorinated phthalocyanine Blu15.

判別し難く特定はできなかったが、その他の有機顔料やカーボンブラックを含むコンポジットではエラストマー相に存在を認めた。カーボンブラックは葡萄房状の形をなしている。

カーボンブラックに関しては、化学構造の異なるゴムの混合体において、特定ゴムに偏在する現象が報告されており²⁹⁾、又同様に化学構造の異なる樹脂混合系においても、混合手順によっては、特定樹脂相へ偏在する現象が認められている³⁰⁾。従ってコンポジットのエラストマー相に選択的に偏在する事は充分考えられていたことでもある。顔料は何れも一次粒子に近い状態にまで分散しているように見受けられ、黒色酸化鉄は顕著な八面体構造の結晶形をなし、タルクが周囲に寄り集まっているようにも見受けられる。

4 結言

SOPコンパウンドの優れた特性は、構成成分それぞれが微細にモルフォロジー制御された為、優れた機能が集約して発現しているところにあり⁷⁻¹¹⁾、それはコンポジット中のタルク表面を起点としたPP結晶子積層成長、エラストマー相とPP相の相互貫入構造体に依拠しているといわれる⁷⁻¹¹⁾。

100,000倍までのTEM観察で、このコンポジットは、エラストマーとPPとタルクが混在する相構造であることが認められ、これは海島構造の概念に近い。しかし、成形収縮やX線回折の結果によれば、エラストマー相に有機顔料やカーボンブラックが存在するにも拘わらず、有機顔料がPP相の結晶化に影響を与えている点を考慮すると、単なる海島構造ではこの現象は説明し難い。エラストマー相にPP相が微細に相互貫入していると考えれば、合理的に説明がなされると思われる。

固体NMR分析では、コンポジットの非晶相、界面相に変化が認められ、それは有機顔料がエラストマー相に存在する故の変化として捉えられ、かつPPの結晶化へも影響のある事を示していると考えられる。

一方、無機顔料はPP相に存在しながらも、PP結晶への影響は乏しく、結果として収縮異常を起こさず、X線回折での変化、パルスNMRによる成分分析においても、無着色の状態と大きな差を生じてはいない。

顔料の分散状態を更に詳しく各相別に観察すると、同様に有機顔料やカーボンブラックのエラストマー相への偏在が認められるが、顔料粒径が大きいと、TEM観察用試料の厚みを逸脱し、試料中に残らない可能性があり、有機顔料全てがエラストマー相に偏在しているとは断定できない。

顔料の分散処理剤としてコンポジットに添加される低分子量PEは、機械的物性とNMR分析の結果からエラストマー相に主として存在していると推定され、着色コンポジット作製段階の押出工程中で、コンポジット成分への相溶性、固化挙動から選択的にエラストマー相へ混入するものと考えられる。顔料もこのような選択的挙動を示すものと考えられるが、有機顔料がPPよりもエラストマー相へ集中して存在する可能性については、酸・塩基理論等による顔料と媒体樹脂の関係を考察する必要がある^{31,32)}。高分子が充填材の表面に吸着し、その吸着状態をパルスNMRにて観測した例³³⁾はあるが、本研究におけるT2時間の観察では、顔料表面の高分子トレイン、ループ及びテールの構造形成を示すまでには至っていない。従って、顔料へのPPの吸着やPPの結晶成長への関係は不明である。

無機顔料は、これとは対照的にPP相に存在するように観測される。無機顔料はエラストマーと相互作用が乏しいためと考えられるが、予めエラストマーへ微細に分散させておくことで、PPとの混練時の脱離防止が期待できる。

タルクを予めエラストマーへ分散させ、それをPPへ加えタルクの分散状態と物性を調査した例があり、タルクがエラストマーに保持されているとは特定されないが、衝撃強さや剛性の向上があると述べられている³⁴⁾。

エラストマー相に顔料を偏在させれば、顔料のPPへの作用を制御でき、耐光性や耐熱性あるいは耐薬品性等の性能改善、有機顔料の結晶核剤効果の抑制等が図れるようになると思われる。更に進めて顔料以外の機能性保持物質を複合化材料の特定相へ分散安定化させれば、機能発現が制御可能な新材料による応用分野が期待できると考えられる。

謝辞

本研究は、トヨタ自動車(株)材料技術部有機材料室松田雅敏氏、西尾武純氏、並びにトリニティー工業(株)野村孝夫氏のご好意で、SOPコンパウンドの微細構造の教示及び試料提供があって遂行できました。ここに感謝の意を表させていただきます。

参考文献

- 1)美野田武,谷口宏,国際競争に勝つ自動車と材料 春季大会要旨集,p.42~46(1996).
- 2)G.Guerrica-Echevarría,J.I.Eguiazábal,J.Nazábal, *European Polymer Journal*,**34**,1213-1219(1998).
- 3)特公昭60-3417,三菱油化(1985).

- 4) J.E. Stemhuis, *Polym. Comps.*, **9**, 72-77 (1988).
- 5) Y. Long, R.A. Shanks, *J. Appl. Polym. Sci.*, **62**, 639-649 (1996).
- 6) M.A. Huneault, P. Godfroy, P.G. Lafleur, *Polyblends 1997: SPE REFTEC*, 235-251 (1997).
- 7) 野村孝夫, 西尾武純, 佐藤寛樹, 佐野博成, 高分子論文集, **50**(1), 19 (1993).
- 8) 野村孝夫, 西尾武純, 佐藤寛樹, 佐野博成, 高分子論文集, **50**(1), 27 (1993).
- 9) 野村孝夫, 西尾武純, 佐藤寛樹, 佐野博成, 高分子論文集, **50**(2), 81 (1993).
- 10) 野村孝夫, 西尾武純, 佐藤寛樹, 佐野博成, 高分子論文集, **50**(2), 87 (1993).
- 11) H. Sano, H. Sato, T. Nomura, T. Nishio, *Polym. Prepr., Jpn.*, **45**(11), 3057 (1966).
- 12) W.U. Christopher, *SPE Journal*, **26**, 69-74 (1970).
- 13) A.V. Donald, *ADDITIVES* **98**, 176-187 (1998).
- 14) 駒崎慎吾, 第1回顔料分散講座, p.34 ~ 41 (1992).
- 15) 高橋武光, 鈴木健一, 高分子化学, **21**(232), 487-493 (1964).
- 16) 高橋武光, 鈴木健一, 山田義幸, 阿部盛旺, 仁科澄子, 日本化学会第16回講演要旨集, p.472 (1963).
- 17) 菊池義幸, プラスチックマテリアル, **18**(6), 31 (1977).
- 18) 石井弘久, 工業材料, **20**(7), 29 (1972).
- 19) 内貴昌弘, 福井康治, 松村武宣, 野村孝夫, 松田雅敏, *Polymer Preprints, Jpn.*, **46**(11), 2679-2680 (1997).
- 20) B. Broadhead, P. Koch, *SPE ANTEC '93, New Orleans*, 429 (1993).
- 21) P. E. Tomlins, J. Banyard, B. Buthler, G. Lord, *Polymers & Polymer Composites*, **7**(1), 1-13 (1999).
- 22) S. Kenig, A. Silberman, I. Dolgoplsky, *SPE ANTEC '97*, **55th**(3), 2706-2710 (1997).
- 23) A.T. Jones, J.M. Aizlewood, D.R. Beckett, *Makromol. Chem.*, **75**, 134-158 (1964).
- 24) A.T. Jones, A.J. Gobbold, *Polymer Letters*, **6**, 539-546 (1968).
- 25) H. J. Leugering, *Makromol. Chem.*, **109**, 204-216 (1967).
- 26) S.C. Tjong, R.K.Y. Li, *Journal of Vinyl & Additive Technology*, **3**(1), 89-95 (1997).
- 27) 福森健三, 豊田中央研究所 R & D REVIEW, **21**(1/2), 23-40 (1986).
- 28) 竹腰清及理, 高分子学会予稿集, **48**(1), p.109 (1999).
- 29) W. M. Hess, C. R. Herd, P. C. Vegvari, *Rubber Chem. Technol.*, **66**, 329 (1993).
- 30) Y.E.P. Mamunya, *J. Macromol. Sci. -Phys.*, **38**(5 & 6), 615-622 (1999).
- 31) 荒川正文, 小石真純, 角田光雄, 竹内学, 伊藤征司郎編 最新粉体の材料設計, (株) テクノシステム, p.496 (1988).
- 32) 石森元和, *DIC Technical Review*, No.5, 1-7 (1999).
- 33) 西敏夫, 日本ゴム協会誌, **58**(4), 232 (1985).
- 34) 東田昇, 中田博通, 高松秀雄, 第7回ポリマー材料フォーラム講演要旨集, p.113 ~ 114 (1998).



応顔技術本部
機能性コンパウンド技術G
グループマネージャー
白岩信裕
SHIROIWA Nobuhiro



応顔技術本部
カラーデザインG
研究主任
内海秀樹
UCHIMI Hideki



応顔技術本部
カラーデザインG
後藤洋輝
GOTOU Hiroki



分析センター (総合研究所)
主任研究員,
松本 茂
MATSUMOTO Shigeru



分析センター (堺工場)
雨宮晶子
AMEMIYA Akiko

メカニカルインピーダンスを用いたレオメータによる 高周波数領域での粘弾性測定

堀米 操, 松本 広臣

Viscoelastic Measurement in High Frequency Range with New Rheometer Based on Mechanical Impedance Analysis

HORIGOME Misao and MATSUMOTO Hiroomi

A new rheometer measuring the viscoelasticity of liquids at high frequencies with a surface loading method was constructed and applied to a waterborne polymer. An impedance head that could simultaneously detect force and acceleration was employed in this rheometer. A small glass plate was attached to a vibrator through the impedance head. The mechanical impedance of the liquids was evaluated based on the difference between the transfer functions for the two cases, one with the plate being immersed in the sample and the other with the plate in air. The storage and loss moduli were then calculated from the mechanical impedance as a function of frequency in the range of 10^2 to 10^4 rad s^{-1} . As a calibration, the moduli data for a solution of polystyrene in diethylphthalate obtained with this rheometer were compared with those using a conventional rheometer. Agreement between the two sets of data indicated a good performance for the new rheometer. The viscoelasticity of aqueous solution of the associating polymer was determined at frequencies of 10^3 - 10^4 rad s^{-1} with this rheometer and at 10^1 - 10^3 rad s^{-1} with a conventional rheometer. This associating polymer solution was found to possess a single relaxation viscoelasticity.

1 緒言

工業材料は製造プロセスや実際の使用時に多種多様な力学的刺激にさらされ、その刺激の速度は非常に広い範囲にわたることが多い。したがって物質の粘弾性特性を広い周波数範囲で知ることが、その物質が工業材料として使用される場合の実用特性等を評価する上で重要である。また、学問的な見地からは、その物質の持つ高次構造や内部の分子運動の様子を知り、その特性を理解する上でも重要となる。しかしながら、通常の粘弾性測定装置がカバー出来る周波数範囲は2から4桁程度の幅なので、同一の装置を用いてさらに広い周波数範囲を測定するには、時間 - 温度換算則を用いて粘弾性測定を行うことが通例である。この際、温度変化で結晶の融解などのように内部構造が大きく変わる材料では時間 - 温度換算則が適用出来ない場合がある。例えば水系の塗料は水を用いるために温度を変えた測定が難しく、このような場合は同一温度で広範囲の周波数を測定する必要が生じる。高周波数領域の粘弾性挙動を知りたい場合は温度を下げて測定し、時

間 - 温度換算則を用いるが、水性材料は常圧下で0以下に出来ないために、目的とする周波数領域での直接測定がどうしても必要になる。既存の測定装置でも約100rad s^{-1} 程度までは問題ないが、100 ~ 数十Krad s^{-1} での液体材料の粘弾性測定は困難である。そこで著者らは四方らの報告¹⁾によるメカニカルインピーダンスを用いた測定装置を構築し、その有効性の検証と水系材料への応用を検討した。

2 実験

2.1 測定原理

液体の粘弾性測定法はgap loading法とsurface loading法との2種類に大別される。gap loading法^{2, 3)}は2枚の板の間に試料をはさみ、一方の板を強制的に正弦振動させることにより試料に剪断流動を与えて、この際に刺激として与えた剪断ひずみと応答として生じた剪断応力の振幅比および両者の位相差から貯蔵弾性率 G' および損失弾性率 G'' を決定する手法である。通常の二重円筒型、コーン・プレート型あるいはパラレル

プレート型のレオメータはすべてこの手法による。これら通常の市販のレオメータでは測定治具の慣性モーメントや駆動部の性能によって測定周波数範囲に制限を受け、おおむね100rad s⁻¹以下の周波数範囲に限定されることが多い。さらにgap loading法では試料に与えられる正弦変位の波長に対し、試料をはさんだ間隙距離が十分小さいことが必要となるが、あまり高くない周波数領域でも低弾性体に関してはこの条件が満たされない場合が生じる。

これに対してsurface loading法は、gap loading法では測定不可能な高い周波数領域の粘弾性測定が可能である。surface loading法^{4, 5)}は試料に浸した平板を振動させることにより試料中にずり波を生じさせ、この波が平板表面から離れるにしたがって減衰する現象を利用するものである。Fig.1 に示すようにx = 0でy軸方向に振動する板が存在しx軸方向にずり波が伝播する場合、任意のxの時間tにおける試料のy方向の変位u_(x,t)は

$$u_{(x,t)} = u_0 e^{i(\omega t - 2\pi x/\lambda) - x/x_0} \quad (1)$$

で表される。λは波長、x₀は振幅が1/eに減衰する距離である。ここで複素伝播定数 Γは式(2)のように定義される。

$$\Gamma = 1/x_0 + 2\pi i/\lambda = [\rho\omega^2 / (G' + iG'')]^{1/2} \quad (2)$$

ρは試料の密度である。波長 λと減衰距離x₀を求めることにより貯蔵弾性率G'および損失弾性率G''が以下のように決定できる。

$$G' = \frac{\omega^2 \lambda^2 \rho [4\pi^2 - (\lambda/x_0)^2]}{[4\pi^2 + (\lambda/x_0)^2]^2} \quad (3)$$

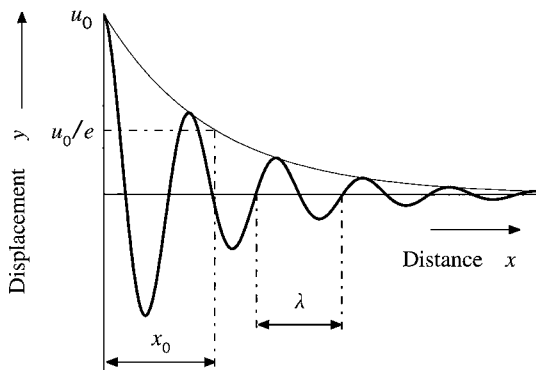


Fig.1 Definitions of characteristic parameters for exponentially damped shear wave.

$$G'' = \frac{4\pi\omega^2 \lambda^2 \rho (\lambda/x_0)}{[4\pi^2 + (\lambda/x_0)^2]^2} \quad (4)$$

式(3)および(4)を用いて複素弾性率G* = G' + iG''を得るにはずり波の波長と減衰距離を測定する必要があるが、この測定には手間がかかることが多い。そこでメカニカルインピーダンスを用いる手法^{6, 7)}が提案されている。任意のxにおける試料のy方向の速度はv_(x,t) = du_(x,t)/dt = iω u_(x,t)で与えられ、そこでの特性メカニカルインピーダンスZ_cは式(5)のように定義される。

$$Z_c = -\frac{\sigma_{(x,t)}}{v_{(x,t)}} \quad (5)$$

応力 σ_(x,t)は任意のxにおけるひずみ(u_(x,t)/x)、およびひずみ速度(du_(x,t)/dt)から式(6)のように得られる。

$$\sigma_{(x,t)} = G' \frac{\partial u_{(x,t)}}{\partial x} + \frac{G''}{\omega} \frac{\partial^2 u_{(x,t)}}{\partial t \partial x} \quad (6)$$

ずり波は無限遠で減衰し、反射しないと仮定すると式(6)は式(7)のように表すことができ、Z_cは式(8)のように導かれる。

$$\sigma_{(x,t)} = G^* \frac{\partial u_{(x,t)}}{\partial x} = -G^* \Gamma u_{(x,t)} \quad (7)$$

$$Z_c = \frac{G^* \Gamma}{i\omega} = R_c + iX_c \quad (8)$$

式(8)と式(2)とからG*は式(9)のように与えられる。

$$G^* = \frac{Z_c^2}{\rho} = \frac{R_c^2 - X_c^2}{\rho} + i \frac{2R_c X_c}{\rho} \quad (9)$$

したがって、振動板表面におけるZ_cを測定すればG*を求めることができる。

四方らはインピーダンスヘッドと呼ばれるメカニカルインピーダンスを直接検出する素子を用いて粘弾性

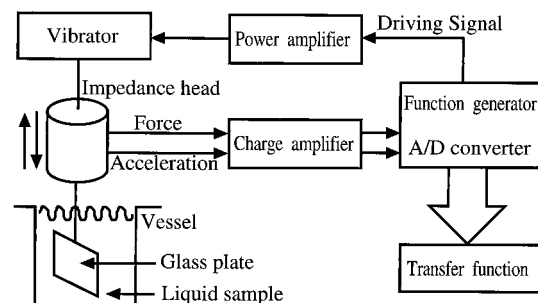


Fig.2 Schematic diagram of a system for a viscoelastic measurement with mechanical impedance method.

測定を行う手法を提案している¹⁾。著者らもこの手法を応用し、インピーダンスヘッドを用いて加速度と力とを同時に検出し、両者の伝達関数から試料の粘弾性関数を決定する測定装置を試作した。Fig.2に本測定システムの概要を示す。電磁加振器(エミック株式会社製, 512-D)を用いて正弦波振動をインピーダンスヘッド(山一電機株式会社製, Yamco1303)に加え、下端に取り付けたガラスプレート(22×22mm, 厚さ0.15mm)を上下振動させる。その振動によって生じた力と加速度とをインピーダンスヘッドの圧電素子で電荷に変換し、出力をチャージアンプ(Kistler社製, 5011)で増幅してA/Dコンバータ(横河電機株式会社製, WE-7000)に取り込む。そのデータをパーソナルコンピュータに転送し、得られた波形(力, 加速度)から G' , G'' を求める。

解析は以下の手順で行う。まず最初にガラスプレートを試料に浸けずに空中で力 F_0 と加速度 a_0 との伝達関数 $M_0 = W_0 + i \omega_0$ の周波数依存性を得る。 W_0 および ω_0 はそれぞれ伝達関数の実部および虚部である。ついでガラスプレートを試料に浸して力 F_s と加速度 a_s との間の伝達関数 $M_s = W_s + i \omega_s$ の周波数依存性を得ることにより試料の持つ伝達関数は式(10)のように得られる。

$$M = W + i \Omega = (W_s - W_0) + i(\Omega_s - \Omega_0) \quad (10)$$

また、試料のメカニカルインピーダンスは $Z = i \omega M$ と与えられ、さらに特性インピーダンス Z_c はガラスプレートの全表面積 A を用いて次式のように表される。

$$Z_c = Z / A = i \omega M / A \quad (11)$$

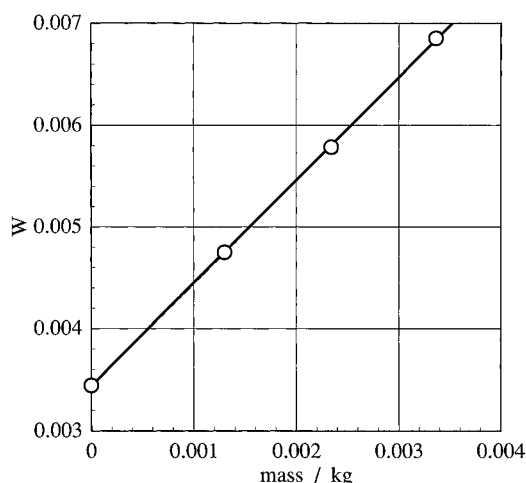


Fig.3 Relationship between suspended mass and transfer function (apparent mass), W , measured by the present system.

したがって、式(9)および式(11)より以下のように試料の粘弾性関数が決定される。

$$G' = \frac{1}{\rho} \left(\frac{B}{A} \right)^2 \omega^2 (\Omega^2 - W^2) \quad (12)$$

$$G'' = -\frac{2}{\rho} \left(\frac{B}{A} \right)^2 \omega^2 \Omega W \quad (13)$$

実際にはインピーダンスヘッドでは見かけの質量が測定されるため、これを真の質量に変換する必要がある。Bはその際の比例定数である。Bは様々な重さの物体をインピーダンスヘッドにつるした測定を行い、あらかじめ決定しておく必要がある。Fig.3は100Hzにおける質量と見かけの質量との関係を測定した例であり、この傾きからBが求められる。

2.2 試料

粘性液体のモデル物質としてグリセリンを、また粘弾性液体のモデル物質としてポリスチレン(Mw, 約43万)の10wt%フタル酸ジエチル溶液を用いた。また時間-温度換算則では高周波数領域のレオロジーデータを得ることが出来ず、直接測定が必要な物質の一例として、水性塗料等に増粘剤として用いられる会合性ポリマー水溶液を用いた。会合性ポリマーはRohm and Haas社製のPrimal RM-825をポリマー濃度3.3wt%になるように調製して使用した。このポリマーはHydrophobically modified Ethoxylated Urethane (HEUR)の一種で重量平均分子量は約2.5万である。構造をFig.4に示す。

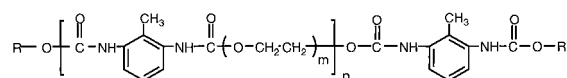


Fig.4 Molecular formula of HEUR.

3 結果と考察

3.1 純粘性液体

基本的な測定の検証としてグリセリンの測定を行った。グリセリンは純粘性体であるので、高周波数領域まで周波数に比例した G'' を持ち、粘度は一定になる。よって従来のレオメータで G'' の低周波数領域の測定を行えば高周波数領域の G'' はそれを延長した値になるので、メカニカルインピーダンス法の測定による G'' の検証が行える。 G' の検証は行えないが G'' の周波数依存性を調べることでこの装置の測定可能周波数範囲が確認できる。メカニカルインピーダンス法による測定では22×22mm, 厚さ0.15mmのガラスプレート

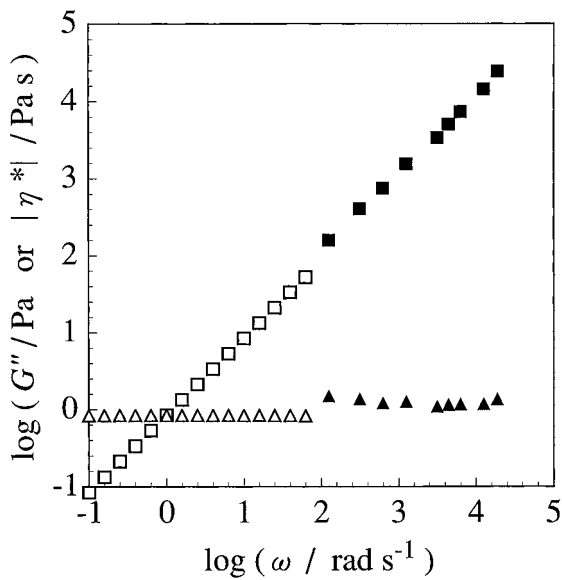


Fig.5 Dependence of G'' (squares) and $|\eta^*|$ (triangles) on $\log(\omega / \text{rad s}^{-1})$ for glycerin at 25°C . Open symbols are results from conventional method and filled symbols are from mechanical impedance analysis.

を用い直径50mmの容器にグリセリンを入れて測定を行い、低周波数領域の測定はRheometrics社製のRFS-IIを用いCouette型のセンサーを用いて行った。それぞれの結果を合わせてFig.5に示す。測定温度はいずれも 25°C である。メカニカルインピーダンス法によ G'' は $10^2 \sim 10^4 \text{ rad s}^{-1}$ の範囲でほぼ周波数に比例した結果が得られ、その勾配から求めた粘度はRFS-IIによる測定結果よりも若干高いものの比較的一致することが分かった。

3.2 粘弾性液体

ポリスチレンの10wt%フタル酸ジエチル溶液の測定を行い、 G' 、 G'' 両者について通常の測定手法とどの程度一致するかを確認した。メカニカルインピーダンス法による測定にはグリセリンと同じ寸法のガラスプレートおよび試料容器を用いた。また、測定に際しては $25 \sim 45^\circ\text{C}$ の範囲で温度を変え、 25°C を基準としてマスターカーブを作成した。また通常のgap loading法の測定にはRheometrics社製のRDS-IIを用い平行プレート型のセンサーを用いて行った。この際に測定温度を $-25 \sim 25^\circ\text{C}$ の範囲で変えて 25°C を基準としてマスターカーブを作成し、メカニカルインピーダンス法によるマスターカーブと比較した。その結果をFig.6に示す。両者は良く一致しており、gap loading法で時間-温度換算則を用いて決定された高周波数領域の G' 、 G'' とメカニカルインピーダンス法により直接測定された G' 、 G'' とが良く一致する

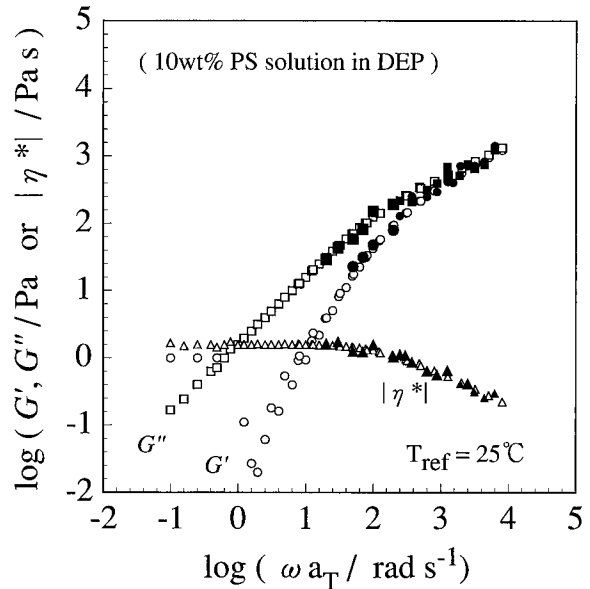


Fig.6 Dependence of G' , G'' and $|\eta^*|$ on $\log(\omega a_T / \text{rad s}^{-1})$ for 10wt% polystyrene ($M_w=430,000$) solution in diethylphthalate. Open symbols are results from conventional method and filled symbols are from mechanical impedance analysis.

ことが確認された。

3.3 会合性ポリマー水溶液

会合性ポリマー水溶液の高周波数領域の G' 、 G'' の直接測定を試みた。前述の通りこの試料は 0°C 以下では分散媒である水が凍結してしまい、時間-温度換算則によるレオロジーデータの決定が不可能な試料である。低周波数領域の測定はRheometrics社製RFS-IIを用いCouette型のセンサーを用いて $5 \sim 25^\circ\text{C}$ の範囲で行った。それに対し、メカニカルインピーダンス法では 25°C での測定のみを実施した。結果をFig.7に示す。白抜きのプロットはRFS-IIにより得られた 25°C を基準としたマスターカーブであり、実線はこのマスターカーブがMaxwellモデルに従うとしてカーブフィットにより求めたものである。また、黒塗りのプロットはメカニカルインピーダンス法により直接測定された結果である。メカニカルインピーダンス法による測定の結果では、 10^3 rad s^{-1} 以下の周波数領域で G' が若干大きく検出されるものの、 G' 、 G'' ともに実線で示したMaxwellモデルを測定データにカーブフィットした結果と比較的よく一致している。従来のレオメータでは測定温度の限界から 10^3 rad s^{-1} 以下の周波数範囲しか測定できず、このポリマーがMaxwellモデルに従うかどうかは判断できないが、メカニカルインピーダンス法による 10^4 rad s^{-1} 付近までの結果と合わせて初めて、 G'' がピークを持ち G' が平坦な領域を持つことを確認できた。

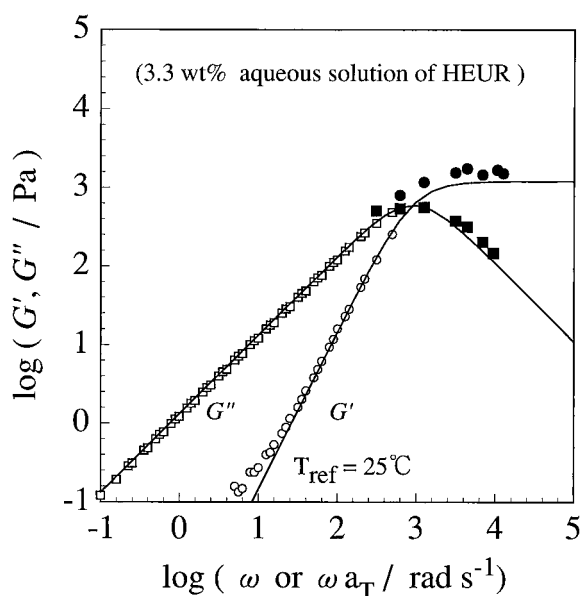


Fig.7 Dependence of G' and G'' on $\log(\omega \text{ or } \omega a_T / \text{rad s}^{-1})$ for aqueous solution of associating polymer. Open symbols are results from conventional method and filled symbols are from mechanical impedance analysis. Solid lines are the best fit with Maxwell model.

3.4 装置の性能と今後の課題

今回開発した装置は、これまでのデータに示されている通り $10^2 \sim 10^4 \text{ rad s}^{-1}$ の周波数領域での粘弾性測定が可能である。また、水、グリセリンおよびこれらの混合物を測定した結果、あるいは濃度を変えて調製した会合性ポリマー水溶液の測定結果から、本装置の測定可能粘度範囲はおおむね $0.1 \sim 10 \text{ Pa s}$ であった。同様の測定原理を用いた四方らの装置と比較すると測定周波数範囲が若干ではあるが高周波数領域に広がった結果が得られた。一方で、問題点も残されている。測定に用いたガラスプレートの端面がインピーダンスに影響を与える点、装置全体の共振点が存在する点等である。測定プレートの大きさを変える、また加振器の支持部を改造する等の装置面の検討を継続して行う予定である。

4 結論

水系材料の高周波数領域のレオロジー特性を知るには、時間-温度換算則が適用できないため直接測定が必要になる。この問題を克服するためインピーダンスヘッドを用いた surface loading 法による粘弾性測定装置を試作し 10^4 rad s^{-1} 程度までの測定を可能にした。粘性液体であるグリセリン、粘弾性液体であるポリスチレン溶液について従来の測定装置による測定結果と良

い一致が得られることを確認した。また、この装置により会合性ポリマー水溶液の粘弾性測定を行い、このポリマーが Maxwell 型の緩和を示すことを確認した。

参考文献

- 1) 四方俊幸, 丹羽宏和, 森島洋太郎, 日本レオロジー学会誌, **25**, 19-23 (1997).
- 2) Ferry J D, "Viscoelastic Properties of Polymers", 3rd ed, (1980), John Wiley Sons, NY, Chap 5, p96.
- 3) Whorlow R W, "Rheological Techniques", (1980), John Wiley Sons, NY, Chap 5, p243.
- 4) Ferry J D, "Rheology", vol. 2, Eirich F R ed, (1958), Academic Press, NY, Chap 11, p453.
- 5) Whorlow R W, "Rheological Techniques", (1980), John Wiley Sons, NY, Chap 6, p309.
- 6) Ferry J D, "Rheology", vol. 2, Eirich F R ed, (1958), Academic Press, NY, Chap 11, p458.
- 7) Ferry J D, "Viscoelastic Properties of Polymers", 3rd ed, (1980), John Wiley Sons, NY, Chap 5, p116.



研究開発本部
基盤技術研究センター
レオロジー・分散研究室
研究室長
堀米 操
HORIGOME Misao



研究開発本部
基盤技術研究センター
レオロジー・分散研究室
研究主任
松本 広臣
MATSUMOTO Hiroomi

New Bonding Method of Optical Discs such as DVD-RAM

Ebisawa Shouei, Tsunematsu Norio, Ito Daisuke, Ooshima Kiyoshi,
Matsumoto Masaaki and Hashimoto Keiichi

A new bonding process has been examined for optical discs such as DVD-RAM. The cationic UV curable resin is used as an adhesive in this method. The UV irradiation is applied directly to the resin while the resin is falling from the tip of the dispenser nozzle to the surface of the disc substrate. The big advantage of this method is that the bonding process is completed without any direct UV irradiation to the disc substrates. Bonding experiments were performed and the fundamental properties of the bonded discs were measured. The chamber test of the bonded discs was also performed and it was shown that those discs were at practical level even after the test.

1 Introduction

Currently, there are mainly three practical bonding methods for DVD. The Spinning method¹⁾ uses a radical UV resin, the Screen printing method²⁾ uses a cationic UV resin, and the Sheet method³⁾ uses a double-sided adhesive sheet. Each method has advantages and disadvantages, although using UV resin is advantageous because it provides heat resistance in the bonded discs and has a low cost. However, the Spinning method can not be used in the case of double-sided DVD-RAM because the UV transmittance of the information-recording layer is practically near zero. Moreover, direct UV irradiation to the disc substrates by the Screen printing method may damage the information-recording layer, especially in the case of DVD-R. Considering these problems, we have examined a new bonding method that does not involve direct UV irradiation to the substrates or the information-recording layers.

2 New bonding method

2.1 UV irradiation and resin application process

Fig.1 shows the UV irradiation and resin application process, which is the first step of the whole process in the new method. A cationic resin is used as an adhesive as well as in the Screen printing method.

However, the UV irradiation to the resin is performed before the application. Moreover, the UV

irradiation is applied directly to the resin while the resin is falling from the tip of the dispenser nozzle to the surface of the disc substrate. The big advantage of this method is that the disc bonding process is completed without any direct UV irradiation to the disc substrates or the information-recording layers. The UV exposure energy to the resin is estimated as follows. The initial velocity of the falling resin v at the tip of the nozzle is given by

$$v = 4w / (d^2 T) \quad (\text{m/s}) \quad \text{--- (1),}$$

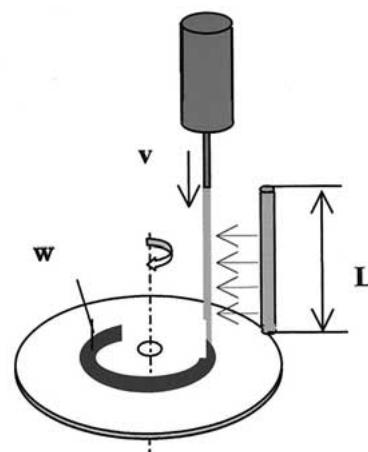


Fig.1 UV irradiation and resin application process in the new bonding method.

where w is the dispensing quantity of the resin in kg/disc, d is the inner diameter of the nozzle in m, ρ is the density of the resin in kg/m³ and T is the time period of the resin application, respectively. Based on free-falling model in the law of motion, the transit time t of the resin, the period during which the surface of the falling resin receives UV energy from the light source, is given by

$$t = (\sqrt{ 2 g L + v^2 } - v) / g \quad (2),$$

where g is the gravitational acceleration 9.8 m/s² and L is the arc-length of the straight UV lamp in m, respectively. If the UV dose rate is constant along the linear falling orbit, and the gap between the horizontal position of the nozzle's tip and the upper end of the arc-region of the UV lamp is negligible, the UV dose to the resin E in J/m² simply becomes $I t$, where I is the UV dose rate at the falling orbit in W/m², or is given by using equation (1) and (2) as follows:

$$E = f (I, w, d, \rho, T, L)$$

$$= \frac{ I \left[\sqrt{ 2gL + \left[\frac{4w}{(\rho d^2 T)} \right]^2 } - \frac{4w}{(\rho d^2 T)} \right] }{ g } \quad (J/m^2) \quad \text{--- (3)}$$

Fig.2 shows the UV dose as a function of the diameter of nozzle d and the applying time T , which was calculated based on the equation (3) when L is 0.254 m, w is 0.5×10^{-3} kg/disc, ρ is 1.06×10^3 kg/m³, and I is 3.6×10^{-4} J/m².

As shown in Fig.2, the UV dose rapidly increase when d is less than around 0.5×10^{-3} m and T is less than around 2 seconds, however, it has a tendency to be saturated in the region of over those values.

2.2 Continued process

Fig.3 shows the remainder of the process. After the UV-exposed resin is applied to the substrate in the shape of a ring, another substrate is put on top without delay, while the resin remains in a liquid state. This method, called the Two-plate method⁹ is shown in Fig.3(a). The top substrate should be applied gradually or step by step to avoid producing

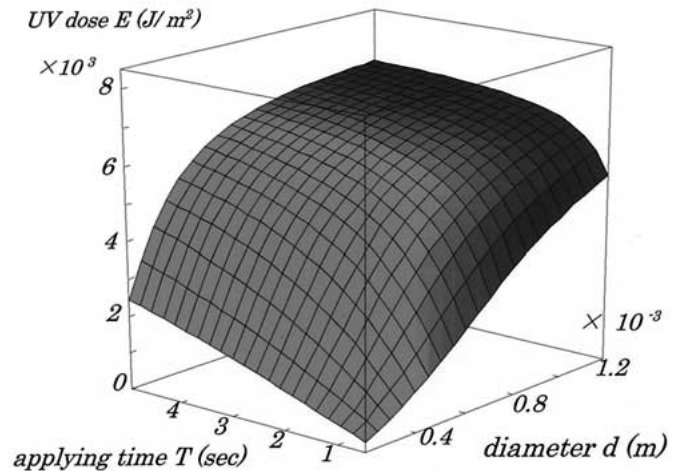


Fig.2 UV dose to the surface of the falling resin calculated on equation(3).

bubbles in the adhesive layer. Then, as shown in Fig.3(b), both substrates are pressed together until the spread resin reaches a few millimeters from inner and outer edges of the bonded disc. Finally, the bonded disc is put on a plain plate, as shown in Fig.3(c), and kept the stationary to achieve the complete spread of the resin and make a good flatness. This condition is kept until the polymerization of the resin is completed, suitably within 10 minutes.

2.3 Requirement of resin properties

The rate of increase in the viscosity of the resin after UV exposure is important in this process. If the curing rate is too fast, the spread of resin between two substrates can not be completed. On the contrary, if the curing rate is too slow, the cycle time of the process becomes longer. The initial viscosity is also important, since an excessively low viscosity may cause the resin to easily come out from the disc's edges and causes cosmetic defects. Both properties should be adjusted properly to satisfy the process.

3 Experimental

3.1 UV irradiation apparatus

Model F450V and DRT-10T were used as the UV irradiator and UV light reflector, respectively. The light source was a D-bulb with an arc-length of 10

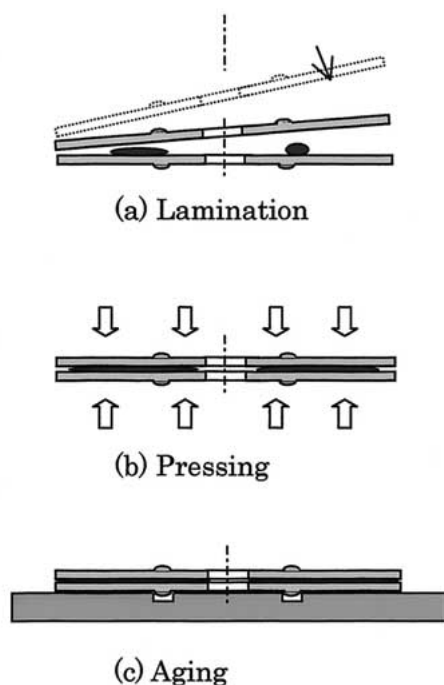


Fig.3 Continued process.

inches (0.254 m). DRT-10T has an elliptical cylindrical mirror on its inner wall, which allows the UV energy to be efficiently distributed on the surface of the falling resin. Based on the manufacturer's data, the maximum UV dose rate I , integrated over a wavelength range of 240 - 400 nm, is 7.1×10^4 W/m² when it is operated at the maximum rate of 1.2×10^4 W/m. The uniformity of light along the longitudinal direction of the lamp is fairly good due to the existing extra reflective mirrors. As a result, the average UV dose rate is about 90 % of the peak value.

3.2 Material preparation

The adhesive resin used in the bonding test was a cationic UV curable composition that shows retarded cure, consists of mainly epoxy resins with a glycidyl ether group and small amount of cationic photoinitiator. Epoxy resins with low chlorine content were specifically chosen to prevent corrosion of the reflective layer, such as aluminum (AL) on DVD. The initial viscosity is 440 mPa.s at 298 K (25 °C) and the gravitational density is 1.06×10^3 kg/m³. The reaction speed of the composition after UV exposure was adjusted to satisfy the bonding process moderately.

3.3 Dispenser

To achieve an accurate application of the resin, the plunger-type dispenser with a servomotor was used. T , d , and w in equation (1) were chosen as 3.0 s, 0.051×10^{-2} m and 0.5×10^{-3} kg/disc, respectively. Based on equation (1) and (2), the initial velocity v and the transit time t became 0.77 m/s and 0.16 s, respectively.

3.4 Methodology

Since the DVD-RAM substrates could not be obtained easily, some DVD-ROM substrates with the AL information-recording layer were prepared. SD-523 (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.) was used as a protective lacquer for the AL layer. The thickness of the protective layer was about 8 μm. The lamp-input rate was 8.4×10^3 W/m, or 70 % of the maximum rate of F450V. Considering the uniformity of UV dose rate as mentioned in 3-1, if UV output is assumed to be proportional to the lamp-input rate, the average UV dose rate became about 4.5×10^4 W/m². Then, the UV dose E was estimated as 0.72×10^4 J/m² based on equation (3). 30 pieces of discs were bonded, and then the PI error and the mechanical properties such as radial and tangential tilts were evaluated. Chamber tests were also performed with the condition of both 343 K(70 %RH)-50%RH-96hr and 353 K(80 %RH)-95%RH-96hr. Tilt and PI error were measured according to the DVD-book. (<http://www.dvdforum.org>)

4 Result and discussion

4.1 Ring form and thickness distribution of the resin

Fig.4 shows the ring form when the UV-exposed resin was applied on a substrate. The head of the ring has a tendency to be a little fat. It is considered that this phenomenon is derived from the surface tension of the resin.

Fig.5 shows the thickness distribution of the adhesive layer measured by 3D-thickness inspection system TMS-901 (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.). The uniformity of the thickness is not so good and the maximum variance of the thickness in the layer is over 40 μm. However, since the curing speed of the resin was adjusted

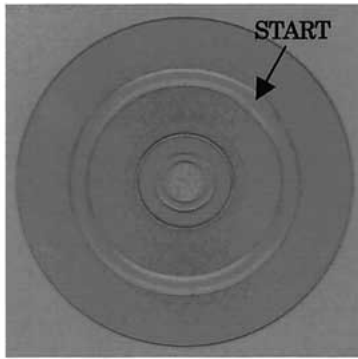


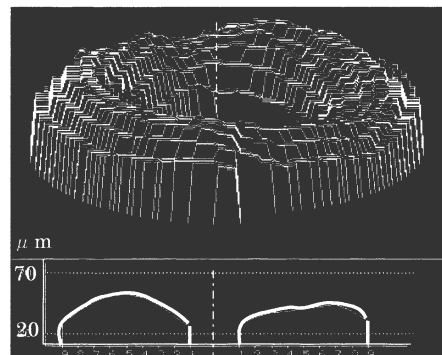
Fig.4 Ring form of the cationic resin, which is applied on the disc substrate.

well to suit the bonding process, both inner and outer edges of the disc had no cosmetic defect.

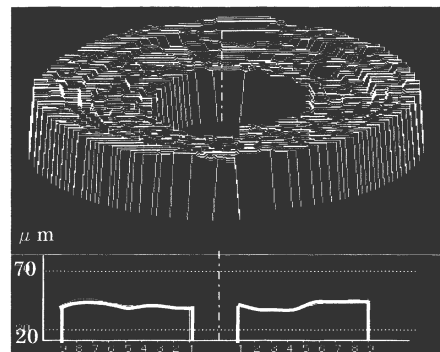
The spinning method was also tried to spread the resin between two disc substrates. Fig.5(b) shows the result of the thickness distribution on this method. The rotation speed and the time period of the process were $7,500 \text{ m}^{-1}$ and 5 seconds, respectively. It is found that the uniformity of the thickness is fairly improved by the way of spinning. The variance of the thickness is less than $20 \mu\text{m}$, and it can be satisfied even with the specification limit of DVD-9, which is a single sided double layers format in DVD-ROM. However small amounts of resin come out from the edge of the bonded disc due to the high-speed rotation, and those resins cure in the collecting vessel in several minutes. Since the cured resin can not be recycled in the bonding process, the spinning method may be hard to use in the practical manufacturing process in general. However the fact of a good uniformity on thickness as shown in Fig.5(b) is pointing out that even the UV-exposed cationic resin can be spread as good as in the radical UV curable resin in the conventional spinning bonding method.

4.2 Chamber test

Table 1 shows the experimental results before and after the chamber test. After the chamber test at $343 \text{ K}(70^\circ\text{C})$ -50%RH-96hr, though both radial and tangential tilt were slightly increased, the PI error did not show any change. On the other hand, after the conditions of $353 \text{ K}(80^\circ\text{C})$ -95%RH-96hr,



(a) Pressing method



(b) Spinning method

Fig.5 Thickness distributions of the adhesive layer between two substrates.

the tilts were more increased and the PI error became almost double the initial value. It is showing, however, all discs are still within the specifications based on DVD-RAM Ver. 1.9.

4.3 Traces of the resin

Fig.6 shows the traces of the resin when it was spread between two substrates. They were observed by shadowgraph LX135S (Mizojiri). Fig.6(a) corresponds to the new method that UV irradiation was done while the resin was falling, while Fig.6(b) corresponds to the normal method that UV irradiation was done after the resin application on a substrate. The UV dose was the same $0.72 \times 10^4 \text{ J/m}^2$ in both methods. The trace of the resin can be observed distinctly in the normal method, but hardly in the new method. Even the polymerization seemed to be not completed in the normal method. It can be presumed for this phenomenon that the UV irradiation was not performed efficiently in the

Table 1 Tilts and PI Error of the Bonded Discs

Item	Substrates 0.6 mm	Chamber Test (n = 30)			
		Before	After		
		70	-50%RH-96hr	80
Radial Tilt (degree)	0.7 ± 0.2	0.30 ± 0.05	0.32 ± 0.05		0.40 ± 0.06
Tangential Tilt (degree)	0.3 ± 0.1	0.15 ± 0.05	0.16 ± 0.06		0.19 ± 0.07
PI Error	not evaluated	5 ± 3	5 ± 3		10 ± 5

normal method. Moreover, a cause of the traces is regarded as that the viscosity of the resin increased partially in near surface of the applied resin. On the other hand, in the new method, the UV-exposed resin itself must have been mixed with its inner portion when it was applied on the substrate. Then it can be presumed that the partial increase of the viscosity of the resin was eliminated.

5 Conclusion

A new bonding method for optical discs was examined. The cationic UV curable resin is used in this method, and the UV irradiation is applied directly to the resin in space while the resin is falling from a tip of the nozzle to the surface of the disc substrate. The big advantage of this method is that the bonding process is completed without any direct UV irradiation to the disc substrates and the information recording layers. Since the press on both sides of the disc substrates performs the resin spreading, the thickness uniformity of the adhesive layer is not so good. However, the fundamental properties, such as tilts and PI error, are at practical level even after the chamber test. The authors are considering building a practical machine based on this method.

Note

This is the supplemented version of the paper with the same title, which was published in the proceeding of RadTech JAPAN 2000 Symposium at Tokyo Institute of Technology.

References

- 1) Orijin Electric, Jpn.Pat. 9231625(1997)
- 2) Pioneer, Jpn.Pat. 9069239(1997)
- 3) Ricoh, Jpn.Pat. 11238261(1999)
- 4) Matsushita Electric Industrial, Jpn.Pat. 2068745 (1990)

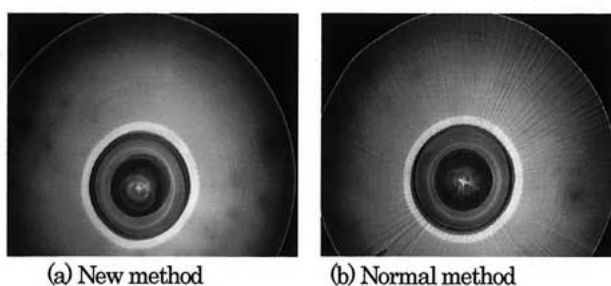


Fig.6 Comparison of the resin traces between two UV irradiation methods.



記録材料技術本部
光学材料技術グループ
主席研究員
蜷沢 勝英
EBISAWA Shouei



記録材料技術本部
光学材料技術グループ
常松 則夫
TSUNEMATSU Norio



記録材料技術本部
光学材料技術グループ
研究主任
伊藤 大介
Ito Daisuke



埼玉工場原動課
電気担当
係長
大嶋 清志
OOSHIMA Kiyoshi



記録材料技術本部
光学材料技術グループ
松本 正明
MATSUMOTO Masaaki



記録材料技術本部
光学材料技術グループ
グループマネージャー
橋本 恵一
HASHIMOTO Keiichi

Development of Paperless Offset Press Simulator for Evaluation of Offset Inks

オフセットプレスシミュレーターの開発と平版インキ評価への応用

平版インキ技術本部

勝田 晴彦

< 開発の背景 >

従来より印刷インキの印刷適性を評価するため、種々の試験機が考案されていますが、長時間にわたる高速回転状態等、実印刷に近い状態での挙動を正しく評価することは困難でした。実印刷機による評価では、印刷用紙が必要でそれに伴うコストが発生する、微妙な試験条件を作り出すことが難しい等の短所がありました。当社ではこれらの欠点を克服し、実印刷にできるだけ近い状態におけるインキ、刷版、湿し水等、印刷資材の挙動を様々な印刷条件下で詳細かつ容易にとらえることのできるオフセットプレスシミュレーターを開発致しました。

オフセットプレスシミュレーターは、機構的には印刷機と同様のローラー配列を有し、インキ元ローラー、受け渡しローラー、練りローラー、インキ着けローラー、水着けローラー、版胴、ブラン胴、インキ掻き取り用のドクター胴を持ちます。回転周速度も10m/sまで任意に設定可能で一時的には15m/sまで昇速できます。10m/sは市場で稼働しているオフセット印刷機の上限印刷速度領域であり、15m/sは現在最高速のHEIDELM-3000Nの最大印刷速度に相当し、市場のオフセット印刷機の印刷速度を全てカバーしています。

< 装置の特徴 >

ロングラン評価及び試験コスト削減

印刷用紙を使わないで擬似印刷試験ができるため、事実上試験時間に経済的制約が無くなります。例えば枚葉印刷機でインキの評価を実施する場合、わずか30分の試験でも5000枚もの用紙が必要となり、おおよそ10万円もの用紙代がかかります。本シミュレーターを用いれば用紙が不要で、省資源・省コストの印刷試験が可能です。また用紙の積み替え作業も不要のため、丸1日のロングランも可能で、印刷資材にとって厳しい条件を自由に設定することができます。

再現性が良い

ローラー及びシリンダーがコンパクトなため、設定条件の部位的ムラが起りにくく、良い試験再現性が得られます。

条件設定幅が広い

印刷機では印刷用紙の破れ・巻き付きや、ブランケット・圧胴の汚れを避けるため、印刷条件に制限があります。湿し水の過剰な供給や絞り込み、ローラー温度設定等であまり極度な設定はできませんが、本装置では例えば湿し水は極少から大過剰、ローラー通水温度は10～30℃まで自由に設定できます。

運転操作が簡単

実印刷機のように操作法が複雑ではなく、紙の準備も不要なため、専門の印刷オペレータ以外の人でも短時間で運転できるようになります。

< 装置の仕様 >

- ・ローラー速度 : ~10m/s (1分以内なら15m/sまで可)
- ・胴周長 : 618mm
- ・ローラー面長 : 300mm
- ・インキ供給方式 : 壺による連続供給方式
- ・インキ往復ローラー振幅 : ±15mm
- ・湿し装置 : 3つのモードが選択可能 (セパレート、ブリッジ、シンフロー)

駆動

- ・主駆動 : インバータモータ
- ・湿し装置駆動 : ACサーボモータ
- ・インキ元ローラー駆動 : ACサーボモータ

ローラー材質及び寸法

- ・インキ元ローラー : 150mm
- ・インキ受け渡しローラー : 116mm 銅メッキ
- ・インキ練りローラー : 102mm ゴム ×4本
- ・インキ往復ローラー : 119mm 銅メッキ ×4本
- ・インキ着けローラー : 80mm, 90mm ゴム
- ・ドクターローラー : 197mm 銅メッキ
- ・水元ローラー : 73mm ゴム
- ・水受け渡しローラー : 85mm クロムメッキ
- ・水着けローラー : 75mm ゴム
- ・ブリッジローラー : 50mm リルサン

Fig.1にローラー配列を示します。

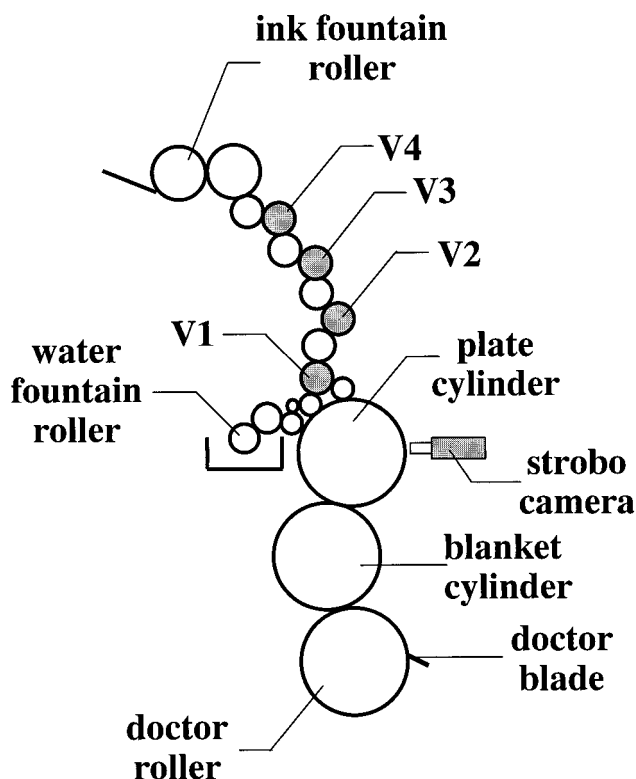


Fig. 1 Roller arrangement of offset press simulator.

< 平版インキ評価への応用例 >

ローラー間インキ転移性

平版インキのローラー間転移性の基礎データを得るため、枚葉機用油性インキのインキ膜厚を測定しました。測定部位は4本の往復ローラー上で、Fig.1のV1～V4のメタルロールです。測定には接触型回転式膜厚ゲージを使用しました。試験条件をTable 1に示します。試験結果をFig.2に示します。インキ膜厚は、湿し水を供給しない時、上段から下段に向けて緩やかに低下しています。しかし湿し水を供給するとV2～V4まで膜厚が厚くなっています（水供給5分後）。これは次のように考えられます。下流側ローラー上のインキは版面に近いため、非画線部から受け取った湿し水をインキの表面及び内部に持ちます。一方、上流側

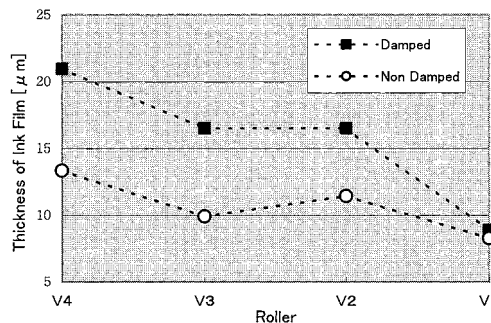


Fig. 2 Thickness of ink film on vibration rollers.

のローラーV4やV3は版面から遠く、湿し水の転移量がまだ少ない状態にあると推測されます。湿し水はインキの転移性に関しては抵抗として作用し、湿し水の多いローラーへはインキの転移が悪くなります。この場合はV2以上のローラーでは湿し水がV1に比べて少ない状態であり、このためV2から湿し水の多いV1へのインキ転移が悪くなっていると考えられます。こういった状態では、V1以下のローラーへインキがおりて行きづらく、版面へのインキ供給量が減少していることを意味します。V2 - V1間の膜厚勾配が急であることからV1以下ではインキ膜厚が、湿し水無しの場合に比べて少ないことが想像できます。

< 将来の展望 >

本シミュレーターは、従来のテーブル評価法では判らなかつた、インキや印刷材料の、インキキー、水ダリアル等の印刷条件に対する印刷時のレスポンスを把握することができ、同時に実印刷機のテストで必ず出てくる使用済み用紙を生ずることなく評価できる装置です。即ち省資源・省コストの擬似印刷試験装置です。この点に於いて他の評価装置と一線を画すものです。また用紙費用がゼロのため、実印刷機のように印刷用紙コストを意識する必要が全くありません。正しい装置メンテナンスと試験条件をきちんと整えれば、非常に良い再現性が得られるため、インキや材料の評価、開発に実印刷機の代替試験機として活用されています。今後更に様々な印刷関連の評価法の開発も行って行く予定です。

Table 1 Test Condition

Ink	GEOS-G Magenta N type	
Fountain solution	FST-212 1% in tap water	
Ink feed key	[%]	26
Roller revolution	[%]	45
Cooling temp.	[deg.C]	30
Dampening temp.	[deg.C]	30
Press speed	[m/s]	3.0
Running time	[hr]	1.0

お問い合わせ先

東京工場
平版インキ技術本部
平版インキ技術4グループ
TEL:03-5392-2274

Super Metallic Inks which Have Same Shine as Vacuum Metalizing

“ FINELAP® SUPER METALLIC ” Series

蒸着と同等の輝度を持つメタリックインキ「ファインラップ®

スーパーメタリック」シリーズ

グラビアインキ技術本部

寺本 秀康, 川原田 美登里

< 開発の背景 >

最近のパッケージの動向として、より意匠性が高く、偽造防止などの付加価値のある印刷物が求められています。これにともない、金属光沢のある印刷物も爆発的な勢いで増加しています。

一般的に、グラビア印刷物に金属光沢を付与するには二通りの方法があげられます。第一の方法としては金属蒸着及び金属箔押があります。この方法は、優れた輝度が再現できる反面、非常に高価なものとなっています。第二の方法としては印刷があります。インキ中に主にアルミペースト、パール顔料、ブロンズパウダー等を添加し、これを印刷します。印刷という方法を採用することで簡便かつ安価に大量生産できる反面、十分な輝度が得られません。これは、顔料の粒径によって輝度や隠蔽感が左右されるためです。一般的に粒径が大きければ輝度が高くなりますが、隠蔽力が低下します。

当社は、蒸着と同等の輝度やミラー感を持つメタリックインキ“ファインラップ スーパーメタリック”を開発することによって、印刷という方法で簡便かつ安価に金属光沢を大量生産することを可能としました。

< 製品の特徴 >

優れた輝度・ミラー感

Fig.1, 2にあげました新規金属蒸着膜細片を使用することにより、従来のアルミペースト、パール顔料、

New Technology (PAT.)

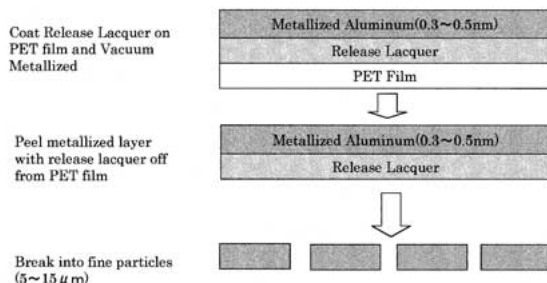


Fig.1 The preparation for vacuum metallized aluminum powder.

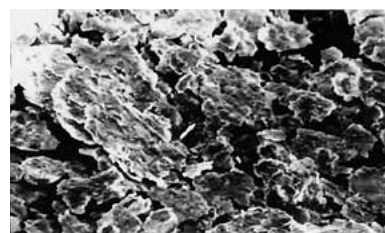
ブロンズパウダー等では再現できなかった輝度やミラー感を印刷で表現することが可能です。

環境に優しい脱塩ビ・脱トルエン・脱メチルエチルケトン型インキ

包材用に使用されるインキは廃棄されることを宿命としています。“ファインラップ スーパーメタリック”は焼却処理等で発生する有害物質の発生原因と考えられる塩化ビニル系樹脂を一切使用しておりません。また、ノントルエン、ノンMEKになっており、作業環境にも配慮したインキになっています。

工程の簡素化

Fig.3に示したように、従来の金属蒸着に比べると、工程の簡素化につながります。部分金属光沢を得るためには、蒸着ならば、窓抜き加工が必要です。通常のインキで意匠を印刷した後、金属光沢が必要な部分には蒸着アンカー剤を印刷します。不必要な部分には水洗プライマーを印刷します。この後蒸着し、水洗という工程が必要です。しかし“ファインラップ スーパーメタリック”なら、必要な部分に印刷だけです。このため、従来の蒸着では不可能であった連続階調を



Ordinary Aluminium Powder



Super Metallic Powder

Fig.2 Photomicrographs of metallic surface.

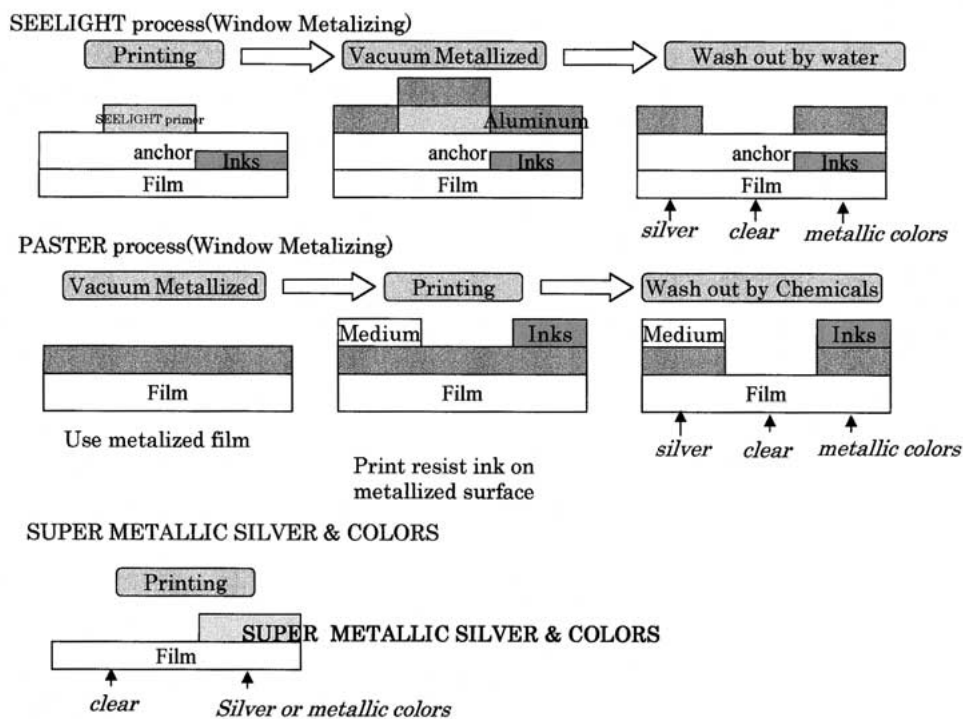


Fig.3 Comparison of SUPER METALLIC printing with former process.

持たせたグラデーションを作成することも可能となり、偽造防止効果も期待できます。

意匠性

ホログラムフィルムに印刷すれば、簡単にメタリックホログラムを作ることができます。通常のインキを印刷しますとホログラムは消えてしまいますが、“ファインラップ スーパーメタリック”ならホログラムを消す事はありません。着色も連続階調を持つグラデーションも簡単に作ることができます。このため、デザインの自由度が格段に向上します。



P&G PANTENE PRO-V

写真提供：プロクター・アンド・ギャンブル・ファー・イースト・インク

< 将来の展望 >

現在のところ、グラビア印刷・フレキソ印刷・シルクスクリーン等の印刷方式に対応し、主に食品包材やダイレクトメールの封筒、シャンプー等の日用品の包材に採用されています。しかし、構成やオーバーコートニスなどを検討することにより、建材や携帯端末などの産業資材用途への展開も可能です。当社はさらに新分野への応用を模索し続けていきます。

お問い合わせ先

吹田工場
 グラビアインキ技術本部
 グラビアインキ技術2グループ
 TEL : 06-6381-8413

Polyurethane Resin “CRISVON[®]” for Breathable Textile Coatings

高機能性透湿加工用ウレタン樹脂「クリスボン[®]」シリーズ

樹脂第三技術本部
後藤 直孝, 竹内 秀行

< 開発の背景 >

近年のアウトドアスポーツブームにより、レインウェア、ゴルフウェア、スキー・スノーボードウェア等に使用される「透湿防水加工布」が注目を集めています。これは、外部からの雨水の浸入を防ぎ（耐水圧性能）、汗の蒸気を外に放出する（透湿性能）ことにより着用時の蒸れ感を低減し、運動中の快適性を追求した機能性加工布です(Fig.1)。透湿防水加工布には、基布にウレタン樹脂をコーティングして多孔層を設ける湿式コーティング法と、基布に親水性ウレタン樹脂フィルムを積層する乾式ラミネート法の2つの加工方法があり、ウレタン樹脂及び加工技術が加工布性能を決定します。当社では、合成皮革、人工皮革分野で高い実績を持つ溶剤溶液型ウレタン樹脂の分子設計、合成、加工評価技術を活かして高透湿・高耐水圧性能を発現する高機能性透湿加工用ウレタン樹脂「クリスボン」を開発上市しています。

本稿では 湿式コーティング用 クリスボン MP-858[®] 及び乾式ラミネート用「クリスボン S-525[®]」,「クリスボン TA-150[®]」システムについて紹介いたします。

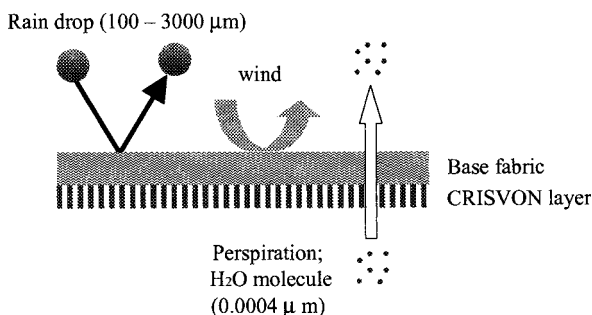


Fig.1 Image of breathable textile coatings.

< 製品の特徴 >

●湿式コーティング用「クリスボン」

湿式コーティング用「クリスボン MP-858[®]」(Table 1) は、顔料、フィラー、希釈溶剤と共にコンパウンド化され、基布上に塗布、水中で凝固後乾燥することにより多孔層を形成します。当該加工に於いて加工布に高機能性を発揮させるためには、多孔構造のコントロールが重要なポイントとなります。コーティング皮膜の断面

写真をFig. 2に、加工布性能をTable 2に示します。本加工によるコーティング布は以下のような特徴を有します。

高透湿，高耐水圧

表面付近のマイクロポイド構造による吸い上げ効果と、縦長のセル構造を有するため、高い透湿度を有します。またセル壁の密度を緻密にしたため高い耐水圧を両立しました。

豊かなボリューム感とソフトな風合い

縦長セルを形成するためボリューム感を持ちながら柔らかい風合いを有します。

Table 1 Specifications of “ CRISVON MP-858 ”

Type	Polyester type Polyurethane solution
Solvent	DMF
NV. (%)	20 ± 1
Vis. (mPa·s)	30000 - 50000

Table 2 Performance of Breathable Textile by Wet Coagulation

	CRISVON system	Conventional PU coating
Permeability*1 g/m ² /24h	8000 - 10000	8000
Water resistance*2 mmH ₂ O	10000	3000-5000
Touch	Soft	Slightly Hard

*1: JIS L-1099, A-1 (desiccant) method

*2: JIS L-1096, high-pressure method

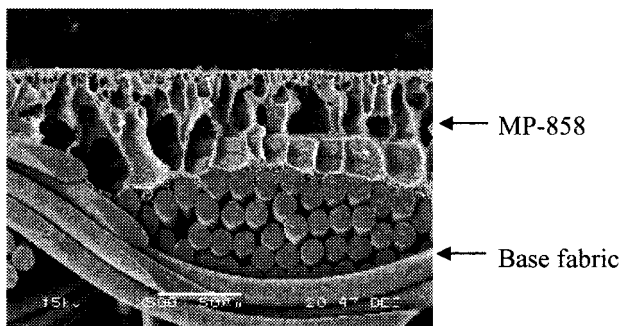


Fig.2 Cross section of breathable textile by wet coagulation system

●乾式ラミネート加工用“クリスボン”

乾式ラミネート加工用“クリスボン”には表皮層用“クリスボンS-525”と接着層用“クリスボンTA-150”があります(Table 3)。“クリスボン S-525”は、新たに開発した特殊親水性成分を用いることにより、高い透湿性と耐久性を付与した製品です。“クリスボン TA-150”は“クリスボン S-525”の有する高い透湿性能をフルに活かすために開発された接着層用ウレタン樹脂です。このシステムによるラミネート加工布は以下のような特徴があります(Table 4)。

高透湿性，高耐水圧

特殊親水性成分の働きにより高い透湿度を有しています。また，連続無孔皮膜を形成するため（Fig. 3）極めて高い耐水圧を示します。

耐変色性

新規の親水性成分には光，NOxガス等による変色を抑える働きがあります。そのため従来のエーテル系ウレタン樹脂で問題であった耐変色性に極めて優れた性能を有しています。

軽量，ソフトな風合い

接着層用“クリスボンTA-150”はソフトでかつ基布への親和性が強い成分を駆使した設計のため，加工布の接着強度が強く，風合いはソフトで軽いものとなります。

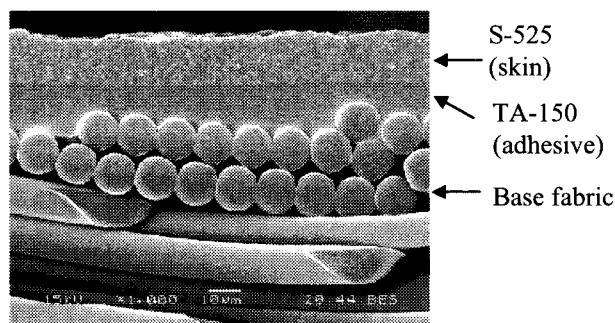


Fig.3 Cross section of breathable textile by lamination system.

< 今後の展望 >

今後は更なる「快適性の向上」を目指して製品群の拡充を行い，お客様の加工ラインに合わせた加工処方の提案を行っていきたくと考えております。上記の加工性能を発現するためには，各種の顔料，フィラー，添加剤の配合が必要となります。当社ではこれらの開発，販売も行っておりますのでお気軽にお問い合わせください。

Table 3 Specifications of "CRISVON" for Laminate Process

CRISVON	S-525	TA-150
Type	Polyether type Polyurethane solution	Polyether-ester type Polyurethane solution
Solvent	DMF / MEK / Tol = 55 / 43 / 2 (wt.)	DMF / Tol / MEK / EtAc = 41 / 21 / 18 / 20 (wt.)
NV. (%)	30 ± 1	48 ± 2
Vis. (mPa·s)	40000 - 60000	17000 - 21000

Table 4 Performance of Breathable Textile by Lamination System

	CRISVON system	Conventional PU Laminate
Permeability*1 g/m ² /24h	6200	8000
Water resistance*2 mmH ₂ O	> 20000	> 20000
Touch	Soft	Hard
Anti-NOx	Good	Poor

*1: JIS L-1099, A-1 (desiccant) method

*2: JIS L-1096, high-pressure method

お問い合わせ先

関西ポリマ関連技術研究所
樹脂第三技術本部
ウレタン技術グループ
TEL : 0722-68-3767

なお，顔料・フィラーについては下記にお問い合わせください。

吹田工場
応顔技術本部
色材応用技術グループ
TEL : 06-6381-9774

“ DIOVAR[®] HTP-400 ” for Improving Water Drainage Pavement Durability

排水性舗装強化用樹脂「ディオバー[®] HTP-400」

樹脂第三技術本部

植野 慎也, 田代 理恵

< 開発の背景 >

排水性舗装 (Fig.1) は、当初ハイドロプレーニング現象の抑制によるスリップ事故防止効果が期待され実績を伸ばしてきましたが、特に、国道43号線騒音訴訟で国が敗訴して以来、低騒音舗装としての評価が高まり、近年、施工実績が急速に増加しています。



Fig.1 排水性舗装

しかし、工法の普及とともに重交通の交差点部、特に右折レーン等で施工されるケースが増加し、大型車両による据え切り等過酷な使用条件に曝されることによる骨材の飛散 (石飛び) や、荷重による空隙つぶれに伴う透水性、騒音抑制効果の低下が問題となるケースが増えており、これらの耐久性の弱さが実績拡大の妨げとなってきました。

当社では、これらの問題点を解決し、排水性舗装の普及拡大を目指すべく、従来からニート舗装用途で実績のあるアクリルモノマー変性ビニルエステル樹脂 “ディオバー” による排水性舗装の耐久性向上について検討を行い、“HTP-400” を開発しました。

< 樹脂強化工法の概要 >

平均的な空隙率である21%の開粒アスコン舗装体に対し、新設管理基準の900cc/15sec以上の透水能力を確保できる範囲内で最適な樹脂散布量の検討を行った結果、一般道で0.7kg/m²、交差点の右折レーン等で1.0kg/m²の散布量を標準仕様としています。

施工に関しては、ディオバーの特徴である速硬化性を生かし、1/1混合タイプのスプレー施工を採用し、硬

化時間も10min程度と短く設定しています。

さらに、道路表面の滑り抵抗値を確保するため、樹脂散布直後に5号珪砂を0.15kg/m²散布します。

施工手順は以下の通りです。

- 1) 路面の清掃
- 2) 白線等のテープ養生
- 3) 樹脂散布
- 4) すべり止め骨材散布
- 5) 0.5 ~ 2 時間で交通開放

< 事前検討結果 >

最適散布量の検討

透水量と耐久性の関係を考慮し、最適樹脂散布量の検討を行いました。

なお、一般の走行車線に関してはホイールトラッキング試験による轍掘れ変形量 (Fig.2) より、0.7kg/m²、右折レーンについては据え切り試験 (Fig.3) により、

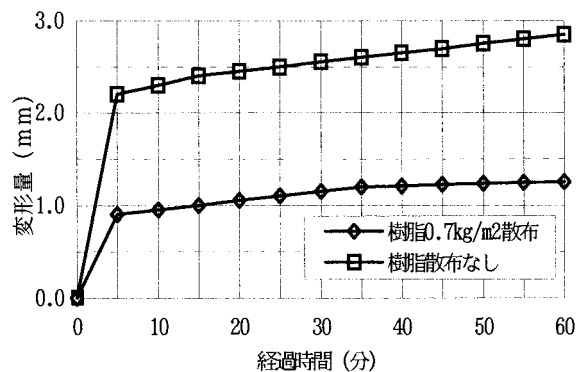


Fig.2 轍掘れ変形量

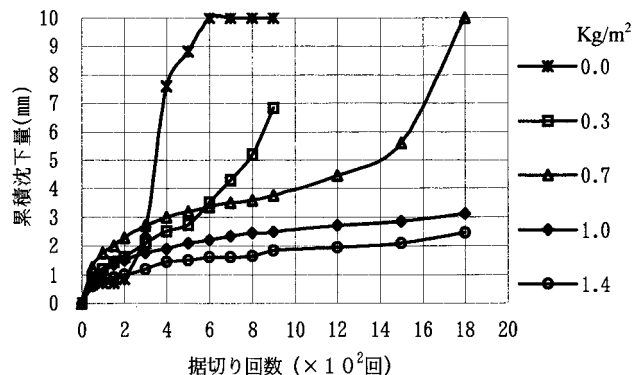


Fig.3 据え切り試験による累積沈下量

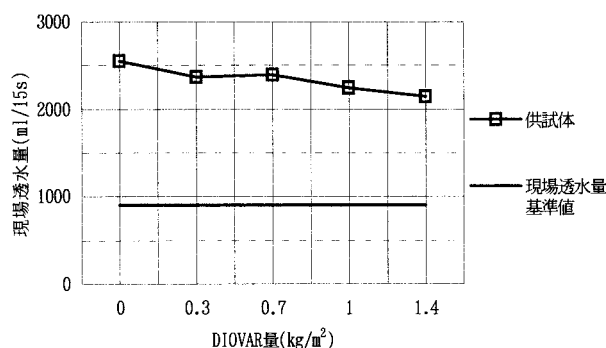


Fig.4 透水量と樹脂散布量の関係

1.0kg/m²と決定しました。Fig.4に示す透水量と樹脂散布量の関係より、1.4kg/m²程度散布しても現場透水量基準値である900ml/15secを十分に確保できます。

なお、上、下、側面に樹脂をそれぞれ0.7kg/m²塗布したマーシャル供試体のカンタブロ試験によるCantabro Loss値からも樹脂散布による石飛び防止効果が確認できました (Fig.5)。

散布システムの確立

既設道路での施工の場合、交通規制が必要となります。樹脂強化を行う路線は交通量の多いケースが殆どであり、交通規制の時間短縮は重要な課題です。

従って、樹脂の硬化時間を出来るだけ短くし、交通開放までの時間短縮が行える様検討を重ね、1/1混合型プロブラーガンを用いたシステムを採用しました。

さらに、樹脂散布による路面の滑り抵抗値低下抑制のため、専用骨材散布装置を用い、路面に均等に滑り止め骨材散布を行うことにしました。

< 施工結果 >

'96年10月、建設省北首都国道工事事務所管理下の国道298号線川口市道合西交差点において100m²の試験施工を行いました。気温7°Cの条件下、養生時間2.5時間を含め、規制開始から4.5時間で交通開放を行うことができました。施工以来丸4年経過致しましたが未施工箇所でも骨材の飛散が出ているのに対し、樹脂強化工法を施工した箇所は新設時と変わらない路面状態を保持しています。

298号線の結果が良好であること、また、“HTP-400”は着色が容易で、樹脂強化と同時にベンガラ、グリーン、イエロー等カラー舗装化できるというメリットもあり、全国各地の重交通路線で施工実績を重ねています。

代表的な物件を挙げると、鎌倉市道市役所通り、横浜市道、国道1号線日比谷交差点、東名高速道路日本坂トンネル、名古屋市国道302号線、磐越自動車道磐

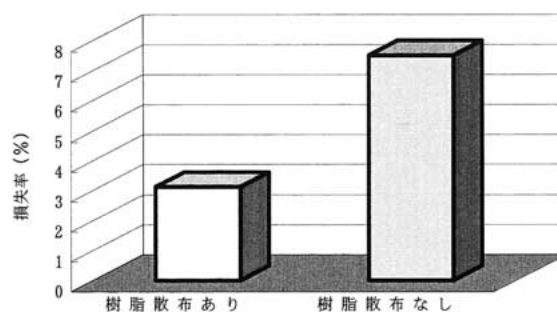


Fig.5 カンタブロ試験による損失率

梯熱海IC、名神高速道路米原JCT、船橋市国道14号線、一宮市佐川急便トラックターミナル、名古屋市第2東名高速道路名港大橋、那覇市国道58号線（沖縄サミット向け）等があります。

また、“ディオパー”散布により空隙詰まりを抑制できることも確認できており、骨材飛散抑制、空隙つぶれ抑制のみならず、排水性能維持の面でも耐久性向上効果が認められています。

< 将来の展望 >

日本道路公団 (JH) では平成10年2月以降、環境条件等で採用が不可能な例外を除き、基本的に高速道路および自動車専用道路全てを排水性舗装にすることを決定しており、今後、益々排水性舗装の施工実績は伸びて行きます。

また、国土交通省 (旧建設省) 道路局の新道路整備五箇年計画 (平成10年) では、低騒音舗装 (排水性舗装) の機能確保のため、空隙詰まりによる機能低下を回復する技術開発をテーマとして挙げており、当社も土木学会でディオパー散布による空隙詰まりの抑制工法を日本舗道 (株) 殿と共同で発表しています。

排水性舗装が機能性舗装から一般的な舗装へと、その位置づけが変化していくなかで、“ディオパーHTP-400”による樹脂強化工法が耐久性向上策として、また、カラー化等の機能性付与策として益々普及することを期待しています。

お問い合わせ先

関西ポリマ関連技術研究所

樹脂第三技術本部

建設材料技術グループ

TEL:0722-68-3771

Transparent Heat and Impact Resistant Styrenic Resin

“CLEPALOY® RF-30” Series

透明・耐熱・耐衝撃性スチレン系樹脂「クリパロイ® RF-30」シリーズ

石化技術本部

花平 茂之

< 開発の背景 >

近年、迅速性、利便性から家庭やコンビニエンスストアにおいて食品等を再加熱する際には、頻繁に電子レンジ加熱が行われます。容器に入った弁当等を電子レンジに掛けるには、プラスチック容器が100 前後の耐熱性を有することが必要になります。

ポリスチレン（PS）は、高い剛性感や成形性、透明性、リサイクル性に優れることから、ソリッドシートや発泡シートに加工され、幅広く食品包装容器の底材、蓋材の原料として使用されてきました。しかし、電子レンジ加熱では熱変形を起こしやすいことから、使用が制限される場合がありました。

そこで、当社のPS技術で培った透明化と耐衝撃性の複合ノウハウを活用し、従来困難とされた耐熱性の向上に取り組みました。その結果、電子レンジ加熱に耐え、かつコストパフォーマンスの高いポリマーアロイが得られ、これを“クリパロイRF-30”シリーズ（以下クリパロイと略）として完成しました。

< 製品の特徴 >

“クリパロイ”は、当社独自の相溶化技術により、特殊スチレン系樹脂のマトリックス相にスチレン系エラストマーを微分散させたポリマーアロイで、透明性と耐衝撃性に耐熱性を加えることを実現したものです。“クリパロイ”は、既に食品包装業界の展示会にも出品され、食品容器の透明蓋材として好評を得ており、コンビニエンスストアを始め百貨店、スーパー等への出荷が始まっています。以下にその主な特長を示します。

透明性

“クリパロイ”の光学的特性をTable 1に示します。透明性に優れているOPS（Oriented Polystyrene）に近い物性を示しており、優れた光線透過率を示します。容器の蓋材として使用する場合、食材がクリアに見えることは大きな要素ですから、食品包装の蓋材として好適な素材といえます。

Table 1 Optical Character of “CLEPALOY” Sheet¹⁾

	CLEPALOY	OPS
Light Transmission Rates(%)	93	91
Haze (%)	0.4	0.2

1)Sheet's thickness is 0.35 mm

Table 2 Heat Resistance of “CLEPALOY” Tray

Atmosphere Temp.()	CLEPALOY	OPS
80		
90		
100		
110		×
120	×	×

The trays were put into dryer for 3 min.

○:No Transform, ◐:Slight Transform, ×:Intense Transform

耐熱性

“クリパロイ”の耐熱性をTable 2に示します。従来、多用されてきたOPS容器よりも耐熱性が向上しており、電子レンジを使用する場合の目安となる110 の耐熱性をクリアしています。

Fig.1に示すように110 の恒温槽にシートを入れたところ、OPSは収縮しますが、“クリパロイ”では変形や収縮が少なくなっています。

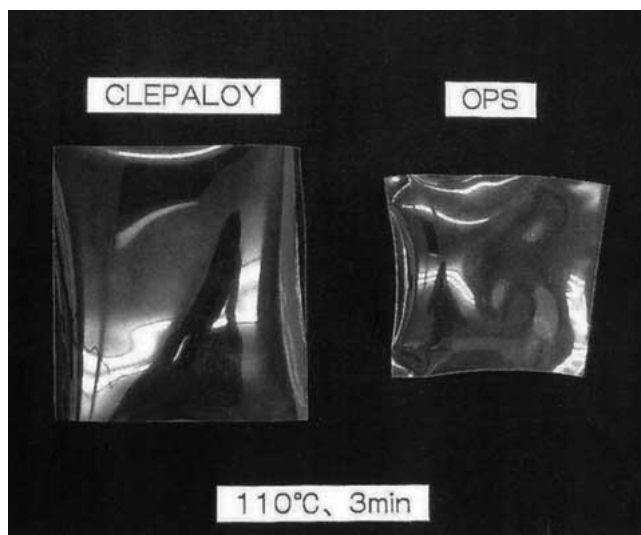


Fig.1 Transformation of “CLEPALOY” Sheet.

耐衝撃性

“クリパロイ”は優れた耐衝撃性を示します。また、エラストマー成分を含みますので耐擦過傷性にも優れます。耐擦過傷性の向上により容器開封の際、手や指を切創することを防止できます (Table 3)。

Table 3 Impact Strength of "CLEPALOY" Sheet¹⁾

	CLEPALOY	OPS
Impact Strength ²⁾ (J)	0.4	0.2

1)Sheet's thickness is 0.35 mm
2)DuPont Type Impact Strength

リサイクル性

容器リサイクル法の完全施行に伴い、プラスチック製容器の回収が義務付けられました。“クリパロイ”のリサイクル性をFig.2およびFig.3に示します。リサイクルに伴い僅かに物性の変化が見られますが、実用上の問題はなく、従来のPSと同様にリサイクルに適した材料といえます。

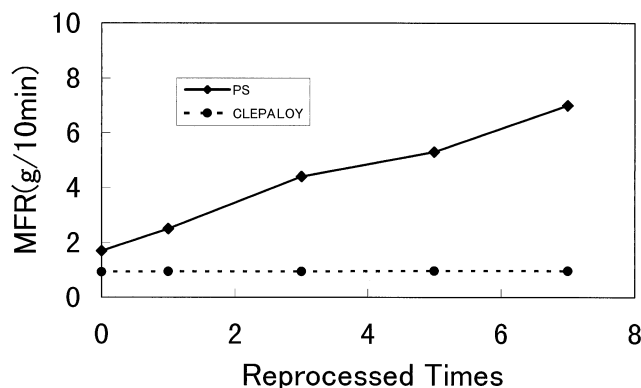


Fig.2 Repellet's melt flow rate.
(200°C,49.03N)

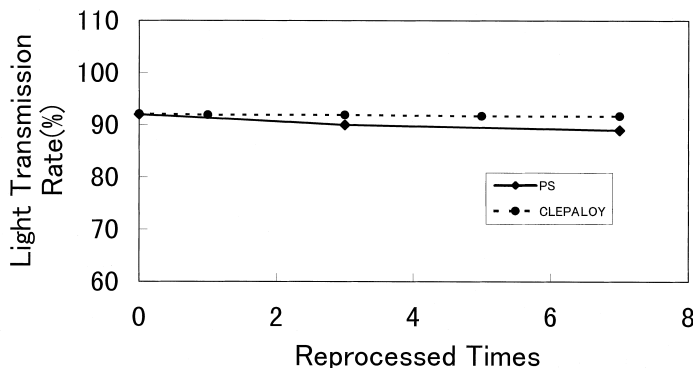


Fig.3 Repellet's light transmission rate.

成形加工性

当ポリマーアロイペレットは押出シートに成形され、更に二次加工により容器形状に成形されて食品容器の透明蓋になります。“クリパロイ”の曲げ弾性率はTable 4に示すようにPSに近い大きい値を有しており、容器形状での使用でも型崩れし難い製品になります。

また、成形品収縮率も小さいため、蓋と容器本体を貼り合わせる際、リップをつけしっかり固定する“嵌合性”にも優れています。

Table 4 Molding Property of "CLEPALOY"

	CLEPALOY	PS
Flexural Modulus (MPa)	3,060	3,300
Contraction Rate (%)	0.5	0.5

< 将来の展望 >

最近の世の中はおいしい食材を適切に調理し、豊かな食生活をエンジョイする傾向にあります。電子レンジ加熱食品についても、容器が変形するようでは食欲も減退するでしょう。その意味から透明性と耐衝撃性をもち、かつ、耐熱性のある“クリパロイ”は、食品包装分野へ幅広く浸透していくものと期待されます。

さらには、“クリパロイ”の特性と、当社の成形加工技術を組み合わせて食品包装分野以外への展開も考えています。

お問い合わせ先

総合研究所
石化技術本部
スチレン技術グループ
TEL : 043-498-2140

Easy Open Film for Boil and Retort “ DIFAREN® E3700T, E3800T ”

ボイル,レトルト向け易開封性包材「DIFAREN® E3700T E3800T」

石化技術本部

杉元 信博, 松原 弘明

< 開発の背景 >

包装材料に求められる機能には、美粧性、保護性、利便性、があります。近年、バリアフリーの観点から、消費者が簡単に手で開封できる包材が望まれ、様々な食品に易開封性包材が採用されています。

一方、食品の賞味期限の延長への関心は高まっており、ボイル、レトルト殺菌を施した食品の需要が拡大しています。また、これらの食品は、蓋材を手で開封し、電子レンジで加熱調理することで簡単に食べられる形態へと移行する動きが見られます。しかしながら、これらの蓋材の多くは、ボイル、レトルト等の高温殺菌に耐え得るために非常に強固なものが多く、この問題を解決した蓋材フィルムが求められています。

当社は、これらのニーズに対応すべく、ボイル、レトルト等の高温殺菌に耐え、かつ消費者が容易に開封できる蓋材シーラントフィルムとして、“ DIFAREN E3700T, E3800T ” の開発、上市に成功しました。

< 製品の特徴 >

“ DIFAREN E3700T ” (弱接着)、“ E3800T ” (強接着) は高強度ポリエチレン(PE)と特殊ポリプロピレン(PP)を使用し、当社独自の高次多層化技術を利用した層間剥離方式のPP容器用易開封性フィルムです。その特徴を以下に示します。

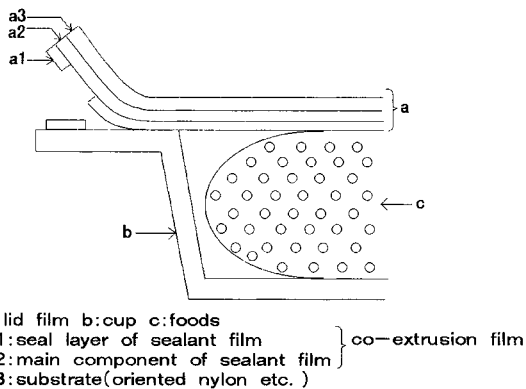


Fig.1 Interlayerable peeling mechanism.

層間剥離開封機構による易開封性

易開封性包材は、シール部の剥離メカニズムにより界面剥離、凝集剥離、層間剥離の3種類に大別されます。層間剥離 (Fig.1) は、シールされる最内層として被着材(容器)と同じ樹脂を用い、該樹脂層と隣接する接着層にて開封強度を制御しています。そのため、他の剥離方式に比べて、以下の特徴があります。

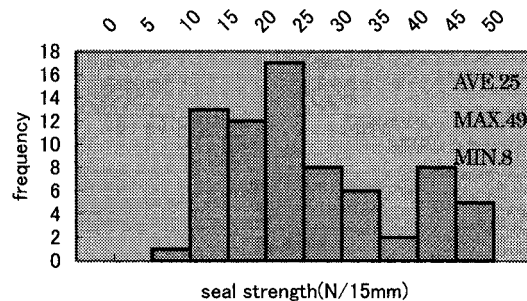


Fig.2 Seal strength of usual film.

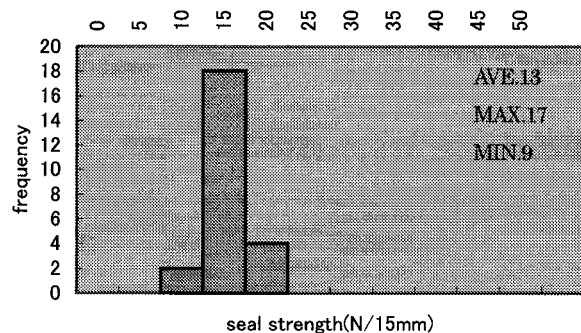


Fig.3 Seal strength of E3700T.

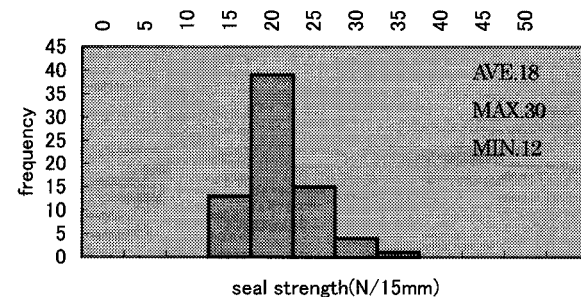


Fig.4 Seal strength of E3800T.

- ①シールされる最内層に被着材と同系統の樹脂を使用しているため、シールが完全になり、夾雑物シール性に優れる。
- ②各層は相溶性のない樹脂ブレンドによらないため、透明性が維持される。
- ③開封強度は、最内層と接着層の層間強度に依存しているため、安定している。
- ④蓋材の破壊は、最内層を破壊するエネルギーと層間剥離エネルギーを加えた力を要するため、衝撃、振動に強く、輸送中のもれ等の事故に有効である。

従来の凝集剥離方式のレトルト用易開封性フィルムは、主成分が被着材と同じPPのため、高温高压シールにより部分的に完全接着となり、シール強度のバラツキが発生し易く、結果として、開封しづらい上、開封時に蓋材が切れる等の問題を抱えておりました(Fig.2)。それらを考慮して“DIFAREN E3700T、E3800T”は、主原料にPE系樹脂を使用することで、従来フィルムのバラツキの原因である、高温高压シールによる蓋材と容器との完全接着を抑えることに成功しています(Fig.3、4)。また、層間剥離機構を有することから前述の特徴を有し、接着層樹脂の変更により弱開封強度の“E3700T”、強接着の“E3800T”を用意する事で、多様なニーズに対応します。

DIFAREN E3700T

“DIFAREN E3700T”は、層間剥離の特徴を有した易開封性フィルムです。高温雰囲気下でのシール強度の低下が非常に少ないため(Fig.5)、殺菌時の破裂を懸念することなく蓋材に易開封性を付与することが出来ます。また、含気量の多い殺菌に耐え得る熱封緘強度を有しており、従来の易開封性フィルムでは実現出来なかったレトルト殺菌時の冷却工程短縮及び含気ボイルが可能となります。

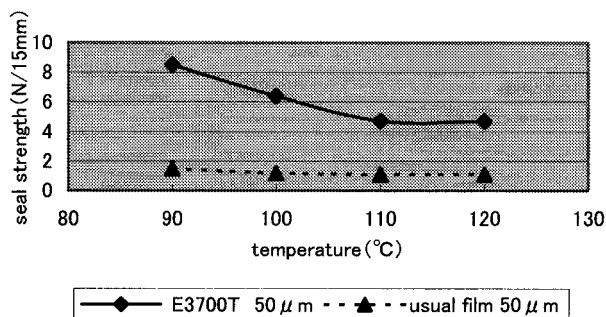


Fig.5 Seal strength in high temperature condition.

DIFAREN E3800T

粗雑な荷扱い、ワゴンセール等に耐え得る充分なシール強度を有し、かつ、開封強度のバラツキが少なく消費者が確実に開けられる蓋材の設計が可能になります。また、従来のレトルト用易開封性フィルムと同等の耐熱性を有し、100 を超える高温殺菌が可能です。

< 将来の展望 >

昨今の無菌米飯等の食品に見られるように、食品のロングシェルフライフ化と包材の利便性追求に伴いレトルト用易開封性フィルムは今後も需要が増大していくものと思われます。

当社では更なる付加価値を施した高機能易開封性フィルムの研究開発を行い、ユーザーの皆様に満足いただける製品群を構築していく所存です。

お問い合わせ先

石化技術本部

フィルム技術グループ

TEL: 0480-48-1974

PPS Compounds for Optical Pick-up Base “ DIC・PPS[®] FZ-3600-L3 ”

光ピックアップベース用成形材料「 DIC・PPS[®] FZ-3600-L3 」

EP技術本部
弓立 恭彦

< 開発の背景 >

近年急激な技術革新が進んでいるIT関連用途の中で、PPS樹脂の精密寸法安定性に優れた特長を生かし、音楽用CD、MDからコンピュータ用CD-ROM、DVD用の光ピックアップベース材料としての市場ニーズが高まってきています。この光ピックアップとは、CD、MD等の情報を読み取るための部品で、光情報通信機器の重要な部品の一つです。

この光ピックアップの機構をFig.1に示します。レーザーダイオードから発せられた光はハーフミラーで反射し、対物レンズを通過してディスク面の情報を読み取ります。このディスク面で読み取った情報は同じ経路をたどり、ハーフミラーを通過した後フォトダイオードに伝わり処理されます。このハーフミラーが装着されている台座部品をピックアップベースといい、ハーフミラーの角度の微小変化がレーザー光軸に大きく影響するため、ピックアップベース材料特性として精密成形性に優れ、寸法変化が非常に小さいことが必須です。

PPS樹脂材料はこれらの要求特性をほぼ満足し、音楽用CDやMD、コンピュータ用CD-ROMを中心に採用されています。しかし最近ディスクの高密度化が進むとともに、従来よりも光軸特性の優れた材料が求められています。

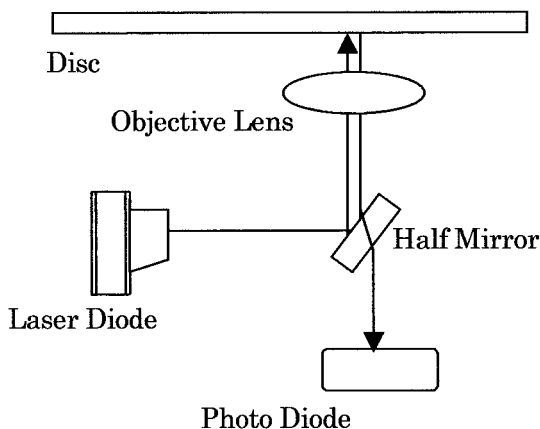


Fig.1 Optical axis line.

そこで光ピックアップベース用途における要求特性に対応した評価技術を確立するとともに、本用途に好適なPPS成形材料「 DIC・PPS FZ-3600-L3 」を開発しました。

< 製品の特徴 >

“ DIC・PPS FZ-3600-L3 ”はPPS樹脂、ガラス繊維、無機フィラーを主原料とし、押し機を用いて混練して得られる射出成形用材料（ペレット）です。

本材料に要求される特性としては、通常PPS樹脂に求められる精密成形性、良寸法特性といった材料特性に加えて、各社各様の異なった形状・成形条件においても光軸特性を満足することが最も重要です。具体的には低温（-20 ）から高温（90 ）の範囲において光軸変化、つまり寸法変化が小さいことが必要です。Fig.2及びFig.3にDIC独自に開発した光軸評価装置を示します。この光軸評価法は、ハーフミラーを装着した模擬成形品を恒温恒湿槽内に配置し、オートコリメータより発したレーザー光の反射位置をCCDカメラで受光、ビデオパターンジェネレータでデジタル化しコンピュータ処理を行う連続自動計測システムです。各温度での反射位置の変化量が小さい、つまり反射角が小さいほど光軸特性に優れているといえます。

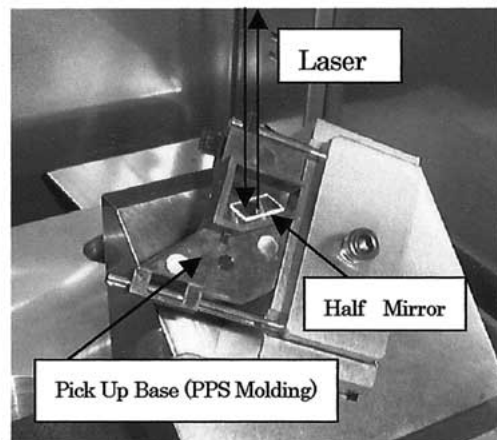


Fig.2 Evaluate method for optical axis(1).
(Molding and mirror equipments)

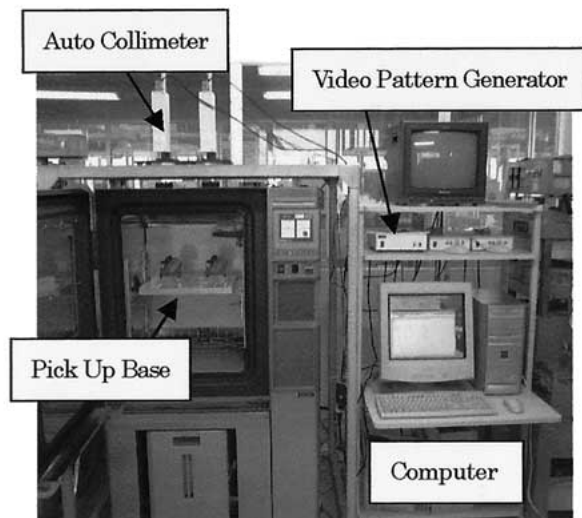


Fig.3 Evaluating method for optical axis(2).
(Auto Measuring System)

“ DIC・PPS FZ-3600-L3 ”は光軸特性評価方法によるデータをフィードバックしながら，特定範囲に制御されたガラス繊維長分布，樹脂粘度を有し，更に無機充填材料組成比率を最適化したPPS樹脂材料で，従来の光ピックアップベース用成形材料に比べて優れた光軸特性を有しています。

光軸特性

“ DIC・PPS FZ-3600-L3 ”と従来のPPS樹脂材料の光軸特性をFig.4及びFig.5に示します。現行の他PPS材料に比べると“ DIC・PPS FZ-3600-L3 ”光軸の変化量は小さく，光軸特性が改良されていることが判ります。

耐熱性

PPSは他のエンジニアリングプラスチックに比べて極めて耐熱性に優れています。特にガラス転移温度である90 以下では殆ど温度の影響を受けず，特性はほぼ一定です。

< 将来の展望 >

光関連機器は，今後CDからDVD関連まで幅広い分野で全体としての需要が急速に高ると予想されます。その中でもDVDや書き込み可能CD-RW DVD-RAMではディスクの高密度化及びレーザー高出力化が進むため，光ピックアップベース材料に対してもより高度な光軸特性と放熱特性が求められます。

また樹脂化が検討されている車両搭載用分野，特に夏場には車内温度が60 以上に曝される車両用のカーオーディオ，DVDナビゲーションシステム用の光ピ

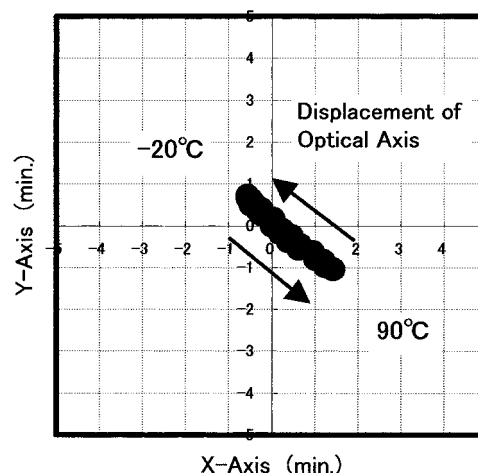


Fig.4 Optical properties of
“ DIC・PPS FZ-3600-L3 ”.

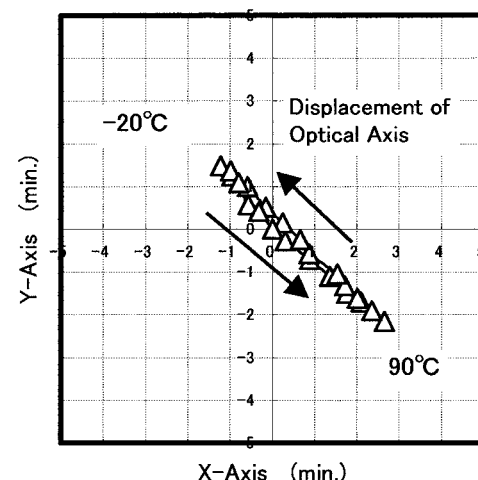


Fig.5 Optical properties of “ DIC・PPS ” G.P.grade.

ックアップベース材料としても，上述の優れた耐熱性を生かし，展開が図れると期待されます。

これら新規用途に関し最適な材料配合技術とコンパウンド技術，上記光軸評価技術を駆使し，新たな光ピックアップ用成形材料の開発のスピードアップを図っていく予定です。

お問い合わせ先

関西ポリマ関連技術研究所
EP技術本部
PPS技術グループ
TEL:0722-68-3775

Mass-coloring System for Synthetic Fiber with Special Colorants “ EG-MC, PG-MC ” Series Using Ultrasonic Feeder

超音波フィーダーを使用する繊維用着色剤ベースカラー「EG-MC ,PG-MC」シリーズ

応顔技術本部

三宅 研

< 開発の背景 >

繊維の着色法で紡糸前の液状物に顔料を添加して着色する方法を原液着色法と呼び、その着色剤を原着色剤と呼びます。顔料を使用するため染料に比べ耐候性が高く、自動車の内装・カーペット・ダストマット・人工芝・漁網等に使用されます。

原液着色法は紡糸ラインの色替えに時間を要するため、多量生産が中心でしたが、近年多品種少量生産化が進み、調色済み着色剤による着色では、多品種の原材料等の在庫管理や生産性の低下等が問題となっています。その対策として、原色（単品顔料）着色剤を紡糸時にブレンドする、いわゆるベースカラー法による着色法の開発を推進してきました。しかし、従来の着色剤と計量供給機による方法は、高倍率混合時の不均一性、高価な重量計量供給機の設置によるコストアップ等が問題となっていました。

今回開発した着色法は、従来の着色剤より顔料分を高濃度化し、ペレットサイズを微小化する事で、色相の均一化を実現し、さらに廉価でありながら高精度の定量供給が可能な超音波フィーダーと組合せることによって上記問題を一気に解決しました。

< 製品の特徴 >

着色システム

従来は着色剤ペレットと被着色樹脂を事前に計量混合し、紡糸用押出機に投入するのが一般的でした。これに対して本システムは、極小化した着色剤ペレット



Fig.1 The minimal and the usual pellet.

100gという少量でも高精度で供給することができる小型で安価な超音波フィーダー(Fig.2, 3)を用いる方式で、4~5台のフィーダーに原色着色剤を充填し、各色を設定比率で押出機中に供給し、混合しながら目標の色を発現させるものです。(Fig.4)

着色剤 - 微小ペレット “ EG-MC, PG-MC ” シリーズ
通常の着色剤は被着色樹脂と同じ2~3mmのサイズ

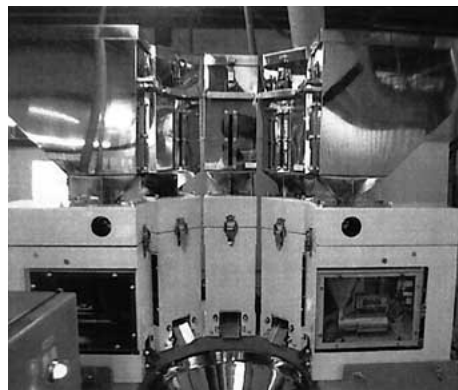


Fig.2 The ultrasonic feeder.

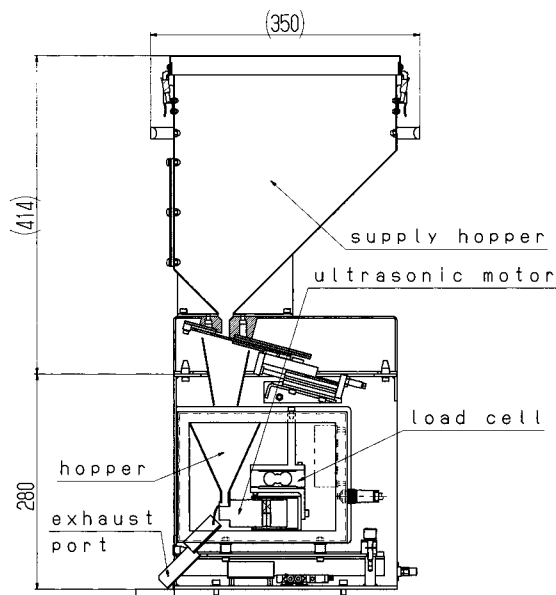


Fig.3 The detail of ultrasonic feeder.

ですが、本システムの着色剤“EG-MC, PG-MC”シリーズは直径、長さが1mmの円柱状ペレットです。個別に供給する超音波フィーダーを使用する事を目的に形状を調節しました。微小化することで以下の利点があります。

経済性

従来ペレットの30分の1程度の大きさのため押出機での均一化が容易で、着色剤の高濃度化による少量添加でも色相の均一性が得られ、着色剤コストを低減できます。

少ない濃度水準

従来のペレット状着色剤のベースカラーで均一な色相を得る為には、濃度水準を多数設定しなければなりません。微小ペレットの場合3水準以下で対応可能です。

飛散性

粉体着色剤は被着色樹脂との混合工程で飛散し作業環境を汚染し掃除・色替えに長時間を要しますが、微小ペレットは全く問題ありません。

生産合理化

準備しなければならない着色剤の色相は8種類で、濃度水準は3水準以下に設定されており、保管スペースの縮小と単純化、また納期調整、生産計画・準備にかかる作業時間の短縮等が可能です。

超音波フィーダー

超音波フィーダーは、愛三工業（株）殿が開発した微粒状の金属粉を計量しながら供給する超音波モータ

ー式粉体フィーダーをベースに、微小化した着色剤ペレットの使用が可能となるよう共同開発したものです。超音波振動による金属表面の楕円運動で、振動時間に比例して連続的に微小物を移動させます。構造は超音波を発生させる円柱状の超音波モーターとその上部のホッパーからなる単純なもので、重量変化を0.2秒以下でとらえ瞬時に振動量を変更し目標流量に制御します。その特徴は以下の通りです。

小型で安価

従来のロスイン型重量計量フィーダーでは、微量供給の高精度化と、低価格化が難しく、小型化にも限度がありました。超音波フィーダーは構造が単純で、部材数が少なく安価で小型化が容易です。

供給流量が高精度で少量設定が可能

小型軽量で微量の流量制御が瞬時にでき、波動がなく、従来困難だった1時間当たり100gという少量供給でも高い精度が保証されます。

目標供給流量まで約1秒

従来3分以上要した目標供給流量に、僅か1秒で達することが可能です。

掃除、切替が簡単

構造が単純で、排出と掃除が短時間にでき、補給ホッパーは取外し交換可能です。

個別の組成成分を直接押出機に供給可能

4～5種類の本製品の着色剤を従来の様に計量、混合する必要はなく、直接ベースカラーを押出機に供給しますので、計量・混合工程が不要になります。

< 将来の展望 >

超音波フィーダーの試験機を準備し、この着色法のアピールを行っています。この着色法は国内外へ特許出願済みであり、超音波フィーダーを使用する着色法には当社の着色剤を使用していただく事となるため、さらにお客様に満足して戴ける品質・システムを目指して開発を進めています。

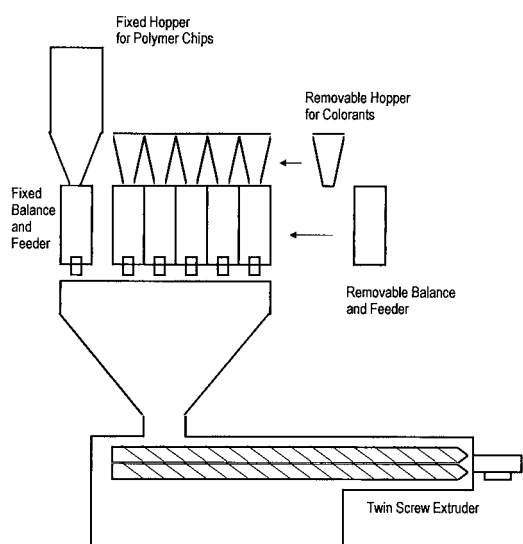


Fig.4 Coloring system for the spin dyeing of PET and PP fiber.

お問い合わせ先

吹田工場
 応顔技術本部
 カラーデザイングループ
 TEL:06-6381-8706

Double Coated Adhesive Tape “ #8810SA ”

耐衝撃性両面粘着テープ「#8810SA」

粘着加工材技術グループ

高野 博樹, 田邊 弘介

< 開発の背景 >

情報技術産業の発展により 携帯型情報端末の代表である携帯電話機は急速に普及しています。携帯電話機の液晶表示画面のスクリーンプレートやネームプレート等部品の固定には両面粘着テープが使用されています。

携帯電話機筐体の塗装には、傷付き防止のためシリコンオイルを含む紫外線硬化型塗料が使用されているため、両面粘着テープが塗装面に接着し難くなっています。また携帯電話機の小型化に加え、iモード等の普及により、液晶表示画面が拡大傾向にあり、部品を両面粘着テープで接着固定する面積も減少しています。

これらが原因で、携帯電話機を誤って落とした場合、両面粘着テープで固定した部品がその衝撃により剥がれてしまう問題が起きています。

当社ではこの問題にいち早く対応し、耐衝撃性を評価するための代用特性の確立と、粘着剤組成の検討を行い、落下衝撃にも耐えうる接着性とエネルギー吸収性を付与した耐衝撃性両面粘着テープ“ #8810SA ”を開発上市しました。

< 製品の特徴 >

“ #8810SA ”は新規に開発したアクリル系粘着剤を特殊な不織布の両側に塗工した両面粘着テープです (Fig.1)。

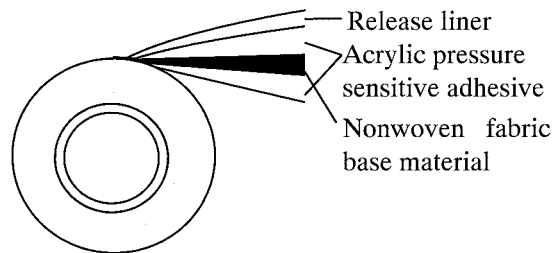


Fig.1 Construction of double coated adhesive tape.

“ #8810SA ”の特徴を次にまとめます。

- ①紫外線硬化型塗装面に対しても優れた耐衝撃性を有しています。
- ②透明性、光透過性に優れています。

耐衝撃性簡易評価法の考案

従来、携帯電話機の部品固定用途における両面粘着テープの耐衝撃性評価は、実際に何回も携帯電話機を落とし、部品脱落の有無を確認していたため多大な労力と時間が必要でした (Fig.2)。

そこで当社は、両面粘着テープの開発の迅速化と評価労力の軽減を目的とし、独自に簡易評価方法を考案し、携帯電話機メーカーに提案しております。

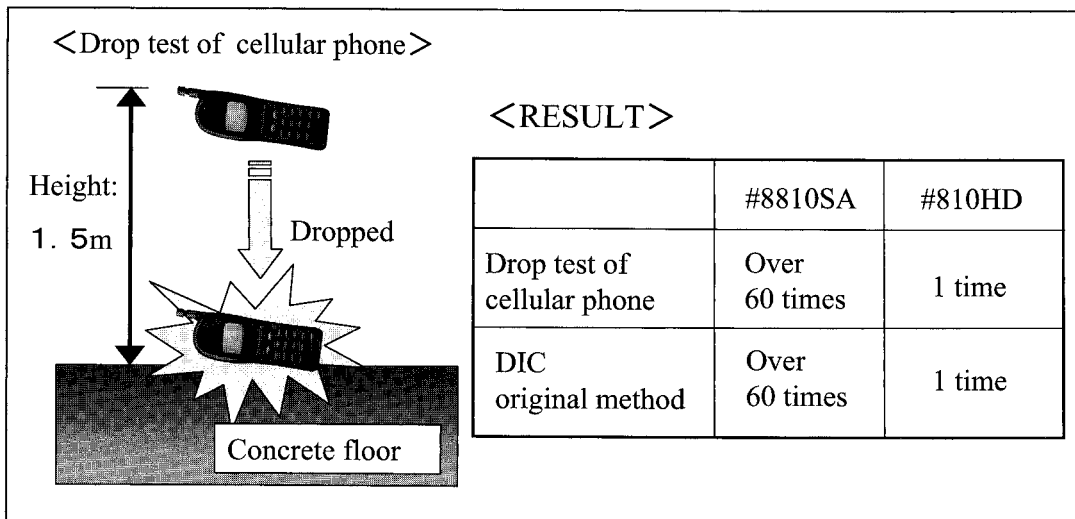


Fig.2 Shock absorption ability.

耐衝撃性の付与 その1 - エネルギー吸収性 -

携帯電話機を落とした際の部品の剥がれを防止するためには、落下衝撃時に加わるエネルギーを効率良く吸収する粘着剤を設計することが重要です。

携帯電話機を落とした際に発生する振動エネルギーの測定結果と、組成や分子量を変化させた粘着剤の動的粘弾性測定結果を解析する事で、振動エネルギーを効率良く吸収し、耐衝撃性に優れた新規アクリル系粘着剤の開発に成功しました。

耐衝撃性の付与 その2 - 接着性 -

落下衝撃時の振動エネルギーを粘着剤で吸収するためには、両面粘着テープが携帯電話機塗装面に十分に接着していることも必要です。

落下衝撃により両面粘着テープに加わる応力は、通常の接着力測定の際に加わる応力に比べはるかに高速域にあります。一般に粘着剤等の粘弾性体は、経験則である温度 - 速度換算則により、速度から温度へパラメーターを変換することができます。この換算則によると、高速域の挙動は、低温域のそれに相当します。

低温下での接着性を付与することにより、落下時の高速変形にも耐えうる接着性を確保できました。

当社従来品“#810HD”と開発品“#8810SA”の紫外線硬化型塗装面に対する低温下ピール接着力比較をFig.3に示しました。“#810HD”は-10以下でガラス状態に移り接着力が消失する傾向が認められるのに対して、“#8810SA”は-30以下でも優れた接着力を維持しています。

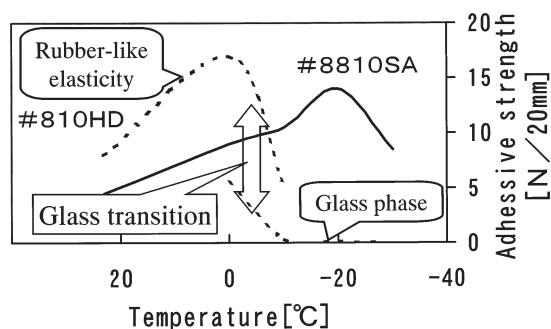


Fig.3 Adhesive strength to the surface coated by UV coating.

光透過性の付与

視覚での着信確認や意匠性向上のため、携帯電話機の背面に光透過型銘板を接着固定することがあります。

携帯電話機内部の光源から両面粘着テープを介して光透過型銘板を発光させているため、両面粘着テープには優れた光透過性が要求されます。

そこで粘着剤含浸性に優れた特殊不織布を採用することで両面粘着テープの透明性を大幅に向上することに成功し、優れた光透過性を付与することができました。(Fig.4)

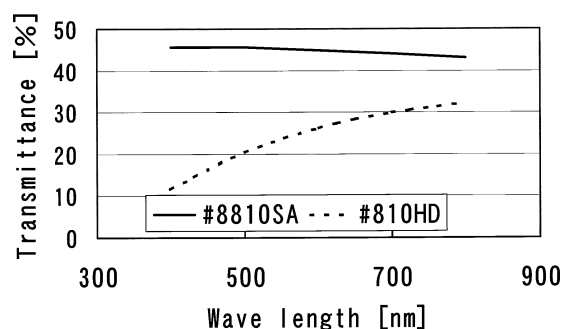


Fig.4 Light transmittance of adhesive tape.

< 将来の展望 >

まもなく世界中で使用可能な次世代型携帯電話機の通信サービスがスタートし、さらなる普及率拡大が期待されます。“#8810SA”は既に国内主要携帯電話機メーカーで実用化し、優れた耐衝撃性が実証されています。また全世界の市場は、日本市場の約10倍の規模があり、世界進出に向けてさらなる実績拡大を目指しています。

これら粘着剤開発で培った粘弾性評価技術は、粘着剤の基本設計を行う上で有効な評価技術であり、本開発で得られた成果を今後の開発にも役立てていきたいと考えています。

お問い合わせ先

蕨工場

タック技術本部

粘着加工材技術グループ

TEL:048-446-0235

Preservative “BESTCIDE® NS” and Fungicide “BIOCUT® BM30” for Low VOC Products

低VOC対応製品向け工業用防腐剤「ベストサイド® NS」、
防かび剤「バイオカット® BM30」

アグリ・食品技術本部
矢辺 茂昭，熊野 正信

< 開発の背景 >

環境問題が高まる中で、シックハウス症候群のように室内で発生する環境問題にも注目が集まっています。これは、室内環境から発生するホルムアルデヒド、トルエンのようなVOC(Volatile Organic Compounds：揮発性有機化合物)が原因と考えられています。これら物質による生活環境の汚染は、居住者の健康や快適さの質を損なうため望ましくなく、改善が求められています。厚生労働省は、「室内空気に係わるガイドライン案」を発表しており、環境中のVOC濃度を規制しようとしています。

一方、塗料などの工業製品中には、微生物の汚染、腐敗を防ぐための防腐剤が含まれています。また、製品中でのかびの繁殖を防止するために、防かび剤を使用しています。これらの塗料などの工業製品は、室内中で使用されることも多く、含有する防腐剤、防かび剤からのVOC発生が問題になっています。しかし、従来の防腐剤、防かび剤には、エチレングリコール、プロピレングリコールなどの溶剤を含むものが多く、VOC対応製品向けには不十分でありました。

今回当社では、低VOC対応製品向け無溶剤ディスパース型工業用防腐剤「ベストサイドNS」、防かび剤「バイオカットBM30」の開発に取り組み、上市致しました。

< 製品の特徴 >

一般に、防腐剤、防かび剤には、溶剤溶解型製品とディスパース型製品の2種類があります。溶剤溶解型製品には、エチレングリコール、プロピレングリコールなどが溶剤として用いられています。一方、ディスパース型製品においては、通常は凍結防止、結晶析出防止のために溶剤が用いられていました。当社は、ディスパース型製剤で溶剤を使用せずに、安定的に有効成分を分散出来る方法を見だし、本製品の上市に至りました。

●ベストサイドNS

有効成分

BIT (1,2-Benzisothiazolin-3-one) を15%含むディスパース型防腐剤。BITは、多種類の細菌に対する

殺菌作用をもつ防腐剤で、変異原性がなく安全性が高い事から幅広く用いられている有効成分です。

低VOC対応

従来、凍結防止や結晶析出防止のために使用されていたグリコール等を含めた全ての有機溶剤を含んでいません。105℃、3時間での加熱残分測定により求めたVOC成分量をTable 1に示します。“ベストサイドNS”では、VOC成分が2.9%であり、溶剤溶解型製品の39.1%及びディスパース型製品の12.1%と比較して大幅に減少しています。本製品の熱分析データをFig.1に示します。横軸が加熱温度、左縦軸が重量減少を表しています。本データは、100℃以下では、水由来の重量減少がおこなっていますが、100~170℃近くまで、重量減少がほとんど見られていません。従っ

Table 1 Analysis of the Content for Each BESTCIDE Product

Product	Type	Water (%)	Dry weight (%)	Volatile organic compounds weight(%)
BESTCIDE NS	Dispersed type	77	20.1	2.9
BESTCIDE 200K	Solvent type	29	31.9	39.1
BESTCIDE 300	Dispersed type	55	34.9	12.1

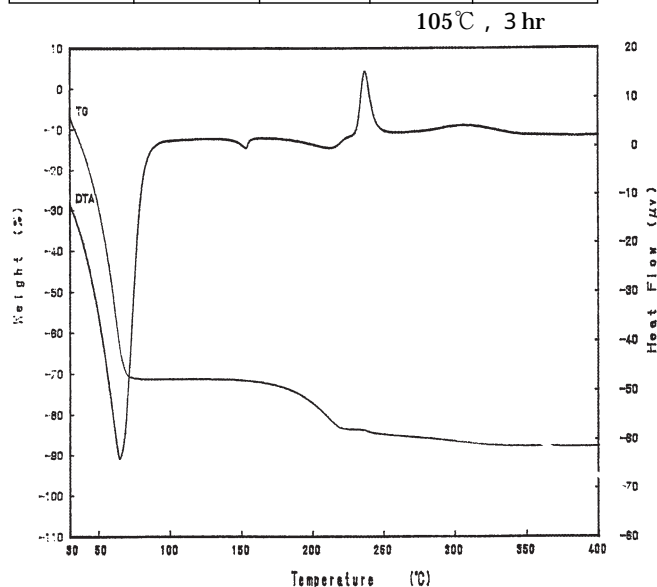


Fig.1 Differential thermal analysis of “BESTCIDE NS”.
TG; Thermo Gravimetry,
DTA; Differential Thermal Analysis

て、本製品は、より高い温度においても、VOC成分が少ない製品となっています。

●バイオカットBM30

有効成分

カルベンダジン (2-(methoxycarbonylamino) benzimidazole) を30%含むディスパーズ型防かび剤。カルベンダジンは、多種類のかびに対して防かび効果を有する有効成分です。

低VOC対応

本製品は、凍結防止や結晶析出防止のために、従来製品で合計約10%含まれていたエチレングリコールとプロピレングリコールを含有していません。Table 2に示すように、“バイオカットBM30”では、VOC成分が1.3%であり、従来型のディスパーズ型製品の9.8%と比較して減少しています。また、本製品の熱分析データをFig2に示します。ここでも本製品は、“ベストサイドNS”と同様に、より高い温度においてもVOC成分が少なくなっています。

2製品とも塩素などのハロゲン化合物及び化学物質管理促進法指定化学物質を含まず安全性の高い製品です。

Table 2 Analysis of the Content for Each BIOCUT Product

Product	Type	Water (%)	Dry weight (%)	Volatile organic compounds weight(%)
BIOCUT BM30	Dispersed type	62.1	36.6	1.3
Current product	Dispersed type	52.2	38.0	9.8

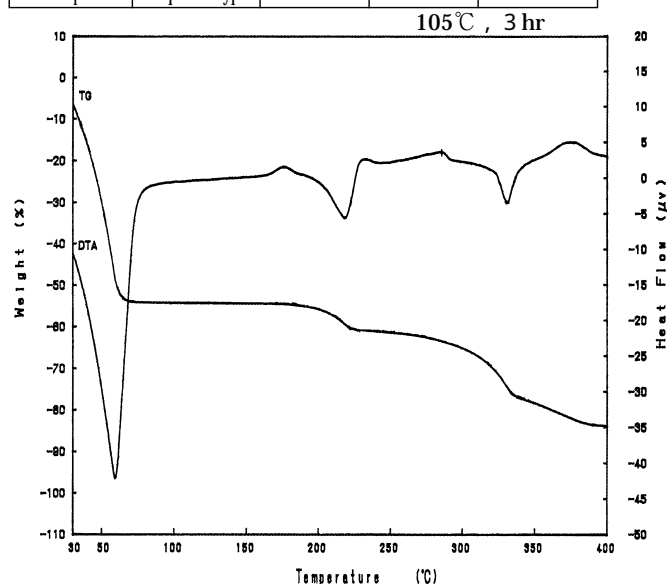


Fig.2 Differential thermal analysis of “BIOCUT BM30”.
TG; Thermo Gravimetry,
DTA; Differential Thermal Analysis

< 将来の展望 >

塗料業界では、VOC対策を重視した製品開発が行われています。また塗料業界以外の接着剤、エマルジョン剤などの分野においても、VOC対応型製品が上市されていくと思われます。今回上市した無溶剤ディスパーズ型工業用防腐剤“ベストサイドNS”，防かび剤“バイオカットBM30”は、各分野で幅広い使用が期待されています。

お問い合わせ先

総合研究所
 アグリ・食品技術本部
 アグリケミカル技術グループ
 TEL : 043-498-2113