

レジンテクノロジー

Resin Technology

小島 靖 Yasushi Kojima

新事業本部 筑波総合研究所 基盤技術開発センタ

100年前の創業以来、当社の各種製品にはさまざまな樹脂からなるレジンテクノロジーが使われてきた。高放熱絶縁製品では、高次構造の形成により高熱伝導性を示す新規なエポキシ樹脂を開発した。さらに新たな分析技術を背景にフィラーとの相互作用による熱伝導性発現を明らかにすることで高度な製品設計を可能としている。また、紫外線硬化樹脂の重合開始機構の解析や熱硬化物中の微量な硬化促進剤成分の検出など、新たな分析技術の開発が新製品設計を支えている。一方、リグニンの熱硬化性材料としての検討やシルクフィブロインの化粧品用途への活用などバイオマスレジンの検討も進めている。このようにレジンテクノロジーは、今後も、時代に合わせた樹脂材料、分析技術などを提供することで、当社の発展に寄与していくと期待している。

Since the establishment of our business a century ago, resin technology comprising various kinds of resin has been used for many products. For products with high thermal conductivity and insulation, we have developed new epoxy resin with higher order structures and higher thermal conductivity. Moreover, thanks to our new analytical technique, we have clarified the thermally conductive property by revealing the interaction between the filler and resin, which has enabled us to design advanced products. Furthermore, the development of new analytical techniques, such as the detection of a minute amounts of accelerator in the thermosetting composite and analysis of the polymerization initiation mechanism of the UV curable resin system have also supported new product design. Recently, we have been studying biomass resin technology, including lignin resin for thermosetting materials, and silk fibroin for cosmetic applications. These resin technologies are expected to help develop our new business, providing new resin materials and new analytical techniques for the new era in future.

1 初めに

当社の創業は100年前(1912年)に日立製作所日立工場の一角で開始した国産モーターに使用する「絶縁ワニス」の研究を開始したことにより、その後の当社の樹脂技術(レジンテクノロジー)のルーツとなっている。

モーターの絶縁材料から始まった当社の樹脂材料の研究は、成形材、配線板や封止材などに使用されるフェノール樹脂、エポキシ樹脂などに拡大していった。それらの「成形する」という技術から、例えば自動車用成形材料の技術やFRP、発泡ポリスチレンなどの事業も生まれた。また、絶縁ワニスのように「塗る」という機能からは塗料用樹脂製品が派生し、そこで培われたアクリル樹脂の技術が配線板用感光性フィルム用の感光性樹脂の研究の基礎ともなった。一方で「接着する」という機能は、接着剤や粘着剤に用いられるアルキルフェノール樹脂、アクリル樹脂などに展開された。さらに「塗る」技術は、感光性フィルムなどの塗工技術をもとに電子機器などの保護フィルムやディスプレイ用異方導電性フィルムや光学フィルム、光導波路などの製品につながっている。

このように、当社の製品にはさまざまな樹脂が使われてきた歴史がある。熱硬化性樹脂、光硬化性樹脂、熱可塑性樹脂などの多様な樹脂に関するレジンテクノロジーの蓄積は、今後も当社がさまざまな新規分野に展開する際の大きな力となると信じている。

2 レジンテクノロジーの取り組み

以下、当社が最近進めている新しい分野に関するレジンテクノロジーから見た取り組みを何例か紹介したい。

2.1 レジンの構造を制御する

図1に、当社が開発した自己配列しやすいメソゲン骨格を分子内に導入した高熱伝導性樹脂のコンセプトを示した¹⁾。この樹脂は高次構造を容易に形成することができ、ミクロ的には異方で秩序性の高い多数の結晶的構造を有する。さらに熱硬化反応によりマクロ的にはランダムな状態のまま固定安定化することで等方的な高熱伝導性を示す。開発した新規エポキシ樹脂は高い放熱性が要求されるハイブリッド車などの電装部品²⁾³⁾、やLED照明部材などへの応用が進められている。

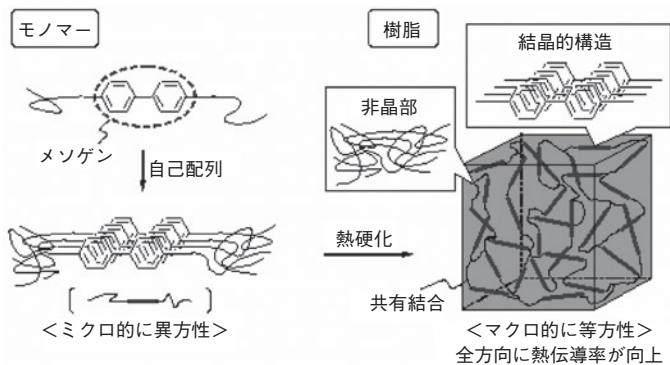


図1 高次構造制御による樹脂自身の高熱伝導化コンセプト
Figure 1 Concept of thermal conductive epoxy resin

しかし、従来樹脂を新規樹脂に置き換えるだけで高性能な製品が簡単に得られるわけではない。樹脂の構造そのものを十分に解析することは当然だが、加えて、実際にその樹脂が製品の中でどのような構造を取り製品の特性にどのような効果を与えているのかまでを明らかにすることが重要である。このように樹脂中の構造と特性の関係を明らかにすることにより、最適な製品設計が可能となり、短期間での確かな改良を行うこともできる。

例えば、図1で示した樹脂を使って高放熱高絶縁性の材料を得るには熱伝導性の高い無機フィラーを大量に配合することが必要だが、フィラーの選択や分散、あるいは硬化方法の違いなどにより放熱性や絶縁性が大幅に変化する。

図2はメソゲン含有エポキシ樹脂と六方晶窒化ホウ素h-BNから成る全方向に40 W/(m・K)以上の高い熱伝導性と60 kV/mm以上の絶縁性を有する高放熱絶縁材料のXRD(X線回折)解析結果である⁴⁾。メソゲン含有エポキシ樹脂をコンポジット化すると、充填されたフィラーが障害物となって偏光顕微鏡やAFMによる高次構造の確認ができない。しかし、XRD測定では $2\theta = 3.5^\circ$ 付近に樹脂の高次構造形成(スメクチック構造)形成による周期構造を示すピークが確認でき、さらにこのフィラー存在下では樹脂単独硬化物での熱伝導率 $0.33 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ より高い $0.45 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ の熱伝導率を示すことが分かった。図3は放熱性の高いフィラーとして使用される α -アルミナおよび窒化アルミニウムAlNの焼結基板上で硬化させたメソゲン含有エポキシ樹脂のXRD測定結果である⁵⁾。アルミナ(a)では、膜厚方向に2.2 nmの周期構造に由来する強い回折ピークが高次まで出現したのに対し、AlN(b)では周期構造の規則性は低く、AlNはメソゲン含有エポキシ樹脂を配向させにくいことが示唆されている。すなわち、用いるフィラーの種類によってメソゲン含有エポキシ樹脂の配向状態が変化することが明らかになった。このような分析技術を駆使することにより、フィラーとの相互作用が具体的なデータとして得られるようになり、フィラーの選択性、表面処理の必要性などの重要な情報が直接、製品開発に生かせるようになっていく。

2.2 レジンテクノロジーを支える分析技術

上記のように、新しい樹脂の創製には、単に材料組成、官能基の種類、分子量、変性材料の選択などだけではなく、高度な分析技術に裏付けされたレジンテクノロジーの適用が必要不可欠である。当社では、新製品開発の促進につながるような新しい分析技術の開発を常に行っている。

紫外線(UV)硬化樹脂の分析例を示す。UV硬化樹脂は、コーティング材料から感光性フィルム、ディスプレイ用OCA(Optical Clear Adhesive, 光学透明接着剤)など幅広い用途で利用されている。図4、5、表1に、アクリル酸-2-フェノキシエチル(PEA)を高感度なオキシムエステル系開始剤(OXIME-01)で光重合をした系においてMALDI-TOFMSを利用して末

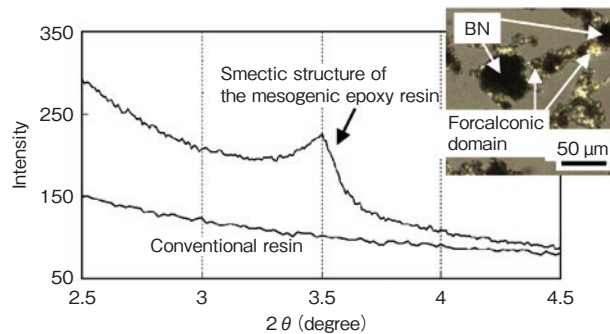


図2 メソゲン含有エポキシ樹脂、窒化ホウ素からなる高熱伝導材料のXRD測定結果
Figure 2 XRD analysis of the mesogenic epoxy resin / BN filler composite with high thermal conductivity

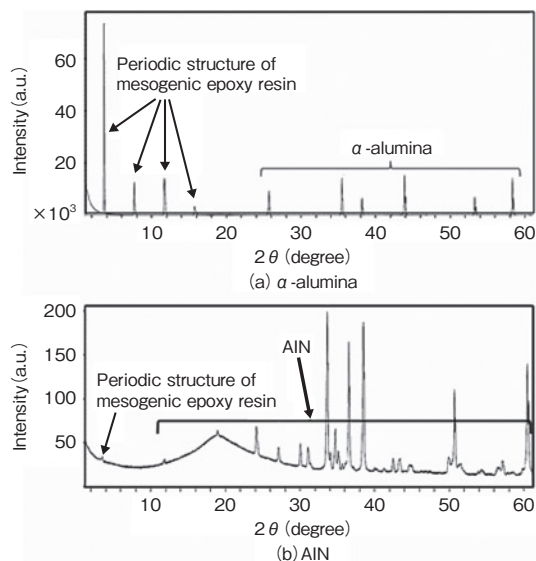


図3 α -アルミナおよびAlNの焼結基板上で硬化させたメソゲン含有エポキシ樹脂のXRD測定結果
Figure 3 XRD patterns of the thin mesogenic epoxy resin layers cured on (a) α -alumina and (b) AlN plates

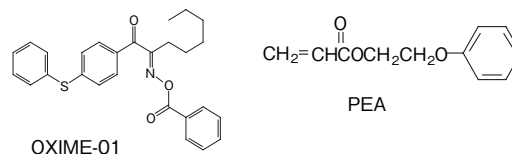


図4 OXIME-01およびPEAの分子構造
Figure 4 Structural form of OXIME-01 and PEA

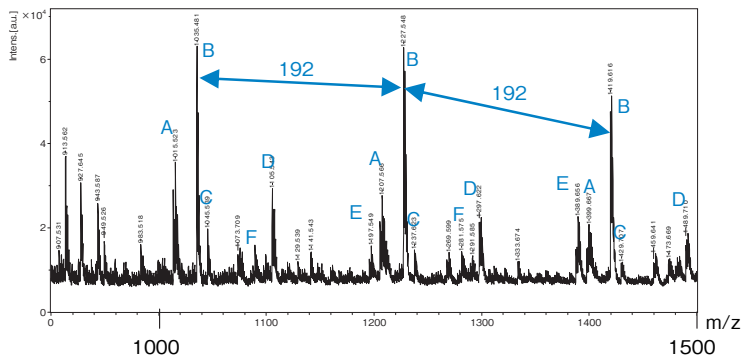






図5 PPEAのMALDI-TOFMS測定結果
Figure 5 MALDI-TOFMS spectra of PPEA

表1 OXIME-01の末端基解析結果
Table 1 Results of terminal group analysis for OXIME-01

Peak group	Molecular Ion Peak	
	General formula	Assigned
A	32+192n	HO-CH ₂ -(PEA)n-H
B	244+192n	HO-CH ₂ -(PEA)n- 
C	62+192n	HO-CH ₂ -(PEA)n-CH ₂ -OH
D	122+192n	 -(PEA)n-H
E	214+192n	 -(PEA)n-H
F	106+192n	 -(PEA)n-H

端基分析を行い、開始剤の重合開始機構を検討した結果を示した⁶⁾。溶媒として用いたメタノールが連鎖移動剤として働き、メチロールラジカルが重合開始種になっていることや、ベンゾイルオキシラジカルやベンゾイルラジカルの存在など新たな知見が得られた。このような知見により各種ラジカルの反応速度への影響などを明らかにすることができ、新製品設計に役立っている。

なお、当社技術の顕現性を明確に示せるような分析技術を構築することは、上記のように多くの労力をかけて開発した製品の不当なコピーを防ぐことにも有効である。

図6の例は、配線板中のエポキシ樹脂硬化物に使用されている硬化促進剤や変性材を最終の硬化物の中で特定した例である⁷⁾。硬化促進剤は使用される量が非常に少なく、また、硬化物中に取り込まれてしまうため、従来ではその種類も量も容易に解析することができなかった。しかしダイナミックヘッドスペースガスクロマトグラフィー質量分析法(DHSGC-MS)を用いることで、エポキシ樹脂硬化物中のイミダゾール硬化促進剤の検出・同定が可能となった。このような分析技術の開拓によって、市場に出された製品から特許侵害を証明することも可能となり、製品競争力の強化に貢献している。

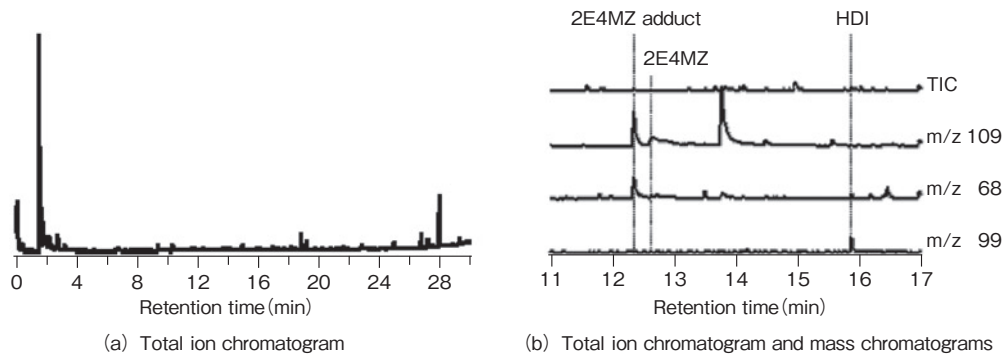


図6 熱分解(300 °C/15 min)した銅張積層板のDHSGC-MS測定結果
Figure 6 DHSGC-MS results of copper-clad laminate degraded at 300 °C/15 min

3 バイオマスレジン

最後にバイオマス樹脂への取り組みを紹介したい。

レジンは『樹脂』と称されるように、元々は天然物由来の材料が主であったが、現在では石油由来の樹脂が多くを占めている。しかしながら、近年の石油発掘技術の革新やシェールガスの利用などで、その論調は弱くなっているものの、石油枯渇を懸念した脱石油、脱二酸化炭素の潮流は強くなっている。このため、バイオマス樹脂の研究は年々、盛んになっている。

植物由来樹脂としては、糖質を醗酵させて得られた乳酸を原料としたポリ乳酸(PLA)やバイオエタノールを原料としたバイオポリエチレンなどが有名であるが、いずれも気象状況に左右されるトウモロコシなどの可食性植物を原料としている。

そこでバイオマス樹脂として木質成分の約25%を構成するリグニンに着目した。リグニンは天然のポリフェノール樹脂と言ってもよく、当社の源流技術である熱硬化性樹脂技術による応用ができると考えたことによる。図7に水蒸気爆砕法により得られた溶剤可溶性リグニンをエポキシ樹脂の硬化剤として用いた成形材料の物性評価を示した。リグニンの持つ天然のネッ

トワーク構造を生かすことで、フェノールノボラックを用いた場合に比べて、曲げ強度、曲げ弾性率ともに高い値を示すことが分かる⁸⁾。

従来の樹脂では、樹脂そのものの組成や分子構造、分子量などを変え、特性を向上しようとする検討が主であった。しかし、リグニンのようなバイオマス系の樹脂材料の場合、それをいかに使いこなすかが大きな課題になる。バイオマス材料を原料としても変性を繰り返すのでは、LCA(Life Cycle Assessment)が通常の石油系樹脂と同等となり、脱二酸化炭素技術とは言えなくなる。現在、天然材料の利点を生かせるような種々のアプリケーション開拓を進めている。

次にシルクフィブロインを用いた検討例を紹介する。シルクフィブロインは生糸の主成分のタンパク質であり動物系バイオマス材料となる。タンパク質は天然の超高分子量ポリマー材料とも言え、その特性を生かすことにより石油由来の材料では得られない新たな価値が生まれると考えている。

図8に開発したシルクフィブロインを原料とした多孔質体の例を示した。柔らかい触感と高吸水性、保水性、耐熱性などを備えており、化粧品用途や医療部材用途への適用を検討中である⁹⁾。

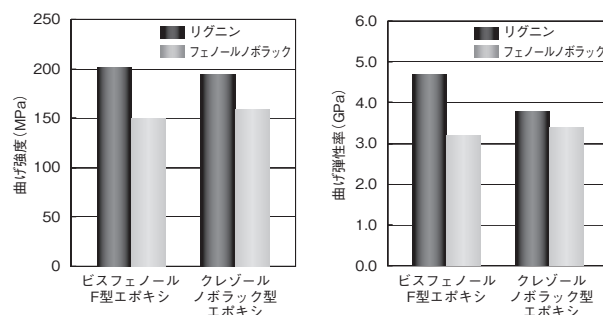


図7 リグニンまたはフェノールノボラックを用いたエポキシ硬化物の曲げ強度および曲げ弾性率

Figure 7 Bending strength and bending modulus of epoxy resin composite using lignin or conventional novolak resin



図8 シルクフィブロインからなるシート状の多孔質体の例
Figure 8 Example of sponge sheets made from silk fibroin

4 レジンテクノロジーの役割

以上、本文で紹介したように樹脂の構造を制御し、さらに架橋構造、結晶構造などを制御することで、従来では考えられない特性を得ることができるようになった。また、バイオマスポリマーのように天然が生み出した構造をそのまま生かす取り組みも進行中である。分析技術のさらなる向上は、これらの樹脂の開発を支えるためだけではなく、自社技術を守るための強い武器にもなる。当社のレジンテクノロジーは、これらの多様な技術を総合したものであり、今後も変化する時代に合わせた樹脂材料、分析技術などを提供することで、当社と世の中の発展に寄与していくものと期待している。

【参考文献】

- 竹澤由高, 日立化成テクニカルレポート, No.53, 5-10, (2009-2010)
- 電気学会:「世界を動かすパワー半導体」, (オーム社, 2009)
- 橋本富仁, “熱制御材料としての高分子への期待”, 高分子, 59(2), 65(2010)
- 宋士輝, 福島敬二, 田中慎吾, 竹澤由高, 高分子討論会予稿集, 61(2), 3874-3875(2012)
- 吉田優香, 田中慎吾, 竹澤由高, 高分子討論会予稿集, 61(2), 3406-3407(2012)
- 海野晶浩, 平井修, 村松有紀子, 鍛治誠, 衣笠晋一, 高橋かより: 第61回ネットワークポリマー講演討論会 講演要旨集, 113, (2011)
- 桃崎太郎, 山口一夫: 第60回ネットワークポリマー講演討論会 講演要旨集, 115, (2010)
- 小船美香, 小山直之, 菊地郁子, 後藤昭人: 第60回ネットワークポリマー講演討論会 15-16(2010)
- 角直祐, 草木一男, 町田朋子, 小林一稔, 玉田靖: 第18回ポリマー材料フォーラム講演要旨集, 201(2009)