

不飽和ポリエステル樹脂の硬化構造解析法と架橋度評価法

Cured Structure Analysis and Cross-Linking Evaluation of Unsaturated Polyester Resins

下影 卓二* ・ 奥本 佐登志* ・ 日高 優** ・ 中川 尚治**
Takuji Shimokage Satoshi Okumoto Masaru Hidaka Takaharu Nakagawa

浴槽などに用いられている不飽和ポリエステル樹脂の硬化構造の解析において、化学的な前処理を必要としない固体 NMR 分析およびレーザーラマン分析による架橋度が亜臨界水分解法による有機酸定量法の結果と良く一致することから、これらの方法はこの樹脂の架橋度測定方法として有効であることを見いだした。

また、樹脂のみの硬化メカニズムにおいて架橋度が約 70 % で飽和することについては、架橋剤であるスチレンとマレイン酸エステルの反応が遅いこと、架橋が進むにつれて共重合生成物の運動性が低下することが原因と推測される。さらに、スチレン配合比の増加により架橋部分のスチレン数が増加していることも示唆された。

In the cured structure analysis of unsaturated polyester resins used for bathtubs and kitchen products, the values of cross-linking obtained by solid NMR and laser Raman analyses have been found to be effective as a method of measuring cross-linking of the resin after confirming good agreement with the quantitative analysis result of organic acids using the sub-critical water hydrolysis method.

In addition, saturation of cross-linking at around 70% in the curing mechanism of resin only is presumed to come from the slow reaction of styrene, the cross-linking agent, and maleate compounds, and the declining mobility of copolymerization products as cross-linking advances. It is also suggested that the number of styrene molecules in the linking part increases on increasing the composition ratio of styrene.

1. ま え が き

熱硬化性樹脂である不飽和ポリエステル（以下、UP 樹脂と記す）は、ガラス繊維や無機充填材などを加えた繊維強化プラスチック（FRP）として軽量で高強度という特徴を活かし、浴槽等の製品に広く使われている。UP 樹脂は不飽和ジカルボン酸、多価アルコール、および架橋剤から成り、基本的な樹脂配合構成としては図 1 に示す無水マレイン酸（MA）-プロピレングリコール（PG）-スチレン（St）系が挙げられる。MA と PG からエステル共縮合物を合成した後、ラジカル重合によって St と共重合することで硬化し、図 2 に示すようなネットワークポリマが形成される。

一般的に UP 樹脂を含む熱硬化性樹脂は、前処理なしに架橋硬化構造を分析することが困難である。これまでのアルカリ溶融による加水分解物の分析事例では、MA : PG : St = 1 : 1.87 : 3.95（モル比）の系において、硬化物中に

スチレンホモポリマはほとんど存在せず、マレイン酸部の二重結合の反応率は 82 %、分解により得られたマレイン酸スチロール樹脂の分子量は 640 と求められている^{1), 2)}。またスチレン配合量を多くすると、より長い架橋体を生成することも報告されている。しかし、加水分解せずに硬化物のまま分析した事例はほとんどない。化学的な前処理をせずに UP 樹脂の硬化構造を分析できれば、加水分解時の熱分解による影響がなくなることから、より正確な架橋度を求められる。その結果、材料の物性や最適配合の設計などを製造工程にフィードバックすることが可能となり、品質の向上などにも貢献できると期待される。

* パナソニック電工解析センター（株） Panasonic Electric Works Analysis Center Co., Ltd.

** 先行技術開発研究所 Advanced Technologies & Development Laboratory

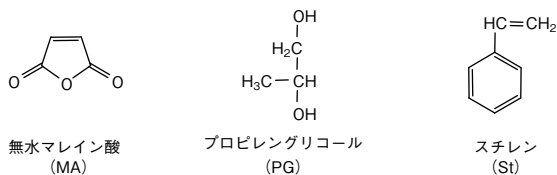


図1 UP樹脂の構成成分

本稿では、化学的な前処理をしない固体核磁気共鳴 (NMR) 分析とレーザーラマン分析による架橋度評価法を提案するとともに、これらの方法による分析値と、硬化物を加水分解する亜臨界水分解法による分解物の分析値とを比較してその妥当性の検証を行う。また、UP樹脂におけるスチレン配合比による架橋反応性の検討から、その硬化メカニズムを明らかにしたので以下に報告する。

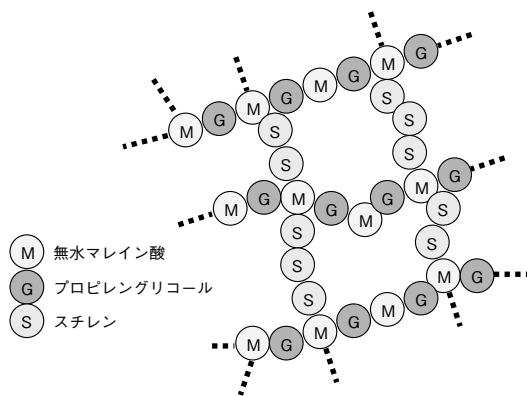


図2 UP樹脂の構造

2. 実験

2.1 評価用サンプルの作製

評価するUP樹脂硬化物の作製方法を図3に示す。

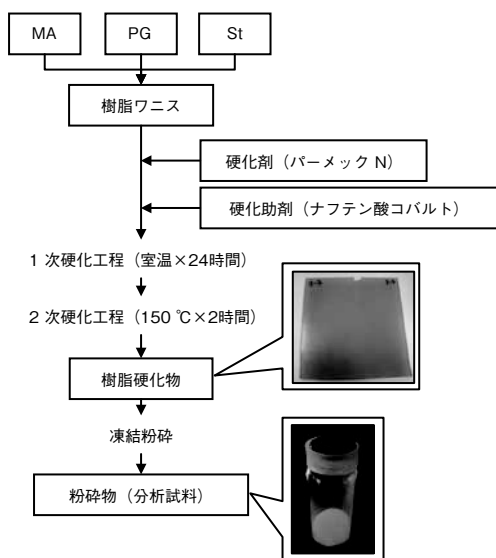


図3 UP樹脂硬化物の作製方法

MA, PG, および St とともに和光純薬製の試薬を用い、表1に示す配合比で樹脂ワニスを作成する。なお、MAとPGによるポリエステル重量平均分子量が約 4×10^3 になるように反応時間を調整する。硬化剤としてはパーメック N (メチルエチルケトンパーオキシド, 日本油脂製) を、促進剤としてはナフテン酸コバルト (ナカライテスク製) を添加していったん室温で硬化させた後、さらに 150℃で2時間の加熱により硬化を促進させて樹脂硬化物を作製する。また、実際のFRP成形品に近い試料として、樹脂にリゴラック M540 (昭和高分子製) を使用し、ガラス繊維と充填材 (炭酸カルシウム) を加えた硬化物も作製する。

表1 UP樹脂の配合比

樹脂	MA (mol)	PG (mol)	St (mol)
UP 0.5	1.0	1.0	0.5
UP 1	1.0	1.0	1.0
UP 2	1.0	1.0	2.0
UP 3	1.0	1.0	3.0

2.2 硬化物の各種分析方法

2.2.1 固体NMR分析

固体NMR分析はブルカーバイオスピニング社製NMR分析装置 (AVANCE III 400 MHz) を用いる。1次元 ^{13}C -NMRの定量スペクトル測定にはDDMAS法を、2次元 ^1H - ^{13}C -NMRスペクトルの測定はHETCOR法を用いる。サンプルは凍結粉砕法により粉末にして測定する。

2.2.2 レーザラマン分析

レーザラマン分析はHORIBA JOBIN YVON社製のレーザラマン分光分析装置 (LabRAM HR-800UV) を用い、レーザ波長 633 nm の He-Ne レーザで行う。

硬化成形品のサンプルは凍結粉砕法により粉末にして測定し、未硬化のワニスの測定は光路長 10 mm の溶液セルによるマルチパスセル測定システムを用いる。

2.2.3 亜臨界水分解法による有機酸定量法

亜臨界水分解法によるUP樹脂の加水分解については、サンプルと水酸化ナトリウム水溶液を反応管 (有効容積 20 mL) に充填し、230℃、2.8 MPaで2時間処理を行う^{3), 4), 5)}。分解物を含む水溶液に含まれる遊離有機酸の定量にはイオンクロマトグラフ分析装置 (日本ダイオニクス製, DX-500) を、カラムには IonPac AS12 A および IonPac ICE-ASI (ともに日本ダイオニクス製) を用いる。

2.2.4 亜臨界水分解法による分子量分布測定

亜臨界水分解法によるUP樹脂分解物の分子量分布測定には、東ソー製のゲル浸透クロマトグラフ (GPC) 装置 (HLC8120 GPC) を用いる。カラムには TSKgel Super HM-H (東ソー製) を、分子量測定用標準試料にはポリスチレン (東ソー製) を用いる。

2.2.5 物性値測定

ガラス転移点 (T_g) の測定は、エスアイアイナノテクノロジー製の動的粘弾性 (DMA) 測定装置 (EXSTAR DMS6000) を用いる。

3. 結 果

3.1 固体NMR分析による硬化反応解析

図4に、合成した各UP樹脂硬化物の1次元固体¹³C-NMRスペクトルを示す。168 ppmのピークはスチレンによって架橋している単結合の炭素に隣接したフマル酸部位のエステル基、161.6 ppmのピークは架橋していない二重結合の炭素に隣接したフマル酸部位のエステル基と考えられる。

これらのピークの帰属を確かめるため、UP 0.5に対してHETCOR法による2次元固体¹H-¹³C-NMRスペクトルの測定を行う。そのスペクトルを図5に示す。図のa, b, c点から¹³C側の168 ppmのピークはC-C単結合と結合した水素原子との相関があり、dおよび、e点から¹³C側の161.6 ppmのピークはC=C二重結合と結合した水素

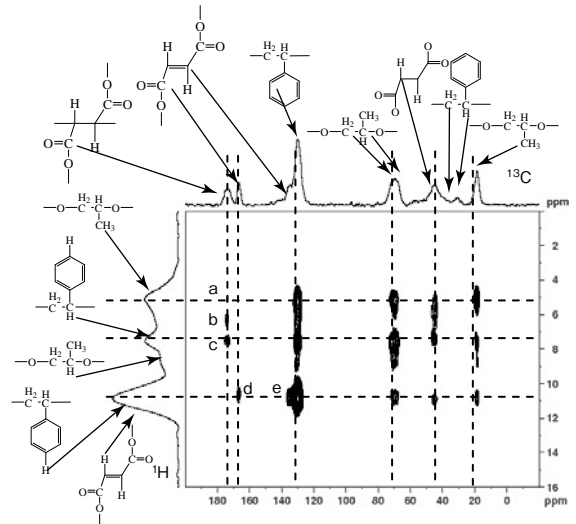


図5 UP樹脂 (UP 0.5) の2次元固体¹H-¹³C-NMRスペクトル

原子との相関があることがわかる。

したがって168 ppmのピークは架橋部のエステル基、161.6 ppmのピークは未架橋部のエステル基に帰属

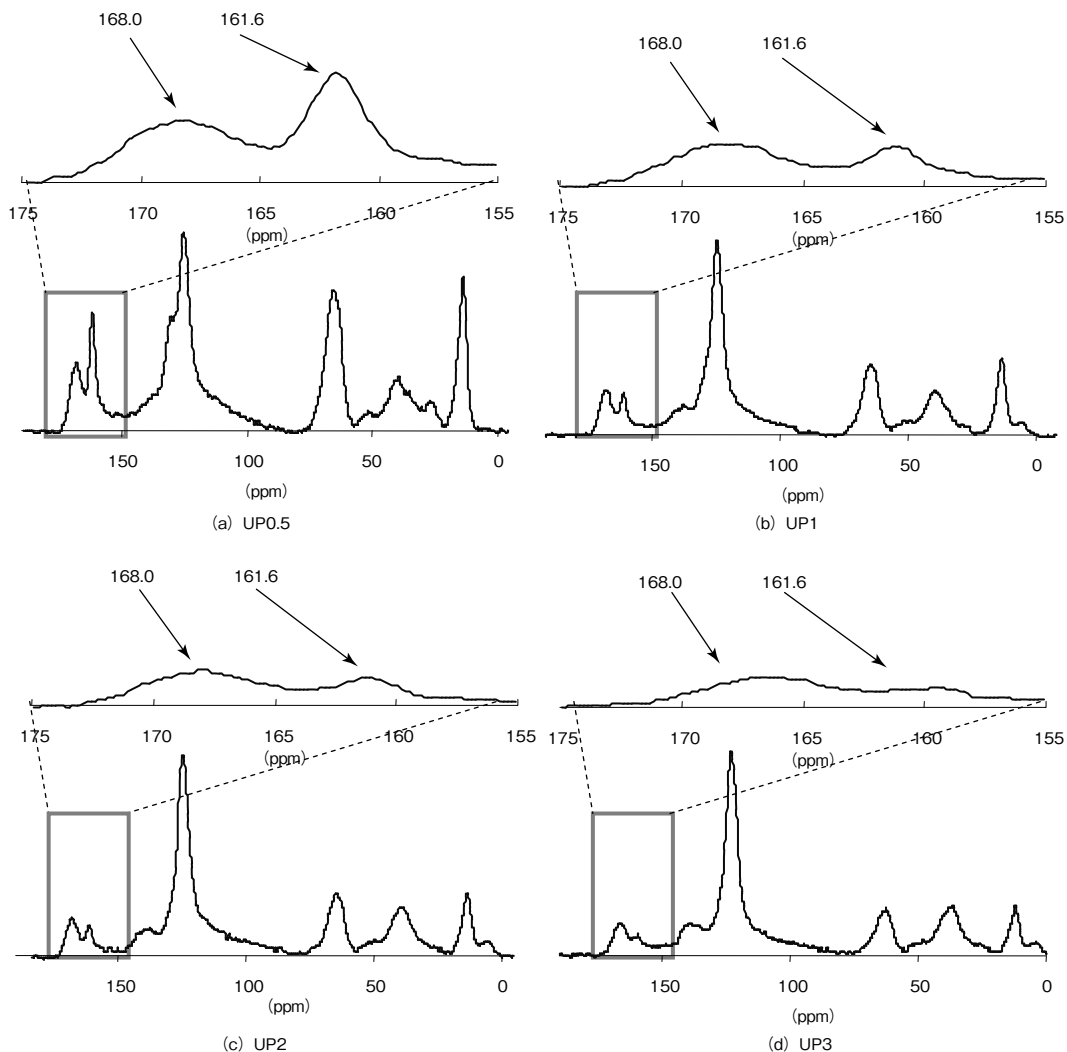


図4 UP樹脂の1次元固体¹³C-NMRスペクトル

している。同様に、他のサンプルについても1次元固体¹³C-NMRスペクトルを測定し、これら二つのエステル基ピークのピークフィッティングにより求めたピーク面積から得られる架橋度を表2に示す。スチレン配合比の増加により、UP 0.5からUP 1の間では架橋度が高くなるが、UP 1からUP 3では60～70%で飽和する。なお、図6に示すガラス繊維と充填材を含む実際のFRPの1次元固体¹³C-NMRスペクトルにはフマル酸部位のエステル基ピークがないことから、その架橋度は樹脂のみの場合よりも高いと考えられる。

表2 各分析法におけるUP樹脂の架橋度

樹脂	固体 NMR 分析	レーザラマン分析	亜臨界水分解法
UP 0.5	0.34	0.53	0.47
UP 1	0.60	0.63	0.67
UP 2	0.62	0.68	0.61
UP 3	0.65	0.72	0.58

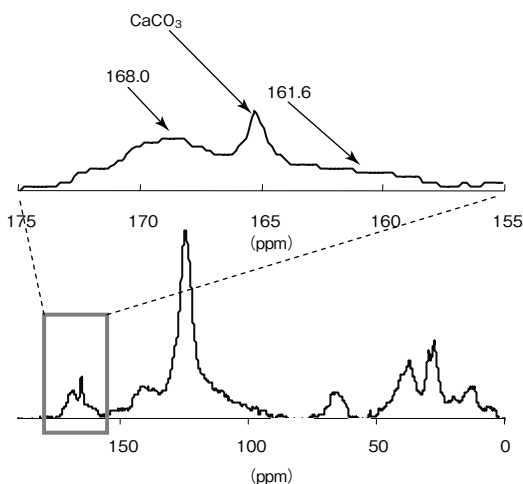


図6 FRP成形物の1次元固体¹³C-NMRスペクトル

3.2 レーザラマン分析による硬化反応解析

図7に合成した各UP樹脂硬化物のレーザラマンスペクトルを示す。1741 cm⁻¹はエステル基のピーク、1645 cm⁻¹はマレイン酸エステル³⁾のC=C結合ピーク、1666 cm⁻¹は転位によって生じるフマル酸エステル⁴⁾のC=C結合ピーク、1633 cm⁻¹はスチレンモノマ⁵⁾のC=C結合ピーク、1607および1589 cm⁻¹はスチレンの芳香環のピークに帰属する。いずれのサンプルもスチレンのC=C結合ピークは検出されていないことから、スチレンは完全に反応していることがわかる。

スペクトルをエステル基のピーク強度で規格化すると、スチレン量の多い配合ほどマレイン酸エステル³⁾のC=C結合ピークとフマル酸エステル⁴⁾のC=C結合ピークが小さい。ピークフィッティングにより求めた二つのピーク面積の合計と未硬化のワニスのC=C結合ピーク面積から得られる架橋度を表2に示している。スチレン配合比と架橋

度の関係は、固体NMRによるものとはほぼ同じ傾向であることがわかる。

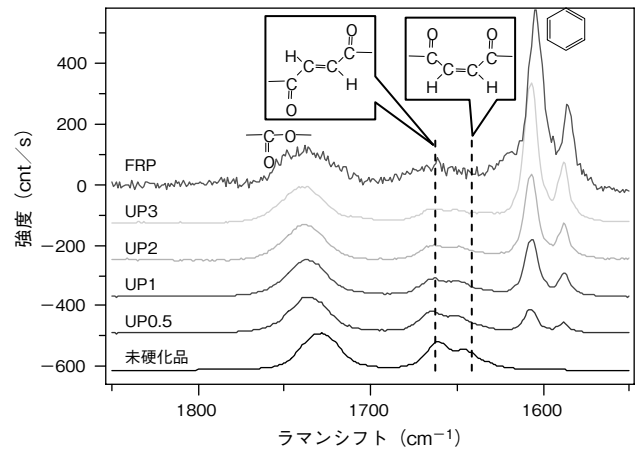


図7 UP樹脂のレーザラマンスペクトル

3.3 亜臨界水分解法による硬化反応解析

合成したUP樹脂硬化物を亜臨界水で分解して得られた有機酸をイオンクロマトグラフ分析により定量分析し、未反応のフマル酸量から架橋度の算出を行う。その結果を表2に示している。スチレン量に対する架橋度の傾向は前述の二つの分析方法とほぼ同様である。

3.4 亜臨界水分解による架橋部分の硬化構造解析

合成した各UP樹脂硬化物を亜臨界水で分解した際、遊離有機酸やグリコール類のほかスチレン-フマル酸共重合体(SFC)も回収される^{3), 4), 5)}。このSFCの分子構造は架橋部分の分子構造を反映している。そこで、ゲル浸透クロマトグラフ(GPC)分析によりSFCの分子量分布を測定する。数平均分子量(Mn)、重量平均分子量(Mw)、およびMw/Mnの値を表3に示す。スチレン量の増加に伴い、Mwも増加する傾向があることがわかる。

さらに1次元¹³C-NMRスペクトル(ゲーテッドデカップリング測定法)により、UP 1およびUP 3のスチレン部位とフマル酸部位の比を求めたところ、それぞれ約2:1および約3:1であり、スチレン架橋間の長さが増大していることを示唆している。UP 1の熱クロロホルム抽出物(抽出率1.3%)について、IRスペクトルを調べた結果、文献1)の記載と同様にスチレンホモポリマは確認されていない。

表3 SFCの分子量分布

樹脂	Mn	Mw	Mw/Mn
UP 0.5	1.30×10 ⁴	4.77×10 ⁴	3.66
UP 1	1.32×10 ⁴	5.04×10 ⁴	3.81
UP 2	1.49×10 ⁴	5.58×10 ⁴	3.74
UP 3	1.74×10 ⁴	6.37×10 ⁴	3.67

3.5 UP樹脂の物性値

合成した各UP樹脂硬化物のDMAによるガラス転移点(T_g)、および密度の測定を行う。その結果を表4に示す。スチレン配合比の増加に伴い、T_gはいったん上昇した後低下するが、密度は単調に減少する傾向がある。

表4 UP樹脂の物性値

樹脂	T _g (°C)	密度 (g/cm ³)
UP 0.5	157	1.24
UP 1	184	1.21
UP 2	188	1.19
UP 3	179	1.17

4. 考 察

4.1 架橋度における各分析方法の妥当性

図8に示すように、前処理を行わない固体NMR分析とレーザラマン分析の架橋度の値はほぼ同程度であり、スチレン配合比による架橋度変化の傾向も同じである。また亜臨界水分解法による分解物分析法でも同じ傾向を示している。なおこの方法でスチレン配合比の増加に伴って架橋度が若干減少していることについては、熱分解によるフマル酸の劣化が起きているものと推測される。このことから固体NMR分析およびレーザラマン分析による架橋度測定結果は妥当であり、これらの分析法が硬化構造分析に有効であることがわかる。

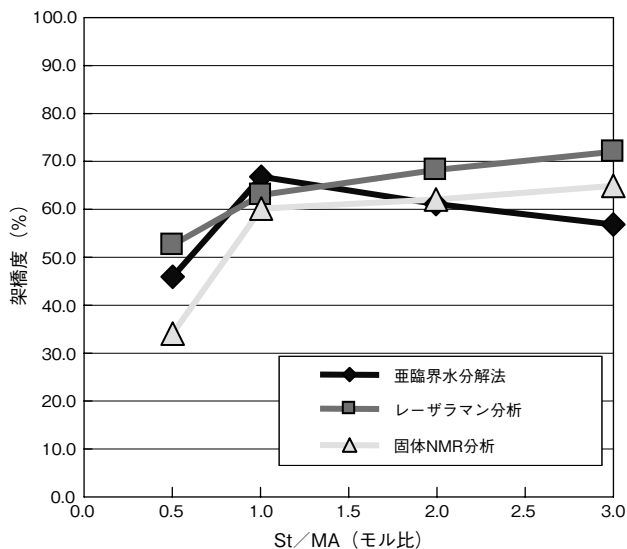


図8 UP樹脂架橋度のスチレン配合比依存性

4.2 UP樹脂の架橋度と硬化構造

図8でも示しているように、3.1節から3.3節で述べたいずれの分析方法においても、St/MAが1以下ではスチレン配合比の増加に伴って架橋度が高くなるが、1より大きくなると60~70%の架橋度で飽和する傾向がみられる。また3.4節で示したように、スチレンの配合比を増加

させることにより架橋間のスチレン量が増加し、架橋間の長さが増大していることを示唆している。スチレンとフマル酸エステルの反応はスチレン同士の反応よりも速いため、共重合しやすいことが報告されており⁶⁾、スチレンホモポリマが生成されないこともこの理由である。一方スチレンとマレイン酸エステルの反応は遅く、スチレンが残存する可能性が高い⁶⁾。そのほかに架橋度が飽和する理由としては、硬化反応が進むにつれて共重合生成物の運動性が低下し、反応点であるラジカル末端近傍には反応し得るポリエステル鎖の不飽和酸部位が存在しなくなり、運動性の高いスチレンモノマのみが存在するため、スチレン架橋間の長さが増大して不飽和基が残存することが考えられる。文献1)においても架橋度は100%になっていないが、今回の結果よりも10%程度高い。その理由としては、使用しているポリエステルの重量平均分子量が本稿では約4200であるのに対して文献では約700であり、運動性に違いがあるためと考えられる。

一方、実際に使用しているFRP中の樹脂は今回作製した樹脂のみの硬化物よりも高い架橋度を示しているが、これは架橋点となるフマル酸部位が分散されて効率良く架橋することができるためであると推測される。

4.3 UP樹脂硬化物の物性値と硬化構造

スチレン配合比の増加による架橋間の長さの増大により、硬化構造において空隙が増加し、密度の低下が生じているものと考えられる。またスチレン配合比増加に伴い、いったん上昇して低下するT_gの挙動については、硬化構造において空隙の増加に加えて架橋度の影響も受けていると考えられる。

5. あとがき

浴槽などに用いられている不飽和ポリエステル樹脂の硬化構造の解析において、化学的な前処理を必要としない固体NMR分析およびレーザラマン分析による架橋度が亜臨界水分解法による有機酸定量法の結果と良く一致することから、これらの方法はこの樹脂の架橋度測定方法として有効であることを見いだした。

また、樹脂のみの硬化メカニズムにおいて架橋度が約70%で飽和することについては、架橋剤であるスチレンとマレイン酸エステルの反応が遅いことと、架橋が進むにつれて共重合生成物の運動性が低下することが原因と推測される。さらに、スチレン配合比の増加により架橋部分のスチレン数が増加していることも示唆された。

今後は、原料の異なる各種UP樹脂の硬化構造を解析することで硬化反応に関する知見を蓄積し、最適配合について検討していく予定である。

本研究において、固体NMR分析に関して協力いただき

たブルカーバイオスピン株式会社 畑中 稔 博士に感謝の意を表します。

*参考文献

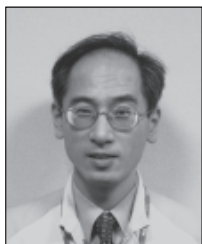
- 1) 後藤 憲三, 鈴木 武教: ポリエステル樹脂の架橋共重合状態の分析, 高分子化学, 第 12 卷, 第 122 号, p. 258-265 (1955)
- 2) 後藤 憲三: 不飽和ポリエステルの研究, 高分子化学, 第 11 卷, 第 110 号, p. 238-244 (1954)
- 3) 中川 尚治, 卜部 豊之, 前川 哲也, 日高 優, 瀬戸 和夫, 宮崎 敏博, 吹挙 昌宏, 去来川 光男, 泉谷 卓見, 下 嘉男, 奥本 佐登志, 下影 卓二, 才本 雅子, 山下 留美, 畑 秀樹, 坂口 仁美, 吉村 毅, 勝山 美紗, 藤井 七瑠美: 亜臨界水分解による FRP の水平リサイクル技術の開発, 地球環境保全関係産業技術開発促進事業平成 14 年度研究成果報告会要旨集, p. 85 (2003)
- 4) 中川 尚治, 卜部 豊之, 前川 哲也, 日高 優, 宮崎 敏博, 岡 健司: 亜臨界水分解による FRP リサイクル法, 松下電工技報, Vol. 54, No. 1, p. 23-29 (2006)
- 5) 中川 尚治, 井東 達雄, 日高 優, 卜部 豊之, 吉村 毅: 亜臨界水分解による FRP の高付加価値化・水平リサイクル技術, ネットワークポリマ, Vol. 29, No. 3 p. 158-165 (2007)
- 6) T. Alfrey, J. J. Bother, H. Mork : Copolymerization, Interscience Publishers, Inc. New York (1952)

◆執筆者紹介



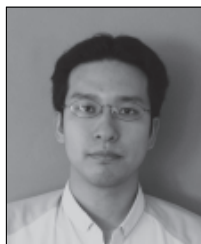
下影 卓二

パナソニック電工解析センター(株)
博士(理学)



奥本 佐登志

パナソニック電工解析センター(株)
博士(理学)



日高 優

先行技術開発研究所



中川 尚治

先行技術開発研究所