SANS および SAXS によるフェノール樹脂硬化物の構造解析

和泉 篤士, 中尾 俊夫*, 岩瀬 裕希**, 柴山 充弘*

(住友ベークライト株式会社 研究開発本部 コーポレート R&D センター,
東京大学 物性研究所 附属中性子科学研究施設*,
一般財団法人 総合研究科学機構 東海事業センター 利用研究促進部**)

Structural Analysis of Cured Phenolic Resins using Complementary SANS and SAXS

Atsushi Izumi, Toshio Nakao*, Hiroki Iwase** and Mitsuhiro Shibayama*

Corporate R&D Center, Sumitomo Bakelite Co., Ltd.,
Neutron Science Laboratory, Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo* and
Comprehensive Research Organization for Science and Society**

ABSTRACT

The structure of cured phenolic resins prepared by compression molding of a deuterated phenolic resin oligomer and nondeuterated hexamethylenetetramine as a curing agent was investigated using complementary small-angle neutron and X-ray scattering techniques. The results indicate that (i) cross-links are randomly distributed over the range 3–1600 nm and (ii) the spatial inhomogeneity of the cross-links in that range is very small and negligible in comparison with the inhomogeneity associated with the internal fractal interfaces in terms of the fluctuations of the neutron and X-ray scattering length densities.

Keywords: *thermosetting resins, phenolic resins, cross-link inhomogeneity, small-angle neutron and X-ray scattering*

1. はじめに

フェノール樹脂は 1907 年にベークランド博士によって発明された世界で初めてのプラスチック(合成樹脂)である。機械特性、絶縁性、耐熱性、耐溶剤性などの特性に優れるため、電気、機械、建材、輸送機器など様々な工業分野で不溶不融の熱硬化性樹脂として現在も広範に利用されている[1]。フェノール樹脂の基本骨格はフェノールとメチレンで構成される三次元の架橋ネットワーク構造である(Fig.1)。その架橋ネットワーク構造は、

Fig.1 Chemical structure of phenolic resins.

ヘキサメチレンテトラミン(HMTA)などの硬化剤を用いてノボラックと呼ばれるオリゴマーを加圧下で熱硬化させることで容易に得ることができる。一方で、生成する架橋ネットワークの高次構造に関しては、不溶不融という構造解析上の制約によって、その発明から 100 年以上が経過した現在においても殆ど明らかとされていない[2-5]。樹脂の更なる高性能化のためには、架橋ネットワーク構造と材料物性の相関把握に基づく材料設計技術の確立が必要となる。その要素技術として架橋構造とその不均一性の解明は必須であり、フェノール樹脂のみならず熱硬化性樹脂の研究開発において共通の重要課題の一つである。

不溶不融となった熱硬化性樹脂の構造解析手法としては、走査型および透過型電子顕微鏡が広く用いられている。一般に、熱硬化性樹脂の破断面やエッチング表面のモルフォロジーを観察すると粒子状構造(nodule)が確認され、nodule と架橋不均一性の関係について 1950 年代より多くの議論がなされている[6-12]。その結果導き出された二つの仮説は、(1)nodule 内部と外部は各々高架橋および低架橋密度領域であり、樹脂破断が nodule 周囲の低架橋密度領域で生じるために破断面には nodule

構造が形成される[12], (2)未架橋樹脂であるポリメタクリル酸メチルやポリスチレンでも同様の構造が観察されたことより, **nodule** は破断現象そのものに起因するモルフォロジーであって架橋不均一性とは関係がない[13], という全く異なるものである. いずれの仮説においても, その検証のためには架橋不均一性の解明が重要な鍵となるが, 熱硬化性樹脂における不均一性の評価手法は未だ確立されていない.

一方で, 熱硬化性樹脂と同様に三次元のネットワーク構造を有する架橋ハイドロゲル(例えば, ポリ N-イソプロピルアクリルアミドゲルなど)においては, 光・中性子・X 線散乱法などによって不均一性に関する様々な知見が得られており, 架橋不均一性の制御によって機械特性を向上させた機能性高分子ゲルが開発されている[14-20]. これらの手法を熱硬化性樹脂の構造解析に適用できると, 熱硬化性樹脂における不均一性の更なる解明と樹脂の更なる高機能化が期待される.

そこで, 我々は架橋ハイドロゲルの構造解析で有効な小角中性子散乱法 (SANS) および小角 X 線散乱法 (SAXS) について, フェノール樹脂硬化物の構造解析への応用を試みた. ハイドロゲルの不均一性解析において特に威力を発揮する溶媒膨潤法は, 熱硬化反応後に不溶不融となったフェノール樹脂には適用できない. そこで, 軽水素 (H) と重水素 (D) のコントラストによって生じる中性子散乱を利用し, SANS による架橋点分布の解析を検討した. 架橋点と樹脂マトリックスとの間に H/D コントラストを付与する分子設計として, ノボラック型の重水素化フェノール樹脂オリゴマー (NVD) [21] および H 体の HMTA を用いて成形したフェノール樹脂の硬化物を SANS によって解析することで, D 体樹脂マトリックス中に存在する HMTA 由来の CH_2 からなる架橋点の分布を観測できることが期待される. 更に, SAXS による相補的な構造解析を行ったので紹介する[22].

2. フェノール樹脂硬化物の SANS と SAXS

測定試料は, 熱プレス機を用い, 成形用材料をディスク状 (直径約 24 mm, 厚み約 1 mm) に圧縮成形したものを用いた (Fig.2). NVD に HMTA を添加したものは 165°C で圧縮成形後, 常圧下 175°C で 6 時間の熱処理を行った. HMTA 添加量は官能基当量 (NVD10) およびその半量 (NVD05) とした. 硬化剤を含まない NVD のみも 60°C で圧縮成

Fig.2 Synthesis of partly deuterated phenolic resins.

形した (NVD00). SANS 測定は JRR-3 ガイドホールに設置されている東大物性研究所の小角散乱装置 SANS-U を用いて実施した[23-25]. SAXS 測定は SPring-8 の BL03XU ビームライン第二ハッチにおいて実施した. 測定に用いた中性子および X 線の波長は各々 0.7 および 0.1 nm とした.

硬化物の SANS および SAXS を Fig.3 および Fig.4 に示す. SANS は 3–1600 nm のサイズに相当する $q = 0.004\text{--}2 \text{ nm}^{-1}$ において冪乗則を示し, SAXS でも同様の結果が得られた. なお, $q > 0.5 \text{ nm}^{-1}$ における SAXS の立ち上がりは, 炭素(C)

Fig.3 SANS curves of the phenolic resins: (a) Observed scattering functions and (b) coherent neutron scattering functions. Circle, NVD00; Square, NVD05; Triangle, NVD10.

Fig.4 SAXS curves of the phenolic resins: Circle, NVD00; Square, NVD05; Triangle, NVD10.

の短距離構造に由来するアモルファスハローの影響と考えられる。SANS と SAXS とともに HMTA 量によらない散乱関数が得られたため、HMTA 由来の架橋点は、観測領域である 3–1600 nm においてランダム (均一) に分布していると考えられる。

SANS および SAXS における冪乗則の散乱関数をもたらした構造について考察した結果、(i)樹脂と架橋点との H/D コントラスト、(ii)一部のフェノール性水酸基において H/D 交換反応が進行したために生じた H/D コントラスト、(iii)結晶相/非晶相の密度差、(iv)樹脂と空孔とのコントラスト、などの仮説が挙げられる。ここで、(i)は D 体樹脂のみで構成される NVD00 の SANS を説明できない、(ii)は電子密度の観点から OH/OD コントラストのみで SAXS を説明できない、(iii)はフェノール樹脂が一般に非晶性高分子である、などの理由により各々の仮説(i)–(iii)は否定される。一方、(iv)は圧縮成形時に生成した数十から数百 nm オーダーの空孔の存在を仮定することで説明可能である。ここで、SANS と SAXS で同一の構造を観測している場合、両者の散乱関数の違いは X 線と中性子の散乱コントラスト($\Delta\rho$)のみに起因することになる。SANS と SAXS における $\Delta\rho$ は散乱長密度差と電子密度差で各々表され、散乱強度 $I(q)$ は $(\Delta\rho)^2$ に比例することより、散乱関数をコントラスト項で規格化した $(\Delta\rho)^{-2} I(q)$ は SANS と SAXS で一致することになる。樹脂と空孔の $\Delta\rho$ を用いて散乱強度を規格化した SANS と SAXS を Fig.5 に示す。各々の樹脂において両者の散乱関数が一致したことより、散乱をもたらした因子が樹脂と空孔のコントラストであることが明らかとなった。なお、Ga 集束イオンビーム (FIB) を用いて試料表面をエッチングした断面の FE-SEM 像からも空孔の存在が確認されている[22]。

樹脂と空孔の界面からの散乱関数は、樹脂中に存在する空孔の体積分率が十分に小さいとき (i.e., $S(q) = 1$)、Bale らの式を用いて次式で示される[26,27]。

$$I(q) = \pi(\Delta\rho)^2 \langle n \rangle S_0 \Gamma(5 - D_s) \sin\left(\frac{\pi(D_s - 1)}{2}\right) q^{-(6 - D_s)} \quad (1)$$

ここで、 D_s は界面のフラクタル次元、 $\langle n \rangle$ および S_0 は散乱体の数密度及び比表面積を示し、 Γ はガンマ関数である。また、 D_s は 2 から 3 の値をとり、明確な界面 (smooth-and-flat surface) の次元は 2 であり、複雑な入り組んだ界面 (rough surface) ほど高次元となる。SANS で観測した散乱関数を(1)式を用いてフィッティングして、 D_s および $\langle n \rangle S_0$ を求めた。表面積 S_0 は比表面積(S_{sp})として評価した。ここで、比表面積は密度(d)を用いて比表面積 $S_{sp} = \langle n \rangle S_0 / d$ として算出できる。得られたフィッティングパラメータを Table 1 に示す。NVD00 と NVD10 に比べ、NVD05 の D_s が小さく、かつ S_{sp} が大きいことが明らかとなった。これは、架橋剤

Fig.5 Normalized scattering functions of the phenolic resins: Circle, NVD00; Square, NVD05; Triangle, NVD10: Open symbol, SANS; Filled Symbol, SAXS.

Table 1 SANS curve fitting results.

sample	$D_s / -$	$S_{sp} / \text{cm}^{D_s} \text{g}^{-1}$
NVD00	2.56 ± 0.03	0.349 ± 0.002
NVD05	2.46 ± 0.05	1.54 ± 0.01
NVD10	2.60 ± 0.05	0.188 ± 0.002

が不足する系 (i.e., NVD05) では、熱硬化反応時に十分な架橋構造が形成されないため、HMTA の分解によって発生するアンモニアなどのガスなどによる空孔形成を抑制できず、樹脂と空孔の界面がより明瞭となり、かつ界面の表面積も増大することを示している。一方で、架橋剤が十分に存在する系 (i.e., NVD10) では、十分な架橋構造によって空孔形成を抑制可能であり、NVD00 でも観察された圧縮成形時点で形成される界面構造や表面積を硬化後も維持することが可能であると推定される。

3. おわりに

圧縮成形で作製したフェノール樹脂硬化物に関して、SANS および SAXS を用いたフェノール樹脂硬化物の構造解析について紹介した。架橋点は 3–1600 nm の領域においてランダム分散しており、その不均一性は樹脂とフラクタル界面を形成する空孔に起因する不均一性と比べて非常に小さいものであることが明らかとなった。更に界面のフラクタル次元および表面積の評価より、架橋剤 HMTA に由来する架橋点が熱硬化反応時における空孔形成メカニズムに関与していることが明らかとなった。これらの結果は、SANS と SAXS の相補的な解析によって初めて示すことが可能となった結果である。

フェノール樹脂硬化物における不均一性として期待された架橋点が観測領域においてランダム分散していることが明らかとなった。更なる不均一性解明のためには、架橋点同士が互いにどのように結合してネットワーク構造を形成しているかの

把握, すなわち, 架橋ネットワーク形成メカニズムの解明が今後の課題となる[28].

フェノール樹脂のみならず熱硬化性樹脂における不均一性に関する研究において SANS や SAXS を適用した事例は非常に限られ, 研究領域としても未だ発展途上にある. SANS や SAXS による熱硬化性樹脂の構造解析技術の確立は, 樹脂の 100 年を超える歴史で未解決の不均一性解明という学術的成果のみにとどまらず, 架橋不均一性の制御に基づく新しい機能性材料の創製へと繋がるのが今後期待される.

謝辞

The SANS experiments were carried out under the Joint-use Research Program for Neutron Scattering, Institute for Solid State Physics (ISSP), the University of Tokyo, at the Research Reactor JRR-3 of Japan Atomic Energy Agency (JAEA) with the proposal numbers 10626 and 10404. The SAXS experiments were carried out at the second hutch of SPring-8 BL03XU (Frontier Softmaterial Beamline (FSBL)) constructed by the Consortium of Advanced Softmaterial Beamline with the proposal numbers 2010B7266, 2011A7212, and 2011B7261.

参考文献

- [1] A. Gardziella, L. A. Pilato and A. Knop, "Phenolic Resins: Chemistry, Applications, Standardization, Safety and Ecology". Springer, Berlin (1999).
- [2] J. H. de Boer, Trans. Faraday Soc. 32, 10 (1936).
- [3] R. Houwink, Trans. Faraday Soc. 32, 122 (1936).
- [4] K. Dušek, Angew. Makromol. Chem. 240, 1 (1996).
- [5] J. P. Pascault, H. Sautereau, J. Verdu and R. J. J. Williams, "Thermosetting Polymers". Marcel Dekker, New York (2002).
- [6] R. A. Spurr, E. H. Erath, H. Myers and D. C. Pease, Ind. Eng. Chem. 49, 1839 (1957).
- [7] E. H. Erath and R. A. Spurr, J. Polym. Sci. 35, 391 (1959).
- [8] J. L. Racich and J. A. Koutsky, J. Appl. Polym. Sci. 20, 2111 (1976).
- [9] V. B. Gupta, L. T. Drzal, W. W. Adams and R. Omlor, J. Mater. Sci. 20, 3439 (1985).
- [10] J. Mijović and L. Tsay, Polymer 22, 902 (1981).
- [11] H. Kishi, T. Naitou, S. Matsuda, A. Murakami, Y. Muraji and Y. Nakagawa, J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys. 45, 1425 (2007).
- [12] J. Mijović and J. A. Koutsky, Polymer 20, 1095 (1979).
- [13] K. Dušek, J. Pleštil, F. Lednický and S. Luňák, Polymer 19, 393 (1978).
- [14] M. Shibayama, Macromol. Chem. Phys. 199, 1 (1998).
- [15] M. Shibayama and T. Norisuye, Bull. Chem. Soc. Jpn. 75, 641 (2002).
- [16] M. Shibayama, T. Karino, Y. Domon and K. Ito, J. Appl. Cryst. 40, s43 (2007).
- [17] M. Shibayama, Polym. J. 43, 18 (2011).
- [18] M. Shibayama, Soft Matter 8, 8030 (2012).

- [19] J. Bastide and S. J. Candau. In Physical Properties of Polymeric Gels (J. P. Cohen Addad, ed.), pp. 143–308. John Wiley, New York (1996).
- [20] W. L. Wu, M. Shibayama, S. Roy, H. Kurokawa, L. D. Coyne, S. Nomura and R. S. Stein, Macromolecules 23, 2245 (1990).
- [21] A. Izumi, T. Nakao and M. Shibayama, J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 49, 4941 (2011).
- [22] A. Izumi, T. Nakao, H. Iwase and M. Shibayama, Soft Matter 8, 8438 (2012).
- [23] S. Okabe, M. Nagao, T. Karino, S. Watanabe, T. Adachi, H. Shimizu and M. Shibayama, J. Appl. Cryst. 38, 1035 (2005).
- [24] S. Okabe, T. Karino, M. Nagao, S. Watanabe and M. Shibayama, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A 572, 853 (2007).
- [25] H. Iwase, H. Endo, M. Katagiri and M. Shibayama, J. Appl. Cryst. 44, 558 (2011).
- [26] H. D. Bale and P. W. Schmidt, Phys. Rev. Lett. 53, 596 (1984).
- [27] J. Teixeira, J. Appl. Cryst. 21, 781 (1988).
- [28] A. Izumi, T. Nakao and M. Shibayama, Soft Matter 9, 8188 (2013).