

令和 3 年 6 月 4 日現在

機関番号：11501

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2019～2020

課題番号：19K22212

研究課題名（和文）水中でゆるやかに安全な代謝物へと分解される熱硬化樹脂の開発

研究課題名（英文）Development of thermo-curing resin gradually degraded to safe metabolites in water

研究代表者

落合 文吾（Ochiai, Bungo）

山形大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号：20361272

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：グリシド酸エステルと酸無水物の硬化系を基盤とする、環境中でゆるやかに分解され、通常の条件では安定な熱硬化樹脂を開発できた。モデル反応から、本硬化はグリシド酸エステルと酸無水物の交互的な共重合で進行しており、主鎖がポリエステルであることがわかった。この硬化物は、金属および難接着性のポリマーに対して既製品に劣らない優れた接着力を持つことがわかった。また、中性の水中では分解しないが、堆肥中では完全に分解された。この現象は汎用的に用いられているグリシジルエーテルの硬化物では起きず、本系が環境中での分解性と優れた力学特性を併せ持つ新規材料であることを明らかとした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で得られた材料は、優れた力学特性と環境中での分解性を両立した新規熱硬化性樹脂である。熱硬化性樹脂はその堅牢さが故に環境中に残存しやすいが、適切な条件下では微生物で分解できる材料を開発することができた。今後酸無水物構造をさらに変更すれば、全骨格が代謝される熱硬化性樹脂を開発可能であり、プラスチックによる環境負荷を低減可能である。

研究成果の概要（英文）：We developed a thermosetting resin with stability under ambient conditions and environmental degradability based on a curing system of glycidates and acid anhydrides. This curing proceeds via alternating copolymerization of glycidate and anhydride. Accordingly, the main chain of the cured product comprises of the polyester backbone. The cured products show excellent adhesiveness to metal and inert polymeric substrates comparable to conventional epoxy curing systems. The cured products from glycidate was stable in neutral water, while completely degraded in compost. This degradation was not occurred for the alternative cured product from glycidyl ether.

研究分野：高分子化学

キーワード：生分解性材料 熱硬化性樹脂 エポキシ ポリエステル

### 1. 研究開始当初の背景

エポキシ樹脂は半導体パッケージの製造からオムツなどのヘルスケア材料まで幅広く活用されている。半導体分野では、チップサイズの大形化や基板の薄型化に対応した低そりに向け、硬化収縮や線膨張係数が小さく、接着性が良好な材料が必須である。しかし、耐熱性等の基本物性との両立は難しい。また、錆などの原因となる微量の残留ハロゲンも大きな問題である。ヘルスケア材料では、モノマーの変異原性や皮膚感作性等のために、高性能は折り紙付きながら規制が強まりつつ有る。

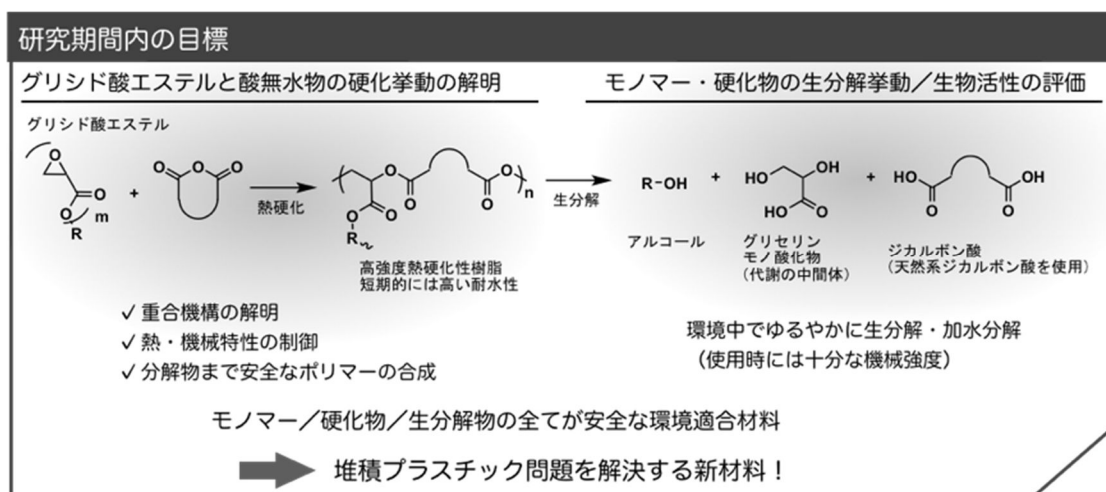
本研究のグリシド酸エステルは、従来型エポキシ樹脂よりも硬化収縮が小さく、強靱な硬化物を与える。耐熱性も良好であり、低反り性と耐熱性の両立を実現できる候補の材料として期待できる。また、モノマーも硬化物も生分解性をもち、微生物への毒性が低いことも予備的に明らかとしている。

これらから、「第4次産業革命の実現に向けたより高機能な封止材料・接着材料」・「人間にも環境にも優しいヘルスケア材料」の双方に活用できる新たなエポキシ材料として、グリシド酸エステルは有望な候補材料である。

### 2. 研究の目的

本研究で着目したのは、アクリル酸エステルの酸化により簡便に得られるエポキシであるグリシド酸エステルである。汎用モノマーを原料とするため、多官能品をはじめとして一段階で簡単に多様なモノマーが合成できるが、その硬化はほとんど研究されていない。これまでに申請者は、アミンを中心に、チオールや酸無水物などとの硬化も進行することを明らかとした。ただし、生分解性材料に最も適する酸無水物での硬化は、予備的な研究にとどまっていた。

そこで、重合機構の解明と硬化物の特性評価、特に熱及び力学特性の評価と生分解性の評価を行い、新たな材料設計に繋げることを目的とした。



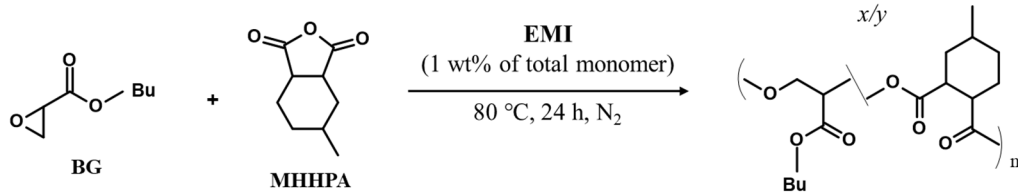
### 3. 研究の方法

上記の目標に向け、単官能モノマーを用いた重合機構の検討、硬化物の作製、硬化物の接着特性の評価、硬化物の熱特性の評価、硬化物の生分解性の評価を行った。

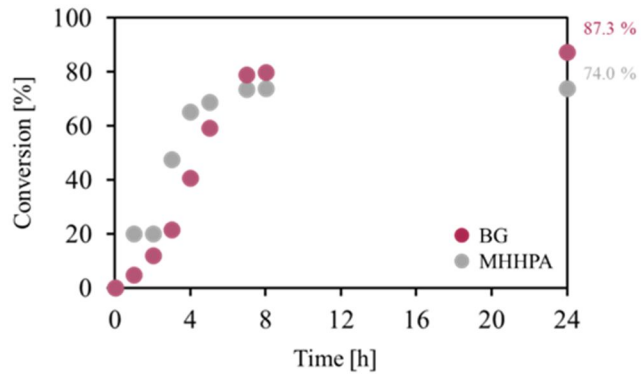
### 4. 研究成果

#### 4-1 単官能グリシド酸エステルと環状酸無水物の重合挙動

モデル系としてブチルグリシデート (BG) と 4-メチルシクロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸無水物 (MHHPA) の共重合系を選択し、重合挙動を検討した。



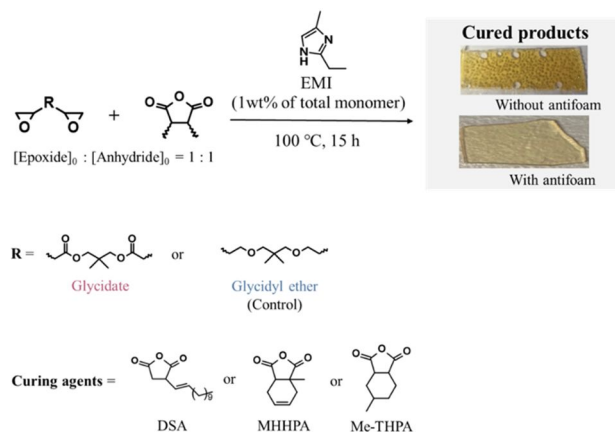
トリフェニルホスフィン、トリエチルアミン、ジアザビシクロウンデセン、2-エチル-4-メチルイミダゾール(EMI)を触媒として検討したところ、EMI が最も有効であった。そこで、以降の検討ではEMI をいずれも用いている。NMR による構造評価、および仕込み比を変えた重合および 1 : 1 の共重合系で経時変化 (右図) を検討したところ、交互的な重合が主に進行し、終期には BG の連続的な重合も起きることがわかった。



Time-conversion of monomers in copolymerization of BG and MHHPA ( $[BG]_0 : [MHHPA]_0 = 1 : 1$ ). (400 MHz,  $CDCl_3$ )

#### 4-2 グリシド酸エステル-酸無水物硬化物の作製

グリシド酸エステルとしてネオペンチルグリコールジグリシデートを用い、三種の酸無水物との硬化反応を下図の条件で行った。エポキシ基と酸無水物が当量になるように仕込んだ。消泡剤を含まないと気泡が生じたが、消泡剤を加えることで、均質で泡を含まない硬化物を得ることができた。また比較のためにネオペンチルグリコールジグリシジルエーテルを用いた硬化物も、同様に作製した。



#### 4-3 硬化物の熱および接着特性

動的粘弾性測定によって  $T_g$  を算出したところ、グリシド酸エステルの硬化物は、対応するグリシジルエーテルの硬化物とほぼ同等の  $T_g$  を持つことがわかった。また、柔軟な鎖を持つ DSA では  $T_g$  が低く、剛直な環構造を持つ MHHPA と Me-THPA を用いた場合には  $T_g$  が高くなり、モノマー構造によって、熱特性を制御できることがわかった。

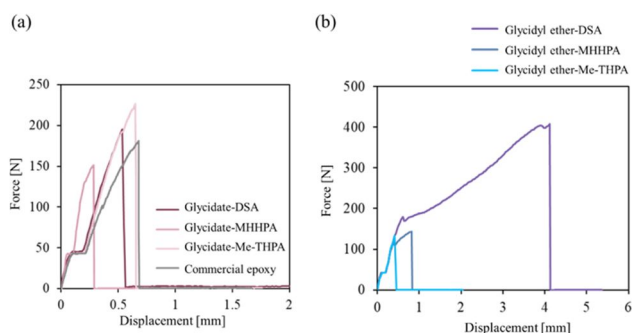
次に、アルミ板に対する接着強度を T 型剥離試験により測定したところ、応力は装置の測定限界である 2000 N を超え、接着強度は 533 MPa 以上であった。

次にポリマー系の被着材 (a)シクロオレフィンポリマー (COP) 基板及び(b)ポリイミ

ド(PI)フィルム)に対する接着強度を引張剪断試験により評価した。エポキシ接着剤(ジエポキシモノマー・酸無水物硬化剤・EMI・消泡剤)及び市販の二液型エポキシ接着剤を基板に塗布し、100℃、15時間後(二液型エポキシ接着剤は室温で10分後)の接着強度を測定した(引張速度5mm/min)。

まず、COPの接着では、いずれのエポキシドを用いた場合も硬化剤としてDSAおよびMe-THPAを用いた場合に、荷重曲線の変位あたりの荷重は常に市販エポキシ接着剤のものを超えていた。このことから、本硬化系のせん断応力は高く、COPに対する良好な接着性がわかる。また、グリシド酸エステル(GEs)系とグリシジルエーテル(GEth)系での強度差は、GEs系はロット間誤差が小さかったのに対し、GEth系の誤差が大きく、正確な比較は困難だったが、近い接着強度であり、本系の優れた接着性が示された。

次に、PIの接着では、GEsをエポキシド、硬化剤としてDSAおよびMHHPAを用いた場合に荷重曲線の変位あたりの荷重は、常にGEth系を超えており、本硬化系のせん断応力が高く、PIに対する良好な接着性がわかる。また、GEs-MHHPA硬化系を試験した際、接着部ではなく、接着部付近のPIフィルムが破断した。このときの荷重曲線の変位あたりの荷重はGEs-MHHPA硬化系を下回っていた。このことからPIに対する良好な接着性がわかる。今回用いた酸無水物硬化剤の中で、DSAは剛直性及び柔軟性を併せ持った構造を与えるため、接着剤に十分な強度と密着性が生まれ、良好な接着強度が得られたと考えられる。



Force vs. displacement curve of anhydrides curing system of (a) glycidate and (b) glycidyl ether.

#### 4-4 硬化物の熱および接着特性

各硬化物の、二種類の酵素(リパーゼ)存在下における分解試験を行った。比較対象としてネオペンチルグリコールジグリシジルエーテルについても同様に行った(条件:酵素 = *Candida rugosa* 由来リパーゼ, ブタ膵臓由来リパーゼ, 0.1 M リン酸バッファー溶液 = 10 mL,  $T = 37^\circ\text{C}$ , pH = 7.2, 硬化物サイズ =  $10 \times 10$  [mm<sup>2</sup>], 厚さ 1 mm)。

30日間または42日間、二種類の酵素溶液に浸漬した硬化物の重量残存率を求め、硬化物の形態変化を目視で観察した。*Candida rugosa* 由来リパーゼ溶液中では硬化物は安定していた。一方、ブタ膵臓由来リパーゼ溶液中に浸漬した場合、比較対象であるグリシジルエーテル硬化物は酵素溶液中でも重量が安定であるのに対して、本硬化物は硬化物が白化し、重量が増加傾向にあった。これは、水がポリマーネットワーク内に拡散し膨潤する加水分解の初期段階であると考えられる。しかし、この試験期間内での分解は確認できなかった。

また、中性の水の中での特性変化は2ヶ月以上に渡ってほとんど起きないことを別途確認しており、本硬化物は中性の水の中ではエステル分解酵素存在下でも安定に存在することがわかった。

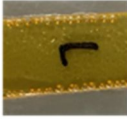



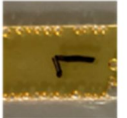
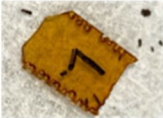

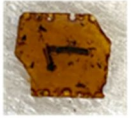
続いて、微生物が存在する堆肥中での生分解試験として、本硬化系の硬化物を堆肥中に埋没し、その変化を確認した(条件:  $T = 37^\circ\text{C}$ , 堆肥硬化物サイズ =  $20 \times 10$  [mm<sup>2</sup>], 厚さ = 1.0 mm)。62日間堆肥に埋没後の硬化物の重量残存率を求め、硬化物の形態変化を目視で観察した。比較対象であるグリシジルエーテル硬化物は堆肥中でも重量が安定

であるのに対して、本硬化物は硬化物が白化し、重量が増加傾向にあった。これは加水分解の初期段階であると考えられる。

そこで、より高温の 60 °C にて堆肥中での生分解試験を行った。なお、硬化物は、上記の試験で最も重量変化が大きかった Me-THPA 硬化剤によって得たものを用いた（条件： $T = 60$  °C, フィルム硬化物サイズ = 20 x 10 [mm<sup>2</sup>], 厚さ = 1.0 mm, 立体硬化物サイズ = 10 x 10 x 7.0 [mm<sup>3</sup>]）。

比較対象であるグリシジルエーテル硬化物は堆肥中でも形状を保っていたが、本系の硬化物は 8 日経過した時点で表面に堆肥の吸着がみられた。さらに 10 日目には、硬化物の形状が崩壊し、15 日目には、硬化物が確認できないほどに分解した。また、フィルム硬化物の表面を SEM にて観察したところ、本系の硬化物は 6 日目で亀裂が表れはじめ、8 日目には多くの亀裂がみられた。これは、堆肥中の微生物によって硬化物が脆くなり、分解が進行したことを示すと考えられる。同様の分解は立体物でも起きた。

Images of changes in cured products buried in compost after 15 days

Time [days]	0	8	10	15
Glycidate				
Glycidyl ether				

この現象を解析するべく、フィルム硬化物のガラス転移温度 ( $T_g$ ) と水の接触角の変化を追跡した。グリシジルエーテル硬化物の  $T_g$  は 45 °C 付近で変化しなかった。一方、本系の硬化物の  $T_g$  は初期の 55 °C から徐々に低下し、8 日目では 33 °C まで減少した。この結果は、硬化物の水による膨潤、ないしはエステル結合の切断によるネットワークの劣化が原因だと考えられる。

水の接触角も、グリシジルエーテル硬化物は初期の 91 ° から 8 日目も 79 ° までしか低下しなかったのに対し、本系の硬化物は 91 ° から 56 ° まで減少していた。これは、微生物が硬化物のエステル基を加水分解し、カルボン酸が生成して硬化物が親水性になったものと考えられる。

堆肥中での生分解試験により分解した硬化物が含まれている堆肥を THF で抽出し、分解物の確認のために NMR 測定を行った。その結果、土壌中分解試験によって得られた分解物は、ネオペンチルグリコールジグリシデートユニットのエステル基が、微生物によって加水分解されて生じたオリゴマーであることがわかった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 八島弥春、松村吉将、落合文吾
2. 発表標題 グリッド酸エステルと酸無水物との共重合と得られるポリマーの熱物性
3. 学会等名 第68回高分子討論会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 硬化物、硬化性樹脂組成物、硬化物の製造方法	発明者 八島弥春、中澤裕、 落合文吾	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2020-60240	出願年 2020年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関