

環境中の合成高分子化合物による由来物質及び環境ホルモン  
化合物の動態解析(IV)  
- VOC 吸収マイクロカプセル含有コーティング材用樹脂の合成 -

Studies on the Dynamics of Endocrine Disruptors and Chemical Substances  
Arising from Synthetic Polymers in the Environment  
-Preparation of Coating Resins containing Microcapsule Absorbed VOC-

山田英介, 稲垣慎二  
Eisuke YAMADA, Shinji INAGAKI

**Abstract** The relationships between morphology and physical properties of cured epoxy resins blended with thermoplastic polyurethane elastomers (TPUs) were investigated. TPUs with hard segment/epoxy resin blends were prepared by a *in-situ* polymerization method in the epoxy resin. Bending properties and fracture toughness of cured ones were improved as compared with unblended epoxy resin and they were affected by the amount of TPUs and molecular weights of macro-glycols. The results of dynamic mechanical properties (DMA) and thermal analysis (DSC) of cured TPU/epoxy resin blends showed that the morphologies of the cured blends were varied by the amount of TPUs, molecular weights of macro-glycols and the presence of hard segments in TPUs.

## 1. はじめに

建材や家具などから人体に悪影響を及ぼす恐れがあると考えられる VOC (Volatile Organic Compounds) が発生することにより室内空気を汚染することが問題になっている。VOC とは揮発性有機化合物の略語で、数百種類の揮発性を有する有機化合物の総称であり、環境に対しては光化学スモッグなどの大気汚染、水質汚濁、悪臭、環境ホルモンなどの環境問題を引き起こす有害物質である。代表的なものとしてホルムアルデヒド、トルエン、キシレン、ベンゼンなどが挙げられる。特にそれらのなかでも、ホルムアルデヒドはフローリング材などに用いられている合板材や家具の製造に用いられている接着剤のフェノール樹脂などに、多量に含有されるために室内を汚染する主要物質であり、昨今問題となっているシックハウス症候群などの一因である。

優れた高分子材料であるエポキシ樹脂は、接着・コーティング材やガラスやカーボン繊維複合材料のマトリクス樹脂として多方面で利用されている。基本的な配合の

硬化物は弾性率が高いが脆く、耐クラック性が劣る欠点があり、反応性液状ゴム、熱可塑性ポリマーあるいは弾性ゲル等のエラストマー変性による強靱化と低応力化の研究が多数行われており総説にまとめられている<sup>1-3)</sup>。エラストマーとしてウレタンを用いたウレタン変性エポキシ樹脂は、エポキシ樹脂中にソフトセグメントを有するウレタンを直接導入し、硬化物に柔軟性、可撓性を付与するもので、イソシアナート基末端あるいはエポキシ基と反応する官能基を有するウレタンプレポリマーをブレンドし、硬化過程で変性する方法が一般的である<sup>4-12)</sup>。著者らもエラストマーとして特殊ではあるが、テラメードポリマーであり構造と物性の関係の研究が活発に行われているポリウレタンに注目し、ウレタンプレポリマーやポリウレタンとの複合化によるエポキシの強靱化研究を行っており、ウレタンの化学構造とモルホロジーや物性との関係を研究してきた<sup>13-15)</sup>。その中でエポキシ樹脂との相溶性が異なる2種類のマクログリコールをジイソシアナートで鎖延長した共重合ポリウレタンを、エポキシ樹脂中における *in-situ* 重合で得る方法が、エポキシ樹脂ブレンド硬化物のモルホロジー制御に効果があり、物性改良に有効であることを報告した<sup>15)</sup>。こ

の様にエポキシ樹脂中にウレタンを直接導入しなくても、エポキシ樹脂とポリウレタンとの界面の接着力を向上させれば、十分に改質できる可能性を見いだした。しかし、先の方法ではエポキシ樹脂に相溶性によりマクログリコールを用いるため、可撓化による耐熱性の低下をまねいた。本報告では、ポリウレタンエラストマーの物性がハードセグメントによって大きく影響されること、及び極性が大きく、高い凝集力をもつハードセグメントに着目し、熱可塑性ポリウレタンエラストマー(TPU)を先報と同様に、*in-situ* 重合で合成し、得られるブレンド硬化物のモルホロジーと物性の関係をハードセグメントをもたないポリウレタン(PU)と比較しながら検討した。

本研究では、ホルムアルデヒドと反応する働きのある亜硫酸ナトリウムをコア物質とするマイクロカプセルを界面重縮合法を用いて合成し、その条件の検討及びそれらを新たに開発する樹脂に添加し、フローリング材やコーティング材を調製することにより、前記に挙げたようなシックハウス症候群をはじめとする、人体への様々な悪影響をできる限り軽減し快適な日常生活を提供することを目的とした。

## 2. 実験

### 2-1 試料

ピペラジン、テレフタロイルジクロライド、炭酸ナトリウム、亜硫酸ナトリウムは試薬1級を、また界面活性剤のSPAN 85は市販品をそのまま用いた。有機溶剤類は所定の方法で精製して用いた。

エポキシ樹脂にはビスフェノールA型ジグリシジルエーテル(DGEBA, エピコート828, エポキシ当量:190, 油化シェルエポキシ社製)の市販品を減圧脱水し使用した。

マクログリコールにはポリ(オキシテトラメチレン)グリコール(PTMG, 三菱化成社製, 分子量; 650, 1000, 2000, 3000)を、鎖延長剤には1,4-ブタンジオール(BD, ナカライテスク社製)を用い、それぞれ市販品を減圧脱水し使用した。

ジイソシアネートには、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI, ナカライテスク社製)を、硬化触媒には2,4,6-トリジメチルアミノメチルフェノール(DMP-30, ナカライテスク社製)を市販品のまま使用した。

### 2-2 合成及び硬化

マイクロカプセルの合成は、ピペラジンとテレフタロイルジクロライドとの脱塩酸重縮合反応を界面重縮合法で

行いポリアミドの生成と同時にいった。すなわち、まず、シクロヘキサンとクロロホルム(75/25)の混合溶液を調製する。次に、蒸留水に生成する塩酸の中和剤である炭酸ナトリウム、架橋剤であるピペラジン、ホルムアルデヒド吸収剤の亜硫酸ナトリウムを溶解し、更にこの水溶液に界面活性剤のSPAN 85と先に調製した混合溶液を添加し、ホモミキサーを用いて分散させる。別にテレフタロイルジクロライドを混合溶液に溶かしものを分散水溶液に添加し、所定の回転数のホモミキサーで5分間攪拌することによりマイクロカプセルを合成する。最後にシクロヘキサンを加え3分間攪拌することにより界面重縮合反応を停止させる。

TPUの合成は、エポキシ樹脂中における*in-situ* 重合法を用いプレポリマー法で合成した。すなわち、反応容器にDGEBAの所定量を取り、TPUブレンド量を100phrとするに必要な量のPTMGを加えて攪拌・混合した後、NCO/OH=2のMDI量を更に加えて80℃で反応させてプレポリマーを合成した。続いてプレポリマーと等モルのBDをくわえて鎖延長しTPUを得た。この時のモル比はそれぞれのPTMG:MDI:BD=1:2:1である。比較対象のハードセグメントをもたないPUは、エポキシ樹脂に所定量のPTMGを混合後、NCO/OH=1のMDI量を加えて80~100℃一段で鎖延長するワンショット法を用いて合成した。反応の進行は赤外吸収スペクトルを測定し確認した。

次に、所定のブレンド量(10~50phr)とするために、調製したブレンド物にDGEBAの必要量を加えて80℃で2時間程度攪拌して希釈後、減圧脱泡した。

硬化は、硬化触媒のDMP-30をエポキシ樹脂に対して3phr添加し、前硬化80℃×30min., 後硬化160℃×60min.の二段階で硬化した。ブレンド物の調製及び硬化のフローチャートを図1に示す。

### 2-3 物性測定

マイクロカプセルの粒径は、プレパラート上にマイクロカプセル調製溶液を一滴とり、光学顕微鏡(×40)で写真撮影を行い、ノギスを用いマイクロカプセルの粒径と一定面積中の数を測定した。

TPUの分子量は、展開溶媒にテトラヒドロフランを用いてゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC, 島津製作所製)で測定し、標準単分散ポリスチレン換算で求めた。

曲げ物性は、硬化物から10mm×100mm×2mm試験片に切り出し、三点曲げ試験を万能引張り試験機(オートグラフAG-500C, 島津製作所製)を用いて、支点間距

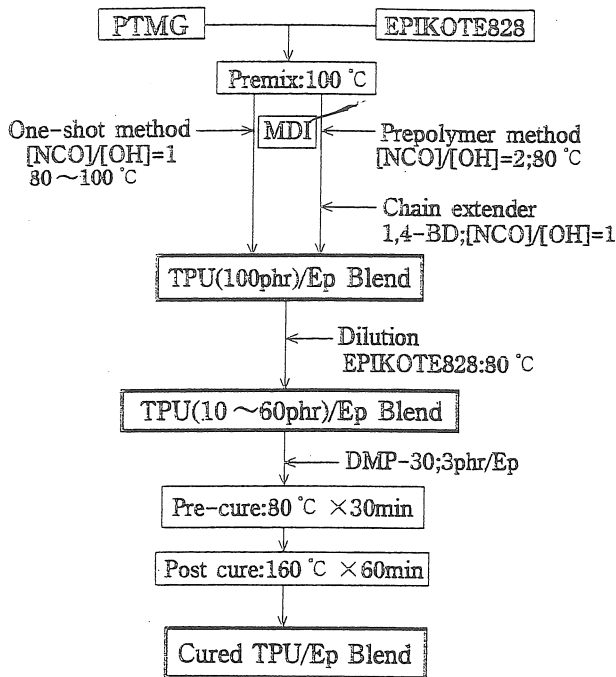


Fig. 1 Synthesis of TPU and TPU/Ep Blends

離 30mm, クロスヘッドスピード 1 mm/min., 室温で測定し, 曲げ強さ及び曲げ弾性率を求めた。

破壊靱性値  $K_{Ic}$  は, コンパクトテンション形試験片を同様の硬化条件で作製し, プレクラックを剃刀を用いて導入した後, テンシロン形引張試験機を使用して室温下, 引張速度 0.5mm/min. で測定して求めた。

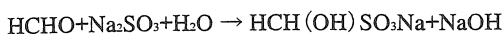
動的粘弾性は, 直読式動的粘弾性測定機 (RHEOVIB RONDDV-25FP 型オリエンテック社製) を使用して, 昇温速度 5 °C/min., 測定周波数 11Hz, 測定温度範囲 -15 °C ~ 150 °C にて測定した。

示差走査熱量分析は, アルミパンに少量の試料を取り, 理学電気社製の示差走査熱量計 Thermo plus (DSC8230, Thermo plus ステーション) を用い 30 ~ 300 °C, 昇温速度 10K/min., 空気中の条件で測定した。

モルホロジー観察は, 試験片の破断面に金を約 0.2 μm の厚さに蒸着し, 走査型電子顕微鏡 (SEM, JSM-5200 日本電子社製) により写真を撮影して行った。

### 3. 結果と考察

初めに, マイクロカプセルの調製について述べる。用いた亜硫酸ナトリウムがホルムアルデヒドを吸収する際の化学反応は次の様である。



このような反応がカプセル内の亜硫酸ナトリウム水溶液中で起こり, ホルムアルデヒドを吸収すると考えられる。

マイクロカプセルと大気との接触機会を多くするためには表面積を大きくする必要がある。これはマイクロカプセルを微粒子化することによって達成でき, その要因として各種試薬の濃度, 攪拌速度などがある。その中で合成時のホモミキサーの回転数が, 最も大きな要因と考え, 粒子径に対する回転数の影響を検討した。マイクロカプセル合成過程におけるホモミキサーの回転数を, 2000, 5000, 6500, 8000rpm とし, 光学顕微鏡 (×40) で撮影した顕微鏡写真からは回転数を上げるとともに粒子径が小さくなるが, 2000rpm では粒径に大きなばらつきがみられ, 膜壁が破れたマイクロカプセルが多々観察された。それ以上の回転数では粒子径が徐々に均一となった。写真から得られた粒子径とその百分率の関係を図2に示す。

図2のそれぞれの回転数の分布曲線のピーク粒子径は, 2000, 5000, 6500, 8000rpm において 10 μm, 5 μm, 3.75 μm, 2.5 μm と小さくなり, その占める割合も, 18 %, 20 %, 28 %, 60 % と回転数の上昇に伴い増加しており, 分布も回転数の増加と共に狭くなっていくことが分かる。これらのことより回転数の増加により, 均一で且つ微細なマイクロカプセルが合成できることを認めた。

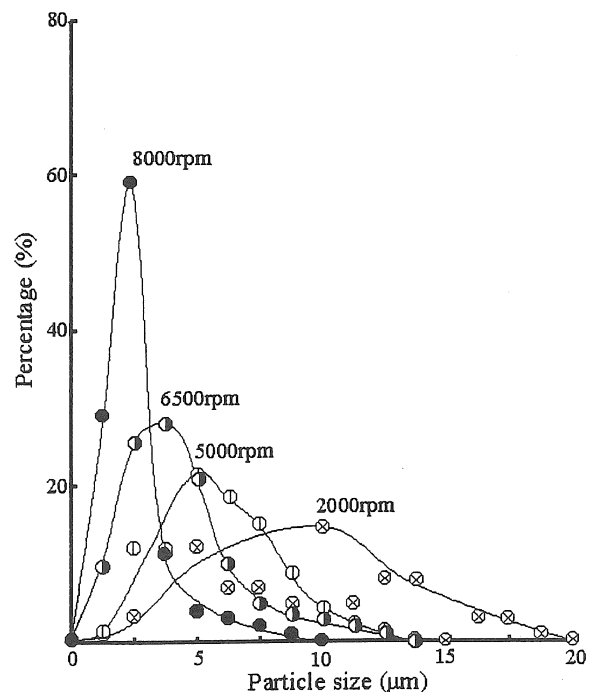


Fig.2 Disubtribution of particle size

次にコーティングのベースとなる改質樹脂の調製について述べる。調製した未硬化のブレンド物は, いずれも黄色透明で高粘度な液体であり, TPU ブレンドによる

外見上の差は見られない。表1に得られたブレンド物の略語及びポリウレタンのGPC測定結果を示す。数平均

Table 1 Molecular Weight and Abbreviation of TPUs

Method	Polyol	Abbreviation	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$
Prepolymer	PTMG650	TP-PT06	15000	23000	1.52
	PTMG1000	TP-PT10	19000	27000	1.42
	PTMG2000	TP-PT20	21000	33000	1.58
	PTMG3000	TP-PT30	18000	29000	1.61
One-shot	PTMG1000	PU-PT10	29000	41000	1.42
	PTMG2000	PU-PT20	27000	41000	1.53

分子量( $\bar{M}_n$ )及び多分散度がそれぞれ約1.5~3万程度及び1.4~1.6程度である。プレポリマー法で合成したTPUの方が全体に少し低分子量となったが、いずれもポリウレタンとしては十分に分子量は大きく、この条件下ではエポキシ樹脂の2級水酸基とイソシアナート基との反応は、ほとんど起こらないと考えられる。

硬化物は、前硬化過程でいずれのブレンド物も不透明となった。ワンショット法PU系ではブレンド量が多くなると部分的に凝集して不均一となり、更に増加するとブリードを起こした。また、ハードセグメントを有するTPU系では、PU系よりも低ブレンド量で不透明となるが、高ブレンド量硬化物におけるブリードはなかった。

図3に、曲げ物性とブレンド量の関係を示す。いずれ

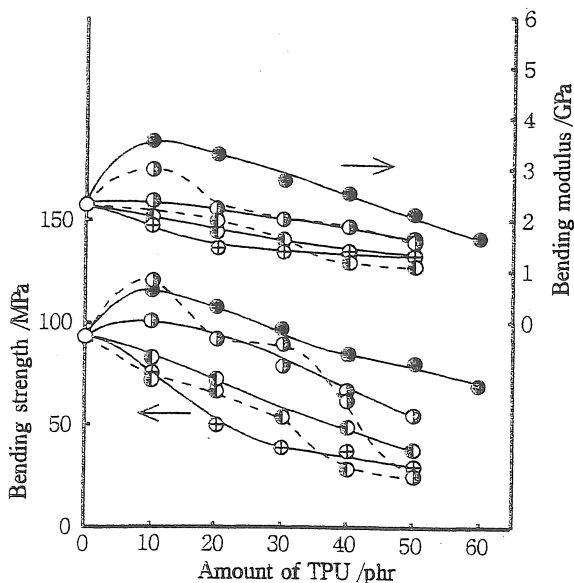


Fig. 3 Relationship between bending properties of TPU/Ep blends and amount of TPU  
● PT06 ○ PT10 ◐ PT20 ⊕ PT30  
— Prepolymer ---- One-shot

も10phr付近で最大値を示し、それ以上のブレンド量で減少傾向を示した。また、分子量の増加と共に曲げ物性は低下し、ハードセグメントの有無による差はあまり見られない。しかし、ブレンド量の増加に伴う物性の低下はTPU系の方が小さく、また、低分子量のPTMGを用いた場合には、低ブレンド量領域で曲げ物性が向上し、30phr付近までコントロールの値を越えており、TPUの弾性率が影響すると考えられる。

ブレンド硬化物の破壊靱性値とブレンド量の関係を図4に示す。いずれの試料もコントロールに比較して大きく向上しており、接着物性と同等に最大値を示し、それがPTMGの分子量と共に低ブレンド量側にシフトした。効果はTPUの方が大きく、また、分子量1000までのPTMGの効果は顕著であり、高ブレンド量側の靱性値の低下も小さい。

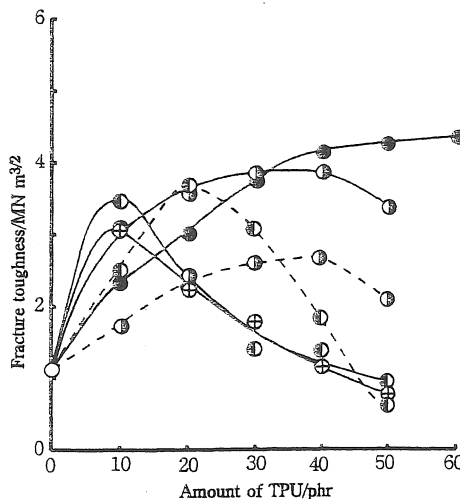


Fig. 4 Relationship between fracture toughness of TPU/Ep blends and amount of TPU  
● PT06 ○ PT10 ◐ PT20 ⊕ PT30  
— Prepolymer ---- One-shot

これらの力学物性の結果から、分子鎖中にハードセグメントをもつTPU用いても反応性液状ゴム等と同様に、エポキシ樹脂硬化物の力学物性を改良することができた。一般にエラストマーとして反応性液状ゴム等を用いた場合には、靱性は向上するが耐熱性や曲げ物性が可撓化によって低下するが、PTMGの分子量が1000程度のTPUを用いた場合には曲げ物性を低下させることなく、接着物性及び靱性値を向上できることを認めた。また、PUに比べて少量のブレンドで改質効果が発現し、高ブレンド量側での物性の低下を抑制できる利点がある。

図5~7に、ブレンド硬化物の貯蔵弾性率及び損失正接( $\tan \delta$ )の温度分散特性をそれぞれ示す。図5にはP

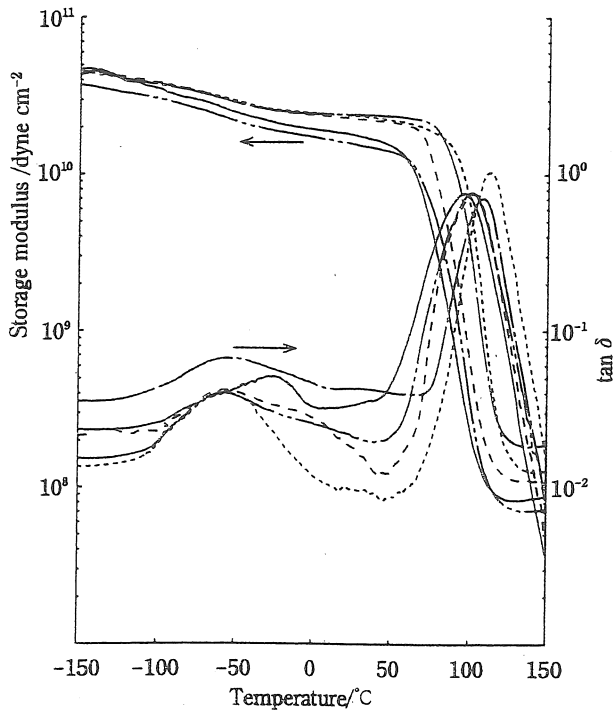


Fig. 5 Temperature dependence of  $\tan \delta$  and storage modulus of PU-PT10/Ep blends  
 ..... Control    - - - - 10phr    ——— 20phr  
 ——— 30phr    - · - · 40phr

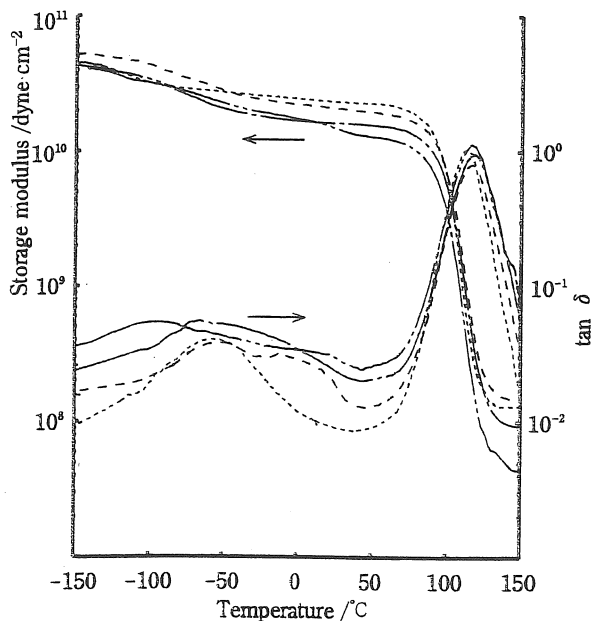


Fig. 6 Temperature dependence of  $\tan \delta$  and storage modulus of TP-PT10/Ep blends  
 ..... Control    - - - - 10phr  
 ——— 30phr    - · - · 50phr

U-PT10/Ep のブレンド量変化の結果を示した。併記したコントロールの貯蔵弾性率(E')は低温側から、昇温と共に徐々に低下しながら、100°C付近で急激に低下し、140°C付近からゴム状プラトー領域となる。PUブレンド系もほぼ同様であるが、急激に低下する温度がブレンド

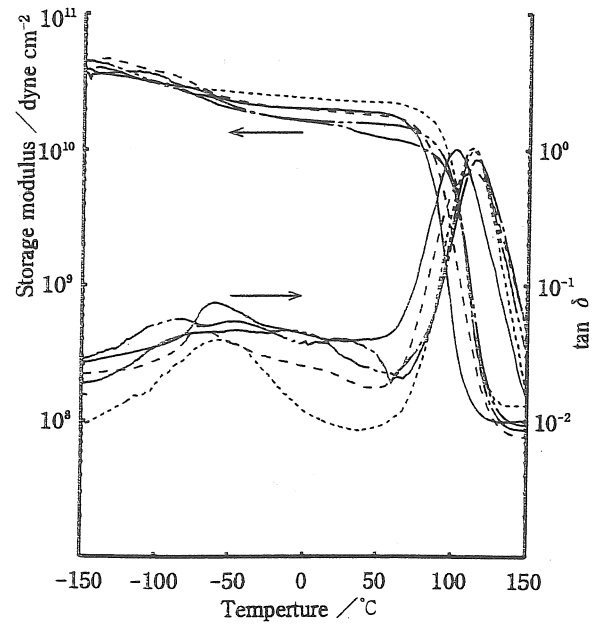


Fig. 7 Temperature dependence of  $\tan \delta$  and storage modulus of TPU/Ep blends  
 ..... Control    ——— PT06    - - - - PT10  
 ——— PT20    - · - · PT30

量と共に低温側に移動した。

コントロールの  $\tan \delta$  の温度分散曲線は、E'の動きにともなって変化し、低温側にブロードな  $\beta$  分散と高温側に大きくシャープな  $\alpha$  分散の二つのピークが観察でき、ここで用いた硬化条件ではエポキシ樹脂の  $\alpha$  分散ピーク温度(ガラス化温度:  $T_g$ )は約 115°C であり、PU系のブレンドによって  $T_g$  が 10~15°C ほど低温側に移動し、室温側にかなり幅広くなった。ブロードな  $\beta$  分散は、PUのブレンドによって 0~50°C 付近まで幅広くなり、PUのソフトドメインの  $\alpha$  分散が重なったと考えられる。PUブレンド量の増加と共に全体に値が高くなったが、これはPUブレンドエポキシ中でPUは相分離しているが、エポキシにPUが混合した層とPUにエポキシが混合した層が存在することを示唆している。更に、30phrを越えるとPUの凝集、析出が起り始めるため、 $\alpha$  分散ピークが複雑に移動すると考えられる。一方、Fig.6に示したTP-PT10系ブレンド物では、E'値はブレンド量とともに低くなるが、急激な低下を示す温度はほとんど変化していない。 $\tan \delta$  分散曲線の結果から  $\alpha$  分散のピーク温度及び半幅値は、TPUのブレンドによってあまり変化せず、熱的特性が保持されているといえる。 $\beta$  分散は 50°C 付近まで幅広くなり値も高くなった。

PTMGの分子量の影響を見たFig.7からは、分子量の増加と共に-50~100°CのE'の値は低下するが、値が急激に低下する温度は逆に分子量の低下と共に低くなった。

$\tan \delta$  分散曲線から,  $\alpha$  分散のピーク温度は TP-PT06 で低くなり, 半幅値は分子量が 1000 までは広がった。また, 低温側での分散は  $\beta$  分散以外に多くの分散ピークが観察でき, 複雑な曲線を示している。以上から, TPU ブレンド硬化物は基本的に相分離しているが, PTMG の分子量が 1000 以下はエポキシマトリクスに混合する傾向が強いことが理解できる。ハードセグメントの導入によって TPU の凝集が促進され, 結果的にエポキシマトリクスに取り込まれ難くなり, 相分離し易くなると考えられる。

次に示差走査熱量分析結果の例として図 8, 9 及び 10 に TP-PT06, TP-PT10 及び TP-PT30 の結果をそれぞれ示す。エポキシ硬化物のガラス化温度 ( $T_g$ ) は約 90 °C に吸熱ショルダーとして観察される。ブレンド硬化物では PTMG の分子量が 1000 を越えると PTMG のメチレン連鎖の結晶融解 ( $T_m$ ) に基づく吸熱ピークが 35 ~ 38 °C に見られるようになり, 分子量及びブレンド量と共にそのピークが大きくなった。ブレンド硬化物の  $T_g$  は, 分子量が 650 では 61 °C 付近に, 1000 では 63 °C 付近に, 2000 では 80 °C 付近に, 3000 では 91 °C 付近に見られ, 動的粘弾性で推測した低分子量 PTMG のエポキシ樹脂への取り込みが明確となり, また, 分子量の増加と共に相分離がより進行することが確認できた。高温側の発熱ピークはこの硬化条件下での未反応分と考えられるが, TPU ブレンド量及び PTMG 分子量の増加によって小さくなっており, 硬化条件下での系の粘度低下等によって反応性を改善していることが分かった。

CTBN に代表される反応性液状ゴムによる一般的な変性においては, 平均粒子径が数  $\mu\text{m}$  の分散系が最も高い破壊靱性値を示すとされており<sup>1)</sup>, また, 他のエラストマー変性系においても 1  $\mu\text{m}$  程度あるいはそれ以下で均一に分散させ, 粒子間距離を小さくすることによってより大きな強靱化が現れるとされている<sup>2)</sup>。ウレタン変性硬化物においても同様なことが報告されている<sup>12)</sup>。本研究で用いたハードセグメントを有する TPU ブレンドエポキシ樹脂硬化物も, エポキシマトリクスにサブミクロンの均一な TPU 粒子が分散した相分離構造を示しており, これらの強靱化機構と同様であると考えられる。特に, 簡単な調製法でサブミクロの均一な微粒子をエポキシマトリクスに分散させることができ, また, ハードセグメントの導入により TPU のエポキシ樹脂への取り込みを押さえることができ, 耐熱性, 曲げ物性等を低下することなく強靱化できることを認めた。

更に TPU のハードセグメント量などの分子設計をすることによる物性向上の可能性を示唆したものと考える。

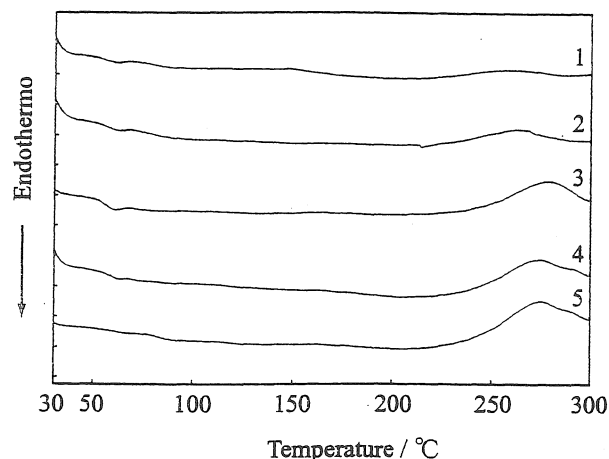


Fig. 8 DSC thermograms of cured TP-PT06/Ep blends 1;50phr, 2;40phr, 3;30phr, 4;20phr, 5;10phr

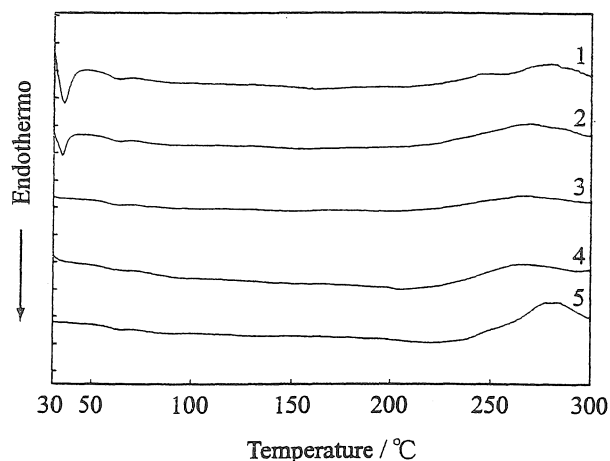


Fig. 9 DSC thermograms of cured TP-PT10/Ep blends 1;50phr, 2;40phr, 3;30phr, 4;20phr, 5;10phr

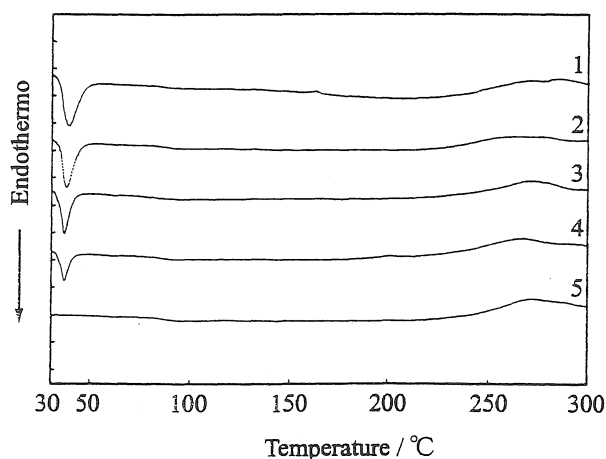


Fig. 10 DSC thermograms of cured TP-PT30/Ep blends 1;50phr, 2;40phr, 3;30phr, 4;20phr, 5;10phr

#### まとめ

以上の結果をまとめると次のようになる。

ホルムアルデヒド吸収用マイクロカプセルの合成において, 界面重縮合法でマイクロカプセルのポリアミド皮

膜を合成する際に、粒子径に回転数が大きく影響し、回転数の増加とともに粒子径が細かく均一となり、分布も狭くなることを認めた。

コーティング用樹脂の改質においては、エポキシ樹脂にTPMGを有するポリウレタンエラストマーをブレンドする際に *in-situ* 重合を用いると、安定したブレンド未硬化物を得ることができ、更にハードセグメントの導入によって硬化物の力学物性や接着物性が向上することを認めた。

ブレンド硬化物のモルホロジーは基本的に相分離構造であるが、ブレンド量及びPTMGの分子量によって影響を受け、分子量が低い場合にはエポキシ樹脂への取り込みが大きく、低ブレンド量では相分離せず、ブレンド量が増加すると海島構造を示すが粒子数は少なく、混合層の幅が厚いと考えられる。分子量が1000を越えるとエポキシから相分離し易くなり、低ブレンド量から海島構造となる。更にハードセグメントの導入はTPUの凝集を促進し、低分子量・低ブレンド量においても微細で均一な粒子が形成し、高分子量・高ブレンド量になるとTPU粒子が連結した連続層を形成するようになり、このモルホロジー変化にともない力学物性が変化すると考えた。

尚、この報告には日本接着学会誌, 36, 266(2000)から一部引用しました。

#### 参考文献

1) 垣内 弘 : 熱硬化性樹脂, 8, 152(1987)

- 2) 中村吉伸, 北山彰子, 山口美穂, 伊香和夫, 大久保政芳, 松本恒隆 : 日本接着学会誌, 24, 186, 227, 272(1988)
- 3) 越知光一 : 日本接着学会誌, 34, 194(1998)
- 4) Y.C.Chern, K.H.Hsieh, C.C.M.Ma, Y.G.Gong: J.Mater. Sci., 29, 5435(1994)
- 5) P.H.Sung, W.G.Wu: Eur. Polym. J., 33, 637(1994)
- 6) D.S.Chen, C.C.M.Ma, H.C.Hsia, W.N.Wang, S.R.Lin: J. Appl. Polym. Sci., 51, 1199(1994)
- 7) H.H.Wang, J.C.Chen: J. Appl. Polym. Sci., 57, 671(1995)
- 8) J.M.Zielinski, M.S.Vratsanos, J.H.Laurer, R.J.Spontak: Polymer, 37, 75(1996)
- 9) C.S.Wang, T.H.Ho: Polym. Mater. Sci., 72, 266(1995)
- 10) K.Ohtsuka, K.Hasegawa: A.Fukuda: Polym. Int., 31, 25(1993)
- 11) K.Ohtsuka, K.Hasegawa: A.Fukuda, Polym. Int., 33, 93(1993)
- 12) 大塚恵子, 長谷川喜一, 福田明徳 : 日本接着学会誌, 30, 101(1994)
- 13) 山田英介, 長谷川浩一, 稲垣慎二 : 日本接着学会誌, 31, 423(1995)
- 14) 山田英介, 稲垣慎二, 佐藤暢也 : 日本接着学会誌, 33, 227(1997)
- 15) 山田英介, 水野光彦, 稲垣慎二 : 日本接着学会誌, 32, 266(1996)

(受理 平成13年3月19日)