

## 1P106a 光クリック反応を利用したカルダノール由来の 光硬化性樹脂の架橋構造と物性

(農工大院工) ○近藤眞生、(農工大院 BASE) 狩谷昭太郎、荻野賢司、兼橋真二

### 【緒言】

近年、地球温暖化の深刻化に対する対策のひとつとして、カーボンニュートラルなバイオマスの有効利用に大きな期待が高まっている。特に、食糧と競合しない非可食な未利用バイオマスの活用が重要であることから、これまで廃棄物とされてきたカシューナッツの外殻から採取されるカシューナッツシェルリキッド (CNSL) という非可食な植物油に着目した。CNSL の主成分であるカルダノールは、側鎖に不飽和結合を含む長鎖アルキル鎖を有するフェノール化合物である。当研究室では、この CNSL を原料とする光硬化性樹脂について取り組んでいるが、先行研究では残存する不飽和結合による経時変化を引き起こす課題があった。この課題に対し、酸素阻害の少ないチオールエン反応を利用した光重合により経時変化を大幅に抑制できることを明らかにした。

そこで本研究では、このチオールエン反応を利用した新しい光硬化性樹脂の合成、構造と物性および経時変化の抑制について詳細に研究を進めている。

### 【実験】

図 1 に硬化物の作製スキームを示す。原料であるカルダノールのフェノール部をアクリレート化した cardanol acrylate (CAc) を合成した。合成した CAc に任意の割合のチオール成分 trimethylolpropane tris(3-mercaptopropionate) を混合し、光開始剤を加えてガラス基板上に塗布し、室温下にて UV ランプ (400W, 365 nm) を 5 分間照射して硬化膜を作製した。後硬化条件として硬化膜を 180℃で 1 時間熱処理した。作製した硬化膜について、ラマン分光スペクトルにより構造解析を行った。また硬化膜の熱物性、力学特性、光学特性を測定し、加熱処理前のフィルムや、先行研究である allyl cardanol (CAI) の光硬化樹脂との比較を行った。

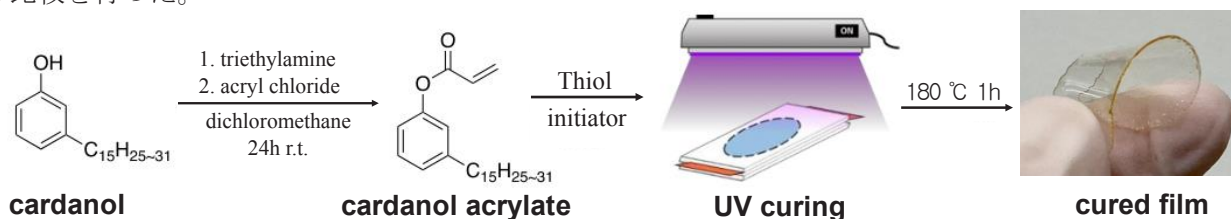


図 1 カルダノールアクリレートの合成とチオールエン反応を利用した光硬化物の作製

### 【結果および考察】

合成した CAc は  $^1\text{H}$  NMR 測定より構造を確認した。CAc とチオール成分の無溶剤光クリック反応より、無色透明な自立膜が得られた。ラマン分光スペクトルより、アクリル基、二重結合、チオール基由来の吸収ピークが大きく減少し、C-C、C-S のピークが増加したことから、目的とするチオールエン反応とアクリル基の重合が十分進行したことが示唆された。これらの硬化物は 1 か月以上、構造や物性に大きな変化は見られず、先行研究と同様に経時変化の抑制できることが明らかになった。

次にこの硬化物を熱処理したものでは、ラマン分光スペクトルにおいて S-S のピークが新たに出現したことから、チオールエン反応で残存したチオール基の酸化反応の進行が確認された。加熱による硬化物の架橋点の増加により、硬化物のガラス転移温度や表面硬度およびヤング率が増加した。このことから、光チオールエン反応はカルダノールアクリレート化合物においても効果的であることがわかった。

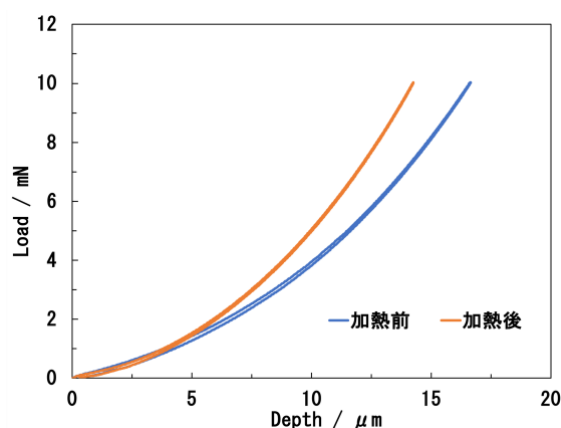


図 2 熱処理前後の硬化物の表面微小硬度変化

Characterization of UV-cured resins, Maki KONDO<sup>1</sup>, Shotaro KARIYA<sup>2</sup>, Kenji OGINO<sup>2</sup>, Shinji KANEHASHI<sup>1</sup>:  
<sup>1</sup> Graduate School of Engineering, Tokyo University of Agriculture and Technology, 2-24-16 Naka-cho, Koganei-shi, Tokyo 184-8588, Japan, <sup>2</sup> Graduate School of Bio-Applications and Systems Engineering, Tokyo University of Agriculture and Technology, Tel: 042-388-7233, E-mail: kanehasi@cc.tuat.ac.jp.