

カルダノール由来の光硬化性樹脂の構造と物性におよぼす アルキル長鎖の運動性

(農工大院・工) ○西森彩水、(農工大院・BASE) 狩谷昭太郎、荻野賢司、兼橋真二

【緒言】

カシューナッツの種子部の殻から得られるカシューナッツシェルリキッド(主成分カルダノール)は、芳香環、フェノール性水酸基、側鎖に炭素数 15 の不飽和アルキル長鎖をもち、機能性バイオマス素材への展開が期待されている。一般に、不飽和アルキル長鎖は反応点となり、化学修飾や架橋構造形成に利用されている。それに対し飽和アルキル長鎖は、その高い運動性から、絡み合い効果、結晶構造の形成、アルキルパッキングを生ずることが知られている。一方、これまでのカルダノールの研究では、側鎖を水素化した飽和カルダノールのアルキル長鎖の運動性が影響を与える構造と物性についての報告はほとんど行われていない。そこで、本研究では光反応性官能基を導入したカルダノールモノマーの光重合で得られる硬化物について、側鎖の運動性がおよぼす構造と物性への影響について研究した。

【実験】

カルダノール側鎖を水素添加したカルダノールのフェノール部をそれぞれアクリル化した cardanol acrylate (CA) と saturated cardanol acrylate (sCA) を合成した。次に、CA と sCA からなる 7 種の組成の混合液 (100:0, 90:10, 70:30, 50:50, 30:70, 10:90, 0:100) を作製した。この混合液をガラス基板上に塗布し、光照射により硬化物を作製した。構造解析として Raman スペクトル、不溶化率、小角・広角 X 線回折測定 (SAXD・WAXD) を行った。物性特性として、示差走査熱量測定 (DSC)、熱重量分析を評価した。

【結果および考察】

不飽和 CA を 10%以上含む硬化物はいずれも溶媒に不溶で透明な自立膜であった。このことから、この光重合において側鎖不飽和結合が架橋構造を形成したことを示している。一方、水添 sCA 単独の硬化物 (PsCA) は、室温では半透明な粘着状の硬化物であり、溶媒に可溶であった。図 2 に硬化物の DSC カーブ (1st) を示す。sCA の含有率が 0~30%までの硬化物では、融解・結晶化挙動は観察されなかったのに対し、sCA の含有率が 50%以上の硬化物において、20°C 付近の融解ピーク、0°C 付近の結晶化ピークが観察された。また、sCA の含有率の増加とともに融解エンタルピーが増加していることから、結晶領域(結晶化度)の増加が示唆された。特に、3 次元架橋により不溶化した硬化物においても結晶構造の形成が確認できたことから、側鎖アルキル長鎖による特異的な大きい運動性によるものと推察される。

図 3 に -10°C における硬化物の X 線回折パターンを示す。水添 sCA の含有率が 70%以上の硬化物において 2.8° (31.5 Å) にピークが観察された。このピークはアルキルパッキング構造の主鎖間距離を示している。また、sCA の含有率の増加とともにピーク強度が大きく増加していることから、硬化物中でのアルキル長鎖の運動性増加によりアルキルパッキング構造が増加していることが示唆された。

このことから、カルダノール側鎖の不飽和結合の有無により、光硬化物の結晶構造形成に大きく影響を与えることが明らかになった。

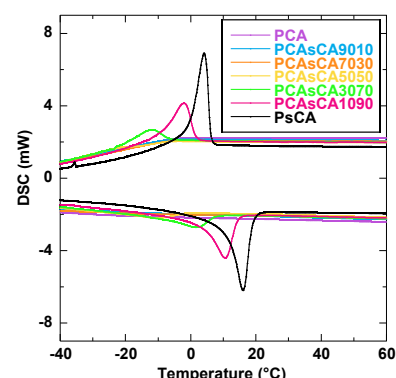


図 2 硬化物の DSC カーブ

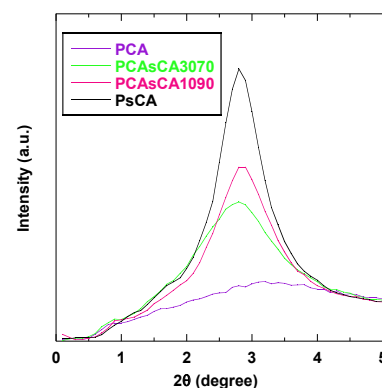


図 3 硬化物の SAXD パターン

Effect of mobility of alkyl long chains on the structure and physical properties of cardanol-derived UV-curing polymers: Ayami NISHIMORI¹, Shotaro KARIYA², Kenji OGINO², Shinji KANEHASHI¹: 1 Graduate School of Engineering, Tokyo University of Agriculture and Technology, 2-24-16 Naka-cho, Koganei-shi, Tokyo, 184-8588, Japan, 2 Graduate School of Bio-Applications and Systems Engineering (BASE), Tokyo University of Agriculture and Technology, Tel: +81-42-388-7233, E-mail: kanehasi@cc.tuat.ac.jp