九州大学学術情報リポジトリ
Kyushu University Institutional Repository

水素貯蔵容器用液晶性エポキシ樹脂の分子設計に関する研究

川本，秀士

https://doi.org/10.15017/1785410

出版情報：九州大学，2016，博士（工学），課程博士
バージョン：
権利関係：全文ファイル公表済

博士論文

水素貯蔵容器用液晶性エポキシ樹脂の分子設計に関する研究

Study on molecular design of liquid crystal epoxy polymers for hydrogen storage vessels

九州大学大学院工学府
水素エネルギーシステム専攻
川本 秀士

目次

第一章　序　論 1
1.1 緒　言 1
1.1.1 エネルギー問題と燃料電池 1
1.1.2 水素エネルギーシステム 2
1.1.3 車載用水素貯蔵用複合容器 5
1.2 液晶性エポキシ樹脂の水素機器用高分子材料としての分子設計 11
1.2.1 エポキシ樹脂の分子設計 11
1.2.2 エポキシ樹脂の熱伝導率 12
1.2.3 高分子材料の水素侵入特性 16
1.3 本研究の目的及び本論文の構成 18
参考文献 20

第二章　モノメソゲン型エポキシ樹脂の秩序構造と水素侵入特性 23
2.1 緒　言 23
2.2 実　験 23
2.2.1 材　料 23
2.2.2 硬　化 24
核磁気共鳴測定 (Nuclear Magnetic Resonance: NMR) 26
高速液体クロマトグラフィー測定 (High performance liquid chromatography: HPLC) 26
フーリエ変換赤外分光測定 (Fourier transform infrared spectroscopy: FT-IR) 26
示差走査熱量分析測定 (Differential scanning calorimetry: DSC) 26
偏光顕微鏡観察 (Polarized optical microscope observation: POM) 26
広角 X 線散乱測定 (Wide-angle X-ray scattering: WAXS) 27
動的粘弾性測定 (Dynamic mechanical analysis: DMA) 27
密度測定 (Density measurement) 27
熱伝導率測定 (Thermal conductivity measurement) 27
水素侵入量測定 (Hydrogen content measurement after hydrogen exposure) 28
体積変化率測定 (Volume change ratio after hydrogen exposure) 29
2.3 結果と考察 30
2.3.1 モノメソゲン型液晶性エポキシモノマーの合成 30
2.3.2 硬化挙動の評価 34
2.3.3 硬化物の反応率 39

2.3.4 硬化物の秩序構造 41
2.3.5 硬化物の熱伝導率 47
2.3.6 硬化物の水素侵入特性 49
2.4 結　言 54
参考文献 55

第三章　モノメソゲン型エポキシ樹脂のスメクチック液晶構造と水素侵入特性 57
3.1 緒　言 57
3.2 実　験 58
3.2.1 材　料 58
3.2.2 硬　化 58
3.2.3 測定方法 59
示差走査熱量分析測定 (Differential scanning calorimetry: DSC) 59
広角 X 線散乱測定 (Wide-angle X-ray scattering: WAXS) 60
動的粘弾性測定 (Dynamic mechanical analysis: DMA) 60
密度測定 (Density measurement) 60
熱伝導率測定 (Thermal conductivity measurement) 60
水素侵入量測定 (Hydrogen content measurement after hydrogen exposure) 60
3.3 結果と考察 61
3.3.1 硬化挙動の評価 61
3.3.2 硬化物の秩序構造 64
3.3.3 硬化物の熱伝導率 70
3.3.4 硬化物の水素侵入特性 72
3.3.5 相構造と熱伝導率、水素侵入量の評価 75
3.4 結　言 78
参考文献 79

第四章　高熱伝導液晶性エポキシ樹脂の分子設計と熱伝導率 80
4.1 緒　言 80
4.2 分子設計 81
4.2.1 分子設計指針の検討 81
4.2.2 液晶性エポキシ樹脂の分子設計 85
4.3 実　験 87

4.3.1 材　料 87
4.3.2 ツインメソゲン型液晶性エポキシモノマーの合成 87
1,8-bis(4-carbethoxyphenoxy)octane (**1**)の合成 88
1,8-bis(4-carboxyphenoxy)octane (**2**)の合成 88
1,8-bis(4-chloroformylphenoxy)octane (**3**)の合成 88
1,8-bis[4-(4'-hydroxy-4-biphenyloxycarbonyl)-1-phenyloxy]octane (**4**)の合成 88
1,8-bis[4-(4'-glycidyloxy-4-biphenyloxycarbonyl)-1-phenyloxy]octane (**5**)の合成 89
4.3.3 硬　化 89
核磁気共鳴測定 (Nuclear Magnetic Resonance: NMR) 90
フーリエ変換赤外分光測定 (Fourier transform infrared spectroscopy: FT-IR) 90
示差走査熱量分析測定 (Differential scanning calorimetry: DSC) 90
偏光顕微鏡観察 (Polarized optical microscope observation: POM) 90
広角 X 線散乱測定 (Wide-angle X-ray scattering: WAXS) 90
小角 X 線散乱測定 (Small-angle X-ray scattering: SAXS) 91
熱伝導率測定 (Thermal conductivity measurement) 91
4.4 結果と考察 92
4.4.1 新規モノマーの合成及びキャラクタリゼーション 92
1,8-bis[4-(4'-hydroxy-4-biphenyloxycarbonyl)-1-phenyloxy]octane (**4**) 92
1,8-bis[4-(4'-glycidyloxy-4-biphenyloxycarbonyl)-1-phenyloxy]octane (**5**) 94
4.4.2 硬化物の反応 99
4.4.3 硬化物の秩序構造 101
4.4.4 硬化物の熱伝導率 105
4.5 結　言 108
参考文献 109

第五章　結　論 111
略　号 114
測　定 115
モノマーと硬化物の略称 115
付　録 116
本論文に関する原著論文 119
謝　辞 120

第一章　序　論

1.1 緒　言

1.1.1 エネルギー問題と燃料電池

産業の発達に伴い、世界的に日々、膨大な量のエネルギーが消費されており、その 80%以上が石油、石炭、天然ガスなどの化石燃料である[1]。しかしながら、地球上に存在する化石燃料は有限の資源である。科学技術の発展に伴いエネルギーの利用効率は向上することが期待されるが、社会の持続のため、有限の資源を主として消費し続けている現状は望ましいエネルギーシステムの在り方とはいえない。また、炭化水素を含む化石燃料の主要な構成元素は炭素と水素であり、その燃焼は多量の CO_2 を排出する。さらに、燃焼に伴い SO_X、NO_X 等様々な大気汚染の要因となる燃焼生成物を発生させるため、地球環境保護の観点からこれらの天然資源の利用は問題視されている。特に CO_2 等の温室効果ガスによって、地球温暖化が進行すると、氷河や氷床の融解による海面上昇や、干ばつ、洪水、山火事等の自然災害の増加などが懸念され、それらの環境被害は人々にとって無視できないものとなる可能性がある[2]。

それらエネルギー需要と環境問題の解決策として、近年、燃料電池の利用が注目されている[3]。水素を燃料とし、使用時に H_2O の排出のみで電気に変換することが可能な燃料電池は、クリーンなエネルギー利用の形態としてその需要を高めている。燃料電池の利用を中心とした、水素エネルギーの利用技術が普及することによって、エネルギーの多様化を図ることが出来ると共に、低炭素社会の実現が期待される。

1.1.2 水素エネルギーシステム

水素エネルギーは、前述の通り、次世代のクリーンエネルギーとして有望であると考えられている[4,5]。また、現在では安定した電力供給が難しいと考えられている太陽光発電や風力発電を含む再生可能エネルギーの電力供給を安定化させることを目的とし、二次エネルギーとして再生可能エネルギーにより得られた電気を水素に変換して貯蔵する技術開発が進められている。

家庭用燃料電池システムや産業用途のみならず、我が国のエネルギー消費の約 1/4 を占める輸送分野においても大きな期待が寄せられている。輸送分野のエネルギー消費はその約 9 割が自動車によるエネルギー消費であり、現在の自動車のエネルギーはそのほとんどがガソリン、軽油等の化石燃料である[6]。化石燃料の消費の抑制、二酸化炭素排出量抑制による地球温暖化を防止する手段として、自動車の走行のためのエネルギーを化石燃料から二酸化炭素を排出しないエネルギーに転換することは現実的な有効手段の一つである[7]。このような観点から燃料電池自動車(Fuel Cell Vehicle: FCV)に関する開発は商業的にも工業的にも大きな注目を集めている。しかしながら、燃料電池自動車を含む輸送分野の燃料として水素を利用する場合、気体水素は体積エネルギー密度が低いことから、水素は圧縮して貯蔵されることが要求される。Figure 1-1 にいくつかの液体燃料及び気体燃料の重量エネルギー密度と体積エネルギー密度の相関を示す[2]。現在汎用的に自動車の燃料として使用されているガソリンは重量エネルギー密度 47.4 $MJkg^{-1}$、体積エネルギー密度 34.9 GJm^{-3} であり、他の液体燃料も比重が 0.5～0.85 程度の値であることから、所要のエネルギーを貯蔵した際の体積は極端に大きくならない。一方、気体燃料である水素は、重量エネルギー密度は 141.9 $MJkg^{-1}$ であり、他の液体燃料と比べ、高い重量エネルギー密度を示すが、常温常圧では極めて密度が小さい気体である。このため、体積エネルギー密度は 0.013 GJm^{-3} であり、所要の FCV 航続距離実現のため必要となるエネルギーを貯蔵した場合の体積が極めて大きくなることが課題である。この課題に対して、気体を圧縮し、高圧水素ガスとして貯蔵することによりエネルギー密度を向上させる方法が採用されている。Figure 1-1 に示した通り、水素を 350 気圧、700 気圧に圧縮し、高圧水素ガスの状態で貯蔵した場合の体積エネルギー密度はそれぞれ 4.6 GJm^{-3}、9.1 GJm^{-3} 程度に向上し、液体燃料の体積エネルギー密度に近い値を示す。このことから、現在実用化されている FCV においては、水素燃料は圧縮された高圧水素ガスとして搭載されている。

高圧水素ガスを利用するにあたり、高圧ガスを扱う上での安全性の向上に関する技術開発は重要な課題であり、高圧水素ガスは適切な方法で貯蔵、輸送されなければならない[8,9]。すなわち、適切な貯蔵の技術開発によって安

全に高圧水素ガスを利用することができれば、次世代エネルギーとして多岐にわたる用途の可能性を有する水素エネルギーの汎用性を高めることができると共に、より安全な水素エネルギーシステムの構築に近づくと考えられる。

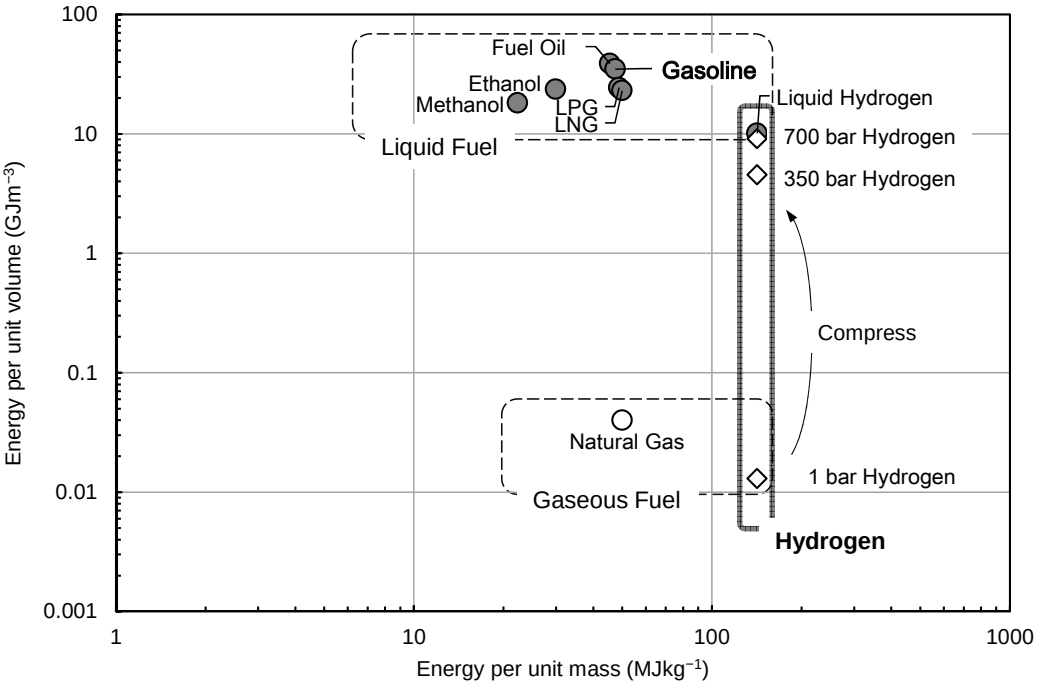


Figure 1-1 Energy densities for liquid and gaseous fuels. Closed symbols show the liquid fuel. Open symbols show the gaseous fuel.

Source: Veziroğlu T N, Şahin S. 2008[2].

1.1.3 車載用水素貯蔵用複合容器

1.1.2 項で示した通り、FCV に所要の航続距離を実現する水素を燃料として搭載するため、高い体積エネルギー密度が実現可能な高圧水素ガスが採用されており、2002 年実用化された FCV では 35 MPa、2014 年に発売された FCV においては 70 MPa の高圧水素として搭載されている。これに対応して、水素ステーションでは、70 MPa の水素充填への対応が求められており、2016 年 3 月までに開業した約 60 か所の水素ステーションはいずれも 70 MPa の水素充填に対応している。水素の充填に際して、ガソリン自動車に相当する利便性を持った燃料の充填のために、充填時間はガソリン自動車への給油の際の所要時間と同等である 3 分以内の急速な充填が求められ、充填プロトコル SAE (Society of Automotive Engineers) J2601 H70-T40 として定められている[10]。一般的に水素ガスを急速に圧縮すると、ジュール・トムソン効果により熱が発生し、ガスと共に容器の温度が上昇する[11,12]。タンクの構成材料の熱劣化や水素漏えい等の危険性を考慮し、安全な充填の為、車載用のタンクの容器材は SAE TIR J2601、Commission regulation (EU) No. 406、ISO/TS 15869 等の規格により温度の制限が設けられており[13–16]、上限温度は現在 85 °C とされている。3 分以内で 70 MPa の容器に上限圧力までの急速な充填を行うと、制限温度を超えることが懸念される。このため、充填の際に「プレクール」と呼ばれる水素ガスの冷却が求められている。現在、70 MPa 水素ステーションにおいては、SAE の規格 T40 として、水素温度はディスペンサーに設置されたプレクールユニットにより−40～−33 °C に冷却されている。

水素ステーションの概念図を Figure 1-2 に示した。70 MPa 級の貯蔵容器を有する燃料電池自動車に水素を貯蔵する際、ステーションで貯蔵されている水素はディスペンサーを通し、プレクールユニットにおいて冷却され、フレキシブルホースを用いて燃料電池自動車に充填される。現在、水素ステーションの設備コスト、運営コストの低減が求められており、プレクーラーの設置費用やランニングコストを含む設備費用は水素ステーションの設備、運営のコストに対して一定の割合を占めている。また、フレキシブルホースは高分子材料を構成材として有するため、室温において柔軟さを保つ材料であっても、−40 °C の環境下において使用されると、水素漏えいを伴う破壊が起こることが懸念される。水素ディスペンサーに使用される各種デバイスについても、ゴム製 O リングなど種々の高圧水素シール材が使用されており、

これらについても−40 °C におけるシール性能が求められており、コスト上昇の一因となっている。

水素ステーションにおける−40 °C への水素ガスのプレクールは FCV 車載用高圧水素タンクの温度上昇抑制のために設定されている。これは、現行の車載用高圧水素タンクの材質の熱伝導率が小さく、放熱性が低いことに起因する。水素ステーションにおける充填時にジュール・トムソン効果により発生する熱を FCV の高圧水素タンクから高効率で放熱し、タンクの温度上昇を抑制することが可能になれば、水素充填時のプレクールが不要になり、水素ステーションの設備、運営コストの低減につながると考えられる。

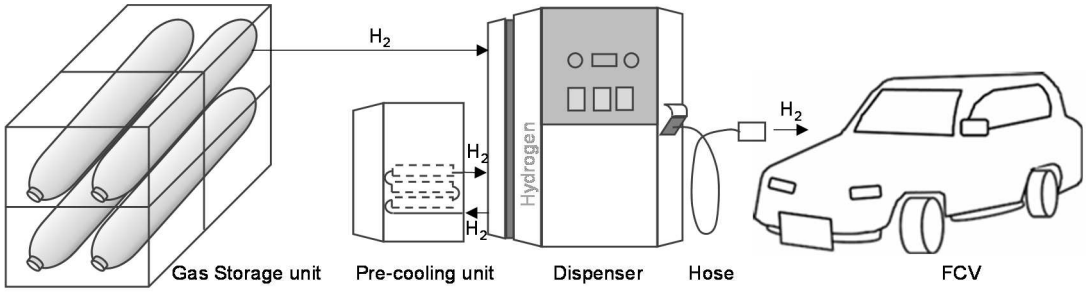


Figure 1-2 Part of the hydrogen station for hydrogen fueling to the 70 MPa FCV.

Figure 1-3 (a)に高圧水素タンクの概要を示した。金属材料を主として構成される Type I タンク、金属ライナーをフィラメントやガラスファイバーでフープラップする Type II タンク、金属ライナーを CFRP 等でフルラップする Type III タンク、プラスチックライナーを CFRP 等でフルラップする Type IV タンクが検討されている。また、Figure 1-3 (b)にそれらの容器の水素充填率を示した[17]。ここで水素充填率はタンクの単位重量当たりの水素の重量である。オンボードで水素を貯蔵する際は重量と効率の観点から Type I 及び Type II タンクは一般的ではなく、複合容器である Type III, Type IV の方が有利である。実際に FCV に搭載されるタンクには、軽量化の観点から、Type III、Type IV[17-19]タンクが採用されている。Figure 1-4 に典型的な車載用 Type IV タンクの構成の詳細を示した[17]。Type IV タンクは主として三層の構造からなり、内側から、ライナー層、補強層、プロテクト層で構成されている。それぞれの層に用いられる材料は目的に応じ、使用される高分子材料は異なる。特に、補強層では炭素繊維により強化した高分子材料である炭素繊維補強高分子材料（CFRP）が使用される。機械的摩耗から炭素繊維を保護するため、高い機械的特性、耐腐食性、耐熱性などの観点から、ポリエステル、ビニルエステル、フェノール樹脂、エポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂が用いられる。中でもエポキシ樹脂は広い温度で使用することができる熱硬化性樹脂である。車載用の Type IV タンクに用いられる高分子材料の熱伝導率は一般的に低く、金属のみで構成されている容器と比較し、放熱しにくい容器である。Table 1-1 に Type III タンクや Type IV タンクに使用される材料の熱伝導率を示した[12]。一般的に金属の熱伝導率と比較し、高分子材料や複合材料の熱伝導率は低い。Table 1-1 に示した通り，Type IV タンクに使用されるライナー層の高密度ポリエチレンや補強層の CFRP の熱伝導率はステンレス鋼の約 1/400～1/200 に過ぎない。すなわち、Type IV タンクの放熱は高分子材料の熱伝導率の低さが主要な障害の一つであると考えられる。機械的強度を保持しつつ、高分子材料の熱伝導率を向上することができれば、容器の放熱性の向上が見込め、結果として、プレクール温度が高く設定できると考えられる。プレクール温度を高く設定することが出来れば、冷却に必要なエネルギーを小さくすることが可能となり、さらなるエネルギー効率の向上が見込めると共に、費用の観点においても、また、高圧水素ホースやシール部材等の破壊によりもたらされる水素漏えい等の安全性の観点からも有意義である。本研究では、Type IV タンクの構造材料である、CFRP 層のエポキシ樹脂に着目した。次項においてエポキシ樹脂の構造と機能について記述する。

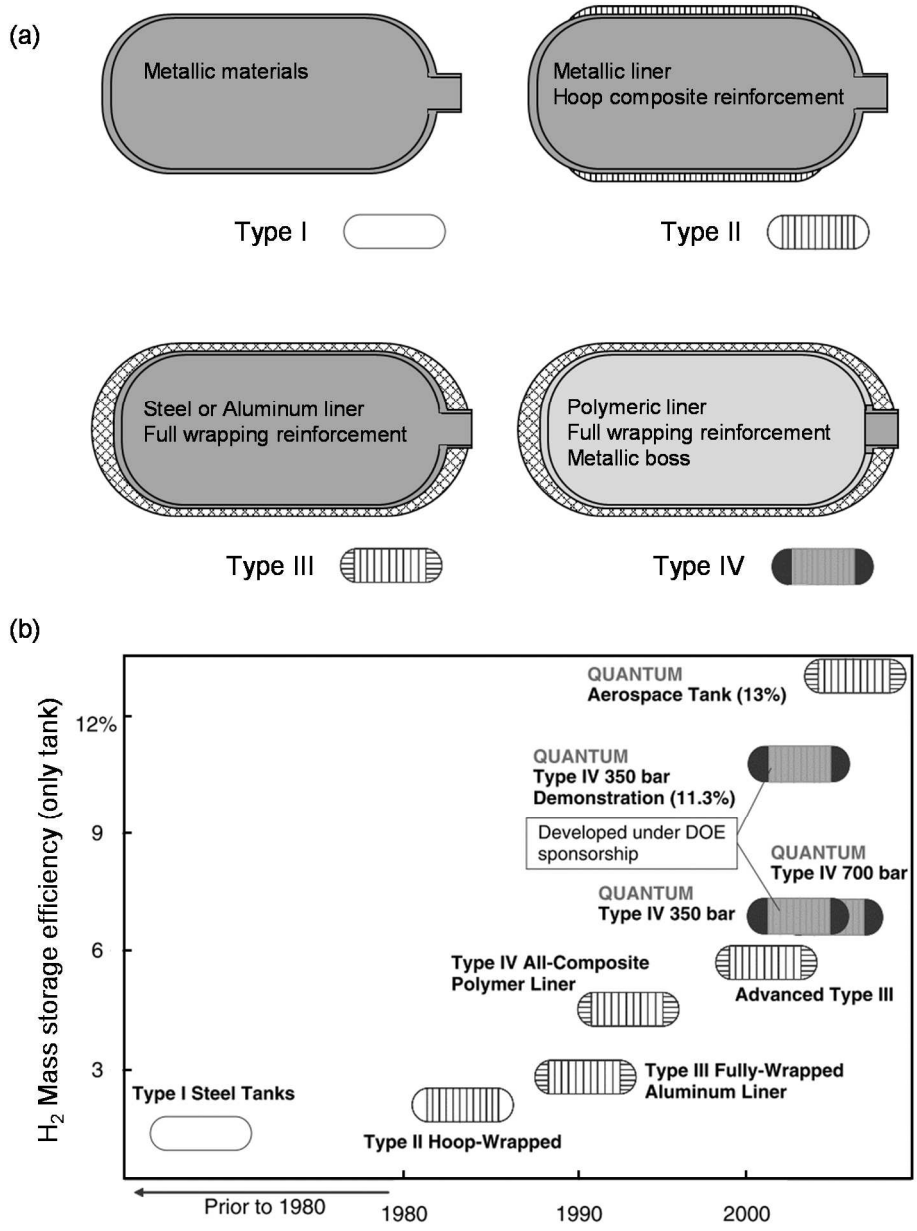


Figure 1-3 (a) Schematic images of storage tanks. (b) Comparison of pressure vessel efficiencies. The hydrogen stored per unit mass of the vessel*.

* Sirosh N, Niedzwiecki A. 2008 p. 297[17].

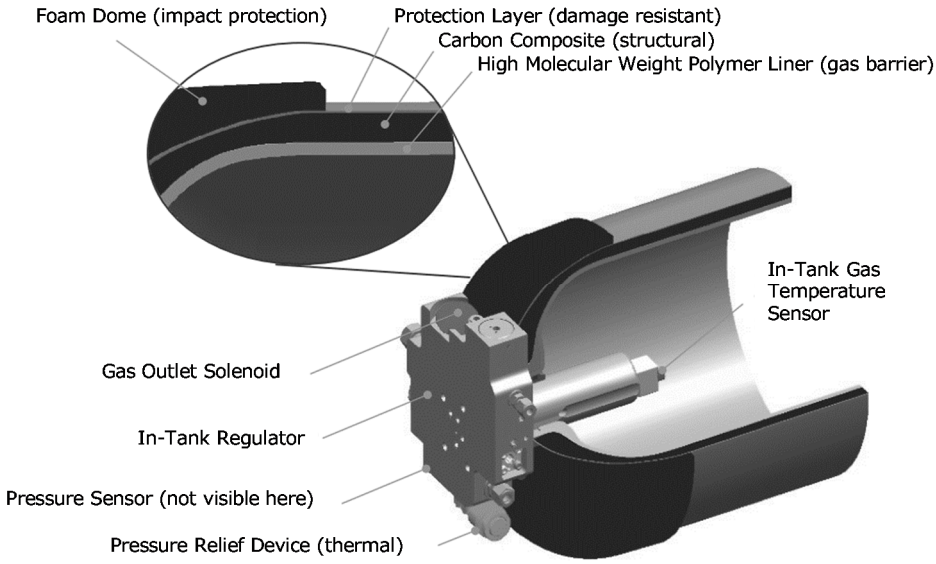


Figure 1-4 Construction of a typical Type IV pressure vessel.

* Sirosh N, Niedzwiecki A. 2008 p. 296[17].

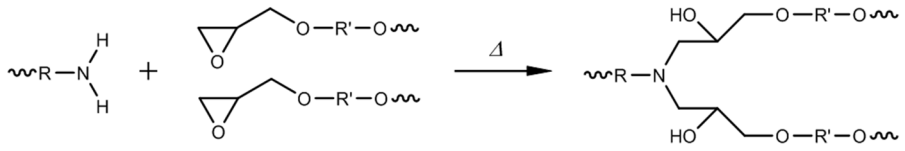
Table 1-1 Thermal conductivity of the manufacturing materials of the Type III and Type IV tanks [12].

Materials	Thermal conductivity ($Wm^{-1}K^{-1}$)
High density polyethylene	0.38
Carbon fibre-reinforced epoxy	0.74
Aluminum alloy (AL 6061)	170
Stainless steel (SUS316)	16

1.2 液晶性エポキシ樹脂の水素機器用高分子材料としての分子設計

1.2.1 エポキシ樹脂の分子設計

エポキシ基を両末端に有するジグリシジルエーテル化合物を熱硬化させて得られるエポキシ樹脂材料は高い熱的安定性、優れた機械的特性、耐薬品性を有することが知られている。それらの特性から、コーティング材料、絶縁材料、構造材料など、多岐に渡って使用される樹脂材料の一つである。Scheme 1-1 にアミンとグリシジルエーテルの化学反応を示す。



Scheme 1-1 Curing reaction of amide group and glycidyl groups.

Scheme 1-1 中の化学構造 R 及び R′は用途に応じて任意に化学構造を設計することが可能である。Scheme 1-1 中では第一級アミンがエポキシモノマーのグリシジル基と反応し、一つのアミンが二つのモノマーとの結合を生じ、一つのポリマーセグメントを生成している。この反応を化学量論的に調整されたジグリシジルエーテル化合物とジアミン化合物により行うと、ポリマーは三次元的なネットワーク構造を有する樹脂材料となる。

1.2.2 エポキシ樹脂の熱伝導率

電子機器や電気機器等、あらゆる発熱を伴う機器の性能を保障するため、放熱は重要な課題である。封止材や高圧容器の構成材料として使用される樹脂材料として、エポキシ樹脂は多岐に渡り使用される。高い熱伝導率が要求される用途において、エポキシ樹脂はしばしばシリカやアルミナ等の無機物のフィラーが添加される。しかし、材料の熱伝導率を高めるために大容量のフィラーの充填を行うと材料の機械的、及び電気的な特性を自由に制御することが困難となる[20–29]。Type IV タンク用高分子材料としてエポキシ樹脂を使用する場合、それらの特性を低下させることなく高い熱伝導率を有することが求められる。従って、エポキシ樹脂の材料自身の熱伝導率を向上させることが望ましい。

エポキシ樹脂を含む一般的な高分子材料は物質中で電子を移動させないため、熱エネルギーの伝搬はフォノンの伝搬に起因する。フォノンは物質の熱振動を量子化したものである。高分子材料を含むいくつかの材料の熱伝導率をそれら材料の熱エネルギーを輸送する媒体と共に Table 1-2 に示した。電子を熱エネルギー輸送の媒体として用いる金属の熱伝導率は大きい。金属と比較し、セラミックスや高分子材料の熱伝導率の値は低く、人々の日常の感覚と一致する。しかし、ダイヤモンドはフォノンを熱エネルギーの媒体として用いているにも関わらず金属と比較し、さらに大きい熱伝導率の値を示す。これは非調和性が小さい C-C 共有結合による規則性の高い構造を有し、フォノンの平均自由行程が大きいためである[30]。よって、熱エネルギー輸送をフォノンの伝搬によって行う高分子材料でも、構造によっては高い熱伝導率が期待できると考えられる。

Figure 1-5 にいくつかの汎用高分子材料の熱伝導率を示した[31]。高分子材料は概ね 0.1～0.5 $Wm^{-1}K^{-1}$ 程度の値をとり、多くは 0.1～0.3 $Wm^{-1}K^{-1}$ 程度である。また、ビスフェノール A（BisA）骨格を有する汎用エポキシ樹脂の熱伝導率は 0.2 $Wm^{-1}K^{-1}$ であり[32]、一般的な高分子材料と同程度の熱伝導率を示す。特にポリエチレンについて、高い結晶化度を有するものは高い熱伝導率を示す事が知られているが、汎用高分子材料の結晶化度の制御のみでは、0.5 $Wm^{-1}K^{-1}$ 程の熱伝導率が限界であると考えられる。

従って、長距離の構造不整の少ない構造として、液晶材料に着目した。液晶材料は、フェニル基やシクロヘキサン環等がもたらす相互作用によって秩序を有する凝集形態をとる材料である。それらの構造を導入した高分子である、液晶性高分子の熱伝導率は高く、中には 0.96 $Wm^{-1}K^{-1}$ の熱伝導率が実現するものもある[32,33]。よって、本研究では、化学構造として、液晶構造を発現するエポキシ樹脂に関する検討を行った。

Table 1-2 Thermal conductivity of various types of materials [30].

Material	Vehicle of heat conduction	Thermal conductivity ($Wm^{-1}K^{-1}$)
Metal(Copper)	Free electron	400
Ceramic(alumina)	Phonon	30
Insulating polymer [a]	Phonon	～0.52
Diamond	Phonon	2000

[a] Reference[31].

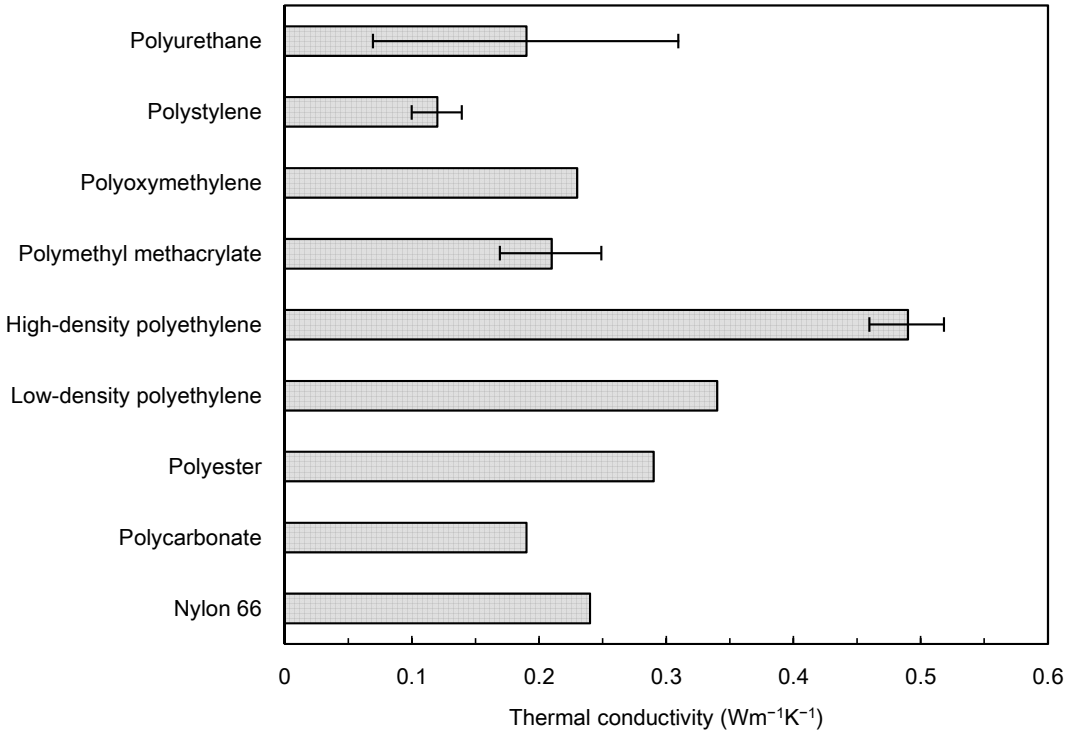


Figure 1-5 Thermal conductivity of polymers at room temperature. The bars show the range of different crystallinity, morphology and chemical composition [29].

ここで構造中に凍結される液晶構造を Figure 1-6 に示す。ここでは液晶構造の中でも代表的なスメクチック液晶構造とネマチック液晶構造を示す。一般的な液晶相とは、固体、液体、気体からなる物質の三態とは異なる、固体と液体との中間相としての物質の第四状態であり、液晶低分子化合物や液晶高分子化合物において異方性を有する流動状態のことを表すが、図中では、高温状態において発現された液晶の秩序構造が分子鎖中に保持された状態を液晶構造として示している。結晶構造は構成する分子の重心の配置に関する長距離の秩序、すなわち三次元の並進の周期性(結晶格子)を有する凝集系である。スメクチック液晶構造は分子の重心位置に対応する配向秩序に加えて一次元の空間位置の周期性を持ち、層構造を示す。Figure 1-5 の y 軸方向には結晶的であって並進の長距離秩序を有するが、x,z 方向に関しては並進の長距離秩序を持たない。ネマチック液晶構造は異方的な形を持つ分子からなる凝集系において、分子の空間配置についてはランダムで、並進の周期性(格子構造)は持たないが、分子長軸方向(Figure 1-5、y 軸方向)に一次元の長距離秩序を有する構造である。しかし、結晶のような長距離の並進秩序は存在しない。無定形等方構造は分子の重心位置は空間的にランダムであって、長距離の位置の秩序を持たない。その巨視的な性質は等方的である[34]。秩序の高さは結晶構造、スメクチック液晶構造、ネマチック液晶構造、無定形等方構造の順に高い。例として、Scheme 1-1 中の R'にメソゲン基(フェニル基の π 電子相互作用によりスタッキングする官能基)と呼ばれる液晶相を発現し得るセグメントを導入することにより、主鎖型の液晶性エポキシ樹脂となる。

さらに、このメソゲン基の化学構造の分子設計、硬化材の組み合わせ、硬化条件を変えることにより、液晶性エポキシ樹脂の秩序構造を制御することが可能である。

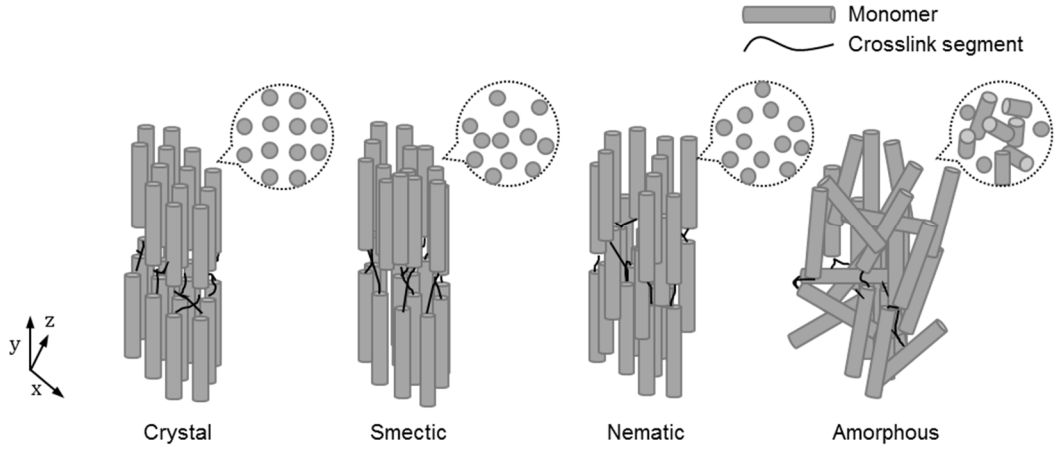


Figure 1-6 Schematic image of crystal structure and liquid crystal structures of epoxy polymer.

1.2.3 高分子材料の水素侵入特性

水素機器用シール材料としてゴム材料は数多く水素侵入特性の検討がなされている[35–47]。Ethylene propylene diene rubber (EPDM)や Acrylonitrile butadiene rubber (NBR)、Poly vinyl methyl siloxane（VMQ)、Hydrogenated nitrile butadiene rubber (HNBR)等のゴム材料に関して、高圧水素曝露試験を行い、脱圧時や繰り返し加減圧時に座屈破壊やはみ出し破壊及び､nm～ｍｍオーダーのき裂や気泡の発生による破壊が生じることが報告されている[35-45]。また、高圧水素に曝露された NBR に対し水素添加反応由来の構造変化は確認されなく、破壊は物理的な現象に起因することが確認されている[46]。さらに、繰り返し高圧水素加減圧時においてゴムの体積膨張収縮によるフィラー凝集構造の変化による弾性率の低下が起きることも報告されている[47]。

ゴム材料を高圧水素環境下に曝すと、水素分子はゴム分子鎖の運動や立体配座等がもたらす分子鎖間の空隙中に侵入する｡いずれの破壊を考慮しても、水素の侵入量が多い程、破壊現象は表れやすく、水素侵入量が少ない、あるいは水素分子が侵入しても減圧後に顕著な体積変化をしない材料が望ましい。そのため、水素機器用高分子材料の観点では高圧水素環境下における水素侵入量および体積変化量が構成材料としての選定基準となる。これらの特性は高分子材料の結晶構造や秩序構造を含む高次構造と相関すると考えられる。

また、液晶性ポリマーは稠密な構造から、ガスバリア性が高いことが報告されている。Flodberg らは汎用液晶性熱可塑性樹脂である p-ヒドロキシ安息香酸、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸のランダム共重合体である Vectra® A950 の酸素透過係数を ASTM 3895-3995 に準じて測定を行い、0.07 $cm^3 \cdot mm/m^2 \cdot d \cdot atm$ の値を示すと報告している。さらにこの値は 90.3 $cm^3 \cdot mm/m^2 \cdot d \cdot atm$ である HDPE や 4.8 $cm^3 \cdot mm/m^2 \cdot d \cdot atm$ である PET と比較し 、それぞれ 3 桁～2 桁小さく、自由体積の小ささに起因した結果であると結論付けている[48]。Weinkauf らは独自のガス透過試験機によって、p-ヒドロキシ安息香酸、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸のランダム共重合体のガス透過試験を行っている[49]。PET と比較し、ヘリウム、酸素、窒素、アルゴン、二酸化炭素の透過係数がいずれの配向度においても 1 桁～3 桁低いことを報告している。また、この配向度の異なる共重合体フィルムの配向度は、水素を含めた、ヘリウム、酸素、窒素の透過係数と良好な相関を示すと結論付けている。

これらの報告から、液晶性エポキシ樹脂は汎用エポキシ樹脂と比較し、水素侵入特性の観点から優れた材料であることが予想される。また、液晶性エポキシ樹脂の分子鎖配向を含む秩序構造は、水素の侵入特性と関係があると示唆される。

1.3 本研究の目的及び本論文の構成

エポキシ樹脂のモノマーセグメントの主骨格にメソゲン基を導入した液晶性エポキシ樹脂は、熱伝導率と水素侵入特性の観点から、Type IV タンクのライナー材、または CFRP のマトリックスとして適応し得る高分子材料であると考えた。液晶高分子の適応により、Type IV タンクの信頼性を向上でき、プレクール温度を現状よりも高い温度に設定することが可能であると考えられる。高分子材料の機械的特性、熱的特性、気体透過特性の観点から汎用樹脂材料及びプラスチック材料が水素機器用高分子材料として選定されているが、どの様な化学構造、あるいは秩序構造を導入すると適切であるのか、Type IV タンクを含む水素貯蔵容器用の樹脂材料としての液晶性エポキシ樹脂の分子設計に関する指標は十分に検討されていない。液晶性エポキシ樹脂が有する秩序構造が水素侵入特性に対して与える影響を理解することは水素貯蔵容器用の樹脂材料の分子設計にとって重要である。よって本研究では汎用のエポキシ樹脂と同様の合成ステップによって得られる、工業的に安価な材料であり、秩序構造の影響を評価しやすい材料として、モノメソゲン型液晶性エポキシ樹脂を提案し、評価対象とした。

そして、水素貯蔵容器用の樹脂材料に適用し得る液晶性エポキシ樹脂の分子設計を行うことを目標とし、その分子設計指針として水素侵入特性及び、熱伝導率と液晶性エポキシ樹脂が有する秩序構造との相関関係を定量的に評価することを目的とした。以下に、各章の概要について述べる。

第一章では、本研究の背景と目的を示した。水素充填時における高圧水素容器の課題について述べ、液晶性エポキシ樹脂の意義について記した。

第二章では、水素貯蔵容器に適用し得る汎用エポキシ樹脂の代替材料として、モノメソゲン型液晶性エポキシ化合物である 4,4′-ジグリシジルオキシビフェニル(DGOBP)を選定し、4,4′-ジアミノジフェニルメタン(DDM)を硬化剤として用いた樹脂の秩序構造と水素侵入量の関係を検討した。

第三章では、スルファニルアミド（SAA）を硬化剤として用いて DGOBP を硬化し、ネマチック液晶よりも構造秩序性の高いスメクチック液晶を用いて構造と水素侵入量、熱伝導率の関係を検討した。得られた結果より、熱伝導率と水素侵入特性の観点から、水素貯蔵容器に適する秩序構造を決定した。

第四章では、前章までに得られた結果に基づき、高い熱伝導率と低い水素侵入特性の両立が期待される液晶性エポキシ樹脂材料の分子設計指針を検討した。設定した分子設計指針に基づき、ビフェニルベンゾエート基をメソゲンとして二個有する新規ツインメソゲン型エポキシ化合物である 1,8-ビス[4-(4'-グリシジルオキシ-4-ビフェニルオキシカルボニル)-1-オキシフェニル]オクタン (BBTME)を設計し、合成した。DDM を硬化剤として BBTME を

硬化し、熱伝導率を評価した。熱伝導率の測定結果から、提案した分子設計指針の妥当性を検討した。

第五章では本論文を総括した。

参考文献

1) IEA. Key World Energy STATISTICS, 2015; [cited 2016 June 28] Available form: https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/KeyWorld_Statistics_2015.pdf
2) Veziroğlu T N, Şahin S. *Energ Convers Manage* 2008;**49**(7):1820–1831.
3) Onoue K, Murakami Y, Sofronis P. *Int J Hydrogen Energy* 2012;**37**(10):8123-8132.
4) Schlapbach L. *Nature* 2009;**460**(7257):809–811.
5) Ugurlu A, Oztuna S. *Int J Hydrogen Energy* 2015;**40**(34):11178–11188.
6) METI. Energy trend, 2016; Annual Report on Energy Part 2, ch. 2 (Japan's Energy White paper 2016). [cited 2016 June 28] Available form: http://www.enecho.meti.go.jp/about/whitepaper/2016pdf/whitepaper2016pdf_2_1.pdf
7) Mariolakos I, Kranioti A, Markatselis E, Papageorgiou M. *Desalination*, **213**(2007):141–146.
8) Kikukawa S, Yamaga F, Mitsuhashi H. *Int J Hydrogen Energy* 2008;**33** (23) :7129–7136.
9) Zheng J, Liu X, Xu P, Liu P, Zhao Y, Yang J. *Int J Hydrogen Energy* 2012;**37**(1): 1048-1057.
10) SAE Fuel Cell Standard Committee, Fueling Protocols for Light Duty Gaseous Hydrogen Surface Vehicles, SAE TIR J2601 (2014).
11) Monde M, Mitsutake Y, Woodfield P L, Maruyama S. *Heat Transf Asian Res* 2007;**36**(1):13–27.
12) de Miguel N, Ortiz Cebolla R, Acosta B, Moretto P, Harskamp F, Bonato C. *Int J Hydro Energy* 2015;**40**(19):6449-6458.
13) Gas cylinders – high pressure cylinders for the on-board storage of natural gas as a fuel for automotive vehicles. AFNOR ISO 11439 (2000).
14) SAE Fuel Cell Standard Committee, Fueling Protocols for Light Duty Gaseous Hydrogen Surface Vehicles, SAE TIR J2601 (2010).
15) Commission regulation (EU) No. 406/2010 of 26 April 2010 implementing regulation (EC) no 79/2009 on type-approval of hydrogen-powered motor vehicles Off J Eur Union, L 122 (2010).
16) International Standard Organization. Gaseous hydrogen and hydrogen blends land vehicle fuel tanks. ISO/TS 15869 (2009).
17) Sirosh N, Niedzwiecki A. Hydrogen Technology: Development of Storage Tanks,

ch. 8, Léon, A. (ed.) (Springer Berlin Heidelberg, California, (2008) pp. 291-310.

18) Sirosh N, Abele A, Niedzwiechi A. ”Hydrogen Composite Tank Program” DOE *Hydrogen Program Review* 2002;Progress Report. [cited 2016 June 18] Available form: https://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/32405b27.pdf/

19) Yamashita A, Kondo M, Goto S, Ogami N. Development of High-Pressure Hydrogen Storage System for the Toyota “Mirai”, SAE Technical Paper 2015-01-1169 (2015) doi: 10.4271/2015-01-1169.

20) Kochetov R, Andritsch T, Lafont U, Morshuis P, Picken S, Smit J. In Electrical Insulation Conference, 2009. IEEE. 524–528 (2009)

21) Tanaka T, Kozako M, Okamoto K. *J Int Counc Elect Eng* 2012;**2**(1):90–98.

22) Zhou T, Wang X, Cheng P, Wang T, Xiong D. *Express Polym Lett* 2013;**7**(7):585–594.

23) Chiguma J, Johnson E, Shah P, Gornopolskaya N, Jones Jr W. E. *Open J Compos Mater* 2013;**3**(3):51–62.

24) Fu Y-X, He Z-X, Mo D-C, Lu S-S. *Appl Therm Eng* 2014;**66**(1–2):493–498.

25) Gaska K, Rybak A, Kapusta C, Sekula R, Siwek A. *Polym Adv Technol* 2015;**26**(1):26–31.

26) Sancaktar E, Bai L. *Polymers* 2011;**3**(1):427.

27) Jin F-L, Park S-J. *Polym Degrad Stabil* 2012;**97**(11):2148–2153.

28) Wang Qi, Chen George. *Adv Mater Res* 2012;**1**(1):93–107.

29) Ghouse S M, Venkatesh S, Rajesh R, Natarajan S. *Int J Elect Eng Inform* 2013;**5**(4):501–517.

30) Itoh, Y. ch. 1, 1–15 (CMC Publishing, Tokyo, 2011). ISBN: 978-4-7813-0299-7.

31) Zehev T, Costas G G. ch. 5, 139 (John Wiley and Sons, New York, 1979) ISBN: 0-471-84320-2.

32) Akatsuka M, Takezawa Y. *J Appl Polym Sci* 2003;**89**(9):2464–2467.

33) Shiota A, Ober C K. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 1996;**34**(7):1291–1303.

34) Mizoshita N, Kato T, Liquid crystal editorial committee. Liquid crystal Handbook (Maruzen Publishing, Tokyo, 2000) ISBN: 978-4-621-04798-9.

35) Yamabe J, Nishimura S. *Int J Hydrogen Energy* 2009;**34**(4):1977–1989.

36) Yamabe J, Nishimura S. *Trans Jpn Soc Mech Eng* 2009;**75**(760):1726–1737.

37) Yamabe J, Koga A, Nishimura S. *Nippon Gomu Kyokaishi* 2010;**83**(6):159–166.

38) Koga A, Uchida K, Yamabe J, Nishimura S. *Int J Automot Eng* 2011;**2**:123–129.

39) Yamabe J, Fujiwara H, Nishimura S. *J Environ Engineer* 2011;**6**(1):53–68.
40) Yamabe J, Nishimura S. *J Appl Polym Sci* 2011;**122**(5):3172–3187.
41) Yamabe J, Matsumoto T, Nishimura S. *Polym Test* 2010;**30**(1):76–85.
42) Yamabe J, Nishimura S. *J Mater Sci* 2011;**46**(7):2300–2307.
43) Yamabe J, Nishimura S. *Trans Jpn Soc Mech Eng* 2011;**77**(774):323–334.
44) Koga A, Yamabe T, Sato H, Uchida K, Nakayama J, Yamabe J, Nishimura S. *Tribology Online* 2013;**8**(1):68–75.
45) Nishimura S. *Int Polym Sci Technol* 2014;**41**(6):27–34.
46) Fujiwara H, Yamabe J, Nishimura S. *Int J Hydrogen Energy* 2012;**37**(10):8329–8373.
47) Fujiwara H, Ono H, Nishimura S. *Int J Hydrogen Energy* 2015;**40**(4):2025–2034.
48) Flodberg Gö. Barrier Properties of Liquid Crystalline Polymers and their Blends with PE and PETP, KTH, Sweden, pp. 26–34, (2002) ISBN: 91-72-83-273-8.
49) Weinkauf D H, Paul D R. *J Polym Sci Part B: Polym Phys* 1992;**30**(8):817–835.

第二章　モノメソゲン型エポキシ樹脂の秩序構造と水素侵入特性

2.1 緒　言

本章では､液晶性エポキシ樹脂の秩序構造と水素侵入特性の定量評価の為、秩序構造が制御でき、工業的にも簡便に得られる材料として、ビフェニル基をメソゲン基として有するモノメソゲン型液晶性エポキシ樹脂を選定し、検討した。選定された 4,4′-ジグリシジロキシビフェニル（DGOBP）硬化物について、種々の硬化反応系に関し報告がなされている[1-13]。硬化物の秩序構造について、Mititelu らは 2,7-ジアミノフルオレン硬化系で広角 X 線測定において円環状の散乱をもたらす球晶状構造を発現することを[1]、Li らと Su らはスルファニルアミド硬化系においてスメクチック液晶構造を発現することを[2-6]、Su らはまた、ジアミノジフェニルスルホン硬化系で偏光顕微鏡において液晶構造の複屈折が観察されることを報告している[7]。Mormann らはジアミノビフェニル硬化系でネマチック液晶構造を発現させることを[8]、Carfagna らは 4-メチル-m-フェニレンジアミン硬化系でネマチック液晶構造を発現することを[9]､Lu らは 4,4′-ジアミノジフェニルメタン（DDM）硬化系でスメクチック液晶構造とネマチック液晶構造を[11]それぞれ報告している。

そこで、モノメソゲン型液晶性エポキシ樹脂である DGOBP 硬化物のネマチック液晶構造を含む液晶構造の秩序を制御し、それらの秩序構造が水素侵入特性及び熱伝導率に与える影響を評価するため、ネマチック液晶構造を発現する硬化剤である、DDM を選定した。Type IV タンクに適する水素機器用高分子材料としての液晶性エポキシ樹脂の分子設計を行うにあたり、そのネマチック液晶構造と水素侵入特性の関係を理解すること、汎用のエポキシ樹脂のもたらす無定形等方構造との比較は不可欠である。

本章では、DDM 硬化系における DGOBP 硬化物の水素侵入特性を評価し、汎用のエポキシ樹脂と比較検討を行った。硬化温度の条件により、液晶構造を含む秩序構造の異なる硬化物を得た。また、それらの秩序構造の異なる硬化物について熱伝導率と水素侵入特性の結晶化度との相関関係を検討した。

2.2 実　験

2.2.1 材　料

本研究で使用した汎用エポキシモノマー及び硬化剤の化学構造を Figure 2-1 に示した。4,4′-ジアミノジフェニルメタン（DDM）は Tokyo Kasei Kogyo Co (Tokyo, Japan) から購入したものを使用

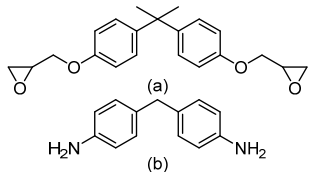
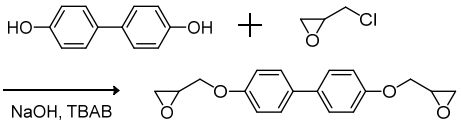


Figure 2-1 Chemical structures of compound for cured: (a) 2,2-Bis(4-diglycidyloxyphenyl) propane and (b) DDM.

した。Scheme 2-1 に DGOBP の合成反応スキームを示した。4,4′-ビフェノールは Tokyo Kasei Kogyo Co (Tokyo, Japan) から購入したものを使用し、クロロメチルオキシラン、テトラブチルアンモニウムブロミド、水酸化ナトリウムは Wako Pure Chemical Industries (Osaka, Japan) から購入したものを使用した。Bisphenol A として知られる Epikote828 は汎用エポキシ樹脂のモノマーとして Mitsubishi Chemical Corporation (Tokyo, Japan)から購入したものを使用した。Epikote828 は 2,2-Bis(4-diglycidyloxyphenyl) propane を主成分として含む。以下、2,2-Bis(4-diglycidyloxy phenyl)propane は BisA と呼ぶ。これらの化合物は全て、これ以上の精製無しで合成に用いた。モノメソゲン型液晶性エポキシ樹脂は既報の通り、4,4′-ジグリシジロキシビフェニルを合成することにより得た[2]。精製はメタノールと純水の再沈殿で行い、純度は 95%だった。



Scheme 2-1 Synthetic route of the DGOBP monomer.

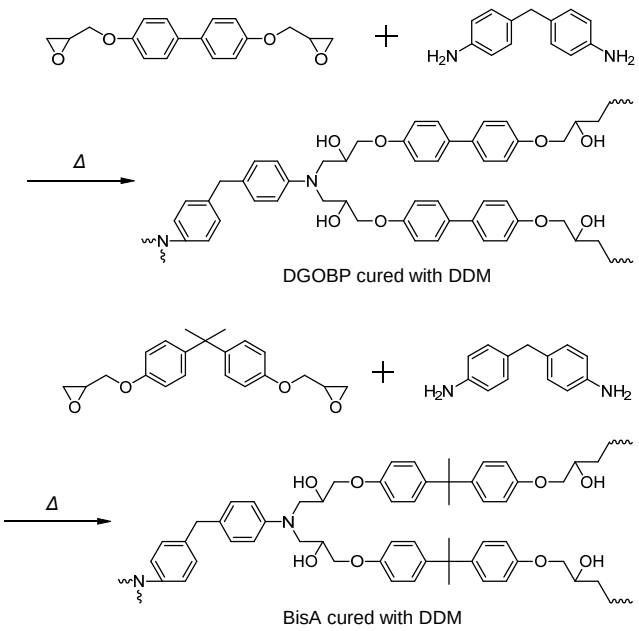
硬化挙動を評価するため、DDM を硬化剤とし、モノマー：硬化剤をモル比で 2：1 の割合で混合した。混合物は均一に混合させるため、150 °C のホットプレート上に保持し、1 分間撹拌した。反応は液体窒素により停止させた。これを以下、DGOBP/DDM 溶融混合物と呼ぶ。

反応率を評価するため、DDM を硬化剤とし、モノマー：硬化剤をモル比で 2：1 の割合で混合した。混合物は均一に混合させるため、150 °C のホットプレート上に保持し、2、3、5、7 分間溶融、撹拌した。反応は液体窒素により停止させた。これを以下、反応が十分に進行していないサンプルとして、DGOBP/DDM プレ硬化混合物と呼ぶ。この DGOBP/DDM プレ硬化混合物は反応率の評価の測定に用いた。

2.2.2 硬　化

DGOBP/DDM 硬化系の硬化物の円板状試験片を得るため、モノマー：硬化剤をモル比で 2：1 の割合で混合した粉体をメタルカップに入れ、150 °C にて 3 分保持し、均一に溶解させた。その後、溶解した混合物を 100、110、120、130、140、150、180 °C の温度に保持されたホットプレート上にそれぞれを 4 時間保持し、硬化を行った。BisA/DDM 硬化物はプレ硬化をすることなく、100、150、200 °C の温度に保持されたホットプレート上にそれぞれを 4 時間保持し、硬化を行った。WAXS 測定、密度測定、水素侵入量測定に用いる φ13 mm×2 mm の円板状試験片、熱伝導率測定に用いる φ10 mm×0.5 mm の円板状試験片、動的粘弾性測定に用いる 15 mm×1.5 mm×1.5 mm の短冊状試験片を、それぞれの円板状の硬化物から切削して得た。硬化

反応によってもたらされるセグメントの例を Scheme 2-2 に示した。主骨格はそれぞれ硬化剤と二つのモノマーがつながったセグメントをもたらす。



Scheme 2-2 Curing reaction of the epoxy monomer and curing agent in DDM curing system.

2.2.3 測定方法

核磁気共鳴測定 (Nuclear Magnetic Resonance: NMR)

モノマーの ^{1}H NMR と ^{13}C NMR スペクトルはブルカー製、AvanceIII 500-MHz spectrometer により得た。室温において(^{1}H NMR, 500 MHz; ^{13}C NMR, 125 MHz)、テトラメチルシランを標準として測定した。本測定より、化学構造の確認を行った。

高速液体クロマトグラフィー測定 (High performance liquid chromatography: HPLC)

モノマーのサイズ排除クロマトグラフィーはトーソー製、HLC-8320GPC により行った。二つの TSKgel SuperHZ-M columns と一つの TSKgel SuperHZ2000 column を使用し、示差屈折濃度計からクロマトグラムを得た。テトラヒドロフランを溶媒、溶離液とし、流速 0.35 mL min^{-1}、インジェクション容量 0.1 mL で測定した。ピーク面積より、合成したモノマーの純度を評価した。

フーリエ変換赤外分光測定 (Fourier transform infrared spectroscopy: FT-IR)

硬化物の FT-IR 測定はパーキンエルマー製、Spectrum100s を使用した。KBr 錠剤法による測定を、測定範囲 450～4000 cm^{-1}、分解能 4 cm^{-1}、8 回積算の条件で行った。本測定により、合成確認及び反応率の評価を行った。

示差走査熱量分析測定 (Differential scanning calorimetry: DSC)

DGOBP モノマー、DGOBP/DDM 混合物、DGOBP/DDM プレ硬化混合物 DGOBP/DDM 溶融混合物の DSC 測定は、ネッチ製、DSC 204 HP を使用した。モノマーは 5 mg の粉体について、窒素雰囲気の下、室温から 180 °C の温度範囲について 10 °C min^{-1} の昇温速度にて、DGOBP/DDM プレ硬化混合物は室温～300 °C の温度範囲について 10 °C min^{-1} の昇温速度にて、DGOBP/DDM 混合物は室温～300 °C の温度範囲について 5.0、7.5、10.0 °C min^{-1} の昇温速度にて、それぞれ動的 DSC 測定の昇温測定を行った。

5mg の DGOBP/DDM 溶融混合物について、窒素雰囲気の下、50 °C min^{-1} の昇温速度にて室温から 130.0、132.5、135.0、137.5、140.0、150.0、160.0、170.0 °C の各温度に保持されたセルにサンプルを導入し、20 分間の熱収支を記録することで等温 DSC 測定を行った。これらの DSC 測定より、モノマーの転移挙動の評価及び、硬化挙動の評価を行った。

偏光顕微鏡観察 (Polarized optical microscope observation: POM)

DGOBP/DDM 溶融混合物について、硬化時の相転移挙動をニコン製、

Eclipse LV150(10× eyepiece, 10× or 20× objective lenses)を使用し直交ニコルの偏光子を配置し、140、145、147.5、150、155、160、180、200 °C において顕微鏡観察を行った。ホットステージにはジャパンハイテック製、CSS450WCX を使用した。ホットステージの温度較正は DDM(mp = 90 °C)、TBAB(mp = 104 °C)、Sulphanilamide(mp = 165 °C)の融点測定から行った。較正後、観察温度は 125、131、134、138、143、161、179 °C とした。DSC 測定と合わせて評価し、硬化中に発現する秩序構造の発達過程の観察を行った。

広角 X 線散乱測定 (Wide-angle X-ray scattering: WAXS)

円板状に切り出した DGOBP/DDM 硬化物について、リガク製、MultiFlex を使用し、広角 X 線回折測定を行った。線源は CuKα(40 kV、40 mA)を使用し、連続法にて、2～60°の 2θ 回折角の範囲を 2° min^{-1}、0.02°の分解能で行った。測定は回折測定で行った。WAXS 測定によって、秩序構造の同定及び結晶化度を算出した。

動的粘弾性測定 (Dynamic mechanical analysis: DMA)

短冊状に切り出した DGOBP/DDM 硬化物について、IT 計測制御製、DVA-200s を使用し、動的粘弾性測定を行った。つかみ間長を 10 mm とし、引張りモード(ひずみ 0.08%、周波数 10 Hz)にて、10 °C min^{-1} の昇温速度で 30～300 °C の温度分散測定を行った。架橋点間分子量は全ての試験片の T_g による Tanδ が収束し、分解が始まる前の温度である 280 °C の温度で算出した。室温における貯蔵弾性率の評価及び、WAXS 測定と合わせて、硬化物の秩序構造の評価を行った。

密度測定 (Density measurement)

円板状に切り出した DGOBP/DDM 硬化物について、ザルトリウス製、Sartorius balance type LA230S と密度測定キットである YDK01 を使用し密度測定を行った。密度の値は 25 °C の EtOH での液中重量と大気下重量から算出した。密度測定結果は、秩序構造の評価の補足及び熱伝導率の算出に用いた。

熱伝導率測定 (Thermal conductivity measurement)

円板状に切り出した DGOBP/DDM 硬化物について、グラファイトスプレーにて黒化処理し、熱拡散率測定を行った。熱拡散率測定はネッチ製、LFA 467 Hyper Flash を使用し、25 °C におけるハーフタイム法にて測定した。

比熱容量は Al_2O_3 を標準サンプルとして、ISO11357-4 に従って DSC 測定を行い、算出した。熱伝導率はこれらの値と密度の値の乗算により算出した。

水素侵入量測定 (Hydrogen content measurement after hydrogen exposure)

高圧水素容器中に円板状試験片を導入し、30 °C、90 MPa の水素ガスに 24 時間曝露した。減圧し、容器中から取り出した試験片について、水素侵入量測定を行った。水素量については、水素曝露後，J-サイエンスラボ製、昇温脱離ガス分析装置：ゴム・樹脂中水素量分析システム JSH-201 により評価した。管状炉をアルゴンガス雰囲気にし、30 °C における試験片からの脱離ガスを 5 分毎に測定した。アルゴンガス中に含まれる水素ガスをガスクロマトグラフィーにより定量し、残存水素量($C_{\mathrm{R}}^{\mathrm{H}}$)を求めた。取り出し時の水素量(ゼロ時間における水素侵入量：C_0^{H})は水素侵入量と拡散係数を未知の値とし、(2.1)式からフィッティングして算出した[15]。

$$C_{\mathrm{R}}^{\mathrm{H}}(t) = \frac{32}{\pi^2} \times C_0^{\mathrm{H}} \times \left[\sum_{n=0}^{\infty} \frac{exp\{-(2n+1)^2\pi^2 Dt\ /\ l^2\}}{(2n+1)^2}\right] \times \left[\sum_{n=1}^{\infty} \frac{exp\{D\ \beta_{\mathrm{n}}^2\ t\ /\ r^2\}}{\beta_{\mathrm{n}}^2}\right] \quad (2.1)$$

ここで $C_{\mathrm{R}}^{\mathrm{H}}$(t)は曝露後の時間 t(sec)における残存水素量(wt·ppm)、C_0^{H}(wt·ppm)は取り出し時の水素量、Dは拡散係数(m^2s^{-1})、β_{n}は第 0 次ベッセル関数の根、lは試験片の厚み(m)、rは試験片の半径(m)である。

また、(2.1)式の無限級数(Σ)の項の第一項目のみを考慮し、残存水素量を対数でプロットし、勾配Bを有する $C_{\mathrm{R}}^{\mathrm{H}}(t) = \mathrm{A}\exp[-\mathrm{B}t]$ の関数として導出すると(2.2)式が得られる。以下の式により水素分子の拡散係数(D)を算出した。

$$D = \frac{\mathrm{B}}{(\pi^2/l^2) + (\beta_1^2/r^2)} \quad (2.2)$$

ここで β_1 はゼロ次ベッセル関数の n=1 の根である。また、(2.1)式は試験片が均一な材料であると仮定し導出された式である。本検討におけるエポキシ樹脂は均一であると仮定し拡散係数を評価した。

体積変化率測定 (Volume change ratio after hydrogen exposure)

30 °C、90 MPa の水素ガスに 24 時間曝露した円板状試験片の体積変化率についてはレーザースキャンマイクロメーターTM-3000 (Keyence Co., Ltd.)と、センサーとして TM-065 sensor head (light source: InGaN green LED)を用いて各時間における面積を測定した。30 °C において 5 分毎の試験片の面積を測定し、面積の 3/2 乗を見かけの体積とし、初期の体積に対する変化量を体積変化率として換算し、算出した。水素侵入量測定とあわせ、硬化物の水素侵入特性の評価を行った。

2.3 結果と考察

2.3.1 モノメソゲン型液晶性エポキシモノマーの合成

4,4'-ジヒドロキシビフェニルとクロロメチルオキシランは定量的に反応した。生成物の純度はクロマトグラフィーのピーク面積から評価した。BisA モノマーと共に Figure 2-2 に DGOBP モノマーのサイズ排除(Size exclusion chlomatgraphy: SEC)モードによる示差屈折濃度計(Refrective index: RI)のクロマトグラムを示した。BisA モノマーと DGOBP モノマーの溶出時間 15.3 分、15.7 分に対応するピークがそれぞれのモノマーの一量体のピークである。RI の強度は溶液中の濃度に比例するため、それぞれのピークの面積から、溶液中に含まれる各成分の存在比を算出することが出来る。DGOBP モノマーの生成物はスキーム中の目的物を主とし、2 量体及び 3 量体を含む 95%の純度であった。BisA モノマーの純度は 2～4 量体を含む 93%の純度であり、本論文で評価した BisA モノマーと DGOBP モノマーの純度は同程度だった。

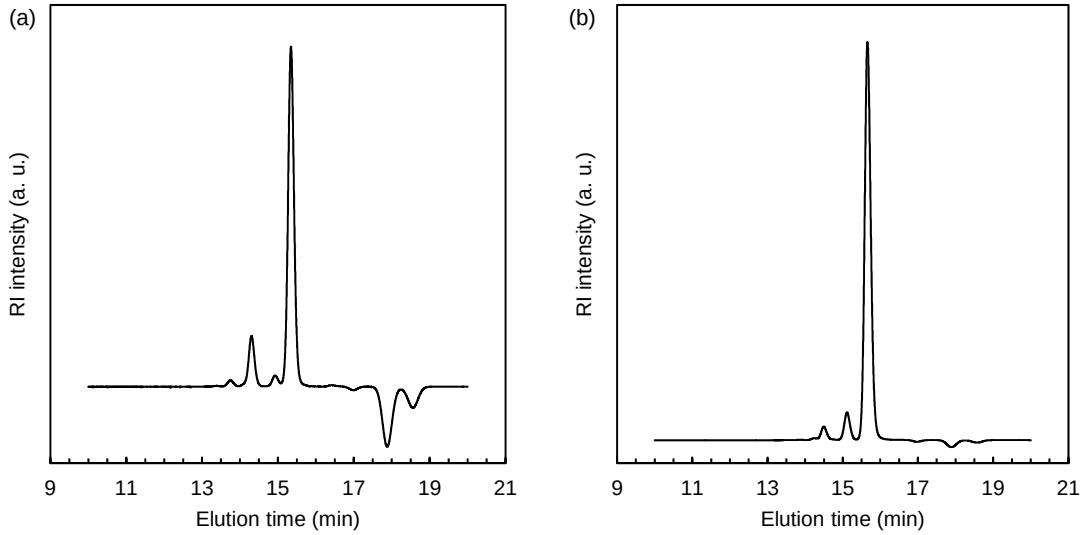


Figure 2-2 SEC chromatogram of (a) BisA monomer and (b) DGOBP monomer from the RI detector.

化学構造の同定は ^{1}H NMR、^{13}C NMR と IR 測定により行った。帰属を付録に記した。DGOBP モノマーの ^{13}C NMR スペクトルを Figure 2-3 に示した。

また、DGOBP モノマーの加工条件の選定のため、モノマーの動的 DSC 測定を行った。DGOBP モノマーの動的 DSC サーモグラムを Figure 2-4 に示す。Li らが報告している通り、160 °C 付近の昇温時における強い吸熱ピークは等方液体状態への転移点である[2]。モノマーの転移点は一回目の昇温時、一回目の降温時、二回目の昇温時において、Li らが報告している高い純度の DGOBP モノマーと融点降下などの大きな差異は確認されなく、SEC 測定から得られた純度の結果は妥当であると考えられる。よって、95%の純度においてもモノマーの、融点や液晶転移点を含む熱的特性は単量体を主としたものと大きな差は無いと考えられる。

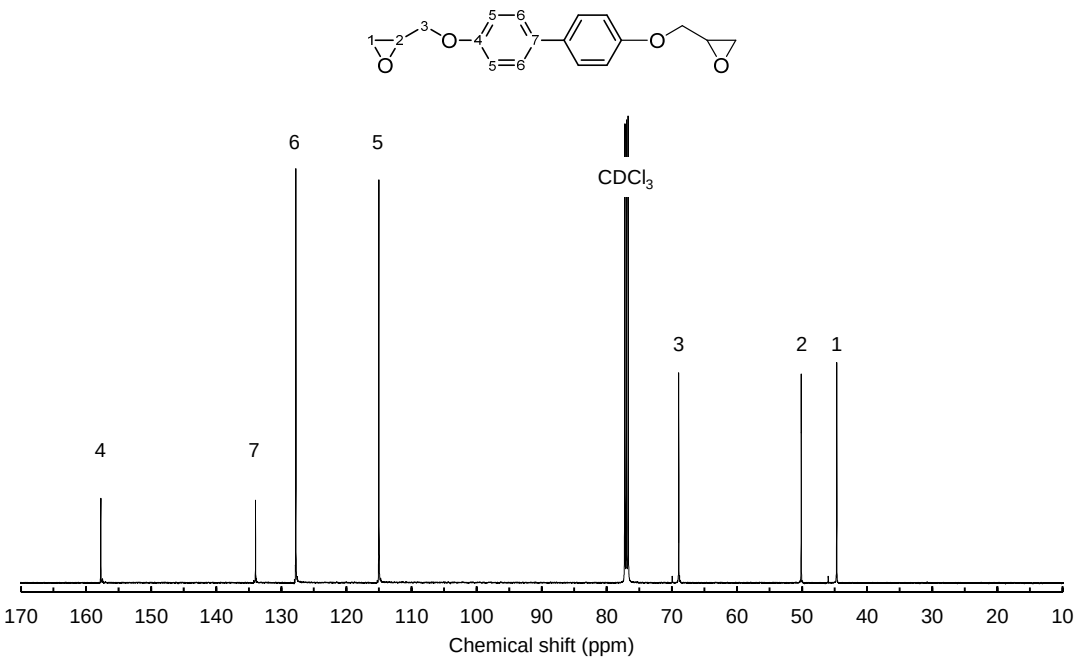


Figure 2-3 ^{13}C NMR spectrum of the DGOBP monomer and its assignment.

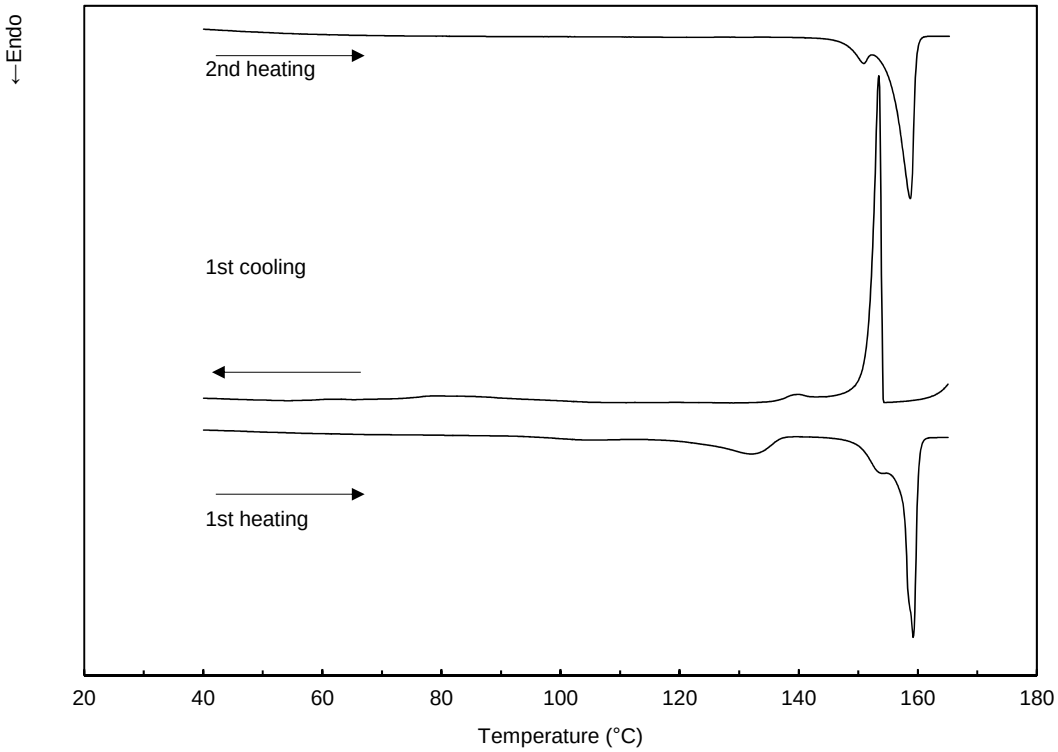


Figure 2-4 First DSC heating, second DSC heating and first DSC cooling traces of the DGOBP monome.

2.3.2 硬化挙動の評価

DGOBP/DDM 溶融混合物の DSC サーモグラムを Figure 2-5 に示した。合成した純度 95%のモノマーは、それぞれの昇温速度において 130 °C 付近から発熱ピークが確認され、130 °C 付近からモノマーが溶融することによって硬化剤と混和し、硬化可能であることが分かった。昇温速度が大きくなる程、高温にピークトップがシフトし、高温側にテーリングする傾向は Lu らの結果と概ね一致する[12]。

Figure 2-6 に DGOBP/DDM 溶融混合物の等温 DSC サーモグラムを示した。温度を一定に保ち、各時間のサーモグラムを得る等温 DSC 測定から、130.0、132.5、135.0 °C の測定においてはサンプルをセル内に導入してから 3～4 分付近に、硬化反応による発熱ピークとは異なる発熱ピークが確認され、秩序構造の発現由来のピークであることが示唆された。140 °C 以上では秩序構造の発現由来の発熱ピークは見られなかった。DGOBP/DDM 溶融混合物を 130～170 °C の各温度において等温で加熱し、その POM イメージの経時観察結果を Figure 2-7 に示した。135 °C、130 °C のいずれの硬化温度においても溶融後、暗くなった後に複屈折構造の発現が確認された。130 °C は 135 °C の硬化と比較し、早く複屈折が発現された。135 °C の硬化温度においては 5 分後にイメージ全体が明るくなると共に、構造欠陥部である気泡の周囲にシュリーレン状の複屈折が確認され、ネマチック液晶構造を主として発現していると考えられる。また、130 °C における DGOBP/DDM 溶融混合物の 200 倍の倍率での POM イメージの経時観察結果を Figure 2-8 に示した。200 倍の倍率において、数十μmオーダーの球晶状の構造が現れる様子が観察された。また、いくつかの球晶状構造にはマルテーゼクロス状の複屈折が現れている(b)。

これらの結果より、等温 DSC 測定結果(Figure 2-6)から得られた硬化反応による発熱ピークと異なる発熱ピークは、球晶状の秩序構造の発現によるものであることが分かり、球晶状構造はネマチック液晶構造より秩序の高い液晶構造か、もしくは結晶構造であると考えられる。また、液晶性エポキシ樹脂においてスメクチック液晶構造が硬化中に発現すると、等温 DSC カーブに硬化反応の発熱とは異なるピークをもたらすことから、Figure 2-6 の 137.5 °C 以上の曲線において分子鎖はネマチック液晶状の構造をとるものと考えられる。

POM 観察により得られる、各温度における複屈折の発現の時間をプロットし、各硬化温度においてとり得る構造として相図を得た[16-21]。TTT(Time-temperature-phase transformation)線図を Figure 2-9 に示した。各温度において、モノマーと硬化剤の混合物は溶融後、それぞれ、140 °C 以上にお

いては液晶相、135 °C 未満においては球晶状構造が発現することを読み取ることができる。この相図より、秩序構造の異なる硬化物を得るための硬化温度を決定した。硬化温度は 100、110、120、130、140、150、180 °C とした。

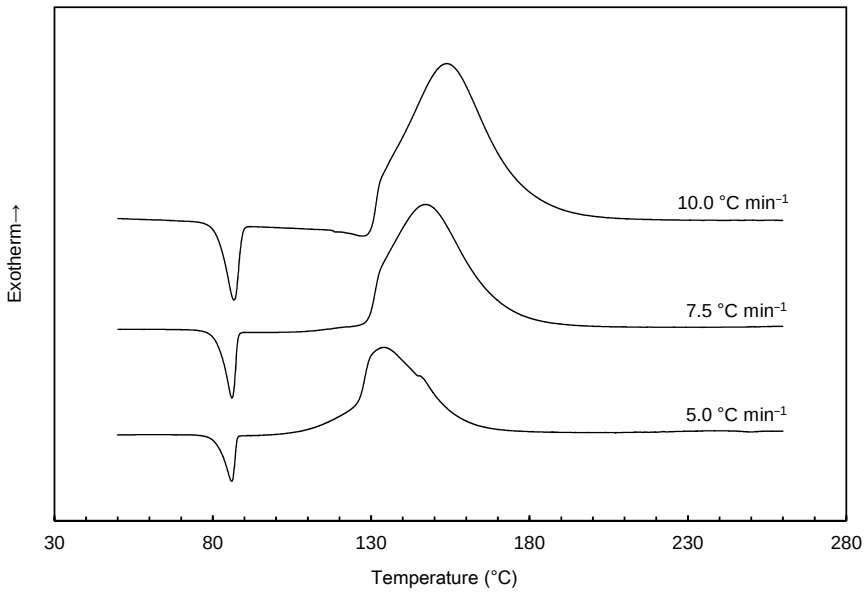


Figure 2-5 DSC traces of the DGOBP monomer mixed with DDM at 5, 10 and 20 °C min^{-1} of heating rates .

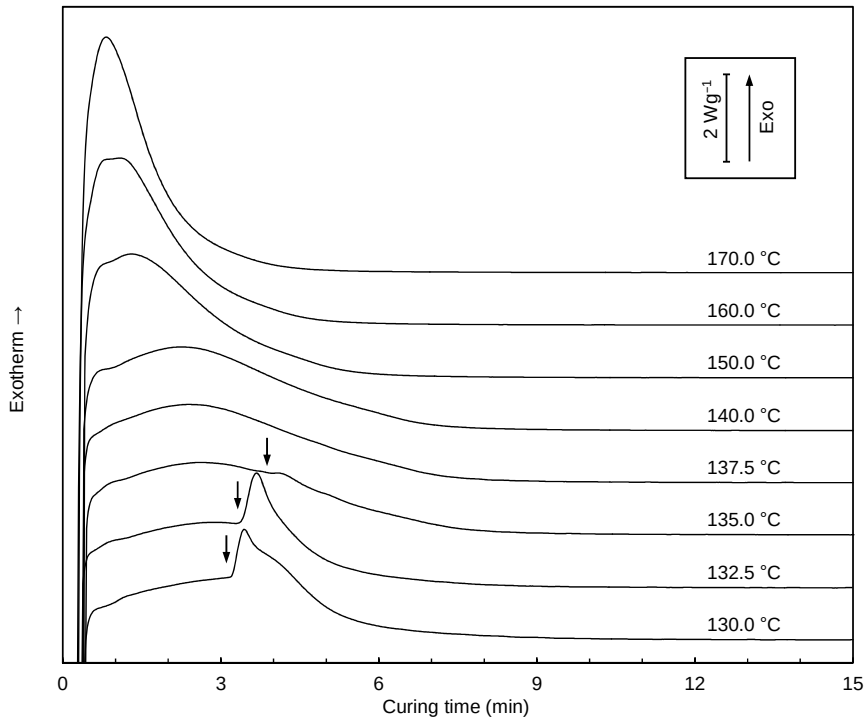


Figure 2-6 Isothermal DSC curves of the DGOBP monomer cured with DDM 130.0, 132.5, 135.0, 137.5, 140.0, 150.0, 160.0 and 170.0 °C of measurement temperatures. The arrows indicate the onset of exothermic peaks.

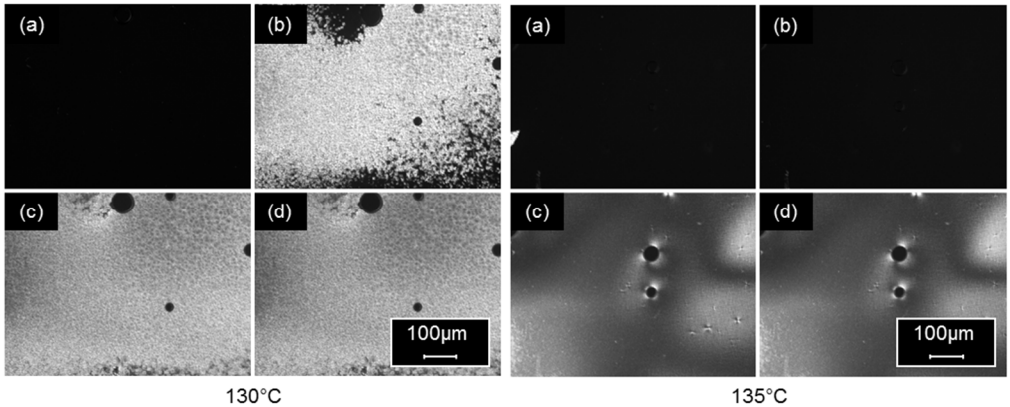


Figure 2-7 Polarized optical microscope images (100 × magnification) of the DGOBP monomer mixed with DDM at a curing temperature of 130 °C and 135 °C. (a) 1 min, (b) 4 min, (c) 5 min and (d) 10 min.

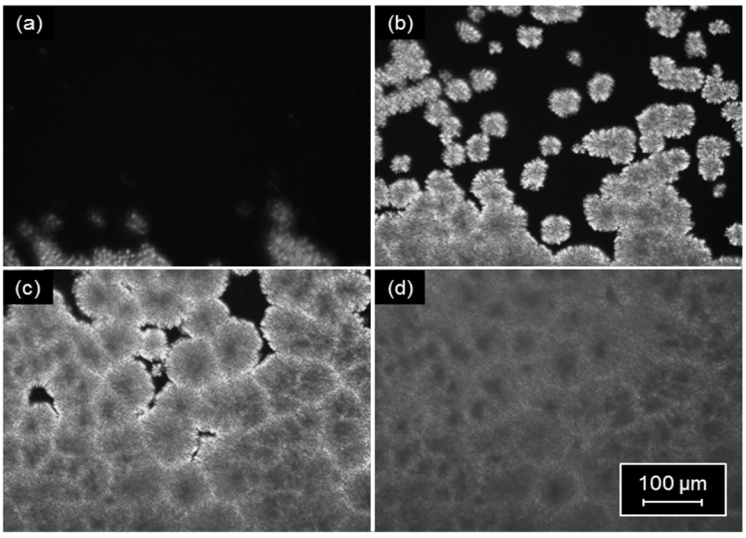


Figure 2-8 Polarized optical microscope images (200 × magnification) of the DGOBP monomer mixed with DDM at a curing temperature of 130 °C. (a) 3 min 30 s, (b) 3 min 40 s, (c) 3 min 50 s, and (d) 4 min.

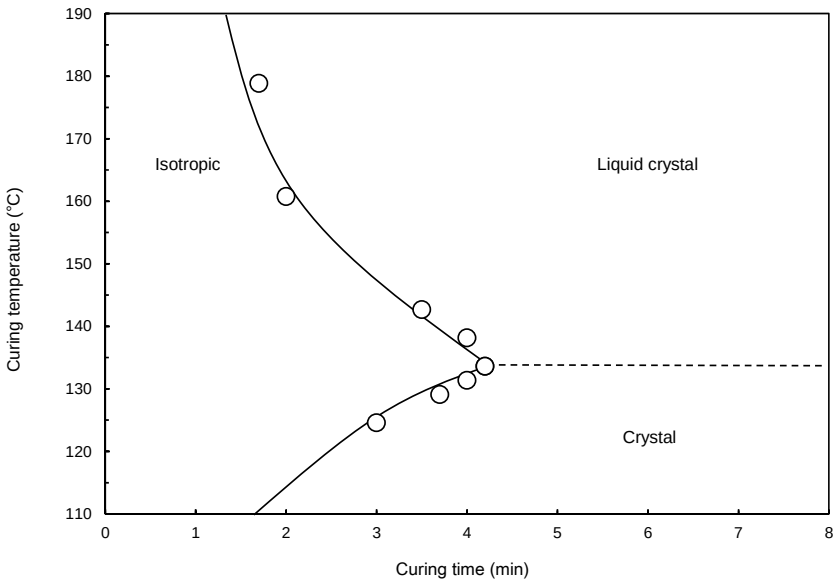


Figure 2-9 Time−temperature−phase transformation diagram of the isothermal curing of DGOBP mixed with DDM.

2.3.3 硬化物の反応率

100、110、120、130、140、150、180 °C の硬化温度で硬化された DGOBP/DDM 硬化物の KBr 法による IR スペクトルを Figure 2-10 に示した。エポキシ基に帰属される 910 cm^{-1} のピーク以外にスペクトルに大きな差異は確認されなかった。

また、これらの硬化物の反応率をエポキシ基の消費として FT-IR と DSC 測定から評価した。アミン系硬化物の反応率に関して多くの研究がなされている[22-25]。それらの研究からモノマーの消費の割合を反応率として定義し、得られた較正曲線を用いて各硬化物の反応率を評価した。DGOBP/DDM プレ硬化混合物の DSC 曲線から得られる発熱ピークの面積を硬化反応の残留発熱量とした。プレ硬化物の反応率は残留発熱量を混合物の発熱量で割ることにより算出した。プレ硬化物の FT-IR スペクトルは 1610 cm^{-1} のフェニル基の面内振動、910 cm^{-1} のエポキシ基の CO 伸縮振動に帰属されるピークの比を 910 cm^{-1} の高さの減少を、モノマーの消費率として算出した。1610 cm^{-1} を内部標準とした検量線を使用し、硬化物のピーク比から、硬化物の反応率を求めた。

140 °C 以上の硬化温度において硬化反応は完全に進行しており、硬化温度が 100 °C の硬化物においても 94%以上のエポキシ基が消費されていた。この結果から各温度で硬化されたサンプルは十分に硬化反応が進んだといえる。100、110、120、130、140、150、180 °C の DGOBP/DDM 硬化物の反応率を Table 2-1 に示した。

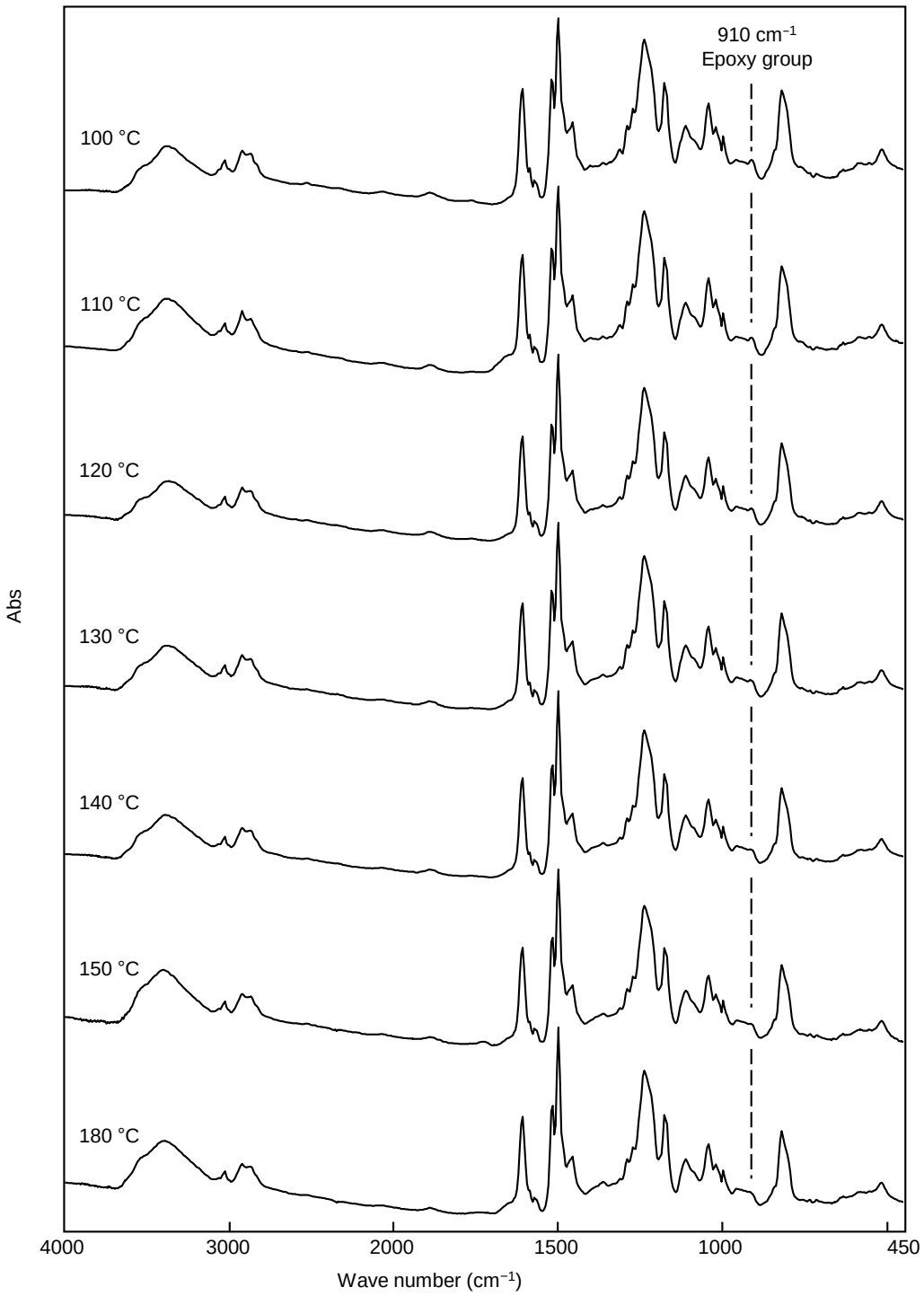


Figure 2-10 FT-IR spectra of DGOBP cured with DDM at 100, 110, 120, 130, 140, 150 and 180 °C.

2.3.4 硬化物の秩序構造

100、110、120、130、140、150、180 °C の硬化温度で硬化された DGOBP/DDM 硬化物の WAXS パターンを Figure 2-11 に示した。100～130 °C 硬化物のパターンには d-spacing 0.46、0.40、0.32 nm の構造に対応する 2θ= 19、22、27°の三つのピークを有し、結晶構造に帰属されると考えられる。これら三つのピークは主にビフェニル基の配列がもたらしたものであると考えられる[26, 27]。100～130 °C のいずれの DGOBP/DDM 硬化物も結晶格子を有しているにも関わらず、DDM 由来の回折などは確認されなかった。X 線回折から得られるパターンの結晶格子の不規則性(ディスオーダー)は、時間変化と共に原子の移動を伴う周期のずれである動的ディスオーダーと、単位格子ごとに原子が異なる位置を統計的に占めることに起因するずれである静的ディスオーダーの二つに分類される[29]。DGOBP/DDM 硬化物がもたらす結晶構造回折パターン中に、概ねビフェニル基に由来する構造以外の回折が確認されなのかったのは、後者の静的ディスオーダーのためである。また、140～180 °C 硬化物のブロードなハローパターンの面間隔の値は、ビフェニル基のスタッキングによるものであり、液晶相を構造中に凍結させていると考えられる[28]。

各パターンのピークトップから、ブラッグの式を用いて分子鎖の間隔を含むネットワーク構造の面間隔を、また、結晶ピークが現れているサンプルについては結晶化度を算出した[30]。硬化温度が低くなるにしたがって結晶化度の割合は高くなり、100 °C～130 °C の硬化温度においてそれぞれ、36%～19%の値を示した。硬化温度と密度の関係を Figure 2-12(a)に示した。かさ密度の値は硬化温度が低くなると高い傾向があった。これは結晶化度の違いによるものである。Figure 2-12(b)に結晶化度とかさ密度の関係を示した。DGOBP/DDM 硬化物のかさ密度は結晶化度とよく相関し、DGOBP/DDM 硬化物のかさ密度の値は結晶化度が支配的であった。DGOBP/DDM 硬化物の 130 °C 以下で硬化された硬化物は結晶構造を分子鎖中に保持していることから、等温 DSC 測定で得られた、135 °C 以下の温度にて確認された秩序構造の発現由来のピークは、結晶化によるものと考えられる。また、Douglas ら、Cho らは液晶性エポキシ樹脂の相転移とゲル化の関係を報告している[19,21]。いずれの報告においても秩序構造の発現の後にゲル化が起きており、ゲル化は高温において早く生じていた。これらの報告より、DGOBP/DDM 硬化物も同様に、高い温度においては低温よりも早いゲル化が起こるものと考えられる。よって、結晶構造を有する DGOBP/DDM 硬化物において、100 °C と比較し、130 °C の硬化物は結晶構造が十分に発達せず、より小さい球晶構造を構造中に有すると考えられる。これは高い硬化温度においてはゲル化が

早く進み、分子鎖の運動性が小さくなるためである。DGOBP/DDM 硬化物の面間隔、結晶化度の値は BisA/DDM 硬化物の結果とあわせ Table 2-1 に示した。BisA/DDM 硬化物の WAXS 測定結果はいずれの硬化温度においても 0.5 nm 程度の面間隔を有するパターンであり、無定形等方構造をとっていた。

硬化物の DMA カーブを、DSC より評価した T_g と合わせ Figure 2-13 に示した。DGOBP/DDM 硬化物の室温での貯蔵弾性率は、硬化温度が高いものはわずかに高い値を示したが、概ね 2 GPa 程度であり、大きな差は確認されなかった。これは、結晶化度や液晶構造の存在は室温における貯蔵弾性率に大きな影響を与えないことを示唆している。ゴム領域における貯蔵弾性率の温度依存のカーブは、結晶構造を有する硬化物とそうでないものとで、貯蔵弾性率の温度に対する低下傾向が異なる。また、結晶を有する硬化物は tan δ曲線にピークが 2 つ存在した。汎用のエポキシ硬化系において、硬化温度に依存して T_g がシフトする傾向が報告されている[31]。DSC 測定とあわせて考察し、210 °C 付近に見られるピークを結晶部のピーク、硬化温度の違いに対応してシフトするピークを非晶部の点移転であると帰属をつけた。また、DSC 曲線において、硬化物の溶融によるピークは確認されなかった。DMA 曲線とあわせて、300 °C においても溶融しない硬化物であることが分かった。各硬化物の T_g と架橋点間分子量の値は Table 2-1 に示した。DGOBP/DDM 硬化物は BisA/DDM 硬化物と比較すると、同程度の硬化温度においても高い T_g を有する傾向が確認された。Figure 2-14 に汎用エポキシ樹脂である BisA/DDM 硬化物の DMA 測定結果を示した。いずれの硬化温度においても架橋密度に大きな差は確認されない。また、DGOBP 硬化系と同様に、高い硬化温度においては高い T_g を示した。架橋点間分子量は DGOBP/DDM 硬化物よりも BisA/DDM 硬化物の方が高く、BisA/DDM 硬化系において架橋点間分子量の硬化温度依存は確認されなかった。室温における貯蔵弾性率を比較すると、DGOBP/DDM 硬化物と BisA/DDM 硬化物に大きな差異は確認されなかった。

DMA 測定、DSC 測定結果から、DGOBP/DDM 硬化物は 2 成分の構造を高次構造として有することが分かった。これら熱分析の測定結果は WAXS 測定結果で結晶構造とネマチック液晶構造を有することを裏付けた。よって、DGOBP/DDM 硬化系の 100、110、120、130 °C 硬化物は結晶部と非晶部(ネマチック液晶構造)の二成分を有する硬化物であった。

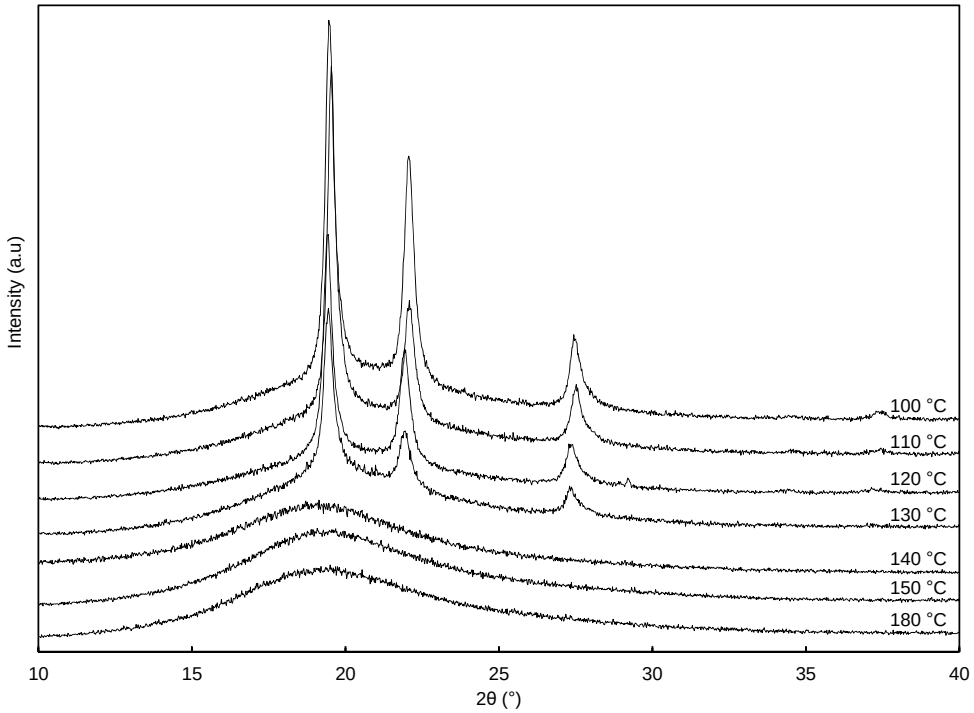


Figure 2-11 WAXS patterns of DGOBP cured with DDM at 100, 110, 120, 130, 140, 150 and 180 °C.

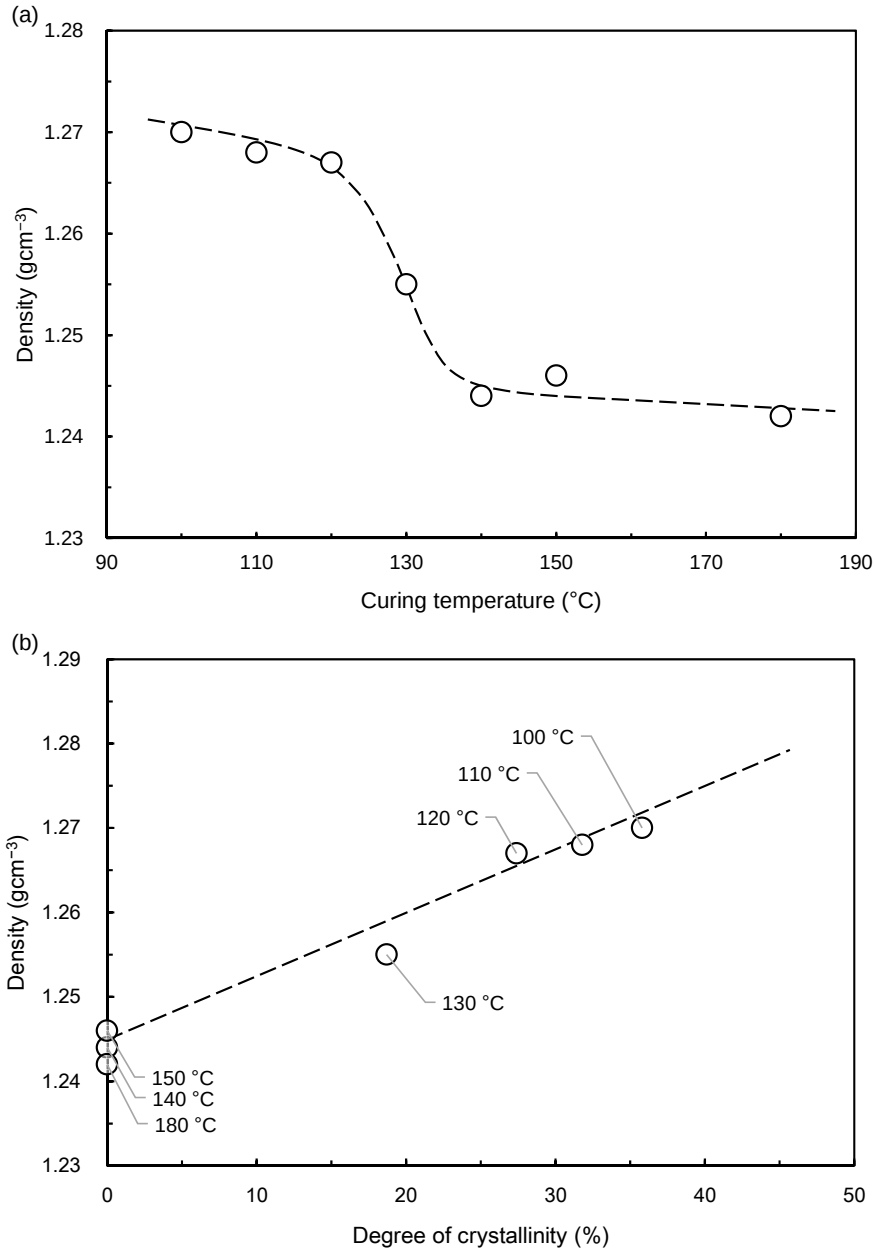


Figure 2-12 (a) Density of DGOBP cured with DDM at 100, 110, 120, 130, 140, 150 and 180 °C. (b) Relationship between density and degree of crystallinity.

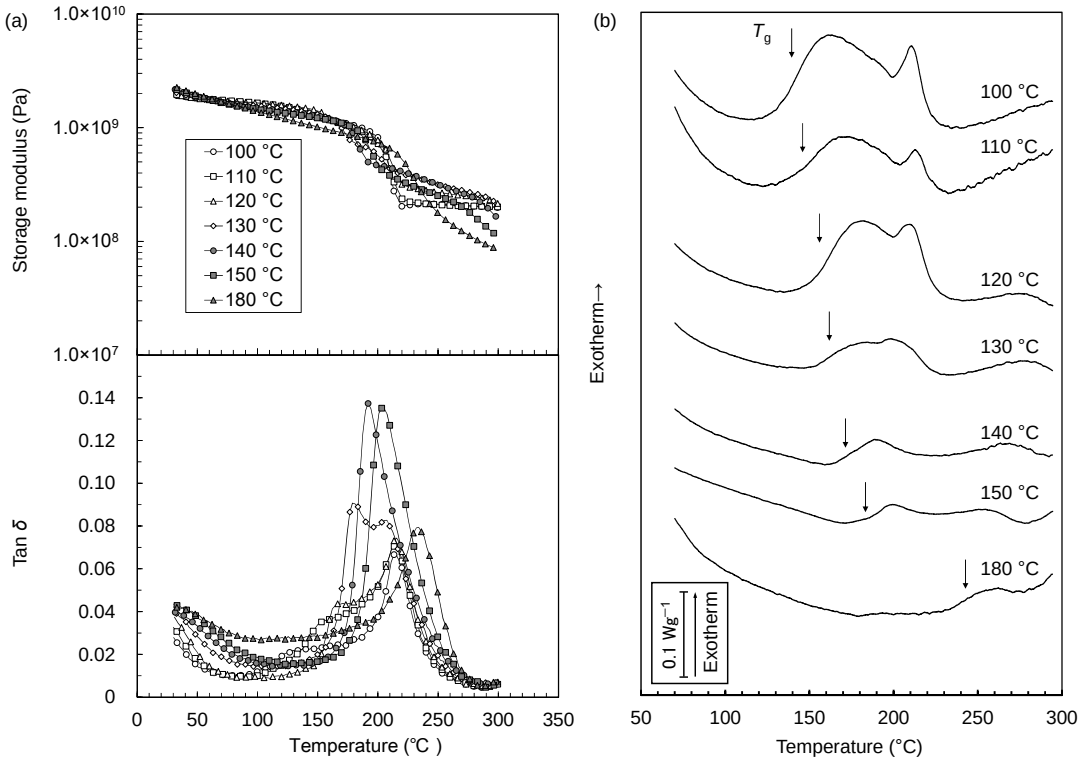


Figure 2-13 Thermal measurements of DGOBP cured with DDM at 100, 110, 120, 130, 140, 150 and 180 °C. (a) Temperature dependence of the storage modulus and the dynamic loss tangent (tanδ). (b) DSC trace of DGOBP cured with DDM at 100, 110, 120, 130, 140, 150 and 180 °C. The arrows show the glass transition temperature. Open symbols show DGOBP cured with DDM at 100, 110, 120 and 130 °C which has crystal structure. Closed symbols show DGOBP cured with DDM at 140, 150 and 180 °C which has nematic liquid crystal structure.

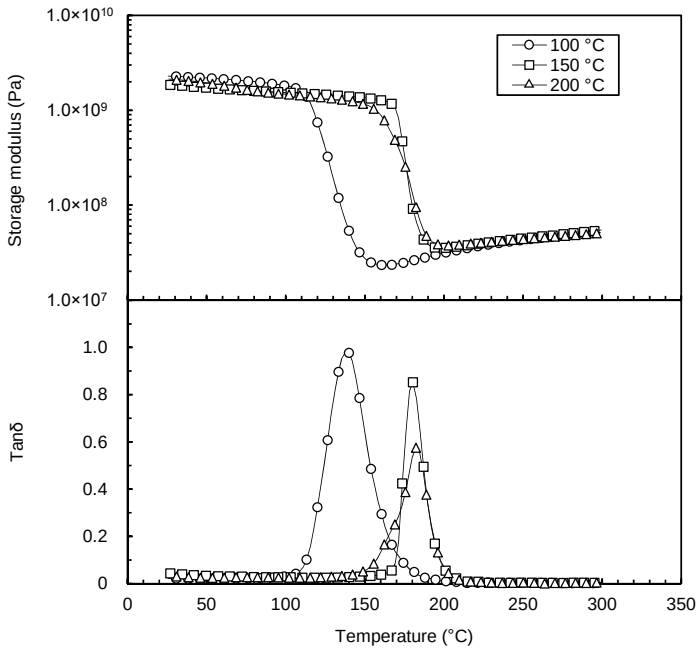


Figure 2-14 Temperature dependence of the storage modulus and the dynamic loss tangent of BisA cured with DDM at 100, 150 and 200 °C.

Table 2-1 Conversion, thermal, and structural properties of cured epoxy.

	T_{Cure}[a] (°C)	Conversion (%)	d_c[b] (Å)	DOC[c] (%)	E' at r.t[d] (Pa)	T_g[e] (°C)	T_c[f] (°C)	ρ_{MC}[g] ($gmol^{-1}$)
DGOBP/DDM	100	94	0.46	35.8	1.94×10^9	127	213	86
	110	95	0.45	31.8	1.99×10^9	151	216	86
	120	97	0.46	27.4	2.02×10^9	170	214	71
	130	98	0.46	18.7	2.07×10^9	179	208	66
	140	100	0.47	0.0	2.21×10^9	192	—	72
	150	100	0.45	0.0	2.21×10^9	203	—	105
	180	100	0.45	0.0	2.30×10^9	234	—	162
BisA/DDM	100	—	0.50	0.0	2.28×10^9	138	—	341
	150	—	0.49	0.0	1.84×10^9	180	—	325
	200	—	0.50	0.0	2.10×10^9	182	—	342

[a] The Curing temperature. [b] The d-spacing as measured by peak top of halo pattern from WAXS measurement. [c] The degree of crystallinity. [d] The storage modulus measured at room temperature. [e] The glass transition temperature as measured by the peak of tan δ. [f] The melting temperature of the crystal structure. [g] The molecular weight between crosslink points.

2.3.5 硬化物の熱伝導率

100、110、120、130、140、150、180 °C の硬化温度で硬化された DGOBP/DDM 硬化物と 100、150、200 °C の硬化温度で硬化された BisA/DDM 硬化物の熱伝導率の硬化温度依存性を Figure 2-15 に示した。いずれのモノマーの硬化物においても、硬化温度が高い硬化物は若干高い熱伝導率の値を示した。各温度で硬化した DGOBP/DDM 硬化物の熱伝導率はいずれの硬化温度においても汎用である BisA よりも高い。DGOBP/DDM 硬化物は密度が高いため、単位体積当たりに占める原子の割合が多いことで、熱伝導フォノンが伝搬しやすい。また、DGOBP/DDM 硬化物の硬化温度で比較を行うと、100～130 °C 硬化物の熱伝導率の平均の値と比較し、140～180 °C 硬化物の熱伝導率の平均の値はわずかに高い。Choy はいくつかの半結晶性高分子について熱伝導率の温度依存性に関する報告をしている[32]。中でも、Polyethylene において、結晶化度が高いものは高い熱伝導率を示すことが報告されている。一方、エポキシ樹脂と同様に剛直なセグメントを主鎖骨格として有する Poly(ethylene terephthalate)にて、30 K 以下の低温において結晶化度が高いものは低い熱伝導率を示すことが報告されている。半結晶性高分子の熱伝導率は結晶化度や結晶間距離や結晶界面を含む構造及び環境温度に強く依存することが分かる。本研究において観察された DGOBP/DDM 硬化物の 100～130 °C の硬化温度における熱伝導率が 140～180 °C の硬化温度で硬化された硬化物の熱伝導率と比較し、わずかに低い傾向は、結晶構造界面部のフォノン散乱が影響したものであると考えられる。

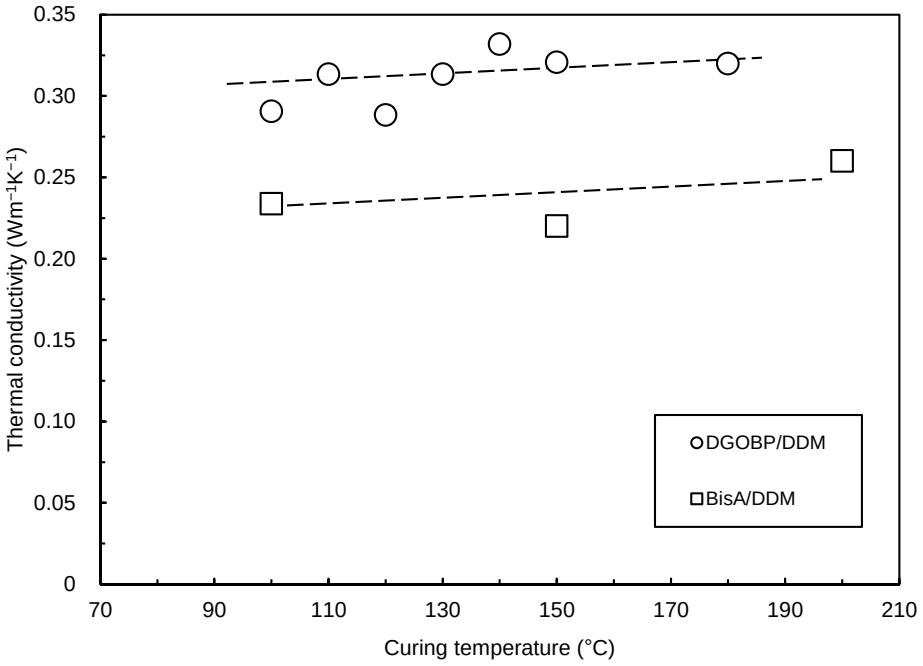


Figure 2-15 Thermal conductivity of BisA and DGOBP cured with DDM at different curing temperatures. Open circle shows DGOBP cured with DDM at 100, 110, 120, 130, 140, 150 and 180 °C. Open square shows BisA cured with DDM from 100, 150 and 200 °C.

2.3.6 硬化物の水素侵入特性

90 MPa、30 °C の環境下での 24 時間の水素曝露後の 100、110、120、130、140、150、180 °C で硬化された DGOBP/DDM 硬化物中の水素量について, 減圧後の時間依を片対数プロットにて Figure 2-16 に示した。DGOBP 硬化系において、結晶化度が高くなるほどプロファイルの傾きは緩やかになり、水素分子を脱離させにくい傾向が得られた。硬化温度の異なる DGOBP/DDM 硬化物に関して、水素曝露後の試験片の体積変化量の経時変化を残存水素量の経時変化と比較して Figure 2-17 に示した。白塗りのプロットは結晶構造を有する DGOBP/DDM の 100、110、120、130 °C 硬化物であり、黒塗りのプロットはネマチック液晶構造を含む 140、150、180 °C 硬化物である。

減圧後の経過時間に対する体積変化率は水素脱離挙動と同様に、白塗りで表記した結晶構造を有する硬化物と、黒塗りで表記したネマチック液晶構造を有する硬化物とで異なる傾向が確認された。結晶化度や液晶構造の異なる硬化物の残存水素量に対する体積変化率に有意な差は確認されず、水素侵入量に対する体積の変化率に大きな差はないと考えられる。また、この水素侵入量に対する体積の変化率は汎用エポキシ樹脂とモノメソゲン型液晶性エポキシ樹脂の間に有意な差は確認されなかった。Figure 2-16 の残存水素量のプロットから、(2.1)式、(2.2)式より、フィッティングによって求めた取り出し後ゼロ時間における水素量である、水素侵入量(C_H)と水素分子の拡散係数(D_H)をそれぞれ算出し、Table 2-2 に示した。また、それらの DGOBP/DDM 硬化物の水素侵入量と拡散係数の値は同様に算出した BisA/DDM 硬化物の値と合わせて、硬化温度との相関の図として Figure 2-18 に示した。130 °C と 140 °C を境に、DGOBP/DDM 硬化物の水素侵入量と拡散係数は大きく異なった。

いずれの硬化温度においても DGOBP/DDM 硬化物の水素侵入量及び拡散係数は BisA/DDM 硬化物比較し、25～75%低い値を示した。従って、DGOBP/DDM 硬化物の水素侵入量は結晶化度が増える程少なくなることが分かる。また、水素分子の拡散係数は結晶構化度が増える程小さい。

DGOBP/DDM の 100～180 °C 硬化物のこの傾向を結晶化度と水素侵入量及び拡散係数の相関関係の図として Figure 2-19 に示した。ここで結晶化度 0%はネマチック液晶構造を有する 140、150、180 °C 硬化物の値を示している。結晶化度の値は水素侵入量及び拡散係数と強い相関を有することが確認された。Polyethylene においていくつかのガスと結晶化度の関係が報告されており、非晶部にガスが侵入すると結論付けられている[33,34]。従って、DGOBP/DDM 硬化物においても水素分子は結晶構造中に侵入しにくいと考

えられ、液晶構造、または液晶構造を含む非晶部に侵入していると考えられる。また、水素の拡散係数が結晶化度の増加と共に減少する理由は、第一に結晶構造が水素の侵入を妨げる部分として存在することで、見かけ上の水素分子の透過パスが長くなり、試験片から脱離するまでの距離が長くなる「迷路効果」[35]が働いたためであると考えた。第二の理由として、単位体積当たりの原子数が増え、すなわち分子鎖との衝突が増えたことによって水素分子の平均自由行程が短くなったためであると考えた。

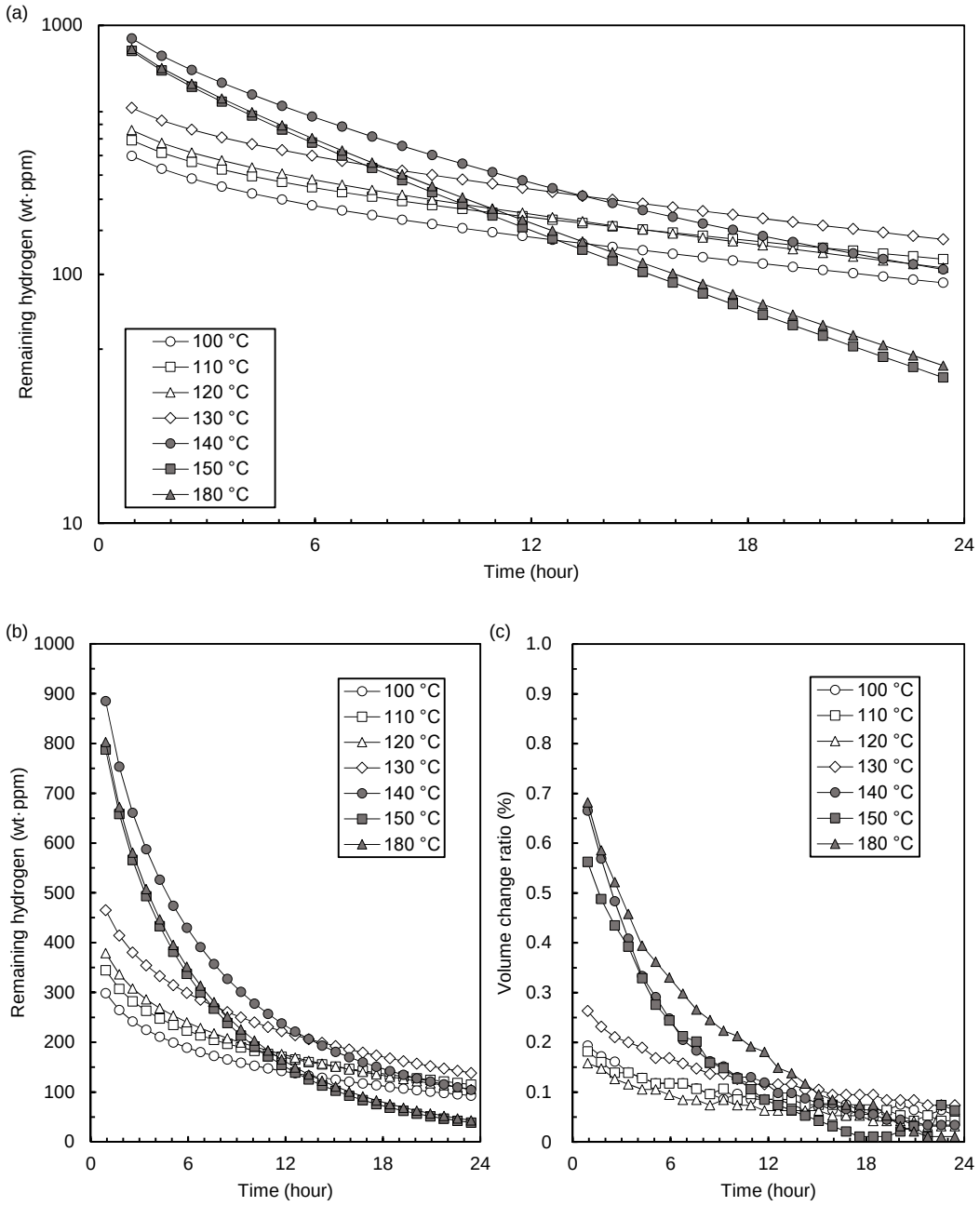


Figure 2-16 (a) Single logarithmic plot of time dependence for the remaining hydrogen content in DGOBP cured with DDM at 100, 110, 120, 130, 140, 150 and 180 °C. (b) Time dependence of the remaining hydrogen content in DGOBP cured with DDM. (c) Time dipendence of volume change ratio in DGOBP cured with DDM. Open symbols show DGOBP cured with DDM at 100, 110, 120 and 130 °C which has crystal structure. Closed symbols show DGOBP cured with DDM at 140, 150 and 180 °C which has nematic liquid crystal structure.

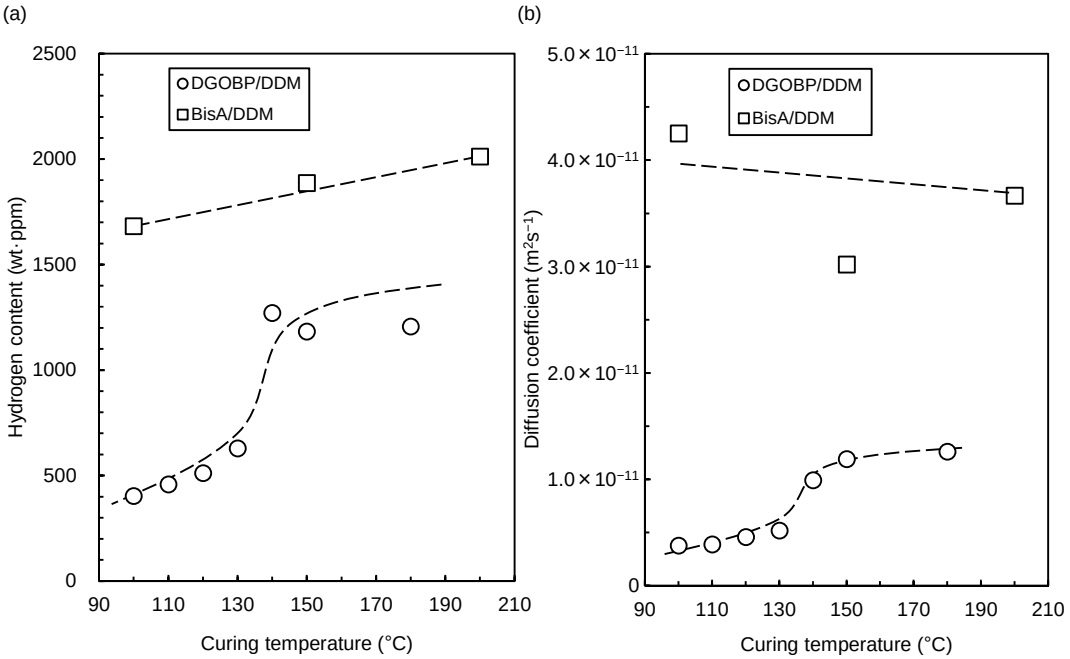


Figure 2-18 Hydrogen content (a) and diffusion coefficient (b) of BisA and DGOBP cured with DDM at different curing temperatures. Open circle shows DGOBP cured with DDM at 100, 110, 120, 130, 140, 150 and 180 °C. Open square shows BisA cured with DDM at 100, 150 and 200 °C.

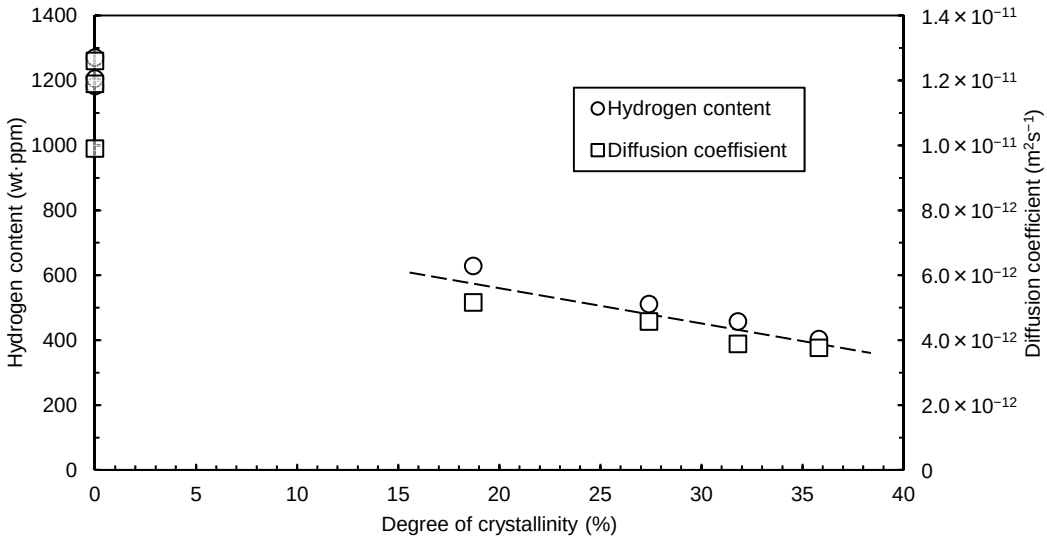


Figure 2-19 Relationship between hydrogen content, diffusion coefficient, and degree of crystallinity in DGOBP cured with DDM at 100, 110 120, 130 and 140 °C. Open circle shows the hydrogen content. Open square shows the diffusion coefficient.

Table 2-2 Structural properties and thermal conductivity, hydrogen properties of cured epoxy.

	T_{Cure}[a] (°C)	DOC[b] (%)	ρ_{MC}[c] ($gmol^{-1}$)	ρ[d] (gcm-3)	K[e] ($Wm^{-1}K^{-1}$)	D_H[f] (m^2s^{-1})	C_H[g] (wt·ppm)
DGOBP/DDM	100	35.8	86	1.270	0.29	3.77×10^{-12}	403
	110	31.8	86	1.268	0.31	3.89×10^{-12}	458
	120	27.4	71	1.267	0.29	4.58×10^{-12}	511
	130	18.7	66	1.255	0.31	5.17×10^{-12}	629
	140	0.0	72	1.244	0.33	9.90×10^{-12}	1271
	150	0.0	105	1.246	0.32	1.19×10^{-11}	1183
	180	0.0	162	1.242	0.32	1.26×10^{-11}	1206
BisA/DDM	100	0.0	341	1.191	0.23	4.35×10^{-11}	1682
	150	0.0	325	1.188	0.22	3.02×10^{-11}	1887
	200	0.0	342	1.189	0.26	3.67×10^{-11}	2012

[a] The curing temperature. [b] The degree of crystallinity. [c] The molecular weight between crosslink points. [d] The density. [e] The thermal conductivity at room temperature. [f] The diffusion coefficient. [g] The hydrogen content.

2.4 結　言

水素貯蔵用複合容器に適応し得る、汎用エポキシ樹脂の代替材料として、DGOBP 硬化物の秩序構造と水素侵入量の関係を検討した。DDM 硬化系において、DGOBP 硬化物の秩序構造を硬化温度によって制御することが可能であった。

DGOBP/DDM 硬化物は 130 °C 以下の硬化温度で結晶構造が確認され、結晶化度の割合は硬化温度が低くなる程高くなった。130 °C、120 °C、110 °C、100 °C で硬化した硬化物はそれぞれ、19%、27%、32%、36%の結晶化度を有した。結晶化度の違いで室温における貯蔵弾性率に大きな差は確認されず、汎用エポキシ樹脂と大きな差はなかった。また、DGOBP/DDM 硬化物の熱伝導率は汎用エポキシ樹脂よりも高く、結晶化度の違いで大きな差は確認されなかった。結晶化度によって水素侵入量及び水素分子の拡散係数は異なり、結晶構造の割合が高くなるほど、いずれの値も低くなった。よって、液晶性エポキシ樹脂の結晶化度は水素侵入特性と明確な相関関係があることが明らかになった。これらの結果から、液晶性エポキシ樹脂は、結晶化度やネマチック液晶構造を含む秩序構造の違いにより、水素侵入特性が変わることが分かった。

参考文献

1) Mititelu A, Cascaval C N. *Polym Plast Technol Eng* 2005;**44**(1):151–162.
2) Li Y, Badrinarayanan P, Kessler M R. *Polymer* 2013;**54**(12):3017–3025.
3) Li Y, Kessler M R. *Polymer* 2013;**54**(21):5741–5746.
4) Li Y, Kessler M R. *Polymer* 2014;**55**(8):2021–2027.
5) Li Y, Kessler M. *J Therm Anal Calorim* 2014;**117**(1):481–488.
6) Su W-F A, Chen K C, Tseng S Y. *J Appl Polym Sci* 2000;**78**(2):446–451.
7) Su W-F A. J. *Polym Sci Part A Polym Chem* 1993;**31**(13):3251–3256.
8) Mormann W, Bröcher M. *Macromol Chem Phys* 1996;**197**(6):1841–1851.
9) Carfagna C, Amendola E, Giamberini M, Filippov A G, Bauer R S. *Liq Cryst* 1993;**13**(4):571–584.
10) Akatsuka M, Takezawa Y. *J Appl Polym Sci* 2003;**89**(9):2464–2467.
11) Lee J, Song Y, Kim S, Lee H. *Mater Chem Phys* 2003;**77**(2):455–460.
12) Lu M G, Shim M J, Kim S W. *Macromol Chem Phys* 2001;**202**(2):223–230.
13) Shiraishi T, Motobe H, Ochi M, Nakanishi Y, Konishi I. *Polymer* 1992;**33**(14):2975–2980.
14) Liu G, Gao J, Song L, Hou W, Zhang L. *Macromol Chem Phys* 2006;**207**(23):2222–2231.
15) Yamabe J. and Nishimura S. *Int J Hydrogen Energy* 2009;**34**(4):1977–1989.
16) Lin Q, Yee A F, Earls J D, Jr R E H, Sue H.-J. *Polymer* 1994;**35**(12):2679–2682.
17) Ortiz C, Kim R, Rodighiero E, Ober C K, Kramer E J. *Macromolecules* 1998;**31**(13):4074–4088.
18) Gavrin A J, Douglas E P. *Macromolecules* 2001;**34**(17):5876–5884.
19) Douglas E P. *J Macromol Sci Part C* 2006;**46**(2):127–141.
20) Harada M, Ando J, Yamaki M, Ochi M. *J Appl Polym Sci* 2015;**132**(1):41296.
21) Cho S, Douglas E P, Lee J Y. *Polym Eng Sci* 2006;**46**(5):623–629.

22)Mormann W, Bröcher M. *Polymer* 1998;**39**(20):4905–4910.
23)Barton J. The application of differential scanning calorimetry (DSC) to the study of epoxy resin curing reactions Epoxy Resins and Composites I, Springer Berlin Heidelberg, 1985. Vol. 72:111–154.
24)Min B-G, Stachurski Z, Hodgkin J. *Polymer* 1993;**34**(23):4908–4912.
25)Achilias D S, Karabela M M, Varkopoulou E A, Sideridou I D. *J Macromol Sci Part A* 2012;**49**(8):630–638.
26)Dhar J. *Indian J Phys* 1932;**7**:43–60.
27)Dhar J. *Proc Nat Inst Sci India* 1949;**15**:11-15.
28)Weinkauf D H, Paul D R. *J Polym Sci Part B Polym Phys* 1992;**30**(8):817–835.
29)Nakai I, Izumi F. A Practical Guide to X-Ray Powder Analysis, ch 10, (Asakura, Tokyo, 2002) ISBN: 978-4-254-14082-8.
30)Vonk C G. *J Appl Crystallogr* 1973;**6**(2):148–152.
31)Carbas R J C, Marques E A S, da Silva L F M and Lopes A M. *J Adhes* 2014;**90**(1):104–119.
32)Choy C. *Polymer* 1977;**18**(10):984–1004.
33)Michaels A S, Parker R B. *J Polym Sci* 1959;**41**(138):53–71.
34)Michaels A S, Bixler H J. *J Polym Sci* 1961;**50**(154):413–439.
35)Nagai K. Barrier technology, ch. 2, 17–82 (Barrier Society, Tokyo, 2014) ISBN: 978-4-320-04447-0.

第三章　モノメソゲン型エポキシ樹脂のスメクチック液晶構造と水素侵入特性

3.1 緒　言

第二章においてモノメソゲン型液晶性エポキシ樹脂である DGOBP 硬化物の秩序構造としての結晶構造、ネマチック液晶構造と水素侵入特性の相関関係について評価した。本章では、結晶構造とネマチック液晶構造とは異なる秩序構造である、スメクチック液晶構造について検討を行った。

第二章でで検討したモノメソゲン型液晶性エポキシ樹脂である DGOBP について、スルファニルアミド(Sulfanilamide: SAA)を硬化剤として用いいた硬化物についていくつか報告がなされている[1-11]。Jimmy らはスルファニルアミド系を用いた DGOBP 硬化物の POM 観察を行い、フォーカルコニックドメインが生じたことから、スメクチック液晶構造状の複屈折が現れることを報告している[1]。スメクチック液晶性 DGOBP 硬化物について、機械特性の評価[2,3]、熱分解挙動の評価[4,5]、コンポジット系での形態評価[6]、硬化温度や磁場による形態制御とその機械強度の関係[7-10]や反応速度とその秩序の関係[11]などの報告がなされている。

特に、スルファニルアミドで硬化した DGOBP は硬化温度等の条件によってスメクチック液晶構造を発現する硬化物であることが分かる[1,4,6-9,11]。中でも物性について検討を行った報告例としては、Su らは DGOBP/SAA 硬化物は汎用モノマー骨格を有する BisA/SAA 硬化物と比較して高い熱的安定性と低い線膨張係数を有することを報告している[4]。Li らは硬化温度を含む重合方法によってもたらされるスメクチック液晶構造とそうでない構造を含むものを比較し、室温とゴム弾性領域での貯蔵弾性率に差があることや、熱的安定性に差がないことを報告している[7]。特に Li らはスメクチック液晶構造の制御を試みているが、水素侵入特性や熱伝導率の検討は行っていない。

これらの熱的安定性の報告例に加えてスメクチック液晶構造が水素侵入特性及び熱伝導率に与える影響を評価することが出来れば、水素機器用液晶性エポキシ樹脂の最適な秩序構造の知見が得られると考えた。水素機器用液晶性エポキシ樹脂の分子設計を行うにあたり、スメクチック液晶構造とネマチック液晶構造の違いを検討することは不可欠である。

本章ではモノメソゲン型液晶性エポキシ樹脂である DGOBP の SAA 硬化系においてもたらされるスメクチック液晶構造の検討を行った。硬化条件を検討することにより、スメクチック液晶構造やネマチック液晶構造を含む秩序構造を硬化温度によって制御した硬化物を作製し、それら秩序構造の異なる硬化物の水素侵入特性や熱伝導率を評価した。検討結果より、得られた秩序構造と水素侵入特性及び熱伝導率との相関について考察し、液晶性エポキシ樹脂の分子設計を目標として最適な秩序構造の選定を行った。

3.2 実　験

3.2.1 材　料

DGOBP モノマーは第 2 章で合成したモノマーを使用した。スルファニルアミド(Sulfanilamide: SAA)は Wako Pure Chemical Industries (Osaka, Japan) から購入したものを使用した。SAA の化学構造を Figure 3-1 に示す。DGOBP の SAA 硬化系の硬化挙動を評価するため、モノマー：硬化剤をモル比で 2 ： 1 の割合で混合した。DGOBP/SAA 系の硬化挙動を評価するため、SAA を硬化剤とし、モノマー：硬化剤をモル比で 2 ： 1 の割合で混合した。混合物は均一に混合させるため、170 °C のホットプレート上に保持し、2 分間撹拌した。反応は液体窒素により停止させた。この、DGOBP/SAA 溶融混合物は等温 DSC 測定の評価に用いた。

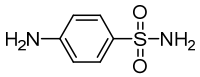


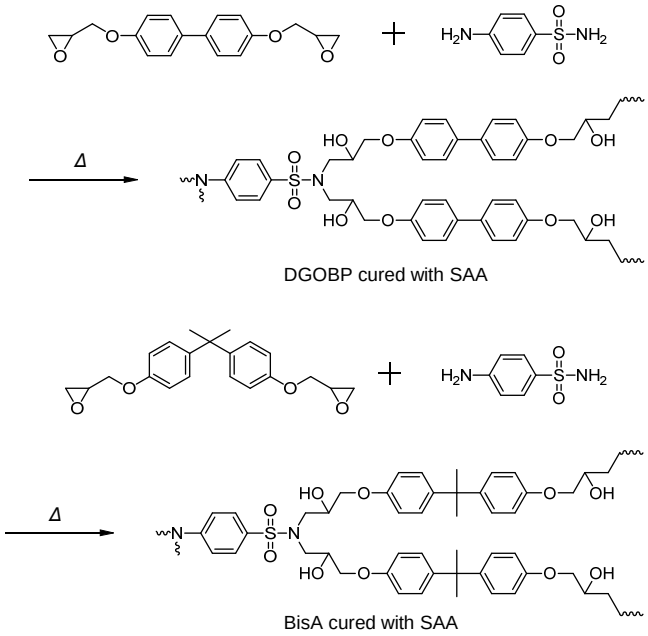
Figure 3-1 Chemical structure of Sulfanilamide (SAA).

3.2.2 硬　化

硬化挙動を評価するため、モノマーと、硬化剤である SAA をモル比でモノマー：硬化剤＝2：1 で混合し、その硬化挙動を評価した。

DSC 測定により得られた秩序構造の発現時間とその温度から相図を作成し、秩序の異なる硬化物を得るための硬化温度を決定した。DGOBP/SAA 系の硬化物の円板状試験片を得るため、モノマー：硬化剤をモル比で 2 ： 1 の割合で混合した粉体をメタルカップに入れ、180 °C にて 10 分加熱し、均一に溶解させた。その後、溶解した混合物を 140、150、170、190、210 °C の温度に保持されたホットプレート上に 6 時間保持し、硬化を行った。

混合物は 180 °C で 3 分間撹拌し、均一に混和したことを確認した後、140、150、170、190、210 °C の各硬化温度で 4 時間加熱し、5 種の異なる秩序構造を有する硬化物を得た。BisA/SAA 硬化系は液晶の秩序構造を発現しないため、硬化挙動の評価を行わずに硬化した。BisA/SAA 系の硬化物の円板状試験片を得るため、モノマー：硬化剤をモル比で 2 ： 1 の割合で混合した混合物をメタルカップに入れ、150 °C にて 6 時間加熱し、さらにそれぞれ、180、200、220 °C に保持されたホットプレート上に 3 時間保持し、硬化を行った。最終的に加えた温度を硬化温度とした。WAXS 測定、密度測定、水素侵入量測定に用いるφ13 mm×2 mm の円板状試験片、熱伝導率測定に用いるφ10 mm×0.5 mm の円板状試験片、動的粘弾性測定に用いる 15 mm×1.5 mm×1.5 mm の短冊状試験片を、それぞれの円板状の硬化物から切削して得た。硬化反応によってもたらされるセグメントの例を Scheme 3-1 に示した。



Scheme 3-1 Curing reaction of the epoxy monomer and curing agent in SAA curing system.

3.2.3 測定方法

示差走査熱量分析測定 (Differential scanning calorimetry: DSC)

DGOBP/SAA 混合物の動的 DSC 測定はネッチ製、DSC 204 HP を使用した。5 mg の化学量論的に混合された粉体について、窒素雰囲気の下、25～300 °C の温度範囲を、5、10、20 °C min^{-1} の昇温速度にて昇温測定を行った。

5mg の DGOBP/SAA 溶融混合物について、窒素雰囲気の下、50 °C min^{-1} の昇温速度にて室温から 130.0、132.5、135.0、137.5、140.0、150.0、160.0、170.0 °C の各温度に保持されたセルにサンプルを導入し、20 分間の熱収支を記録することで等温 DSC 測定を行った。

DSC 測定により、硬化物の秩序構造の発現挙動を評価した。

広角 X 線散乱測定 (Wide-angle X-ray scattering: WAXS)

円板型試験片に切り出した DGOBP/DDM 硬化物について、リガク製、MultiFlex を使用し、広角 X 線回折測定を行った。線源は CuKα(40 kV、40 mA)を使用し、連続法にて、2～60°の 2θ回折角の範囲を 2° min^{-1}、0.02°の分解能で行った。測定は回折測定で行った。WAXS 測定によって秩序構造の同定を行った。

動的粘弾性測定 (Dynamic mechanical analysis: DMA)

短冊状に切り出した DGOBP/DDM 硬化物について、IT 計測制御製、DVA-200s を使用し、動的粘弾性測定を行った。つかみ間長を 10 mm とし、引張りモード(ひずみ 0.08%、周波数 10 Hz)にて、10 °C min^{-1} の昇温速度で 30～300 °C の温度分散測定を行った。架橋点間分子量は全ての試験片の Tanδ が収束し、硬化や分解が始まる前の温度である 280 °C の温度で算出した。室温における貯蔵弾性率の評価及び、WAXS 測定と合わせて、硬化物の秩序構造の評価を行った。

密度測定 (Density measurement)

円板型試験片に切り出した DGOBP/DDM 硬化物について、ザルトリウス製、Sartorius balance type LA230S と密度測定キットである YDK01 を使用し密度測定を行った。密度の値は 25 °C のエタノール中での液中重量と大気下における重量から算出した。密度測定結果は、秩序構造の評価の補足及び熱伝導率の算出に用いた。

熱伝導率測定 (Thermal conductivity measurement)

円板状に切り出した DGOBP/DDM 硬化物について、グラファイトスプレーにて黒化処理し、熱拡散率測定を行った。熱拡散率測定はネッチ製、LFA 467 Hyper Flash を使用し、25 °C におけるハーフタイム法にて測定した。比熱容量は Al_2O_3 を標準サンプルとして、ISO11357-4 に従って DSC 測定を行い、算出した。熱伝導率はこれらの値と密度の値の乗算により算出した。

水素侵入量測定 (Hydrogen content measurement after hydrogen exposure)

高圧水素容器中に円板状試験片を導入し、30 °C、90 MPa の水素ガスに 24 時間曝露した。減圧し、容器中から取り出した試験片について、溶解水素量測定、体積変化測定を行った。水素侵入量、水素分子の拡散係数、体積変化率については第二章と同様に算出した。

3.3 結果と考察

3.3.1 硬化挙動の評価

DGOBP/SAA 硬化系の 5、10、20 °C min^{-1} の昇温速度における動的 DSC サーモグラムを Figure 3-2 に示す。DGOBP/SAA 硬化系においては概ね 150 °C から硬化による発熱が確認された。従って、DGOBP/SAA 硬化系においては昇温速度が異なっても 150 °C 以上の温度において混合、硬化が可能であることが分かった。DGOBP/SAA 硬化系の 140.0、142.5、145.0、147.5、150.0、160.0、170.0、180.0、190.0、200.0 °C の測定温度での等温 DSC サーモグラムを Figure 3-3 に示す。DGOBP/SAA 溶融混合物を DSC セルに導入してから約 1 分経過した時点で硬化反応による発熱ピークが観測された。また、15 分後以降において硬化による発熱反応とは異なる発熱、すなわち秩序構造の発現による発熱ピークが確認された。150 °C ～190 °C の硬化温度において観測される秩序構造の発現は Li らにより報告されている通り[7,8,10,14]、スメクチック相の発現によるものであると考えられる。また、140.0～147.5 °C においては、150.0～190.0 °C には確認されない比較的鋭い発熱ピークが観測され、Li らが報告しているスメクチック液晶相とは異なる秩序が発現していると考えられる。低温において現れる液晶構造以外の秩序構造は第二章の DGOBP/DDM 系において報告されている通り、結晶構造由来の構造体と考えられる。

等温 DSC 曲線から得られる秩序構造発現由来のピークのオンセットを読み取り、各硬化温度における秩序構造の発現の時間を相図として Figure 3-4 に示した。150 °C 以下の硬化温度では結晶構造、150～190 °C の硬化温度においては本硬化系においても Li らと同様、スメクチック液晶構造を示すことが読み取れる[7]。また、200 °C 以上においてはスメクチック液晶構造を発現しないことが読み取れる。この相図に従い、秩序構造の異なる硬化物を得るため、硬化温度を決定した。硬化温度はそれぞれ 140、150、170、190、210 °C とした。

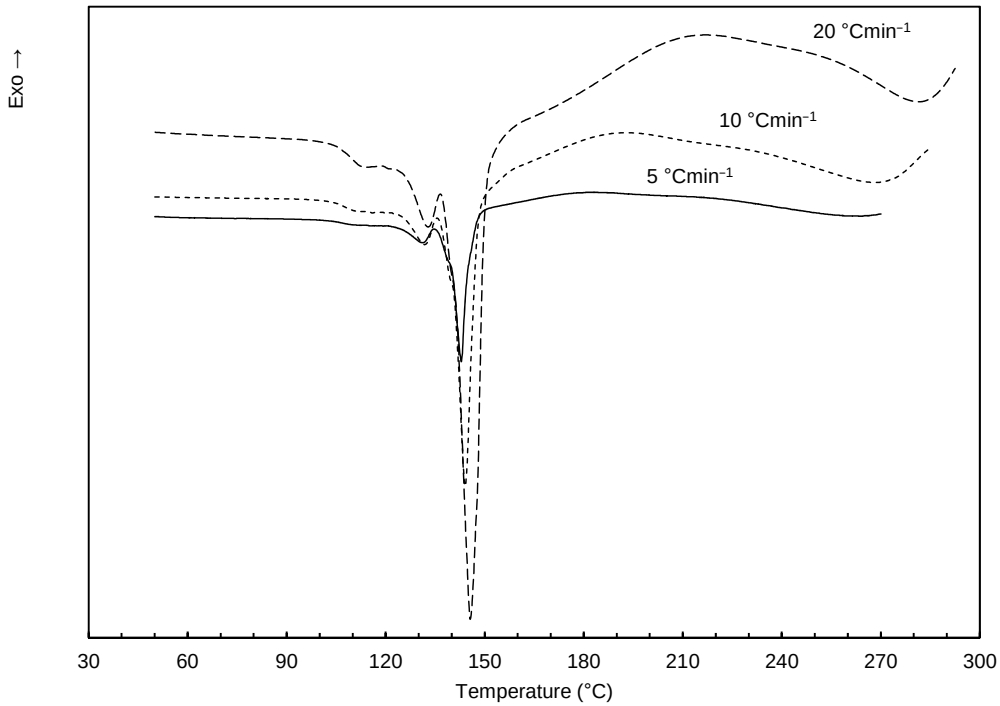


Figure 3-2 DSC traces of the DGOBP monomer mixed with SAA at 5, 10 and 20 °C min^{-1} of heating rates.

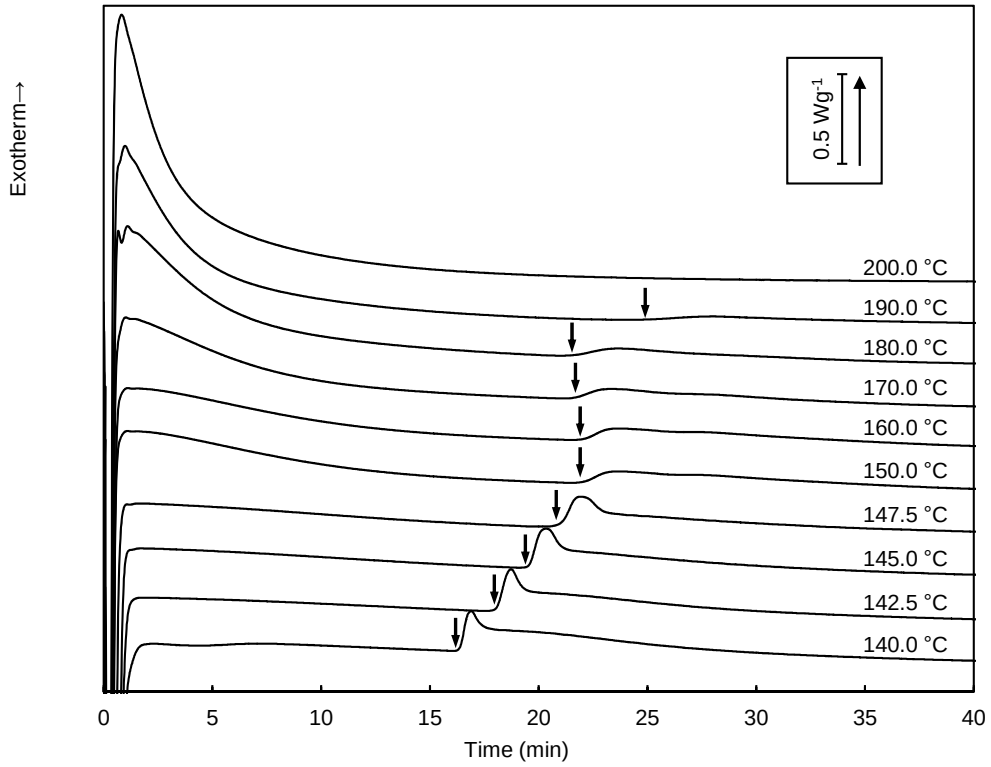


Figure 3-3 Isothermal DSC curves of the DGOBP monomer cured with SAA at 140.0, 142.5, 145.0, 147.5, 150.0, 160.0, 170.0, 180.0, 190.0 and 200.0 °C of measurement temperature. The arrows indicate the onset of exothermic peaks.

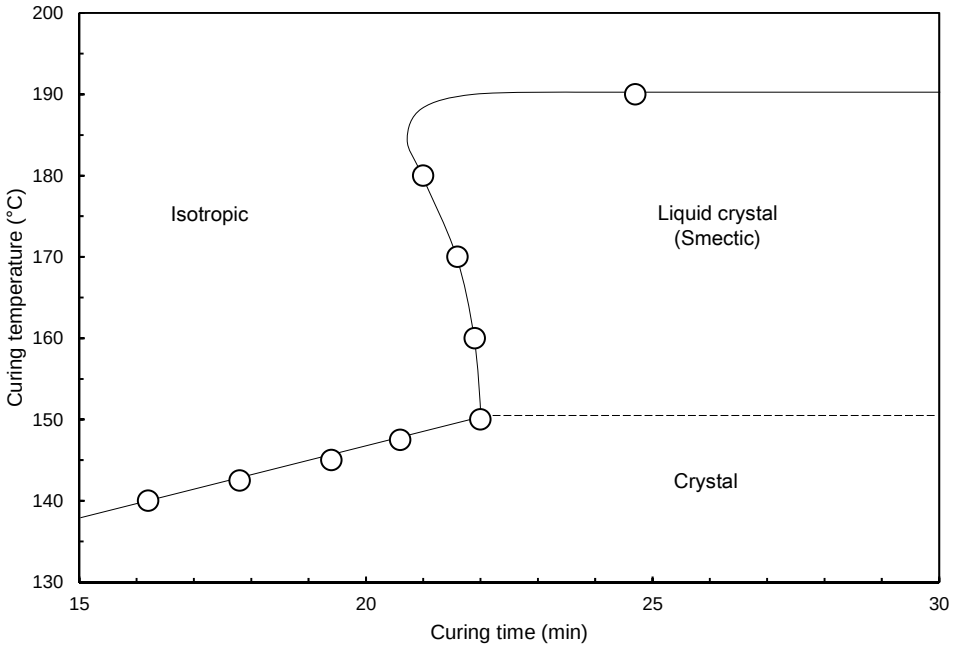


Figure 3-4 Time−temperature−phase transformation diagram of the isothermal curing of DGOBP mixed with SAA.

3.3.2 硬化物の秩序構造

140、150、170、190、210 °C の硬化温度において硬化された DGOBP/SAA 硬化物の WAXS パターンを Figure 3-5 に示した。DGOBP/SAA 硬化系の 140 °C で硬化された硬化物は 19、22、27°において鋭い回折ピークが確認され、結晶構造を有していた。硬化温度 150～190 °C により得られた試料ではハローパターンの他に 2θ=4°にピークが確認され、試料中にスメクチック液晶構造が凍結されていると判断される。また、210 °C の硬化物はベンゼン環のスタッキング由来の面間隔に対応し、19°にピークを持つブロードなハローが確認され、小角領域にピークが確認されないことを合わせ、ネマチック液晶構造を凍結されていると考えられる。

この結果より、等温 DSC 測定で結晶構造由来と推察された 140～150 °C の測定温度における鋭い発熱ピークは、実際に結晶構造由来のものであると裏付けられた。また、150～190 °C 硬化物のスメクチック相由来の 4°のピークは硬化温度が高温になる程、強度が増加した。WAXS 測定結果により得られた構造解析結果は Table 3-1 に示した。DGOBP/DDM 硬化物と同様に、分子鎖の面間隔はモノマーの化学種で異なる。密度測定結果を Figure 3-6 に示した。WAXS 測定においてスメクチック液晶構造のピークが強く確認された 190 °C の硬化物のかさ密度の値は高い。ハローのピーク強度からスメクチック液晶構造由来のピーク強度を規格化し、Figure 3-7 に 150、170、190 °C 硬化物のスメクチック液晶構造由来のピーク強度とかさ密度の関係を示した。150、170、190 °C 硬化物のかさ密度は WAXS 測定から得られたスメクチック液晶構造由来のピークの強度に比例した。これらの硬化物の密度の差異($\Delta\rho$)は 0.02 gcm^{-1} 程であり、硬化温度の異なる BisA/SAA 硬化物がもたらすかさ密度の差異よりも大きい。

よって、190 °C の DGOBP/SAA 硬化物のスメクチック液晶構造の秩序構造に参加する分子鎖の量は多いと考えられる。

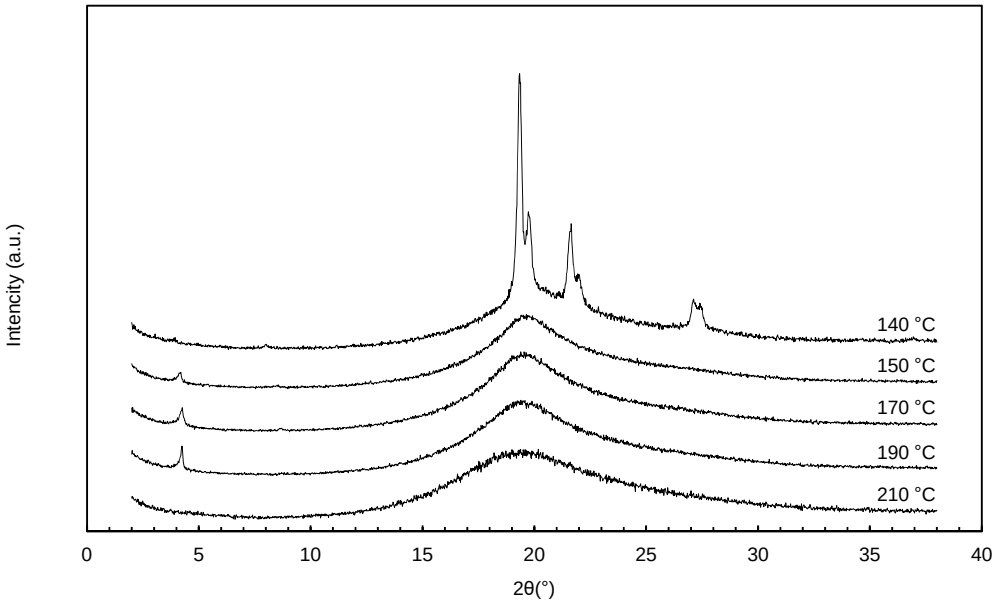


Figure 3-5 WAXS patterns of DGOBP cured with SAA at 140, 150, 170, 190 and 210 °C.

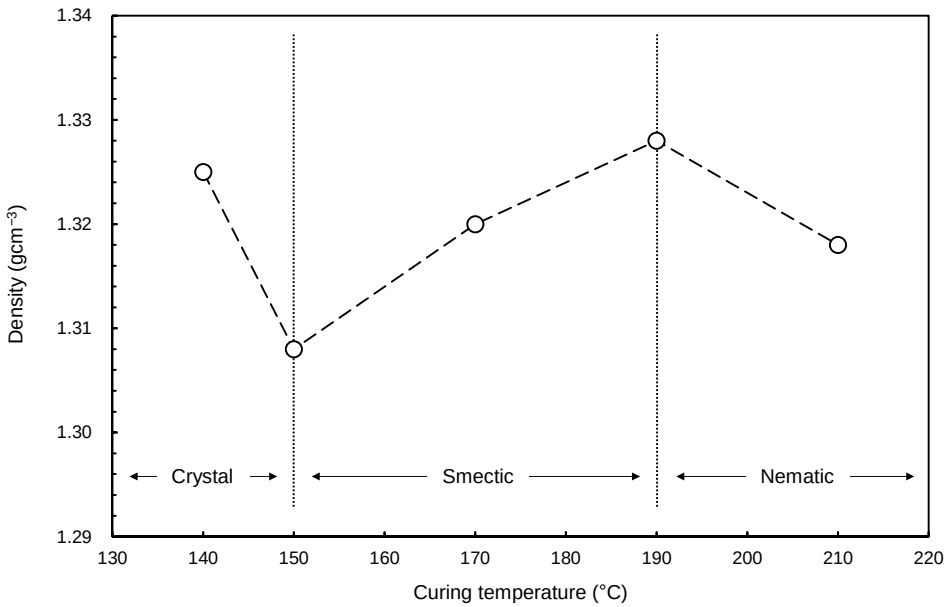


Figure 3-6 Density of DGOBP cured with DDM at 140, 150, 170, 190 and 210 °C. Dotted lines show the border of the phase.

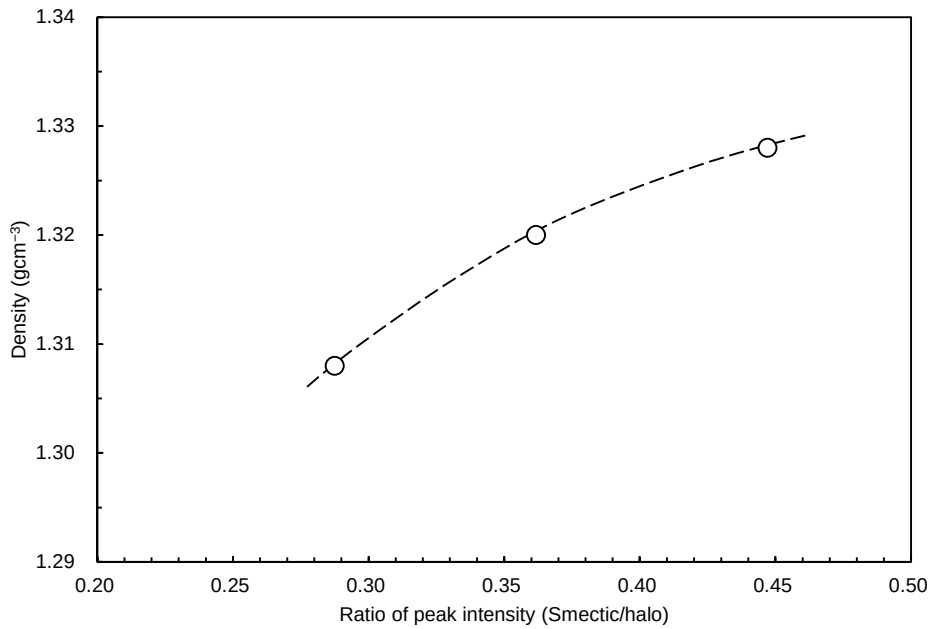


Figure 3-7 Relationship between ratio of smectic peak intensity and density for DGOBP cured with DDM at 150, 170 and 190 °C.

Figure 3-8(a)に DGOBP/SAA 硬化物の DMA 測定結果を BisA/SAA 硬化物と合わせて示した。いずれの硬化系においても硬化温度が高い硬化物は高い T_g を示した。この傾向は二章にて言及した結果と概ね同様の結果であった。

また、架橋点間分子量を算出し、硬化温度依存の図とし、Figure 3-9 に示した。DMA 測定から得られる、見かけの架橋架橋点間分子量の値においても、190 °C 硬化物は小さい値を示した。ビフェニル基のスタッキングによる物理架橋の量が多いと考えられ、WAXS 測定結果とかさ密度の測定結果を裏付けた。

これらの DMA 測定から得られる機械特性を Table 3-1 に示した。Figure 3-10 に硬化温度の異なる DGOBP/SAA 硬化物の室温における貯蔵弾性率の硬化温度との関係を、DGOBP/DDM 硬化物と合わせてプロットした。いずれの硬化系においても室温の貯蔵弾性率は高い硬化温度でわずかに高い値を示した。硬化剤の違いによる室温における貯蔵弾性率に有意な差は確認されなく、二章と同様に、液晶構造の秩序の違いによる室温での貯蔵弾性率に大きな差がないことが分かった。

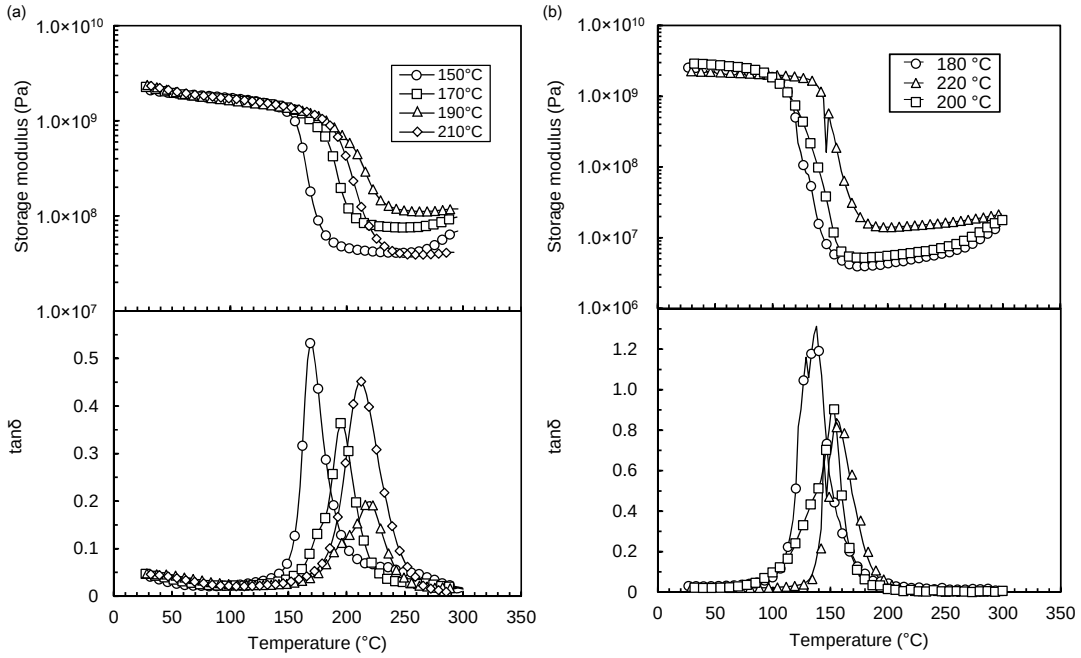


Figure 3-8 Temperature dependence of the storage modulus and the dynamic loss tangent for (a) DGOBP cured with SAA from 150, 170, 190 and 210 °C, and (b) BisA cured with SAA from 180, 200 and 220 °C.

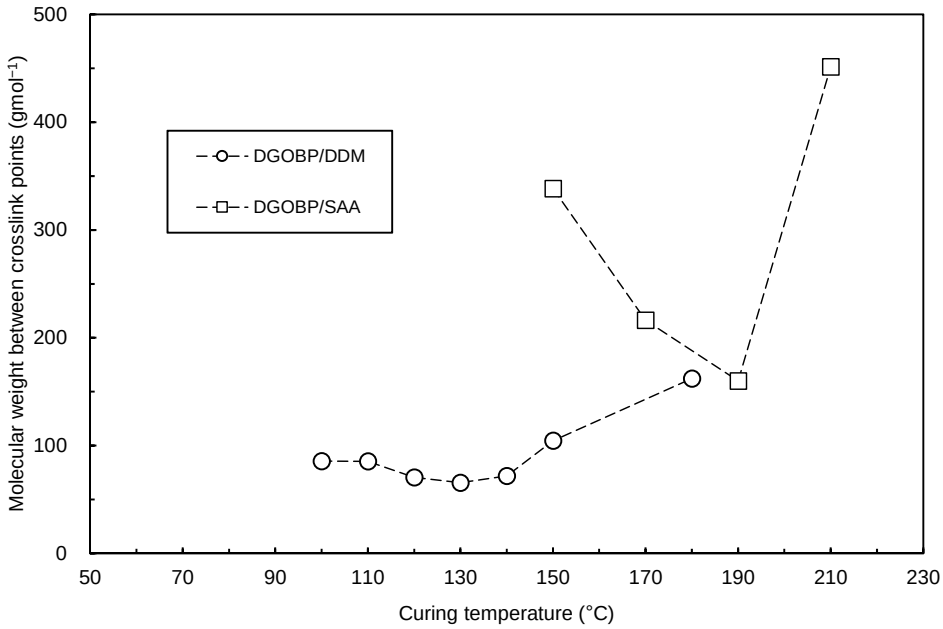


Figure 3-9 Curing temperature dependence of the molecular weight between crosslink points for DGOBP cured with DDM and SAA. Open circle shows DGOBP cured with DDM at 100, 110, 120, 130, 140, 150 and 180 °C. Open square shows DGOBP cured with SAA at 150, 170, 190 and 210 °C.

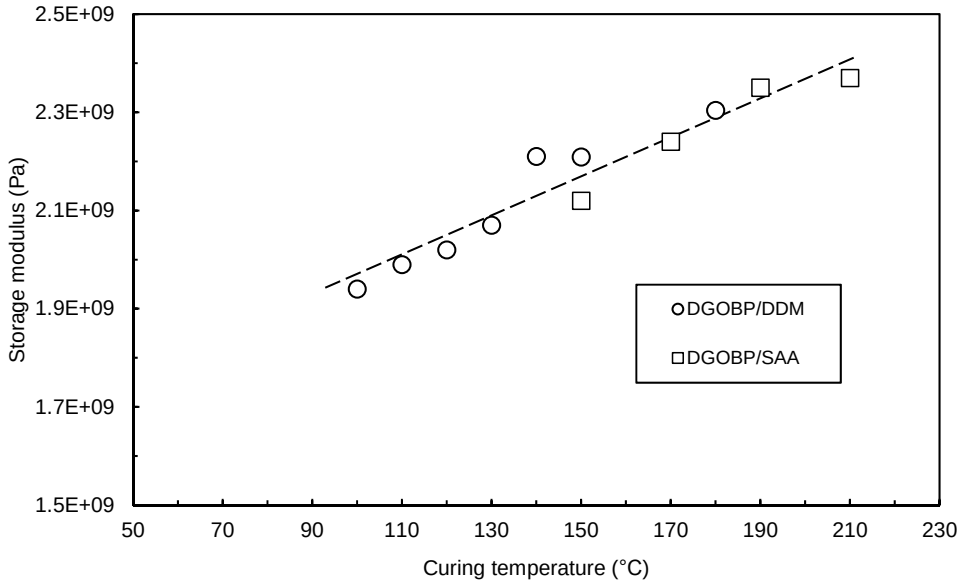


Figure 3-10 Curing temperature dependence of the storage modulus for DGOBP cured with DDM and SAA. Open circle shows DGOBP cured with DDM at 100, 110, 120, 130, 140, 150 and 180 °C. Open square shows DGOBP cured with SAA at 150, 170, 190 and 210 °C.

Table 3-1 Conversion, thermal, and structural properties of cured epoxy.

	$T_{Cure.}$[a] (°C)	d_c[b] (Å)	DOC[c] (%)	E' at r.t[d] (Pa)	T_g[e] (°C)	ρ_{MC}[f] ($gmol^{-1}$)
DGOBP/SAA	140	0.45	35.1	—	—	—
	150	0.46	0.0	2.12×10^9	169	338
	170	0.46	0.0	2.24×10^9	195	216
	190	0.46	0.0	2.35×10^9	221	160
	210	0.46	0.0	2.37×10^9	213	451
BisA/SAA	180	0.49	0.0	2.52×10^9	140	1800
	200	0.48	0.0	2.91×10^9	153	1379
	220	0.49	0.0	2.25×10^9	158	901

[a] The Curing temperature. [b] The d-spacing as measured by peak top of halo pattern from WAXS measurement. [c] The degree of crystallinity. [d] The storage modulus measured at room temperature. [e] The glass transition temperature as measured by the peak of tan δ. [f] The molecular weight between crosslink points.

3.3.3 硬化物の熱伝導率

140、150、170、190、210 °C の硬化温度において硬化された DGOBP/SAA 硬化物の熱伝導率の値を Figure 3-11 に示した。DGOBP/SAA 硬化物の熱伝導率は硬化温度の違いによって 0.32～0.39 $Wm^{-1}K^{-1}$の範囲の値を示すのに対し、BisA/SAA 硬化物は硬化温度の違いによって 0.21～0.24 $Wm^{-1}K^{-1}$の範囲であり、硬化温度の違いによる熱伝導率に大きな差は確認されなかった。いずれの硬化温度においても液晶性エポキシ樹脂である DGOBP/SAA 硬化物は汎用の BisA/SAA 硬化物のものよりも高い熱伝導率を示した。

第二章と同様に、同じ硬化剤を使用した硬化系でも、液晶性エポキシ樹脂である DGOBP/SAA 硬化物の熱伝導率は BisA/SAA 硬化物と比較して高い値を示し、結晶構造を有する 140 °C の DGOBP/SAA 硬化物の熱伝導率は低かった。二章において検討した DGOBP/DDM 硬化物の熱伝導率の値は 0.22～0.26 $Wm^{-1}K^{-1}$であり、DGOBP/SAA 硬化物はモノマーの主骨格であるビフェニル基を同様に有するにも関わらず、いずれの硬化温度における硬化物も高い熱伝導率の値を示した。また、DGOBP/SAA 硬化物の硬化温度の違いによって生じる、スメクチック液晶構造とネマチック液晶構造の秩序構造の違いによる熱伝導率に大きな差異は確認されなかった。

よって、DGOBP 硬化物の熱伝導率は、硬化剤の違いによって異なることが明らかとなった。

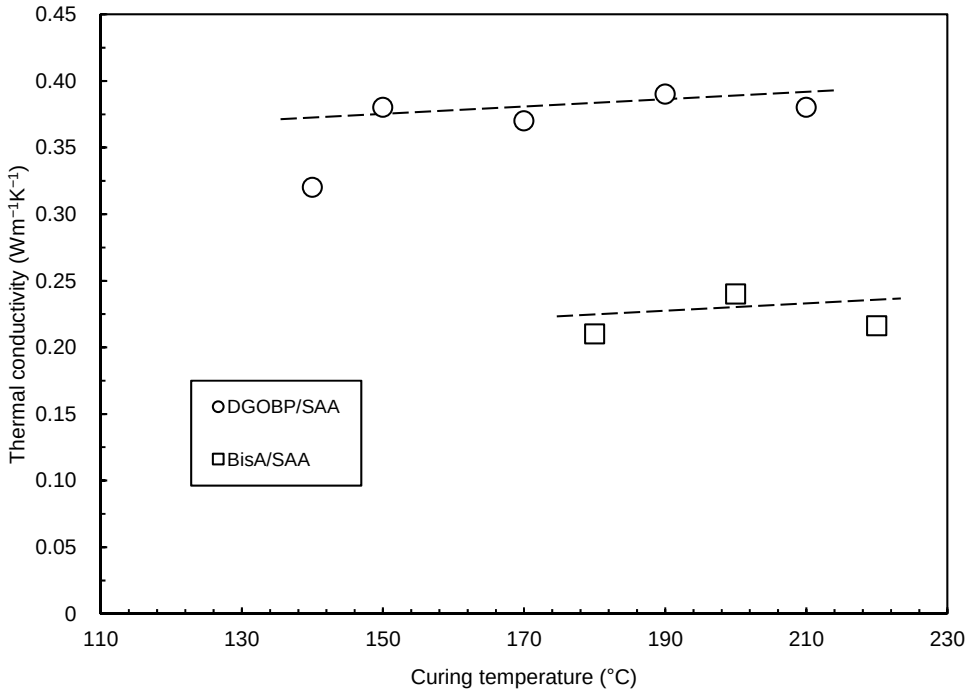


Figure 3-11 Thermal conductivity of BisA and DGOBP cured with SAA at different curing temperatures. Open circle shows DGOBP cured with SAA from 140, 150, 170, 190 and 210 °C. Open square shows BisA cured with SAA from 180, 200 and 220 °C.

3.3.4 硬化物の水素侵入特性

90 MPa、30 °C の環境下での 24 時間の水素曝露後の DGOBP/SAA 硬化物の水素量について、減圧後の時間依存性の片対数プロットを Figure 3-12(a)に示した。白塗りのプロットはスメクチック液晶構造を有する 150、170、190 °C 硬化物のプロットを示し、黒塗りのプロットはネマチック液晶構造を有する 210 °C 硬化物のプロットを示している。Figure 2-16(2 章)と同様に WAXS 測定及び密度測定によってスメクチック液晶構造を有することが確認された硬化物の残存水素量の時間依存のプロットの傾きはネマチック液晶構造を有するものと比較し、傾きが小さい傾向が見られた。残存水素量と体積変化率を Figure 3-12(b)に示した。この結果も二章と同様に、液晶相構造の異なる硬化物の残存水素量に対する体積変化率に有意な差は確認されず、水素侵入量に対する体積の変化率に大きな差はないと考えられる。

フィッティングにより得られた取り出し後ゼロ時間における DGOBP/SAA 硬化物の水素侵入量及び水素分子の拡散係数と硬化温度との関係を Figure 3-13 に示した。いずれの硬化温度においても、汎用の主骨格を有する BisA/SAA と比較して、液晶性エポキシである DGOBP/SAA 硬化物は小さい値を示した。フィッティングにより得られた水素侵入量と拡散係数を Table 3-2 に示した。各硬化物共に、硬化温度が小さくなるほど水素侵入量の値が小さくなる傾向が得らた。DGOBP/SAA 硬化系のスメクチック液晶構造を有する 150～190 °C 硬化物の水素侵入量と拡散係数の値はネマチック液晶構造のものよりも小さい値をとることが分かった。また、WAXS 測定、かさ密度測定、DMA 測定から、スメクチック液晶構造の秩序構造をとる分子鎖の量が多いと考えられる 190 °C 硬化物は小さい水素侵入量の値を示た。

BisA/SAA 硬化物の硬化温度に対する水素侵入量を比較すると、第二章での DDM 硬化系と異なり、架橋点間分子量に差があったにも関わらず、水素侵入量は架橋点間分子量の大きさに依存せず、架橋点間分子量が小さい硬化物の水素侵入量は大きい値を示した。これは、SAA 硬化系のエポキシ樹脂においては、架橋密度よりも高次構造としてとり得る秩序構造や、それら液晶の秩序構造に参加する分子鎖の量が水素侵入特性に与える影響は大きいと考えられる。

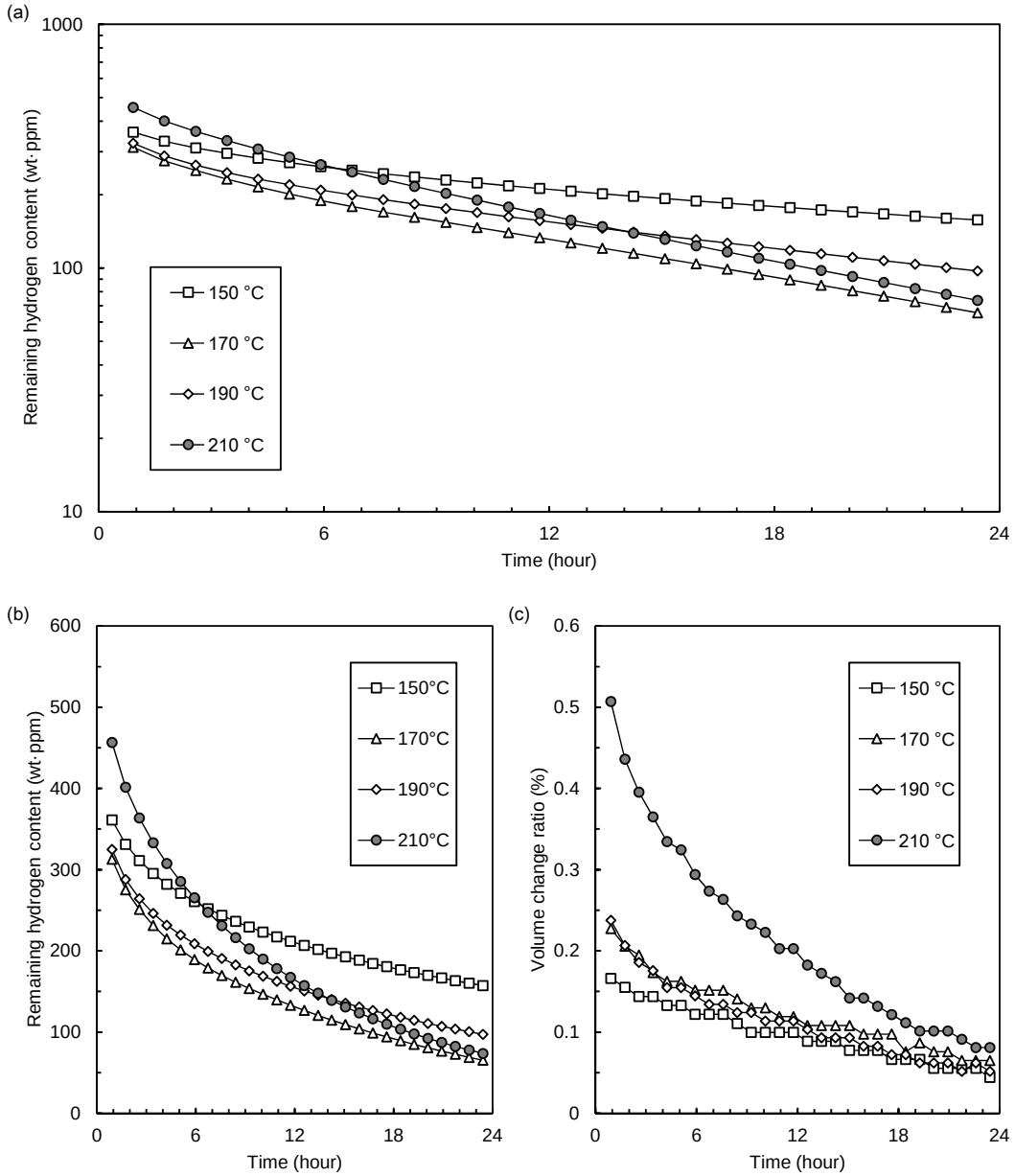


Figure 3-12 (a) Single logarithmic plot of time dependence for the remaining hydrogen content in DGOBP cured with SAA from 150, 170, 190 and 210 °C. (b) Time dependence of the remaining hydrogen content and (c) volume change ratio in DGOBP cured with SAA from 150, 170, 190 and 210 °C. Open symbols show DGOBP cured with SAA from 150, 170 and 190 °C which has crystal structure. Closed symbols show DGOBP cured with SAA at 210 °C which has nematic liquid crystal structure.

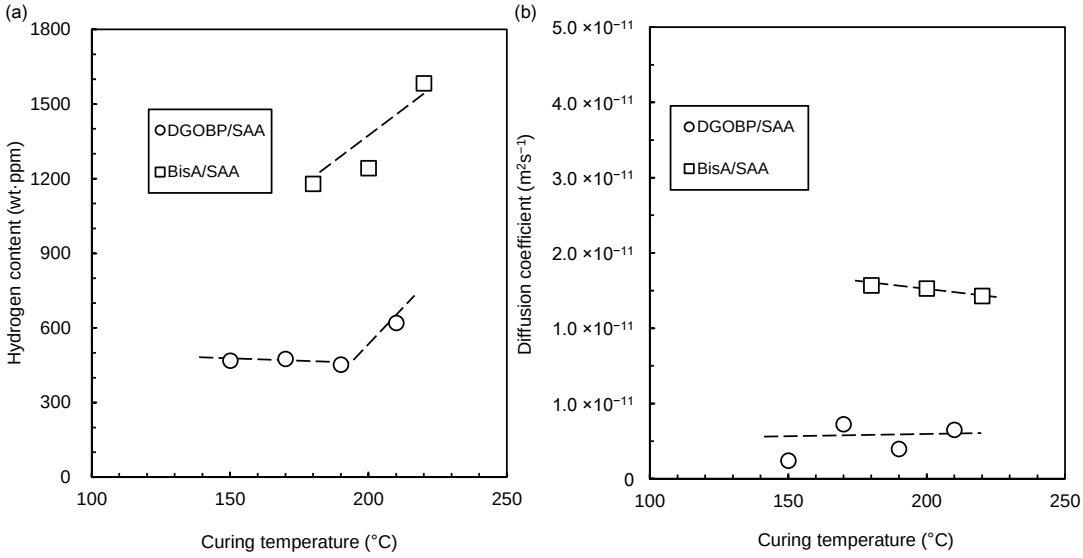


Figure 3-13 (a) Hydrogen content of BisA and DGOBP cured with SAA at different curing temperatures. (b) Diffusion coefficient of BisA and DGOBP cured with SAA at different curing temperature. Open circle shows DGOBP cured with SAA from 150, 170, 190 and 210 °C. Open square shows BisA cured with SAA from 180, 200 and 220 °C.

3.3.5 相構造と熱伝導率、水素侵入量の評価

水素侵入特性と熱伝導率の評価として、本章と第二章にて評価した DDM 硬化系の硬化物と、SAA 硬化系の硬化物を合わせ、秩序構造の観点で検討した。

第二章、第三章で得られた硬化物において発現した秩序構造と硬化温度の関係を Figure 3-14 にまとめて示した。ここで、無定形等方構造は BisA/DDM の 100、150、200 °C 硬化物及び BisA/SAA の 180、200、220 °C 硬化物である。これら BisA 硬化物を液晶である DGOBP 硬化物の比較構造とした。ネマチック液晶構造は WAXS 測定においてビフェニル基の面間隔を有し、DGOBP 硬化物のスメクチック液晶構造由来のピークが確認されない、DGOBP/DDM の 140、150、180 °C 硬化物と DGOBP/SAA の 210 °C 硬化物である。スメクチック液晶構造は DGOBP/SAA 硬化物のビフェニル基の面間隔を有し、かつ、スメクチック構造由来の回折ピークが確認される、DGOBP/SAA150、170、190 °C 硬化物である。結晶構造はビフェニル基がもたらす結晶構造由来のピークが確認される、DGOBP/DDM100、110、120、130 °C 硬化物である。

相構造が帰属された硬化物について、相構造と水素侵入量及び熱伝導率の関係を Figure 3-15 に示した。本研究において秩序構造が制御された DGOBP の DDM 硬化系と SAA 硬化系において、水素侵入量の観点では結晶構造を有する硬化物は最も小さい値をとり得るが、熱伝導率の値はスメクチック液晶構造を有するものよりも小さい値を示した。第二章において検討した DDM とは異なる硬化剤である SAA によってもたらされた、DGOBP 硬化物のスメクチック液晶構造は、熱伝導率が高い構造であった。また、DGOBP 硬化物のスメクチック液晶構造は本水素曝露試験において水素侵入量が小さい秩序構造であった。

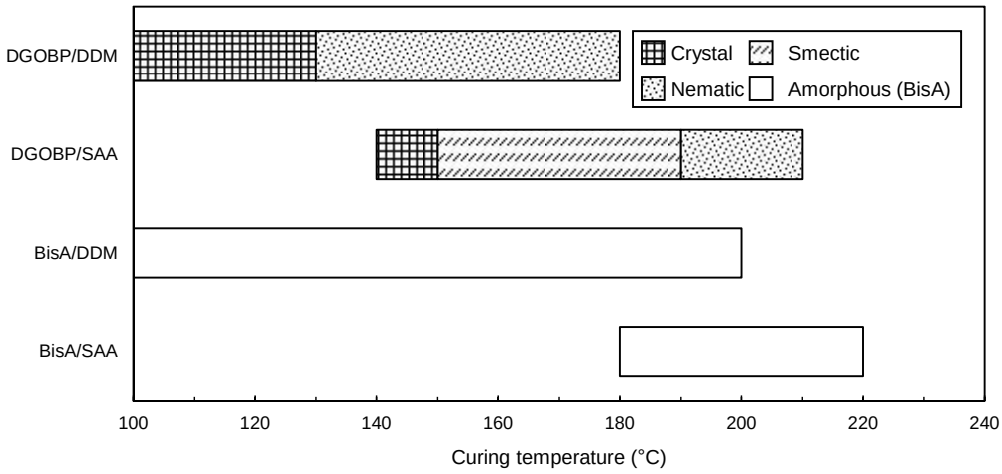


Figure 3-14 Relationship between the ordered structure and curing temperature for DGOBP cured with DDM, DGOBP cured with SAA and cured BisA.

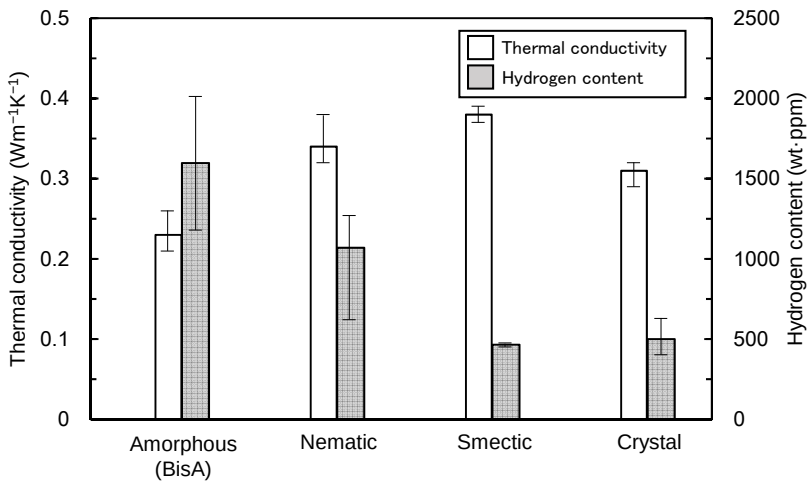


Figure 3-15 Relationship between hydrogen content, thermal conductivity and phase of cured epoxy. The bars show the range of each values at different curing temperature and curing agent.

Table 3-2 Structural properties and thermal conductivity, hydrogen properties of cured epoxy.

	$T_{Cure.}$[a] (°C)	ρ_{MC}[b] ($gmol^{-1}$)	ρ[c] (gcm^{-3})	K[d] ($Wm^{-1}K^{-1}$)	D_H[e] (m^2s^{-1})	C_H[f] (wt·ppm)
DGOBP/SAA	140	—	1.325	0.32	—	—
	150	338	1.308	0.38	2.41×10^{-12}	469
	170	216	1.320	0.37	7.24×10^{-12}	476
	190	160	1.328	0.39	3.97×10^{-12}	453
	210	451	1.318	0.38	6.50×10^{-12}	621
BisA/SAA	180	1800	1.245	0.21	2.57×10^{-11}	1180
	200	1379	1.243	0.24	2.53×10^{-11}	1243
	220	901	1.243	0.22	2.43×10^{-11}	1584

[a] The curing temperature. [b] The molecular weight between crosslink points. [c] The density. [d] The thermal conductivity at room temperature. [e] The diffusion coefficient. [f] The hydrogen content.

3.4 結　言

スメクチック液晶構造と水素侵入量、熱伝導率の関係を検討するため、SAA 硬化系でスメクチック液晶構造を有する硬化物を得た。硬化物は 150～190 °C の硬化温度でスメクチック液晶構造を示し、140 °C では結晶構造、210 °C ではネマチック液晶構造を示した。液晶構造の違いやモノマーの違いによって貯蔵弾性率に大きな差は確認されなかった。DGOBP/SAA 硬化物の熱伝導率の値は SAA 硬化系においても、汎用の主骨格を有するエポキシ樹脂である BisA/SAA 硬化物よりも高かった。スメクチック液晶構造を有する硬化物の水素侵入量と水素分子の拡散係数はネマチック液晶構造を有する硬化物よりも小さい値をとった。よって、液晶性エポキシ硬化物の水素侵入特性や熱伝導率は、液晶構造の相構造の違いによっても制御が可能であることが分かった。

また、DGOBP/SAA 硬化物のスメクチック液晶構造は水素機器用液晶性エポキシ樹脂として、水素侵入量と熱伝導率の観点から、優れた秩序構造であることが分かった。

参考文献

1) Jimmy DE, Robert EHJ, Paul MP, inventor; The Dow Chemical Company, assignee. Mesogenic epoxy compounds. United States patent US5292831 A, 1994 May 8.
2) Lu MG, Shim MJ, Kim SW (2000), *J Appl Polym Sci* 2000; **77** (7):1568–1573.
3) Lee J, Song Y, Kim S, Lee H, *Mater Chem Phys* 2003;**77**(2):455–460.
4) Su W-FA, Chen KC, Tseng SY. *J Appl Polym Sci* 2000;**78**(2):446–451.
5) Duann Y-F, Liu T-M, Cheng K-C, Su W-F. *Polym Degrad Stab* 2004; **84**(2):305–310.
6) Shen M-M, Lu M-G, Chen Y-L, Ha C-Y. *J Appl Polym Sci* 2005; **96**(4):1329–1334.
7) Li Y, Badrinarayanan P, Kessler M R. *Polymer* 2013;**54**(12):3017–25.
8) Li Y, Kessler M R. *Polymer* 2013;**54**(21):5741–5746.
9) Li Y, Kessler MR. *Polymer* 2014;**55**(8):2021–2027.
10) Li Y, Rios O, Kessler MR. *ACS Appl Mater Interfaces* 2014; **6**(21):19456–19464.
11) Li Y, Kessler M R. J. *Therm Anal Calorim* 2014;**117**(1):481–488.

第四章　高熱伝導液晶性エポキシ樹脂の分子設計と熱伝導率

4.1 緒　言

第二章、第三章において種々の化学構造を有するエポキシ樹脂について検討したが、熱伝導率の値は、エンジニアプラスチックの中でも高い熱伝導率を示す HDPE よりも高い値を有する秩序構造はモノメソゲン型液晶性エポキシ樹脂では得られなかった。よって、硬化条件の検討による秩序構造の違いのみでは高い熱伝導率を有する硬化物は得られないと考え、モノマーの分子設計を検討した。

液晶性高分子の熱伝導率の向上に関する報告は多数なされている。鎖状の液晶性高分子について、主鎖の配向と熱伝導率の関係が報告されており[1-3]、分子鎖延伸方向の熱伝導率は高い。また、液晶性エポキシ化合物において、磁場配向による秩序構造の制御[4]、コンポジットシステムにおけるフィラー間の秩序制御[5-7]、硬化温度によるドメインサイズの制御[8]、等を行い、熱伝導率の向上を試みている。これらの報告例から液晶性エポキシ樹脂の熱伝導率は、分子鎖長軸方向の周期構造が重要であり、共有結合によってもたらされる長距離秩序が大きい程、熱伝導率の向上を見込むことが出来る。前章での検討とあわせ、液晶性エポキシ樹脂は秩序構造としてスメクチック液晶構造を有し、その秩序を長距離にすることが望ましいと考えられる。

メソゲン基を有するジグリシジルエーテル化合物は高い熱的、機械的安定性を期待し、新規液晶性エポキシモノマーとして数多く合成がなされている[9-16]。中でも、Ochi らは新規液晶性エポキシ樹脂が汎用よりも高い接着性を有していることを[12]、Harada らは新規液晶性エポキシ樹脂が汎用のものよりも高い破壊靭性を有することを[16]、それぞれ報告している。また、Ober らは柔軟鎖を有しつつも高い秩序構造を有する、新しい架橋形態の提案として、ツインメソゲン型液晶性エポキシ樹脂を提案し、合成した[17]。いくつかの硬化剤を用いて硬化された硬化物はいずれもスメクチック液晶構造を示した。このうち、DDM を硬化剤とした硬化物は高い熱伝導率を示したことが報告されている[18]。

その後、高機能を期待していくつかの液晶性ツインメソゲン型エポキシ樹脂が合成されている[19-22]。Ochi らは、ツインメソゲン型液晶性エポキシ樹脂においても前述したように汎用のエポキシ樹脂よりも高い接着性を有することを報告している[21]。しかしながら熱伝導率に関する報告は未だ少ない[23]。これらの報告例とあわせ、液晶性エポキシ樹脂の液晶構造の違い及び化学構造と熱伝導率の関係が明らかになれば、高い放熱性が望まれる、水素貯蔵容器用エポキシ樹脂の分子設計指針の一つとなり得ると考えた。液晶性エポキシ樹脂の化学構造は秩序構造と関係しており、ポリマーセグメント中の

分子内のメソゲン基濃度は熱伝導率やいくつかの材料物性に相関があることが報告されている[24,25]。このメソゲン基濃度の観点から、相互作用するセグメントを増やすことによって、スメクチック液晶構造の秩序構造を形成しうる分子鎖の量を増やすことができ、より長距離のスメクチック液晶構造の秩序を有する樹脂を得られると考えた。三章から得られた熱伝導率と秩序構造の違いに関する検討とあわせ、高い熱伝導率を見込める液晶性エポキシ樹脂の分子設計を行った。

本章では、前章までに得られた結果及び既報の結果に基づき、高い熱伝導率と低い水素侵入特性の両立が期待される液晶性エポキシ樹脂材料の分子設計指針を検討した。設定した指針に基づき、新規液晶性エポキシ化合物を合成した。DDM を硬化剤として用い硬化物を得た。硬化物の熱伝導率を測定し、提案した分子設計指針の妥当性を検討した。

4.2 分子設計

4.2.1 分子設計指針の検討

高い熱伝導率が期待される硬化物の設計のため、化学構造の観点から、既報の報告と合わせ、分子設計指針の提案を行った。

エポキシ樹脂の分子設計指針の一つとして、ここでポリマーセグメントの分子鎖のフェニル基濃度について検討を行った。ビフェニル基を有する液晶性エポキシ化合物についてメソゲン基濃度の観点から熱伝導率の評価がなされている[24,25]。そのビフェニル基濃度と熱伝導率の関係を Figure 4-1 に示した。メソゲン基濃度 0%は BisA 硬化物の値である。R_1、R_2 の置換基がそれぞれ、H や O に置き換わったものほどビフェニル基が占める重量分率が高い、すなわち高いビフェニル基濃度を示し、熱伝導率が高くなる傾向が確認される。

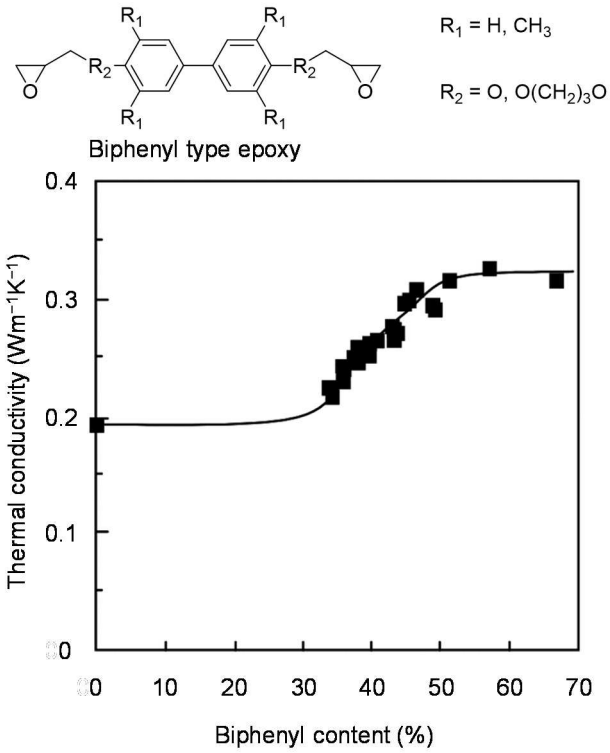


Figure 4-1 Relationship between mesogen content and thermal conductivity of the biphenyl type epoxy.

しかしながら、メソゲン基濃度の観点では、ビフェニル基を持たない化合物には適応できない。よって、高分子の繰り返し単位中のモノマー骨格が有するフェニル基の割合を相互作用し得る構造の割合として定義し、エポキシ樹脂のフェニル基濃度を(4.1)式により算出した。

$$\rho_p = \left(\frac{M_{phenyl}}{M_{Polymer}}\right) \times 100 \ (4.1)$$

ここではρ_pフェニル基濃度(%)、M_{phenyl}は硬化物の繰り返し単位中のモノマー主骨格部に相当するセグメントのフェニル基の分子量の合計(gmol^{-1})、$M_{Polymer}$は硬化物の繰り返し単位の分子量(gmol^{-1})である。硬化物中のモノマーの主骨格部に相当するセグメントのフェニル基濃度を高くするためには、その誘導体であるエポキシモノマーのグリシジルエーテル基間の、主骨格部のフェニル基の量を多くすることが望まれる。

ここで、Akatsuka らが報告しているツインメソゲン型液晶性エポキシ樹脂と、Harada ら、Giang らが報告している液晶性モノメソゲン型液晶性エポキシ樹脂をあわせ[26]、第二章及び第三章にて検討を行った BisA/DDM 硬化物、BisA/SAA 硬化物、DGOBP/DDM 硬化物、DGOBP/SAA 硬化物のフェニル基濃度と熱伝導率の関係を Figure 4-2 に示した。検討したエポキシモノマー及び硬化剤の化学構造を Figure 4-3 に示した。

白塗りひし形(◇)は DDM で硬化されたツインメソゲン型液晶性エポキシ樹脂である Twin8e、Twin6e、Twin4e の値を示している。白塗り丸(○)は本論文中の硬化物であり、バーは液晶構造や結晶構造を含む秩序構造の秩序の違いによって生じる範囲を示している。黒塗りの三角(▲)は DGETAM のメタフェニレンジアミン(mPDA)とジアミノジフェニルメタン（DDM）の硬化物である。白塗り三角(△)はそれぞれ、LCE-DP、LCE-TA、LCE-DPE、LCE-DPEs、LCE-DPSs、LCE-DPMs のジアミノジフェニルスルホンの硬化物である。白塗りの四角(□)はメソゲン基濃度と熱伝導率の関係の検討である、Akatsuka らの、ビフェニル型のエポキシの検討より、三点、フェニル基濃度として計算した値である[25]。

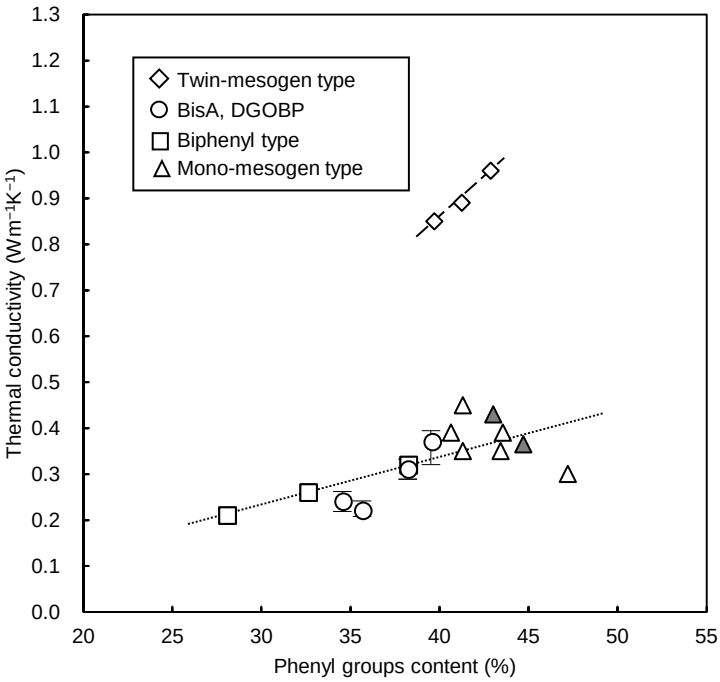


Figure 4-2 Relationship between phenyl group content and thermal conductivity of the cured epoxy. Open rhombus shows Twin8e, Twin6e and Twin4e cured with DDM. Open circle shows BisA and DGOBP different curing agent. The bars of BisA and DGOBP show the range from the different morphology. Closed triangles show DGETAM cured with mPDA and DDE. Open triangles show mono-mesogen type epoxy. Dotted line shows the approximate curve from least squares method for the conventional epoxy and mono-mesogen type epoxy. Broken line shows the guide for eyes to twin-mesogen type epoxy.

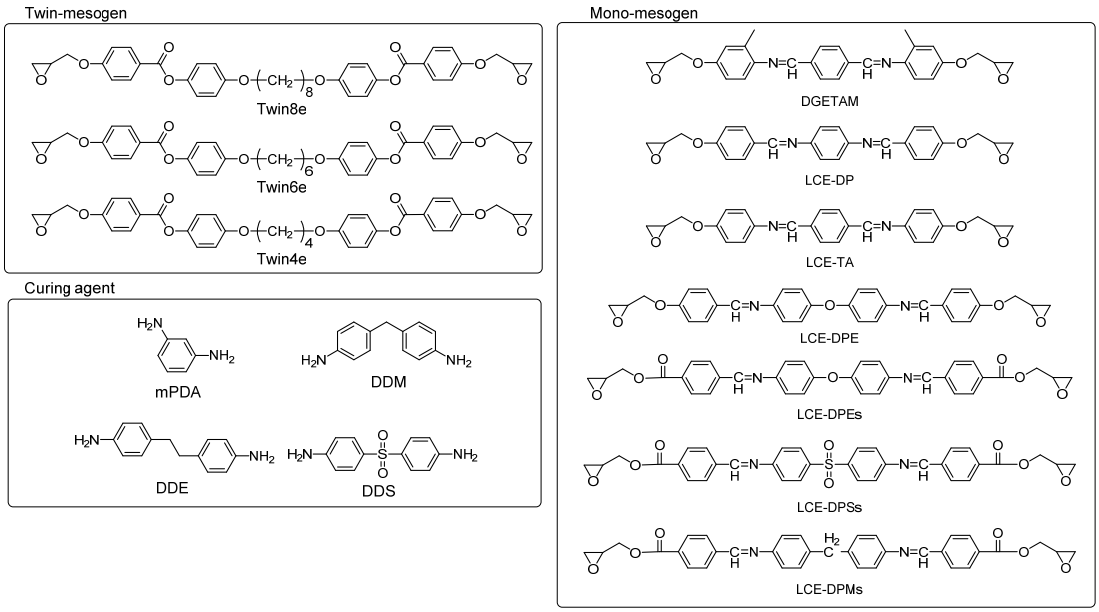


Figure 4-3 Materials of epoxy monomer and curing agent for figure 4-3.

概ねフェニル基濃度と熱伝導率は相関した。また、Twin8e、Twin6e、Twin4eはスメクチックの長距離の秩序を有しているため、モノメソゲン型液晶性エポキシ樹脂、汎用エポキシ樹脂とは傾向が大きく異なると考えられる。すなわち、同程度のフェニル基濃度を有しても、ツインメソゲン型の化合物は高い熱伝導率が見込める。中央点線はツインメソゲン型液晶性エポキシ樹脂を除く熱伝導率の値の最小二乗法近似曲線でありフェニル基濃度を 50%程度にすると、汎用エポキシ樹脂の 0.2　$Wm^{-1}K^{-1}$ の倍である 0.4 $Wm^{-1}K^{-1}$ が見込めることが示唆される。ここで高い熱伝導率を示したツインメソゲン型液晶性エポキシ樹脂のモノマーである 4-(oxiran-2-yl-methoxy)benzoic acid [octane-1,8-diylbis(oxy-4,1-phenylene)] ester: Twin8e の化学構造を Figure 4-4 に示した[19]。相互作用するセグメントとしてフェニル基を分子中に 4 つ有しているモノマーである。これらのフェニル基を含むフェニルベンゾエート基がメソゲン基として働く部分である。それらが柔軟鎖でつながれていることで、比較的自由度の高い配列を行うことができ、スメクチック液晶構造を発現し、高い熱伝導率を示したと考えられる。

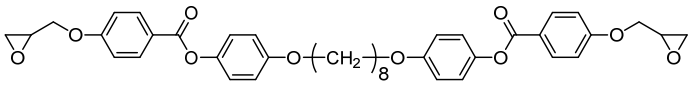


Figure 4-4 Chemical structure of the Twin8e[18].

4.2.2 液晶性エポキシ樹脂の分子設計

以上の考察より本章では、高熱伝導性エポキシ樹脂として、メソゲン基を二つ有する、ツインメソゲン型液晶性エポキシ樹脂の検討を行った。以下に分子設計指針をまとめる。

(a) 高い熱伝導率と低い侵入水素量が期待される秩序構造として、スメクチック液晶構造を発現しうること。

(b) より高い秩序構造を発現することが期待できる高いフェニル基濃度を有するメソゲン基を持つこと。

(c) より大きい秩序構造を発現しうる構造として、メソゲン基を二つ有すること。

上記の分子設計指針に基づき、スメクチック液晶構造を発現しうるフェニル基濃度が高いメソゲン基として、フェニル基を 3 個有するビフェニルベンゾエート基を選定した。また、ビフェニルベンゾエート基を二つ有する化合物としてツインメソゲン型液晶性エポキシ樹脂を検討した。ツインメソゲン

型化合物が有するアルキル鎖の長さとそれら化合物の融点の関係についていくつか報告がなされており[19-22,27]、アルキル鎖が短い程融点は高い傾向がある。したがって、比較的重合時に加工しやすいアルキル鎖の長さとして、8 個の炭素を有するアルキル鎖を選定した。これらの検討の結果、二つのビフェニルベンゾエート基をつなぐアルキル鎖が 8 である 1,8-bis[4-(4'-glycidyl-oxy-4-biphenyloxycarbonyl)-1-phenyl-oxy]octane: (Biphenyl benzoate twin-mesogen epoxy: BBTME)を設計した。設計した化合物である BBTME モノマーの化学構造を Figure 4-5 に示した。理論上 BBTME/DDM 硬化物は 49%のフェニル基濃度を有し、汎用エポキシ樹脂の倍以上の熱伝導率が見込める樹脂であると期待し、水素貯蔵複合容器用エポキシ樹脂のモデル化合物として、合成した。

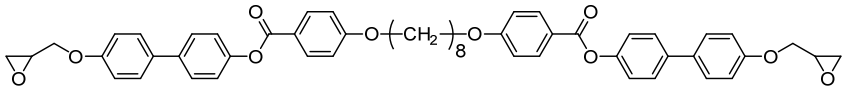


Figure 4-5 Chemical structure of BBTME monomer.

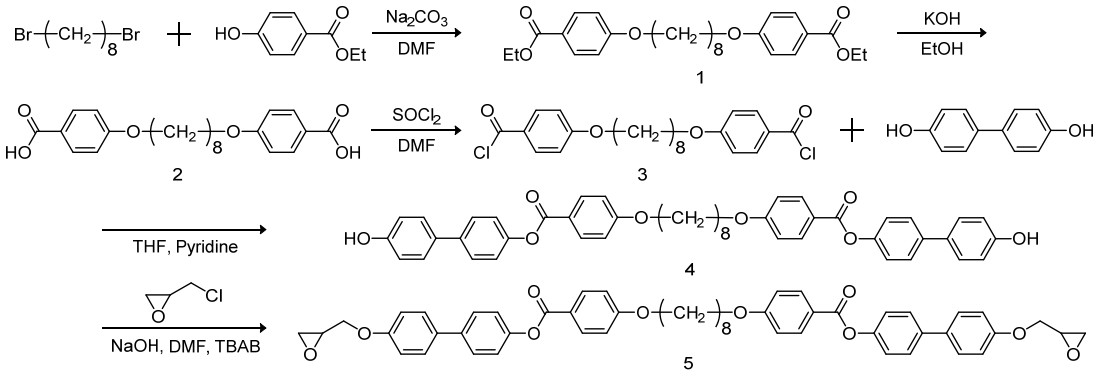
4.3 実　験

4.3.1 材　料

4-ヒドロキシ安息香酸エチル、無水炭酸ナトリウム、エピクロロヒドリン、テトラブチルアンモニウムブロミド、NaOH は Wako Pure Chemical Industries, Ltd (Osaka, Japan) から購入したものを使用した。1,8-ブロモオクタン、DDM、4,4′-ビフェノールは Tokyo Kasei Kogyo Co., Ltd. (Tokyo, Japan) 塩化チオニルは Kanto Chemical Co., Inc.(Tokyo, Japan)、KOH は Taisei kgaku Co., Ltd.(Tokyo, Japan)から購入したものを使用した。

4.3.2 ツインメソゲン型液晶性エポキシモノマーの合成

メソゲン基がビフェニルベンゾエート基であり、二つのメソゲンをつなぐアルキル鎖が 8 である BBTME を合成した。合成経路を Scheme 4-1 に示す。化合物 **1**～**3** は既報に従い、合成を行った[27,28]。化合物 **4**、化合物 **5** は新規化合物である。合成方法は以下の項目で言及する。



Scheme 4-1 Synthetic route of the BBTME monomer.

1,8-bis(4-carbethoxyphenoxy)octane (**1**)の合成

4-ヒドロキシ安息香酸エチル(116 mmol)、1,8-ブロモオクタン(38 mmol)を 50%-無水炭酸ナトリウム(93 mmol)の DMF 溶液(20 mL)中に投入し、150 °C で 4 時間攪拌させた。反応液は室温まで徐冷後、4 °C で冷やした純水 2L に投入し、沈殿させた。沈殿は 4 °C に一晩静置し、固体の沈殿物をフィルターで吸引ろ過により回収し、純水で洗浄した。得られた化合物 **1** の粗生成物はアセトンからの再結晶により精製した。

1,8-bis(4-carboxyphenoxy)octane (**2**)の合成

化合物 **1**(14 mmol)を 10%-KOH のエタノール溶液(300 mL)中に加え、この懸濁溶液を 7 時間攪拌還流した。得られた粗生成物を 60 °C の純水 2 L に溶解させ、1N-HCl を攪拌しながら酸性(pH=3～4)を示すまで加えた。酸性の粗生成物を含む溶液は一晩十分に冷やし、吸引ろ過により、脱イオン水で洗浄しながら回収した。化合物 **2** の粗収物は 100 °C で減圧乾燥させ、DMF を用いて再結晶させて精製した。

1,8-bis(4-chloroformylphenoxy)octane (**3**)の合成

化合物 **2**(7 mmol)を塩化チオニル(0.3 mol)に投入し、触媒として DMF を少量加え、4 時間還流した。塩化チオニルは窒素雰囲気下で蒸留により除去し、白色固体の化合物 **3** を得た。アシル基の反応性が非常に高いため、これ以上の精製、及び化学構造の評価を行わず、化合物 **4** の合成に用いた。

1,8-bis[4-(4'-hydroxy-4-biphenyloxycarbonyl)-1-phenyloxy]octane (**4**)の合成

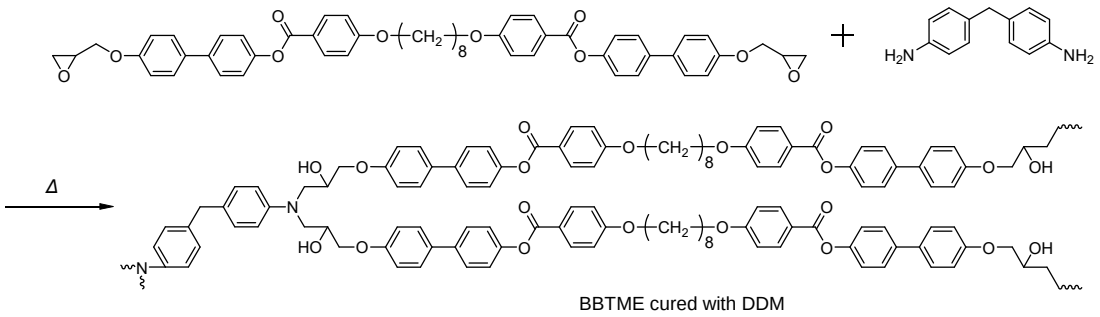
無水 THF(100 mL)に 4,4′-ビフェノール(7 mmol)と、触媒としてピリジンを数滴加え、攪拌還流し 4,4′-ビフェノールの THF 溶液を得た。活性化したアシル基の量を減らさないよう、THF は十分に脱水された状態が望ましい。化合物 **3**(7 mmol)を無水 THF(100 mL)に溶解し、この溶液化合物を撹拌環留された 4,4′-ビフェノール(134 mmol)の無水 THF(200 mL)溶液中に 5 時間かけて滴下し、その後 12 時間還流した。接触確率の観点から、系内のビフェノールの濃度は高い事が望ましい。冷却後、反応により析出してきた固体の粗生成物を吸引ろ過によって回収し、5%-NaOH 水溶液で洗浄し、過剰の 4,4′-ビフェノールを除去した。残った粗生成物は 60 °C の脱イオン水に懸濁させ、10%-HCl 水溶液を撹拌しながら弱酸性(pH=6～7)を示すまで加えた。得られた化合物 **4** の粗収物は DMF を用いて再結晶し、精製した。白色固体の化合物 **4** を得た。

1,8-bis[4-(4'-glycidyloxy-4-biphenyloxycarbonyl)-1-phenyloxy]octane (**5**)の合成

化合物 **4**(0.7 mmol)と触媒としてのテトラブチルアンモニウムブロミド(0.03 mmol)を DMF(450 mL)に 60 °C で攪拌し、溶解させた。溶解を確認した後、エピクロロヒドリン(1.3 mol)を投入した。反応液が 60 °C になったことを確認した後、0.2%-NaOH のメトキシエタノール溶液(40 mL)を 30 分かけて滴下した。滴下終了後、60 °C にて 4 時間、攪拌と加熱を行った。反応終了後、反応液から過剰のエピクロロヒドリンと DMF をエバポレーションにより減圧除去し、クロロホルムに溶解させた。溶液をろ過し、純水で分液洗浄することにより、反応によって析出した NaCl を除去した。有機相の溶媒は減圧除去し、化合物 **5** の粗生成物はクロロホルム/THF 溶液を用いて再結晶し、精製した。以下、化合物 **5** は BBTME モノマーと呼ぶ。

4.3.3 硬　化

BBTME/DDM 硬化物を得るため、DSC でモノマーの融点を確認し、重合温度を決定した。融点よりも十分に高い温度として、硬化温度は 220 °C とした。モノマー：硬化剤をモル比で 2 ： 1 の割合で混合した粉体をホットプレート上に導入し、220 °C にて 4 時間保持し、硬化を行った。また、液晶構造を持たない比較材として汎用エポキシ樹脂である BisA/DDM 硬化物は、モノマー：硬化剤をモル比で 2 ： 1 の割合で混合したものを 100 °C の温度に保持されたホットプレート上 4 時間保持し、硬化を行った。硬化反応によってもたらされるセグメントの例を Scheme 4-2 に示した。BisA/DDM 硬化物の反応は第二章 Scheme 2-2 と同様である。



Scheme 4-2 Curing reaction of the BBTME cured with DDM.

4.3.4 測定方法

核磁気共鳴測定 (Nuclear Magnetic Resonance: NMR)

モノマーの ^{1}H NMR、^{1}H-^{1}H COSY (Correlation spectroscopy) NMR スペクトルは日本電子製、JEOL ECX 400-MHz により得た。モノマーと硬化物の ^{13}C NMR スペクトルはブルカー製、AvanceIII 500-MHz spectrometer により得た。室温において ^{1}H NMR は 400 MHz、^{13}C NMR は 125 MHz で測定した。本測定より、合成したモノマー及び硬化物の化学構造の確認を行った。

フーリエ変換赤外分光測定 (Fourier transform infrared spectroscopy: FT-IR)

BBTME モノマー及び硬化物の FT-IR 測定はパーキンエルマー製、Spectrum100s を使用した。KBr 透過測定を、測定範囲 450～4000 cm^{-1}、分解能 4 cm^{-1}、32 回積算の条件で行った。本測定より、硬化物の反応の確認を行った。

示差走査熱量分析測定 (Differential scanning calorimetry: DSC)

BBMTE モノマーの DSC 測定はネッチ製、DSC 204 HP を使用した。2 mg の粉体について、窒素雰囲気の下、25～350 °C の温度範囲について 20 °C min^{-1} の昇温速度にて昇温測定を行った。

偏光顕微鏡観察 (Polarized optical microscope observation: POM)

BBTME モノマーの昇温時における相転移挙動の観察はオリンパス製光学顕微鏡、BX50 F4 (Olympus Co., Ltd., 10 × eyepiece, 10 × objective lenses)にクロスニコルに配置した偏光子を保持し、ホットステージをセットして観察した。10 °C min^{-1} の昇温速度にて、観察範囲は室温から 370 °C の温度範囲で行った。DSC 測定と合わせてモノマーの転移挙動の評価を行った。

広角 X 線散乱測定 (Wide-angle X-ray scattering: WAXS)

BBTME 硬化物、Twin8e 硬化物、BisA 硬化物について、リガク製、MultiFlex を使用し、広角 X 線回折測定を行った。線源は CuKα(40 kV、40 mA)を使用し、連続法にて、3～50°の 2θ 回折角の範囲を 2° min^{-1}、0.02°の分解能で行った。測定は回折測定で行った。本測定より、硬化物の秩序構造の評価を行った。

小角 X 線散乱測定 (Small-angle X-ray scattering: SAXS)

BBTME 硬化物、BisA 硬化物について、ブルカー製、NanoStar を使用し、小角 X 線回折測定を行った。線源は CuKα(50 kV、100 mA)を使用し、1.055 m のサンプルー検出器間距離で、300 秒の露光時間にて、0.01～3.50°の 2θ 回折角の範囲を測定した。本測定より、液晶構造の層構造の評価を行った。

熱伝導率測定 (Thermal conductivity measurement)

BBTME 硬化物、BisA 硬化物について、アイフェイズ製、ai-phase mobile を使用し、室温での熱拡散率の測定を行った。また、各硬化物の比熱容量測定を ISO11357-4 に順し、Al_2O_3 を標準サンプルとして測定した。測定には 3.5mg のサンプルを用い、−10～50 °C の範囲について測定を行い、25 °C の値を室温における比熱容量の値とした。各硬化物の密度はザルトリウス製、Sartorius balance type LA230S に密度測定キット YDK01 を導入し、25 °C の EtOH を用い、浮ひょう法により算出した。熱伝導率の値は、これら熱拡散率、比熱容量、密度の値を乗算し、算出した。

4.4 結果と考察

4.4.1 新規モノマーの合成及びキャラクタリゼーション

1,8-bis[4-(4'-hydroxy-4-biphenyloxycarbonyl)-1-phenyloxy]octane (**4**)

合成により得られた化合物 **4** の化学構造は ^{1}H、^{13}C NMR と FT-IR 測定により評価した。帰属を付録に記した。^{13}C NMR スペクトル及び帰属を Figure 4-6 に示した。化合物 **4** は白色固体として得られた。

^{1}H NMR シグナルの積分値はアルキル鎖のシグナルの面積で規格化し、見積もった。^{1}H NMR から観測される各ピークの積分値の比は化学構造のプロトンの数の比と一致し、妥当であった。^{1}H、^{13}C NMR のピークシフトより、合成の確認を行った。

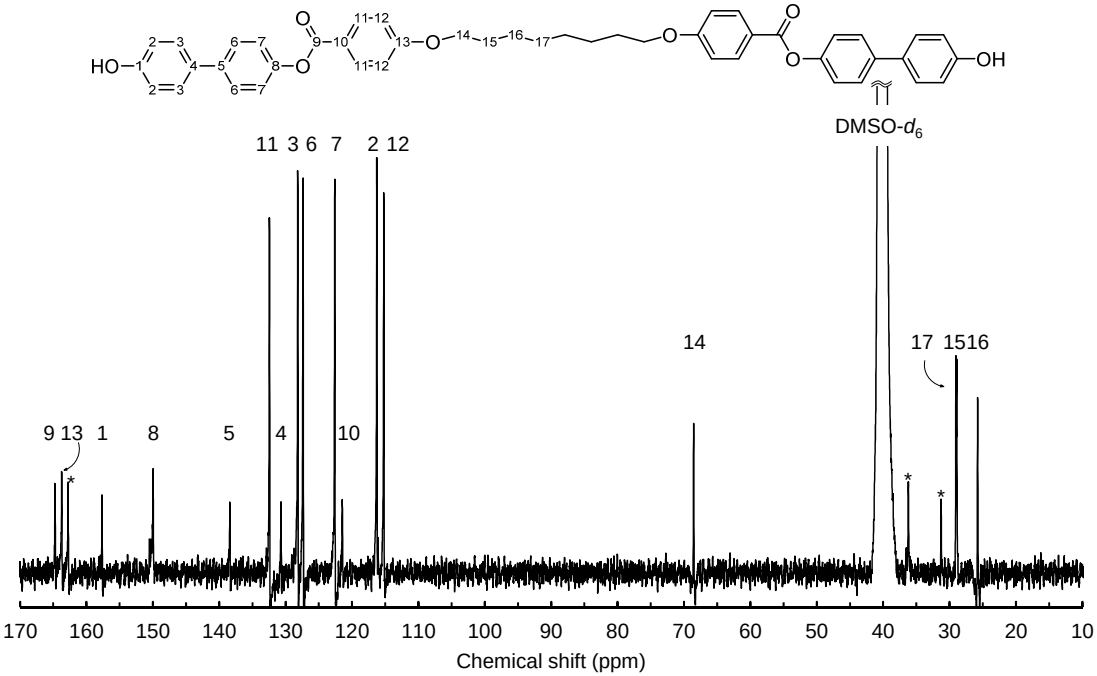


Figure 4-6 ^{13}C NMR spectrum of compound **4** and its assignment. Asterisk shows the residual solvent peaks of DMF.

1,8-bis[4-(4'-glycidyloxy-4-biphenyloxycarbonyl)-1-phenyloxy]octane (**5**)

合成により得られた化合物 **5**(BBTME monomer)の化学構造は、^{13}C、^{1}H、^{1}H-^{1}H COSY NMR と FT-IR 測定により評価した。帰属を付録に示した。^{13}C、^{1}H と ^{1}H-^{1}H NMR スペクトル及び帰属を Figure 4-7、Figure 4-8 にそれぞれ示した。BBTME モノマーは白色固体として得られた。

BBTME モノマーの ^{1}H NMR シグナルの積分値はアルキル鎖のシグナルの面積で規格化し、見積もった。^{1}H NMR から観測されるケミカルシフトの値、ピークの分裂、スピンカップリング定数、各ピークの積分値は妥当であった。l に帰属されるアルキル鎖のピークは H_2O と、g に帰属されるフェニル基のピークは $CHCl_3$ の溶媒ピークと重なっていた。それぞれのピークは ^{1}H-^{1}H COSY 測定においてクロスピークを確認し、BBTME モノマーの化学構造を同定した。また、^{1}H、^{13}C NMR 両測定結果共に前駆体や不純物のピークは確認されず、純度の高いモノマーが得られた。よって新規化合物である BBTME モノマーの合成に成功した。

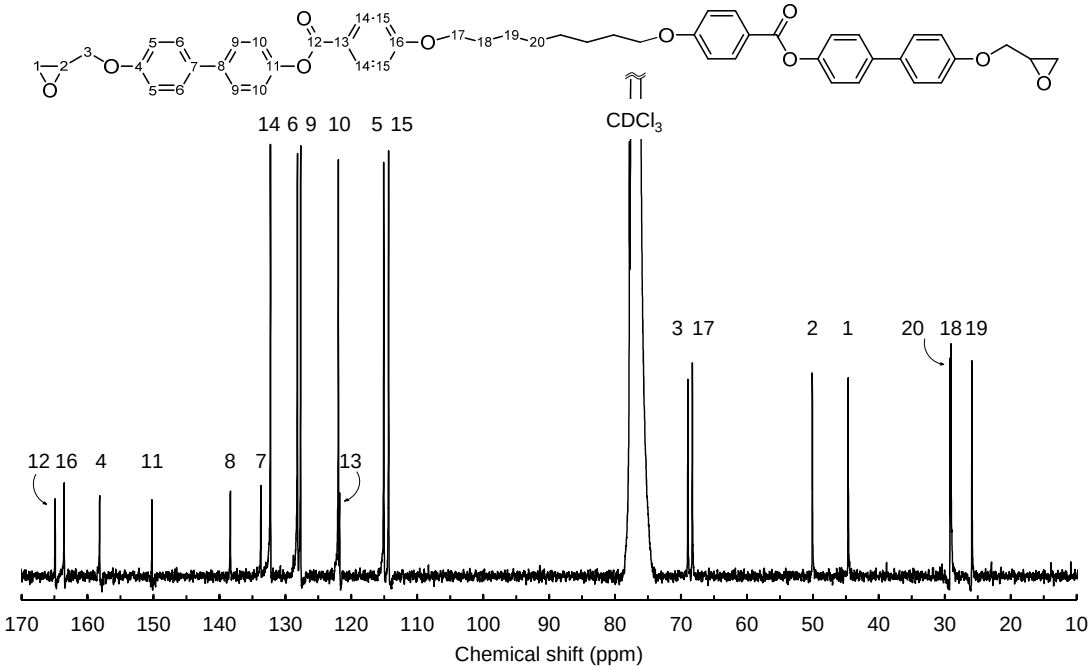


Figure 4-7 ^{13}C NMR spectrum of BBTME monomer (compound **5**) and its assignment.

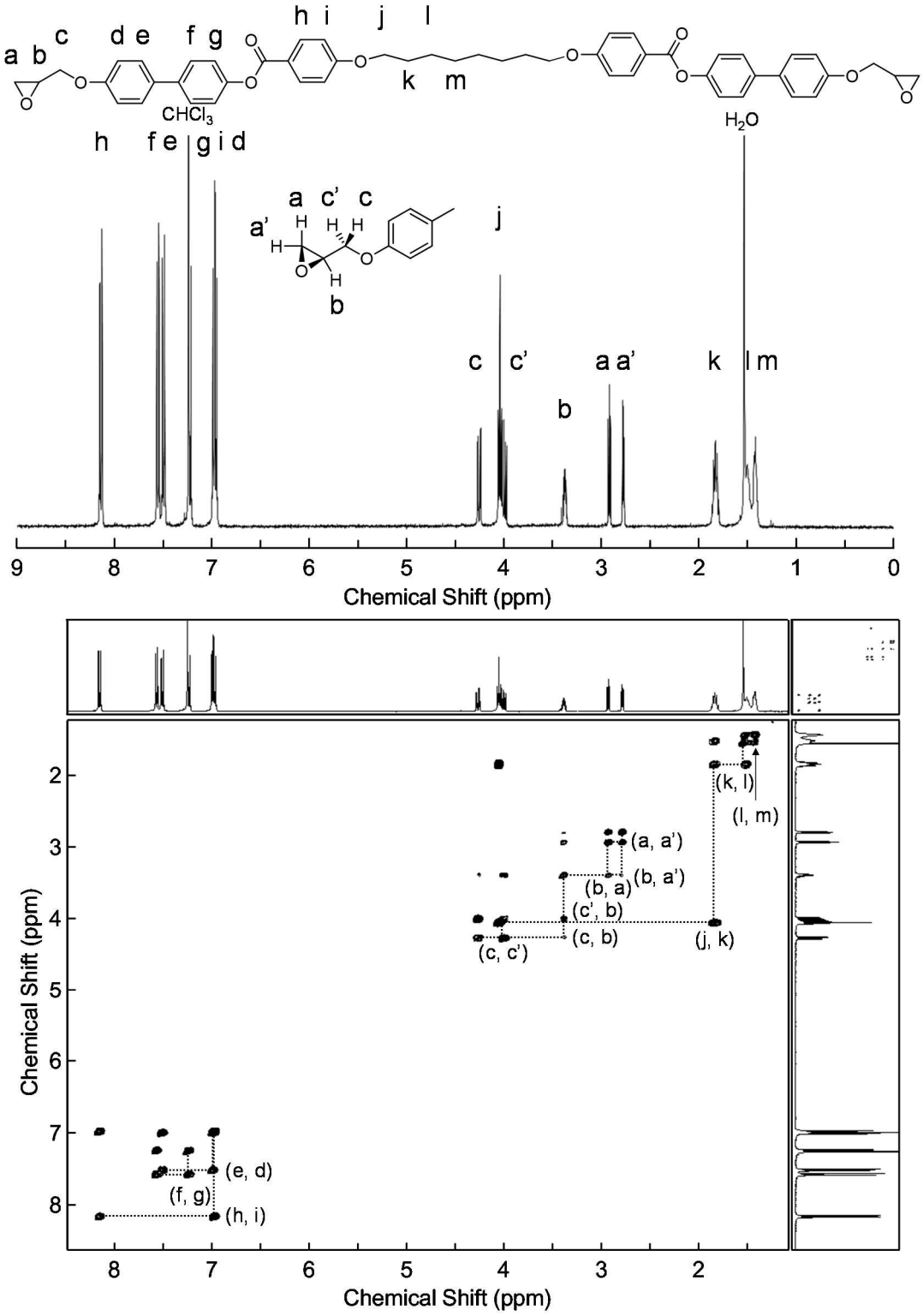


Figure 4-8 ^{1}H and ^{1}H-^{1}H COSY NMR spectra of BBTME monomer and its assignment. The cross peaks mean relation of coupling protons.

BBTME モノマーの相転移挙動の評価は DSC 測定及び POM 観察により行った。Figure 4-9、Figure 4-10 に BBTME モノマーの DSC サーモグラムと POM 観察画像をそれぞれ示した。BBMTE モノマーの DSC 測定結果は二つの吸熱ピークが確認された。DSC 測定より得られた転移温度及び転移エントロピーを Twin8e の各値とあわせて Table 4-1 に示す。BBTME モノマーの ΔH_m は ΔH_i の 8 倍であり、Twin8e と比較すると同程度の比率のエンタルピー比が確認され、典型的な液晶モノマーの転移エンタルピー比であった。液晶相を示す温度範囲である T_i–T_m(ΔT)について比較すると BBTME モノマーは Twin8e のおよそ 4 倍であり、広い範囲で液晶相を示すモノマーであることが分かった。また、POM 観察結果から、モノマーは室温(40 °C)において結晶構造であり、220 °C において流動性を有する複屈折をもたらす構造、すなわち液晶相を示し、360 °C において複屈折が消失して等方液体状態となった。

DSC と POM 観察結果と合わせ、二つのピークの内の低温のピークは結晶相-液晶相転移点、高い温度のピークは液晶相-等方液体状態の転移点であると帰属した。よって、合成により得られた新規化合物である BBTME モノマーの液晶構造とその転移挙動を確認することができた。また、未反応モノマーの結晶を残存させずに硬化剤と反応させるため、硬化温度は 194 °C より十分高い温度である 220 °C とした。

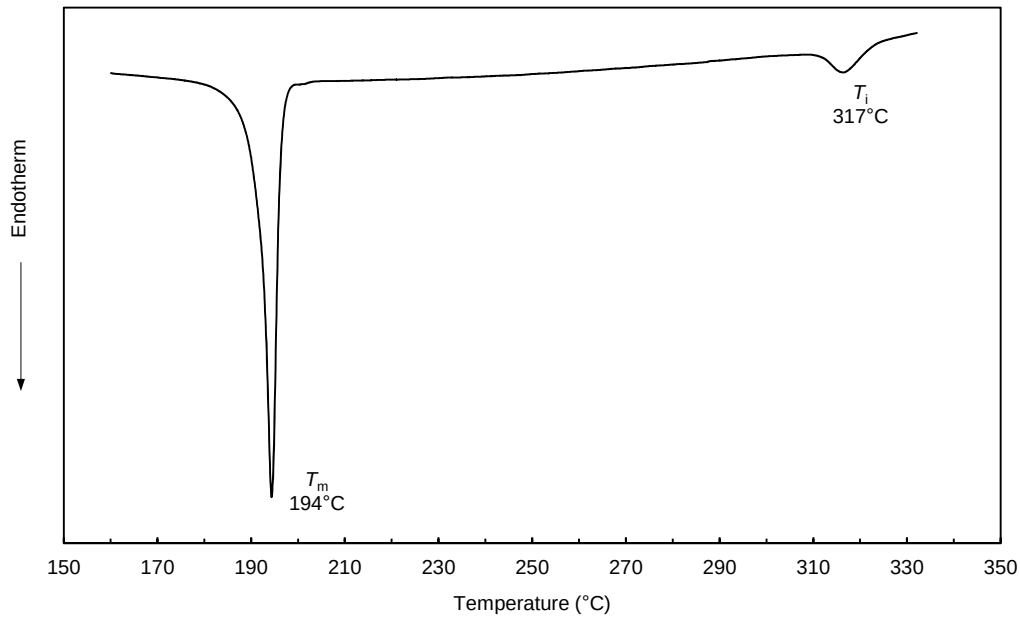


Figure 4-9 DSC trace of BBTME monomer at heating rates of 20 °C min^{-1}. The first endothermic peak is attributed to a transition from solid crystal to liquid crystal phase.

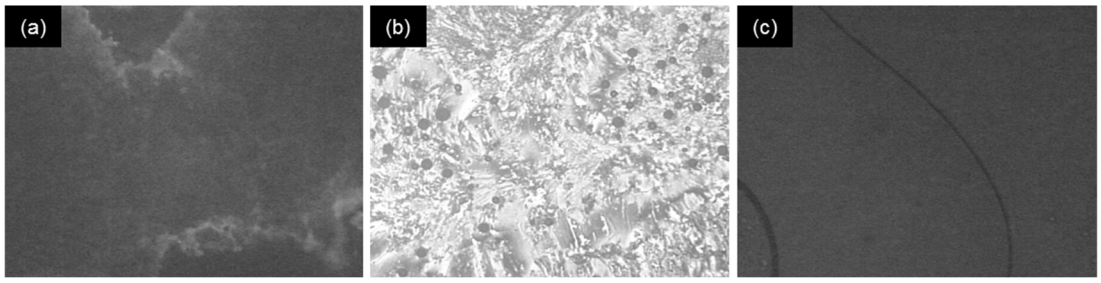


Figure 4-10 Polarised optical microscope images of the BBTME monomer: (a) 40 °C; (b) 220 °C; (c) 360 °C.

Table 4-1 Thermal properties of twin-mesogen epoxy monomers.

	T_m[a] (°C)	ΔH_m[b] (Jmol^{-1})	T_i[c] (°C)	ΔH_i[d] (Jmol^{-1})
BBTME	194	64	317	8
Twin8e*	152	151	182	18

[a] the transition temperature of the melting. [b] the enthalpy of the melting. [c] the transition temperature for liquid crystal to isotropic. [d] the enthalpy for liquid crystal to isotropic. * reference [18].

4.4.2 硬化物の反応

BBTME モノマーの DDM 硬化物は褐色固体として得られた。硬化物の硬化を確認するため、FT-IR 測定と ^{13}C NMR 測定、元素分析を行った。Figure 4-11 に BBTME モノマーと BBTME/DDM 硬化物の FT-IR スペクトルを示す。BBTME モノマーで観測された 914、3002 cm^{-1} のエポキシ基に由来するピークは、硬化物において消失することが確認された。また、モノマーと硬化材が化学結合していることを 1113 cm^{-1} のピーク強度の増加により確認した。また、DDM に確認される 3413 cm^{-1}、3335 cm^{-1} の鋭い NH 伸縮振動のピークは確認されなかった。また、^{13}C NMR スペクトルにおいて、1 級アミン由来のピークとグリシジル基由来のピークが確認されなかったことから、モノマーと硬化剤は消費されたと考えられ、3 級アミン由来のピーク(55 ppm)を確認し、開裂したグリシジル基とアミンの結合を確認した。

また、元素分析の結果から、硬化物は仕込み組成の通りの(モノマー：硬化剤 = 2 : 1)元素の構成比率であった。よって、モノマーと硬化剤は消費され、重合反応は概ね化学両論的に進んだことが分かった。これらの結果より、BBTME/DDM 硬化物が得られた。

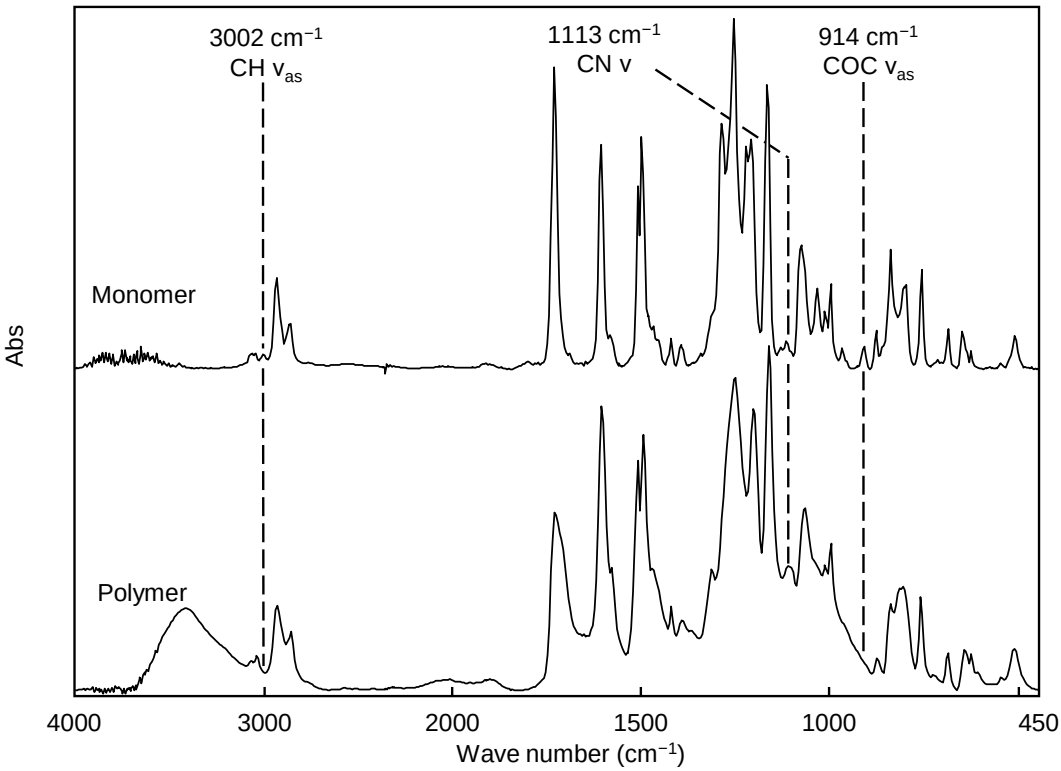


Figure 4-11 FT-IR spectra of BBTME monomer and BBTME cured with DDM.

4.4.3 硬化物の秩序構造

BBTME/DDM 硬化物の WAXS パターンを BisA/DDM 硬化物とあわせて Figure 4-12 に示す。BBTME/DDM 硬化物は $2\theta = 20°$にハローのピークトップを有し、分子鎖の平均の面間隔はブラッグの式より算出すると、0.44 nm であった。この結果より、メソゲン基のスタッキング、すなわち液晶構造を分子鎖中に凍結させている硬化物であることが明らかとなった。この値は Twin8e 硬化物の分子鎖の平均の面間隔と概ね同等であった[17]。Ober らは一般的に結晶子サイズを見積もる時にしばしば用いられる、シェラーの式を分子鎖の面間隔及びスメクチック相に由来する回折ピークの面間隔に対する相関長として適用している。ツインメソゲン型液晶性エポキシ樹脂において、硬化温度が高くなる程相関長は小さくなり、不完全なネットワークが低い硬化温度のものよりも多くなることを報告している[29]。従って相関長は分子鎖の平均の配列した量を反映するものと考えられる。BBTME/DDM 硬化物と BisA/DDM 硬化物のハローパターンに対して、ブラッグの式より面間隔(d_c)を、シェラーの式より分子鎖の相関長(L)を算出し、それぞれ Table 4-2 に示した。BBTME/DDM 硬化物の分子鎖の相関長は 3.1 nm であり BisA 硬化物の約 2 倍大きい。

BBTME/DDM 硬化物と BisA/DDM 硬化物の SAXS パターンを Figure 4-13 に示す。BBTME/DDM 硬化物において、中心散乱とは異なる円環状の回折パターンが確認された。この円環状散乱は WAXS 測定で観測される $2\theta = 20°$のハローパターンとは異なる散乱であり、BBTME/DDM 硬化物は分子鎖の面間隔である 0.44 nm とは異なる周期構造を等方的に有していると考えられる。2D イメージの円環積分から SAXS プロファイルを得てピークを確認した。ピークトップからブラッグの式より、間隔を算出し、d_s=4.3 nm の構造であることが分かった。液晶性ツインメソゲン型エポキシ樹脂において確認される高角のハローパターンと異なる、この小角領域のピークは、スメクチック液晶構造由来のピークであることが数多く報告されている[10,16,17,29,30]。よって、BBTME/DDM 硬化物もスメクチック液晶構造の秩序を有し、巨視的には等方状に存在していると考えられる。

また、BBTME/DDM 硬化物の繰り返しセグメントの化学構造について Chem3D pro 11.0 (CambridgeSoft, Inc.)より、エネルギー最小構造のシミュレーションを行った[30]。得られた構造を Figure 4-14 に示す。BBTME/DDM 硬化物の繰り返しセグメントの距離として、シミュレーションにより得られた構造の N-N 間の距離を測った。BBTME/DDM 硬化物の繰り返しセグメントの距離は 5.8 nm で、SAXS 測定結果から観測されたスメクチックの層間距離よりも小さい。これは BBTME/DDM 硬化物も Twin8e/DDM

硬化物と同様に、スメクチック液晶構造の長軸方向に対し、分子鎖が傾いているスメクチック C 相を有しているためだと考えられる。

これらの結果より、本検討において高い秩序を有すると考え、設計された新規ツインメソゲン型液晶性エポキシ樹脂は実際にスメクチック液晶構造を秩序構造として有することが明らかとなった。

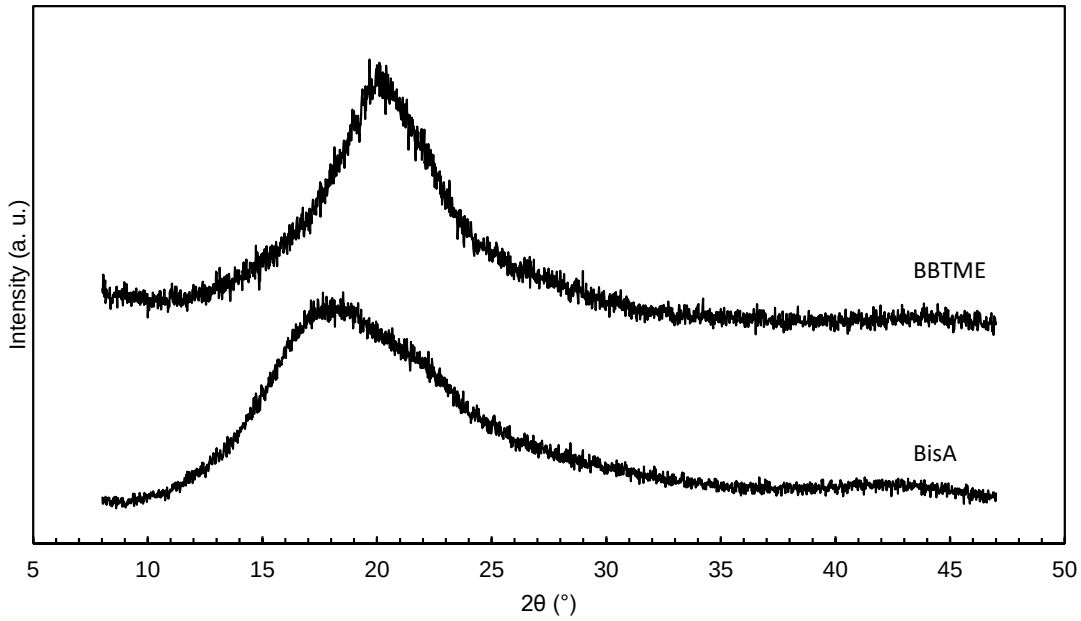


Figure 4-12 WAXS patterns of BBTME cured with DDM and BisA cured with DDM.

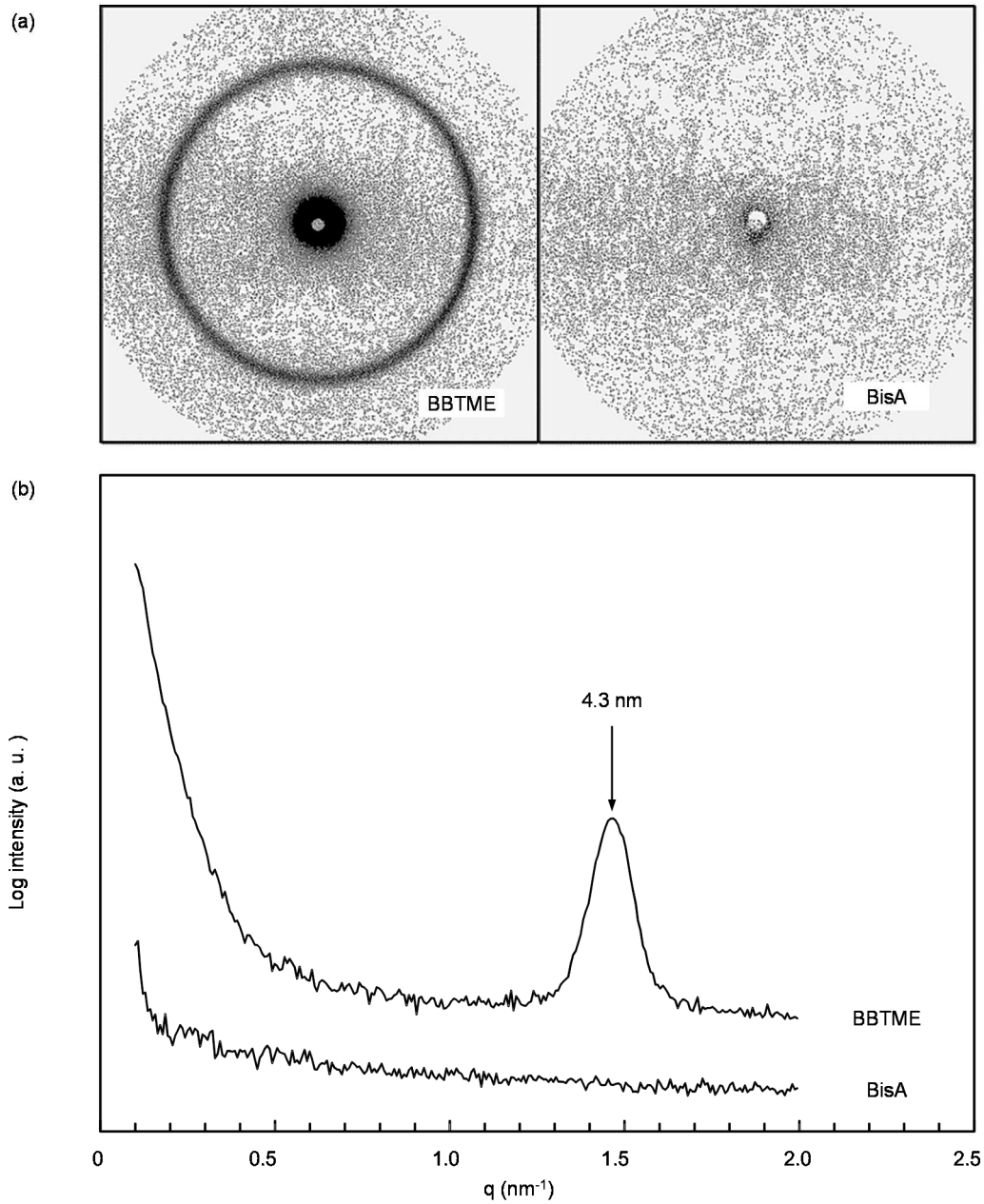


Figure 4-13 (a) 2D SAXS images and (b) 1D SAXS pattern of BBTME cured with DDM and BisA cured with DDM.

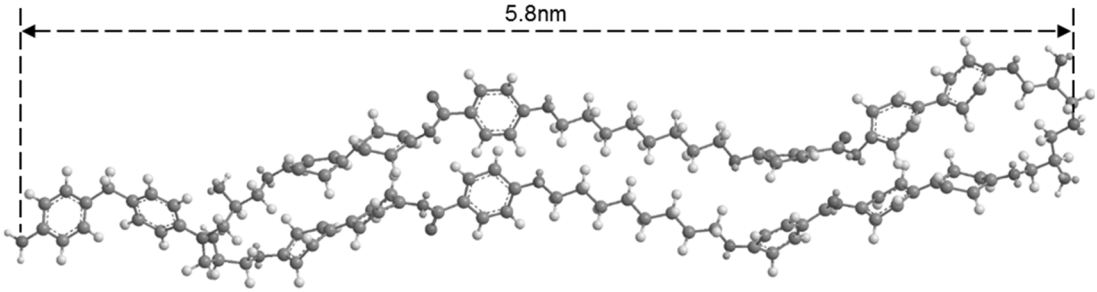


Figure 4-14 Chemical structure of repeat distance for BBTME cured with DDM.

4.4.4 硬化物の熱伝導率

BBTME/DDM 硬化物の熱拡散率は試験片の測定箇所の異なる 20 箇所を測定することで得た。20 箇所の測定値の標準偏差を算出し、標準偏差内に収まる値である 17 箇所の値を検討した。測定箇所の違いにより、熱拡散率は 3.03～7.54×10^{-7} m^2s^{-1} の値を示した。熱拡散率の平均値を算出し、比熱容量、密度を乗算し算出した熱伝導率を Table 4-2 に示した。それぞれの硬化物の密度、比熱容量に大きな差は確認されなかったが、熱拡散率の値が汎用のエポキシ硬化物とツインメソゲン型液晶性エポキシ硬化物で大きく異なることが分かった。BBTME/DDM 硬化物の熱伝導率の値は汎用の BisA/DDM 硬化物よりも 3 倍程度高いことが分かった。また、BBTME/DDM 硬化物の熱伝導率の値は汎用高分子材料の中で最も高い熱伝導率を有する高密度ポリエチレンの 0.46～0.51 $Wm^{-1}K^{-1}$ よりも高く[31]、新規高熱伝導性ツインメソゲン型液晶性エポキシ樹脂が合成できた。

また、第二章及び第三章において評価した DGOBP 硬化物と BisA 硬化物の結晶構造を持たない硬化物及び、BBTME/DDM 硬化物の分子鎖の相関長(L)と熱伝導率の関係を、Figure 4-15 に示した。汎用エポキシ樹脂とモノメソゲン型液晶性エポキシ樹脂において相関長が大きくなる程熱伝導率の値が大きい傾向が確認されたが、ツインメソゲン型液晶性エポキシ樹脂はこれらの傾向と相関しなかった。ツインメソゲン型液晶性エポキシ樹脂は小さい相関長で高い熱伝導率を示した。よって液晶性エポキシ樹脂の熱伝導率は、化学構造が異なると、分子鎖の秩序構造や、分子鎖の秩序の量のみでは決まらないことが分かった。

ツインメソゲン型液晶性エポキシ樹脂の熱伝導率の理解のため、分子設計項にて検討を行ったフェニル基濃度と熱伝導率の関係の図に BBTME/DDM 硬化物の値を合わせ、Figure 4-16 に示した。黒塗りひし形プロットは平均値を表し、黒塗り丸プロットは 17 回測定の、それぞれの値を示す。高いフェニル基濃度を有する BBTME/DDM 硬化物の熱伝導率の値は高く、示す値の範囲も広かった。また、高い熱伝導率を有することを期待し、モノマー主骨格部のフェニル基濃度を向上させた、水素貯蔵用液晶性エポキシ樹脂としてのモデル化合物である BBTME/DDM は高い熱伝導率を示したことから、分子設計指針の妥当性が検討できた。

よって液晶性エポキシ樹脂の熱伝導率は秩序構造の制御のみではなく、フェニル基濃度を含むモノマーの分子設計も重要であることが明らかとなった。

Table 4-1 Structural properties, and thermal conductivity of cured epoxy.

	d_c[a]	L[b]	d_s[c]	ρ[d]	α[e]	Cp[f]	K[g]
	(nm)	(nm)	(nm)	(gcm^{-3})	($\times10^{-7}m^2s^{-1}$)	($Jg^{-1}K^{-1}$)	($Wm^{-1}K^{-1}$)
BBTME	0.44	3.1	4.3	1.2	4.60	1.4	0.77
BisA	0.49	1.8	—	1.2	1.49	1.4	0.25

[a] d-spacing of main chain, [b] the crystallite size, [c] the d-spacing of smectic layer, [d] the density, [e] the thermal diffusivity, [f] the specific heat capacity, [g] the thermal conductivity.

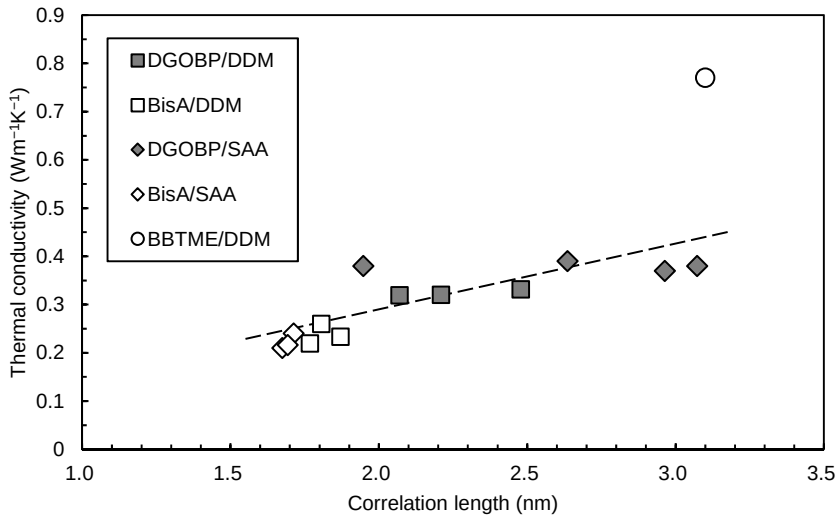


Figure 4-15 Correlation length and thermal conductivity for cured epoxy. Open square shows BBTME cured with DDM at 220 °C. Closed square shows DGOBP cured with DDM at 140, 150 and 180 °C. Closed rhombus shows DGOBP cured with SAA at 150, 170, 190 and 210 °C. Open square shows BisA cured with DDM from 100, 150 and 200 °C. Open rhombus shows BisA cured with SAA at 180, 200 and 220 °C.

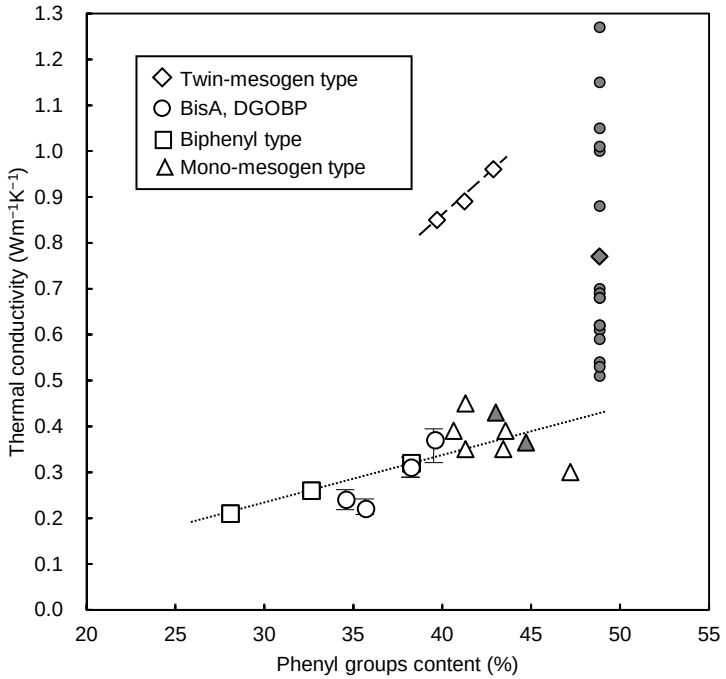


Figure 4-16 Relationship between phenyl group content and thermal conductivity of the cured epoxy. Open rhombus shows Twin8e, Twin6e and Twin4e cured with DDM. Open circle shows BisA and DGOBP different curing agent. The bars of BisA and DGOBP show the range from the different morphology. Closed triangles show DGETAM cured with mPDA and DDE. Open triangles show mono-mesogen type epoxy. Dotted line shows the approximate curve from least squares method for the conventional epoxy and mono-mesogen type epoxy. Broken line shows the guide for eyes to twin-mesogen type epoxy. Closed rhombus shows average value of BBTME cured with DDM. Closed rhombus shows measurement values of BBTME cured with DDM.

4.5 結　言

高い熱伝導率と低い水素侵入特性の両立が期待される液晶性エポキシ樹脂材料の分子設計指針を検討した。その結果、スメクチック相構造を発現し得ること、高いフェニル基の含有量を持つこと、より大きい秩序構造を得るためメソゲン基を二つ持つツインメソゲン型液晶性エポキシ化合物とすることの三点を分子設計指針として設定した。設定した指針に基づき、新規ツインメソゲン型液晶性エポキシモノマーである 1,8-ビス[4-(4'-グリシジルオキシ-4-ビフェニルオキシカルボニル)-1-オキシフェニル]オクタン (BBTME)モノマーを合成した。新規化合物である BBTME モノマーは液晶相を発現し、194～317 °C の広い温度範囲で液晶相を示した。DDM を硬化材として 220 °C の硬化温度で重合することによって新規液晶性エポキシ樹脂を得た。硬化物はスメクチック液晶構造を有し、汎用エポキシ樹脂の 3 倍程度の 0.77 $Wm^{-1}K^{-1}$ の熱伝導率を示した。また、熱伝導率はモノマーユニットのフェニル基濃度と関係があることが分かった。得られた新規液晶性ツインメソゲン型液晶性エポキシ樹脂の熱伝導率は期待通りに高い値を示した。よって、提案した分子設計指針の妥当性が示唆された。

参考文献

1) Choy C L, Lau K W E, Wong Y W, Ma H M, Yee A F. *Polym Eng Sci* 1996;**36**(6): 827–834.
2) Kato T, Nakamura T, Agari Y, Ochi, M. *J Appl Polym Sci* 2007; **104**(5): 3453–3458.
3) Geibel K, Hammerschmidt A, Strohmer F. *Adv Mater* 1993;**5**(2): 107–109.
4) Harada M, Ochi M, Tobita M, Kimura T, Ishigaki T, Shimoyama N, Aoki H. *J Polym Sci Polym Phys* 2003**41**(14): 1739–1743.
5) Harada M, Hamaura N, Ochi M, Agari Y. *Composites Part B*, 2013;**55**: 306–313.
6) Yoshihara S, Tokita M, Ezaki T, Nakamura M, Sakaguchi M, Matsumoto K, Watanabe J. *J Appl Polym Sci* 2014;**131**(6): 39896.
7) Giang T, Park J, Cho I, Ko Y, Kim J. *Polym Compos* 2013;**34**(4): 468–476.
8) Song S H, Katagi H, Takezawa Y. *Polymer* 2012;**53**(20): 4489–4492.
9) Mossety-Leszczak B, Włodarska M, Iwan A, Schab-Balcerzak E. ch. 5, 125–52 (Transworld Research Network, India, 2011) ISBN: 978-81-7895-523-0.
10) Barclay G G, Ober C K, Papathomas K I, Wang D W. *J Polym Sci A Polym Chem* 1992;**30**(9): 1831–1843.
11) Sue H-J, Earls J, Jr R H, Villarreal M, Garcia-Meitin E, Yang P, Cheatham C, Plummer C. *Polymer* 1998;**39**(20): 4707–4714.
12) Ochi M, Takashima H. *Polymer* 2001;**42**(6): 2379–2385.
13) Huo L, Gao J, Du Y, Chai Z. *J Appl Polym Sci* 2008;**110**(6): 3671–3677.
14) Włodarska M, Mossety-Leszczak B, Bąk G W, Galina H, Ledzion R. *Opto-Electron Rev* 2009;**17**(2): 105–111.
15) Xiao Y, Cao L, Feng J, Yuan L. *J Appl Polym Sci* 2012;**126**(2): 527–535.
16) Harada M, Ando J, Yamaki M, Ochi M. *J Appl Polym Sci* 2015; **132**(1): 41296.
17) Shiota A, Ober C K. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 1996;**34**(7): 1291–1303.
18) Akatsuka M, Takezawa Y. *J Appl Polym Sci* 2003;**89**(9): 2464–2467.

19)Choi E-J, Ahn H-K, Lee J K, Jin J-I. *Polymer* 2000;**41**(21): 7617–7625.
20)Ribera D, Mantecón A, Serra A. *Macromol Chem Phys* 2001;**202**(9): 1658–1671.
21)Ochi M, Hori D, Watanabe Y, Takashima H, Harada M. *J Appl Polym Sci* 2004;**92**(6): 3721–3729.
22)Zhou D, Lu M, Liang L, Shen T, Xiao W. *Polym Eng Sci* 2012;**52**(6): 1375–1382.
23)Hao J F, Gui D, Liu J, Zeng W. Proceedings of International Conference on Electronic Packaging Technology and High Density Packaging; 2011 Aug 8-11; Shanghai, China. New York: IEEE; 2011. p. 289-292.
24)Farren C, Akatsuka M, Takezawa Y, Itoh Y. *Polymer* 2001;**42**(4): 1507–1514.
25)Akatsuka M, Takezawa Y, Farren C. *IEEJ Trans FM* 2003; **123**(7): 687–692.
26)Giang T, Kim J. J Electron Mater "Effect of Liquid-Crystalline Epoxy Backbone Structure on Thermal Conductivity of Epoxy–Alumina Composites" *J Electron Mater* 2016; pp. 1-10. in press.
27)Choi E-J, Choe B-K, Kim J-H, Jin J-Il. *Bull Korean Chem Soc* 2000;**21**(1): 110–117.
28)Griffin A C, Havens S J. *J Polym Sci Polym Phys Ed* 1981;**19**(6): 951–969.
29)Shiota A, Ober C K. *Polymer* 1997;**38**(23): 5857–567.
30)Li Y, Badrinarayanan P, Kessler M R. *Polymer* 2013;**54**(12): 3017–325.
31)Zehev T, Costas G G. ch. 5, 139 (John Wiley and Sons, New York, 1979) ISBN: 0-471-84320-2

第五章　結　論

2014 年に実用化された燃料電池自動車（FCV）は、水素を 70MPa の高圧ガスとして搭載している。その容器には Type IV と呼ばれる内層に樹脂ライナーを持つ炭素繊維強化樹脂複合容器が用いられている。FCV に燃料を充填する水素ステーションにおいては、ガソリン車の給油時間に相当する充填時間 3 分が求められている。水素ステーションでは水素を急速に圧縮することによる高圧水素容器の温度上昇を避けるため、充填の際、水素を事前に −40 °C まで冷却するプレクールが行われている。一般的に、Type IV 高圧水素容器を構成するエポキシ樹脂、ポリアミド、ポリエチレンなどの樹脂材料の熱伝導率は、金属材料に比して低い。これらの高圧水素容器を構成する樹脂材料の熱伝導性の向上により、水素充填時の温度上昇が抑制されることが期待できる。これによりプレクール温度を高く設定することが期待でき、水素ステーションの運営コストの低減につながると考えられる。

高圧水素容器を構成する材料の一つであるエポキシ樹脂は、その高い強度特性や化学的安定性から、電気・電子機器の絶縁材料など、様々な用途に汎用的に使用されている。電気絶縁材料においても放熱性の向上が求められており、様々な研究グループにより液晶性を示すメソゲン基を持つエポキシ化合物を用い、エポキシ樹脂に液晶構造を導入することによる熱伝導率向上に関する検討が進められている。

本研究は、高圧水素容器用材料として適用し得る液晶性エポキシ樹脂材料の創出を目標として、その分子設計指針に関する検討を行ったものである。高圧水素容器の信頼性の観点で課題となる高圧水素環境下における材料中への水素侵入特性と、高い熱伝導性を両立する材料開発のための分子設計指針確立を目的として、研究を進めた。

以下に、各章において得られた結果を示した。

第一章では、本研究の背景と目的を示した。水素充填時における高圧水素容器の課題について述べ、液晶性エポキシ樹脂の意義について記した。

第二章では、高圧水素容器に適用し得る汎用エポキシ樹脂の代替材料として、モノメソゲン型液晶性エポキシ化合物である4,4’-ジグリシジルオキシビフェニル(DGOBP)を選定し、4,4’-ジアミノジフェニルメタン(DDM)を硬化剤として用いた樹脂の秩序構造と水素侵入量の関係を検討した。その結果、DGOBP/DDM硬化物の秩序構造は硬化温度によって制御する事が可能であり、130 °C以下では結晶構造が確認され、それ以上の温度で硬化した場合、ネマチック液晶構造を示すことが判明した。また、結晶化度は硬化温度が低くなる程高くなった。

この結果に基づき、100 °Cから180 °Cの範囲の硬化温度により異なる秩序構造を有するDGOBP/DDM硬化物試験片を作製した。結晶化度は硬化温度が低くなる程高くなった。130 °C、120 °C、110 °C、100 °Cで硬化した硬化物はそれぞれ、19%、27%、32%、36%の結晶化度であった。これらの試験片について秩序構造を決定した上で、熱伝導率、水素侵入特性を評価し、試験片の結晶構造、液晶構造との相関を検討した。DGOBP/DDM硬化物の熱伝導率は0.29～0.33 $Wm^{-1}K^{-1}$であり、汎用エポキシ樹脂の0.22～0.26 $Wm^{-1}K^{-1}$よりも高く、結晶化度による差は確認されなかった。これに対し、90MPa水素曝露後の水素侵入量や水素拡散係数は、それぞれ403～1271 wt·ppm、3.77×10^{-12}～1.26×10^{-11} m^2s^{-1}であり、いずれの試験片も秩序構造を有することで、秩序構造を持たない汎用エポキシ樹脂の値である1682～2012 wt·ppm、3.02×10^{-11}～4.25×10^{-11} m^2s^{-1}より小さくなった。ネマチック液晶構造を持つ試験片よりより稠密な秩序構造である結晶構造を持つ試験片の方が1/2～1/3程度、水素侵入量、水素拡散係数は小さく、結晶構造を持つ試験片では結晶化度が高くなるほど小さくなった。

第三章では、結晶構造とネマチック液晶構造の間の秩序を有する構造である、スメクチック液晶構造と水素侵入量、熱伝導率の関係を検討した。スルファニルアミド(SAA)を硬化剤として用いてDGOBPを硬化し、スメクチック液晶構造を有する硬化物を得た。140 °Cから210 °Cの範囲で作製したDGOBP/SAA硬化物試験片の高次構造は、150 °Cから190 °Cの範囲で硬化した場合スメクチック液晶構造を示し、140℃では結晶構造、210 °Cではネマチック液晶構造を示した。これらの試験片の熱伝導率は0.32～0.39 $Wm^{-1}K^{-1}$であり、汎用エポキシ樹脂の0.21～0.24 $Wm^{-1}K^{-1}$より高い値を示し、秩序構造による差は認められなかった。また、スメクチック液晶構造を持つ試験片の水素侵入量は469～621 wt·ppmであり、DDM硬化系において発現した結晶構造、ネマチック液晶構造を有する硬化物の中間の値となった。以上の結果から、DGOBP/SAA硬化物のスメクチック構造は高い熱伝導率と低い水素侵入特性を有する事が判明した。

第四章では、前章までに得られた結果及び既報の結果に基づき、高い熱伝導率と低い水素侵入特性の両立が期待される液晶性エポキシ樹脂材料の分子設計指針を検討した。その結果、スメクチック相構造を発現し得ること、高いフェニル基の含有量を持つこと、より大きい秩序構造を得るためメソゲン基を二つ持つツインメソゲン型液晶性エポキシ化合物とすることの三点を分子設計指針として設定した。設定した指針に基づき、ビフェニルベンゾエート基をメソゲンとして二個有する新規ツインメソゲン型エポキシ化合物である1,8-ビス[4-(4'-グリシジルオキシ-4-ビフェニルオキシカルボニル)-1-オ

キシフェニル]オクタン (BBTME)を設計し、合成した。DDMを硬化剤として用い、220 °C硬化した試験片はスメクチック構造を有し、0.77 $Wm^{-1}K^{-1}$の高い熱伝導率を示した。これらの結果から、提案した分子設計指針の妥当性が示唆された。

第五章では本論文を総括した。

略　号

Sign	Unit		
J	(Hz)	:	Spin coupling constant
mp	(°C)	:	Melting point
d_c	(nm)	:	*d*-space of main chain
T_g	(°C)	:	Glass transition temperature
T_c	(°C)	:	Melting point of crystal phase
T_m	(°C)	:	Melting point
T_i	(°C)	:	Melting of isotropic liquid
E'	(Pa)	:	Storage modulus
ρ	(gcm^{-3})	:	Density
L	(nm)	:	Correlation length
K	($Wm^{-1}K^{-1}$)	:	Thermal conductivity
ρ_{MC}	($gmol^{-1}$)	:	Molecular weight between crosslink points
l	(m)	:	Thickness of specimen
r	(m)	:	Radius of specimen
ρ	(gcm^{-3})	:	Density of specimen
DOC	(%)	:	Degree of crystallinity
C_R^{H}	(wt·ppm)	:	Remaining hydrogen content
C_0^{H}	(wt·ppm)	:	Hydrogen content at time of decompression $= C_H$
D_H	(m^2s^{-1})	:	Diffusion coefficient
ρ_p	(%)	:	Phenyl group content
M_{phenyl}	($gmol^{-1}$)	:	Molecular weight of sum of phenyl group
$M_{polymer}$	($gmol^{-1}$)	:	Molecular weight of polymer segment
α	(m^2s^{-1})	:	Thermal diffusivity
Cp	($Jg^{-1}K^{-1}$)	:	Specific heat capacity
d_s	(nm)	:	*d*-spacing of smectic layer
π	—	:	Pi
β_n	—	:	Root of the zero-order Bessel function
β_1	—	:	Root of the first-order Bessel function
ν	—	:	Wave number
TTT	—	:	Time–temperature–phase transformation

測　定

DSC	:	Differential scanning calorimetry
SEC	:	Size exclusion chromatography
POM	:	Polarized optical microscope
NMR	:	Nuclear Magnetic Resonance
IR	:	Infrared spectroscopy
DMA	:	Dynamic mechanical analysis
WAXS	:	Wide-angle x-ray scattering
LFA	:	Laser flash analysis
TDA	:	Thermal desorption gas analysis
SAXS	:	Small-angle x-ray scattering
MM2	:	Energy minimized by Chem3D

モノマーと硬化物の略称

BisA	:	2,2-bis(4-diglycidyloxyphenyl)propane
DGOBP	:	4,4′-diglycidyloxybiphenyl
BBTME	:	1,8-bis[4-(4'-glycidyloxy-4-biphenyloxycarbonyl)-1-phenyloxy]octane
DDM	:	4,4′-diaminodiphenyl methane
SAA	:	Sulfanilamide
BIsA/DDM	:	BisA cured with DDM
BisA/SAA	:	BisA cured with SAA
DGOBP/DDM	:	DGOBP cured with DDM
DGOBP/SAA	:	DGOBP cured with SAA
BBTME/DDM	:	BBTME cured with DDM
Twin8e/DDM	:	Twin8e cured with DDM

付　録

エポキシモノマー及び硬化物の帰属

4,4′-diglycidyloxybiphenyl: DGOBP monomer

^{1}H NMR; ^{13}C NMR; IR

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$, δ): 7.49 (d, *J* = 9 Hz, 4H, Ar H), 7.00 (d, *J* = 9 Hz, 4H, Ar H), 4.27 (dd, *J* = 11 and 3 Hz, 2H, glycidyl CH_2), 4.03 (dd, *J* = 11 and 6 Hz, 2H, glycidyl CH_2), 3.40 (m, 2H, glycidyl CH_2), 2.94 (dd, *J* = 5 and 4 Hz, 2H, epoxy CH_2), 2.80 ppm (dd, *J* = 5 and 3 Hz, 2H, epoxy CH_2); ^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$, δ): 157.8 (O$\underline{C}$-CHCHCAr), 134.0 (OCCHCH$\underline{C}$Ar), 127.8 (OCCH$\underline{C}$HCAr), 115.0 (O-C$\underline{C}$HCHCAr), 69.0 (CH_2OCH$\underline{C}H_2$O), 50.1 (CH_2O$\underline{C}$HCH$_2$O), 44.7 ppm ($\underline{C}H_2$OCHCH$_2$O); IR (KBr): ν = 3063 (w; ν_{as} (Ar CH)), 3041 (w; ν_s (Ar CH)), 3008 (w; ν_s (epoxy CH)), 2929 (w; ν_{as} (CH)), 2877 (w; ν_s (CH)), 1606 (s; ν (Ar ring)), 1501 (s; δ (Ar ring)), 1244 (s; ν_{as} (COC)), 1180 (m; δ (Ar CH)), 1134 (m; δ (Ar CH)), 1037 (s; ν_s (COC)), 911 (m; ν_{as} (epoxy COC)), 814 (s; γ (Ar CH)), 762 cm^{-1} (m; γ (Ar CH)), mp: 160 °C.

1,8-bis[4-(4′-hydroxy-4-biphenyloxycarbonyl)-1-phenyloxy]octane (**4**): Precursor compound of BBTME monomer

^{1}H NMR; ^{13}C NMR; IR; Elemental analysis

^{1}H NMR (400 MHz, DMSO-d_6): δ 8.17 (d, *J* = 8 Hz, 4H, Ar H), 7.73 (d, *J* = 8 Hz, 4H, Ar H), 7.59 (d, *J* = 8 Hz, 4H, Ar H), 7.38 (d, *J* = 8 Hz, 4H, Ar H), 7.21 (d, *J* = 8 Hz, 4H, Ar H), 6.98 (d, *J* = 8 Hz, 4H, Ar H), 4.19 (t, *J* = 6 and 7 Hz, 4H, alkyl CH_2), 1.85 (p, *J* = 7 Hz, 4H, alkyl CH_2), 1.53 (m, 4H, alkyl CH_2), 1.45 ppm (m, 4H, alkyl CH_2); ^{13}C NMR (125 MHz, DMSO-d_6): δ 164.7 (HOArArOO$\underline{C}$Ar), 163.7 (CCHCH$\underline{C}$Oalkyl), 157.7 (HO$\underline{C}$CHCHC), 150.0 (CCHCH$\underline{C}$OOCAr), 138.4 (HOAr$\underline{C}$CHCHC), 132.5 (ArOOCC$\underline{C}$HCHC), 130.7 (HOCCHCH$\underline{C}$), 128.2 (HOCCH$\underline{C}$HC), 127.4 (HOArC$\underline{C}$HCHC), 122.6 (HOArCCH$\underline{C}$HC), 121.5 (ArOOC$\underline{C}$CHCHC), 116.3 (HOC$\underline{C}$HCHC), 115.2 (CCH$\underline{C}$HCOalkyl), 68.6 (ArO$\underline{C}H_2CH_2CH_2CH_2$), 29.0 (ArOCH$_2CH_2CH_2\underline{C}H_2$), 28.9 (ArOCH$_2\underline{C}H_2CH_2CH_2$), 25.8 ppm (ArO-CH$_2CH_2\underline{C}H_2CH_2$); IR (KBr): ν = 3391 (s; ν (OH)), 2939 (w; ν_{as} (CH)), 2856 (w; ν_s (CH)), 1732 (s; ν (ester C=O), 1606 (s; ν (Ar ring)), 1498 (s; δ (Ar ring)), 1256 (s; ν_{as} (COC)), 1165 (m; δ (Ar CH)), 1069 (s; ν_s (COC)), 844 (s; γ (Ar CH)), 763 cm^{-1} (m; γ (Ar CH)); analysis (calcd.,

found for $C_{46}H_{42}O_8$): C (76.44, 74.97), H (5.86, 5.99), O (17.71, 19.04); mp: 280 °C.

1,8-bis[4-(4′-glycidyloxy-4-biphenyloxycarbonyl)-1-phenyloxy]octane (**5**): BBTME monomer

^{1}H NMR; ^{13}C NMR; IR; Elemental analysis

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$,): δ 8.15 (d, *J* = 8 Hz, 4H, Ar H), 7.57 (d, *J* = 8 Hz, 4H, Ar H), 7.51 (d, *J* = 8 Hz, 4H, Ar H), 7.24 (d, *J* = 8 Hz, 4H, Ar H), 6.99 (d, *J* = 8 Hz, 4H, Ar H), 6.97 (d, *J* = 8 Hz, 4H, Ar H), 4.26 (dd, *J* = 11 and 3 Hz, 2H, glycidyl CH_2), 4.05 (t, *J* = 6 and 7 Hz, 4H, alkyl CH_2), 4.02 (dd, *J* = 15 and 6 Hz, 2H, glycidyl CH_2), 3.38 (m, 2H, glycidyl CH_2), 2.92 (t, *J* = 5 and 4 Hz, 2H, epoxy CH_2), 2.78 (dd, *J* = 5 and 3 Hz, 2H, epoxy CH_2), 1.84 (p, *J* = 6 and 7 Hz, 4H, alkyl CH_2), 1.54 (m, 4H, alkyl CH_2), 1.43 ppm (m, 4H, alkyl CH_2); ^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ 165.1 (ArArOO$\underline{C}$Ar), 163.7 (CCHCH$\underline{C}$Oalkyl), 158.3 (glycidylO$\underline{C}$CHCHC), 150.2 (CCHCH$\underline{C}$OOCAr), 138.5 (OAr-$\underline{C}$CHCHCO), 133.4 (glycidylOCCHCH$\underline{C}$Ar), 132.3 (ArOOCC$\underline{C}$HCHC), 128.2 (glycidylOCCH$\underline{C}$HC), 127.7 (ArC$\underline{C}$HCHC), 122.0 (ArCCH$\underline{C}$HC), 121.8 (ArOOC$\underline{C}$CHCHC), 115.1 (glycidylOC$\underline{C}$HCHC), 114.4 (CCH$\underline{C}$HC-Oalkyl), 69.0 (CH_2OCH$\underline{C}H_2$OAr), 68.3 (ArO$\underline{C}H_2CH_2CH_2CH_2$), 50.1 ($CH_2$-O$\underline{C}HCH_2$OAr), 44.7 ($\underline{C}H_2OCHCH_2$OAr), 29.2 (ArO$CH_2CH_2CH_2\underline{C}H_2$), 29.1 (ArO$CH_2\underline{C}H_2CH_2CH_2$), 25.9 ppm (ArO$CH_2CH_2\underline{C}H_2CH_2$); IR (KBr): ν = 3063 (w; ν_{as} (Ar CH)), 3044 (w; ν_s (Ar CH)), 3002 (w; ν_s (epoxy CH)), 2934 (w; ν_{as} (CH)), 2857 (w; ν_s (CH)), 1732 (s; ν (ester C=O), 1608 (s; ν (Ar ring)), 1499 (s; δ (Ar ring)), 1256 (s; ν_{as} (COC)), 1167 (m; δ (Ar CH)), 1080 (s; ν_s (COC)), 914 (m; ν_{as} (epoxy COC)), 843 (s; γ (Ar CH)), 762 cm^{-1} (m; γ (Ar CH)); analysis (calcd., found for $C_{52}H_{50}O_{10}$): C (74.80, 74.20), H (6.04, 6.13), O (19.16, 19.67); mp: 194 °C.

BBTME cured with DDM

IR; ^{13}C NMR; Elemental analysis

^{13}C NMR (125 MHz): δ 167 (ArArOO<u>C</u>Ar), 164 (CCHCH<u>C</u>Oalkyl), 158 (glycidylO<u>C</u>CHCHC), 150 (CCHCH<u>C</u>OOCAr, CCHCH<u>C</u>N), 137 (OAr-<u>C</u>CHCHCO), 132 (glycidylOCCHCH<u>C</u>Ar, ArOOCC<u>C</u>HCHC, CCH<u>C</u>HCN), 128 (glycidylOCCH<u>C</u>HC, ArC<u>C</u>HCHC), 122 (ArCCH<u>C</u>HC, ArOOC<u>C</u>CHCHC), 115 (glycidylOC<u>C</u>HCHC, CCH<u>C</u>H-COalkyl, <u>C</u>CHCHCN, CCH<u>C</u>HCN), 69 (CH_2O-CH<u>C</u>H_2OAr, ArO<u>C</u>$H_2CH_2CH_2CH_2$, NCH_2<u>C</u>HOHCH_2OAr, NCH$_2$CHOH<u>C</u>H_2OAr), 55 (N<u>C</u>H_2CHOHCH_2OAr), 47 (N<u>C</u>H_2CHOHCH_2OAr), 30 ppm (ArOCH_2CH_2-CH_2<u>C</u>H_2, ArOCH_2<u>C</u>$H_2CH_2CH_2$, ArOCH_2CH_2<u>C</u>H_2CH_2); IR (KBr): ν = 3427 (s; ν_{as} (OH)),3066 (w; ν_{as} (Ar CH)), 3037 (w; ν_s (Ar CH)), 2931 (w; ν_{as} (CH)), 2856 (w; ν_s (CH)), 1730 (s; ν (ester C=O), 1605 (s; ν (Ar ring)), 1497 (s; δ (Ar ring)), 1113 (w; ν (CN)), 1255 (s; ν_{as} (COC)), 1164 (m; δ (Ar CH)), 1070 (s; ν_s (COC)), 844 (s; γ (Ar CH)), 763 cm^{-1} (m; γ (Ar CH)); analysis (calcd., found for $C_{117}H_{114}N_2O_{20}$): C (75.22, 74.50), H (6.15, 6.08), N (1.50, 1.62), O (17.13, 17.80).

本論文に関する原著論文

Hydrogen characteristics and ordered structure of mono-mesogen type liquid-crystalline epoxy polymer.
Kawamoto S, Fujiwara H, Nishimura S. *Int J Hydrogen Energy* 2016;**41**(18):7500–7510.

Synthesis of biphenyl benzoate twin-mesogen epoxy polymer and its thermal conductivity *J Appl Polym Sci* to be submitted.

謝　辞

本研究の遂行、学位論文の執筆に当たり、多大なる御指導を賜りました九州大学大学院機械工学部門　西村伸教授に心より深く感謝を申し上げさせて頂きます。
西村伸教授には学術的な深い御指導を頂くと共に、一人の研究者として議論をさせて頂きました。それのみならず、研究に対する姿勢、社会の仕組み及び在り方等、様々な御指導を賜りました。重ねまして拝謝致します。

副査として査読を引き受けて下さいました九州大学機械工学部門　杉村丈一教授、応用化学部門　田中敬二教授に御礼申し上げさせて頂きます。杉村丈一教授には折々、激励を頂くと共に水素工学に関する数々の御指導を頂きました。田中敬二教授には化学の観点から多くの御指導及び御助言を頂きました。御多忙の折、御指導頂きましたことを重ねまして深謝致します。
また、常に御指導、御助言やお気遣いを頂きました九州大学水素材料先端科学研究センター　藤原広匡准教授に厚く御礼申し上げさせて頂きます。

本研究を着手するに当たり、重要な研究提案及び進学の提案を頂きましたと共に、熱伝導率の基礎、応用の学問に関する知見を頂きました工学院大学応用化学科　伊藤雄三教授に心より感謝をさせて頂きます。結晶構造の知見に関しまして御指導頂きましたと共に、実験作業に関する心構え等御指導頂きました、九州大学クリーンエネルギー社会システム研究部門　葛西昌弘准教授に感謝させて頂きます。また、化学、構造学的な知見について御指導頂きました九州大学水素材料先端科学研究センター　榎本一之特任准教授に感謝致します。高分子物理学に関する御助言を頂くと共に、本研究の着手のきっかけを頂きました九州大学水素材料先端科学研究センター　小野皓章特任助教に感謝致します。合成を行うに当たり、多くの御指導を頂きました工学院大学応用化学科　川井忠智准教授、名取洸様に深く御礼申し上げます。学会参加の折等に社会勉強をさせて頂きましたと共に、博士論文執筆にあたる心構えを御助言頂きました NOK 株式会社　古賀敦博士に感謝致します。

また、本論文全ての水素曝露実験を御協力頂きました田中史浩様、日々、議論にお付き合い頂きました大山恵子様並びに、水素機能材料学研究室及び水素材料先端科学研究センターの皆様に御礼申し上げます。

そして、サーンエンジニアリング株式会社の皆様、センター企画室の皆様、機械工学部門事務室の皆様を含めます関係者の方々の御理解、御協力がなければ本論文を作成することは出来ませんでした。誠にありがとうございました。

最後に、遠くより見守って下さいました母に深く感謝致します。