

博士論文

シアナート樹脂の機械特性向上と
硬化温度低減に関する研究
(Research for improving mechanical
properties and lowering curing
temperature of cyanate ester resin)

横浜国立大学大学院
工学府

伊豆 佳祐
(Keisuke Izu)

学位授与 2020年6月

目次

第1章 序論

- 1.1. 本研究の目的と内容
- 1.2. 緒論
 - 1.2.1. シアナート樹脂の歴史および合成方法
 - 1.2.2. シアナート樹脂の特徴
 - 1.2.3. シアナート樹脂の用途
 - 1.2.4. シアナート樹脂の重合機構
- 1.3. 研究背景
 - 1.3.1. シアナート樹脂の課題
 - 1.3.2. シアナート樹脂の硬化促進の手法
 - 1.3.3. シアナート樹脂の強靱化の手法
 - 1.3.3.1. 改質剤ポリマーの添加による強靱化
 - 1.3.3.2. ゴム、エラストマーによる強靱化
 - 1.3.3.3. エンジニアリングプラスチックによる強靱化
 - 1.3.3.4. *In situ* 重合法による強靱化
- 1.4. 参考文献

第2章 フェノール性 OH 基含有改質剤ポリマーの *in situ* 生成を利用したシアナート樹脂の高性能化と硬化温度の低減

- 2.1. 緒言
- 2.2. 実験
 - 2.2.1. 使用した化合物
 - 2.2.2. DSC 測定用樹脂混合物の作製
 - 2.2.3. HPMI の BADCY に対する反応挙動調査のための硬化物の作製
 - 2.2.4. 改質硬化物の作製
 - 2.2.5. 測定
- 2.3. 結果と考察
 - 2.3.1. HPMI のシアナート樹脂に対する硬化促進効果の調査
 - 2.3.2. *In situ* 生成 HPMS 改質硬化物の反応率調査
 - 2.3.3. *In situ* 生成 HPMS 改質硬化物の特性評価
 - 2.3.4. *In situ* 生成 HPMS/PMS 改質硬化物の特性評価
- 2.4. 結論
- 2.5. 参考文献

第3章 新規有機触媒によるシアナート樹脂の硬化温度の低減

- 3.1. 緒言
- 3.2. 実験
 - 3.2.1. 使用した化合物
 - 3.2.2. DSC 測定用サンプルの作製
 - 3.2.3. 硬化物の作製
 - 3.2.4. 測定
- 3.3. 結果と考察
 - 3.3.1. 電子供与性基を導入したフェノール類の検討
 - 3.3.2. 酸塩基反応によるフェノール性 OH 基の活性化を利用した硬化促進の検討
 - 3.3.2.1. シアナート樹脂+硬化触媒混合物の反応挙動調査
 - 3.3.2.2. *o*-DAMP 添加によるシアナート樹脂硬化物の作製
 - 3.3.2.2.1. *o*-DAMP 添加の硬化温度低減効果の調査
 - 3.3.2.2.2. BADCY/*o*-DAMP の熱特性
 - 3.3.2.2.3. BADCY/*o*-DAMP の機械特性
- 3.4. 結論
- 3.5. 参考文献

第4章 *In situ* 重合法によるシアナート/多官能エポキシ樹脂系の強靭化

- 4.1. 緒言
- 4.2. 実験
 - 4.2.1. 使用した化合物
 - 4.2.2. 硬化物の作製
 - 4.2.3. 測定
- 4.3. 結果と考察
 - 4.3.1. シアナート樹脂+多官能エポキシ樹脂混合系の反応挙動調査
 - 4.3.2. シアナート樹脂+多官能エポキシ樹脂系の硬化物の作製
 - 4.3.3. *In situ* 重合法での強靭化に有効な改質剤ポリマーの調査
 - 4.3.3.1. *In situ* 生成 PMS によるシアナート/エポキシ樹脂の改質
 - 4.3.3.2. *In situ* 生成 PBnMA によるシアナート/エポキシ樹脂の改質
 - 4.3.3.2.1. GPC 測定による *in situ* 生成 PBnMA の分子量測定
 - 4.3.3.2.2. ¹H-NMR による *in situ* 生成 PBnMA の生成および残存モノマーの調査
 - 4.3.3.2.3. *In situ* 生成 PBnMA によるシアナート/エポキシ樹脂の改質結果

- 4.3.3.2.4. 熱特性評価
- 4.3.3.3. *In situ* 生成架橋 PBnMA/EGDMA によるシアナート/エポキシ樹脂の改質
 - 4.3.3.3.1. GPC 測定による *in situ* 生成架橋 PBnMA/EGDMA の分子量測定
 - 4.3.3.3.2. ¹H-NMR による *in situ* 生成架橋 PBnMA/EGDMA の生成および残存モノマーの調査
 - 4.3.3.3.3. *In situ* 生成架橋 PBnMA/EGDMA によるシアナート/エポキシ樹脂の改質結果
 - 4.3.3.3.4. 熱特性評価

第5章 総括および今後の展望

謝辞

第 1 章

序論

第1章 序論

1.1. 本研究の目的と内容

電力の制御および供給を行うためのパワーデバイスは、電気・ハイブリッド自動車をはじめとする様々な分野で活用されており、省エネルギー化および低炭素社会実現のためのキーデバイスとなっている。そのため、パワーデバイスには電力密度の飛躍的な向上による高効率化および省スペース化が求められており、その結果として今後さらなる高温動作化が予測されている。これらの要求を実現するため、パワーデバイスに使用される半導体は、従来の 175°C以下でのみ動作する Si から電力損失が少なく 200°C以上でも動作可能な SiC 等への移行が進められつつあり、それに伴いパワー半導体用封止樹脂にも従来を大幅に上回る高耐熱性が必要とされるようになってきている。また、熱サイクルによる応力がクラックを発生させる可能性があるため、封止樹脂には破壊靱性に優れていることなども求められている。

シアナート基の環化三量化反応によって硬化が進行し、高耐熱性・低吸水性・高絶縁性などの優れた特性を示す硬化物を与えるシアナート樹脂は、SiC パワー半導体用封止樹脂の候補材料の一つとして期待されている。しかし、一般的にシアナート樹脂は、硬化物作製時に 250°C以上の高温・長時間での加熱が必要であるという欠点を有しており、応用展開における障害となっている。また、他の熱硬化性樹脂と同じく、硬化反応により高架橋度の三次元網目構造をするため、硬化物が脆いという問題も有している。

よって本研究では、シアナート樹脂の硬化温度低減および硬化物の機械特性向上を実現することを目的とし、*in situ* 重合法の適用および新規有機触媒の探索について検討を行った。*In situ* 重合法とは、ラジカル重合性ビニルモノマーを熱硬化性樹脂に添加し、樹脂の硬化反応とモノマーのラジカル重合を同時に行うことにより、熱硬化性樹脂の硬化系中で改質剤となるビニルポリマーを生成させる手法である。*In situ* 重合法では、樹脂マトリックスと改質剤間の相容性が向上するため、高強度・高靱性の硬化物が得られると期待される。また、シアナート樹脂の硬化触媒としては銅や亜鉛などのカルボン酸塩を含む金属触媒系が常用されているが、硬化後に金属イオンが残存するという問題がある。よって本研究では、高性能の有機触媒系を探索することにより、金属触媒非存在下での硬化の達成を目指した。結果は以下の 5 章の構成にまとめた。

第1章 序論

第2章 フェノール性 OH 基含有改質剤ポリマーの *in situ* 生成を利用したシアナート樹脂の高性能化と硬化温度の低減

第3章 新規有機触媒によるシアナート樹脂の硬化温度の低減

第4章 *In situ* 重合法によるシアナート／多官能エポキシ樹脂系の強靱化

第5章 総括および今後の展望

第1章では、シアナート樹脂の特徴、有用性、開発の歴史、硬化反応機構、他の熱硬化性樹脂との比較などについて述べたのちに、シアナート樹脂に求められている課題、特に強靱化および硬化温度の低減について、その必要性および過去の研究例を紹介しつつ本研究の意義を明らかにした。また、熱硬化性樹脂の強靱化についての過去の研究に触れつつ、本研究で用いる *in situ* 重合法の持つ優位性について説明した。

第2章では、低温硬化性かつ高性能なシアナート樹脂系の創出を目的として *in situ* 重合法によるシアナート樹脂の改質を検討した。*N*-フェニルマレイミド (PMI) とスチレンをラジカル共重合させた *N*-フェニルマレイミド-スチレン交互共重合体 (PMS) は、シアナート樹脂などの各種熱硬化性樹脂の強靱化剤として有効であり、樹脂マトリックス相と改質剤相との μm レベルでの共連続相分離構造の形成により強靱化が達成されることが知られているが、同時に強度が大きく低下してしまうという欠点があった。そこで本章では、シアナート樹脂と反応可能なフェノール性 OH 基含有改質剤ポリマーの *in situ* 生成により硬化物の機械特性を総合的に向上させつつ、硬化温度を低減することを試みた。

第3章では、シアナート樹脂の硬化温度をさらに低減することを目的とし、フェノール骨格を有する新規有機触媒系の開発を試みた。さらに得られた硬化物の物性評価を行い、本研究で開発した新規有機触媒系が硬化物の特性に与える影響を調査した。

第4章では、高強度・高靱性、高耐熱性、低温硬化性を併せ持つ硬化物の創出を目的として多官能エポキシ樹脂とシアナート樹脂の混合系に対して *in situ* 重合法による改質を検討した。シアナート樹脂とエポキシ樹脂を混合しホスホニウムボレート塩を触媒として硬化させることにより、最高硬化温度 200°C での硬化が可能であることが報告されているが、汎用の2官能性エポキシ樹脂 (ビスフェノール A ジグリシジルエーテル (DGEBA) など) を用いると硬化物のガラス転移温度 (T_g) が低下してしまう欠点があった。DGEBA の代わりに多官能エポキシ樹脂を用いることにより T_g の低下を防ぐことが可能であるが、架橋密度の向上により硬化物の強靱性が低下してしまうこととなる。よって本章では、多官能エポキシ樹脂とシアナート樹脂との混合系の *in situ* 重合法による強靱化に有効な改質剤モノマーの探索を行った。

第5章では、本論文で得られた結果の総括と今後の展望について述べた。

1.2. 緒論

1.2.1. シアナート樹脂の歴史および合成方法 [1]

シアナート樹脂 (シアネート樹脂、シアン酸エステル樹脂とも呼ばれる) とは、一般式 $R(OCN)_n$ (n は通常 $2 \leq n \leq 5$ の整数、 R は芳香族の有機基であり、この有機基にシアナート基 (-OCN) が結合しているもの) で表される熱硬化性樹脂である。1963年に Grigat らによってフェノール類とハロゲン化シアンより世界で初めてシアナートは合成された。さらに1964年には、アリーロキシチアトリアゾールおよびアルキロキシチアトリアゾールの熱分解によってアリールシアナートとアルキルシアナートがそれぞれ合成され、1965年に最初のシアナート樹脂の特許が公開された。現在では他にもいくつかの合成法が報告されている。三重結合を有するシアナート基は、活性水素を持つ O-、S-、N-原子を有する化合物と室温または加熱により容易に反応して様々な化合物を形成するが、熱硬化性樹脂として利用する場合には、分子内に2個以上のシアナート基を有する化合物の3分子が加熱により付加重合反応 (環化三量化反応) し、熱的に安定なトリアジン構造を形成する反応を利用する。図 1-1 にビスフェノール A 型ジシアナートの環化三量化反応の概略を示す。

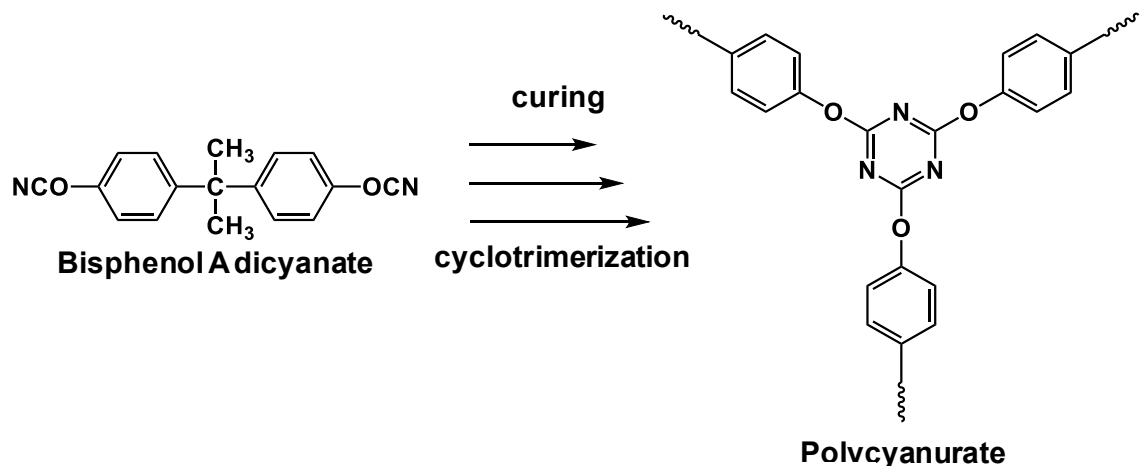


図 1-1. シアナート樹脂の環化三量化反応

1.2.1. シアナート樹脂の特徴 [1]

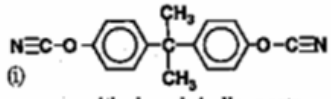
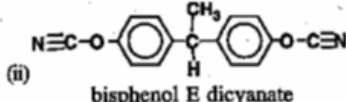
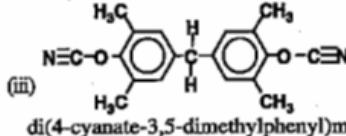
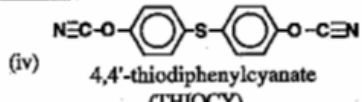
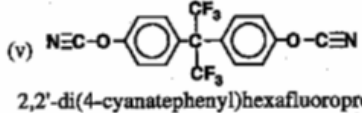
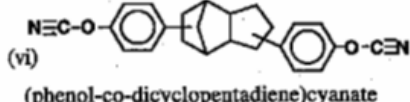
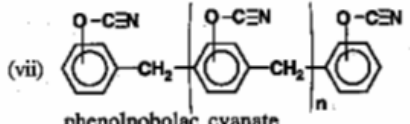
シアナート樹脂の硬化物は、高耐熱性や優れた電気特性を有することが特徴である。以下にシアナート樹脂の特性を示す。

- ① 耐熱性: 加熱硬化により架橋度の高い三次元網目構造に加え、結合電子の強い共鳴構造であるトリアジン環構造を形成するため、耐熱性や耐酸化性が極めて高い。一般的にはビスマレイミド樹脂 \geq シアナート樹脂 \geq エポキシ樹脂とされている。また、熱分解温度も 400°C と高く、 N_2 雰囲気下で炭素残存率も大きい。

- ② 誘電特性：硬化後の推定構造中に活性の H^+ をほとんど持たないため、常態や吸湿後の電気絶縁性が高く、金属イオン化して電極間を移動する金属マイグレーションが起きにくい特性を有する。また、分極しにくい構造のため、一般に 3.0 以下の低誘電率で誘電正接が極めて小さい。
- ③ 耐薬品性：シアナート樹脂の耐薬品性はエポキシ樹脂と類似するが、耐アルカリ性では劣る。
- ④ 吸水性：加熱硬化により高架橋度の三次元網目構造を形成し、活性の H^+ を持たず分極しにくい構造のために、エポキシ樹脂やビスマレイミド樹脂と比較して低吸水性を示す。
- ⑤ その他：シアナート樹脂は良好な接着性、金属表面と容易に結合する特性、耐放射線に優れるといった特性も有する。また、シアナート基が他の化合物と容易に反応することを利用して、多くの化合物により変性することでシアナート樹脂の不足する特性を補うことが可能である。

以上の特性の他に、シアナート樹脂は三次元網目構造内に比較的大きな空間を有しているため、高分子量の化合物との相溶性に優れており、IPN (相互侵入高分子網目) 構造を形成しやすく高タフネス樹脂として実用化されている。また、シアナート樹脂は安定性が高く、常温常湿での取り扱いや B ステージ化が容易であり作業性に優れるといった特徴も有する。現在では多種多様なシアナート樹脂が合成されており、主な化合物を表 1-1 に示す。

表 1-1. 種々のシアナート樹脂と特性

Structures	Properties (Commercial name)	Characteristic
(i)  bisphenol A dicyanate (BADCY)	crystal mp 79°C gravity 1.259 (AroCy B-10)	low cost prepolymer dissolves in MEK
(ii)  bisphenol E dicyanate (BEDCY)	liquid 140 cps (25°C) gravity 1.180 (AroCy L-10)	low viscosity liquid
(iii)  di(4-cyanate-3,5-dimethylphenyl)methane (METHYLCY)	crystal mp 106°C gravity 1.197 (AroCy M-10)	high flame resistance moisture absorption 1.4% prepolymer dissolves in MEK
(iv)  4,4'-thiodiphenylcyanate (THIOCY)	crystal mp 94°C gravity 1.395 (AroCy T-10)	high flame resistance high chemical resistance
(v)  2,2'-di(4-cyanatephenyl)hexafluoropropane (AroCy F-10)	crystal mp 86°C gravity 1.497 (AroCy F-10)	high flame resistance low dielectric property prepolymer dissolves in MEK
(vi)  (phenol-co-dicyclopentadiene)cyanate (XU 71787.00 L)	semisolid 700 cps (85°C) (XU 71787.00 L)	moisture absorption 1.4% prepolymer dissolves in MEK
(vii)  phenolnolac cyanate (Dow XU 71787)	liquid (Dow XU 71787)	high Tg

1.2.3. シアナート樹脂の用途 [1]

シアナート樹脂の硬化物は、その高耐熱性、高絶縁性、低吸水性、そして高強度といった特性のために主に絶縁材料や構造材料として用いられている。以下にシアナート樹脂の主な用途を示す。

- ① 電子機器：シアナート樹脂／ガラス布基材銅張積層板は高速または高周波回路用プリント配線板やチップオンボード、表面実装用、そしてプラスチックハイブリッドIC用などのプリント配線基板用として広く使用されている。この積層板は低誘電率 (3.5~4.1)、低誘電正接 (0.0030~0.0090) といった特性を示すために、高信頼性が求められる配線基板材料として実用化されており、衛星通信や衛星

放送システムの配線板やアンテナ用途に注目されている。また、高絶縁性、耐マイグレーション性、接着性といった特性からレジストのコーティング材としても使用されている。

- ② 重電機器：電車モーターの H-C 種注型の高耐熱絶縁材料や変圧器などの注型絶縁材料として実用化されている。
- ③ 宇宙航空機、自動車：カーボンファイバーなどを基材とした構造材料用バインダー樹脂、ブレーキパッド用樹脂、C/C コンポジット用樹脂、耐熱接着剤、塗料などといった広範囲の部品類に使用されている。
- ④ その他：シアナート樹脂を熱可塑性樹脂と少量混合することによる改質剤や防錆剤として使用されている。

以上、主な用途を示したが、シアナート樹脂は単独で用いられることは少なく、他の熱硬化性樹脂や熱可塑性樹脂、ゴム、そしてエラストマーといった化合物と混合して主に使用されている。

1.2.4. シアナート樹脂の重合機構 [2]

シアナート樹脂はそれ自体、加熱により付加重合反応 (環化三量化反応) するが、重合反応を促進させるため、触媒が使用されることが多い。最も一般的な触媒として遷移金属イオン (Cu^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} など) のカルボン酸塩やキレート化合物が用いられている。また、これらの触媒を単独で用いる場合、シアナート樹脂への溶解性の低さが問題となるため、一般的に共触媒 (*p*-ノニルフェノールが多い) と混合した触媒系が用いられている。この共触媒は遷移金属触媒のシアナート樹脂への溶解性の改善だけでなく、活性水素化合物として触媒作用も示す。図 1-2 には、その触媒系を伴うときのシアナートモノマーの環化三量化反応の一例を示した。

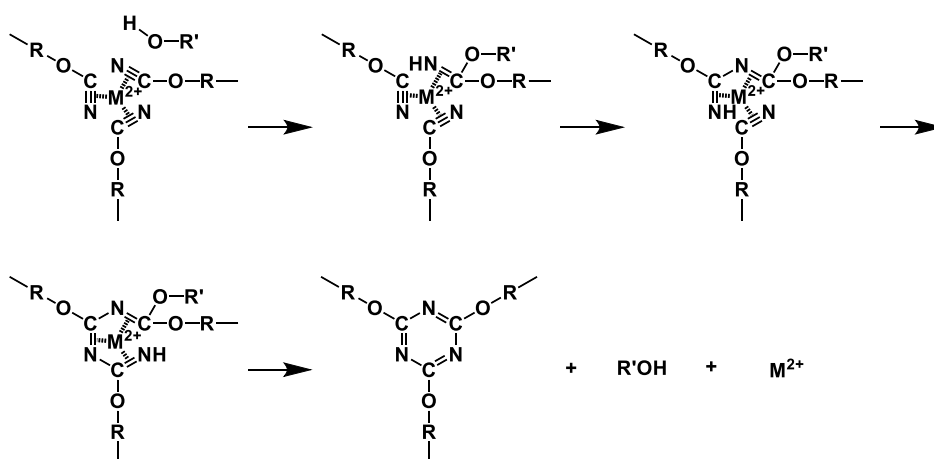


図 1-2. シアナート樹脂の硬化機構

1.3. 研究背景

1.3.1. シアナート樹脂の課題

シアナート樹脂は高耐熱性、高絶縁性、低吸水性、そして高強度であるために絶縁材料や構造材料として用いられているが、実用化には2つの課題が残されている。1つ目は硬化物の作製に高温・長時間を要することであり、これはシアナート樹脂の応用展開への障害となる。例えば、シアナート樹脂を封止材料として用いる場合、半導体を封止する際に周辺材料への負担が大きくなる。また、硬化物作製時に高温で長時間加熱するためにコストが高くなる。このため、シアナート樹脂の硬化には一般的に銅や亜鉛などのカルボン酸塩を含む金属触媒系が用いられてきたが、この場合においても硬化には230°C以上の高温加熱が必要である [2]。また、これらの触媒系を用いる場合、硬化系中に金属イオンが残存するという問題がある。金属イオンの残存はシアナート樹脂の諸特性に影響を与える恐れがある。2つ目は、シアナート樹脂は高架橋度の三次元網目構造を形成するため一般的に硬化物が脆いということである。特に機械的特性が重要視される構造材料へシアナート樹脂を応用する場合、その強靱化が重大な検討課題である。以上、これら2つの課題解決がシアナート樹脂の実用化に重要である。

1.3.2. シアナート樹脂の硬化促進の手法

上記で述べたようにシアナート樹脂の硬化促進において金属触媒系を用いることは樹脂硬化物の諸特性に影響を与える可能性があるため、金属触媒非存在下での硬化促進が求められている。これまで、金属触媒非存在下でのシアナート樹脂の硬化促進のために、活性水素化合物 [3-6]や熱潜在性硬化触媒 [7]、そして熱硬化性樹脂 [8, 9]の添加といった研究が行われてきた。

活性水素化合物による硬化促進には、アルコール性およびフェノール性-OH基や-NH₂基といった-OCN基と反応しうる官能基を有する化合物が用いられてきた。Maらは、Polyethylene glycolの添加がシアナート樹脂の重合反応を促進することを報告している [5]。また、Linらはフェノール性-OH基や-NH₂基を有する高分子マイクロファイブをシアナート樹脂に添加することにより最終硬化温度200°Cでの硬化を達成している [4]。

熱潜在性硬化触媒は常温では触媒活性を示さないが、ある一定の熱刺激により触媒活性を示す硬化触媒であり、熱硬化性樹脂の硬化において保存安定性の観点から有用である。高橋らは熱潜在性硬化触媒としてリン系硬化触媒がシアナート樹脂の硬化促進に有効であることを見出し、最終硬化温度を200°Cまで低減することに成功している [7]。

1.3.3. シアナート樹脂の強靱化の手法

1.3.3.1. 改質剤ポリマーの添加による強靱化

前述したように、シアナート樹脂はシアナート基の環化三量化反応により高架橋度の三次元網目構造を形成するために硬化物が脆いという欠点を有している。硬化物の脆性は電子材料や構造材料として用いる際の致命的な欠陥となりうるため、解決すべき重大な課題である。シアナート樹脂の強靱化には改質剤ポリマーの添加が有効であり、柔軟な構造を持つポリマー（ゴム、エラストマー）や熱可塑性ポリマー（エンジニアリングプラスチック）の配合が知られている。

改質剤ポリマーの添加による熱硬化性樹脂の強靱化においては、改質剤ポリマーを添加した際に形成される相分離構造が強靱化に大きな影響を与えることが見出されている。改質剤ポリマーと熱硬化性樹脂は硬化前には互いに相溶しているが、硬化反応の進行、すなわち熱硬化性樹脂の高分子量化に伴い改質剤ポリマーとの相溶性が低下することで相分離が生じ、両相が互いに連続した共連続相分離構造が相分離初期に形成される。このような相分離過程はスピノーダル分解と呼ばれる [10]。井上はスピノーダル分解による相分離構造の形成を図 1-3 で説明している [11]。相分離初期では共連続相分離構造が形成されるが (a)、硬化反応の進行に伴い、ネットワークの形成による連続性保持 (d)、界面張力による球形化 (d→e)、あるいは界面張力による連続性喪失、球形化 (a→b→c)、後の肥大化 (c→e) が起こるとされる。

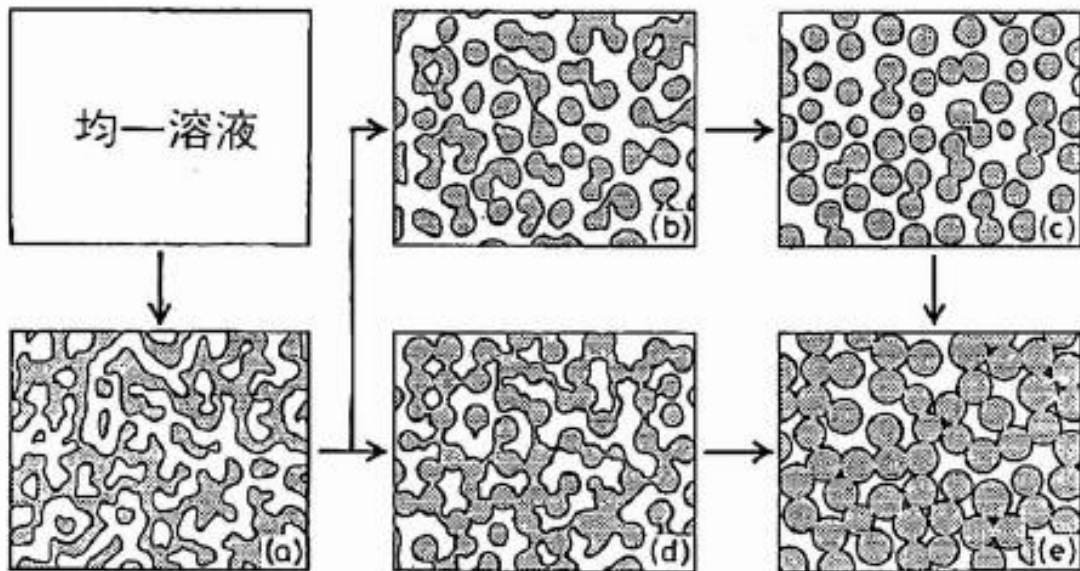


図 1-3. スピノーダル分解による相分離過程 [11]

以上の相分離メカニズムを考えると、相分離構造の制御には樹脂マトリックスの反応速度および相分離速度が重要になるといえる (図 1-4) [12]。樹脂マトリックスの反応速度は系の粘度にも影響を受けるが、主に硬化温度が重要な因子である。相分離速度は改質剤の分子量や溶解度パラメータ (SP 値)、反応性基 (-OH 基や-NH₂ 基など) の有無、そして系の粘度が重要な因子となる。これらの因子を考慮した硬化条件や改質剤の設計が強靱化において必要である。

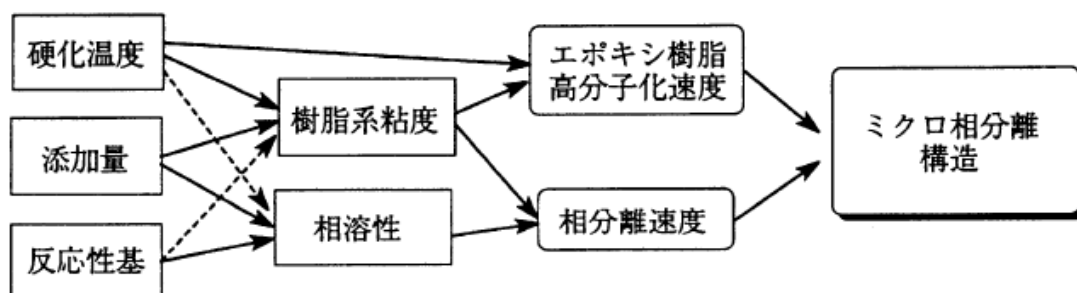


図 1-4. 相分離構造制御のための因子 [12]

1.3.3.2. ゴム、エラストマーによる強靱化

ゴム、エラストマーによる改質では、樹脂マトリックスと改質剤ポリマーが相溶する場合、耐熱性や弾性率が低下するといった課題があった。この課題の解決のために、ゴム、エラストマーを樹脂マトリックス中にマイクロ相分離させることで耐熱性や力学物性の改善がなされている。熱硬化性樹脂における本手法による強靱化では、末端にカルボン酸を有するブタジエン-アクリロニトリル (CTBN) を用いた改質が有効であることが知られている。Feng らは、シアナート樹脂を 5-20phr の CTBN で改質することにより、衝撃強度が未改質系と比較して 2-3 倍向上するという報告をしている [13]。このようなゴム、エラストマーによる強靱化の機構は、分散相への応力集中によるゴム粒子のキャビテーションとそれに伴うき裂先端部でのマトリックス樹脂のせん断変形によるものと説明されている (図 1-5) [12]。

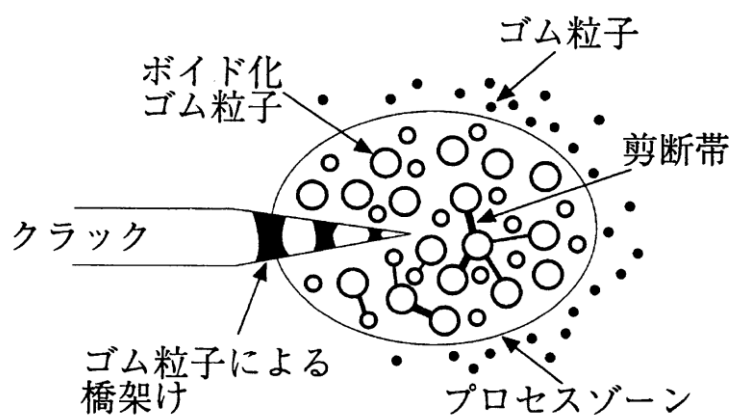


図 1-5. ゴム、エラストマーによる強靱化機構 [12]

1.3.3.3. エンジニアリングプラスチックによる強靭化

ゴム、エラストマー改質硬化物はガラス転移温度 (T_g) や弾性率の低下を伴うことが多いが、高 T_g 、高弾性率を有するエンジニアリングプラスチック (エンプラ) を改質剤ポリマーとして用いた場合、熱硬化性樹脂の機械的特性、熱的特性を維持しつつ強靭化が可能である。エンプラ改質系ではエンプラ rich 相の延性的な降伏により靭性が向上していると考えられており、その相分離構造だけでなくエンプラ自体の強靭性や剛直性も重要となる。参考として表 1-2 に代表的なエンプラの靭性を示す。以上より、エンプラによる熱硬化性樹脂の強靭化では高分子量体の方が強靭化に有効である。一方で、高分子量体のエンプラは熱硬化性樹脂への相溶性の低下や混合系の粘度の増加をもたらすといった不利な点もあるため、エンプラの分子量はこれらのバランスを考慮する必要がある。また、エンプラへの反応性基 (-OH 基、-NH₂ 基、COOH 基) の導入による界面接着性の向上も強靭化に有効である。

シアナート樹脂のエンプラによる改質では、ポリエーテルスルホン[14]、ポリエーテルイミド[15, 16]、芳香族ポリエステル[17]による強靭化が報告されている。Chang らは末端にシアナート基を有するポリエーテルスルホン (重量平均分子量 (M_w) = 41360) をシアナート樹脂に 50wt%配合することで、共連続相分離構造が形成され、未改質系と比較してひずみエネルギー解放率 (G) が約 16 倍向上したことを報告している [14]。Harismendy らは 20wt%のポリエーテルイミド (M_w = 30000) をシアナート樹脂に配合することで、未改質系と比較して破壊靭性値 (K_{IC}) が約 6 倍向上するという報告している [15]。ポリエーテルイミドによる改質においては、共連続相分離構造が形成された場合でも強靭化は達成されるが、海相がポリエーテルイミド rich 相に相転換した逆海島型相分離構造が形成されたとき最も大きな強靭化効果が得られると報告されている。飯島らはポリエチレンテレフタレートによる改質では、ポリエチレンテレフタレート (M_w = 13600) を 25wt%配合することで未改質系と比較して K_{IC} が約 2 倍向上することを報告している [17]。この系の場合、シアナート樹脂中にポリエチレンテレフタレートが微粒子として分散した海島型相分離構造で強靭化が達成されている。

表 1-2. 代表的なエンプラの靭性 [10]

ポリマー	K_{IC} (MPa \cdot m ^{1/2})	ポリマー	K_{IC} (MPa \cdot m ^{1/2})
高密度ポリエチレン ^{*1}	2.6~2.7	ポリアセタール	4.25
ポリプロピレン ^{*2}	5.00	ポリエーテルスルホン	2.4
ポリスチレン	1.05	ポリエーテルイミド	3.6
ポリアクリル酸メチル	1.8	ポリブチレンテレフタレート	2.73
ポリ塩化ビニル	2.45	ポリエーテルエーテルケトン	7.0
ナイロン6, 6	5.0	ポリカーボネート	2.2

*1: at -70°C *2: at -60°C

1.3.3.4. *In situ* 重合法による強靱化

前項までで、高分子量の改質剤ポリマーの添加がシアナート樹脂の強靱化に有効であることを述べてきた。しかしながら、硬化前に高分子量の改質剤ポリマーを樹脂マトリックスと混合させるため、混合系中の粘度増大による成形性の低下が問題となっている。また、高分子量の改質剤ポリマーは樹脂マトリックスとの相容性が低く、望ましい相分離構造を得る際の障害となりうる。

これを受けて近年、改質剤モノマーとラジカル重合開始剤を樹脂マトリックスに添加し、樹脂マトリックスの硬化と改質剤ポリマーの重合を同時に行う *in situ* 重合法が研究されている [18]。本手法では、改質剤が重合する過程で熱硬化性樹脂の硬化が進行するため、従来のポリマー添加法と比較して改質剤相のドメインサイズがより小さい状態で相構造が固定される場合が多く、より優れた改質効果を得ることが可能となる。さらに、高分子量の改質剤ポリマーではなく改質剤モノマーを添加、溶解させるため、未硬化樹脂の粘度が低下し、成形性が向上するといったメリットがあり、前述したポリマー添加法の欠点を改善できる。また、改質剤ポリマーの合成が不要といったメリットもあり、コスト面でも工業的に有利であるといえる。

In situ 重合法による改質剤モノマーの重合では、熱硬化性樹脂の硬化反応を阻害しないことが重要であり、用いられる改質剤としてはラジカル重合が可能なビニルモノマーが適している。そのビニルモノマーとしては、*N*-フェニルマレイミド-スチレン交互共重合体を得られる *N*-フェニルマレイミド (PMI) とスチレン (St) やベンジルメタクリレート (BnMA) が用いられる。北村らはシアナート樹脂に改質剤モノマーとして PMI と St を 10wt%、架橋剤ジビニルベンゼンを 3mol% 添加することで曲げ強度を改善しつつ、 K_{IC} が 67% 向上することを報告している [19]。この系の場合、走査型電子顕微鏡 (SEM) では観察できないほど改質剤微粒子が細かく分散している様子が透過型電子顕微鏡 (TEM) により観察されている。三角らはエポキシ樹脂に改質剤モノマーとしてベンジルメタクリレートとポリ(エチレングリコール)メチルエーテルメタクリレートを添加することで未硬化樹脂の粘度が未改質系と比較して低下することを報告している [20]。

1. 4. 参考文献

- [1] 竹澤由高, 高橋昭雄, ネットワークポリマー, 高分子学会 (2012).
- [2] T. Fang, D. A. Shimp, *Preg. Polym. Sci.*, **20**, 61-118 (1995).
- [3] P. Huang, A. Gu, G. Liang, L. Yuan, *J. Appl. Polym. Sci.*, **121**, 2113-2122 (2011).
- [4] C. Lin, L. Yuan, A. Gu, F. Chen, G. Liang, *Compos. Sci. Technol.*, **85**, 148-155 (2013).
- [5] J. Ma, X. Lei, D. Tian, L. Yuan, C. Liao, *J. Appl. Polym. Sci.*, **132**, 41841 (2015).
- [6] X. Chen, G. Liang, A. Gu, Li. Yuan, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **54**, 1806-1815 (2015).
- [7] T. Kobayashi, M. Isono, T. Oyama, A. Takahashi, *J. Network Polym. Jpn.*, **33**, 130 (2012).
- [8] G. Liang, P. Ren, Z. Zhang, T. Lu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **101**, 1744-1750 (2006).
- [9] M. W. Weng, R. J. Jeng, C. H. Lin, *Macromolecules*, **48**, 2417-2421 (2015).
- [10] エポキシ樹脂協会, 総説エポキシ樹脂 第2巻 基礎編Ⅱ(2003).
- [11] 井上隆, ポリマーブレンドの相分離と機能発現—反応誘起型相分離 高分子, **40**, 672-675 (1991).
- [12] 友井正男, ネットワークポリマー, **20**, 43-56 (1999).
- [13] Y. Feng, Z. Fang, A. Gu, *Polym. Adv. Technol.*, **15**, 628-631 (2004).
- [14] J. Chang, J. Hong, *Polymer*, **41**, 4513-4521 (2000).
- [15] I. Harismendy, M. D. Rio, C. Marieta, J. Gavaldà, I. Mondragon, *J. Appl. Polym. Sci.*, **80**, 2759-2767 (2001).
- [16] Y. Kim, S. Kim, *Macromolecules*, **32**, 2334-2341 (1999).
- [17] T. Iijima, S. Katsurayama, W. Fukuda, M. Tomoi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **76**, 208-219 (2000).
- [18] 大山俊幸, ネットワークポリマー, **36**, 211-221 (2015).
- [19] 北村あい, 杉裕樹, 大山俊幸, 高橋昭雄, ネットワークポリマー, **31**, 299-307 (2010).
- [20] J. Misumi, T. Oyama, *Polymer*, **156**, 1-9 (2018).

第2章

フェノール性 OH 基含有改質剤ポリマーの
in situ 生成を利用したシアナート樹脂の
高性能化と硬化温度の低減

第2章 フェノール性OH基含有改質剤ポリマーの *in situ* 生成を利用したシアナート樹脂の高性能化と硬化温度の低減

2.1. 緒言

第1章で述べた通り、シアナート樹脂の硬化温度低減と硬化物の脆性は実用化のために重要な解決課題である。

シアナート樹脂の硬化では、重合反応速度を促進させるために触媒が使用されるが、その触媒としては、一般的にナフテン酸やオクチル酸の金属塩と共触媒としてフェノール類からなる金属触媒系が用いられてきた [1]。しかしながら、従来の触媒系だと金属イオンが硬化系中に残存するといった問題を有しており、金属非存在下での硬化が要求されている。

シアナート樹脂の強靱化には樹脂マトリックスと μm スケール以下の相分離構造を形成する改質剤ポリマーの添加が有効である。飯島らは *N*-フェニルマレイミド (PMI) とスチレン (St) をラジカル共重合させた *N*-フェニルマレイミド-スチレン交互共重合体 (PMS) がシアナート樹脂の靱性向上に有効であることを明らかにしている [2]。PMS は約 220°C の高い T_g を有しており、シアナート樹脂の耐熱性の低下を軽減しつつ強靱化を行うことが可能である。PMS による強靱化は樹脂マトリックス相と改質剤相との μm スケールの共連続相分離構造の形成により達成されるが、相分離界面での接着性が悪いため同時に強度が大きく低下してしまうという欠点があった。そこで、シアナート樹脂と反応可能なOH基を有する *N*-(4-ヒドロキシフェニル)マレイミド-*N*-フェニルマレイミド-スチレン共重合体を用いることで、樹脂マトリックスと改質剤ポリマー間の相容性および接着性が向上し、強度を大きく損なうことなく強靱化されることが報告されている [3]。

また、PMS などのポリマーを改質剤として使用する場合、未硬化の熱硬化性樹脂に添加する必要があるが、この際に粘度が上昇し成形加工性が低下する問題がある。それに対して我々は、PMS がラジカル重合により合成できるポリマーであることを利用し、非ラジカル重合である熱硬化性樹脂の硬化系中において、PMS を対応するモノマーから生成させる *in situ* 重合法について研究を進めている。*In situ* 重合法の利用により、未硬化樹脂の粘度が非改質系より低下し成形性が向上することや、硬化樹脂と改質剤間の相分離構造がポリマー添加による改質系よりも微細化し、それに伴い硬化樹脂の機械特性が向上することを明らかにしている [4]。

我々は、*in situ* 重合において、シアナート樹脂と反応可能なフェノール性OH基を有する改質剤モノマーを用いることで、*in situ* 重合の適用および樹脂マトリックスと改質剤ポリマー間の共有結合形成に伴う相容性と接着性の向上により、シアナート樹脂の靱性と機械強度の向上が可能であると考えた。また、シアナート樹脂の硬化反応機構を考えるとフェノール性OH基が触媒として作用する可能性が期待される。

そこで本研究では、フェノール性 OH 基含有モノマーである *N*-(4-ヒドロキシフェニル)マレイミド (HPMI) とスチレン (St) からなる共重合体 HPMS を改質剤ポリマーとして用いることにより、シアナート樹脂の金属触媒非存在下での硬化と機械特性の向上を同時に達成することを試みた (図 2-1)。

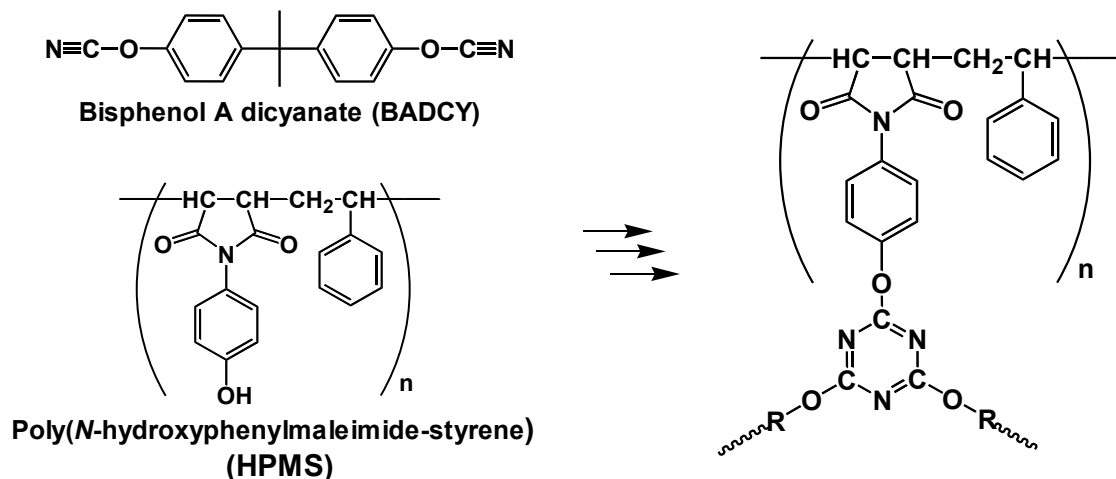


図 2-1. 予想されるシアナート樹脂と改質剤ポリマーの反応

2.2. 実験

2.2.1. 使用した化合物

第2章で使用した化合物を図2-2に示す。シアナート樹脂として、ビスフェノールAジシアナート (BADCY) (三菱ガス化学 (株) から提供いただいた) を用いた。改質剤モノマーとしては、無水マレイン酸 (Aldrich) と4-アミノフェノール (東京化成工業 (株)) から既知の方法 [5]で合成した *N*-(4-ヒドロキシフェニル)マレイミド (HPMI) と *N*-フェニルマレイミド (PMI) (和光純薬工業 (株)), St (和光純薬工業 (株)、蒸留して使用) を用いた。ラジカル重合開始剤にはジクミルペルオキシド (DCP) (Aldrich) を用いた。*N*-(4-ヒドロキシフェニル)スクシンイミド (HPSI) は無水コハク酸 (Aldrich) と4-アミノフェノール (東京化成工業 (株)) から既知の方法で合成された [6]。ポリマー添加法に用いた HPMS は HPMI と St から既知の方法で合成された [7]。

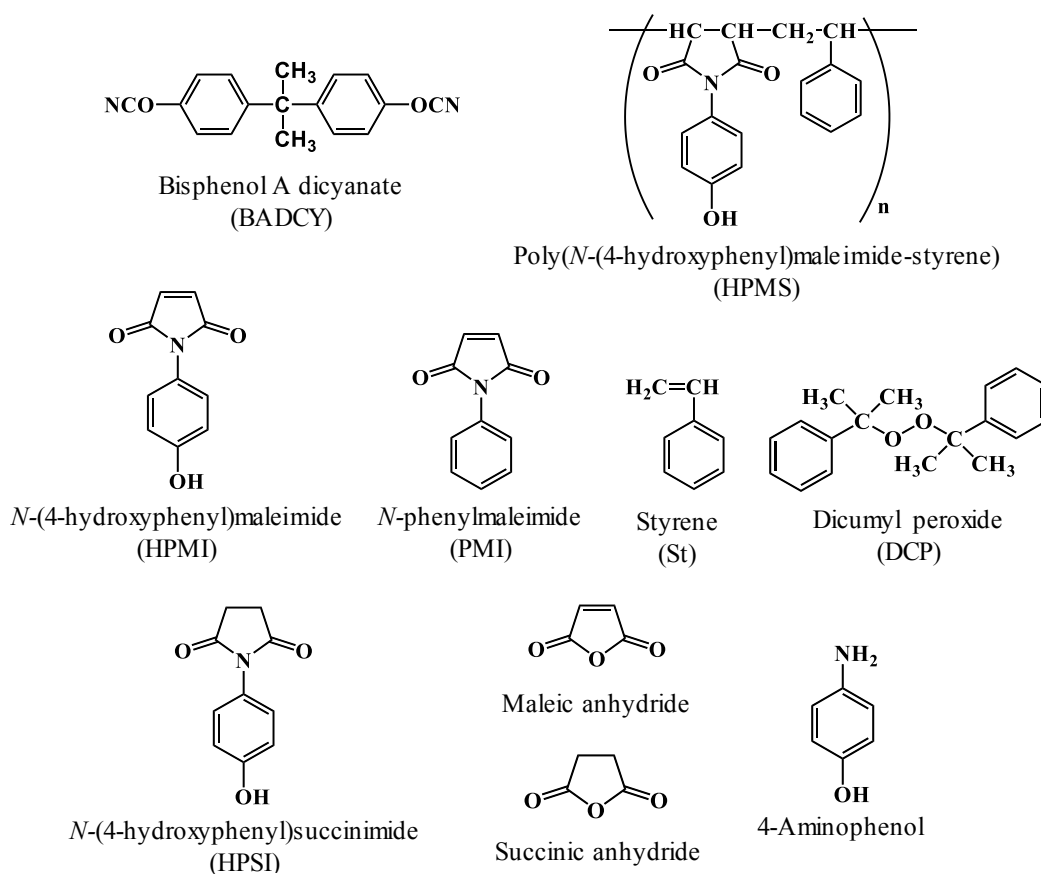


図 2-2. 第2章で使用した化合物

2. 2. 2. DSC 測定用樹脂混合物の作製

BADCY と HPMI を官能基当量比 $-OCN/-OH = 1.0/0.10$ で混合した DSC 測定用サンプルの作製方法を示す。BADCY (4.40g, 15.8mmol) と HPMI (0.598g, 3.16mmol) を 100mL ナスフラスコに加え、アセトン 20mL に溶解した。得られた溶液はエバポレーターを用いて溶媒留去した後、 $45^{\circ}\text{C}/3\text{h}$ 減圧乾燥することで DSC 測定用樹脂混合物を得た。BADCY と HPMI の異なる割合での樹脂混合物、BADCY と HPSI の樹脂混合物も同様の方法で得た。

2. 2. 3. HPMI の BADCY に対する反応挙動調査のための硬化物の作製

BADCY (4.68g, 16.8mmol) と HPMI (0.318g, 1.68mmol) (官能基当量比 $-OCN/-OH = 1.0/0.05$) をオイルバス中 $100^{\circ}\text{C}/40\text{min}$ の条件で熔融混合した。得られた樹脂混合物を 100°C で予備加熱しておいたアルミニウム金属注型板に注型し、予め 100°C で温めておいたオーブン中で 15min 減圧脱気を行った。脱気後、 $120^{\circ}\text{C}/2\text{h}$ 、 $120^{\circ}\text{C}/2\text{h} + 150^{\circ}\text{C}/2\text{h}$ 、 $120^{\circ}\text{C}/2\text{h} + 150^{\circ}\text{C}/2\text{h} + 180^{\circ}\text{C}/2\text{h}$ 、 $120^{\circ}\text{C}/2\text{h} + 150^{\circ}\text{C}/2\text{h} + 180^{\circ}\text{C}/2\text{h} + 200^{\circ}\text{C}/4\text{h}$ の加熱条件でそれぞれ硬化を行い、各硬化物を得た。

2. 2. 4. 改質硬化物の作製

8wt%の *in situ* 生成 HPMS で改質した BADCY 硬化物 (BADCY-iHPMS8) の作製方法を示す。BADCY (156.4g, 0.562mol)、HPMI (8.77g, 46.4mmol) をオイルバス中 $100^{\circ}\text{C}/40\text{min}$ の条件で熔融混合した。その後、St (4.83g, 46.4mmol)、DCP (0.251g, 0.928mmol: 全改質剤モノマーに対して 1mol%) を加え、 $100^{\circ}\text{C}/5\text{min}$ 混合し、予め 100°C で温めておいたオーブン中で 15min 減圧脱気を行った。脱気後、 100°C で予備加熱しておいたアルミニウム金属注型板に注型し、 $120^{\circ}\text{C}/2\text{h} + 150^{\circ}\text{C}/2\text{h} + 180^{\circ}\text{C}/2\text{h} + 200^{\circ}\text{C}/4\text{h}$ の加熱条件で硬化を行い、硬化物を得た。未改質硬化物、6wt%、10wt%の *in situ* 生成 HPMS で改質した BADCY 硬化物もまた同様の方法で作製した。ここで、12wt%の改質剤モノマーを添加した場合、BADCY の暴走反応が観測されたため、10wt%より多くの改質剤モノマーを用いた BADCY 硬化物の作製は避けるべきである。

2. 2. 5. 測定

物性測定用サンプルは、得られた硬化物をダイヤモンドカッターで切断し、サンドペーパー (#240, #800, #2400) で表面を研磨することで作製した。

破壊靱性試験は (株) 島津製作所オートグラフ AGS-500B を用いて、ASTM E399 に基づき、三点曲げ試験により測定した。クロスヘッドのテストスピードは $1\text{mm}/\text{min}$ で測定した。曲げ特性は (株) 島津製作所 AG-X 万能試験機を用いて、JIS K7203 に基づき、三点曲げ試験により測定した。クロスヘッドのテストスピードは $2\text{mm}/\text{min}$

で測定した。動的粘弾性測定 (DMA) は SII ナノテクノロジー (株) DMS-6100 を用いて、昇温速度 5°C/min, 周波数 1Hz, 空気雰囲気下で行った。示差走査熱量分析 (DSC) は (株) 島津製作所 DSC-60 を用いて、昇温速度 10°C/min, 窒素雰囲気下で行った。熱機械測定 (TMA) は (株) 島津製作所 TMA-60 を用いて、試験片のサイズ 5mm×5mm×10mm、昇温速度 5°C/min、荷重 49mN、窒素雰囲気下で測定した。TMA 測定前に、試験片は $T_g + 20^\circ\text{C}/10\text{min}$ の条件でアニーリングした。硬化物のモルフォロジーは走査型電子顕微鏡 (SEM: (株) 日本電子 JSM-5500) と透過型電子顕微鏡 (TEM: (株) 日本電子 JEM-2100F) を用いて観察した。硬化物の赤外線吸収スペクトルはフーリエ変換赤外分光計 (FT-IR: Perkin Elmer SPECTRUM ONE) を用いて測定した。

2.3. 結果と考察

2.3.1. HPMI のシアナート樹脂に対する硬化促進効果の調査

HPMI のシアナート樹脂に対する硬化促進効果を調査するために BADCY+HPMI 混合物の DSC 測定を行った。DSC チャートは図 2-3 に示し、発熱開始温度 (T_{onset}) と発熱ピーク温度 (T_{peak}) は表 2-1 にまとめた。

BADCY 単独系ではただ一つの発熱ピークが 311°C に観測されたが、BADCY+HPMI 混合系では単独系よりも低温側に二つの発熱ピークが出現した。二つの発熱ピークのうち低温側のピークはシアナート基と HPMI の二重結合の反応由来の可能性が考えられたため、二重結合を持たない HPSI を用いた BADCY+HPSI 混合系の DSC 測定を行ったが、BADCY+HPMI 混合系と同様に低温側に発熱ピークが観測された。この結果は、HPMI の二重結合ではなくフェノール性 OH 基が硬化反応を促進していることを示しており、フェノール性 OH 基とアリル基の両方がシアナート樹脂の硬化反応に寄与している 2, 2'-diallyl bisphenol A を用いた以前の報告と異なる [8]。また BADCY 単独系と比較して BADCY+HPMI 混合系の高温側の発熱ピークは低温側にシフトし、BAD : HPMI = 1.0 : 0.05 (eq : eq) 系の発熱ピークは 281°C であり、BADCY 単独系と比較して 30°C 低温側にシフトした。これより HPMI のシアナート樹脂への硬化反応促進効果が示唆された。この発熱ピークは HPMI 添加量の増加に伴い、より低温側にシフトしており、HPMI 添加量の増加が硬化反応をより促進していることが示唆された。

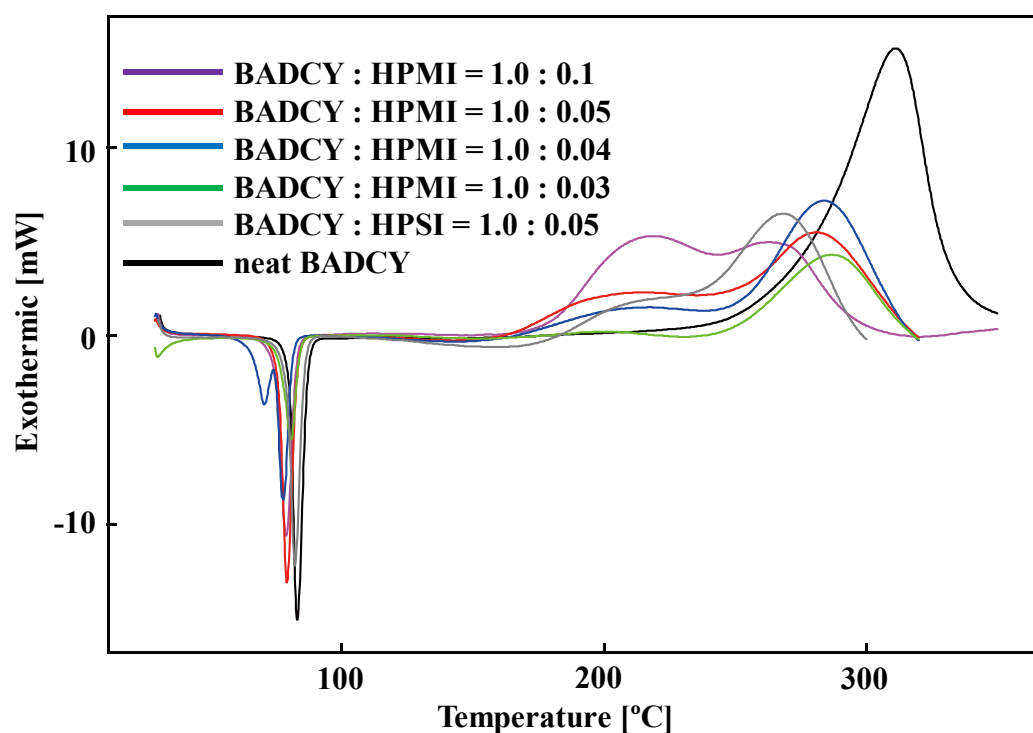


図 2-3. DSC 測定結果 (BADCY+HPMI および BADCY+HPSI)

表 2-1. DSC 測定結果 (BADCY+HPMI および BADCY+HPSI)¹⁾

sample	T _{onset} [°C]	T _{peak1} [°C]	T _{peak2} [°C]
BADCY : HPMI = 1.0 : 0.1 ²⁾	179	219	263
BADCY : HPMI = 1.0 : 0.05 ²⁾	160	219	281
BADCY : HPMI = 1.0 : 0.04 ²⁾	155	217	284
BADCY : HPMI = 1.0 : 0.03 ²⁾	159	201	287
BADCY : HPSI = 1.0 : 0.05 ²⁾	159	212	269
neat BADCY	265	-	311

1) By DSC (Heating rate: 10°C/min, under N₂ 50mL/min)

2) molar ratio between -OCN and -OH

BADCY/HPMI の硬化速度を調査するために、-OCN/-OH=1.0/0.05 の官能基当量比で混合した BADCY/HPMI の非等温硬化挙動が異なる昇温速度 (5-20°C/min) での DSC 測定により調査された (図 2-4 (a))。図 2-3 のように、いずれの DSC チャートにおいても二つの発熱ピーク (T_{p1}、T_{p2}、T_{p1}<T_{p2}) が観測された。見かけの活性化エネルギーと頻度因子は、DSC チャートの T_{p1s} と T_{p2s} から Kissinger 式 [9, 10] (式 1) により算出された。

$$\ln\left(\frac{q}{T_p^2}\right) = -\frac{E_a}{RT_p} + \ln\left(\frac{AR}{E_a}\right) \quad (1)$$

ここで、q は非等温硬化の昇温速度、E_a は活性化エネルギー、A は頻度因子、R は気体定数 (8.314 J mol⁻¹ K⁻¹) を示す。図 2-4 (b) において、1/T_p に対する ln(q/T_p²) の線形近似プロットの傾きから E_a が算出され、A_s は切片と得られた E_as から計算された。結果として、T_{p1s} から算出された E_{a1}、ln A₁ はそれぞれ 81.8 kJ/mol、15.3 s⁻¹ であり、T_{p2s} から算出された E_{a2}、ln A₂ はそれぞれ 81.5 kJ/mol、12.7 s⁻¹ だった (図 2-4 (a))。一方、BADCY の E_a、ln A もまた BADCY/HPMI と同様の方法で算出され、それぞれ 75.3 kJ/mol、10.2 s⁻¹ だった (図 2-5)。これらの結果は BADCY の硬化促進が、特に低温での反応開始の活性化エネルギーの低下ではなく、頻度因子の増加に起因するということを示している。本研究で得られた見かけの活性化エネルギーは、未触媒系とフェノール化合物触媒系の以前の研究の値 (67.1-80 kJ/mol) [11-14] と概ね一致した。DSC チャートの二つの発熱ピークの要因は明らかになっていないが、上述した硬化速度に基づき、我々は低温と高温のピークはそれぞれ OH 基とシアナート基の反応、それに続く環化三量化反応に由来すると仮定し、フェノール性 OH 基存在下における硬化反応の予想される反応機構を考えた (図 2-6)。

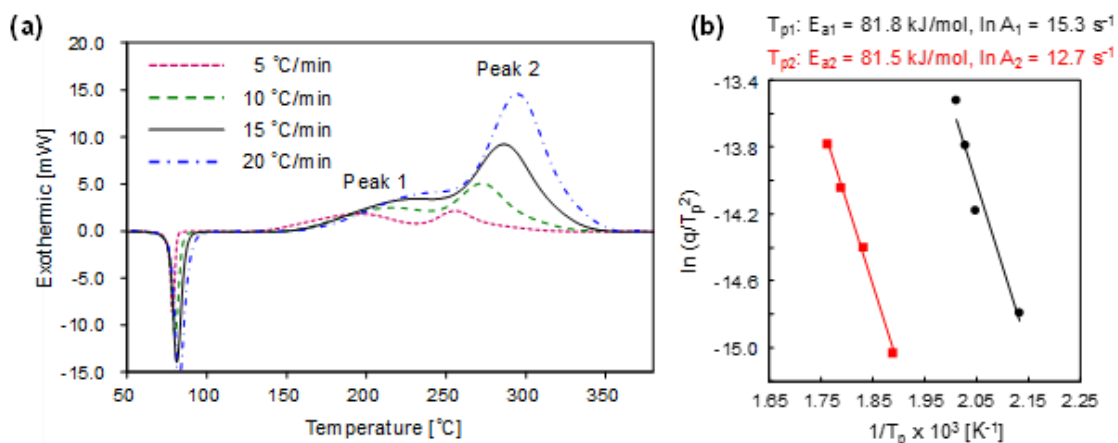


図 2-4. BADCY/HPMI ($-\text{OCN}/-\text{OH} = 1.0/0.05$) の非等温硬化挙動の調査 (a) 異なる昇温速度での DSC 測定結果、(b) Kissinger 法による T_{p1} 、 T_{p2} における $1/T_p$ に対する $\ln(q/T_p^2)$ の線形プロット。 T_{p1} 、 T_{p2} はピーク 1、2 におけるピーク温度をそれぞれ示す。

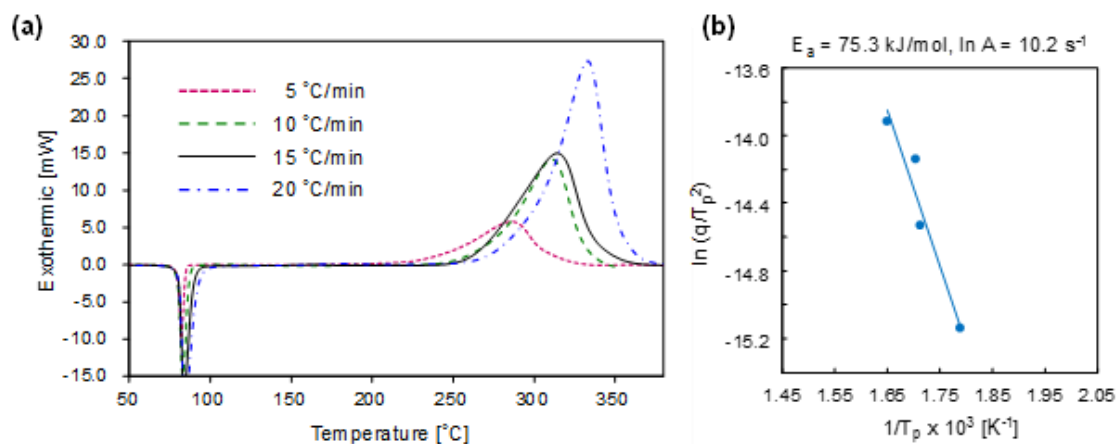


図 2-5. BADCY の非等温硬化挙動の調査 (a) 異なる昇温速度での DSC 測定結果、(b) Kissinger 法による $1/T_p$ に対する $\ln(q/T_p^2)$ の線形プロット

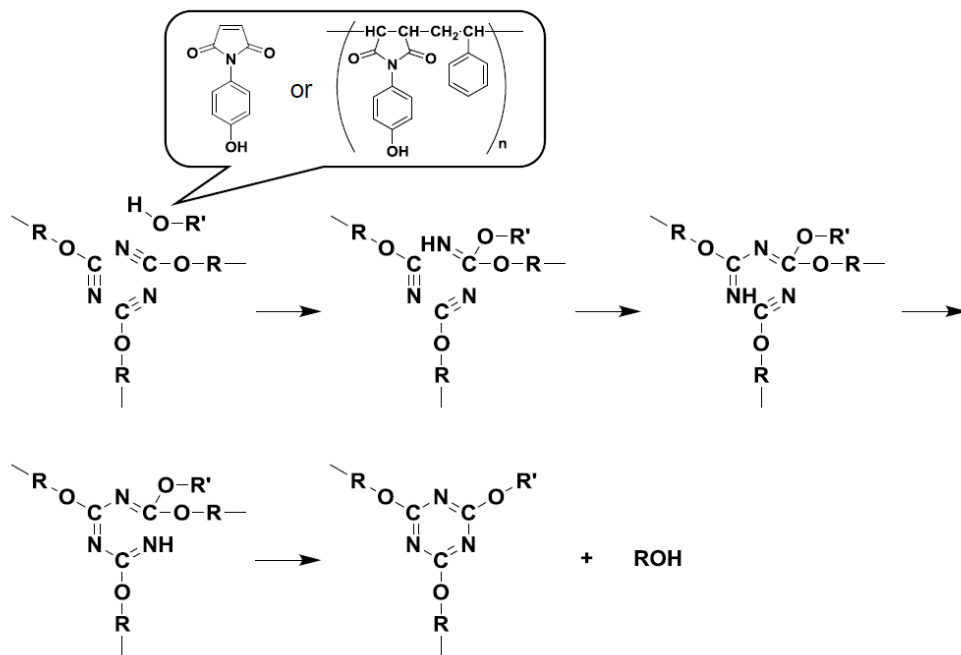


図 2-6. BADCY と HPMI / *in situ* 生成 HPMS の予想される反応機構

HPMI 添加シアナート樹脂について 120°C/2h、120°C/2h+150°C/2h、120°C/2h+150°C/2h+180°C/2h、120°C/2h+150°C/2h+180°C/2h+200°C/4h の加熱条件でそれぞれ硬化を行い、得られた硬化物の FT-IR スペクトル測定を行い、シアナート基反応率を求めることで HPMI がどのように作用しているかを調査した (図 2-7)。2235cm⁻¹ のシアナート基由来のピークから求めた反応率は 120°C/2h、150°C/2h の段階でそれぞれ 52%、78%であり、2235cm⁻¹ のピークの減少とともに 1367cm⁻¹ と 1565cm⁻¹ におけるトリアジン環由来のピークが現れた。この結果は BADCY+HPMI 混合系の DSC 測定において T_{onset} が 160°C 付近に観測された結果とも概ね一致し、HPMI 添加により硬化反応が低温での硬化段階で進行することが確認された。図 2-8 より、BADCY 単独系の反応率は 120°C/2h、150°C/2h の段階でそれぞれ 9%、32%であり、HPMI の優れた硬化反応促進効果が示された。また、HPMI 添加シアナート樹脂では、最終硬化温度である 200°C において 95%まで反応が進行しており、最終硬化温度 200°C での硬化が可能なが示唆された。

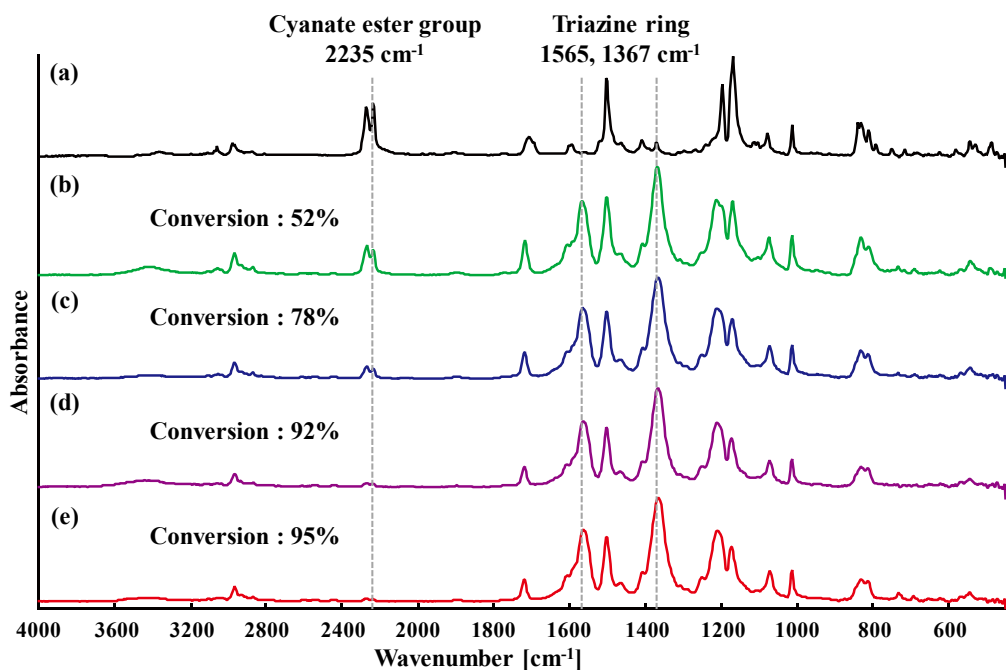


図 2-7. BADCY/HPMI0.05 の FT-IR スペクトル測定結果: a) before curing, b) 120°C/2h, c) 120°C/2h+150°C/2h, d) 120°C/2h+150°C/2h+180°C/2h, e) 120°C/2h+150°C/2h+180°C/2h+200°C/2h

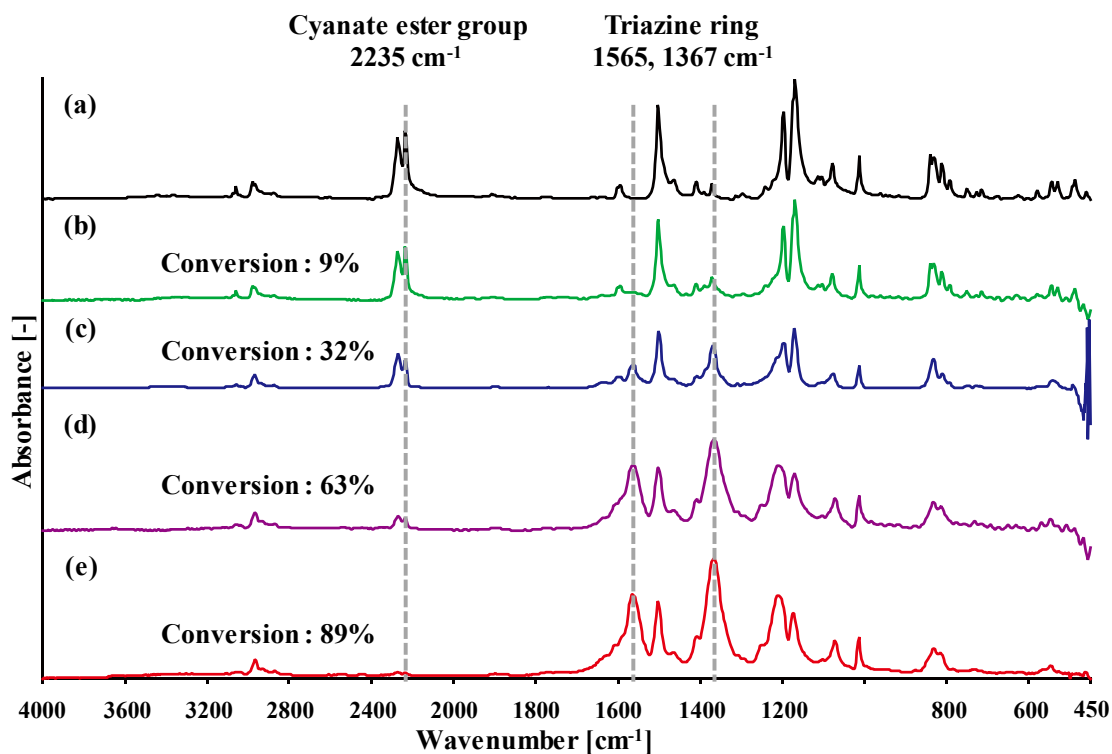


図 2-8. neat BADCY の FT-IR スペクトル測定結果: a) before curing, b) 120°C/2h, c) 120°C/2h+150°C/2h, d) 120°C/2h+150°C/2h+180°C/2h, e) 120°C/2h+150°C/2h+180°C/2h+200°C/2h

2.3.2. *In situ* 生成 HPMS 改質硬化物の反応率調査

120°C/2h+150°C/2h+180°C/2h+200°C/4h の硬化条件で硬化させた未改質シアナート樹脂硬化物 (neat BADCY) と *in situ* 重合法により生成させた HPMS を改質剤として用いた硬化物 (BADCY-iHPMS) の FT-IR スペクトル測定を行い、シアナート基反応率を求めることで硬化反応がどの程度進行しているかを調査した (図 2-10)。また比較としてフェノール性水酸基を持たない改質剤 (PMS) を *In situ* 重合法により生成させた硬化物 (BADCY-iPMS) を同条件で作製し、FT-IR スペクトル測定を行った。

2235 cm^{-1} のシアナート基由来のピークから求めた反応率は HPMS を 6wt%、8wt% および 10wt% 添加した改質系 (BADCY-iHPMS6、8、10) でそれぞれ 88%、93%、92% であり、2235 cm^{-1} のピークの減少とともに 1367 cm^{-1} と 1565 cm^{-1} におけるトリアジン環由来のピークが現れた。この結果は DSC 測定結果とも一致した。neat BADCY と PMS を 10wt% 添加した改質系 (BADCY-iPMS10) の反応率はそれぞれ 89%、76% であり、PMS の添加はシアナート樹脂の硬化反応を阻害するが HPMS の添加は硬化反応を阻害せず 8wt% 以上添加することにより反応が促進されることが確認された。PMS 改質系においては、硬化系中で改質剤の重合が進行するとともに粘度が上昇し、流動性が失われることで反応性が低下すると考えられる。一方、HPMS 改質系ではシアナート樹脂マトリックスと改質剤モノマー間で共有結合が形成されることにより樹脂マトリックスの架橋密度が低下することで粘度の上昇を抑え、流動性が失われるのが遅くなり反応性が向上したと考えられる [15]。

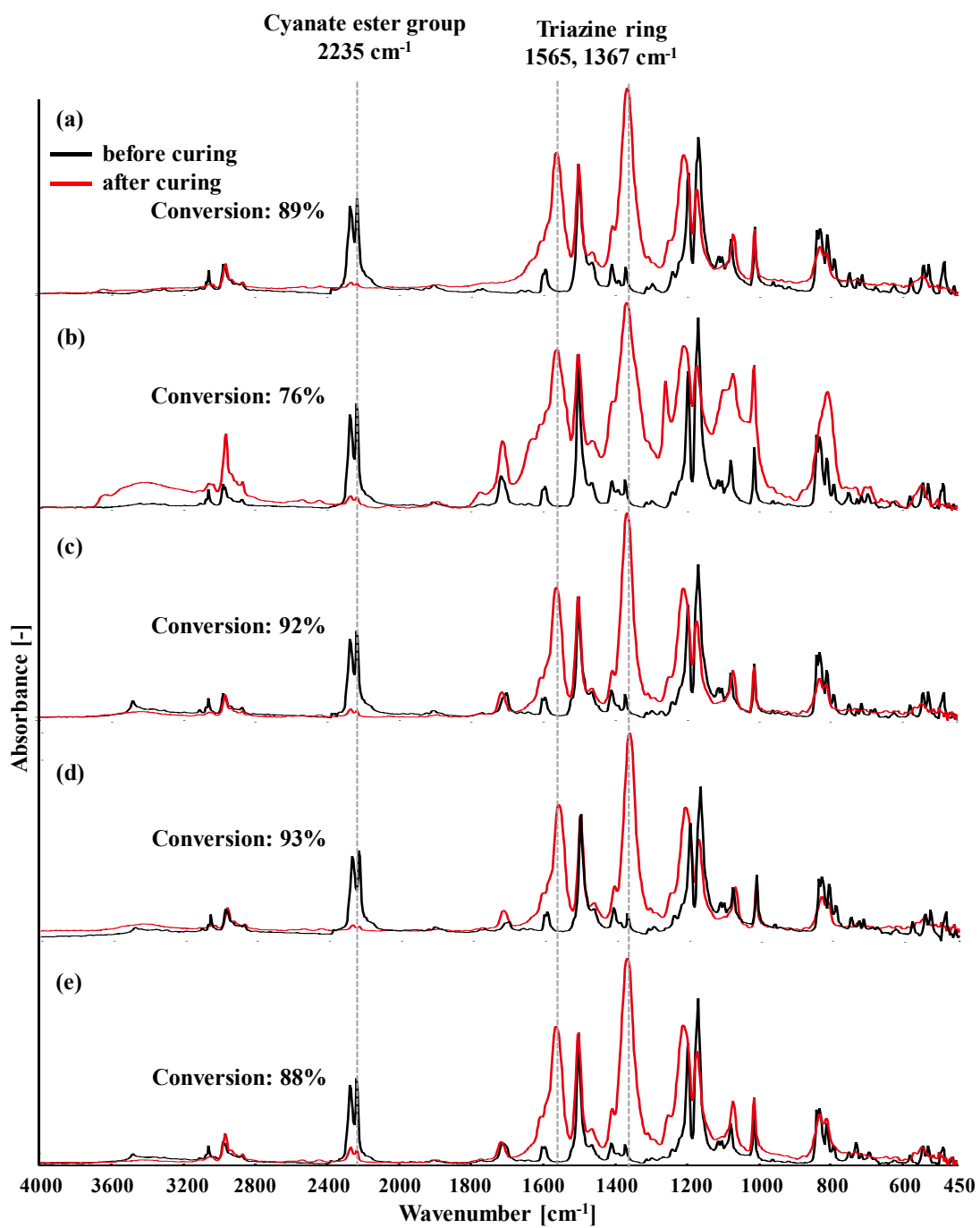


図 2-10. FT-IR スペクトル測定結果: a) neat BADCY, b) BADCY-iPMS10, c) BADCY-iHPMS10, d) BADCY-iHPMS8, e) BADCY-iHPMS6

2.3.3. *In situ* 生成 HPMS 改質硬化物の特性評価

In situ 重合法により生成させた HPMS を改質剤として用いて作製した硬化物物性試験の結果は表 2-2 にまとめ、硬化物破断面の SEM 観察、TEM 観察は図 2-11 に示す。なお、PMS 改質硬化物に関しては、最終硬化温度 200°C で硬化させた場合、2.3.2. で示したように硬化が十分に進行しないために欠陥が多く機械特性を測定できるサンプルが得られなかった。そのため最終硬化温度 250°C で硬化物の作製を行った。

未改質硬化物では K_{IC} が $0.58 \text{ MN/m}^{3/2}$ 、曲げ強度が 174 MPa であった一方で、PMS を 10wt% 添加した BADCY-iPMS10 では、破壊靱性値 (K_{IC}) が $0.87 \text{ MN/m}^{3/2}$ まで増加したが曲げ強度は 134 MPa に低下する結果となった。HPMS 改質系では未改質系と比較して K_{IC} を増加させつつ、曲げ強度、曲げ弾性率が増加しており、HPMS を 10wt% 添加した BAD-iHPMS10 では K_{IC} 、曲げ強度および曲げ弾性率がそれぞれ $0.73 \text{ MN/m}^{3/2}$ 、 190 MPa 、 3.49 GPa まで増加した。末端にカルボン酸を有するブタジエン-アクリロニトリル (CTBN) のような柔らかいエラストマーの添加による熱硬化性樹脂の強靱化の場合は大抵、強靱化と引き換えに弾性率と曲げ強度が低下するが [16]、*in situ* 生成 HPMS による改質の場合は、イミド骨格を含む主鎖の剛直性と樹脂マトリックスと改質剤間の界面接着のために、改質硬化物の曲げ強度と弾性率が向上した。また、BADCY-iHPMS6 は K_{IC} が $0.82 \text{ MN/m}^{3/2}$ と高い値を示したが、これは FT-IR スペクトル測定 (図 2-10) 及び DMA 測定 (後述: 図 2-12) の結果より HPMS 添加量が少ないため硬化不十分であり、網目鎖運動の拘束が弱く塑性変形しやすいためであると考えられる。一方で HPMS を 12wt% 添加した改質系は HPMS 添加量が多く硬化促進が過剰になされたために暴走反応を引き起こし硬化物の作製が困難だった。また、我々は $120^\circ\text{C}/2\text{h} + 150^\circ\text{C}/2\text{h} + 180^\circ\text{C}/2\text{h} + 200^\circ\text{C}/4\text{h} + 250^\circ\text{C}/2\text{h}$ の条件で未改質硬化物 (neat BADCY-250) と改質硬化物 (BADCY-iHPMS10-250) を作製し、200°C まで硬化して作製した対応する硬化物と熱的および機械特性の比較を行った (表 2-2)。未改質硬化物の場合、250°C での硬化により曲げ強度と T_g が向上した。これは、未改質硬化物は 200°C での硬化では硬化不十分であることを示す。一方、BAD-iHPMS10 の場合、250°C での硬化による熱的および機械的特性の向上は見られず、曲げ弾性が低下した。これらの結果は、BADCY-iHPMS10 の作製において 200°C での硬化が適していることを支持する。なお、*in situ* 重合法との比較のために HPMS ($M_n = 4.7 \times 10^4$) を合成し、ポリマー添加法による HPMS10wt% 改質系硬化物の作製を試みたが、HPMS の BADCY への溶解性の低さのために硬化物の作製は困難だった。これらの結果より、HPMS によるシアナート樹脂の改質における *in situ* 重合法の有用性が示された。SEM 観察および TEM 観察より、PMS による改質系では 600-2550nm 程度の海島型相分離構造が観察されたが、HPMS 改質系は海島型ではなく 10wt% 改質系では 800-1600nm、8wt% 改質系では 200-400nm 程度の海島型ではないより細かい相分離構造が観察された。また、6wt% 改質系では TEM でも明確な相分離構造は観察

されなかった。これらの結果より、HPMS とシアナート樹脂マトリックスとの共有結合の形成および *in situ* 重合法の適用により相容性が向上したことが示唆された。また、HPMS 添加量の増加に伴い、より大きな相分離構造が観察された。これは改質剤添加量の増加に伴い改質剤の凝集が促進されたためであると考えられる。

表 2-2. *In situ* 生成改質硬化物の物性評価

Sample	Modifier [wt%]	Initiator	K _{IC} [MN/m ^{3/2}]	Flexural Properties		T _g ¹⁾ [°C]
				Strength [MPa]	Modulus [GPa]	
BADCY-iPMS10 ^{2,3)}	10	DCP	0.87±0.05	134±8	3.5±0.1	281
BADCY-iHPMS10-250 ^{4,5)}	10	DCP	0.67±0.07	190±18	3.20±0.03	280
BADCY-iHPMS10 ^{5,6)}	10	DCP	0.73±0.06	190±23	3.49±0.03	274
BADCY-iHPMS8 ^{5,6)}	8	DCP	0.70±0.08	187±18	3.35±0.04	281
BADCY-iHPMS6 ^{5,6)}	6	DCP	0.82±0.06	197±10	3.76±0.14	285
neat BADCY-250 ⁴⁾	0	-	0.52±0.02	191±9	3.04±0.04	297
neat BADCY ⁶⁾	0	-	0.58±0.03	174±4	3.34±0.02	267 (s), 290

1) By DMA (heating rate: 5°C/min, frequency: 1Hz)

2) Curing condition: 85°C/3h+100°C/4h+150°C/1h+177°C/3h+210°C/1h+250°C/2h

3) Modifier: PMI + St

4) Curing condition: 120°C/2h+150°C/2h+180°C/2h+200°C/4h+250°C/2h

5) Modifier: HPMI + St

6) Curing condition: 120°C/2h+150°C/2h+180°C/2h+200°C/4h

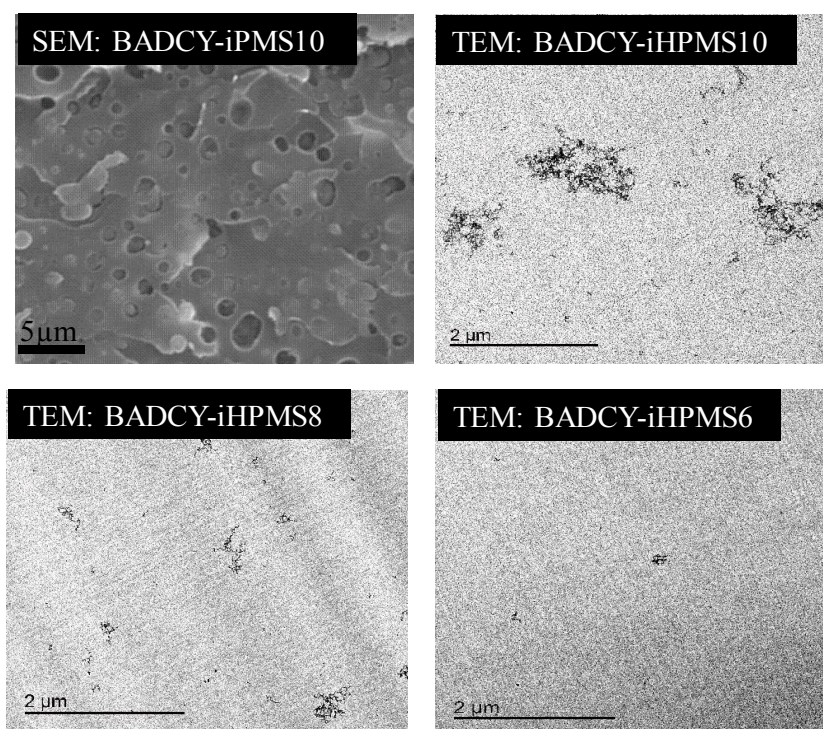


図 2-11. 硬化物破断面の SEM および TEM 観察

続いて、HPMS 改質硬化物の動的粘弾性測定結果を図 2-12 に示す。まず、6wt%改質系に着目すると 290°C付近に未反応のシアナート基の再反応に由来すると考えられる $\tan \delta$ ピークが観測され、硬化不十分であることが示唆された。また、8wt%および 10wt%改質系においても、 $\tan \delta$ チャートに二つのピークが観測された。FT-IR スペクトル測定結果より、いずれの系においてもシアナート基の反応率が 92-93%と高いため、硬化不十分に由来するピークではないと考えられる。よって、高温側の α 緩和ピークは樹脂マトリックスの T_g に由来し、低温側の α' 緩和ピークは改質剤の T_g に由来する。さらに、10wt%改質系では 8wt%改質系と比較して改質剤由来の α' 緩和ピークが低温側へシフトしている。これは改質剤添加量の増加によりシアナート樹脂マトリックスと改質剤間の相容性が低下したためであると考えられる。この結果は図 2-11 の TEM 観察の結果と一致する。また、硬化物の T_g はいずれの系においても 270°C を超えており、優れた物理的耐熱性を示した。

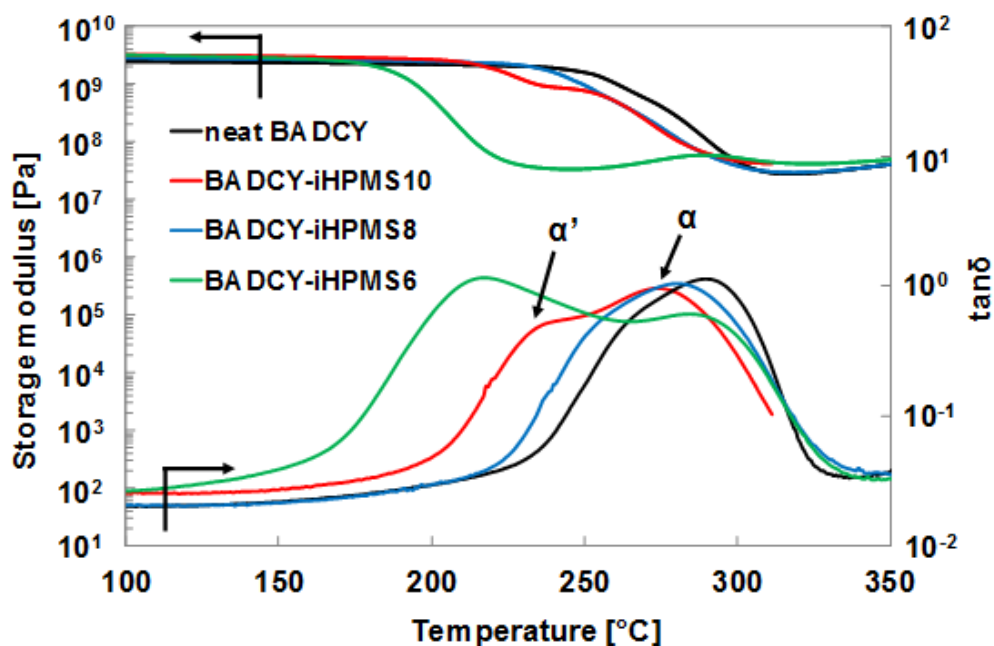


図 2-12. HPMS 改質硬化物の DMA 測定結果

最後に、neatBADCY、BADCY-iHPMS10、BADCY-iHPMS8 の TMA 測定を行った (図 2-13)。TMA チャートから算出された neatBADCY、BADCY-iHPMS10、BADCY-iHPMS8 の CTE はそれぞれ 51.2 、 51.3 、 $52.3 \times 10^{-6}/\text{K}$ であり、改質硬化物の CTE のわずかな向上が確認された。これらの CTE は、以前の研究で報告された BADCY 硬化物の CTE ($41-64 \times 10^{-6}/\text{K}$) [17-19] に概ね一致した。

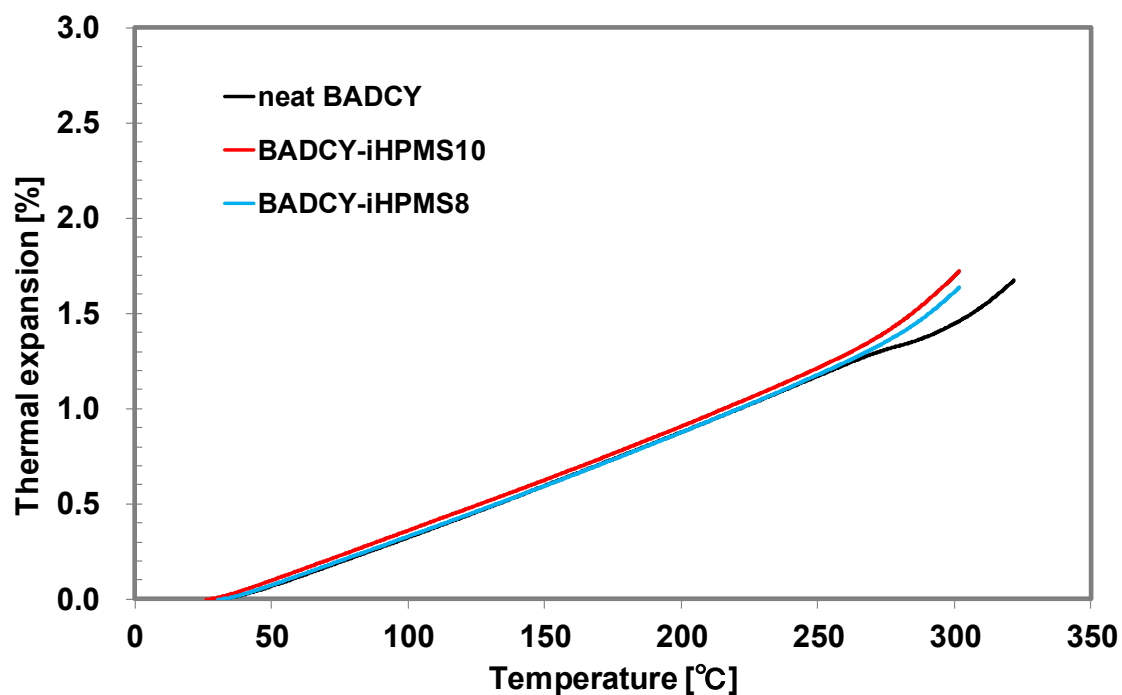


図 2-13. HPMS 改質硬化物の TMA 測定結果

2.3.4. *In situ* 生成 HPMS / PMS 改質硬化物の特性評価

機械特性と熱特性のバランスが良く、最適系であるとした HPMS10wt%改質系と同様となるように官能基当量比 (-OCN : -OH = 1.0 : 0.05) を固定し、HPMS / PMS 改質系の検討を行った。物性試験の結果を表 2-3 にまとめ、TEM 観察結果を図 2-14 に示す。

HPMS / PMS 改質系では、曲げ強度の低下は見られなかったものの改質剤添加量の増加に伴い破壊靱性値は低下していく傾向が見られた。硬化物の TEM 観察より、改質剤添加量の増加に伴い相分離構造がより細かくなっており、15wt%改質系では 1400nm、20wt%改質系では 100-400nm 程度の相分離構造が観察された。前述したように、HPMS は BADCY との溶解性が低いいため、HPMS 中に未反応のフェノール性 OH 基が多く存在するほど HPMS と BADCY の相容性は低下する。一方、PMS は BADCY との相容性が高いため HPMS/PMS 中で PMS が相容化剤として作用したことで樹脂マトリックスと改質剤間の相容性が向上したと考えられる。改質剤添加量の増加に伴う破壊靱性値の低下は樹脂マトリックスと改質剤間の相容性が向上した結果、クラックの進行を阻害するほどの相分離構造が形成できなかったためであると考えられる。

表 2-3. *In situ* 生成 HPMS/PMS 改質硬化物の物性評価

Sample	Modifier conc. [wt%]	Modifier composition [mol%]			Initiator	K _{IC} [MN/m ^{3/2}]	Flexural Properties		T _g ²⁾ [°C]
		HPMI	PMI	St			Strength [MPa]	Modulus [GPa]	
neat BADCY	0	-	-	-	-	0.58±0.03	174±4	3.34±0.02	290
BADCY-iHPMS/PMS20 ³⁾	20	22	28	50	DCP	0.61±0.03	196±24	3.44±0.03	262
BADCY-iHPMS/PMS15 ³⁾	15	31	19	50	DCP	0.62±0.03	179±18	3.46±0.02	270
BADCY-iHPMS10 ³⁾	10	50	-	50	DCP	0.73±0.06	190±23	3.49±0.03	274

1) Curing condition: 120°C/2h+150°C/2h+180°C/2h+200°C/4h

2) By DMA (heating rate: 5°C/min, frequency: 1Hz)

3) -OCN : -OH = 1.0 : 0.05 (eq : eq)



図 2-14. *In situ* 生成 HPMS/PMS 改質硬化物の TEM 観察

続いて HPMS / PMS 改質硬化物の動的粘弾性測定結果を図 2-15 に示す。HPMS10wt%改質系において 230°C付近に観測された改質剤由来の α' 緩和ピークが 20wt%の HPMS/PMS を添加した改質系においては消失した。また、改質剤添加量の増加に伴いガラス転移温度由来である α 緩和ピークが低温側にシフトした。これらの結果はシアナート樹脂マトリックスと改質剤間の相容性の向上に起因すると考えられ、図 2-14 の TEM 観察の結果とも一致する。

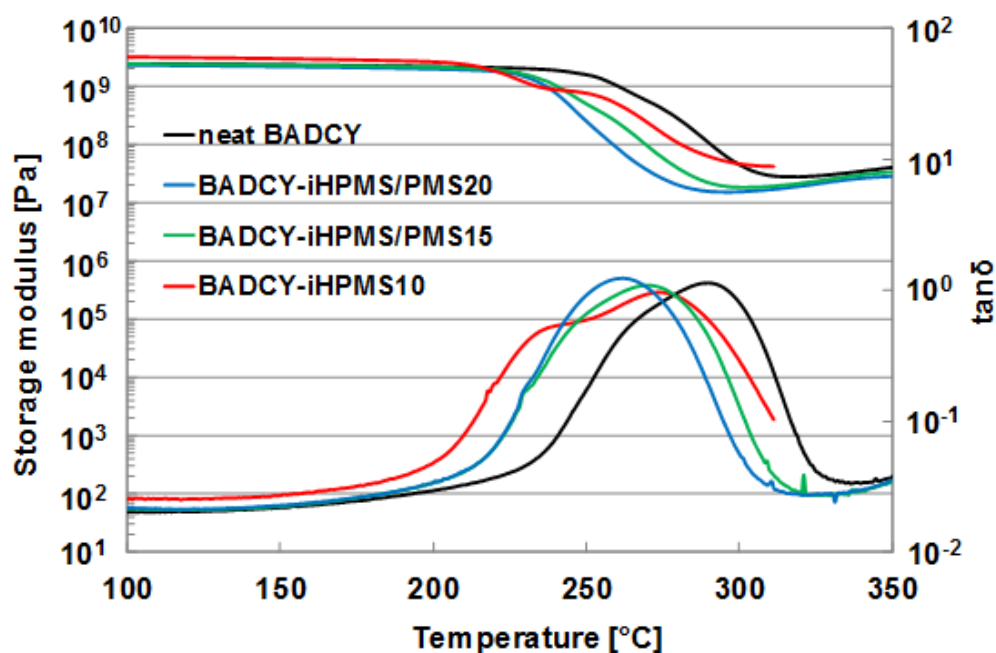


図 2-15. *In situ* 生成 HPMS/PMS 改質硬化物の DMA 測定

2.4. 結論

シアナート樹脂の機械特性の向上と硬化温度の低減を目的として、フェノール性 OH 基を有する改質剤モノマーHPMI を用いて *in situ* 重合法の検討を行った。

本章では、フェノール性 OH 基を有する改質剤モノマーHPMI の硬化反応促進効果、そして HPMI を改質剤モノマーとして *in situ* 重合法に適用した場合の硬化反応進行への影響、相容性改善による相分離構造と機械特性への影響を調査した。HPMI の硬化反応促進効果は DSC 測定により確認された。HPMI、St を改質剤モノマーとして *in situ* 重合を行った結果、TEM 観察より硬化物中に改質剤が非常に細かく分散していることが明らかになり、靱性、曲げ強度の向上が確認された。さらに、FT-IR 測定より、硬化物のシアナート基反応率を算出することで最高硬化温度 200°C での硬化が可能であることが明らかとなった。フェノール性 OH 基を持たない PMI を改質剤モノマーとして同条件で硬化物を作製した場合、十分に硬化した硬化物が得られず改質剤モノマーとして HPMI を用いることは有効であることが明らかとなった。

「*in situ* 重合法」との比較のために、改質剤ポリマーHPMS を合成し従来の「ポリマー添加法」を試みたが、シアナート樹脂に対する HPMS の溶解性の低さから硬化物の作製は困難だった。これより、本系における「*in situ* 重合法の有用性」が示された。

2. 5. 参考文献

- [1] T. Fang, D. A. Shimp, *Preg. Polym. Sci.*, **20**, 61-118 (1995).
- [2] T. Iijima, T. Maeda, M. Tomoi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **74**, 2931-2939 (1999).
- [3] T. Iijima, T. Maeda, M. Tomoi, *Polym. Int.*, **50**, 290-302 (2001).
- [4] 北村あい, 杉裕樹, 大山俊幸, 高橋昭雄, ネットワークポリマー, **31**, 299-307 (2011).
- [5] W. Shu, L. Perng, W. Chin, *Polym. J.*, **33**, 676-684 (2001).
- [6] P. Leowanawat, N. Zhang, A. Resmerita, M. B. Rosen, V. Percec, *J. Org. Chem.*, **76**, 9946-9955 (2011).
- [7] 横浜国立大学, プロトン伝導体, 特開 2012-41474, 2012-03-01.
- [8] H. C. Y. Koh, J. Dai, E. Tan, W. Liang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **101**, 1775-1786 (2006).
- [9] M. Qi, Y. J. Xu, W. H. Rao, X. Luo, L. Chen, Y. Z. Wang, *RSC Adv.*, 26948-26958 (2018).
- [10] H. E. Kissinger, *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, **57**, 217-221 (1956).
- [11] M. Bauer, J. Bauer, B. Garske, *Acta Polym.*, **37**, 604-606 (1986).
- [12] M. Bauer, J. Bauer, G. Kuhn, *Acta Polym.*, **37**, 715-719 (1986).
- [13] D. Jiang, Q. Zhou, Q. Fan, L. Ni, *Polym. Bull.*, **74**, 2201-2214 (2015).
- [14] Y. Zhang, L. Yuan, F. Chen, A. Gu, G. Liang, *Polym. Bull.*, **74**, 1011-1030 (2017).
- [15] 佐瀬茂雄, 水野康之, 藤本大輔, 野本雅弘, ネットワークポリマー, **22**, 192-199 (2001).
- [16] G. Tripathi, D. Srivastava, *Mater. Sc. Eng. A*, **443**, 262-269 (2007).
- [17] C. H. Lin, H. T. Lin, Y. W. Tian, S. A. Dai, W. C. Su, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **49**, 4851-4860 (2011).
- [18] H. J. Hwang, C. H. Li, C. S. Wang, *J. Appl. Polym. Sci.*, *J. Appl. Polym. Sci.*, **96**, 2079-2089 (2005).
- [19] I. Hamerton, B. J. Howlin, P. Klewpattonond, S. Takeda, *Macromolecules*, **42**, 7718-7735 (2009).

第3章

新規有機触媒によるシアナート樹脂 の硬化温度の低減

第3章 新規有機触媒によるシアナート樹脂の硬化温度の低減

3.1. 緒言

これまでに述べたように、シアナート樹脂の硬化には 250°C 以上の高温長時間の加熱が要求されているが、この厳しい硬化条件は実使用の際に周辺機器へのストレスとなるため解決すべき課題である。この課題を解決するために、一般的に遷移金属イオン (Cu^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} など) のカルボン酸塩やキレート化合物と *p*-nonylphenol のような共触媒の混合触媒が用いられてきた [1]。しかしながら、このような触媒を用いた場合でさえ、一般に 230°C 以上での加熱が必要となる。さらに、硬化系中に金属イオンが残存するため、硬化物の特性に悪影響を与える恐れがある。

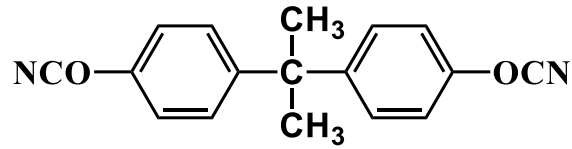
これらの理由から、シアナート樹脂の硬化促進のために活性水素化合物 [2-5] や熱潜在性硬化触媒 [6]、そして熱硬化性樹脂 [7, 8] の添加といった非金属触媒系が研究されてきた。特に、活性水素化合物としてアルコール性およびフェノール性-OH 基や-NH₂ 基といった-OCN 基と反応しうる官能基を有する化合物が広く研究されてきた。Ma らは、Polyethylene glycol の添加がシアナート樹脂の硬化反応の活性化エネルギーを低下させ、より低温で硬化反応が始まることを明らかにしている [4]。また、Lin らはシアナート樹脂にフェノール性-OH 基や-NH₂ 基を有する高分子マイクロスフィアを 5wt% 添加する事により最終硬化温度 200°C での硬化を達成しつつ、衝撃強度、曲げ強度の向上に成功している [3]。これらの硬化促進のメカニズムは、-OH 基や-NH₂ 基が-OCN 基と反応し触媒として作用しただけでなく、それらの化合物により硬化物の架橋構造が変化したことに起因する。例えば、佐瀬らはシアナート樹脂をフェノールで変性することにより硬化物の架橋密度が低下し、セグメントの運動性が向上した結果、シアナート基の反応率が増加したことを明らかにしている [9]。以上のように、活性水素化合物による硬化促進の研究が広く行われてきたが、我々の知る限り、最終硬化温度 200°C 未満でのシアナート樹脂の硬化の達成はほとんど報告されていない。

第二章でも報告したように、フェノール性-OH 基はシアナート樹脂の硬化促進に有効であることが明らかとなっている。そこで本研究では、フェノール性 OH 基がシアナート樹脂の硬化反応を促進することに着目し、種々のフェノール類の検討を行い、シアナート樹脂の硬化温度の低減に有効な新規有機触媒系の探索を行った。シアナート樹脂の硬化促進にはシアナート基との反応性が高いことが要求されるため、本研究ではフェノールへの電子供与性基の導入や酸塩基反応による OH 基の活性化について検討を行った。さらに本研究で開発した新規有機触媒系におけるシアナート樹脂の硬化機構および硬化物の物性の調査も行った。

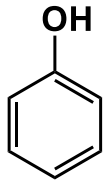
3.2. 実験

3.2.1. 使用した化合物

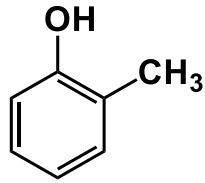
第3章で使用した化合物を図3-1. に示す。シアナート樹脂として、Bisphenol A dicyanate (BADCY) (三菱ガス化学(株)から頂いた)を用いた。*o*-((dimethylamino)methyl)phenol (*o*-DAMP) (22mol% Phenol 含有)、*p*-cresol は東京化成工業(株)から購入した。Phenol、*o*-cresol、*p*-methoxyphenol、*N,N*-dimethylbenzylamine (DMBA) は和光純薬工業(株)から購入した。*p*-((dimethylamino)methyl)phenol (*p*-DAMP) は既知の方法で合成された [10]。



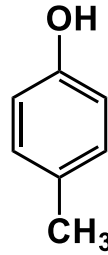
Bisphenol A dicyanate
(BADCY)



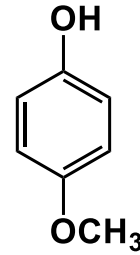
Phenol



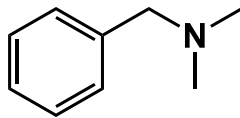
2-Cresol



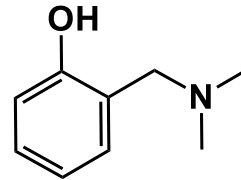
4-Cresol



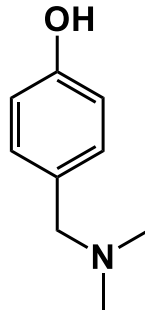
4-Methoxyphenol



N,N-Dimethylbenzylamine
(DMBA)



2-Dimethylaminomethyl phenol
(2-DAMP)



4-Dimethylaminomethyl phenol
(4-DAMP)

図 3-1. 第 3 章で使用した化合物

3.2.2. DSC 測定用サンプルの作製

BADCY と *o*-DAMP を官能基当量比-OCN/-OH=1.0/0.05 で混合した場合の DSC 測定用サンプルの作製方法を示す。BADCY (4.76g, -OCN = 34.3mmol) を 100°C で熔融した後、85°C まで自然冷却した。その後、*o*-DAMP (0.233mL, -OH = 1.71mmol) を加え 85°C/1min 攪拌することで樹脂混合物を得た。

3.2.3. 硬化物の作製

BADCY と *o*-DAMP を官能基当量比-OCN/-OH = 1.0/0.05 で混合した場合の硬化物の作製方法を示す。BADCY (9.53g, -OCN = 68.4mmol) を 100°C/20min 熔融した後、90°C に自然冷却した。その後、*o*-DAMP (0.465mL, -OH = 3.42mmol) を添加し、90°C /1min 混合後、予め温めておいたアルミニウム金属注型板に注型し、90°C/20min 減圧脱気を行った。得られた樹脂混合物を 120°C/2h+150°C/2h+170°C/6h、120°C/2h+150°C/2h+180°C/6h の条件でそれぞれ加熱硬化することで硬化物を得た。

3.2.4 測定

物性測定用サンプルは、得られた硬化物をダイヤモンドカッターで切断し、サンドペーパー (#240, #800, #2400) で表面を研磨することで作製した。

破壊靱性試験は (株) 島津製作所 AG-X 万能試験機を用いて、ASTM D5045 に基づき、三点曲げ試験により測定した。クロスヘッドのテストスピードは 10mm/min で測定した。曲げ特性は (株) 島津製作所 AG-X 万能試験機を用いて、JIS K7203 に基づき、三点曲げ試験により測定した。クロスヘッドのテストスピードは 2mm/min で測定した。動的粘弾性測定 (DMA) は SII ナノテクノロジー (株) DMS-6100 を用いて、昇温速度 5°C/min, 周波数 1Hz, 窒素雰囲気下で行った。熱重量分析 (TGA) は (株) 島津製作所を用いて、昇温速度 10°C/min, 窒素雰囲気下で行った。示差走査熱量分析 (DSC) は (株) 島津製作所 DSC-60 を用いて、昇温速度 10°C/min, 窒素雰囲気下で行われ、発熱開始温度は接戦交点より求められた。DSC 測定結果は表 1 にまとめられた。硬化物の赤外線吸収スペクトルはフーリエ変換赤外分光計 (FT-IR: Perkin Elmer SPECTRUM ONE) を用いて測定した。

3.3. 結果と考察

3.3.1. 電子供与性基を導入したフェノール類の検討

電子供与性基を導入したフェノール類とシアナート樹脂の反応挙動を調査するために DSC 測定を行った。DSC 測定結果は図 3-2 に示され、表 3-1 にまとめた。BADCY (no catalyst) の発熱開始温度 (T_{onset})、発熱ピーク温度 (T_{peak}) はそれぞれ 271°C、311°C であるのに対して BADCY/Phenol の T_{onset} 、 T_{peak} はそれぞれ 197°C、272°C であり、Phenol による硬化反応促進効果が観測された。さらに電子供与性基を導入した Phenol 類添加系においては T_{onset} の低下が観測され、BADCY/*p*-Methoxyphenol の T_{onset} は 173°C を示した。しかしながら、いずれの系においても T_{peak} はほとんど変わらなかった。以上の結果より、Phenol への電子供与性基の導入によるシアナート樹脂の硬化促進効果は小さいことが明らかとなった。

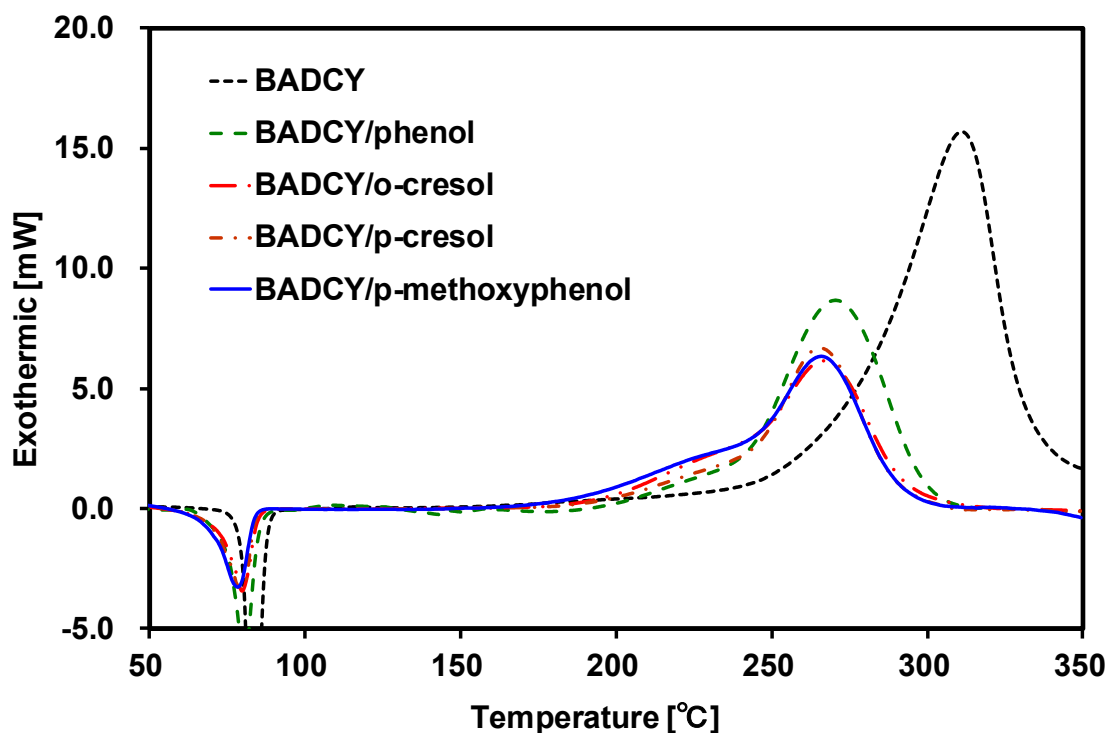


図 3-2. BADCY+硬化触媒混合系の DSC 測定結果

表 3-1 BADCY+硬化触媒混合系の DSC 測定結果

sample	T _{onset1} [°C]	T _{peak1} [°C]
BADCY/ <i>p</i> -Methoxyphenol0.05 ²⁾	173	266
BADCY/ <i>p</i> -Cresol0.05 ²⁾	189	265
BADCY/ <i>o</i> -Cresol0.05 ²⁾	187	267
BADCY/Phenol0.05 ²⁾	197	272
BADCY (no catalyst)	271	311

1) Heating rate 10°C/min, under N₂ 50mL/min

2) -OCN : -OH = 1.0 : 0.05

3.3.2. 酸塩基反応によるフェノール性 OH 基の活性化を利用した硬化促進の検討

3.3.2.1. シアナート樹脂+硬化触媒混合物の反応挙動調査

酸塩基反応によるフェノール性 OH 基の活性化を利用した系の反応挙動を調査するために DSC 測定が行われた。DSC 測定結果は図 3-3 に示され、表 3-2 にまとめられた。BADCY/(*p*-Cresol+DMBA) の T_{onset} 、 T_{peak} はそれぞれ 123°C、245°C であり、BADCY/Phenol と比較して低温側に観測された。これより、DMBA のジメチルアミノメチル基 (-C-NMe₂) によるフェノール性 OH 基の活性化は硬化促進に有効であることが明らかとなった。さらに BADCY/*o*-DAMP の T_{onset} 、 T_{peak} はそれぞれ 108°C、194°C であり、BADCY/(*p*-Cresol+DMBA) と比較して低温側に観測された。これは *o*-DAMP のフェノール性 OH 基とオルト位に存在するジメチルアミノメチル基 (-C-NMe₂) の分子内酸塩基反応に起因する可能性があるため、比較として *p*-DAMP 添加系の DSC 測定を行ったところ、BADCY/*p*-DAMP の T_{onset} 、 T_{peak} はそれぞれ 142°C、208°C であり、BADCY/*o*-DAMP より高温側に観測された。また、BADCY/*o*-DAMP において 140°C 付近に観測されたショルダーが BADCY/*p*-DAMP では観測されなかった。

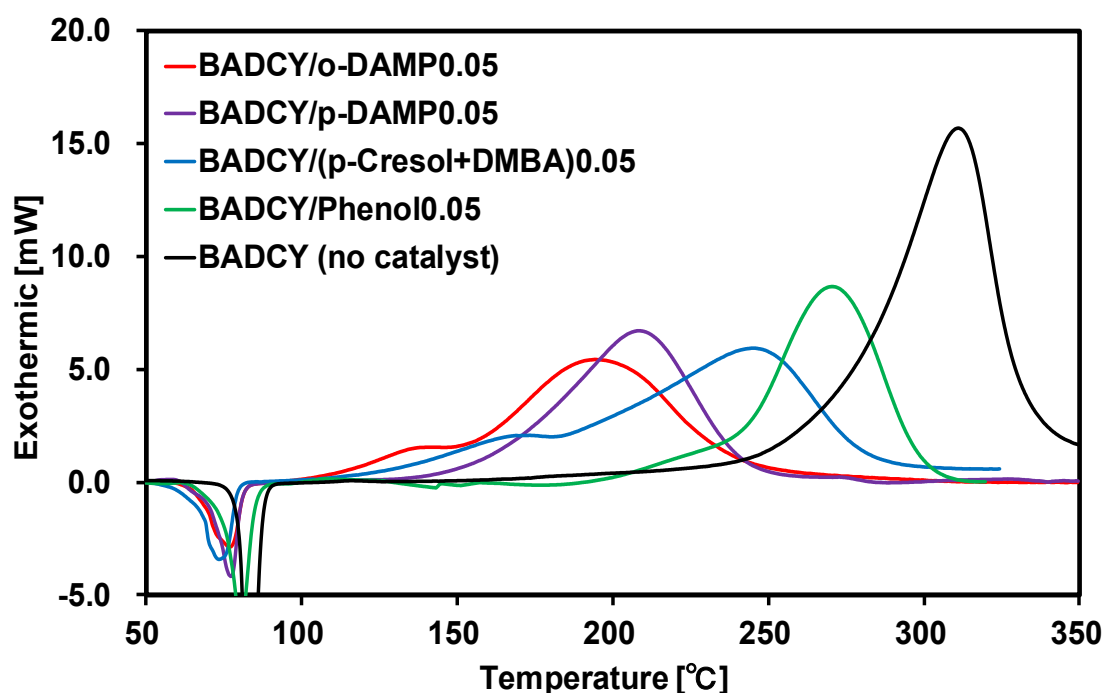


図 3-3. BADCY+硬化触媒混合系の DSC 測定結果

表 3-2. BADCY+硬化触媒混合系の DSC 測定結果

sample	T _{onset1} [°C]	T _{peak1} [°C]	T _{onset2} [°C]	T _{peak2} [°C]
BADCY/ <i>o</i> -DAMP0.05 ^{2,3)}	108	141	-	194
BADCY/ <i>p</i> -DAMP0.05 ^{2,3)}	142	208	-	-
BADCY/(<i>p</i> -Cresol+DMBA)0.05 ²⁾	123	173	-	245
BADCY/Phenol0.05 ²⁾	197	272	-	-
BADCY (no catalyst)	271	311	-	-

1) Heating rate 10°C/min, under N₂ 50mL/min

2) -OCN : -OH = 1.0 : 0.05 3) containing 22mol% phenol

ここで、*o*-DAMP の促進機構の調査を行うために樹脂混合物の FT-IR スペクトル測定を行った (図 3-4)。BADCY/*o*-DAMP、BADCY/*p*-DAMP のいずれの系においても 1680cm⁻¹ にイミノカーボネート (-O-C(=NH)-O-) 由来のピーク [4, 11-13] が観測された。一方、BADCY/phenol においてはイミノカーボネート (-O-C(=NH)-O-) のピークは観測されなかった。これより、DSC 測定用サンプルの作製時にジメチルアミノメチル基 (-C-NMe₂) によって活性化されたフェノール性 OH 基とシアナート基 (-OCN) が反応する事によってイミノカーボネート (-O-C(=NH)-O-) が生成したことが明らかとなった (図 3-5 (a))。この結果は *o*-DAMP の優れた促進効果が分子内酸塩基反応に起因しないことを支持する。さらに BADCY/*o*-DAMP においては安定な六員環を形成するために分子内環化反応が起こると予想される (図 3-5 (b))。よって、BADCY/*o*-DAMP の 140°C 付近のショルダーは分子内環化反応により生成した化合物とシアナート基 (-OCN) の反応に起因する可能性が考えられる (図 3-5 (c))。以上の結果より、*o*-DAMP の優れた促進効果は① フェノール性 OH 基とジメチルアミノメチル基 (-C-NMe₂) の酸塩基反応、② 生成したイミノカーボネート (-O-C(=NH)-O-) とジメチルアミノメチル基 (-C-NMe₂) の分子内環化反応による促進種の生成に起因すると考察される。最後に、以上の反応機構を考えると *o*-DAMP がネットワーク中に取り込まれるために、ネットワーク中には鎖状セグメントが存在すると予想される。

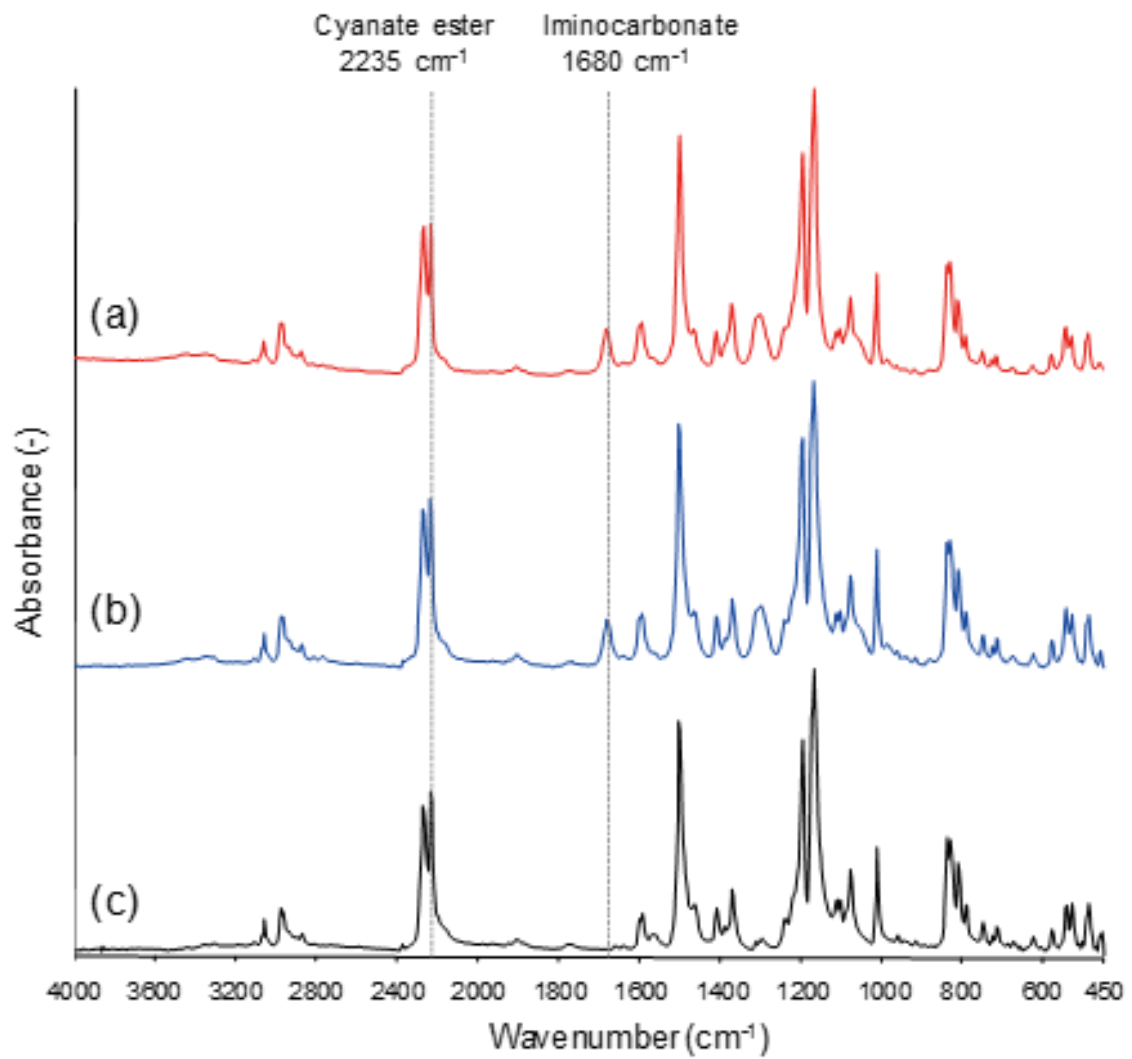


図 3-4. FT-IR スペクトル測定結果: (a) BADCY/*o*-DAMP、(b) BADCY/*p*-DAMP、(c) BADCY/phenol (DSC 測定前、-OCN/-OH = 1.0/0.05)

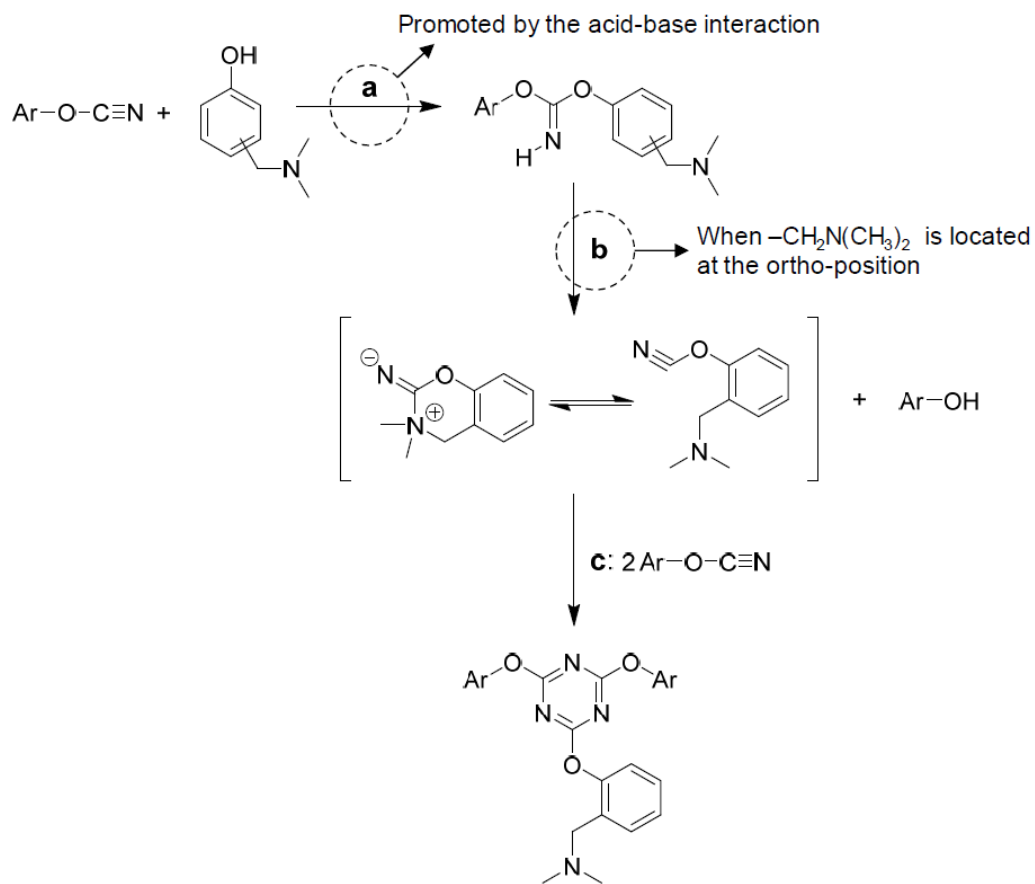


図 3-5. BADCY/*o*-DAMP の予想される反応機構

さらに *o*-DAMP の触媒効果を調査するために *o*-DAMP 添加量ごとの DSC 測定が行われた (図 3-6、表 3-3)。BADCY/*o*-DAMP の T_{peak} は *o*-DAMP の添加量に依存し、*o*-DAMP 添加量の増加に伴い T_{peak} は低温側にシフトすることが確認された。以上の結果より、*o*-DAMP のシアナート樹脂に対する優れた硬化反応促進効果が明らかになった。

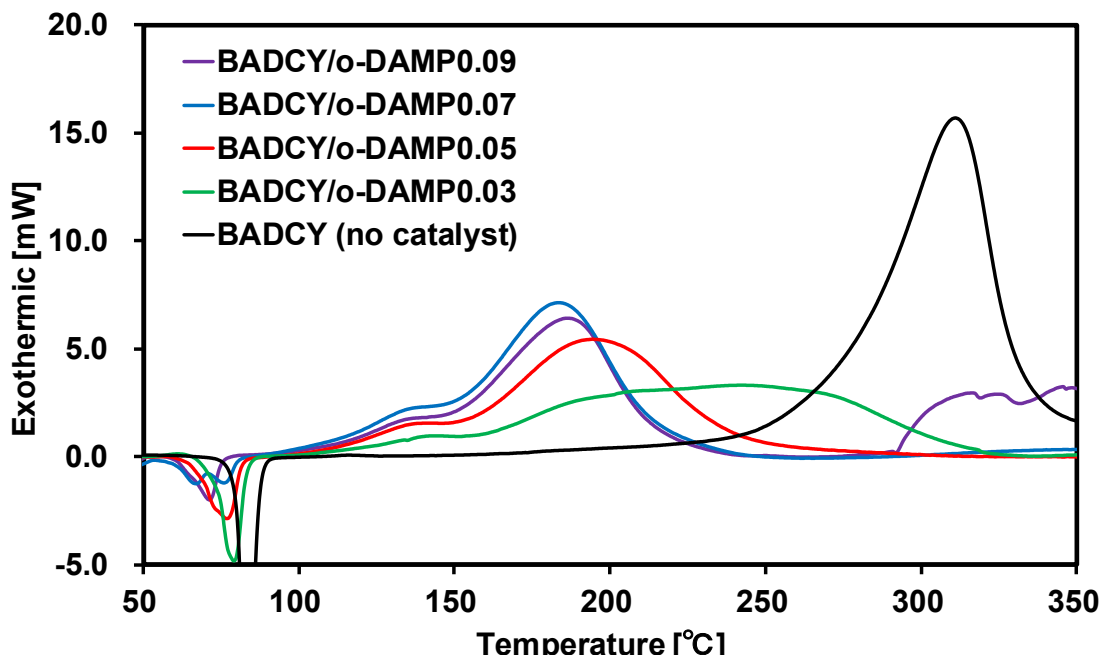


図 3-6. BADCY/*o*-DAMP 混合系の DSC 測定結果

表 3-3. BADCY/*o*-DAMP 混合系の DSC 測定結果

sample	T_{onset1} [°C]	T_{peak1} [°C]	T_{onset2} [°C]	T_{peak2} [°C]
BADCY/ <i>o</i> -DAMP0.09 ^{2,3)}	108	136	-	186
BADCY/ <i>o</i> -DAMP0.07 ^{2,3)}	103	136	-	183
BADCY/ <i>o</i> -DAMP0.05 ^{2,3)}	108	141	-	194
BADCY/ <i>o</i> -DAMP0.03 ^{2,3)}	110	144	-	242
BADCY (no catalyst)	271	311	-	-

1) Heating rate 10°C/min, under N₂ 50mL/min

2) -OCN : -OH = 1.0 : 0.05 3) containing 22mol% phenol

3.3.2.3. *o*-DAMP 添加によるシアナート樹脂硬化物の作製

3.3.2.3.1. *o*-DAMP 添加の硬化温度低減効果の調査

3.3.2.1. において、*o*-DAMP がシアナート樹脂の硬化促進に有効であることを明らかにした。本項では、*o*-DAMP を用いてシアナート樹脂硬化物を作製し、*o*-DAMP の硬化温度低減効果を調査した。

まず、最終硬化温度 170°C、180°C で硬化物を作製し、硬化の進行を FT-IR スペクトル測定により調査した。FT-IR スペクトル測定より (図 3-8)、最終硬化温度 180°C で作製した硬化物のフェニル基に対するシアナート基の割合 ($A_{\text{OCN}}/A_{\text{Phenyl}}$) は 0.027 であり、最終硬化温度 170°C で作製した硬化物の $A_{\text{OCN}}/A_{\text{Phenyl}}$ (0.046) と比較して低く、最終硬化温度 180°C ではシアナート基がより反応しており、硬化がより進行していることが確認された。さらに硬化の進行を調査するために DMA 測定が行われた。DMA 測定より (図 3-9)、最終硬化温度 180°C で作製した硬化物の $\tan \delta$ チャートは単一の緩和ピークが 241°C に観測されたが、最終硬化温度 170°C においては 220°C 付近にショルダーが見られる緩和ピークが 250 °C に観測された。この緩和ピークに観測されたショルダーは硬化物のガラス転移温度 (T_g) 由来であり、250°C に観測された緩和ピークは未反応のシアナート基の再反応由来だと考えられ、最終硬化温度 170°C では硬化が不十分であることが示された。以上の結果より、*o*-DAMP をシアナート樹脂に添加にすることにより最終硬化温度 180°C で硬化が可能であることが明らかとなった。

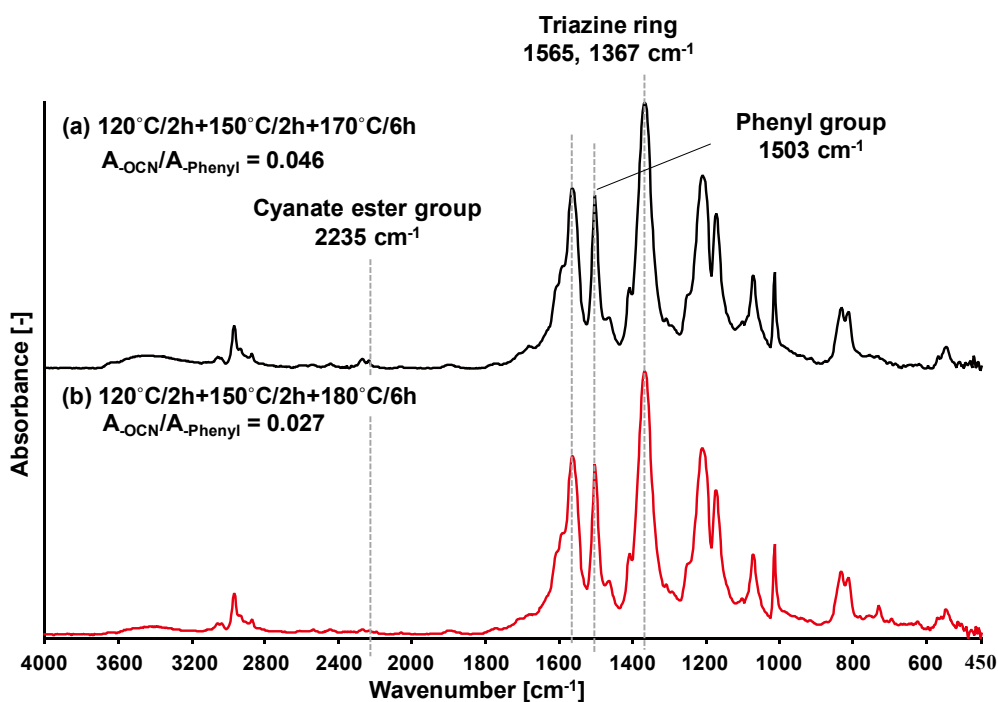


図 3-8. BADCY/*o*-DAMP0.05 の FT-IR スペクトル測定結果

(a) 120°C/2h+150°C/2h+170°C/6h, (b) 120°C/2h+150°C/2h+180°C/6h

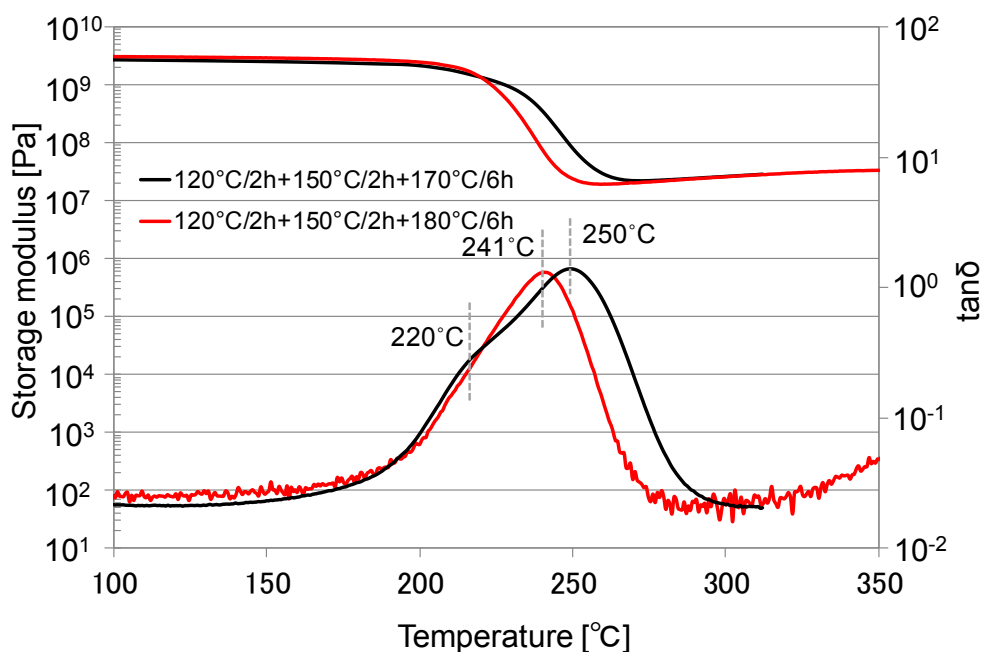


図 3-9. BADCY/*o*-DAMP0.05 の DMA 測定結果 (昇温速度: 5°C/min, 空気下).

続いて、BADCY/*o*-DAMP の硬化段階ごとの FT-IR スペクトル測定を行うことで硬化がどのように進行しているかを調査した。BADCY/*o*-DAMP の FT-IR スペクトル測定結果およびフェニル基に対するシアナート基の割合 ($A_{\text{OCN}}/A_{\text{Phenyl}}$) は図 3-10 に示された。硬化前、120°C において、 1680cm^{-1} に *o*-DAMP のフェノール性 OH 基と -OCN 基の反応により生成したイミドカーボネート (-O-C(=NH)-O-) 由来のピークが観測され、硬化の進行に伴い徐々に減少していくことが確認された。さらに 120°C/2h、120°C/2h+150°C/2h において、 1565 、 1367cm^{-1} 付近のトリアジン環由来のピークは BADCY と比較して BADCY/*o*-DAMP0.05 では大きく出現していることが確認された。また、120°C/2h、120°C/2h+150°C/2h における $A_{\text{OCN}}/A_{\text{Phenyl}}$ は BADCY/*o*-DAMP0.05 がそれぞれ 0.165、0.074、BADCY がそれぞれ 0.661、0.499 であり、*o*-DAMP の添加により硬化がより早い段階で進行していることが確認された。

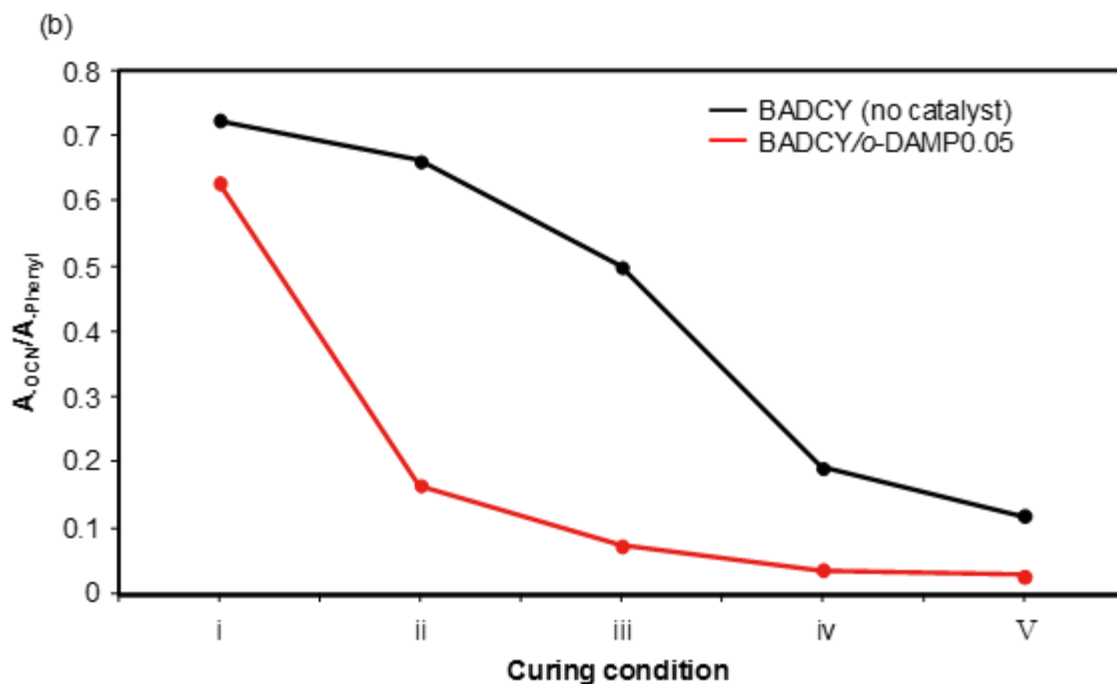
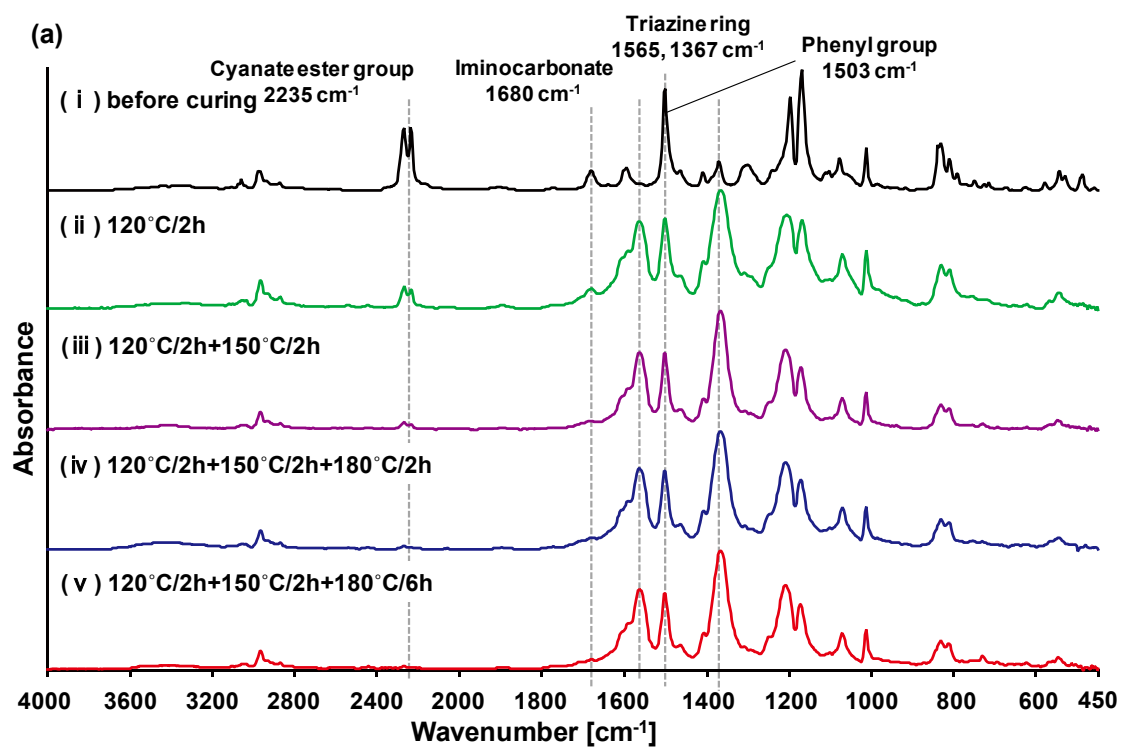


図 3-10. (a) BADCY/*o*-DAMP0.05 の FT-IR スペクトル測定結果, (b) BADCY/*o*-DAMP0.05、BADCY (no catalyst) の A_{ocN}/A_{Phenyl} : (i) 硬化前, (ii) 120°C/2h, (iii) 120°C/2h+150°C/2h, (iv) 120°C/2h+150°C/2h+180°C/2h (v) 120°C/2h+150°C/2h+180°C/6h.

最後に、*o*-DAMP の添加量がシアナート樹脂の硬化の進行にどのような影響を与えるか調査を行った。BADCY/*o*-DAMP 硬化物を最終硬化温度 180°C で作製し、FT-IR スペクトル測定、DMA 測定が行われ、それぞれ図 3-11、3-12 に示された。いずれの系においても波数 1565、1367 付近のトリアジン環由来のピークが大きく出現していることが確認された。また、*o*-DAMP の添加量の増加に伴い、波数 2235 付近の -OCN 基由来のピークは減少することが確認され、*o*-DAMP を 0.05 当量以上添加することによりシアナート基はほぼ完全に消失することが明らかとなった。さらに DMA 測定より、BADCY/*o*-DAMP0.03 において、より低温側にショルダーピークが観測され、続いて 260°C 付近に緩和ピークが観測された。高温側の緩和ピークは未反応の-OCN 基の再反応由来だと考えられ BADCY/*o*-DAMP0.03 は硬化不十分であるといえる。他の BADCY/*o*-DAMP 系においてはこのような挙動は観測されず、硬化が十分に進行していることが確認された。この結果は FT-IR スペクトル測定の結果 (図 3-8) とも一致し、*o*-DAMP をシアナート樹脂に対して 0.05 当量以上添加することにより最終硬化温度 180°C で硬化が可能であることが明らかとなった

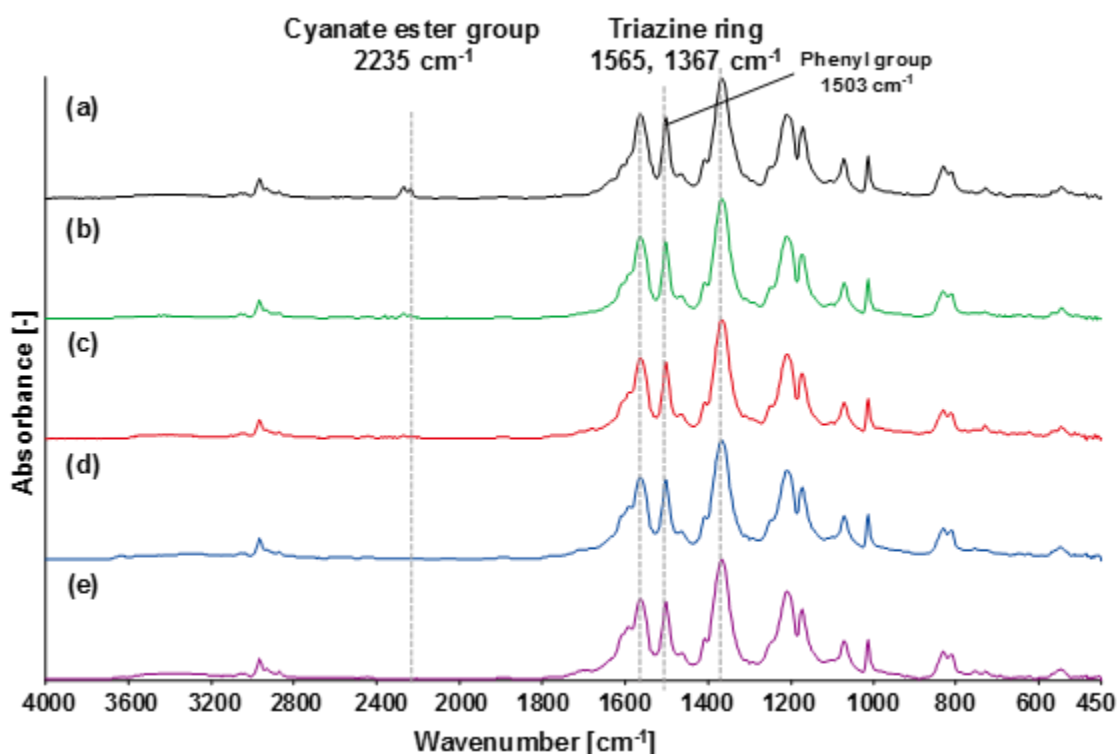


図 3-11. FT-IR スペクトル測定結果: (a) BADCY (no catalyst), (b) BADCY/*o*-DAMP0.03, (c) BADCY/*o*-DAMP0.05 (d) BADCY/*o*-DAMP0.07 (e) BADCY/*o*-DAMP0.09.

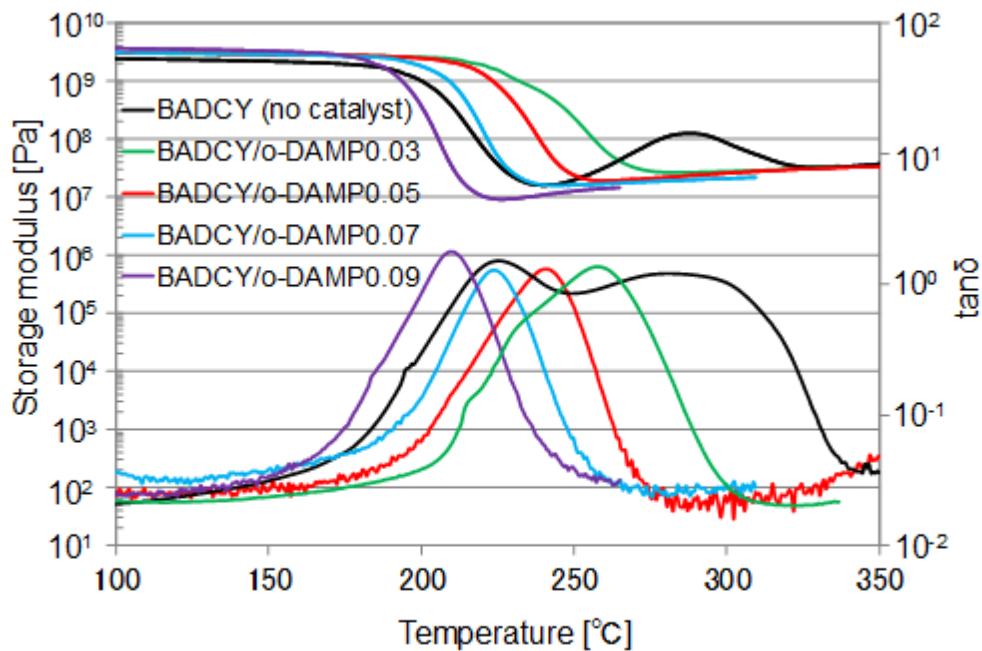


図 3-12. BADCY (no catalyst)、BADCY/o-DAMP の DMA 測定結果 (昇温速度: 5°C/min, 空気下).

3.3.2.3.2. BADCY/o-DAMP の熱特性

o-DAMP 添加によるシアナート樹脂の熱特性への影響を調査するために、最終硬化温度 180°C で作製した硬化物の DMA、TGA 測定を行った。DMA、TGA 測定結果はそれぞれ図 3-12、3-13 に示され、結果は表 3-4 にまとめた。DMA 測定より、BADCY/*o*-DAMP のガラス転移温度 (T_g) は *o*-DAMP の添加量の増加に伴い低下する傾向が観測された。この T_g の低下は DMA 測定の貯蔵弾性率より求めた架橋密度より説明することができる。フェノール類の添加によりシアナート樹脂の架橋密度が低下することが報告されており [9]、本系においても硬化物の架橋密度は *o*-DAMP の添加量の増加に伴い減少していることが分かる。以上より、*o*-DAMP の添加量増加に伴う T_g の低下は架橋密度の低下に伴いネットワークの運動の拘束が弱まったことに起因する。また、TGA 測定より、熱重量減少温度 (T_{d5} 、 T_{d10}) もまた *o*-DAMP の添加量の増加に伴い低下する傾向が観測された。

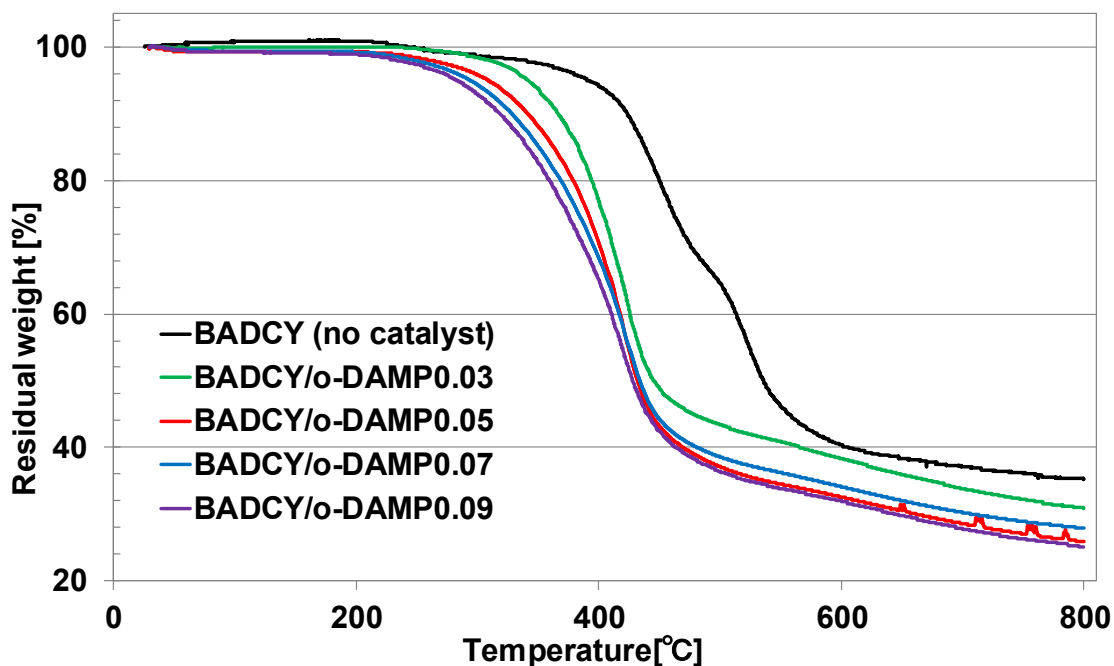


図 3-13. BADCY (no catalyst)、BADCY/o-DAMP の TGA 測定結果
(昇温速度: 10°C/min, N₂ 下).

表 3-4. BADCY/o-DAMP の熱特性評価

Sample	T _g ²⁾ [°C]	T _{d₅} ³⁾ [°C]	T _{d₁₀} ³⁾ [°C]	Char yield ⁴⁾ [%]	Crosslink ^{2, 5)} density [kmol/m ³]
BADCY/o -DAMP0.09	210	282	318	25.1	0.75
BADCY/o -DAMP0.07	224	293	328	27.9	1.21
BADCY/o -DAMP0.05	241	310	342	25.9	1.41
BADCY/o -DAMP0.03	(230 (sh), 258) ⁶⁾	342	367	30.9	(1.96) ⁶⁾
BADCY (no catalyst)	- ⁶⁾	389	423	35.1	- ⁶⁾

1) Curing condition : 120°C/2h+150°C/2h+180°C/6h

2) By DMA(heating rate:5°C/min, frequency:1Hz), sh: shoulder peak

3) By TGA(heating rate:5°C/min, under N₂ 50mL/min)

4) At 800°C 5) Crosslink density [kmol/m³] = E'/3RT

6) Insufficient curing was suggested in the DMA chart.

3.3.2.3.3. BADCY/*o*-DAMP の機械特性

o-DAMP 添加によるシアナート樹脂の機械特性への影響を調査するために破壊靱性試験、曲げ試験が行われた。機械特性は表 3-5 にまとめられた。*o*-DAMP 添加量の増加に伴い破壊靱性値 (K_{Ic}) は向上する傾向が見られた。これは先述したように *o*-DAMP の添加により架橋密度が低下し、塑性変形しやすくなったことに起因すると考えられる。興味深いことに、*o*-DAMP の添加により曲げ強度、曲げ弾性率は増加した。エポキシ樹脂において架橋密度の高い系ほどゴム状領域での運動性が低く、硬化冷却時に十分な網目鎖の充填が行われず、網目鎖間に多くの自由体積を残したままガラス化することが報告されている [14]。すなわち、*o*-DAMP の添加により架橋密度が低下したために網目鎖間の距離が短くなり分子鎖間の相互作用が増大した結果、曲げ強度、曲げ弾性率が向上したと考察される。

表 3-5. BADCY/*o*-DAMP の機械特性評価

Sample	Curing condition	K_{Ic} [MN/m ^{3/2}]	Flexural Properties		Crosslink ^{1,2)} density [kmol/m ³]
			Strength [MPa]	Modulus [GPa]	
BADCY/ <i>o</i> -DAMP0.09		0.87±0.07	188±13	3.83±0.04	0.75
BADCY/ <i>o</i> -DAMP0.07	120°C/2h+150°C/2h+180°C/6h	0.75±0.05	207±13	3.42±0.13	1.21
BADCY/ <i>o</i> -DAMP0.05		0.66±0.02	199±15	3.70±0.05	1.41
BADCY/ <i>o</i> -DAMP0.03		0.65±0.03	204±13	3.61±0.05	(1.96) ⁶⁾
BADCY (no catalyst)	120°C/2h+150°C/2h +180°C/2h+200°C/4h+250°C/2h	0.52±0.02	191±4	3.04±0.04	1.86

1) By DMA (heating rate: 5°C/min, frequency: 1Hz)

2) Crosslink density [kmol/m³] = $E'/3RT$

3) Insufficient curing was suggested in the DMA chart.

3.4. 結論

本章では、非金属触媒下でのシアナート樹脂の硬化温度低減を目的としてフェノール類に着目し、新規有機触媒系の探索を行った。

電子供与性基を有するフェノール類の硬化反応促進効果を DSC 測定により調査したところ、大きな効果は得られなかった。一方、酸塩基反応によるフェノール性 OH 基の活性化は硬化促進に大きな影響を与えることが明らかとなった。特に、ジメチルアミノメチル基をオルト位に有するフェノール (*o*-DAMP) が硬化促進に有効であることが示された。

o-DAMP と *p*-DAMP の硬化促進効果を DSC 測定により比較した結果、*o*-DAMP 添加系の方がより優れた促進効果を示した。この促進効果の違いは生成する中間体の違いによる可能性が考えられるが詳細は分かっておらず、今後調査を行う必要がある。

シアナート樹脂に *o*-DAMP を添加することにより最高硬化温度 180°C での硬化が可能であることが明らかとなった。さらに、得られた硬化物の物性評価を行ったところ、物理的耐熱性、化学的耐熱性は低下することが確認された。一方、シアナート樹脂の機械特性は *o*-DAMP を添加することにより向上することが明らかとなった。

3. 5. 参考文献

- [1] T. Fang, D. A. Shimp, *Preg. Polym. Sci.*, **20**, 61-118 (1995).
- [2] P. Huang, A. Gu, G. Liang, L. Yuan, *J. Appl. Polym. Sci.*, **121**, 2113-2122 (2011).
- [3] C. Lin, L. Yuan, A. Gu, F. Chen, G. Liang, *Compos. Sci. Technol.*, **85**, 148-155 (2013).
- [4] J. Ma, X. Lei, D. Tian, L. Yuan, C. Liao, *J. Appl. Polym. Sci.*, **132**, 41841 (2015).
- [5] X. Chen, G. Liang, A. Gu, Li. Yuan, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **54**, 1806-1815 (2015).
- [6] T. Kobayashi, M. Isono, T. Oyama, A. Takahashi, *J. Network Polym. Jpn.*, **33**, 130 (2012).
- [7] G. Liang, P. Ren, Z. Zhang, T. Lu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **101**, 1744-1750 (2006).
- [8] M. W. Weng, R. J. Jeng, C. H. Lin, *Macromolecules*, **48**, 2417-2421 (2015).
- [9] S. Sase, Y. Mizuno, D. Fujimoto, M. Nomoto, *J. Network Polym. Jpn.*, **22**, 192-198 (2001).
- [10] A. Johansson, C. Lofberg, M. Antonsson, S. V. Unge, M. A. Hayes, R. Judkins, K. Ploj, L. Benthem, D. Linden, P. Brodin, M. Wennerberg, M. Fredenwall, L. Li, J. Persson, R. Bergman, A. Pettersen, P. Gennemark, A. Hogner, *J. Med. Chem.*, **59**, 2497-2511 (2016).
- [11] K. Liang, G. Li, H. Toghiani, J. H. Koo, C. U. Pittman, *Chem. Mater.*, **18**, 301-312 (2006).
- [12] M. Bauer, J. Bauer, G. Kühn, *Acta Polym.*, **37**, 715-719 (1986).
- [13] T. Iijima, S. Katsurayama, W. Fukuda, M. Tomoi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **76**, 208-219 (2000).
- [14] K. Arita, *J. Network Polym. Jpn.*, **36**, 255-264 (2015).

第4章

In situ 重合法によるシアナート／多官能
エポキシ樹脂系の強靱化

第4章 *In situ* 重合法によるシアナート／多官能エポキシ樹脂系の強靱化

4.1. 緒言

シアナート樹脂は高強度、高耐熱性、低熱膨張率、高絶縁性などといった特性を有する高性能材料であり、電子材料や構造材料として用いられている。近年では、その特性のためにパワー半導体用封止樹脂としての応用が期待されている。しかしながら、加熱硬化に高温長時間を有することや高架橋度のために硬化物が脆いといった問題点を有している。このようなシアナート樹脂の問題点の解決やさらなる性能の向上のために、エポキシ樹脂 [1-4] やビスマレイミド樹脂 [5-7]、ベンゾオキサジン樹脂 [8, 9] といった熱硬化性樹脂による改質が行われてきた。

エポキシ樹脂は、1分子中に2個以上のオキシラン環を有し、硬化剤との反応で三次元網目構造を形成する熱硬化性樹脂である [10]。エポキシ樹脂は、硬化時の収縮が小さく、接着特性、耐熱性、耐薬品性および機械特性において優れており、良好な取扱性、加工性を有することから、接着剤、塗料、電子・電気材料、構造材料など幅広い分野で使用されている [11, 12]。特に、電子材料においては、エポキシ樹脂の優れた絶縁性、加工性を活かして、半導体封止材料として用いられている。

近年、環境問題への関心の高まりから、高電圧・大電流といった高い出力密度に耐えられるパワー半導体が要求されており、これまで主流だった Si と比較して高温でも動作可能な SiC が採用されてきている [13]。その結果、封止材料にも高温動作に対応した高耐熱性が要求されている。また、異種材料間の熱膨張差によるクラックの発生を抑制するため低熱膨張率も求められている。現在主流の半導体封止材料は主にエポキシ樹脂とフィラーから構成されており、フィラーの高充填により、封止樹脂の高耐熱性、低熱膨張率が達成されてきた [14, 15]。しかしながら、フィラーの高充填は硬化前の樹脂の熔融粘度が増加するため、成形性・加工性が低下する。このため、フィラーの充填量を抑えつつ高耐熱性、低熱膨張率を達成できる樹脂マトリックスが求められているが、現在主流のエポキシ樹脂では今後のパワー半導体用封止樹脂に要求される特性を満たすことが困難になると予想される。

そこで、シアナート樹脂とエポキシ樹脂のお互いの欠点を補うためにエポキシ樹脂によるシアナート樹脂の改質が広く研究されてきた [1-4]。シアナート樹脂とエポキシ樹脂間の反応は複雑であるため、明確な機構は明らかとされていないがオキサゾリンやオキサゾリノン構造などが形成すると想定されている (図 4-1) [2]。このような反応のためにエポキシ樹脂がシアナート樹脂の硬化反応の触媒として作用することや形成したオキサゾリンやオキサゾリノン構造が可塑的に働き機械特性が向上することが報告されている。Liang らはシアナート樹脂をビスフェノール A 型エポキシ樹脂で改質することにより、硬化反応がより低温で開始されることを明らかと

し、さらに衝撃強度が約2倍、曲げ強度が1.45倍向上することを報告している [1]。高橋らはシアナート樹脂とエポキシ樹脂を混合しホスホニウムボレート塩を触媒として硬化させることにより、高ガラス転移温度 (約 250°C)、低熱膨張率の硬化物を最高硬化温度 200°Cでの硬化で得ることが可能であることを報告している [4]。しかしながら、汎用の2官能性エポキシ樹脂 (ビスフェノール A ジグリシジルエーテル (DGEBA) など) を用いるとシアナート樹脂本来のガラス転移温度 (T_g) が低下してしまう欠点がある。シアナート樹脂本来の特性を最大限に発揮するために、DGEBA の代わりに多官能エポキシ樹脂を用いることでこの T_g の低下を防ぐことが可能であるが、架橋密度の向上により硬化物の強靱性が損なわれてしまう。

本章では、多官能エポキシ樹脂とシアナート樹脂の混合系に *in situ* 重合を適用することにより、高強度・高靱性、高耐熱性、低温硬化性を併せ持つ硬化物の作製を検討した。

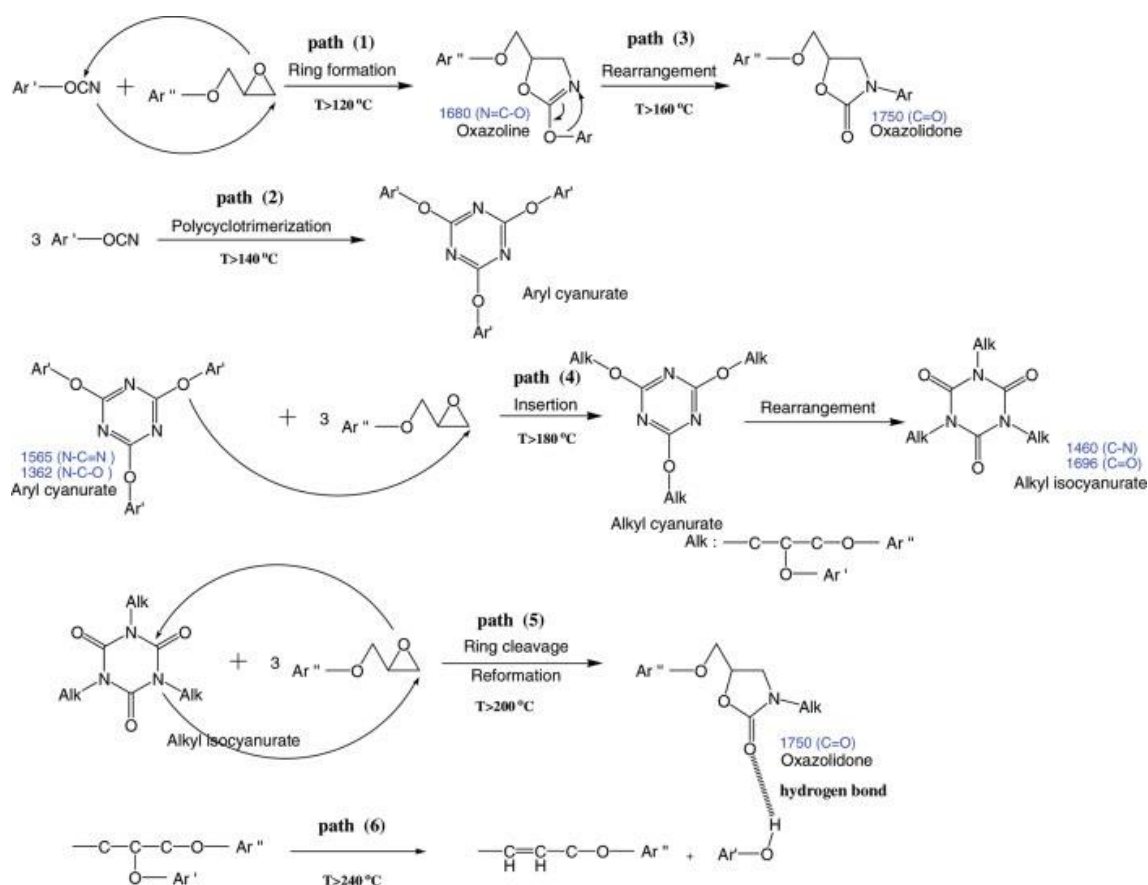


図 4-1. 予想されるシアナート樹脂とエポキシ樹脂の反応 [2]

4.2. 実験

4.2.1. 使用した化合物

第4章で使用した化合物を図 4-2 に示す。シアナート樹脂として用いたビスフェノール A ジシアナート (BADCY) は三菱ガス化学 (株) から頂いた。多官能エポキシ樹脂 (1032H60, エポキシ当量 (EEW): 167g/eq) は三菱ケミカル (株) から頂いた。ビスフェノール A ジグリシジルエーテル (DGEBA, EEW: 190g/eq) (JER[®]828) はジャパンエポキシレジンから頂いた。TPP-MK は北興化学 (株) から頂いた。N-フェニルマレイミド (PMI)、スチレン (St: 蒸留して使用)、ベンジルメタクリレート (BnMA: 2wt%NaOHaq.で洗浄して使用) は和光純薬工業 (株) から購入した。ラジカル重合開始剤にはジクミルペルオキシド (DCP) (Aldrich) を用いた。

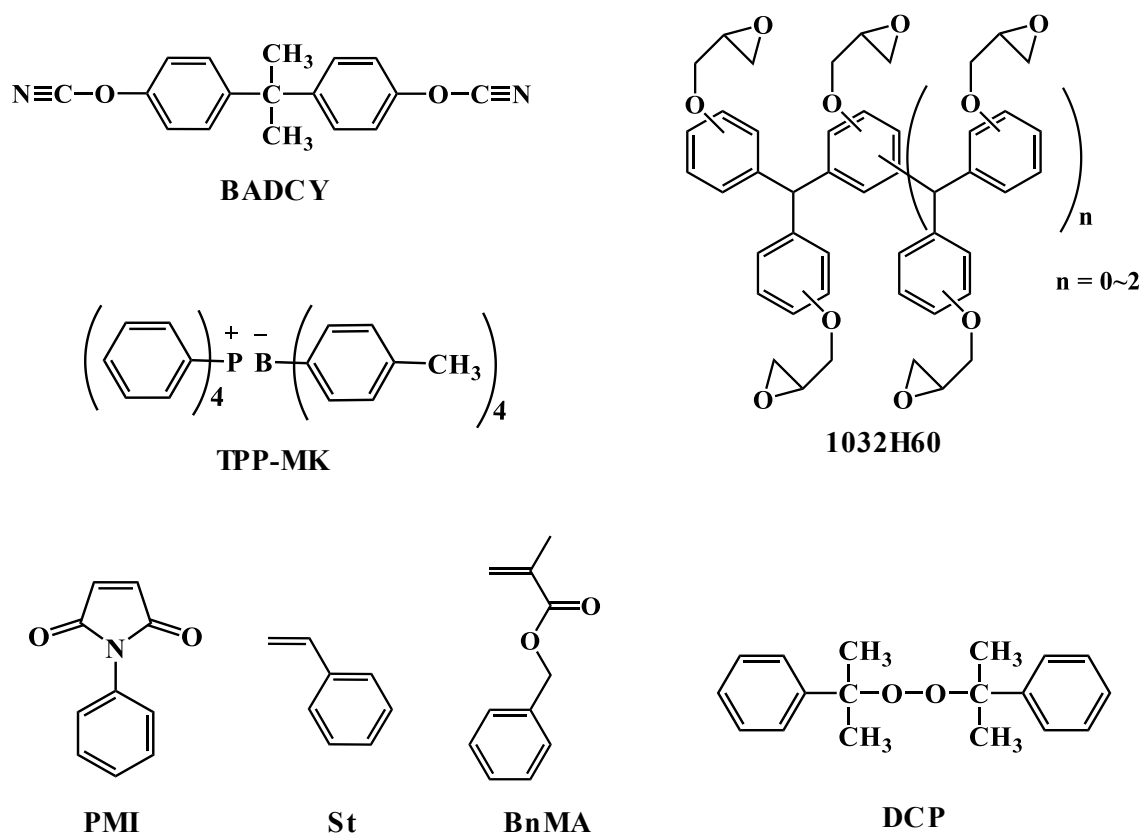


図 4-2. 第4章で使用した化合物

4.2.2. 硬化物の作製

改質剤添加量を 16wt%、架橋剤添加量を 4mol%とした *in situ* 生成架橋 PBnMA/EGDMA 改質硬化物の作製方法を示す。官能基当量比で BADCY/1032H60 = 1.0/0.3 となるように BADCY (74.09g, 0.267mol) と 1032H60 (26.71g) を量り取り、オイルバス中 120°C/5h の条件で熔融混合した。その後、硬化触媒 TPP-MK (1.01g, BADCY、1032H60 に対して 1.0phr) を加え、120°C/20min 混合した。混合後、BnMA (18.34g, 104.1mmol)、EGDMA (0.860g, 4.34mmol)、DCP (0.293g, 1.08mmol, 全改質剤モノマーに対して 1mol%) を添加、120°C/5min 混合後、120°C で予備加熱しておいたアルミニウム金属注型板に注型した。注型後、予め 120°C で温めておいたオーブン中で 20min 減圧脱気を行い、120°C/1h + 160°C/2h + 180°C/2h+後硬化 200°C/2h の加熱条件で硬化を行い、硬化物を得た。

4.2.3. 測定

物性測定用サンプルは、得られた硬化物をダイヤモンドカッターで切断し、サンドペーパー (#240, #800, #2400) で表面を研磨することで作製した。

破壊靱性試験は (株) 島津製作所 AG-X 万能試験機を用いて、ASTM D5045 に基づき、三点曲げ試験により測定した。クロスヘッドのテストスピードは 10mm/min で測定した。曲げ特性は (株) 島津製作所 AG-X 万能試験機を用いて、JIS K7203 に基づき、三点曲げ試験により測定した。クロスヘッドのテストスピードは 2mm/min で測定した。動的粘弾性測定 (DMA) は SII ナノテクノロジー (株) DMS-6100 を用いて、昇温速度 5°C/min, 周波数 1Hz, 空気雰囲気下で行った。熱重量分析 (TGA) は (株) 島津製作所を用いて、昇温速度 10°C/min, 窒素雰囲気下で行った。示差走査熱量分析 (DSC) は (株) 島津製作所 DSC-60 を用いて、昇温速度 10°C/min, 窒素雰囲気下で行った。硬化物のモルフォロジーは走査型電子顕微鏡 (SEM: (株) 日本電子 JSM-5500) と透過型電子顕微鏡 (TEM: (株) 日本電子 JEM-2100F) を用いて観察した。硬化物の赤外線吸収スペクトルはフーリエ変換赤外分光計 (FT-IR: Perkin Elmer SPECTRUM ONE) を用いて測定した。

4.3. 結果と考察

4.3.1. シアナート樹脂+多官能エポキシ樹脂混合系の反応挙動調査

シアナート樹脂 BADCY と多官能エポキシ樹脂 1032H60 混合系の反応挙動を調査するために樹脂混合物を作製し DSC 測定を行った。DSC 測定結果を図 4-3 に示した。BADCY 単独系の発熱ピーク温度は 311°C であるのに対して、BADCY-1032H60 混合系の発熱ピーク温度は 289°C であり低温側に 22°C シフトした。これより、1032H60 添加によるシアナート樹脂の硬化促進が確認された。さらに BADCY-1032H60 (TPP-MK 1.0phr) 混合系の発熱ピーク温度は 244°C であり、さらなる低温側へのシフトが確認された。以上の結果より、BADCY に 1032H60、TPP-MK を添加することにより優れた硬化促進を示すことが明らかとなった。

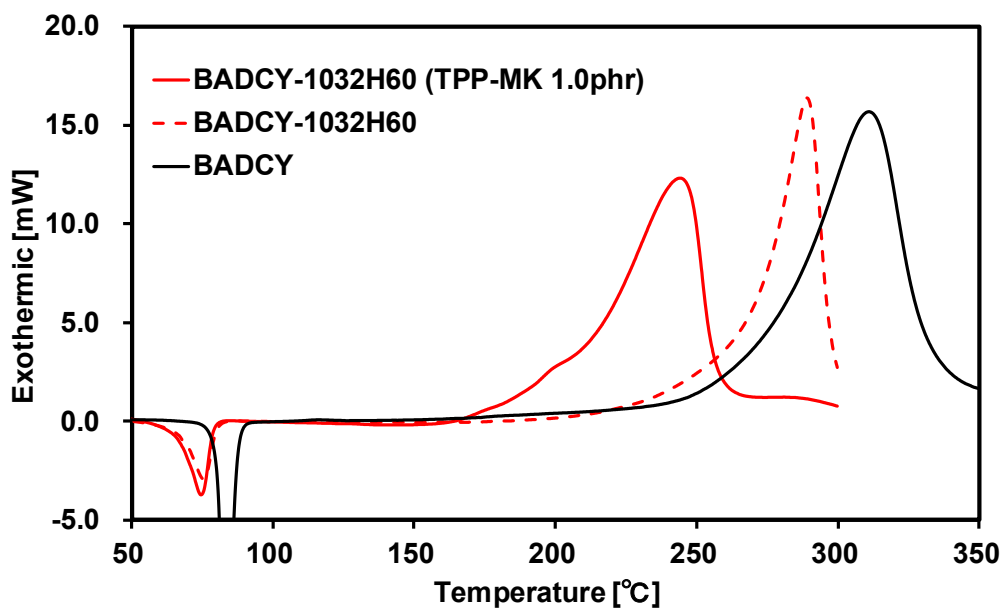


図 4-3. DSC 測定結果 (BADCY-1032H60)

4.3.2. シアナート樹脂+多官能エポキシ樹脂系の硬化物の作製

BADCY-1032H60 混合系において最終硬化温度 200°C で硬化物が作製可能であるか調査を行った。シアナート樹脂の硬化の進行は FT-IR スペクトル測定および DMA 測定により確認した。

まず、BADCY-1032H60 混合系の硬化物を最終硬化温度 200°C で作製し FT-IR スペクトル測定を行った。FT-IR スペクトル測定結果を図 4-4 に示す。BADCY-1032H60 混合系の波数 2235 付近のシアナート基の硬化前後のピークから算出されたシアナート基反応率は 99%以上であり、シアナート基は十分に反応していることが確認された。

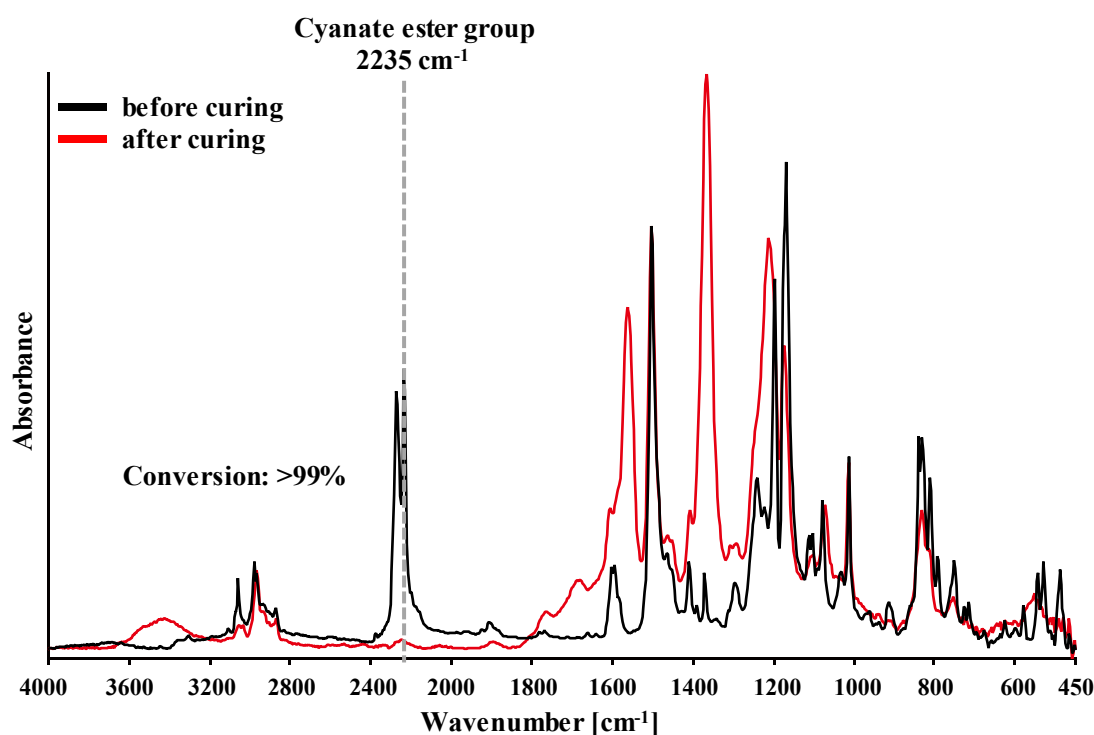


図 4-4. FT-IR スペクトル測定結果 (BADCY-1032H60)

さらに BADCY-1032H60 混合系の硬化反応の進行を調査するために DMA 測定を行った。DMA 測定結果を図 4-5 に示す。BADCY-1032H60 混合系の $\tan \delta$ チャートに着目すると、277°C に単一の緩和ピークが観測され、未硬化挙動 (未反応シアナート基の再反応) は観測されなかった。FT-IR スペクトル測定と DMA 測定の結果より、BADCY-1032H60 混合系は最終硬化温度 200°C で硬化可能であることが明らかとなった。また、BADCY-1032H60 混合系および汎用エポキシ樹脂 DGEBA と BADCY の混合系 (BADCY-DGEBA) の T_g はそれぞれ 277°C、245°C であり、1032H60 の添加により大幅な T_g の向上が確認された。以上より、シアナート樹脂 BADCY に多官能エ

ポキシ樹脂 1032H60 を添加することにより、最終硬化温度 200°C で高耐熱樹脂硬化物が得られることが明らかとなった、

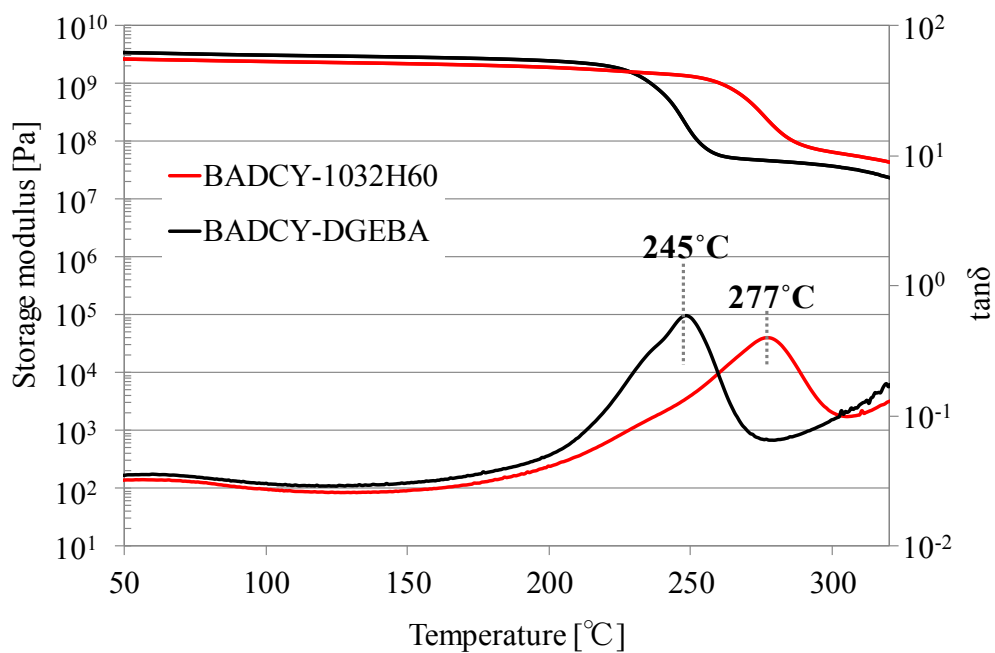


図 4-5. DMA 測定結果 (BADCY-1032H60)

4.3.3. *In situ* 重合法での強靱化に有効な改質剤ポリマーの調査

改質剤ポリマーの添加による熱硬化性樹脂の強靱化には樹脂マトリックスと改質剤ポリマーの相分離構造の制御が重要である。そこで本研究では溶解度パラメータ (SP 値) を参考に改質剤ポリマーの選定を行った。BADCY と 1032H60 は 1.0:0.3 の当量比で混合されているため、BADCY と 1032H60 がそれぞれ単独で硬化した場合 (実際はシアナート樹脂とエポキシ樹脂の混合系の反応は複雑であり、オキサゾリン骨格などを形成する) を仮定するとシアナート/エポキシ樹脂硬化物の SP 値は 12.2 である。このシアナート/エポキシ樹脂硬化物の SP 値を基準に改質剤ポリマーを選定した。改質剤ポリマーとしては、過去に *in situ* 重合法を利用した熱硬化性樹脂の強靱化において有効であることが報告されており、SP 値が 12.4 と樹脂硬化物の SP 値と近い PMS [16]、SP 値が 10.8 と樹脂硬化物の SP 値から遠いポリベンジルメタクリレート (PBnMA) [17] といった SP 値の異なる二種類のポリマーを検討した。

4.3.3.1. *In situ* 生成 PMS によるシアナート/エポキシ樹脂の改質

PMS 改質硬化物の物性は表 4-3 にまとめ、硬化物破断面の SEM 観察結果は図 4 に示す。PMS 添加量の増加に伴い K_{IC} の向上が見られ、PMS22.5wt%改質系で K_{IC} は最大の値を示した。PMS22.5wt%改質系の K_{IC} は $0.64 \text{ MN/m}^{3/2}$ であり、未改質系の K_{IC} ($0.51 \text{ MN/m}^{3/2}$) と比較して 26%向上したが、PMS 改質による大きな強靱化効果は得られなかった。また、未改質系と比較して、PMS での改質により曲げ弾性率の向上が確認された。これは PMS の弾性率の高さに起因する。さらに PMS 改質による曲げ強度の低下はほとんど見られなかった。SEM 観察結果より、いずれの系においても明確な相分離構造は観察されず、樹脂マトリックスと改質剤間の相容性が高いことが確認された。これより、PMS 改質により大きな強靱化効果が得られなかったのは、樹脂マトリックスと PMS の相容性が極めて高いためにクラックの進行を阻害するほどの相分離構造が形成できなかったためだと考えられる。

表 4-3. *In situ* 生成 PMS 改質硬化物の物性評価

Sample	Modifier		K _{IC}	Flexural Properties			T _g ⁵⁾	Remark	
	conc.	composition [mol%]		Strength	Modulus	Strain			
	[wt%]	PMI	St	[MN/m ^{3/2}]	[MPa]	[GPa]	[%]	[°C]	
BAD-1032H60-iPMS25 ^{1,2,3,4)}	25	50	50	0.47±0.03	128±7	3.45±0.03	3.6	247	Opaque
BAD-1032H60-iPMS22.5 ^{1,2,3,4)}	22.5	50	50	0.64±0.03	173±23	3.67±0.03	5.0	245	Opaque
BAD-1032H60-iPMS20 ^{1,2,3,4)}	20	50	50	0.60±0.03	168±9	3.56±0.05	4.8	255	Opaque
BAD-1032H60-iPMS17.5 ^{1,2,3,4)}	17.5	50	50	0.60±0.05	155±17	3.57±0.04	4.4	248	Opaque
BAD-1032H60-iPMS15 ^{1,2,3,4)}	15	50	50	0.56±0.03	180±15	3.48±0.07	5.6	255	Opaque
BAD-1032H60-iPMS12.5 ^{1,2,3,4)}	12.5	50	50	0.56±0.04	185±18	3.65±0.02	5.6	255	Opaque
BAD-1032H60-iPMS10 ^{1,2,3,4)}	10	50	50	0.52±0.02	155±9	3.45±0.05	4.6	264	Opaque
BAD-1032H60 ^{1,2,3)}	0	50	50	0.51±0.03	168±7	3.37±0.02	5.4	277	Transparent

1) BAD : 1032H60 = 1.0 : 0.3 2) Curing condition:pre120°C/5h+120°C/1h+160°C/2h+180°C/2h+post200°C/2h

3) Curing accelerator : TPP-MK (1.0phr) 4) Initiator : DCP

5) By DMA (heating rate:5°C/min, frequency:1Hz)

4.3.3.2. *In situ* 生成 PBnMA によるシアナート/エポキシ樹脂の改質

4.3.3.2.1. GPC 測定による *in situ* 生成 PBnMA の分子量測定

硬化物を粉砕し、アセトンでソックスレー抽出を行い得られた抽出物の GPC 測定を行うことで *in situ* 生成 PBnMA の分子量測定を行った。結果を表 4-4 に示す。未改質硬化物においても全量の 20%が抽出されており、未反応部、低分子量部が存在していることが示唆された。PBnMA16wt%改質硬化物においては全量の 34%が抽出されており、改質剤がほとんど抽出できていることが確認された。PBnMA16wt%改質硬化物における *in situ* 生成 PBnMA の数平均分子量 (M_n) は 2.3×10^4 、重量平均分子量 (M_w) は 19.9×10^4 という値を示した。比較とした未改質硬化物ではこのようなピークは観測されず、改質剤が *in situ* 生成により高分子量化していることが確認された。

表 4-4. GPC 測定結果

Sample	Modifier conc. [wt%]	EGDMA conc. [mol%]	GPC ⁶⁾			Yield [%]
			M_n	M_w	M_w/M_n	
BAD-1032H60 ^{1,2,3)}	0	0	No peak			20
BAD-1032H60-iPBnMA16 ^{1,2,3,4,5)}	16	0	2.3×10^4	19.9×10^4	8.6	34
BAD-1032H60-iPBnMA/EGDMA-16/4 ^{1,2,3,4,5)}	16	4	9.6×10^3	1.3×10^4	1.4	20

1) BAD : 1032H60 = 1.0 : 0.3 2) Curing condition: pre120°C/5h+120°C/1h+160°C/2h+180°C/2h+post200°C/2h

3) Curing accelerator : TPP-MK (1.0phr) 4) Initiator : DCP 5) Modifier: BnMA

6) Extract from the cured resin with acetone 7) Yield [%] = extract [g] / cured resin [g] x 100

4.3.3.2.2. $^1\text{H-NMR}$ による *in situ* 生成 PBnMA の生成および残存モノマーの調査

硬化物を粉砕し、アセトンでソックスレー抽出を行い得られた抽出物の $^1\text{H NMR}$ 測定を行い、硬化物中のポリマー生成および残存モノマーの調査を行った。 $^1\text{H NMR}$ 測定結果を図 4-6 に示す。PBnMA16wt%改質硬化物において、0.5-1.0ppm、1.7-2.1ppm、4.6-5.2ppm に PBnMA 由来と考えられるピークが観測され、ポリマーの生成が確認された。一方、5.5-6.2ppm に BnMA の二重結合由来のピークが観測され、硬化系中に残存モノマーが存在することが明らかとなった。

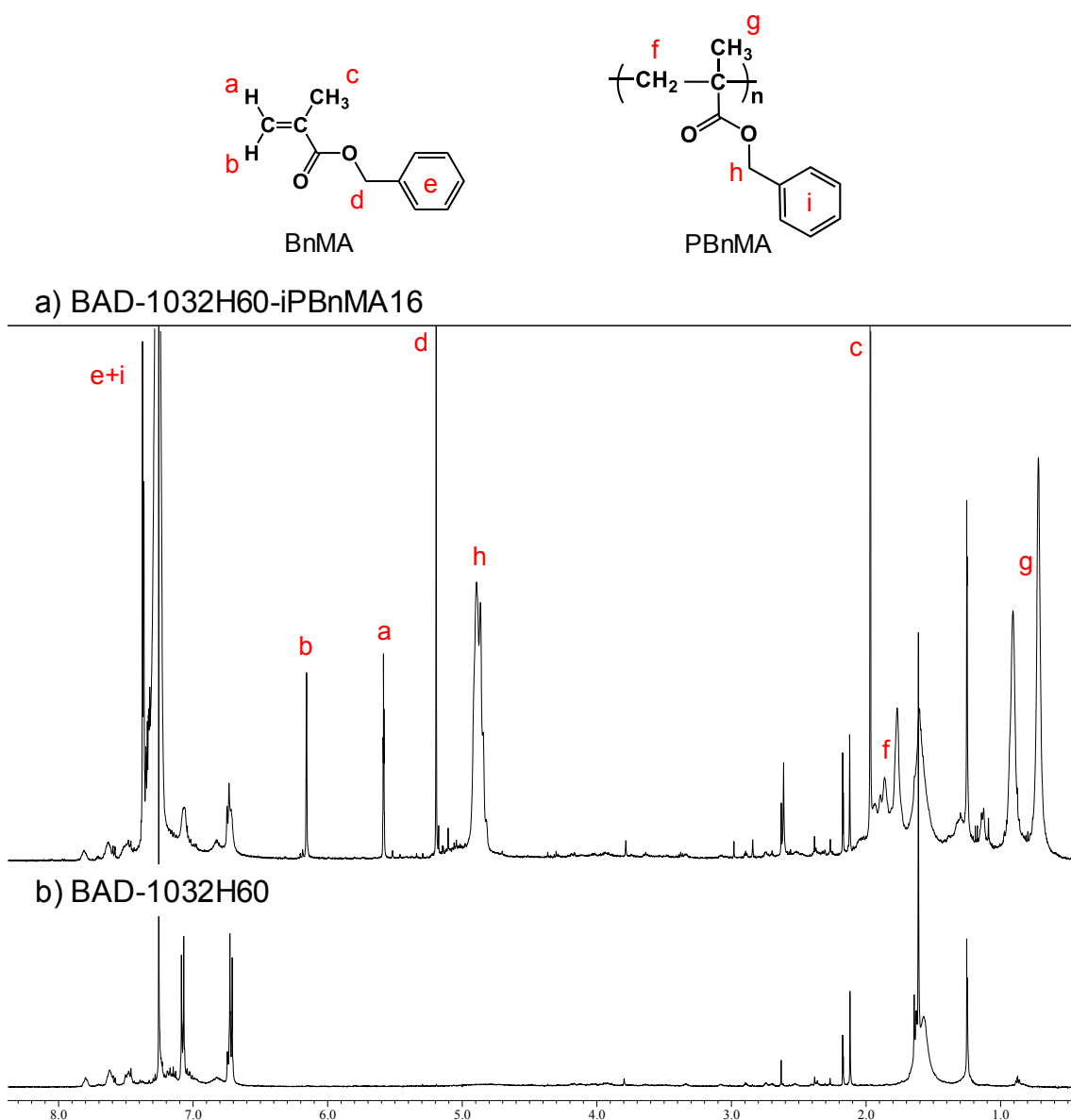


図 4-6. PBnMA16wt%改質硬化物の抽出物の $^1\text{H-NMR}$ スペクトル測定結果 (CDCl_3)

4.3.3.2.3. *In situ* 生成 PBnMA によるシアナート／エポキシ樹脂の改質結果

PBnMA 改質硬化物の物性は表 4-5 にまとめ、硬化物破断面の SEM 観察結果は図 4-7 に示す。PBnMA 添加量の増加に伴い K_{IC} の向上が見られ、PBnMA18wt%改質で最大の値を示した。PBnMA18wt%改質系の K_{IC} ($1.28 \text{ MN/m}^{3/2}$) は、未改質系の K_{IC} ($0.51 \text{ MN/m}^{3/2}$) と比較して 151%向上した。しかしながら、PBnMA18wt%改質系の曲げ強度 (33 MPa) は、未改質系の曲げ強度 (168 MPa) と比較して大きく低下した。一方、PBnMA16wt%改質系の K_{IC} ($0.67 \text{ MN/m}^{3/2}$) は PBnMA18wt%改質系の K_{IC} ($1.28 \text{ MN/m}^{3/2}$) と比較して低いが、曲げ強度の大きな低下は抑制されている。SEM 観察結果より、PBnMA8-16wt%改質系において海島型相分離構造が観察され、島相の粒径は改質剤添加量の増加に伴い増大した。一方で、PBnMA18wt%改質系においては共連続相分離構造が観察された。以上の結果より、PBnMA18wt%改質系の機械特性の大幅な変化はこのモルフォロジーの変化に起因することが明らかになった。本項の結論として、 K_{IC} と曲げ強度のバランスを考慮して PBnMA16wt%改質系を最適系とした。

表 4-5. *In situ* 生成 PBnMA 改質硬化物の物性評価

Sample	Modifier conc. [wt%]	K_{IC} [$\text{MN/m}^{3/2}$]	Flexural Properties			$T_g^{6)}$ [$^{\circ}\text{C}$]	Remark
			Strength [MPa]	Modulus [GPa]	Strain [%]		
BADCY-1032H60-iPBnMA18 ^{1,2,3,4,5)}	18	1.28 ± 0.19	33 ± 3	3.09 ± 0.02	1.2	254	Opaque
BADCY-1032H60-iPBnMA16 ^{1,2,3,4,5)}	16	0.67 ± 0.03	148 ± 10	3.19 ± 0.04	5.6	247	Opaque
BADCY-1032H60-iPBnMA14 ^{1,2,3,4,5)}	14	0.59 ± 0.02	143 ± 8	3.39 ± 0.06	4.6	246	Opaque
BADCY-1032H60-iPBnMA13 ^{1,2,3,4,5)}	13	0.58 ± 0.03	148 ± 14	3.32 ± 0.02	5.0	238	Opaque
BADCY-1032H60-iPBnMA12 ^{1,2,3,4,5)}	12	0.59 ± 0.02	155 ± 16	3.39 ± 0.05	5.2	257	Opaque
BADCY-1032H60-iPBnMA10 ^{1,2,3,4,5)}	10	0.59 ± 0.02	146 ± 18	3.34 ± 0.02	4.7	258	Opaque
BADCY-1032H60-iPBnMA8 ^{1,2,3,4,5)}	8	0.56 ± 0.02	146 ± 19	3.42 ± 0.06	4.6	257	Opaque
BADCY-1032H60 ^{1,2,3)}	0	0.51 ± 0.03	168 ± 7	3.37 ± 0.02	5.4	277	Transparent

1) BAD : 1032H60 = 1.0 : 0.3 2) Curing condition: pre120 $^{\circ}\text{C}/5\text{h}+120^{\circ}\text{C}/1\text{h}+160^{\circ}\text{C}/2\text{h}+180^{\circ}\text{C}/2\text{h}+\text{post}200^{\circ}\text{C}/2\text{h}$
 3) Curing accelerator: TPP-MK (1.0phr) 4) Initiator: DCP 5) Modifier: BnMA
 6) By DMA (heating rate: 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, frequency: 1Hz)

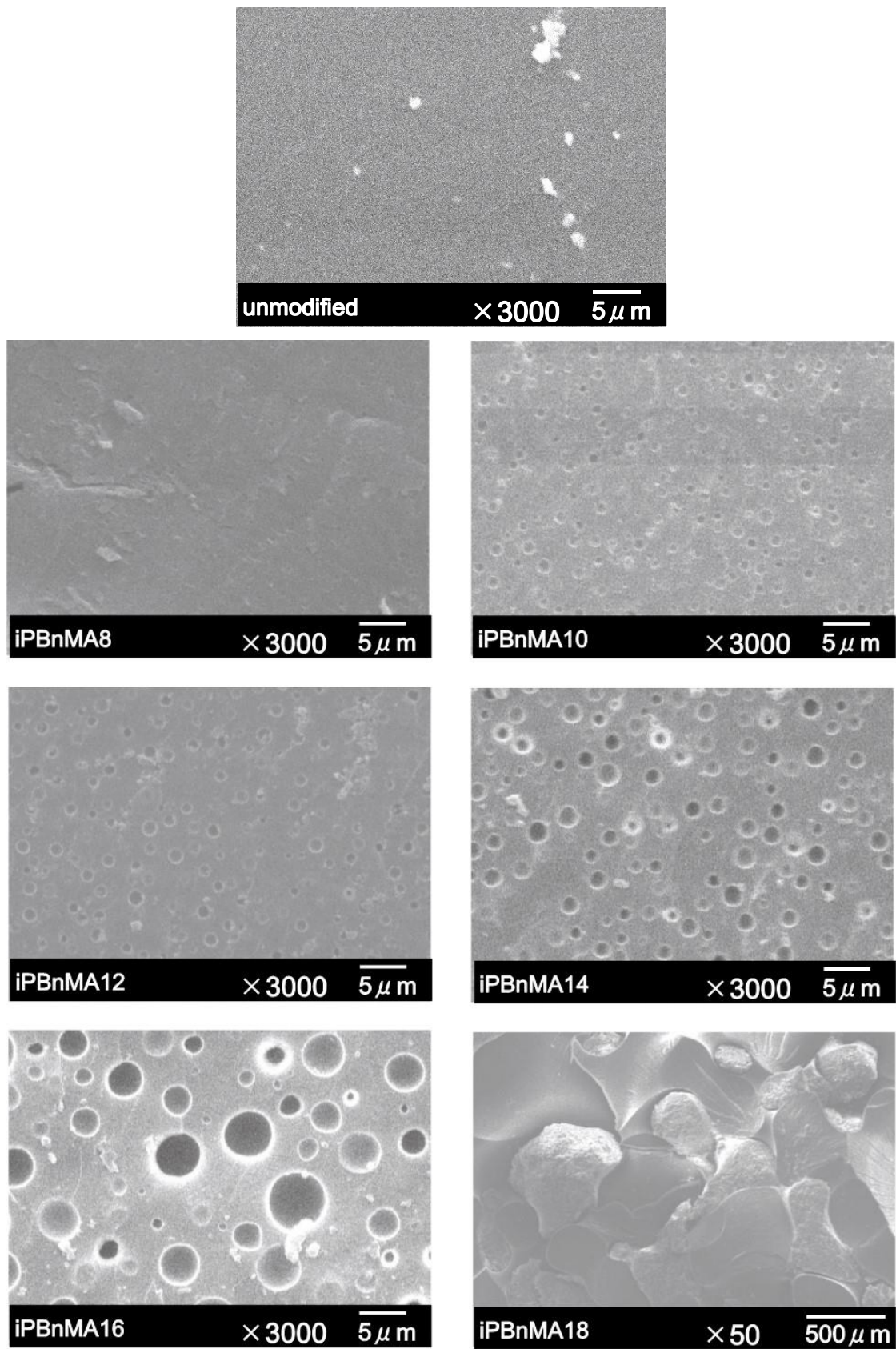


図 4-7. *In situ* 生成 PBnMA 改質硬化物破断面の SEM 観察結果

4.3.3.2.4. 熱特性評価

PBnMA 改質硬化物の熱特性を DMA 測定、TGA 測定により評価した。DMA 測定結果、TGA 測定結果はそれぞれ図 4-8、図 4-9 に示し、熱特性を表 4-6 にまとめた。

DMA 測定結果より、改質剤添加量の増加に伴い T_g は低下する傾向が見られた。しかしながら、いずれの系においても T_g は約 250°C であり、熱硬化性樹脂の物理的耐熱性を維持できていることが分かる。また、 70°C 付近に PBnMA 由来と考えられる α' 緩和ピークが観測された。

TGA 測定結果より、改質剤添加量の増加に伴い T_{d5} 、 T_{d10} は低下していく傾向が見られた。特に $100\text{-}200^{\circ}\text{C}$ 付近の重量減少が顕著であることが確認された。この特徴的な重量減少は PBnMA の解重合による可能性が考えられるが詳細は不明である。

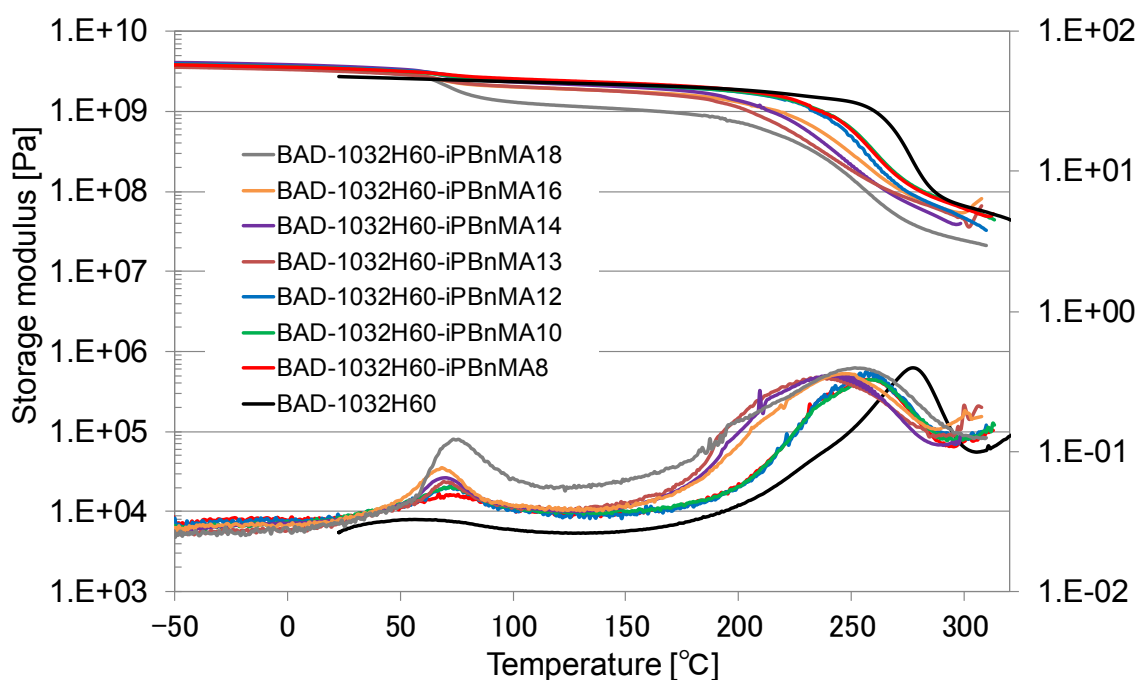


図 4-8. *In situ* 生成 PBnMA 改質硬化物の DMA 測定結果

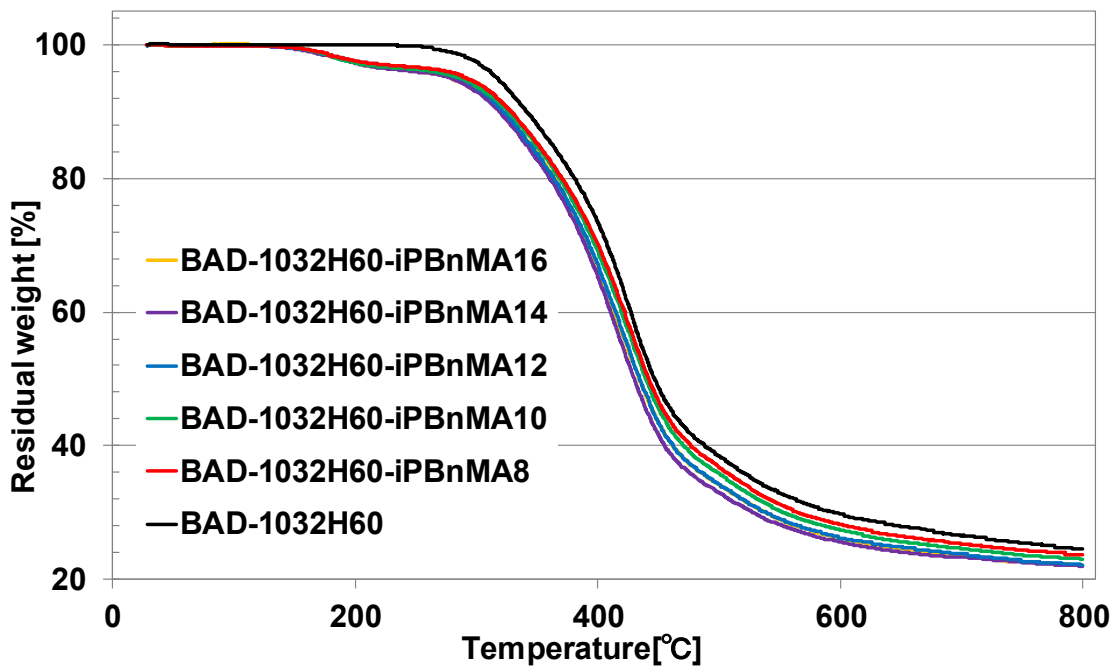


図 4-9. *In situ* 生成 PBnMA 改質硬化物の TGA 測定結果

表 4-6. *In situ* 生成 PBnMA 改質硬化物の熱特性評価

Sample	T _g ²⁾ [°C]	T _{d5} ³⁾ [°C]	T _{d10} ³⁾ [°C]	Char yield ⁴⁾ [%]
BAD-1032H60-iPBnMA16	247	279	320	22.0
BAD-1032H60-iPBnMA14	246	279	319	22.0
BAD-1032H60-iPBnMA12	257	286	322	22.1
BAD-1032H60-iPBnMA10	258	286	326	23.0
BAD-1032H60-iPBnMA8	257	293	329	23.8
BAD-1032H60	277	316	341	24.6

1) Curing condition: pre120°C/5h+120°C/1h+160°C/2h+180°C/2h+post200°C/2h

2) By DMA (heating rate: 5°C/min, frequency: 1Hz)

3) By TGA (heating rate: 10°C/min, under N₂ 50mL/min)

4) At 800°C

4.3.3.3. *In situ* 生成架橋 PBnMA/EGDMA によるシアナート／エポキシ樹脂の改質

4.3.3.2.において PBnMA がシアナート／エポキシ樹脂の強靱化に有効な改質剤ポリマーであることを明らかとした。以前、当研究室では *in situ* 重合法において架橋剤を添加することにより樹脂硬化物の靱性がさらに向上することを報告している [16]。これは架橋剤の添加により改質剤の分子量が増加し、系の粘度が増大したことで相分離構造の固定化が早まり、改質剤の分散性が向上したことに起因すると考えられている。そこで本系においても架橋剤として EGDMA を添加し、さらなる靱性の向上を図った。

4.3.3.3.1. GPC 測定による *in situ* 生成架橋 PBnMA/EGDMA の分子量測定

硬化物を粉砕し、アセトンでソックスレー抽出を行い得られた抽出物の GPC 測定を行うことで *in situ* 生成 PBnMA の分子量測定を行った。結果を表 4-4 に示す。EGDMA4mol%添加改質硬化物における改質剤ポリマーの数平均分子量 (M_n) は 9.6×10^3 、重量平均分子量 (M_w) は 1.3×10^4 という値を示した。架橋剤の添加により改質剤ポリマーの分子量はより増加すると考えられるが、本系における分子量は EGDMA 未添加改質硬化物より低い値を示した。ここで、EGDMA 添加改質硬化物において全量の 20%が抽出されており、EGDMA 未添加改質硬化物と比較して低い値を示した。この結果より、架橋剤の添加は「改質剤ポリマーの高分子量化」「改質剤ポリマーと樹脂マトリックスの相容性の向上」を引き起こし、改質剤ポリマーが抽出されづらくなったために溶解しやすい低分子量ポリマーが抽出されたと考えられる。

4.3.3.3.2. $^1\text{H-NMR}$ による *in situ* 生成架橋 PBnMA/EGDMA の生成および残存モノマーの調査

硬化物を粉砕し、アセトンでソックスレー抽出を行い得られた抽出物の $^1\text{H NMR}$ 測定を行い、硬化物中のポリマー生成および残存モノマーの調査を行った。 $^1\text{H NMR}$ 測定結果を図4-10に示す。EGDMA 添加改質硬化物において、0.5-1.0ppm、1.7-2.1ppm、4.6-5.2ppm に PBnMA 由来と考えられるピークが観測され、ポリマーの生成が確認された。また、5.5-6.2ppm に観測される BnMA の二重結合由来のピークは見られず、残存モノマーが存在しないことが確認された。

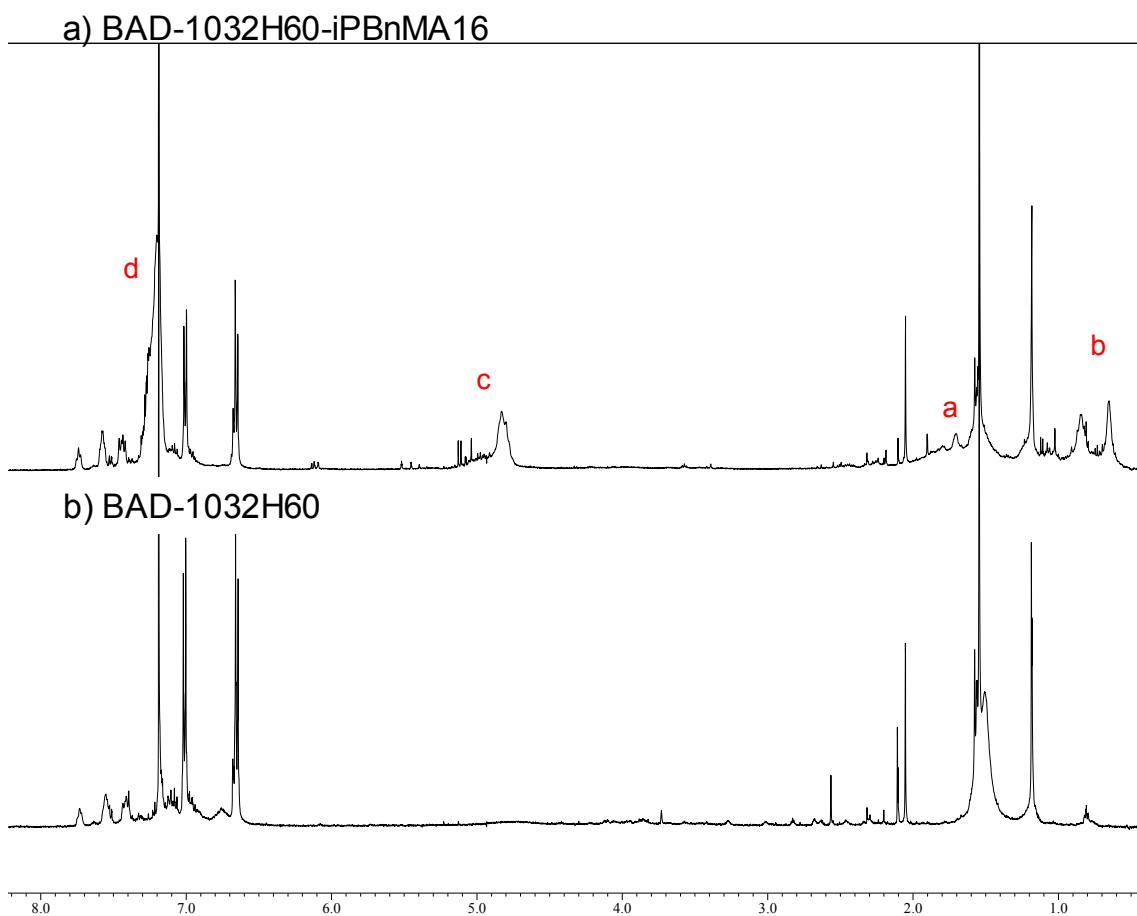
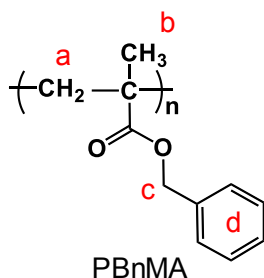


図 4-10. PBnMA/EGDMA 改質硬化物の抽出物の $^1\text{H-NMR}$ スペクトル測定結果 (CDCl_3)

4.3.3.3.3. *In situ* 生成架橋 PBnMA/EGDMA によるシアナート／エポキシ樹脂の改質結果

PBnMA 改質硬化物の物性は表 4-7 にまとめ、硬化物破断面の SEM 観察結果は図 4-11、TEM 観察結果は図 4-12 に示す。EGDMA1mol%添加改質硬化物の K_{IC} は $1.19 \text{ MN/m}^{3/2}$ と最も高い値を示したが、曲げ強度は 39 MPa と著しく低下した。SEM 観察結果より、EGDMA1mol%添加改質硬化物には共連続相分離構造が観測され、このモルフォロジーが物性の大きな変化に寄与したと考えられる。本系においては、架橋剤添加による分子量増加に伴う相容性の低下が粘度増大に伴う改質剤の分散性の向上効果を上回った結果、共連続相分離構造が発現したと推察される。一方、EGDMA を 3-7mol%添加した改質硬化物においては、EGDMA 未添加改質硬化物と比較して曲げ強度の低下を抑制しつつ K_{IC} が向上した。SEM 観察結果より、EGDMA を 3-7mol%添加した場合、海島型相分離構造の消失が観察され改質剤の分散性が向上していることが示唆された。さらにモルフォロジーの調査を行うために TEM 観察を行ったところ、nm スケールの共連続相分離構造が観察された。特に EGDMA4mol%添加改質硬化物は EGDMA3mol%添加改質硬化物より相分離構造がより細かくなった結果、 K_{IC} がさらに向上しており、このモルフォロジーが本系において最適であることが明らかとなった。

表 4-7. *In situ* 生成 PBnMA/EGDMA 改質硬化物の機械特性評価

Sample	Modifier conc. [wt%]	EGDMA conc. [mol%]	K_{IC} [$\text{MN/m}^{3/2}$]	Flexural Properties			Remark
				Strength [MPa]	Modulus [GPa]	Strain [%]	
BAD-1032H60-iPBnMA/EGDMA-16/7 ^{1,2,3,4)}	16	7	0.85 ± 0.01	152 ± 7	3.46 ± 0.03	5.0	Transparent
BAD-1032H60-iPBnMA/EGDMA-16/5 ^{1,2,3,4)}	16	5	0.86 ± 0.02	127 ± 27	3.44 ± 0.04	4.0	Transparent
BAD-1032H60-iPBnMA/EGDMA-16/4 ^{1,2,3,4)}	16	4	0.87 ± 0.02	152 ± 5	3.48 ± 0.03	5.1	Transparent
BAD-1032H60-iPBnMA/EGDMA-16/3 ^{1,2,3,4)}	16	3	0.72 ± 0.04	143 ± 13	3.39 ± 0.05	4.8	Opaque
BAD-1032H60-iPBnMA/EGDMA-16/1 ^{1,2,3,4)}	16	1	1.19 ± 0.15	39 ± 4	3.39 ± 0.03	1.3	Opaque
BAD-1032H60-iPBnMA16 ^{1,2,3,4)}	16	0	0.67 ± 0.03	148 ± 10	3.19 ± 0.04	5.6	Opaque
BAD-1032H60 ^{1,2,3)}	0	0	0.51 ± 0.03	168 ± 7	3.37 ± 0.02	5.4	Transparent

1) BAD : 1032H60 = 1.0 : 0.3 2) Curing condition: pre120°C/5h+120°C/1h+160°C/2h+180°C/2h+post200°C/2h

3) Curing accelerator : TPP-MK (1.0phr) 4) Initiator : DCP

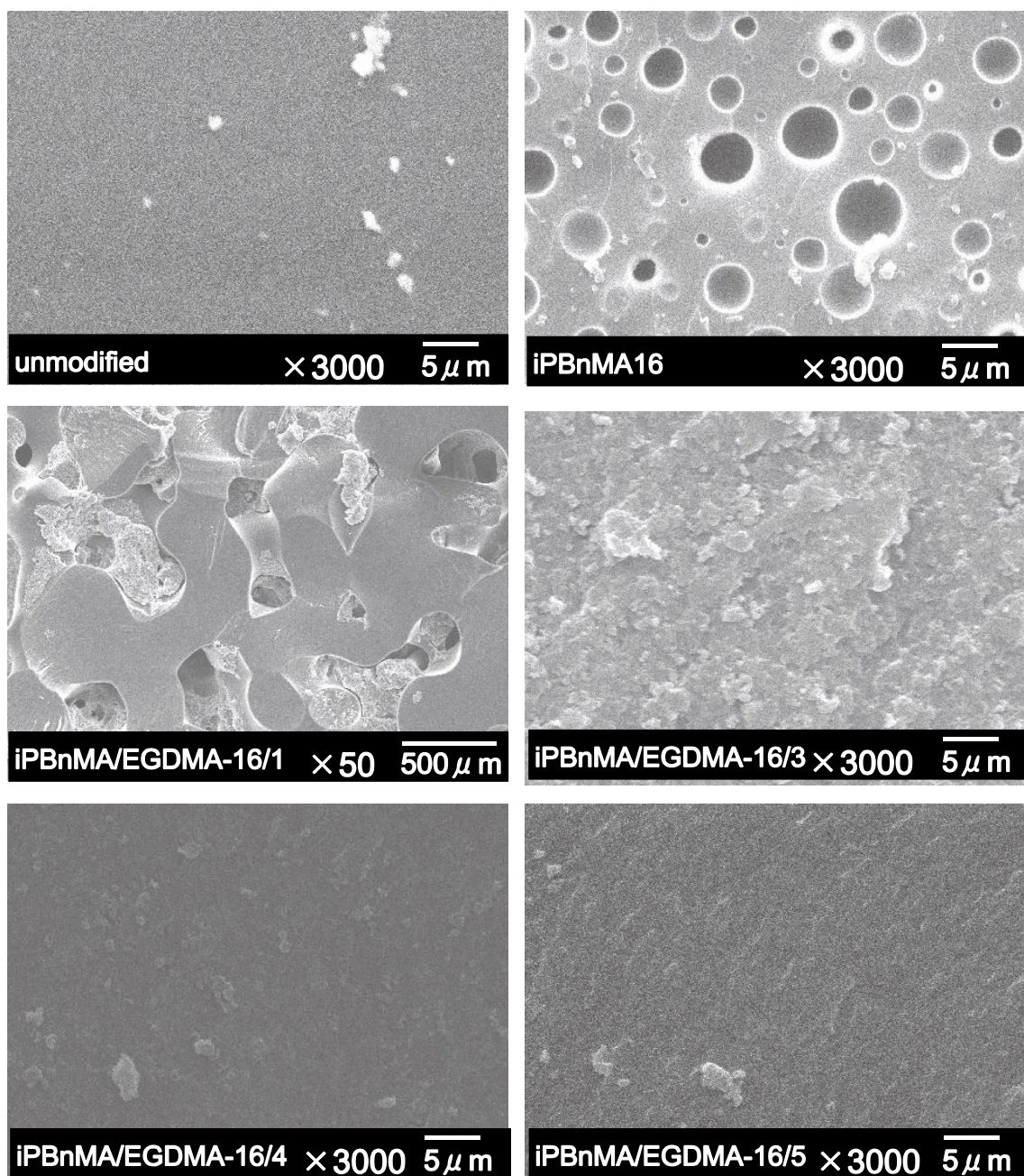


図 4-11. *In situ* 生成 PBnMA/EGDMA 改質硬化物破断面の SEM 観察結果

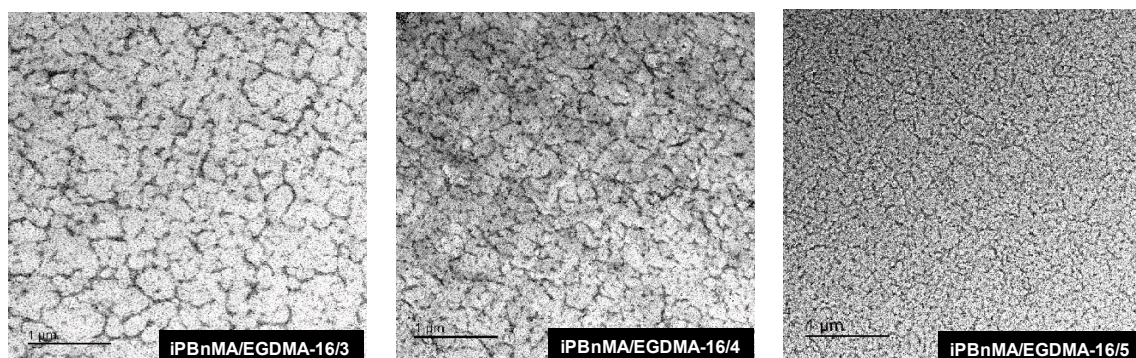


図 4-12. *In situ* 生成 PBnMA/EGDMA 改質硬化物の TEM 観察結果

4.3.3.3.4. 熱特性評価

PBnMA/EGDMA 改質硬化物の熱特性を DMA 測定、TGA 測定により評価した。DMA 測定結果、TGA 測定結果はそれぞれ図 4-13、図 4-14 に示し、熱特性を表 4-8 にまとめた。

DMA 測定結果より、架橋剤の添加によって $\tan \delta$ チャートの T_g 由来の α 緩和ピークは低温側にシフトし、改質剤由来の α' 緩和ピークは高温側にシフトした。これは TEM 観察の結果から確認されたように樹脂マトリックスと改質剤の相容性が向上したためである。以上の結果より、架橋剤の添加により改質硬化物の物理的耐熱性は低下するが、その T_g は 242°C と高い値を示した。

TGA 測定結果より、EGDMA4mol%添加改質硬化物の T_{d5} 、 T_{d10} はそれぞれ 278°C 、 318°C であり、架橋剤の添加による化学的耐熱性の変化は見られなかった。一方で、架橋剤を添加した場合においても架橋剤未添加系と同様に $100\text{-}200^\circ\text{C}$ に特徴的な重量減少が観測された。

表 4-8. *In situ* 生成 PBnMA/EGDMA 改質硬化物の熱特性評価

Sample	$T_g^{2)}$ [$^\circ\text{C}$]	$T_{d5}^{3)}$ [$^\circ\text{C}$]	$T_{d10}^{3)}$ [$^\circ\text{C}$]	Char yield ⁴⁾ [%]
BAD-1032H60-iPBnMA/EGDMA-16/4	242	278	318	22.0
BAD-1032H60-iPBnMA16	247	279	320	22.0
BAD-1032H60	277	316	341	24.6

1) Curing condition: $120^\circ\text{C}/2\text{h}+150^\circ\text{C}/2\text{h}+180^\circ\text{C}/6\text{h}$

2) By DMA (heating rate: $5^\circ\text{C}/\text{min}$, frequency: 1Hz)

3) By TGA (heating rate: $10^\circ\text{C}/\text{min}$, under N_2 50mL/min)

4) At 800°C

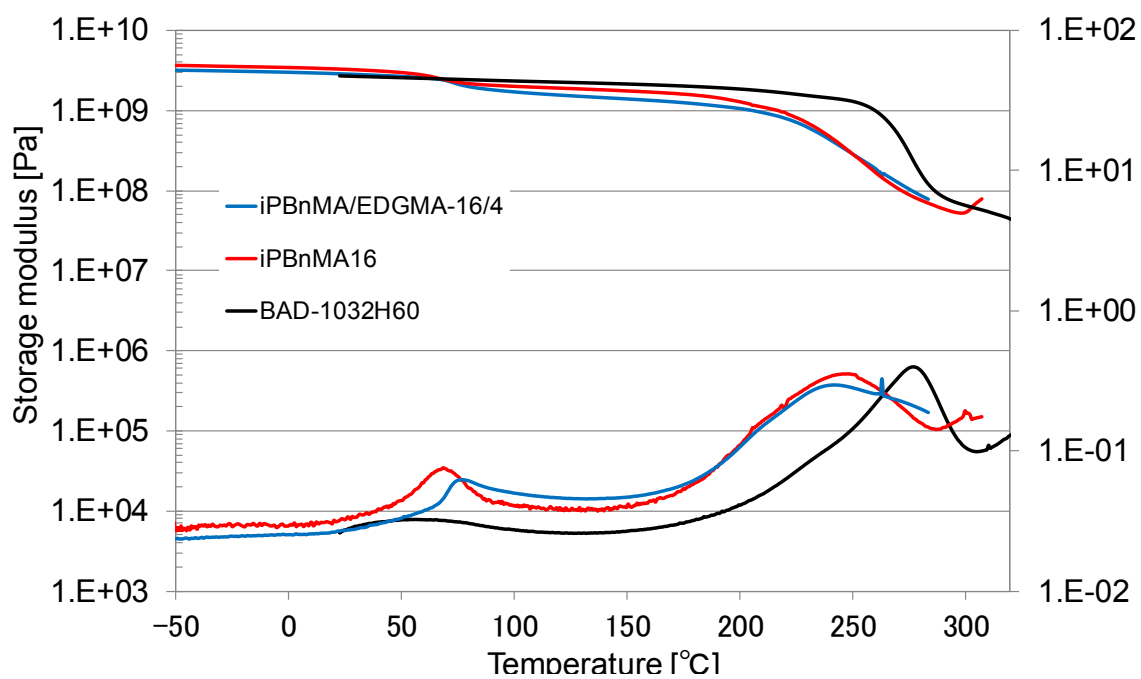


図 4-13. *In situ* 生成 PBnMA/EGDMA 改質硬化物の DMA 測定結果

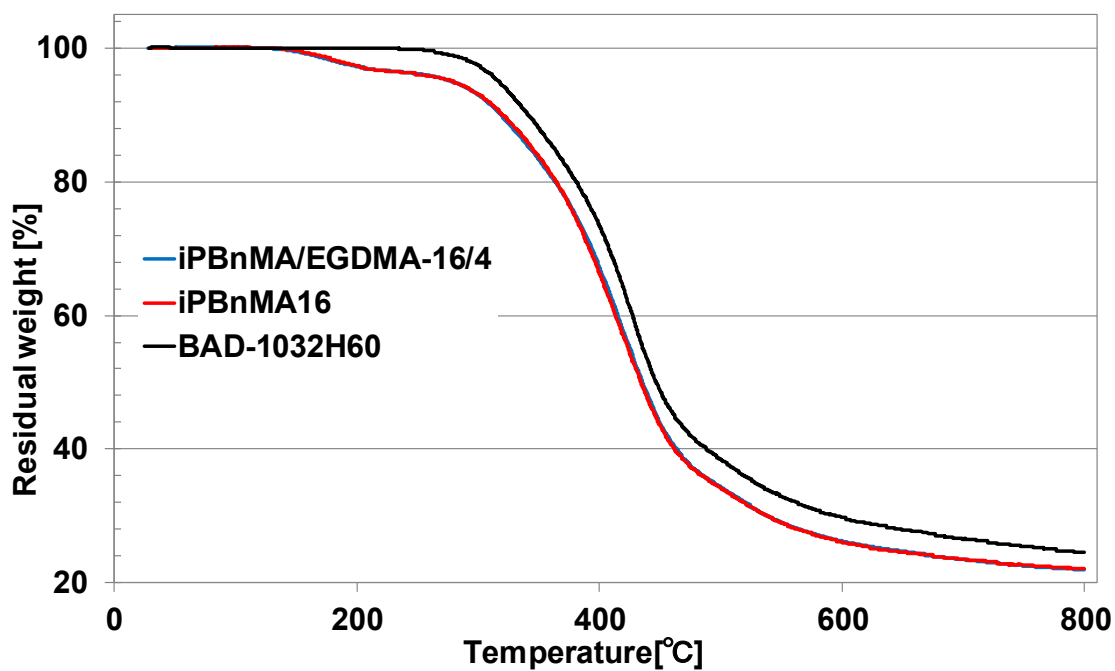


図 4-14. *In situ* 生成 PBnMA/EGDMA 改質硬化物の TGA 測定結果

4.4. 結論

本章では、多官能エポキシ樹脂とシアナート樹脂の混合系に *in situ* 重合法を適用することにより、高強度・高靱性、高耐熱性、低温硬化性を併せ持つ硬化物の作製を検討した。

溶解度パラメーターの異なる二種類の改質剤ポリマーPMS と BnMA を検討したところ、BnMA が靱性の向上に有効な相分離構造を形成することが明らかとなった。得られた相分離構造は数百～千 nm スケールの海島型相分離構造であることが確認された。

更なる靱性の向上を目的として、PBnMA 改質系への架橋剤 EGDMA の添加を検討した。EGDMA を添加することにより、nm スケールの共連続相分離構造が形成されさらなる靱性の向上が達成された。得られた *In situ* 生成 PBnMA/EGDMA 改質硬化物は 240°C 程度のガラス転移温度を示すことが明らかとなった。

以上の結果より、シアナート樹脂と多官能エポキシ樹脂の混合系中で PBnMA/EGDMA を *in situ* 生成することにより、高強度・高靱性、高耐熱性、低温硬化性を併せ持つ硬化物の作製を達成した。

4. 5. 参考文献

- [1] G. Liang, P. Ren, Z. Zhang, T. Lu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **101**, 1744-1750 (2006).
- [2] C. Lin, K. Yang, T. Leu, C. Lin, J. Sie, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **44**, 3487-3502 (2006).
- [3] 小林宇志, 磯野学, 大山俊幸, 高橋昭雄, ネットワークポリマー, **33**, 130-139 (2012).
- [4] M. Zeng, C. Lu, B. Wang, C. Qi, *Radiation Physics and Chemistry*, **79**, 966-975 (2010).
- [5] 金原秀憲, BT レジン, サーキットテクノロジー, **9**, 133-141 (1994).
- [6] 梶尚史, 竹田敏郎, 石井敬一郎, 熱硬化性樹脂, **16**, 1-10 (1995).
- [7] H. Yan, H. Wang, J. Cheng, *Eur. Polym. J.*, **45**, 2383-2390 (2009).
- [8] K. S. Kumar, C. P. Nair, K. N. Ninan, *Eur. Polym. J.*, **45**, 494-502 (2009).
- [9] 木村肇, 大塚恵子, 松本明博, ネットワークポリマー, **36**, 66-71 (2015).
- [10] 垣内弘, 新エポキシ樹脂, 昇晃堂 (1985).
- [11] エポキシ樹脂協会, 総説エポキシ樹脂 第3巻 応用編 I (2003).
- [12] エポキシ樹脂協会, 総説エポキシ樹脂 第4巻 応用編 II (2003).
- [13] A. Matallana, E. Ibarra, I. Lopez, J. Andreu, J. I. Gerate, X. Jorda, J. Rebollo, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **113**, 109264 (2019).
- [14] 高橋昭雄監修, 高機能デバイス封止技術と最先端材料, シーエムシー出版 (2009).
- [15] 吉田顕二, ネットワークポリマー, **36**, 246-254 (2015).
- [16] 北村あい, 杉裕樹, 大山俊幸, 高橋昭雄, ネットワークポリマー, **31**, 299-307 (2010).
- [17] J. Misumi, T. Oyama, *Polymer*, **156**, 1-9 (2018).

第5章

総括および今後の展望

第5章 総括および今後の展望

電力の制御および供給を行うためのパワーデバイス、電気・ハイブリッド自動車をはじめとする様々な分野で活用されており、省エネルギー化および低炭素社会実現のためのキーデバイスとなっている。そのため、パワーデバイスには電力密度の飛躍的な向上による高効率化および省スペース化が求められており、その結果として今後さらなる高温動作化が予測されており、パワーデバイスに使用される半導体は、電力損失が少なく 200°C 以上でも動作可能な SiC 等への移行が進められつつある。それに伴いパワー半導体用封止樹脂にも従来を大幅に上回る高耐熱性が必要とされるようになってきている。また、熱サイクルによる応力がクラックを発生させる可能性があるため、封止樹脂には破壊靱性に優れていることなども求められている。

シアナート樹脂は高耐熱性、高絶縁性、低吸水性、そして高強度であるために絶縁材料や構造材料として用いられており、高性能材料としてパワー半導体用封止材への応用が期待されている。しかしながら、シアナート樹脂は「高架橋度のために得られる硬化物が脆いこと」や「硬化物作製に高温長時間を要する」といった課題がある。

このような背景のもと、シアナート樹脂の硬化温度低減および硬化物の機械特性向上を実現することを目的とし、*in situ* 重合法の適用および新規有機触媒の探索について検討を行った。*In situ* 重合法とは、ラジカル重合性ビニルモノマーを熱硬化性樹脂に添加し、樹脂の硬化反応とモノマーのラジカル重合を同時に行うことにより、熱硬化性樹脂の硬化系中で改質剤となるビニルポリマーを生成させる手法である。*In situ* 重合法では、樹脂マトリックスと改質剤間の相容性が向上するため、高強度・高靱性の硬化物が得られると期待される。また、シアナート樹脂の硬化触媒としては銅や亜鉛などのカルボン酸塩を含む金属触媒系が常用されているが、硬化後に金属イオンが残存するという問題がある。そこで、高性能の有機触媒系を探索することにより、金属触媒非存在下での硬化の達成を目指した。

第1章では、シアナート樹脂の特徴、有用性、開発の歴史、硬化反応機構、他の熱硬化性樹脂との比較などについて述べたのちに、シアナート樹脂に求められている課題、特に強靱化および硬化温度の低減について、その必要性および過去の研究例を紹介しつつ本研究の意義を明らかにした。また、熱硬化性樹脂の強靱化についての過去の研究に触れつつ、本研究で用いる *in situ* 重合法の持つ優位性について説明した。

第2章では、*in situ* 重合法の適用により硬化物の機械特性を総合的に向上させつつ、硬化温度を低減することを試みた。*N*-フェニルマレイミドとスチレンをシアナート樹脂に添加し *in situ* 重合法による強靱化を試みたところ、最終硬化温度 250°C では硬化物が得られたものの、最終硬化温度を 200°C に低減させた系では十分に硬化反

応が進行しなかった。そこで次に、マレイミドモノマーとしてフェノール性 OH 基を有する *N*-(4-ヒドロキシフェニル)マレイミド (HPMI) を利用することを検討した。最初に、シアナート樹脂への HPMI の添加が硬化反応挙動に及ぼす影響を調査したところ、HPMI の添加が樹脂の硬化反応を促進することが明らかとなった。続いて、HPMI とスチレンをシアナート樹脂に添加し、樹脂の硬化系中で *N*-(4-ヒドロキシフェニル)マレイミド-スチレン共重合体 (HPMS) を生成させる *in situ* 重合法について検討を行った結果、最終硬化温度 200°C でも硬化反応が十分に進行したシアナート樹脂硬化物が得られることが明らかとなった。また、この硬化物では「*in situ* 重合法の適用」と「HPMS の OH 基とシアナート樹脂との反応」の効果により樹脂マトリックス-改質剤間の相容性が向上し、PMS ポリマーを添加した場合よりも微細な相分離構造が達成されることが示された。さらに、この相分離構造に基づき破壊靱性と強度の両方が向上していることが示された。

第 3 章では、フェノール骨格を有する新規有機触媒系を開発し、シアナート樹脂の硬化温度をさらに低減することを試みた。各種フェノール類をシアナート樹脂に添加し、示差走査熱量分析 (DSC) における発熱挙動により硬化反応促進の効果について検討したところ、フェノール性 OH 基のオルト位に三級アミン部位を有する *o*-(ジメチルアミノメチル)フェノール (*o*-DAMP) を添加した場合に低温からの発熱が見られ、この化合物が優れた硬化促進効果を有していることが明らかとなった。

続いて、*o*-DAMP を触媒として添加したシアナート樹脂の硬化を様々な硬化条件で行うことにより、最高硬化温度 180°C での硬化が可能となる硬化条件を見出した。さらに、*o*-DAMP の添加がシアナート樹脂硬化物の熱的・機械的特性に与える影響について調査を行ったところ、*o*-DAMP が架橋ネットワークに組み込まれ硬化物の架橋度が低下することによる効果 (ガラス転移温度の低下、靱性の向上など) が確認された。

第 4 章では、多官能エポキシ樹脂とシアナート樹脂との混合系に対して *in situ* 重合法を適用することにより、高強度・高靱性、高耐熱性、低温硬化性を併せ持つ硬化物の作製を検討した。*In situ* 重合法に用いる改質剤モノマーについては探索を行った結果、ベンジルメタクリレート (BnMA) に架橋剤としてエチレングリコールジメタクリレート (EGDMA) を添加した改質剤モノマー系を用いた場合に、硬化物に走査電子顕微鏡では観察できないレベルの微細な相分離構造が形成され、強度低下を抑制したうえでの強靱化が達成された。また、得られた硬化物は 220°C 以上の T_g を示し、最高硬化温度 200°C で十分に硬化が進行していることが確認された。

本論文では、フェノール性 OH 基のオルト位に三級アミン部位を有するフェノール類がシアナート樹脂の硬化促進および機械特性の向上に有効であることを明らかとした。*In situ* 重合法の適用に加えて、フェノール性 OH 基のオルト位に三級アミン部位を有する改質剤モノマーを設計することで、更なる高靱性・高強度・低温硬化性

が期待できる。また、フェノール性 OH 基のオルト位に三級アミン部位を有するフェノール類と他の触媒系を併用することで更なる硬化促進も期待される。

謝辞

本論文は筆者が横浜国立大学大学院工学府機能発現工学専攻博士課程後期に在籍中の研究成果をまとめたものである。本研究を進めるにあたり、指導教員として終始、熱心な御指導御鞭撻を頂きました横浜国立大学大学院工学研究院 大山俊幸教授に心より感謝申し上げます。また、本論文の審査を引き受けて頂き、多くの御助言を頂きました、横浜国立大学先端科学高等研究院 渡邊正義特任教授、横浜国立大学大学院工学研究院 羽深等教授、跡部真人教授、生方俊准教授、上野和英准教授に厚く御礼申し上げます。横浜国立大学 高橋昭雄客員教授には技術的な御指導だけでなく、励ましのお言葉をかけて頂き、深く感謝申し上げます。同工学研究院 所雄一郎助教授には、技術的な御助言だけでなく、学生のお手本として研究に対する姿勢を教えて頂きました。深く感謝申し上げます。日々の研究生活の中で御助言、御指導をして頂いた多くの先輩方に厚く感謝申し上げます。また、在籍時には、ともに励まし合い、切磋琢磨し、卒業後には数多くの応援の言葉を頂いた、多くの後輩、同期の皆様にも深く感謝申し上げます。

実験を遂行するにあたり、試料提供をして頂いた、三菱ガス化学株式会社、三菱ケミカル株式会社、北興化学株式会社に深く感謝申し上げます。

最後になりますが、博士課程への進学という私のわがままを受け入れ暖かい応援をしてくれた父、母、私の夢の後押しをしてくれた兄、弟に心より感謝いたします。

伊豆 佳祐