

博士論文

アルキルボランを開始剤とした
ラジカル重合の
熱硬化性樹脂への応用
(Application of radical polymerization
using alkylboranes as initiators to
thermosetting resins)

横浜国立大学
大学院 工学府

梶原 ゆり
(Yuri Kajihara)

学位授与 2023年3月

目次

第1章 序論	1
1.1 本研究の目的と内容	2
1.2 緒論	5
1.2.1 ラジカル重合とリビングラジカル重合	5
1.2.2 アルキルボランの特性	9
1.3 研究背景	12
1.3.1 ラジカル重合系熱硬化性樹脂の課題	12
1.3.2 ビニルエステル樹脂の特性と高性能化の手法	12
1.3.3 エポキシ樹脂の課題	16
1.3.4 エポキシ樹脂の特性と強靱化の手法	17
1.4 参考文献	24
第2章 アルキルボランを用いたラジカル重合における反応速度定数と重合機構	26
2.1 緒言	27
2.2 実験	28
2.2.1 使用した化合物	28
2.2.2 重合方法と再沈殿の方法	29
2.2.3 測定方法と評価方法	29
2.3 結果および考察	31
2.3.1 分子量及び分子量分布	31
2.3.2 反応速度定数 k_p の算出結果	32
2.3.4 TEB を開始剤とした系の重合挙動	34
2.4 結論	37
2.5 参考文献	38
第3章 アルキルボランを用いたラジカル重合系熱硬化性樹脂の固体 NMR による解析	39
3.1 緒言	40
3.2 実験	42
3.2.1 使用した化合物	42
3.2.2 硬化物の作製	43
3.2.3 分析方法	43
3.3 結果および考察	44
3.3.1 ^{13}C 固体 NMR スペクトル	44
3.3.2 緩和時間	48

3.3.3	弾性率とガラス転移温度との相関	51
3.3.4	熱重量減少温度との相関	51
3.4	結論	52
3.5	参考文献	53
第4章	アルキルボランを開始剤として用いた <i>in situ</i> 重合法による脂環式エポキシ樹脂の強靱化	54
4.1	緒言	55
4.2	実験	57
4.2.1	使用した化合物	57
4.2.2	溶液中でのラジカル共重合による PMS 合成	58
4.2.3	低温硬化段階での PMS の <i>in situ</i> 生成の確認	58
4.2.4	硬化物の作製	59
4.2.5	分析方法	60
4.3	結果および考察	61
4.3.1	溶液中でのラジカル共重合における開始剤の影響	61
4.3.2	脂環式エポキシ樹脂中での PMS の <i>in situ</i> 生成における開始剤の影響	64
4.3.3	硬化物の特性	67
4.4	結論	72
4.5	参考文献	73
第5章	総括および今後の展望	74
	謝辞	78

第 1 章 序論

1.1. 本研究の目的と内容

近年、電気機器の小型化・高出力化に伴う熱密度の増大により、それらの機器内で絶縁樹脂として用いられる熱硬化性樹脂の高耐熱化が求められている。また、これらの熱硬化性樹脂には、強靱性や機械強度と共に良好な加工性も求められるが、これらの要求性能は一般に両立が難しい関係性にあることが多い。

このような多様な要求性能を満たす熱硬化性樹脂を開発するための手段の一つとして、熱硬化性樹脂の硬化反応への新たな素反応の利用が考えられる。しかし、新規素反応の探索、およびその熱硬化性樹脂への適用には、開発に掛かる時間やコストが大きいといった課題が生じることが懸念される。

一方、既存の素反応を高度に制御することによっても、熱硬化性樹脂の高性能化は達成できると期待される。ラジカル重合は、重合速度が大きい、多くのビニルモノマーの重合が可能、水中や湿度の高い状態でも重合可能、比較的温和な条件で重合可能など多くの利点を有している。しかし、ラジカル重合は、酸素存在下において重合阻害が起こるため、実材料への適用が困難な場合がある。また、非リビングのラジカル重合では、開始ラジカルからの連鎖的な生長反応により一気に分子量が増大するため、重合途中では「一部の高分子量ポリマー+残存モノマー」という状態になる。これは、熱硬化性樹脂の硬化にラジカル重合を適用した場合に「一部の高架橋密度の部分+その他の低架橋密度の部分」という不均一な架橋が形成されることを意味しており、機械特性や強靱性の低下につながる。しかしながら、ラジカル重合系熱硬化性樹脂における架橋構造解明に関する研究は例が無く、理想的な架橋構造は明らかになっていない。

アルキルボランを用いたラジカル重合では、アルキルボランと酸素との反応で生成される活性種を開始ラジカルとして重合が進行する。そして、その重合挙動は、リビングラジカル重合に類似した挙動となることが知られている。また、アルキルボランが酸素との反応により開始ラジカルを生成し重合を進行させることは、このラジカル重合が空気下でも行えることを意味している。

よって本研究では、アルキルボランを用いたラジカル重合を熱硬化性樹脂系に適用し、樹脂硬化物を高性能化することを試みた。また、アルキルボランを用いたラジカル重合により硬化させた熱硬化性樹脂硬化物に対して、固体 NMR を用いた架橋構造解析も試みた。結果について、以下、5章の構成としてまとめた。

第1章 序論

第2章 アルキルボランを用いたラジカル重合における反応速度定数と重合機構

第3章 アルキルボランを用いたラジカル重合系熱硬化性樹脂の固体 NMR による解析

第4章 アルキルボランを開始剤として用いた *in situ* 重合法による脂環式エポキシ樹

脂の強靱化

第5章 総括および今後の展望

第1章の序論では、まずラジカル重合とリビングラジカル重合の特徴や歴史について述べた。次に、アルキルボランの特徴や反応性について述べたのちに、ラジカル重合開始剤としてのアルキルボランに着目し、他のラジカル重合開始剤との比較について紹介することにより、アルキルボラン開始剤の優位性を説明した。また、熱硬化性樹脂(ビニルエステル樹脂、エポキシ樹脂)の特徴、有用性、硬化における反応機構などについて述べたのちに、熱硬化性樹脂において改善が要求されている課題である耐熱性や強靱化に着目し、その必要性や先行研究例を紹介しながら本研究の意義を明らかにした。さらに、熱硬化性樹脂の強靱化に関する先行研究と比較することにより、本研究で用いる *in situ* 重合法の優位性について説明した。

第2章では、アルキルボランによるラジカル重合について、反応速度論に基づき反応速度定数を算出することによって、反応機構を推定した。リビングラジカル重合では、ドーマント種と反応活性種が平衡状態となっており、低濃度で存在する反応活性種のラジカル末端にビニルモノマーが付加することによって生長反応が進行する。リビング性の高いラジカル重合においては、ドーマント種-反応活性種間の平衡がドーマント側に大きく偏るため、通常ラジカル重合と比較して反応速度定数(k_p)は小さな値となる。本章では、アルキルボランを重合開始剤としたスチレンモノマーのラジカル重合について、バルク重合条件下における k_p を求めた。アルキルボランを開始剤としたラジカル重合がリビングラジカル重合に類似した反応性を示すとの研究例をもとに重合時間とモノマー濃度との関係を調査したところ、リビングラジカル重合を前提とした速度式に従う結果が得られた。また、重合時間- $\ln[M]_0/[M]_t$ のプロットの傾きから算出した k_p の値も、リビングラジカル重合の k_p と矛盾しない小さな値となった。

第3章では、ラジカル重合を素反応として用いた熱硬化性樹脂に対してアルキルボラン開始系を適用した場合に、通常重合開始剤により得られる硬化物と比較すると、ガラス転移温度(T_g)および5%熱重量減少温度(T_{d5})が向上する理由を明らかにすることを目的とした。スチレンとビニルエステル樹脂とのラジカル共重合系の熱硬化性樹脂における重合開始剤としてアルキルボランを用いて硬化物を作製し、この硬化物と通常重合開始剤により得られる硬化物について固体 NMR により ^{13}C 核のスペクトルおよび緩和時間の測定を行い、重合開始剤の種類が架橋構造に与える影響について調べた。

第4章では、アルキルボランが Lewis 酸性を有することを活用し、エポキシ樹脂のカチオン重合と改質剤モノマーのラジカル重合を並行して行う「*in situ* 重合法」に対してアルキルボラン開始系を適用することを検討し、エポキシ樹脂の改質を試みた。

アルキルボランは Lewis 酸性を有するため、ラジカル重合開始剤としてだけでなく、エポキシ樹脂のカチオン重合開始剤として働くことも期待できる。よって本章では、エポキシ樹脂として高カチオン重合性の 3',4'-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート(CE)を選択した。また、改質剤ポリマーとしては高い耐熱性をもつビニルポリマーとして知られる *N*-フェニルマレイミドースチレンコポリマー(PMS)を選択し、対応するモノマーであるスチレン(St)および *N*-フェニルマレイミド(NPMI)を未硬化樹脂に添加した。まず、エポキシ樹脂中での St と NPMI のラジカル共重合について、エポキシ樹脂の硬化が進行しない加熱条件で検討した。次に、アルキルボランおよび従来のラジカル重合開始剤を用いて、エポキシ樹脂(CE)の硬化系中での St/NPMI の *in situ* ラジカル重合を行い、PMS により改質された CE 硬化物を作製し、硬化物の特性を評価した。

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 ラジカル重合とリビングラジカル重合

1.2.1.1 ラジカル重合[1]

ラジカル重合では、加熱、光や放射線の照射、あるいは重合反応系に添加された開始剤の分解によってラジカルが生じ、モノマーに付加することで重合を開始、成長ラジカルへのモノマーの付加の繰り返しの後、ポリマーラジカル間での停止反応によってポリマーが生成する(図 1-1)。これら重合反応は、開始・成長・連鎖移動・停止を中心とする素反応で表される。

ラジカル重合で得られるポリマーの構造は、開始剤や溶媒の影響を受けにくく、多様な重合条件下で反応が可能であるため、多くの種類のモノマーに適用できるメリットがある、一方で、モノマーの種類を変えない限り、各素反応の制御は困難であると考えられてきた。しかし、一次ラジカル停止や連鎖移動を利用してポリマーの末端構造を制御する方法と、そのポリマー末端の可逆的なラジカル解離を利用したリビングラジカル重合モデルが 1982 年に提案された。その後、多くのリビングラジカル重合の研究がなされ、広く適用されている。

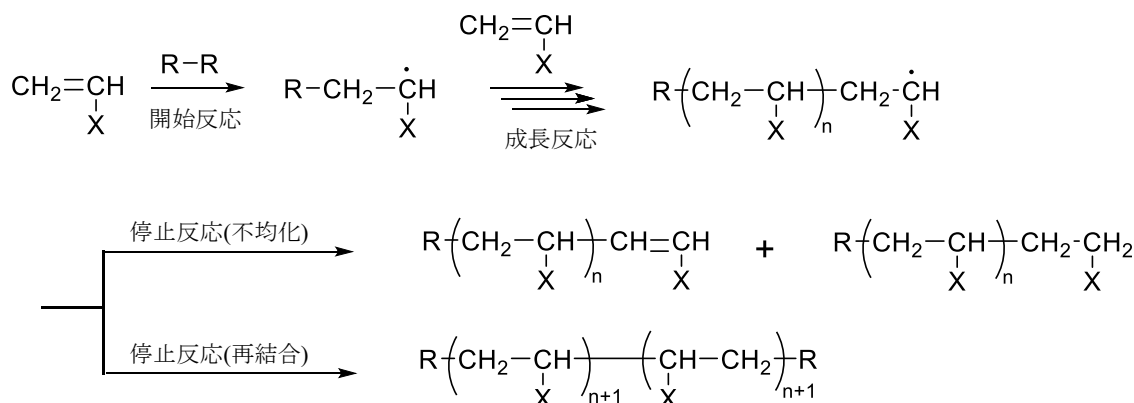


図 1-1 ラジカル重合の反応機構

1.2.1.2 リビングラジカル重合

リビング重合[1]

リビング重合は連鎖重合の一種であり、従来の連鎖重合とは異なる多くの特徴を有している。連鎖重合は、開始・成長・連鎖移動・停止を中心とする素反応からなる。その中で、開始反応と成長反応のみが起こり、連鎖移動や停止などの副反応が起こらない重合をリビング重合という。このように、成長末端の活性を失わせる反応がないと、成長種は開始剤から生じ(開始)、モノマーと反応してより分子長の大きなポリマーとなり続け、重合を通じて‘生きている’ことになる。これは、通常連鎖重合において、成長種が開始と成長の後、やがて連鎖移動か停止反応により活性を失って‘死んだ’ポリマーとなることと大きく異なる点である。

上記より、リビング重合では、全ての成長末端は重合中に活性を保ち、それらとポリマーの濃度は等しく、かつ重合中一定であり、開始剤 1 分子からポリマー 1 分子のみが生成する。これらの点から、リビング重合では、次の特徴がある。

- 1) 生成ポリマーの数平均分子量(M_n)がモノマーの重合率(ポリマー収率)に正比例して増加する。
- 2) ポリマーの分子量は、以下の式で規定される。

$$M_n = \frac{\text{(反応したモノマーの質量)}}{\text{(成長末端濃度)}} = \frac{\text{(反応したモノマーの質量)}}{\text{(開始剤初濃度)}}$$

または、

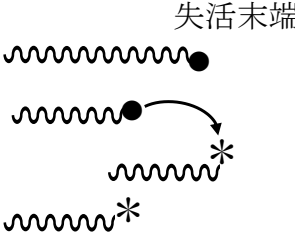
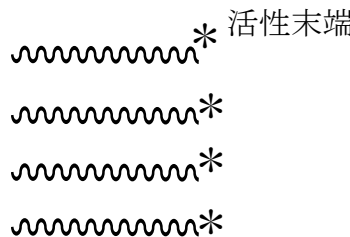
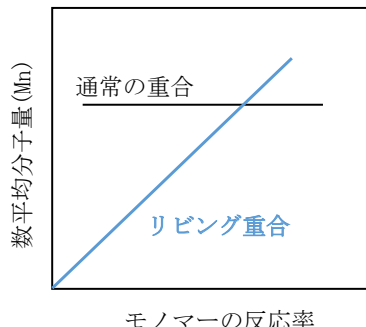
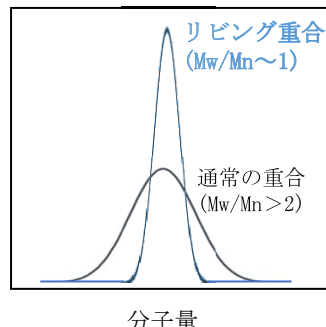
$$\text{数平均重合度(DP}_n\text{)} = \frac{[M]_0}{[I]_0} \times (\text{重合率}(\%)) \quad [M]_0 : \text{モノマー初期濃度}$$

$[I]_0$: 開始剤初期濃度

- 3) いったんすべてのモノマーが消費された重合系に新たなモノマーを添加すると、再び重合が進行し、ポリマー M_n がさらに添加モノマーの重合率に正比例して増加する。
- 4) すべてのポリマーの末端(開始末端)には、開始剤の一部(開始剤切片)が重合している。
- 5) 開始反応が成長反応に比較して十分に速いと、生成ポリマーの分子量分布は非常に狭くなり、理想的にはポアソン分布となる。すなわち重量平均分子量と数平均分子量の比(M_w/M_n)が 1 に近くなる。

表 1-1 に、通常の連鎖重合とリビング重合の比較を示す。通常の連鎖重合では、一般に連鎖移動や停止が起こるため、開始剤から成長した成長末端は、ある程度成長した後、これらの副反応で失活し、ついで別の成長末端が生じて失活するという過程を繰り返す。そのため、生成ポリマーの数平均分子量は重合率に因らずほぼ一定か、モノマー濃度の減少に伴い次第に減少する。また、連鎖移動や停止により個々の成長末端の寿命にもばらつきが生じるため、分子量も広く、 M_w/M_n は 2 に近くなる。

表 1-1 通常の付加重合とリビング重合の比較[1]

重合の特性	通常の付加重合	リビング重合
反応	<p>失活末端</p>  <p>開始・成長反応以外に副反応あり</p>	<p>活性末端</p>  <p>開始・成長反応のみ副反応なし</p>
分子量制御・一次構造の制御	困難	可能
分子量	 <p>数平均分子量 (Mn)</p> <p>通常の重合</p> <p>リビング重合</p> <p>モノマーの反応率</p>	 <p>分子量分布</p> <p>リビング重合 (Mw/Mn ~ 1)</p> <p>通常の重合 (Mw/Mn > 2)</p> <p>分子量</p>

リビングラジカル重合の変遷と特徴

1970年代～1980年代の先進的な研究においてリビングラジカル重合は築かれた。例えば、Bamford および箕浦らによる不均一系での長寿命ラジカルの生成[2]、堀江らによる乳化重合での高分子量単分散高分子の合成[3]、大津らによるイニフター(開始・移動・停止剤)を用いた均一系での重合[4]、建元らによるヨウ素移動重合[5]、などの研究例がある。1990年代に入り、リビングラジカル重合の研究は加速し、原子移動ラジカル重合法(ATRP)[6-8]や可逆付加-開裂連鎖移動ラジカル重合法(RAFT)[9, 10]、ニトロキシドを介したラジカル重合法(NMP)[11-13]が報告され、リビングラジカル重合の研究が活発に行われるようになった。近年では、有機ルテニウム系ラジカル重合法(TERP)[14]や、可逆的錯体媒介リビングラジカル重合(RCMP)[15]も研究されている。

近年、リビングラジカル重合により合成される高分子材料は、高分子工業にとどまらず、あらゆる分野でニーズがある。リビングラジカル重合に関連し、さらに広がる応用分野として、ゴム・シーリング、粘接着、分散安定剤、微粒子、医療向け材料、トライボロジー分野など多種多様である。つまり、リビングラジカル重合は、

高性能材料を提供するために重要な重合手法となっている。

リビングラジカル重合の利点は、ドーメント種と活性種間の平衡を利用することで連鎖移動反応や停止反応を抑制し、分子量や分子量分布の制御を可能としている点である。配列制御や立体規則性制御などのハイレベルな高分子の高次構造制御も可能とする。リビングイオン重合に比べ、リビングラジカル重合は水中や湿潤環境下において利用可能であり、水酸基やカルボキシル基などを含む多岐にわたる官能基の導入が可能であるなどの利点を持つ。さらに、多様なモノマーの共重合もリビングラジカル重合では可能である。

リビングラジカル重合とドーメント種[1]

図 1-2 にドーメント種と活性種の平衡反応を示す。準安定な末端 P-Y は、それ自体ではモノマーと成長反応を起こさないが、適当な触媒あるいは物理的刺激(熱、光など)により、活性種 P* を生成する。このような末端をドーメント種、あるいは休止種という。図 1-3 に代表的なリビングラジカル重合におけるドーメント種と活性種の平衡を示す。いずれのドーメント種も、活性種 P* に脱離基 Y を共有結合させた構造となっている。ドーメント種と活性種は相互交換平衡となっており、平衡は圧倒的にドーメント種側に偏っている。そのため、ある時刻にはごく少量の活性末端のみが成長し、やがてドーメント種を再生し、一方、別のドーメント末端が新たに成長末端へと変換される。したがって、一般に以下が成り立つとされている。

(開始剤初期濃度) = (ドーメント種濃度) + (活性種濃度) ≒ (ドーメント種濃度)
このように、各時刻では極めて低濃度の活性種だけが成長するため、副反応が抑制される。一方で、相互交換が成長よりも十分に速いと、それぞれのドーメント種がほぼ同じ確率で活性種へと変換されるため、すべてのドーメント末端がほぼ同じ鎖長のポリマーへと成長する。

ラジカル重合は、中性で不安定なラジカル(フリーラジカル)が中間体であり、成長末端同士の停止反応(二分子停止；再結合と不均化)が主要な副反応となる。これらは、ラジカル成長末端の本性に基づく拡散律速の反応であり、制御は不可能に近いと考えられてきた。しかし、1970 年からの先進的な研究を経て 1990 年代に入ると、種々のドーメント種の導入により、ラジカル重合においてもリビング重合が可能となった。

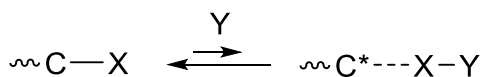


図 1-2 ドーメント種と活性種の平衡反応

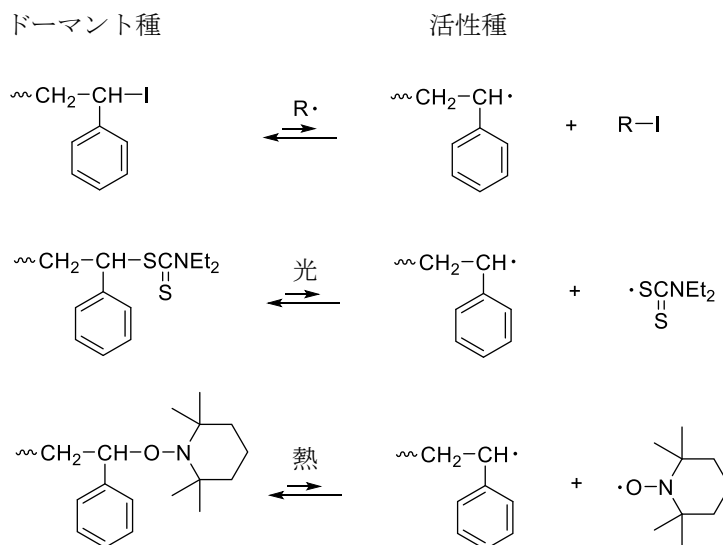


図 1-3 リビングラジカル重合における代表的なドーマント種と活性種の平衡反応

1.2.2 アルキルボランの特性

アルキルボランを用いたラジカル重合では、アルキルボランと酸素との反応で生成される活性種を開始ラジカルとして重合が進行することが報告されており[16,17]、アルキルボランをリビングラジカル重合開始剤として適用した研究例がある。過酸化物やアゾ系の通常のラジカル重合開始剤では、熱や紫外線のエネルギーによりラジカル活性種が生成され、酸素はラジカル重合の阻害となることが知られている。アルキルボランを用いたラジカル重合において、酸素との反応により重合が開始される点は、大気下で硬化されるプロセスが一般的な熱硬化性樹脂へ適していると考えられる。

Chun らは、1-オクチル-9-ボラビシクロノナン(9-BBN)を用いて、モノマーとしてメタクリル酸メチル及びメタクリル酸エチルを用いた場合の重合挙動を評価している[16]。この研究では、9-BBN の反応機構を図 1-4 のように推定している。9-BBN と酸素を混合すると、常温で自動酸化反応が起こる。直鎖アルキル基の C-B 結合で優先的な酸化反応が生じ、ペルオキシボラン(C-O-O-B, (I))が生成する。ペルオキシボラン I は、常温で分解し、アルコキシラジカル(II)とホウ酸ラジカル(III)を生成する。これらのラジカルは、ホウ素の空の p 軌道に電子が逆供与されるため、比較的安定とされている(図 1-4)。また、別の反応機構として、過酸化物の非対称的なアルキルラジカル(IV)とペルオキシボランラジカル(V, IV)を生成する過酸化物の不斉開裂が考えられるものの、いずれも不安定であり、高温下の反応で生成されるとしている。安定なホウ酸ラジカル(III)は、安定なラジカル反応に不可欠な休眠ラジカル種、すなわちドーマント種を形成するとされている。ドーマント種とメタクリル酸メチルの推定重合反応機構を図 1-5 に示す。

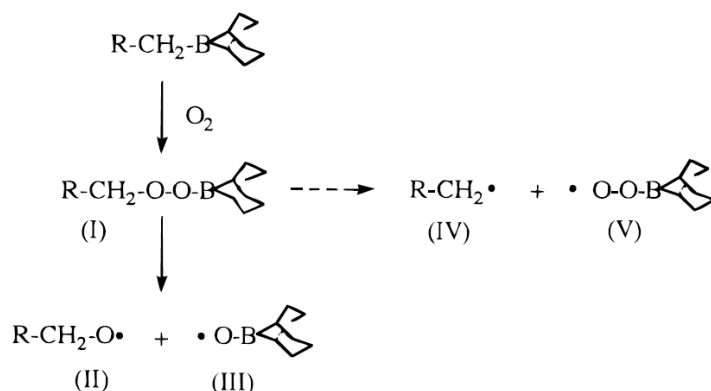


図 1-4 9-BBN の推定酸化反応機構

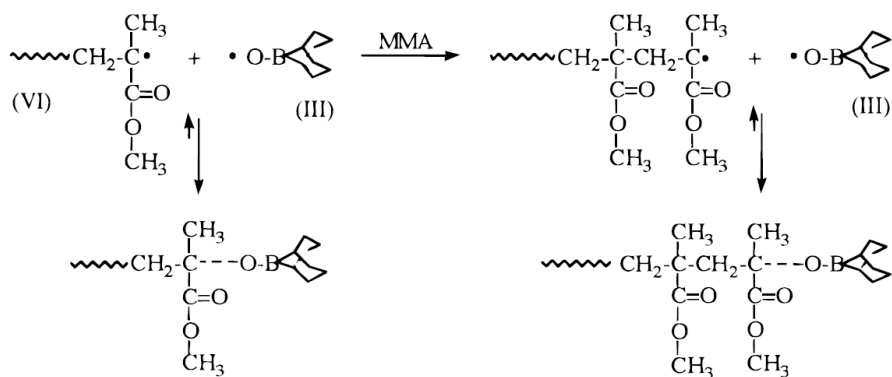
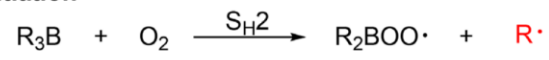


図 1-5 ホウ酸ラジカル(III)とメタクリル酸メチルの推定重合反応機構

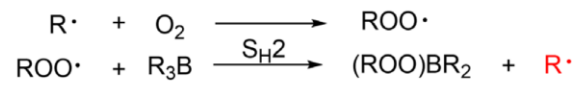
また、別の研究例[18]では、トリアルキルボランの自動酸化機構について、一般に受け入れられている推定機構として、図 1-6 を挙げている。開始過程では、トリアルキルボランの三重項酸素との反応により、ペルオキシボリルラジカルとアルキルラジカルが生成される。遊離したアルキルラジカルは、さらに別の酸素分子と反応することで、アルキルペルオキシラジカルを生成し、さらなる S_H2 反応を起こす。モノアルキルペルオキシボランは、酸素と反応してジペルオキシボランを生成、またはトリアルキルボランと反応し、ジアルキルボリン酸塩((RO)BR₂)が得られる。ジアルキルボリン酸塩は、さらに酸素と反応し、最終的にトリアルキルボレート(B(OR)₃)が生成される。近年、密度汎関数理論計算による研究において、トリエチルボランの自動酸化反応機構において、アルキルラジカルが触媒として働く自己触媒反応であることも提案されている[19]。これらの自動酸化機構において生成したアルキルラジカルがモノマーと反応し、ドーマント種を生成すると考えられる。

本研究では、以上のアルキルボランのラジカル重合開始剤としての機能と、Lewis 酸としても機能する特性を利用し、熱硬化性樹脂の特性の向上の検討を行った。

Initiation



Propagation



Further reactions

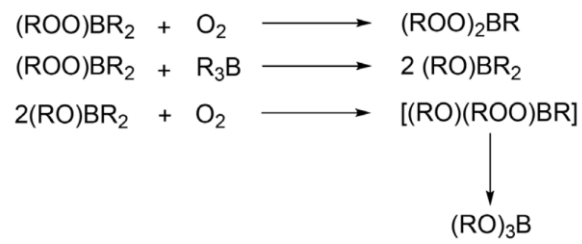


図 1-6 トリアルキルボランの推定自動酸化機構

1.3 研究背景

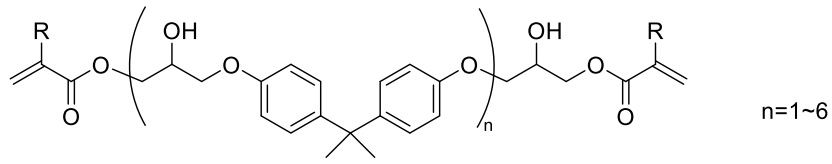
1.3.1 ラジカル重合系熱硬化性樹脂の課題

熱硬化性樹脂は、電気機器分野において、コイルの固着や導体の絶縁など広く適用されている。その中で、ビニルエステル樹脂や不飽和ポリエステルに代表されるラジカル重合系熱硬化性樹脂は、硬化性、固着性、電気絶縁性などの特性に加え、比較的低コストであることから、コイル固着用樹脂として一般的に適用されている。近年、電気機器の分野において、小型化・高効率化により発熱量が増大していることから、コイル固着用樹脂に対する高耐熱化のニーズがある。ビニルエステル樹脂や不飽和ポリエステルの耐熱性を向上させる手法として、1.3.2で述べる架橋点を増加させる方法が一般的である。しかし、この手法において、架橋点の増加による靱性の低下やモノマーの変更によるコスト上昇などが課題となる。

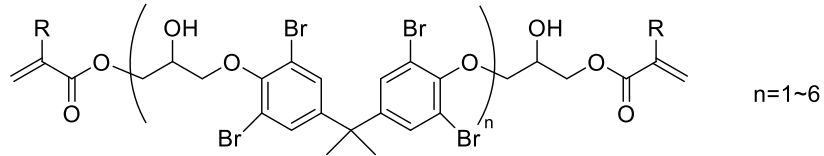
1.3.2 ビニルエステル樹脂の特性と高性能化の手法

1.3.2.1 ビニルエステル樹脂の特性

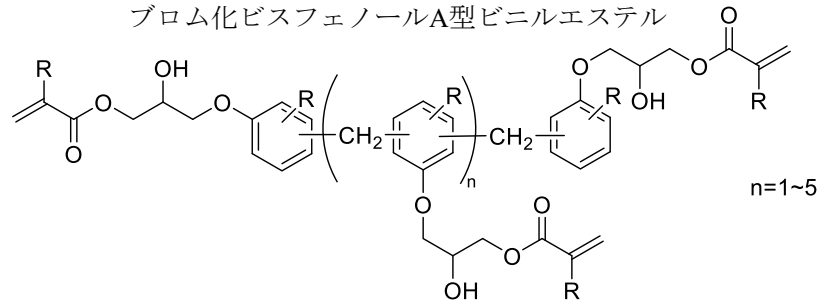
本章では、ラジカル重合系熱硬化性樹脂として、ビニルエステル樹脂[20]について説明する。ビニルエステル樹脂は、エポキシ樹脂とアクリル酸やメタクリル酸など(不飽和基を有する一塩基酸)との開環付加反応により合成された不飽和基を末端のみに有する主鎖化合物を、重合性モノマー(架橋用ビニルモノマー)に溶解させた樹脂である。不飽和ポリエステルと同じ様に重合性モノマー(架橋用ビニルモノマー)に溶解させた形態で使用され、ラジカル発生開始剤による架橋反応で硬化することから、成形プロセスや適用分野は、不飽和ポリエステルと類似している。代表的なビニルエステル樹脂の化学構造を図 1-7 に、重合性モノマー(架橋用ビニルモノマー)を表 1-2 に、重合開始剤を表 1-3 にそれぞれ示す。



ビスフェノールA型ビニルエステル



ブロム化ビスフェノールA型ビニルエステル



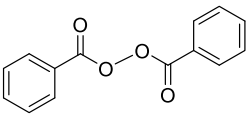
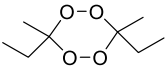
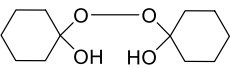
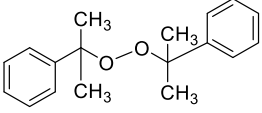
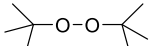
ノボラック型ビニルエステル

図 1-7 代表的なビニルエステル樹脂の化学構造

表 1-2 ビニルエステル樹脂の代表的な架橋用ビニルモノマー

名称	構造式	特性
スチレン		標準
o-クロロスチレン		高反応性、揮発性小
トリアリルイソシアヌレート		耐熱性
メチルメタクリレート		耐候性

表 1-3 代表的な重合開始剤

名称	構造式	急速分解開始温度(°C)
ベンゾイル パーオキシサイド		93
メチルエチルケトン パーオキシサイド		99
シクロヘキサノン パーオキシサイド		110
ジクミル パーオキシサイド		121
t-ブチル パーオキシサイド		138

1.3.2.2 ビニルエステル樹脂の高性能化の手法

ビニルエステル樹脂の高性能化には、多官能型ビニルエステル樹脂を用いる手法が一般的である。多官能型ビニルエステル樹脂を用いることにより、架橋点が増加、すなわち架橋密度が高くなり強度や耐熱性が向上する。一方で、多官能型ビニルエステル樹脂の適用により、加熱硬化前の樹脂の高粘度化や高コストになるといった懸念がある。加熱硬化前の樹脂が高粘度化すると、樹脂混合時に巻き込む気泡が浮上し難くなり、ボイドが発生し易くなる懸念もある。また、加熱硬化後の物性においては、他の熱硬化性樹脂よりも優れている靱性が低下する可能性も考えられる。

これらの課題を克服するため本研究では、ビニルエステル樹脂の硬化反応における素反応であるラジカル重合を高度に制御することで、樹脂硬化物の高性能化を図ることを考えた。ラジカル重合は、重合速度が大きい、多くのビニルモノマーの重合が可能、水中や湿度の高い状態でも重合可能、比較的温和な条件で重合可能など多くの利点が挙げられるものの、酸素の存在下において重合が阻害される欠点がある。また、非リビングのラジカル重合では、開始ラジカルからの連鎖的な生長反応により一気に分子量が増大するため、重合途中では「一部の高分子量ポリマー+残存モノマー」という状態になる。これは、ビニルエステル樹脂の硬化において「一部の高架橋密度の部分+その他の低架橋密度の部分」という不均一な架橋が形成さ

れることを示唆しており、硬化物の機械特性や強靱性、耐熱性の低下の原因となり得ると考えられる。

そこで本研究では、リビングラジカル重合を適用することで、均一な架橋構造を形成し、ビニルエステル樹脂を高性能化させることを試みた。前述(1.2.1.2)のとおり、リビングラジカル重合では分子量分布が狭いポリマーの生成が可能であることから、架橋系の重合においては、架橋鎖の長さが揃った均一な架橋構造の形成が期待される。井出、福田らにより、従来のラジカル重合と比較すると、リビングラジカル重合による架橋反応では、マイクロゲルを形成することなく均質に架橋反応が進行することが報告されている[21]。均質な架橋反応が進行し、均一な架橋構造が形成されることで、「一部の高架橋密度の部分+その他の低架橋密度の部分」の存在確率が低くなり、機械特性等が向上すると考えられる。表 1-4 に、推定した架橋形成における通常のラジカル重合とリビングラジカル重合の比較のイメージ図を示す。

また、前述(1.2.1.2)のとおり、リビングラジカル重合(表 1-5)では、不均化反応を抑制できる。通常のラジカル重合において生じる不均化反応では末端二重結合が生成されるが、この末端二重結合は解重合が生じやすく熱分解の起点となる可能性がある。熱分解の起点となる可能性を低減することは、ビニルエステル樹脂の耐熱性の向上につながると考えられる。

以上より、本研究ではビニルエステル樹脂へのリビングラジカル重合の適用による耐熱性や機械特性の向上について検討を行った。さらに、汎用の熱硬化性樹脂の硬化条件である大気下における重合を円滑に進行させるために、リビングラジカル重合開始剤として、酸素との反応により生成する活性種を開始ラジカルとして重合を進行させるアルキルボランを用いることとした。

表 1-4 推定した架橋形成における通常のラジカル重合とリビングラジカル重合の比較

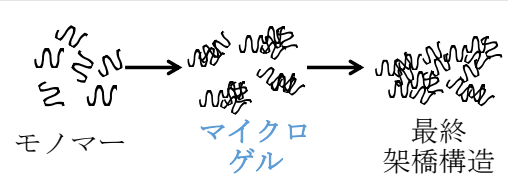
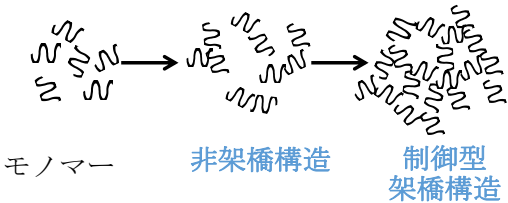
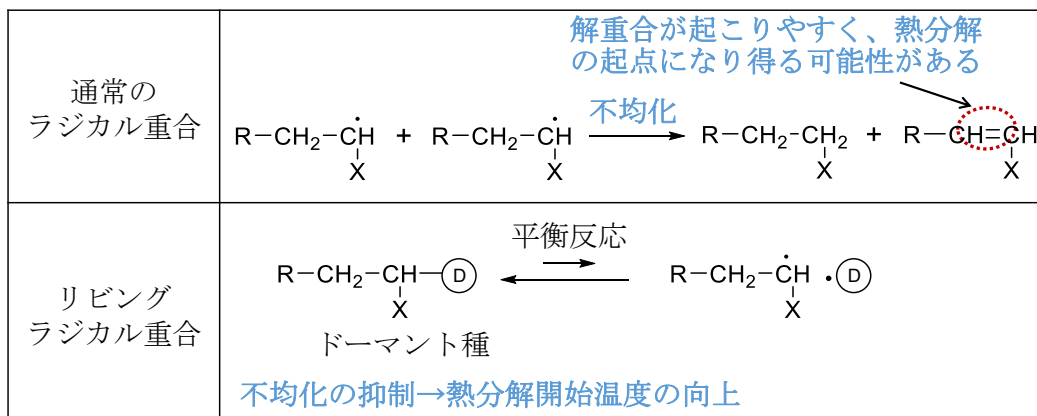
重合法	架橋形成
通常のラジカル重合	 <p>モノマー → マイクロゲル → 最終架橋構造</p>
リビングラジカル重合	 <p>モノマー → 非架橋構造 → 制御型架橋構造</p>

表 1-5 不均化反応に対する通常のラジカル重合とリビングラジカル重合の比較



1.3.3 エポキシ樹脂の課題

エポキシ樹脂は塗料、接着剤、注型材料、複合材料など多岐にわたる用途に適用されており、熱硬化性樹脂の中では重要な材料となっている。エポキシ樹脂には接着性や機械特性に加えて電気絶縁性に優れるという特徴があり、電気・電子材料分野でも注型品、プリント配線板、半導体封止材などに広く適用されている。しかし、エポキシ樹脂には硬化後の内部応力が大きく、もろいという課題がある[22]。図 1-8[23]にエポキシ樹脂の硬化プロセスにおける架橋反応のイメージと容積の変化を示す。エポキシ樹脂では、硬化反応中と硬化反応が終了した後の冷却過程において、体積が収縮する。そのため、エポキシ樹脂の樹脂内部の構造には歪み(内部応力)が生じる。このような状態の樹脂に外力が加わると、内部応力によるクラックの発生や、三次元架橋構造による分子鎖の伸びの減少から、もろい材料としての破壊挙動を示す。

また、変圧器や変成器を例にすると、これらの注型品では、エポキシ樹脂に金属コイルが埋め込まれた構造になっており、耐久性に関連して金属とエポキシ樹脂の熱膨張係数の差がしばしば問題となる。熱膨張係数の差が大きいと、エポキシ樹脂が硬化する時に発生する内部応力が熱衝撃による破壊の原因になり、金属とエポキシ樹脂の間での剥離現象が発生することがある。エポキシ樹脂の特性を生かしつつ、このような用途に用いるには、エポキシ樹脂の強靱化と低応力化を図ることが重要となる。そのため、従来から強靱化や低応力化のために多くの研究がなされてきた[22]。

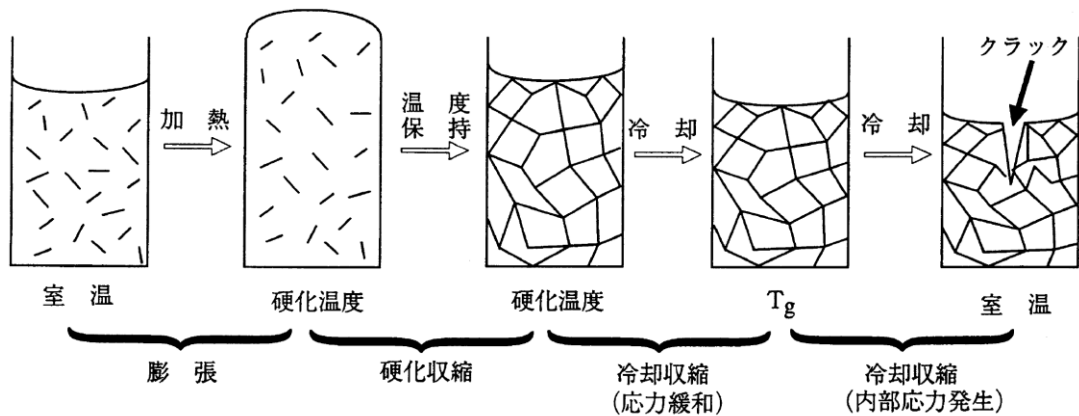


図 1-8 エポキシ樹脂の硬化プロセスにおける架橋反応のイメージと容積の変化[23]

1.3.4 エポキシ樹脂の特性と強靱化の手法

1.3.4.1 エポキシ樹脂の特性

エポキシ樹脂は、用途に応じた化学構造や分子量を有する多種多様な樹脂が製造されている。形態として、低粘度液状から熱可塑性樹脂の領域までの固体、それらの溶液、エマルジョン等もあり、様々な成形方法に対応できる。エポキシ基は、中性では非常に安定で取扱いが容易であり、図 1-9 に示すように塩基性と酸性の双方の活性水素化合物と求核付加反応を起こす一方で、アニオン重合やカチオン重合も行える。このため、様々な硬化剤の使用が可能となる。表 1-6 に代表的なエポキシ樹脂の種類を、表 1-7 に代表的な硬化剤の種類を示す。また、エポキシ樹脂の硬化物は、安定で強固な結合により架橋した構造を有するため、機械的特性、熱的特性、耐薬品性、耐水性、電気特性などに優れた特性を持つ。

表 1-6 代表的なエポキシ樹脂の種類[23]

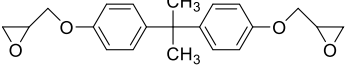
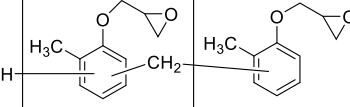
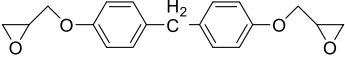
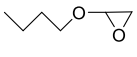
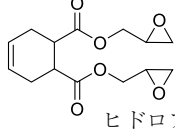
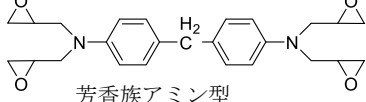
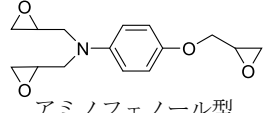
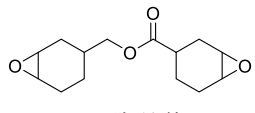
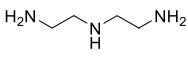
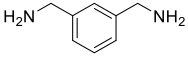
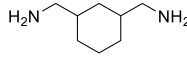
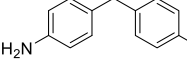
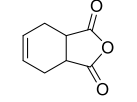
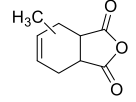
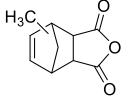
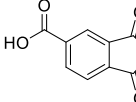
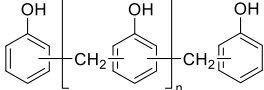
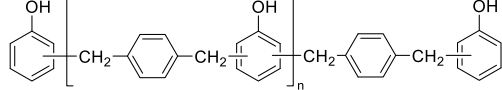

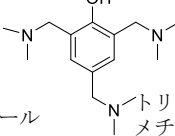
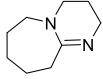
分類	代表例
グリシジルエーテル型	<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;">  <p>ビスフェノールA型</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>ノボラック型</p> </div> </div> <div style="display: flex; justify-content: space-around; margin-top: 10px;"> <div style="text-align: center;">  <p>ビスフェノールF型</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>アルコール型</p> </div> </div>
グリシジルエステル型	<div style="text-align: center;">  <p>ヒドロフタル酸型</p> </div>
グリシジルアミン型	<div style="text-align: center; margin-bottom: 20px;">  <p>芳香族アミン型</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>アミノフェノール型</p> </div>
酸化型	<div style="text-align: center;">  <p>脂環型</p> </div>

表 1-7 代表的な硬化剤の種類[23]

分類	代表例			
ポリアミン	 ジエチレン トリアミン	 m-キシレン ジアミン	 1,3-ビスアミノ メチルシクロヘキサン	 ジアミノ ジフェニルメタン
酸無水物	 テトラヒドロ 無水フタル酸	 メチルテトラヒドロ 無水フタル酸	 メチルナジック 酸無水物	 無水トリメリット酸
ポリフェノール	 フェノールノボラック		 キシリレンノボラック	
塩基性硬化剤 /促進剤	 2-エチル4メチルイミダゾール	 トリス(ジメチルアミノ メチル)フェノール	 DBU	

1.3.4.2 エポキシ樹脂の強靭化の手法

前述(1.3.3)のとおり、エポキシ樹脂は硬くもろい性質を有しているため、必要とされる機械的特性を十分に満足しているとはいえない。耐熱性や接着性などエポキシ樹脂硬化物の長所を保ちながら、硬くもろい(低靭性)というデメリットを改善するために、多くの研究が行われてきた。エポキシ樹脂の強靭化の手法は、表1-8に示すように大きく2つに分類され、(A)：樹脂や硬化剤の改良、(B)：改質剤の添加による改良である。本研究では、(B)：改質剤の添加による改良に着目した。

表1-8 エポキシ樹脂の強靱化の手法

手法	手法の概要	得られる硬化物の強靱化機構	デメリット
(A)樹脂や硬化剤の改良	従来よりも剛直(強靱)な骨格や分子鎖を有する樹脂、硬化剤を用いて、硬化樹脂の強靱性向上を図る。	剛直な骨格を有する樹脂を用いて、架橋密度をやや低減した構造により強靱性を向上。	架橋密度の減少は強度や耐熱性の低下の原因になる可能性がある。
(B)改質剤の添加	ゴムやエラストマーを改質剤として添加。	<ul style="list-style-type: none"> ・ゴムやエラストマーが樹脂と相溶した構造となり、硬化樹脂の伸びが増大し、強靱性を向上。 ・ゴムやエラストマーが微粒子として樹脂へ分散し、海-島のマイクロ相分離構造となり強靱性を向上。 	樹脂と相溶する場合、強度や耐熱性の大幅な低下するが多い。
	エンジニアリングプラスチックを改質剤として添加。	エンジニアリングプラスチック相が連続相、樹脂相がドメインとなった逆海-島構造や、両者が絡み合った共連続構造のマイクロ相分離により、強靱性を向上。	—

改質剤の添加による改良の例としては、改質剤ポリマー微粒子をあらかじめ添加することにより熱硬化性樹脂の内部に微粒子を分散させる方法や、熱硬化性樹脂に添加したブロックコポリマーの自己組織化により形成されるnmスケールの相構造を利用した方法などがある[25-28]。また、他の強靱化の手法としては、硬化前のエポキシ樹脂に熱可塑性の改質剤ポリマーを溶解させたのちに、樹脂の硬化過程での樹脂-改質剤間での相溶性の低下を駆動力にしてマイクロ相分離構造を形成する、反応誘起型相分離を利用する方法がある。この反応誘起型相分離による強靱化において用いられる熱可塑性の改質剤ポリマーの例としては、カルボキシル基末端ブタジエンアクリロニトリルゴム(CTBN)等のエラストマーが挙げられる[29-31]。しかし、エラストマーを改質剤とした場合、硬化物のガラス転移温度(T_g)や弾性率が低下する傾向があることから、高架橋型熱硬化性樹脂の改質においては課題となる。

一方で、ポリエーテルイミドやポリスルホン等のエンジニアリングプラスチックをはじめとする高 T_g のポリマーを改質剤とし、 T_g や弾性率を低下させずに、硬化物を強靱化する検討もなされてきた[25, 32]。エンジニアリングプラスチックを改質剤とする場合、エポキシ樹脂相が微粒子状のドメイン、エンジニアリングプラスチック相が連続相となる逆海-島構造、ないしこれらの二相が絡み合う共連続のマイクロ相分離構造になると、効果的に靱性が向上する[23]。そのイメージ図を図1-10に示す。

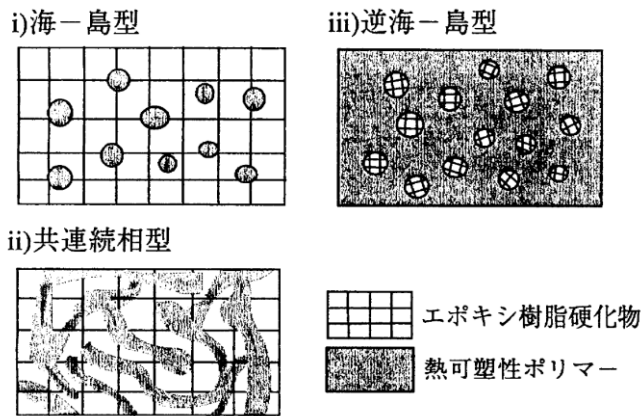


図1-10 エンジニアリングプラスチック/エポキシ樹脂系の相分離構造[23]

エンジニアリングプラスチックを用いたエポキシ樹脂の強靱化において、改質剤ポリマーとして *N*-フェニルマレイミド-スチレン共重合体(PMS, 図 1-11)が有効であることが報告されている[33-36]。この系では、未硬化のエポキシ樹脂に PMS ポリマーを溶解させたのちに樹脂の硬化を行うことにより、硬化物-改質剤間のマイクロメートルスケールの共連続構造が形成され、その結果、強靱化を達成する。PMS は 200°C以上の高い T_g [37, 38]を持つポリマーであるため、耐熱性を低下させずに樹脂硬化物の靱性を向上させることが可能である。しかし、PMS ポリマーの溶解による改質では、破壊靱性値は向上するものの、強度が低下することが示されている。また、未硬化樹脂に PMS ポリマーを添加することで、樹脂は高粘度化し、ボイドを発生し易い状態となり、成形性が低下する課題がある。一方で、改質剤ポリマーとなるモノマーを硬化前のエポキシ樹脂中に添加・溶解し、エポキシ樹脂の硬化系中にて改質剤モノマーを同時に重合させる *in situ* 重合法によるエポキシ樹脂の強靱化の研究もある[25]。本手法では、改質剤の重合過程において、マトリックス樹脂となるエポキシ樹脂の重合が進行するため、相分離構造が固定化される際に、改質剤ポリマーの直接添加法よりも改質剤相のドメインサイズがより小さい状態となる傾向がある。その結果として、強度等の低下をさせずに強靱性を大きく向上させることが可能となる。また、硬化前の樹脂への改質剤の添加をモノマーの状態で行うため、改質剤モノマーの添加に際して溶媒を必要とせず、かつ低粘度での注型・成形が可能である。*In situ* 重合法では、エポキシ樹脂の硬化反応と改質剤モノマーの重合反応が互いに阻害しないことが重要であるため、改質剤モノマーの重合にはフリーラジカル重合が用いられている。本研究では、エポキシ樹脂中での PMS の *in situ* 生成のためのラジカル重合開始剤系としてアルキルボランを適用することにより、エポキシ樹脂硬化物を強靱化することを検討した。これまで述べてきた通り、アルキルボランは酸素との反応でラジカル重合を開始するため、通常は空気中で硬化反応を行う熱硬化性樹脂での利用に適している。また、アルキルボランは Lewis 酸性を有することか

ら、ラジカル重合開始剤としてだけでなく、エポキシ樹脂のカチオン重合開始剤として働くことも期待できる。よって本研究では、エポキシ樹脂として高カチオン重合性の 3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート(CE)を選択した。

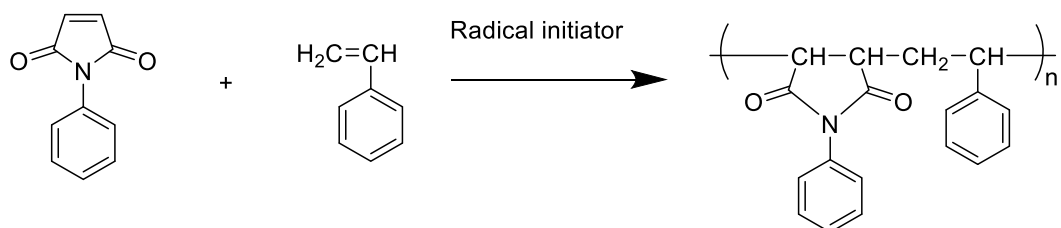


図 1-11 ラジカル重合による *N*-フェニルマレイミド-スチレン共重合体(PMS)の合成

1.4 参考文献

- [1] 高分子学会編, “基礎高分子科学”, pp300-302, 335-338, 341-345
- [2] (a) C.H. Bamford, *J. Polym. Sci.*, **48**, 37 (1960); *Polymer*, **2**, 277 (1991), (b) 箕浦有二, 尾形彌生, 工業化学雑誌, **68**, 120 (1965).
- [3] K. Horie; D. Mikulasova, *Makromol. Chem.*, **175**, 2091 (1974).
- [4] (a) Otsu, T.; Yoshida, M., *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **3**, 127 (1982). (b) 総説, 大津隆行, 松本章一, 吉岡正裕, “精密重合 季刊化学総説”, No.18, 日本化学会編 (1993), pp3.
- [5] 総説: 建元正祥, 高分子論文集, **49**, 765 (1992).
- [6] Wang, J.-S.; Matyjaszewski, K., *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 5614–5615 (1995).
- [7] Kamigaito, M.; Ando, T.; Sawamoto, M., *Chem. Rev.*, **101**, 3689–3745 (2001).
- [8] Tsarevsky, N. V.; Matyjaszewski, K., *Chem. Rev.*, **107**, 2270–2299 (2007).
- [9] Chiefari, J.; Chong, Y. K.; Ercole, F.; Krstina, J.; Jeffery, J.; Le, T. P. T., *Macromolecules*, **31**, 5559–5562 (1998).
- [10] Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H., *Aust. J. Chem.*, **58**, 379–410 (2005).
- [11] Georges, M. K.; Vergin, R. P. N.; Kazmaier, P. M.; Hamer, G. K., *Macromolecules*, **26**, 2987–2988 (1993).
- [12] Hawker, C. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 11185–11186 (1994)
- [13] Georges, M. K.; Veregin, R. P. N.; Kazmaier, P. M.; Hamer, G.K., *Trends Polym. Sci.*, **2**, 66–72 (1994).
- [14] Yamago, S., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **44**, 1–12 (2006).
- [15] Goto, A.; Suzuki, T.; Ohfuji, H.; Tanishima, M.; Fukuda, T.; Tsuji, Y.; Kaji, H., *Macromolecules*, **44**, 8709–8715 (2011).
- [16] T. C. Chung; W. Janvikul; H. L. Lu, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 705 (1996).
- [17] 菅野修一, 特開 2002-194014, 公開特許公報(A), 特許 3692934 号, 特許公報(B).
- [18] Chunna Lv, Yuxuan Du, Xiangcheng Pan, *J. Polym. Sci.*, **58**, 14–19 (2020).
- [19] Uematsu, R.; Saka, C.; Sumiya, Y.; Ichino, T.; Taketsugu, T.; Maeda, S., *Chem. Commun.*, **53**, 7302 (2017).
- [20] 大阪産業技術研究所, プラスチック技術協会共編, “プラスチック読本 第22版”, pp79-85 (2019).
- [21] Ide, N.; Fukuda, T., *Macromolecules*, **32**, 95–99 (1999).
- [22] エポキシ樹脂技術協会編, “総説エポキシ樹脂 第2巻基礎編II” (2003)
- [23] 友井正男, ネットワークポリマー, **20**, 43-56 (1999)
- [24] エポキシ樹脂技術協会編, “総説エポキシ樹脂 第1巻基礎編I” (2003)
- [25] Oyama, T., *J. Network Polym., Jpn.*, **41**, 26-38 (2020).
- [26] 岸 肇, ネットワークポリマー, **29**, 166–174 (2008).

- [27] C. Uhlig; O. Kahle; O. Schäfer; D. Ewald; H. Oswaldbauer; J. Bauer; M. Bauer, *React. Funct Polym.*, **142**, 159–182 (2019).
- [28] 岸 肇, 日本ゴム協会誌, **87**, 213–218 (2014).
- [29] S. Sprenger, *Polymer*, **54**, 4790–4797 (2013).
- [30] F. A. Tanjung; A. Hassan; M. Hasan, *J. Appl. Polym. Sci.*, **132**, 42270 (2015).
- [31] X. Guo; J. Xin; J. Huang; M. P. WoLcott; J. Zhang, *Polymer*, **183**, 121859 (2019).
- [32] P. Jyotishkumar; P. MoLdenaers; S. M. George; S. Thomas, *Soft Matter*, **8**, 7452–7462 (2012).
- [33] 飯島孝雄, 友井正男, ネットワークポリマー, **18**, 85–95 (1997).
- [34] Iijima, T.; Maeda, T.; Tomoi, M., *Polym. Int.*, **50**, 290–302 (2001).
- [35] 友井正男, ネットワークポリマー, **20**, 97–110 (1999).
- [36] Iijima, T.; Fukuda, W.; Tomoi, M.; Aiba, M., *Polym. Int.*, **42**, 57–66 (1997).
- [37] G. Liu; X. Li; L. Zhang; X. Qu; P. Liu; L. Yang; J. Gao, *J. Appl. Polym. Sci.*, **83**, 417–422 (2002).
- [38] Y. Yuan; A. Siegmann; N. Narkis; J. P. BeLL, *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**, 1049–1054 (1996).

第2章 アルキルボランを用いた ラジカル重合における 反応速度定数と重合機構

2.1 緒言

不飽和ポリエステル樹脂等のラジカル系熱硬化性樹脂の高性能化の手法としては、新たな素反応の探索やモノマーの改良等が一般である。しかし、これらの手法は時間、コストに課題がある。それに対して、リビングラジカル重合の適用によってラジカル重合反応を高度に制御すれば、既存のラジカル系熱硬化性樹脂をそのまま利用した硬化物の高性能化の実現が期待される。福田らは、架橋型樹脂について、通常のラジカル重合とリビングラジカル重合を適用した場合とで架橋形成過程が異なることを提唱している[1](図 2-1)。通常のラジカル重合では、分子内架橋によりマイクロゲルが形成され、そのマイクロゲル同士の合一化によりゲル化反応が進む。一方、リビングラジカル重合では、マイクロゲルが形成されずにゲル化反応が進む。福田らの理論に基づくと、リビングラジカル重合の系と通常のラジカル重合の系では、架橋構造が異なると考えられる。また、マイクロゲルが形成されない場合、より均質な架橋構造の形成が期待される。

アルキルボランを適用したラジカル重合は、アルキルボランと酸素との反応で生成する活性種を開始ラジカルとして重合が進むことが知られているため、酸素との反応により重合が開始するという点において、大気下で硬化する熱硬化性樹脂へ適していると考えられる。これまでに、アルキルボランをリビングラジカル重合開始剤として用いた研究例[2-4]があり、これらの先行研究では、リビングラジカル重合の反応速度論的な解析については報告されていない。そこで、アルキルボランをラジカル重合開始剤として用いた系について、反応速度論を用いた反応機構の解明を行うこととした。本研究では、不飽和ポリエステル樹脂において一般的に使用されているスチレンモノマーに着目し、スチレンモノマーと種々のラジカル重合開始剤との反応を比較することで、アルキルボランの反応機構の解明を試みた。

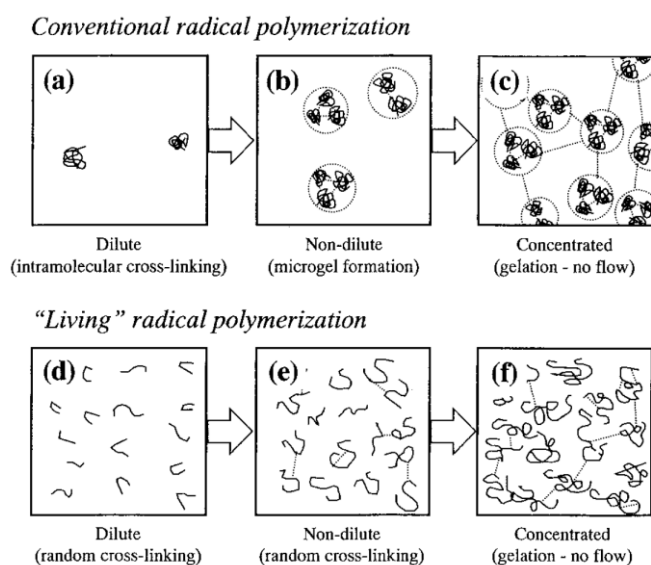


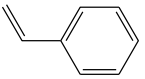
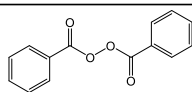
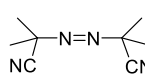

図 2-1 ラジカル重合系で想定される架橋反応の模式図[1]

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表2-1に示す。モノマーとして、スチレン(St)(東京化成工業(株))を重合禁止剤込みの状態に精製せずにそのまま用いた。通常のラジカル重合開始剤として、過酸化ベンゾイル(BPO)(東京化成工業(株))及び2,2'-アゾビスイソブチルニトリル(AIBN)(東京化成工業製(株))をそのまま用いた。アルキルボラン系の開始剤として、トリエチルボラン(TEB)(シグマアルドリッチジャパン合同会社)及びジエチルメトキシボラン(DEMB)(シグマアルドリッチジャパン合同会社)をそのまま用いた。TEB、DEMBともに、1.0Mテトラヒドロフラン(THF)溶液の製品を用いた。また、再沈殿の溶媒として、メタノール(貧溶媒)(富士フィルム和光純薬(株))とTHF(良溶媒)(富士フィルム和光純薬(株))を精製せずにそのまま用いた。

表 2-1 2章で使用した化合物

Monomer	Styrene (St)	
Typical initiator	Benzoyl Peroxide (BPO)	
	2,2'-Azobis-(isobutyronitrile) (AIBN)	
Alkylborane initiator	Triethylborane (TEB)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{-B} \begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$
	Diethylmethoxyborane (DEMB)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{-B} \begin{matrix} \text{OCH}_3 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$
Solvents used for reprecipitation	Methanol	CH ₃ OH
	Tetrahydrofuran (THF)	

2.2.2 重合方法と再沈殿の方法

モノマー：開始剤=100：1（モル比）とした。BPO、TEB、DEMBは、空気雰囲気下で重合し、AIBNは窒素雰囲気下で重合した。また、重合温度について、10時間半減温度に基づきBPOは100°C、AIBNは80°Cとした。アルキルボラン系のTEB及びDEMBの重合温度は60°Cとした。

BPOを用いた重合

St 20.8 g(200 mmol)を100 mLの二口フラスコに入れ、空気雰囲気下、室温で攪拌しながらBPOを0.485 g(2.00 mmol)加え、30秒ほどマグネチックスターラーを用いて攪拌した。その後、空気雰囲気下、100°Cにて加熱攪拌を行い、所定の時間毎に重合溶液を採取した。

AIBNを用いた重合

St 20.8 g(200 mmol)を100 mLの二口フラスコに入れ、窒素雰囲気下、室温で攪拌しながらAIBNを0.329 g(2.00 mmol)加え、30秒ほどマグネチックスターラーを用いて攪拌した。その後、窒素雰囲気下、80°Cにて加熱攪拌を行い、所定の時間毎に重合溶液を採取した。

TEB、DEMBを用いた重合

St 20.8 g(200 mmol)を100 mLの二口フラスコに入れ、空気雰囲気下、室温で攪拌しながらTEB/THF溶液(1.0 M)または、DEMB/THF溶液(1.0 M)を2.0 mL(2.0 mmol)加え、30秒ほどマグネチックスターラーを用いて攪拌した。その後、空気雰囲気下、60°Cにて加熱攪拌を行い、所定の時間毎に重合溶液を採取した。

全ての反応において、重合溶液の採取には、1 mLシリンジを使って、約0.5 mL(0.6 g)フラスコより採取した。なお、重合開始から1時間は15分毎に、その後は1時間毎に採取を行い、重合溶液の粘度上昇により、攪拌子の回転が停止するまで重合溶液を採取した。なお、攪拌子の回転が停止した時を重合終了とした。

重合溶液を少量のTHFに溶解した後、メタノールを用い、再沈殿を行った。再沈殿により得られた重合体を、吸引濾過し、室温で5時間、減圧化にて乾燥した。

2.2.3 測定方法と評価方法

分子量、分子量分布の測定

数平均分子量(Mn)、重量平均分子量(Mw)、分子量分布(Mw/Mn)はGPC測定により求めた。GPCは、HLC-8320GPC(東ソー(株))を用い、THFを移動相とした。流速0.35 mL/分、40°Cにて、TSKgel SuperMultipore HZ-Nを分離カラムとし、RI検出器（屈折

率計) にて分析した。標準ポリスチレンにて作成した検量線を用いて、 M_n 、 M_w 、 M_w/M_n を求めた。

モノマー転化率の算出方法

モノマー転化率は、2.2.2において、フラスコより採取した重合溶液の重量 W_1 と、再沈殿後に得た高分子量体 (減圧乾燥後) の重量 W_2 より、式 1 を使って算出した。

$$\text{モノマー転化率 (\%)} = \frac{W_2}{W_1} \times 100 \quad (\text{式 1})$$

反応速度定数 k_p の算出方法

リビングラジカル重合の反応解析をするためには、平衡定数 K を求めることが必要である。しかし、本研究で得られた実験値から平衡定数 K を直接求めることが困難であると考え、本研究では反応速度定数 k_p を求めることとした。ここでは、実験値を使った k_p の算出方法について説明する。リビングラジカル重合の重合反応において、式 2 が成立するとされており、重合時間と $\ln[M]_0/[M]$ から比例関係が得られる [5](図 2-2 参照)。この比例関係の傾きより $k_p(\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$ を求めた。なお、 $[M]$ は、2.2.2 の転化率より求めた。

$$\ln \frac{[M]_0}{[M]} = k_p [I]_0 t \quad (\text{式 2})$$

$[M]_0$: モノマー初期濃度 (molL^{-1})

$[M]$: 反応時間 t におけるモノマー濃度 (molL^{-1})

$[I]_0$: 開始剤濃度 (molL^{-1})

t : 時間 (s)

k_p : 反応速度定数 ($\text{Lmol}^{-1}\text{s}^{-1}$)

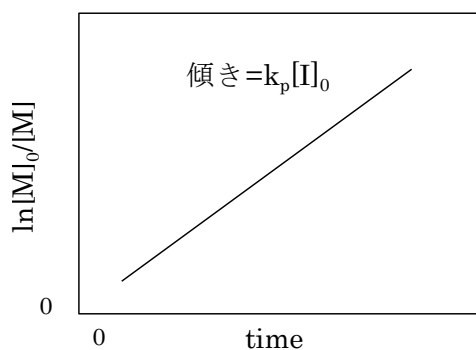


図 2-2 リビングラジカル重合を前提とした重合時間と $\ln[M]_0/[M]$ の関係

2.3 結果および考察

2.3.1 分子量及び分子量分布

表 2-2 に得られたポリマーの数平均分子量(Mn)及び分子量分布(Mw/Mn)の数値結果を、図 2-3 に Mn 及び Mw/Mn の経時変化のグラフ示す。

通常のラジカル重合開始剤を用いた重合では、2.0~2.6 程度の分子量分布を示したのに対し、アルキルボランでは、1.3~1.9 程度の分子量分布を維持しながら重合が進行した。リビングラジカル重合では、不均化や再結合の停止反応が起こりにくいため、分子量分布の狭い重合体を得ることができる。一般的に、リビングラジカル重合では、GPC 測定による分子量分布は 1.2 以下である報告が多く、分子量分布がほぼ一定のまま重合が進行し、分子量は時間と共に増加する[8]。一方、本研究のアルキルボランの分子量分布は 1.3~1.9 程度となり、一般的なリビングラジカル重合に比べると広い分子量分布を保ちながら、分子量は徐々に増加する傾向となった。これより、一般的なリビングラジカル重合と異なる重合挙動であることが示唆された。このアルキルボランの重合挙動については、TEBに着目した考察を 2.3.4 で述べる。

表 2-2 分子量(Mn)及び分子量分布(Mw/Mn)の結果

Time (h)	Typical initiator				Alkylborane			
	BPO		AIBN		TEB		DEMB	
	Mn	Mw/Mn	Mn	Mw/Mn	Mn	Mw/Mn	Mn	Mw/Mn
0.25	3900	2.2	4000	2.2	5900	1.7	—	—
0.50	5300	2.3	3800	2.3	7100	1.8	—	—
0.75	5400	2.4	4700	2.0	8400	1.9	—	—
1	5400	2.4	5100	2.0	9000	1.9	16400	1.3
2	5400	2.6	6600	2.4	12100	1.9	16500	1.5
3	—	—	—	—	14300	1.8	19600	1.5
4	—	—	—	—	15400	1.8	20600	1.5
5	—	—	—	—	15500	1.8	20500	1.6
6	—	—	—	—	15600	1.8	20400	1.6
7	—	—	—	—	15300	1.8	—	—

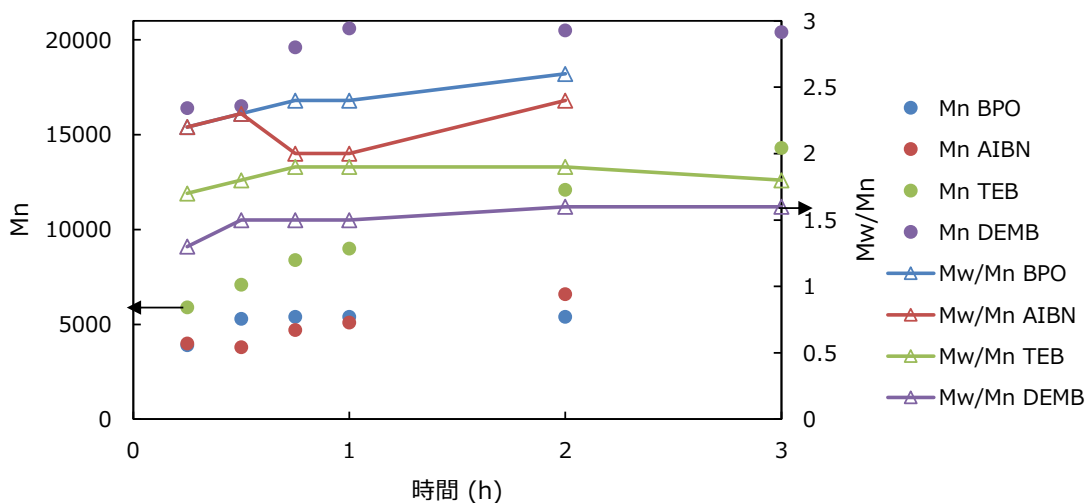


図 2-3 数平均分子量(Mn)及び分子量分布(Mw/Mn)の経時変化

2.3.2 反応速度定数 k_p の算出結果

表2-3に k_p の算出結果を示す。通常のリジカル重合開始剤であるBPO及びAIBNに比べ、アルキルボランであるTEB及びDEMBの k_p は1/6~1/60程度の小さな値となった。一般にリビングラジカル重合系の重合速度は通常のリジカル重合と比較して大幅に小さいことが知られているため、アルキルボラン開始系での小さな k_p の値は、この重合がリビング的に進んでいることを示唆していると。よって、Scheme 2-1に示す反応機構を推定した。

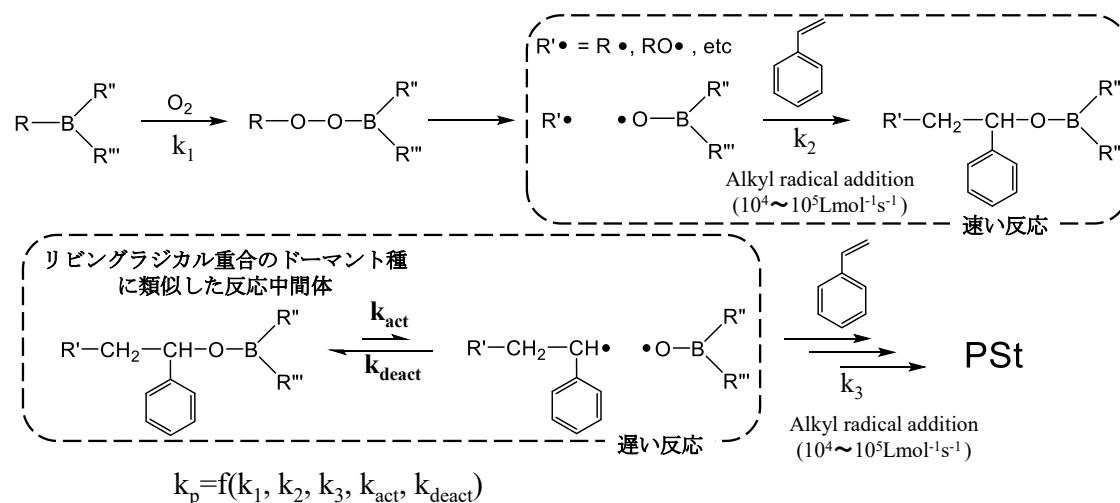
表 2-3 $k_p(\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$ の算出結果

Initiator	Typical initiator		Alkylborane	
	BPO	AIBN	TEB	DEMB
$k_p/10^{-4}$	13.7	1.42	0.50	0.22

Scheme 2-1 に示す推定反応機構について説明する。ここでは、アルキルボランよりアルキルラジカルが1つ発生すると仮定している。まず、アルキルボランからラジカル種が発生する機構、すなわちアルキルボランの酸素による解離反応が起こる。アルキルボランは有機金属試薬[6]であるとも見なせることから、この反応は有機金属の酸化反応と見なすことができる。次に、アルキルボランより発生したアルキルラジカルモノマーへの付加反応が起こる。この反応により生成するポリン酸エス

テルは、リビングラジカル重合において反応活性種の生成を制御するドーマント種 [7] に類似した化学種であると見なすことができる。一般的なアルキルラジカルのスチレンやメタクリル酸メチルへの付加反応は速い反応（反応速度定数： $10^4 \sim 10^5 \text{ Lmol}^{-1}\text{s}^{-1}$ [8]）であることから、ドーマント種に類似したポリン酸エステル生成の反応速度定数 k_2 も $10^4 \sim 10^5 \text{ Lmol}^{-1}\text{s}^{-1}$ に近似できると考えた。続いて、ドーマント種に類似した反応中間体（ポリン酸エステル）と反応活性種（スチリルラジカル）との解離平衡の反応が起こり、解離により生成したスチリルラジカルにモノマーが付加したのちに、ラジカルの再結合により再びポリン酸エステルを形成する。この「解離によるラジカル生成→モノマー付加→ポリン酸エステル形成」を繰り返すことにより、リビング的な生長反応が進行する。ドーマント種生成の反応と同様に、アルキルラジカルのモノマーへの付加反応であると考えられる。解離平衡による反応活性種の生成はリビングラジカル重合において要となる反応であるが、生成する反応活性種は非常に少ないため、 $k_{\text{act}} \ll k_{\text{deact}}$ である [7] と考えられる。

以上の推定から、ドーマント種に類似した反応中間体（ポリン酸エステル）と反応活性種（スチリルラジカル）との解離平衡が全反応機構の律速反応となるため、アルキルボランを用いたラジカル重合における k_p は小さな値となったと考えられる。



Scheme 2-1 アルキルボランを開始剤にしたラジカル重合の推定反応機構

2.3.4 TEB を開始剤とした系の重合挙動

TEB を開始剤として用いたスチレンの重合反応における GPC 曲線の経時変化を図 2-4 に示す。TEB を開始剤に用いた重合では、重合の初期より比較的広い分子量分布を保ちながら重合が進行する挙動を示した。この挙動について詳細に考察するため、GPC 曲線の波形分離を行った。ピーク①、②、③の3つの波形に分離し、波形分離後の Mn 及び Mw/Mn の結果を表 2-4 に、また各ピークの Mn 及び Mw/Mn の経時変化を図 2-5 に示す。

3つの波形のうち、ピーク②と③は、1.1~1.2 の範囲の分子量分布をほぼ一定に保ちつつ重合が進行している。一方、ピーク①は、他の2つのピークに比べ、Mn の大きな変化が無く、かつ Mw/Mn は重合時間と共に大きくなっている。これらの結果より、ピーク②、③はそれぞれ独立にリビング的な重合挙動となっていると考えられる。

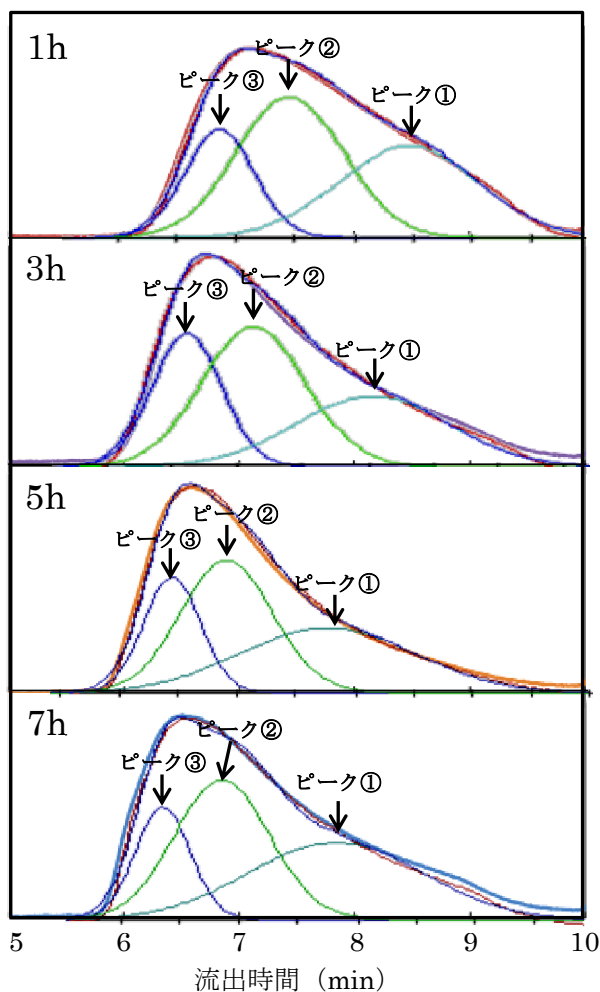


図 2-4 TEB を重合開始剤に用いた重合反応により得られた生成物の GPC 曲線

表 2-4 GPC 曲線の波形分離後の Mn 及び Mw/Mn の結果

重合時間 (h)	ピーク①		ピーク②		ピーク③	
	Mn	Mw/Mn	Mn	Mw/Mn	Mn	Mw/Mn
0.25	2500	1.14	5200	1.21	11400	1.27
0.50	2800	1.19	7700	1.46	21600	1.17
0.75	4200	1.28	10000	1.39	25000	1.14
1	4300	1.50	13700	1.28	27900	1.11
2	5500	1.75	17800	1.23	33200	1.09
3	6700	1.50	20100	1.21	37100	1.09
4	6900	1.87	27900	1.22	41200	1.08
5	8100	1.88	25400	1.21	44800	1.08
6	7400	1.78	25400	1.21	47200	1.08
7	7600	1.87	26900	1.22	49800	1.07

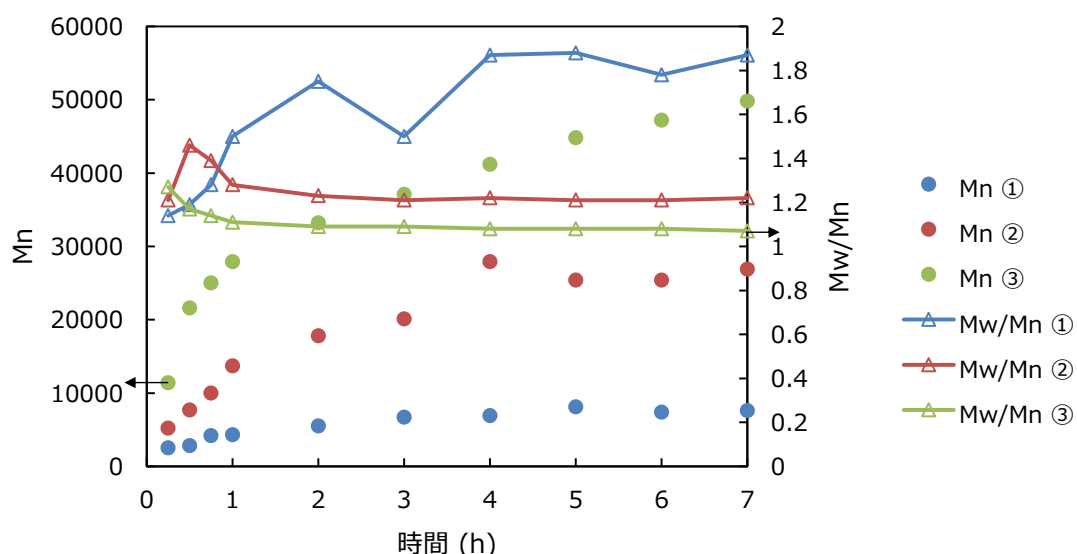


図 2-5 各ピークの Mn 及び Mw/Mn の経時変化

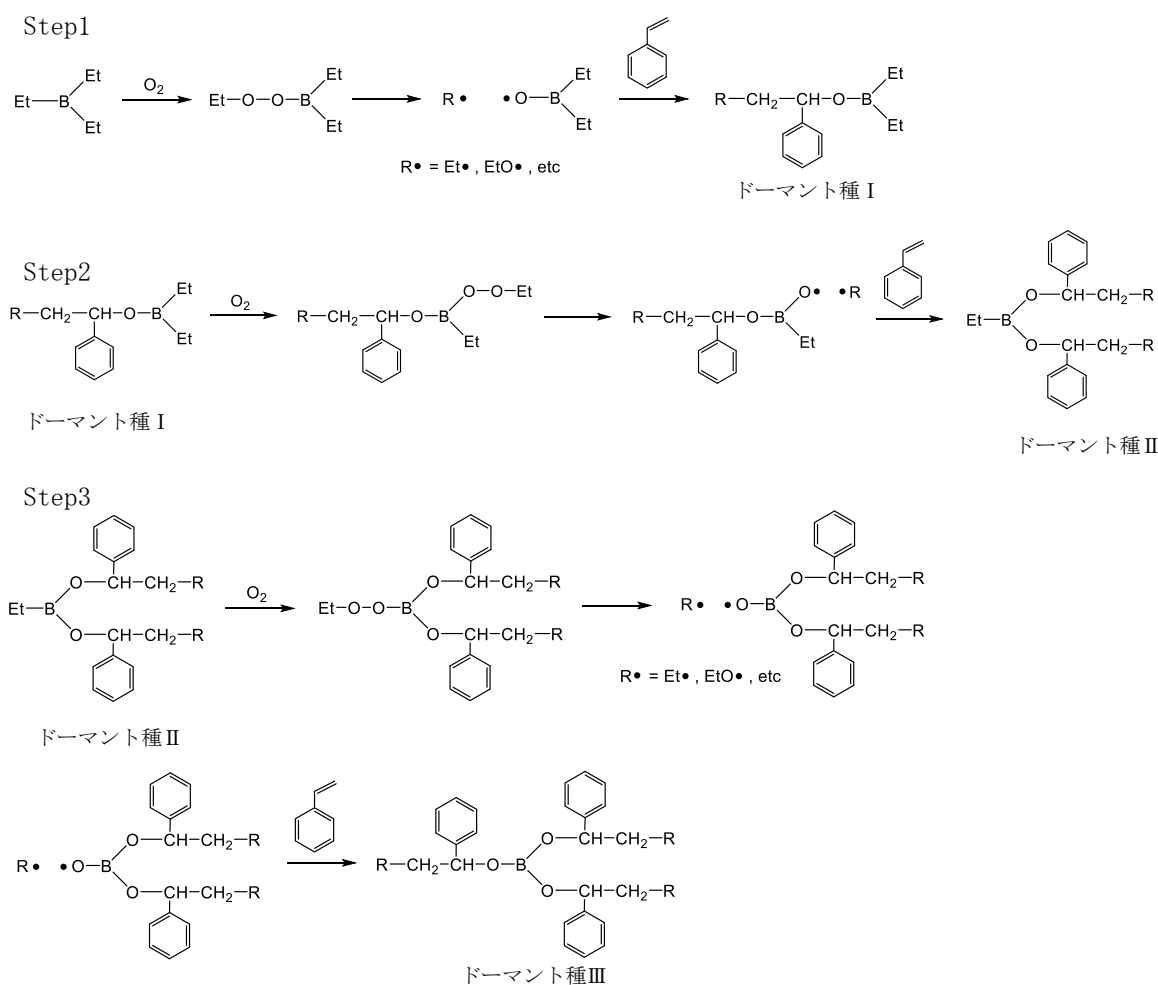
ピーク②、③がそれぞれ独立にリビング的な重合挙動を示した結果について考察する。Scheme 2-2 に TEB の推定解離反応機構を示す。

Step1 では 2.3.1 での仮定通り、アルキルラジカルが 1 つ発生し、ドーマント種 I が生成される。TEB では、ドーマント種 I における 2 つのエチル基からラジカルが発生する可能性があることから、Step2 の反応が考えられる。Step2 では、ドーマント種 I から 2 つ目のアルキルラジカルが発生し、ドーマント種 II が生成される。Step3 では、さらにドーマント種 II から 3 つ目のアルキルラジカルが発生し、ドーマント種 III

が生成される。Step1、2、3 より生成した 3 種類のドーマント種が存在し、それぞれのドーマント種において、モノマーの重合速度が異なると考えられる。

まず、ドーマント種 I と II とで重合速度が異なる理由としては、ホウ素の電子密度の状態が異なり、B-O 結合エネルギーに差があることに起因する可能性が考えられる。B-O 結合エネルギーに差があると、ドーマント種から反応活性種への解離のし易さが異なり、モノマーの重合速度も異なると考えられる。また、ドーマント種 I と II の立体障害の違いによる重合速度への影響も考えられる。ドーマント種 I と II は、図 2-4 におけるピーク②と③に対応すると推定した。ドーマント種 III については、嵩高い分子構造であり、立体障害により反応し難いため、重合速度が遅く、かつホウ素上の 3 つの鎖における生長速度も不均一になると考えられる。よって、ドーマント種 III は、図 2-5 におけるピーク①に対応すると推定した。

以上の推定についてより詳細に確認する方法としては、重合初期の TEB の解離反応の $^{11}\text{B-NMR}$ による反応追跡や、推定ドーマント種のモデル化合物の反応の比較等が考えられる。今後さらに検証を進めていく予定である。



Scheme 2-2 TEB の推定解離反応機

2.4 結論

アルキルボランがラジカル重合開始剤として機能する反応機構を解明するために、スチレンモノマーと種々のラジカル重合開始剤との反応を比較した。まず、アルキルボランを開始剤とした場合の分子量分布は1.3~1.9程度となり、比較した通常のラジカル重合開始剤であるBPOやAIBNの分子量分布(2.0~2.6)よりは狭いものの、一般的なりビングラジカル重合に比べると広い分子量分布を保ちながら、分子量が徐々に増加することを確認した。これより、一般的なりビングラジカル重合と異なる重合挙動であることが示唆された。

次に、重合時間と $\ln[M]_0/[M]$ の比例関係から求めた反応速度定数 k_p を算出した結果、アルキルボランの k_p は、通常のラジカル重合開始剤である BPO や AIBN を用いた場合の $1/6 \sim 1/60$ 程度と小さく、非常に遅い反応であることが分かった。一般にリビングラジカル重合系の重合速度は通常のラジカル重合と比較して大幅に小さいことが知られており、アルキルボラン開始系での小さな k_p の値は、この重合がリビング的に進んでいることを示唆していると考えられた。これらの結果から、アルキルボランからラジカル種が発生する機構、すなわちアルキルボランの酸素による解離反応とそれに続くモノマーの付加によって、ドーマント種に類似した反応中間体であるポリン酸エステルが生成し、このポリン酸エステルと反応活性種であるラジカルとの解離平衡が全反応機構の律速反応となることによって、重合反応における k_p が小さな値となったと推定した。

さらに、この推定反応機構をもとに、TEB を開始剤として用いた系の重合挙動について考察した。その結果、TEB では、ドーマント種に類似した反応中間体が 3 種類(ドーマント種 I、II、III) 生成しており、それぞれの反応中間体から重合速度が異なる独立した重合反応が進行していることが示唆された。

以上、本章では、アルキルボランをラジカル重合開始剤として用いた際の重合反応機構について、反応速度定数 k_p の調査および GPC を用いた重合挙動の追跡により明らかにした。

2.5 参考文献

- [1] Ide, N.; Fukuda, T. *Macromolecules*, 32, 95–99 (1999).
- [2] T. C. Chung; W. Janvikul; H. L. Lu, *J. Am. Chem. Soc.*, 118, 705(1996).
- [3] 菅野修一, 特開 2002-194014, 公開特許公報(A), 特許 3692934 号, 特許公報(B).
- [4] Chunna Lv; Yuxuan Du; Xiangcheng Pan, *J. Polym. Sci.*, 58, 14–19 (2020).
- [5] N.V.Tsarevsky, B.S.Sumerlin, *Fundamentals of Controlled/Living Radical Polymerization*, pp60~63 (2013).
- [6] 垣内史敏, 共立出版, 有機金属化学, pp105-108 (2013).
- [7] 高分子学会編, 東京化学同人, 基礎高分子科学, pp335~343, 310.
- [8] J. Fossey et al, *Free Radical in Organic Chemistry*, Wiley, 296 (1995).

第3章 アルキルボランを用いた ラジカル重合系熱硬化性樹脂の 固体 NMR による解析

3.1 緒言

井出, 福田らは、リビングラジカル重合による架橋反応では、通常のラジカル重合とは異なり、マイクロゲルを形成することなく均質に架橋反応(ゲル化)が進行することを報告している[1]。ゲルの均一性は、膨潤特性、機械的特性、光学特性などに影響を与える[2-5]。近年、ネットワークポリマーの特性を向上させるために、リビングラジカル重合を適用した研究がいくつか報告されている。例えば、Henkel と Vana は RAFT 重合の適用によりアクリレートのゲルを合成し、従来のラジカル重合で作製したゲルと比較すると、接着性が向上することを報告している[6]。また、第2章で明らかにしたように、リビング的なラジカル重合を実現できる開始剤であるアルキルボラン[7, 8]をラジカル重合系熱硬化性樹脂へ適用することにより、ガラス転移温度(T_g) および熱重量減少温度(T_{d5})が向上することが村木らにより報告されている[9]。リビングラジカル重合の適用によって硬化物の架橋形態が変化し、より秩序だった架橋構造が形成されることにより T_g が向上したと考えられるが[1]、硬化物の架橋構造は明らかにされていない。また T_{d5} の向上は、リビングラジカル重合の適用により不均化や停止反応が抑制され、解重合において熱分解の起点となる可能性が高い鎖末端の二重結合の生成が抑制されたことによるものであると考えられる。しかし、こちらについても明確な理由は解明されていない。よって、アルキルボランを開始剤としたラジカル重合系熱硬化性樹脂が従来のラジカル重合開始剤を用いて作製した硬化物よりも優れた熱的特性を有する理由について明らかにするためには、硬化物の架橋構造の解明が必要と考えられる。

熱硬化性樹脂硬化物の架橋構造の分析において、硬化物を化学的に分解し可溶化させたのちに、溶液 NMR や FT-IR、GPC などの分析手法を用いて構造解析を行うことが一般的である。しかし、これらの手法では架橋構造を分解(破壊)しているため、化学的な分解を行う前の架橋構造の推定が必要となる。一方、非破壊な分析手法としては、原子間力顕微鏡(AFM)での観察や陽電子消滅法、小角散乱法、固体 NMR 法などの分析手法がある。しかし、AFM 観察や陽電子消滅法では分子構造の解析が不可能であり、小角散乱法では非結晶材料の構造解析が難しい。

そこで本研究では、非破壊状態における熱硬化性樹脂硬化物の架橋構造を明らかにする手法として、固体試料の構造解析の手法として近年多くの報告がなされている固体 NMR 法に着目した。固体 NMR 法では、得られるスペクトルから化学構造の解析が可能である。また、緩和時間の測定により、高分子における分子の運動性や微細構造に関する情報も得られる[10, 11]。例えば池田らは、フェノール樹脂硬化物の硬化度や硬化後の化学構造について固体 NMR 法を用いて解析した結果を報告している[12]。一方、佐篠らは、エポキシ樹脂硬化物について緩和時間の一種である $T_{1\rho}$ を測定することにより、硬化状態における官能基の運動性の評価を行っている[13]。固体 NMR 法において、 T_1 は比較的速い分子運動($10^{-7}\sim 10^{-8}\text{s}^{-1}$)に対応し、 $T_{1\rho}$ は T_1 よりも

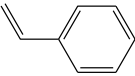
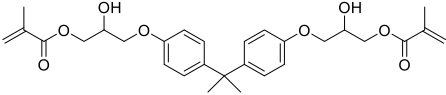
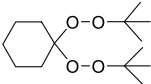
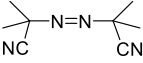
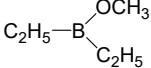
遅い分子運動($10^{-4}\sim 10^{-5}\text{s}^{-1}$)、すなわち数十 kHz の分子運動に対応することが知られている[14]。そこで本研究では、固体 NMR 法を用いて ^{13}C 核のスペクトルの測定を行うとともに、緩和時間として T_1 及び $T_{1\rho}$ の測定を行うことにより、アルキルボランをラジカル重合開始剤として用いた硬化物と過酸化物やアゾ系化合物を開始剤として用いた硬化物との運動性の違いを評価し、これら各硬化物の架橋構造の違いについて説明することを試みた。

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表3-1、に示す。モノマーとして、スチレン(St)(東京化成工業(株)製)、ビスフェノール A グリセロレートジメタクリレート(ビスフェノール A 型ビニルエステル、VE)(シグマアルドリッチジャパン合同会社製)を、それぞれ精製せずに用いた。通常のラジカル重合開始剤として、過酸化物系化合物である 1,1-ジ(*t*-ブチルペルオキシ)シクロヘキサン(DBPC)(商品名：CT-50)(昭和電工マテリアルズ(株)製)及び、アゾ系化合物である 2,2'-アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)(富士フィルム和光純薬(株)製)、それぞれ精製せずに用いた。アルキルボラン系のラジカル重合開始剤として、ジエチルメトキシボラン(DEMB)(シグマアルドリッチジャパン合同会社製)を精製せずに用いた。

表 3-1 第3章で使用した化合物

Monomer	Styrene (St)	
	Bisphenol A glycerolated dimethacrylate (VE)	
Typical initiator	1,1-Di(<i>tert</i> -butylperoxy)cyclohexane (DBPC)	
	2,2'-Azobis- (isobutyronitrile) (AIBN)	
Alkylborane initiator	Diethylmethoxyborane (DEMB)	

3.2.2 硬化物の作製

DEMB をラジカル重合開始剤として用いた硬化

St 50 重量部および VE をそれぞれ 50 重量部(モノマー比で St : VE=5:1)採取し混合することにより、ワニス調整した。得られたワニス(10 g)に、DEMB を 0.10 g 加えて、室温攪拌したのちに、アルミカップに移し、加熱乾燥炉にて、120°C/2 時間加熱することにより硬化物を得た。

DBPC をラジカル重合開始剤として用いた硬化

St 50 重量部および VE をそれぞれ 50 重量部(モノマー比で St : VE=5:1)採取し混合することにより、ワニス調整した。得られたワニス(10 g)に、DBPC を 0.16 g 加えて、室温攪拌したのちに、アルミカップに移し、加熱乾燥炉にて、120°C/2 時間加熱することにより硬化物を得た。

AIBN をラジカル重合開始剤として用いた硬化

St 50 重量部および VE をそれぞれ 50 重量部(モノマー比で St : VE=5:1)採取し混合することにより、ワニス調整した。得られたワニス(10 g)に、AIBN を 0.16 g 加えて、室温攪拌したのちに、アルミカップに移し、加熱乾燥炉にて、80°C/2 時間加熱することにより硬化物を得た。

3.2.3 分析方法

固体 NMR スペクトル

^{13}C -NMR は、JEOL 製 JNM-ECA600(^1H :600MHz, ^{13}C :150MHz)を用いて、CPMAS 法により測定した。CPMAS スペクトルのコンタクトタイムは 1.5 ms、試料回転速度は 15 kHz、測定温度は 22°Cで測定を行った。 ^{13}C -NMR の化学シフトの基準物質にアダマンタン(^{13}C =29.5 ppm)を用いた。また、ピークを同定するために、第 2 級および第 3 級炭素を消滅させる dipolar dephasing 法を用いた。各 ^{13}C -NMR スペクトルにおける緩和時間 T_1 および $T_{1\rho}$ については、Torchia 法[15]を用いて測定した。

3.3 結果および考察

3.3.1 ^{13}C 固体 NMR スペクトル

DBPC(過酸化係化合物)を開始剤として用いて硬化した硬化物の ^{13}C -NMR スペクトルと、dipolar dephasing 法による ^{13}C -NMR スペクトルを図 3-2 に、DEMB(アルキルボラン)を用いて硬化した硬化物の ^{13}C -NMR スペクトル図 3-3 に、ピーク同定した結果を表 3-2、3-3、3-4 に示す。図 3-1 には、硬化物の推定化学構造を示す。ピークの同定については、原料の溶液 NMR スペクトルと、Chem Draw による ^{13}C -NMR スペクトル予想を参考にした。リビング的なラジカル重合を行える開始剤である DEMB を用いて硬化した硬化物の CPMAS ^{13}C 固体 NMR スペクトルを図 3-3 に、また、そのピーク同定の結果を表 3-3 に示す。AIBN(アゾ系化合物)を開始剤として用いて硬化した硬化物は、DEMB を用いて硬化した硬化物と同じスペクトルを示したため、図示していない。

DBPC を開始剤として用いて硬化した硬化物では、DEMB や AIBN を開始剤として用いて硬化した硬化物において検出されたピークに加え、3 つのピーク(I、II、III)が検出された。まず、過酸化係重合開始剤は、開始剤効率が良く炭素ラジカルに加え酸素ラジカルが発生するため、水素引き抜き反応が生じやすい[16]ことから Scheme 3-1 を推定した。ピーク I(195 ppm)は、Scheme 3-1 に示す硬化物の推定化学構造におけるビニルエステルの第 2 級アルコールから、酸素ラジカルの水素引き抜きによる酸化反応で生じたカルボニル基に由来するピークと考えた。また、ピーク III(79 ppm)は、Scheme 3-1 における酸素ラジカルの水素引き抜きによる酸化反応で生じたカルボニル基に隣接する第 4 級炭素に由来するピークと考えた。

次に、DBPC を用いて硬化した硬化物において生じる反応として、硬化物の推定化学構造におけるビニルエステルの第 2 級アルコールの脱離反応、Scheme 3-2 を推定した。ピーク II(96 ppm)は、Scheme 3-2 に示すビニルエステルの第 2 級アルコールの脱離反応で生成する二重結合に由来するピークと考えた。また、Scheme 3-2 に示す生成物は Scheme 3-3 に示す分解反応が起こりやすいと考えられる。後述(3.3.3)の硬化物の熱重量測定の結果において、DBPC では 120°C 付近から開始する重量減少が見られたのに対し、AIBN では 120°C 付近から開始する重量減少は見られなかった。この違いについては、第 2 級アルコールの脱離反応による二重結合の生成量が異なり、開始剤効率が高い DBPC の方が二重結合の生成量が多く、分解反応がより生じやすいためであると推測している。

表 3-2 DBPC(過酸化係化合物)を用いた硬化物のケミカルシフト

Carbon	I	a	b	c	d	e	II	III	f	g	h	i	j
¹³ C-spectra (δ/ppm)	195	178	157	145	128	115	96	79	68	46	42	31	20
¹³ C-dipolar dephase (δ/ppm)	195	178			128	115	96	79		46	42	31	20

表 3-3 DEMB(アルキルボラン)を用いた硬化物のケミカルシフト

Carbon	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j
¹³ C-spectra (δ/ppm)	176	157	145	128	115	69	46	42	32	20

表 3-4 AIBN(アゾ系化合物)を用いた硬化物のケミカルシフト

Carbon	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j
¹³ C-spectra (δ/ppm)	177	157	145	128	115		46	42	32	

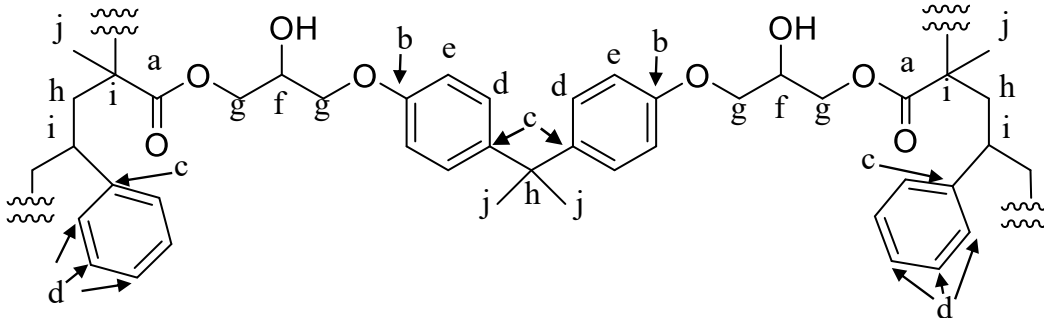


図 3-1 硬化物の推定化学構造

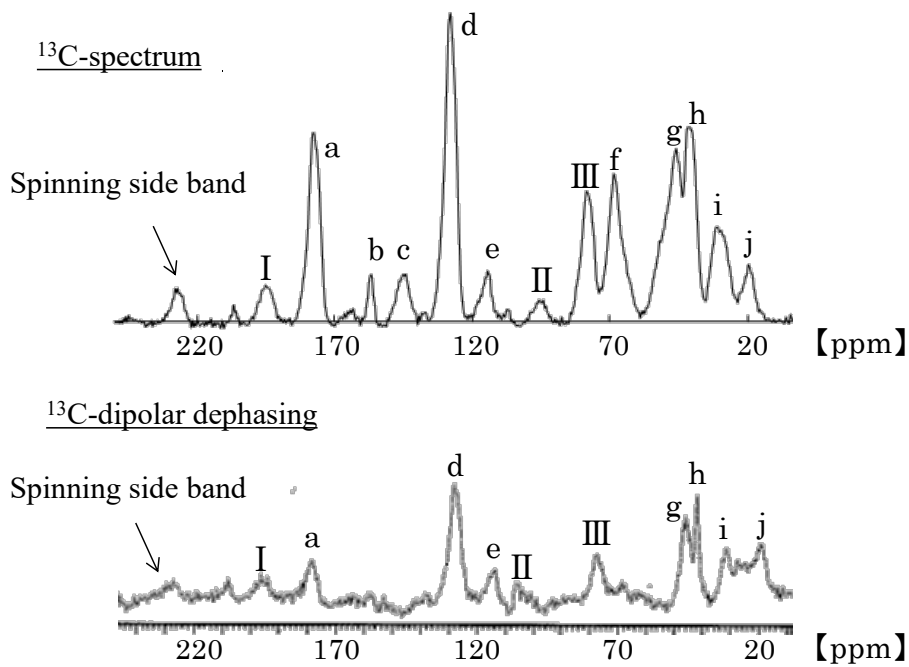


図 3-2 DBPC(過酸化係化合物)を用いた硬化物の ^{13}C 固体 NMR スペクトル

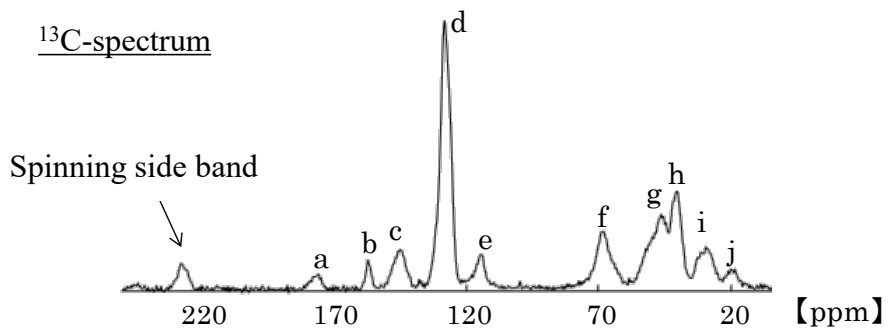
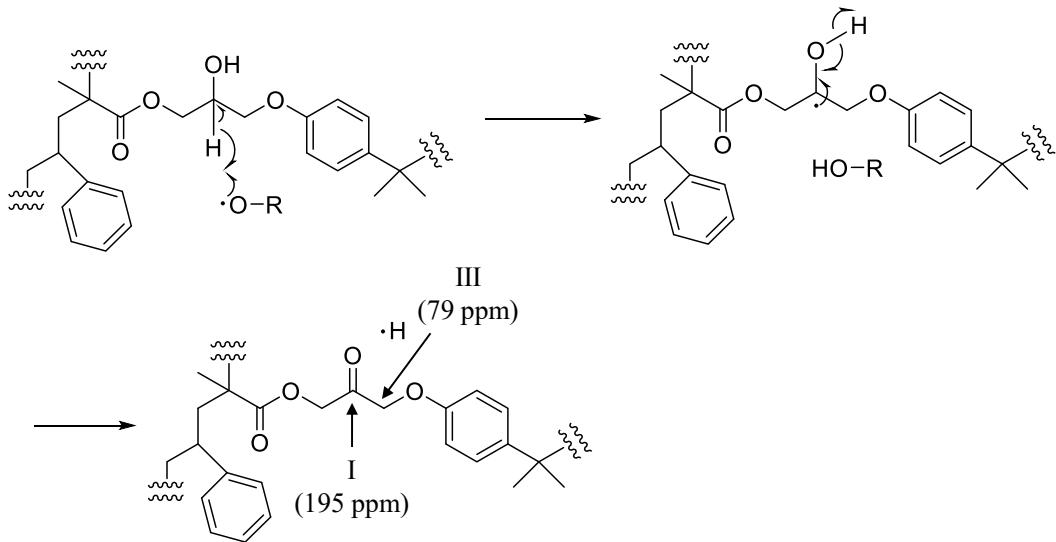
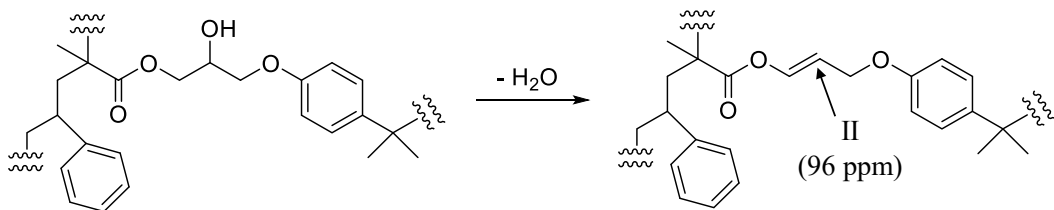


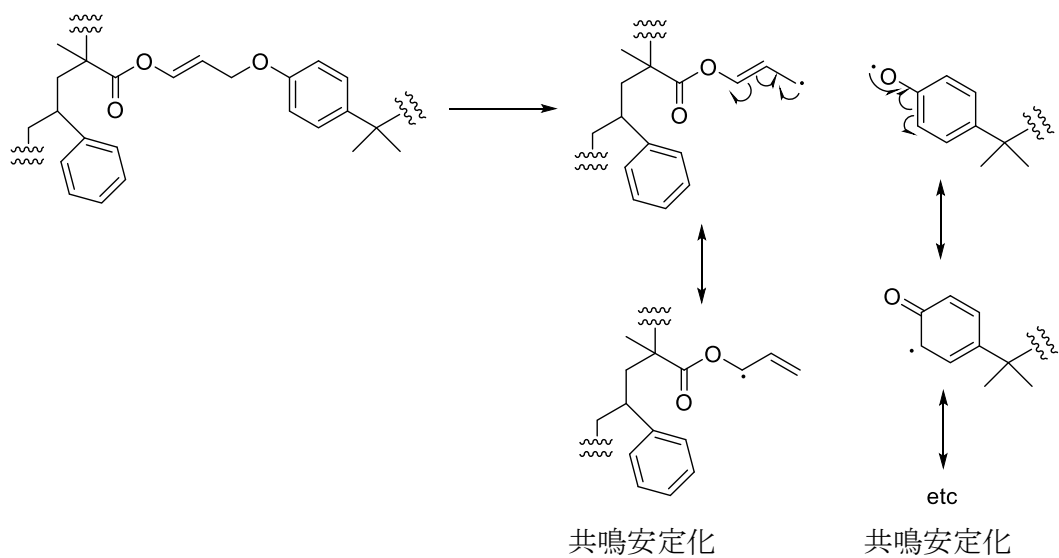
図 3-3 DEMB(アルキルボラン)を用いた硬化物の ^{13}C 固体 NMR スペクトル



Scheme 3-1 酸素ラジカルの水素引き抜きによる第2級アルコールの酸化反応



Scheme 3-2 第2級アルコールの脱離反応による生成物



Scheme 3-3 第2級アルコールの脱離反応による生成物の分解反応

3.3.2 緩和時間

硬化物の架橋構造が異なる場合、架橋構造を形成する分子の運動性も異なると考えられる[11]。そこで、DEMB を開始剤として用いて硬化した硬化物と DBPC や AIBN を開始剤として用いて硬化した硬化物の架橋構造における分子の運動性の違いを評価するため、スピン-格子緩和時間 T_1 と、回転系におけるスピン-格子緩和時間 $T_{1\rho}$ を測定した。図 3-4 に、CPMAS ^{13}C 固体 NMR スペクトルの 128 ppm における減衰曲線を示す。実測データから得られた減衰曲線の一次近似を行い、その近似曲線の傾きより T_1 、 $T_{1\rho}$ を求めた。その結果、スピン-格子緩和時間 T_1 の測定において、各硬化物ではほぼ同じ緩和時間の結果が得られた。一方、回転系におけるスピン-格子緩和時間 $T_{1\rho}$ の測定結果においては、各サンプル間において差が確認された。 T_1 に比べて、 $T_{1\rho}$ は周波数の低い分子運動 ($10^4\sim 10^5\text{ s}^{-1}$) に対応する緩和時間であることが知られている[14]。本研究の評価対象の硬化物では $T_{1\rho}$ に差が確認されたことから、 $T_{1\rho}$ に対応するスケールの周波数において分子運動が異なる状態と考えられる。

各炭素原子の $T_{1\rho}$ を表 3-5 および図 3-5 に示す。表 3-5、図 3-5 において、DBPC の 115 ppm では、 ^{13}C -NMR のスペクトルピークが検出されたものの、 $T_{1\rho}$ は観測されなかった。この $T_{1\rho}$ が観測されなかった理由として、本研究の測定条件においては、 $T_{1\rho}$ の測定範囲から逸脱していたと推測している。

図 3-5 より、カルボニル領域を除き、DBPC>AIBN>DEMB の順に各炭素原子の $T_{1\rho}$ が短くなることが確認された。これらの結果は、異なる重合開始剤を用いて硬化した硬化物において、同一温度での分子運動が異なる状態であることを示唆している。カルボニル領域においてのみ他の領域と $T_{1\rho}$ の傾向が異なる結果となった理由は明確ではないものの、高極性のカルボニル基が形成する水素結合などの影響が推定される。このような相互作用は共有結合ではないものの、室温付近において分子運動を拘束する働きを持つ可能性が考えられる。例えば、ポリウレタンの研究においては、カルボニル基が形成する水素結合が分子運動に影響を与えることが報告されている[17, 18]。よって、本研究の評価対象の硬化物においても、カルボニル基が形成する水素結合の影響を考慮する必要があると考えられる。

福田らの結果[1]から、リビングラジカル重合による硬化反応は、架橋構造が均質な硬化物を与えると考えられる。このことと、DBPC>AIBN>DEMB の順に $T_{1\rho}$ が短くなることを合わせると、リビングラジカル重合に類似する重合挙動を示す DEMB を開始剤として用いた場合において、秩序の高い架橋構造が形成され $T_{1\rho}$ が短くなると推測できる。以上より、本研究における $T_{1\rho}$ の測定結果は、「DEMB がリビング的なラジカル重合の開始剤として働くことにより形成された架橋構造」と「DBPC や AIBN による従来のラジカル重合による架橋構造」の秩序性の違いを示唆していると考えられる。ただし、 $T_{1\rho}$ は分子運動の相関時間に対し、極小値を持つことから[18]、室温付近のみで測定した本研究の結果では、比較条件としては不十分な可能性があ

る。そのため、今後 $T_{1\rho}$ の温度可変測定を行うことにより、より詳細な考察を進めたいと考えている。

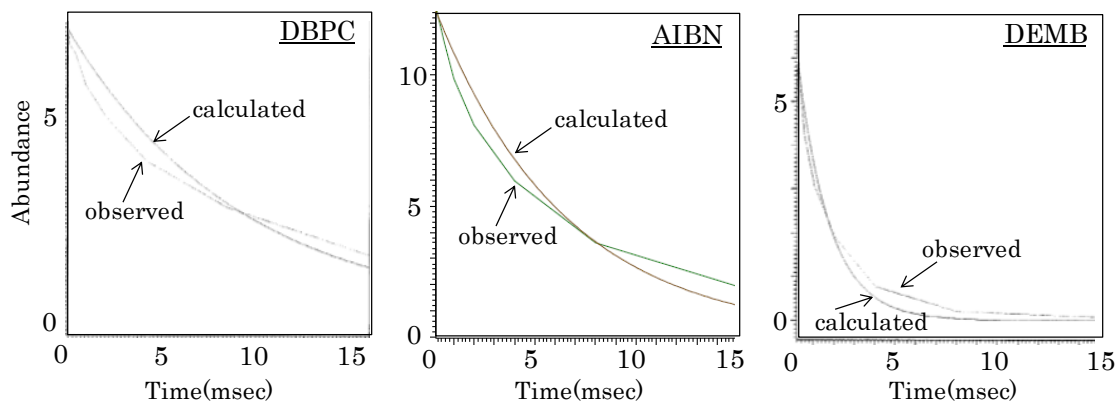


図 3-4 CPMAS¹³C 固体 NMR スペクトルの 128 ppm における減衰曲線

表 3-5 各炭素原子の $T_{1\rho}$ の測定値

Carbon	DBPC	AIBN	DEMB
a	11.5	30.4	10.2
b	58.1	29.1	11.48
c	31.8	21.9	8.2
d	8.5	6.4	1.6
e	—	5.1	2.4
f	4.7	4.6	0.7
g	10.1	9.6	2.9
h	10	10.2	5.6
i	16.1	12.9	5.1
j	16.5	13.6	6.0

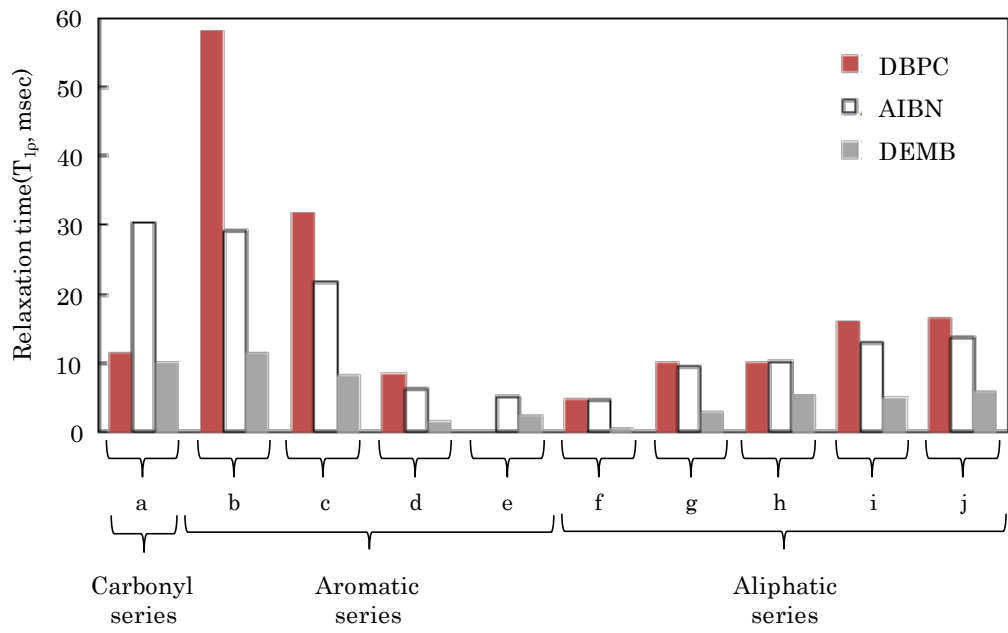


図 3-5 各炭素原子の $T_{1\rho}$ の測定値

3.3.3 弾性率とガラス転移温度との相関

ガラス転移温度(T_g)は、樹脂の物理的耐熱性の指標として一般的に使われる物性値である。村木らは、DEMB をラジカル重合開始剤として用いて硬化した硬化物は、DBPC を開始剤として用いて硬化した硬化物と比較してゴム状態における貯蔵弾性率が高くなることを報告している[9]。これより、DEMB を用いて硬化した硬化物は、より架橋度が高い状態であると考えられる。また、硬化物の T_g ($\tan\delta$ ピーク温度)も、DEMB を開始剤として用いて硬化した硬化物の方が 30°C 程高くなること、さらに、 $\tan\delta$ の半値幅を比較すると、DEMB を用いて硬化した硬化物の方が狭くなることが報告[9]されている。 $\tan\delta$ の半値幅が狭いことは、秩序だった架橋構造が形成されているためと考えられる。村木らの結果は、DBPCを用いた従来のラジカル重合法で硬化した硬化物よりも、DEMBを用いたリビングラジカル重合法により硬化した硬化物の方が、より高架橋度かつ秩序だった架橋構造を形成していることを示唆しており、本章の緩和時間測定結果に基づく考察と一致する結果となった。

3.3.4 熱重量減少温度との相関

村木らは、DEMB、AIBN、DBPCを用いて硬化した硬化物において、熱重量減少温度を測定した結果、 120°C から 220°C の範囲での重量減少率の変化量は、DBPC > D AIBN > DEMBの順となることを報告している[9]。一般に、ラジカル重合により合成される高分子の熱分解反応においては、不均化停止反応などによって生成した末端二重結合から解重合が起こることが知られている。例えば、ラジカル重合で合成したポリメタクリル酸メチル(PMMA)の熱重量減少においては、末端二重結合からの解重合が 120°C 付近から開始し、その後 300°C 付近からランダムな熱分解反応が開始することが報告されている[19]。本章の ^{13}C 固体NMR測定では、末端二重結合に由来するスペクトルは確認されなかったものの、リビングラジカル重合においては一般に、不均化反停止応が抑制されることを考慮すると、DEMBを開始剤として用いて作製した硬化物では末端二重結合の生成量は少ないと考えられる。

一方で、本章の ^{13}C 固体NMR測定では、DBPCから発生する酸素ラジカルによる第二級アルコールの脱離反応で生成すると考えられる二重結合(Scheme 2)に由来するスペクトルが確認された。3.3.1で述べたように、この二重結合は分解反応(Scheme 3)を起こしやすいと考えられる。村木による熱重量減少温度の測定結果においても、熱重量減少の度合いはDBPCを開始剤として用い硬化した硬化物において最も大きいことから[9]、本章の ^{13}C 固体NMR測定の結果は妥当といえる。

3.4 結論

本章では、リビングラジカル重合開始剤であるアルキルボランをラジカル重合系熱硬化性樹脂の開始剤として適用した際に、従来のラジカル重合開始剤(DBPC 及び AIBN)を用いて硬化した硬化物よりも T_g および T_{d5} が向上する理由を明らかにすることを目的とした。DBPC 及び AIBN を用いて硬化した硬化物と、リビングラジカル重合開始剤(DEMB)を用いて硬化した硬化物との架橋構造の違いについて、固体 NMR 法を用いて評価した。

その結果、固体 NMR 法を用いた ^{13}C 核のスペクトルの測定により、DBPC を用いて硬化した硬化物では、酸素ラジカルの水素引き抜きによる第2級アルコールの酸化反応の生成物に由来すると考えられるピーク 195ppm 及び 79ppm や、第2級アルコールの脱離反応で生成する二重結合に由来するピーク 96ppm が観測されることを見出した。これらの ^{13}C 核のスペクトル測定結果は、重合開始剤の違いにより、同一モノマーを用いても硬化物が異なる化学構造を有していることを示唆している。さらに、 ^{13}C 核の緩和時間 T_1 及び $T_{1\rho}$ の測定を行った結果、各スペクトルの $T_{1\rho}$ の測定より、DBPC > AIBN > DEMB の順に $T_{1\rho}$ が短くなることを見出した。この $T_{1\rho}$ の測定結果と動的粘弾性測定における $\tan\delta$ の半値幅の結果[9]、および福田らの報告[1]より、DEMB を用いて硬化した硬化物は、AIBN や DBPC を用いて硬化した硬化物よりも秩序だった架橋構造を有していることが推定された。以上より、 ^{13}C 核のスペクトル及び $T_{1\rho}$ の測定から、リビングラジカル重合法と従来のラジカル重合法による架橋構造の秩序性の違いを示せる可能性について明らかにした。

3.5 参考文献

- [1] Ide, N.; Fukuda, T. *Macromolecules*, **32**, 95–99 (1999).
- [2] Bastide, J.; Leibler, L.; Prost, J. *Macromolecules*, **23**, 1821–1825 (1990).
- [3] Mendes, E., Jr.; Lindner, P.; Buzier, M.; Boue, F.; Bastide, J. *Phys. Rev. Lett.*, **66**, 1595–1598 (1991).
- [4] Shibayama, M.; Fujiwara, Y.; Nomura, S. *Macromolecules*, **29**, 6535–6540 (1996).
- [5] Shibayama, M.; Norisuye, T.; Nomura, S. *Macromolecules*, **29**, 8746–8750 (1996).
- [6] Henkel, R.; Vana, P. *Macromol. Mater. Eng.*, **300**, 551–561 (2015).
- [7] T. C. Chung; W. Janvikul; H. L. Lu, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 705 (1996).
- [8] 菅野修一, 特開 2002-194014, 公開特許公報(A), 特許 3692934 号, 特許公報(B).
- [9] 村木孝仁, 天羽悟, 師岡寿至, 香川博之, 相馬憲一, ネットワークポリマー, **34**, 178 (2013)
- [10] 安藤 勲, 黒子弘道, 黒木重樹, 浅川直紀, 高分子学会編, “新高分子実験学 5 高分子の構造(1) 核磁気共鳴法”, 共立出版, (1995), p.211.
- [11] 中條利一郎, “高分子・生体分子の NMR”, 東京化学同人, (1992), p.158-159.
- [12] 池田延之, 山本隆久, ネットワークポリマー, **30**, 78 (2009).
- [13] 佐籙 勲, 吉田 聡, 松本隆敬, 熱硬化性樹脂, **12**, 193 (1991).
- [14] J. H. Sanders; K. C. Frisch, “Polyurethanes Chemistry and Technology” Robert E. Krieger Publishing Company Huntington, New York (1978), pp 271-273.
- [15] 安藤 勲, 黒子弘道, 黒木重樹, 浅川直紀, 高分子学会編, “新高分子実験学 5 高分子の構造(1) 核磁気共鳴法”, 共立出版 (1995), pp 237.
- [16] 高分子学会編, “基礎高分子科学”, pp303-305
- [17] 雨宮 晶子, *DIC Technical Review*, **12**, 7 (2006).
- [18] 安藤 勲, “高分子の固体 NMR”, 講談社サイエンティフィク (1994), pp 30-32.
- [19] 神戸博太郎編, “高分子の耐熱性”, 培風館 (1970), pp 214.

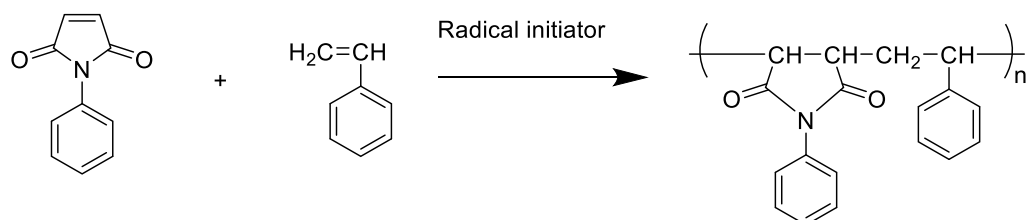
第4章 アルキルボランを開始剤として用いた *in situ* 重合法による脂環式エポキシ樹脂の強靱化

4.1 緒言

電気機器の小型化・高出力化に伴う熱密度の増大により、それらの機器内で用いられる熱硬化性樹脂にも高耐熱化のニーズがある。また、熱硬化性樹脂には、強靱性や機械強度と共に良好な加工性も求められ、これらの要求性能は一般に両立が難しい関係性にあることが多い。この要求性能を両立させる手段として、熱硬化性樹脂の強靱化が考えられる。熱硬化性樹脂の強靱化の手法としては、例えば、あらかじめ改質剤ポリマー微粒子を添加することにより微粒子を熱硬化性樹脂内部へ分散させる方法や、熱硬化性樹脂に添加したブロックコポリマーの自己組織化により形成されるnmスケールの相構造を利用した方法がある[1-4]。また、他の強靱化の手法としては、硬化前のエポキシ樹脂に熱可塑性の改質剤ポリマーを溶解させ、樹脂の硬化反応の進行に伴う樹脂-改質剤間での相溶性の低下を駆動力にしてマイクロ相分離構造を形成する、反応誘起型相分離を利用する方法がある。この反応誘起型相分離による強靱化において用いられる熱可塑性の改質剤ポリマーの例としては、カルボキシル基末端ブタジエンアクリロニトリルゴム(CTBN)等のエラストマーが挙げられる[5-7]。しかし、エラストマーを改質剤とした場合、硬化物の弾性率やガラス転移温度(T_g)が低下する傾向があることから、高架橋型熱硬化性樹脂の改質においては課題となる。一方で、ポリエーテルイミドやポリスルホン等のエンジニアリングプラスチックをはじめとする高 T_g のポリマーを改質剤とし、 T_g や弾性率を低下させずに、硬化物を強靱化する検討もなされてきた[1, 8]。

エポキシ樹脂の強靱化において、改質剤ポリマーとして *N*-フェニルマレイミド-スチレン共重合体(PMS, Scheme 1)が有効であることが報告されている[9-12]。この系では、未硬化のエポキシ樹脂に PMS ポリマーを溶解させたのちに樹脂の硬化を行うことにより、硬化物-改質剤間の μm スケールの共連続構造を形成させて強靱化を達成する。PMS は 200°C 以上の高い T_g [13, 14]を持つポリマーであるため、耐熱性を低下させずに樹脂硬化物の靱性を向上させることが可能である。しかし、PMS ポリマーの溶解による改質では、破壊靱性値の向上と引き換えに強度が低下してしまうことが課題となっている。また、未硬化樹脂に PMS ポリマーを添加することにより、樹脂が高粘度化し、ボイドを発生し易い状態となるため、成形性が低下してしまうことも課題である。一方で、改質剤ポリマーとなるモノマーを硬化前のエポキシ樹脂中に添加・溶解し、エポキシ樹脂の硬化系中にて改質剤モノマーを同時に重合させる *in situ* 重合法によるエポキシ樹脂の強靱化の研究もある[1]。本手法では、改質剤の重合過程において、マトリックス樹脂となるエポキシ樹脂の重合が進行するため、相分離構造が固定化される際に、改質剤ポリマーの直接添加法よりも改質剤相のドメインサイズがより小さくなる傾向がある。その結果として、強度等の低下をさせずに強靱性を大きく向上させることが可能となる。また、硬化前の樹脂への改質剤の添加はモノマーの状態で行われるため、改質剤の添加に際して溶媒を必要とせず、

低粘度での注型・成形が可能となる。*In situ* 重合法では、エポキシ樹脂の硬化反応と改質剤モノマーの重合反応が互いに阻害しないことが重要であるため、改質剤モノマーの重合にはフリーラジカル重合が用いられている。



Schem1 N-フェニルマレイミド-スチレン共重合体(PMS)

本研究では、改質剤モノマーの重合開始剤としてアルキルボランを用いた。アルキルボランは、室温付近で酸素を共開始剤としてラジカル重合性を示す[15, 16]ことから、通常は大気下で行う樹脂硬化物の作製に有利であると考えられる。また、ボランはルイス酸であるため、エポキシ基の重合の促進[17]も期待される。これらの特徴から、アルキルボランは、*in situ* 重合法における改質剤モノマーのラジカル重合開始剤としてだけでなく、エポキシ樹脂自体の高耐熱化等の物性向上に好適と考えた。そこで、本研究では、エポキシ樹脂のカチオン重合とアルキルボランを開始剤とした PMS の *in situ* 生成を組み合わせた *in situ* 重合法について検討した。本研究では、エポキシ樹脂として高カチオン重合性の 3',4'-エポキシシクロヘキシルメチル 3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート(CE, 表 4-1) を選択し、スチレンと N-フェニルマレイミドを改質剤モノマーとした *in situ* 重合法によるエポキシ樹脂の改質を試みた。

4.2 実験

4.2.1 使用した化合物

4章で使用した化合物を表4-1に示す。改質剤モノマーとして、スチレン(St)(東京化成工業(株)製)と、N-フェニルマレイミド(NPMI)(東京化成工業(株)製)を用いた。トルエン(富士フィルム和光純薬社製)を精製せずに用いた。ラジカル重合開始剤として、ジエチルメトキシボラン(DEMB, 1.0 M in THF)(シグマアルドリッチジャパン合同会社製)と、1,1-ジ(*t*-ブチルペルオキシ)シクロヘキサン(DBPC)(商品名：CT-50)(昭和電工マテリアルズ(株)製)及び、2,2'-アゾビス(イソブチルニトリル)(AIBN)(東京化成工業(株)製)をそれぞれ精製せずに用いた。脂環式エポキシとして、3',4'-エポキシシクロヘキシルメチル 3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート(CE)((株)ダイセル製)を用い、熱酸発生剤として SI-150L(三新化学工業社製)を精製せずに用いた。

表 4-1 4章で使用した化合物

Monomers	Styrene (St)	
	<i>N</i> -phenylmaleimide (NPMI)	
Radical initiators	1,1-Di(<i>tert</i> -butylperoxy)cyclohexane (DBPC)	
	Diethylmethoxyborane (DEMB)	$C_2H_5-B(OCH_3)-C_2H_5$
Epoxy resin	3,4-epoxycyclohexylmethyl-3',4'-epoxycyclohexane carboxylate (CE)	
Cationic initiator	Thermocationic initiator (SI-150L)	

4.2.2 溶液中でのラジカル共重合による PMS 合成

表 4-2 に各共重合の条件を示す。St(7.5 mmol)、NPMI(7.5 mmol)及び溶媒のトルエン(15 mL)を 100 mL ナスフラスコに入れ、オイルバス 60 °Cで溶解させた。溶解後モノマー溶液を室温に冷却し、さらにウォーターバスを用いて 10 °Cに冷却しながら DEMB(0.5 mmol)を添加し、重合させた。開始剤として DBPC を用いた場合は、モノマー溶液を室温に冷却後、DBPC(0.17 mmol)を添加し、90 °Cのオイルバス中で重合させた。DEMB 及び DBPC 共に、重合の経時変化を追うため、任意の時間において、反応溶液を 0.5 mL 採取した。採取液を少量の THF に溶解後、メタノールにより再沈殿して得た白色固体を乾燥し、分析用サンプルとした。また、6 時間後の反応溶液から得た白色固体の重量より収率を算出した。

表 4-2 溶液中でのラジカル共重合の条件

Sample name	Monomers		Radical initiator	Solvent Toluene	Polymerization condition	Yield (wt%)
	St	NPMI				
PMS/DBPC	0.798 g / 7.5 mmol	1.292 g / 7.5 mmol	DBPC 30 mg / 0.17 mmol	15 mL	N ₂ , 90 °C, 6 h	85
PMS/DEMB			DEMB (1.0 M in THF) 0.5 mL / 0.5 mmol		Air, 10 °C, 6 h	44.8

4.2.3 低温硬化段階での PMS の *in situ* 生成の確認

表 4-3 に PMS の *in situ* 生成の確認を目的とした反応条件を示す。ガラス製サンプル瓶に CE 18 g、SI-150L 0.18 g、St 0.34 g、NPMI 0.56 g を入れ、60 °Cに加熱しながら、サンプル瓶を振って、SI-150L、St および NPMI を溶解させた。その後、常温に冷却し、サンプル瓶に DBPC 0.010 g を加え、ミックスロータを用いて攪拌し、ワニス調製した。このワニスをアルミカップに流し込み、60 °C2 時間、90 °C1 時間の条件で加熱した。加熱後、液体を約 1g 採取した。採取した液体を少量の THF に溶解させ、メタノールにより再沈殿して得た白色固体を乾燥し、重量を測定した。

開始剤として DEMB を用いた場合は、DBPC の場合と同様の手順で SI-150L、St および NPMI を CE に溶解させたのちに DEMB の 1.0 M THF 溶液を 0.12 mL を加え、サンプル瓶を振って 30 秒間攪拌し、ワニスを調製した。このワニスをアルミカップに流し込み、60 °C2 時間、90 °C1 時間の条件で加熱硬化した。加熱後、液体を約 1g 採取した。採取した液体を少量の THF に溶解させ、メタノールにより再沈殿して得た白色固体を乾燥し、重量を測定した。

表 4-3 PMS の *in situ* 生成の確認を目的とした反応条件

Sample name	Main agent		Modifier			Curing Condition
	Epoxy resin	Cationic initiator	Monomers (5phr for CE)		Radical Initiator	
	CE	SI-150L	St	NPMI		
CE/St/NPMI /DBPC	18 g	0.18 g	0.34 g	0.56 g	DBPC 0.010 g / 0.040 mmol	60 °C, 2 h
CE/St/NPMI /DEMB	/ 71 mmol	/ 0.21 mmol	/ 3.26 mmol	/ 3.23 mmol	DEMB (1.0 M in THF) 0.012 mL / 0.040 mmol	90 °C, 1 h

4.2.4 硬化物の作製

表 4-4 に硬化物の作製条件を示す。ガラス製ビーカーに CE 100 g、SI-150 1.0 g を入れ、室温で 30 分攪拌し、SI-150 を溶解させワニスを調製した。このワニスをシリコーン樹脂製の注型板に流し込み、真空ポンプにより室温で 10 分脱気をした。その後、110 °C2 時間、200 °C1 時間の条件で加熱硬化し、Control の硬化物を作製した。

ガラス製ビーカーに CE 100 g、NPMI 3.14 g を入れ、60 °C に加温しながら攪拌し、NPMI を溶解させた。その後、SI-150 1.0 g、St 1.89 g、DBPC 0.56 g を加え、攪拌し、ワニスを調製した。このワニスをシリコーン樹脂製の注型板に流し込み、真空ポンプにより室温で 10 分脱気をした。その後、60 °C2 時間、90 °C1 時間、110 °C2 時間、200 °C1 時間の条件で加熱硬化し、*in situ* ラジカル重合開始剤として DBPC を用いた硬化物を作製した。

ガラス製ビーカーに CE 100 g、NPMI 3.14 g を入れ、60 °C に加温しながら攪拌し、NPMI を溶解させた。その後、SI-150 1.0 g、St 1.89 g を加え、均一に攪拌した後、DEMB 6.7 mmol を加え、1 分攪拌し、ワニスを調製した。このワニスをシリコーン樹脂製の注型板に流し込み、真空ポンプにより室温で 10 分脱気をした。その後、60 °C2 時間、90 °C1 時間、110 °C2 時間、200 °C1 時間の条件で加熱硬化し、*in situ* ラジカル重合開始剤として DEMB を用いた硬化物を作製した。

表 4-4 硬化物の作製条件

Sample name	Main agent		Modifier			Curing Condition
	Epoxy resin	Cationic initiator	Monomers (5phr for CE)		Radical Initiator	
	CE	SI-150L	St	NPMI		
CE (Control)	100 g / 0.40 mol	1.0 g / 1.1 mmol	—	—	—	110 °C, 2 h 200 °C, 1 h
CE/PMS/DBPC	100 g / 0.40 mol	1.0 g / 1.1 mmol	1.89 g / 18.1 mmol	3.14 g / 18.1 mmol	DBPC 0.56 g / 2.15 mmol	60 °C, 2 h 90 °C, 1 h
CE/PMS/DEMB	100 g / 0.40 mol	1.0 g / 1.1 mmol	1.89 g / 18.1 mmol	3.14 g / 18.1 mmol	DEMB (1.0 M in THF) 6.7 mL / 6.7 mmol	110 °C, 2 h 200 °C, 1 h

4.2.5 分析方法

分子量測定：GPC

高速液体クロマトグラフィーHCL-8320 GPC ecoSEC(東ソー社製)を用いた。カラムは TSK gel Supre MultiporeHZ-N(東ソー社製)を、溶媒として THF を用いて、RI 及び UV 検出器により測定した。ポリスチレン換算による数平均分子量、重量平均分子量及び分散度を得た。

分子構造解析：NMR

ECA-500 FT-NMR(日本電子製)を使用した。測定核種： ^1H 、磁場強度：11.747 T(^1H 核にて 500 MHz)、観測周波数範囲：-3 ppm～15 ppm、測定モード：ノンデカップリング法、繰り返し時間：30 sec、積算回数：16 回、測定溶媒：重水素化クロロホルム、測定温度：室温の条件にて測定した。

分子構造解析：FT-IR

FTIR 装置 Spectrum100(PerkinElmer 社製)を使用した。測定は KBr 法により、分解能： 1 cm^{-1} 、積算回数：4 回で実施した。

動的粘弾性特性

DVA220(アイティー計測社製)を使用した。引張モード、スパン距離：20 mm、周波数：10 Hz、昇温速度： $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 、測定温度範囲：室温～ 280°C の条件にて測定した。

機械的特性

オートグラフ AGS-500B(島津製作所社製)を用いて測定した。破壊靱性試験は、ASTM-D5045 に基づき、3 点曲げ試験により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。曲げ試験は、JIS K7203 に基づき、3 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、 $2\text{ mm}/\text{min}$ で行った。

硬化物のモルフォロジー

透過型顕微鏡(TEM) JEM2000FX(日本電子社製)を用いて観察した。

4.3 結果および考察

4.3.1 溶液中でのラジカル共重合における開始剤の影響

DBPC および DEMB を重合開始剤として用いた St と NPMI とのラジカル共重合を行い、再沈殿で得られた白色固体を $^1\text{H-NMR}$ および FT-IR スペクトルで分析した結果を図 4-1、4-2 に示す。開始剤として DEMB を用いて得られる PMS の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルは図 4-1 のように同定され、DBPC とほぼ同じ結果を得た。また、IR スペクトル測定結果においても、開始剤として DEMB を用いて得られる PMS のスペクトルは DBPC とほぼ同じ結果であった。これらより、アルキルボラン型の重合開始剤である DEMB の使用は、通常のラジカル重合開始剤である DBPC と同じ分子構造の PMS 共重合体を与えることが分かった。

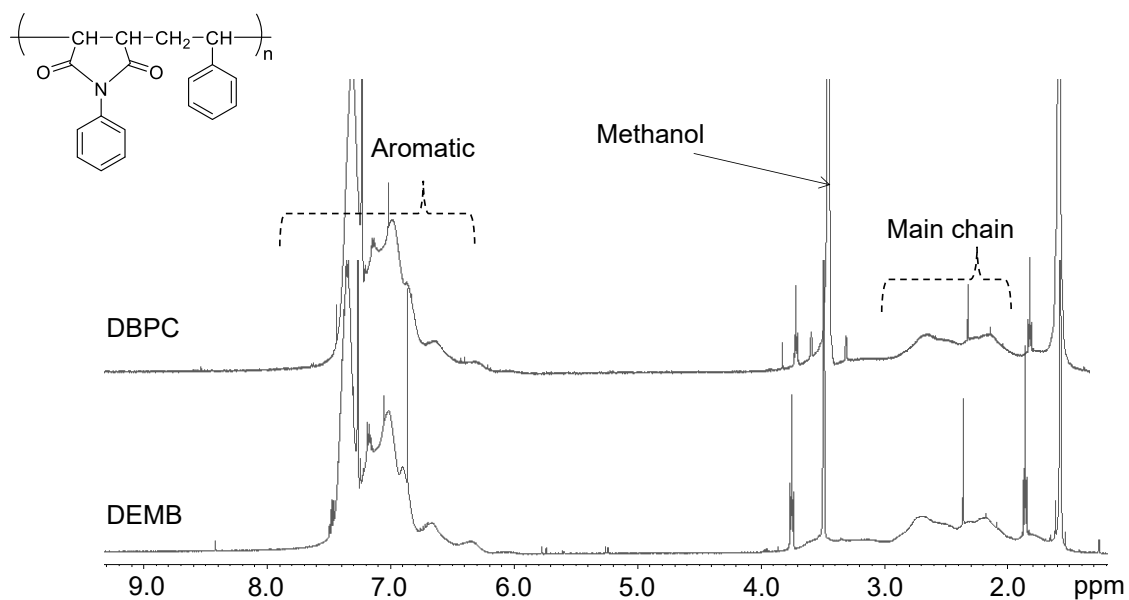


図 4-1 再沈殿で得られた白色固体の $^1\text{H-NMR}$ スペクトル

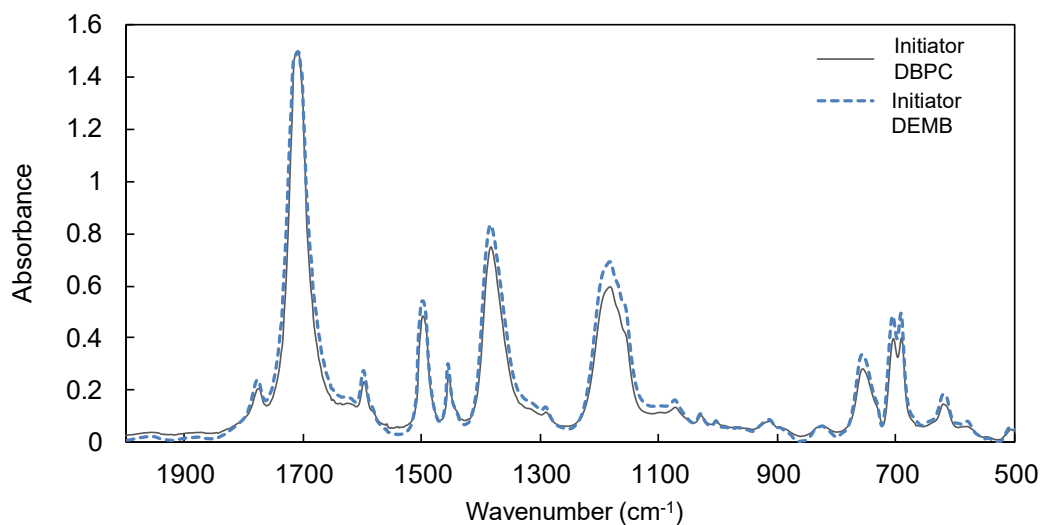


図 4-2 再沈殿で得られた白色固体の FT-IR スペクトル

次に、各重合開始剤を用いたラジカル共重合における分子量の経時変化を GPC 測定により追跡した(図 4-3、表 4-5)。開始剤として DBPC を用いた系では、重合初期の分子量分布は広がったが、経時的に分散度は小さくなり、6 時間後には $M_w=38000$ の高分子量が生成した。一方で、開始剤として DEMB を用いた系は、重合初期より、高分子量($M_w=44000$)かつ多分散度が小さい(1.18)ポリマーが生成した。以上の結果より、開始剤として DEMB を用いた系では、DBPC を用いた場合よりも重合初期から分子鎖長が比較的均一な重合体が生成すると考えられる。

以上より、開始剤として DEMB を用いた系では、大気下、低温短時間の重合により、DBPC と同等の分子構造を有し、分散度が低い PMS 共重合体が得られることが確認された。

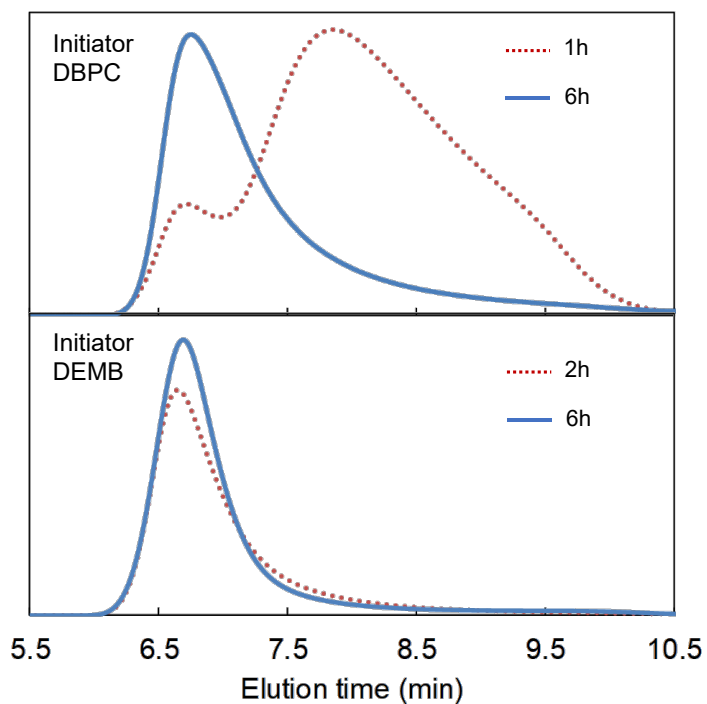


図 4-3 DBPC 及び DEMB を用いた重合生成物の GPC チャート

表 4-5 DBPC 及び DEMB を用いた重合生成物の GPC 測定結果

Initiator	Time the reaction solution was collected (hour)	Mn	Mw	Mw / Mn
PMS/DBPC	1	5200	18000	3.39
	6	30000	38000	1.23
PMS/DEMB	2	37000	44000	1.18
	6	42000	46000	1.10

4.3.2 脂環式エポキシ樹脂中での PMS の *in situ* 生成における開始剤の影響

エポキシ樹脂(CE), 熱酸発生剤(SI-150L)、ビニルモノマー(St, NPMI)およびラジカル重合開始剤(DBPC または DEMB)からなる系について、CE の硬化が完了しない 60 °C2 時間、90 °C1 時間、加熱したのちに、再沈殿によりポリマー成分を単離し、St および NPMI の *in situ* ラジカル重合の進行を確認した。再沈殿で得られた白色固体を GPC 及び ¹H-NMR で分析した結果を図 4-4、4-5、4-6、4-7 に示す。

GPC の RI チャートを比較した図 4-4 において、開始剤として DEMB を用いた系では、Mw=115000 程度の高分子量が生成されている一方で、開始剤として DBPC を用いた系では、Mw=60000 程度の高分子量が生成されているものの、モノマーと考えられる低分子量成分のピークも確認された。

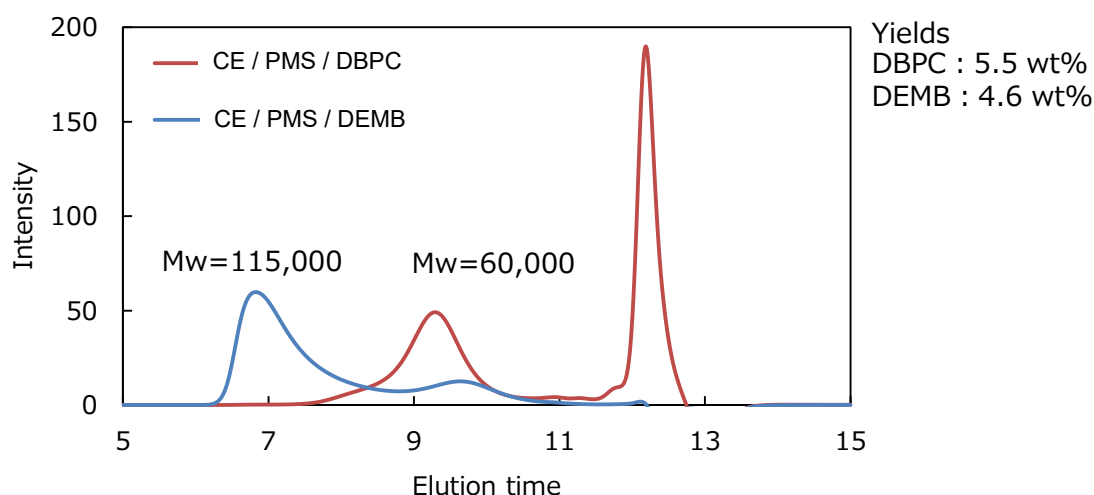


図 4-4 *in situ* 生成により得られた重合物の GPC の RI チャート

次に、それぞれの開始剤において、GPC の RI チャートと UV チャートを比較した (図 4-5(DBPC)、4-6(DEMB))。開始剤として DBPC を用いた系では、高分子量側の検出ピーク(a)の UV 強度が RI 強度に比べ小さいことから、芳香族由来の重合物ではないことが示唆された。これより、大気下 60°C2 時間+90°C1 時間の重合条件では、PMS の重合は進行していないと考えられる。開始剤として DEMB を用いた系では、高分子量側の検出ピーク(b)は UV と RI の両方のチャートで大きなピークとして検出されており、芳香族由来の重合物であることが示唆された。これより、大気下 60°C2 時間+90°C1 時間の重合条件において、PMS の重合が進行している事が示唆される。また、検出ピーク(c)は、UV 強度が RI 強度に比べ小さいことから、芳香族由来の重合物ではないことが示唆され、DBPC の検出ピーク(a)と同等の流出時間であることから、CE の重合初期の生成物であると推定される。

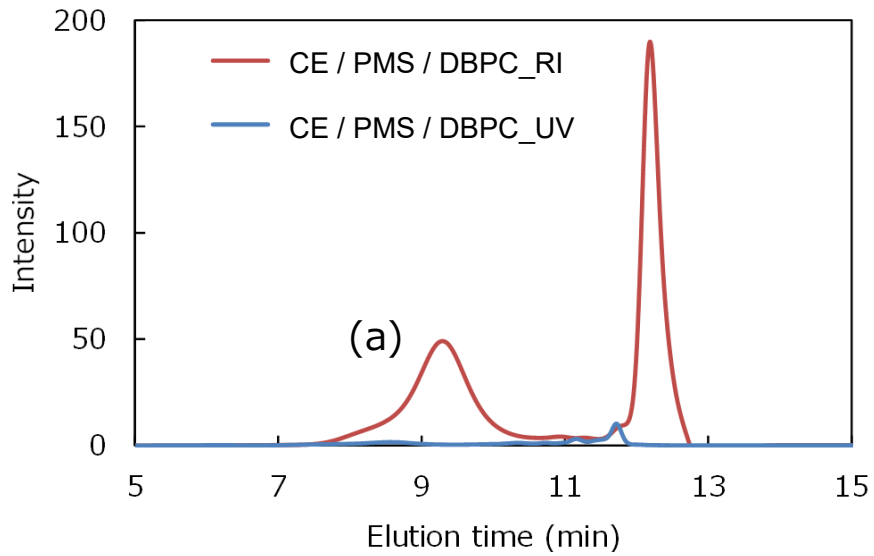


図 4-5 *in situ* 生成により得られた重合物(DBPC)の GPC の RI チャートと UV チャートの比較

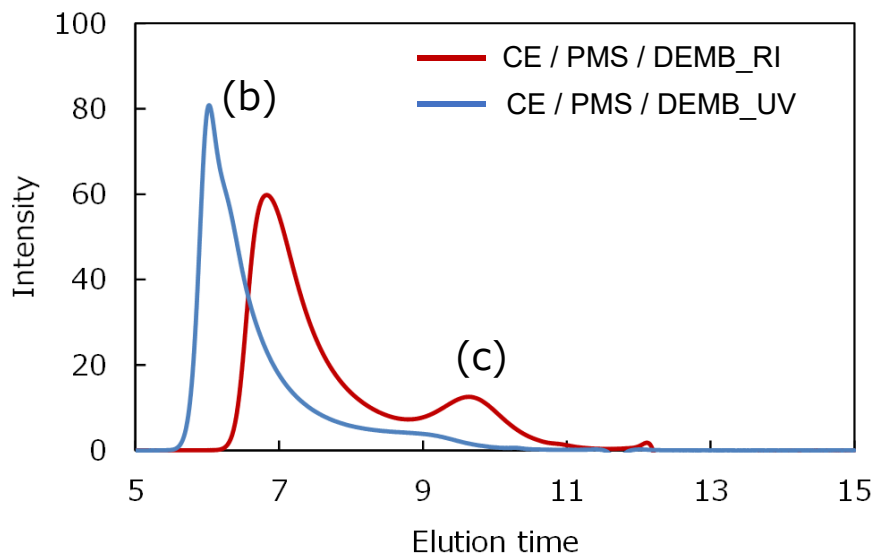


図 4-6 *in situ* 生成により得られた重合物(DEMB)の GPC の RI チャートと UV チャートの比較

図4-7に示す¹H-NMRスペクトルでは、開始剤としてDBPCを用いた系では芳香族由来のスペクトルピーク(6.8~7.5ppm付近)が未検出である一方、開始剤としてDEMBを用いた系では芳香族由来のピークが検出された。この芳香族由来のスペクトルピークは、PMS由来と考えられることから、大気下60°C2時間+90°C1時間の加熱において、DBPCではPMSの重合は進行しておらず、DEMBではPMSの重合が進行していることが確認された。

以上より、開始剤としてDEMBを用いた系では、溶液中での重合と同じく、CE中での*in situ*重合においても大気下、低温短時間でStとNPMIのラジカル共重合が進行することが確認された。この理由として、酸素を共開始剤としてラジカル重合性を示すアルキルボランは、CE中の溶存酸素によるラジカルの失活の影響を受けにくいことも関係していると考えられる。

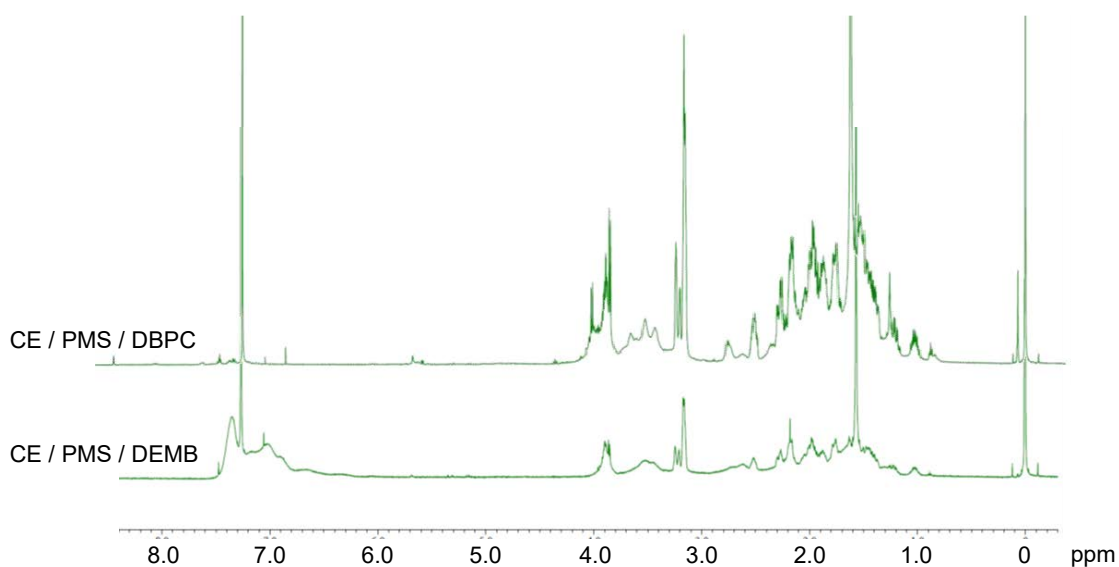


図4-7 *in situ*生成により得られた重合物の¹H-NMRスペクトル

4.3.3 硬化物の特性

CE の硬化系中において、DEMB および DBPC 開始剤として用いた St/NPMI の *in situ* ラジカル重合を行い、PMS により改質された CE 硬化物を作製した。また、未改質の CE 硬化物についても作製した。

図 4-8(a)、(b)に各硬化物の FT-IR スペクトルを示す。3 種類の硬化物のスペクトルを比較すると、エポキシ基由来のピーク(790 cm^{-1})の強度は、Control、St/NPMI の *in situ* 重合の開始剤として DBPC 及び DEMB を用いた硬化物で同等であった。これより、St/NPMI の *in situ* 重合の開始剤として DBPC 及び DEMB を用いた硬化物において、エポキシの硬化反応が進行していることを確認した。

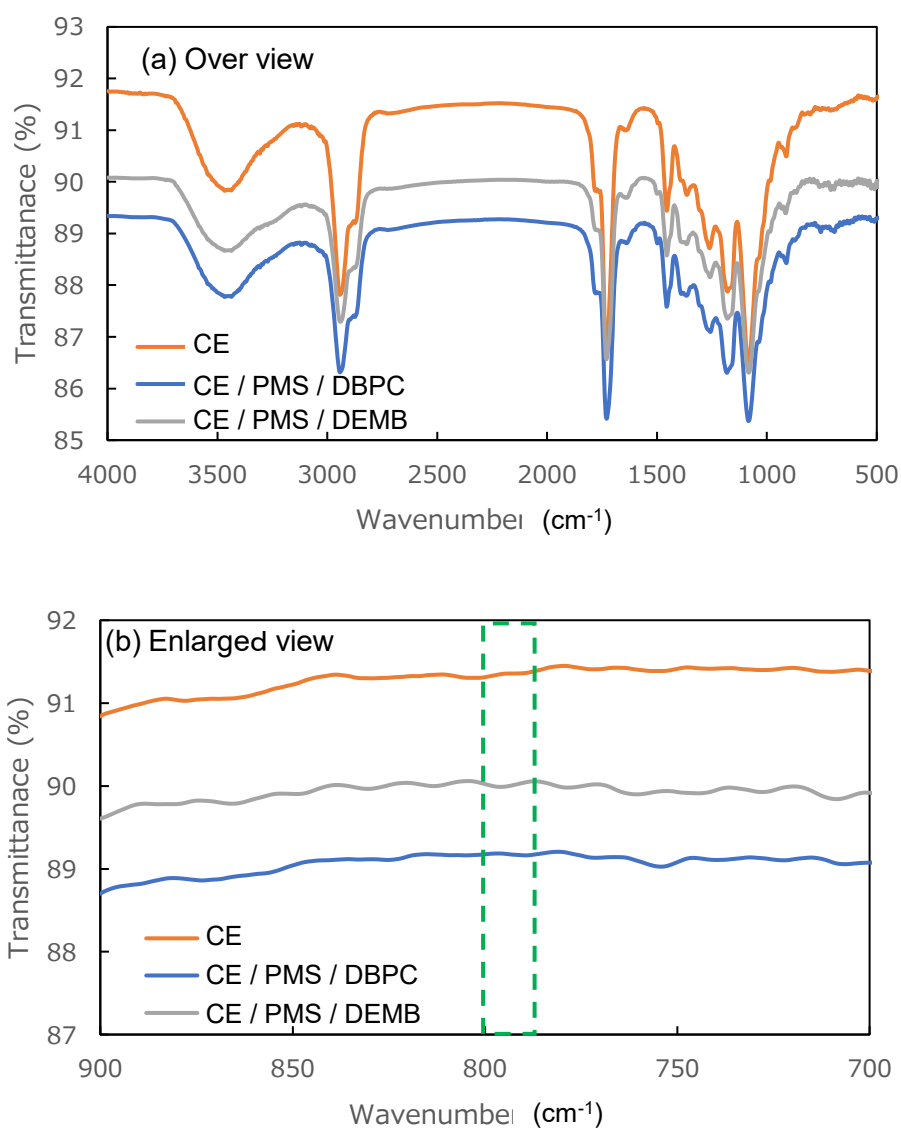


図 4-8 各硬化物の FT-IR スペクトル

図 4-9 に硬化物の外観を示すが、*in situ* 重合の開始剤として DBPC を用いた硬化物は、Control と同様に透明な硬化物であるのに対し、*in situ* 重合の開始剤として DEMB を用いた硬化物は、不透明な硬化物であった。これより、*in situ* 重合の開始剤として DEMB を用いた硬化物では、マトリックス樹脂と *in situ* 生成した PMS が相分離構造となっている可能性が示唆された。そこで、各硬化物 TEM 画像を比較したところ、*in situ* 重合の開始剤として DEMB を用いた硬化物でのみ、50~100 nm 程度の相分離構造が確認された(図 4-10)。Control および DBPC を用いた硬化物においては、クラックの様な割れ目のみが確認された。これらの結果は、DEMB を開始剤として使用した系では高分子量の PMS が生成し樹脂マトリックスとの相分離が進行したことを示唆しており、前項における大気下、低温短時間で高分子量の PMS が生成するという結果と一致していると考えられる。



硬化条件①:110℃2h, 200℃1h

硬化条件②:60℃2h, 90℃1h, 110℃2h, 200℃1h

図 4-9 硬化物の外観

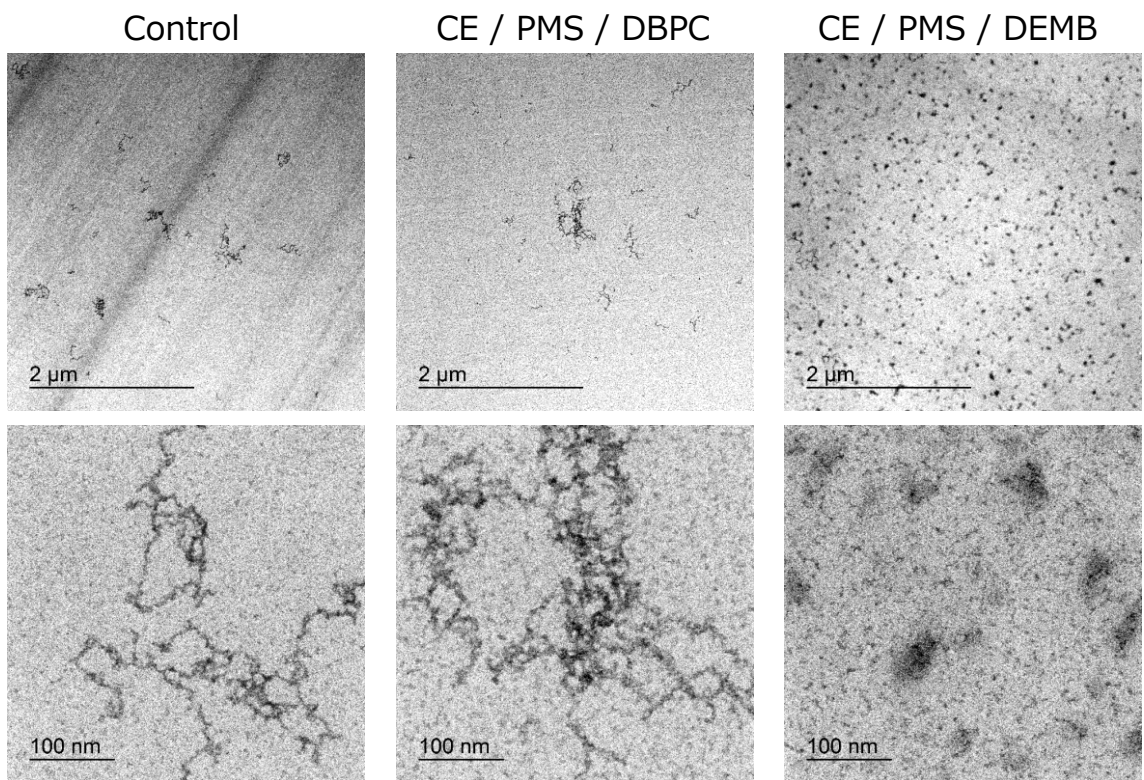


図 4-10 硬化物の TEM 画像

図 4-11 の DMA 測定結果においては、硬化物の T_g に相当する α 緩和ピーク温度が Control、*in situ* 重合の開始剤として DBPC を用いた硬化物、*in situ* 重合の開始剤として DEMB を用いた硬化物の順に高くなっており、DEMB 系では 247°C に達していることが確認された。DEMB を添加した系において樹脂マトリックスの T_g が大幅に向上した理由としては、DEMB がラジカル重合開始剤として機能しただけでなく、ルイス酸として CE のカチオン重合を促進した可能性が考えられる。また、*in situ* 重合の開始剤として DEMB を用いた硬化物の $\tan\delta$ 曲線では、200°C に *in situ* 生成した PMS の T_g に相当する α' 緩和ピークが観測されており、TEM において観察された相分離構造と一致する結果となった。

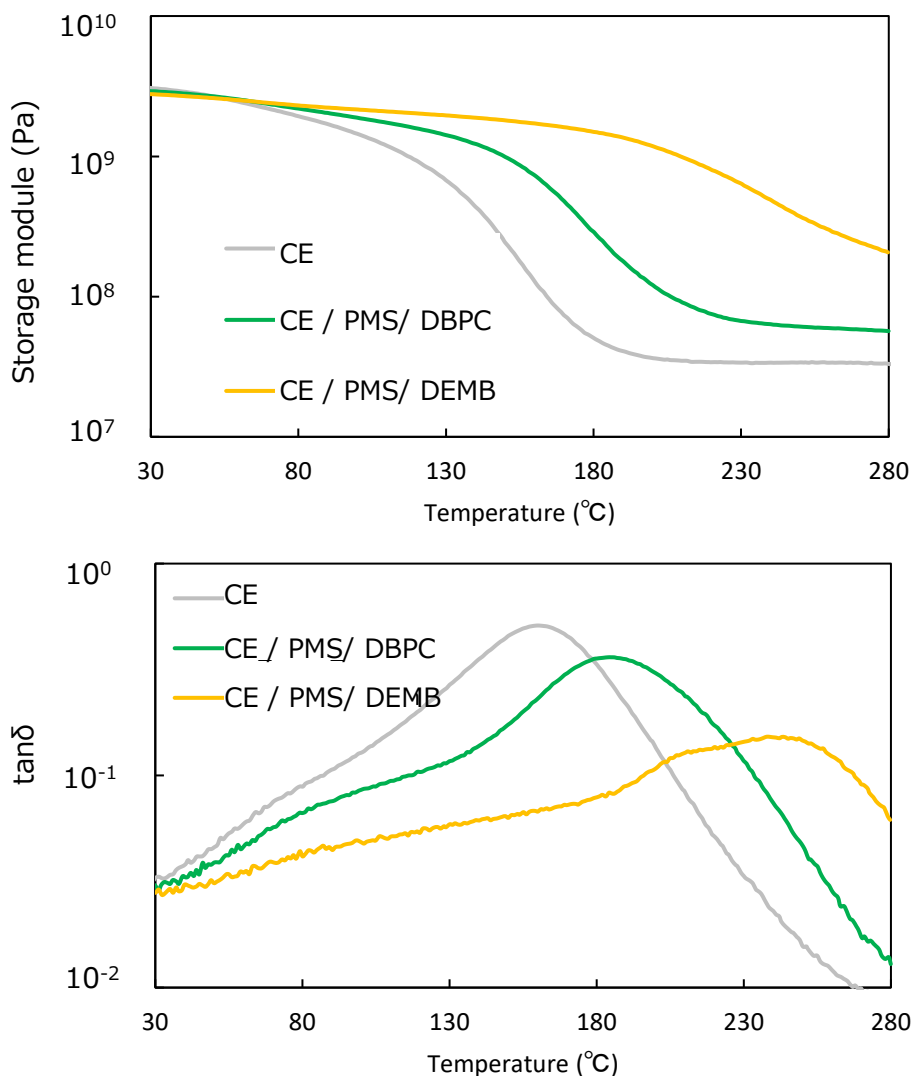


図 4-11 硬化物の DMA 測定結果

各硬化物の破壊靱性値 (K_{1C}) について評価した結果を図 4-12 に示す。*in situ* 重合の開始剤として DEMB を用いた硬化物は、Control 及び *in situ* 重合の開始剤として DBPC を用いた硬化物よりも K_{1C} が大幅に向上した。我々は以前の研究において、*in situ* ラジカル重合で生成した改質剤ポリマーが 100 nm 程度の相分離構造を有する際に強靱性が大幅に向上することを明らかにしている[18]。本研究においても、図 4-10 に示した通り 50~100 nm 程度の相分離構造を有している *in situ* 重合の開始剤として DEMB を用いた硬化物において、強靱性が最も向上することが確認された。

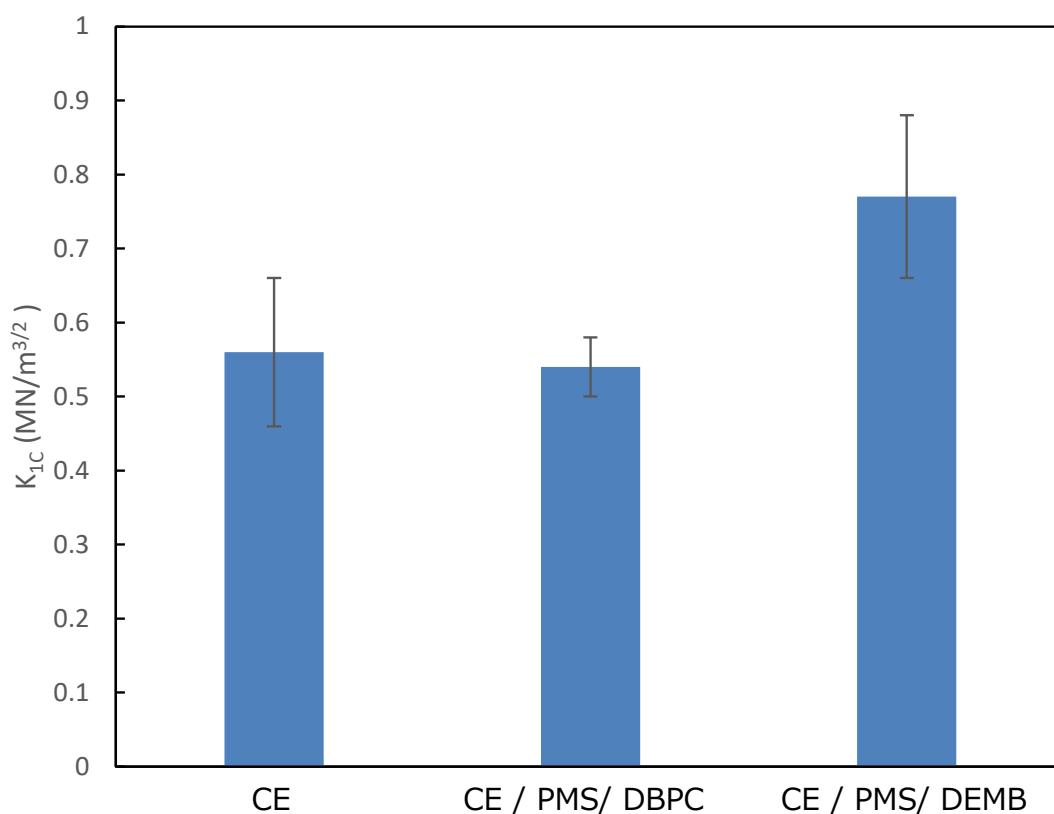


図 4-12 硬化物の破壊靱性値(K_{1C})

4.4 結論

本研究では、脂環式エポキシ樹脂のカチオン重合硬化系において、スチレンと N-フェニルマレイミドをモノマー、DEMB を重合開始剤としたラジカル共重合によって改質剤ポリマーである PMS を生成させ、エポキシ樹脂を改質することを試みた。DEMB を用いることで、大気下、低温短時間での St/NPMI のラジカル共重合が可能となり、その結果として 50~100 nm 程度の改質剤ポリマー樹脂マトリックスの相分離構造を有する硬化物が得られた。改質硬化物は、この相分離構造に基づく高い破壊靱性値を示した。また、DEMB による CE のカチオン重合促進効果によるとみられる樹脂マトリックスのガラス転移温度の向上も明らかとなった。一方で、通常の過酸化ラジカル重合開始剤である DBPC を用いた改質硬化物では、樹脂マトリックスと改質剤ポリマー間の相分離構造はみられず、未改質系に対する破壊靱性値の向上も認められなかった。さらに、硬化物の T_g も DEMB を開始剤とした系より低かった。以上より、DEMB を改質剤 PMS 生成のための *in situ* 重合開始剤として用いることで、樹脂硬化物の高耐熱化と靱性の向上を同時に達成できることが示された。

4.5 参考文献

- [1] Oyama, T., *J. Network Polym., Jpn.*, **41**, 26–38 (2020).
- [2] 岸 肇, ネットワークポリマー, **29**, 166-174 (2008).
- [3] C. Uhlig; O. Kahle; O. Schäfer; D. Ewald; H. Oswaldbauer; J. Bauer; M. Bauer, *React. Funct Polym.*, **142**, 159–182 (2019).
- [4] 岸 肇, 日本ゴム協会誌, **87**, 213–218 (2014).
- [5] S. Sprenger, *Polymer*, **54**, 4790–4797 (2013).
- [6] F. A. Tanjung; A. Hassan; M. Hasan, *J. Appl. Polym. Sci.*, **132**, 42270 (2015).
- [7] X. Guo; J. Xin; J. Huang; M. P. WoLcott; J. Zhang, *Polymer*, **183**, 121859 (2019).
- [8] P. Jyotishkumar; P. MoLdenaers; S. M. George; S. Thomas, *Soft Matter*, **8**, 7452–7462 (2012).
- [9] 飯島孝雄; 友井正男, ネットワークポリマー, **18**, 85–95 (1997).
- [10] Iijima, T; Maeda, T.; Tomoi, M., *Poly. Int.*, **50**, 290–302 (2001).
- [11] 友井正男, ネットワークポリマー, **20**, 97–110 (1999).
- [12] Iijima, T; Fukuda, W.; Tomoi, M.; Aiba, M., *Poly. Int.*, **42**, 57–66 (1997).
- [13] G. Liu; X. Li; L. Zhang; X. Qu, P. Liu; L. Yang; J. Gao, *J. Appl. Polym. Sci.*, **83**, 417–422 (2002).
- [14] Y. Yuan; A. Siegmann; N. Narkis; J. P. BeLL, *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**, 1049–1054 (1996).
- [15] T. C. Chung; W. JanvikuL; H. L. Lu, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 705 (1996).
- [16] 菅野修一, 特開 2002-194014, 公開特許公報(A), 特許 3692934 号, 特許公報(B).
- [17] B. Bonnetot; H. Mongeot; V. Razafindrakoto, *Poly. BuLLetin*, **37**, 655-622 (1966).
- [18] Misumi, J; Oyama, T., *Polymer*, **156**, 1-9 (2018).

第5章 総括および今後の展望

熱硬化性樹脂は、電気機器分野において、コイルの固着や導体の絶縁など広く適用されている。その中で、ビニルエステル樹脂や不飽和ポリエステルに代表されるラジカル重合系熱硬化性樹脂は、硬化性、固着性、電気絶縁性などの特性に加え、比較的低コストであることから、コイル固着用樹脂として一般的に適用されている。近年、電気機器の分野において、小型化・高効率化により発熱量が増大している。このことから、コイル固着用樹脂に対する高耐熱化のニーズがある。

また、エポキシ樹脂は塗料、接着剤、注型材料、複合材料など多岐にわたる用途に適用されており、熱硬化性樹脂の中では重要な材料となっている。エポキシ樹脂には接着性や機械特性に加えて電気絶縁性に優れるという特徴があり、電気・電子材料分野でも注型品、プリント配線板、半導体封止材などに広く適用されている。しかし、エポキシ樹脂には硬化後の内部応力が大きく、もろいという課題がある。

このような背景のもと、ビニルエステル樹脂およびエポキシ樹脂の高性能化を実現することを目的とし、アルキルボランを開始剤としたラジカル重合の熱硬化性樹脂への応用の検討を行った。

第1章では、まずラジカル重合とリビングラジカル重合の特徴や歴史について述べた。次に、アルキルボランの特徴や反応性について述べたのちに、ラジカル重合開始剤としてのアルキルボランに着目し、他のラジカル重合開始剤との比較について紹介することにより、アルキルボラン開始剤の優位性を明らかにした。また、熱硬化性樹脂(ビニルエステル樹脂、エポキシ樹脂)の特徴、有用性、硬化反応機構などについて述べたのちに、熱硬化性樹脂において改善が求められている課題である耐熱性や強靭化に着目し、その必要性および先行研究例を紹介しながら本研究の意義を明らかにした。さらに、熱硬化性樹脂の強靭化についての先行研究と比較することにより、本研究で用いる *in situ* 重合法の優位性について説明した。

第2章では、アルキルボランによるラジカル重合について、反応速度論に基づき反応速度定数を算出することによって、反応機構を推定した。リビングラジカル重合では、ドーマント種と反応活性種が平衡状態となっており、低濃度で存在する反応活性種のラジカル末端にビニルモノマーが付加することによって生長反応が進行する。リビング性の高いラジカル重合においては、ドーマント種-反応活性種間の平衡がドーマント側に大きく偏るため、通常のラジカル重合と比較して k_p は小さな値となる。本章では、アルキルボランを重合開始剤としたスチレンモノマーのラジカル重合について、バルク重合条件下での重合速度定数(k_p)を求めた。本研究では、アルキルボランのリビングラジカル重合に類似した反応性に関する研究例に基づき、リビングラジカル重合を前提とした速度式を用いて重合速度定数(k_p)を算出した。その結果、アルキルボランを開始剤として用いたラジカル重合における反応速度は、一般的なラジカル重合開始剤の反応速度よりも遅く、この重合がリビング的に進んでいることを示唆する結果が得られた。また、GPC 曲線の波形分離をもとにした反

応機構の考察においても、リビング的な重合を示唆する結果を得ることができた。

第3章では、ラジカル重合を素反応として用いた熱硬化性樹脂に対してアルキルボラン開始系を適用した場合に、通常のコモニカチオン重合開始剤により得られる硬化物と比較してガラス転移温度(T_g)および5%熱重量減少温度(T_{d5})が向上する理由を明らかにすること目的とし、スチレンとビニルエステル樹脂とのラジカル共重合系の熱硬化性樹脂における重合開始剤としてアルキルボランを用いて硬化物を作製した。そして、この硬化物と通常のコモニカチオン重合開始剤により得られる硬化物について固体 NMR により ^{13}C 核のスペクトルおよび緩和時間の測定を行い、重合開始剤の種類が架橋構造に及ぼす影響について調査した。その結果、 ^{13}C 核のスペクトルの測定により、DBPC を用いて硬化した硬化物では、酸素ラジカルの水素引き抜きによる第2級アルコールの酸化反応の生成物に由来すると考えられるピークや、第2級アルコールの脱離反応で生成する二重結合に由来するピークが観測されることを見出した。これらの ^{13}C 核のスペクトル測定結果は、重合開始剤の違いにより、同一モノマーを用いても硬化物が異なる化学構造を有していることを示唆した。また、固体 NMR により測定した緩和時間を比較したところ、前者の緩和時間が後者よりも短く、アルキルボランを開始剤として用いた場合により秩序性の高い架橋構造が構築されている可能性を見出した。

第4章では、アルキルボランが Lewis 酸性を有していることを活用し、エポキシ樹脂のカチオン重合と改質剤モノマーのラジカル重合を並行して行う「*in situ* 重合法」に対してアルキルボラン開始系を適用することを検討し、エポキシ樹脂の改質を試みた。アルキルボランは Lewis 酸性を有しているため、ラジカル重合開始剤としてだけでなく、エポキシ樹脂のカチオン重合開始剤として働くことも期待できる。よって本章では、エポキシ樹脂として高カチオン重合性の 3',4'-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート(CE)を選択した。また、改質剤ポリマーとしては高い耐熱性をもつビニルポリマーとして知られる *N*-フェニルマレイミド-スチレンコポリマー(PMS)を選択し、対応するモノマーであるスチレン(St)および *N*-フェニルマレイミド(NPMI)を未硬化樹脂に添加した。まず、エポキシ樹脂中での St と NPMI のラジカル共重合について、エポキシ樹脂の硬化が進行しない加熱条件で検討を行った。次に、アルキルボランおよび従来のラジカル重合開始剤を用いて、エポキシ樹脂(CE)の硬化系中での St/NPMI の *in situ* ラジカル重合を行い、PMS により改質された CE 硬化物を作製し、硬化物の特性を評価した。その結果、PMS により改質された CE 硬化物において、50~100nm 程度の相分離構造を確認するとともに、未改質硬化物および通常のコモニカチオン重合開始剤を用いた硬化物を上回る高耐熱化と靱性の向上を達成した。

これらの結果より、アルキルボランを開始剤としたラジカル重合が熱硬化性樹脂の高性能化に有用であることを明らかにした。また、本研究において見出した「アルキルボランをラジカル重合開始剤として用いた *in situ* 重合法による強靱化技術」に

において、アルキルボランの添加量の調整や種々の改質剤モノマーの適用により、改質剤ポリマーの分子量制御や特性が向上される可能性があり、エポキシ樹脂のさらなる高性能化が期待される。

謝辞

横浜国立大学大学院工学研究院 大山俊幸教授には、「本研究室で博士号をめざすことも可能です。」とお声がけ頂き、博士号取得の夢に大きな一歩を踏み出すチャンスを頂きました。本研究テーマが仕事の研究テーマと直接関わりが無いこともあり、なかなか思うように研究が進まない中においても、有機化学全般から高分子化学に渡る広く、深いご知見に基づき、熱心にご指導下さいました。途中、休学した時期などもあったものの、大山俊幸教授の熱心なご指導と共に温かい様々なご配慮のお陰で、本博士論文の執筆に至ることができました。深く感謝し、心より御礼を申し上げます。また、審査を引き受けて下さいました同工学研究院 跡部真人教授、上野和英准教授、生方俊准教授、川村出准教授には、貴重なご助言、ご指導を頂き、深く感謝を申し上げます。実験面で様々なサポートを下さいました横浜国立大学大学院工学研究院卒業生の土屋聖人氏、伊豆圭祐氏、梅谷世龍氏、横浜国立大学大学院工学研究院 塩崎将司氏には、深く御礼を申し上げます。社会人として博士課程後期課程からの入学にも関わらず、著者よりも若い先輩方、同期の皆様、後輩方にもご助言や励ましのお言葉を頂き、深く感謝を申し上げます。

株式会社日立製作所研究開発グループ 村木孝仁主任研究員には、本研究テーマの基礎となるアルキルボランに関する研究において、ご指導、ご助言を下さり、また博士課程の研究テーマとして包含することをご快諾下さいましたこと、深く御礼を申し上げます。また、同社研究開発グループ元主任研究員であり、横浜国立大学大学院工学研究院の先輩でもある天羽悟氏には、エポキシ樹脂の強靱化という研究テーマに興味を持つ機会を頂き、深く御礼を申し上げます。同社研究開発グループ 信木俊一郎主任研究員兼ユニットリーダーには、業務と並行して博士課程での研究を進める上で、様々なご配慮、サポート等ご支援を頂き、厚く御礼を申し上げます。

最後になりましたが、私を女性研究者としていつも応援してくれている父、母、二人の姉、そして義父、義母に深く感謝致します。また、博士課程への進学に理解を示し、休職により博士課程取得を諦めそうになった時も焦らず背中を押し、励ましてくれた夫へ心より感謝致します。

梶原ゆり