

横浜国立大学 工学府

博士学位論文

新規ナフチレンエーテルオリゴマーの合成と
SiC 型パワー半導体デバイス材料用エポキシ樹脂への応用

***Synthesis of novel naphthylene ether oligomers and
their applications to epoxy resins for silicon carbide
power semiconductor device materials***

指導教員：大山俊幸 教授

機能発現工学専攻 先端物質化学コース

有田和郎

2015 年 9 月

目次

第 1 章

序論

P1

- 1.1. 本研究の目的
- 1.2. 本研究の背景
 - 1.2.1. 緒言
 - 1.2.2. エポキシ樹脂の歴史
 - 1.2.3. エポキシ樹脂の特徴
 - 1.2.4. エポキシ樹脂の種類
 - 1.2.5. エポキシ樹脂の製造方法
 - 1.2.6. 電子部材におけるエポキシ樹脂の役割
 - 1.2.6.1. 半導体封止材
 - 1.2.6.2. プリント配線板
 - 1.2.6.3. 環境対応
- 1.3. 引用文献

第 2 章

エポキシ樹脂の高耐熱化を探る基礎検討

P31

- 2.1. 緒言
- 2.2. 目的
- 2.3. 実験
 - 2.3.1. 原料
 - 2.3.2. 測定
 - 2.3.2.1. 構造解析
 - 2.3.2.2. 物理性状
 - 2.3.2.3. 硬化物物性
 - 2.3.3. 合成
 - 2.3.3.1. 官能基濃度（エポキシ基濃度）の検証用の各種アルキルフェノールノボラック型エポキシ樹脂の合成
 - 2.3.3.2. 平均官能基数（エポキシ基数）の検証用の *o*-クレゾールノボラック型エポキシ樹脂の合成

- 2.3.3.3.比較用の官能基濃度（エポキシ基濃度）の異なる *o*-クレゾールノボラック型エポキシ樹脂の合成
- 2.3.3.4.比較として DMSO を溶媒に用いて官能基濃度（エポキシ基濃度）を高めたエポキシ樹脂の合成
- 2.3.4. 硬化物試験片の作製
- 2.4. 結果と考察
 - 2.4.1. 合成
 - 2.4.1.1.官能基濃度（エポキシ基濃度）の検証用の各種アルキルフェノールノボラック型エポキシ樹脂の合成
 - 2.4.1.2.平均官能基数（エポキシ基数）の検証用の *o*-クレゾールノボラック型エポキシ樹脂の合成
 - 2.4.1.3.比較用の官能基濃度（エポキシ基濃度）の異なる *o*-クレゾールノボラック型エポキシ樹脂の合成
 - 2.4.1.4.比較として DMSO を溶媒に用いて官能基濃度（エポキシ基濃度）を高めたエポキシ樹脂の合成
 - 2.4.2. 硬化性および硬化物の基本物性
 - 2.4.2.1.官能基濃度（エポキシ基濃度）が異なる各種アルキルフェノールノボラック型エポキシ樹脂の硬化物の基本物性評価
 - 2.4.2.2.平均官能基数が異なる *o*-クレゾールノボラック型エポキシ樹脂の硬化物の基本物性評価
 - 2.4.2.3.官能基濃度・官能基数と諸特性の関係
 - 2.4.2.3.1.硬化性
 - 2.4.2.3.2.ガラス転移温度
 - 2.4.2.3.3.吸湿率
 - 2.4.2.3.4.誘電率
 - 2.4.2.3.5.誘電正接
 - 2.4.2.3.6.熱膨張係数
 - 2.4.2.4.構造と化学的耐熱性の関係
 - 2.4.2.5.比較用の官能基濃度（エポキシ基濃度）の異なる *o*-クレゾールノボラック型エポキシ樹脂の硬化物の基本物性評価
 - 2.4.2.5.1.比較用の官能基濃度とガラス転移温度
 - 2.4.2.5.2.比較用の官能基濃度と誘電率
 - 2.4.3. 難燃性
 - 2.4.4. 硬化物物性まとめ
- 2.5. 結論
- 2.6. 参考文献

第 3 章

分子量が制御された

新規ナフチレンエーテルオリゴマーの合成

P95

- 3.1. 緒言
- 3.2. 開発コンセプトと分子設計
- 3.3. 検討項目
- 3.4. 実験と結果および考察
 - ① アルカリ性触媒法による分子量制御
 - ①-1. 緒言
 - ①-2. 原料
 - ①-3. 測定
 - ①-3.1. 構造解析
 - ①-3.2. 物理性状
 - ①-4. 合成
 - ①-4.1. ジヒドロキシナフタレンにおける OH 基の位置が重合度に及ぼす影響の調査
 - ①-4.2. ナフチレンエーテルオリゴマー (NEO) の合成
 - ①-4.3. 比較用の非プロトン性極性溶媒条件でのナフチレンエーテルの合成
 - ①-4.4. 比較用の 48%水酸化カリウムを増量したナフチレンエーテルの合成
 - ①-4.5. 比較用の強酸性触媒を用いたナフチレンエーテルの合成
 - ①-4.6. 比較用の弱酸性触媒を用いたナフチレンエーテルの合成
 - ①-5. 結果と考察
 - ①-5.1. ジヒドロキシナフタレンにおける OH 基の位置が重合度に及ぼす影響の調査
 - ①-5.2. ナフチレンエーテルオリゴマー (NEO) の合成
 - ①-5.3. 比較用の非プロトン性極性溶媒条件でのナフチレンエーテルの合成
 - ①-5.4. 比較用の 48%水酸化カリウムを増量したナフチレンエーテルの合成
 - ①-5.5. 比較用の強酸性触媒を用いたナフチレンエーテルの合成
 - ①-5.6. 比較用の弱酸性触媒を用いたナフチレンエーテルの合成

- ② 中性アルカリ金属塩を助触媒とする酸性触媒法による分子量制御
- ②-1. 緒言
- ②-2. 原料
- ②-3. 測定
- ②-3.1. 構造解析
- ②-3.2. 物理性状
- ②-4. 合成
- ②-4.1. ジヒドロキシナフタレンにおける OH 基の位置が重合度に及ぼす影響の調査
- ②-4.2. ナフチレンエーテルオリゴマー (NEO-G5) の合成
- ②-4.3. 硫酸カリウムを添加しない条件でのナフチレンエーテルの合成
- ②-5. 結果と考察
- ②-5.1. ジヒドロキシナフタレンにおける OH 基の位置が重合度に及ぼす影響の調査
- ②-5.2. ナフチレンエーテルオリゴマー (NEO-G5) の合成
- 3.5. 結論
- 3.6. 参考文献

第 4 章

ナフチレンエーテルの分子量制御機構の解明

P123

- 4.1. 緒言
- 4.2. 検証項目
- 4.3. 実験と結果と考察
- ① 各種ジヒドロキシナフタレンのトリメチルシリル化 MS からの解析
- ①-1. 実験
- ①-1.1. 試薬と検体
- ①-1.2. 測定
- ①-2. 結果と考察
- ② 1 官能性ナフトールを用いたモデル反応による解析
- ②-1. 実験
- ②-1.1. 原料と試薬
- ②-1.2. 測定
- ②-1.3. 検体調整
- ②-1.3.1. 2-ナフトールを用いたアルカリ性条件下での反応確認

- ②-1.3.2. 各種-ナフトールを用いた酸性条件下での反応確認
- ②-2. 結果
 - ②-2.1. 2-ナフトールを用いたアルカリ条件下での反応確認
 - ②-2.2. 各種-ナフトールを用いた酸性条件下での反応確認
- ②-3. 考察

- ③ NMR を用いたアルカリ性および酸性条件下での 2,7-ジヒドロキシナフタレンおよび 1,6-ジヒドロキシナフタレンの活性点の解明
 - ③-1. 緒言
 - ③-2. 実験
 - ③-2.1. 試薬と検体
 - ③-2.2. 測定
 - ③-2.3. 検体調整
 - ③-2.3.1. アルカリ性条件下での 2,7-ジヒドロキシナフタレンおよび 1,6-ジヒドロキシナフタレンの比較
 - ③-2.3.2. 酸性条件下での 2,7-ジヒドロキシナフタレンおよび 1,6-ジヒドロキシナフタレンの比較
 - ③-2.3.3. 硫酸カリウムが 2,7-ジヒドロキシナフタレンへ与える影響の調査
 - ③-2.3.4. 比較用 2,7-ジヒドロキシナフタレンに関するアルカリ性条件下での非プロトン性極性溶媒を用いた溶媒効果の検証
 - ③-3. 結果
 - ③-3.1. アルカリ性条件下での 2,7-ジヒドロキシナフタレンおよび 1,6-ジヒドロキシナフタレンの比較
 - ③-3.2. 酸性条件下での 2,7-ジヒドロキシナフタレンおよび 1,6-ジヒドロキシナフタレンの比較
 - ③-3.3. 硫酸カリウムが 2,7-ジヒドロキシナフタレンへ与える影響の調査
 - ③-3.4. 2,7-ジヒドロキシナフタレンに関するアルカリ性条件下での非プロトン性極性溶媒を用いた溶媒効果の検証
 - ③-3.5. 帰属用の触媒単独の NMR 測定
 - ③-4. 考察
 - ③-4.1. 2,7-ジヒドロキシナフタレンの α 位の活性機構に関する考察
 - ③-4.2. 酸性触媒存在下の硫酸カリウムの影響に関する考察

- ④ 反応機構の仮説の提案

- ⑤ 反応極初期の生成物解析

⑤-1. 緒言

⑤-2. 実験

⑤-2.1. 原料

⑤-2.2. 測定

⑤-2.3. 合成

⑤-2.3.1. アルカリ性触媒下の 2,7-ジヒドロキシナフタレン脱水反応の極初期生成物の解析。

⑤-2.3.2. 酸性触媒下の 2,7-ジヒドロキシナフタレン脱水反応の極初期生成物の解析。

⑤-3. 結果と考察

⑤-3.1. アルカリ性触媒下の 2,7-ジヒドロキシナフタレン脱水反応の極初期生成物の解析。

⑤-3.2. 酸性触媒下の 2,7-ジヒドロキシナフタレン脱水反応の極初期生成物の解析。

⑥ 密度汎関数法による安定性検証

⑥-1. 緒言

⑥-2. 実施内容

⑥-2.1. 2,7-ジヒドロキシナフタレンと 1,6-ジヒドロキシナフタレンの電荷分布と電子密度の算出

⑥-2.2. 脱水生成物の相互作用安定化エネルギーの算出

⑥-2.3. カリウムイオンの存在が反応熱に与える影響の調査
カリウムイオンの存在が反応熱に与える影響の調査

⑥-3. 結果および考察

⑥-3.1. 2,7-ジヒドロキシナフタレンと 1,6-ジヒドロキシナフタレンの電荷分布と電子密度の算出

⑥-3.2. 脱水生成物の相互作用安定化エネルギーの算出

⑥-3.3. カリウムイオンの存在が反応熱に与える影響

4.4. 結論

4.5. 参考文献

第 5 章

新規ナフチレンエーテルオリゴマーの エポキシ樹脂への応用

P191

5.1. 緒言

5.2. 実験

5.2.1. 原料

5.2.2. 測定

5.2.2.1. 構造解析

5.2.2.2. 物理性状

5.2.3. 合成

5.2.3.1. アルコールを溶媒に用いた

ナフチレンエーテルオリゴマー型エポキシ樹脂 (E-NEO) の合成

5.2.3.2. アルコールを溶媒に用いた

ナフチレンエーテルオリゴマー型エポキシ樹脂 (E-NEO-G5) の合成

5.2.3.3. DMSO を溶媒に用いたナフチレンエーテルオリゴマー型

エポキシ樹脂 (E-NEO-G5-DS) の合成

5.3. 結果と考察

5.3.1. 合成

5.3.1.1. アルコールを溶媒に用いた

ナフチレンエーテルオリゴマー型エポキシ樹脂 (E-NEO) の合成

5.3.1.2. アルコールを溶媒に用いた

ナフチレンエーテルオリゴマー型エポキシ樹脂 (E-NEO-G5) の合成

5.3.1.3. DMSO を溶媒に用いた

ナフチレンエーテルオリゴマー型エポキシ樹脂 (E-NEO-G5-DS) の合成

5.4. 結論

第 6 章

新規ナフチレンエーテルオリゴマー型

エポキシ樹脂の硬化物の物性評価

P199

6.1. 緒言

6.2. 検討項目

6.3. 実験と結果と考察

① 硬化物の基本物性評価

①-1. 実験

①-1.1. 原料

①-1.2. 測定

①-1.2.1. 硬化物物性

①-1.2.2. 硬化物の燃焼皮膜の構造解析

①-1.3. 硬化物試験片の作製

①-1.3.1. 硬化剤を用いた重付加型硬化物の作製

①-1.3.2. 触媒を用いたエポキシ樹脂の自己重合型硬化物の作製

①-2. 結果と考察

①-2.1. 硬化物の基本物性

①-2.1.1. E-NEO の硬化物の基本物性

①-2.1.2. E-NEO-G5 の硬化物の基本物性

①-2.1.3. E-NEO-G5-DS の硬化物の基本物性

①-2.2. 物理的耐熱性評価：硬化物のガラス転移温度

①-2.2.1. E-NEO の硬化物のガラス転移温度

①-2.2.2. E-NEO-G5 の硬化物のガラス転移温度

①-2.2.3. E-NEO-G5-DS の硬化物のガラス転移温度

①-2.3. 物理的耐熱性評価：硬化物の熱膨張係数

①-2.4. 化学的耐熱性評価：5%重量減少温度を指標とした耐熱分解性

①-2.5. その他の重要特性：吸湿性

①-2.6. その他の重要特性：難燃性

② Flynn-Wall-Ozawa 法による寿命予想の比較検証

②-1. 緒言

②-2. 実験

②-2.1. 試料

- ②-2.2. 測定
- ②-3. 結果と考察
 - ②-3.1. 昇温速度を変更した重量減少温度測定
 - ②-3.2. 活性化エネルギーの算出
 - ②-3.3. 200℃環境下での重量減少時間の算出

- ③ 硬化物の熱分解ガスの分析による熱分解機構の調査
 - ③-1. 緒言
 - ③-2. 実験
 - ③-2.1. 装置
 - ③-2.2. 測定条件
 - ③-2.3. 試料
 - ③-3. 結果と考察
 - ③-3.1. Direct EGAによる発生ガス分析
 - ③-3.2. Heart Cut EGAによる発生ガスの詳細分析
- 6.4. 結論
- 6.5. 参考文献

第7章

総括および今後の展望

P257

- 7.1. 総括
- 7.2. 今後の展望

研究業績

P263

- 研究業績
- 謝辞

第 1 章
序論

第1章

1.1. 本研究の目的

太陽光や風力発電などの新エネルギー分野やパワー半導体などの省エネルギー分野において、ネットワークポリマーを用いた配合・工法技術では、その要求が達成できず、これまではシリコン系化合物が主に使用されてきた。しかしながら長期熱耐久性の観点から厳しい性能要求にも適合できる新しい高性能ネットワークポリマー開発が待望されている。

ネットワークポリマーの耐熱性の指標は、2つの分類に大別できる。ひとつはガラス転移温度に代表される、機械強度や熱膨張係数などの物理特性の保持についての物理的耐熱性、もうひとつは長期的に何℃まで熱分解などの化学劣化を生じることなく物性を保持できるかについての化学的耐熱性である¹⁾。一般のパソコンなどに搭載される電子デバイスでは前者が重視されていたが、長期信頼性が重視される車載向けパワーデバイスなどの用途には、物理的および化学的耐熱性の両者が高いレベルで必要となる。特に電気自動車分野での革新的技術として250℃以上の高温で駆動できるシリコンカーバイド（Silicon Carbide: SiC）型パワー半導体などの実現のため、300℃を超えるガラス転移温度の付与や1000時間加熱しても化学劣化せず、激しいヒートサイクルにおいても寸法変化が少ないネットワークポリマーが待ち望まれている。

エポキシ樹脂は電子デバイスの各種絶縁材料として広範に用いられる。代表的な用途としては、半導体封止材、プリント配線基板のマトリックス樹脂がある。その電子デバイス分野では、高温環境下での使用やはんだ処理に耐えるに十分な高耐熱性が必要とされる。耐熱性の指標であるガラス転移温度を超える領域（ゴム状領域）では、機械強度や接着強度の著しい低下や、大きな寸法変化が起きる。そのためガラス転移温度の高温化は信頼性向上に大きく寄与する。特に前記したSiCチップ半導体の登場が確実視されるなかで、高耐熱性エポキシ樹脂への開発要求は益々高まる傾向にある。

一方、シアネートエステル樹脂やイミド系樹脂などと比較すると、エポキシ樹脂は硬化物のガラス転移温度では劣っている場合も多いが、優れた硬化性・密着性と高耐熱性を両立できることや、ガラス転移温度以上の温度領域（ゴム状領域）で優れた物性保持力を有していることなどを鑑みると、高耐熱性エポキシ樹脂の工業的価値は非常に高いといえる。新規な高耐熱性エポキシ樹脂の開発要求は、スマートフォンやタブレットPCに代表される民生向け電子デバイスのみならず、従来はエポキシ樹脂が用いられなかったような産業分野からも高まっている。

第 1 章

この様な背景下，本研究の目的は，従来はエポキシ樹脂が用いられなかったような，新しいエネルギー分野に適用可能な新規高耐熱性エポキシ樹脂の開発である。加えて創製された新規エポキシ樹脂の機能発現機構を理論的に考察し，次世代の新規エポキシ樹脂の開発に役立てることも研究目的とした。

1.2. 本研究の背景

1.2.1. 緒言

エポキシ樹脂が電子部材に利用される最大の理由は，その電気絶縁性にある²⁾。エポキシ樹脂硬化物の体積固有抵抗率は一般的に 10 の 14 乗 $\Omega \cdot \text{cm}$ を超えるため絶縁材料として十分な水準にあり，これと合わせてエポキシ樹脂の持つ優れた特性，例えば硬化時にガスなどが発生せず硬化に伴う収縮が小さいため成形性が良いこと，更に得られる硬化物は耐熱性，接着性，機械強度などに優れることから広く利用されている。絶縁材料の歴史を辿ると，合成樹脂が現れる以前の時代の電気絶縁材料は，シェラック，アスベスト，ピッチなどの天然樹脂であった。これらは機械的性能も低く，熱に弱く，性能も著しく劣っていた。その後，初めて合成化学品を原料として開発されたのが，Baekland 博士が 1907 年に発見したベークライト (Bakelite)，即ちフェノール樹脂である。このフェノール樹脂から始まる，多くの合成樹脂の発展の中で，現在，エポキシ樹脂は欠かせない材料となっている。

1.2.2. エポキシ樹脂の歴史

エポキシ樹脂の歴史は古く，最初の発明は 1938 年 8 月にスイスの Pierre Castan によって特許が許可された (スイス特許 No.211116 号：当時の用途は歯科材料)。本願によってエポキシ樹脂は既に次に示す重要な事実が述べられている。ビスフェノール A などのジフェノール類とエピクロロヒドリンから合成される樹脂とフタル酸無水和物による縮合物の利用，さらにこの予備縮合物は空隙のない注型または成形物をつくるための樹脂として利用できること，あるいはそのような予備縮合物は樹脂溶液として塗料用に利用できること，さらにその硬化物が接着性，機械強度，電気絶縁性に著しく優れていることを見出している。その後，1948 年に Ciba Geigy 社が本特許を買い取りエポキシ樹脂の商業化を進めた。エポキシ樹脂が商業的に Araldite という商品名で初めて市場に紹介されたのは，1949 年 4 月のスイスのバーゼル市で開催されたスイ

第1章

ス貿易見本市であった。Castan が塩基触媒でエポキシ樹脂を硬化することを述べた直後、S.O.Greenlee がアメリカにおいて主として乾性油脂肪酸でエポキシ樹脂を硬化することを述べた別の特許を申請している。その後、Ciba Geigy 社、Shell 社、DOW 社のクロスライセンスが成立し、エポキシ樹脂の工業的な有用性が徐々に認識された^{2),3)}。

一方、エポキシ樹脂を電気絶縁材料に応用する試みは、まずヨーロッパで始められた。1946年スイス Moser Glaser 社 (Dr. A.Imhof) がエポキシ樹脂の電気機器への応用特許を出願している。続いて1950年代には Ciba Geigy 社や Shell 社などのエポキシ樹脂メーカーが注型絶縁、含浸絶縁などの開発を手がけた。1958年には Dr. A.Imhof による固体絶縁開閉装置の構想が生まれ、ヨーロッパを中心に急速にこのシステムが拡大した。このシステムは遮断機や計器用変流器、母線などが収納された完全固体絶縁方式であり、基本的には現在の樹脂封止と同じ概念であったことは特筆すべき点である⁴⁾。

1.2.3. エポキシ樹脂の特徴

エポキシ樹脂はフェノール樹脂や不飽和ポリエステル樹脂などと同じく熱硬化性樹脂（近年では熱以外でも三次元架橋を形成するものも含めて「ネットワークポリマー」と呼ぶことが多い）の一種であり、硬化剤との反応で三次元架橋構造体を形成する。架橋とは各種化合物が通常は共有結合により分子間に結合を生じた結果、三次元網目構造が形成され、不溶・不溶化することを意味する。理想的には各化合物が結合し全体で巨大な1分子となる。結合を生じる反応は全て適用できるが、通常は触媒存在下で熱や光的作用により引き起こされる反応が利用される。古くは1834年に N. Hayward が硫黄による天然ゴムが加硫され弾性体となることを偶然発見し、架橋により物質の性質が変化することを見出している。

電子部材にエポキシ樹脂が使用される理由として以下の基礎的特性が挙げられる。

- 1) 硬化反応時に縮合ガスの発生や大きな収縮をともしないため加工性に優れる。
- 2) 電気絶縁性が優れる。
- 3) 耐熱性が優れる。
- 4) 密着性が優れる。
- 5) 組み合わせる硬化剤や硬化促進剤を選択することによって、種々な特性を引き出すことができる。

第1章

エポキシ樹脂は一般的には分子内に2個以上のグリシジル基（エポキシ基あるいはオキシラン環とも言われる）を持つ化合物の総称であり、数多くの種類が存在する。分子内に1個のグリシジル基を有する化合物も「反応性希釈剤」として市販されているが、三次元架橋を形成するには2個以上の反応点が必要である。

エポキシ樹脂を硬化させるのは硬化剤と称する化合物が必要である。エポキシ樹脂と反応して三次元架橋構造を形成する硬化剤は、それ自身が網目構造の一部に組み込まれる重付加型と、付加することで開始剂的に機能しエポキシ樹脂自身を重合させる自己重合型（触媒型あるいは付加重合型とも呼ばれる）に大別される。硬化剤には多くの種類があるが、大多数が重付加型に属する。この重付加型の硬化剤には、酸無水物基や活性水素を有するアミノ基、フェノール性水酸基、メルカプト基およびカルボキシル基などがあげられ、自己重合型の硬化剤には三級アミン、またはLewis酸などがあげられる。一般的にエポキシ樹脂と硬化剤の配合比率は、エポキシ基と硬化剤中の官能基が同当量（1:1モル）になる点が好ましい。また通常、硬化反応には硬化触媒（硬化促進剤）が必要となる（反応性の極めて高い脂肪族アミンなどは硬化触媒なし硬化できるが、一般的には短時間で完全硬化に至らせるために用いられる）。硬化触媒としては、三級アミンやホスフィン類などの有機塩基化合物が一般的に用いられ、その添加量は、樹脂全体量に対して、0.1~1重量%程度である。エポキシ樹脂の種類が多さに加え、硬化剤や硬化触媒の種類と、それぞれの組み合わせの多さから、エポキシ樹脂硬化物には多様多彩な性能が付与される^{5),6)}。

グリシジル基は図1-1に示す通り、酸素原子1個と炭素原子2個からなる三員環構造である。エポキシ樹脂の高い反応性は、この三員環構造の高いひずみエネルギーと電荷の片寄りに起因している。グリシジル基と化合構造が近似しているエチレンオキシドと、同じ三員環化合物のシクロプロパンを対比すると、後者では電荷が均一に分布しているのに対して、エチレンオキシドでは電荷が著しく酸素原子側に片寄っている（図1-2）⁷⁾。

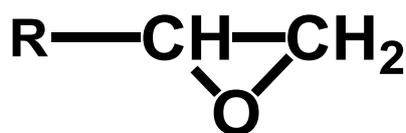


図 1-1. グリシジル基

第 1 章

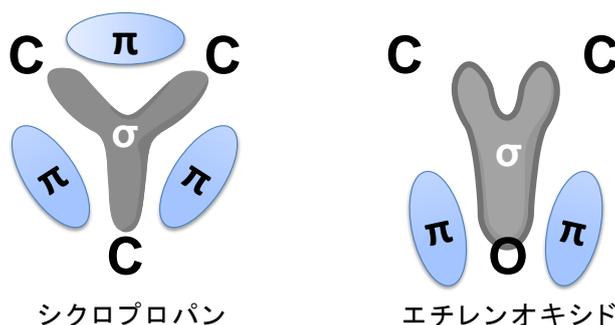


図 1-2. シクロプロパンとエチレンオキシドの電子分布の対比

この電荷の片寄りでエチレンオキシドはシクロプロパンに比べて非常に大きな反応性を示す。アミノ基，フェノール性水酸基，カルボキシル基などの求核剤は炭素原子を攻撃し，ルイス酸やプロトンなどの求電子剤は酸素原子の攻撃を受けて速やかに反応する。

アミノ基やフェノール性水酸基などの求核攻撃による S_N2 反応はグリシジル基の背面攻撃で進行するため，立体障害の影響を強く受ける（図 1-3 の Y）。従って主に攻撃を受ける炭素原子はグリシジル基先端の 2 級炭素側（図 1-3 の α 位）となり， α 位炭素と酸素との結合が開裂しやすい。フェノール化合物を原料中間体とするグリシジルエーテル構造（図 1-4）と比較するとシクロヘキセンを原料中間体とする脂環式エポキシ構造（図 1-5）は背面攻撃に対して立体障害を強く受けるため，求核剤による反応性は格段に低い。一方，ルイス酸やプロトンなどの求電子剤は酸素原子の攻撃を受けるため（図 1-3 の X），生成するカルボカチオンは安定な末端の 3 級炭素側（図 1-3 の β 位）となり， β 炭素と酸素の結合が開裂しやすい。この場合，炭素原子が受ける背面攻撃に対して大きな立体障害を有する脂環式エポキシでも，酸素原子の攻撃に対しては問題がなく，求電子剤による反応性はグリシジルエーテルよりもむしろ高い。

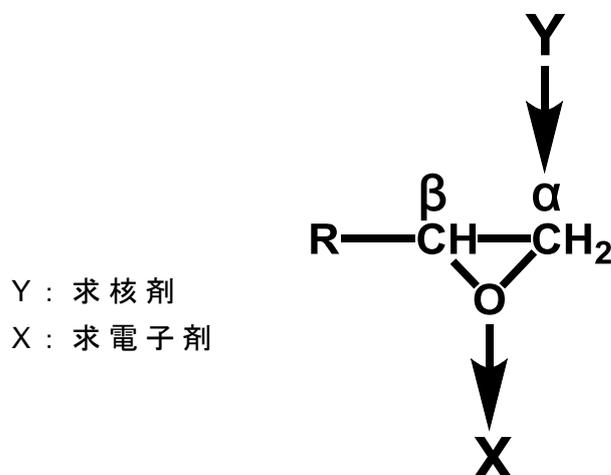


図 1-3. グリシジル基の開環反応の概念図

第 1 章

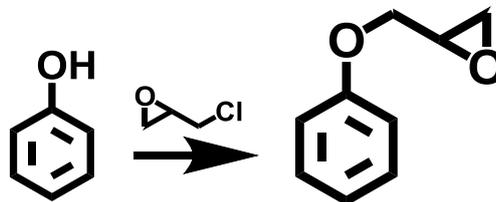


図 1-4. グリシジルエーテル構造

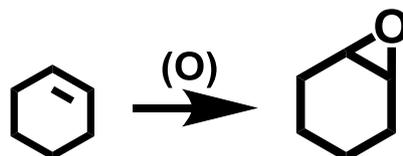


図 1-5. 脂環式エポキシ構造

尚，IUPAC 規則では一般的に置換基のある炭素側から位置番号を付けるが（例えば図 1-6 の構造は 1-chloro-2,3-epoxypropane である），エポキシ樹脂業界ではグリシジル基の先端炭素への攻撃を正常付加としており，伝統的に先端側を α 炭素と呼んでいる。

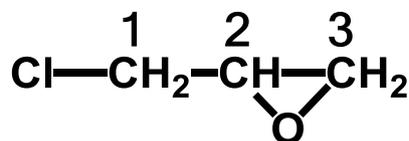


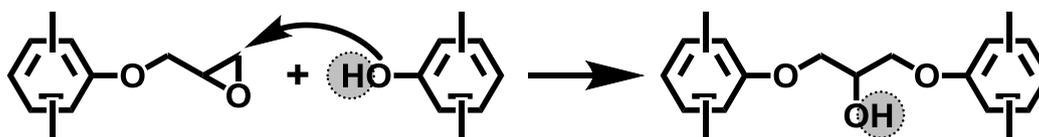
図 1-6. IUPAC 規則による炭素位置番号の例

ただし，エポキシドとしての命名の他に，ヘテロ環化合物としての命名や，飽和環状化合物の酸素原子置換物としての命名など，いくつかの基準が取れるため，慣用名の使用も含めて多くの名称で呼ばれるという特徴がある。

第1章

エポキシ樹脂の硬化反応の代表例としてフェノール型硬化剤との反応機構を反応式 1-1 に示す。付加重合システムであり，活性水素の関与により，硬化時にエポキシ基 1 個から 2 級のアルコール性水酸基 1 個が生成する。この水酸基と金属やガラスとの間に発生する水素結合やファンデルワールス力によって，高い密着性が生まれると言われている。実際，同程度の耐熱性をもつ他の熱硬化性樹脂と比較すると，エポキシ樹脂の密着性は際だって優れる^{8),9)}。

尚，“樹脂”と名が付いているが分子量はさほど大きくなく，モノマーからオリゴマー領域にある。加熱により軟化し，更に加熱を続けると流動性を発現する。三次元架橋させ硬化物を得るためには，硬化剤となる化合物が必要であり，エポキシ樹脂そのものは，この硬化物の前駆体であることを留意して頂きたい。エポキシ樹脂と硬化剤と必要時には適切な硬化触媒を加えたうえで加熱すると，エポキシ樹脂のグリシジル基と硬化剤の活性官能基が化学反応したうえで共有結合を形成して巨大分子となり強度が発現する⁷⁾。業界によっては「(未硬化の)エポキシ樹脂と硬化剤を含む組成物」も「三次元架橋後の硬化物」もエポキシ樹脂と呼ぶ場合があるので大変紛らわしいが，特許公報の発明の名称などでは“エポキシ樹脂”，“エポキシ樹脂組成物”，“エポキシ樹脂硬化物”と区別されている例が多い。



反応式 1-1. エポキシ樹脂と硬化剤の代表的な反応機構

1.2.4. エポキシ樹脂の種類

エポキシ樹脂は，塗料，構造用接着剤，プリント基板，コンポジット，その他幅広い用途に硬化剤と組み合わせて使用されている（図 1-7）。

最も代表的なエポキシ樹脂は最初の発明にも登場するビスフェノール A 型エポキシ樹脂（図 1-8）であり，ビスフェノール A とエピクロロヒドリンから合成される。主な構造は図 1-8 に示す 2 官能型エポキシ樹脂であるが，実際には純粋な化合物ではなく，図 1-8 における n 数が異なる分子や，グリシジル基が他の不純物基で置換されたものの混合物である。合成されたエポキシ樹脂はその平均分子量によって室温における状態は異なり，n 数を調整することにより粘度が 10,000mPa・s 以上の

第 1 章

粘調な液体から半固形品または完全固形品に作り分けることができる。



図 1-7. 代表的なエポキシ樹脂の使用用途

また 1980 年頃からは半導体の絶縁封止材用として現在も最も汎用的に使用されている *o*-クレゾールノボラック型エポキシ樹脂 (図 1-9) の国内生産が本格的に始まった。エポキシ樹脂と硬化剤から形成される硬化物の物性は、構成体の化学構造と架橋密度で決まる。特に硬化物の耐熱性は架橋密度に強く支配され、この架橋密度はエポキシ樹脂の官能基密度と官能基数に起因する。即ち、フェノールノボラック樹脂や *o*-クレゾールノボラック樹脂を原料中間体とする多官能型のフェノールノボラック型エポキシ樹脂や *o*-クレゾールノボラック型エポキシ樹脂は代表的な高耐熱性樹脂であり、これらは 2 官能型のビスフェノール A 型ジグリシジルエーテルと比較して高いガラス転移温度を硬化物に付与できる。

一方、電子デバイスは個々の単位で世界基準である UL 難燃規格に合格する難燃性を有しなければならない。電子部品用有機材料には、臭素系難燃剤が配合されて、UL 合格水準の難燃性が付与されていた。この難燃性を付与するエポキシ樹脂としては、臭素原子を高濃度に含有するテトラブロモビスフェノール A (TBBPA) 型エポキシ樹脂 (図 1-10) が、難燃性電子部品用途において広く使用されている。しかしながら近年、化学的論拠は別にしてダイオキシン発生のリスク軽減から、ハロゲンフリー化への対応が急速に広まっている。

また 1980 年代後半から始まる電子機器の技術革新の加速に伴って、新規高性能エポキシ樹脂の開発も活発化した。その結果、様々な特殊格型エポキシ樹脂が新たに提案された。そのなかの代表的な事例を図 1-11 に示す¹⁰⁾。

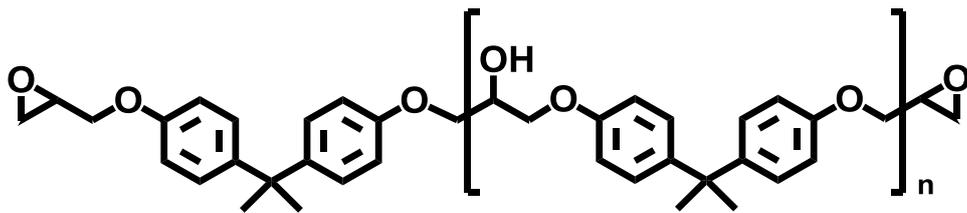


図 1-8. ビスフェノール A 型エポキシ樹脂の代表構造

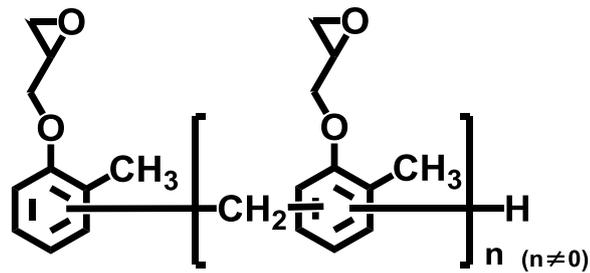


図 1-9. *o*-クレゾールノボラック型エポキシ樹脂の代表構造

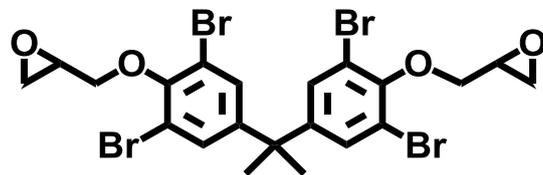


図 1-10. テトラブロモビスフェノール A 型エポキシ樹脂の代表構造

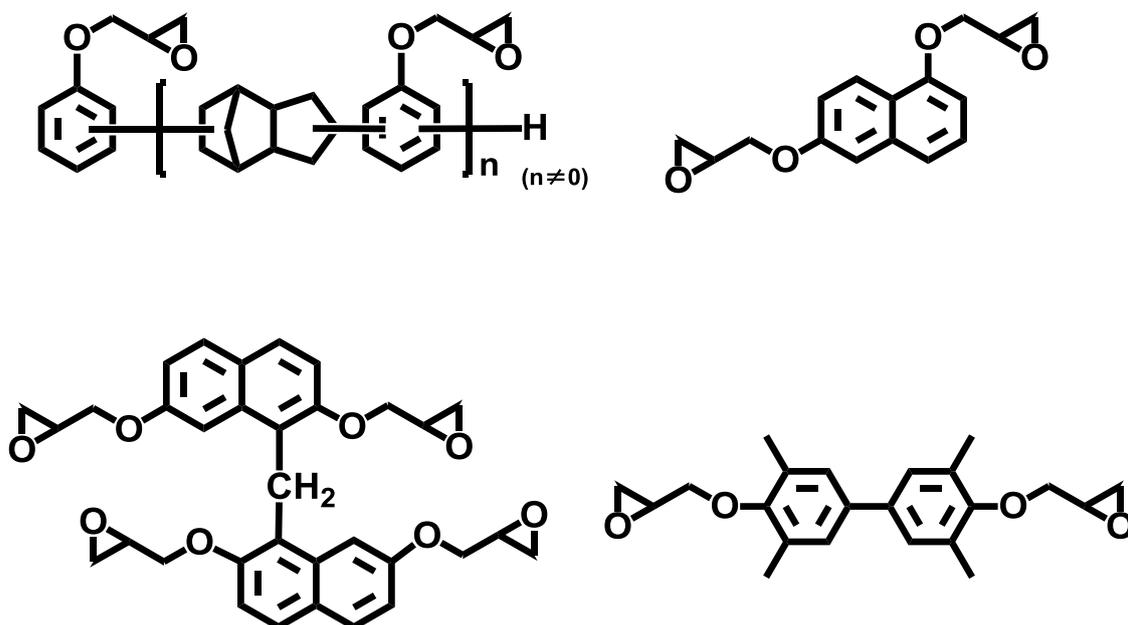


図 1-11. 特殊骨格型エポキシ樹脂の例

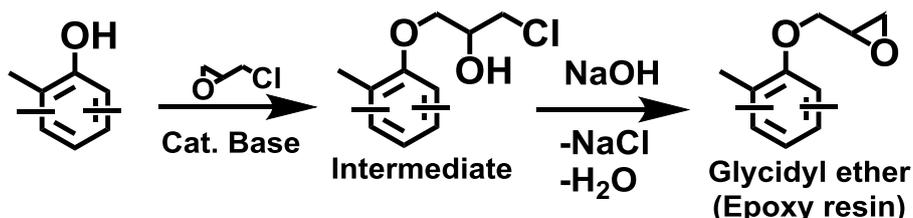
1.2.5. エポキシ樹脂の製造方法

エポキシ樹脂の製造法は、活性水素を有する化合物（ポリフェノール、ポリカルボン酸、あるいはポリアミン化合物など）とエピクロロヒドリンを反応させる方法（以降、エピクロロヒドリン法）とオレフィン化合物を酸化して得る方法（以降、オレフィン酸化法）の 2 通りに大別できる。市販されている殆どのエポキシ樹脂は、生産性と安全性の観点からエピクロロヒドリン法によって生産されている。

最も一般的なエピクロロヒドリン法の反応を反応式 1-2 に示す。まず触媒量の塩基性化合物によりフェノール性水酸基とエピクロロヒドリンの付加反応（エーテル化反応）が進行して 1,2-クロロヒドリンエーテル体という反応中間体が生成する。この後、1,2-クロロヒドリンが等モル量の強塩基（水酸化ナトリウムなど）と接触することにより脱塩酸反応（閉環反応）が進行し、グリシジル基（エポキシ基）が生成する。ただし実際の製造におけるエポキシ樹脂化はエピクロロヒドリンの付加と脱塩酸による閉環の 2 工程が独立しているものではなく、その量を反応時間毎にコントロールされた強塩基存在下で、エピクロロヒドリンとの反応により 1 段階で製造される場合が多い。ポリフェノールを原料中間体とするのがグリシジルエーテル、ポリカルボン酸を原料中間体とするのがグリシジルエステル、ポリアミンを原料中間体とするのがグリシジルアミンである。

第 1 章

尚，エポキシ樹脂の商業的な生産現場では，前記したポリフェノールやポリカルボン酸，ポリアミンなどのエポキシ樹脂の骨格を成す原料を“原料中間体”と呼び，水酸化ナトリウムあるいはエピクロロヒドリンなどの原料と区別している（反応中に一時的に生成する構造を意味する学術用語の“反応中間体”とは意味が異なるため，本論文では区別して表記する）。

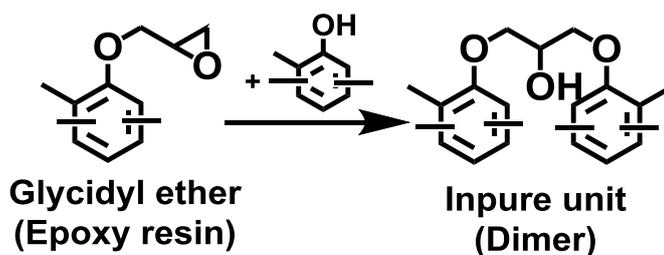


反応式 1-2. エピクロロヒドリン法によるエポキシ化の代表的な反応

反応式 1-2 に示された反応が進めば純粋な *o*-クレゾールノボラック型エポキシ樹脂が得られるが，実際の反応は複雑である。例えば反応式 1-3 に示すような反応が工程途中で競争的（協奏的）に起こる。これは工程途中で生成したグリシジル基と未反応のフェノール性水酸基が反応し，分子間（あるいは分子内）架橋構造を形成したものである。

この副反応の抑制のために，フェノール性水酸基に対して大過剰量（4～8 倍モル）のエピクロロヒドリンの使用や，反応温度の適性化によりエーテル化反応と閉環反応の 2 工程を明確に分ける（エーテル化反応（発熱反応）を低温長時間かけて十分進行させフェノール性水酸基の残存量を低減し，続く閉環反応（吸熱反応）を高温短時間で行う）ことで，生成したグリシジル基と未反応のフェノール性水酸基の接触確率を低減する対策が取られる。

しかしながら，それでも一定の割合の分子間架橋構造の生成は免れず，理論エポキシ当量と実施に得られたエポキシ樹脂のエポキシ当量には，5～20%の解離が生じるのが一般的である。



反応式 1-3. エポキシ化の代表的な副反応（分子間 or 分子内架橋反応）

第1章

この反応は無溶媒でも進行するが（ただし実際には大過剰のエピクロロヒドリンが溶媒として機能している）、反応速度を上げる、あるいは副反応を抑制するなどの目的で、反応溶媒を併用する場合もある。一般的には水酸化ナトリウムなどの無機塩基剤の有機層への相間移動効果をもつアルコール類やエーテル類、非プロトン性極性溶媒などが使われることが多い。

反応式 1-4 にエピクロロヒドリンとフェノール性水酸基の反応に関して様々な副反応を示す。フェノール性水酸基がエピクロロヒドリンの α 炭素に求核攻撃（以降、 α 付加）して生成するのが 1,2-クロロヒドリンエーテル体（反応式 1-4 の **Inpure unit(1)**）である。1,2-クロロヒドリンエーテル体は、本来は水酸化ナトリウムによる脱塩酸反応で容易に閉環してエポキシ基になるべきものであるが、完全にゼロにすることは困難である。これらは易加水分解性塩素（あるいは可鹼化塩素）と呼ばれ、電気絶縁材料向けエポキシ樹脂の場合、一般的に塩素原子として 10～100wt.ppm の範囲で管理されている。

一方、フェノール性水酸基がエピクロロヒドリンの β 炭素に求核攻撃（以降、 β 付加）した場合、1,3-クロロヒドリン体（反応式 1-4 の **Inpure unit(2)**）が生成する。立体障害の影響で α 付加と比較して β 付加は進行しづらく、我々の検討によると α 付加と β 付加の比率は約 200 : 1 であるが、1,3-クロロヒドリン体は 1,2-クロロヒドリンに比べて加水分解を受けづらく、水酸化ナトリウムによる脱塩酸反応は進行しづらい。即ち、1,3-クロロヒドリン体は容易に閉環しないため、有機塩素が樹脂に残存する。これらは難加水分解性塩素と呼ばれ、電気絶縁材料向けエポキシ樹脂の場合、一般的に塩素原子として 300～400wt.ppm 含まれる。

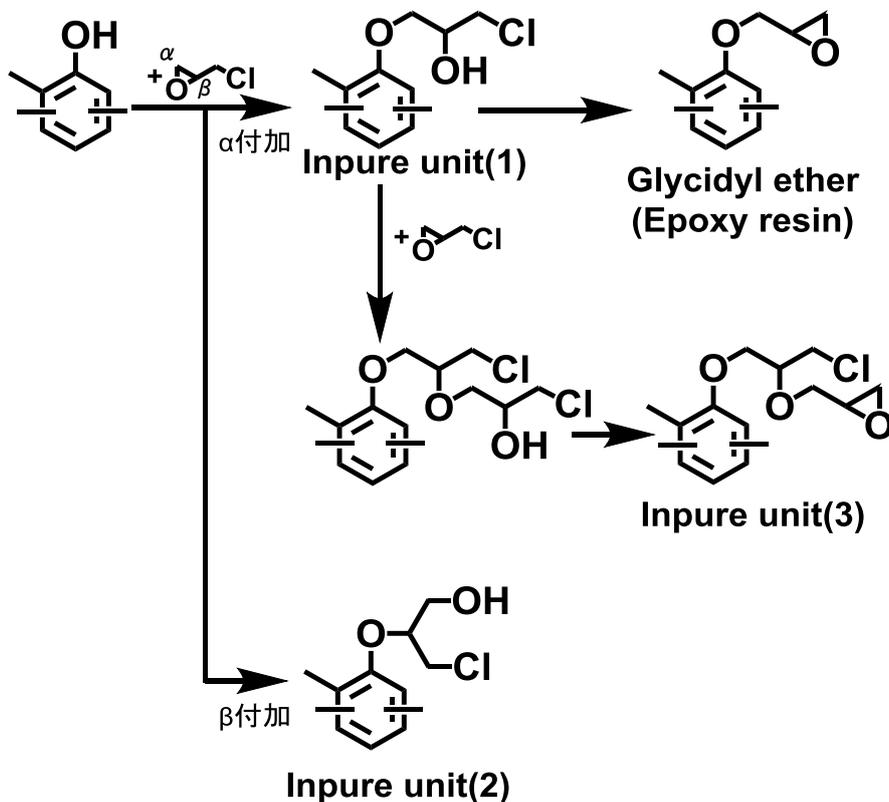
これより更に加水分解を受けづらいのがクロルメチル体（反応式 1-4 の **Inpure unit(3)**）である。これはエポキシ基の前駆体である 1,2-クロロヒドリンエーテル体のアルコール性水酸基がエピクロロヒドリンに求核攻撃して生成したものである。クロルメチル体は孤立した有機塩素を含むため非常に加水分解しづらい。

尚、エピクロロヒドリンを使用する製造工程では NaCl などの無機塩素化合物も副成するが、現在では製造技術の改善により、無機塩由来の塩素は樹脂中に 2wt.ppm 以下のレベルに管理されているため、問題にならない。

これら有機塩素を含んだ不純物構造は、エポキシ樹脂硬化物が厳しい使用環境（高温高湿長時間）に曝された場合、加水分解などで塩素を遊離させ、金属腐食などの電気絶縁信頼性不良の原因となる危険性が有る¹¹⁾。最近では製造法の洗練化によって、有機塩素量の低減が施され、電気絶縁材料向けエポキシ樹脂の全塩素量は 1,000wt.ppm 以下に低減され

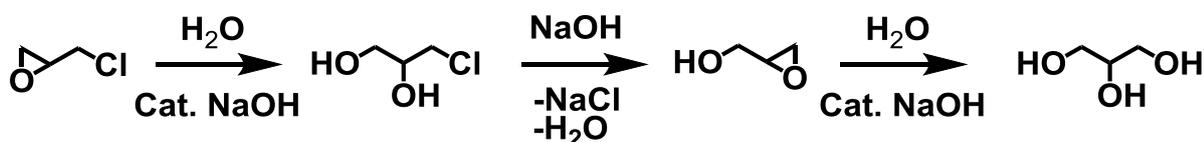
第 1 章

ている。また最近のダイオキシン問題を起点としたハロゲンフリー化要求から、この程度の微量塩素も注視されるようになってきており、更なる低減が求められる場合もある。



反応式 1-4. エポキシ化の代表的な副反応(有機塩素の残存)

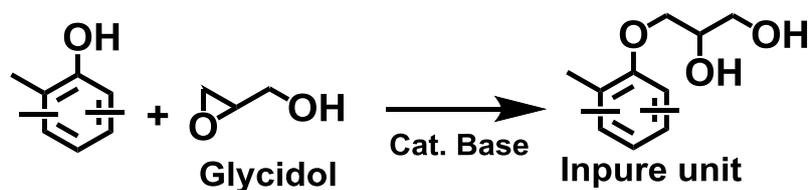
その他の副反応として、エピクロロヒドリン自身の加水分解も進行する(反応式 1-5)。反応系内の水と反応してモノクロルヒドリンが生成し、これが強塩基により脱塩酸反応してグリシドールが生成し、さらに水と反応してグリセリンが生成する。副成するこれらグリシドールやグリセリンは水への溶解度が高いため、廃水中に流出し、排水規制の指標となる COD (Chemical Oxygen Demand: 化学的酸素要求量) 負荷を増加させる。以上より、これらの副反応の抑制はエピクロロヒドリンや水酸化ナトリウムなどの原料使用量の効率向上(原料原単位の向上)のみならず環境負荷低減にもつながるため望ましい。



反応式 1-5. エポキシ化反応中のエピクロロヒドリンの加水分解反応

第 1 章

また、生成したグリシドールを起点にした副反応も進行する（反応式 1-6）。グリシドールとフェノール性水酸基が反応してジオール基を有する不純物構造（ α -グリコール体）が生成する。 α -グリコール体はエポキシ基の開環を促進し、硬化性を高める効果もあるが、エポキシ基濃度を減少させるため最終的な架橋密度の観点からは、低減した方が耐熱性に有利となる。電気絶縁材料向けエポキシ樹脂の場合、一般的に α -グリコール体として 0.01~0.03meq./g 含まれる。



反応式 1-6. ジオール基を有する不純物（ α -グリコール体）の生成

これらエピクロロヒドリン法は一般的に常圧下含水系で行う方法と減圧下脱水系で行う方法に大別できる。減圧脱水法の利点は、脱水を伴う閉環反応の速度向上や、水が関与する副反応が抑制されるためエピクロロヒドリンや水酸化ナトリウムの使用量の効率が向上する点である。一方、課題は反応温度や減圧度コントロールのバラツキから生じる製品品質のフレであり、これらを制御するために、特殊デカンターや大型コンデンサー、精密な圧力調整装置など特殊装置（高価な設備）が必要となる。常圧法の利点は反応条件のコントロールの簡便さから安定した製品品質が得られることであり、これは一般的な反応装置で対応可能である。一方、課題は閉環速度の低下や、水が関与する副反応が進行し易くなるため前記した α -グリコール体の増加や、エピクロロヒドリンや水酸化ナトリウムの使用量の効率が悪化する点である。

以降、一般的な反応装置を用いながら、反応条件の工夫などで課題を解決するという観点から常圧法に関する解決策を述べる。反応速度を向上させるため、種々の共溶媒が提唱されている。一般的には DMSO などの非プロトン性極性溶剤、ブタノールなどのプロトン性極性溶剤、ジオキサンやジエチレングリコールなどのエーテル類などがあげられる^{12)~16)}。特に DMSO などの非プロトン性極性溶媒は、前記した分子間（あるいは分子内）架橋構造体や有機塩素を含有する各種不純物構造体の生成を抑制する効果があるが、1993年の DMSO を用いたエポキシ樹脂製造時の甚大な事故¹⁷⁾を切掛けに、非プロトン性極性溶媒を使用しなくても有機塩素の含有率を低減できるプロセスの研究が行われた¹⁸⁾。

第1章

また、反応速度の向上およびエピクロロヒドリンの加水分解の抑制のため、水酸化ナトリウム水溶液は可能な限り高濃度のものを使用することが望ましい。固形の水酸化ナトリウムや水酸化ナトリウム飽和水溶液（48.5%水溶液）を使用する、あるいは反応工程途中で一旦攪拌を止め、静置分液することにより油水分離を行い、定期的に水分を系外に棄却するなどが例示される。更にエピクロロヒドリンの加水分解抑制には、水酸化ナトリウムを必要最小量のみ使用することも重要である。少なすぎても反応不足を誘発するため、最適量は実験によって導き出されるが、一般的には理論量の1.01~1.10倍である。

エピクロロヒドリンの加水分解抑制には、反応温度の低温化も重要である。反応温度は低すぎても反応進行不足を誘発するため、最適温度は実験によって導き出されるが、一般的には40~70℃である。

我々の検討によると反応温度を20℃低下させ、水酸化ナトリウム水溶液濃度を20→48.5%に高め、水酸化ナトリウム量を1.10→1.05に低減することで、一般的な設備を使用し、安定な品質を保ちつつ、エピクロロヒドリンの使用量の効率を37%向上させ、廃水のCOD負荷量を50%低減できる。

以下に参考データとして*o*-クレゾールノボラックおよび*o*-クレゾールノボラック型エポキシ樹脂の¹³C-NMRスペクトル(図1-12および1-13)およびFT-IRスペクトル(図1-14)を示す。

図1-15に、エポキシ当量=201g/eq., α-グリコール基=0.02meq./g, 1,2-クロロヒドリンエーテルが有する塩素量=20wt.ppm, β-付加体が有する塩素量=300wt.ppm, クロルメチル体が有する塩素量=500wt.ppmとした代表的な市販の*o*-クレゾールノボラック型エポキシ樹脂の各ユニットのモル%および重量%の計算結果を示す。約9割がグリシジル基で、約1割が反応中に副生成する架橋構造である。

第 1 章

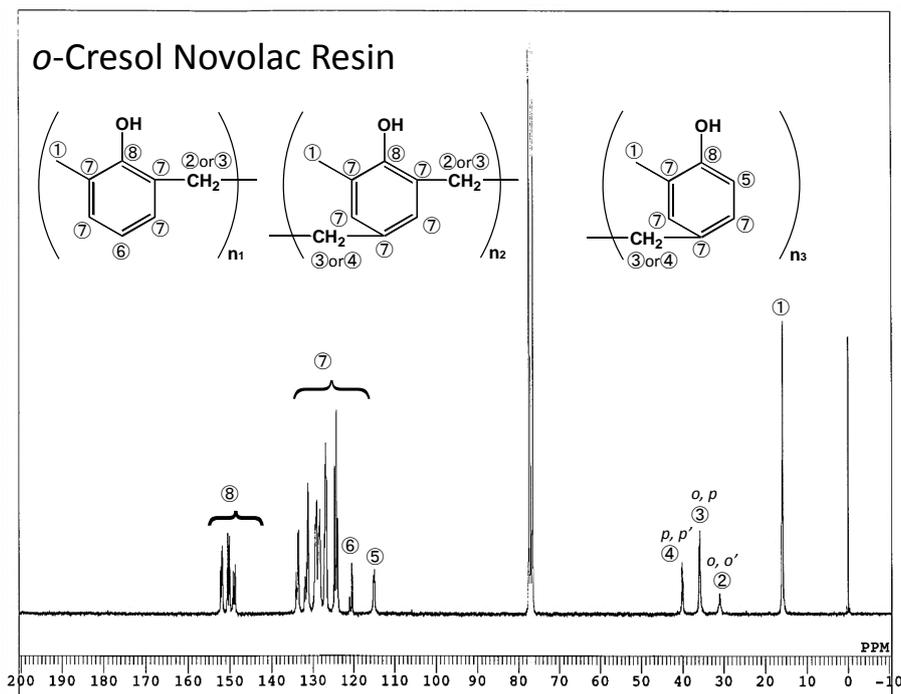


図 1-12. *o*-クレゾールノボラック樹脂の ^{13}C -NMR スペクトル
(溶媒: CDCl_3 , 測定温度: 室温)

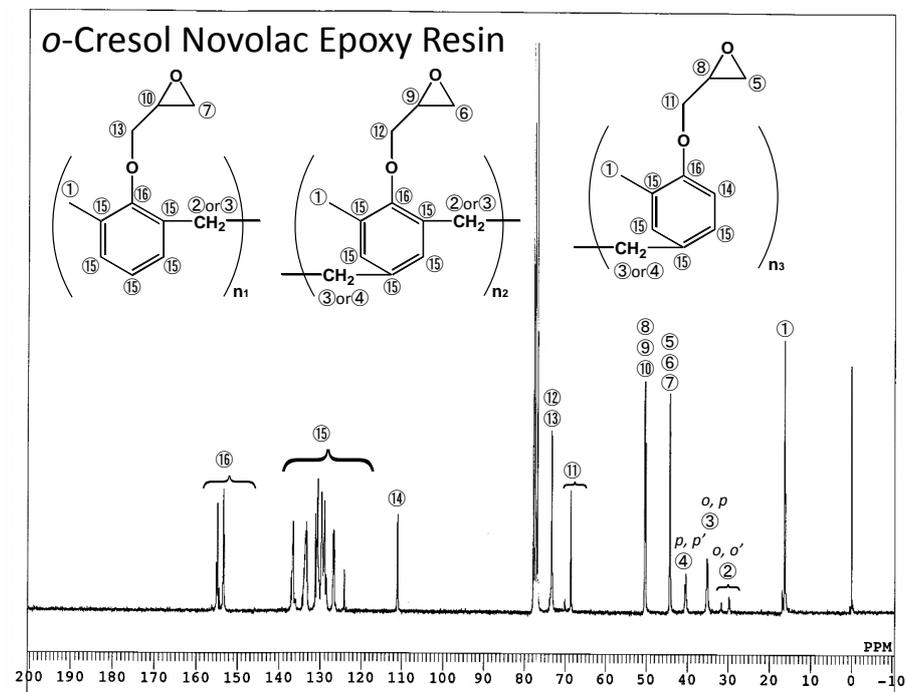
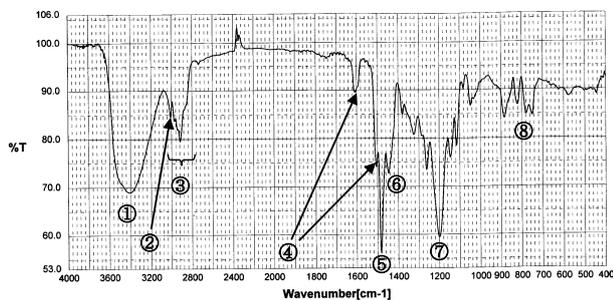


図 1-13. *o*-クレゾールノボラック型エポキシ樹脂の ^{13}C -NMR スペクトル
(溶媒: CDCl_3 , 測定温度: 室温)

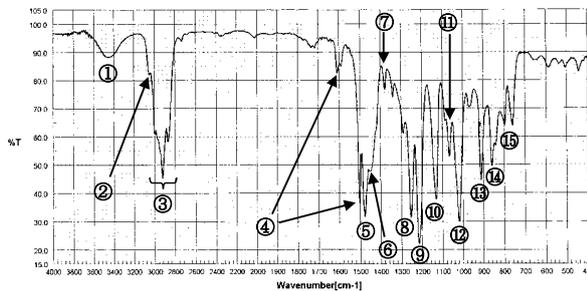
第 1 章

o-Cresol Novolac Resin



- ① O-H伸縮振動 (3400-3200 cm^{-1})
- ② 芳香族C-H伸縮振動 (3030 cm^{-1})
- ③ 脂肪族C-H伸縮振動 (2960-2850 cm^{-1})
- ④ 芳香族C=H伸縮振動 (1600,1580,1500 cm^{-1})
- ⑤ 脂肪族C-Hはさみ変角振動 (1470 cm^{-1})
- ⑥ CH₃基逆対称変角振動 (1460 cm^{-1})
- ⑦ ϕ -OのC-O伸縮振動 (1200 cm^{-1})
- ⑧ 芳香族隣接H3個の面外変角振動 (810-750 cm^{-1})

o-Cresol Novolac Epoxy Resin



- ① O-H伸縮振動 (3400-3200 cm^{-1})
- ② 芳香族C-H伸縮振動 (3030 cm^{-1})
エポキシ環のメチレン基のC-H伸縮振動 (3050 cm^{-1})
- ③ 脂肪族C-H伸縮振動 (2850-2960 cm^{-1})
- ④ 芳香族C=H伸縮振動 (1600,1580,1500 cm^{-1})
- ⑤ 脂肪族C-Hはさみ振動 (1470 cm^{-1})
- ⑥ CH₃基の逆対称変角振動 (1460 cm^{-1})
- ⑦ CH₃基の対称変角振動 (1380 cm^{-1})
- ⑧ エポキシ環の対称伸縮振動 (1250 cm^{-1})
- ⑨ ϕ -OのC-O伸縮振動 (1200 cm^{-1})
- ⑩ 脂肪族のC-O-C逆対称伸縮振動 (1150-1070 cm^{-1})
- ⑪ α ジオール体等の脂肪族のC-O-C逆対称伸縮振動 (1060 cm^{-1})
- ⑫ 脂肪族の=C-O-C対称伸縮振動 (1020 cm^{-1})
- ⑬ エポキシ環の逆対称伸縮振動 (918 cm^{-1})
- ⑭ 芳香族隣接H2個の面外変角振動 (860-800 cm^{-1})
- ⑮ 芳香族隣接H3個の面外変角振動 (810-750 cm^{-1})

図 1-14. *o*-クレゾールノボラック樹脂および
o-クレゾールノボラック型エポキシ樹脂の FT-IR スペクトル

第 1 章

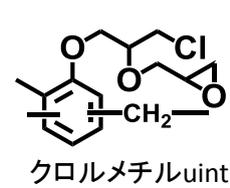
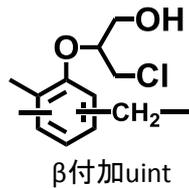
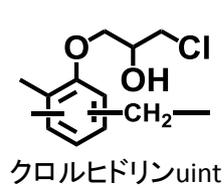
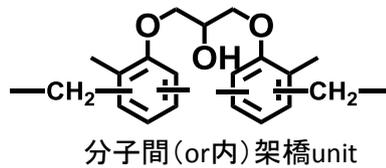
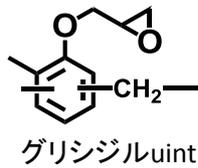
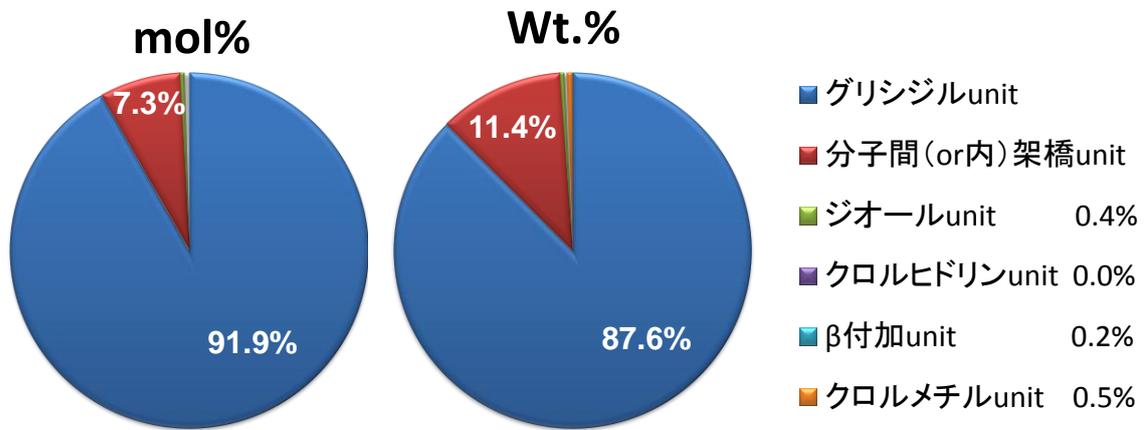
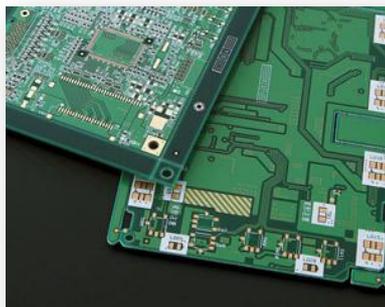


図 1-15. 市販の *o*-クレゾールノボラック型エポキシ樹脂の各ユニットのモル%および重量%

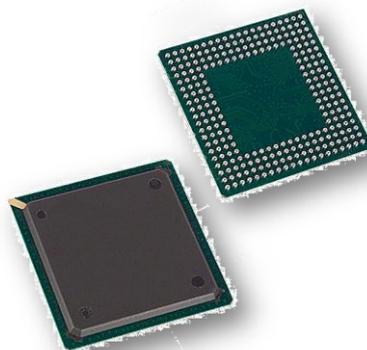
第 1 章

1.2.6. 電子部材におけるエポキシ樹脂の役割

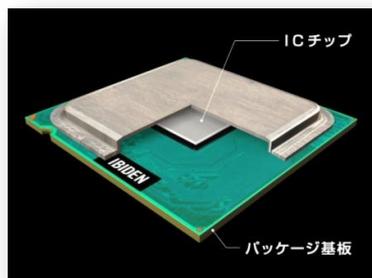
エポキシ樹脂が多く使用される電子部材の代表例を図 1-16 に示す。半導体封止材，プリント配線基板および各種半導体実装材料が主な用途である。



<http://www.s-asahi.co.jp/business/products/03.html>



<http://www.globalelectronics.com.br/PAG-3-BGA.aspx>



<http://www.kyocera-chemi.jp/prdct/list/mcse/general.html>

<http://www.gifuken-internship.org/kyouka/company/detail.php?id=57>

図 1-16. エポキシ樹脂が使用される代表的な電子部品

1.2.6.1. 半導体封止材

半導体封止材におけるエポキシ樹脂の役割は，無機充填材を主成分とする半導体封止材のバインダ機能であり，熱硬化により樹脂密封することで衝撃やハンドリングストレス，塵や熱や湿度などの機械的および化学的な外的ストレスから脆弱なチップを保護するものである。かつてはセラミックやガラス，金属などを用いた気密封止が主流であったが，1960年代後半に固形の樹脂封止材を用いる低圧トランスファ成形による IC (Integrated Circuit) の封止法が開発され，これが今日の半導体封止材技術の主流になっている¹⁹⁾。現在では IC パッケージの 90%以上 (個数ベース) が樹脂封止システムに置き換わっている。勿論，MPU (Multi Processing Unit: 超小型演算装置) などの極めて高い信頼性が要

第1章

求されるデバイスには現在でもヒートシンク効果が高い金属性のリッド(蓋)を使った気密封止が主に採用されているが、1996年にIntel社が市販したクロック周波数200MHz超のCPU(Central Processing Unit: 中央処理装置)には、高周波数域での信号電圧減衰が少ないという利点を持つ樹脂封止システムが採用された例もある²⁰⁾。

樹脂封止システムの最大の特長は、低コスト化と生産性の向上である。また前述のように気密封止システムよりも、信頼性では劣るものの、一方では誘電率が低く、そのため高周波域での信号伝搬速度を向上させることもできる。封止材はエポキシ樹脂、硬化剤、各種添加剤、無機充填剤などによって構成される複合材料である。エポキシ樹脂の配合量は一般的に5~30重量%の範囲であり、最大の配合材料は無機充填材である(60~90重量%)。エポキシ樹脂としては、前記したo-クレゾールノボラック型エポキシ樹脂が、樹脂封止システム登場以来、ほぼ寡占的に使用されてきた。o-クレゾールノボラック型エポキシ樹脂が他のエポキシ樹脂(例えばビスフェノールA型エポキシ樹脂)と比較して優れる特徴としては、①硬化性(成形性)、②耐熱性および、③耐湿信頼性などが挙げられる。エポキシ樹脂と硬化剤から形成される硬化物の物性は、構成体の化学構造と架橋密度で決まる。特に硬化物の耐熱性は架橋密度に強く支配され、この架橋密度はエポキシ樹脂の官能基密度と官能基数に起因する。従ってo-クレゾールノボラック樹脂を原料中間体とする多官能型のo-クレゾールノボラック型エポキシ樹脂は、2官能型のビスフェノールA型エポキシ樹脂と比較して高いガラス転移温度を硬化物に付与できるため、はんだリフロー条件などの高温に耐えることができる。

嘗てはo-クレゾールノボラック型エポキシ樹脂に代わるエポキシ樹脂として多くの新規エポキシ樹脂が提案されたが、価格面と成形性のバランスが非常に良好なので、世界市場は年間約13,000~15,000トンと、現在でも半導体封止材用途として最も汎用的に使用されている。ただし、状況の変化としては、近年まで日本メーカーの市場占有率が極めて高かったが、日本メーカーの事業の撤退などもあり、最近では中国、台湾、韓国メーカーの占める割合が急上昇していることが挙げられる。

一方、1980年代後半に開発され1990年代から急速に普及したBGA(ボール・グリッド・アレイ)やCSP(チップ・サイズ・パッケージ)に代表される高密度パッケージシステムや、パッケージを用いないCOB(チップ・オン・ボード)やフリップチップなどのベアチップ型半導体デバイス向けには、o-クレゾールノボラック型エポキシ樹脂をベースとした封止材では対応が困難なため、ジシクロペンタジエン結節型エポキシ樹脂やナフタレン型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂などが開発された²¹⁾。

第1章

また近年では、ICのような低電圧デバイスのパッケージのみならず、より高電圧のIGBT (Insulated Gate Bipolar Transistor) などを搭載するパワー半導体モジュールのパッケージにエポキシ樹脂系封止材が用いられ始めており²²⁾、高耐圧化、高熱耐久化、高放熱化などの新たな課題も生まれている。図1-17に代表的な従来のパワー半導体モジュールの断面構造を示す。パワー半導体とは電流をON-OFFスイッチングする部品である。例えば、ハイブリッド車に搭載された場合、パワー半導体1枚当たり、最大で200Aの大電流を流し、最大1200Vの高電圧を絶縁する。

これらパワーモジュールの封止材としては気密性や応力緩和性から主にシリコーンゲル封止が、これまでは使用されてきた。シリコーンゲルは密着性に優れることから使用環境下での温度変化においても剥離が生じにくく、封止界面での絶縁破壊を起こしにくいという特徴がある²³⁾。

IGBTなどのパワーデバイスには高電圧、大電流が流れるため、配線の電流容量の確保と、絶縁性が必要である。また、素子を安定に動作させるためには接合温度 (T_j) を適切な温度に保つ必要があり、効率的な放熱構造が重要である。発熱と冷却の繰り返しにより、各部材間の熱膨張係数の差からアルミ配線の断線やはんだ層のクラックが生じるため、素子の上限の温度幅を制限することで接合部の寿命を確保している。近年では、この接続部の長寿命化と小形化を目的に図1-18に示すような、エポキシ樹脂系封止材を用いたパワーモジュールが採用されるようになってきた^{24)~27)}。エポキシ樹脂の役割としては、シリコーンゲルより硬質のエポキシ樹脂系封止材でチップ全体を封止することで、アルミワイヤー接続部やはんだ接合部に発生する熱応力を分散させ長寿命化を図ることがあげられる²⁸⁾。また柔らかいゲル状のシリコーン樹脂に比べ、耐振動性の向上も図ることができる。

Si-Oの結合エネルギー(約100cal/mol)はエポキシ樹脂などの主成分であるC-Cのそれ(約80kcal/mol)に比べて大きく、本来ならシリコーンは耐熱性に優れた材料であるが、末端などに微量残存するアルコキシ基の脱離、有機基の酸化分解や主鎖シロキサンの開裂と再結合などから150℃以上の高温域で長時間放置すると、バルククラックや界面剥離などが起こり絶縁破壊に至る可能性がある。このため、後述する高温駆動型の炭化ケイ素(シリコンカーバイド: SiC) パワー半導体への適合は困難との懸念がある。

第 1 章

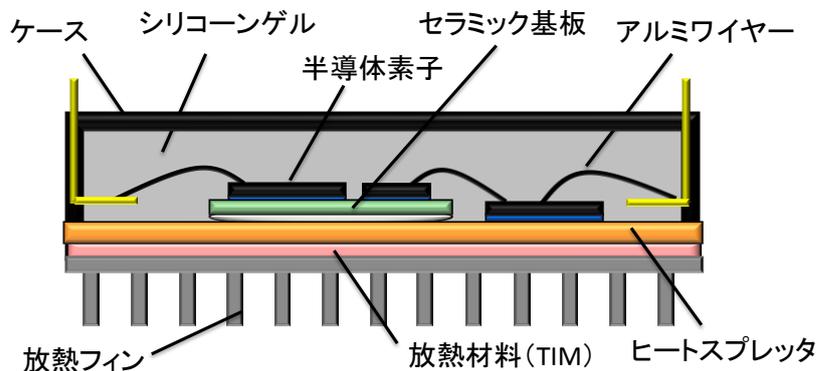


図 1-17. ゲル封止型構造のパワー半導体モジュール

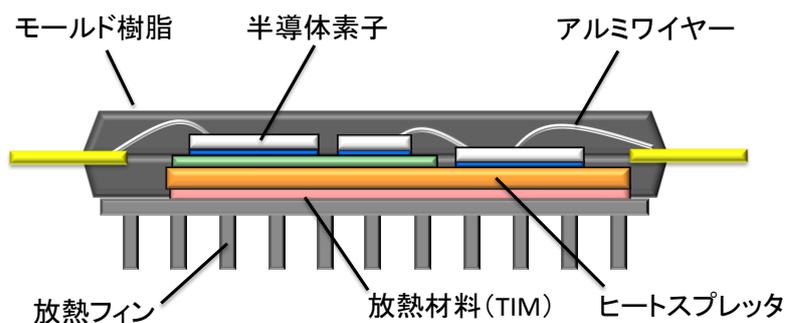


図 1-18. モールド樹脂封止型構造のパワー半導体モジュール

現在、パワー半導体にはケイ素（シリコン：Si）が使用されているが、この性能を大きく向上させるものとして炭化ケイ素（シリコンカーバイド：SiC）が注目されている（図 1-19）。SiC は Si と比較して、①損失が小さい、②高温駆動が可能などのメリットがあり、電気エネルギーを有効に使うことができたため、燃費向上と小形化を理由に、電気自動車やハイブリッド車などのパワーコントロールユニット（PCU）への応用が特に期待されている。PCU とは、走行時にバッテリーの電力をモーターに供給し、減速時に回生した電力をバッテリーに充電する装置である。PCU 中には多くのパワー半導体を使用されており、ハイブリッド車の電力損失の約 20% を占めるため、この高効率化により燃費を向上させる余地が有る。

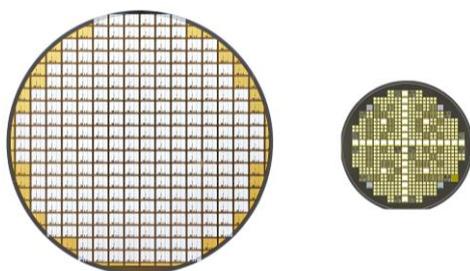
Si では電源 OFF 時にテール電流と呼ばれる電流が暫く流れるのに対して、SiC は残存するテール電流の発生が無いため、損失が小さく高効率化が図れる。これに加え（テール電流が発生しないことから）制御の

第1章

高周波化が可能となり、キャパシタなどの周辺受動部品の小型化が可能となり PCU 本体を小形化できる（図 1-20）。

一方、Si は 175℃ を超えると半導体としての機能を失うため、現状は大型放冷器（ヒートスプレッタや放冷フィンなど）や大掛かりな冷却機（冷却温度：60-70℃）を必要としているが、SiC は 250℃ を超える高温駆動が可能のため、冷却機の小形簡略化や、（ハイブリッド車の場合）エンジン用の冷却機（冷却温度：100-110℃）との兼用が可能となり、付帯設備の小形化も達成できる。

高温に耐えられる材料がまだ開発されていないことから、高温駆動させるタイプでは無いが、SiC 型パワー半導体の搭載車両（図 1-21）の公道運転試験による燃費改善効果の検証も開始されている²⁹⁾。



<http://newsroom.toyota.co.jp/en/download/3519689>

図 1-19. 左：シリコンパワー半導体ウェーハ(トランジスタ)
右：SiC パワー半導体ウェーハ(トランジスタ)



<http://newsroom.toyota.co.jp/en/detail/5725437>

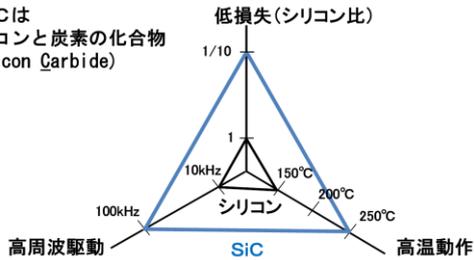
図 1-21. PCU に SiC パワー半導体を搭載した TOYOTA 試作車

以上より、SiC 型パワー半導体モジュールに用いられるエポキシ樹脂系封止材はガラス転移温度や熱膨張性などの物理的耐熱性と熱分解性に代表される化学的耐熱性を、これまでに無い高いレベルで兼備する必要がある³⁰⁾。

第 1 章

(1) SiCの特徴(理論値)

SiCは
シリコンと炭素の化合物
(Silicon Carbide)

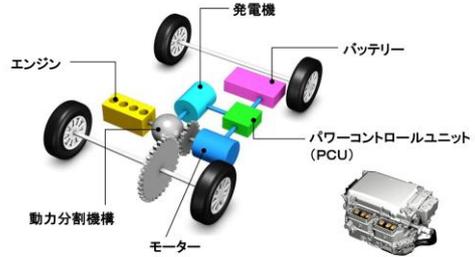


- ・SiC/パワー半導体は次世代のパワー半導体
- ・シリコンパワー半導体に比べて、損失1/10、駆動周波数10倍のポテンシャル
- ⇒ 燃費の大幅向上、PCUの小型化

Rewarded with a smile

TOYOTA

(2) ハイブリッドシステムの概要

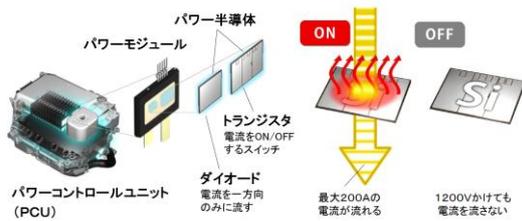


パワーコントロールユニット (PCU) は、HVの電力を制御する重要部品

Rewarded with a smile

TOYOTA

(3) パワー半導体の役割

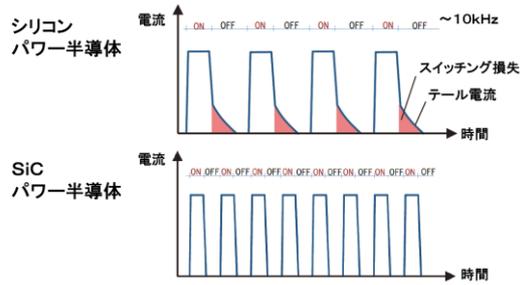


PCUにはパワー半導体が多数使用されており、材料はシリコンが主流

Rewarded with a smile

TOYOTA

(4) 高周波駆動

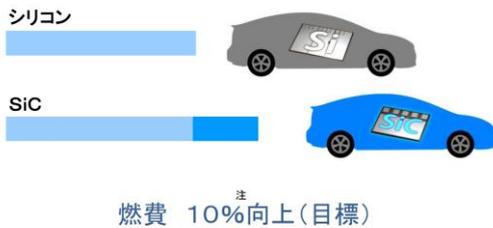


SiC/パワー半導体はスイッチング損失が小さい ⇒ 高周波駆動が可能

Rewarded with a smile

TOYOTA

(6) 燃費向上

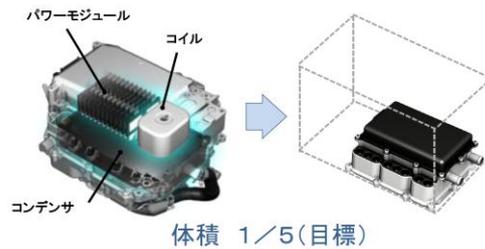


高効率化により、将来的に10%の大幅な燃費向上を目指す

Rewarded with a smile

TOYOTA

(7) PCUの小型化



高周波化と高効率化により、将来的にPCU体積1/5の小型化を目指す

Rewarded with a smile

TOYOTA

<http://newsroom.toyota.co.jp/en/detail/2657262>

図 1-20. SiC 型パワー半導体を搭載した PCU の解説図

第 1 章

1.2.6.2. プリント配線板

プリント配線板におけるエポキシ樹脂の役割は、ガラス繊維の紡糸を束ねたガラス繊維の束を平織りしたガラス布（ガラスクロスとも呼ばれる）のバインダ機能であり、配線間の絶縁の維持や回路基板としての強度や寸法安定性を確保するものである。プリント配線板の歴史は、1936年に英国の Paul Eisler が発表したフェノール樹脂を用いた銅張積層板が最初であり、現在の片面板に近いものである³¹⁾。その後、間もなくエポキシ樹脂を用いた銅張積層板が開発され、1960年頃から導体パターンを2層、3層と多層化した基板が出現している。多層プリント配線板は、配線の高密度化を実現するため導体パターンを多層化した3層以上の導体パターンを有するプリント配線板の総称であり、1961年に米国で“Multiplanar”として発表されている。1970年代からLSI

（Large-Scale Integration：大規模集積回路）チップ間の信号伝送速度を高めるために、配線の微細化と高多層化が進められ急速に高密度配線が実現された。1970年には6層程度の基板が、1991年には46層の配線を有する多層プリント配線板が開発された³²⁾。多層プリント配線板で最も一般的に使用されるのは、図1-22に示すようなガラスエポキシ積層板（FR-4）であり、ガラスクロスにエポキシ樹脂と硬化剤を含浸させ銅箔と一体成形した硬化物である。プリント配線板向けのエポキシ樹脂としてはビスフェノールA型エポキシ樹脂や難燃性付与のための臭素化エポキシ樹脂が使われており、さらに高いガラス転移温度（ T_g ）が要求される分野にはフェノールノボラック型あるいは α -クレゾールノボラック型のエポキシ樹脂が適用されている。

一方、1991年に日本IBM社から発表されたビルドアップ方式による多層プリント配線板（Surface Laminar Circui（SLC））³³⁾を機に、この技術に関連したプロセスや材料、装置の開発が盛んに行われ、ジシクロペンタジエン結節型エポキシ樹脂やナフタレン型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂などが使用された³⁴⁾。

ビルドアッププリント配線板は高密度実装の要求に対応できるため、前記したBGAやCSPなどの高密度パッケージシステムと合わせて機器の高性能化とともにパソコン、デジタルカメラ、携帯電話などのモバイル機器に広く普及しており、後記する高密度パッケージのインターポーザへも適用されている³⁵⁾。

最近インターネットサーバーや携帯電話基地局などの通信インフラ用に信号の高速処理が可能な高周波対応のビルドアッププリント配線板が必要になっている。伝搬遅延時間の短縮、および高周波領域での安定作動が要求される。特に高周波数領域での作動においては、伝送損失

第1章

の問題が重要視される。伝送損失の増加は、情報処理能力を損なうばかりでなく、消費電力の増加にも繋がる。伝送損失の原因は、絶縁部材の誘電特性にあるため、エポキシ樹脂にはプリント配線板の誘電率や誘電正接を下げる役割も求められており、特殊エポキシ樹脂や特殊エポキシ樹脂硬化剤が開発されている³⁶⁾。

一方、前記した BGA や CSP、あるいは各種機能を有する IC を 1 つのパッケージとしてまとめるシステム・イン・パッケージ (SiP) に代表される高密度パッケージシステムには、極薄小形のビルドアッププリント配線板 (インターポーザ) が使用され、これまで示したマザーボード向けプリント配線板と区別するために、パッケージ基板などと呼ばれている。図 1-23 のように BGA は片面封止あるいはフリップチップ実装の構造を持つが、成形後の冷却工程で大きな反りが発生する。この反りは、パッケージ基板と封止材 (あるいはシリコンチップ) との収縮率が異なることに起因している³⁷⁾。反りを防止する方法としては、基板と封止材 (あるいはシリコンチップ) の線膨張係数を合わせることや、高いガラス転移温度を発現するエポキシ樹脂を用いて、 T_g 以下の低線膨張係数 ($\alpha 2$) の領域で冷却するなどの方法が提案されている³⁸⁾。また封止材は基板のビルドアップ層と接着しているために、レジスト材料との密着性が優れるエポキシ樹脂が好適であろう。

更に最近では部品内蔵基板と呼ばれる、これまで基板の表面に実装していた LSI やコンデンサー、抵抗器などの受動部品を基板に埋め込むことで、モジュールの高密度化・薄型化を可能とする基板も、スマートフォン向けなどに実用化されており、熱に対する寸法安定性が益々重要視されている³⁹⁾。

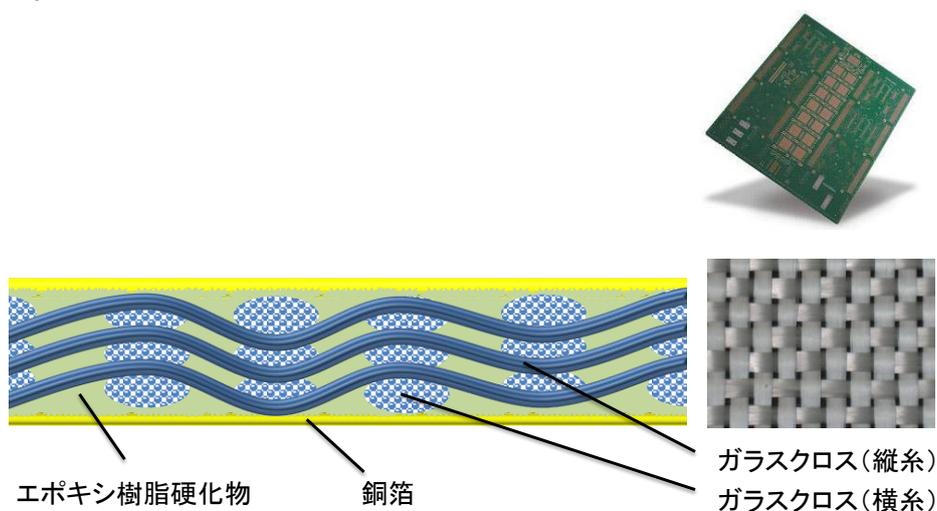


図 1-22. ガラスエポキシ積層板 (FR-4) の断面図

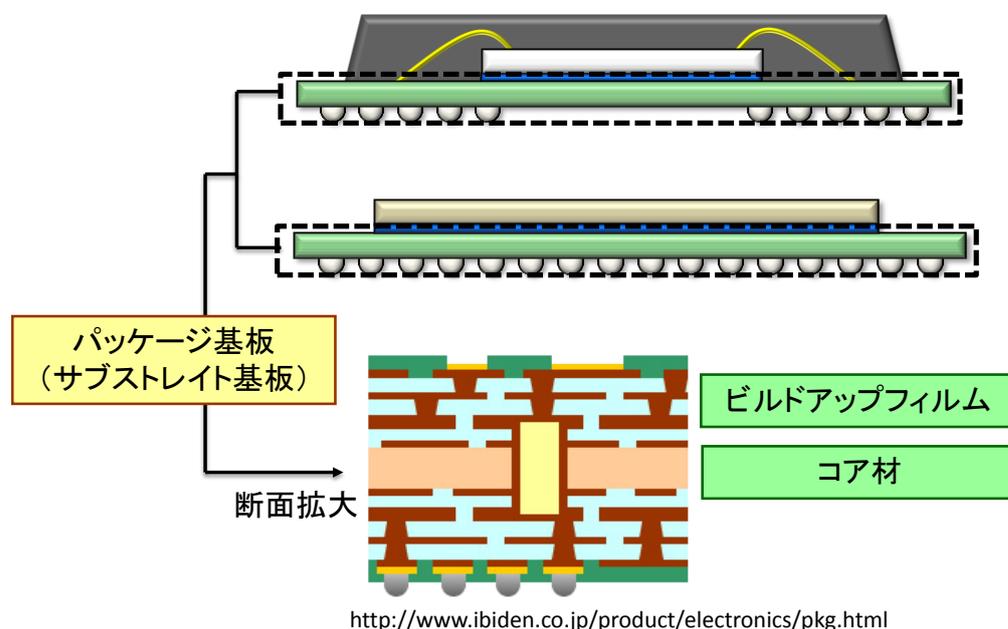


図 1-23. BGA (Ball Grid Array) 構造

1. 2. 6. 3. 環境対応

電子部材の共通の役割として環境対応が挙げられる。1990年代後半からは、環境問題への関心が高まり、科学的な論拠は別にして燃焼時のダイオキシンの発生リスクの観点からハロゲン化合物の削減が要求された。また、鉛はんだの使用の制限を含む RoHS 指令から、鉛フリーはんだ切り替えに伴うリフロー温度の更なる高温化への対応が急務となった。臭素系難燃剤やアンチモンにかわり検討されたのがリン化合物や金属水酸化物である。しかし、封止材分野では 2000 年の初めに被膜した赤リン化合物を用いた封止材で耐湿信頼性の問題が発生したことから⁴⁰⁾、所謂ノンハロ・ノンリンと呼ばれる樹脂の構造を工夫することで封止材を難燃化する手法が検討された。難燃特性は無機充填材の配合量によっても変化するため、シリカ充填量の少ない組成では難燃性と特性のバランスの改良が現在も進められている。一方、プリント配線板では、ハロゲン化合物の削減としては燐系難燃剤が主に使用されている。

第 1 章

1.3. 引用文献

- 1) 竹市 力, “高機能デバイス用耐熱性高分子材料の最新技術, 第 1 章 第 1 節 耐熱性プラスチックの分子設計”, pp.7-8, シーエムシー出版, 2011
- 2) 新保正樹編, “エポキシ樹脂ハンドブック”, p.425, 日刊工業新聞社 (1987).
- 3) 白井博, 色材, **47**, 25-35, (1974).
- 4) 垣内弘, “新エポキシ樹脂”, p.4, p.17, 昭晃堂 (1985).
- 5) Whan Gun Kim, Ji Yoon Lee, and Kyung Y. Park, *J. Polym. Sci., Part A : Polymer Chemistry*, **31**, 633-639 (1993).
- 6) M. Ogata, N. Kinjo, and T. Kawata, *J. Appl. Polym Sci.*, **45**, 583-601 (1993).
- 7) 垣内弘, “新エポキシ樹脂”, p108, 昭晃堂 (1985).
- 8) 小椋一郎, “特殊半導体パッケージ(BGA)用絶縁部材のための新規高性能エポキシ樹脂の開発研究”, 東京工業大学博士論文 (2010).
- 9) 室井宗一, 石村秀一, “入門エポキシ樹脂”, 高分子刊行会 (1988).
- 10) “総説エポキシ樹脂 1 巻基礎編 I”, エポキシ樹脂技術協会編, pp.49-68, エポキシ樹脂技術協会 (2003).
- 11) Chun-Shan Wang and Zeng-Kun Liao, *Polymer Bulletin*, **25**, 559-565 (1991).
- 12) ザ・ダウ・ケミカルカンパニー, 特許第 2656952 号
- 13) 住友化学工業株式会社, 特許第 1427013 号
- 14) 東都化成株式会社, 特許第 3044412 号
- 15) 日本化薬株式会社, 特許第 2732162 号
- 16) 大日本インキ化学工業株式会社, 特許第 3458465 号
- 17) 火災調査研究発表概要集, **22**, 145-156, (1993).
- 18) DIC 株式会社, 特許第 4874494 号
- 19) N. Kinjo, M. Ogata, K. Nishi, and A. Kaneda, *Advances in Polymer Science*, **88**, pp.3-6, Springer-Verlag (1989).
- 20) 日経マイクロデバイス, 4 月号, 90-96 (1996).
- 21) 小椋一郎, 半導体封止材用材料の開発と信頼性技術, 第 1 章 第 1 節および第 2 節, pp.9-14, pp.64-67, 技術情報協会 (2000).
- 22) 石井利昭, “高機能デバイス用耐熱性高分子材料の最新技術, 第 2 章 , 4, パワーデバイス実装と半導体封止材料”, pp.84-92, シーエムシー出版 (2011).
- 23) 宝蔵寺裕之, エレクトロニクス実装学会誌, **15**, 374-378 (2012).
- 24) Y. Nakajima, et al, Proceeding of 11th Symposium on

第 1 章

- “Microjoining and Assembly Technology in Electronics”, 433 (2005).
- 25) T. Okumura, et al, Proceeding of 15th Symposium on “Microjoining and Assembly Technology in Electronics”, 91 (2009).
- 26) 平野尚彦, 真光邦明, 奥村知巳, デンソーテクニカルレビュー, **16**, 30-37 (2011).
- 27) 新帯亮, 成形加工, **20**, 850-853 (2008).
- 28) 菊池正雄, 中島泰ほか, 三菱電機技報, **84**, No.4, p.24 (2010).
- 29) TOYOTA Global Newsroom (2015 年 1 月 29 日).
<http://newsroom.toyota.co.jp/en/detail/5725437>
- 30) 有田和郎, エレクトロニクス実装学会誌, **16**, 352-358 (2013).
- 31) 高木清, “プリント配線技術の動向”, プリント回路技術便覧 第 3 版, pp.42-60, (社) エレクトロニクス実装学会 (2006).
- 32) A.Takahashi, N.Ooki, A.Nagai, H.Akahoshi, A.Mukoh, M.Wajima, IEEE Trans.CHMT. 15, 418 (1992).
- 33) K. Takagi, “Build-up tasohaisenngijyutu”, Nikkankogyo -shinbunsha, 10 (2000).
- 34) 小椋一郎, “エビキタス時代へのエレクトロニクス材料, 第 3 編 第 14 章 エポキシ樹脂の高性能化”, pp.155-165, シーエムシー出版 (2003).
- 35) 高木清, “エレクトロニクス実装用高機能性基板材料, 序論 第 1 章 プリント配線板および技術動向”, シーエムシー出版 (2005).
- 36) 竹内寛, 有田和郎, 第 59 回ネットワークポリマー講演討論会要旨集, p85 (2008).
- 37) K. Oota and M. Saka, *Polym. Engineering and Science*, **41**, 1373-1379 (2001).
- 38) 中村正志, 辻隆行, 橋本羊一など, 松下電工技報 2 月号, pp.60-65 (2004)
- 39) 見山克己, エレクトロニクス実装学会誌, **17**, 342-347 (2014).
- 40) 日経マイクロデバイス, 11 月号, 64-71 (2002).

第 2 章

エポキシ樹脂の高耐熱化を探索する基礎検討

第2章

2.1. 緒言

エポキシ樹脂硬化物の耐熱性，特にガラス転移温度に代表される物理的耐熱性に関する分子構造因子としては官能基濃度（エポキシ基濃度），官能基数（エポキシ基数），剛直性骨格，高対称性骨格，立体障害，強分極性基が挙げられている¹⁾。官能基濃度と官能基数は，架橋密度に密接に関係しており，それらが高めることによって硬化物のガラス転移温度を高められる。剛直性骨格，高対称性骨格および立体障害構造は，高温環境下で起きやすくなるミクロブラウン運動の抑制に働く，強分極性基は，エポキシ樹脂硬化物中の水酸基と水素結合を形成し，ミクロブラウン運動の抑制に機能する。従って，エポキシ樹脂の高耐熱性化の手段は，これらの構造的因子の増大を図ることである。高耐熱性エポキシ樹脂の代表格はノボラック型である。これは高官能基濃度，多官能基数，剛直骨格などの高耐熱性化条件を満足している。ノボラック型において，ガラス転移温度をさらに高める手段は，官能基数の増加である。即ち原料フェノール樹脂の製造工程で，フェノール類モノマーとホルムアルデヒドとの反応比率の調整によって，繰返し数の増加を図ると，これから得られる硬化物の架橋密度を増強することができ，結果として高ガラス転移温度化を実現できる。また用いるフェノール類にハイドロキノンやレゾルシンのような2価フェノール類を用いると，加えて官能基濃度の増加も図れるもので，一層高いガラス転移温度化の実現も可能となる。

一方，熱分解温度に代表される化学的耐熱性に対するエポキシ樹脂の分子構造要因については，古くからグリシジルエーテル由来の脂肪族エーテル酸素部分や，ノボラック構造のメチレン部分が分解されやすい部位として報告されており（図 2-1）^{2), 3)}，最近の量子計算化学においてもこの分解機構は支持されている⁴⁾。一般に熱分解温度は前記のガラス転移温度より遙かに高温であるため，ミクロブラウン運動の抑制とは別の機構で耐熱性を付与する必要がある。例えば上記したノボラック型の例のように，ガラス転移温度の向上を目的とした官能基濃度の増加や繰返し数の増加による手法では，フェニレンエーテル濃度やメチレン結合の増大に直結するため，物理的耐熱性と化学的耐熱性の傾向が一致しない例は多い（表 2-1）⁵⁾。即ち，分子構造要因としては熱分解しづらい構造を導入することでグリシジルエーテル濃度を減少させることが重要となる。例えば，メチレン結合をジシクロペンタジエン残基に置換してグリシジルエーテル濃度を減少させた場合は，5%重量減少温度の上昇が認められるが，フェノール核にメチル基を導入してグリシジルエーテル濃度を減少させた場合は，むしろ5%重量減少温度は低下する事例はとて興味深い（表 2-2）⁵⁾。

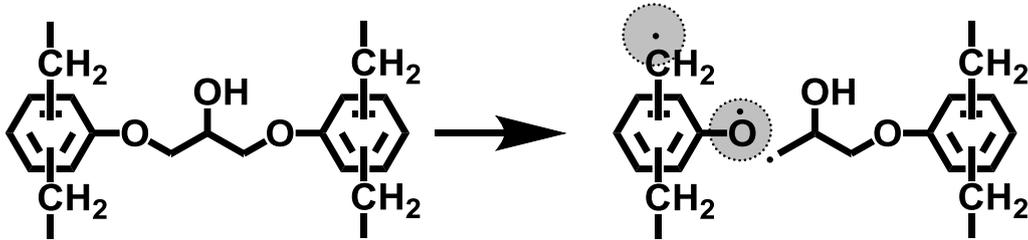


図 2-1. エポキシ樹脂硬化物の代表的な熱分解機構

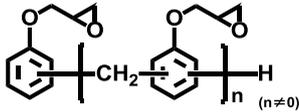
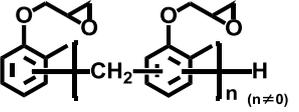
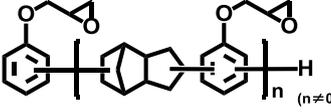
表 2-1. 物理的耐熱性と化学的耐熱性の傾向が一致しない例

エポキシ樹脂	ガラス転移温度 (DMA, °C)	5%重量減少温度 (TG-DTA, °C)
	125	396
	199	393

- Hardener : Phenol novolac resins, PHENOLITE TD-2131 (SP=80°C)
Stoichiometric ratio
- Accelerator : 2E4MZ 0.5 phr
- Curing schedule : 175°C/5hr
- TGA condition : Heating rate 5°C/min, Under Air 100mL/min

第 2 章

表 2-2. 各種多官能型エポキシ樹脂の硬化物熱分解温度

エポキシ樹脂	エポキシ当量 (g/eq.)	5%重量減少温度 (TG-DTA, °C)
	186	393
	211	385
	259	411

- Hardener : Phenol novolac resins, PHENOLITE TD-2131 (SP=80°C)
Stoichiometric ratio
- Accelerator : 2E4MZ 0.5 phr
- Curing schedule : 175°C /5hr
- TGA condition : Heating rate 5°C /min, Under Air 100mL/min

2.2. 目的

本研究の目的は、エポキシ樹脂硬化物の耐熱性に関する基礎物性指針の構築である。得られた基礎物性指針は、目標機能を付与された新規エポキシ樹脂の分子設計の基礎となる。分子設計が明確になされれば、エポキシ樹脂の性能はさらに向上していくと考えられる。

そこで本章では、経験的な根拠に基づき、事前に抽出した構造因子と物性との関係を定量的に把握できるような実験方法を設計して検討した。

はじめに物理的耐熱性に関して、官能基濃度の異なる各種アルキルフェノールノボラック型エポキシ樹脂(平均官能基数は概ね 3 に統一)と、平均官能基数の異なる *o*-クレゾールノボラック型エポキシ樹脂(官能基濃度は概ね 5meq./g に統一)を用いて架橋密度とその他の重要特性の関係を明かにし、それぞれを比較することで、官能基濃度および官能基数がガラス転移温度やその他の重要特性におよぼす影響をそれぞれ分離して定量的に解析した結果を報告する。尚、参考として図 2-2 に官能基数、官能基濃度およびエポキシ当量の定義とそれぞれの関係を示す。官能基数と官能基濃度は何れも硬化後の架橋密度に直結する因子であるが、それぞれの定義は独立していることが分かる(一方、官能基濃度はエポキシ当量の逆数であり、本章ではエポキシ当量の実測値から算出している)。

第 2 章

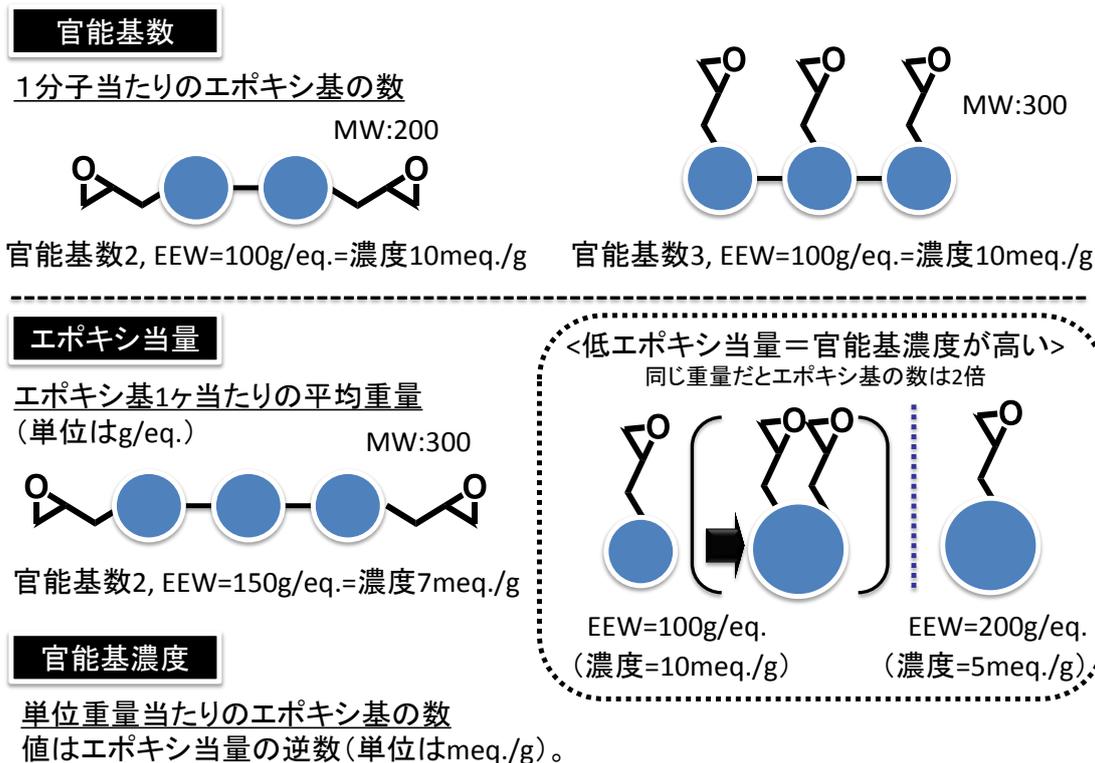


図 2-2. 官能基数, 官能基濃度, エポキシ当量の定義

一方, 化学的耐熱性に関しては表 2-1 に示した通り, 官能基数を大きく変化させても, 分解温度に大きな変化が認められないことから, 市販の様々な構造のエポキシ樹脂を用いて検証した結果を報告する。

尚, 検討した重要特性としては, 電子部材向け要求機能に直結すると考えられるガラス転移温度に加え, 硬化性, 吸湿性, 誘電特性および熱膨張性を選定した。

硬化性は成形サイクルの短縮から生産性に直結する項目であり, ガラス転移温度は, 硬化物の強度, 熱変形率, 接着力などの特性が変化する温度であり, 金型離型性のみならず, デバイスの耐熱信頼性を担保する最重要項目である。

エポキシ樹脂硬化物の吸湿水分は様々な不良の原因になる。はんだ付けのためのリフロー工程では, 吸湿水分が高温で急激に膨張するため, この膨張に伴い発生した応力がクラックや界面剥離などの重大な不良を起こす。また吸湿水分はイオン性不純物の拡散を助長し, 金属腐食やマイグレーションの原因にもなる。従って広範な分野における信頼性改善に対して低吸湿性エポキシ樹脂が強く求められている。

一方, 信号処理速度を高めるために高周波領域 (GHz 帯) で作動する電子デバイスが近年, 増加傾向にあるが, 高周波領域の処理では伝送損失が大きくなる問題が起きている。伝送損失の低減を図る手段として絶縁材料の低誘電率化と低誘電正接化が求められる。またパワー半導体デ

第 2 章

バイスでは，封止材と，これに微量存在する気泡との誘電率差から生じる電界により，部分放電が発生し，最終的に絶縁破壊に繋がることが知られているが，封止材の誘電率を低下させ，空気（誘電率 = 1）との差を縮めることが絶縁破壊の抑制に繋がるため重要である。

熱膨張性は寸法安定性に大きく影響する物性である。エポキシ樹脂硬化物は温度変化によって膨張や収縮するため，この結果として寸法変化が起こる。通常，エポキシ樹脂は熱膨張係数が小さい金属やガラスなどの基材と密着させて使われるが，厳しい冷熱サイクルを受けると寸法変化の差から接着界面に応力が起きる。その応力が機械強度や接着力を上回るとクラックや界面剥離などの致命的な不良が起こる。特に自己発熱によりモジュール内部で急激な冷熱サイクルを繰り返すパワー半導体デバイスでは，寸法変化に各構成材料が追従できず，界面剥離から生じる空隙を起点に絶縁破壊などの重大な不良が起こる。このため，これら問題の解決手段として低熱膨張性エポキシ樹脂が強く要求されている。

このような基礎研究は，過去にも例はあるが^{6), 7)}，一般的な BPA ベースの 2 官能型エポキシ樹脂を用いたものが多く，多官能型エポキシ樹脂の構造因子の影響を系統的に調べた例は少ない。BPA 型エポキシ樹脂は繰り返し数を調整することで容易に官能基濃度を変更することが可能であり，例えば表 2-3 に示したデータによると，官能基濃度を約 2.5 倍に高めることにより硬化物のガラス転移温度が 25°C 向上している¹⁾。

表 2-3. BPA 型エポキシ樹脂におけるエポキシ当量と硬化物 T_g の関係

n	E.E.W.	T _g	
		Phenol novolac *	Imidazole **
0.1	188 g/eq.	145	183 °C
2.2	480 g/eq.	120	130 °C

* Phenol novolac

- Hardener : PHENOLITE TD-2131 (SP=80°C)
- Accelerator : TPP 1.0 phr
- Curing schedule : 175 °C/5hr

** Imidazole

- Hardener : 2E4MZ 2.0phr
- Curing schedule : 150 °C/2hr

第2章

更に前記した，官能基濃度の異なる各種アルキルフェノールノボラック型エポキシ樹脂（＝アルキル鎖長の変更により官能基濃度を調整）の比較として，*o*-クレゾールノボラック樹脂とエピクロロヒドリンの反応モル比を調整することによって合成された官能基濃度の異なるエポキシ樹脂（5種類）の物性を評価した。この方法で官能基濃度を調整した場合，官能基濃度の減少に伴い生成する分子間（あるいは分子内）架橋構造由来の水酸基濃度が樹脂中に増加する特徴がある（第1章反応式 1-3 参照）。これは商業的に最も活用されている方法であるため，前記したアルキル鎖長にて調整する方法との違いを明確化する目的がある。また，分子構造を比較する目的で DMSO を溶媒に用いて官能基濃度を高めたエポキシ樹脂も合成した。

尚，重要特性の一つの難燃性に関しては，燃焼し易いエポキシ基濃度に強い影響を受けるので，官能基濃度の高い高耐熱性エポキシ樹脂は，難燃性が低いものが多い。実際，今回の各種ノボラック型エポキシ樹脂を用いた場合，全ての検体で燃焼してしまい検証が困難であったため，小椋らのデータ⁸⁾を引用し，本章最後に構造因子の変化量と難燃性の変動量を記載した。

2.3. 実験

2.3.1. 原料

平均官能基数を約 3 に統一した各種アルキルフェノールノボラックは全て DIC 株式会社製の試作品である次の合計 8 種類を用いた。フェノールノボラック樹脂（**PN**，水酸基当量 102g/eq.），*o*-クレゾールノボラック樹脂（**OCN-3.0**，水酸基当量 120g/eq.），*p-t*-ブチルフェノールノボラック樹脂（**PTBPN**，水酸基当量 165g/eq.），*p-t*-オクチルフェノールノボラック樹脂（**POP**，水酸基当量 214g/eq.），*p*-ドデシルフェノールノボラック樹脂（**PDPN**，水酸基当量 275g/eq.），*p*-クミルフェノールノボラック樹脂（**PCPN**，水酸基当量 220g/eq.），*o-s*-ブチルフェノールノボラック樹脂（**OSBPN**，水酸基当量 159g/eq.），*o-t*-ブチルフェノール樹脂（**OTBPN**，水酸基当量 159g/eq.）。

一方，平均官能基数と物性の関係検証用の *o*-クレゾールノボラック樹脂は，上記の **OCN-3.0**（平均官能基数 3.0）に加え，次に示す DIC 株式会社の試作品である平均官能基数 2.5 および 4.0，5.0 のものを用いた。*o*-クレゾールノボラック樹脂（**OCN-2.7**，水酸基当量 120g/eq.），*o*-クレゾールノボラック樹脂（**OCN-4.0**，水酸基当量 120g/eq.），*o*-クレゾールノボラック樹脂（**OCN-5.0**，水酸基当量 120g/eq.）。

他の原料としては工業品のエピクロロヒドリン（ECH：ダイソー株式会社製），48%水酸化ナトリウム（旭硝子株式会社製），イソプロピルア

第2章

ルコール (IPA: 株式会社トクヤマ製), 4-メチル-2-ペンタノン (MIBK: Shell Chemicals Co.製)をそのまま用いた。DMSO は和光純薬工業製の特級試薬をそのまま使用した。

硬化物作製には, 硬化剤としてフェノールノボラック樹脂 (硬化剤 A: DIC 株式会社製, **PHENOLITE TD-2131**, 水酸基当量 104g/eq., 軟化点 80°C) を用い, 促進剤にはトリフェニルホスフィン (北興化学工業株式会社製, TPP) を使用した。

2.3.2. 測定

2.3.2.1. 構造解析

各種アルキルフェノールノボラック型エポキシ樹脂の分子構造を FT-IR スペクトル (日本分光株式会社製, Herschel FT/IR-500, KBr 錠剤法), ^{13}C -NMR スペクトル (日本電子株式会社製, JNM FX-200, 溶媒: DMSO- d_6) を用いて同定した。

o-クレゾールノボラック型エポキシ樹脂の分子構造を FT-IR スペクトル (日本分光株式会社製, Herschel FT/IR-550, フィルム透過法 (臭化カリウム窓板使用)), ^{13}C -NMR スペクトル (日本電子株式会社製, JNM GSX-270, 溶媒: DMSO- d_6) および TOF-MASS スペクトル (島津/Kratos 製, KOMPACT-MALDI VI, マトリックス: Dithranol, カチオン化剤: Ag TFA, 溶媒: THF) で同定した。

2.3.2.2. 物理性状

エポキシ当量を過塩素酸法 (JIS K-7236), 軟化点を環球法 (JIS K-7234), 熔融粘度を ICI 粘度計 (Research equipment LTD.製, ICI CONE & PLATE VISCOMETER, 測定温度: 150°C, 50Hz) でそれぞれ測定した。平均核体数を GPC (東ソー株式会社製, HLC-802A GPC または HLC-8220 GPC, カラム: TSK-GEL G2000H_{XL}×2, G3000H_{XL}, G4000H_{XL}, 溶出溶媒: THF, 流速: 1.0mL, カラム温度 40°C) より算出した。

2.3.2.3. 硬化物物性

ゲルタイムは, 175°C に加熱した電熱鉄板 (キュアプレート) 上で 10g の配合物をテフロン棒を用いて練り, 配合物のタック性が失われるまでの時間を測定した。ガラス転移温度 (T_g) は, 動的粘弾性測定装置 (レオメトリック株式会社製, 固体粘弾性測定装置, RSA-2, 二重カンチレバー法, 周波数: 1Hz, 昇温速度: 3°C/分) を用いて測定した。また架橋密度については, 同機を用いて測定したゴム状態での貯蔵弾性率 ($T_g + 40^\circ\text{C}$) の値からゴム弾性理論式⁹⁾を用いて算出した。熱膨張係数 (α_1)

第 2 章

は熱機械分析装置（セイコー電子社製，TMA-120，昇温速度：3℃/分）を用いて測定した。飽和吸湿率は 75mm×25mm×2.5mm の試験片を 85℃/85%RH 条件の恒温恒湿装置内で 300 時間処理して，その後の重量増加率から算出した。誘電率および誘電正接はアジレントテクノロジー株式会社製の容量法式測定装置（周波数：1MHz）を用いて測定した。

2.3.3. 合成

2.3.3.1. 官能基濃度（エポキシ基濃度）の検証用の各種アルキルフェノールノボラック型エポキシ樹脂の合成（図 2-3）

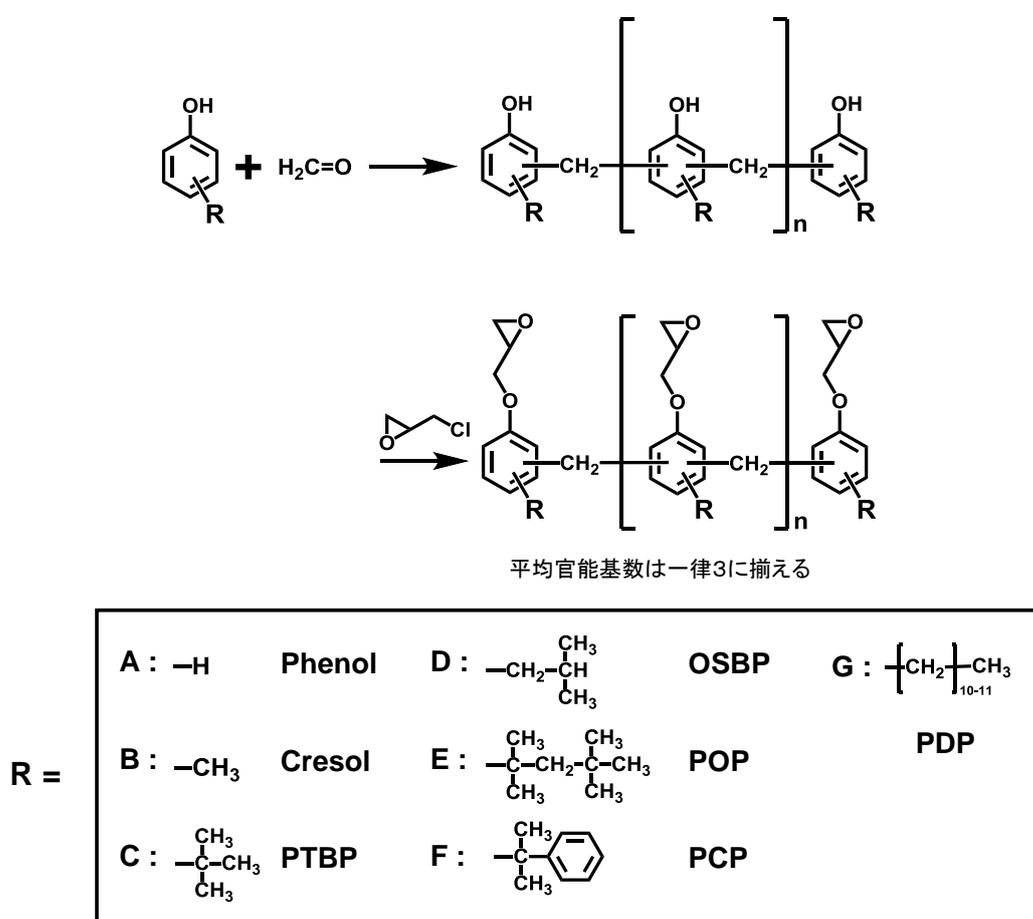


図 2-3. 各種アルキルフェノールノボラック型エポキシ樹脂の合成

各種アルキルフェノールノボラック樹脂を原料中間体として，水酸基に対して 3.5 倍モル量のエピクロロヒドリンと 20%水酸化ナトリウム水溶液を用いてエポキシ化を行った。尚，20%水酸化ナトリウム水溶液は 48%水酸化ナトリウム水溶液とイオン交換水にて調製した。

攪拌装置，加熱装置および下部に分液のためのコックを装着した 1L 四つ口フラスコに温度計，冷却装置，滴下ロートを取り付け，窒素気流

第 2 章

下、各種アルキルフェノールノボラック樹脂（1当量）とエピクロロヒドリン 323.8g（3.5mol：水酸基に対して 3.5 倍モル量）およびイソプロピルアルコール（97g）を投入し、40℃まで加熱し溶解した。溶解後、20%水酸化ナトリウム水溶液 20.0g（0.1mol）を添加し 45℃で 4 時間反応を行った。ついで 45℃で 20%水酸化ナトリウム水溶液 60.0g（0.3mol）を 1 時間で滴下した。ついで 60℃まで 30 分間で昇温し、60℃で 20%水酸化ナトリウム水溶液 140.0g（0.7mol）を 1.5 時間で滴下し、滴下終了後に 1 時間攪拌を行った。反応終了後、攪拌を停止し、フラスコ内で分離した水層を棄却した。攪拌を再開し、150℃に昇温しつつ減圧蒸留を行うことにより反応系中に残存するエピクロロヒドリンとイソプロピルアルコールを留去した。フラスコに残ったエポキシ樹脂を 4-メチル-2-ペンタノンに溶解し、イオン交換水にて洗浄した後、4-メチル-2-ペンタノンを減圧留去することにより目的の各種アルキルフェノールノボラック型エポキシ樹脂を得た（以降、原料中間体のアルキルフェノールノボラックの略字の先頭に“E-”と付与したものをエポキシ化物の略字とする）。得られた *p-t*-ブチルフェノールノボラック型エポキシ樹脂

（**E-PTBPN**）の ^{13}C -NMR スペクトルを図 2-4 に、FT-IR スペクトルを図 2-5 に、各種アルキルフェノールノボラック型エポキシ樹脂のエポキシ化前後の GPC チャート比較を図 2-6～2-9 に、物理性状値を表 2-4 に示す。

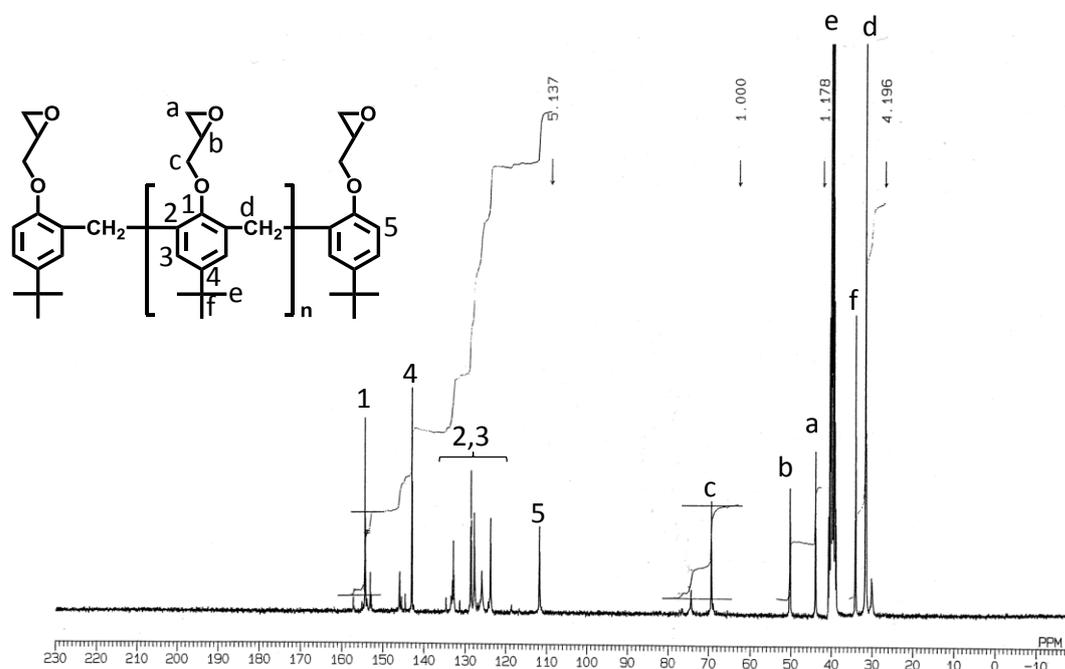


図 2-4. *p-t*-ブチルフェノールノボラック型エポキシ樹脂の ^{13}C -NMR スペクトル
(溶媒: $\text{DMSO}-d_6$, 測定温度: 室温)

第 2 章

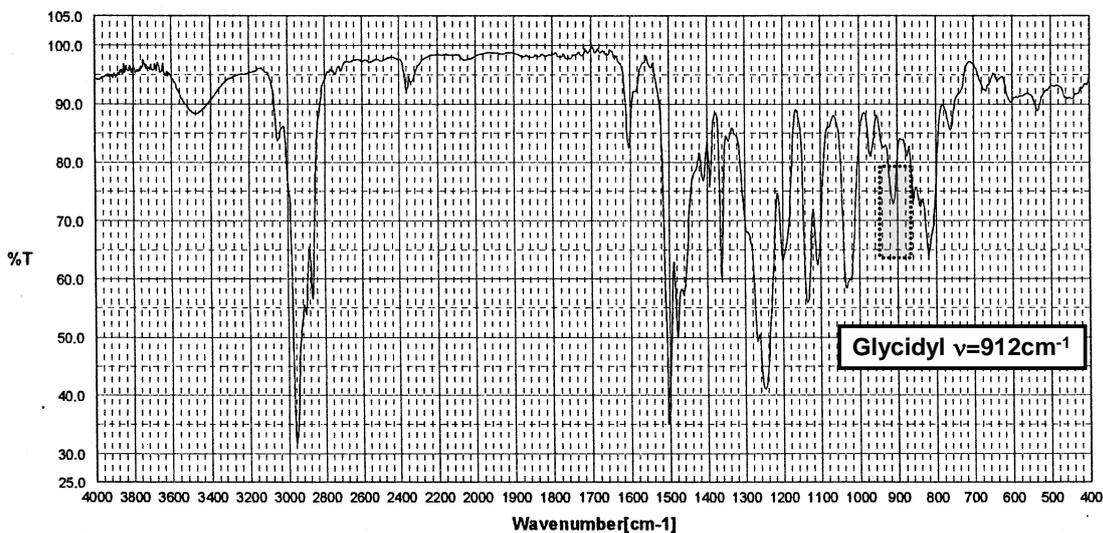


図 2-5. *p-t*-ブチルフェノールノボラック型エポキシ樹脂の FT-IR スペクトル

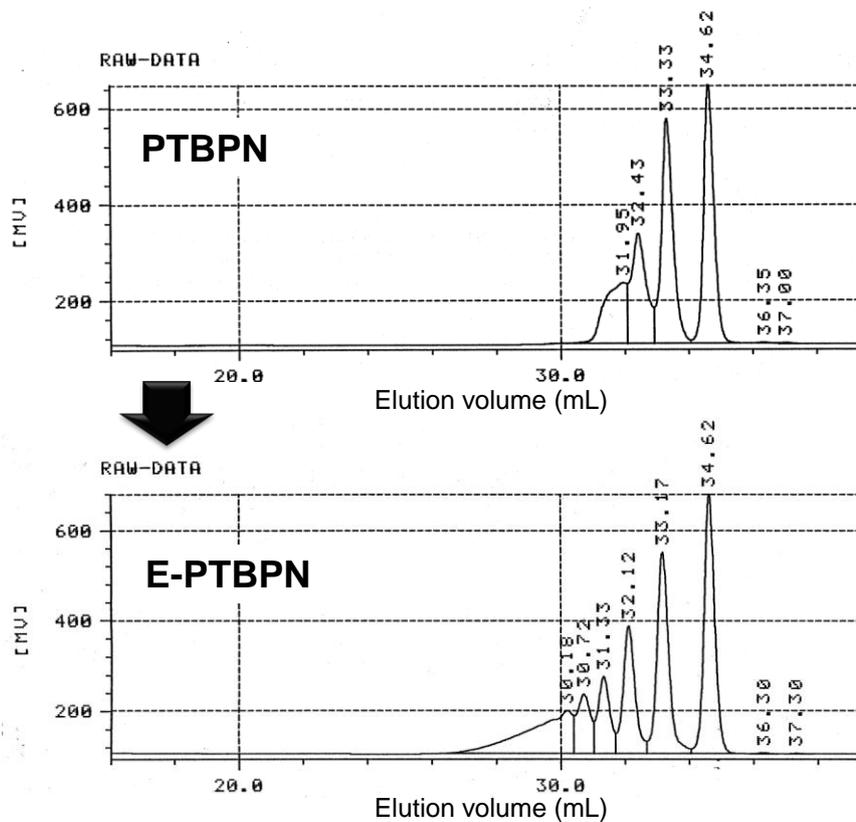


図 2-6. *p-t*-ブチルフェノールノボラック樹脂のエポキシ化前後の GPC チャート

第 2 章

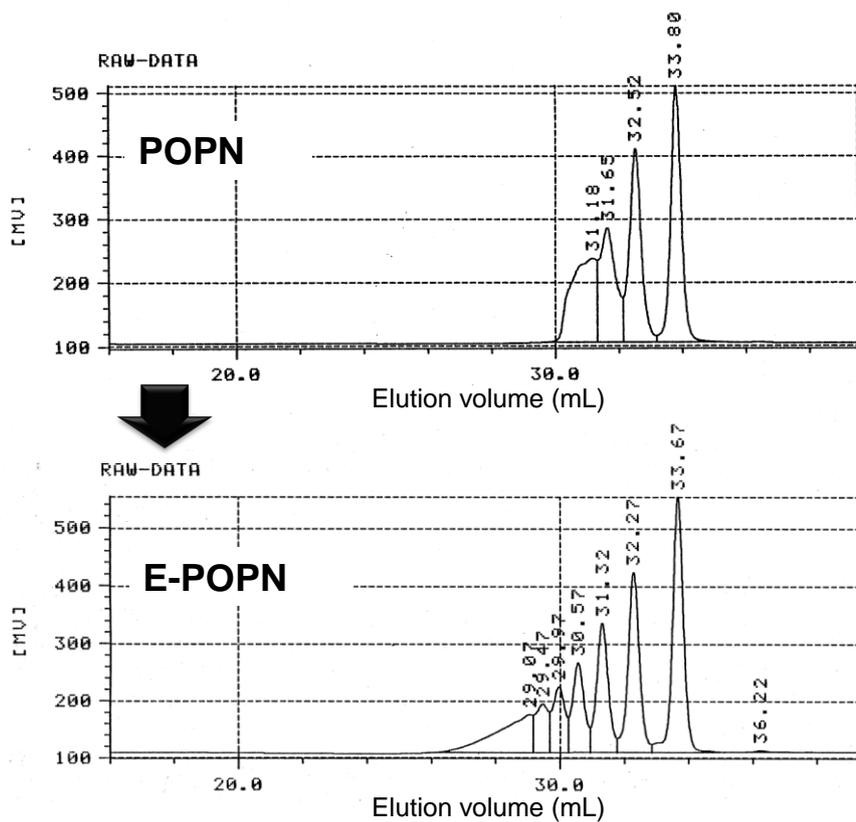


図 2-7. *p-t*-オクチルフェノールノボラック樹脂のエポキシ化前後の GPC チャート

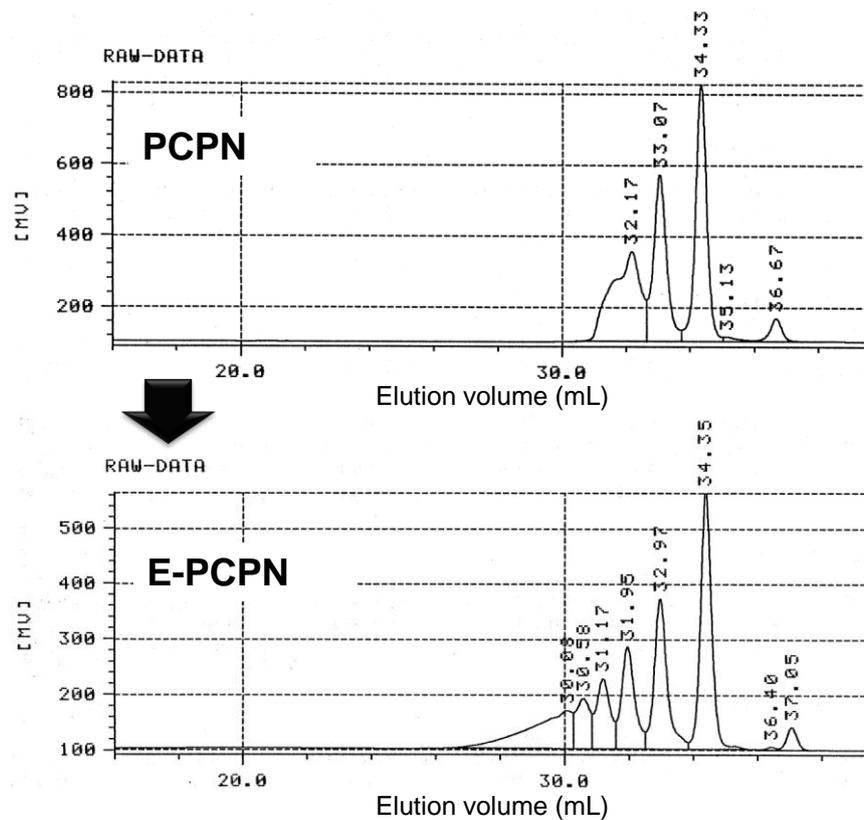


図 2-8. *p*-クミルフェノールノボラック樹脂のエポキシ化前後の GPC チャート

第 2 章

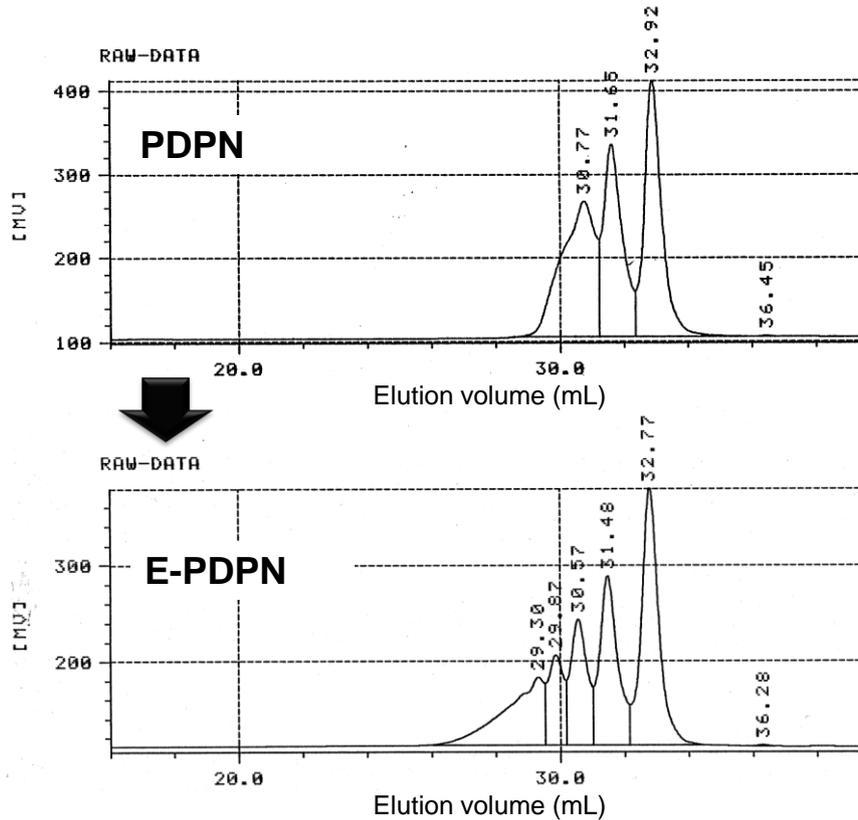


図 2-9. *p*-ドデシルフェノールノボラック樹脂のエポキシ化前後の GPC チャート

表 2-4. 各種アルキルフェノールノボラック型エポキシ樹脂の物理性状値

		A	B	C	-	D	E	F	G
単位		E-PN	E-OCN-3.0	E-OSBPN	E-OTBPN	E-PTBPN	E-POPEN	E-PCPN	E-PDDPN
原料中間体 平均官能基数		3.4	3.0	2.9	3.3	3.3	2.9	3.0	2.6
エポキシ当量	g/eq.	175	199	288	497	291	365	359	466
エポキシ当量の理論比		1.11	1.13	1.34	2.31	2.31	1.32	1.35	1.30
150°C 溶融粘度	mPa·s	0.4	0.3	0.4	4.0	0.7	1.7	0.8	0.7
軟化点	°C	38	40	38	96	67	62	54	42

第 2 章

2.3.3.2. 平均官能基数（エポキシ基数）の検証用の *o*-クレゾールノボラック型エポキシ樹脂の合成（図 2-10）

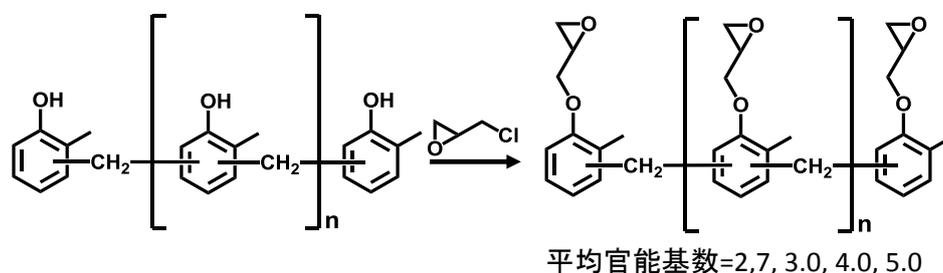


図 2-10. 平均官能基数の異なる *o*-クレゾールノボラック型エポキシ樹脂の合成

平均官能基数 3.0 の *o*-クレゾールノボラック樹脂 (**OCN-3.0**)に加え、平均官能基数 2.7 の *o*-クレゾールノボラック樹脂 (**OCN-2.7**, 水酸基当量 120g/eq.), 平均官能基数 4.0 の *o*-クレゾールノボラック樹脂 (**OCN-4.0**, 水酸基当量 120g/eq.), 平均官能基数 5.0 の *o*-クレゾールノボラック樹脂 (**OCN-5.0**, 水酸基当量 120g/eq.) を原料中間体として、水酸基に対して 3.5 倍モル量のエピクロロヒドリンと 20%水酸化ナトリウム水溶液を用いて 2.3.3.1 と同様の操作でエポキシ化を行った。得られた各種 *o*-クレゾールノボラック型エポキシ樹脂のエポキシ化前後の GPC チャートを図 2-11～2-14 に物理性状値を表 2-5 に示す。

表 2-5. 平均官能基数の異なる *o*-クレゾールノボラック型エポキシ樹脂の物理性状

		a	b	c	d
単位		E- OCN- 2.7	E- OCN- 3.0	E- OCN- 4.0	E- OCN- 5.0
原料中間体 平均官能基数		2.7	3.0	4.0	5.0
エポキシ当量	g/eq.	196	199	201	206
エポキシ当量の理論比		1.11	1.13	1.14	1.17
150°C 熔融粘度	mPa·s	0.2	0.3	0.9	3.3
軟化点	°C	30	40	56	69

第 2 章

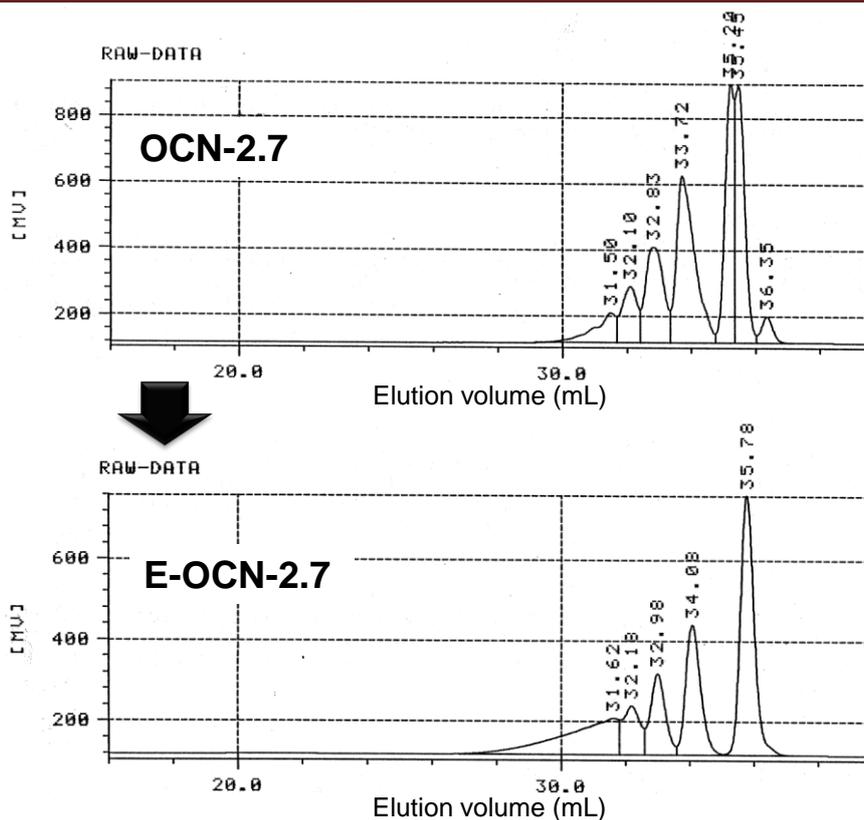


図 2-11. 平均官能基数 2.7 の
o-クレゾールノボラック樹脂のエポキシ化前後の GPC チャート

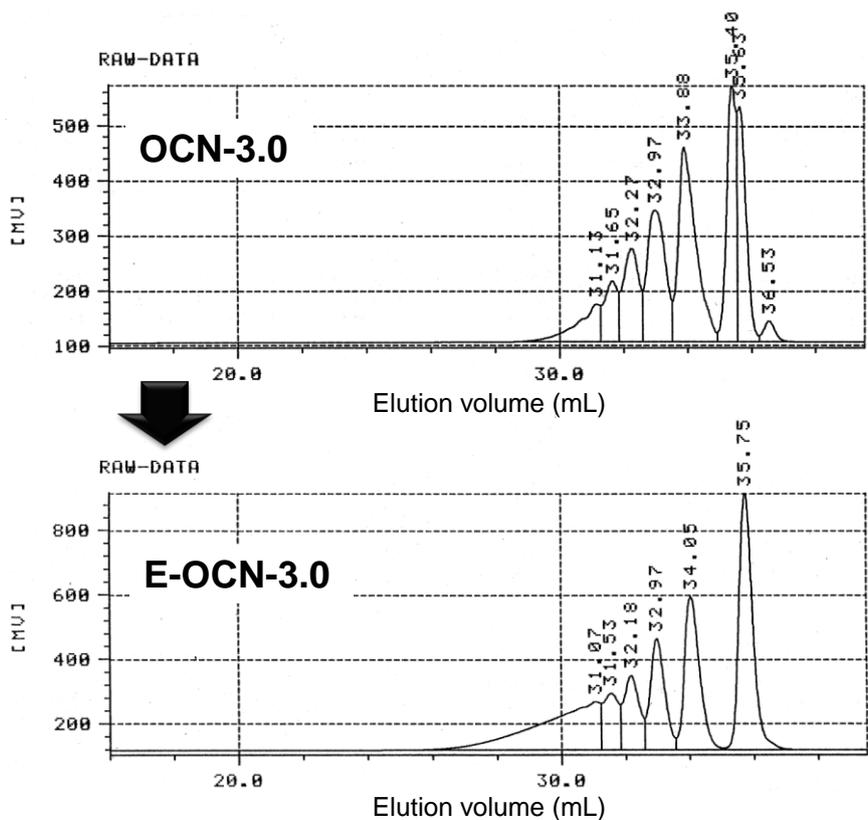


図 2-12. 平均官能基数 3.0 の
o-クレゾールノボラック樹脂のエポキシ化前後の GPC チャート

第 2 章

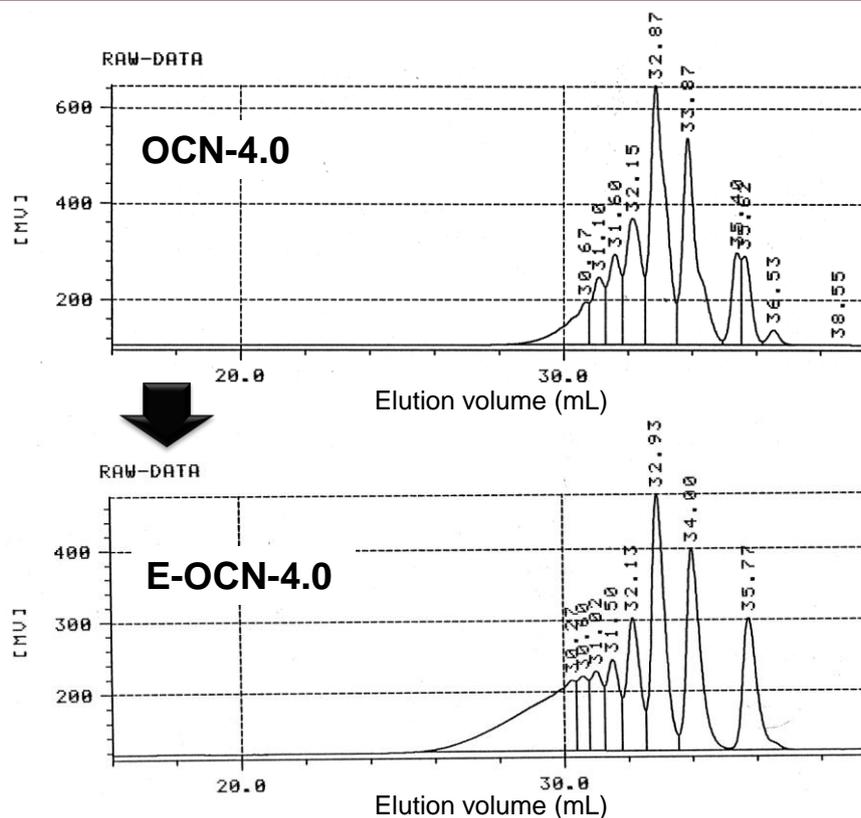


図 2-13. 平均官能基数 4.0 の
o-クレゾールノボラック樹脂のエポキシ化前後の GPC チャート

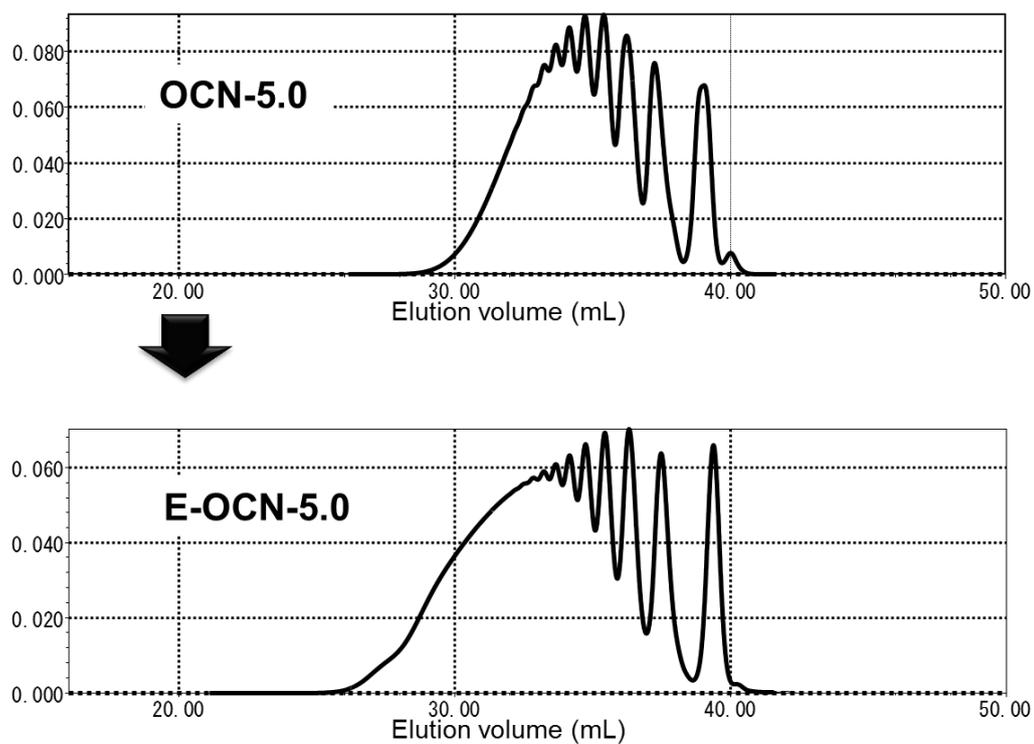


図 2-14. 平均官能基数 5.0 の
o-クレゾールノボラック樹脂のエポキシ化前後の GPC チャート

第2章

2.3.3.3. 比較用の官能基濃度（エポキシ基濃度）の異なる *o*-クレゾールノボラック型エポキシ樹脂の合成

2.3.3.1 で合成した、官能基濃度の異なる各種アルキルフェノールノボラック型エポキシ樹脂と物性挙動を比較する目的で、平均官能基数 5.0 の *o*-クレゾールノボラック樹脂（**OCN-5.0**）を原料中間体として、水酸基に対して 2.0, 2.5, 3.2, 3.5, 4.0 倍モル量のエピクロロヒドリンと 20%水酸化ナトリウム水溶液を用いて 2.3.3.1 と同様の操作でエポキシ化を行った。得られた各種 *o*-クレゾールノボラック型エポキシ樹脂の GPC チャートを図 2-15 に、物性性状値を表 2-6 に示す。

尚、市販の官能基濃度の高い *o*-クレゾールノボラック型エポキシ樹脂を想定し、4.0 倍モル量のエピクロロヒドリンを用いつつ、物性性状値を 2.5 倍モル量のエピクロロヒドリンを用いた合成品に近づけるため、予め分子量の大きい平均官能基数 5.7* の *o*-クレゾールノボラックを原料中間体に用いたものも合成した（表 2-6 中の※）。これは市販品を評価する際は、使用者は物性性状値の近い高エポキシ当量品と低エポキシ当量品を比較する機会が多いためである（即ち、使用者は表 2-6 中の 2 と※を比較することになる）。

表 2-6. 同一原料中間体から合成したエポキシ当量の異なる *o*-クレゾールノボラック型エポキシ樹脂の物性性状値

		1	2	3	4	5	※
単位		E-OCN-EE235	E-OCN-EE222	E-OCN-EE210	E-OCN-EE206	E-OCN-EE201	*E-OCN-EE202
原料中間体 平均官能基数		5.0					5.7*
ECH反応モル比		2.0	2.5	3.2	3.5	4.0	4.0
エポキシ当量	g/eq.	235	222	210	206	201	202
エポキシ当量の理論比		1.34	1.26	1.19	1.17	1.11	1.15
150°C 溶融粘度	mPa·s	12.3	6.1	3.8	3.3	2.4	5.4
軟化点	°C	84	76	72	69	65	75

第 2 章

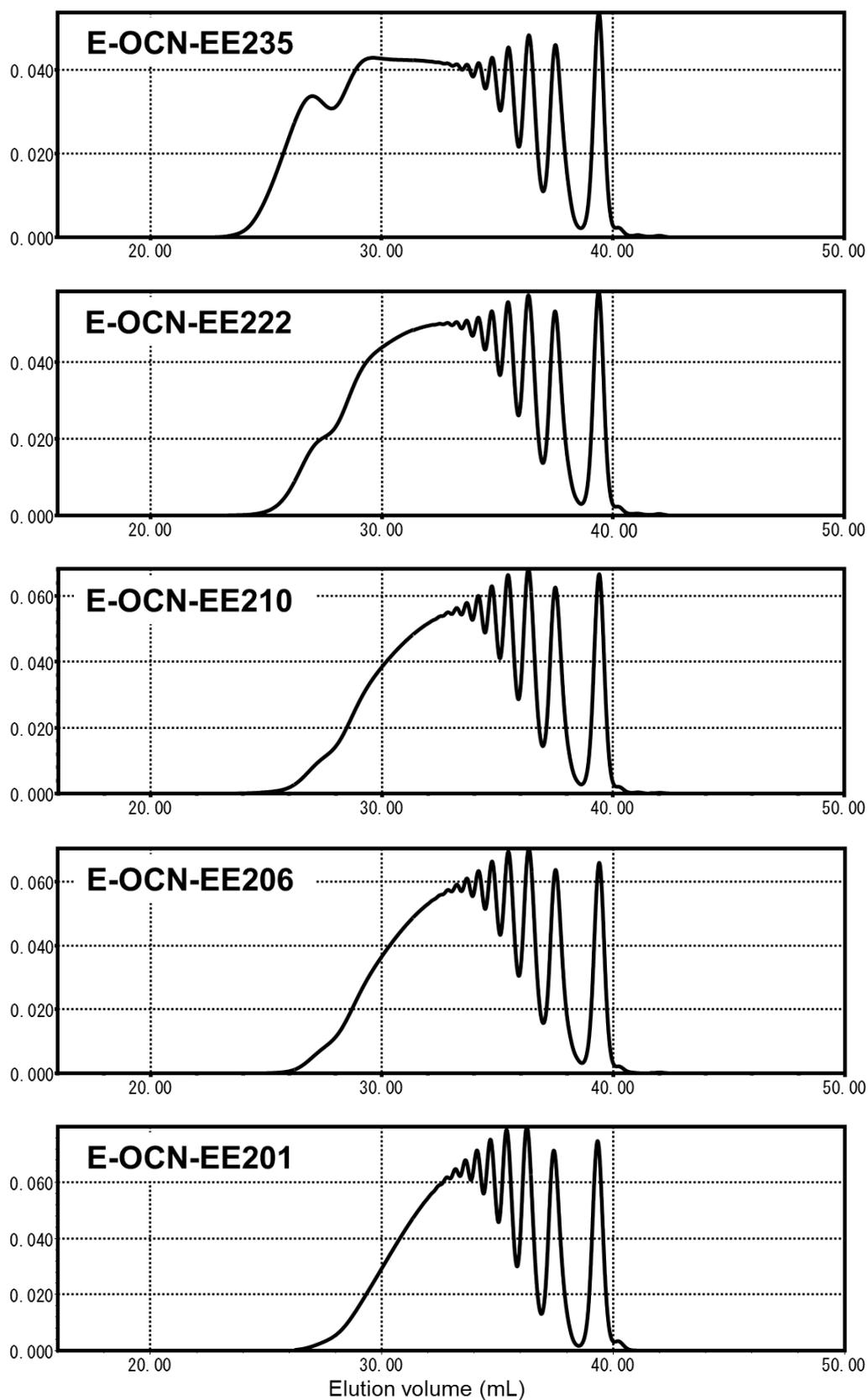


図 2-15. 同一原料中間体から合成したエポキシ当量の異なる
o-クレゾールノボラック型エポキシ樹脂の GPC チャート

第 2 章

2.3.3.4. 比較として DMSO を溶媒に用いて官能基濃度（エポキシ基濃度）を高めたエポキシ樹脂の合成

平均官能基数 5.0 の *o*-クレゾールノボラック樹脂（OCN-5.0）を原料中間体として、溶媒のイソプロピルアルコール（97g）を DMSO（323.8g）に変更し、水酸基に対して 3.5 倍モル量のエピクロロヒドリンと 20%水酸化ナトリウム水溶液を用いて 2.3.3.1 と同様の操作でエポキシ化を行った。

得られた *o*-クレゾールノボラック型エポキシ樹脂のエポキシ当量は 196g/eq. であった。

2.3.4. 硬化物試験片の作製

2.3.3. で得られた各種アルキルフェノールノボラック型エポキシ樹脂と硬化剤 A を用いて硬化物試験片を作製し、評価に使用した。促進剤としてはトリフェニルホスフィン樹脂全重量に対して 1 重量% 用いた。

まずエポキシ樹脂と硬化剤 A の当量配合物を 120℃ で熔融混合した後、促進剤を添加して均一混合した。これを冷却後に粉碎し厚みが 2.5mm となるような型枠に充填して、プレス成形機を用いて 150℃ で 10 分間の条件で熱硬化させた。その後 175℃ で 5 時間の条件で後硬化させた。比較検討用のエポキシ樹脂も同様の操作によって硬化させて試験片を作製した。

2.4. 結果と考察

2.4.1. 合成

2.4.1.1. 官能基濃度（エポキシ基濃度）の検証用の各種アルキルフェノールノボラック型エポキシ樹脂の合成

2.3.3.1. の記載に従い合成したフェノールノボラック型および *o*-クレゾールノボラック型エポキシ樹脂のエポキシ当量の実測値と理論エポキシ当量との比（エポキシ当量の理論比）が、商業的に流通しているエポキシ樹脂のそれと同じく 1.1~1.2 であった。これに対して、これらを除く各種アルキルフェノールノボラック型エポキシ樹脂のエポキシ当量の実測値と理論エポキシ当量との比は、1.3~1.4 と高い値であり、エポキシ化の際のエピクロロヒドリンとの反応において、フェノール性水酸基が何らかの反応阻害を受けていることを示唆させる結果となった。特にオルト位にアルキル基を有するタイプは強い立体障害が予想され、実際 *o-t*-ブチルフェノール型では、この比が 2.31 にもなることから、強い立体障害が伺える。一方、パラ位にアルキル基を有するタイプは、水酸基を内側に環状構造をつくる報告例¹⁰⁾もあり、水素結合による安定化がエ

第2章

ピクロロヒドリンとの反応において阻害を与えている可能性がある。

熔融粘度は概ね $1\text{mPa}\cdot\text{s}$ 前後となったが、*o-t*-ブチルフェノール型のみ大幅に高い値になった。これは上記したように強い立体障害の影響で残存したフェノール性水酸基の水素結合の影響と考えられ、このエポキシ化不足を理由に *o-t*-ブチルフェノール型は硬化物性評価から除外した。

2.4.1.2. 平均官能基数（エポキシ基数）の検証用の *o*-クレゾールノボラック型エポキシ樹脂の合成

平均官能基数（＝繰り返し数）の増加により、エポキシ樹脂の熔融粘度の上昇が認められる（図 2-16）。一方、エポキシ当量に着目すると、原料中間体の *o*-クレゾールノボラック樹脂とエピクロロヒドリンの反応モル比が同一にも関わらず、繰り返し数の増加に従い、エポキシ当量の実測値と理論エポキシ当量との比（エポキシ当量の理論比）が少しずつ上昇している（図 2-17）。これは繰り返し数の増加により分子鎖内部の繰り返し単位の水酸基が、分子鎖末端付近のそれより立体障害を受け、エポキシ化反応中に分子内架橋などの副反応が進行していると推定される（図 2-18 の破線より下の図）。この仮説は、後に示す図 2-23 および図 2-24 より、繰り返し数が多い構造体ほど、理論構造に対する分子内エポキシ架橋構造体の割合が増加していることから支持される。

第 2 章

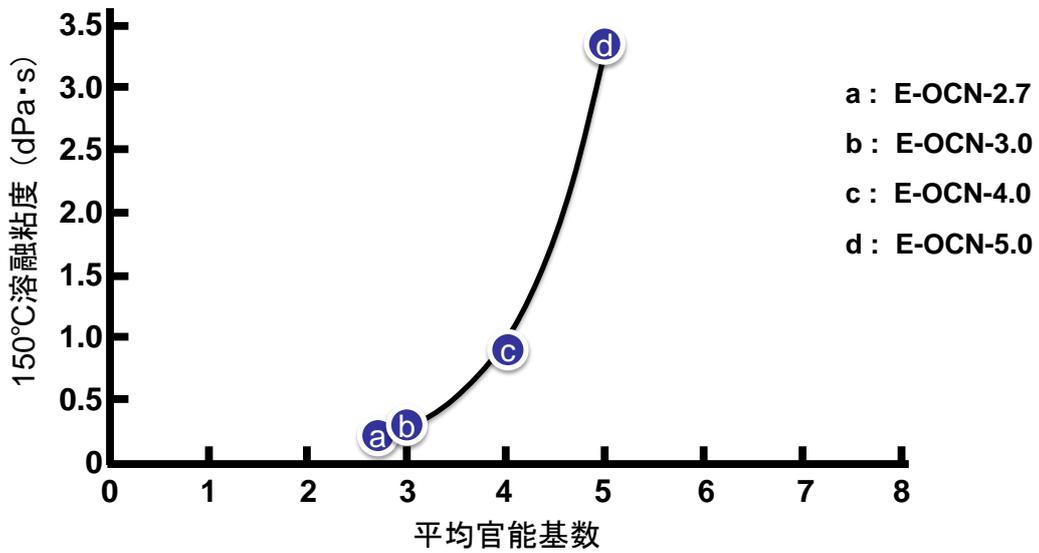


図 2-16. ノボラック型エポキシ樹脂の平均官能基数と溶融粘度の関係

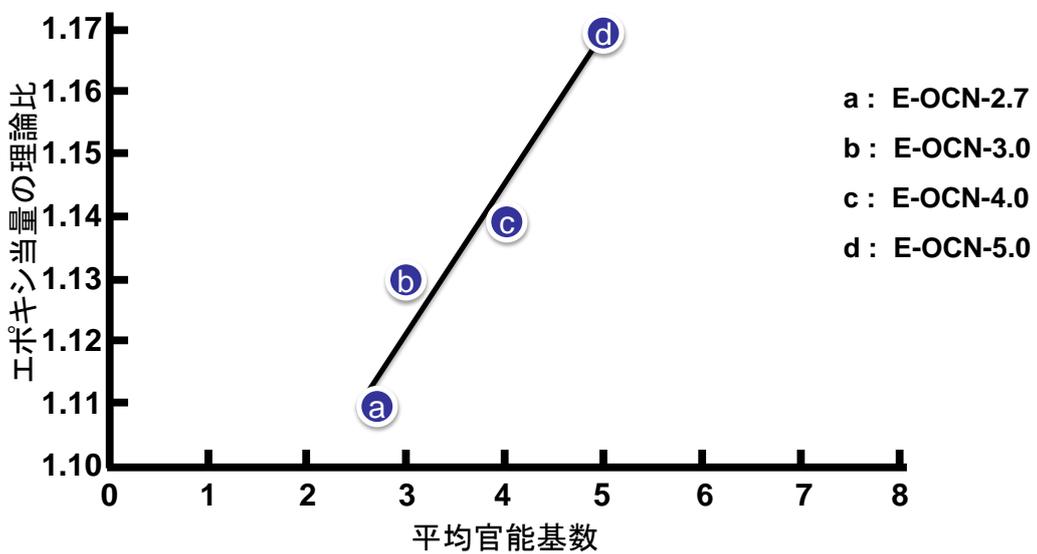


図 2-17. ノボラック型エポキシ樹脂の平均官能基数とエポキシ当量の理論比

第 2 章

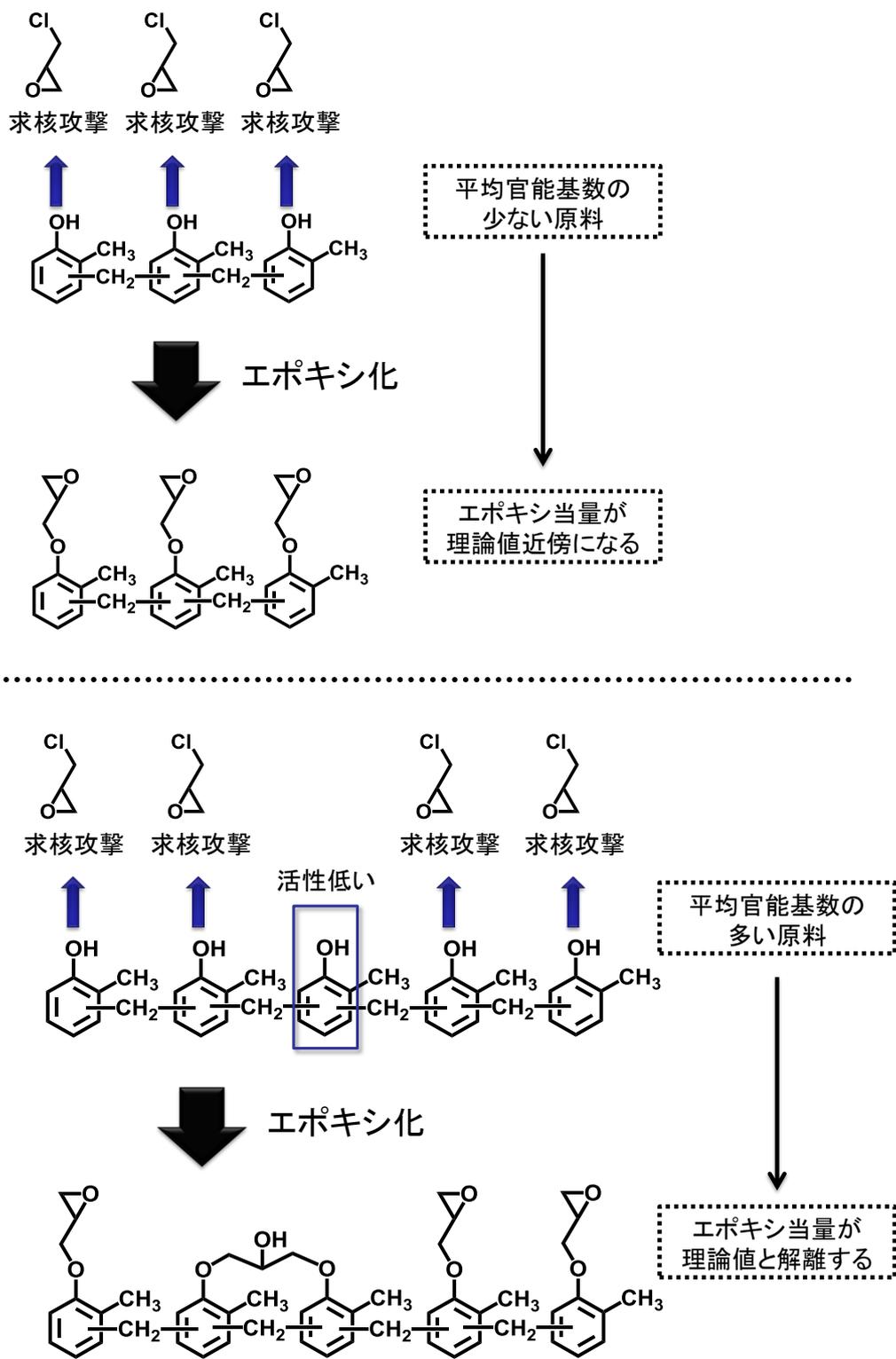


図 2-18. 平均官能基数が多い場合のエポキシ化反応中の分子内架橋体促進の推定機構
(上段:平均官能基数が少ない場合,下段:平均官能基数が多い場合)

第 2 章

2.4.1.3. 比較用の官能基濃度（エポキシ基濃度）の異なる *o*-クレゾールノボラック型エポキシ樹脂の合成

原料中間体の *o*-クレゾールノボラック樹脂とエピクロロヒドリンの反応モル比の低減により，エポキシ当量の実測値と理論エポキシ当量との比（エポキシ当量の理論比）の上昇が認められる（図 2-19）。これはフェノール性水酸基とエピクロロヒドリンの反応確率が低下し，反応途中で生成したエポキシ基と原料中間体のフェノール性水酸基の反応が促進された結果，2 級のアルコール性水酸基を有する分子間（あるいは分子内）架橋構造（反応式 1-3）が生成するためと考えられる。図 2-20 にエピクロロヒドリンの反応モル比 2.0 と 3.5 のそれぞれの条件で合成した *o*-クレゾールノボラック型エポキシ樹脂の GPC チャートを，面積が同一になるように調整して重ねたものを示す。図 2-21 および図 2-22 にエピクロロヒドリンの反応モル比 2.0 と 3.5 のそれぞれの条件で合成した *o*-クレゾールノボラック型エポキシ樹脂の FT-IR スペクトルを示す。GPC チャートより，反応モル比 2.0 から得られた **E-OCN-EE235** は，反応モル比 3.5 から得られた **E-OCN-EE206** と比較して分子量が増加していることが確認された。FT-IR スペクトルより，水酸基の伸縮振動を示すピークの透過率（ 3520cm^{-1} のピークトップ高さ）とエポキシ環の逆対称伸縮振動を示すピークの透過率（ 918cm^{-1} のピークトップ高さ）の比率を比較すると，反応モル比 2.0 から得られた **E-OCN-EE235** は反応モル比 3.5 から得られた **E-OCN-EE206** と比較して分子間（あるいは分子内）架橋構造に由来すると考えられる水酸基含有率が上昇していることが確認できる（表 2-7）。

表 2-7. エピクロロヒドリンの反応モル比 3.5 および 2.0 から得られた E-OCN のエポキシ基に対する水酸基の IR 透過率相対強度

		単位	E-OCN-EE235	E-OCN-EE206
原料中間体 平均官能基数			5.0	
ECH反応モル比			2.0	3.5
エポキシ当量	g/eq.		235	206
OH / EPOXY (IR %T)			0.55	0.29

第 2 章

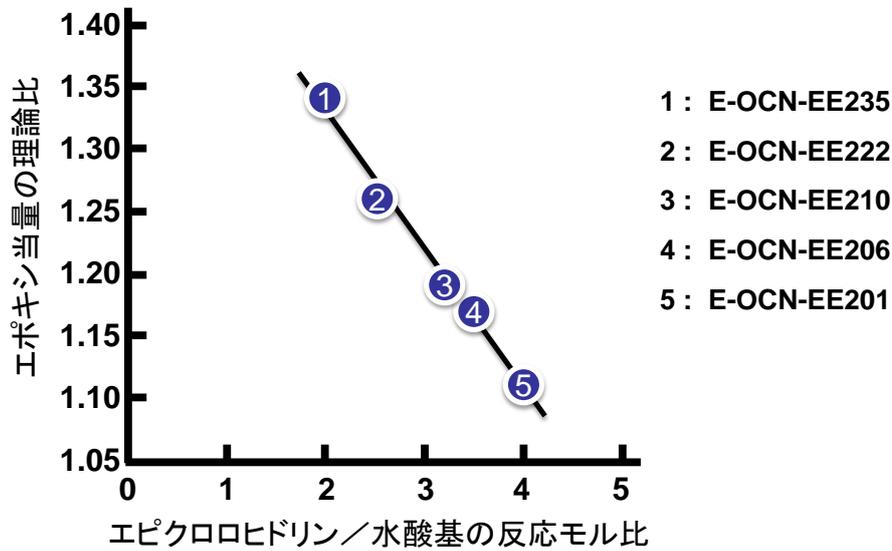


図 2-19. エピクロロヒドリンの反応モル比とエポキシ当量の理論比

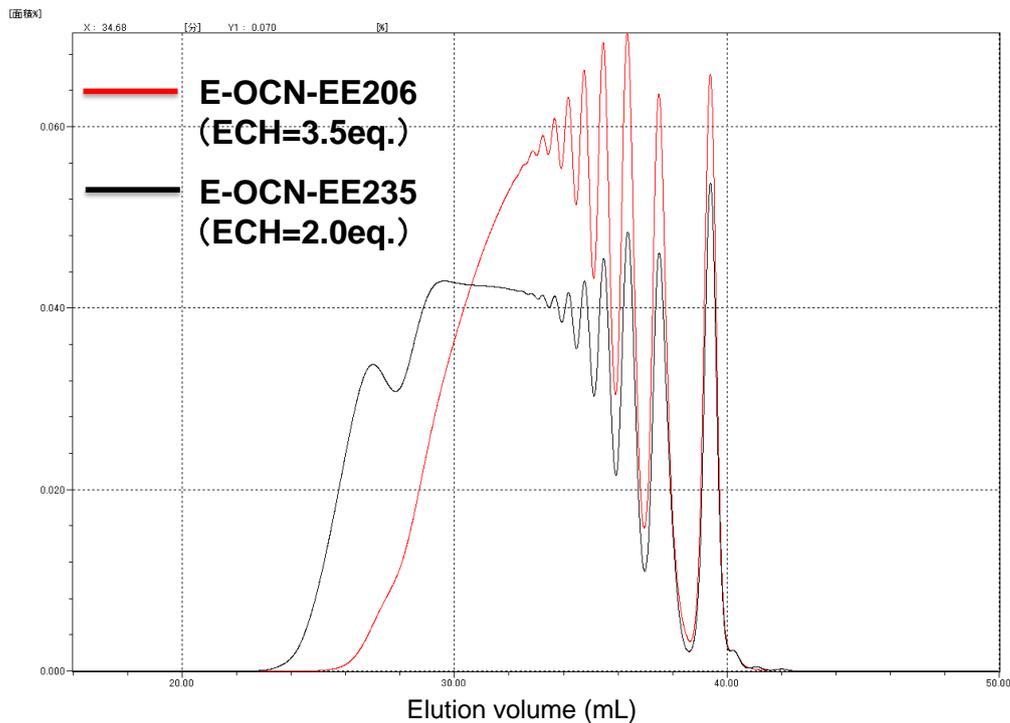


図 2-20. エピクロロヒドリンの反応モル比 3,5 および 2.0 から得られた *o*-クレゾールノボラック型エポキシ樹脂の GPC チャート重ね書き

第 2 章

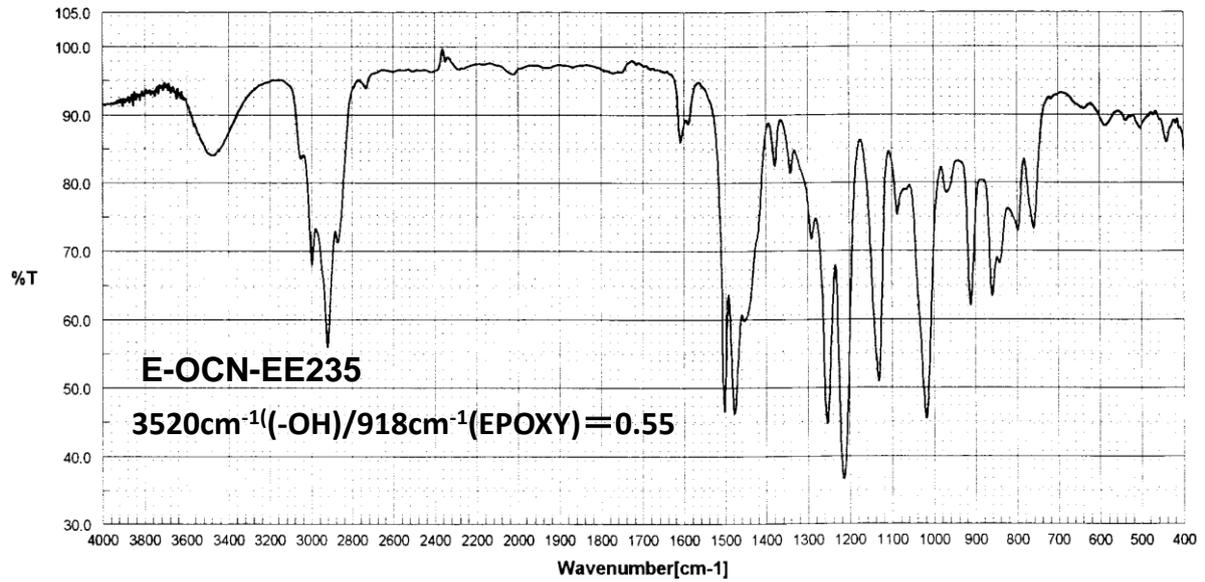


図 2-21. エピクロロヒドリンの反応モル比 2.0 から得られた
o-クレゾールノボラック型エポキシ樹脂の FT-IR スペクトル

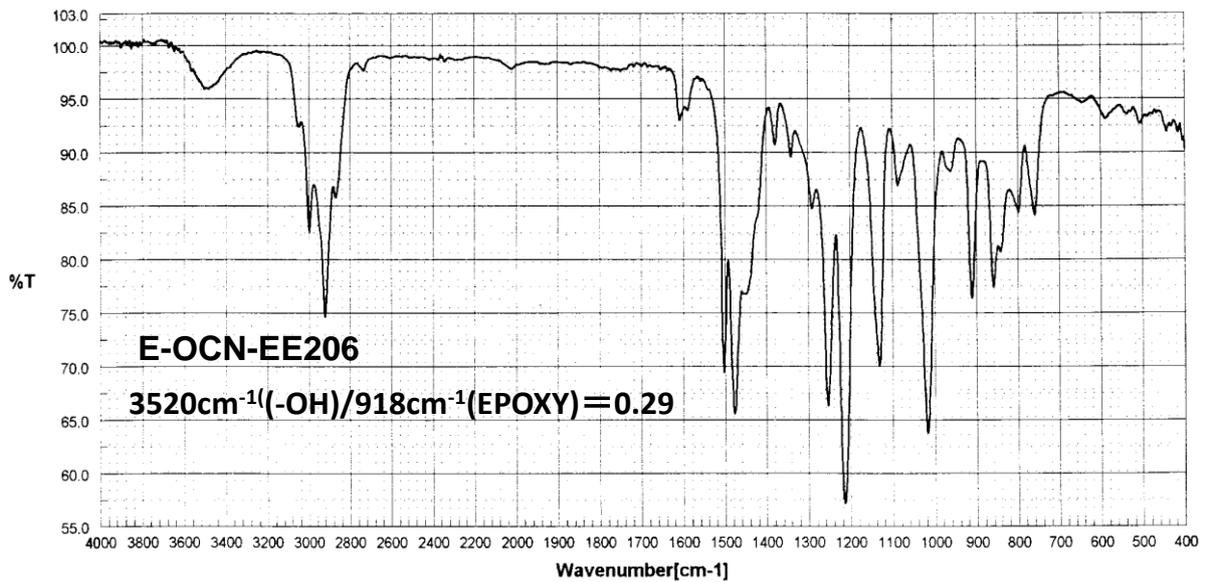


図 2-22. エピクロロヒドリンの反応モル比 3.5 から得られた
o-クレゾールノボラック型エポキシ樹脂の FT-IR スペクトル

第2章

官能基数単位毎（＝繰り返し単位毎）の構造を、それぞれ調査する目的で TOF-MS スペクトルを測定した。図 2-23 に **E-OCN-EE235** の TOF-MS スペクトルを、図 2-24 に **E-OCN-EE206** の TOF-MS スペクトルを示す。また図 2-25 に図 2-23 の 5 官能体を拡大したものを示す。緑ラインを併記させたフラグメントは 5 官能体の理論分子量である。青ラインを併記させたフラグメントは理論分子量から 56 差し引いた分子量であり、これは分子内架橋構造体と考えられる。また赤ラインを併記させたフラグメントは理論分子量から 68 差し引いた分子量であり、これは分子間架橋構造体と考えられる。図 2-23 および図 2-24 の緑、青、赤のラインも同様の意味であり、左端の緑ラインから 2 官能体、3 官能体、4 官能体と順次、理論分子量のフラグメントを表している。

尚、一般に TOF-MS スペクトルは、イオン化し易い低分子が強く検出されるため定量性に乏しいが、図 2-25 に示す様な核体数が同じ集合の中の分子量の近い、理論構造体、分子内および分子間架橋構造体の 3 者の定性的な比較や、同一構造の繰り返しを有する **E-OCN-EE235**（図 2-23）、**E-OCN-EE206**（図 2-24）および後に示す **E-OCN-EE196-DS**（図 2-27）間の相対比較は可能と考え以下に議論する。

各官能基の理論構造体と分子間および分子内架橋構造体の比率に着目すると、図 2-23、図 2-24 とともに、低官能基数体（＝低核体数体）ほど理論構造体を示す分子量の割合が多く、核体数の増加とともに分子間エポキシ架橋構造体が増加し、これに遅れて分子内エポキシ架橋構造体が増加している（これは図 2-18 の推定機構を支持するものである）。

次に図 2-23 と図 2-24 に関して、この増加率を比較すると、エピクロロヒドリンの反応モル比を低減した図 2-23 は、図 2-24 と比較して、分子内および分子間架橋構造体の増加が、より低核体数から観られている。図 2-17 で示した様に、本来は低核体数のノボラック樹脂の水酸基はエピクロロヒドリンへの求核攻撃の障害が少ないが、エピクロロヒドリンの反応モル比を低減した結果、水酸基とエピクロロヒドリンの反応確率が低下し、比較的low核体数のノボラック樹脂でも、生成したエポキシ基と未反応のフェノール性水酸基の反応が進行したためと考えられる。

ところで TOF-MS のフラグメント強度からは、生成したエポキシ基と未反応のフェノール性水酸基の殆どの反応は分子間架橋と考えられるが、この反応は分子量の増加を伴わないから、図 2-20 で示した分子量増加と矛盾する。この矛盾に関しては、**E-OCN-EE235** の増加した高分子領域は（GPC の排除限界を超えているため、核体数まで確定できないが）、溶出時間から、少なくとも 15 核体を超えていると推定できることから、TOF-MS では検出できない高分子領域が GPC で検出されているためと説明できる。

第 2 章

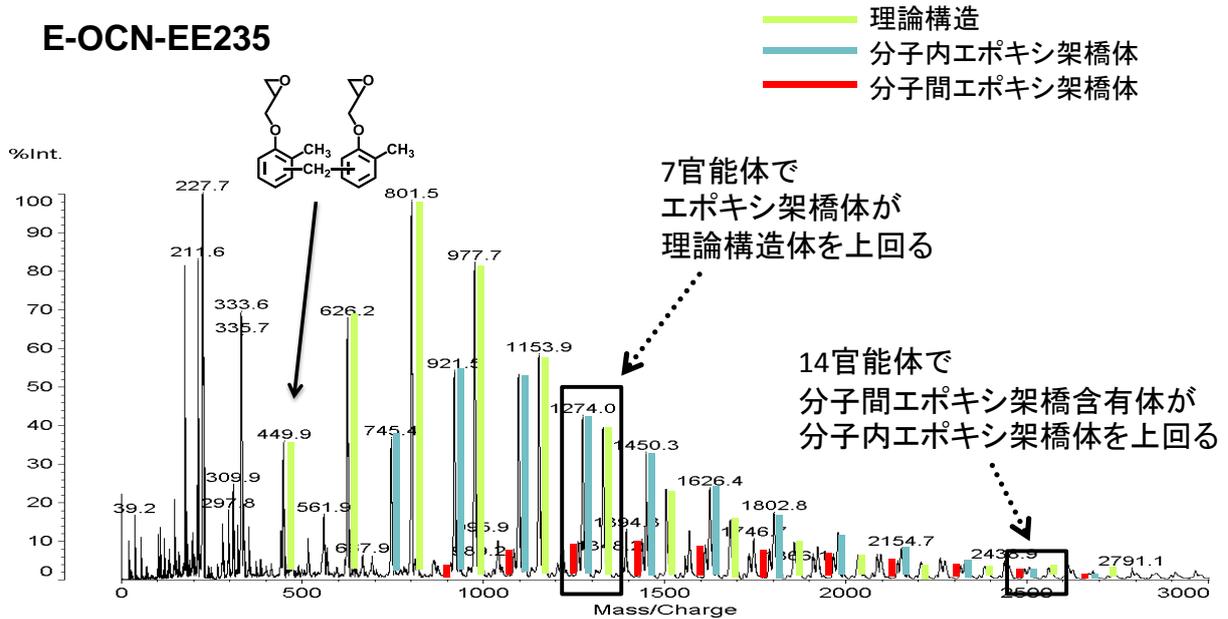


図 2-23. エピクロロヒドリンの反応モル比 2.0 から得られた
o-クレゾールノボラック型エポキシ樹脂の TOF-MAS スペクトル

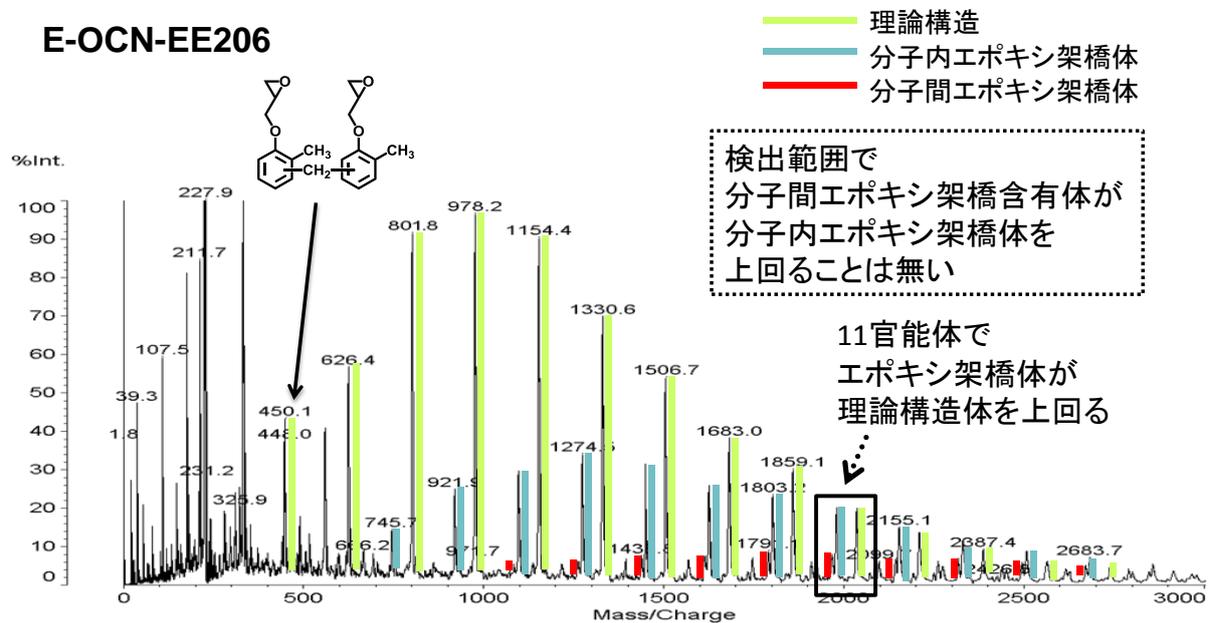


図 2-24. エピクロロヒドリンの反応モル比 3.5 から得られた
o-クレゾールノボラック型エポキシ樹脂の TOF-MAS スペクトル

第 2 章

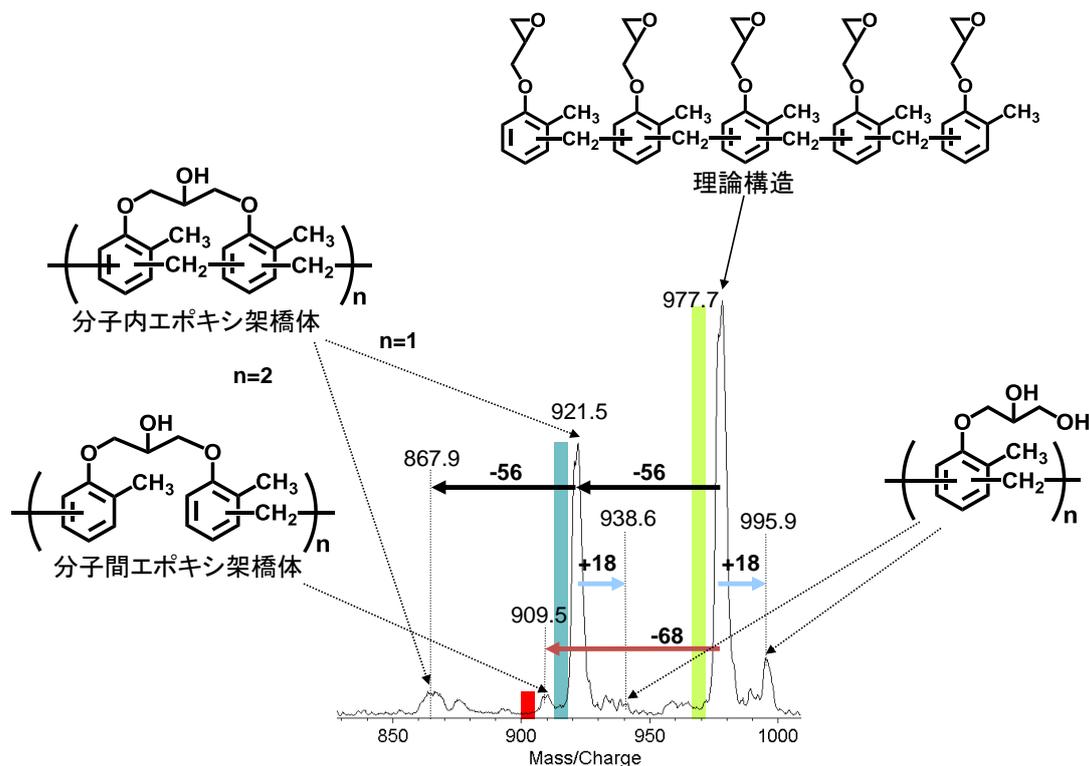


図 2-25. 図 2-23 の 5 官能体の TOF-MAS スペクトルの拡大

2.4.1.4. 比較として DMSO を溶媒に用いて官能基濃度（エポキシ基濃度）を高めたエポキシ樹脂の合成

2.3.3.4 項の記載に従い DMSO を溶媒に使用して合成した *o*-クレゾールノボラック型エポキシ樹脂 (**E-OCN-EE196-DS**) のエポキシ当量は 196g/eq. であり，アルコールを溶媒に使用した以外は同条件で合成した *o*-クレゾールノボラック型エポキシ樹脂 (2.3.3.3 項で合成した **E-OCN-EE206**) のエポキシ当量 206g/eq. と比較して，エポキシ化の際の分子内（あるいは分子間）架橋構造体の生成抑制が示唆される結果となった (表 2-8)。このことは FT-IR スペクトル (図 2-26) の OH 基の伸縮振動を示すピークの透過率 (3520cm^{-1} のピークトップ高さ) とエポキシ環の逆対称伸縮振動を示すピークの透過率 (918cm^{-1} のピークトップ高さ) の比率が，**E-OCN-EE206** のそれと比較すると小さくなっていること，および TOF-MS スペクトル (図 2-27) より，理論構造体に対する分子内架橋構造体の増加が，**E-OCN-EE206** (図 2-24) と比較して，より高核体数まで認められないことから裏付けられる。

即ち，特許情報などで公開されているように，アルコールなどのプロトン性極性溶媒から DMSO などの非プロトン性極性溶媒に変更すると，

第 2 章

エピクロロヒドリンの反応モル比を高めなくとも，エピクロロヒドリンとフェノール性水酸基の反応の促進により，2級のアルコール性水酸基を有する分子内（あるいは分子間）架橋構造体の生成が抑制され，より官能基濃度の高いエポキシ樹脂が得られることを確認した（本実験ではエポキシ基濃度で5%増加した）。

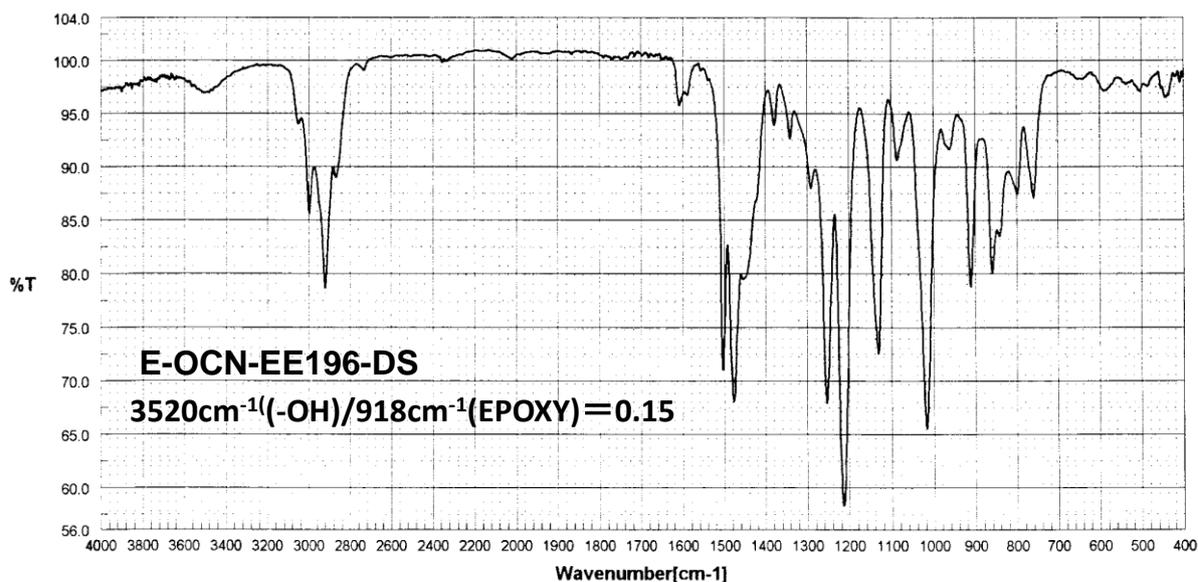


図 2-26. DMSO を溶媒に用いてエピクロロヒドリンの反応モル比 3.5 から得られた *o*-クレゾールノボラック型エポキシ樹脂の FT-IR スペクトル

表 2-8. アルコール溶媒法と DMSO 溶媒法から得られた E-OCN のエポキシ基に対する水酸基の IR 透過率相対強度

		単位	E-OCN-EE206	E-OCN-EE196-DS
原料中間体 平均官能基数			5.0	
ECH反応モル比			3.5	
エポキシ当量	g/eq.		206	196
OH / EPOXY (IR %T)			0.29	0.15

第 2 章

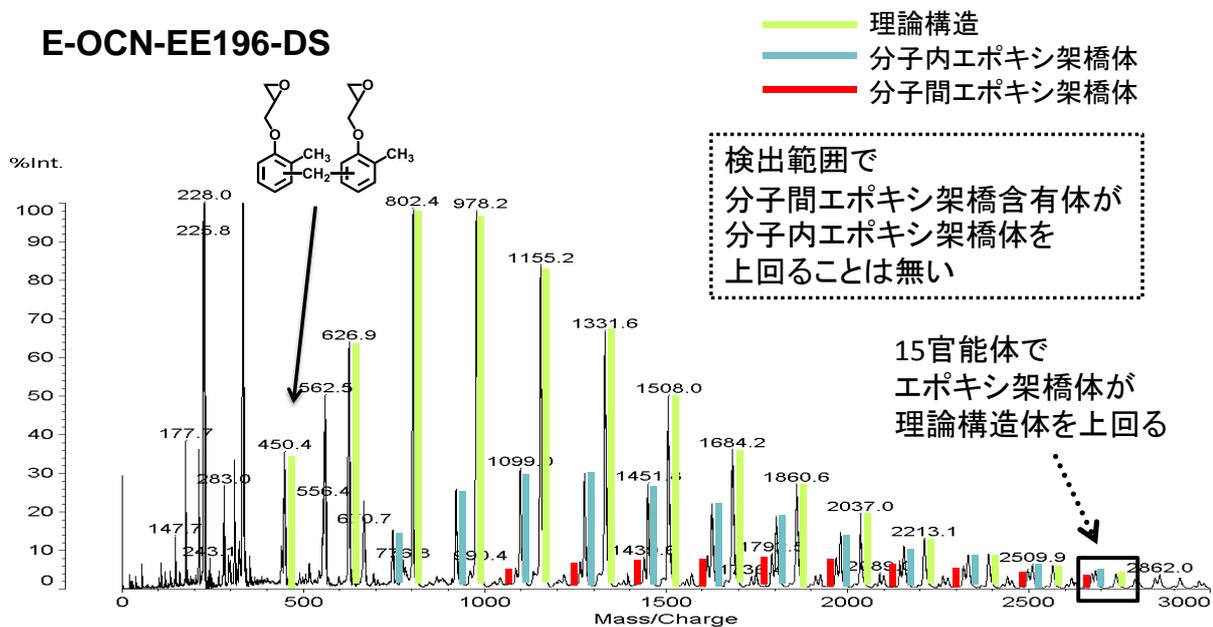


図 2-27. DMSO を溶媒に用いてエピクロロヒドリンの反応モル比 3.5 から得られた *o*-クレゾールノボラック型エポキシ樹脂の TOF-MAS スペクトル

2.4.2. 硬化性および硬化物基本物性

2.4.2.1. 官能基濃度（エポキシ基濃度）が異なる各種アルキルフェノールノボラック型エポキシ樹脂の硬化物の基本物性評価

平均官能基数を 3 にそろえた各種アルキルフェノールノボラック型エポキシ樹脂の硬化性を表 2-9 に、硬化物の基本物性を表 2-10、表 2-11 に示す。

表 2-9. 各種アルキルフェノールノボラック型エポキシ樹脂のゲルタイム

項目	単位	E-PN	E-OCN	E-OSBPN	E-PTBPN	E-POP	E-PCPN	E-PDDPN
Gelation times	175°C (sec.)	55	68	100	108	115	105	157

第 2 章

表 2-10. 各種アルキルフェノールノボラック型エポキシ樹脂の
硬化物の基本物性(耐熱性関連)

項目	単位	E- PN	E- OCN	E- OSB PN	E- PTB PN	E- PO PN	E- PC PN	E- PDD PN
ガラス転移 温度	DMA* (°C)	160	152	105	137	124	110	79
	TMA** (°C)	155	132	89	117	107	100	51
熱膨張係数	TMA**, $\alpha 1^{***}$ (ppm)	60	59	72	57	68	61	200
架橋密度	(mmol/ mL)	5.8	2.7	1.0	0.9	0.5	0.5	0.1

*DMA : Heating rate 3°C / min, frequency=1Hz, under air

TMA : Heating rate 3°C / min, Under N₂ 250mL/min, Load=88.8mN, *Range 40°C to 60°C

表 2-11. 各種アルキルフェノールノボラック型エポキシ樹脂の
硬化物の基本物性(耐熱性以外)

項目	単位	E- PN	E- OCN	E- OSB PN	E- PTB PN	E- PO PN	E- PC PN	E- PDD PN
初期 吸湿率*	(%)	1.15	0.79	0.91	0.86	0.69	0.81	0.70
飽和 吸湿率**	(%)	1.79	1.39	1.10	1.13	0.96	1.02	0.92
誘電率***	(1MHz)	4.2	4.1	3.7	3.7	3.0	3.6	3.0
誘電正接***	(1MHz)	0.027	0.023	0.019	0.020	0.013	0.012	0.008

* 85°C/85%RH, 24h, ** 85°C/85%RH, 300h, ***Capacity Method

第 2 章

2.4.2.2. 平均官能基数が異なる *o*-クレゾールノボラック型エポキシ樹脂の硬化物の基本物性評価

原料中間体の *o*-クレゾールノボラック樹脂の核体数を変化させて得た、平均官能基数の異なる各種 *o*-クレゾールノボラック型エポキシ樹脂の硬化性を表 2-12 に、硬化物の基本物性を表 2-13、表 2-14 に示す。

表 2-12. 平均官能基数の異なる *o*-クレゾールノボラック型エポキシ樹脂のゲルタイム.

項目	単位	E-OCN-2.7	E-OCN-3.0	E-OCN-4.0	E-OCN-5.0
Gelation times	175°C (sec.)	72	68	65	64

表 2-13. 平均官能基数の異なる *o*-クレゾールノボラック型エポキシ樹脂の硬化物の基本物性(耐熱性関連)

項目	単位	E-OCN-2.7	E-OCN-3.0	E-OCN-4.0	E-OCN-5.0
ガラス転移温度	DMA* (°C)	129	152	154	178
	TMA** (°C)	113	132	142	161
熱膨張係数	TMA**, α1*** (ppm)	55	59	57	58
架橋密度	(mmol/mL)	2.6	2.7	4.5	5.4

*DMA : Heating rate 3°C / min, frequency=1Hz, under air

TMA : Heating rate 3°C /min, Under N₂ 250mL/min, Load=88.8mN, *Range 40°C to 60°C

第 2 章

表 2-14. 平均官能基数の異なる *o*-クレゾールノボラック型エポキシ樹脂の硬化物の基本物性(耐熱性以外)

項目	単位	E-OCN-2.7	E-OCN-3.0	E-OCN-4.0	E-OCN-5.0
初期吸湿率*	(%)	0.85	0.79	0.88	0.96
飽和吸湿率**	(%)	1.42	1.39	1.48	1.58
誘電率***	(1MHz)	4.2	4.1	4.2	4.1
誘電正接***	(1MHz)	0.023	0.023	0.025	0.027

* 85°C/85%RH, 24h, ** 85°C/85%RH, 300h, ***Capacity Method

2.4.2.3. 官能基濃度・官能基数と諸特性の関係

2.4.2.3.1. 硬化性

図 2-28 に各種アルキルフェノールノボラック型エポキシ樹脂の官能基濃度(エポキシ当量の逆数)と硬化性の関係を、図 2-29 に平均官能基数の異なる *o*-クレゾールノボラック型エポキシ樹脂の硬化性を示す。官能基濃度や平均官能基数の増加により硬化性が向上することが分かる。

ただし、ゲルタイムはあくまでタック性が消失するまでの時間であるため、樹脂そのものの軟化点や粘度が高いものは、見かけ上、ゲルタイムが短くなるが、これはエポキシ基の化学反応性を直接観測しているものではないことに注意が必要である。特に官能基数の増加は、増粘(剛性発現)速度の向上面では効果的であるが、同時に分子鎖内部に位置する反応活性が低い官能基数も増えるので官能基消費速度は不利である。ノボラック型エポキシ樹脂の場合、官能基数の増加(=繰り返し単位の増加)は分子量の増加を意味するため、官能基数が多い程、もともとの粘度も高い。官能基数の多いものは1個のエポキシ基が反応した場合でも、官能基数の少ないもの(分子量が小さいもの)と比較して、分子量の増加速度も大きくなる。以上より官能基の反応率が同一でも(あるいは反応率が低くとも)、官能基数が多いもの程、分子量の増加速度が大きくなり、タック消失時間が短くなるものと考えられる。

第 2 章

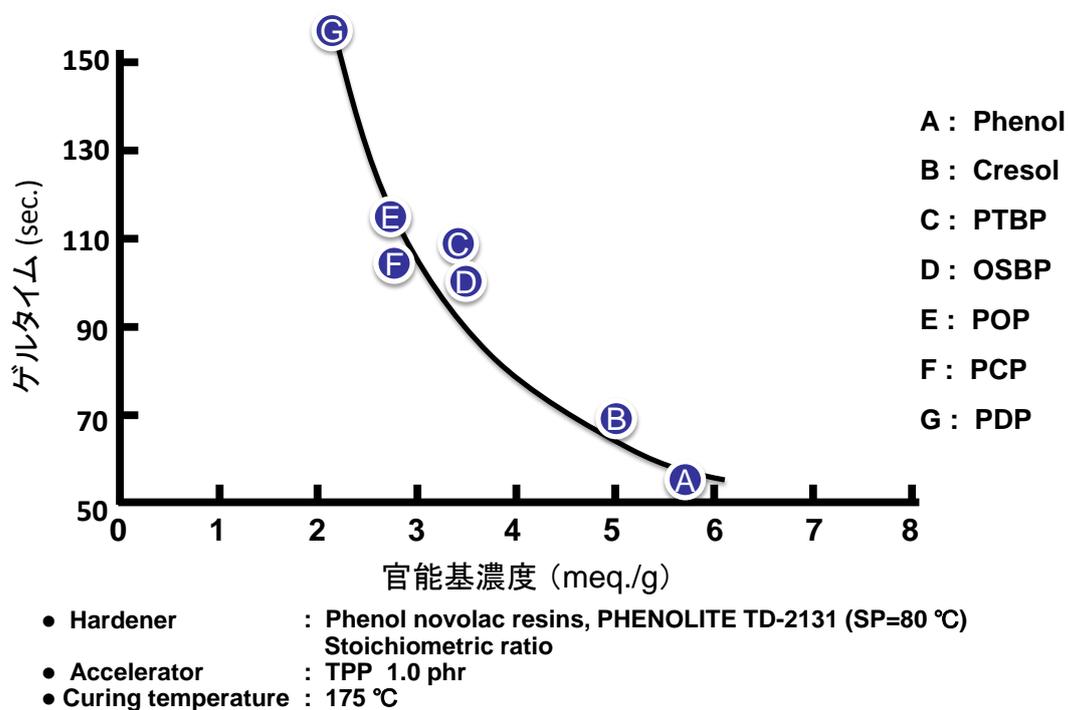


図 2-28. ノボラック型エポキシ樹脂の官能基濃度とゲルタイムの関係

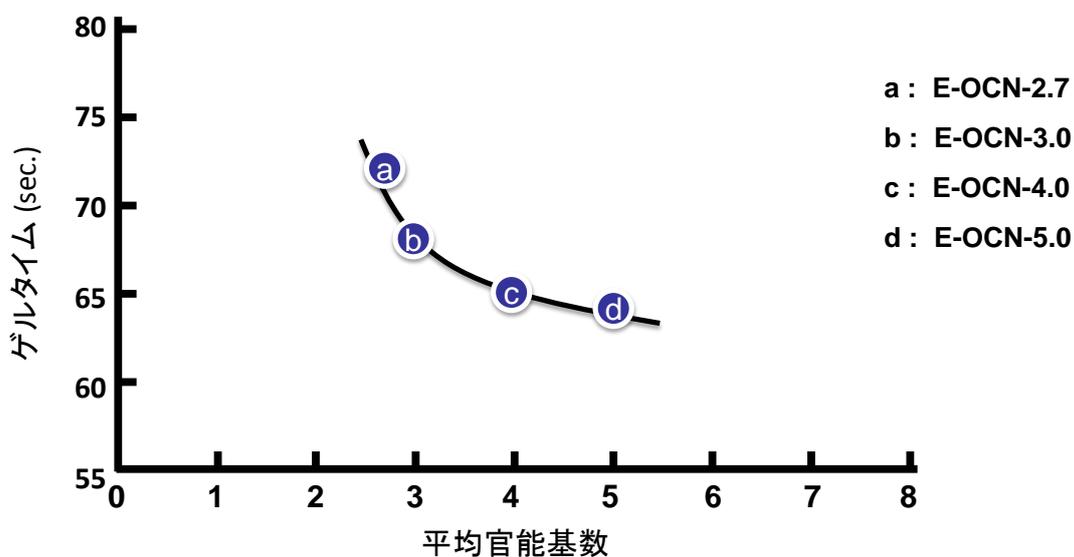
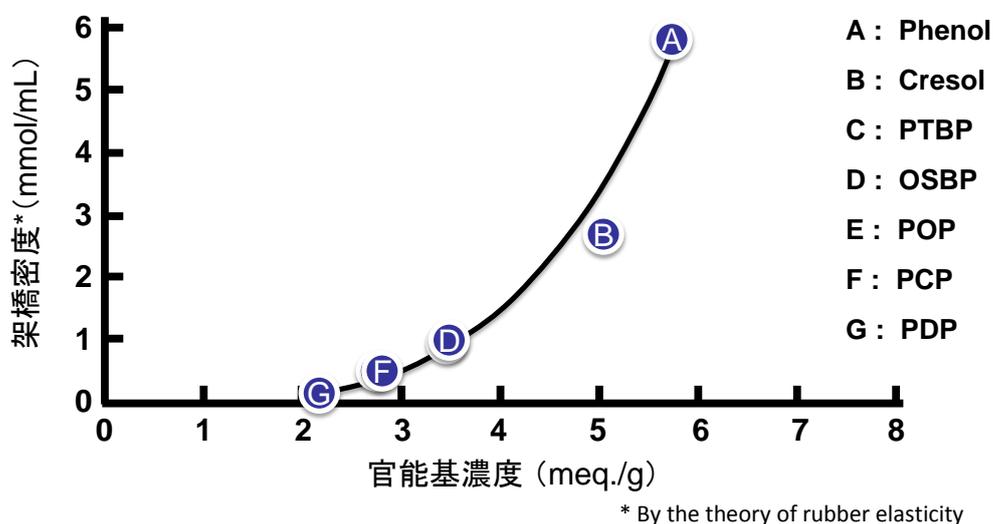


図 2-29. ノボラック型エポキシ樹脂の平均官能基数とゲルタイムの関係

第 2 章

2.4.2.3.2. ガラス転移温度

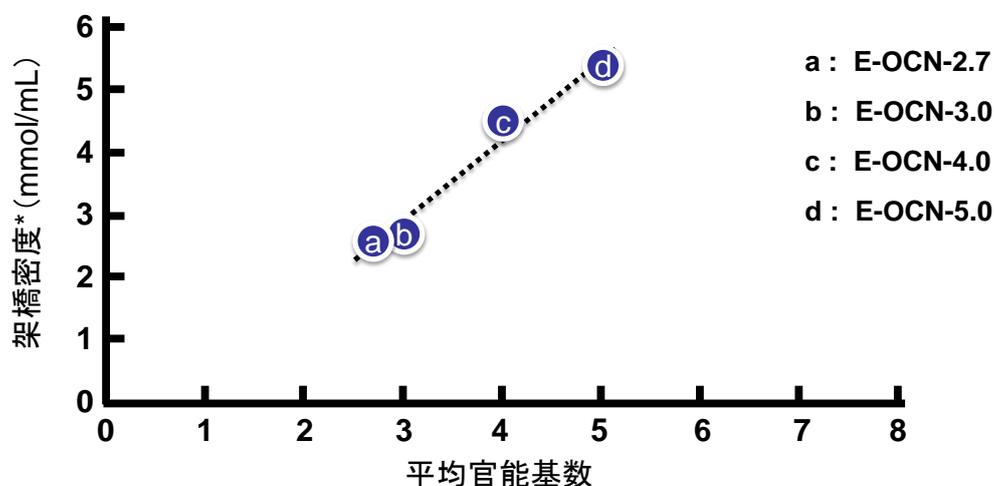
官能基濃度（エポキシ当量の逆数）と硬化物架橋密度（ゴム弾性理論⁹⁾からの算出値）の関係を図 2-30 に、平均官能基数と硬化物架橋密度（ゴム弾性理論からの算出値）の関係を図 2-31 に示す。また全てのサンプルに関してゴム弾性理論から算出された架橋密度とガラス転移温度（DMA, $\tan \delta$ 法）の関係を図 2-32 に示す。官能基濃度の増加（即ち、エポキシ当量の低下）や平均官能基数の増加とともに硬化物の架橋密度が増大し、硬化物のガラス転移温度が向上することから、両者がガラス転移温度の支配因子であることが理解できる。



- Hardener : Phenol novolac resin, PHENOLITE TD-2131 (SP=80°C)
Stoichiometric ratio
- Accelerator : TPP 1.0 phr
- Curing schedule : 175°C /5 hr

図 2-30. ノボラック型エポキシ樹脂の官能基濃度と硬化物架橋密度の関係

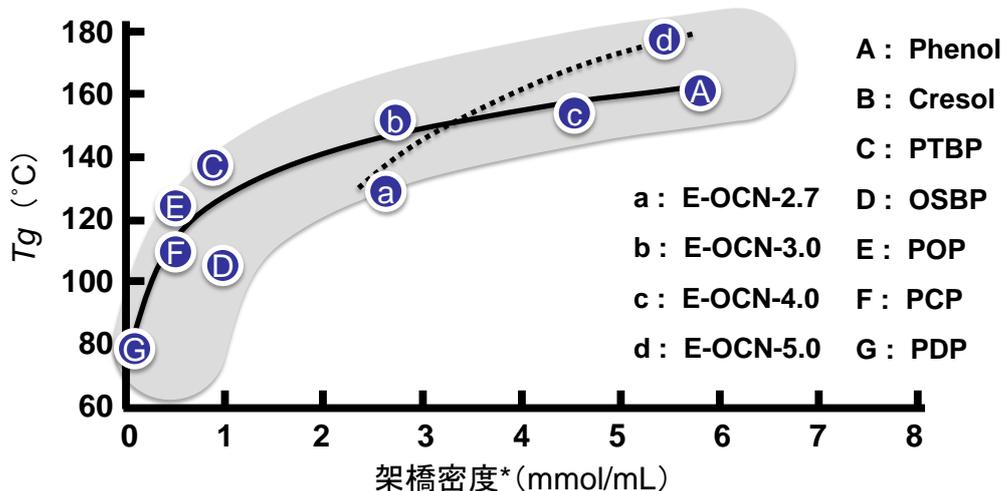
第 2 章



* By the theory of rubber elasticity

- Hardener : Phenol novolac resin, PHENOLITE TD-2131 (SP=80°C)
Stoichiometric ratio
- Accelerator : TPP 1.0 phr
- Curing schedule : 175°C /5 hr

図 2-31. ノボラック型エポキシ樹脂の平均官能基数と硬化物架橋密度の関係



* By the theory of rubber elasticity

- Hardener : Phenol novolac resin, PHENOLITE TD-2131 (SP=80°C)
Stoichiometric ratio
- Accelerator : TPP 1.0 phr
- Curing schedule : 175°C /5 hr

図 2-32. ノボラック型エポキシ樹脂硬化物の架橋密度とガラス転移温度の関係

第 2 章

2.4.2.3.3. 吸湿率

図 2-33 に各種アルキルフェノールノボラック型エポキシ樹脂の官能基濃度（エポキシ当量の逆数）と硬化物の飽和吸湿率（85℃/湿度 85% 条件下 300 時間後の吸湿率）の関係を示す。エポキシ基と硬化剤の反応による架橋点には 2 級のアアルコール性水酸基が生成するため、例えば、プロット A のフェノールノボラック型エポキシ樹脂のようにエポキシ当量の低い（＝官能基濃度の高い）エポキシ樹脂は、架橋密度の高い硬化物を付与すると同時に、硬化物中の水酸基濃度が高くなり、吸湿率が上昇する（一方、プロット G などは水酸基濃度が低くなり、吸湿率が低下する）。次に図 2-34 に平均官能基数の異なる *o*-クレゾールノボラック型エポキシ樹脂の飽和吸湿率の関係を示す。図 2-34 より平均官能基数と飽和吸湿率には正の相関があることが分かる。

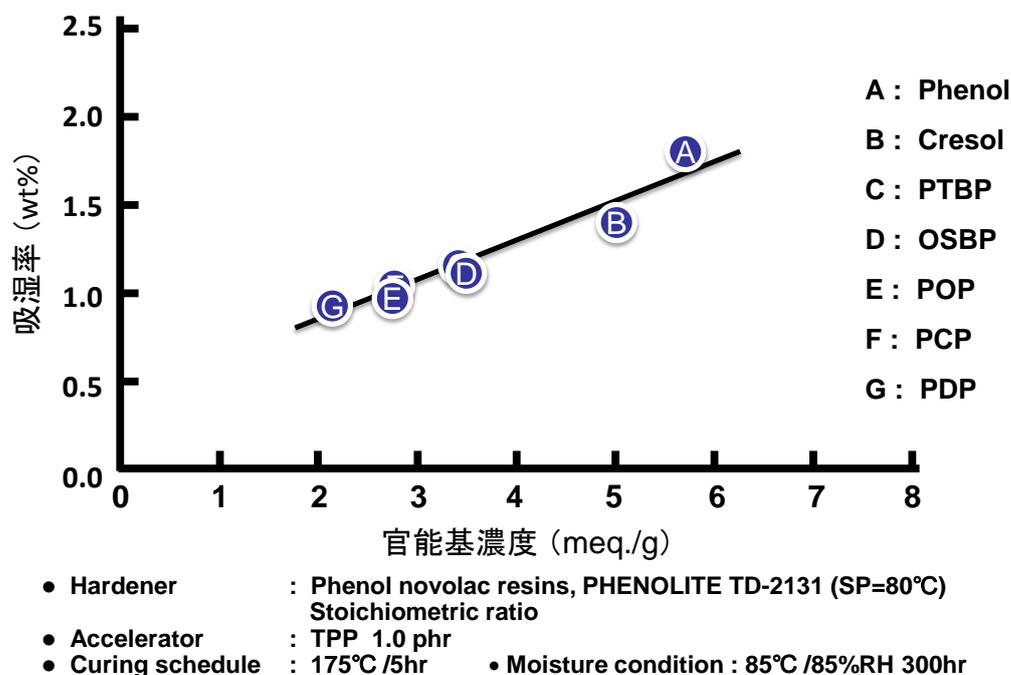


図 2-33. ノボラック型エポキシ樹脂の官能基濃度と硬化物飽和吸湿率の関係

第 2 章

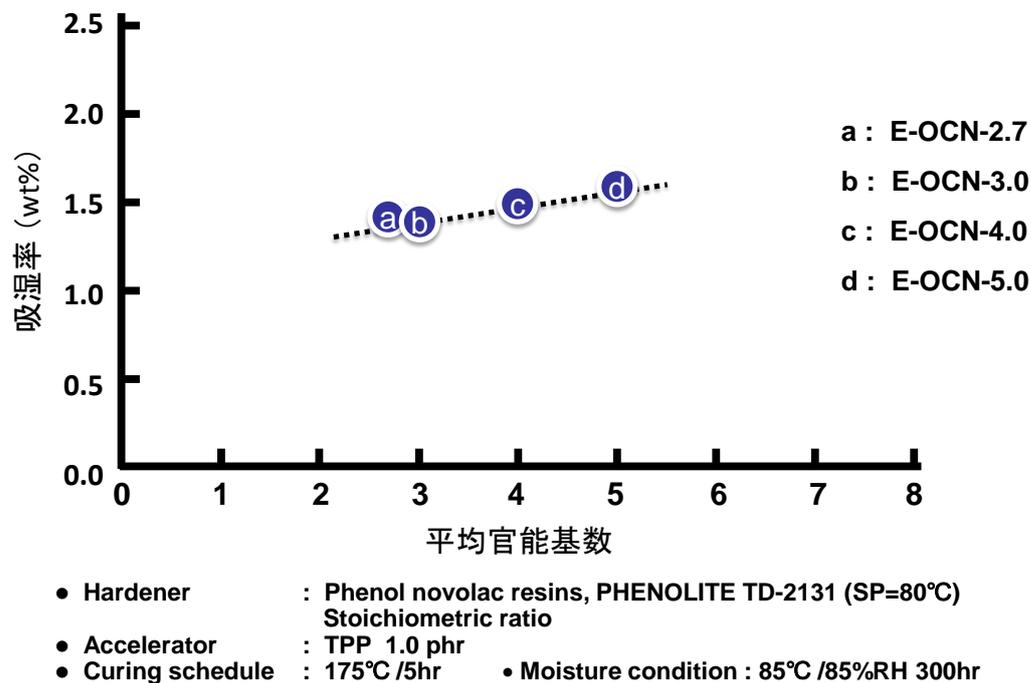
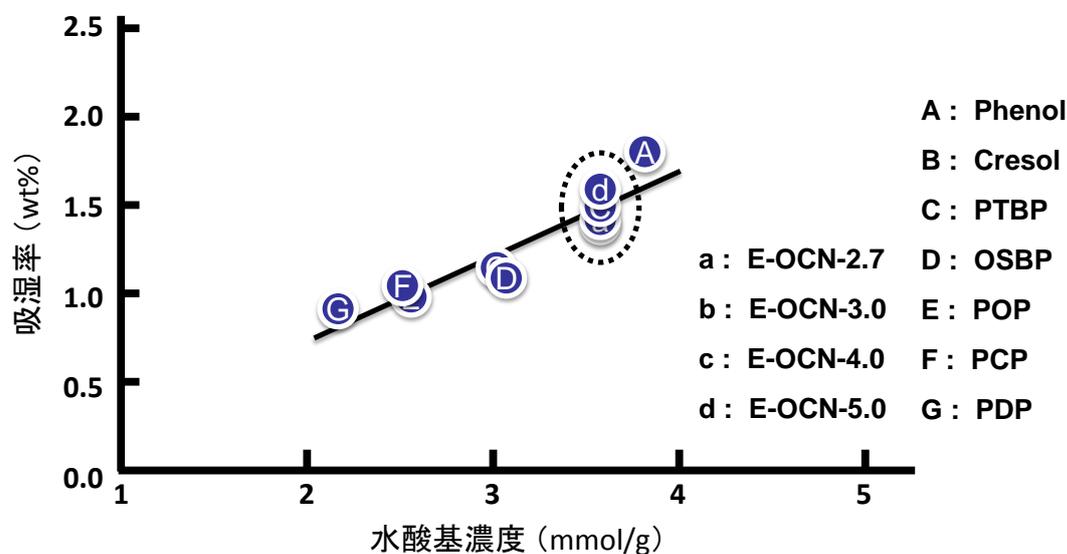


図 2-34. ノボラック型エポキシ樹脂の平均官能基数と硬化物飽和吸湿率の関係

図 2-35 に全てのサンプルに関する硬化物の水酸基濃度と飽和吸湿率の関係を示す。尚、硬化物中の水酸基濃度は、硬化前のエポキシ樹脂が有するアルコール性水酸基と、硬化時に生成するアルコール性水酸基の合計とした。前者は、エポキシ樹脂を合成する際に、原料中間体のフェノール性水酸基とエポキシ基との副反応（第 1 章反応式 1-3）により生成する水酸基であり、理論エポキシ当量と、実測エポキシ当量の差から算出した。後者はエポキシ樹脂と硬化剤が架橋反応（第 1 章反応式 1-1）する際に生成する水酸基であり、配合比率から計算した。官能基濃度を変化させたプロット（A～G の 7 点）は先に説明した通り、硬化物中の水酸基濃度の増大に伴い吸湿率が上昇することが分かる。一方、平均官能基数を変化させたプロット（a～d の 4 点）は、繰り返し単位毎に官能基を有するため官能基濃度はあまり変わらず、硬化物中の水酸基濃度は殆ど変化しない（図 2-35 の点線で囲った部分）。

第 2 章

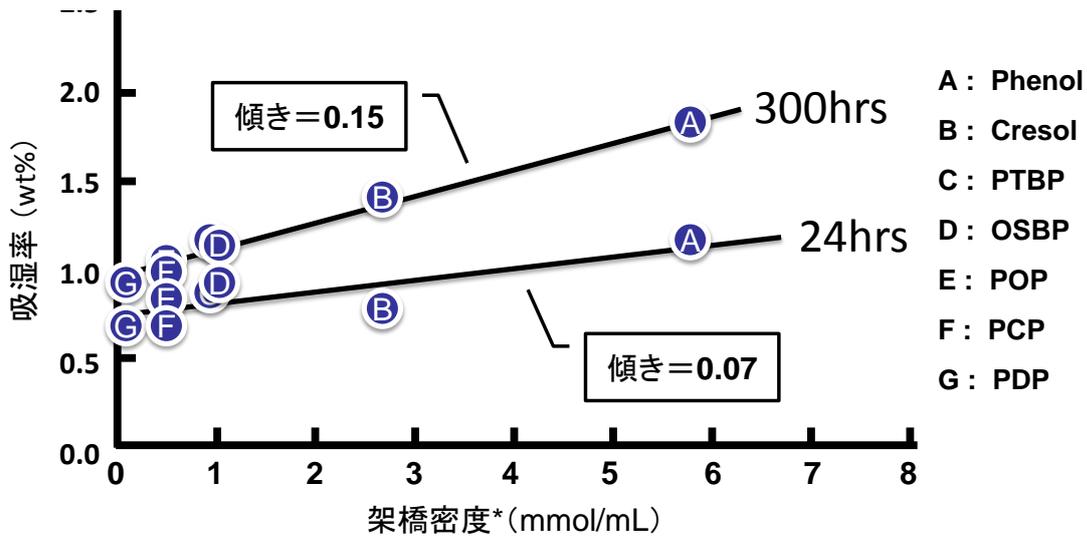


- Hardener : Phenol novolac resins, PHENOLITE TD-2131 (SP=80°C)
Stoichiometric ratio
- Accelerator : TPP 1.0 phr
- Curing schedule : 175°C /5hr
- Moisture condition : 85°C /85%RH 300hr

図 2-35. ノボラック型エポキシ樹脂硬化物の水酸基濃度と飽和吸湿率の関係

図 2-35 を観る限り，a～d の吸湿率の変化は測定誤差の範囲とも見て取れるが，図 2-34 に示す通り平均核体数の増加と，硬化物の吸湿率の上昇に正の相関が認められること，および以下の検証から硬化物中の自由体積の変化に伴う有意差と判断している。図 2-36 および図 2-37 に官能基濃度および平均官能基数を変化させた場合の硬化物の架橋密度と吸湿率の関係を示す。両図ともに架橋密度と吸湿率に非常に良い相関が認められる。ここで各プロットの変化率（傾き）に注目した。架橋密度に対する初期吸湿率の変化率（図 2-36 および図 2-37 の 24 時間吸湿データの傾き）は官能基濃度を変化させた場合（図 2-36）でも平均官能基数を変化させた場合（図 2-37）でも，大きな差は認められず，硬化物中の水酸基濃度の変化の有無の影響はほとんどみられなかった。これに対し，架橋密度に対する飽和吸湿率の変化率（図 2-36 および図 2-37 の 300 時間吸湿データの傾き）は両者で異なった。官能基濃度を変化させた場合（図 2-36）の変化率は，平均官能基数を変化させた場合（図 2-37）の変化率の約 2 倍であった。更に，これら 4 つの変化率を比較すると，官能基濃度を変化させた場合の飽和吸湿率の変化率（図 2-36 の 300 時間吸湿データの傾き）のみが大きな値を示し，これ以外の 3 プロットは非常に近い値となっていることが分かった。

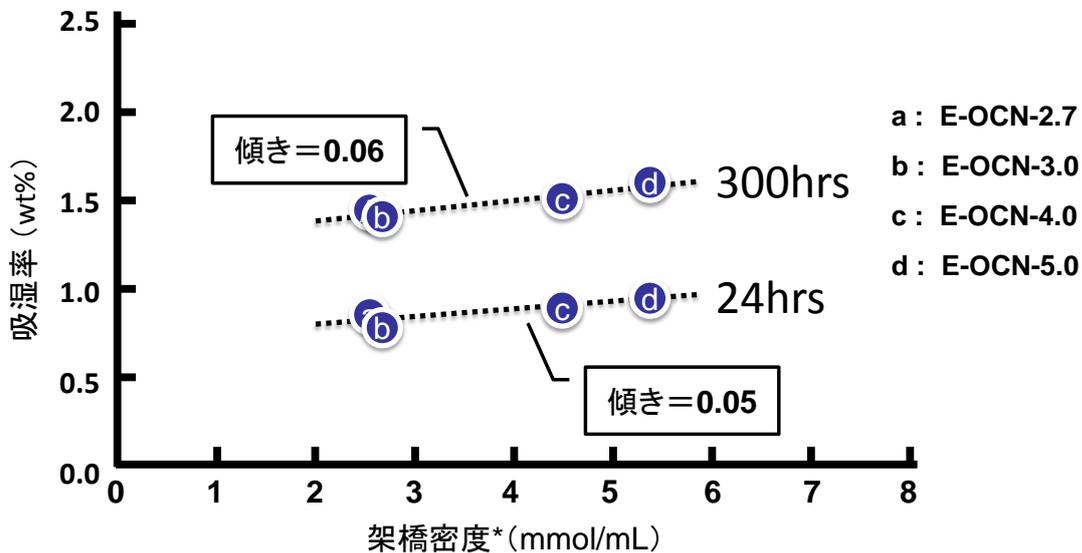
第 2 章



* By the theory of rubber elasticity

- Hardener : Phenol novolac resins, PHENOLITE TD-2131 (SP=80°C)
Stoichiometric ratio
- Accelerator : TPP 1.0 phr
- Curing schedule : 175°C /5hr • Moisture condition : 85°C /85%RH 24hr, 300hr

図 2-36. 官能基濃度を変化させたノボラック型エポキシ樹脂硬化物の架橋密度と初期および飽和吸湿率の関係



* By the theory of rubber elasticity

- Hardener : Phenol novolac resins, PHENOLITE TD-2131 (SP=80°C)
Stoichiometric ratio
- Accelerator : TPP 1.0 phr
- Curing schedule : 175°C /5hr • Moisture condition : 85°C /85%RH 24hr, 300hr

図 2-37. 平均官能基数を変化させたノボラック型エポキシ樹脂硬化物の架橋密度と初期および飽和吸湿率の関係

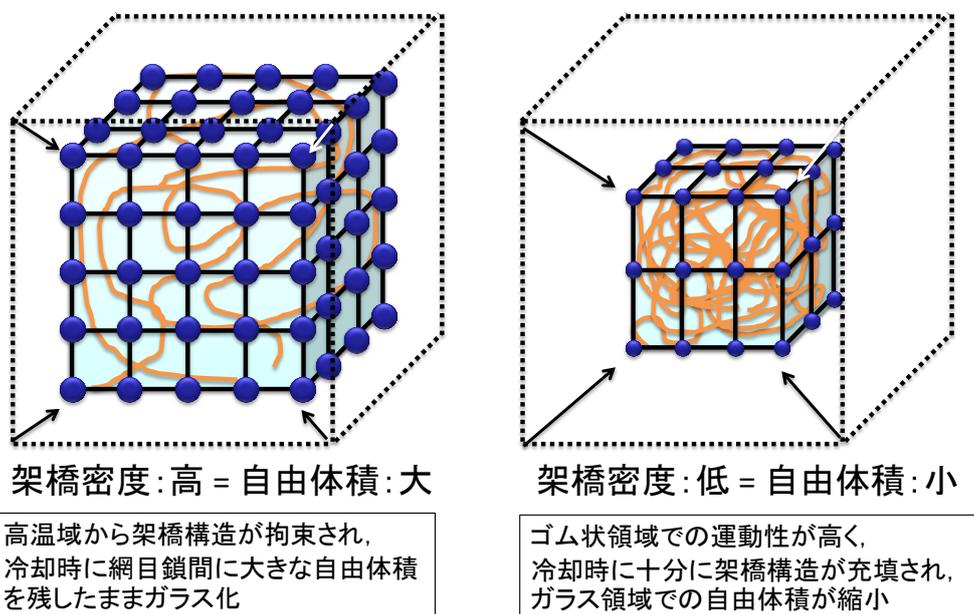
第2章

越智らの研究¹¹⁾によると、エポキシ樹脂と硬化剤の配合比率を工夫することで、一般的には分離しづらい硬化物の架橋密度と水酸基濃度を独立させて検証した結果、吸湿初期の拡散係数は硬化物の架橋密度に影響を受け、飽和吸湿率は硬化物の水酸基濃度に影響を受けると報告されている。硬化物のゴム状領域の弾性率に理想ゴム弾性理論式⁹⁾を適用して求めた架橋密度と、Doolittleの方法¹²⁾によって求めた自由体積の関係から、架橋密度の高い系ほど分子間の空間が大きいと報告したうえで、この現象をゴム状領域での運動性の低い硬化物ほど冷却の際に十分な網目鎖の充填ができず、網目鎖間に多くの自由体積を残したままガラス化するためと説明している¹³⁾ (図 2-38)。即ち、架橋密度が高い硬化物ほど、分子間の空間が大きくなり、吸湿初期の拡散係数が大きな値となり、水酸基濃度が高い硬化物ほど、飽和吸湿率が上昇すると述べている。

これらと先に紹介した図 2-36 および図 2-37 の 4 プロットの傾きと照らし合わせると、傾きが非常に近い 3 プロットの変化率は、架橋密度の違いから生じる自由体積の変化率を反映したものであり、傾きが大きい図 2-36 の 300 時間吸湿データのプロットの変化率（前記の 3 プロットの約 2 倍）は、架橋密度の違いと水酸基濃度の違いの両者を合わせた変化率を反映したものと考えられる。以上より、初期の吸湿量は水酸基濃度の大小に関わらず架橋密度に強く影響を受ける一方、初期の吸湿量から飽和量までの増加分は水酸基濃度に強く影響を受けることが本研究の検証でも確認された。また、飽和吸湿量に対する架橋密度の寄与と水酸基濃度の寄与の割合は、前者のみの変化率を 1 とすると、両者を合わせた変化率が 2 であることから、それぞれ同程度と考えられる。

図 2-39 に全てのサンプルの硬化物のガラス転移温度と吸湿率の関係を示す。架橋密度の増加は水酸基濃度や自由体積の増大を引き起こすため、高ガラス転移温度と低吸湿率は相反関係にあることが理解できる。

第 2 章



尚、架橋内部の充填は側鎖、あるいは架橋から離れた分子鎖などが考えられる

図11. 架橋密度と自由体積の関係のイメージ図

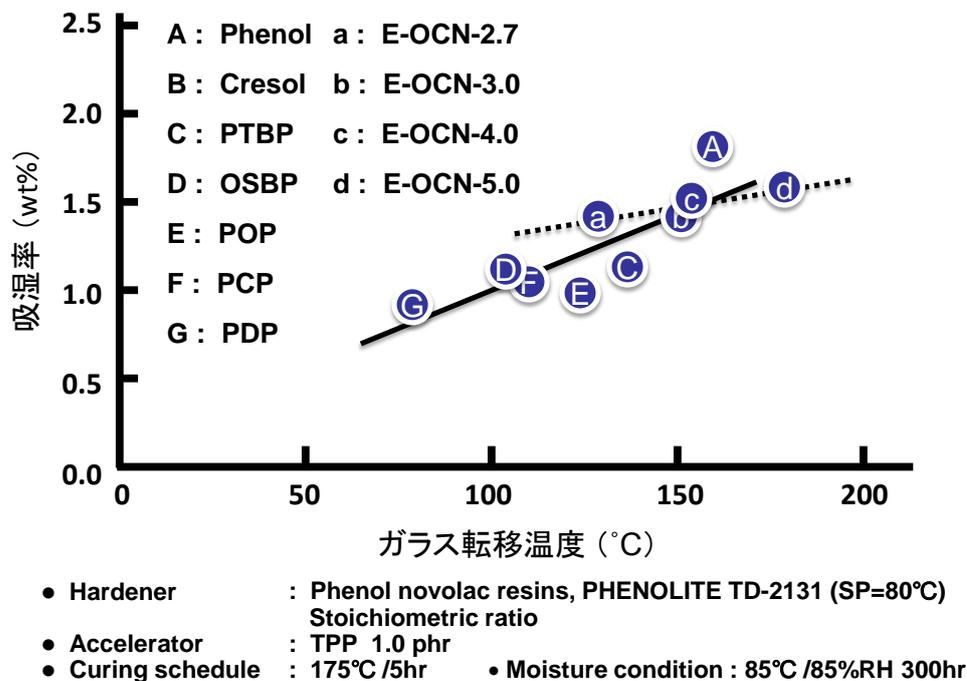


図 2-39. ノボラック型エポキシ樹脂硬化物の T_g と飽和吸湿率の関係

第 2 章

2.4.2.3.4. 誘電率

誘電率とは絶縁体の電気の溜まり易さの指標であり，溜まった電気の影響をうけて，その絶縁体に挟まれた導電部分の電気の流れが阻害されたり（図 2-40 の左図），絶縁体中に微量存在する気泡（誘電率 = 1）の電界が高まり，放電（絶縁破壊）し易くなる。誘電率の支配因子は単位体積辺りの分極率であり，分極率が高い構造ほど電気が蓄積されやすい。有機高分子材料の誘電率は有名な Clausius-Mossotti の理論¹⁴⁾で高度な予測ができる（図 2-41）。つまり，誘電率の決定因子はモル分極率 / モル体積である。エポキシ樹脂硬化物にこの理論を当てはめた場合，水酸基濃度が誘電率への最も強い支配因子となる（表 2-15）。

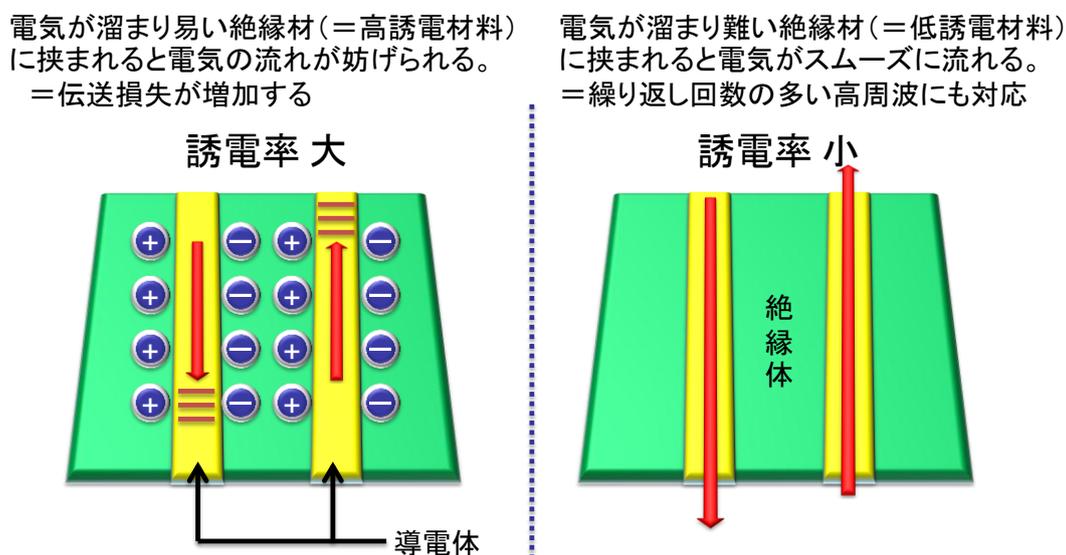


図 2-40. 誘電率と伝送損失の関係の図解

$$\epsilon = \frac{1 + 2 (\sum \phi / \sum v)}{1 - (\sum \phi / \sum v)}$$

ϕ : Molar polarization (モル分極率)

v : Molar volume (モル体積)

図 2-41. Clausius-Mossotti の式

第 2 章

表 2-15. 各原子団のモル分極とモル体積一覧 : ϕ / v が小さいものが低誘電

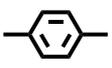
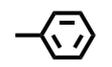
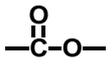
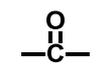
原子団	モル分極 ϕ	モル体積 v	ϕ / v
—F	1.8	10.9	0.17
—CH ₃	5.6	23.9	0.23
—CH ₂ —	4.7	15.9	0.30
—CH—	3.6	9.5	0.38
—C—	2.6	4.8	0.54
	25.0	65.5	0.38
	25.5	73.7	0.35
	15.0	23.0	0.65
	10.0	13.4	0.75
—O—	5.2	10.0	0.52
—OH	20.0	9.7	2.06

図 2-42 に各種アルキルフェノールノボラック型エポキシ樹脂の官能基濃度（エポキシ当量の逆数）と硬化物の誘電率の関係を示す。吸湿率の場合と同様にエポキシ当量の低い（＝官能基濃度の高い）エポキシ樹脂は、架橋密度の高い硬化物を付与すると同時に、硬化物中の水酸基濃度が増加し、誘電率が上昇する。一方、図 2-43 に示す通り平均核体数の変化と、硬化物の誘電率の変化に相関が認められないことから、各値の差は有意差では無いと考えられる。

図 2-44 に全てのサンプルの硬化物中の水酸基濃度と誘電率の関係を示した。官能基濃度を変化させた A～G のプロットから、誘電率の変化は水酸基濃度の増減に因るものであることがわかる。この結果は、Clausius-Mossotti の式に、よく合致している。尚、F の *p*-クミルフェノールノボラック型エポキシ樹脂は、炭素数が多く、硬化物中の水酸基濃度も低いにもかかわらず、例外的に誘電率が高い。これはクミル基が芳香族基であるために、同じ炭素数の脂肪族基と比較すると、硬化物のモル分極率が高いためと考えると説明できる。一方、平均官能基数を変化させた a～d のプロットの水酸基濃度は殆ど変化しないため（図 2-44 の点線で囲った部分）、電気の溜まり易さの指標である誘電率は一定の値を示す。“2.4.2.3.3.吸湿率”で述べた通り、吸湿率は水酸基濃度以外に、

第 2 章

自由体積を決める因子の架橋密度に影響受けるが、これとは異なり自由体積は誘電率に影響をおよぼさないことを示唆するデータと言える。

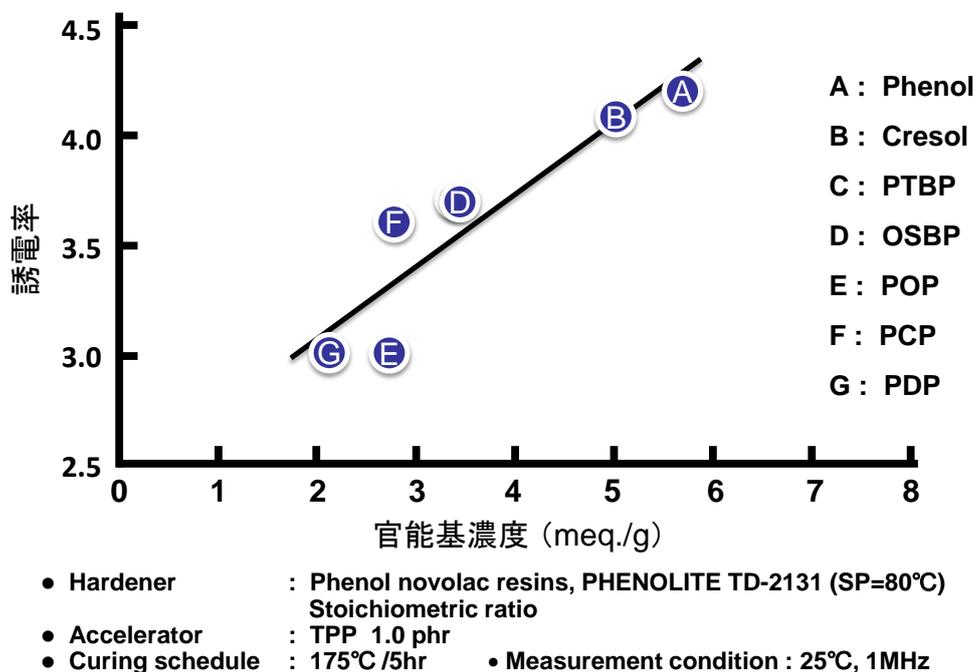


図 2-42. ノボラック型エポキシ樹脂の官能基濃度と硬化物誘電率の関係

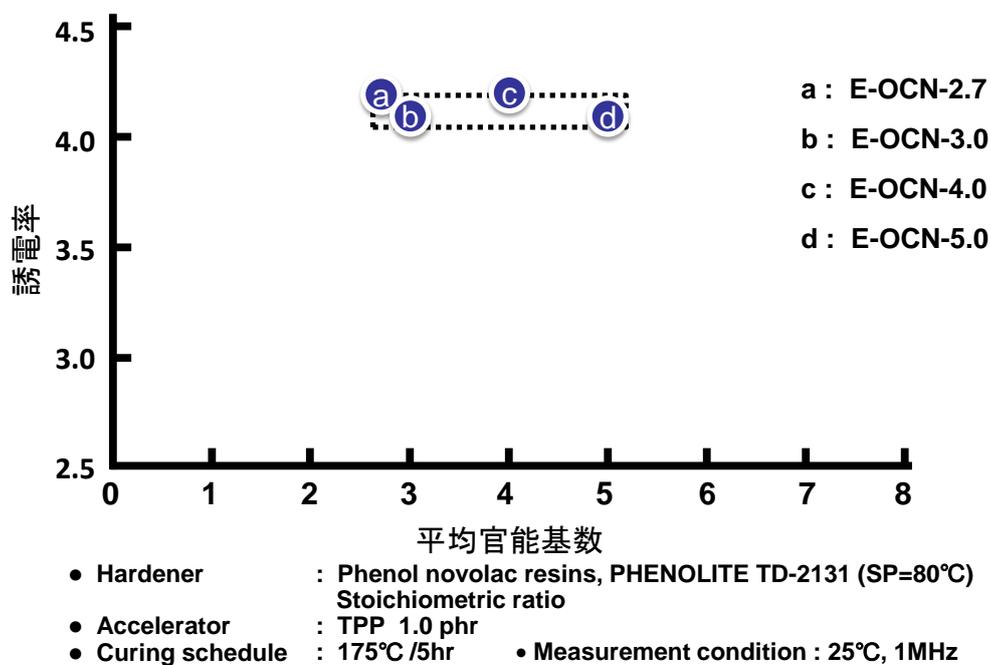


図 2-43. ノボラック型エポキシ樹脂の平均官能基数と硬化物誘電率の関係

第 2 章

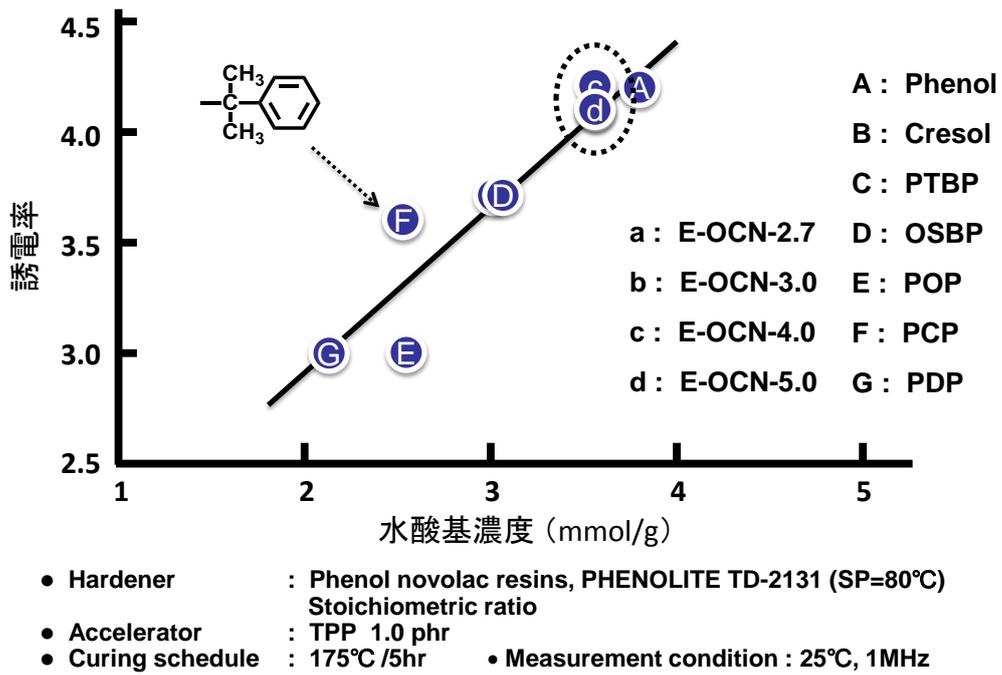


図 2-44. ノボラック型エポキシ樹脂硬化物の水酸基濃度と誘電率の関係

第 2 章

図 2-45 に全てのサンプルの硬化物のガラス転移温度と誘電率の関係を示す。官能基濃度の増加に伴う架橋密度の増加は、水酸基濃度の増大を引き起こすため、高ガラス転移温度と低誘電率は相反関係にある。一方、平均官能基数の増加に伴う架橋密度の増加は、水酸基濃度を変化させないため、この手法でガラス転移温度を向上させた場合、誘電率は影響を受けない。

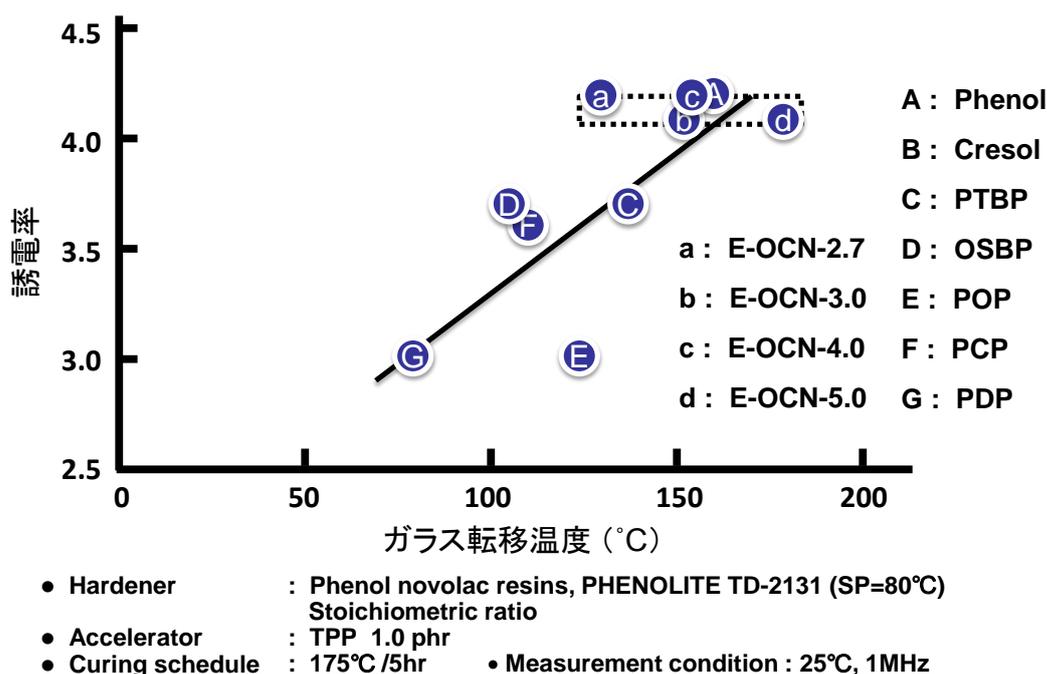


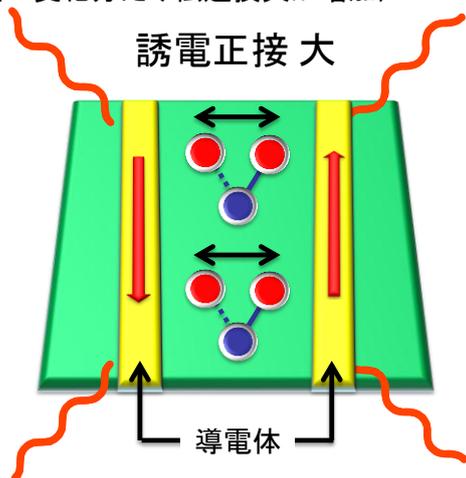
図 2-45. ノボラック型エポキシ樹脂硬化物のガラス転移温度と誘電率の関係

2.4.2.3.5. 誘電正接

誘電正接とは絶縁材料に交流電圧を印加した際の分子の振動性の指標である。極性基などの電場変化に追従し易い分子で構成された絶縁体は電気エネルギーが熱エネルギーに変換されてしまうので、その分のロスが発生する（図 2-46 の左図）。従って 分子の分極性に加えて分子の剛直性やパッキング性などが支配因子となり得る。本来、誘電率と誘電正接は無関係であるが、強い誘電分極部である水酸基を架橋構造中に有するエポキシ樹脂硬化物では誘電率と誘電正接に正の相関関係が成立する場合が多い。

第 2 章

交流電圧の印加により分子が振動し
絶縁体内部で電気エネルギーの一部が
熱エネルギーに変わり発熱する
(=変化分だけ伝送損失が増加)



印加しても分子振動を起こしにくい絶縁材
(=低誘電正接材料)では電気エネルギー
損失が少ない=繰り返し回数の多い高周
波にも対応

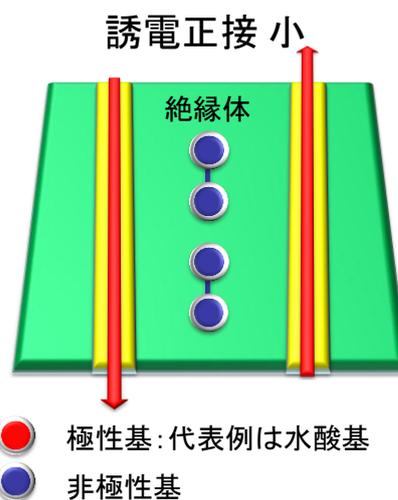


図 2-46. 誘電正接と伝送損失の関係の図解

図 2-47 に官能基濃度（エポキシ当量の逆数）と硬化物の誘電正接の関係を示す。この実験例では側鎖のアルキル鎖長が異なるのみで、架橋を形成する主鎖骨格は全てノボラック構造であるため、主鎖の振動性は同等であり、分子骨格の剛直性の因子は無視できると考えられる。従って誘電率の場合と同様にエポキシ当量の低い（＝官能基濃度の高い）エポキシ樹脂は、架橋密度の高い硬化物を付与すると同時に、硬化物中の水酸基濃度が増加し、誘電正接が上昇する。次に図 2-48 に平均官能基数と硬化物の誘電正接の関係を示す。平均官能基数と硬化物の誘電率に相関が認められなかった図 2-43 と異なり、図 2-48 には正の相関関係が認められる。図 2-49 に示した通り、a～d のプロットの硬化物中の水酸基濃度は一定にも関わらず（図 2-49 の点線で囲った部分）、誘電正接が平均官能基数と相関する理由は今のところと明かではないが、架橋密度の違いから生じる自由体積の変化が、印加した際の分子の振動性にも影響を与えているのかもしれない。実際、図 2-50 に示す通り、架橋密度と誘電正接は全てのサンプルで良い相関が認められる。

第 2 章

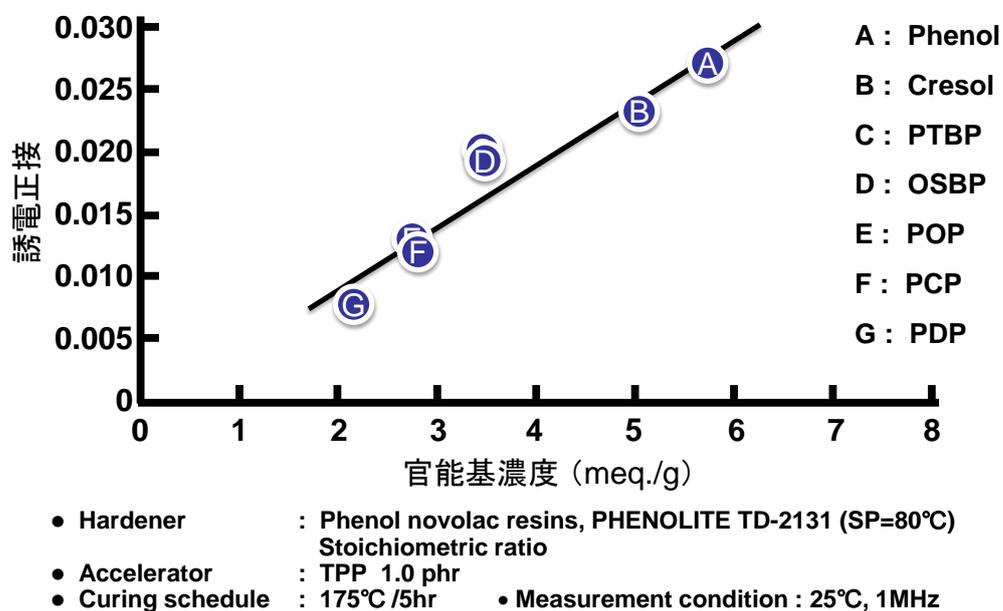


図 2-47. ノボラック型エポキシ樹脂の官能基濃度と硬化物誘電正接の関係

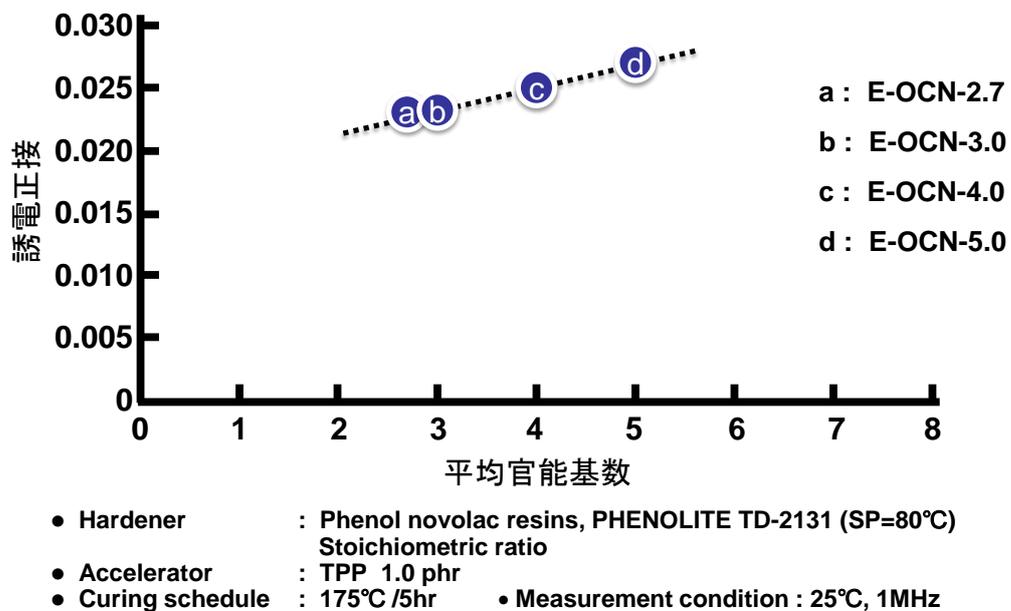
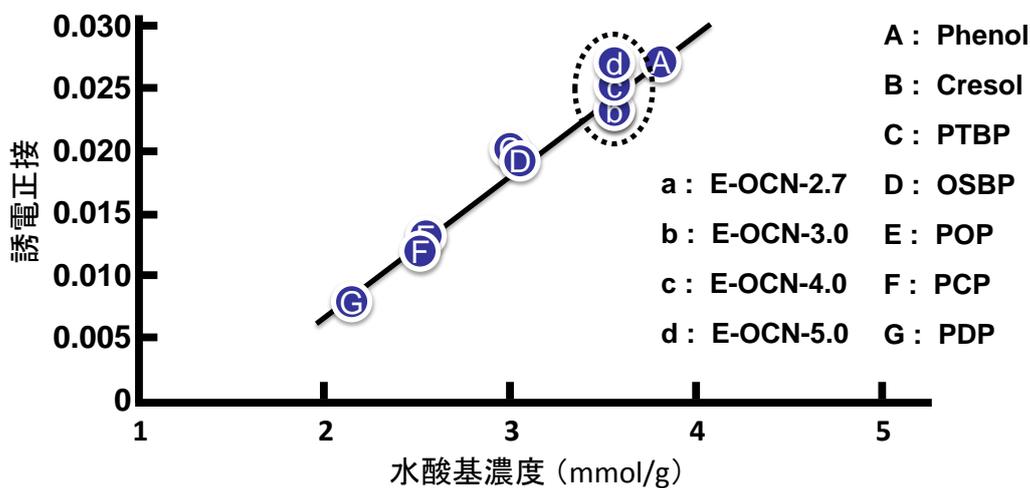


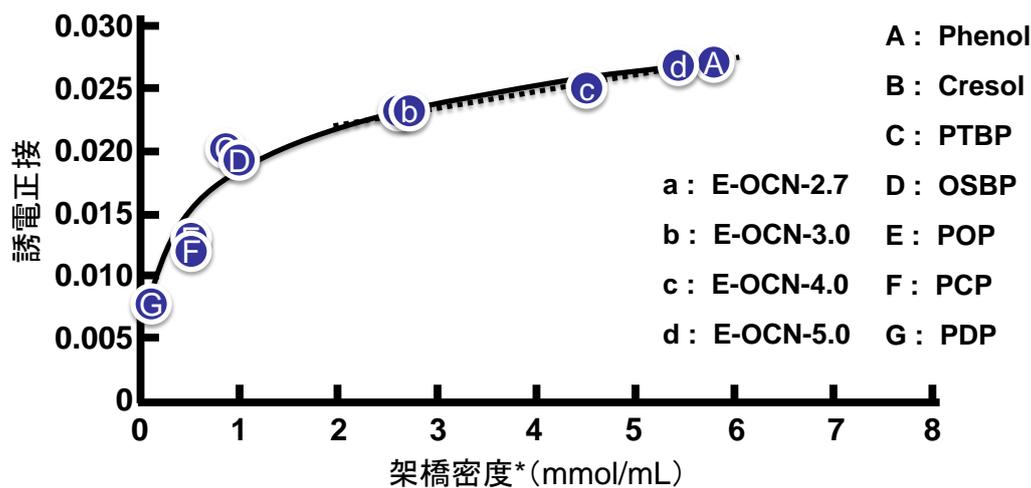
図 2-48. ノボラック型エポキシ樹脂の平均官能数と硬化物誘電正接の関係

第 2 章



- Hardener : Phenol novolac resins, PHENOLITE TD-2131 (SP=80°C)
Stoichiometric ratio
- Accelerator : TPP 1.0 phr
- Curing schedule : 175°C /5hr
- Measurement condition : 25°C, 1MHz

図 2-49. ノボラック型エポキシ樹脂硬化物の水酸基濃度と誘電正接の関係



- Hardener : Phenol novolac resins, PHENOLITE TD-2131 (SP=80°C)
Stoichiometric ratio
- Accelerator : TPP 1.0 phr
- Curing schedule : 175°C /5hr
- Measurement condition : 25°C, 1MHz

図 2-50. ノボラック型エポキシ樹脂硬化物の架橋密度と誘電正接の関係

第 2 章

図 2-51 に硬化物のガラス転移温度と誘電正接の関係を示す。架橋密度の増加は水酸基濃度や自由体積を増大させるため、高ガラス転移温度と低誘電正接は相反関係にあることが理解できる。

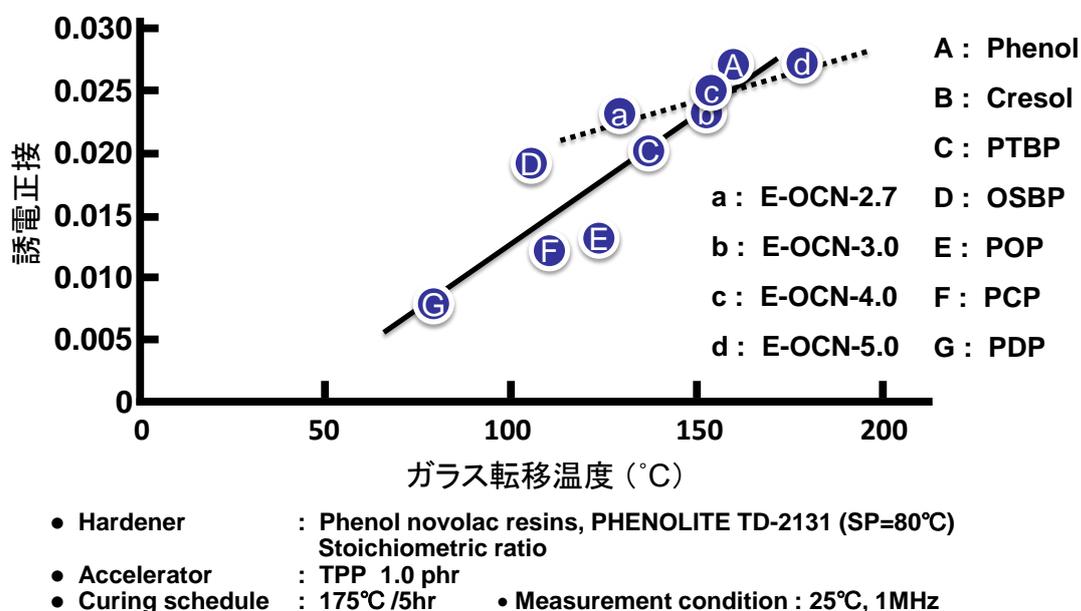


図 2-51. ノボラック型エポキシ樹脂硬化物のガラス転移温度と誘電正接の関係

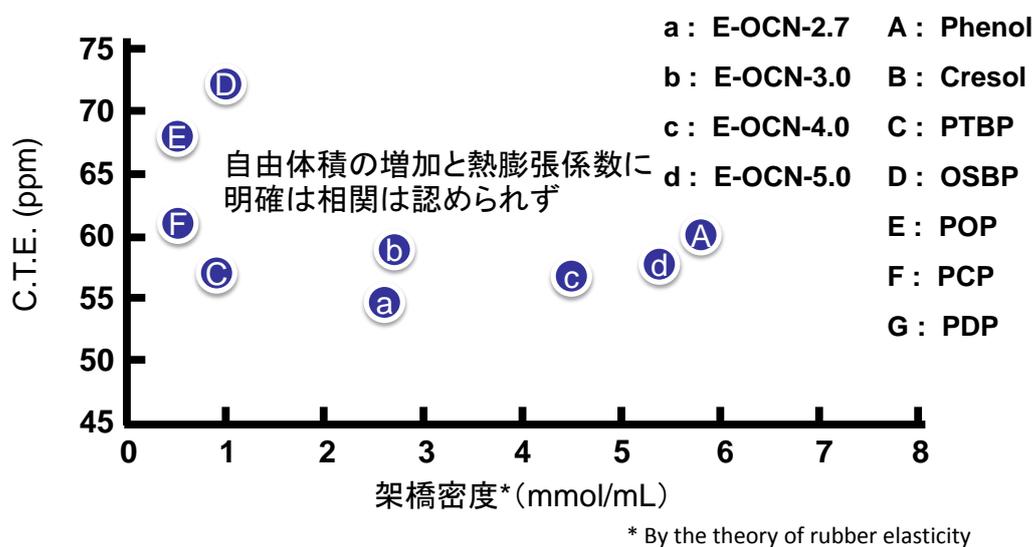
2.4.2.3.6. 熱膨張係数

エポキシ樹脂の分子構造と熱膨張性（特にガラス転移温度以下の領域の $\alpha 1$ ）の因果関係に関しては詳しくは解明されていない。耐熱性や吸湿性などの特性に大きな変化を与えるほどに分子構造を大きく変化させても、 $\alpha 1$ にはそれほど大きな変化が現れないからである。この様な中、熱膨張係数の低減には、ガラス領域においてネットワーク構造中の分子骨格のパッキング性を高め、自由体積を縮小させることで、 $\alpha 1$ を下げることができるというメカニズムが提唱されている。ネットワーク構造中の分子骨格のパッキング性向上には、立体障害の小さい構造や強い分子間相互作用を誘起できる構造の導入が効果的であり、具体的にはナフタレンのような平面構造や、スルホン基などの強分極基の導入例が報告されている。15), 16), 17)

図 2-52 にゴム弾性理論から算出された硬化物架橋密度架と熱膨張係数 ($\alpha 1$) の関係を示す。架橋密度の減少は自由体積を縮小させるため、熱膨張係数の低下を期待したが、我々の検討では明確な相関は認められなかった。この理由として、低熱膨張化には水素結合や van der Waals

第 2 章

力などの分子間相互作用や π - π スタッキングから生じる分子配列の秩序性の付与が重要であり、今回の実験例のように分子間相互作用が無く無秩序な架橋構造をベースとした自由体積の減少では熱膨張係数低下の効果を発揮しないと考察される。



- Hardener : Phenol novolac resin, PHENOLITE TD-2131 (SP=80°C)
Stoichiometric ratio
- Accelerator : TPP 1.0 phr
- Curing schedule : 175 °C / 5 hr

図 2-52. ノボラック型エポキシ樹脂硬化物の架橋密度とガラス転移温度以下の熱膨張係数 (α_1) の関係

2.4.2.4. 構造と化学的耐熱性の関係

図 2-53 に示す各種の市販のエポキシ樹脂について、硬化剤として軟化点 80°C のフェノールノボラックを用いて硬化物を作製し、その「5%重量減少温度」と「グリシジルエーテル基とフェノール性水酸基との架橋反応により生じる脂肪族エーテル酸素の濃度」との関係を示した結果を図 2-54 に示す。図 2-54 より、5%重量減少温度は分解の基点となる脂肪族エーテル酸素濃度におおむね依存していることが分かるが、分解し易いメチレン結合を有するナフタレン型の **E-3FN** (⑤のプロット) やフェノール核にメチル基を有するエポキシ樹脂 (⑦~⑨のプロット) では、エポキシ架橋由来の脂肪族エーテル酸素濃度の寄与以上に、化学的耐熱性が低下していることが伺える。機構は不明ながら、ナフタレン核に挟まれたメチレン結合やフェノール核に結合したメチル基の易熱分解性 (あるいは分解構造の安定化効果) を示唆するものと考えられる。

第 2 章

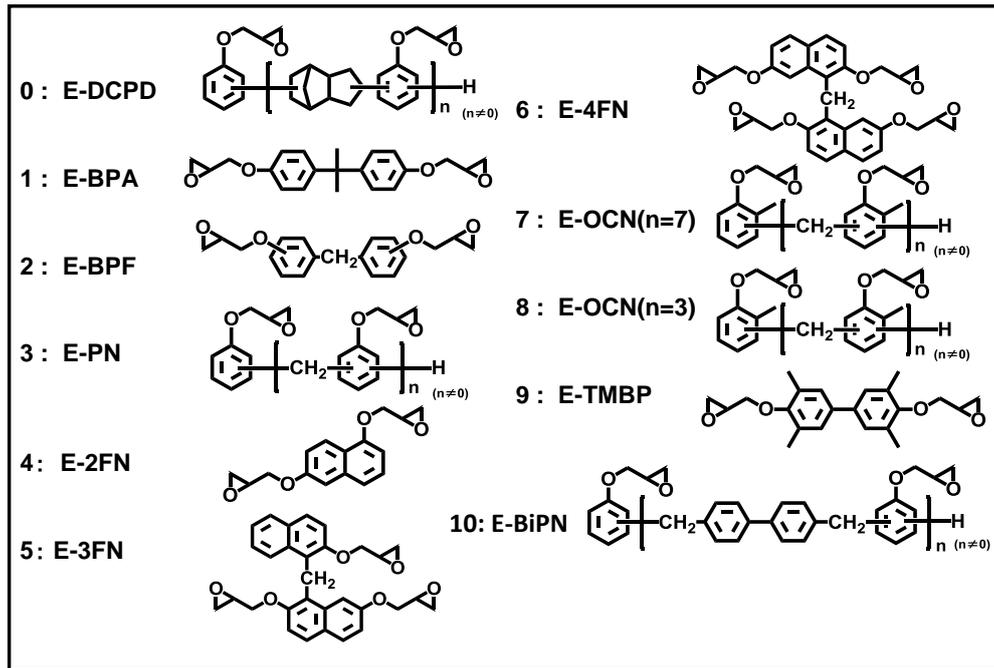


図 2-53. 硬化物の 5%重量減少温度を評価した各種エポキシ樹脂

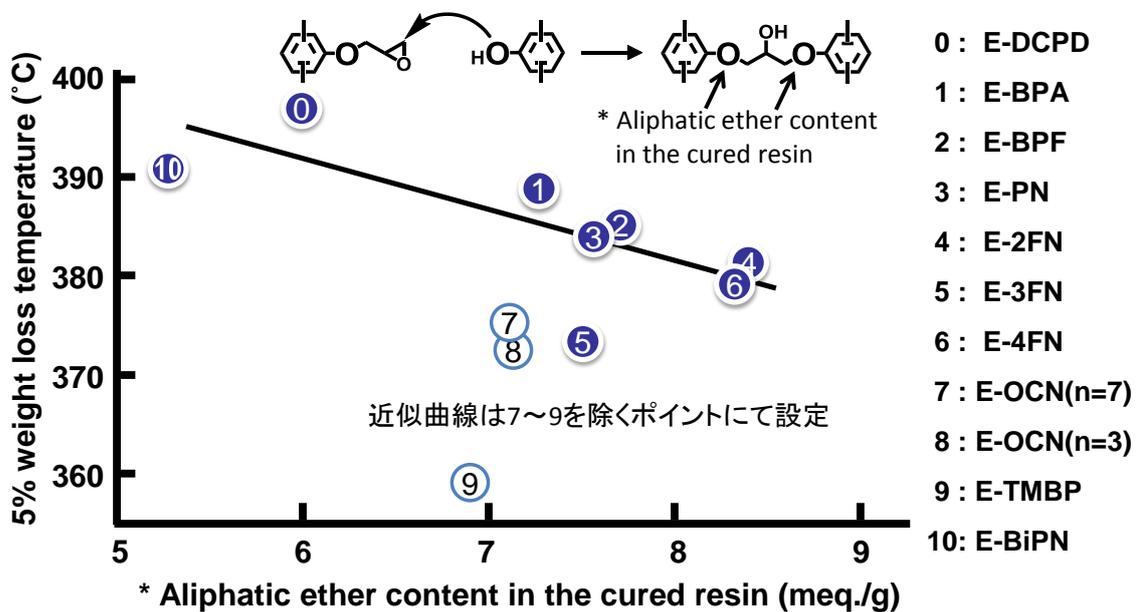


図 2-54. 各種エポキシ樹脂硬化物の 5%重量減少温度とエポキシ架橋由来のエーテル濃度の関係

第 2 章

得られた硬化物のガラス転移温度と 5%重量減少温度の関係を図 2-55 に示す。エポキシ架橋由来の脂肪族エーテル酸素濃度の寄与以上に化学的耐熱性が低下している⑦⑧⑨のプロットを除くと、概ねガラス転移温度と 5%重量減少温度が相反することが分かる。硬化物中のエーテル基濃度が低く耐熱分解性が良いエポキシ樹脂は、官能基濃度が低い（エポキシ当量が高い）ため、ガラス転移温度が低くなる傾向にある。

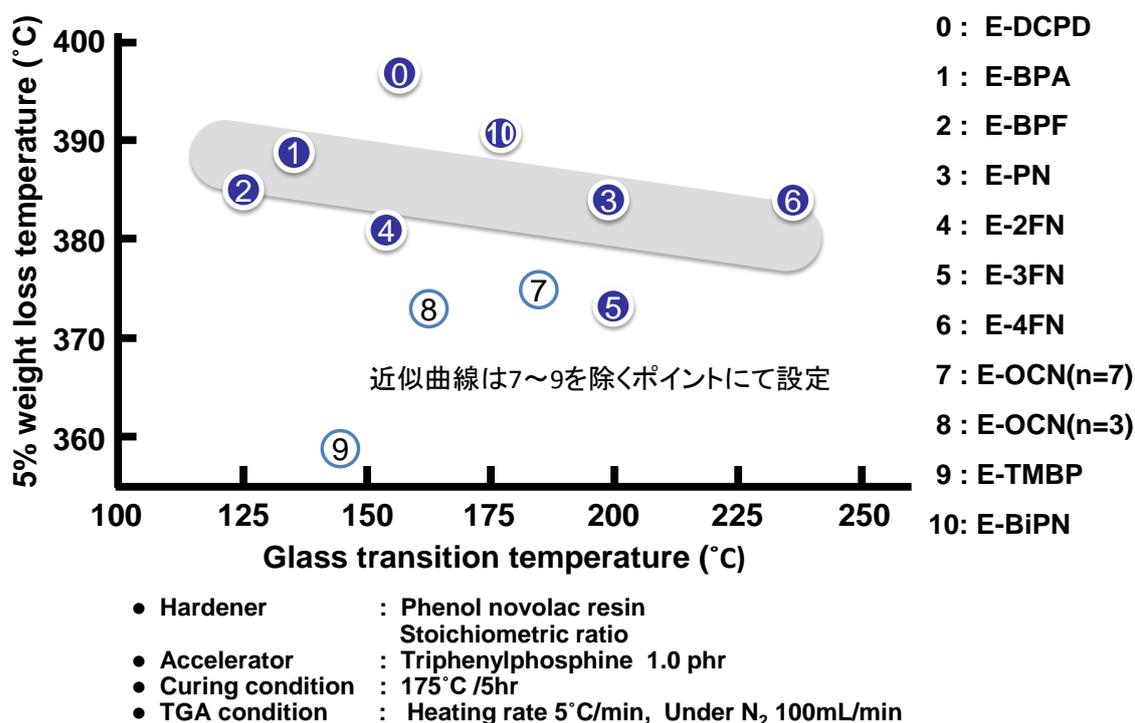


図 2-55. 各種エポキシ樹脂硬化物の
ガラス転移温度と 5%重量減少温度の関係

尚、図 2-54 で示した硬化物中の脂肪族エーテル酸素の濃度は、硬化前のエポキシ樹脂が有する脂肪族エーテル酸素と、硬化時に生成する脂肪族エーテル酸素の合計とした。前者は、エポキシ樹脂を合成する際に、原料中間体のフェノール性水酸基とエポキシ基との副反応（第 1 章反応式 1-3）により生成する脂肪族エーテル酸素であり、理論エポキシ当量と、実測エポキシ当量の差から算出した。後者はエポキシ樹脂と硬化剤が架橋反応（第 1 章反応式 1-1）する際に生成する脂肪族エーテル酸素であり、配合比率から計算した。

第 2 章

2.4.2.5. 比較用の官能基濃度（エポキシ基濃度）の異なる *o*-クレゾールノボラック型エポキシ樹脂の硬化物の基本物性評価

o-クレゾールノボラック樹脂の核体数を 5 にそろえ，エポキシ化時のエピクロロヒドリンの反応モル比を変化させて得た，平均官能基濃度の異なる各種 *o*-クレゾールノボラック型エポキシ樹脂の硬化物の基本物性を表 2-16 および表 2-17 に示す。

表 2-16. 同一原料中間体から合成したエポキシ当量の異なる *o*-クレゾールノボラック型エポキシ樹脂の硬化物の基本物性（耐熱性関連）

項目	単位	E-OCN-EE235	E-OCN-EE222	E-OCN-EE210	E-OCN-EE206	E-OCN-EE201	*E-OCN-EE202
原料中間体 平均官能基数		5.0					5.7*
ECH反応モル比		2.0	2.5	3.2	3.5	4.0	4.0
ガラス 転移温度	DMA* (°C)	176	176	178	178	178	196
	TMA** (°C)	161	157	162	161	160	175
熱膨張率	TMA**, α1*** (ppm)	55	58	57	58	59	59
架橋密度	(mmol/ mL)	5.1	4.8	5.1	5.4	5.5	6.2

*DMA : Heating rate 3°C / min, frequency=1Hz, under air

TMA : Heating rate 3°C /min, Under N₂ 250mL/min, Load=88.8mN, *Range 40°C to 60°C

表 2-17. 同一原料中間体から合成したエポキシ当量の異なる *o*-クレゾールノボラック型エポキシ樹脂の硬化物の基本物性（耐熱性以外）

項目	単位	E-OCN-EE235	E-OCN-EE222	E-OCN-EE210	E-OCN-EE206	E-OCN-EE201
誘電率*	(1MHz)	4.1	4.1	-	4.1	4.2

* Capacity Method

第 2 章

2.4.2.5.1. 比較用の官能基濃度とガラス転移温度

官能基濃度（エポキシ当量の逆数）と硬化物のガラス転移温度の関係を図 2-56 に示す。各ガラス転移温度は 176~178℃と、その差は測定誤差範囲と同等のため、有意差として取り扱うのは困難であるが、最も官能基濃度の高い **E-OCN-EE201** と低い **E-OCN-EE235** の比較で論議する。

E-OCN-EE201 および **E-OCN-EE235** のエポキシ当量の逆数から算出した官能基濃度は、それぞれ 4.98meq./g および 4.26meq./g である。この官能基濃度差から予想する硬化物のガラス転移温度差は、図 2-30 および図 2-32 より約 5℃である（図 2-30 より官能基濃度 4.98→4.26meq./g の増加で架橋密度は約 1mmol/mL 増加し、図 2-32 より架橋密度 1mmol/mL の増加でガラス転移温度は約 5℃上昇と読み取れる）。ところが、本実験の架橋密度の増加は 0.4 mmol/mL に留まり、硬化物のガラス転移温度の上昇は 2℃に留まる。図 2-32 より硬化物架橋密度 0.4mmol/mL の増加とガラス転移温度の約 2℃上昇の関係は妥当と判断できるため、本実験は、樹脂の官能基濃度差と硬化物の架橋密度差の関係がアルキル鎖長の変更により官能基濃度を調整した各種アルキルフェノールノボラック型エポキシ樹脂と異なると言える。

この理由を以下に考察する。アルキルフェノールノボラック型エポキシ樹脂のアルキル鎖長の変更による官能基濃度調整や、2官能の BPA 型エポキシ樹脂のエポキシ化時のエピクロロヒドリンとの反応モル比変更による調整などでは、架橋密度が大きく減少するが（図 2-57），

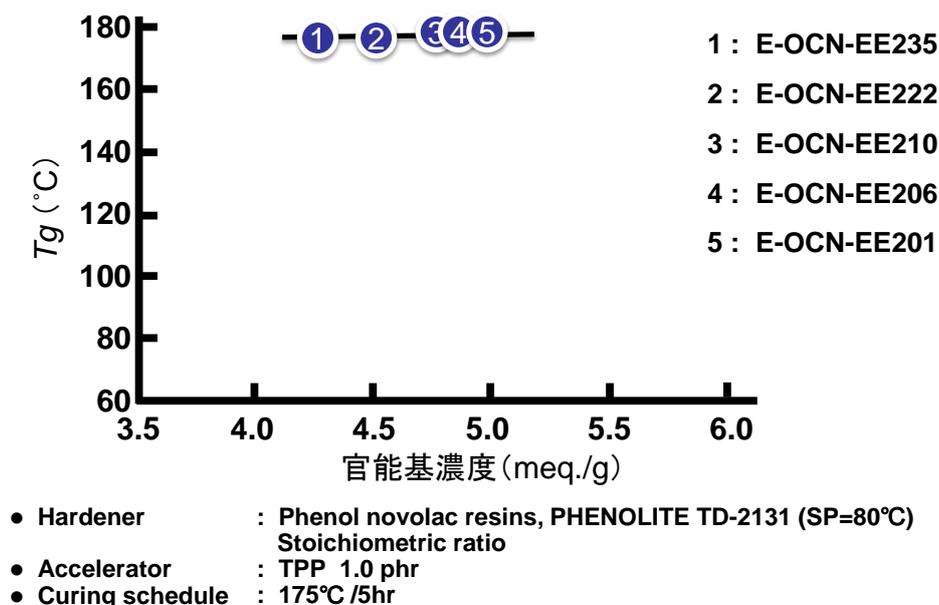


図 2-56. 同一原料中間体から合成したエポキシ当量の異なる *o*-クレゾールノボラック型エポキシ樹脂のエポキシ当量と硬化物 T_g の関係

第2章

多官能型エポキシ樹脂の官能基濃度を，エピクロロヒドリンとの反応モル比変更により調整すると，増加する分子間（あるいは分子内）架橋構造体（第1章の式1-1）が，フェノール系硬化剤の硬化機構（第1章の式1-1）と同様に網目状となることから，ガラス転移温度が大幅に低下しなかったと考える（図2-58）。

一方，図2-59に *o*-クレゾールノボラック型エポキシ樹脂の中間体平均官能基数や官能基濃度，物理性状値（軟化点）の差異と硬化物ガラス転移温度の関係を示す。エポキシ当量の低減を目的にエピクロロヒドリンの反応モル比を高めると，エポキシ化中の分子量増加が抑制されて軟化点や粘度が低下するため，合成するエポキシ樹脂の物理的性状値を同一にするためには，原料として予め繰り返し数の多い（分子量の大きい）*o*-クレゾールノボラック樹脂を使用する必要がある。そこで本検討では高エポキシ当量品向けに平均官能基数（＝平均繰り返し数）5.0の *o*-クレゾールノボラック樹脂を，低エポキシ当量品向けに平均官能基数（＝平均繰り返し数）5.7の *o*-クレゾールノボラック樹脂を用いた（表2-6.中の※）。

この結果，低エポキシ当量品の方が，高エポキシ当量品と比較して高いガラス転移温度が発現した。一般に市販のクレゾールノボラック型エポキシ樹脂を評価する際は，使用者は物理性状値の近い高エポキシ当量品と低エポキシ当量品を比較するケースが多く，結果として低エポキシ当量品が高いガラス転移温度を発現するが，今回の官能基濃度と官能基数を独立させて検証した結果より，ガラス転移温度差は官能基濃度が高い（＝エポキシ当量が低い）ことの寄与では無く，（原料由来の）官能基数が多いことが原因と言える。

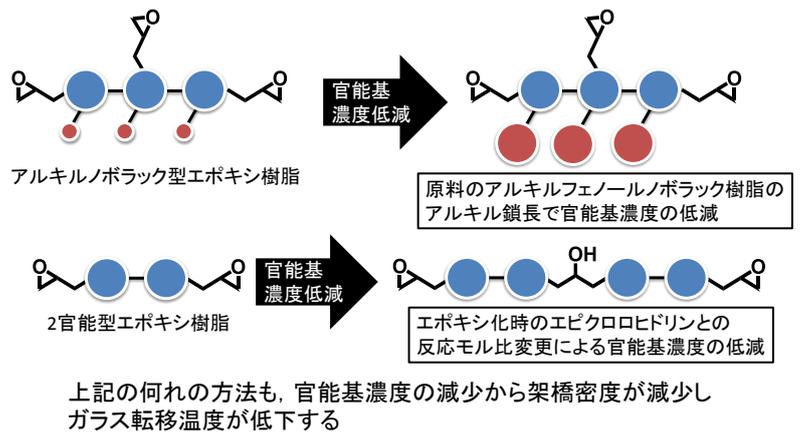


図 2-57. 官能基濃度低減と架橋密度の関係 1

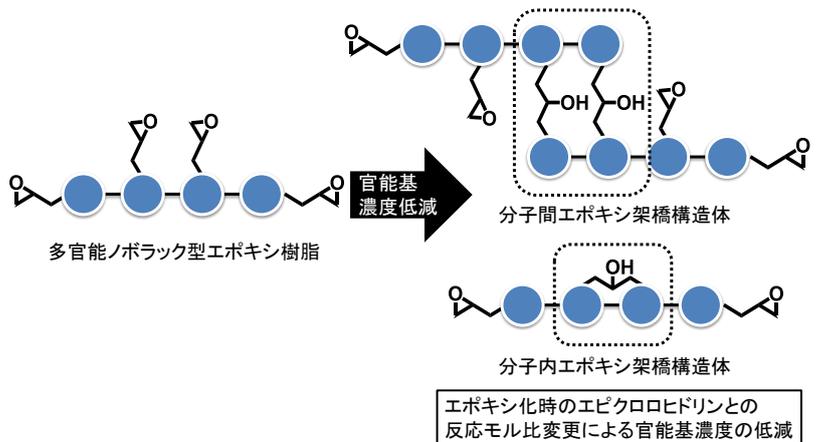


図 2-58. 官能基濃度低減と架橋密度の関係 2

第 2 章

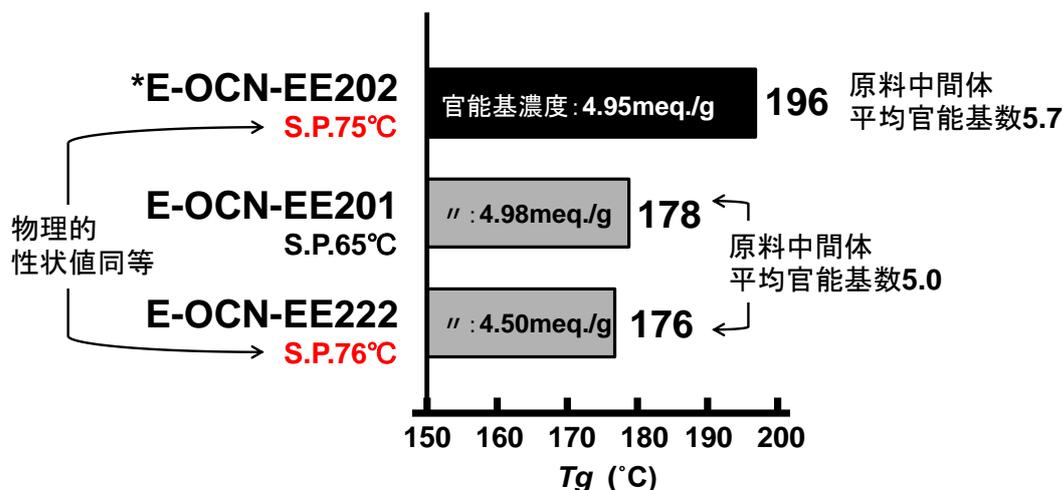
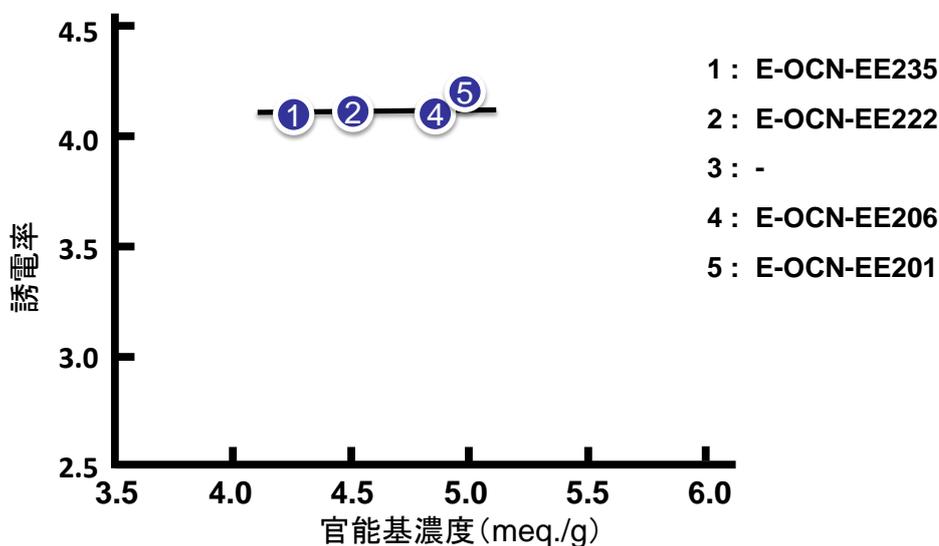


図 2-59. 中間体平均核体数や官能基濃度の異なる E-OCN 硬化物 T_g の比較

2.4.2.5.2. 比較用の官能基濃度と誘電率

官能基濃度（エポキシ当量の逆数）と硬化物誘電率の関係を図 2-60 に示す。“2.4.2.5.1. ガラス転移温度”の説明と同様に，エポキシ化時のエピクロロヒドリンの反応モル比変更による高エポキシ当量化（低官能基濃度化）は，硬化前に硬化後の架橋構造をある程度形成させたに過ぎないため，硬化物の水酸基濃度は変わらず（図 2-61），誘電率が変化しなかったと推定する。



- Hardener : Phenol novolac resins, PHENOLITE TD-2131 (SP=80°C)
Stoichiometric ratio
- Accelerator : TPP 1.0 phr
- Curing schedule : 175°C /5hr
- Measurement condition : 25 °C, 1MHz

図 2-60. 同一原料中間体から合成したエポキシ当量の異なる *o*-クレゾールノボラック型エポキシ樹脂の官能基濃度と硬化物誘電率の関係

第 2 章

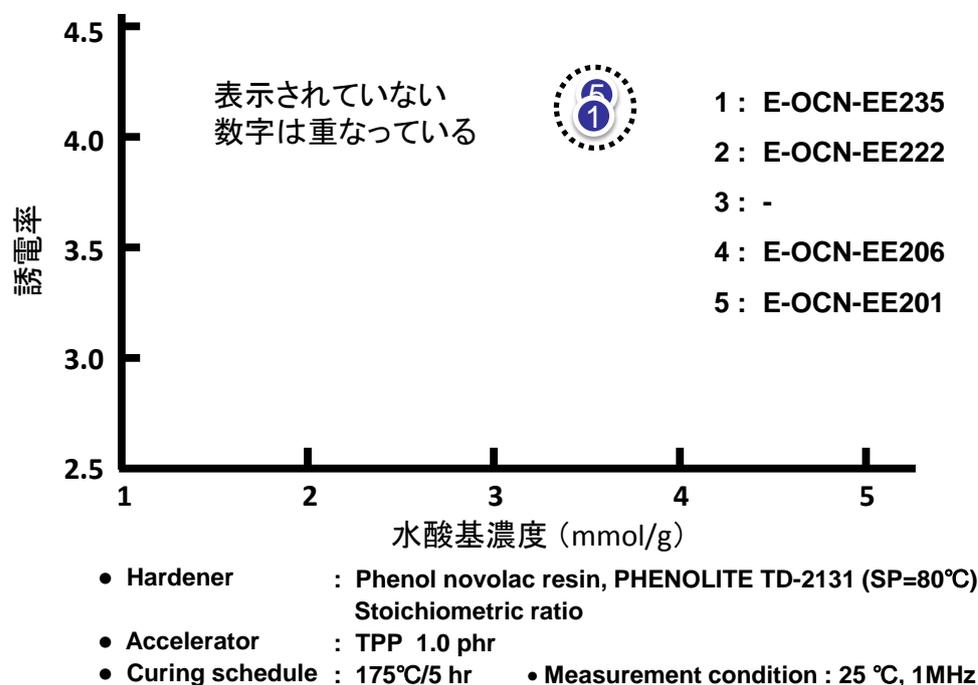


図 2-61. 同一原料中間体から合成したエポキシ当量の異なる
o-クレゾールノボラック型エポキシ樹脂硬化物の水酸基濃度と誘電率の関係

2.4.3. 難燃性

本章にて確認できなかった難燃性に関しては、ガラス転移温度と相反関係にあることが小椋らによって詳しく報告されている⁸⁾。下記にそのデータを引用する。代替難燃原子を用いない難燃性に優れたエポキシ樹脂の開発を実現する最も単純な考え方は、芳香族性炭素濃度を高めることである。何故ならば燃焼時の炭化層形成には脂肪族性炭素より芳香族性炭素の方が有利だからである(図 2-62)。一方、芳香族炭化水素濃度の増加は脂肪族性炭化水素から構成されるエポキシ基濃度の低減につながり、架橋密度を減少させるため耐熱性と難燃性は相反関係にあることが理解できる(図 2-63)。

第 2 章

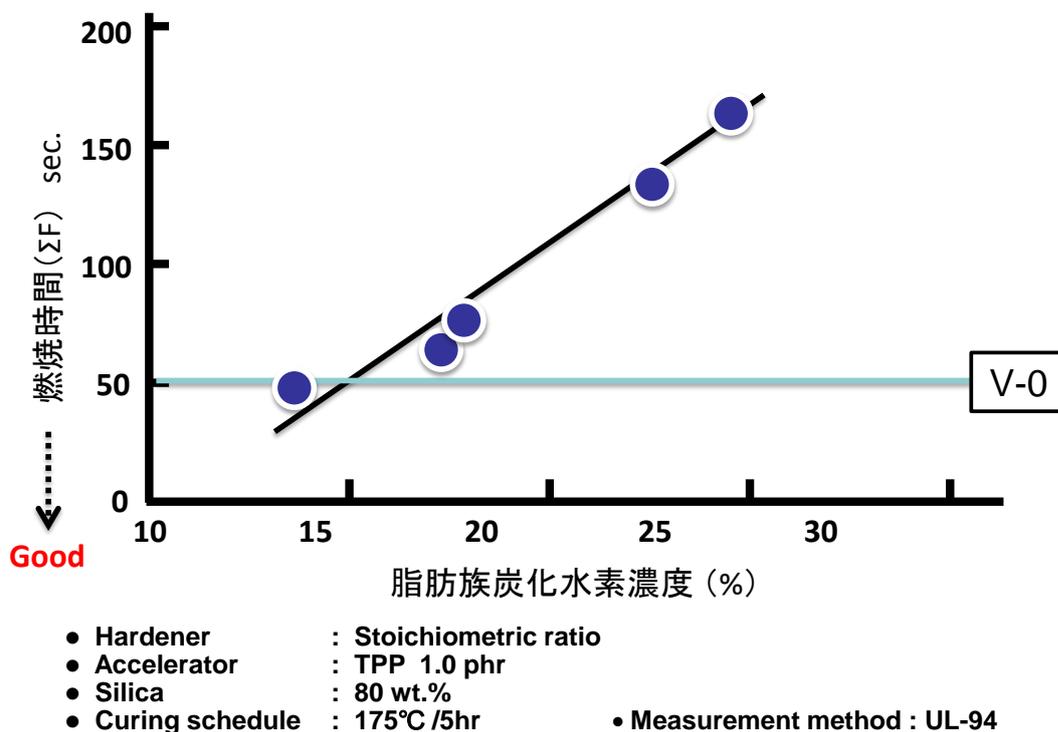


図 2-62. 硬化物の脂肪族炭化水素濃度と燃焼時間の関係 ⁸⁾

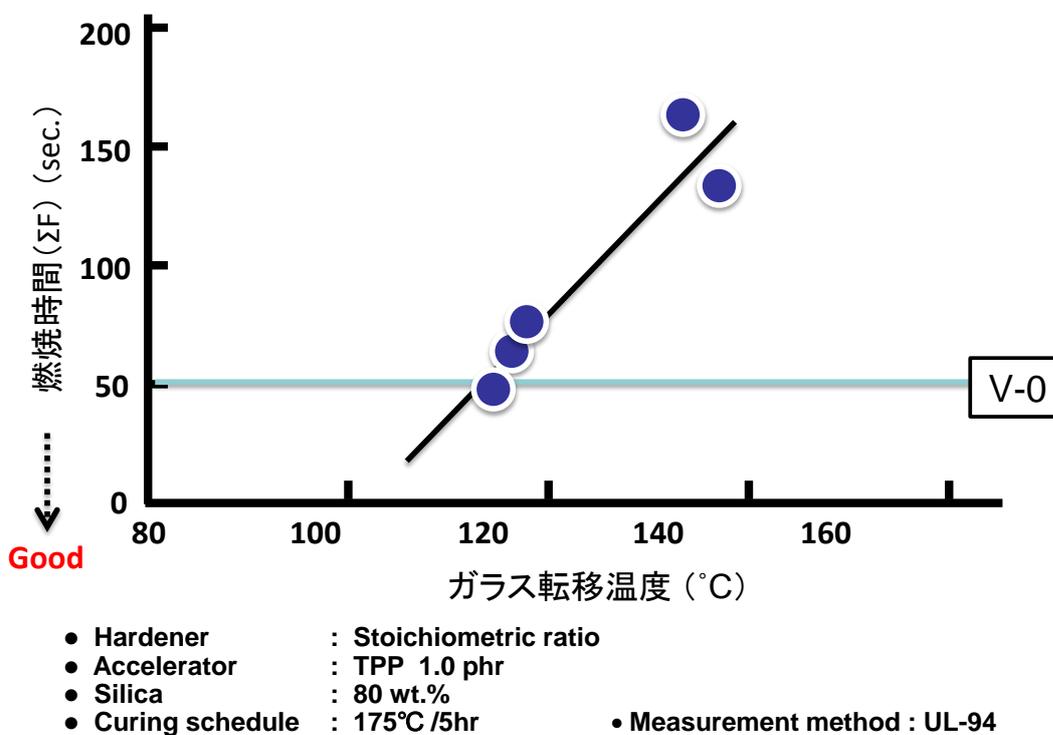
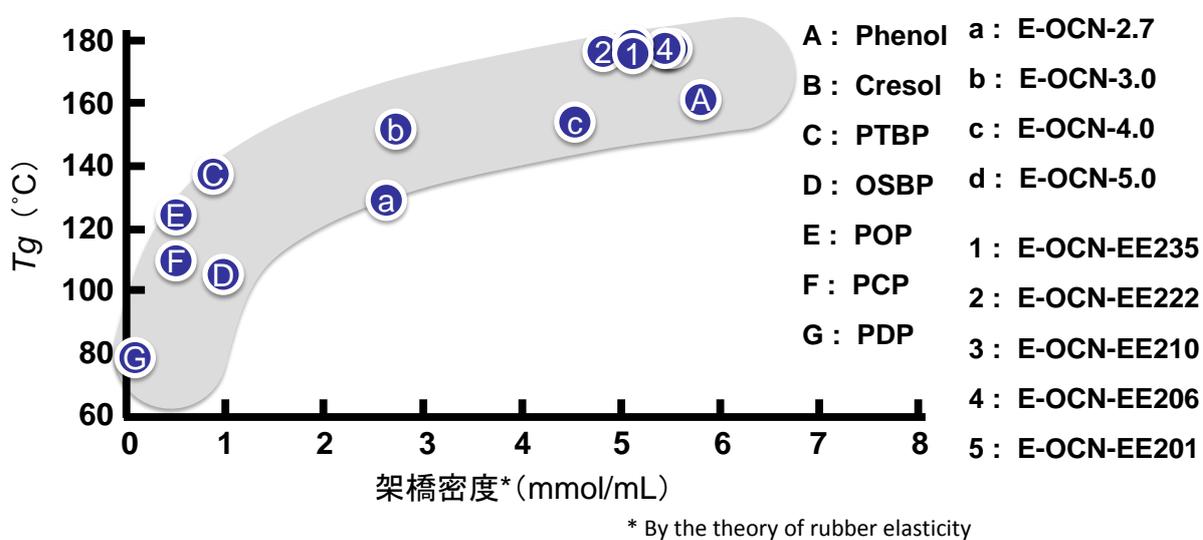


図 2-63. 硬化物のガラス転移温度と燃焼時間の関係 ⁸⁾

第2章

2.4.4. 硬化物物性まとめ

図 2-64 に本章から得られた硬化物の架橋密度とガラス転移温度の全てをプロットした。硬化物の架橋密度とガラス転移温度の関係を定量的に明確化したデータと言える。この定量データより架橋密度の増強手法では T_g の上限は 200°C 程度と推定できる。



- Hardener : Phenol novolac resin, PHENOLITE TD-2131 (SP=80 °C)
Stoichiometric ratio
- Accelerator : TPP 1.0 phr
- Curing schedule : 175 °C / 5 hr

図 2-64. ノボラック型エポキシ樹脂硬化物の架橋密度とガラス転移温度の関係

第 2 章

一方、図 2-65 にガラス転移温度と相反する特性の例として吸湿率のプロットを示す。架橋密度を高める手法では、他の機能目標が相反関係となることが明らかとなった。

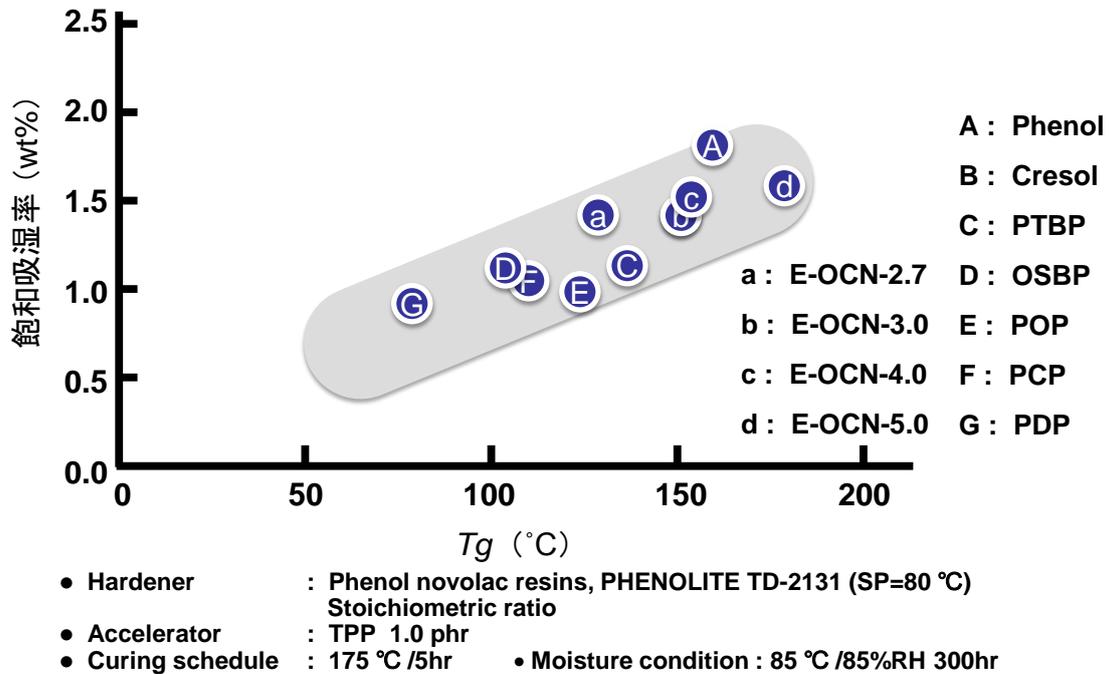


図 2-65. ノボラック型エポキシ樹脂硬化物の
ガラス転移温度と飽和吸湿率の関係

第2章

2.5. 結論

官能基濃度および官能基数の増加が，硬化物の架橋密度を増強させ，硬化物により高いガラス転移温度を付与することを定量的に明確化した。

更に，硬化物の諸特性に関して官能基濃度の影響と官能基数の影響を比較することで，硬化物の水酸基濃度と架橋密度を独立させて検証した結果，架橋密度が支配因子なのは，ガラス転移温度であり，水酸基濃度が支配因子なのは，誘電率であり，吸湿率および誘電正接は，架橋密度と水酸基濃度の両方の影響を受けることを定量的に明らかにした。これと同時に，架橋密度を高める手法では，他の機能目標が相反関係となることを明らかにし，この相反するメカニズムを硬化物中の水酸基濃度や自由体積と関連づけた。

一方，定量データより架橋密度の増強手法ではガラス転移温度の上限は 200℃程度であることを測り知ることができた。

以上より，架橋密度の増加では無く，新たな分子設計技術の開発の必要性を強く認識し，特殊骨格導入法を本研究の課題解決策の基本軸とした。

第 2 章

2.6. 参考文献

- 1) 小椋一郎, *DIC Technical Review*, **7**, 1-11 (2001).
- 2) H. Lee: “HANDBOOK OF EPOXY RESINS, Chapter 4-12” , McGraw-Hill, Inc, 1967
- 3) 打矢裕己, 他, ネットワークポリマー, **27**, 151-158 (2006).
- 4) 小松徳太郎, 第 63 回ネットワークポリマー講演討論会要旨集, p123 (2013).
- 5) 有田和郎, エレクトロニクス実装学会誌, **16**, 352-358 (2013).
- 6) 新保正樹, 越智光一, 小西康雄, 高分子化学, **28**, 319-325 (1971).
- 7) 新保正樹, 越智光一, 高分子論文集, **31**, 124-128 (1974).
- 8) 小椋一郎, 今田知之, 高橋芳行, ネットワークポリマー, **24**, 206-215 (2003) .
- 9) T. Kats, A. V. Tobolsky, *J. Polym. Sci., Part A*, **2**, 1595-1605 (1964).
- 10) T. Yamagishi, M. Enoki, M. Inui, H. Furukawa, Y. Nakamoto and S. Ishida, *J. Polym. Sci., Part A : Polymer Chemistry*, **31**, 675-682 (1993).
- 11) 越智光一, 石井晶子, 松本明彦, 熱硬化性樹脂, **15**, 1-7 (1994).
- 12) A. K. Doolittle, *J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Symp*, **34**, 89-101 (1978).
- 13) M. Ochi, K. Yamashita, M. Yoshizumi, *J. Appl. Polym Sci.*, **38**, 789-799 (1989).
- 14) D. W. Van Krevelen: “Properties of Polymers, Chapter 11” , pp.321-341, Elsevier B.V., 1997.
- 15) 越智光一, 坪内卓己, 景山洋行, 新保正樹, 日本接着協会誌, **25**, 222-227 (1989) .
- 16) 小椋一郎, ネットワークポリマー, **31**, 113-124 (2010).
- 17) 大西裕一, 大山俊彦, 高橋昭雄, 高分子論文集, **68**, 62-71 (2011).

第3章

分子量が制御された

新規ナフチレンエーテルオリゴマーの合成

第3章

3.1. 緒言

第2章で得られた基礎データより，官能基濃度や官能基数を高める方法では，重要特性が相反関係となり，これらの両立は理論的にも困難であることが認められた。これをもとに第3章では，官能基濃度や官能基数の増加に頼らずに物理的および化学的耐熱性を高いレベルで満足するエポキシ樹脂の分子設計指針を考案し，合致する構造の例としてナフチレンエーテル骨格に注目した。

一般のパソコンなどに搭載される電子デバイスではガラス転移温度 (T_g) に代表される物理的耐熱性が重視されていたが，長期信頼性が重視される車載向けパワーデバイスなどの用途では，物理的耐熱性および熱分解などの化学劣化に対する耐性（化学的耐熱性）の両者が高いレベルで必要となる。特に 250℃ 以上の高温で駆動できる炭化ケイ素（シリコンカーバイド：SiC）型パワー半導体などの実現のため，300℃ を超える T_g を有し，1000 時間加熱しても化学劣化せず，かつ環境調和性の観点からハロゲン化合物を含まずに難燃性を発現するネットワークポリマーが待ち望まれている¹⁾。

以上の技術背景から相反する物理的耐熱性と化学的耐熱性，および難燃性を兼備する新規高性能エポキシ樹脂の開発を本研究の主題としたうえで，本章では，このエポキシ樹脂の原料になり得るフェノール性水酸基を含有する新規化合物の分子設計と合成結果に関して報告する。

3.2. 開発コンセプトと分子設計

熱分解温度に代表される化学的耐熱性に対するエポキシ樹脂の分子構造要因については，古くからグリシジルエーテル由来の脂肪族エーテル酸素部分や，ノボラック構造のメチレン部分が分解されやすい部位として報告されており（図 3-1）^{2), 3)}，最近の量子計算化学においてもこの分解機構は支持されている⁴⁾。

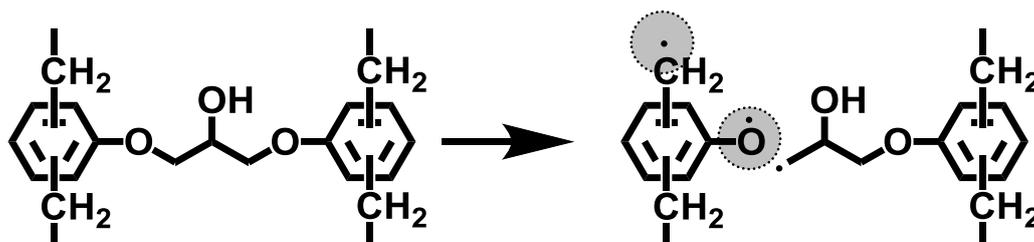
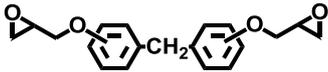
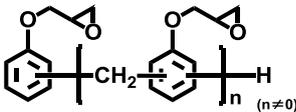


図 3-1. エポキシ樹脂硬化物の代表的な熱分解機構

第3章

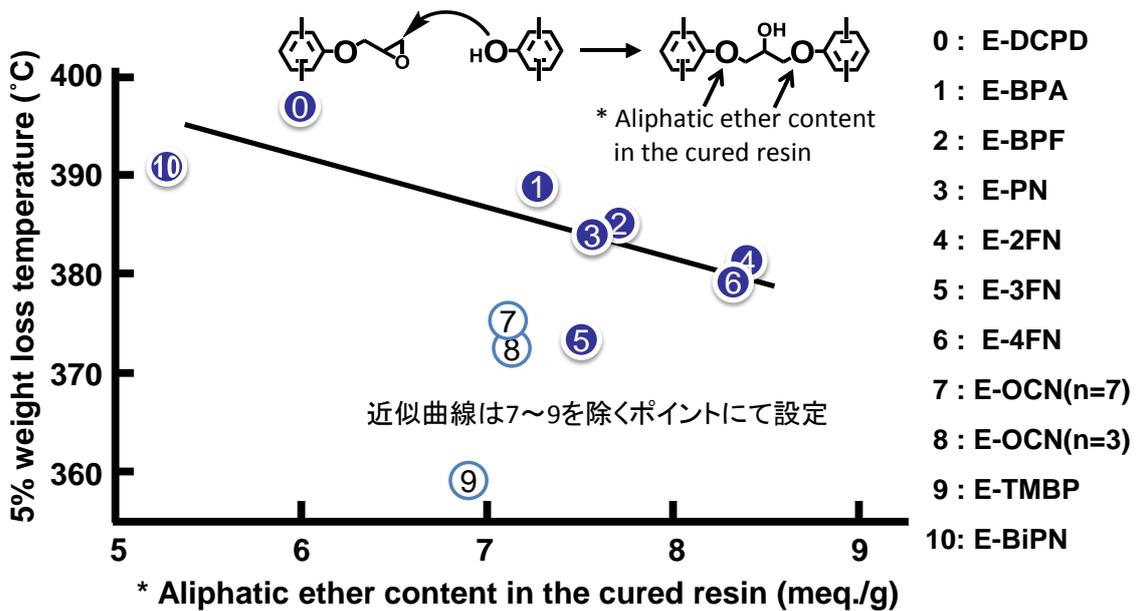
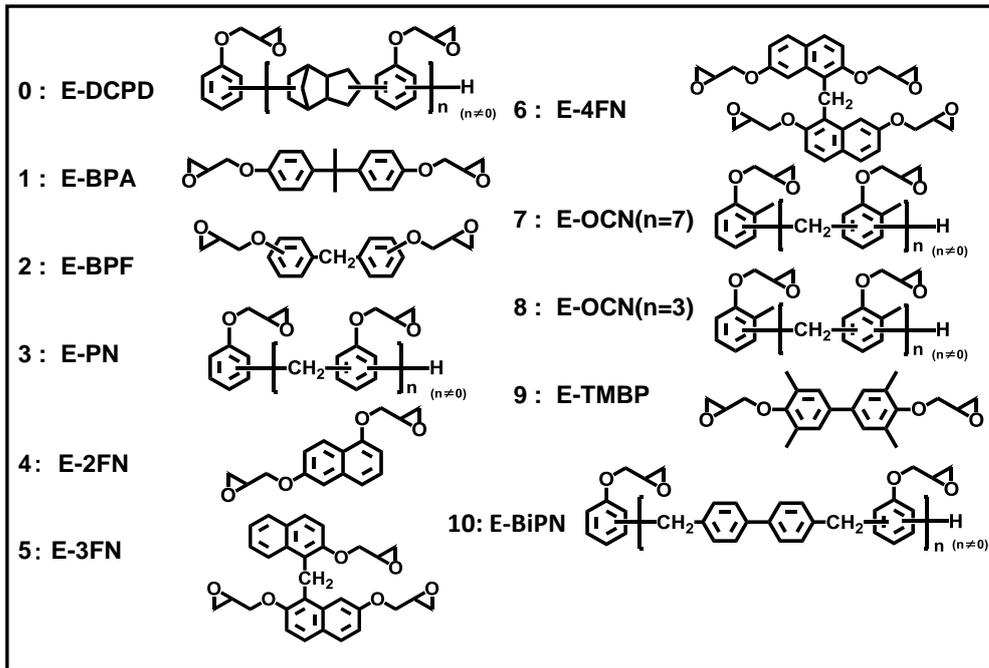
一般に、熱分解温度はガラス転移温度よりかなり高温であるため、ミクロブラウン運動の抑制とは別の機構で化学的耐熱性を付与する必要がある。例えば第2章で検討したノボラック型エポキシ樹脂の例のように、ガラス転移温度の向上を目的とした官能基濃度の増加や官能基数数の増加による手法では、脂肪族エーテル酸素濃度やメチレン結合の増大に直結するため、物理的耐熱性と化学的耐熱性の傾向が一致しない例が多い(表3-1)¹⁾。即ち、分子構造要因としては熱分解しづらい構造を導入することでグリシジルエーテル濃度を減少させることが重要となる。例えば、第2章で検討した様々な構造のエポキシ樹脂を用いた検討の結果、グリシジルエーテルとフェノール性水酸基の架橋反応によって生成する脂肪族エーテル酸素濃度と5%重量減少温度に相関が認められたが、フェノール核にメチル基を導入してグリシジルエーテル濃度を減少させたものは、この相関から外れ、5%重量減少温度が低下した(次ページに図2-54を転記)。現時点で機構は不明であるが、この現象はフェノール核に結合したメチル基の易熱分解性、あるいは分解構造の安定化効果を示唆するものと考えられる。

表 3-1. 物理的耐熱性と化学的耐熱性の傾向が一致しない例

エポキシ樹脂	ガラス転移温度 (DMA, °C)	5%重量減少温度 (TG-DTA, °C)
	125	396
	199	393

- Hardener : Phenol novolac resins, PHENOLITE TD-2131 (SP=80°C)
Stoichiometric ratio
- Accelerator : 2E4MZ 0.5 phr
- Curing schedule : 175°C/5hr
- TGA condition : Heating rate 5°C/min, Under Air 100mL/min

第 3 章



- Hardener : Phenol novolac resin
Stoichiometric ratio
- Accelerator : Triphenylphosphine 1.0 phr
- Curing condition : 175°C / 5hr
- TGA condition : Heating rate 5°C/min, Under N₂ 100mL/min

図 2-54. 各種エポキシ樹脂硬化物の 5%重量減少温度とエポキシ架橋由来のエーテル濃度の関係(第 2 章より転記)

一方、高分子材料の燃焼機構は①外部の着火源からの加熱により熱分解が進行し可燃性ガス発生、②この可燃性ガスが着火燃焼、③燃焼に伴い発生するOHやHラジカルが O_2 と反応し延焼・拡炎する(図3-2)、と言われおり^{5),6)}、①の部分は前記した熱分解温度に密接に関連あると考えられる。

高分子材料の燃焼とは

③OHやHラジカル発生
→ O_2 と反応し延焼・拡炎



②可燃性ガスの着火
→燃焼



①高分子材料の熱分解
→可燃性ガス発生

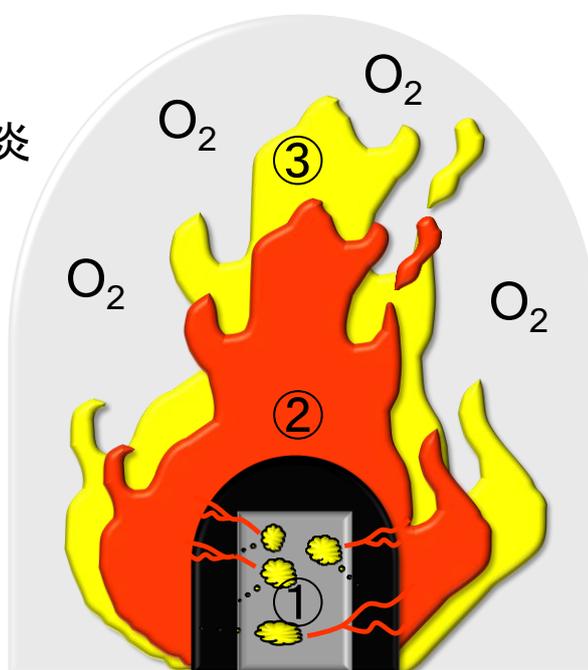


図 3-2. 高分子材料の燃焼機構の図解

燃焼温度は熱分解温度より更に高温であるため、高分子材料への難燃性の付与には更に複雑な機構が必要となる。この代表的な理論として、van Krevelen らが提唱する炭化層形成理論⁷⁾が広く知られている(図3-3)。

高分子材料が燃焼する際に、その表面に炭化層が形成されると、それが分解燃焼ガスの拡散や伝熱を抑制するため、燃焼の継続が阻害されるというものであり、芳香族骨格が脂肪族骨格と比較して炭化層形成に有利であることを示している。

Dirk.W.van Krevelen's equation

$$CR = 1200 \left\{ \sum_i (CFT^*)_i \right\} / M$$

(Char Residue: 炭化の程度)

*CFT=Char-forming tendency

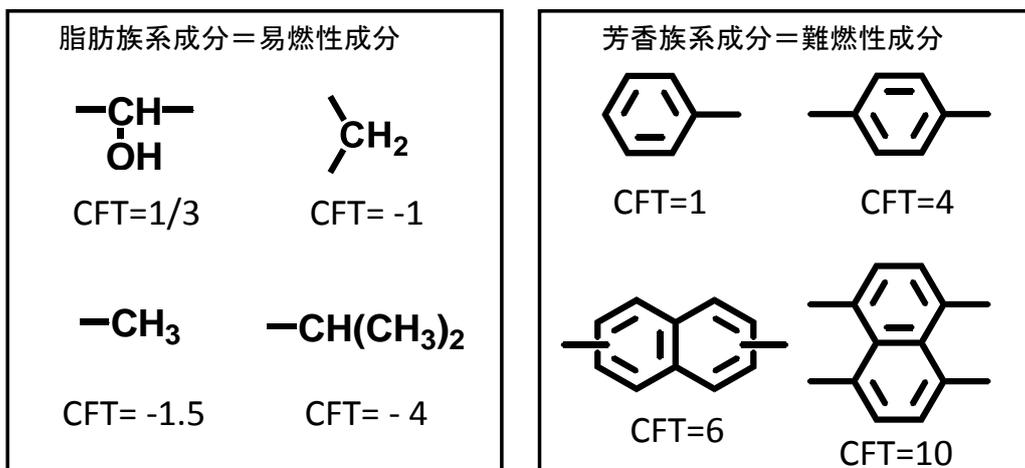


図 3-3. van Krevelen の炭化層形成理論 (Char の式)

エポキシ樹脂には脂肪族炭化水素で構成されるグリシジルエーテル基が高濃度で含まれるため、エポキシ樹脂硬化物は本質的に難燃性において不利な材料と言える。この易燃性成分であるグリシジルエーテル基を芳香族成分で希釈した場合、難燃性が高まる一方で、架橋密度の減少に伴うガラス転移温度の低下が報告されている⁸⁾。この様に難燃性と物理的耐熱性は相反関係にあり、その両立の困難さは、エポキシ樹脂の分子構造の本質に起因している。図 3-4 に一般のエポキシ樹脂の難燃性とガラス転移温度の関係を示す。

第3章

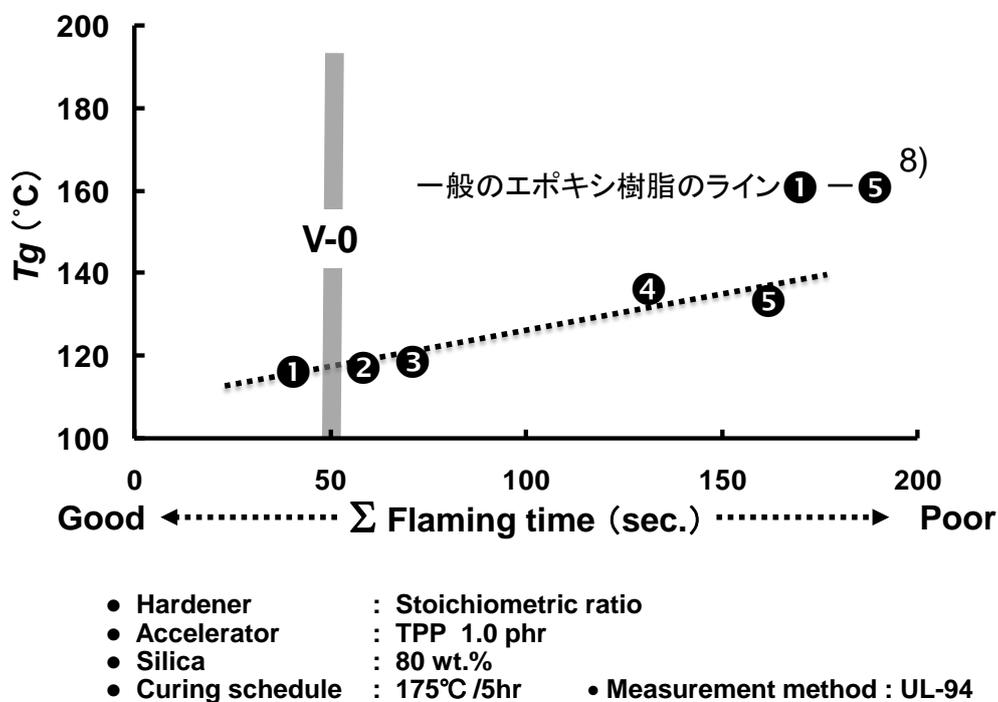


図 3-4. エポキシ樹脂硬化物の燃焼時間とガラス転移温度の関係 ⁸⁾

そこで本研究では，物理的耐熱性と化学的耐熱性および難燃性を高いレベルで満足するエポキシ樹脂の分子設計条件として，次の3点を設定した（図 3-5）。

- 1) 燃焼時の炭化層形成による難燃性の発現 ⁹⁾とラジカル的に分解し易い部位の排除のため，メチレン結合ではなくエーテル結合 ¹⁰⁾を使用。
- 2) 化学的耐熱性，難燃性および T_g の向上が期待できる多環芳香環を主鎖中に導入。 ^{11), 12)}
- 3) 熱硬化性樹脂としての流動性を確保するため，モノマー～オリゴマー程度の分子量に制御。

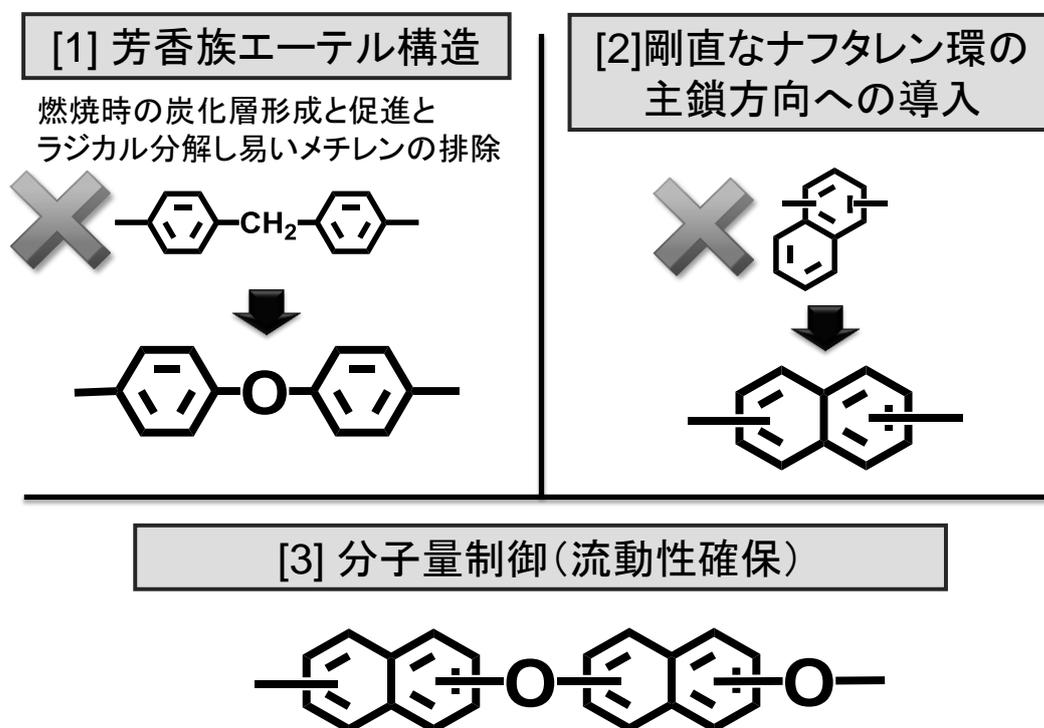


図 3-5. 物理的耐熱性と化学的耐熱性および難燃性を両立する分子設計

これらの条件の具現化手段として、本研究ではナフチレンエーテル骨格のエポキシ樹脂への応用を提案した。ナフチレンエーテル骨格の合成は多くの報告例^{13), 14)}があり、概念的にはナフチレンエーテル骨格を有するエポキシ樹脂が包含される特許も出願^{15), 16)}されているが、商業的な従来技術で得られるナフチレンエーテルは、その重合度が制御できないため、エポキシ樹脂への応用事例は殆ど見当たらない。酸による脱水反応や酸化カップリング法などの従来技術では分子量が大きくなりすぎて、仮にエポキシ樹脂化しても硬化温度（150～200℃）で流動性が得られないものとなる。

本章では、置換位置の異なる数種類のジヒドロキシナフタレンを用いた脱水反応を特定の条件下で行うことにより、物理的および化学的耐熱性と難燃性の両立が期待できるナフチレンエーテルのオリゴマー体を得ることを検討した。また本章以降では、得られたナフチレンエーテルオリゴマーをエポキシ化することにより、上記の要求特性を満足するエポキシ樹脂への応用を試みた。

第3章

3.3. 検討項目

アルカリ性触媒および酸性触媒の両者について検討した。

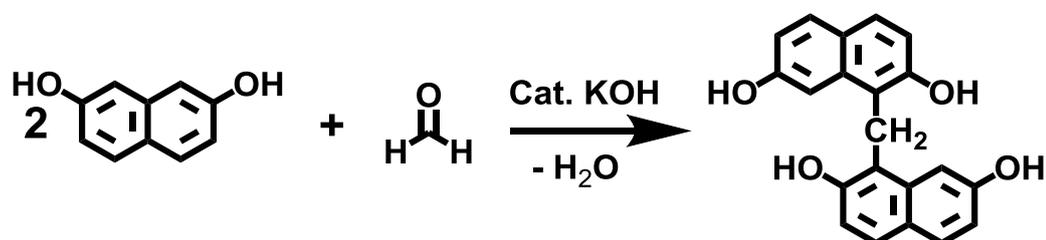
- ① アルカリ性触媒法による分子量制御
- ② 中性アルカリ金属塩を助触媒とする酸性触媒法による分子量制御

3.4. 実験と結果および考察

① アルカリ性触媒法による分子量制御

①-1. 緒言

2,7-ジヒドロキシナフタレンはアルカリ性触媒条件下、ホルマリンと反応し、選択的にメチレン結合を介した2量体が生成することが知られている(反応式3-1)¹⁷⁾。反応機構は明確にされていないが、他のジヒドロキシナフタレン異性体が全て多量化するという実験結果から、2,7-ジヒドロキシナフタレンの活性点がナフタレン環の1位炭素部位のみであり、他のジヒドロキシナフタレン異性体と明らかに異なる反応挙動を示すと報告されている。



反応式 3-1. アルカリ性触媒下の 2,7-ジヒドロキシナフタレンの
選択的 2 量化反応

本章では、このような 2,7-ジヒドロキシナフタレンの特異反応性をヒントにして見出した、アルカリ性触媒条件下で 2,7-ジヒドロキシナフタレンから選択的に 3 分子脱水反応体(以降、3 量体と記す)が生成する特異的条件に関して報告する(3 量体の構造例を図 3-6 に示す)。



図 3-6. 2,7-ジヒドロキシナフタレンの 3 分子脱水反応体(3 量体)の構造例

第3章

①-2. 原料

合成には工業品の 2,7-ジヒドロキシナフタレンおよび 1,6-ジヒドロキシナフタレン(スガイ化学製), ベンジルアルコール(INEOS ChlorVinyls 社製), 48%水酸化カリウム水溶液(旭硝子製), *p*-トルエンスルホン酸一水和物(江南化工製), 蔞酸(菱江化学製)をそのまま用いた。*N*-メチルピロリドン(NMP)は和光純薬工業製特級をそのまま用いた。

トリメチルシリル化剤には東京化成工業製の *N,O*-ビス(トリメチルシリル)アセトアミドを, 溶媒として関東化学製の HPLC グレード(安定剤非含有)の THF をそのまま用いた。

①-3. 測定

①-3.1. 構造解析

ナフチレンエーテルオリゴマー(**Naphthylene-Ether-Oligomer:NEO**)の分子構造を FT-IR スペクトル(日本分光株式会社, FT/IR-500, KBr 錠剤法), ¹³C-NMR スペクトル(日本電子株式会社製, JNM FX-200, 溶媒: DMSO-*d*₆) および FD-MS スペクトル(日本電子株式会社製, AX505H または JMS-T100GC AccuTOF, Ion source; FD mode, Emitter current; 20 mA) を用いて同定した。トリメチルシリル化は約 10 倍モル量の *N,O*-ビス(トリメチルシリル)アセトアミドを用い, 試験管中で THF 溶液中, 80°C で 1 時間加熱処理した。

①-3.2. 物理性状

水酸基当量をアセチル化法, オリゴマー組成を GPC(東ソー株式会社製, HLC-8220 GPC, カラム: TSK-GEL G2000H_{XL}×2, G3000H_{XL}, G4000H_{XL}, 溶出溶媒: THF, 流速: 1.0mL, カラム温度 40°C), 軟化点を環球法(JIS K-7234)でそれぞれ測定した。

①-4. 合成

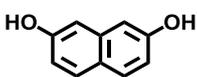
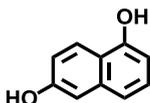
①-4.1. ジヒドロキシナフタレンにおける OH 基の位置が重合度に及ぼす影響の調査

攪拌装置, 加熱装置および冷却装置付きディーンスタークトラップを取り付けた 200mL 四つ口フラスコに表 3-2 に示す各種ジヒドロキシナフタレン 16.0g (0.1mol) を仕込み, オイルバスを用いて窒素気流下で 200°C まで加熱し溶融させた。溶融後, 48%水酸化カリウム水溶液 2.3g (0.02mol) を突沸に注意しながら滴下した。その後, ディーンスタークトラップを用いて 48%水酸化カリウム水溶液由来の水と, 反応により生成する縮合水を反応系外へ分離しながら 200°C で 3 時間攪拌を行った。反応終了後, 内容物の一部をサンプリングした。各サンプルを 2 倍重量

第3章

の 4-メチル-2-ペンタノンに溶解し、廃水が中性になるまで洗浄した後、4-メチル-2-ペンタノンを、エバポレータを用いて留去した（カリウムイオンによる FD-MS スペクトルの感度阻害の防止のため洗浄を実施。洗浄前後の GPC パターンを比較することで大きな組成変化が無いことを確認した）。得られた各固形サンプルの組成比率を FD-MS スペクトルにて定性的に比較した（図 3-7）。反応後の生成物はすべてアモルファス状であった。

表 3-2. 検討に用いた各種ジヒドロキシナフタレン

Type	Structure	Melting point (°C) ¹⁹⁾
2,7-DHN		187
1,6-DHN		138 - 140

①-4.2. ナフチレンエーテルオリゴマー（NEO）の合成

攪拌装置、加熱装置および冷却装置付きディーンスタークトラップを取り付けた 1L 四つ口フラスコに 2,7-ジヒドロキシナフタレン 160.0g (1.0mol) と、反応が進んだ際にフラスコ内が固化するのを防止するために溶媒としてベンジルアルコール 100g を投入し、オイルバスを用いて窒素気流下で 200℃まで加熱し溶解させた。この混合物に 48%水酸化カリウム水溶液 23.3g (0.2mol) を 1 時間かけて滴下し、反応を行った。その後、ディーンスタークトラップを用いて 48%水酸化カリウム水溶液由来の水と、反応により生成する縮合水を反応系外へ分離しながら 200℃で 20 時間攪拌を行った。反応終了後、反応液を 10%水酸化ナトリウム水溶液に溶解し、溶解物をろ過した。ろ液に中和量のリン酸二水素ナトリウムを添加した後、水を用いて再沈させ、これを乾燥させることにより目的のナフチレンエーテルオリゴマー（NEO）を得た（水酸基当量 161g/eq. , 融点 311℃, 収量 140.1g）。FD-MS（図 3-8）およびトリメチルシリル化物の FD-MS（図 3-9）、FT-IR（図 3-10）、¹³C-NMR（図 3-11）の各スペクトルで同定を行った。

①-4.3. 比較用の非プロトン性極性溶媒条件でのナフチレンエーテルの合成

①-4.2.と同様の操作により、溶媒をプロトン性極性溶媒のベンジルア

第3章

ルコールから非プロトン性極性溶媒の NMP に変更し比較実験を実施したが、151.5g の 2,7-ジヒドロキシナフタレン (GPC 純度 99%) を回収したのみで反応の進行は確認されなかった。

①-4.4. 比較用の 48%水酸化カリウムを増量したナフチレンエーテルの合成

①-4.2.と同様の操作により、48%水酸化カリウム水溶液 0.2mol から 48%水酸化カリウム水溶液 70.0g (0.6mol) に変更し、1時間滴下を3時間滴下に変更して比較実験を実施したが、滴下開始1時間から2時間の間に固形分が析出し始めた。3時間滴下終了後は反応系内の流動性が失われており攪拌が困難であったため合成実験が継続不可能となった。析出した固形分は THF に不溶、水に可溶であることから 2,7-ジヒドロキシナフタレンのカリウム塩と考えられる。

①-4.5. 比較用の強酸性触媒を用いたナフチレンエーテルの合成

攪拌装置、加熱装置および冷却装置付きディーンスタークトラップを取り付けた 1L 四つ口フラスコに 2,7-ジヒドロキシナフタレン 160.0g (1.0mol) とキシレン 160g を投入し、オイルバスを用いて 100℃まで加熱した(状態はスラリー状)。この混合物に *p*-トルエンスルホン酸 1.9g (0.010mol) を添加し、反応を行った。反応により生成する縮合水をキシレンと共沸させディーンスタークトラップを用いて反応系外へ分離しながら 150℃まで 60 分間で昇温した。150℃で 3 時間攪拌を行った時点で流動性が無くなり攪拌が困難になったため、この時点で反応終了とした。得られたナフチレンエーテルは水酸基当量 174g/eq. , 軟化点 200℃以上 (測定限界以上)、収量 112.1g であった。

①-4.6. 比較用の弱酸性触媒を用いたナフチレンエーテルの合成

①-4.5.と同様の操作により、*p*-トルエンスルホン酸 1.9g (0.010mol) から蓚酸 4.5g (0.050mol) に変更し比較実験を実施したが、149.9g の 2,7-ジヒドロキシナフタレン (GPC 純度 99%) を回収したのみで反応の進行は確認されなかった。

①-5. 結果と考察

①-5.1. ジヒドロキシナフタレンにおける OH 基の位置が重合度に及ぼす影響の調査

アルカリ性条件下における 2,7-ジヒドロキシナフタレンおよび 1,6-ジヒドロキシナフタレンの脱水縮合反応により得られた生成物の FD-MS スペクトルを図 3-7 に示す。この結果、1,6-ジヒドロキシナフタレンを

第3章

原料に用いた場合は、未反応原料 (N1) の分子量である“160”，2量体 (N2) の分子量である“302”，3量体 (N3) の分子量である“444”，4量体 (N4) の分子量である“586”，5量体 (N5) の分子量である“728”，というように一般的な重合反応の順序で順次生成物のピークが確認された。これに対して 2,7-ジヒドロキシナフタレンを原料として用いた反応では、未反応原料 (N1) の分子量である“160”とともに，3量体の分子量である“444”を主ピークとし，次いで5量体の分子量である“728”が認められ，2量体 (N2) の分子量である“302”および4量体 (N4) の分子量である“586”は未検出というような特徴的な組成分布が観られた。

これらの結果より，アルカリ性触媒条件下，2,7-ジヒドロキシナフタレンを用いると脱水重合において選択的に3量体が生成することが確認された。この機構としては，2,7-ジヒドロキシナフタレンの1官能性やこのオリゴマーの3量体が熱力学的に最も安定であるなどの仮説が考えられ，第4章にて詳しく検証する。

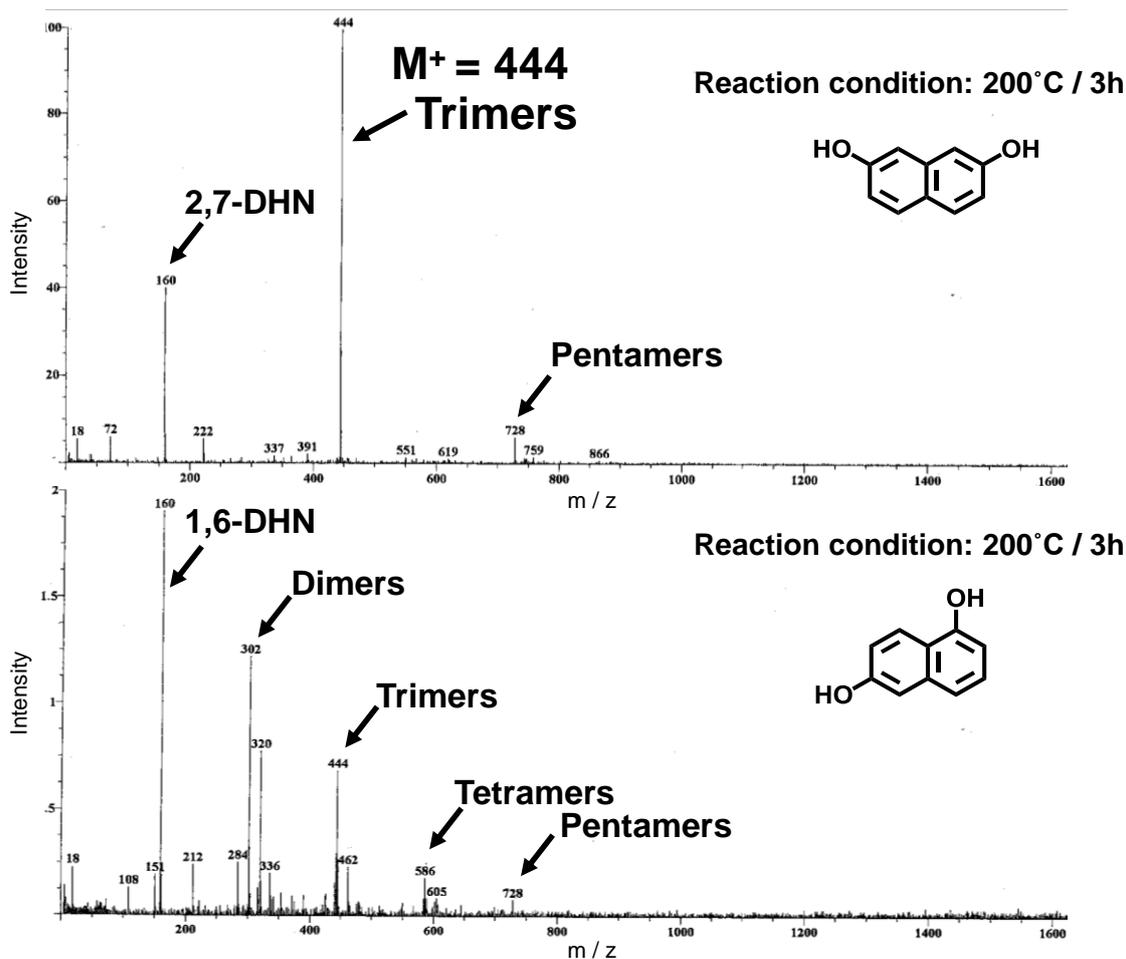


図 3-7. FD-MS スペクトルによる生成物の組成の比較

①-5.2. ナフチレンエーテルオリゴマー (NEO) の合成

①-4.2.項の記載に従い合成した **NEO** の FD-MS スペクトルにおいては、3量体の分子量である“444”が主ピークとして検出された (図 3-8)。また、トリメチルシリル化物の FD-MS スペクトルでは、1分子内に水酸基を2つ有する化合物以外に、1分子内に水酸基を3つ有する化合物が含まれていることが確認された (図 3-9)。さらに、FT-IR スペクトルにおいては立体障害の大きな水酸基に対応するピークが確認された (図 3-10)。以上の結果より、**NEO** にはナフチレンエーテル構造に加え、核と直接結合を形成している構造 (核付加体構造) が混在していると考えられる (反応式 3-2)。エーテル体構造と核と直接結合を形成している構造との存在比は明確ではないが、水酸基当量からの算出および FD-MS スペクトルにおける強度比から、おおよそ 1:2 程度と考えられる。

一方、 ^{13}C -NMR スペクトル (図 3-11) から芳香族以外のピークも見られることから、水酸基に対してオルト位の炭素に水素が付加した構造などが不純物として含まれている可能性がある。

一般的な酸化カップリング法による反応例^{13), 14)}によると、得られるナフチレンエーテルの分子量は重量平均値で 3,000~10,000 程度である。溶媒として水系を用いて分子量制御を試みた場合でも平均分子量は 500~1,000 程度に留まり¹⁸⁾、予備実験としてこの化合物をエポキシ樹脂化した結果、硬化温度 (150~200°C) でも流動性は得られなかった。一方、本研究によるアルカリ性触媒法によると重量平均分子量は 440 前後であり、高次に分子量が制御されていることが分かる (表 3-3)。生成物の GPC チャートのメインピーク (GPC 面積%で約 70%) は、ほぼ 1 本のピークであり、反応の選択性が非常に高いことが伺える。

第 3 章

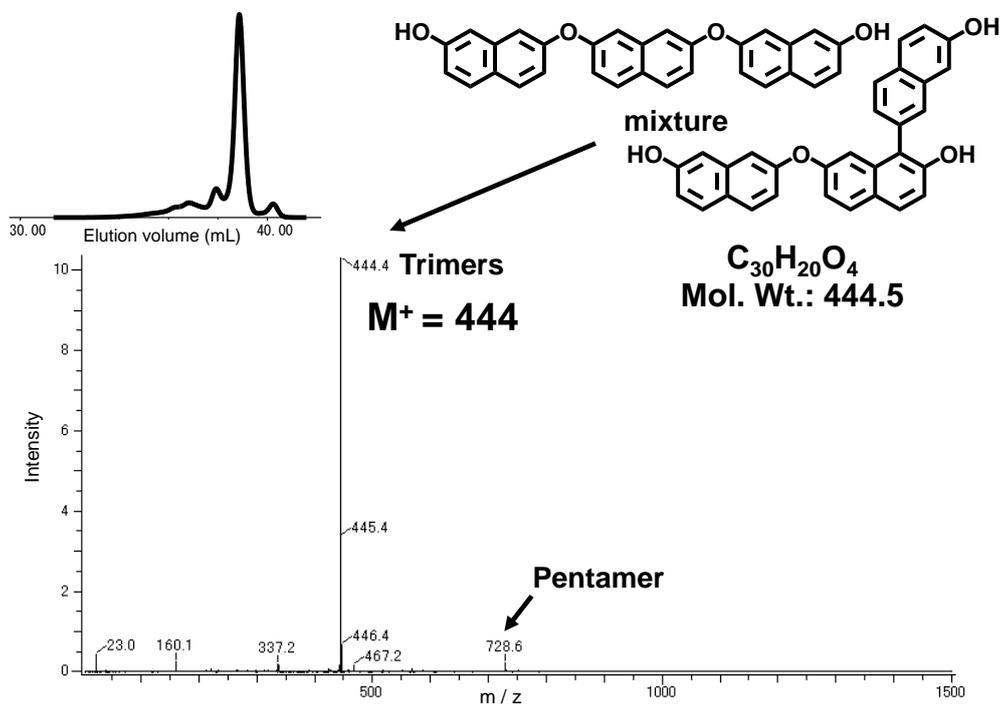


図 3-8. 合成した NEO の FD-MS スペクトルと GPC チャート

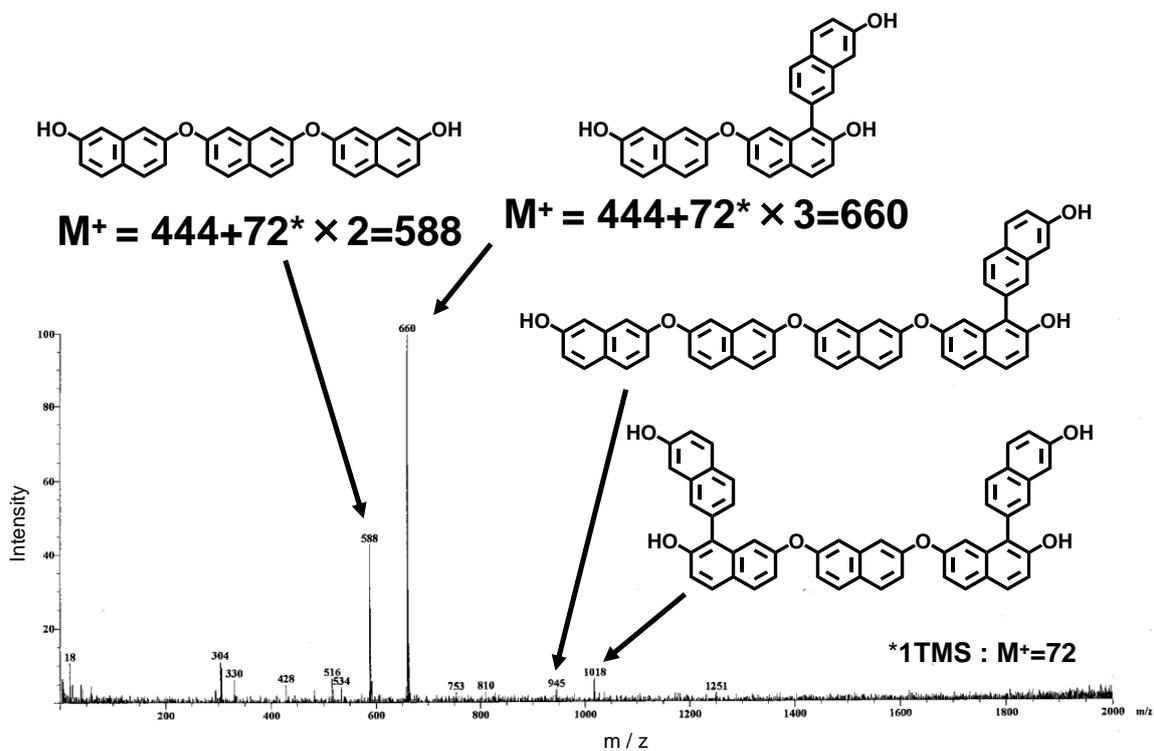
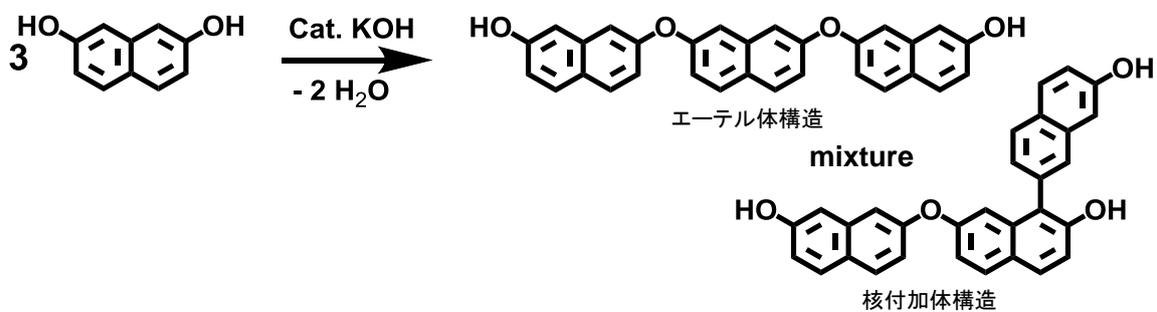


図 3-9. 合成した NEO のトリメチルシリル化物の FD-MS スペクトル

第 3 章



反応式 3-2. アルカリ性触媒下の 2,7-ジヒドロキシナフタレンの
選択的 3 量化反応

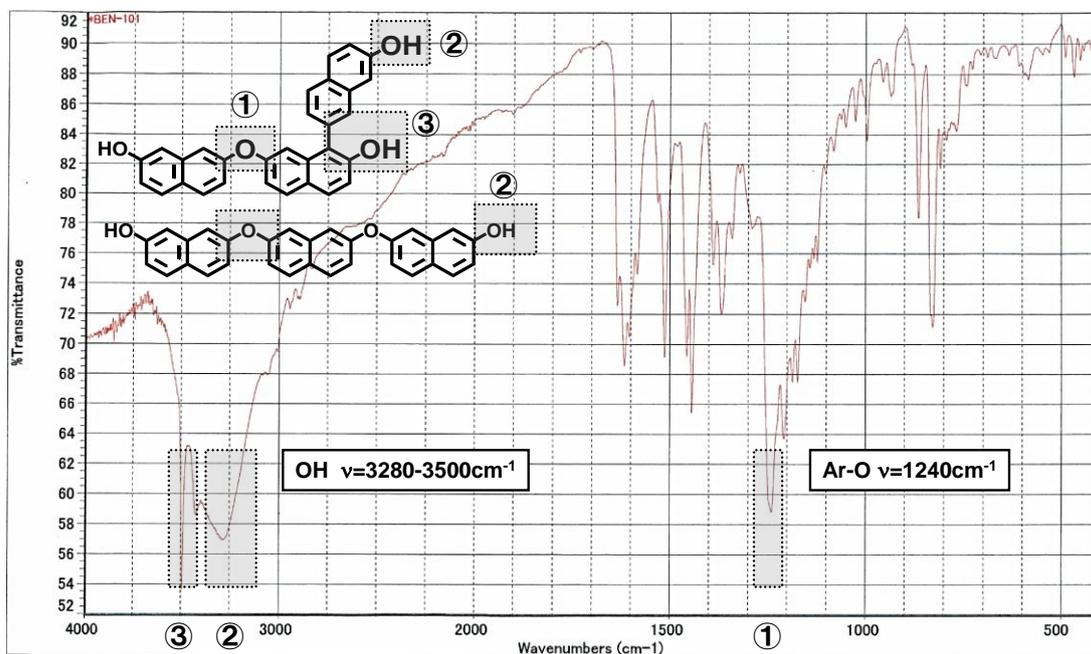


図 3-10. 合成した NEO の FT-IR スペクトル

第 3 章

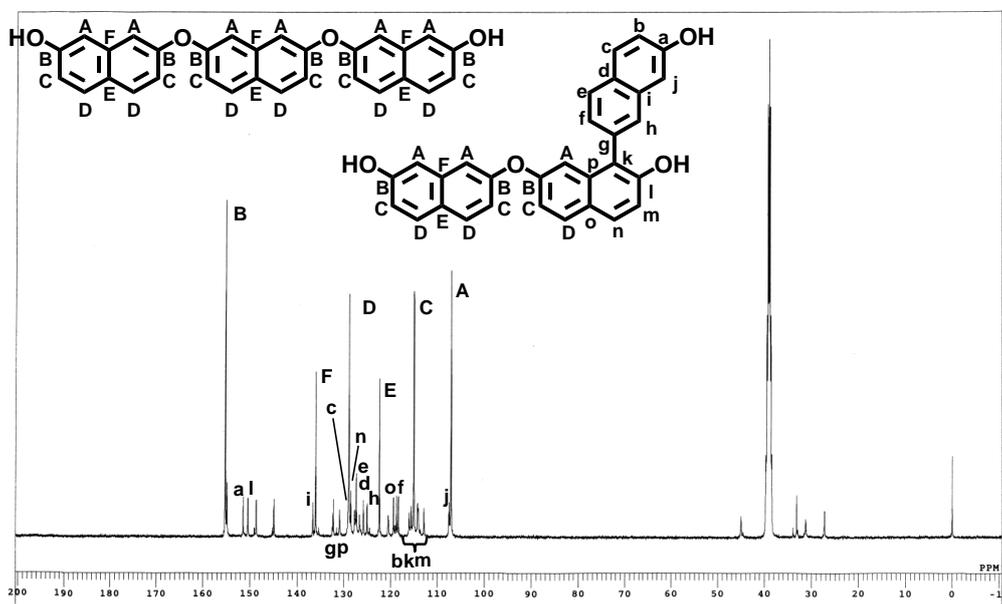
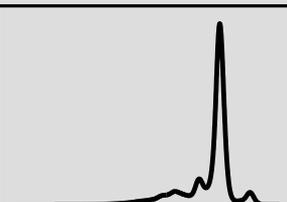
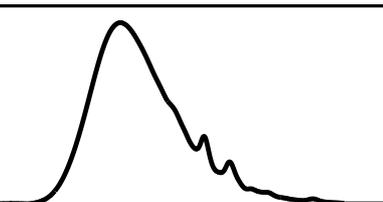


図 3-11. 合成した NEO の ^{13}C -NMR スペクトル
(溶媒: $\text{DMSO}-d_6$, 測定温度: 室温)

表 3-3. 本研究で得られた NEO と
一般的な酸化カップリング法で合成したナフチレンエーテルの分子量分布の比較

		This study	Oxidative coupling reaction
GPC charts			
		Elution volume (mL)	Elution volume (mL)
Mn	Based on polystyrene standard	431	740
Mw		442	900

GPC : TOSOH HLC-8220, columns : TSK-GEL G2000HXL+G2000HXL+G3000HXL+G4000HXL
Solvent : THF, Flow rate : 1 mL/min, Detector: RI

第3章

①-5.3. 比較用の非プロトン性極性溶媒条件でのナフチレンエーテルの合成

N-メチルピロリドンなどの非プロトン性極性溶媒中では反応が進行しないことから、溶媒とのプロトンの受け渡しや反応中間体のアニオンの安定化などが反応機構に深く関係していると考えられる。

①-5.4. 比較用の48%水酸化カリウムを増量したナフチレンエーテルの合成

48%水酸化カリウム水溶液を0.2molから0.6molに増量すると、2,7-ジヒドロキシナフタレンの分子間脱水反応より2,7-ジヒドロキシナフタレンのカリウム塩形成の方が優先したことから、脱水反応の進行には水酸化カリウム量に適切な範囲があることがわかった。バイルシュタイン全書などにも記載のある古典的な反応例として、アルカリ融解法（ナフタレンをスルホン化した後に、200~350℃の高温条件下でアルカリと反応）により、ヒドロキシナフタレン類は製造されることが知られており、ジヒドロキシナフタレンのカリウム塩が200℃で安定化することは不自然では無い。むしろ本章で見出した触媒量の場合にのみ分子間の脱水が進行する反応が特異的と言える。

①-5.5. 比較用の強酸性触媒を用いたナフチレンエーテルの合成

強酸による脱水反応では分子量が制御出来ずに、流動性を失う結果となった。本実験結果は後述する本章の②-5.1.で詳しく取り上げるが、強酸による脱水反応でも2,7-ジヒドロキシナフタレンは、他のジヒドロキシナフタレン異性体を用いた場合と比較すると3量体の生成率が高まるが、その選択率は十分ではなく、本研究の目的を達成できるものでは無かった。

①-5.6. 比較用の弱酸性触媒を用いたナフチレンエーテルの合成

弱酸ではジヒドロキシナフタレンの分子間の脱水反応そのものが進行しないことが明らかになった。

第3章

② 中性アルカリ金属塩を助触媒とする酸性触媒法による分子量制御

②-1. 緒言

本章の前実験項（①アルカリ性触媒法による分子量制御）で 2,7-ジヒドロキシナフタレンをアルカリ性触媒下，200℃で反応させることにより，ナフチレンエーテルの3分子脱水反応（3量体）が選択的に進行することを報告したが，この合成法の商業的な生産には，「3量体の融点が高く通常のフェノール樹脂の商業プラント設備では攪拌混合が困難」，「高温反応のエネルギーコスト負担が大きい」といった課題があった。

本実験項では，前実験項で論じた選択的3分子脱水反応の反応機構に水酸化カリウム由来のアルカリ金属カチオンが関与しているとの仮説のもと，低温で脱水反応が進行する強酸性触媒に対して，中性アルカリ金属塩を添加し，3量体の選択性を向上させる助触媒機能の有無を検証した。この結果として見出した，商業的に生産可能な低融点のナフチレンエーテルオリゴマーの合成条件に関して報告する。

②-2. 原料

合成には全て工業品の 2,7-ジヒドロキシナフタレンおよび 1,6-ジヒドロキシナフタレン（スガイ化学製），2,6-ジヒドロキシナフタレン（スガイ化学製），1,5-ジヒドロキシナフタレン（スガイ化学製），キシレン（住友化学製），*p*-トルエンスルホン酸一水和物（江南化工製），48%水酸化ナトリウム水溶液（旭硝子製），硫酸カリウム（大塚化学製），4-メチル-2-ペンタノン（Shell Chemicals 製）をそのまま用いた。

トリメチルシリル化剤には東京化成工業製の *N,O*-ビス(トリメチルシリル)アセトアミドを，溶媒として関東化学製の HPLC グレード（安定剤非含有）の THF をそのまま用いた。

②-3. 測定

②-3.1. 構造解析

ナフチレンエーテルオリゴマー（**Naphthylene-Ether-Oligomer-Generation-5:NEO-G5**）の分子構造を FT-IR スペクトル（日本分光株式会社，FT/IR-6100，KBr 錠剤法），¹³C-NMR スペクトル（日本電子株式会社製，JNM AL400，溶媒：DMSO-d₆）および FD-MS スペクトル（日本電子株式会社製，JMS-T100GC AccuTOF）を用いて同定した。トリメチルシリル化は約 10 倍モル量の *N,O*-ビス(トリメチルシリル)アセトアミドを用い，試験管中で THF 溶液中，80℃で 1 時間加熱処理した。

②-3.2. 物理性状

水酸基当量をアセチル化法，オリゴマー組成を GPC（東ソー株式会社

第3章

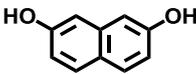
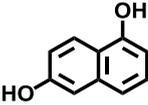
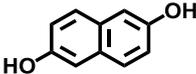
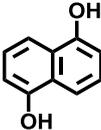
製, HLC-8220 GPC, カラム: TSK-GEL G2000H_{XL}×2, G3000H_{XL}, G4000H_{XL}), 軟化点を環球法 (JIS K-7234) でそれぞれ測定した。

②-4. 合成

②-4.1. ジヒドロキシナフタレンにおける OH 基の位置が重合度に及ぼす影響の調査

攪拌装置, 加熱装置および冷却装置付きディーンスタークトラップを取り付けた 200mL 四つ口フラスコに表 3-4 に示す各種ジヒドロキシナフタレン 16.0g (0.1mol) と *p*-トルエンスルホン酸 0.19g (0.001mol) を仕込み, オイルバスを用いて 150°C まで 60 分間で昇温した。その後, 1,6-ジヒドロキシナフタレンについてはディーンスタークトラップを用いて縮合水を反応系外へ分離しながら 150°C で 6 時間攪拌を行った。また, 2,7-ジヒドロキシナフタレンは 150°C で 3 時間攪拌を行った時点で流動性が無くなり攪拌が困難になったため, この時点で反応終了とした。2,6-ジヒドロキシナフタレンおよび 1,5-ジヒドロキシナフタレンについては 150°C 到達後も熔融しなかったため, 2,6-ジヒドロキシナフタレンでは反応温度を 220°C, 1,5-ジヒドロキシナフタレンでは反応温度を 250°C とした。反応終了後, 内容物の一部をサンプリングし FD-MS スペクトルを測定することにより, 生成物の組成比率を定性的に比較した(図 3-12)。全てのジヒドロキシナフタレンにおいて縮合水の発生が目視にて確認された。また, 反応後の生成物はすべてアモルファス状であった。

表 3-4. 検討に用いた各種ジヒドロキシナフタレン

Type	Structure	Melting point (°C) ¹⁹⁾
2,7-DHN		187
1,6-DHN		138 - 140
2,6-DHN		184 - 189
1,5-DHN		259 - 261

第3章

②-4.2. ナフチレンエーテルオリゴマー (NEO-G5) の合成

攪拌装置, 加熱装置および冷却装置付きディーンスタークトラップを取り付けた 1L 四つ口フラスコに 2,7-ジヒドロキシナフタレン 160.0g (1.0mol) とキシレン 160g を投入し, オイルバスを用いて 100°C まで加熱した (状態はスラリー状)。この混合物に硫酸カリウム 17.4g (0.10mol) および *p*-トルエンスルホン酸 1.9g (0.010mol) を添加し, 反応を行った。反応により生成する縮合水をキシレンと共沸させディーンスタークトラップを用いて反応系外へ分離しながら 150 °C まで 60 分間で昇温し, ついで 150°C で 14 時間攪拌を行った。反応終了後, 反応液に中和量の 48%水酸化ナトリウム水溶液を添加した後, 200°C に昇温しつつ減圧蒸留を行うことにより反応系中に残存するキシレンを留去した。生成物を 200°C のまま熔融状態に取り出し, 室温まで冷却することで固形化した。この固形物を 4-メチル-2-ペンタノンに溶解し, イオン交換水にて洗浄した後, 4-メチル-2-ペンタノンを減圧留去することにより目的のナフチレンエーテルオリゴマー (NEO-G5) を得た (水酸基当量 165g/eq. , 軟化点 165°C, 収量 128.1g)。FD-MS (図 3-13) およびトリメチルシリル化物の FD-MS (図 3-14), FT-IR (図 3-15), ¹³C-NMR (図 3-16) の各スペクトルで同定を行った。

②-4.3. 硫酸カリウムを添加しない条件でのナフチレンエーテルの合成

②-4.2. と同様の操作により, 硫酸カリウムを添加しない比較実験を実施した。ただし本実験は 3 時間攪拌を行った時点で流動性が無くなり攪拌が困難になったため, この時点で反応終了とした。得られたナフチレンエーテルは水酸基当量 174g/eq. , 軟化点 200°C 以上 (測定限界以上), 収量 112.1g であった。

②-5. 結果と考察

②-5.1. ジヒドロキシナフタレンにおける OH 基の位置が重合度に及ぼす影響の調査

酸性条件下における各種ジヒドロキシナフタレン (表 3-4) の脱水縮合反応により得られた生成物の FD-MS スペクトルを測定した結果, 1,6-ジヒドロキシナフタレン, 2,6-ジヒドロキシナフタレン, および 1,5-ジヒドロキシナフタレンを原料に用いた場合は, 未反応原料 (N1) の分子量である “160”, 2 量体 (N2) の分子量である “302”, 3 量体 (N3) の分子量である “444”, 4 量体 (N4) の分子量である “586”, 5 量体 (N5) の分子量である “728”, というように一般的な重合反応の順序で順次生成物のピークが確認された (図 3-12)。これに対して 2,7-ジヒドロキシナフタレンを原料として用いた反応では, 原料ピークが消失する

第 3 章

とともに 2 量体の検出は極僅かであり，ピーク強度順に 3 量体の分子量である“444”を主ピークとし，次いで 5 量体の分子量である“728”，次に 4 量体，6 量体，というような特徴的な組成分布が観られた。

これらの結果より，前実験項(①アルカリ性触媒法による分子量制御)における選択性(3 量体と 5 量体のみが観測される)には及ばないものの，*p*-トルエンスルホン酸を触媒に用いた場合でも 2,7-ジヒドロキシナフタレンを用いると脱水重合において 3 量体の選択性が高まることが確認された。触媒の種類にかかわらず 3 量体の収率が最も高いことから，2,7-ジヒドロキシナフタレンのオリゴマーは 3 量体が熱力学的に最も安定であることが推定された。この機構解明は第 4 章にて詳しく検証する。

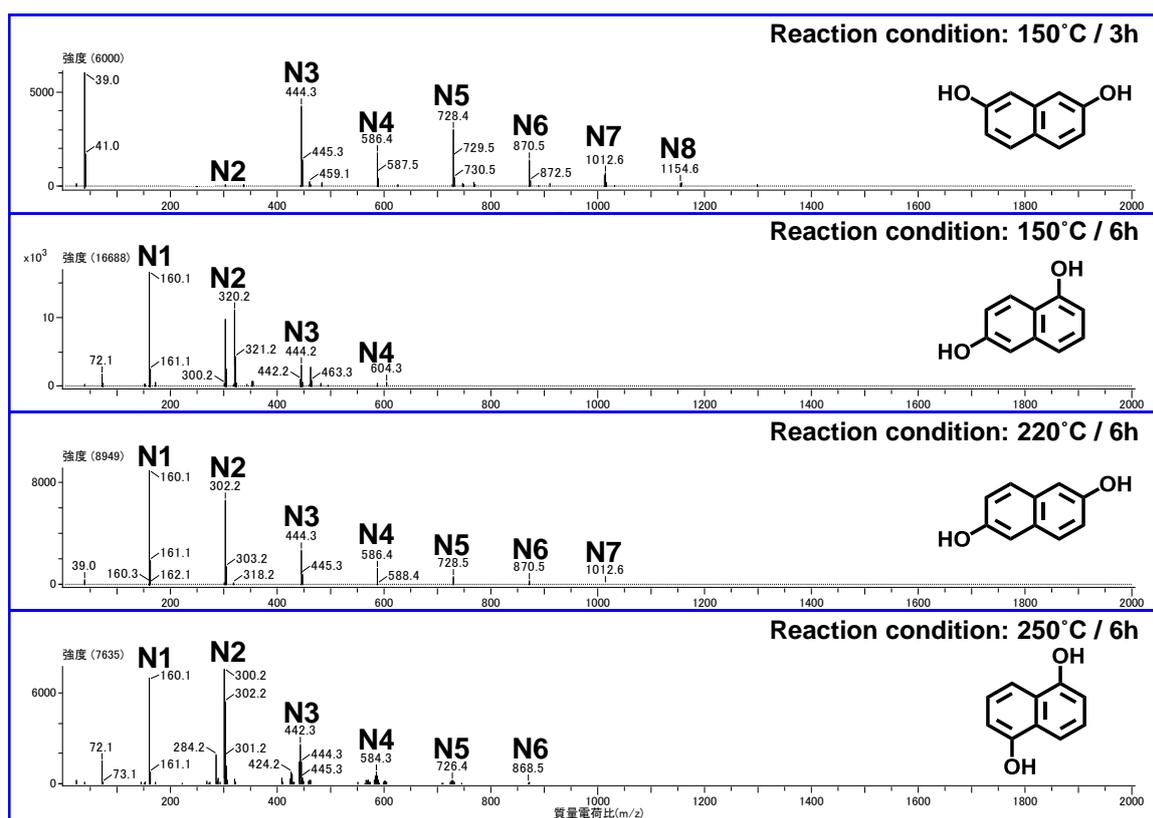


図 3-12. FD-MS スペクトルによる生成物の組成の比較

第3章

②-5.2. ナフチレンエーテルオリゴマー (NEO-G5) の合成

②-4.2.項の記載に従い合成した **NEO-G5** のトリメチルシリル化物の FD-MS スペクトルにおいては、3量体の分子量である“444”に対して、1分子内に水酸基を2つ有する化合物と1分子内に水酸基を3つ有する化合物が存在することが確認された (図 3-14)。さらに、FT-IR スペクトルにおいては、立体障害の大きな水酸基に対応するピークが確認された (図 3-15)。以上の結果より、触媒種が全く異なるにも関わらず **NEO-G5** にも前実験項のアルカリ性触媒法によるナフチレンエーテルオリゴマー (**NEO**) と同様にナフチレンエーテル構造 (エーテル体構造) に加え、核と直接結合を形成している構造 (核付加体構造) が混在していると考えられる。エーテル体構造と核と直接結合を形成している構造との存在比は明確ではないが、水酸基当量からの算出および FD-MS スペクトルにおける強度比から、おおよそ 1:2 程度と考えられる。

生成物は様々な繰り返し数や異性体を含む混合物であるため ^{13}C -NMR スペクトル (図 3-16) のピークの詳細な帰属は困難であるが、芳香族以外のピークも見られることから、水酸基に対してオルト位の炭素に水素が付加した構造などが不純物として含まれている可能性がある。

一般的な酸化カップリング法による反応例^{13), 14)}によると、得られるナフチレンエーテルの分子量は重量平均値で 3,000~10,000 程度である。溶媒として水系を用いて分子量制御を試みた場合でも平均分子量は 500~1,000 程度に留まる¹⁸⁾。一方、本研究の方法における重量平均分子量は 450~500 であり、高次に分子量が制御されていることが分かる (表 3-5)。

一方、硫酸カリウムを添加しない比較実験 (②-4.3.項) では、得られたナフチレンエーテル (**Control**) の軟化点は 200℃を超えており、実用化への課題を解決できるものではなかった。**Control**, **NEO-G5**, および前実験項のアルカリ性触媒法により合成した **NEO** の GPC チャートにおけるピーク面積比を表 3-6 に比較した。表 3-6 より **NEO-G5** において3量体 (N3) の GPC 面積比が 44%であったのに対して **Control** では 31%に留まっており、硫酸カリウムの添加による3量体選択性の向上効果が確認された。この選択性向上の理由は現時点では明らかとなっていないが、中性アルカリ金属塩の有無だけで3量体の選択性が変化することから、アルカリ金属カチオンが3量体の安定化に寄与していると考えられる。また前実験項の **NEO** の融点が 311℃、比較実験で得られた **Control** の軟化点が 200℃を超えているのに対して **NEO-G5** の軟化点が 165℃と実用化に合致する値となるのは、3量体の選択性向上による分子量制御とともに 4, 5, 6 量体などの適度な混在による結晶性低下に起因していると考えられる。

第 3 章

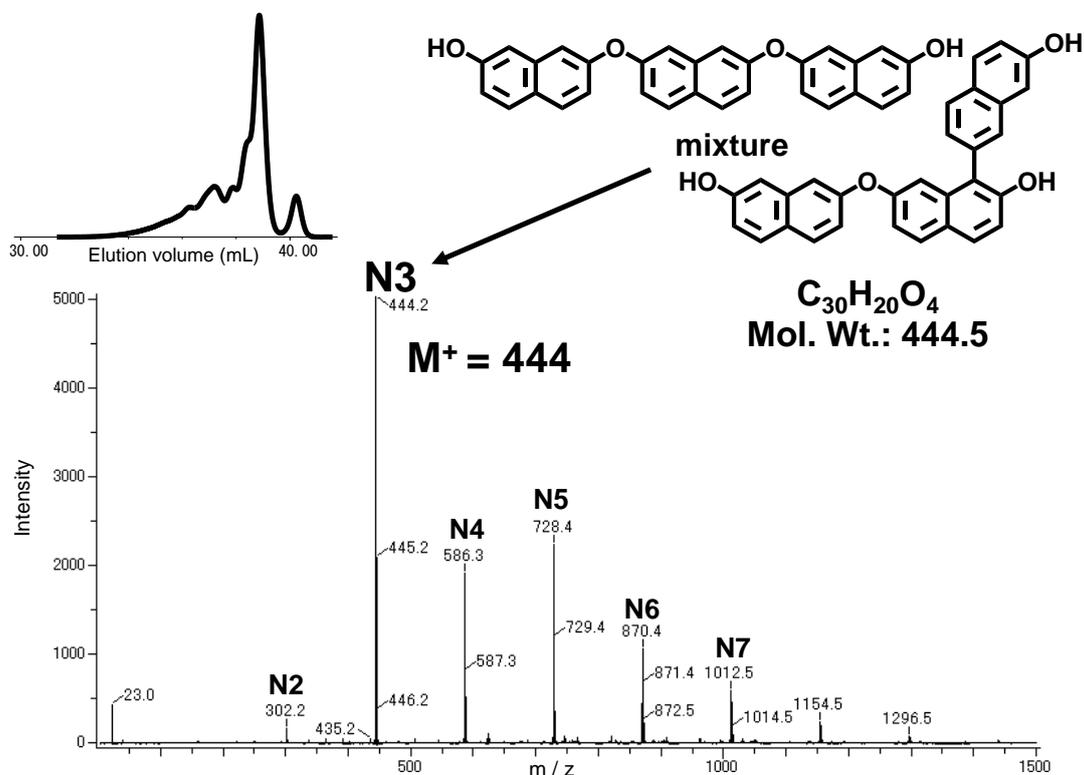


図 3-13. 合成した NEO-G5 の FD-MS スペクトルと GPC チャート

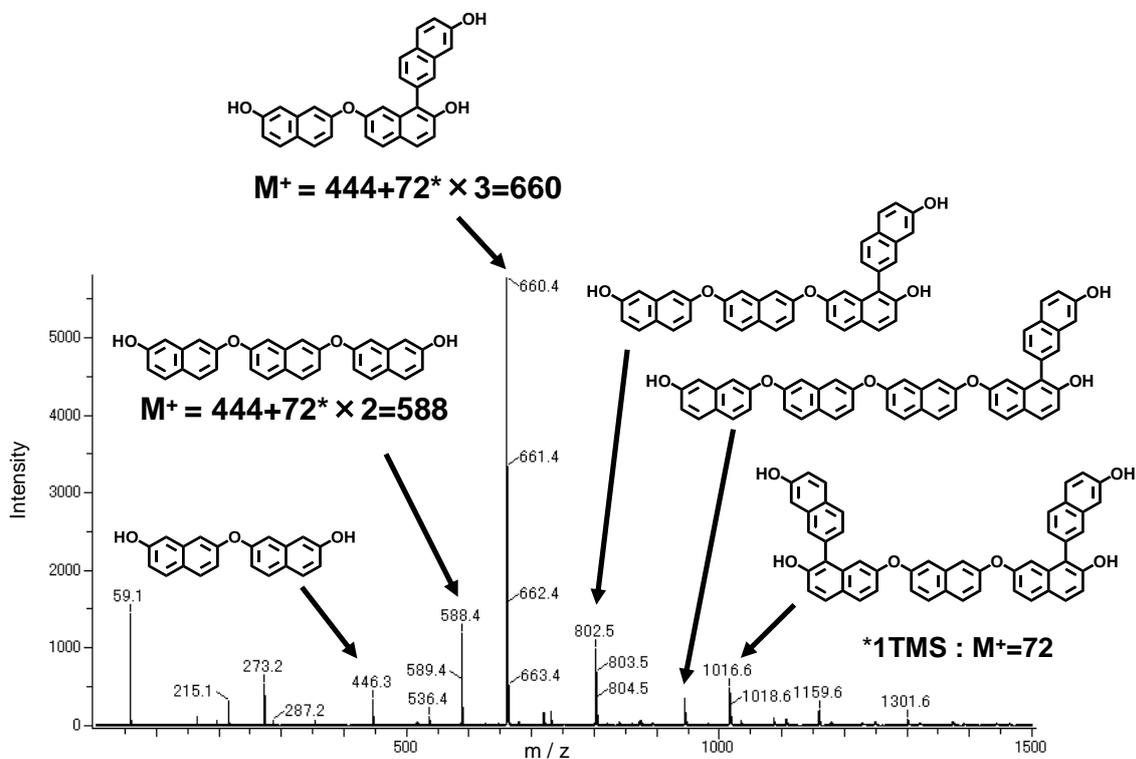


図 3-14. 合成した NEO-G5 のトリメチルシリル化物の FD-MS スペクトル

第3章

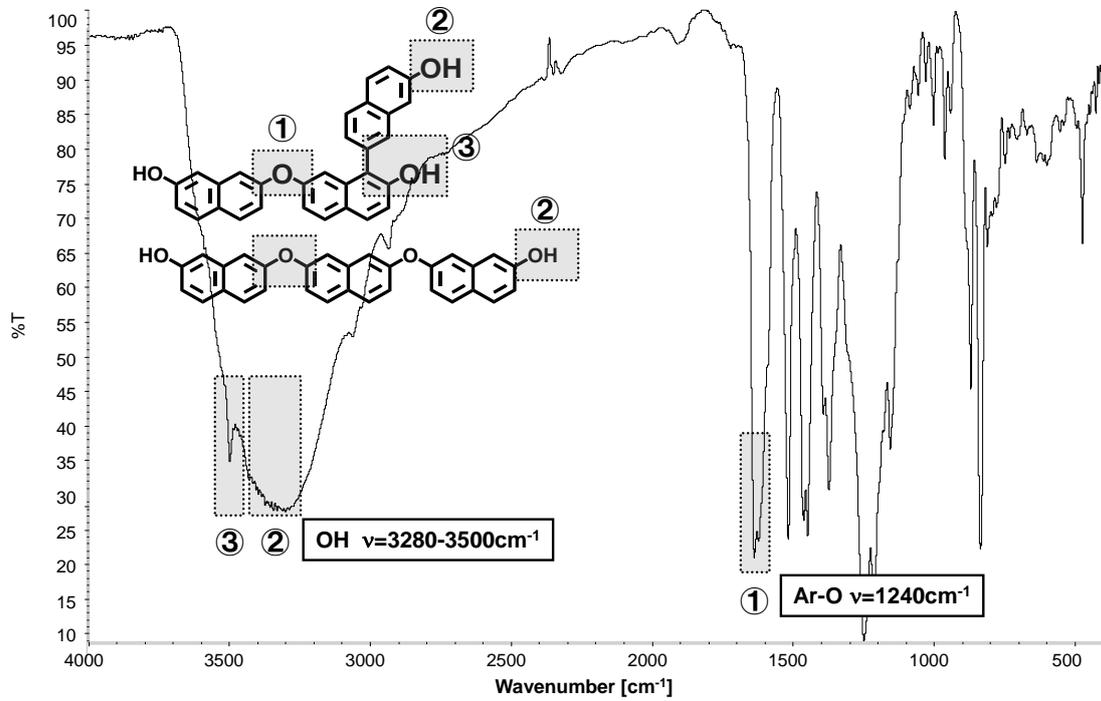


図 3-15. 合成した NEO-G5 の FT-IR スペクトル

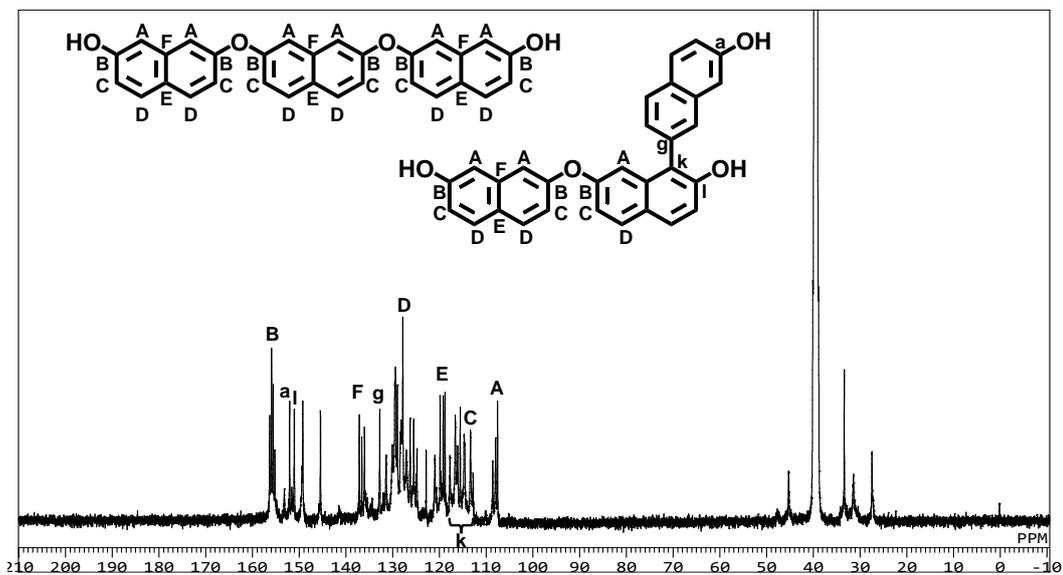
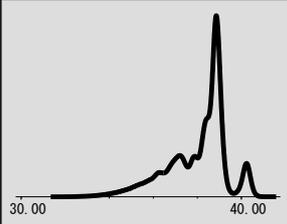
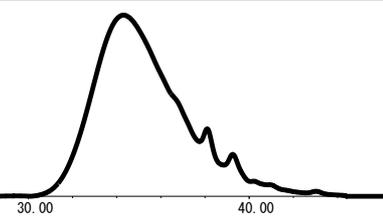


図 3-16. 合成した NEO-G5 の ¹³C-NMR スペクトル
(溶媒: DMSO-d₆, 測定温度: 室温)

第 3 章

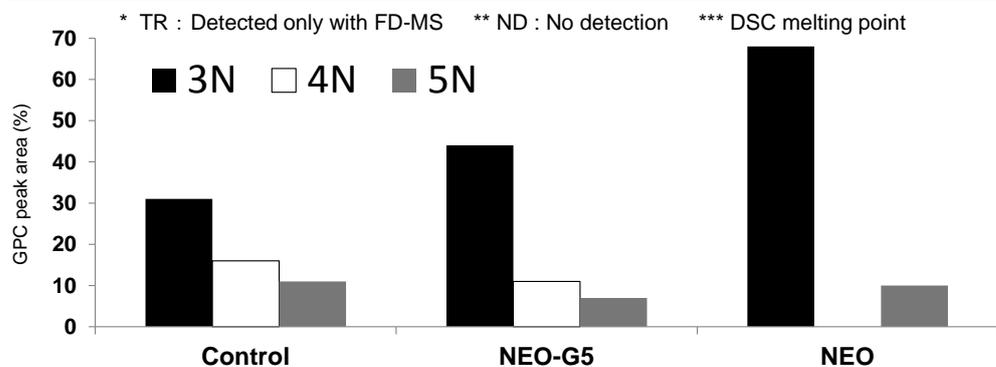
表 3-5. 本研究で得られた NEO-G5 と一般的な酸化カップリング法で合成したナフチレンエーテルの分子量分布の比較

		This study	Oxidative coupling reaction
GPC charts			
		Elution volume (mL)	Elution volume (mL)
Mn	Based on polystyrene standard	450	740
Mw		470	900

GPC : TOSOH HLC-8220, columns : TSK-GEL G2000HXL+G2000HXL+G3000HXL+G4000HXL
Solvent : THF, Flow rate : 1mL/min, Detector: RI

表 3-6. 各合成条件で得られたナフチレンエーテルの各組成における GPC ピーク面積率の比較

Cat.	N1	N2	N3	N4	N5	>N6	Softening point (°C)
NEO-G5 <i>p</i> -TsOH+K ₂ SO ₄	7	TR*	44	11	7	31	165
Control <i>p</i> -TsOH	8	TR*	31	16	11	44	>200
NEO KOH	5	ND**	68	ND**	10	17	311 ***



3.5. 結論

通常は脱水反応にあまり用いられないアルカリ性触媒を特定の条件下で使用すると選択的に3分子脱水反応体が生成することを見出した。この合成反応は、触媒量のアルカリ金属水酸化物、2,7-ジヒドロキシナフタレンおよびプロトン性極性溶媒の組み合わせで、選択的に3量体が生成する特異反応である。N-メチルピロリドンなどの非プロトン性極性溶媒中では反応が進行しないことから、溶媒とのプロトンの受け渡しや反応中間体のアニオンの安定化などが反応機構に深く関係していると考えられる。

これに加え、通常は重合度が制御できず生成物の流動性が確保できない酸性条件下でも、中性アルカリ金属塩の存在下で反応させることにより、中性アルカリ金属塩が助触媒として機能し、3量体の選択性が向上することを見出した。

以上の選択性向上の原因については、「触媒の種類に関わらず3量体の収率が最も高いこと」、「アルカリ金属カチオンの存在が選択性を向上させること」および「1,6-ジヒドロキシナフタレンなどでは3量体選択性が失われること」から、『2,7-ジヒドロキシナフタレンの3量体が熱力学的に最も安定であり、アルカリ金属カチオンはこの3量体の安定性をさらに高める』との仮説を提案した。この仮説の検証は4章で詳しく論議する。

第3章

3.6. 参考文献

- 1) 有田和郎, エレクトロニクス実装学会誌, **16**, 352-358 (2013).
- 2) H. Lee:“ HANDBOOK OF EPOXY RESINS, Chapter 4-12”, McGraw-Hill, Inc, 1967
- 3) 打矢裕己, 他, ネットワークポリマー, **27**, 151-158 (2006).
- 4) 小松徳太郎, 第63回ネットワークポリマー講演討論会要旨集, p123 (2013).
- 5) R. E. Lyon, *Fire Mater.*, **24**, 179 (2000).
- 6) R. N. Walters and R. E. Lyon, *J. Appl. Polym. Sci.*, **87**, 548 (2003).
- 7) D. W. van Krevelen, *Polymer*, **16**, 615-620, (1975)
- 8) 小椋一郎, 今田知之, 高橋芳行, ネットワークポリマー, **24**, 206-215 (2003).
- 9) K. Takeda, *9th Recent Advances in Flame Retardancy of Polymeric Materials*, 205
- 10) C. E. Sroog, *Polymer Sci., Macromolecular Reviews*, **11**, 161-208 (1976).
- 11) 小椋一郎, “特殊半導体パッケージ(BGA)用絶縁部材のための新規高性能エポキシ樹脂の開発研究”, 東京工業大学博士論文, 2010
- 12) 梶 正史, エポキシ樹脂技術協会, 講演要旨 “エポキシ樹脂の最先端技術”, 103 (2006) .
- 13) 財団法人石油産業活性化センター, 特開平 5-178982
- 14) J. G. Handique, J. B. Baruah, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **172**, 19 - 23 (2001).
- 15) 株式会社日立製作所, 特開平 7-10966 号公報
- 16) 住友ベークライト株式会社, 特開 2005-191069 号公報
- 17) Ogura, I. and Takahashi, Y., *High Performance Polymers*, **22**, 834-847 (2010).
- 18) DIC 株式会社, 特開 2009-30022 号公報, 実施例 1
- 19) 有機化合物辞典, 有機合成化学協会編, 講談社 (1985) .

第 4 章

ナフチレンエーテルの 分子量制御機構の解明

第 4 章

4.1. 緒言

第 3 章で見出された各特殊条件下での 3 量体の選択性向上の理由について、1 官能であるナフトールを用いたモデル反応や計算化学を用いた安定構造の比較、NMR を用いたジヒドロキシナフタレンの各部位の電子密度の検証などから多面的に解析した。

また、第 3 章で提案した『2,7-ジヒドロキシナフタレンの 3 量体が熱力学的に最も安定であり、アルカリ金属カチオンはこの 3 量体の安定性をさらに高める』との仮説の検証として、密度汎関数法を用いた最安定構造のエネルギー算出と、カリウムイオンの存在が反応熱に与える影響を調査した。

4.2. 検証項目

検証項目を下記する。

- ① 各種ジヒドロキシナフタレンのトリメチルシリル化 MS からの解析
- ② 1 官能性ナフトールを用いたモデル反応による解析
- ③ NMR を用いたアルカリ性および酸性条件下での 2,7-ジヒドロキシナフタレンおよび 1,6-ジヒドロキシナフタレンの活性点の解明
- ④ ナフチレンエーテルの分子量制御機構の仮説の立案
- ⑤ 反応極初期の生成物解析（④の仮説の検証）
- ⑥ 計算化学による 2,7-ジヒドロキシナフタレンおよび 1,6-ジヒドロキシナフタレンの活性点の比較と、各種反応生成物の安定構造の解析

4.3. 実験と結果と考察

- ① 各種ジヒドロキシナフタレンのトリメチルシリル化 MS からの解析

①-1. 実験

①-1.1. 試薬と検体

第 3 章②-4.1. で得られた、各種ジヒドロキシナフタレンの反応生成物をそのまま用いた。トリメチルシリル化剤には東京化成工業製の *N,O*-ビス(トリメチルシリル)アセトアミドを、溶媒として関東化学製の HPLC グレード (安定剤非含有) の THF をそのまま用いた。尚、トリメチルシリル化は約 10 倍モル量の *N,O*-ビス(トリメチルシリル)アセトアミドを用い、試験管中で THF 溶液中、80°C で 1 時間加熱処理した。

第 4 章

①-1.2. 測定

第 3 章②-4.1.で得られた各種生成物のトリメチルシリル化物の FD-MS スペクトル（日本電子株式会社製，JMS-T100GC AccuTOF）を測定した。得られた分子量と，第 3 章②-5.1.で示した（トリメチルシリル化処理を行っていない）生成物の FD-MS スペクトルの分子量の差から水酸基の数を検証し，エーテル体と核付加体の比率に関して定性的な比較を行った。

①-2. 結果と考察

第 3 章②-4.1.で得られた各種生成物のトリメチルシリル化物の FD-MS スペクトルを図 4-1 に示し，第 3 章②-5.1.で示したトリメチルシリル化処理を行っていない FD-MS スペクトル(図 3-13)を併記する。

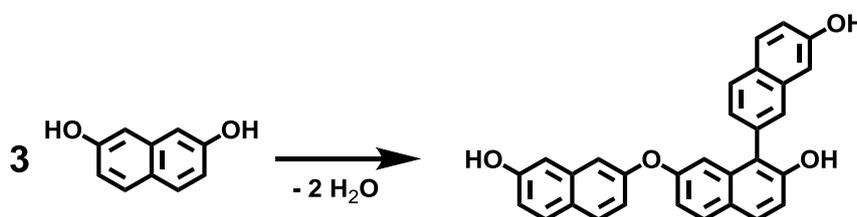
1 分子中のフェノール性水酸基 1 個がトリメチルシリル化されることにより増加する分子量は 72 であるため，図 4-1 の各フラグメントの分子量と図 3-13 の各フラグメントの分子量の差から 1 分子が有するフェノール性水酸基の数が見積もられる。1 分子に 2 個のフェノール性水酸基を有するフラグメントを分子間で水酸基同士が脱水縮合したエーテル体構造と推定し，1 分子に 3 個以上のフェノール性水酸基を有するフラグメントを分子間で核と水酸基が脱水縮合した核付加体構造を含むものと推定した。

尚，N1（未反応のジヒドロキシナフタレン）のトリメチルシリル化を示す $m/z=304$ が認められないのは，トリメチルシリル化されたジヒドロキシナフタレンの沸点が低すぎて，イオン化前に高真空条件下で揮発してしまうからと考える。図 4-1 中の表記の N はナフタレン骨格の数を示し，F は 1 分子中の水酸基（＝官能基の数）の数を示す。主成分ピーク群を網掛けとし，主成分ピーク群中の 2 官能体（エーテル体構造）を青文字で，3 官能体以上（核付加体構造）を赤文字で示した。

2,7-ジヒドロキシナフタレンに関しては，これまでの分析結果同様に原料のジヒドロキシナフタレン（図 3-13 中の N1）は不検出であった。主成分は 2,7-ジヒドロキシナフタレンの 3 分子が脱水縮合し 1 分子中に水酸基を 3 個有するもの（N3-3F）であり，4 分子，5 分子脱水体も 3 官能以上（N4-3F，N5-4F など）であった。一方，他のジヒドロキシナフタレンは，長時間，あるいはより高温で長時間反応させているにも関わらず，原料のジヒドロキシナフタレン（図 4-1 中の N1）が強く検出された。主成分は 2 分子が脱水縮合し 1 分子中に水酸基を 2 個有するもの（N2-2F）であり，3 分子，4 分子脱水体も 2 官能（N3-2F，N4-2F など）が主な生成物であった。

第 4 章

以上の結果より，2,7-ジヒドロキシナフタレン以外の各種ジヒドロキシナフタレンを用いた場合，原料の消費速度を反応性の指標と考えると，脱水反応性は低いことが分かる。また，生成物の主成分がエーテル体構造であることから，一般的にはジヒドロキシナフタレンの分子間の脱水反応は水酸基同士が優先すると推定される（即ち，核との脱水はあまり進行しない）。一方，2,7-ジヒドロキシナフタレンは，これら他のジヒドロキシナフタレンと比較して，特異的に分子間の核と水酸基が脱水縮合する核付加反応が速やかに進行し，2,7-ジヒドロキシナフタレン自身の消費速度も早い（反応式 4-1）。このことが特徴的な組成分布（3 量体の選択率が高い）に関与していると推定される（図 4-2）。これらをヒントの一つとし，分子量制御機構の立案を後述する本章④で詳しく議論する。



反応式 4-1. 2,7-ジヒドロキシナフタレンが特異的に核と水酸基が脱水縮合する核付加反応が速やかに進行

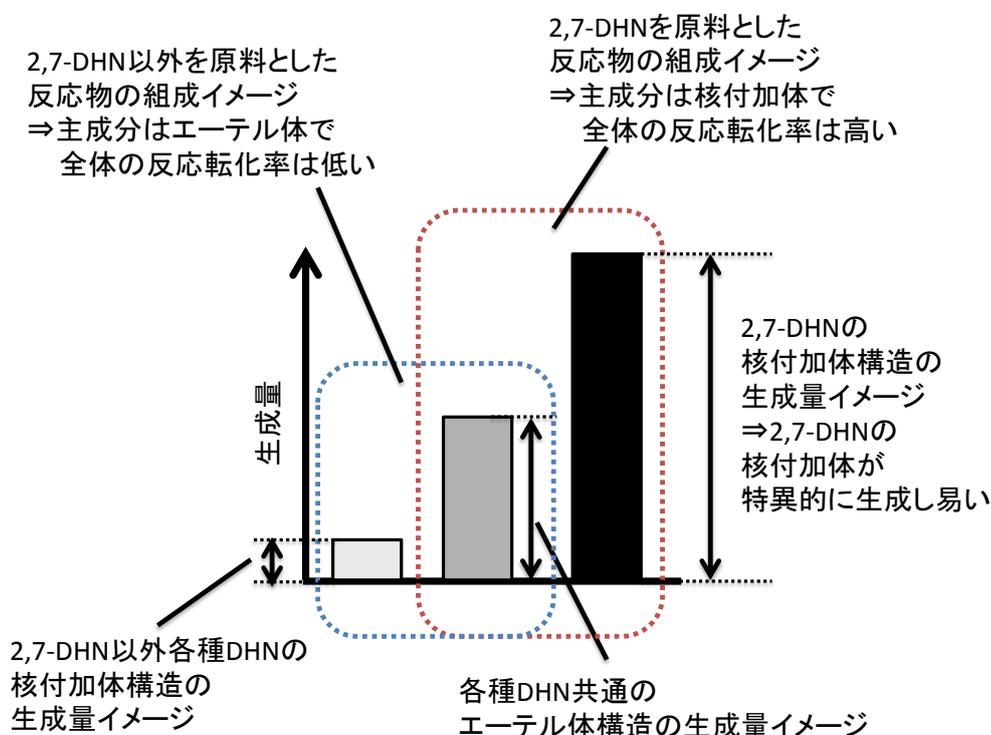


図 4-2. 各種ジヒドロキシナフタレンを原料とした脱水反応物の生成量イメージ

第 4 章

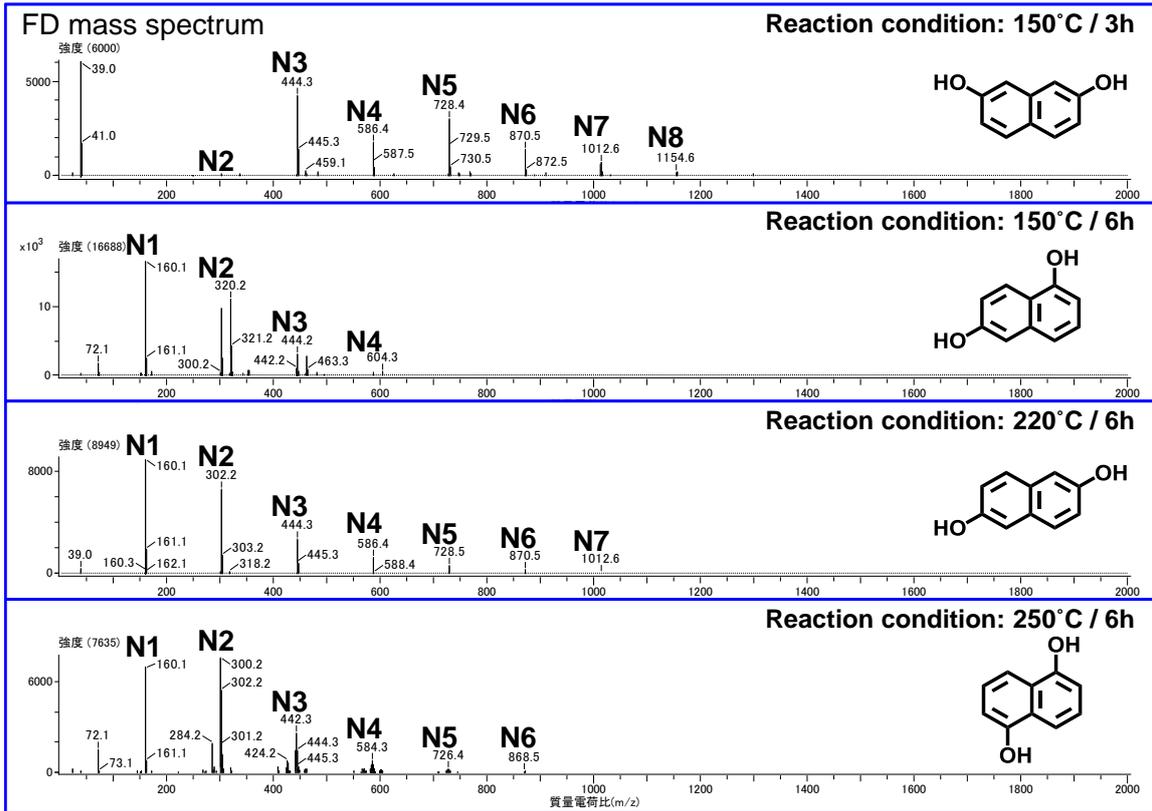


図 3-13. FD-MS スペクトルによる生成物の組成の比較 (3 章より転記)

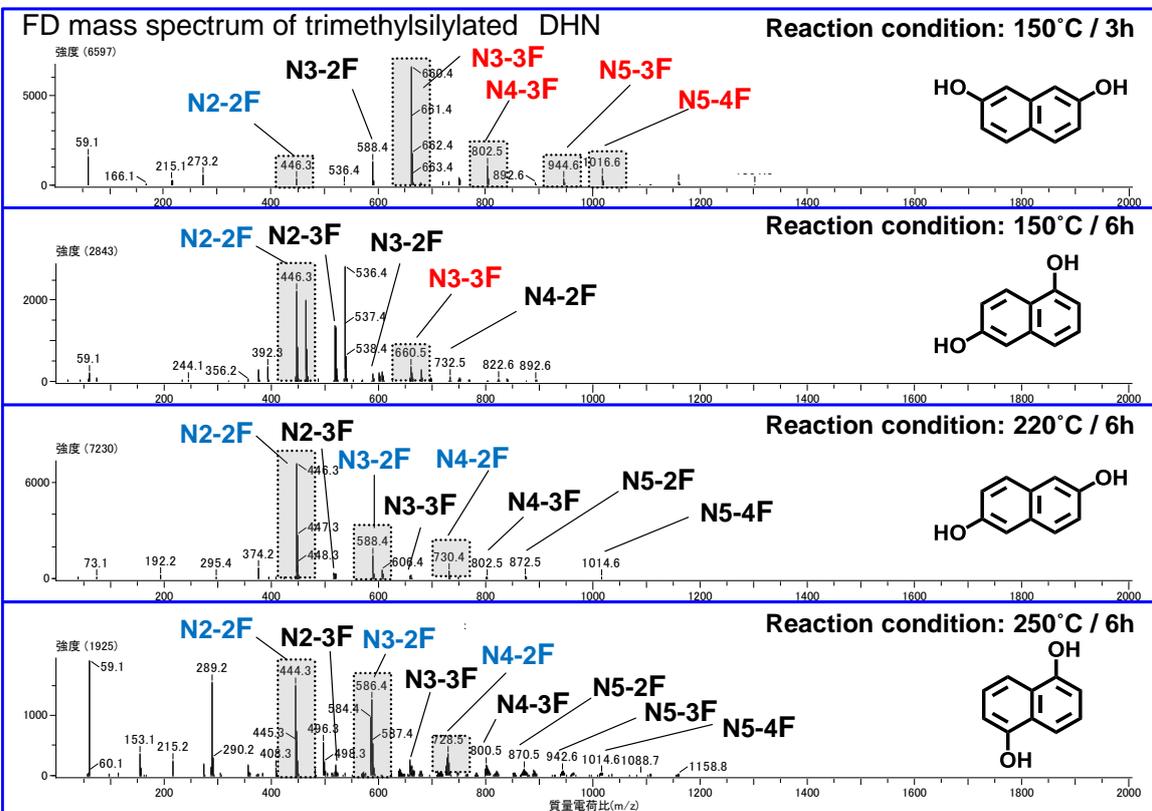


図 4-1. 生成物のシリル化物の FD-MS スペクトルによる組成の比較

第4章

② 1官能性ナフトールを用いたモデル反応による解析

②-1. 実験

②-1.1. 原料と試薬

1-ナフトールおよび2-ナフトールはスガイ化学製の工業品をそのまま用いた，7-メトキシ-2-ナフトールは和光純薬製の試薬を用いた。48%水酸化ナトリウム水溶液は旭硝子製を，*p*-トルエンスルホン酸一水和物は江南化工製の工業品をそのまま用いた。トリメチルシリル化剤には東京化成工業製の *N,O*-ビス(トリメチルシリル)アセトアミドを，溶媒として関東化学製の HPLC グレード (安定剤非含有) の THF をそのまま用いた。

②-1.2. 測定

反応の進行の有無を GPC (東ソー株式会社製, HLC-8220 GPC, カラム: TSK-GEL G2000H_{XL}×2, G3000H_{XL}, G4000H_{XL}) を用いて分析し，得られた生成物の構造を FD-MS スペクトル (日本電子株式会社製, JMS-T100GC AccuTOF) を用いて測定した分子量から推定した。尚，FD-MS スペクトルは検体をそのまま測定したものと，トリメチルシリル化したものを測定し，前者と後者の差から水酸基の数を推定した。トリメチルシリル化は約 10 倍モル量の *N,O*-ビス(トリメチルシリル)アセトアミドを用い，試験管中で THF 溶液中，80℃で 1 時間加熱処理した。

②-1.3. 検体調製

②-1.3.1. 2-ナフトールを用いたアルカリ性条件下での反応確認

攪拌装置，加熱装置および冷却装置付きディーンスタークトラップを取り付けた 200mL 四つ口フラスコに 2-ナフトール 14.4g (0.1mol) を仕込み，オイルバスを用いて窒素気流下で 200℃まで加熱し溶融させた。溶融後，48%水酸化ナトリウム水溶液 2.3g (0.02mol) を突沸に注意しながら滴下した。その後，ディーンスタークトラップを用いて 48%水酸化ナトリウム水溶液由来の水と，反応により生成する縮合水を反応系外へ分離しながら 200℃で 6 時間攪拌を行った。反応終了後，内容物の一部をサンプリングし GPC (図 4-3) を測定することにより，生成物の組成比率を定性的に比較した。

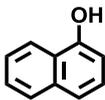
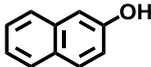
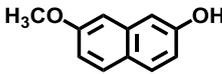
②-1.3.2. 各種-ナフトールを用いた酸性条件下での反応確認

攪拌装置，加熱装置および冷却装置付きディーンスタークトラップを取り付けた 200mL 四つ口フラスコに表 4-1 に示す各種ナフトール 14.4g (0.1mol) (ただし 7-メトキシ-2-ナフトールのみ 17.4g (0.1mol)) と

第 4 章

p-トルエンスルホン酸 0.19g (0.001mol) を仕込み、オイルバスを用いて 150°C まで 60 分間で昇温した。その後、ディーンスタークトラップを用いて縮合水を反応系外へ分離しながら 150°C で 6 時間攪拌を行った。反応終了後、内容物の一部をサンプリングし GPC (図 4-4~図 4-6) および FD-MS スペクトル (図 4-7~図 4-9) を測定することにより、生成物の組成比率を定性的に比較した。

表 4-1. 検討に用いた各種ナフトール(モノヒドロキシナフタレン)

Type	Structure	Melting point (°C) ¹⁾
1-Naphthol		96
2-Naphthol		123
7-Methox-2-naphthol		116-119

第 4 章

②-2. 結果

②-2.1. 2-ナフトールを用いたアルカリ条件下での反応確認

アルカリ性条件下における 2-ナフトールの脱水縮合反応により得られた生成物の GPC を測定した結果 (図 4-3 上段), 2-ナフトールは GPC 面積率で 96% 残存していた。2,7-ジヒドロキシナフタレンを用いた同条件の実験では, 未反応の 2,7-ジヒドロキシナフタレンの面積率は 29% であることから (図 4-3 下段), 2-ナフトールは 2,7-ジヒドロキシナフタレンに比較して大幅に反応性が低いことが確認された。

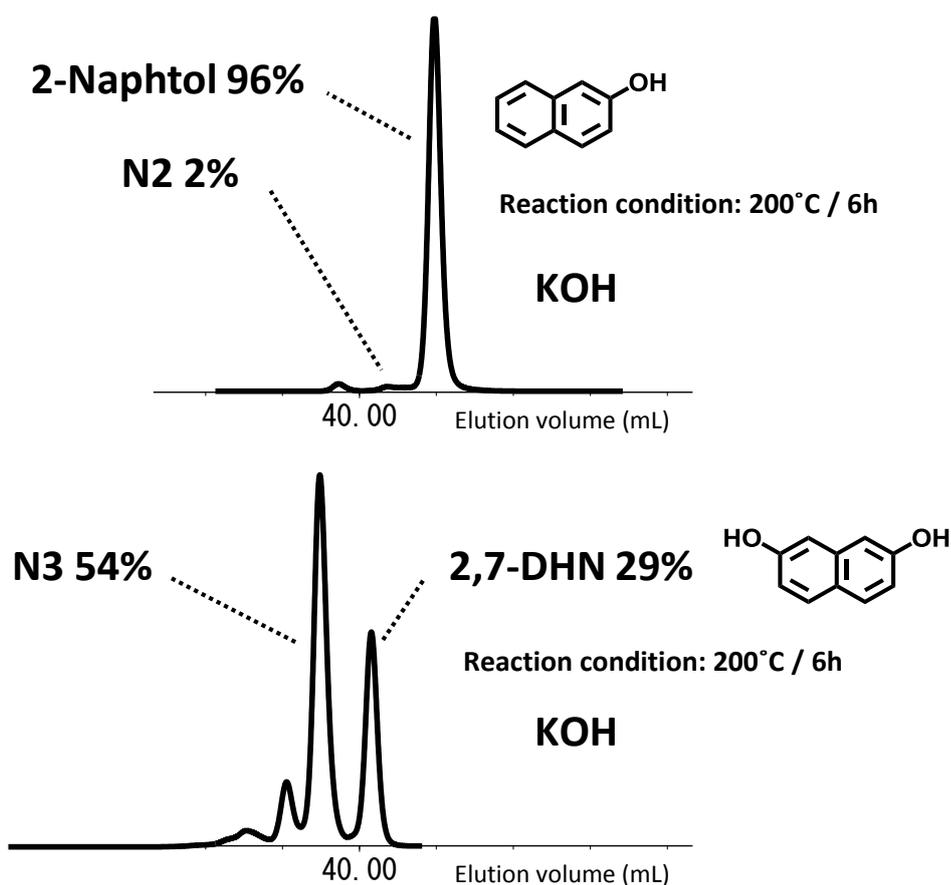


図 4-3.

上段: アルカリ性触媒下の 2-ナフトールを用いた反応生成物の GPC チャート
下段: 比較の 2,7-ジヒドロキシナフタレンを用いた反応生成物の GPC チャート

第 4 章

②-2.2. 各種-ナフトールを用いた酸性条件下での反応確認

酸性条件下における各種ナフトールの脱水縮合反応により得られた生成物の GPC を測定した結果, 2-ナフトールはアルカリ性条件下同様に GPC 面積率で 95% 残存したのに対して (図 4-4 上段), 2,7-ジヒドロキシナフタレンを用いた同条件の実験では, 未反応の 2,7-ジヒドロキシナフタレンの面積率は 4% であり (図 4-4 下段), 両者の間に大きな隔たりが確認された。

一方, 1-ナフトールは未反応の 1-ナフトールの面積率は 70% 残存したのに対して (図 4-5 上段), 1,6-ジヒドロキシナフタレンを用いた同条件の実験では, 未反応の 1,6-ジヒドロキシナフタレンの面積率は 46% であり (図 4-5 下段), 1,6-ジヒドロキシナフタレンが水酸基を 2 倍持つ (即ち反応確率が 1-ナフトールと比較して 2 倍となる) ことを考慮すると水酸基 1 個当たりの反応性には, ある程度の同等性が認められる。

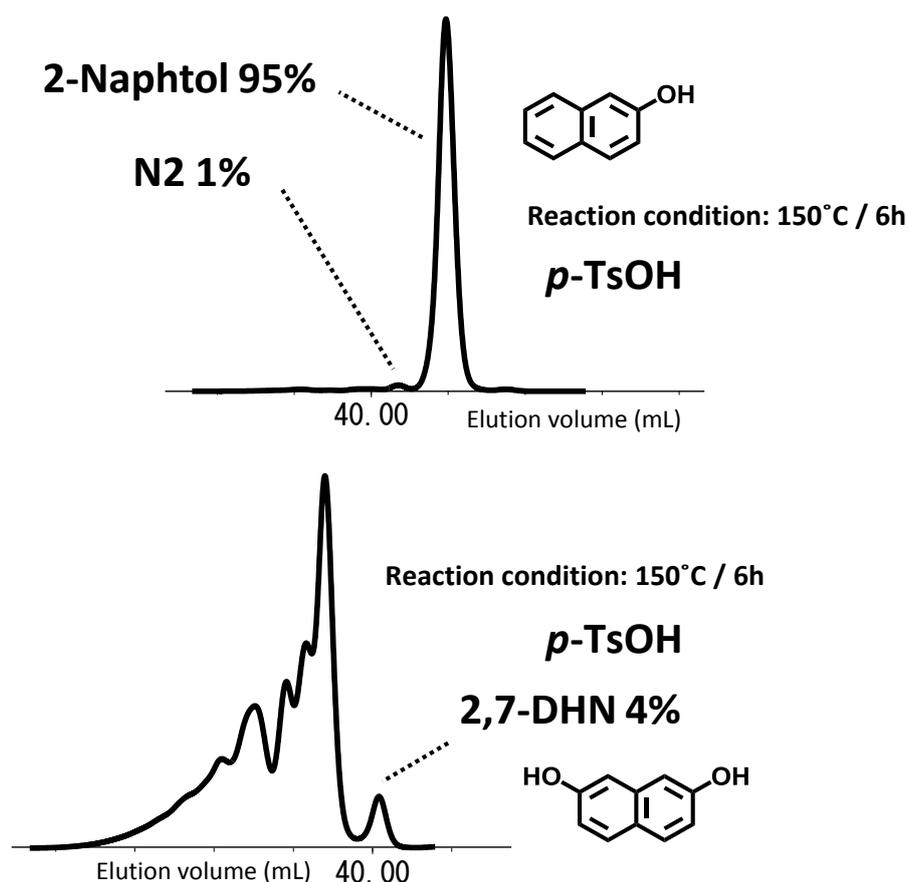


図 4-4.

上段: 酸性触媒下の 2-ナフトールを用いた反応生成物の GPC チャート
下段: 比較の 2,7-ジヒドロキシナフタレンを用いた反応生成物の GPC チャート

第 4 章

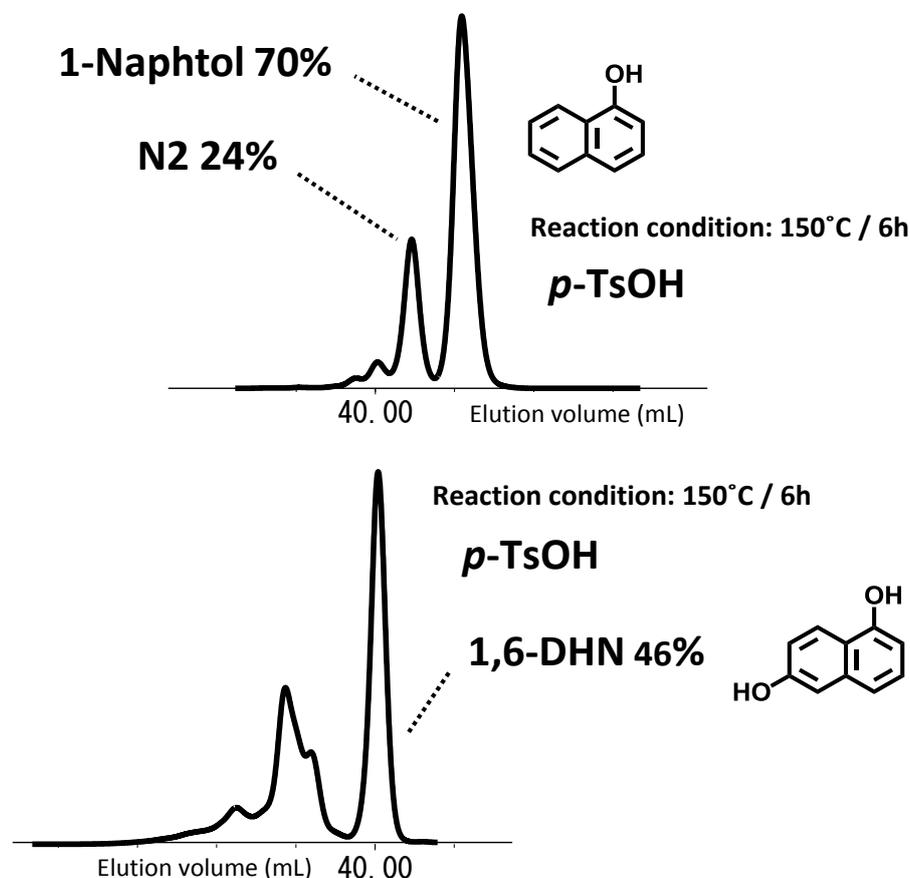


図 4-5.

上段：酸性触媒下の 1-ナフトールを用いた反応生成物の GPC チャート
下段：比較の 1,6-ジヒドロキシナフタレンを用いた反応生成物の GPC チャート

2,7-ジヒドロキシナフタレンの一方の水酸基がエーテル化した際のモデル物質である 7-メトキシ-2-ナフトールに関しては、未反応の 7-メトキシ-2-ナフトール面積率は 1-ナフトールと同等の 70%であり(図 4-6), 2-ナフトールのそれ(図 4-4 上段, 未反応原料の面積率 95%)と比較すると高い反応性を示した。ただし, 1-ナフトールと比較すると主生成物の面積率が 6%と低いことから, 反応の選択性はあまり高くないことが分かった。一方, 同条件の 2,7-ジヒドロキシナフタレンのそれ(図 4-4 下段, 未反応原料の面積率 4%)と比較すると, 2,7-ジヒドロキシナフタレンが水酸基を 2 倍持つことを考慮しても, 2-ナフトールおよび 7-メトキシ-2-ナフトールともに反応性は大幅に低いことが見積もられ, 2,7-ジヒドロキシナフタレンの反応性が極めて高いことが改めて確認された。

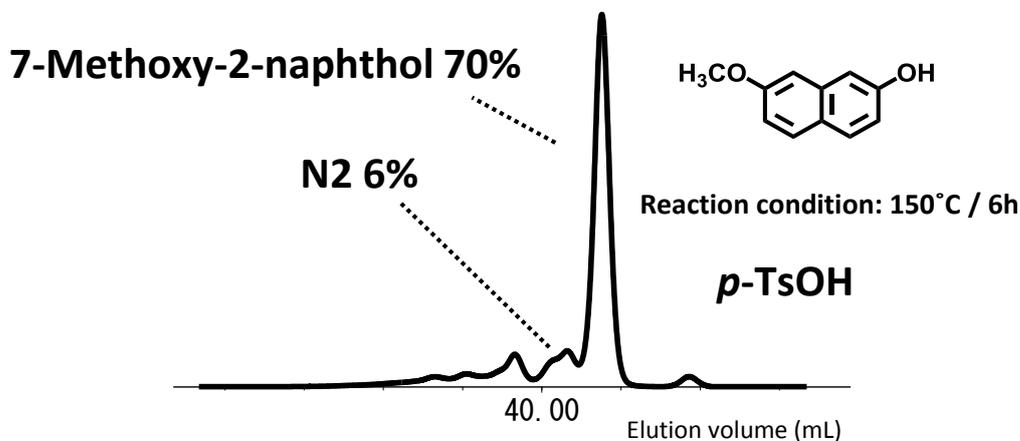


図 4-6. 酸性触媒下の 7-メトキシ-2-ナフトールを用いた
反応生成物の GPC チャート

ジヒドロキシナフタレンとナフトールの反応性の違いは、2 個の水酸基による電子供与に基づく求核性の違いで説明できる。芳香族の電子密度はジヒドロキシナフタレンの方がナフトールより本質的に高い。これは 2 個の水酸基による電子供与に基づくものであり、ナフトールはその水酸基が 1 個しかない。これにより、総じてジヒドロキシナフタレンはナフトールと比較して反応性が高いと推定される。

一方、同じナフトールの 1-ナフトールと 2-ナフトールを比較した場合、その pK_a は 9.14²⁾ (1-ナフトール) と 9.31²⁾ (2-ナフトール) と 1-ナフトールの方が酸解性は強いが、その差は大きなものではない。ところが、1-ナフトールは (1,6-ジヒドロキシナフタレンの反応性から見積もると) 妥当な反応性を示すのに対して、アルカリ性および酸性の両触媒存在下においても、2-ナフトールの反応性は極めて低いことがわかった。

以上の 2,7-ジヒドロキシナフタレンの極めて高い反応性と、2-ナフトールの極めて低い反応性という特徴的な組み合わせを、ヒントの一つとし、分子量制御機構の立案を後述する本章④で詳しく議論する。

第 4 章

次に 2-ナフトールから得られた生成物の FD-MS スペクトルを図 4-7 に、得られた生成物のトリメチルシリル化物の FD-MS スペクトルを図 4-8 に示す。2-ナフトールからの生成物は分子間で水酸基同士が脱水縮合したエーテル体が主成分と考えられ、2,7-ジヒドロキシナフタレンの挙動とは異なり、分子間で核と水酸基が脱水縮合した核付加体の割合は小さいことが分かった。

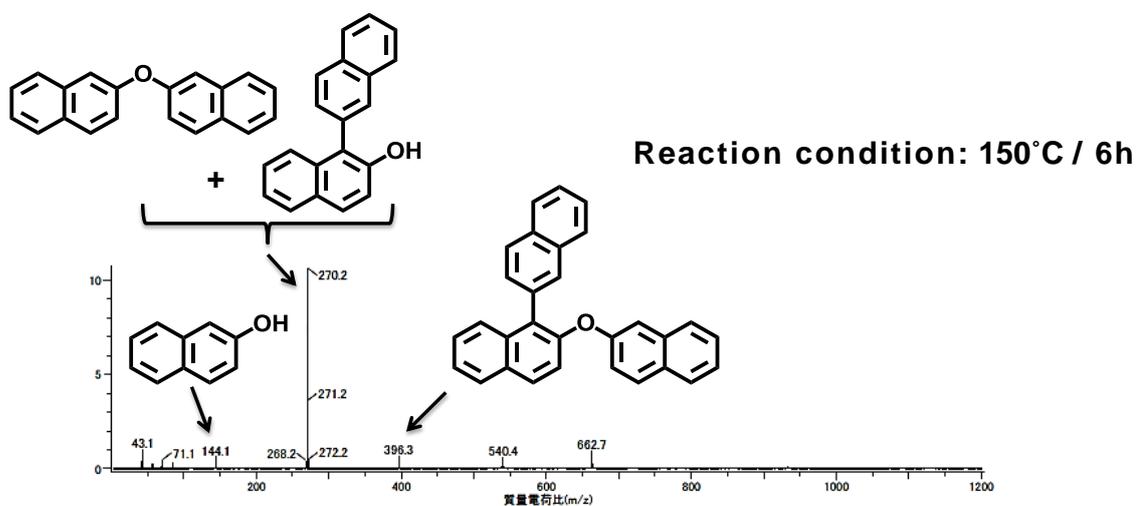


図 4-7. 酸性触媒下の 2-ナフトールを用いた反応生成物の FD-MS スペクトル

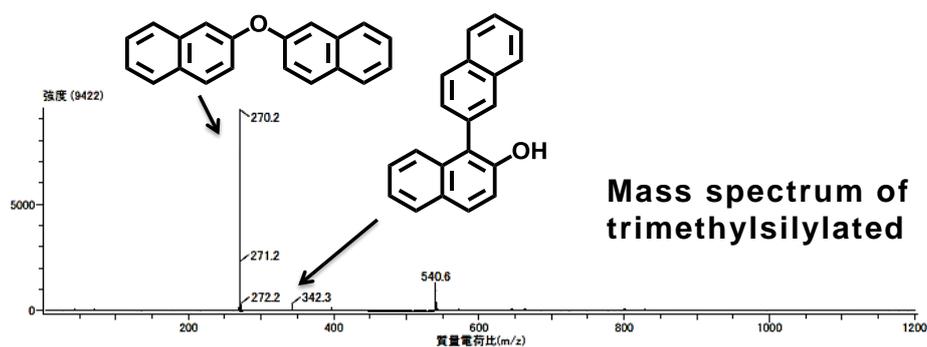


図 4-8. 酸性触媒下の 2-ナフトールを用いた反応生成物のトリメチルシリル化物の FD-MS スペクトル

1-ナフトールから得られた生成物の FD-MS スペクトルを図 4-9 に、得られた生成物のトリメチルシリル化物の FD-MS スペクトルを図 4-10

第 4 章

に示す。また，7-メトキシ-2-ナフトールから得られた生成物の FD-MS スペクトルを図 4-11 に，得られた生成物のトリメチルシリル化物の FD-MS スペクトルを図 4-12 に示す。

1-ナフトールおよび 7-メトキシ-2-ナフトールは分子間の水酸基同士が脱水縮合したエーテル体に加え，分子間で核と水酸基が脱水縮合した核付加体も存在すると考えられる。2-ナフトールは殆ど反応しないが，メトキシ型は電子供与効果により，フェノキシドの反応性が上がっているため，核付加も含めて反応進行すると推定される。尚，本来は大量に存在する，未反応のナフトールを示す $m/z=144$ や，このトリメチルシリル化を示す $m/z=216$ が認められないのは，沸点が低すぎて，イオン化前に高真空条件下で揮発してしまうからと考える。

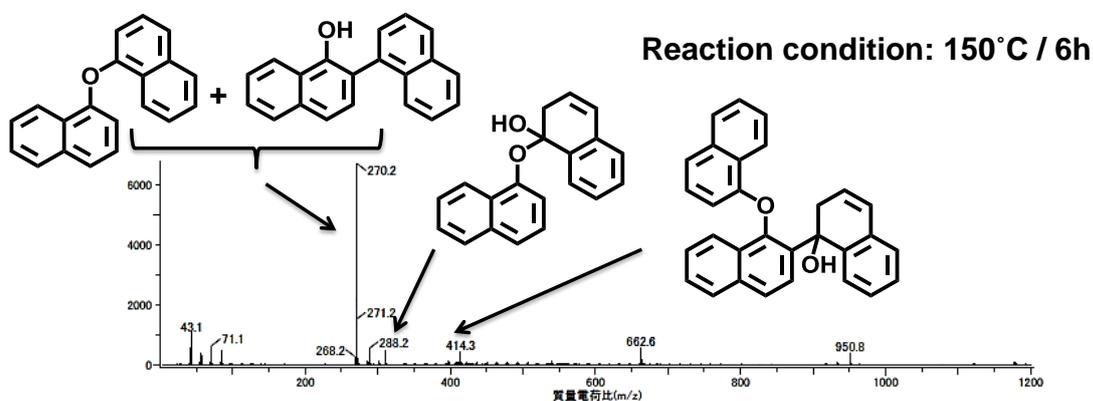


図 4-9.酸性触媒下の 1-ナフトールを用いた反応生成物の FD-MS スペクトル

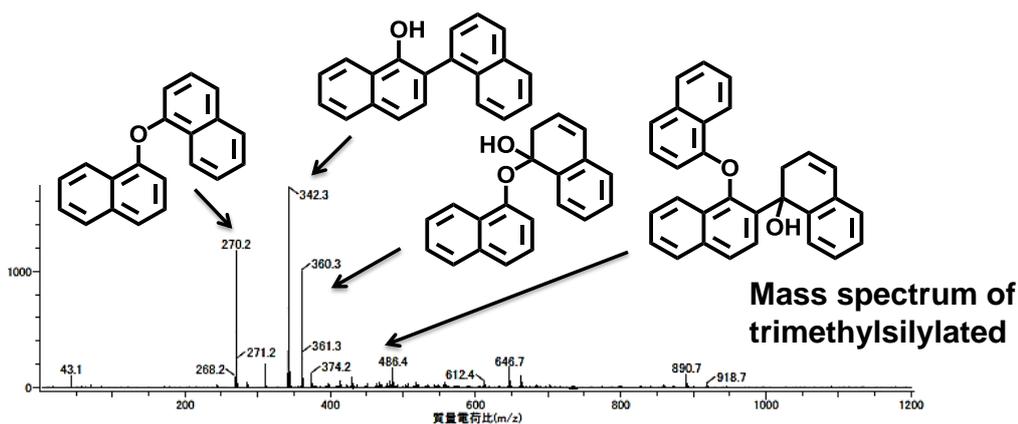


図 4-10 .酸性触媒下の 1-ナフトールを用いた反応生成物のトリメチルシリル化物の FD-MS スペクトル

第 4 章

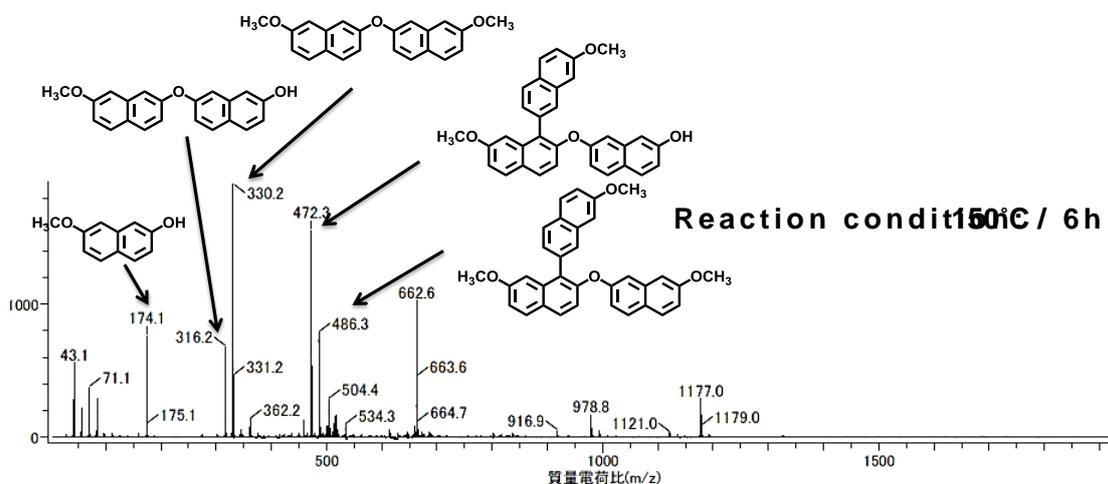


図 4-11. 酸性触媒下の 7-メトキシ-2-ナフトールを用いた
反応生成物の FD-MS スペクトル

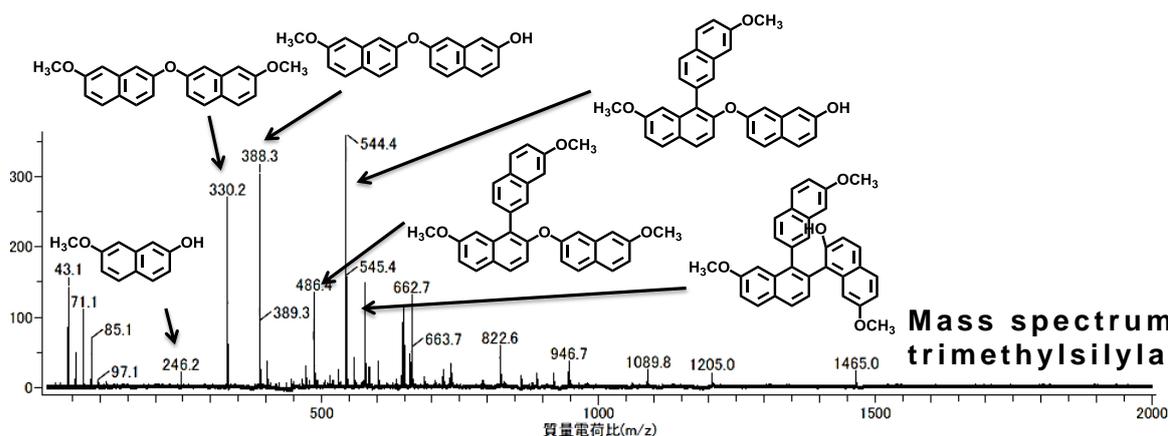


図 4-12. 酸性触媒下の 7-メトキシ-2-ナフトールを用いた
反応生成物のトリメチルシリル化物の FD-MS スペクトル

②-3. 考察

1-ナフトールは水酸基 1 個あたりに換算すると 1,6-ジヒドロキシナフタレンと同等の反応性を有するが, 2-ナフトールは 2,7-ジヒドロキシナフタレンと比較して極端に反応性が低いことが確認された。このことから 2,7-ジヒドロキシナフタレン間の脱水縮合反応物の 3 量体の選択性の高さは, ナフタレン環に対して 1 個の水酸基を有する構造で反応が停止することが要因の一つと推定できる。

一方, 2 量化エーテル体のモデル化合物である 7-メトキシ-2-ナフト

第 4 章

ールは (1-ナフトールにはおよばないが) 酸性触媒条件下では 2-ナフトールと比較すると、活性が向上することから、酸性触媒条件下の 2,7-ジヒドロキシナフタレンの脱水反応物が 2 量化エーテル体で停止せず、3 量体以上の 2 官能エーテル体構造が存在することと矛盾しない。

一方、1,6-ジヒドロキシナフタレンはナフタレン環に対して 1 個の水酸基を有する構造が生成しても、反応が停止しないため、2 量体、3 量体、4 量体と順次生成するものと推定できる。

③ NMR を用いたアルカリ性および酸性条件下での 2,7-ジヒドロキシナフタレンおよび 1,6-ジヒドロキシナフタレンの活性点の解明

③-1. 緒言

pH 変化に対する NMR スペクトルのケミカルシフトの変化を利用した pK_a の決定³⁾や、水素結合の関与⁴⁾、最近ではナノサイズに閉じ込められた水および非水溶媒中のアセチルアセトンに関して、ケト-エノール互変異性の平衡に対するプロトンの寄与を NMR スペクトルの変化を追うことで調査された事例なども報告されている⁵⁾。本章ではこれら NMR を使った手法を応用し、中性から酸性およびアルカリ性条件に変化させた際の活性点の挙動を 2,7-ジヒドロキシナフタレンと 1,6-ジヒドロキシナフタレンで比較した。これまでの検討結果より、2,7-ジヒドロキシナフタレンの 3 量化の選択性向上機構は、他のジヒドロキシナフタレン異性体と比較して、ナフタレン環のプロトンの活性が非常に高いことに起因している推定しており、この検証を試みた。

③-2. 実験

③-2.1. 試薬と検体

測定には 2,7-ジヒドロキシナフタレンおよび 1,6-ジヒドロキシナフタレンはスガイ化学製、*p*-トルエンスルホン酸一水和物は江南化工製の工業品をそのまま用いた。水酸化カリウムおよび硫酸カリウムは和光純薬工業製の特級試薬をそのまま用いた。NMR スペクトル測定に使用したメタノール- d_4 (以降, CD_3OD) およびジメチルスルホキシド- d_6 (以降, $DMSO-d_6$) は関東化学製の試薬をそのまま用いた。

③-2.2. 測定

1H -NMR スペクトルおよび ^{13}C -NMR スペクトル (日本電子株式会社製, JNM AL400, 溶媒: CD_3OD および $DMSO-d_6$) を、それぞれ室温で測定した。

第 4 章

③-2.3. 検体調製

③-2.3.1. アルカリ性条件下での 2,7-ジヒドロキシナフタレンおよび 1,6-ジヒドロキシナフタレンの比較

2,7-ジヒドロキシナフタレン 1.6g (0.01mol) と水酸化カリウム 0.112g (0.002mol) および 2,7-ジヒドロキシナフタレン 1.6g (0.01mol) と水酸化カリウム 0.336g (0.006mol) をそれぞれ CD₃OD に溶解したものの ¹H-NMR スペクトルおよび ¹³C-NMR スペクトルを測定した。

同様に 1,6-ジヒドロキシナフタレン 1.6g (0.01mol) と水酸化カリウム 0.112g (0.002mol) および 1,6-ジヒドロキシナフタレン 1.6g (0.01mol) と水酸化カリウム 0.336g (0.006mol) をそれぞれ CD₃OD に溶解したものの ¹H-NMR スペクトルおよび ¹³C-NMR スペクトルを測定した。

比較用に 2,7-ジヒドロキシナフタレンおよび 1,6-ジヒドロキシナフタレンを CD₃OD に溶解したものの ¹H-NMR スペクトルおよび ¹³C-NMR スペクトルを測定した。

③-2.3.2. 酸性条件下での 2,7-ジヒドロキシナフタレンおよび 1,6-ジヒドロキシナフタレンの比較

2,7-ジヒドロキシナフタレン 1.6g (0.01mol) と *p*-トルエンスルホン酸 0.019g (0.001mol) および 2,7-ジヒドロキシナフタレン 1.6g (0.01mol) と *p*-トルエンスルホン酸 0.19g (0.01mol) をそれぞれ CD₃OD に溶解したものの ¹H-NMR スペクトルおよび ¹³C-NMR スペクトルを測定した。

同様に 1,6-ジヒドロキシナフタレン 1.6g (0.01mol) と *p*-トルエンスルホン酸 0.019g (0.001mol) および 1,6-ジヒドロキシナフタレン 1.6g (0.01mol) と *p*-トルエンスルホン酸 0.19g (0.01mol) をそれぞれ CD₃OD に溶解したものの ¹H-NMR スペクトルおよび ¹³C-NMR スペクトルを測定した。

比較用に 2,7-ジヒドロキシナフタレンおよび 1,6-ジヒドロキシナフタレンを CD₃OD に溶解したものの ¹H-NMR スペクトルおよび ¹³C-NMR スペクトルを測定した。

③-2.3.3. 硫酸カリウムが 2,7-ジヒドロキシナフタレンへ与える影響の調査

2,7-ジヒドロキシナフタレン 1.6g (0.01mol) と硫酸カリウム 0.174g (0.001mol) および 2,7-ジヒドロキシナフタレン 1.6g (0.01mol) と硫酸カリウム 1.74g (0.01mol) をそれぞれ CD₃OD に溶解したものの (ただし硫酸カリウムは溶解せず分散状態) ¹H-NMR スペクトルおよび ¹³C-NMR スペクトルを測定した。

第4章

同様に 2,7-ジヒドロキシナフタレン 1.6g (0.01mol) と硫酸カリウム 0.174g(0.001mol)と *p*-トルエンスルホン酸 0.019g(0.001mol)を CD₃OD に溶解したものの (ただし硫酸カリウムは溶解せず分散状態) ¹H-NMR スペクトルおよび ¹³C-NMR スペクトルを測定した。

比較用に 2,7-ジヒドロキシナフタレンを CD₃OD に溶解したものの ¹H-NMR スペクトルおよび ¹³C-NMR スペクトルを測定した。

③-2.3.4. 比較用 2,7-ジヒドロキシナフタレンに関するアルカリ性条件下での非プロトン性極性溶媒を用いた溶媒効果の検証

2,7-ジヒドロキシナフタレン 1.6g(0.01mol)と水酸化カリウム 0.112g (0.002mol)を DMSO-*d*₆に溶解したものの ¹H-NMR スペクトルおよび ¹³C-NMR スペクトルを測定した。

③-3. 結果

③-3.1. アルカリ性条件下での 2,7-ジヒドロキシナフタレンおよび 1,6-ジヒドロキシナフタレンの比較

2,7-ジヒドロキシナフタレンは ¹H-NMR スペクトル (図 4-13, 拡大図を図 4-14 に示す) より分子全体の電子密度が向上し, こらから生じる磁気遮蔽効果から高磁場シフトしている。特に α 位プロトン (図 4-14 の H2) がベンゼン環から離れて (環電流効果から離れ) 高磁場に大きくシフトしていると考えられる。更に引き抜かれ易い状態になり重水素と交換しているため (図 4-15), 2 のシグナルが縮小し, 3 のシグナルの分裂が減少していると推定される。

¹³C-NMR スペクトル (図 4-16) より α 位プロトンが引き抜かれ易い状態になり重水素と交換しているため, 図 4-16 の 6 の炭素のシグナルが重水素とカップリングすることで高さが低下していると考えられる。

第 4 章

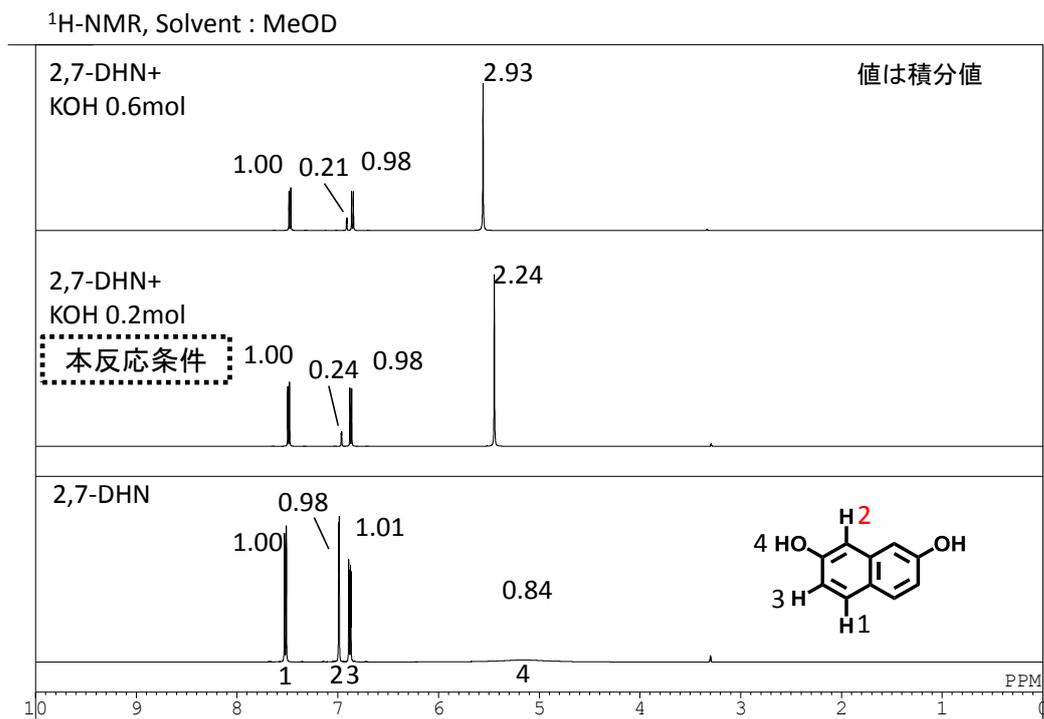


図 4-13. アルカリ性条件下の 2,7-ジヒドロキシナフタレンの
 $^1\text{H-NMR}$ スペクトル(下段は比較用の通常測定)

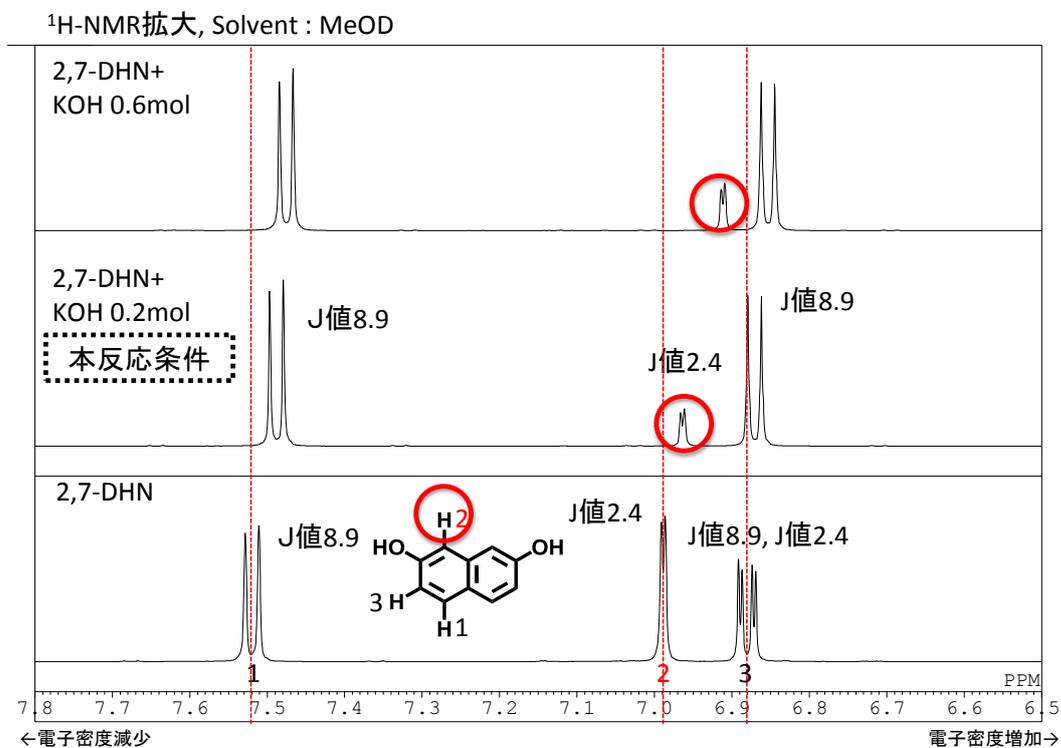


図 4-14. アルカリ性条件下の 2,7-ジヒドロキシナフタレンの
 $^1\text{H-NMR}$ スペクトル拡大(下段は比較用の通常測定)

第 4 章

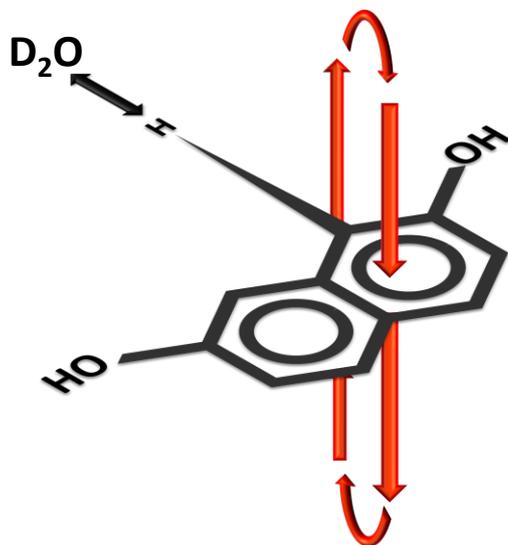
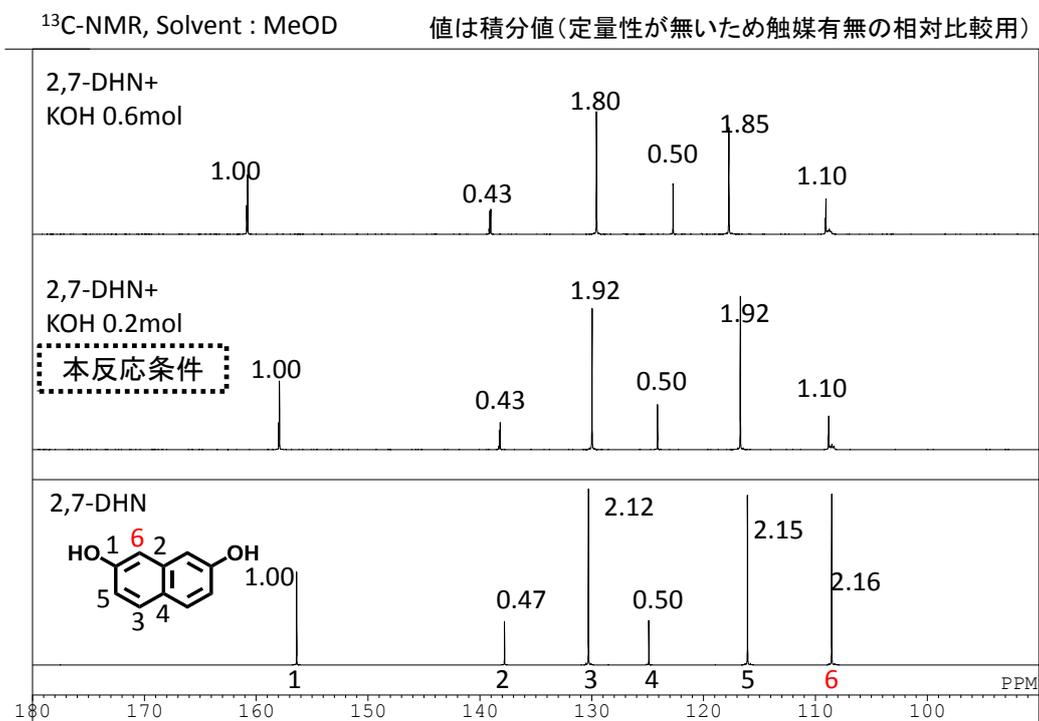


図 4-15. 2,7-ジヒドロキシナフタレンの α 位プロトンの重水素交換



ケト・エノール互変異性を示唆するカルボニル炭素ピーク(195ppm)は観測されず

図 4-16. アルカリ性条件下の 2,7-ジヒドロキシナフタレンの

$^{13}\text{C-NMR}$ スペクトル(下段は比較用の通常測定)

第4章

一方、1,6-ジヒドロキシナフタレンは2,7-ジヒドロキシナフタレンと異なり¹H-NMRスペクトル(図4-17, 拡大図を図4-18に示す)より全体の高磁場シフトは認められない。図4-18の6と2と3のプロトンがベンゼン環から離れて(環電流効果から離れ)高磁場にシフトし, 更に引き抜かれ易い状態になり重水素と交換しているため6, 2, 3のシグナルが縮小し(2, 3の縮小に関してはシグナルを更に拡大した図4-19と図4-20の比較を参照), 対応するシグナルのカップリングにより分裂も減少したと推定される。5のプロトンに関しては, 水酸基カリウム0.2molまでは積分値に変化は認められないが, 0.6molまで増加させると6, 2, 3の水素と同様に高磁場シフトの縮小が観られた(図4-21)。

¹³C-NMRスペクトル(図4-22)より8, 9, 10の炭素に結合するプロトンが引き抜かれ易い状態になり重水素と交換しているため, 8, 9, 10の炭素のシグナルが重水素とカップリングすることで高さが低下していると考えられる。

第 4 章

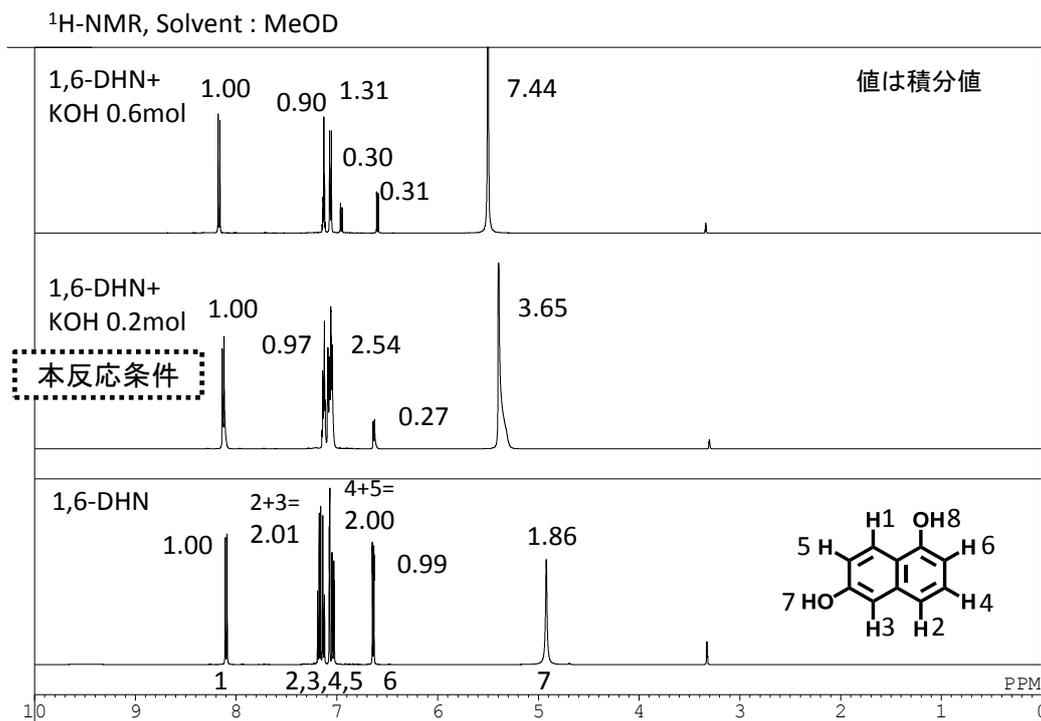


図 4-17. アルカリ性条件下の 1,6-ジヒドロキシナフタレンの
¹H-NMR スペクトル(下段は比較用の通常測定)

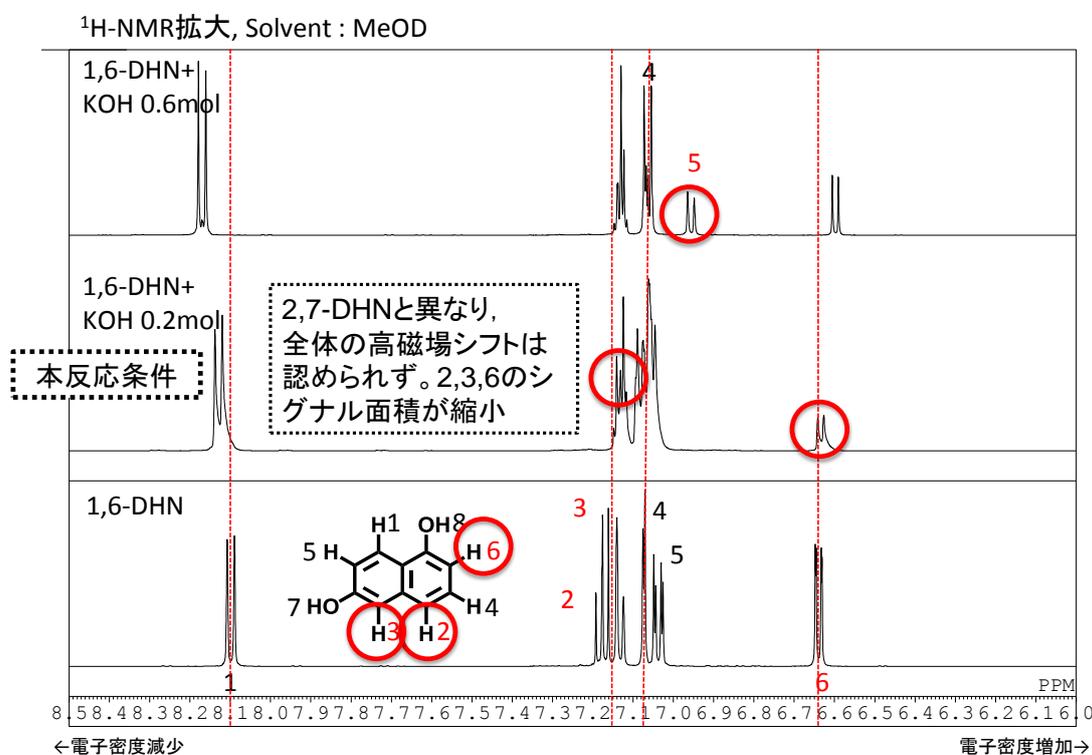


図 4-18. アルカリ性条件下の 1,6-ジヒドロキシナフタレンの
¹H-NMR スペクトル拡大(下段は比較用の通常測定)

第 4 章

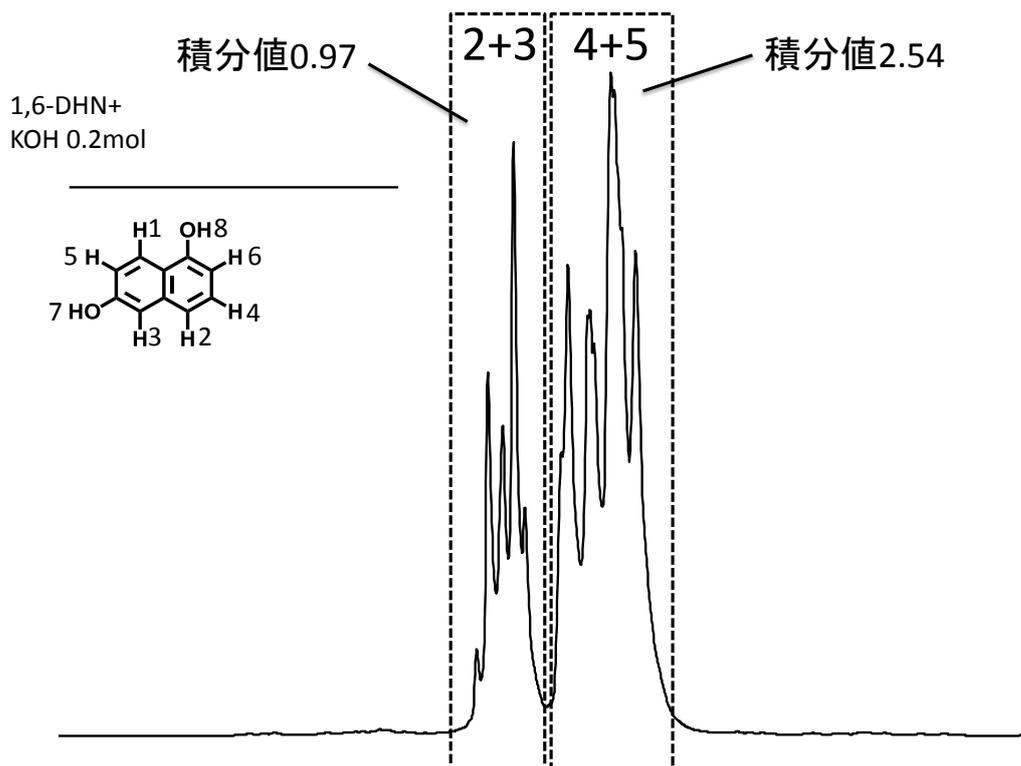


図 4-19. アルカリ性条件下 (KOH 0.2mol) の 1,6-ジヒドロキシナフタレンの $^1\text{H-NMR}$ スペクトル (シグナル 2~5 の拡大)

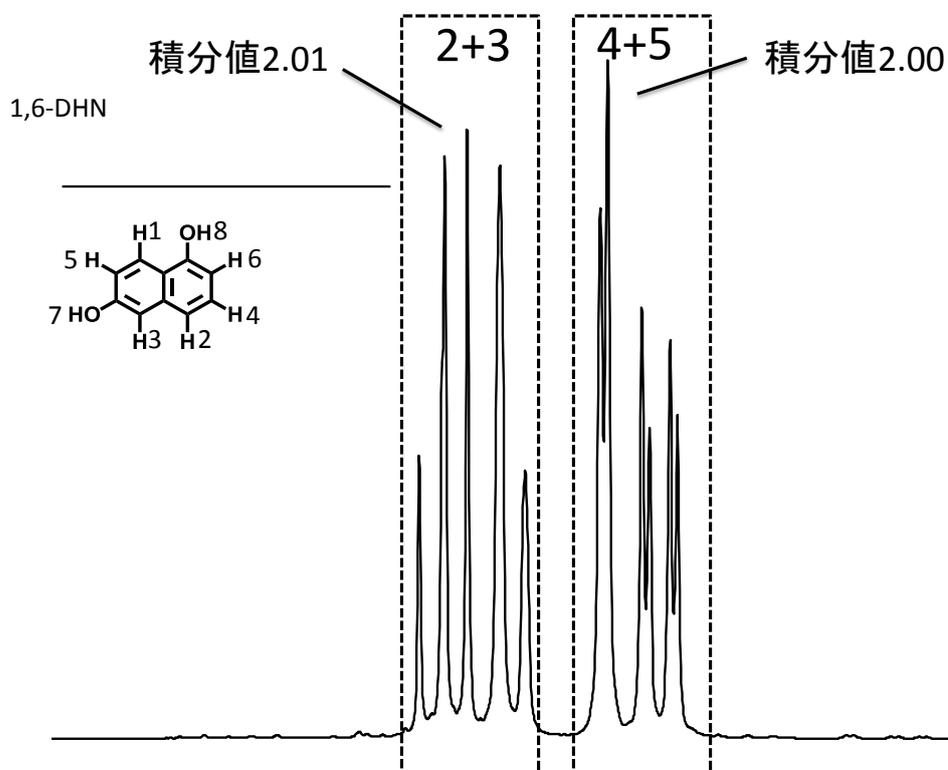


図 4-20. 比較用 (無触媒条件下) の 1,6-ジヒドロキシナフタレンの $^1\text{H-NMR}$ スペクトル (シグナル 2~5 の拡大)

第 4 章

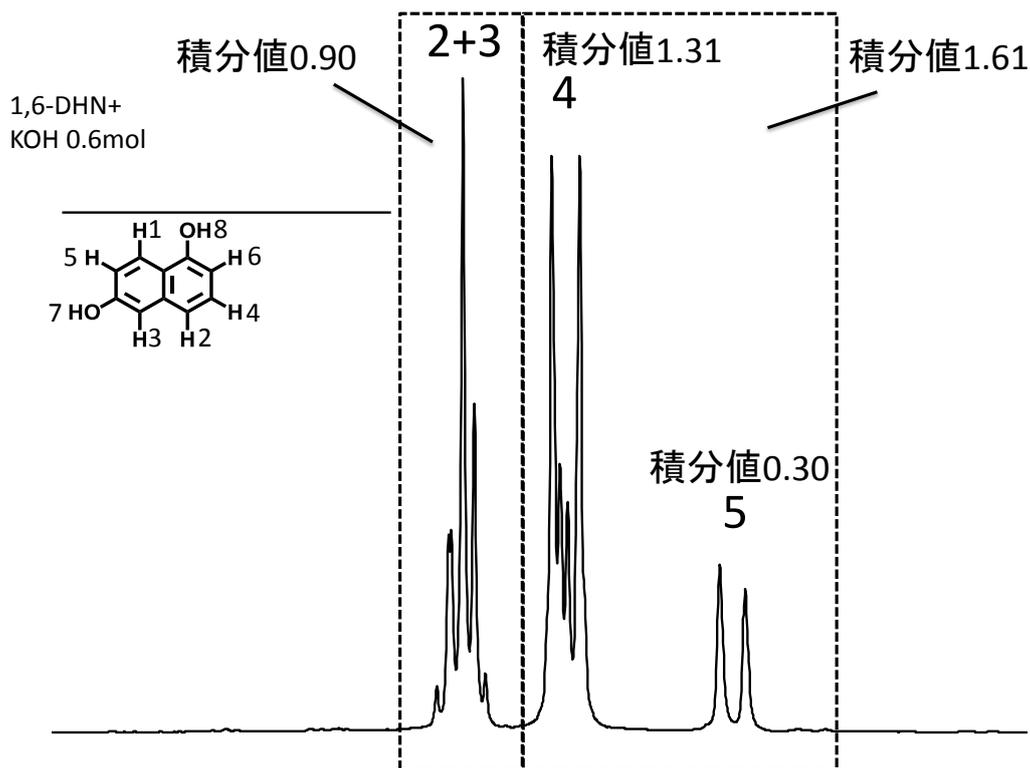


図 4-21. アルカリ性条件下 (KOH 0.6mol) の 1,6-ジヒドロキシナフタレンの $^1\text{H-NMR}$ スペクトル (シグナル 2~5 の拡大)

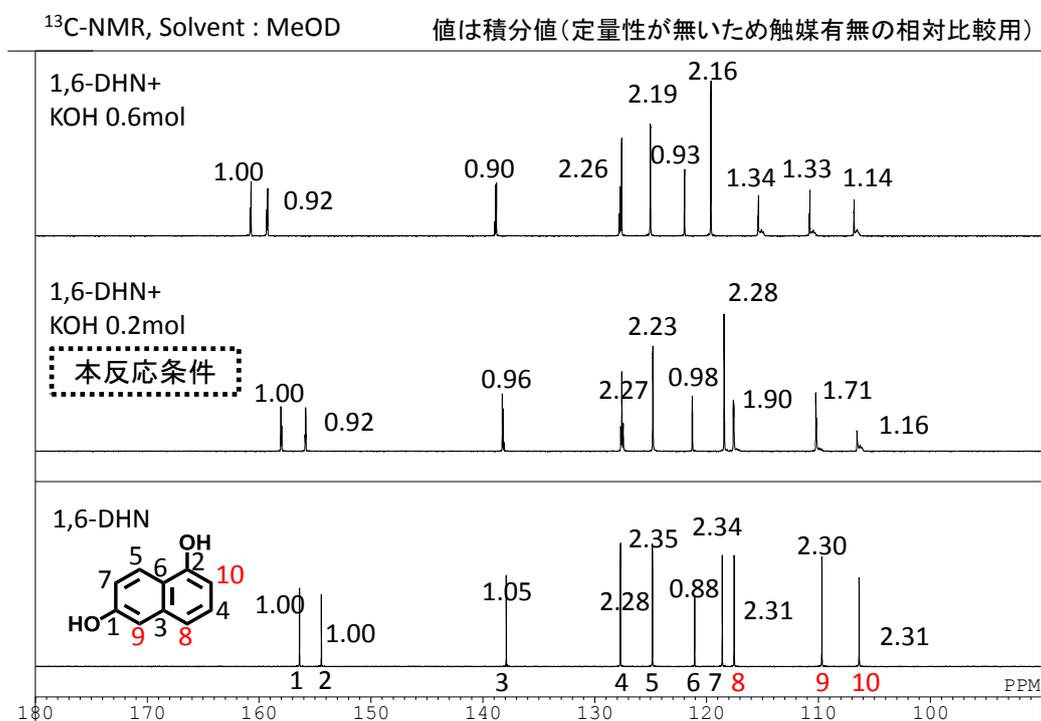


図 4-22. アルカリ性条件下の 1,6-ジヒドロキシナフタレンの $^{13}\text{C-NMR}$ スペクトル (下段は比較用の通常測定)

③-3.2. 酸性条件下での 2,7-ジヒドロキシナフタレンおよび 1,6-ジヒドロキシナフタレンの比較

2,7-ジヒドロキシナフタレンは、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトル（図 4-23, 拡大図を図 4-24 に示す）より 2 と 3 のプロトンがベンゼン環から離れて（環電流効果から離れ）高磁場にシフトしている。更に 2 は引き抜かれ易い状態になり重水素と交換しているためシグナルが縮小し、3 のシグナルの分裂が減少と推定される。アルカリ性触媒と異なり、分子全体の電子密度は向上していないので 1 は高磁場シフトしていない。ただし *p*-トルエンスルホン酸を 10 倍量添加すると全体のカチオン性が高まることから低磁場シフトしている。

$^{13}\text{C-NMR}$ スペクトル（図 4-25）より 6 の炭素に結合しているプロトンが引き抜かれ易い状態になり重水素と交換しているため、6 の炭素のシグナルが重水素とカップリングすることで高さが低下している。5 の炭素に結合しているプロトンは、シグナルが高磁場シフトしていることから離れようとはしているが、5 の炭素のシグナルは、高さの低下が認められない（重水素分のカップリングが無い）ことから、重水素との交換までには至っていないと推定される。

第 4 章

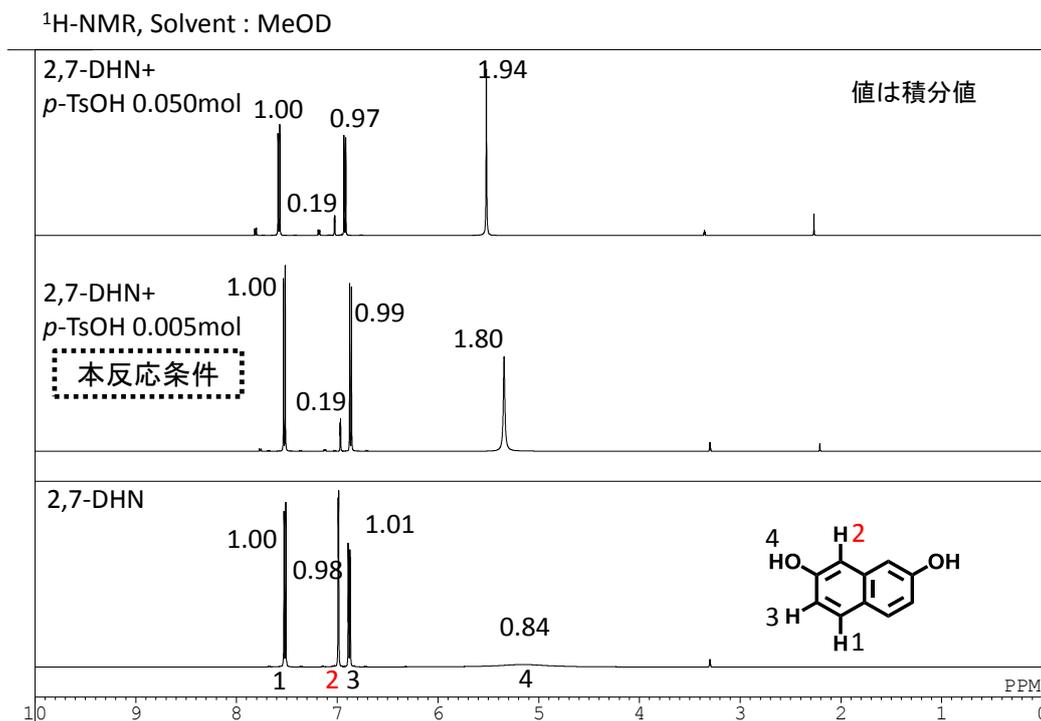


図 4-23. 酸性条件下の 2,7-ジヒドロキシナフタレンの¹H-NMR スペクトル(下段は比較用の通常測定)

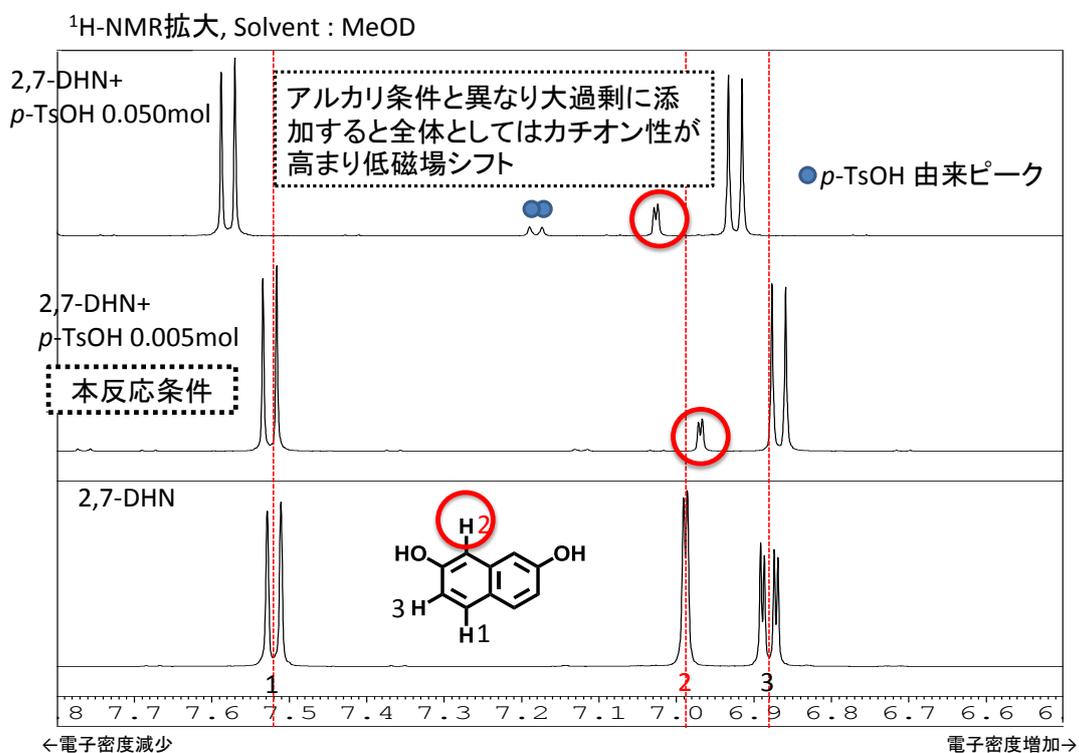


図 4-24. 酸性条件下の 2,7-ジヒドロキシナフタレンの¹H-NMR スペクトル拡大(下段は比較用の通常測定)

第 4 章

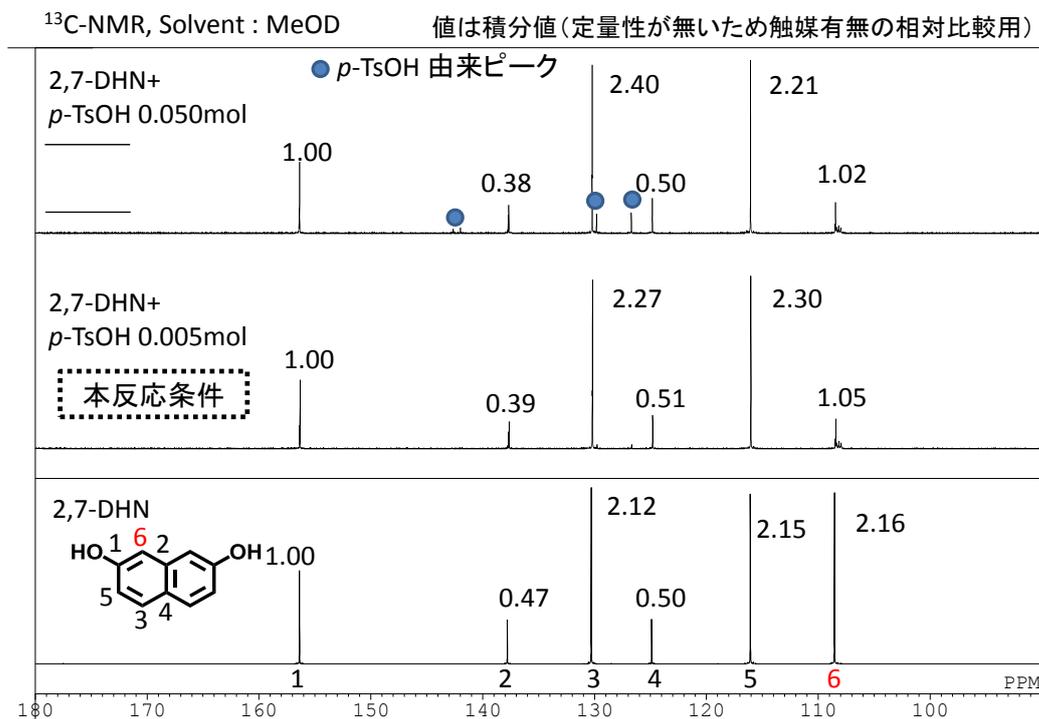


図 4-25. 酸性条件下の 2,7-ジヒドロキシナフタレンの $^{13}\text{C-NMR}$ スペクトル(下段は比較用の通常測定)

一方、1,6-ジヒドロキシナフタレンは $^1\text{H-NMR}$ スペクトル(図 4-26, 拡大図を図 4-27 に示す)より 2, 3, 5, 6 のプロトンがベンゼン環から離れて(環電流効果から離れ)高磁場にシフトしている。更に引き抜かれ易い状態になり重水素と交換しているため 3, 5, 6 のシグナルが縮小し、対応するシグナルの分裂も減少していると推定される。ただし *p*-トルエンスルホン酸を 10 倍量添加すると全体のカチオン性が高まることから低磁場シフトしていると考えられる。

$^{13}\text{C-NMR}$ スペクトル(図 4-28)より 7, 9, 10 の炭素に結合しているプロトンが引き抜かれ易い状態になり、重水素と交換しているため、7, 9, 10 の炭素のシグナルが重水素とカップリングをおこし高さが低下している。8 の炭素に結合しているプロトンは、シグナルが高磁場シフトしていることから離れようとはしているが、8 の炭素のシグナルは、高さの低下が認められない(重水素分のカップリングが無い)ことから、重水素との交換までには至っていないと推定される。

第 4 章

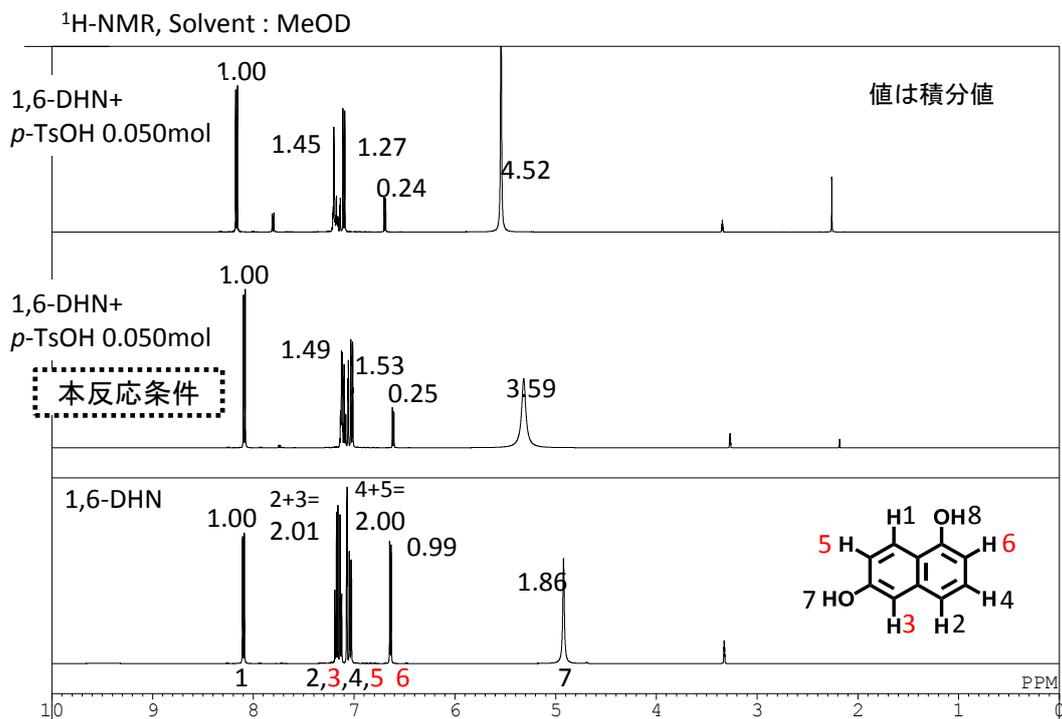


図 4-26. 酸性条件下の 1,6-ジヒドロキシナフタレンの ¹H-NMR スペクトル(下段は比較用の通常測定)

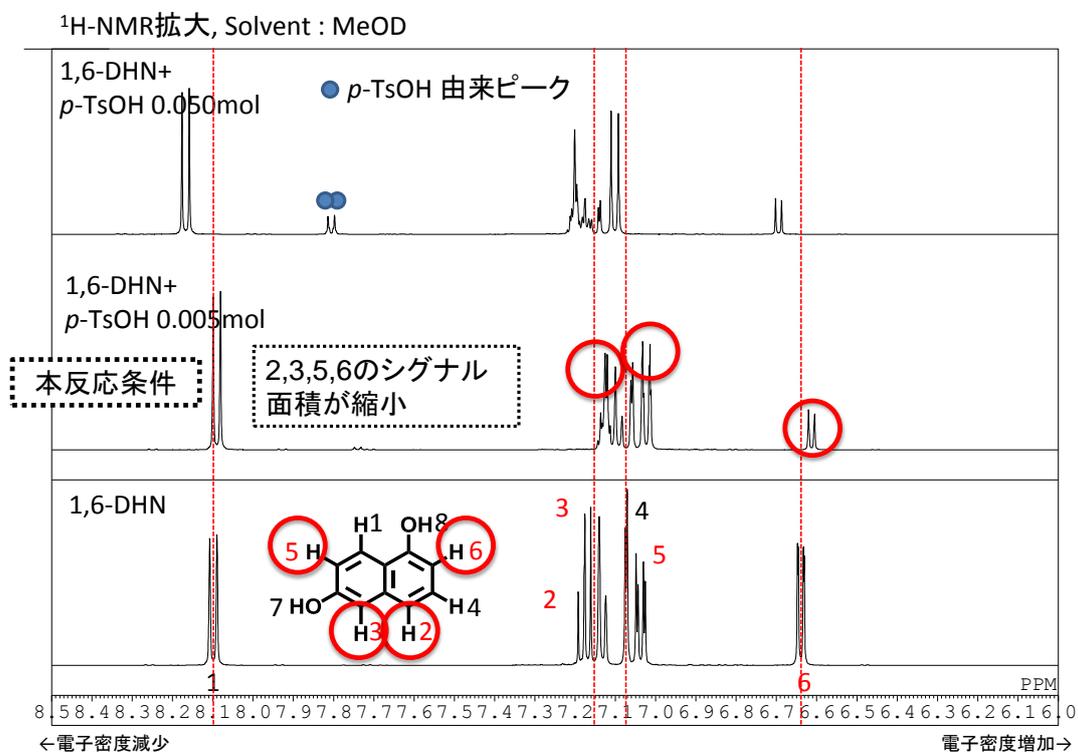


図 4-27. 酸性条件下の 1,6-ジヒドロキシナフタレンの ¹H-NMR スペクトル拡大(下段は比較用の通常測定)

第 4 章

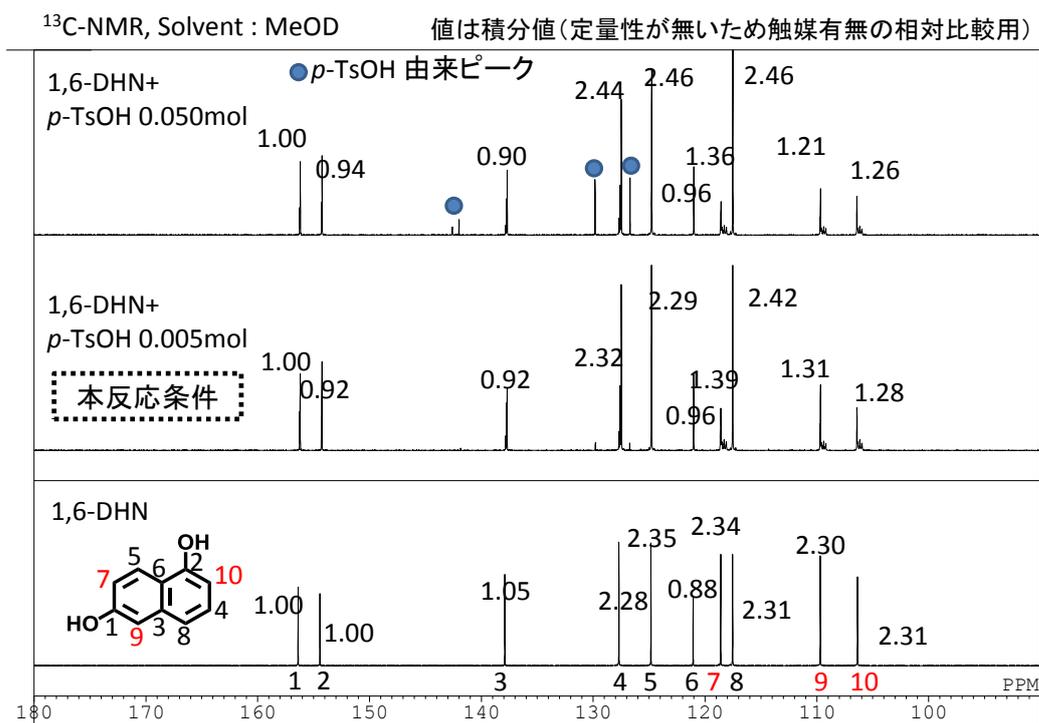


図 4-28. 酸性条件下の 1,6-ジヒドロキシナフタレンの ^{13}C -NMR スペクトル(下段は比較用の通常測定)

③-3.3. 硫酸カリウムが 2,7-ジヒドロキシナフタレンへ与える影響の調査

2,7-ジヒドロキシナフタレンに 0.001mol の硫酸カリウムのみ添加した系では ^1H -NMR スペクトル(図 4-29, 拡大図を図 4-30 に示す)から, 面積比は不変ながら, 高磁場にシフトしていることが認められる。このことから 2 と 3 のプロトンがベンゼン環から離れる(=環電流効果から離れる)方向にあることが推定される。ただし面積縮小は無いので重水素との交換までには至らない模様。硫酸カリウムを 10 倍量の 0.01mol 添加したもののシグナルの分裂が減少しているのは 2 と 3 の相互作用が低下しているためかもしれないが, 単に粉体が混ざっているので分解能が低下している可能性もある。大量に硫酸カリウムを添加しても高磁場シフトの移動量に変化しないのは, メタノールへの極僅かな溶解度分しか 2,7-ジヒドロキシナフタレンに影響を与えられないからであろう。

^{13}C -NMR スペクトル(図 4-31)からは変化は認められず。重水素との交換が行われていないことを示す ^1H -NMR スペクトルの結果と一致する。

第 4 章

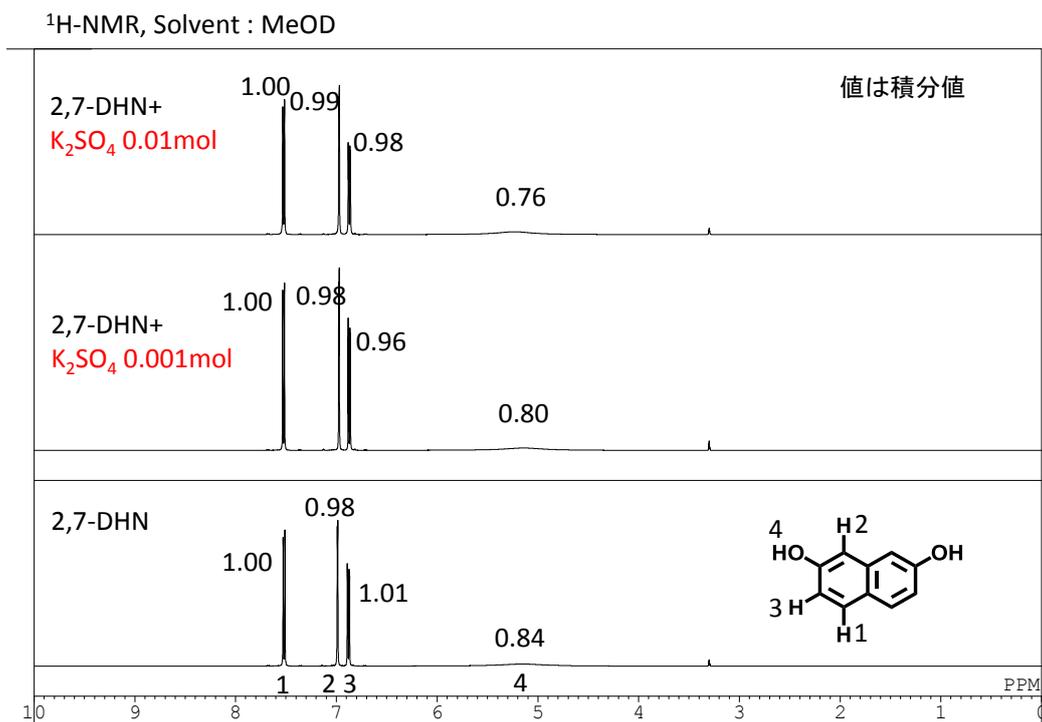


図 4-29. (中性条件)硫酸カリウム共存下での 2,7-ジヒドロキシナフタレンの $^1\text{H-NMR}$ スペクトル(下段は比較用の通常測定)

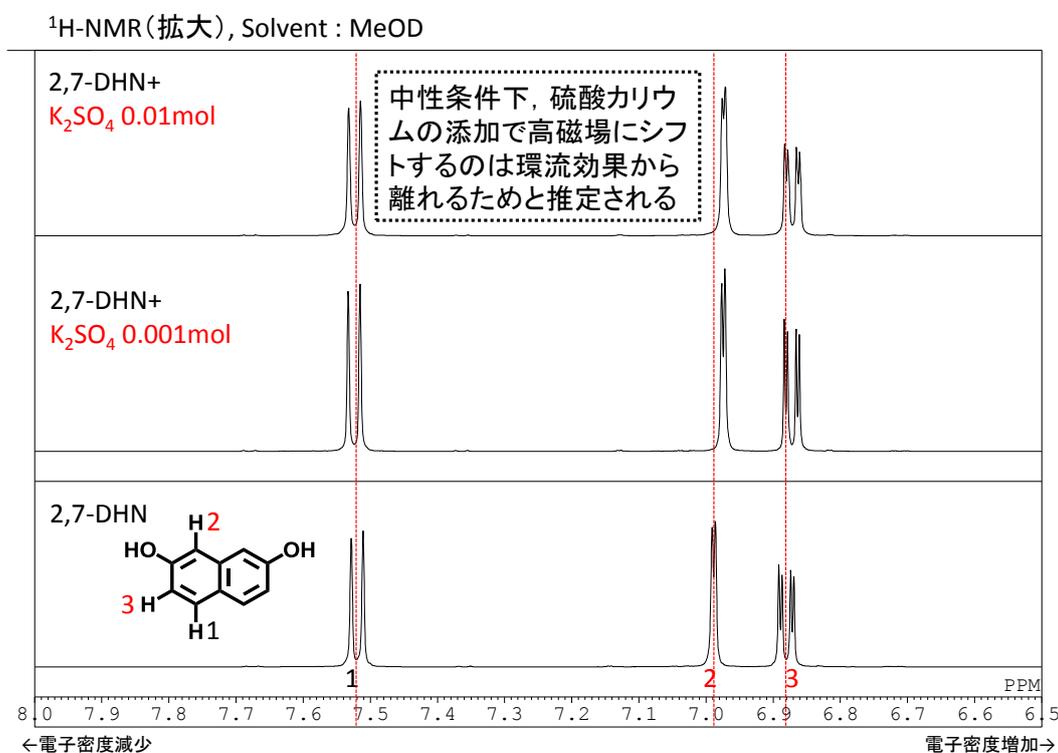


図 4-30. (中性条件)硫酸カリウム共存下での 2,7-ジヒドロキシナフタレンの $^1\text{H-NMR}$ スペクトル拡大(下段は比較用の通常測定)

第 4 章

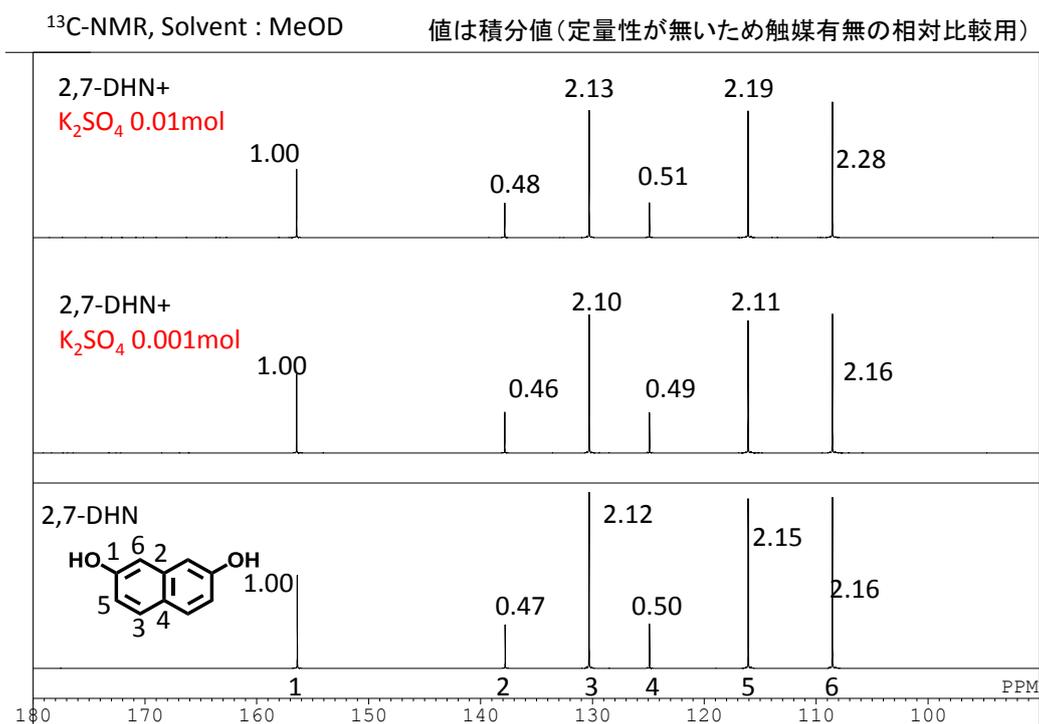


図 4-31. (中性条件)硫酸カリウム共存下での 2,7-ジヒドロキシナフタレンの ¹³C-NMR スペクトル(下段は比較用の通常測定)

2,7-ジヒドロキシナフタレンに *p*-トルエンスルホン酸と硫酸カリウムの両方を添加した系も, ¹H-NMR スペクトル(図 4-32, 拡大図を図 4-33 に示す)より, *p*-トルエンスルホン酸単独添加系と比較して面積比率に大きな変化認められなかった。一方, ケミカルシフトに関しては *p*-トルエンスルホン酸単独添加系と比較すると 2 と 3 のプロトンがベンゼン環に少し近づいて(環電流効果に近づいて)低磁場にシフトしていると考えられる(ただし, もとの 2,7 ジヒドロキシナフタレン単独と比較すると依然として高磁場側にあるため, もとの 2,7-ジヒドロキシナフタレンの位置から見るとベンゼン環から離れようとしている模様。図 4-33 中の拡大図を参照)。硫酸カリウムの添加の有無による面積変化は無いので, 重水素との交換状態は変化していないと言える。硫酸カリウムの添加による 2 のプロトンの低磁場シフト(=電子密度の減少)と, *p*-トルエンスルホン酸単独添加系に硫酸カリウムを添加すると反応速度が低下する実験事実の一致は大変興味深い。

¹³C-NMR スペクトル(図 4-34)からは *p*-トルエンスルホン酸と硫酸カリウムの両方を添加した系と *p*-トルエンスルホン酸単独添加系の比較で変化は認められなかった。

第 4 章

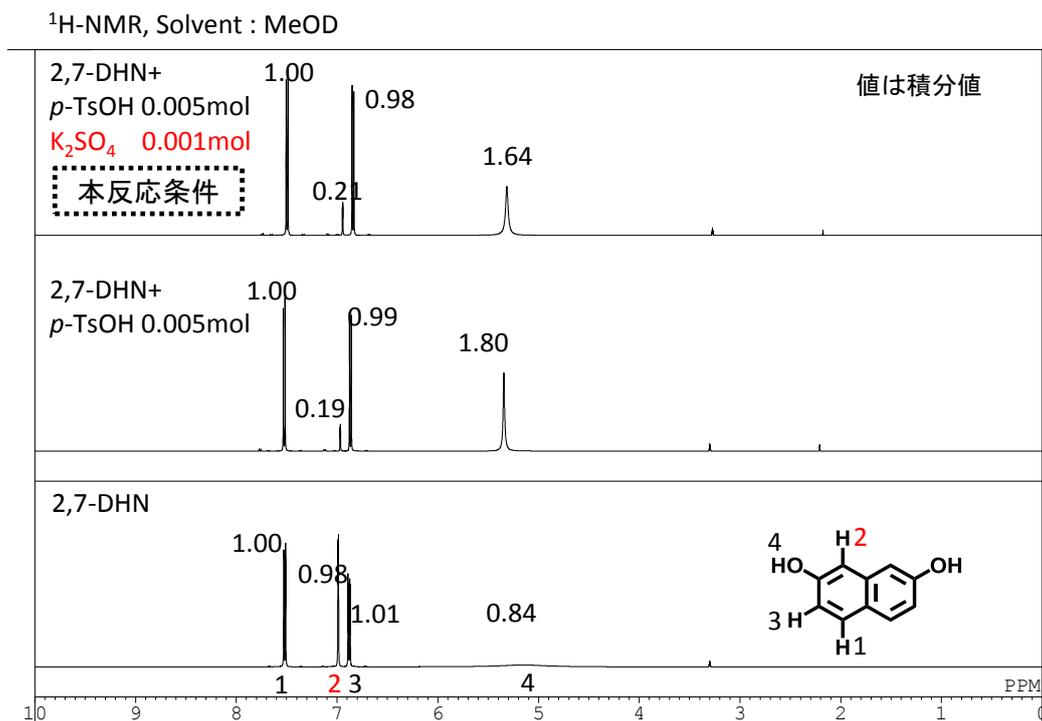


図 4-32. (酸性条件)硫酸カリウム共存下での 2,7-ジヒドロキシナフタレンの¹H-NMR スペクトル(下段は通常測定, 中段は比較用の *p*-TsOH 単独系)

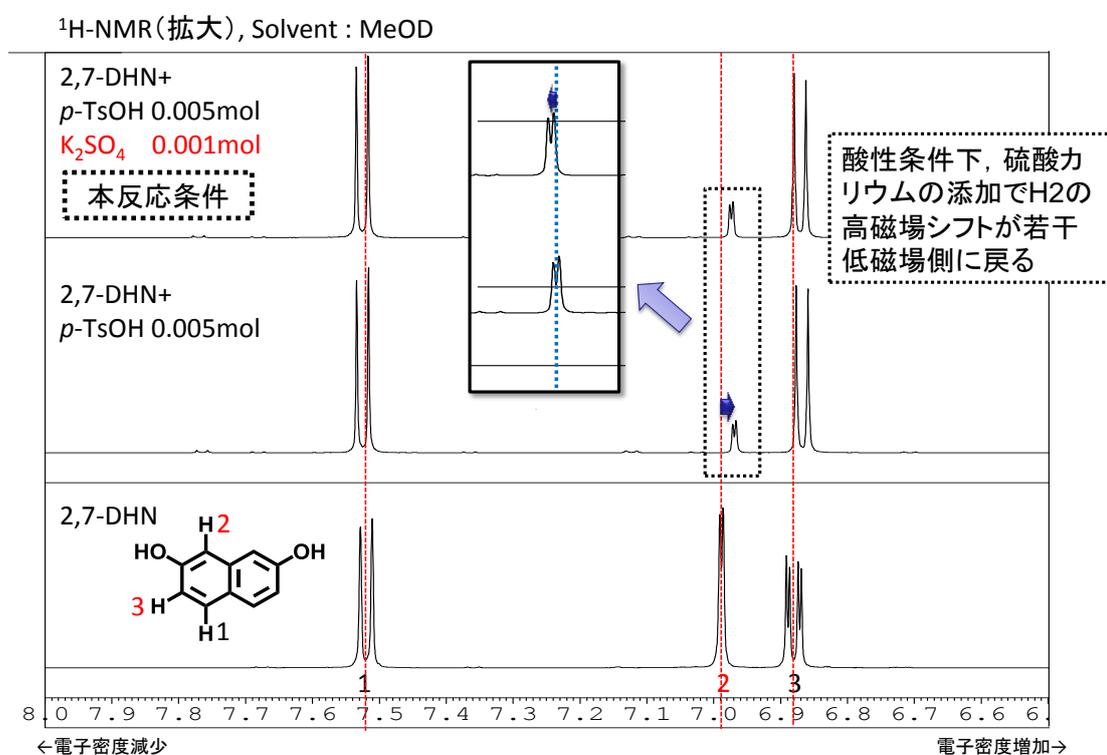


図 4-33. (酸性条件)硫酸カリウム共存下での 2,7-ジヒドロキシナフタレンの¹H-NMR スペクトル拡大(下は通常測定, 中は比較用の *p*-TsOH 単独系)

第 4 章

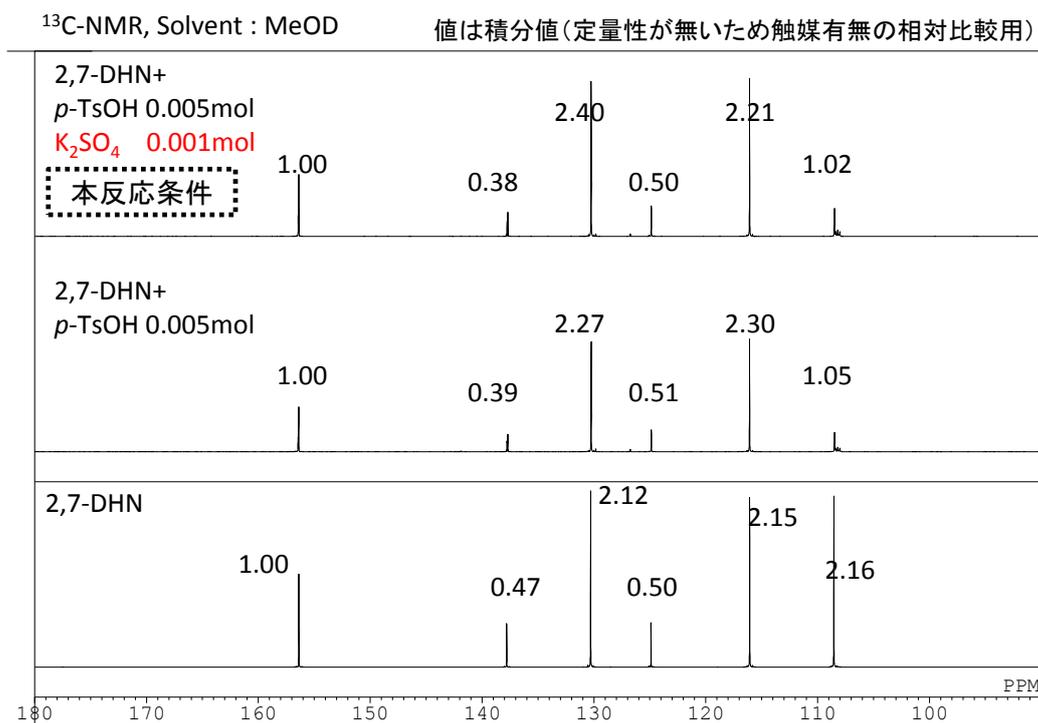


図 4-34. (酸性条件)硫酸カリウム共存下での 2,7-ジヒドロキシナフタレンの ^{13}C -NMR スペクトル(下段は通常測定, 中段は比較用の p -TsOH 単独系)

③-3.4. 2,7-ジヒドロキシナフタレンに関するアルカリ性条件下での非プロトン性極性溶媒を用いた溶媒効果の検証

DMSO- d_6 を溶媒に用いた ^1H -NMR スペクトル (図 4-35, 拡大図を図 4-36 に示す) から 1, 2, 3 のプロトンに高磁場シフトが認められることから, アルカリ性条件の影響で分子全体の電子密度が増加していると考えられる。ただし, プロトン性極性溶媒の CD_3OD と異なり, 重水素の交換に起因する 2 のプロトンの面積比率の変化は認められない。

^{13}C -NMR スペクトル (図 4-37) からプロトン性極性溶媒の CD_3OD と異なりカップリングによる高さの低下は認められない。

NMP などの非プロトン性極性溶媒を用いるとナフチレンエーテルオリゴマーは得られないことから, プロトン性極性溶媒によるプロトン交換が反応の基点に関わっていることが推測できる。

第 4 章

$^1\text{H-NMR}$, Solvent : DMSO- d_6

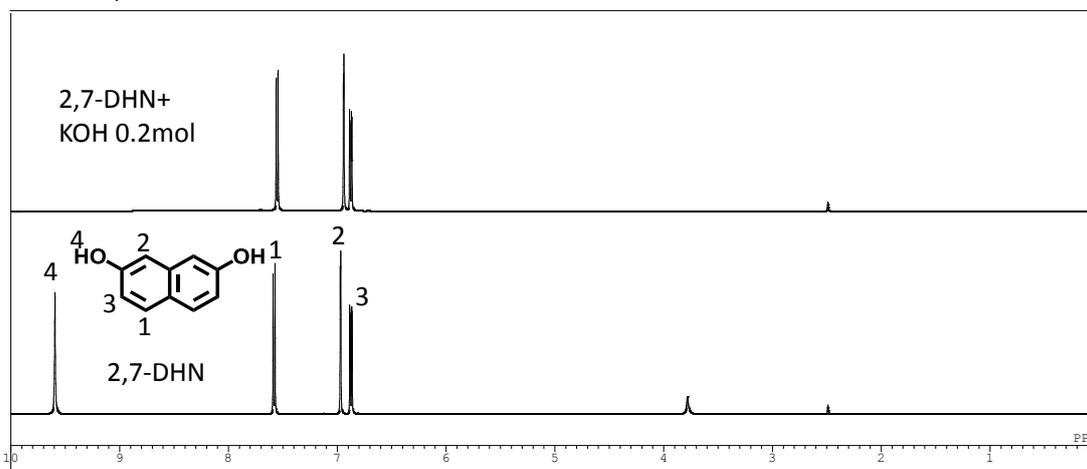


図 4-35. (酸性条件)硫酸カリウム共存下での 2,7-ジヒドロキシナフタレンの $^1\text{H-NMR}$ スペクトル(下段は通常測定, 中段は比較用の $p\text{-TsOH}$ 単独系)

$^1\text{H-NMR}$ (拡大), Solvent : DMSO- d_6

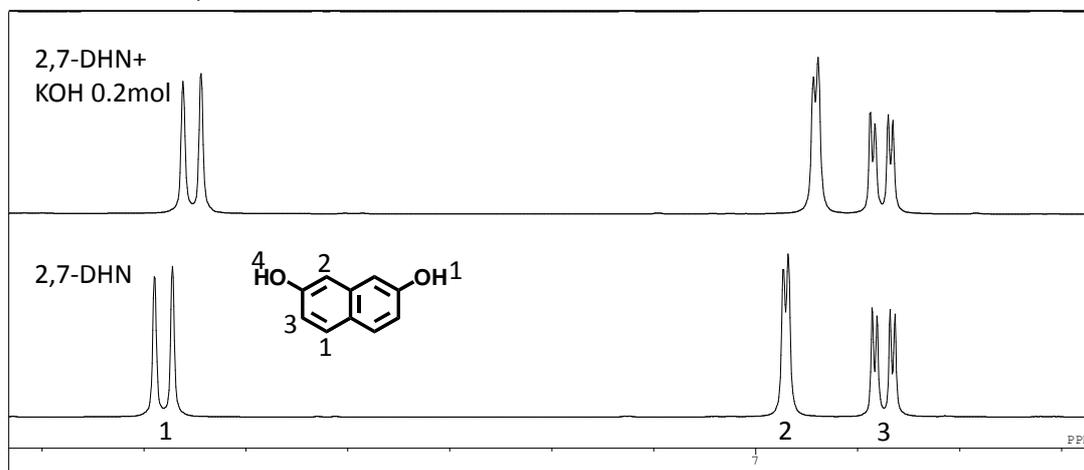


図 4-36. (酸性条件)硫酸カリウム共存下での 2,7-ジヒドロキシナフタレンの $^1\text{H-NMR}$ スペクトル拡大(下は通常測定, 中は比較用の $p\text{-TsOH}$ 単独系)

第 4 章

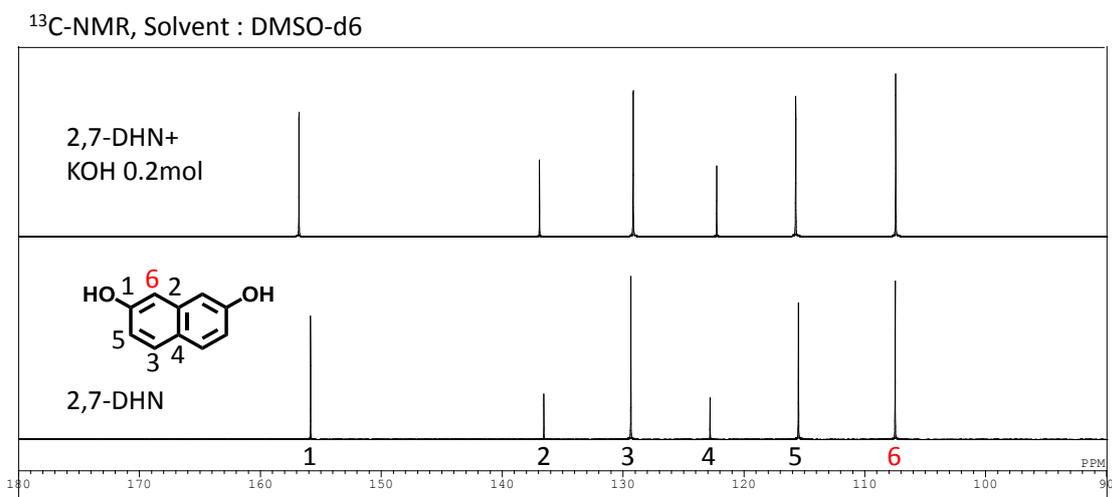


図 4-37. (酸性条件)硫酸カリウム共存下での 2,7-ジヒドロキシナフタレンの $^{13}\text{C-NMR}$ スペクトル(下段は通常測定, 中段は比較用の *p*-TsOH 単独系)

第 4 章

③-3.5. 帰属用の触媒単独の NMR 測定

各測定 of 帰属用に CD_3OD を溶媒にした触媒単独の NMR 測定を実施した結果を示す。水酸化カリウムの $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを図 4-38 に、*p*-トルエンスルホン酸の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを図 4-39 に、 $^{13}\text{C-NMR}$ スペクトルを図 4-40 に示す。

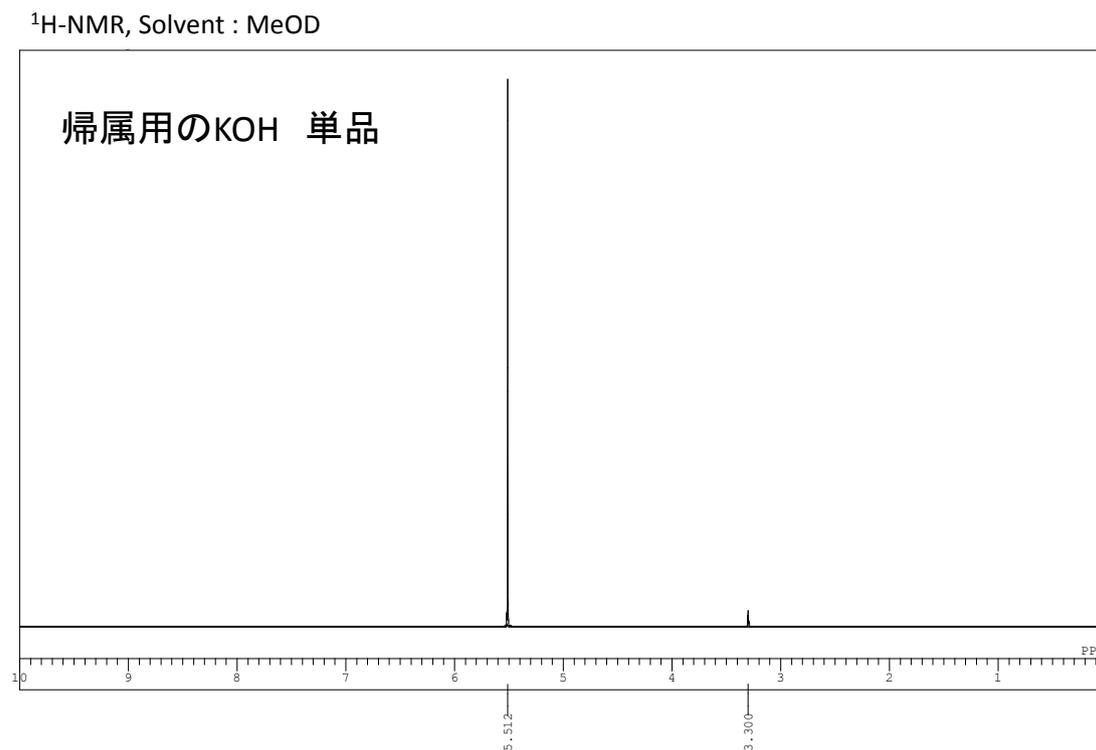


図 4-38. 水酸基カリウムの $^1\text{H-NMR}$ スペクトル

第 4 章

$^1\text{H-NMR}$, Solvent : MeOD

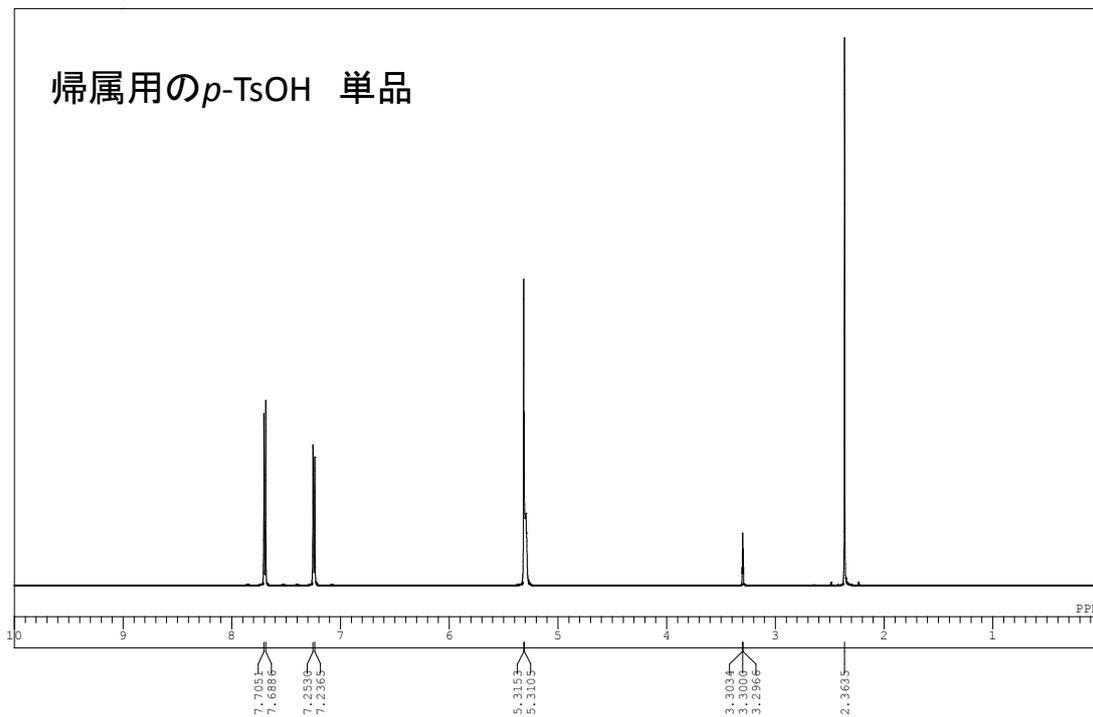


図 4-39. $p\text{-TsOH}$ の $^1\text{H-NMR}$ スペクトル

$^{13}\text{C-NMR}$, Solvent : MeOD

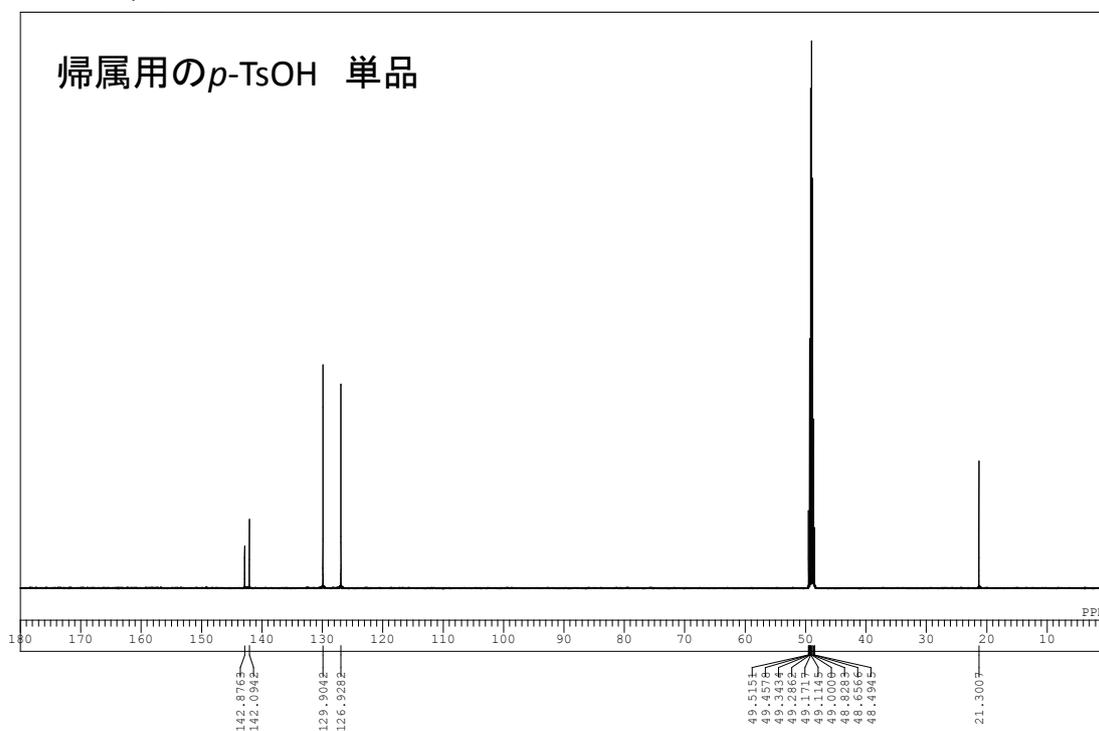


図 4-40. $p\text{-TsOH}$ の $^{13}\text{C-NMR}$ スペクトル

第 4 章

③-4. 考察

③-4.1. 2,7-ジヒドロキシナフタレンの α 位の活性機構に関する考察

NMR を用いた解析にて確認された、 α 位の特異的な活性に関して、2,7-ジヒドロキシナフタレンのモデル構造として 2-ナフトールを選択し、考察した結果を述べる。図 4-41 に共鳴安定構造から予想できる安定順位を示す。構造 A と構造 B は、それぞれナフタレン環の左側核の共鳴状態を示している。構造 A はナフタレン環の α 位へ電子を移動させる前駆体であり、構造 B はナフタレン環の γ 位へ電子を移動させる前駆体である。構造 A と構造 B の安定性を比較すると、構造 A が 2 個の 6π 電子系が形成されているので最も安定と言える。構造 C と構造 D は、それぞれの前駆体から電子が移動した後の構造であり、特に構造 D はナフタレン環の芳香族構造が崩れているため最も不安定と考えられる。以上より共鳴構造から鑑みた場合、前駆体および電子移動後の両者の安定性の高さから、 β 位に水酸基を有するナフタレン骨格の α 位が、特異的に活性が高い理由が説明される。

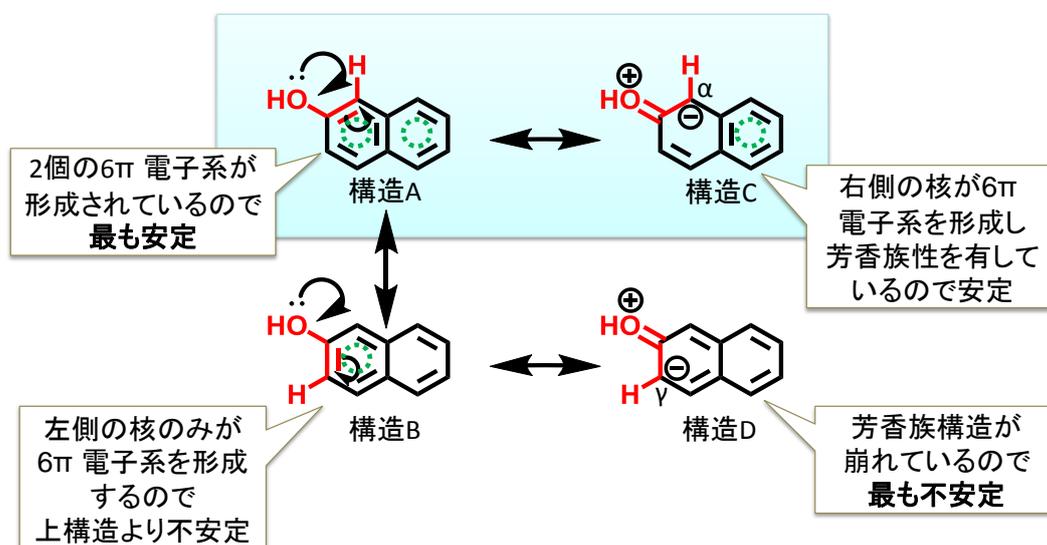


図 4-41. 共鳴安定構造から予想できる 2-ナフトールの安定順位

図 4-42 に 2-ナフトールのアルカリ性触媒存在下での α 位活性機構を、図 4-43 に酸性触媒存在下での α 位の活性機構を示す。上記で述べた共鳴範囲の違いによる芳香族性の違いで同様に説明できる。

第 4 章

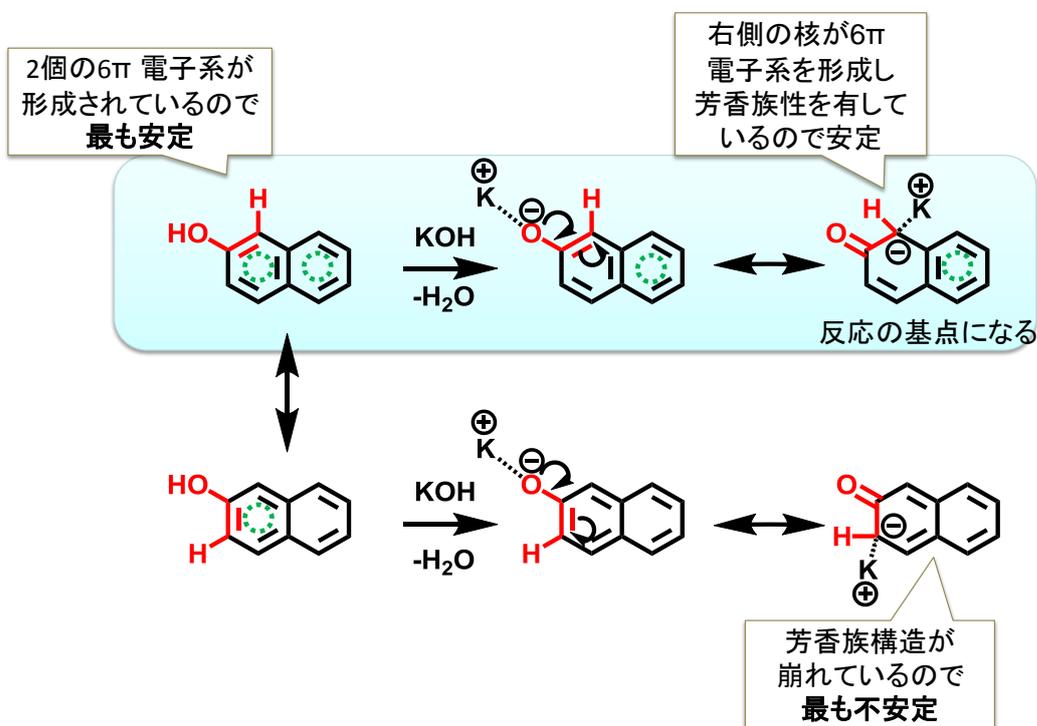


図 4-42. アルカリ性触媒存在下での 2-ナフトールの α 位活性推定機構

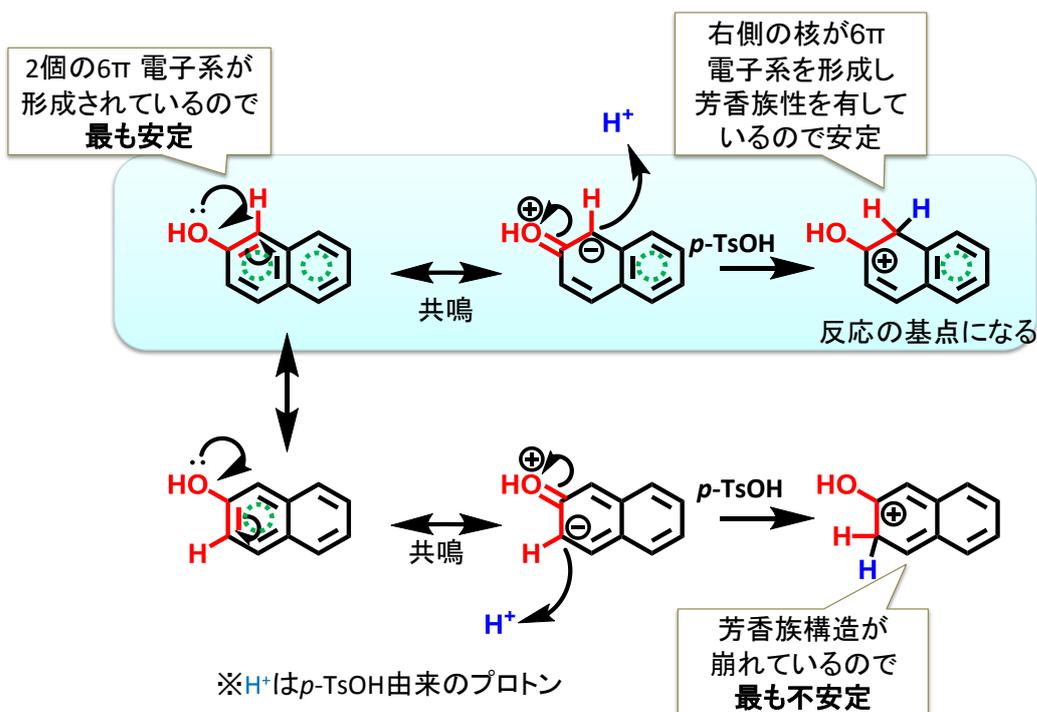


図 4-43. 酸性触媒存在下での 2-ナフトールの α 位活性推定機構

第 4 章

一方、1,6-ジヒドロキシナフタレンのモデル構造として1-ナフトールを選択し考察した結果を述べる。図 4-44 に共鳴安定構造から予想できる安定順位を示す。1-ナフトールの場合、構造 C と構造 E が等価で安定であることが分かり、反応の基点が複数カ所存在するとの NMR を用いた解析の結果と一致する。

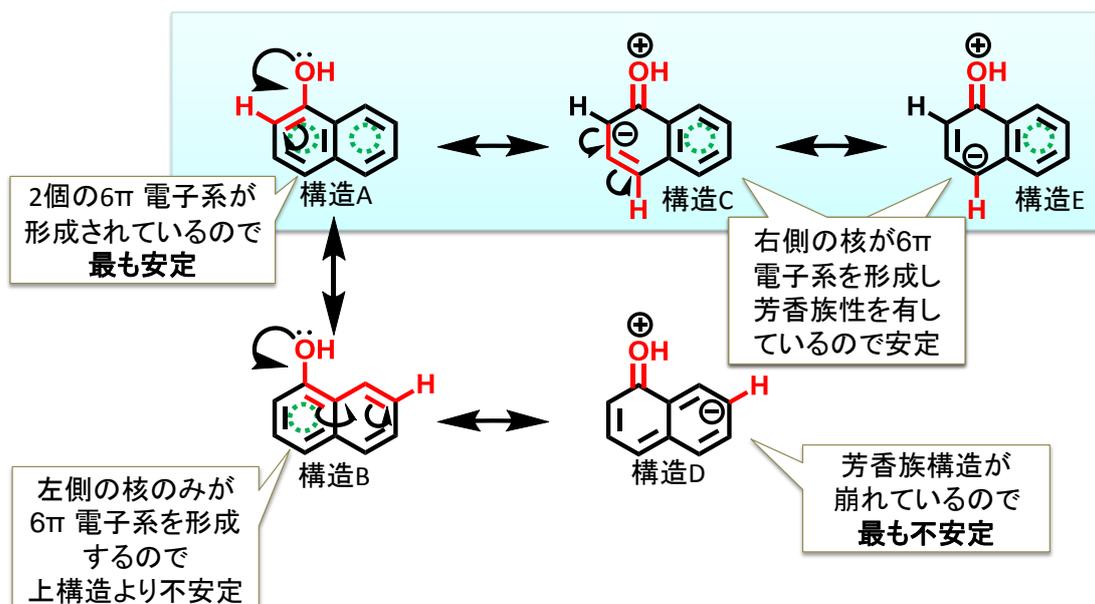


図 4-44. 共鳴安定構造から予想できる 1-ナフトールの安定順位

尚、実際の 1,6-ジヒドロキシナフタレンは、6 位の水酸基が 2-ナフトール構造なので、5 位の位置のみならず、共鳴機構上は不安定で活性が強い 7 位も、2-ナフトール構造の弱い活性と重なり合うことから強い活性を示すと推測している（図 4-45）。

図 4-46 にアルカリ性触媒存在下での活性機構を、図 4-47 に酸性触媒存在下での活性機構を示す。図 4-44 で述べた共鳴範囲の違いによる芳香族性の違いで同様に説明できる。

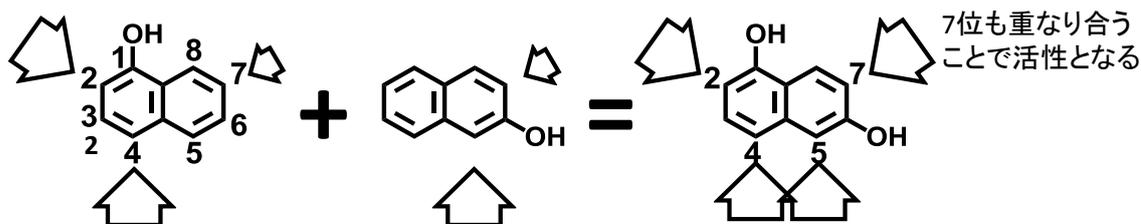


図 4-45. 1-ナフトールと 2-ナフトールの重なりから推定される 1,6-ジヒドロキシナフタレンの活性点（矢印の大きさは活性度の強さを表現）

第 4 章

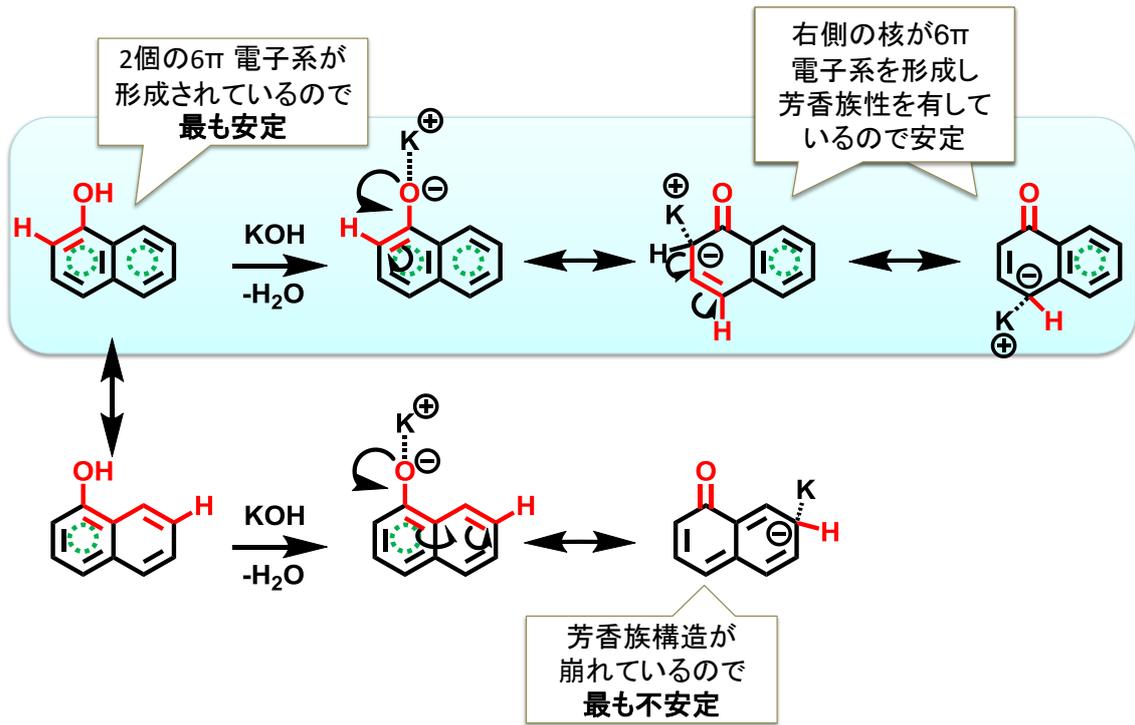


図 4-46. アルカリ性触媒存在下での 1-ナフトールの活性推定機構

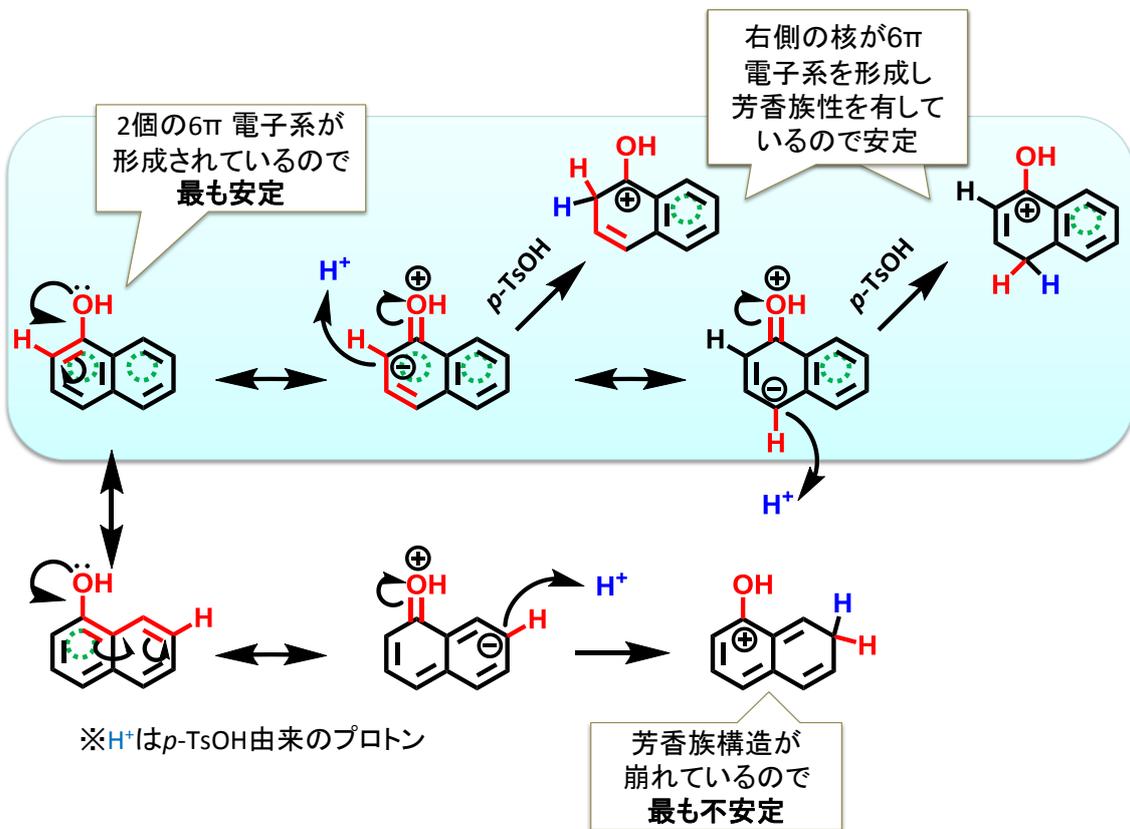


図 4-47. 酸性触媒存在下での 1-ナフトールの活性推定機構

第 4 章

③-4.2. 酸性触媒存在下の硫酸カリウムの影響に関する考察

2,7-ジヒドロキシナフタレンに *p*-トルエンスルホン酸を添加した場合の NMR スペクトル変化と、これに硫酸カリウムを追加した場合の NMR スペクトルが異なる挙動を示すことは興味深いものの、その機構の詳細は現段階では不明である。しかしながら、NMR ピークのシフトの方向から図 4-48 に示す仮説を提案する。2,7-ジヒドロキシナフタレンのモデル構造の 2-ナフトールに *p*-トルエンスルホン酸単独、硫酸カリウム単独、*p*-トルエンスルホン酸と硫酸カリウムの両者を添加した場合の活性推定機構を図 4-48 に示す。*p*-トルエンスルホン酸を添加すると、③-4.1. で述べた通り α 位の活性が高まり、プロトンへの求核攻撃が促進された結果、芳香族性が低下して高磁場シフトが観られる(図 4-48 上段)。一方、硫酸カリウムを添加すると、水酸基がカリウムイオンに配位し、水酸基からカリウムイオンに電子が供与された結果、 α 位のプロトンが環電流効果から解離し易くなっているのかもしれない(図 4-48 下段)。*p*-トルエンスルホン酸と硫酸カリウムの両者を添加した場合、*p*-トルエンスルホン酸単独添加時と比較して α 位水素のピークが少し低磁場側に戻る現象から、カリウムイオンに配位した水酸基が α 位の電子を吸引するため、 α 位の求核性を低下させていると推定される(図 4-48 中段)。この推測は硫酸カリウムを添加すると反応速度が低下する実験事実と一致する。

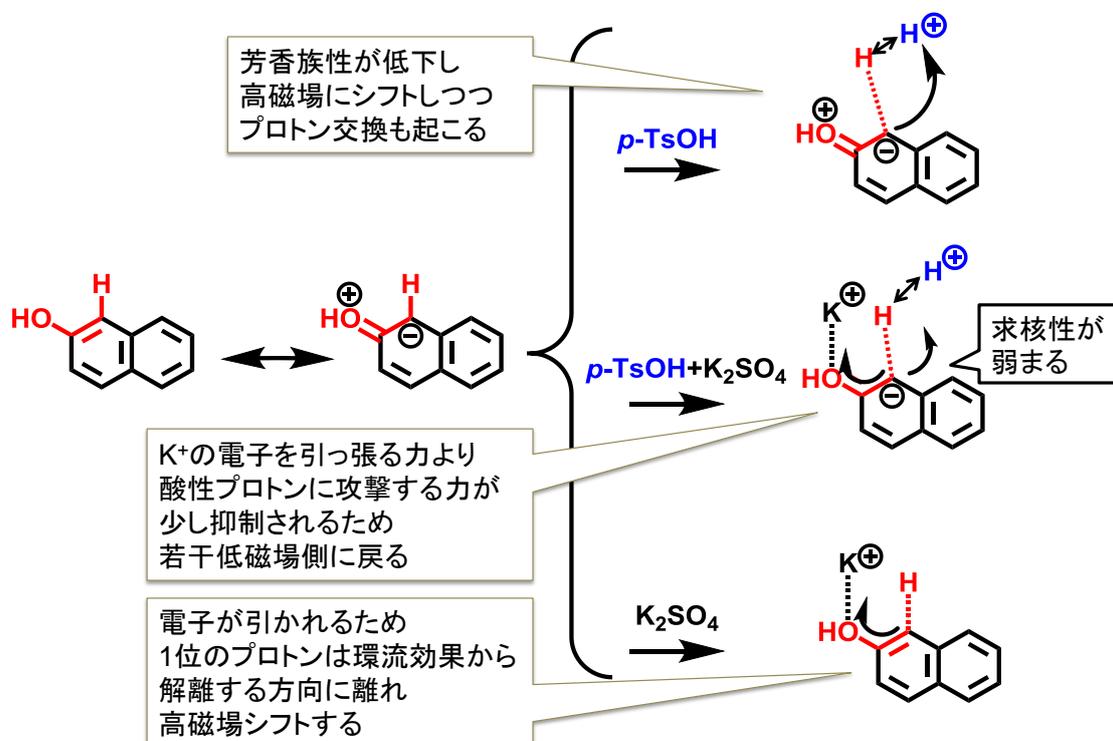


図 4-48. 酸性触媒および硫酸カリウム存在下での 2-ナフトールの活性推定機構

第4章

④ 反応機構の仮説の提案

これまで検証した①各種ジヒドロキシナフタレンのトリメチルシリル化，②1官能性ナフトールを用いたモデル反応，③NMRを用いた活性点の解明の結果より，2,7-ジヒドロキシナフタレンの選択的3量化の反応機構の仮説を提案する。

NMRよりアルカリ性および酸性条件下，アルコールなどのプロトン性極性溶媒中では，2,7-ジヒドロキシナフタレンは α 位のプロトンのみがナフタレン核から離れた位置にいるため，この点のみに反応活性が集中していると見なされる。一方，1,6-ジヒドロキシナフタレンは複数の位置のプロトンがナフタレン環から離れた位置にいるため，反応活性が複数に分散していると考えられる。

この様に2,7-ジヒドロキシナフタレンは α 位のプロトンの活性が非常に高いため，本来は，この α 位炭素部位が，もう1分子の2,7-ジヒドロキシナフタレンと芳香族求核置換反応することにより，脱水縮合した2量体(2量化核付加体，図4-49)が最も生成し易い構造と考えられるが，予想に反してFD-MSスペクトルからは，これを示す分子量は検出されなかった。そこで我々は発想を変え，この2量化核付加体は生成していないのでは無く，反応の極めて初期(例えば反応開始数秒～数分間など)に，一時的に反応中間体として生成し，図4-49の構造を基点として反応が進行しているとの仮説を考案した。

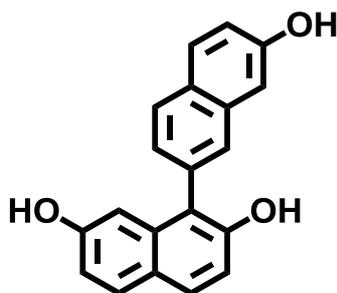
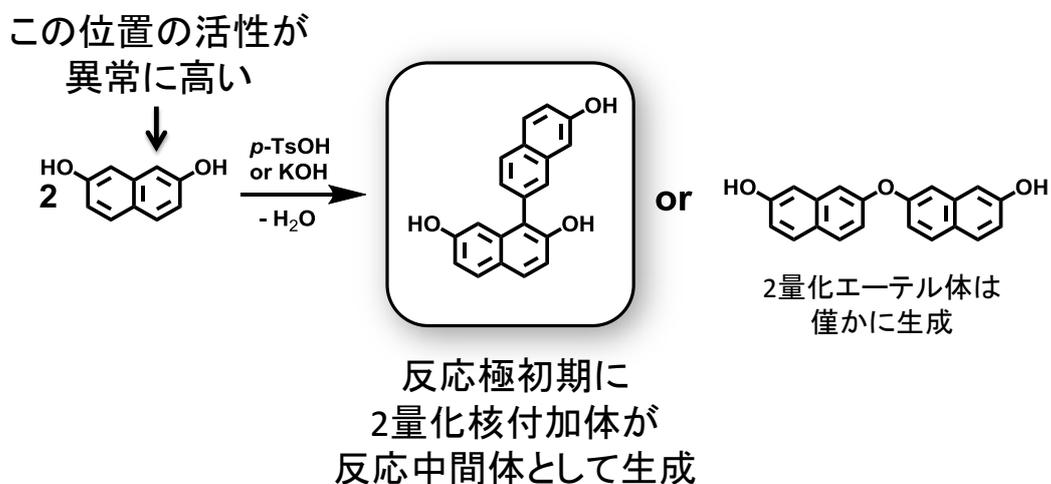


図 4-49. 2,7-ジヒドロキシナフタレン2分子脱水反応による
2量化核付加体の構造

以下に仮説の内容を，反応の進行とともに順次説明する。

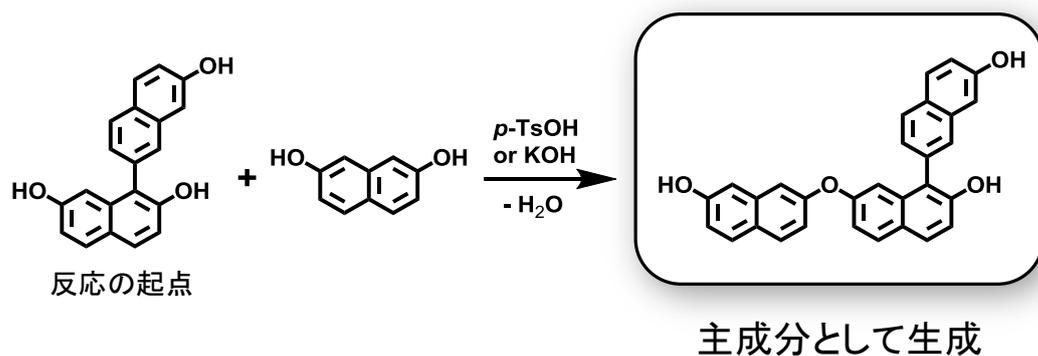
反応の開始時は，反応式4-2に示すように図4-49で示した2量化核付加体が優先して生成する一方，2量化エーテル体も僅かながら生成するが，この構造はナフタレン環に対して水酸基を1個しか有さないので，生成後の反応性が極端に低下し，系内に残存すると考えられる(第4章の②-2.1.および②-2.2.の結果より)。

第 4 章



反応式 4-2. 極初期の推定反応: 核付加体が優先して生成

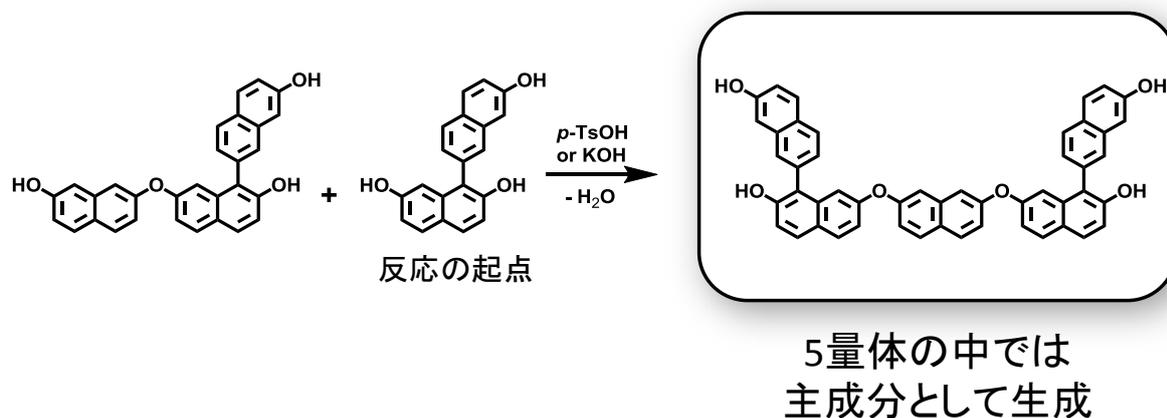
次に、反応式 4-2 で生成した 2 量化核付加体は、ナフタレン環に対して水酸基を 2 個有する部分があるため、速やかにもう 1 分子と水酸基同士の脱水縮合反応を進行させ、核付加を含んだ 3 量体を形成する（反応式 4-3）と考えられる。



反応式 4-3. 3 量化核付加体生成の推定反応: 2 量化核付加体が反応の起点

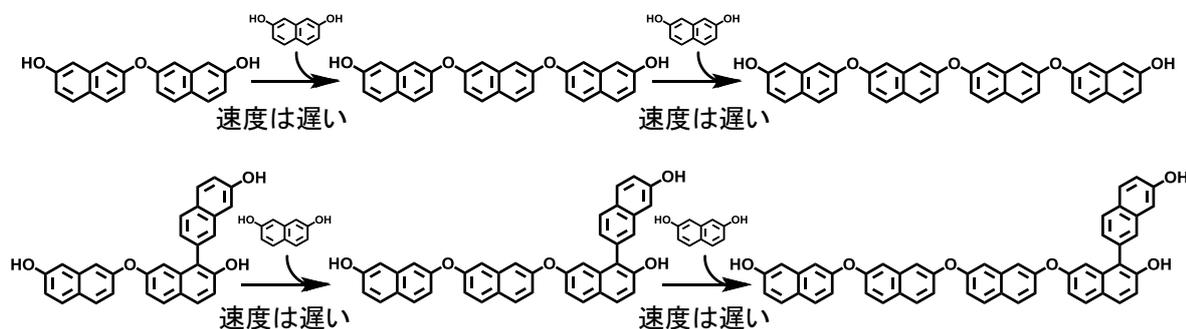
第 4 章

更に得られた核付加を含んだ 3 量体と 2 量核付加体が反応することで分子内に 4 個の水酸基を有する 5 量体が生成すると考えられる (反応式 4-4)。



反応式 4-4. 5量核付加生成の推定反応: 2量核付加体が反応の起点

以上が主反応のスキームであるが、酸性触媒下ならナフタレン環に対して水酸基を 1 個しか有さない構造のエーテル体 (反応式 4-2 で残存する方の構造) も、エーテル体のモデル構造物である 7-メトキシ-2-ナフトールに反応性が認められたことから (第 4 章の②-2.2.の結果より)、少しずつ反応が進行すると考えられる。



反応式 4-5. エーテル体の推定反応: エーテル体も時間をかけながら生成

以上をまとめたものを図 4-50 に示す。

第 4 章

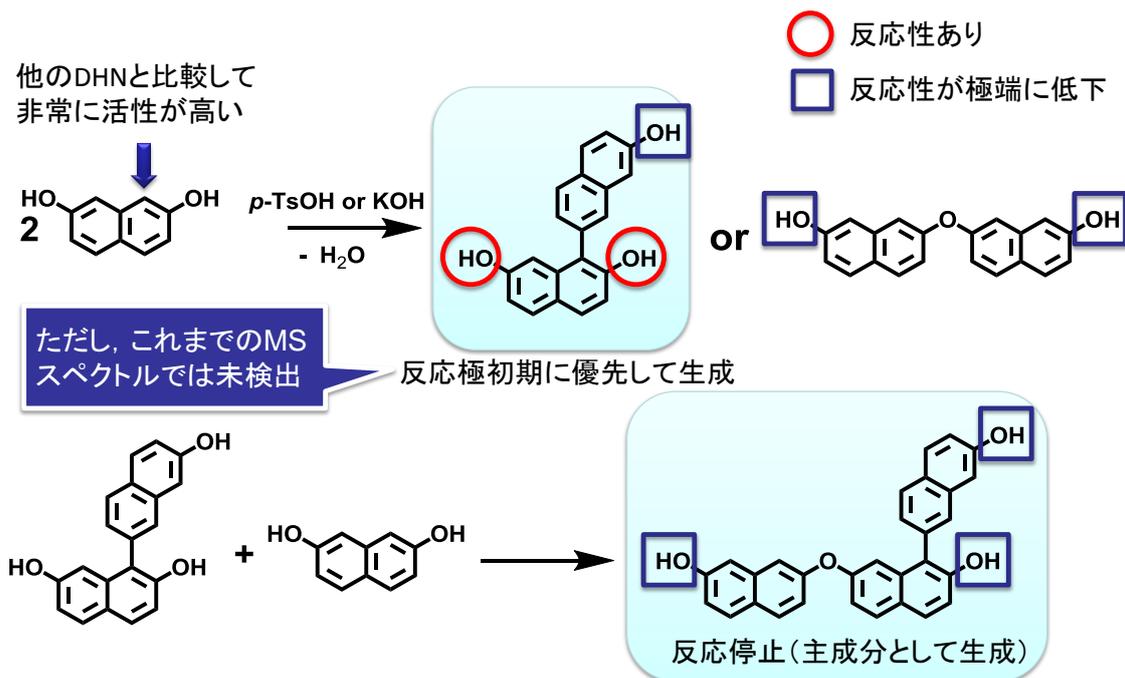


図 4-50. ナフチレンエーテルの分子量制御機構の仮説

⑤ 反応極初期の生成物解析 (④の仮説の検証)

⑤-1. 緒言

前項の仮説 (図 4-49 の構造が反応中間体として生成し、これを基点として反応が進行している) の検証のため、反応極初期の内容物の一部をサンプリングし、これまで観測されていなかった、2 分子間で核と水酸基が脱水縮合した 2 量化核付加体の存在を検証した。

⑤-2. 実験

⑤-2.1. 原料

合成には全て工業品の 2,7-ジヒドロキシナフタレン(スガイ化学製), 48%水酸化ナトリウム水溶液(旭硝子製), *p*-トルエンスルホン酸一水和物(江南化工製)をそのまま用いた。

トリメチルシリル化剤には東京化成工業製の *N,O*-ビス(トリメチルシリル)アセトアミドを、溶媒として関東化学製の HPLC グレード(安定剤非含有)の THF をそのまま用いた。

⑤-2.2. 測定

反応の進行の有無を GPC (東ソー株式会社製, HLC-8220 GPC, カラム: TSK-GEL G2000H_{XL}×2, G3000H_{XL}, G4000H_{XL}) を用いて分析し、得られた生成物の構造を FD-MS スペクトル (日本電子株式会社製,

第 4 章

JMS-T100GC AccuTOF) を用いて測定した分子量から推定した。尚、FD-MS スペクトルは検体をそのまま測定したものと、トリメチルシリル化したものを測定し、前者と後者の差から水酸基の数を推定した。トリメチルシリル化は約 10 倍モル量の *N,O*-ビス(トリメチルシリル)アセトアミドを用い、試験管中で THF 溶液中、80℃で 1 時間加熱処理した。

⑤-2.3. 合成

⑤-2.3.1. アルカリ性触媒下の 2,7-ジヒドロキシナフタレン脱水反応の極初期生成物の解析。

攪拌装置、加熱装置および冷却装置付きディーンスタークトラップを取り付けた 200mL 四つ口フラスコに 2,7-ジヒドロキシナフタレン 16.0g (0.1mol) を仕込み、オイルバスを用いて窒素気流下で 200℃まで加熱し溶融させた。溶融後、48%水酸化ナトリウム水溶液 2.3g (0.02mol) を突沸に注意しながら滴下した。その後、ディーンスタークトラップを用いて 48%水酸化ナトリウム水溶液由来の水と、反応により生成する縮合水を反応系外へ分離しながら 200℃で攪拌を行った。48%水酸化ナトリウム水溶液の添加終了後、5 分間、30 分間および 3 時間経過した時点で内容物の一部をサンプリングした。各サンプルを 2 倍重量の 4-メチル-2-ペンタノンに溶解し、廃水が中性になるまで洗浄した後、4-メチル-2-ペンタノンを、エバポレータを用いて留去した (カリウムイオンによる FD-MS スペクトルの感度障害の防止のため洗浄を実施。洗浄前後の GPC パターンを比較することで大きな組成変化が無いことを確認した)。得られた各固形サンプルの FD-MS スペクトルおよび GPC を測定することにより、生成物の組成比率を定性的に比較した。得られた生成物の FD-MS スペクトルを図 4-51, 図 4-53 に、得られた生成物のトリメチルシリル化物の FD-MS スペクトルを図 4-52, 図 4-54 に、トリメチルシリル化物の FD-MS スペクトルの経時変化を図 4-55 に示す。GPC チャートの経時変化 (重ね書き) を図 4-56 に示す。

⑤-2.3.2. 酸性触媒下の 2,7-ジヒドロキシナフタレン脱水反応の極初期生成物の解析。

攪拌装置、加熱装置および冷却装置付きディーンスタークトラップを取り付けた 200mL 四つ口フラスコに 2,7-ジヒドロキシナフタレン 16.0g (0.1mol) を仕込み、オイルバスを用いて窒素気流下で 150℃まで加熱し溶融させた (一部しか溶解せず)。その後、*p*-トルエンスルホン酸 0.19g (0.001mol) を突沸に注意しながら添加した。その後、ディーンスタークトラップを用いて反応により生成する縮合水を反応系外へ分離しながら 150℃で攪拌を行った。*p*-トルエンスルホン酸を添加し、約 30 秒後に

第 4 章

フラスコ内が一様に溶解した。その後 30 秒間、4 分間および 3 時間経過した時点で内容物の一部をサンプリングし、FD-MS スペクトルを測定することにより、生成物の組成比率を定性的に比較した。得られた生成物の FD-MS スペクトルを図 4-58、図 4-59 に、得られた生成物のトリメチルシリル化物の FD-MS スペクトルの経時変化を図 4-60 に示す。

⑤-3. 結果と考察

⑤-3.1. アルカリ性触媒下の 2,7-ジヒドロキシナフタレン脱水反応の極初期生成物の解析。

アルカリ性触媒下の 2,7-ジヒドロキシナフタレン脱水反応の極初期（触媒添加後 5 分間経過後）の生成物の FD-MS スペクトルを図 4-51 に、得られた生成物のトリメチルシリル化物の FD-MS スペクトルを図 4-52 に示す。図 4-51 より 2 量体の分子量である“302”に H₂O の分子量を加えた“320”が検出された。また図 4-52 より“320”の分子量を有する化合物が水酸基を 4 つ有することを示唆する“608”が検出された。また、図 4-56 の GPC チャートから触媒添加 30 分後までの反応初期に、3 量体より若干分子量の小さいピーク（2 量体ピークと推定）を確認することができた。本化合物は反応初期に極僅かに検出されるに過ぎないため、正確な帰属が困難であるが、水酸基の数より、2 分子間の核付加体である可能性が高いと考えた。反応時間が極僅かであることと、系内が通常は脱水反応が進行しづらいアルカリ性であることを鑑みて推定した構造を各 FD-MS スペクトル中に示す。この推定生成機構を反応式 4-6 に示し、この 2 量化核付加体を起点とした 3 量体の推定生成機構を反応式 4-7 に示す。尚、条件は異なるが、類似構造（図 4-57）を単離した報告例⁴⁾も参考にした。

図 4-51 と図 4-53 の $m/z=320$ と $m/z=444$ のピーク高度比を比較すると、反応時間が短い図 4-51 の方が $m/z=320$ の割合が多いことから、まずは 2 量体が生成し、これを反応中間体として 3 量体が（少し遅れて）生成することが示唆される。

以上より、反応極初期に 2 分子間で核と水酸基が脱水縮合した核付加体と考えられる 2 量体の一時的な生成が確認され、これを起点として反応が進行していることの前項の仮説を支持する結果を得た。

第 4 章

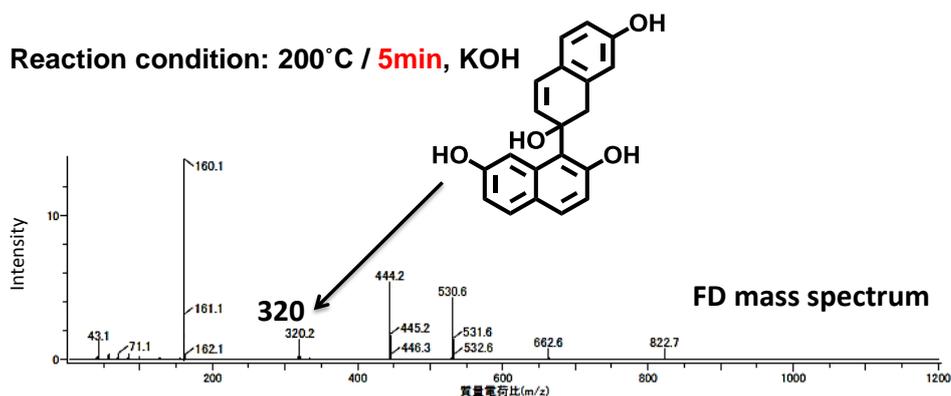


図 4-51. アルカリ性触媒添加 5 分後の反応生成物の FD-MS スペクトル

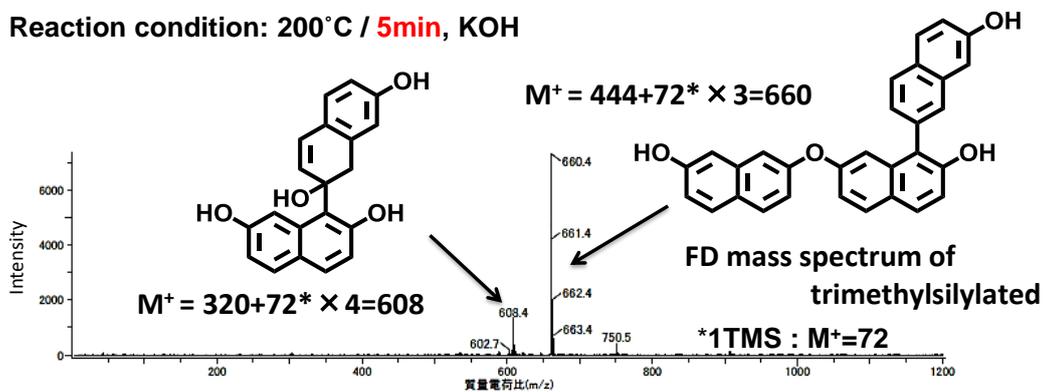


図 4-52. アルカリ性触媒添加 5 分後の反応生成物のトリメチルシリル化物の FD-MS スペクトル

第 4 章

Reaction condition: 200 °C / 30min, KOH

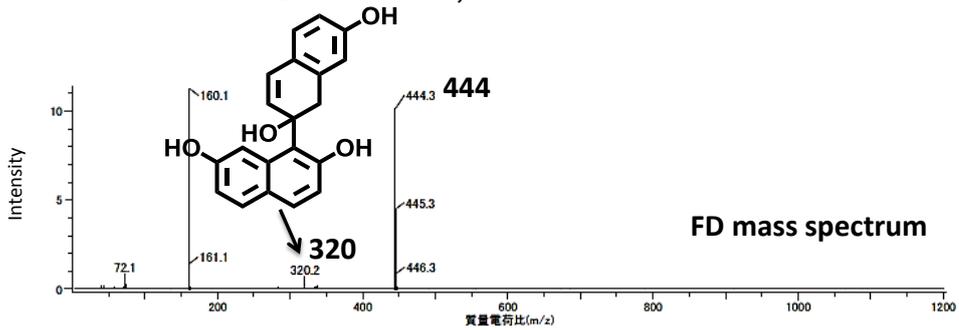


図 4-53. アルカリ性触媒添加 30 分後の反応生成物の FD-MS スペクトル

Reaction condition: 200 °C / 30min, KOH

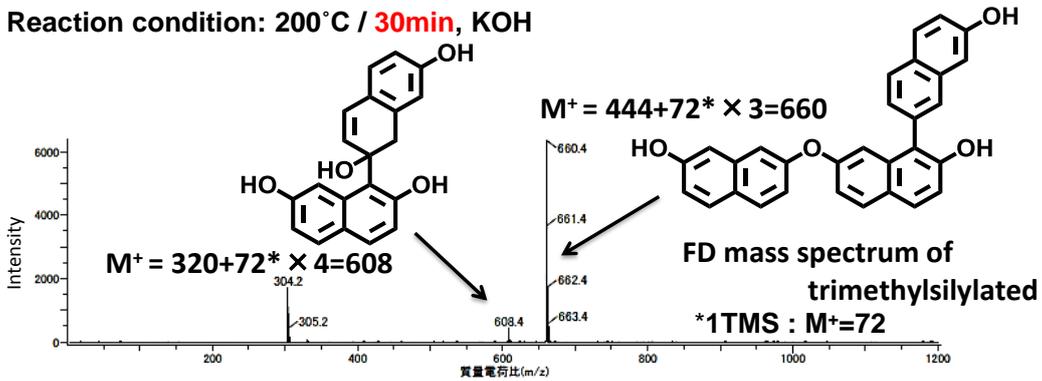


図 4-54. アルカリ性触媒添加 30 分後の反応生成物の
トリメチルシリル化物の FD-MS スペクトル

第 4 章

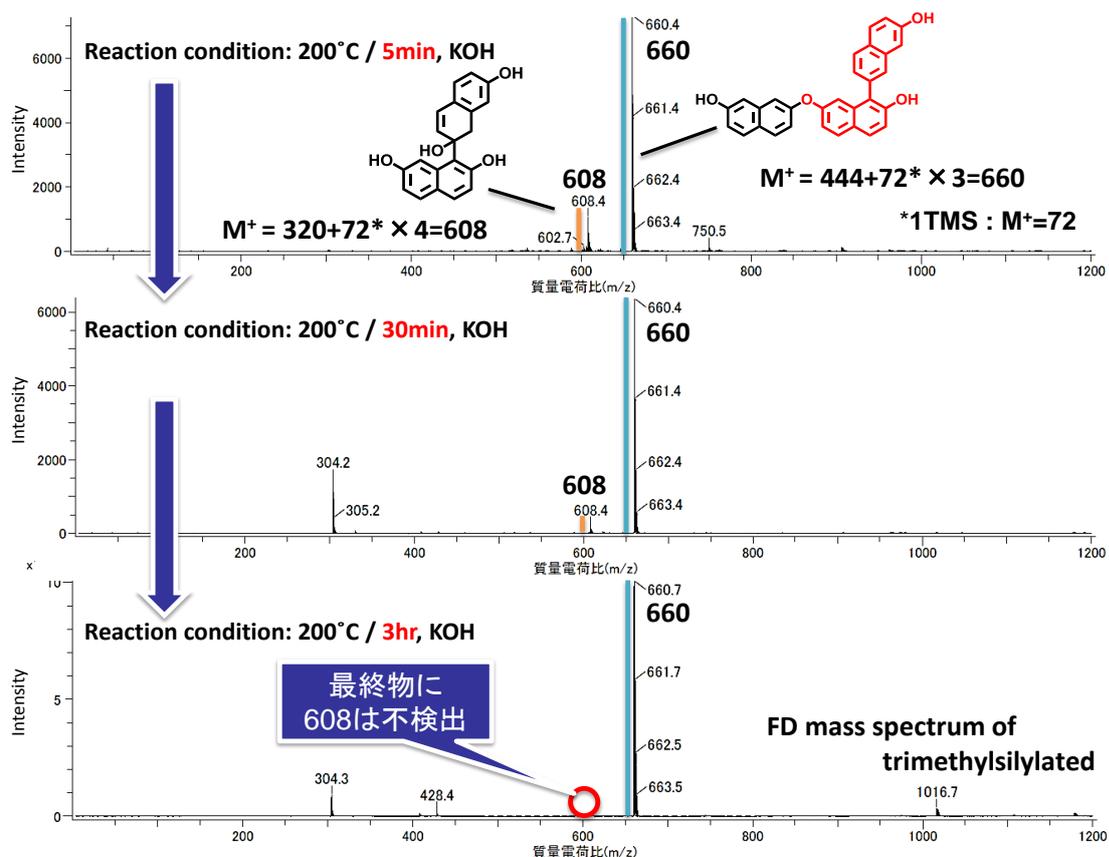


図 4-55. アルカリ性触媒条件下の反応生成物の反応初期の経時変化 (トリメチルシリル化物の FD-MS スペクトル)

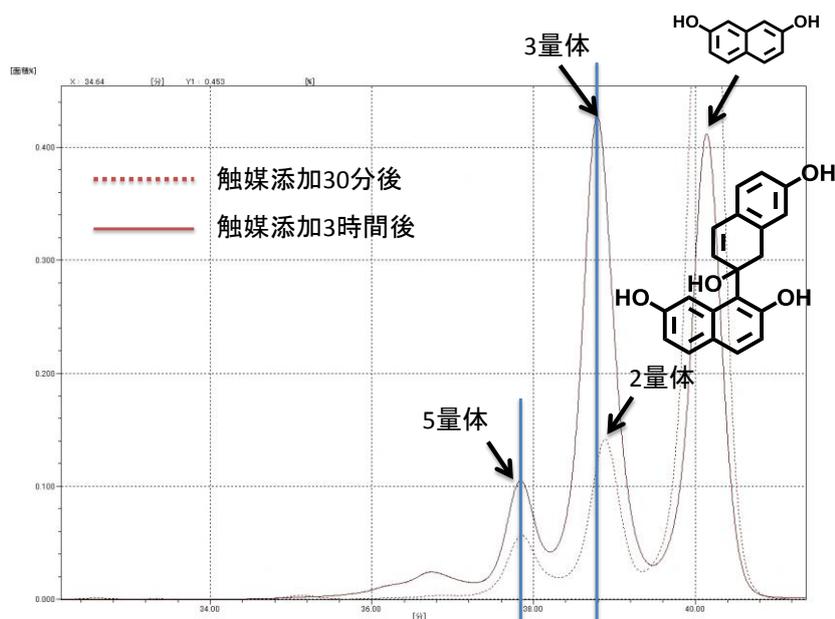
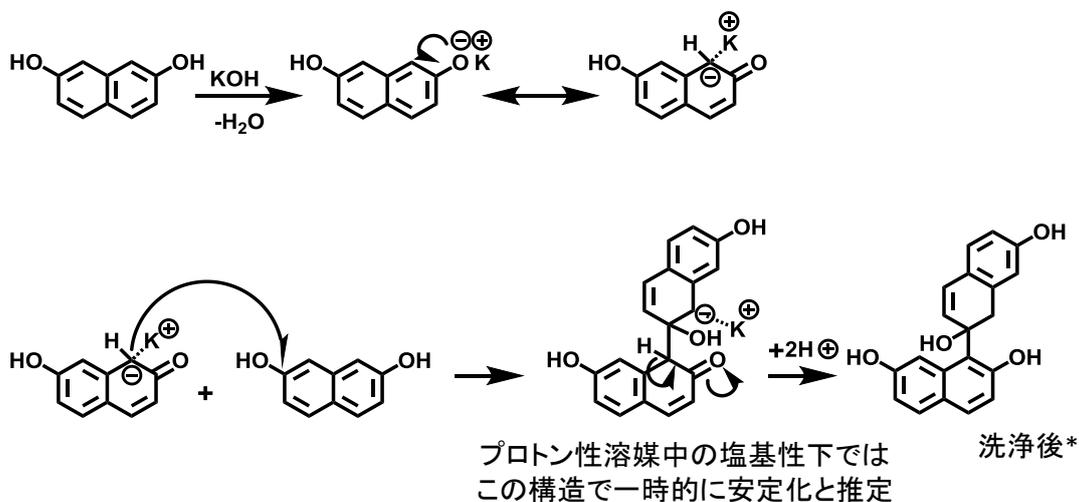


図 4-56. アルカリ性触媒条件下の反応生成物の反応初期の経時変化 (GPC チャートの重ね書き)

第 4 章



*FD-MSスペクトルは、カリウムイオンによる感度阻害を回避するため洗浄後サンプルを用いて測定

反応式 4-6. アルカリ性触媒下，2量化核付加体の推定生成機構

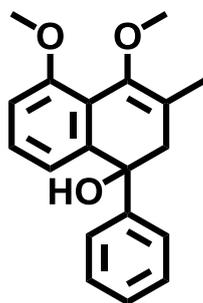
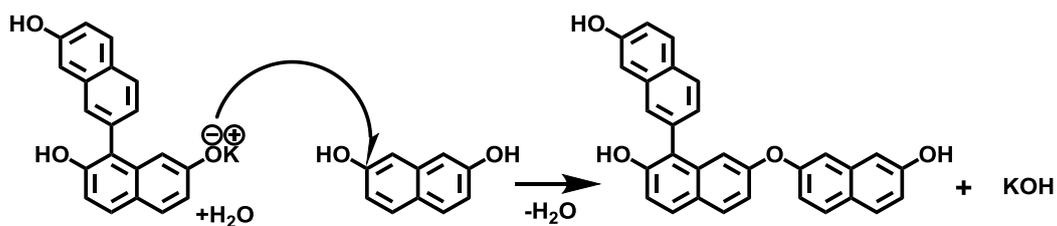


図 4-57. 参考にした類似骨格の単離例 ⁶⁾



反応式 4-7. アルカリ性触媒下，2量化核付加体を起点とした
3量体の推定生成機構

⑤-3.2. 酸性触媒下の 2,7-ジヒドロキシナフタレン脱水反応の極初期生成物の解析。

酸性触媒下の 2,7-ジヒドロキシナフタレン脱水反応の極初期（触媒溶解後 30 秒間経過後）の生成物の FD-MS スペクトルを図 4-58 に、触媒溶解後 4 分間経過後の生成物の FD-MS スペクトルを図 4-59 に、得られ各生成物のトリメチルシリル化物の FD-MS スペクトルを図 4-60 に示す。図 4-58, 図 4-59 より 2 量体の分子量である“302”が検出された。また図 4-60 より“302”の分子量を有する化合物が水酸基を 3 つ有することを示唆する“516”が検出された。本化合物は反応初期に極僅かに検出されるに過ぎないため、正確な帰属が困難であるが、水酸基の数より、想定していた 2 分子間の核付加脱水体である可能性が高いと考えた。前項のアルカリ性触媒下での生成物との違いは、系内が脱水反応を進行させ易い酸性条件下であることに起因すると考えられる。この推定生成機構を反応式 4-8 に示し、この 2 量化核付加体を起点とした 3 量体の推定生成機構を反応式 4-9 に示す。

図 4-58 と図 4-59 の $m/z=302$ と $m/z=444$ のピーク高度比を比較すると、反応時間が短い図 4-58 の方が $m/z=302$ の割合が多いことから、まずは 2 量体が生成し、これを反応中間体として 3 量体が（少し遅れて）生成することが示唆される。

以上より、反応極初期に 2 分子間で核と水酸基が脱水縮合した核付加体と考えられる 2 量体の一時的な生成が確認され、これを起点として反応が進行しているとの前項の仮説を支持する結果を得た。

第 4 章

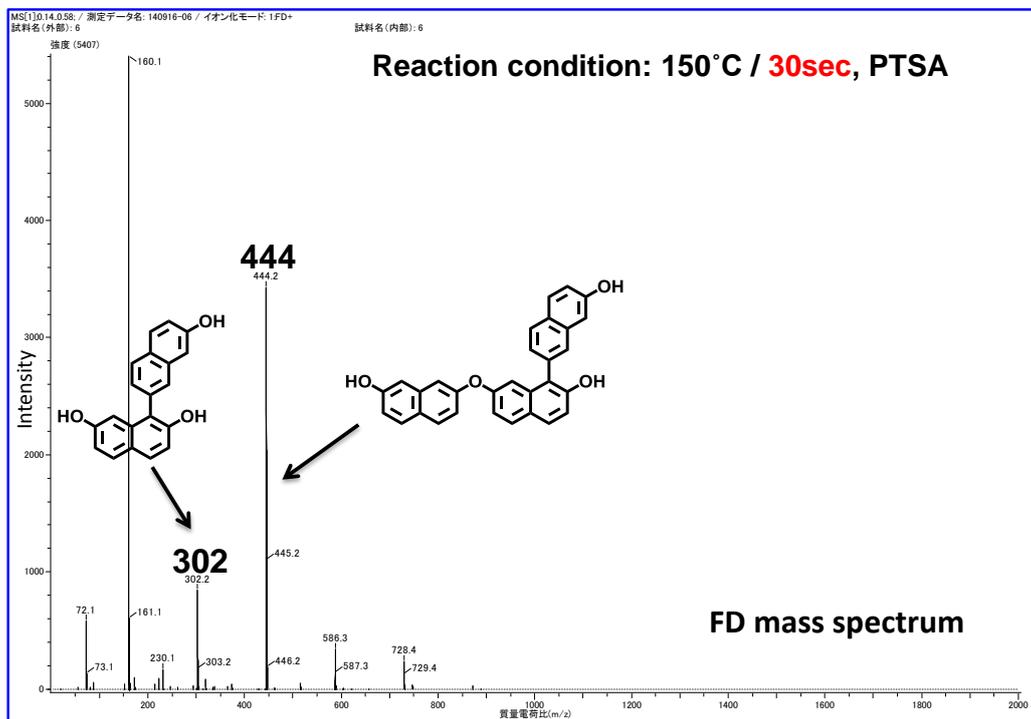


図 4-58. 酸性触媒添加均一 30 秒後の反応生成物の FD-MS スペクトル

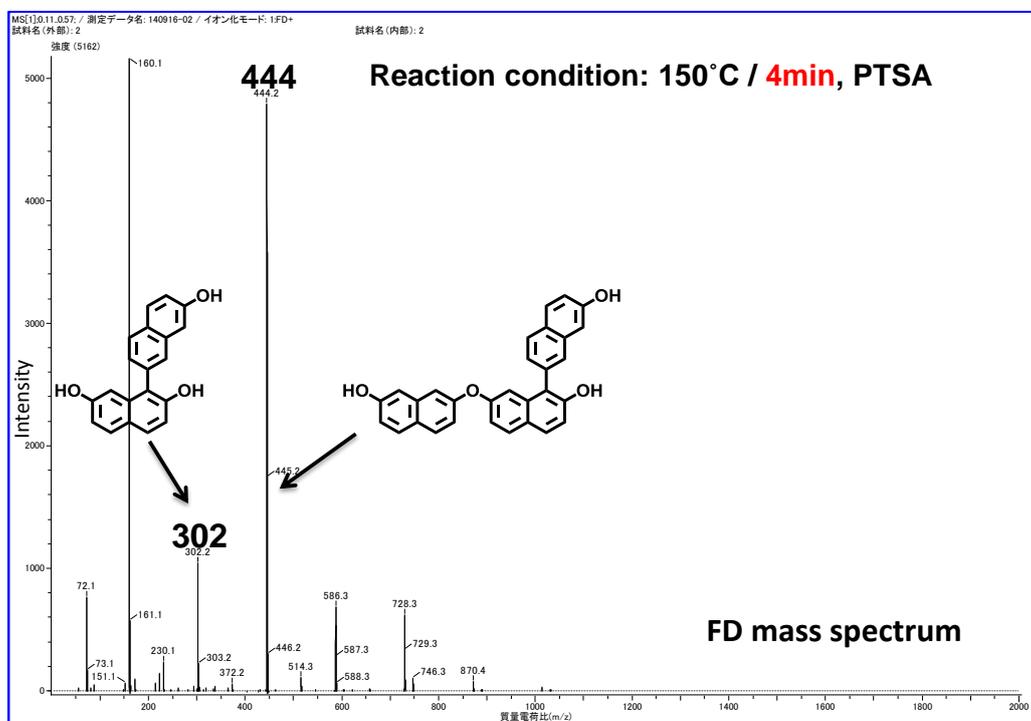
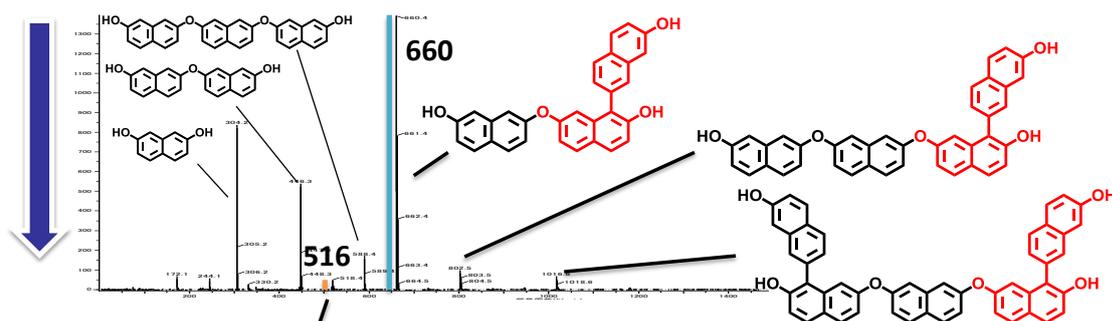


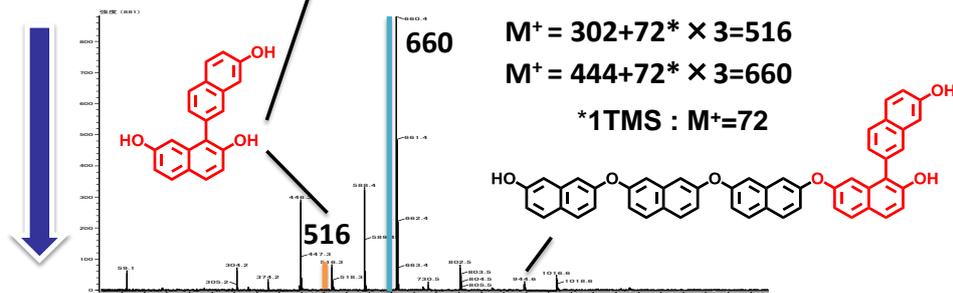
図 4-59. 酸性触媒添加均一 4 分間後の反応生成物の FD-MS スペクトル

第 4 章

Reaction condition: 150°C / 30sec, PTSA



Reaction condition: 150°C / 4min, PTSA



Reaction condition: 150°C / 3hr, PTSA

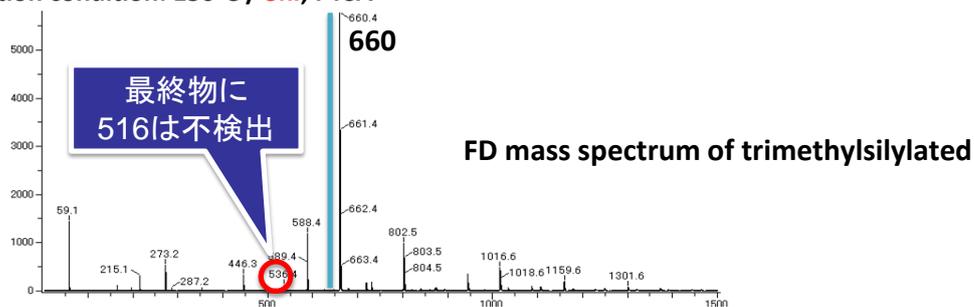
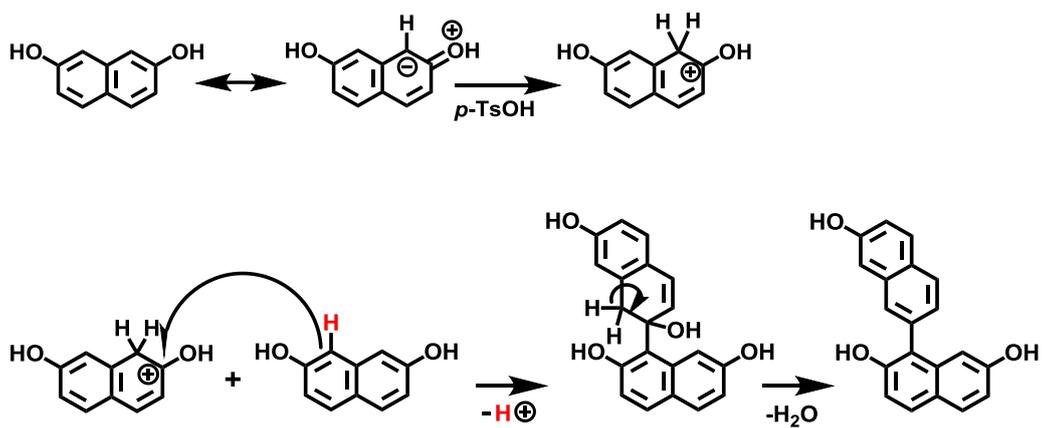
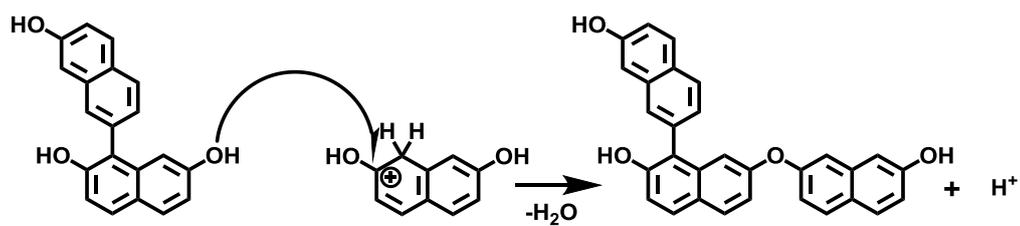


図 4-60. 酸性触媒条件下の反応生成物の反応初期の経時変化 (トリメチルシリル化物の FD-MS スペクトル)

第 4 章



反応式 4-8. 酸性触媒下, 2量核付加体の推定生成機構



反応式 4-9. 酸性触媒下, 2量核付加体を起点とした
3量体の推定生成機構

第 4 章

⑥ 密度汎関数法による安定性検証

⑥-1. 緒言

本章の③の NMR を用いた解析から確認された 2,7-ジヒドロキシナフタレンの活性点の特異性と、2,7-ジヒドロキシナフタレンの 3 分子脱水反応の選択性向上の機構として、第 3 章で述べた、『2,7-ジヒドロキシナフタレンの 3 量体が熱力学的に最も安定であり、アルカリ金属カチオンはこの 3 量体の安定性をさらに高める』との仮説に関して、密度汎関数法を用いた以下の検証を行った。

1. 2,7-ジヒドロキシナフタレンと 1,6-ジヒドロキシナフタレンの電荷分布および電子密度の比較
2. 2,7-ジヒドロキシナフタレンおよび 1,6-ジヒドロキシナフタレンの脱水縮合物の安定化エネルギーの比較
3. カリウムイオンの存在の有無と反応熱の比較

⑥-2. 実施内容

⑥-2.1. 2,7-ジヒドロキシナフタレンと 1,6-ジヒドロキシナフタレンの電荷分布と電子密度の算出

2,7-ジヒドロキシナフタレンと 1,6-ジヒドロキシナフタレンについて、水酸基のプロトンの方向が違う全ての構造について計算を実施した。電荷分布は密度汎関数法 (B3LYP/6-311+G(d,p) 電荷計算 CHELPG) を用いて算出し、電子密度は分子軌道法 (B3LYP/6-31G) による HOMO の電子密度(フロンティア軌道電子密度)を用いて算出した。

計算には、量子化学計算プログラム Gaussian09 を用いた。

⑥-2.2. 脱水生成物の相互作用安定化エネルギーの算出

2,7-ジヒドロキシナフタレンおよび 1,6-ジヒドロキシナフタレンの 2 量化体や 3 量化体について計算を実施した。それぞれの異性体 (図 4-61 および図 4-62) について、密度汎関数法 (B3LYP/6-31G(d)) で構造最適化を実施し、全エネルギーを計算した。相互作用安定化エネルギーを求めるため、ゼロ点振動補正も行った。

計算には、量子化学計算プログラム Gaussian09 を用いた。

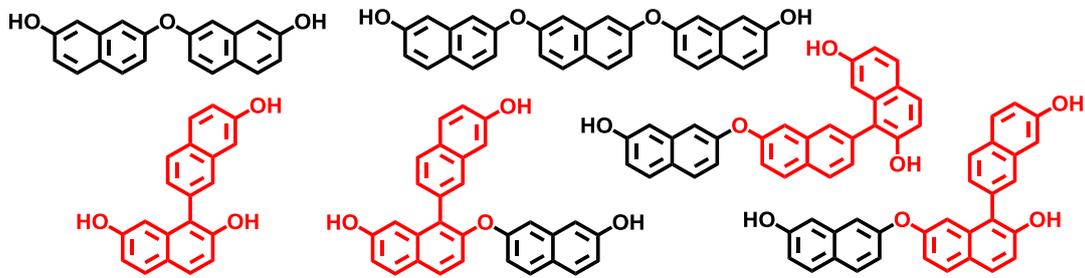


図 4-61. 計算に用いた 2,7-ジヒドロキシナフタレンの 2 量体および 3 量体

第 4 章

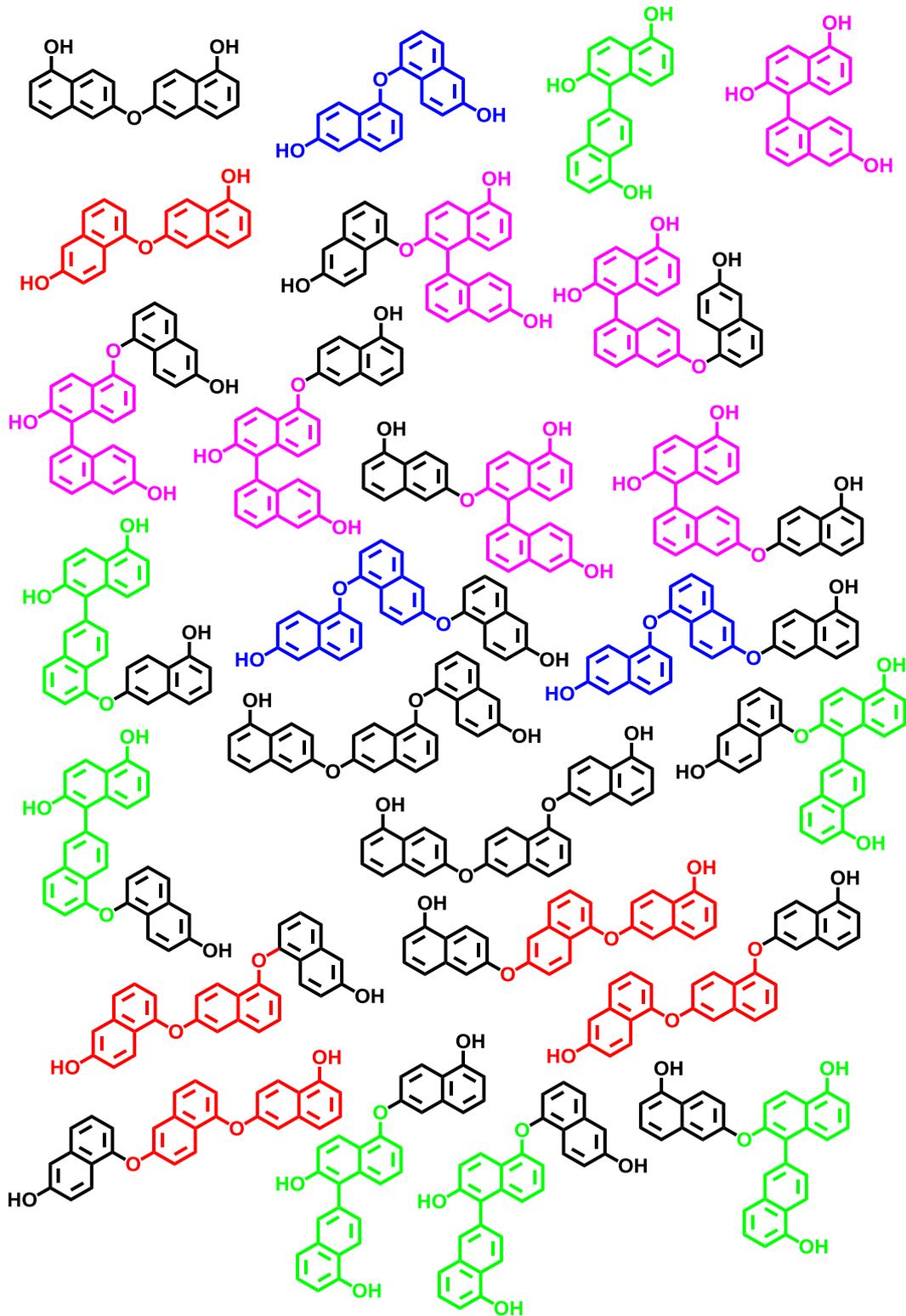


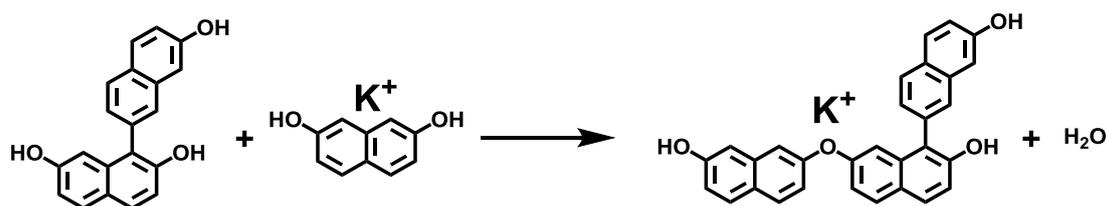
図 4-62. 計算に用いた 1,6-ジヒドロキシナフタレンの 2 量体および 3 量体

第 4 章

⑥-2.3. カリウムイオンの存在が反応熱に与える影響の調査

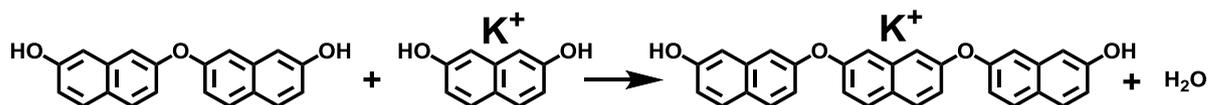
2,7-ジヒドロキシナフタレンの 3 量体の最安定化構造が生成する際の反応熱と、これにカリウムイオンを存在させた場合の反応熱を比較した。モデル式としては様々な組み合わせが考えられるが、本章の④で提案した反応機構（反応式 4-3）に従って反応が進行すると仮定した。即ち、2 量化核付加体と 2,7-ジヒドロキシナフタレンの 2 分子が脱水縮合する反応と、この両辺にカリウムイオンを存在させ、相互作用する場合について、密度汎関数法（B3LYP/6-31G(d)）を用いて算出し、ゼロ点振動補正を施した後の反応熱を比較した。尚、カリウムイオンが存在する反応スキームの左辺に関しては、反応時の濃度が高いと考えられる原料の 2,7-ジヒドロキシナフタレンにカリウムイオンが相互作用するものとした（反応式 4-10）。

これに加え、最終生成物に存在が認められている 2 量化エーテル体を起点とする 3 量化エーテル体についても同様に実施した（反応式 4-11）。計算には、量子化学計算プログラム Gaussian09 を用いた。



左辺のカリウムイオンは、反応初期を想定し
濃度が高いと考えられる2,7-ジヒドロキシナフタレンに相互作用させた

反応式 4-10. 計算に用いたカリウムイオン存在下での
2,7-ジヒドロキシナフタレンの 3 量化核付加体の生成反応



左辺のカリウムイオンは、反応初期を想定し
濃度が高いと考えられる2,7-ジヒドロキシナフタレンに相互作用させた

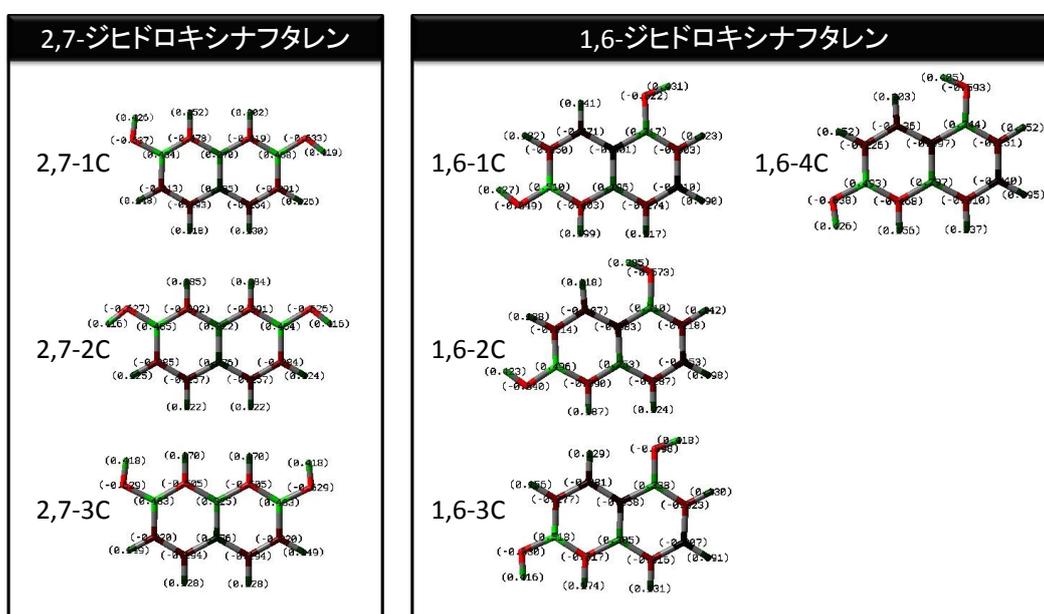
反応式 4-11. 計算に用いたカリウムイオン存在下での
2,7-ジヒドロキシナフタレンの 3 量化エーテル体の生成反応

第 4 章

⑥-3. 結果および考察

⑥-3.1. 2,7-ジヒドロキシナフタレンと 1,6-ジヒドロキシナフタレンの電荷分布と電子密度の算出

図 4-63 に密度汎関数法による電荷分布の算出に用いた構造と各略字を示し、図 4-64 に結果をまとめる。図 4-64 より、2,7-ジヒドロキシナフタレンの電荷分布は、1 位および 8 位炭素に極めて強く片寄っていることが分かる（左右対称形なので、1 位と 8 位は同じ場所と見なせる）。一方、1,6-ジヒドロキシナフタレンの電荷分布は、5 位炭素に片寄りがあるが、他の位置にも比較的強い片寄りが観られる。



電荷量に応じて色を表示。鮮やかなほど電荷の偏りが大きいことを示す。

図 4-63. 電荷分布の算出に用いた構造と略字

● 密度汎関数法による電荷分布の検討 計算手法: B3LYP/6-311+G(d,p) 電荷計算 CHELPG

結果: 2,7-DHNの1,8部位の炭素の電荷の偏りが顕著 より解離し易い状態

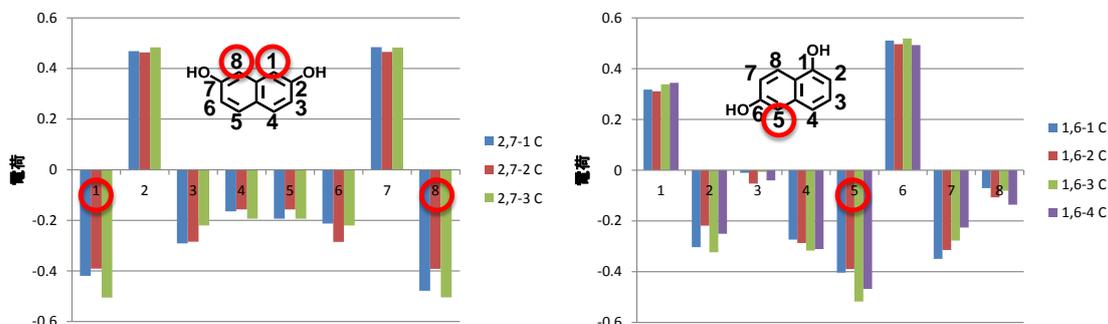
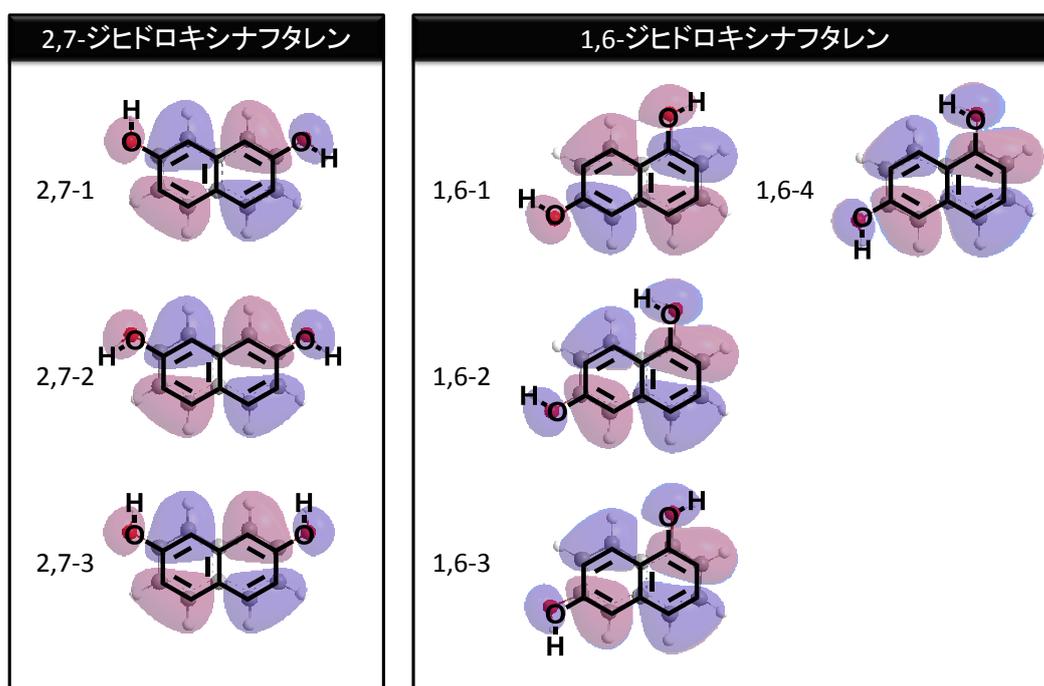


図 4-64. 各ジヒドロキシナフタレンの電荷分布の比較まとめ

第4章

図 4-65 に分子軌道法による HOMO の電子密度の算出に用いた構造と各略字を示し，図 4-66 に結果をまとめる。図 4-66 より，2,7-ジヒドロキシナフタレンの電子密度は，電荷分布の片寄り位置と同様に，1 位および 8 位炭素に極めて強く片寄っていることが分かる（左右対称形なので，1 位と 8 位は同じ場所と見なせる）。一方，1,6-ジヒドロキシナフタレンの電子密度は，4 位炭素に片寄りが認められるが，続く 2 位炭素と 5 位炭素との差が極めて小さく，複数の反応活性点が考えられる。以上より NMR スペクトル解析結果や実際の反応挙動を支持する結果を得た。



HOMOを表示。雲が大きいところほど反応性が高いと考えられる。

図 4-65. 電子密度の算出に用いた構造と略字

● 分子軌道法によるHOMOの電子密度 (フロンティア軌道電子密度): 計算手法: B3LYP/6-31G*
結果: 2,7-DHNの1,8位および1,6-DHNの2,4,5位の炭素原子上のHOMO電子密度が大きい
👉 より反応しやすい状態

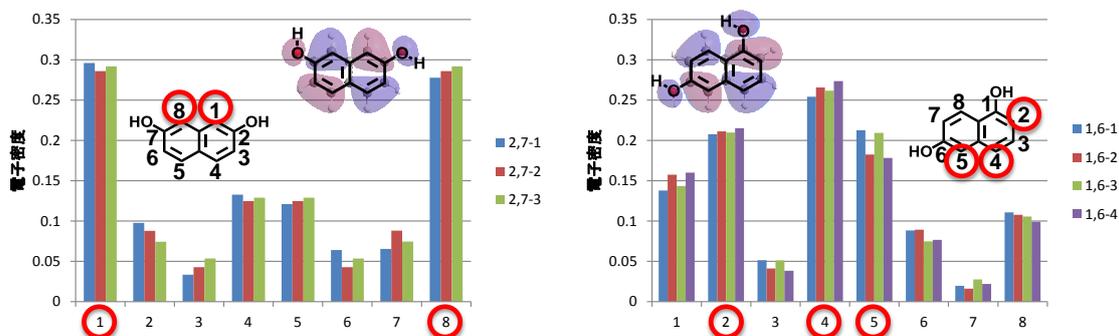


図 4-66. 各ジヒドロキシナフタレンの電子密度の比較まとめ

第 4 章

⑥-3.2. 脱水生成物の相互作用安定化エネルギーの算出

2,7-ジヒドロキシナフタレンの 2 量体と, 1,6-ジヒドロキシナフタレンの 2 量体の, それぞれの最安定構造を図 4-67 に示す。最安定化構造同士を比較しても, 両者に実質的な差は認められなかった。

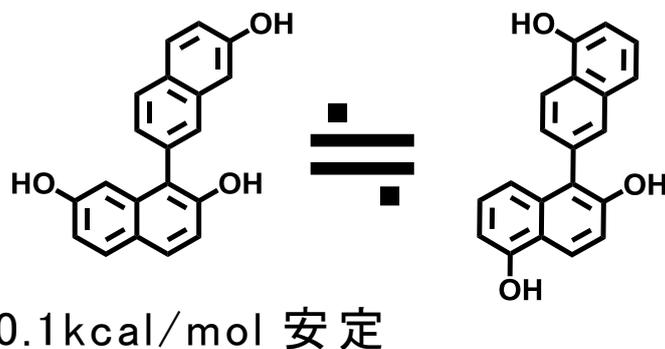


図 4-67. 各ジヒドロキシナフタレンの 2 量体の最安定構造と安定化エネルギー差

同様に, 2,7-ジヒドロキシナフタレンの 3 量体と, 1,6-ジヒドロキシナフタレンの 3 量体の, それぞれの最安定構造を図 4-68 に示す。3 量体の最安定化構造同士を比較した場合, 2,7-ジヒドロキシナフタレンは 1,6-ジヒドロキシナフタレンと比較して大きな安定化エネルギーを有することが示された。

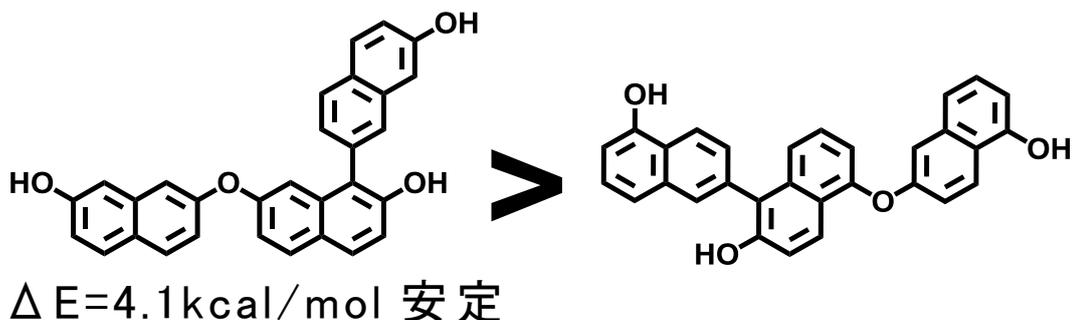


図 4-68. 各ジヒドロキシナフタレンの 3 量体の最安定構造と安定化エネルギー差

図 4-69 に計算された最安定構造の立体モデル図を示す。2 量体の比較では有意差は認められなかったが, 3 量体の比較では, 2,7-ジヒドロキシナフタレンは分子両末端に存在する水酸基が 2.0\AA と水素結合できる距離まで近づくことで, 1,6-ジヒドロキシナフタレンのそれと比較して大きな安定化エネルギーを有することが示された。

密度汎関数法による安定化エネルギー差

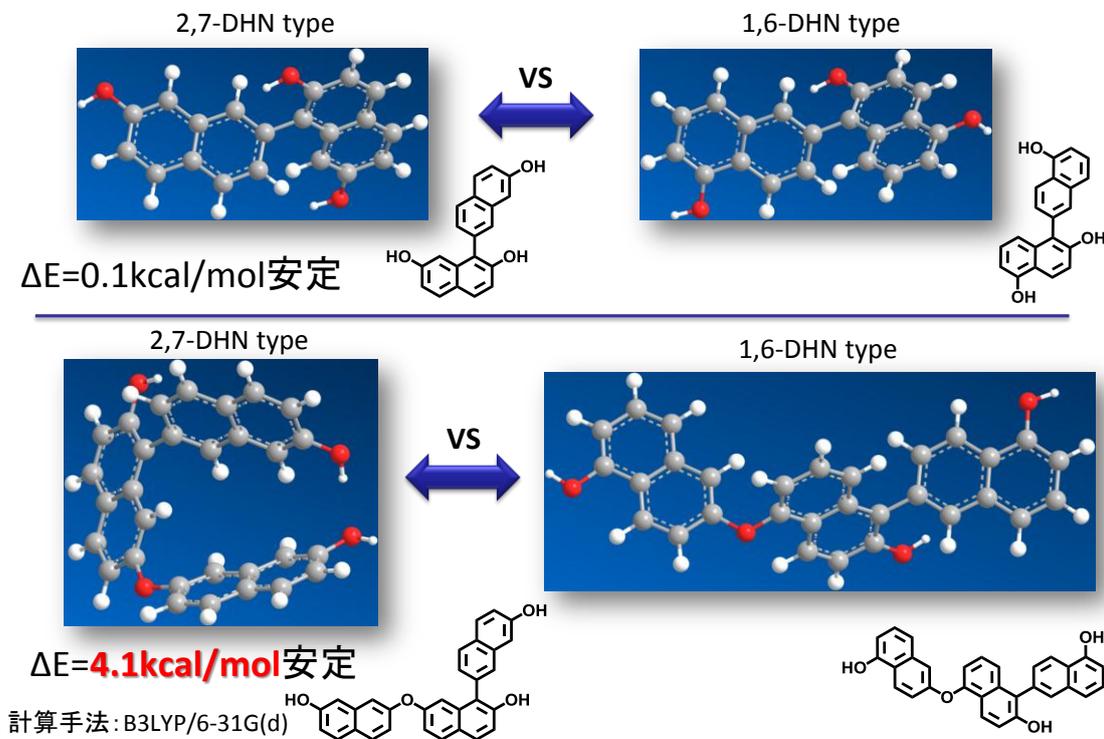


図 4-69. 各ジヒドロキシナフタレンの最安定構造の立体モデル図の比較

一方、2,7-ジヒドロキシナフタレンの3量化核付加体（最安定構造）と3量化エーテル体を比較すると、前者と後者間には9.3kcal/molの安定化エネルギーに差があることが判明し、3量化エーテル体と比較して3量化核付加体の組成比率が高い実験結果と一致した。図4-70に1,6-ジヒドロキシナフタレンの3量体の最安定構造を基準とした、各最安定構造と不安定構造の安定化エネルギーの関係を示す。後に示すが、安定性に劣る2,7-ジヒドロキシナフタレンの3量化エーテル体もカリウムイオンを共存させることで安定性が大きく向上することが分かり、1,6-ジヒドロキシナフタレンの3量体には、このような大きな効果は認められなかった。

第 4 章

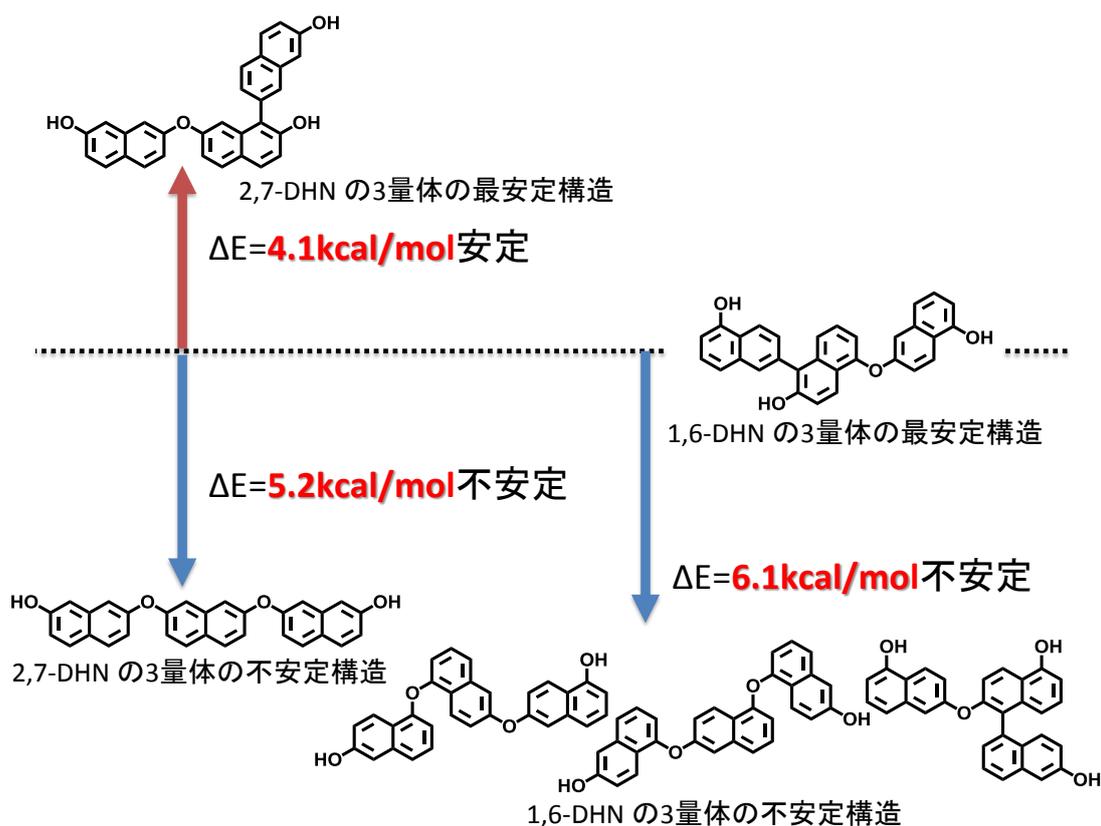


図 4-70. 各ジヒドロキシナフタレンの最安定および不安定構造の安定化エネルギーの比較 (1,6-DHN の最安定構造を基準に表示)

⑥-3.3. カリウムイオンの存在が反応熱に与える影響

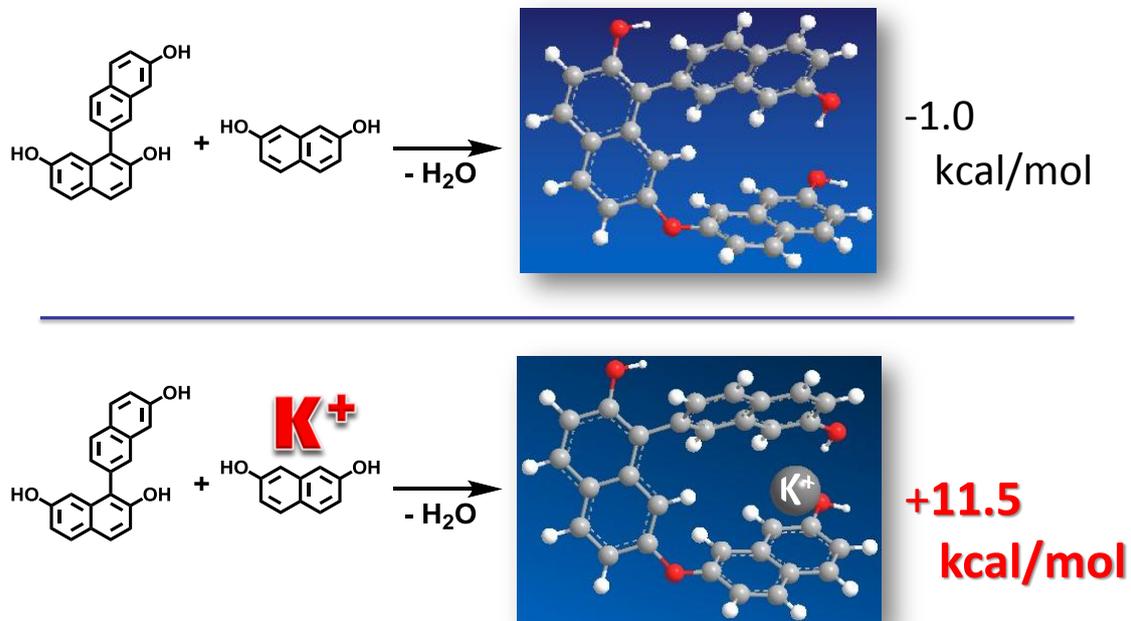
図 4-71 に 3 量化核付加体の計算結果と最安定構造の立体モデル図を示す (図 4-72 に空間充填モデル図を示す)。カリウムイオンが 2,7-ジヒドロキシナフタレンの 3 量体の中心部分に包接された状態で最安定化構造となり、反応熱として $11.5 - (-1.0) = 12.5 \text{ kcal/mol}$ の増加が算出された。

図 4-73 に 3 量化エーテル体の計算結果と最安定構造の立体モデル図 (図 4-74 に空間充填モデル図を示す)。エーテル体は単独では安定性に劣るが、カリウムイオンを共存させると、両末端の水酸基付近に包接された状態で最安定機構となり、反応熱として $10.0 - (-3.9) = 13.9 \text{ kcal/mol}$ の増加が算出された。

以上より、アルカリ触媒 (KOH) を用いると極めて高い 3 量体の選択性が発現するメカニズム、および酸性触媒に硫酸カリウムを加えると 3 量体の選択性が向上するメカニズムとして、アルカリ金属カチオンがジヒドロキシナフタレン 3 量体に包接されることで安定化するためと考えられる。第 3 章で考案した、アルカリ金属カチオンが 3 量体の安定化に寄与しているとの仮説を裏づける結果を得た。

密度汎関数法によるKイオンの有無と反応熱比較

反応後の安定性が高いものが値が大きい



計算手法: B3LYP/6-31G(d)

※注意: 必ずしも2,7-DHNのみにK⁺がついているとは限らないため上記はあくまで1モデルの例示

図 4-71. 3量化核付加体に関する
カリウムイオンの有無と最安定構造の立体モデル図と反応熱の比較

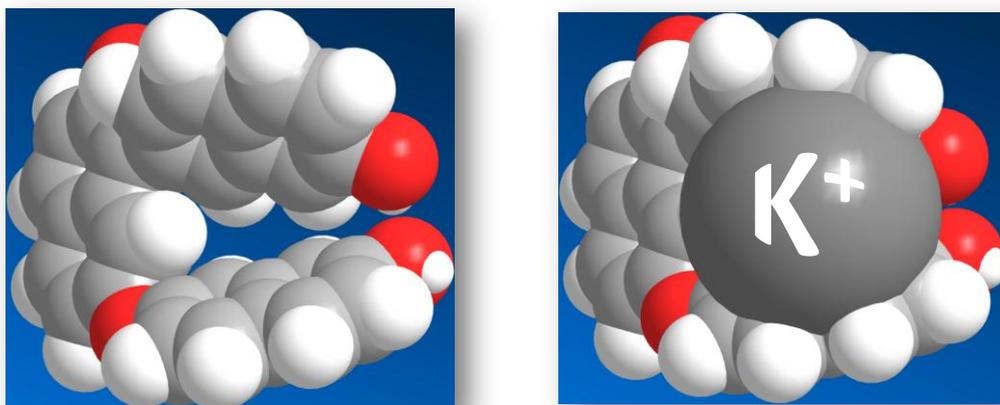
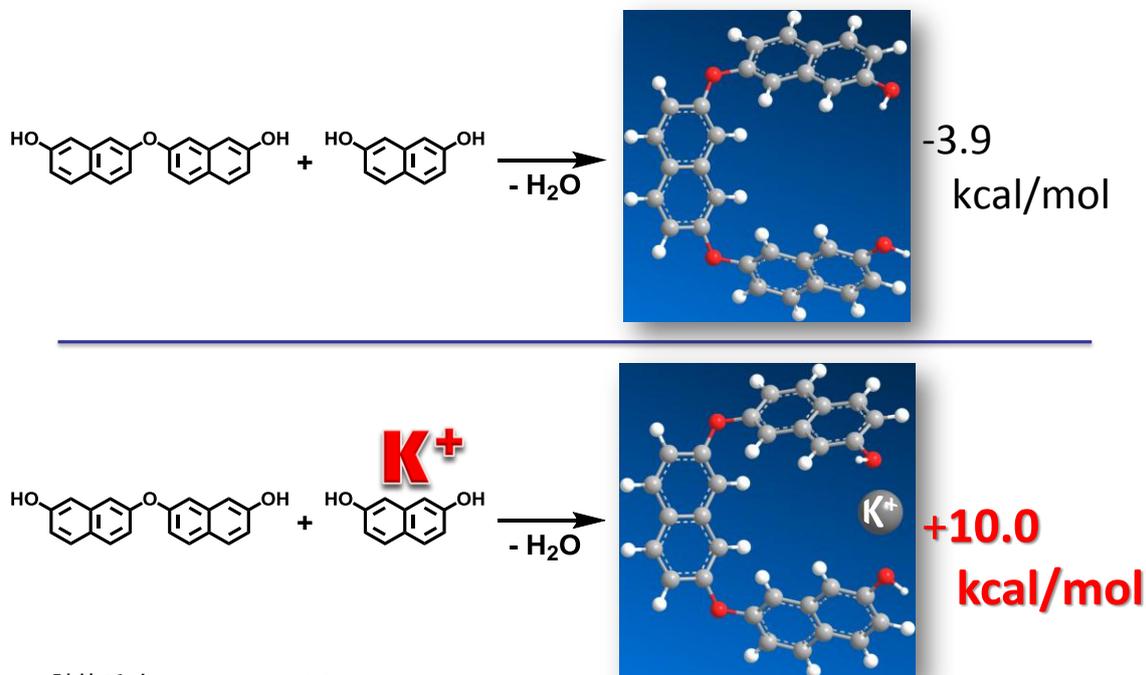


図 4-72. 3量化核付加体に関する
カリウムイオンの有無と最安定構造の空間充填モデル図の比較

密度汎関数法によるKイオンの有無と反応熱比較

反応後の安定性が高いものが値が大きい



計算手法: B3LYP/6-31G(d)

※注意: 必ずしも2,7-DHNのみにK+がついているとは限らないため上記はあくまで1モデルの例示

図 4-70. 3量化エーテル体に関するカリウムイオンの有無と最安定構造の立体モデル図と反応熱の比較

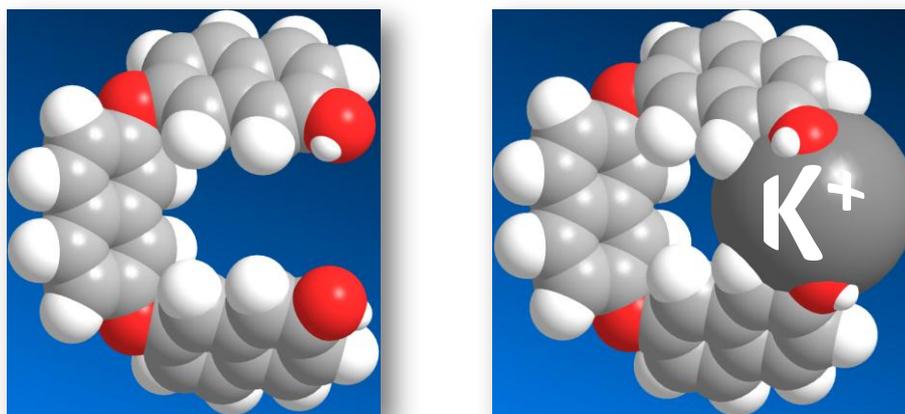


図 4-71. 3量化エーテル体に関するカリウムイオンの有無と最安定構造の空間充填モデル図の比較

第 4 章

4.4. 結論

前章で見出された 3 量体の選択性向上の原因について、1 官能であるナフトールを用いたモデル反応や計算化学を用いた安定構造の比較、NMR を用いたジヒドロキシナフタレンの各部位の電子密度の調査などから多面的に解析した。

ナフトールを用いたモデル反応の結果、1-ナフトールは 1,6-ジヒドロキシナフタレンと同等の反応性を有するが、2-ナフトールは 2,7-ジヒドロキシナフタレンと比較して極端に反応性が低いことが確認された。2,7-ジヒドロキシナフタレン自体の反応性は非常に高いことと照らし合わせると、2,7-ジヒドロキシナフタレンの 3 分子脱水反応の選択性の高さは、ナフタレン環に存在する 2 個の水酸基の一方が反応により消失した時点で反応が停止することが要因の一つと推定できる。また NMR を用いた電子密度変化の調査から活性点を考察した結果、1,6-ジヒドロキシナフタレンは複数の活性点を有するのに対して、アルカリ性条件下および酸性条件下ともに 2,7-ジヒドロキシナフタレンの活性点は 1 位炭素部位のみであることが示唆された。これらの結果より、反応活性の高い 2,7-ジヒドロキシナフタレンの 1 位炭素部位がもう 1 分子の 2,7-ジヒドロキシナフタレンと芳香族求核置換反応を行うことにより、脱水縮合した 2 量体が反応極初期に反応中間体として生成し、この化合物中の水酸基が 2 個存在するナフタレン環側がさらに反応することにより 3 量化が進行し、3 量化後はすべてのナフタレン環に対して水酸基が 1 個となり反応が停止するため、3 量体の選択性が向上しているものと考えられる。実際に、反応の最初期（数秒～数分）の反応液の FD-MS スペクトルを解析した結果、上記 2 量体に相当する分子量の生成物が確認された。

また、第 3 章で提案した仮説の検証として、密度汎関数法を用いた最安定構造のエネルギー算出と、カリウムイオンの存在が反応熱に与える影響を調査した。その結果、2,7-ジヒドロキシナフタレンの 3 量化核付加体は分子両末端に存在する水酸基が水素結合できる距離まで近づくことで 1,6-ジヒドロキシナフタレンの 3 量体と比較して 4.1kcal/mol 安定となることが示された。さらにカリウムイオンを共存させると、2,7-ジヒドロキシナフタレンの 3 量体（安定化エネルギーの高い 3 量化核付加体および安定性に劣る 3 量化エーテル体の両者）の中心部分にカリウムイオンが包接された状態で安定化することで、10kcal/mol 以上の反応熱の増加がみられた。

以上の結果より、3 量体の早期生成とその安定化によりナフチレンエーテルの分子量が制御され、更にかリウムイオンを共存させることで、3 量体の安定性が更に向上する可能性が高いことが明らかとなった。

第 4 章

4.5. 参考文献

- 1) 有機化合物辞典，有機合成化学協会編，講談社（1985）.
- 2) 化学便覧基礎編 改定 3 版，日本化学会，II-341，丸善（1984）.
- 3) Stefan Berger, Siegmara Braun, “200 and More NMR Experiments”, WILEY-VCH, 290-292 (2004).
- 4) Raymond J Abraham, Mehdi Mabi, *Magnetic Resonance in Chemistry*, **45**, 865-877 (2007).
- 5) 塚原剛彦，森川響二郎，馬渡和真，北森武彦，*分析化学*, **64**, 261-271 (2015).
- 6) T. Hamura, M. Miyamoto, T. Matsumoto, and K. Suzuki, *Org. Lett.*, **4**, 229-232 (2002).

第5章

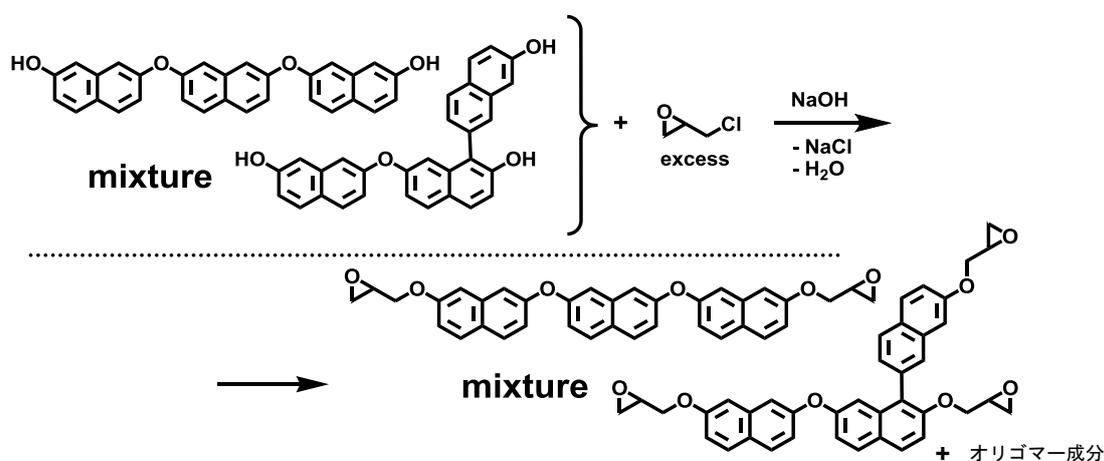
新規ナフチレンエーテルオリゴマーの エポキシ樹脂への応用

第5章

5.1. 緒言

第3章の①-4.2.項および②-4.2.項で得られた、各種ナフチレンエーテルのオリゴマー体を用いて、エポキシ樹脂への応用評価を行った（反応式 5-1）。

一般的なエポキシ樹脂化条件である、アルコールを溶媒に用いた検討と、よりエポキシ基濃度を高めることが知られている、ジメチルスルホキシド（DMSO）を溶媒に用いた検討を行った。以下に詳細を報告する。



反応式 5-1. ナフチレンエーテルオリゴマーのエポキシ化反応

5.2. 実験

5.2.1. 原料

合成には工業品のエピクロロヒドリン（ECH：ダイソー株式会社製）、48%水酸化ナトリウム（旭化成株式会社製）、イソプロピルアルコール（IPA：株式会社トクヤマ製）、4-メチル-2-ペンタノン（MIBK：Shell Chemicals Co.製）をそのまま用いた。DMSOは和光純薬工業製の特級試薬をそのまま使用した。

5.2.2. 測定

5.2.2.1. 構造解析

得たエポキシ樹脂に関しては、FT-IR スペクトル（日本分光株式会社，FT/IR-660Plus，KBr 錠剤法），FD-MS スペクトル（日本電子株式会社製，AX505H）または FD-MS スペクトル（日本電子株式会社製，JMS-T100GC AccuTOF）を用いて同定した。

第5章

5.2.2.2. 物理性状

エポキシ当量を過塩素酸法 (JIS K-7236), 軟化点を環球法 (JIS K-7234), 熔融粘度をICI粘度計 (東亜工業株式会社製, CONEPLATE VISCOMETER CV-1S, 測定温度: 150°C), オリゴマー組成をGPC (東ソー株式会社製, HLC-8220 GPC, カラム: TSK-GEL G2000H_{XL}×2, G3000H_{XL}, G4000H_{XL}, 溶出溶媒: THF, 流速: 1.0mL, カラム温度 40°C) でそれぞれ測定した。

5.2.3. 合成

5.2.3.1. アルコールを溶媒に用いた

ナフチレンエーテルオリゴマー型エポキシ樹脂 (E-NEO) の合成

第3章の①-4.2.で得られたアルカリ性触媒法によるナフチレンエーテルオリゴマー (NEO) を原料中間体として水酸基に対して 4.0 倍モル量のエピクロロヒドリンと 48%水酸化ナトリウム水溶液を用いてエポキシ化を行った。

攪拌装置, 加熱装置および下部に分液のためのコックを装着した 1L 四つ口フラスコに温度計, 冷却装置, 滴下ロートを取り付け, 窒素気流下, ナフチレンエーテルオリゴマー (NEO) 161.0g (1 当量) とエピクロロヒドリン 370.0g (4.0mol) およびイソプロピルアルコール (111.0g) を投入し, 40°C まで加熱し溶解した。溶解後, 48%水酸化ナトリウム水溶液 8.3g (0.1mol) を添加し 45°C で 4 時間反応を行った。ついで 45°C で 48%水酸化ナトリウム水溶液 25.0g (0.3mol) を 1 時間で滴下した。ついで 60 °C まで 30 分間で昇温し, 60°C で 48%水酸化ナトリウム水溶液 58.3g (0.7mol) を 1.5 時間で滴下し, 滴下終了後に 1 時間攪拌を行った。反応終了後, イオン交換水を 128g 添加し, フラスコ内に生成した NaCl を溶解させた。その後, 攪拌を停止し, フラスコ内で分離した水層を棄却した。攪拌を再開し, 150°C に昇温しつつ減圧蒸留を行うことにより反応系中に残存するエピクロロヒドリンとイソプロピルアルコールを留去した。フラスコに残ったエポキシ樹脂を 4-メチル-2-ペンタノンに溶解し, イオン交換水にて洗浄した後, 4-メチル-2-ペンタノンを減圧留去することにより目的のナフチレンエーテルオリゴマー型エポキシ樹脂 (E-NEO) を得た。得られたエポキシ樹脂 (E-NEO) は褐色固形で, エポキシ当量 247g/eq., 軟化点 104°C, 150°C 熔融粘度 30dPa・s の物理性状を有した。このエポキシ樹脂はアモルファス状であり, トルエン, メチルエチルケトンなどの一般的な有機溶剤で任意の濃度に希釈できるものであった。この FT-IR スペクトルを図 5-1 に, FD-MS スペクトルおよび GPC チャートを図 5-2 に示す。

第5章

5.2.3.2. アルコールを溶媒に用いた

ナフチレンエーテルオリゴマー型エポキシ樹脂 (**E-NEO-G5**) の合成

ナフチレンエーテルオリゴマーを第3章の②-4.2項で得られた、硫酸カリウムを助触媒とする酸性触媒法によるナフチレンエーテルオリゴマー (**NEO-G5**) 174.0g (1当量) に変更した以外は、5.2.3.1.項と同様の操作で目的のナフチレンエーテルオリゴマー型エポキシ樹脂

(**E-NEO-G5**) を得た。得られたエポキシ樹脂 (**E-NEO-G5**) は褐色固形であり、エポキシ当量 265g/eq., 軟化点 106℃, 150℃ 熔融粘度 30dPa・s の物理性状を有した。このエポキシ樹脂はアモルファス状であり、トルエン, メチルエチルケトンなどの一般的な有機溶剤で任意の濃度に希釈できるものであった。このエポキシ樹脂の FD-MS スペクトルおよび GPC チャートを図 5-3 に示す

5.2.3.3. DMSO を溶媒に用いた

ナフチレンエーテルオリゴマー型エポキシ樹脂 (**E-NEO-G5-DS**) の合成

ナフチレンエーテルオリゴマーを第3章の②-4.2項で得られた、硫酸カリウムを助触媒とする酸性触媒法によるナフチレンエーテルオリゴマー (**NEO-G5**) 174.0g (1当量) に変更し、溶媒のイソプロピルアルコール 111.0g を DMSO 370.0g に変更した以外は、5.2.3.1.項と同様の操作で目的のナフチレンエーテルオリゴマー型エポキシ樹脂

(**E-NEO-G5-DS**) を得た。得られたエポキシ樹脂 (**E-NEO-G5-DS**) は褐色固形であり、エポキシ当量 249g/eq., 軟化点 109℃, 150℃ 熔融粘度 33dPa・s の物理性状を有した。このエポキシ樹脂はアモルファス状であり、トルエン, メチルエチルケトンなどの一般的な有機溶剤で任意の濃度に希釈できるものであった。

第5章

5.3. 結果と考察

5.3.1. 合成

5.3.1.1. アルコールを溶媒に用いた

ナフチレンエーテルオリゴマー型エポキシ樹脂 (E-NEO) の合成

得られた **E-NEO** のエポキシ当量の実測値は 247e/eq. であり，理論エポキシ当量 (217e/eq.) との比は 1.14 であった。これは商業的に流通しているエポキシ樹脂の実測値／理論値の比 (エポキシ当量の理論比 = 1.1 ~ 1.2) と同等であり，エポキシ化時におけるエピクロロヒドリンとの反応において，フェノール性水酸基が大きな立体障害を受けることなく，エポキシ化されることが確認された。FT-IR スペクトル (図 5-1) より，グリシジル基の導入を，FD-MS スペクトル (図 5-2) より，原料中間体のナフチレンエーテルオリゴマーの主成分であるエーテル結合のみを形成している 3 量体および核と直接結合を形成している 3 量体の各々に，水酸基の数だけグリシジル基分の重量 (56) が増加したフラグメントを確認した。定量性は無いが，分子量 556 のフラグメントと分子量 612 のフラグメントの高さの比率は，ほぼ 1:2 であり，第 3 章の図 3-10 で示した，対応する原料中間体のトリメチルシリル化物のフラグメントの高さの比率と一致することからも，これまでのシリル化による定性的判断の再現性が確認された。

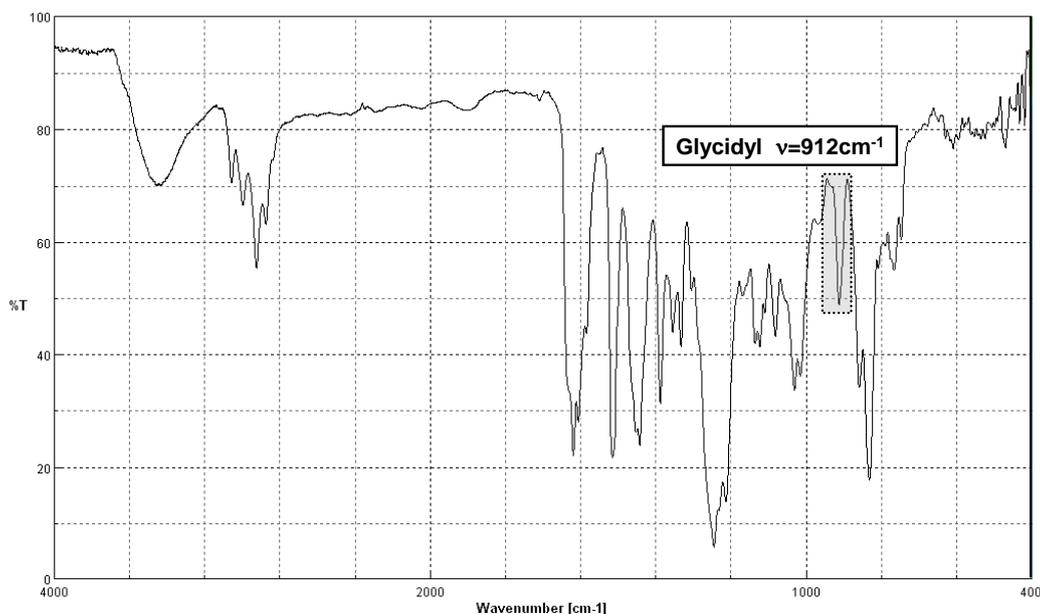


図 5-1. 合成した E-NEO の FT-IR スペクトル

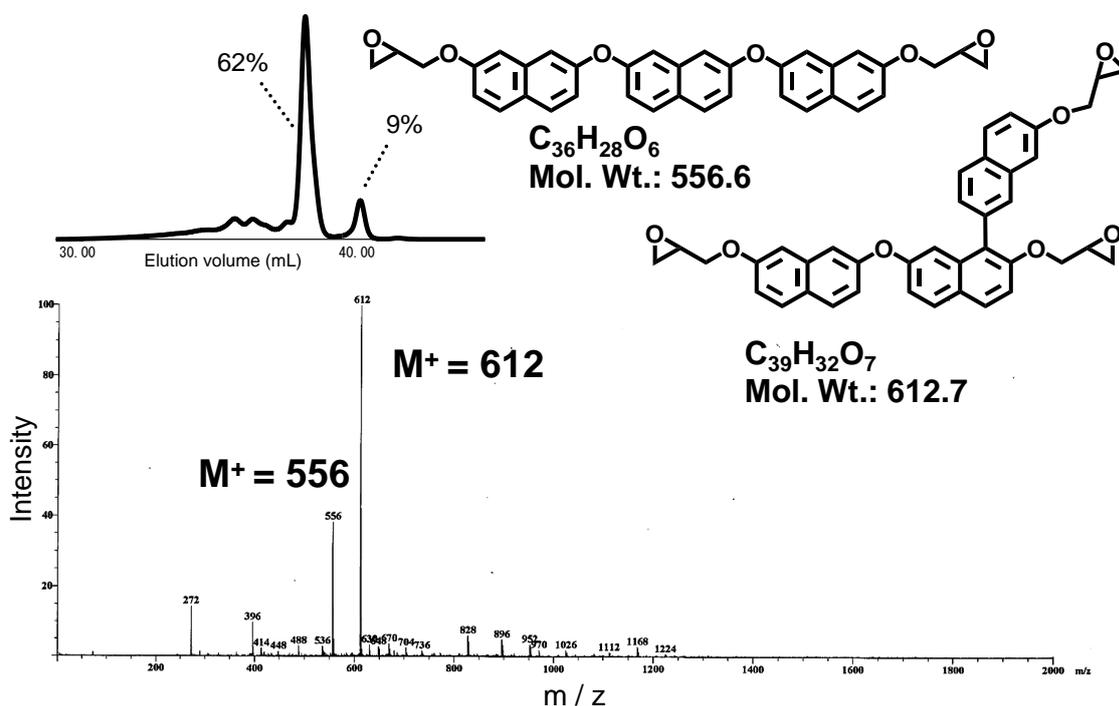


図 5-2. アルカリ性触媒から得られた NEO のエポキシ化物の GPC チャートと FD-MS スペクトル

5.3.1.2. アルコールを溶媒に用いた

ナフチレンエーテルオリゴマー型エポキシ樹脂 (E-NEO-G5) の合成

5.2.3.2.項から得られた **E-NEO-G5** のエポキシ当量の実測値は 265g/eq.であり、理論エポキシ当量(221g/eq.)との比は 1.20 であった。これは商業的に流通しているエポキシ樹脂の実測値/理論値の比 (1.1 ~ 1.2) と同等であり、エポキシ化の際のエピクロロヒドリンとの反応において、フェノール性水酸基が大きな立体障害を受けることなくエポキシ化されることが確認された。一方、5.2.3.1.項によるアルカリ触媒法による **NEO** から合成したエポキシ樹脂 (**E-NEO**) のエポキシ当量では、実測値と理論値の比が 1.14 であったことから、**E-NEO** と比較すると **E-NEO-G5** では、多量体に起因した立体障害の影響が大きいと考えられる。FD-MS スペクトル (図 5-3) より、原料中間体のナフチレンエーテルオリゴマーの主成分である、エーテル結合のみを形成している 3 量体および核と直接結合を形成している 3 量体の各々に、水酸基の数だけグルシジル基分の重量 (56) が増加したフラグメントを確認した。図 5-1 と比較すると、エーテル構造の 2 量体 (分子量 302) の 2 つの水酸基がエポキシ化された分子量 414 のフラグメントが確認され、エポキシ化前のナフチレンエーテルオリゴマーの組成の違いを反映している。

第 5 章

尚, 第 4 章で確認した, ナフチレンエーテル化の際に 3 量化の起点となる, 2 量化核付加体の痕跡 (=エポキシ化物を示す分子量 470) は, 未検出であり, 2 量化核付加体生成の生成は一時的であることが改めて確認された。

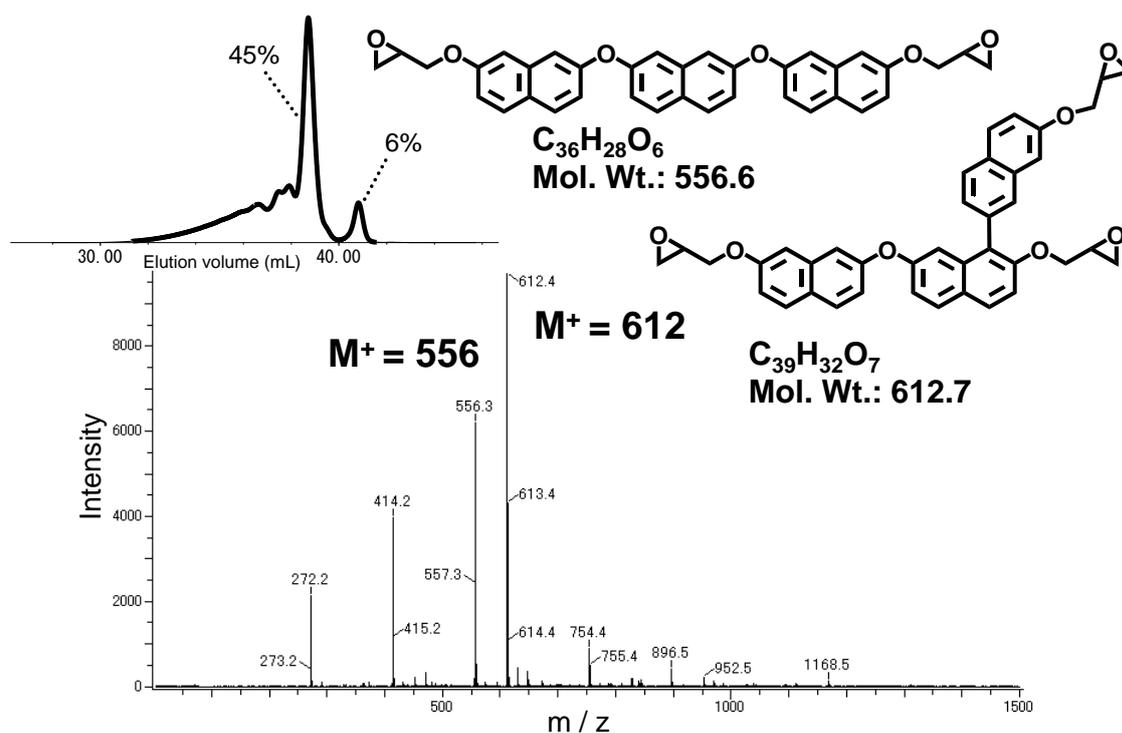


図 5-3. 酸性触媒および中和アルカリ金属塩から得られた NEO-G5 のエポキシ化物の GPC チャートと FD-MS スペクトル

5.3.1.3. DMSO を溶媒に用いた

ナフチレンエーテルオリゴマー型エポキシ樹脂 (**E-NEO-G5-DS**) の合成

5.2.3.3.項の記載に従い合成した **E-NEO-G5-DS** のエポキシ当量の実測値は 249g/eq.であり, 理論エポキシ当量 (221g/eq.) との比は 1.13 であった。これは同一の原料中間体を用いた **E-NEO-G5** の 265g/eq.と比較してエポキシ基濃度で 6% 増加しており, 第 2 章の 2.4.1.4 項の合成結果と同様に非プロトン性極性溶媒のエポキシ化率向上の効果が確認された。表 5-1 に本章で合成した 3 種類のナフチレンエーテルオリゴマー型エポキシ樹脂のエポキシ当量とエポキシ当量の理論比の比較を示す。

第 5 章

表 5-1. 本章で得られたナフチレンエーテルオリゴマー型エポキシ樹脂の一覧

	E-NEO	E-NEO-G5	E-ENO-G5-DS
原料中間体OH当量(g/eq.)	161	165	
エポキシ当量(g/eq.)	247	265	249
エポキシ当量の理論比	1.14	1.20	1.13

E-NEO(-G5) : Epoxy resin of Naphthylene-Ether-Oligomer (Generation-5)

(E-NEO-G5-DSのみDMSOを溶媒として使用。これ以外はイソプロピルアルコールを使用)

5.4. 結論

第 3 章で合成したナフチレンエーテルオリゴマーを、エピクロロヒドリンと反応させることで、エポキシ樹脂への応用評価を実施した。一般的なアルコールを溶媒に用いた実験（アルコール溶媒法）と、よりエポキシ基濃度を高めることが知られているジメチルスルホキシド（DMSO）を溶媒に用いた実験（DMSO 溶媒法）を行った。その結果、いずれの系についてもエポキシ化が進行し、商業的に流通しているエポキシ樹脂と同等のエポキシ化率となることが確認された。また、DMSO を溶媒に使用した場合には、アルコールを溶媒に使用した場合と比較して官能基濃度が 6%増加することを確認した。この濃度の増加率は、一般的なクレゾールノボラック型エポキシ樹脂の濃度の増加率 = 5% (第 2 章の 2.4.1.4. 項参照) と同等であることから、エピクロロヒドリンとの反応挙動は、ナフチレンエーテルオリゴマーの水酸基も、一般的なフェノール化合物の水酸基も同様であることが確認された。

第 6 章

新規ナフチレンエーテルオリゴマー型 エポキシ樹脂の硬化物の物性評価

第 6 章

6.1. 緒言

第 5 章で得られた，各種ナフチレンエーテルオリゴマー型エポキシ樹脂の硬化物性評価を実施した。

物理的耐熱性の指標として硬化物のガラス転移温度 (T_g) と熱膨張係数 (CTE) を評価した。

化学的耐熱性の指標として 5%重量減少温度 (T_{d5}) を評価した。これに加え Flynn-Wall-Ozawa 法による高温条件下での寿命予測，および硬化物の熱分解ガスの組成分析から分子構造と分解機構を検証した。

また半導体封止材用途に重要な，その他の特性として，吸湿率および難燃性を評価した。

6.2. 検討項目

検討項目を下記する。

- ① 硬化物の基本物性評価 (T_g , CTE, T_{d5} , 吸湿率, 難燃性)
- ② Flynn-Wall-Ozawa 法による寿命予想の比較検証
- ③ 硬化物の熱分解ガスの分析による熱分解機構の調査

6.3. 実験と結果と考察

① 硬化物の基本物性評価

①-1. 実験

①-1.1. 原料

硬化物作製には，硬化剤としてフェノールノボラック樹脂（硬化剤 A：DIC 株式会社製，**PHENOLITE TD-2131**，水酸基当量 104g/eq.，軟化点 80℃）およびキシリレンノボラック樹脂（硬化剤 B：三井化学株式会社製，ミレックス **XLC-LL**，水酸基当量 165g/eq.，軟化点 80℃）の 2 種類を用い，促進剤にはトリフェニルホスフィン（北興化学工業株式会社製，**TPP**）を使用した。また，エポキシ樹脂の自己重合触媒として 2-エチル-4-メチルイミダゾール（四国化成工業社製，**2E4MZ**）（硬化剤 C）を用いた。充填材には溶融球状シリカ（マイクロン株式会社製，**HALIMIC S-COL**）を使用した。硬化剤の構造を表 6-1 に示す。

またエポキシ樹脂として，第 5 章 5.2.3.1.項～5.2.3.3.項にて合成した **E-NEO**，**E-NEO-G5** および **E-NEO-G5-DS** を用い，比較のエポキシ樹脂として，汎用的なビスフェノール A 型液状エポキシ樹脂（**E-BPA**：DIC 株式会社製，**EPICLON 850S**，エポキシ当量 188e/eq.），電気絶縁材料向

第 6 章

け耐熱性用途に汎用的に使用されているクレゾールノボラック型エポキシ樹脂の耐熱性の高いグレード（**E-OCN**：DIC 株式会社製，**EPICLON N-695**，エポキシ当量 214g/eq.，150℃ 溶融粘度 30dPa・s），メチレン結合を有するナフタレン型エポキシ樹脂である 3 官能ナフタレン型エポキシ樹脂（**E-3FN**：DIC 株式会社製，**EPICLON EXA-4750**，エポキシ当量 188g/eq.）および 4 官能ナフタレン型エポキシ樹脂（**E-4FN**：DIC 株式会社製，**EPICLON HP-4700**，エポキシ当量 166g/eq.）を用いた（表 6-2）。

表 6-1. 硬化物の物性評価に使用した硬化剤一覧

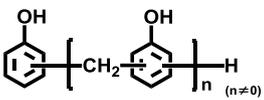
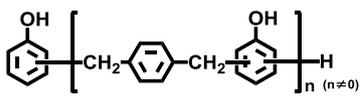
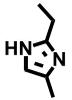
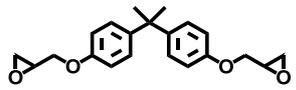
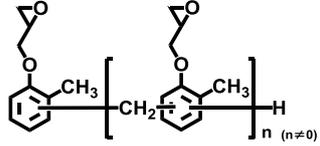
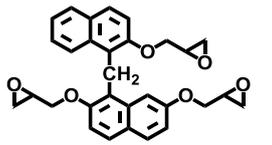
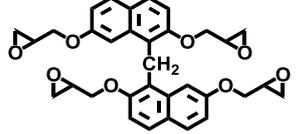
Name	Structure
Hardener A: Phenol novolac resin	
Hardener B: Xylylene novolac resin	
Hardener C: 2-Ethyl-4-methylimidazole	

表 6-2. 硬化物の物性比較に用いたエポキシ樹脂一覧

Name	Structure
E-BPA	
E-OCN	
E-3FN	
E-4FN	

①-1.2. 測定

①-1.2.1. 硬化物物性

ガラス転移温度 (T_g) は、動的粘弾性測定装置 (レオメトリック株式会社製, RSA-2 またはエスアイテクノロジー株式会社製, DMS 6100, 周波数: 1Hz, 昇温速度: 3°C/分) を用いて測定した。また架橋密度については、同機を用いて測定したゴム状態での貯蔵弾性率 ($T_g + 40^\circ\text{C}$) の値からゴム弾性理論式¹⁾を用いて算出した。耐熱分解性の指標として 5%重量減少温度 (T_{d5}) を IPC-TM-650 に準拠した方法で、示差熱-熱重量同時測定装置 (メトラ-トレド社製, TGA/DSC1, 昇温速度: 5°C/分) を用いて測定した。熱膨張係数 (α_1) は熱機械分析装置 (エスアイテクノロジー株式会社製, TMA/SS 6100, 昇温速度: 3°C/分) を用いて測定した。飽和吸湿率は 75mm×25mm×2.5mm の試験片を 85°C/85%RH 条件の恒温恒湿装置内で 300 時間処理して、その後の重量増加率から算出した。難燃性は UL-94 に準拠した方法で難燃性試験を行い評価した。

①-1.2.2. 硬化物の燃焼皮膜の構造解析

燃焼皮膜の構造解析としてラマンスペクトル測定 (RENISHAW 社製, RAMANSCOPE, 光源: Ar レーザー (514.2nm)) を用いてグラフアイト状構造の有無を検証した²⁾。

①-1.3. 硬化物試験片の作製

①-1.3.1. 硬化剤を用いた重付加型硬化物の作製

5章 5.2.3.1. で得られたエポキシ樹脂 (E-NEO), 5章 5.2.3.2. で得られたエポキシ樹脂 (E-NEO-G5) および, 5章 5.2.3.3. で得られたエポキシ樹脂 (E-NEO-G5-DS) の各々と, 硬化剤 A を用いて硬化物試験片を作製し, 評価に使用した。促進剤としてはトリフェニルホスフィン樹脂全重量に対して 1 重量% 用いた。

まずエポキシ樹脂と硬化剤 A の当量配合物を 140°C で熔融混合した後に, 促進剤を添加して均一混合した。これを冷却後に粉碎し厚みが 2.5mm となるような型枠に充填して, プレス成形機を用いて 150°C で 10 分間の条件で熱硬化させた。その後 175°C で 5 時間の条件で後硬化させた。比較検討用のエポキシ樹脂も同様の操作によって硬化させて試験片を作製した。

難燃性評価に限り, 硬化剤として硬化剤 B を用い, さらに熔融球状シリカを配合物全体に対して 80 重量% を加えた配合物を調製し, 上記と同様の条件で加熱硬化して得られた試験片を用いた。

第6章

①-1.3.2. 触媒を用いたエポキシ樹脂の自己重合型硬化物の作製

5章 5.2.3.1.項で得られたエポキシ樹脂 (**E-NEO**), 5.2.3.2.項で得られたエポキシ樹脂 (**E-NEO-G5**) および, 5.2.3.3.項で得られたエポキシ樹脂 (**E-NEO-G5-DS**) の各々と, 自己重合触媒 2-エチル-4-メチルイミダゾール (硬化剤 C) を用いて硬化物試験片を作製し, 評価に使用した。

130℃に溶融させたエポキシ樹脂に硬化剤 C を樹脂全重量に対して 1 重量%添加し均一混合した。これを冷却後に粉碎し厚みが 2.5mm となるような型枠に充填して, プレス成形機を用いて 150℃で 10 分間の条件で熱硬化させた。その後 175℃で 5 時間の条件で後硬化させた。比較検討用のエポキシ樹脂も同様な操作によって硬化させて試験片を作製した。

①-2. 結果と考察

①-2.1. 硬化物の基本物性

①-2.1.1. **E-NEO** の硬化物の基本物性

第5章の 5.2.3.1 項で合成された **E-NEO** (アルカリ性触媒法で合成した **NEO** をアルコール溶媒法にてエポキシ化したもの) の硬化物の基本物性を表 6-3, 表 6-4 に示す。

表 6-3. **E-NEO** 硬化物の基本物性 (T_g & T_{d5})

項目	単位	硬化剤	E-NEO	E-BPA	E-OCN	E-3FN	E-4FN
ガラス転移温度	DMA* (°C)	C	315	183	191	292	326
		A	221	136	183	200	236
5%重量減少温度(N ₂)	TGA** (°C)	A	394	389	372	373	379
5%重量減少温度 (Air)			398	394	382	384	384
架橋密度	(mmol/ mL)	A	2.1	1.9	8.2	5.1	8.9

*DMA: Heating rate 3°C / min, frequency=1Hz, under air

**TGA: Heating rate 5°C / min, under N₂ or Air 100mL/min

第 6 章

表 6-4. E-NEO 硬化物の基本物性 (その他の重要特性)

項目	単位	硬化剤	E-NEO	E-BPA	E-OCN	E-4FN
飽和吸湿率	85°C/85%RH, 300h (%)	A	1.3	1.4	1.6	2.3
熱膨張係数	TMA*, α_1 (ppm)	A	49	67	59	60
難燃性	UL-94 method	B	V-0	Burn-out	Burn-out	V-1
	Flaming time (sec.)	B	10			87

*TMA : Heating rate 3°C/min, Under N₂ 250mL/min, Range 60°C to 80°C, Load=88.8mN

①-2.1.2. E-NEO-G5 の硬化物の基本物性

第 5 章の 5.2.3.2 項で合成された **E-NEO-G5** (酸性触媒 + 中性アルカリ金属塩法で合成した **NEO-G5** をアルコール溶媒法にてエポキシ化したもの) の硬化物の基本物性を表 6-5, 表 6-6 に示す。

表 6-5. E-NEO-G5 硬化物の基本物性 (T_g & T_{d5})

項目	単位	硬化剤	E-NEO-G5	E-OCN	E-3FN	E-4FN
ガラス転移温度	DMA* (°C)	C	307	191	292	326
		A	213	183	200	236
5%重量減少温度(N ₂)	TGA** (°C)	A	395	372	373	379
5%重量減少温度 (Air)			398	382	384	384
架橋密度	(mmol/mL)	A	1.4	8.2	5.1	8.9

*DMA: Heating rate 3°C/min, frequency=1Hz, under air

**TGA: Heating rate 5°C/min, under N₂ or Air 100mL/min

第 6 章

表 6-6. E-NEO-G5 硬化物の基本物性 (その他の重要特性)

項目	単位	硬化剤	E-NEO-G5	E-OCN	E-4FN
飽和吸湿率	85°C/85%RH, 300h (%)	A	1.2	1.6	2.3
熱膨係数	TMA*, α1 (ppm)	A	48	59	60
難燃性	UL-94 method	B	V-0	Burn-out	V-1
	Flaming time (sec.)	B	10		87

*TMA : Heating rate 3°C / min, Under N₂ 250mL/min, Range 60°C to 80°C, Load=88.8mN

①-2.1.3. E-NEO-G5-DS の硬化物の基本物性

第 5 章の 5.2.3.3 項で合成された **E-NEO-G5-DS** (酸性触媒 + 中性アルカリ金属塩法で合成した **NEO-G5** を DMSO 溶媒法にてエポキシ化したもの) の硬化物の基本物性を表 6-7 に示す。

表 6-7. E-NEO-G5-DS 硬化物の基本物性 (T_g & T_{d5})

項目	単位	硬化剤	E-NEO (EE=247)	E-NEO-G5 (EE=265)	E-NEO-G5 DS (EE=249)
ガラス転移温度	DMA* (°C)	C	315	307	320
		A	221	213	231
5%重量減少温度(N ₂)	TGA** (°C)	A	394	395	397
5%重量減少温度 (Air)			398	398	401
架橋密度	(mmol/mL)	A	2.1	1.4	1.6

*DMA: Heating rate 3°C / min, frequency=1Hz, under air

**TGA: Heating rate 5°C / min, under N₂ or Air 100mL/min

第 6 章

①-2.2. 物理的耐熱性評価：硬化物のガラス転移温度

①-2.2.1. E-NEO の硬化物のガラス転移温度

DMA チャートを図 6-1 に示す。表 6-3 より T_g に着目すると架橋密度と T_g の関係が特異的で骨格由来の物理的耐熱性の高さが伺える。硬化剤としてフェノールノボラック樹脂（硬化剤 A）を用いた系では、**E-NEO** は多官能の **E-OCN** の僅かに 4 分の 1 の架橋密度にも関わらず 38°C 高い T_g を示し、**E-NEO** の 4.2 倍の架橋密度を有する **E-4FN** と比較しても差は 15°C 程度しかない。また、**E-NEO** と同様に 3 官能エポキシが主成分であるナフタレン型樹脂（**E-3FN**）との比較では、架橋密度が 2 分の 1 以下であるにもかかわらず 21°C 高い T_g を示した。

一方、イミダゾール触媒（硬化剤 C）による自己重合では、**E-NEO** は **E-OCN** より 120°C 以上高い T_g を示した。このように架橋密度が低いながら高耐熱性が発現する理由としては、エーテル体構造以外に存在する、核と直接結合を形成している構造の剛直性の寄与が考えられる。

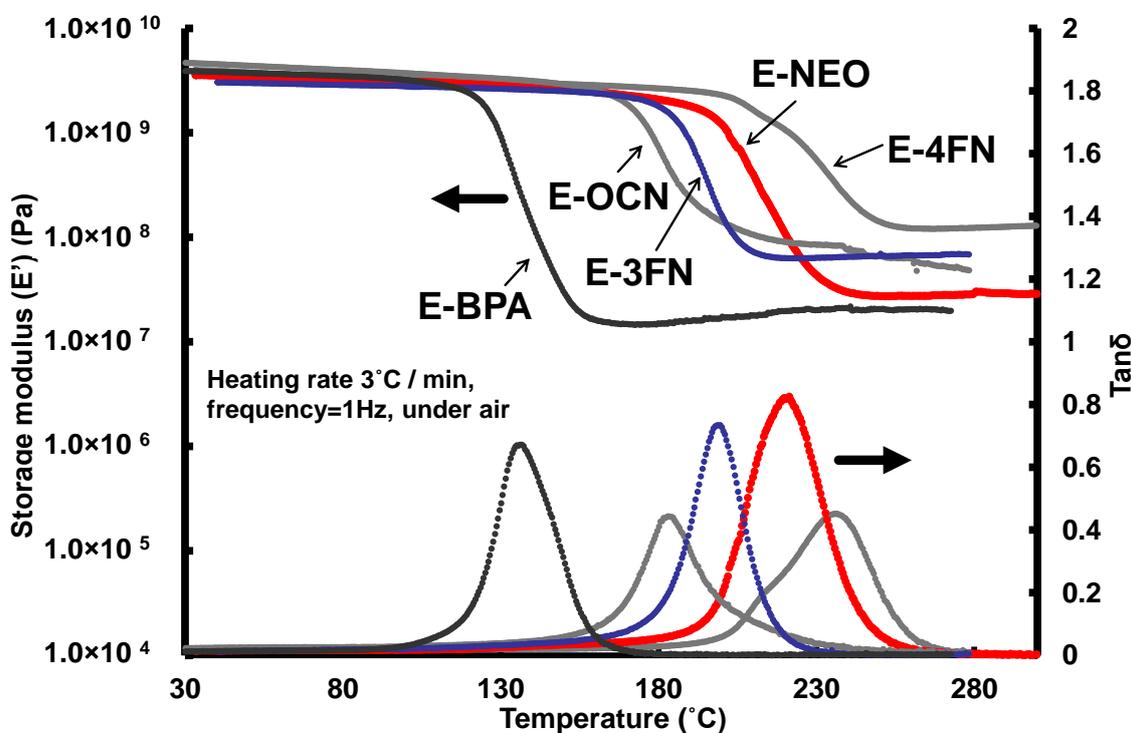


図 6-1. E-NEO 硬化物の DMA チャート(貯蔵弾性率と $\tan \delta$)

第 6 章

①-2.2.2. E-NEO-G5 の硬化物のガラス転移温度

DMA チャートを図 6-2 に示す。表 6-5 に示した T_g と架橋密度に着目すると、先の **E-NEO** と同様の傾向が確認できた。具体的には硬化剤としてフェノールノボラック樹脂（硬化剤 A）を用いた系では、**E-NEO-G5** は多官能エポキシ樹脂である **E-OCN** の 6 分の 1 の架橋密度にも関わらず 30°C 高い T_g を示し、架橋密度と T_g の関係が従来型のエポキシ樹脂とは異なり、ナフチレンエーテル骨格由来の耐熱性の高さが発現していることが分かる。また、**E-NEO-G5** と同様に 3 官能エポキシが主成分であるナフタレン型樹脂（**E-3FN**）との比較では、架橋密度が 3 分の 1 以下であるにもかかわらず 13°C 高い T_g を示した。さらに、**E-NEO-G5** の 6 倍の架橋密度を有するナフタレン型エポキシ樹脂（**E-4FN**）と比較しても T_g の差は 23°C 程度しかなかった。

一方、イミダゾール触媒（硬化剤 C）による自己重合では、**E-NEO-G5** は **E-OCN** より 110°C 以上高い T_g を示した。このように架橋密度が低いながら高耐熱性が発現する理由としては、エーテル体構造以外に存在する、核と直接結合を形成している構造の剛直性の寄与が考えられる。図 6-3 に硬化剤 C による自己重合物の T_g と硬化剤 A を用いた硬化物の T_g との差を示す。**E-OCN** と硬化剤 A（フェノールノボラック樹脂）は類似した構造を有しているため、硬化剤 C による自己重合物と硬化剤 A を用いた硬化物との T_g の差は僅か 8°C であったが、ナフタレン骨格を有する **E-NEO-G5** および **E-4FN** では自己重合物の方が硬化剤 A を用いた硬化物より 90°C 以上高い T_g となった。この結果からも、**E-NEO-G5** が骨格由来の高い物理的耐熱性を有していることが分かる。

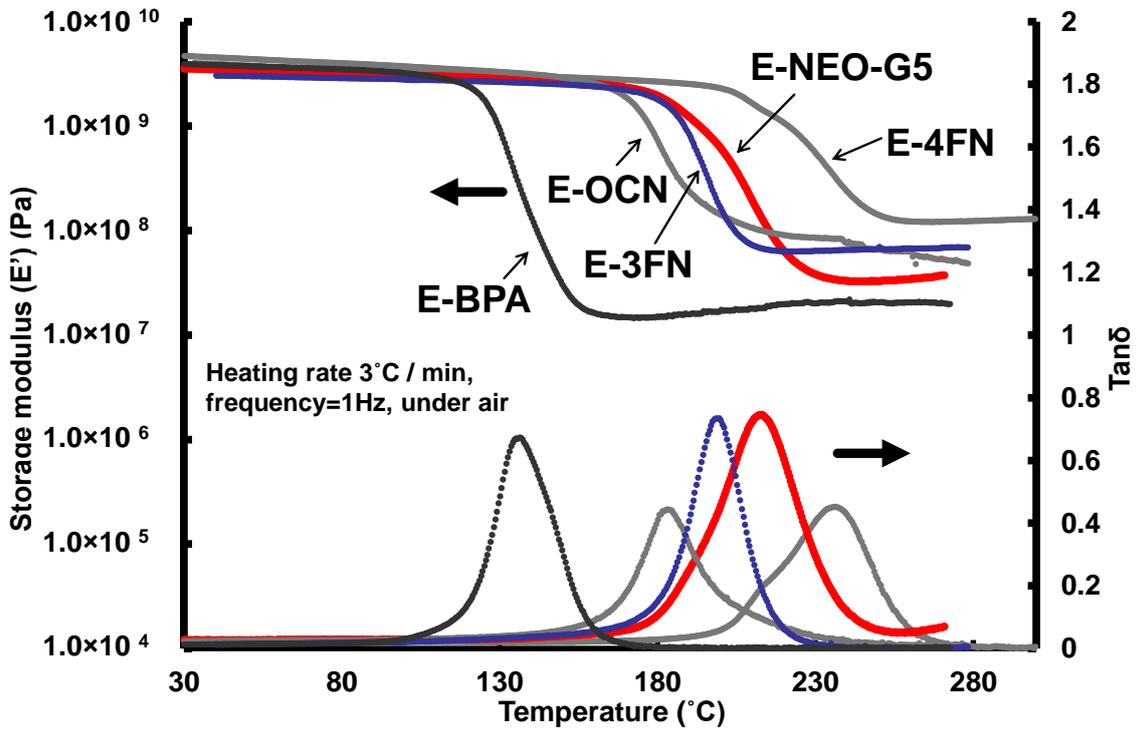


図 6-2. E-NEO-G5 硬化物の DMA チャート(貯蔵弾性率と $\text{tan}\delta$)

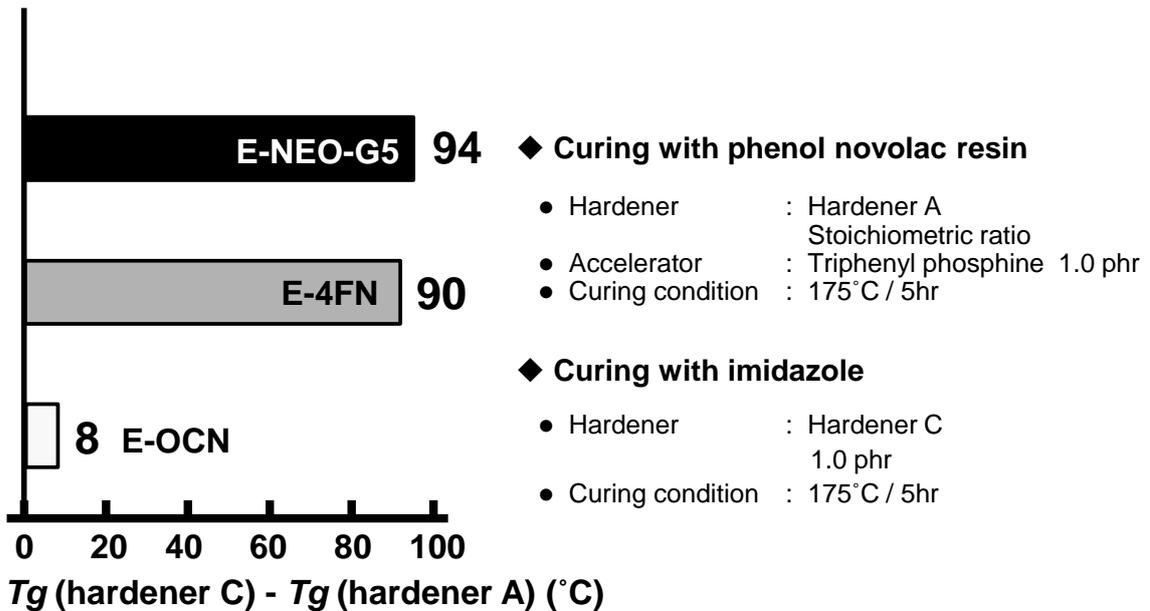


図 6-3. イミダゾールによる自己重合物とフェノールノボラック硬化物の T_g 差

第 6 章

①-2.2.3. E-NEO-G5-DS の硬化物のガラス転移温度

NEO-G5 を原料中間体とし、一般的なアルコール溶媒法によりエポキシ化した E-NEO-G5 と DMSO 溶媒法にてエポキシ化した E-NEO-G5-DS の硬化物性を表 6-7 に比較した。硬化剤としてフェノールノボラック樹脂（硬化剤 A）を用いた系では、E-NEO-G5-DS は E-NEO-G5 と比較して 18℃ 高い T_g を示し、イミダゾール触媒（硬化剤 C）による自己重合では、E-NEO-G5-DS は E-NEO-G5 より 13℃ 高い T_g を示した。

これら T_g の向上理由としては、エポキシ当量の低下により官能基濃度が 1.1 倍となり、これに起因して架橋密度が 1.1 倍に増加したためと考えられる。第 2 章の 2.4.2.5.1. で示したノボラック型の多官能エポキシ樹脂の例（同一の原料中間体を用いた場合、エポキシ化条件にて官能基濃度を変化させても架橋密度および T_g に大きな差が生じない）と異なり、E-NEO-G5 は 2 官能成分を約 3 分の 1 含有していることが、硬化物の T_g に差が生じた理由と考える（第 2 章の図 2-57 に示すように、2 官能型エポキシ樹脂の官能基濃度は硬化物架橋密度に強く影響をおよぼす）。

更に、ほぼエポキシ当量と同じ E-NEO と比較してもガラス転移温度が向上していることから、中間体である NEO と NEO-G5 の構造に差があると考えられる。つまり 6 量体以上の高核体数構造を殆ど含有しない NEO に対して、NEO-G5 の骨格中の 6 量体以上の高核体数構造に核と直接結合を形成している構造の割合が高いため、より剛直な架橋構造を形成すると考えられる。

データが少ないので明確には言えないが、第 2 章の図 2-32（次ページに転記）より、同じ架橋密度の向上でも、官能基濃度を高める手法（プロット A~G）と比較して、官能基数を高める手法（プロット a~d）の方が、ガラス転移温度が向上する割合が高いことが伺える。これが正しいと仮定すると、官能基濃度が同等の E-NEO-G5-DS と E-NEO とを比較すると、官能基数が多い E-NEO-G5-DS の方が、架橋密度の絶対値は多少低くても、高いガラス転移温度を発現するのかもしれない。

第 6 章

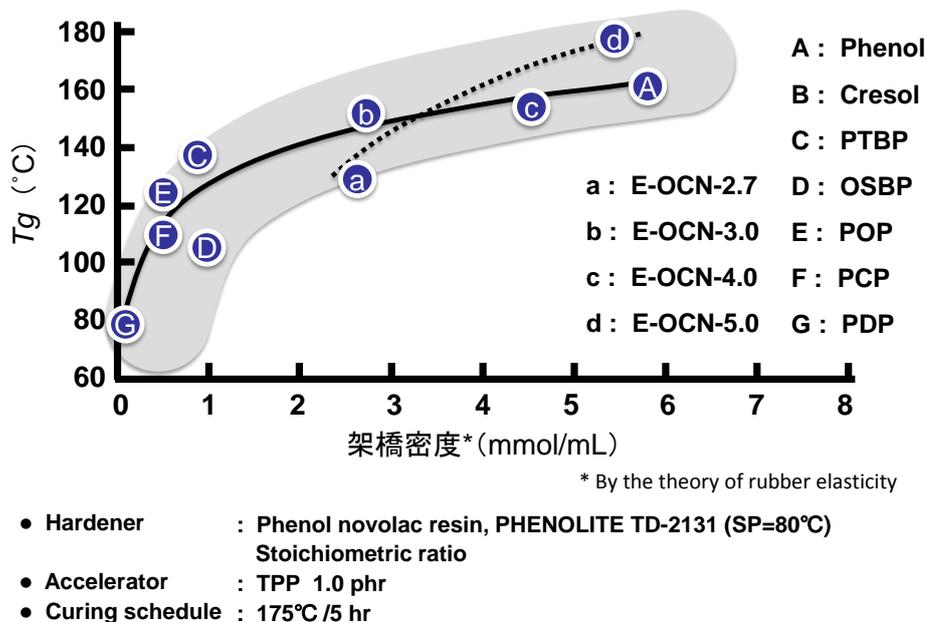


図 2-32. ノボラック型エポキシ樹脂硬化物の架橋密度とガラス転移温度の関係
(第 2 章より転記)

図 6-4 に第 2 章で得た各種アルキルフェノールノボラック型エポキシ樹脂に加え、各種ナフチレンエーテルオリゴマー型エポキシ樹脂および本章の比較の特殊エポキシ樹脂の架橋密度とガラス転移温度の関係を示す。全体的に非常に良い相関関係が認められる。ナフタレン骨格を有する I や H は、全体の群の相関より、高いガラス転移温度を発現していることがわかる。更にナフチレンエーテルオリゴマー型エポキシ樹脂は **E-NEO**, **E-NEO-G5**, **E-NEO-G5-DS** とともに特異的な場所（それぞれのプロットを **E-NEO**, **G5** および **G5-DS** と表示）に存在することが示され、ナフタレン骨格の他のエポキシ樹脂を含めても構造の剛直性が極めて高いことが分かった。

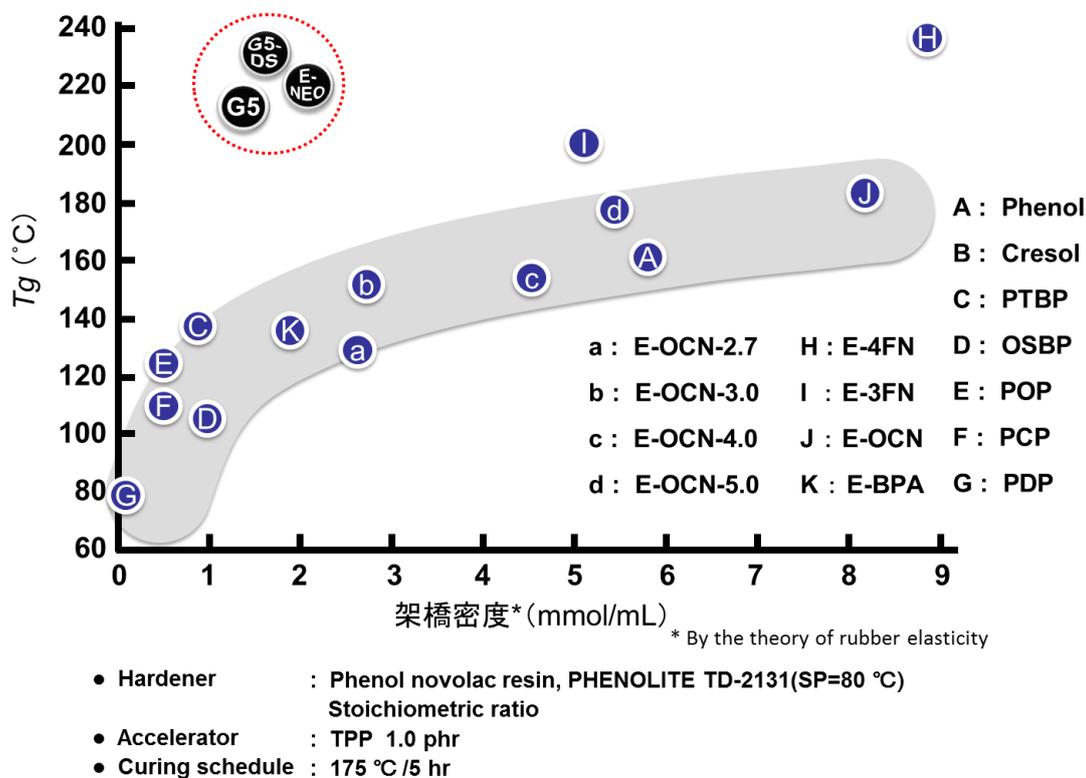


図 6-4. 様々なエポキシ樹脂硬化物の架橋密度とガラス転移温度の関係とナフチレンエーテルオリゴマー型エポキシ樹脂のそれの比較

①-2.3. 物理的耐熱性評価：硬化物の熱膨張係数

表 6-4 および表 6-6 に示す通り，**E-NEO** および **E-NEO-G5** とともに，低熱膨張係数 ($\alpha 1$) を示しており，主鎖中のナフタレン骨格に基づくスタッキング効果が寄与しているものと考えられる。**E-NEO** の硬化物の TMA チャートを図 6-6 に，**E-NEO-G5** の硬化物の TMA チャートを図 6-7 に示す。図 6-8 に第 2 章で得た各種アルキルフェノールノボラック型エポキシ樹脂に加え，各種ナフチレンエーテルオリゴマー型エポキシ樹脂および本章の比較の特殊エポキシ樹脂の架橋密度と熱膨張係数 ($\alpha 1$) の関係を示す。データが 2 点のみなので明言は出来ないが，**E-NEO** と **E-NEO-G5** を比較すると，架橋密度が低い **E-NEO-G5** の方が，より低い熱膨張係数を発現しており，これは架橋密度の減少が自由体積を縮小させた効果の可能性がある。即ち，冷却時に十分な架橋構造の充填が行われた上で，ナフタレン骨格の $\pi \cdot \pi$ スタッキングによる分子間相互作用が，より強く発現し，分子振動が抑制された結果，熱膨張率 ($\alpha 1$) が低下

第6章

したと推測される。一方、他のエポキシ系は、架橋密度の減少から自由体積が縮小しても、加熱に対する分子間の振動抑制機能が無いため、直ぐに大きく膨張してしまうのであろう。

以下、熱膨張性と内部応力および密着性について述べる。 α_1 および α_2 は両方ともに重要な因子であるが、冷熱サイクルで起きる界面応力を下げ、密着性を高めるには、 α_1 の低減が有効である。なぜなら、ゴム状態では硬化物の弾性率が低いため、 α_2 収縮が応力にならず、硬化物がそのガラス転移温度まで冷却された時点から内部応力は発生しはじめ、その後急速に増加する、即ち硬化物はガラス状態で弾性率が高いため、 α_1 収縮が大きな応力になるからである³⁾。

エポキシ樹脂硬化物の内部応力は、硬化あるいは冷却の過程で樹脂の収縮が何からの理由で拘束されたときに発生し、この応力が接着力を上回ると剥離などが生じる。内部応力は、『ガラス転移温度』と、『(T_g 以下の)熱膨張係数(正確には基材との熱膨張係数差)]および『 T_g 以下の弾性率』の3物性を支配因子とする。即ち、ガラス状領域の収縮のすべてが拘束されると仮定すると内部応力は以下で算出される³⁾。

$$\text{内部応力 } \sigma = \int_{T_g}^{\text{r.t.}} E(\alpha_e - \alpha_s) dT$$

E : 硬化物の T_g 以下の引っ張り弾性率

α_e : 硬化物の T_g 以下の熱膨張係数 (α_1)

α_s : 基材の熱膨張係数

T_g : 硬化物のガラス転移温度

以上より、一般的には高ガラス転移温度を付与する硬化物は(拘束を受ける温度領域が長くなるため内部応力が強くなり)密着性が悪くなる傾向があるが、**E-NEO** および **E-NEO-G5** は低い α_1 を硬化物に付与するため、内部応力が蓄積されにくく、冷熱サイクル条件下でも高い密着性が期待できる。

一方、同じナフタレン骨格を有する **E-4FN** (図 6-8 中の H) の熱膨張率が高い理由は、非常に高い架橋密度由来の拘束力でスタッキング効果が発現できないと考えられ、密着性の観点からは不利である。

少し詳しく熱膨張機構について述べる。物質が膨張する機構は大きく2つに大別されている。原子間の振動と分子間の振動である⁴⁾。

原子間の振動は非調和格子振動と呼ばれ、加熱により原子間の振幅距離が、縮み方向より伸び方向で上回った時点で、原子間平均距離が大きくなり、体積膨張として観測される(一方、低温領域でも原子間は振動しているが、これは伸縮の距離が同じ調和格子振動なので体積膨張とし

第6章

て観測されない)。図 6-5 に図解を示す。

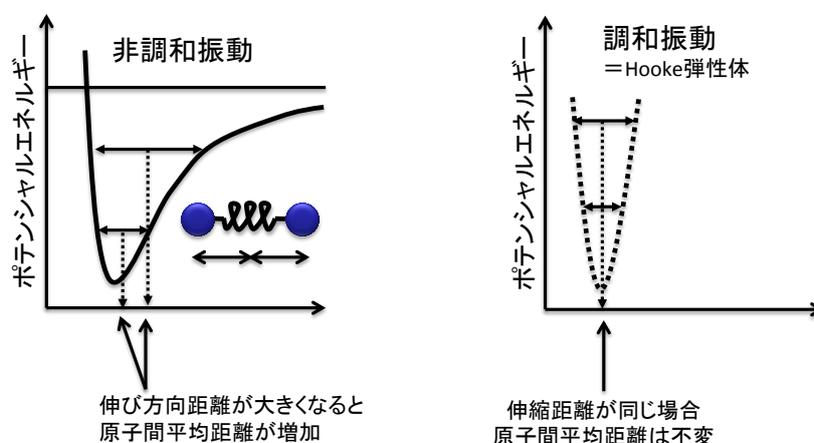


図 6-5. 非調和振動と調和振動の図解

分子間の振動は側鎖などの振動やマイクロブラウン運動により発生し、この分子が振動する結果として分子間の運動空間（＝自由体積）が増加し体積膨張として観測される。

一般に結晶やガラス，ダイヤモンドのような均一で剛直な構造では非調和格子振動による体積膨張が支配的であり，液体や気体では，自由体積増加による体積膨張が支配的である。

一方，エポキシ樹脂硬化物のように非結晶高分子の場合，ガラス転移温度前後で，その膨張機構は大きく異なる。 T_g 以下の $\alpha 1$ 領域では，主鎖のマイクロブラウン運動が抑制されているため，非調和格子振動の影響が強い。ただし，側鎖部分や van der Waals 力などの分子間力の弱い部分は振動するため自由体積増加の因子も，ある程度は影響する。 T_g 以上の $\alpha 2$ 領域では，非調和格子振動の増加に加え，主鎖のマイクロブラウン運動による自由体積の増加が加わるため， $\alpha 2$ は $\alpha 1$ より大きな膨張率として観測される。

ダイヤモンド構造のような対称性の高い高次構造をエポキシ樹脂硬化物に付与することは非常に困難であるため，エポキシ樹脂硬化物の熱膨張係数（ $\alpha 1$ ）低減手法は，上記で“ある程度は影響する”と述べた自由体積の増加抑制につながる分子間力の強化が主流となっている。このような例として，ナフタレン骨格を有するエポキシ樹脂硬化物は低熱膨張係数を示すことが報告されており，多環芳香環の π - π スタッキングにより高分子鎖の充填密度が増加し，自由体積が減少するためであると考察されている^{5), 6)}。ただし，抜本的に $\alpha 1$ を大幅に低下させるためには，非調和格子振動を抑制できる高次構造の付与の開発が必要であろう。

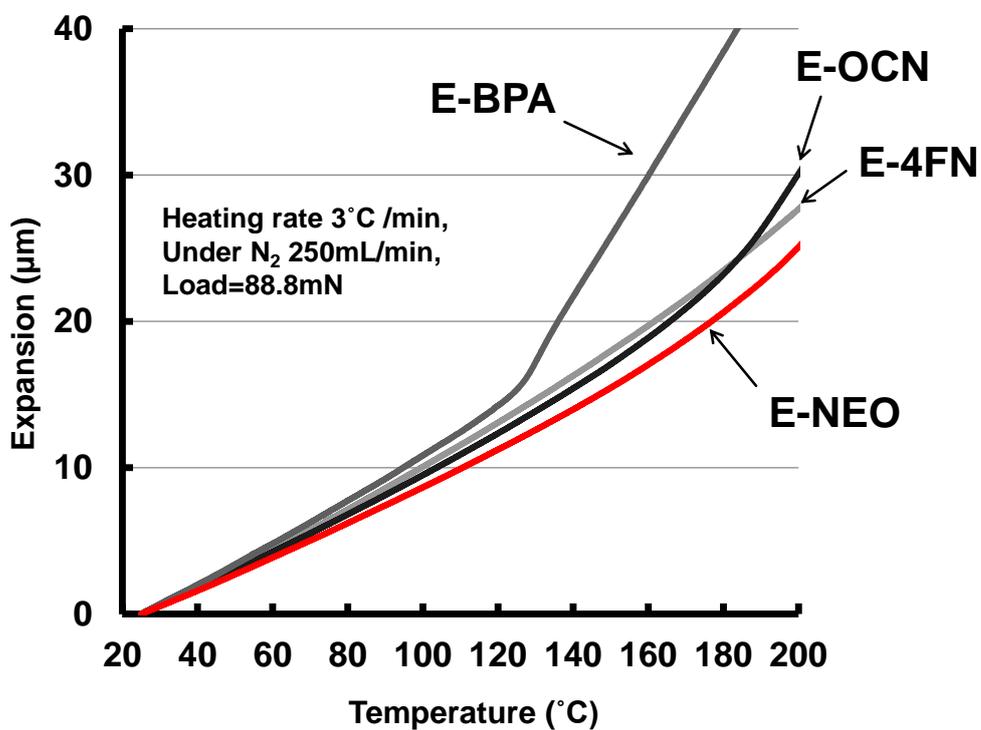


図 6-6. E-NEO 硬化物の TMA チャート

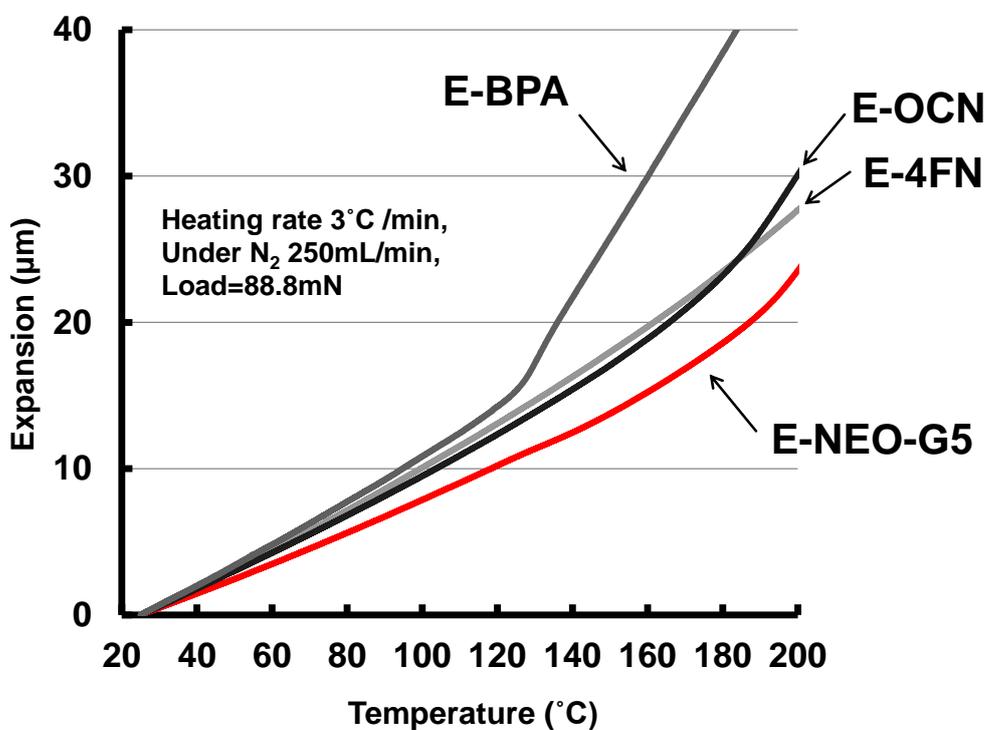
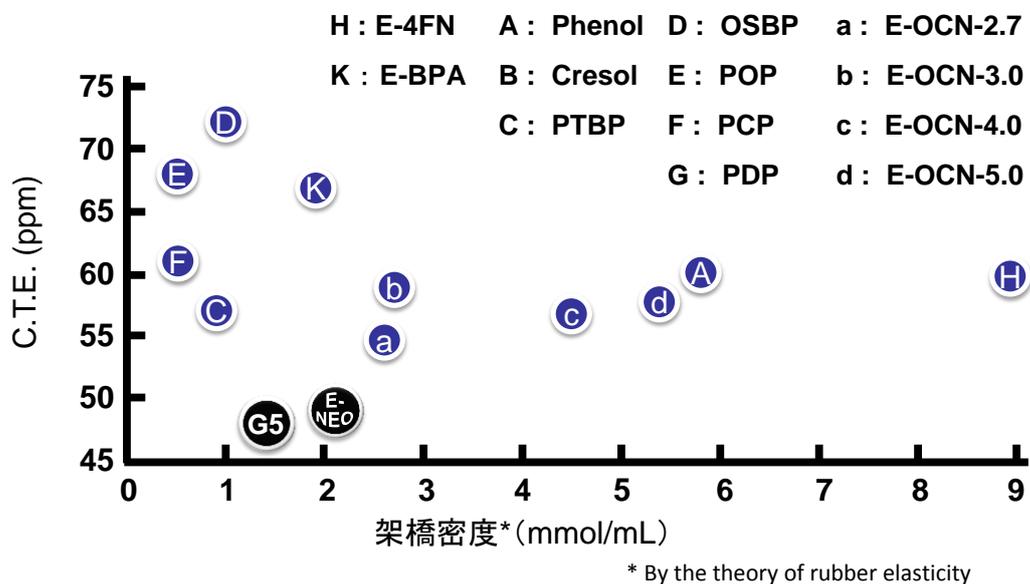


図 6-7. E-NEO-G5 硬化物の TMA チャート

第 6 章



- Hardener : Phenol novolac resin, PHENOLITE TD-2131 (SP=80 °C)
Stoichiometric ratio
- Accelerator : TPP 1.0 phr
- Curing schedule : 175 °C /5 hr

図 6-8. 様々なエポキシ樹脂硬化物の架橋密度と熱膨張係数 (α_1) の関係とナフチレンエーテルオリゴマー型エポキシ樹脂のそれの比較

①-2.4. 化学的耐熱性評価：5%重量減少温度を指標とした耐熱分解性

表 6-3 , 表 6-5 および表 6-7 に各エポキシ樹脂硬化物の窒素雰囲気下および空気中での 5%重量減少温度を示す。**E-NEO**, **E-NEO-G5** および **E-NEO-G5-DS** は他のエポキシ樹脂と比較してこれらの値が高く, 優れた化学的耐熱性を有していることが分かる。一般的な高 T_g 化の手法である架橋密度の増強を行った場合は, 熱分解しやすいグリシジルエーテル由来の脂肪族エーテル酸素の濃度が高まるため, 化学的耐熱性が低下するケースが多いが⁷⁾, **E-NEO**, **E-NEO-G5** および **E-NEO-G5-DS** はその低い架橋密度と剛直な主鎖構造に基づき, 優れた化学的耐熱性と物理的耐熱性を兼備している。

E-NEO 硬化物の TGA チャートを図 6-9 に, **E-NEO-G5** 硬化物の TGA チャートを図 6-10 に示す。図 6-11~図 6-13 に第 2 章で得た各種市販のエポキシ樹脂硬化物に関する「5%重量減少温度」と「グリシジルエーテ

第6章

ル基とフェノール性水酸基との架橋反応により生じる脂肪族エーテル酸素の濃度（当量配合比率などからの計算値）」との関係に、**E-NEO**、**E-NEO-G5** および **E-NEO-G5-DS** をプロットしたものを示す（略字と構造の関係は第2章の図2-53を参照）。

図6-11～図6-13より、5%重量減少温度は分解の基点となる脂肪族エーテル酸素濃度におおむね依存していることが分かるが、分解し易いメチレン結合を有するナフタレン型の **E-3FN** やフェノール核にメチル基を有するエポキシ樹脂では、脂肪族エーテル酸素濃度の寄与以上に、化学的耐熱性が低下していることが伺える。

これに対して各ナフチレンエーテルオリゴマー型エポキシ樹脂の硬化物は、硬化剤と架橋部位以外の構造が、強固なナフタレン環と耐熱分解性に優れる芳香族性のエーテル酸素および直接結合のみであるため、高い化学的耐熱性を発現していると考えられる。

ナフチレンエーテルオリゴマー型エポキシ樹脂同士を比較すると、**E-NEO-G5-DS** は同じ原料中間体を用いた **E-NEO-G5** と比較して、5%重量減少温度が2～3℃向上した。このように分解し易いグリシジル基濃度が増加したにも関わらず耐熱分解性が向上した理由は不明であるが、架橋密度の補強効果や、架橋点の周辺に位置する構造の耐熱分解性の関係から、エーテル酸素の分解性も改善されるのかもしれない。

一方、ほぼグリシジル基濃度が等しい **E-NEO** と比較しても、**E-NEO-G5-DS** は、ガラス転移温度および5%重量減少温度が向上しているが、これは原料中間体のナフチレンエーテルの構造に差があると考えられる、つまり6量体以上の高核体数構造を殆ど含有しない **NEO** に対して、**NEO-G5** の骨格中の6量体以上の高核体数構造に核と直接結合を形成している構造の割合が高いことが耐熱分解性に有利に機能した可能性がある。

各ナフチレンエーテルオリゴマー型エポキシ樹脂は、ガラス転移温度と5%重量減少温度の関係も特異的で、図6-14より高いガラス転移温度と優れた耐熱分解性を兼備していることがわかる。

尚、ナフチレンエーテルオリゴマー型エポキシ樹脂硬化物の熱分解性に関しては、TGAを用いた Flynn-Wall-Ozawa 法による寿命予想および熱分解ガスの捕集分析などを基にした、更に詳しい検討を後に議論する。

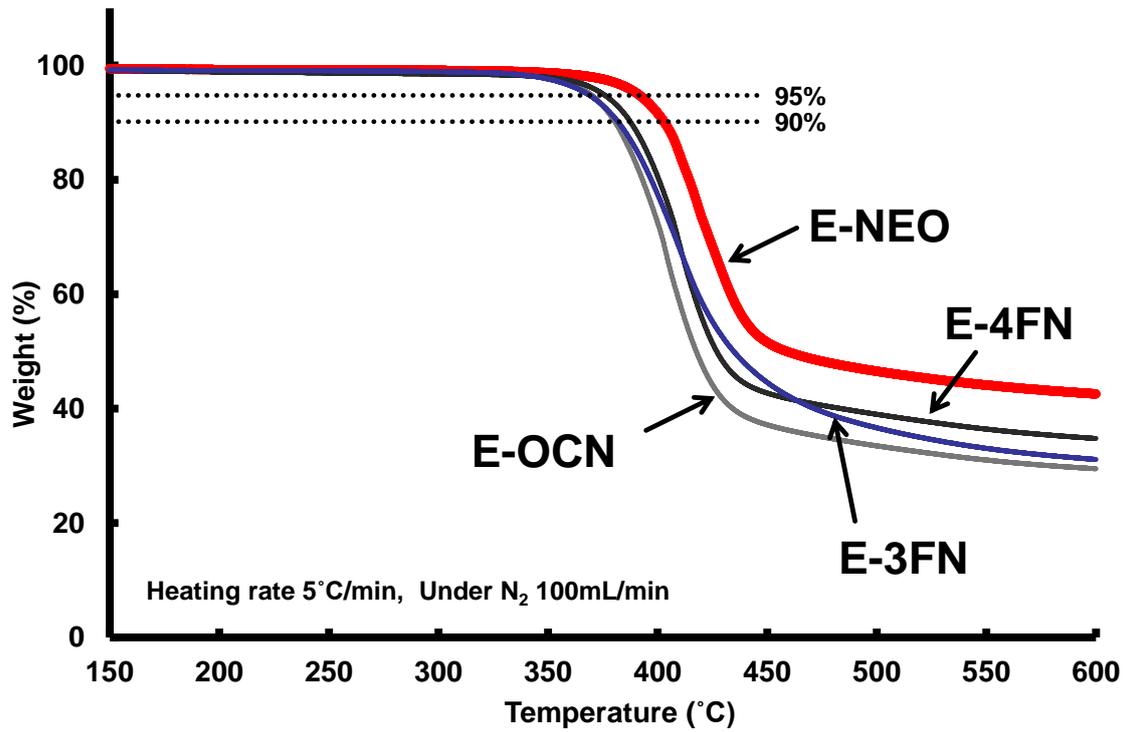


図 6-9. E-NEO 硬化物の TGA チャート

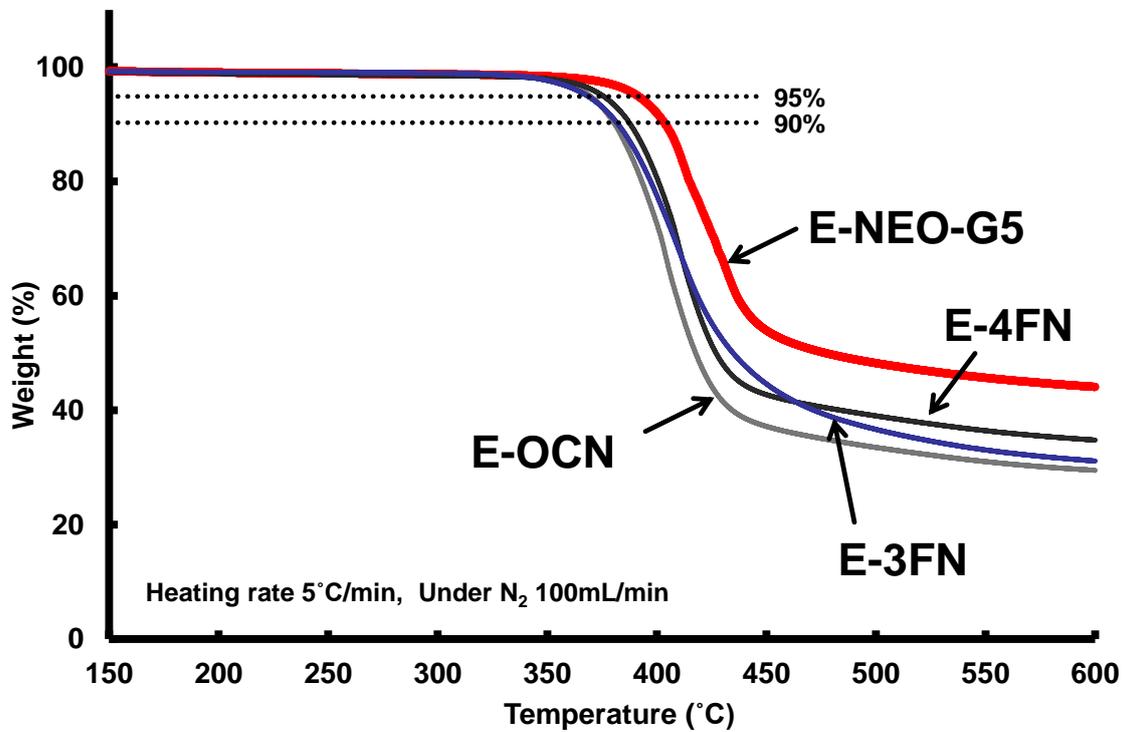


図 6-10. E-NEO-G5 硬化物の TGA チャート

第 6 章

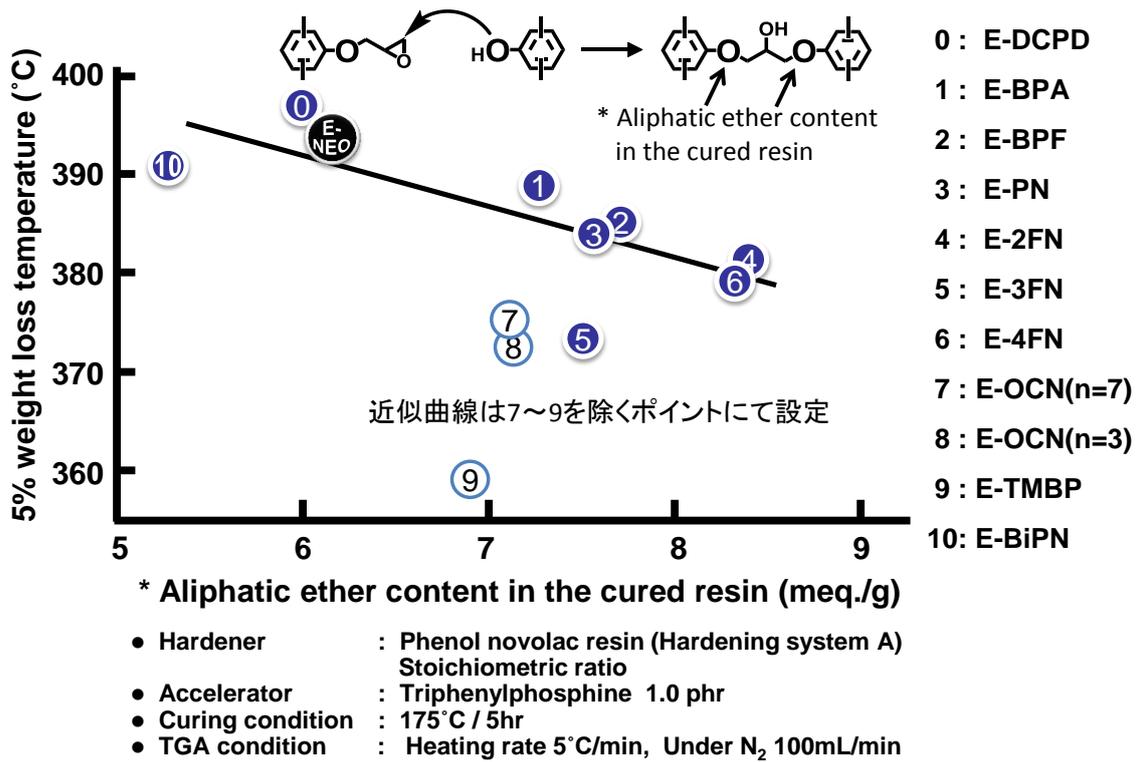


図 6-11. 各種エポキシ樹脂硬化物と E-NEO 硬化物の 5%重量減少温度とエポキシ架橋由来のエーテル濃度の関係

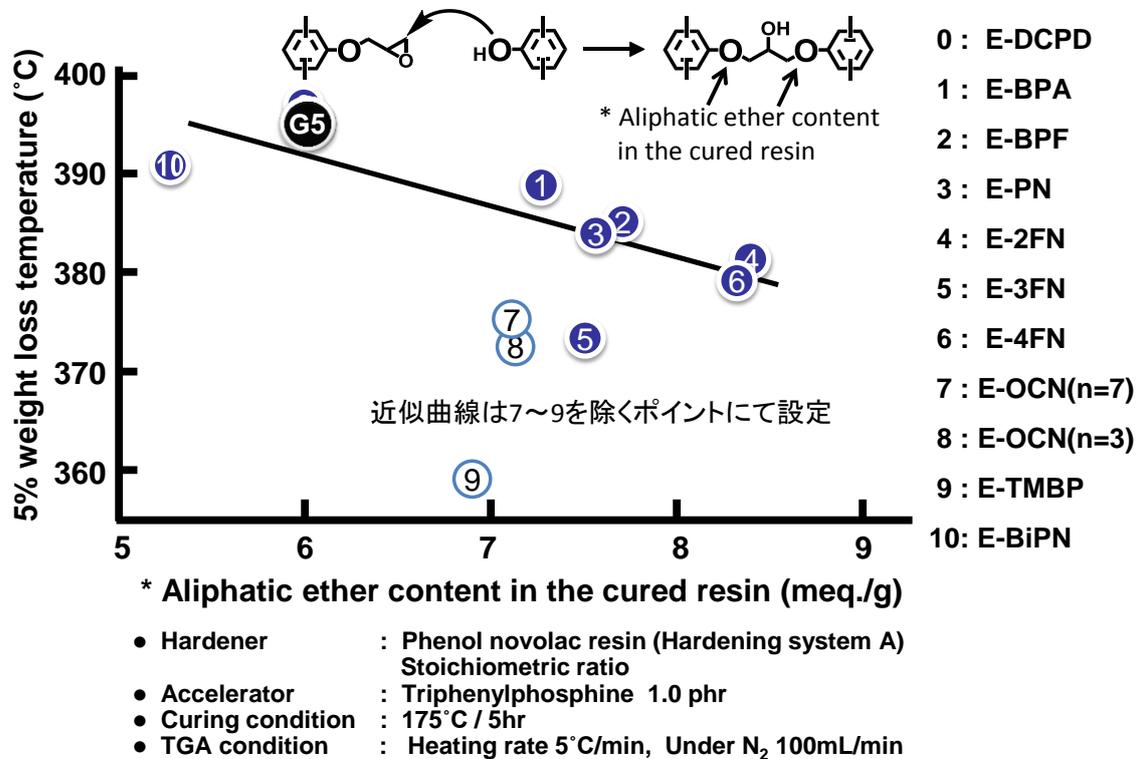


図 6-12. 各種エポキシ樹脂硬化物と E-NEO-G5 硬化物の 5%重量減少温度とエポキシ架橋由来のエーテル濃度の関係

第 6 章

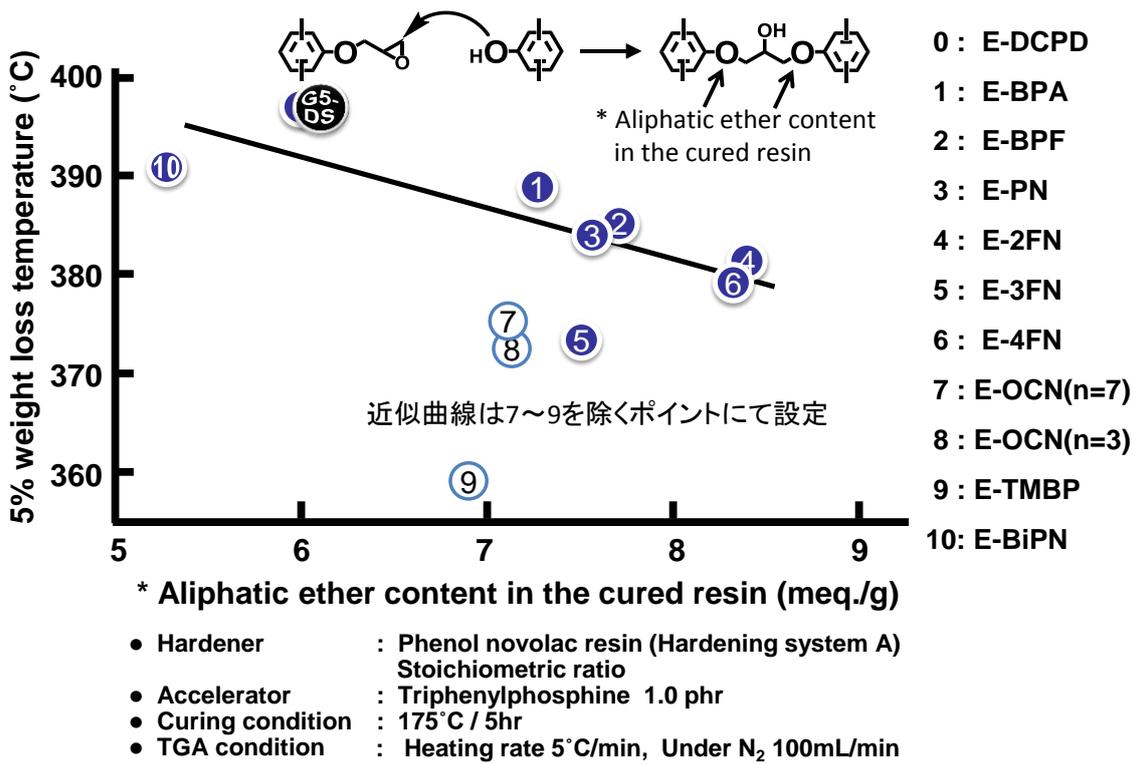


図 6-13. 各種エポキシ樹脂硬化物と E-NEO-G5-DS 硬化物の 5%重量減少温度とエポキシ架橋由来のエーテル濃度の関係

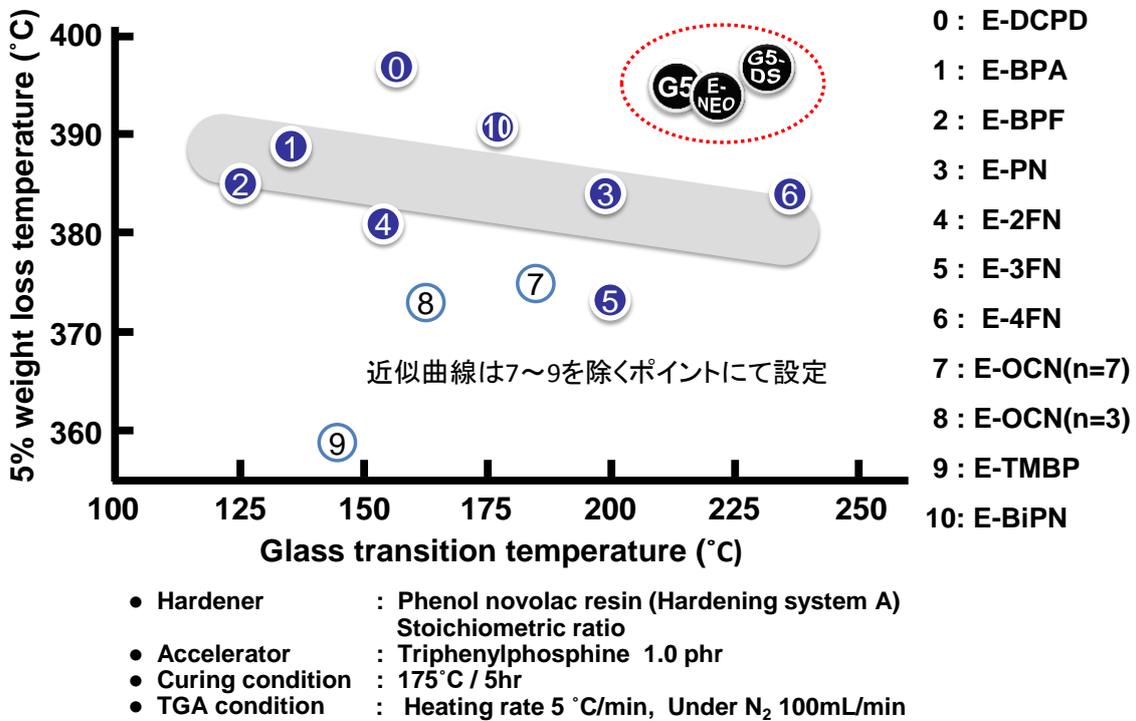


図 6-14. 各種エポキシ樹脂硬化物の T_g と 5%重量減少温度の関係と ナフチレンエーテルオリゴマー型エポキシ樹脂のそれの比較

第6章

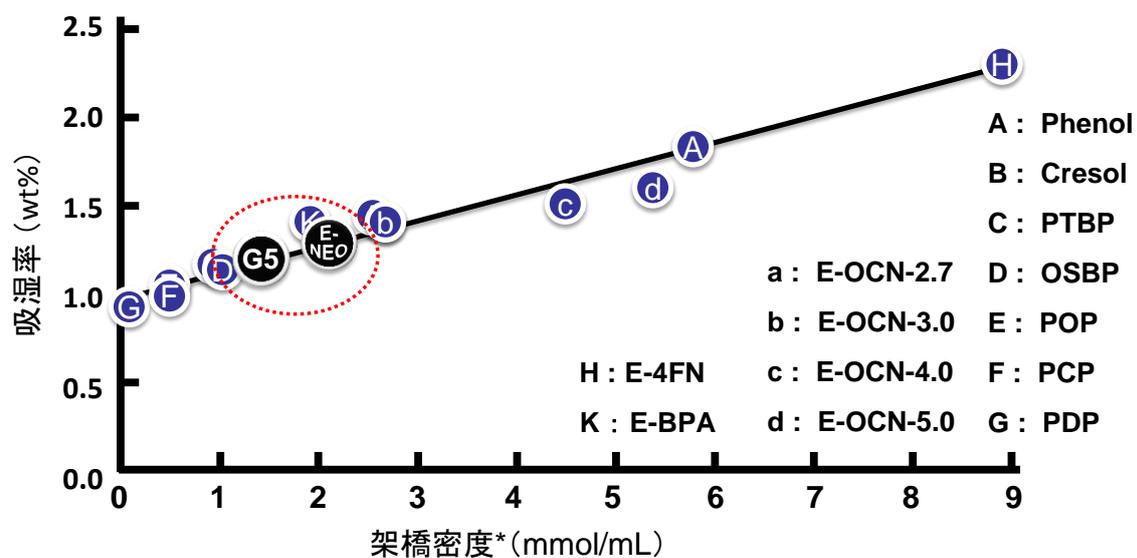
①-2.5. その他の重要特性：吸湿性

表 6-4 および表 6-6 に各エポキシ樹脂硬化物の飽和吸湿率を示す。一般的に高耐熱型エポキシ樹脂は、極性基濃度理論や自由体積理論によって裏付けられるように吸湿特性の悪いものが多いが^{8), 9)}、表 6-4 および表 6-6 に示した通り **E-NEO** および **E-NEO-G5** の吸湿率は **E-OCN** および **E-4FN** よりも小さく、通常の傾向とは反する特性を示した。図 6-15 に第 2 章で得た各種アルキルフェノールノボラック型エポキシ樹脂に加え、各種ナフチレンエーテルオリゴマー型エポキシ樹脂および本章の比較の特殊エポキシ樹脂の硬化物の T_g と吸湿率との関係を示す。長鎖のアルキル基を有するノボラック型エポキシ樹脂はアルキル基の希釈効果によって硬化物中の水酸基濃度 (= 極性基濃度) が減少するため低吸湿性を発現するが、これと同時に架橋密度が減少して T_g が低下する。この関係はナフタレン型の **E-4FN** (図 6-15 中の H) も同様であるが、**E-NEO** および **E-NEO-G5** (図 6-15 中の **E-NEO** および **G5**) は架橋密度が低い (= 架橋点に生成する水酸基濃度が低い) ながら骨格由来の高 T_g を発現するため、高耐熱性と低吸湿性を両立する稀少なエポキシ樹脂となる。

図 6-16 に第 2 章で得た各種アルキルフェノールノボラック型エポキシ樹脂および本章の比較の特殊エポキシ樹脂の硬化物中の水酸基濃度と飽和吸湿率の関係を、図 6-17 に同じく硬化物の架橋密度と飽和吸湿率の関係を示し、それぞれに **E-NEO** および **E-NEO-G5** のプロットを置いた。

図 6-16 および図 6-17 に示した通り、各ナフチレンエーテルオリゴマー型エポキシ樹脂硬化物の水酸基濃度と飽和吸湿率の関係、および架橋密度と飽和吸湿率の関係は、様々なエポキシ樹脂のそれらと同じであり、非常に良い相関が認められた。即ち、フチレンエーテルオリゴマー型エポキシ樹脂が付与する低吸湿特性は、「ナフタレン環の疎水性」などという特別な機構では無く、官能基濃度が低いことから硬化物中の水酸基濃度が減少し、架橋密度が低いことから自由体積が縮小していることに起因しているものと考えられる。

第 6 章



* By the theory of rubber elasticity

- Hardener : Phenol novolac resins, PHENOLITE TD-2131 (SP=80 °C)
Stoichiometric ratio
- Accelerator : TPP 1.0 phr
- Curing schedule : 175 °C /5hr ● Moisture condition : 85 °C /85%RH 300hr

図 6-17. 各種エポキシ樹脂硬化物の架橋密度と飽和吸湿率の関係と
ナフチレンエーテルオリゴマー型エポキシ樹脂のそのの比較

①-2.6. その他の重要特性：難燃性

表 6-4 および表 6-6 に各エポキシ樹脂硬化物の難燃性試験の結果を示す。**E-OCN** が UL-94 試験で燃焼し、ナフタレン骨格を有する **E-4FN** でも V-1 級の難燃性であるのに対し、**E-NEO** および **E-NEO-G5** は V-0 級の優れた難燃性を示した。また、試験後の **E-NEO** および **E-NEO-G5** 試験片の燃焼部分には大きな発泡痕（燃焼皮膜）が観察された。図 6-18 に試験後の **E-NEO** 試験片の写真を示す。自己消火の様子および大きな発泡痕から、この難燃機構は「炭化層速形成型」（燃焼初期に強固な炭化層が形成される→可燃性ガスの噴出を封じ込める→燃焼停止）と考えられる。

炭化層が速やかに形成される理由については、ポリフェニレンエーテル分野で提唱されている難燃理論（転位による炭化層形成）¹⁰⁾ と上記の実験データを結びつけることによって、「燃焼開始とともにナフチレンエーテル結合が解離，再結合を繰り返しグラファイト状の炭化層が早期に形成されるため」と推定した（図 6-19）。すなわち，ナフタレン構造に挟まれたエーテル結合が難燃性向上に重要な役割を果たしているものと考えられる。

発泡痕のラマンスペクトルにおいてグラファイト状構造を示唆する sp^2 炭素（ 1595 cm^{-1} : G-band）およびダイヤモンド状構造を示唆する sp^3 炭素（ 1372 cm^{-1} : D-band）の存在が確認されており（図 6-20），上記仮説を裏付けている。

図 6-21 に，一般的なエポキシ樹脂硬化物の燃焼時間とガラス転移温度の関係を示し，**E-NEO** のプロットを置く。エポキシ樹脂硬化物は，燃えやすいエポキシ基由来の脂肪族結合を有しているため本質的に燃えやすい。従って難燃化の分子設計としては燃えにくい芳香族構造で燃えやすいエポキシ基を希釈する方法が有効であるが，架橋密度の減少を引き起こすため同時に T_g が低下する¹¹⁾。従って一般的に難燃性と T_g は相反関係にあるが，**E-NEO** および **E-NEO-G5** では優れた難燃性と高い物理的耐熱性を両立させることに成功した。



図 6-18. 難燃試験後の E-NEO 硬化物の発泡痕 (燃烧皮膜)

Naphthylene-ether accelerate “Char Forming”

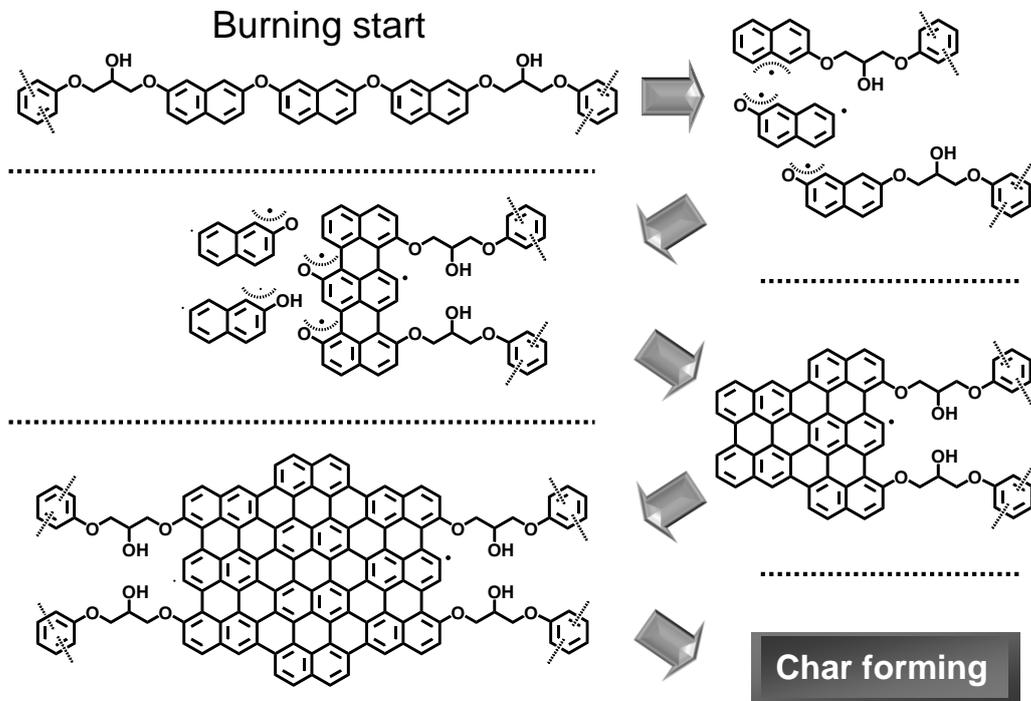


図 6-19. 自消機構：ナフチレンエーテル結合が炭化層の形成を加速

第 6 章

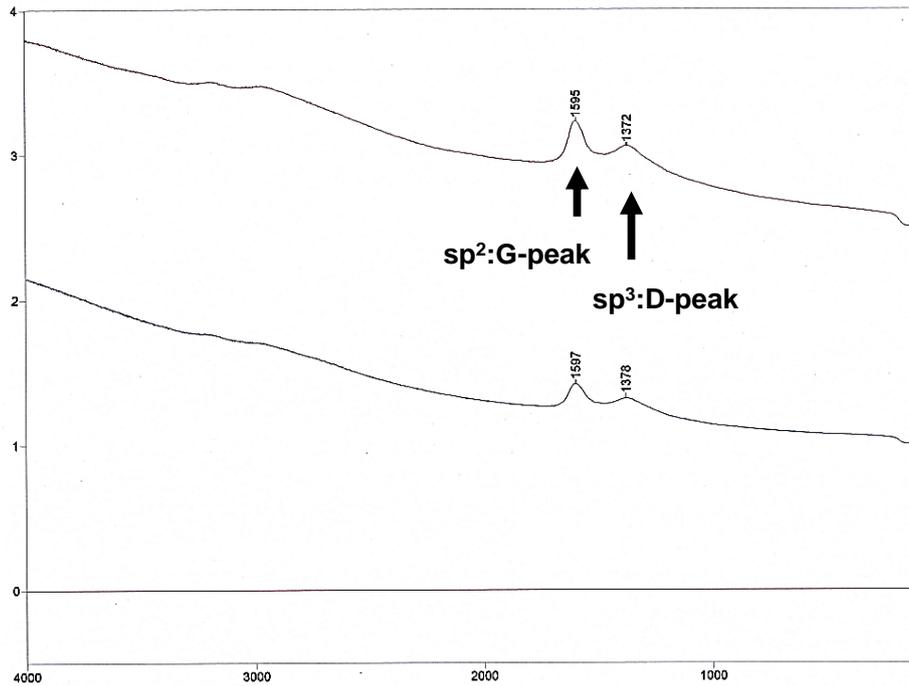


図 6-20. 難燃試験後の E-NEO 硬化物の発泡痕のラマンスペクトル

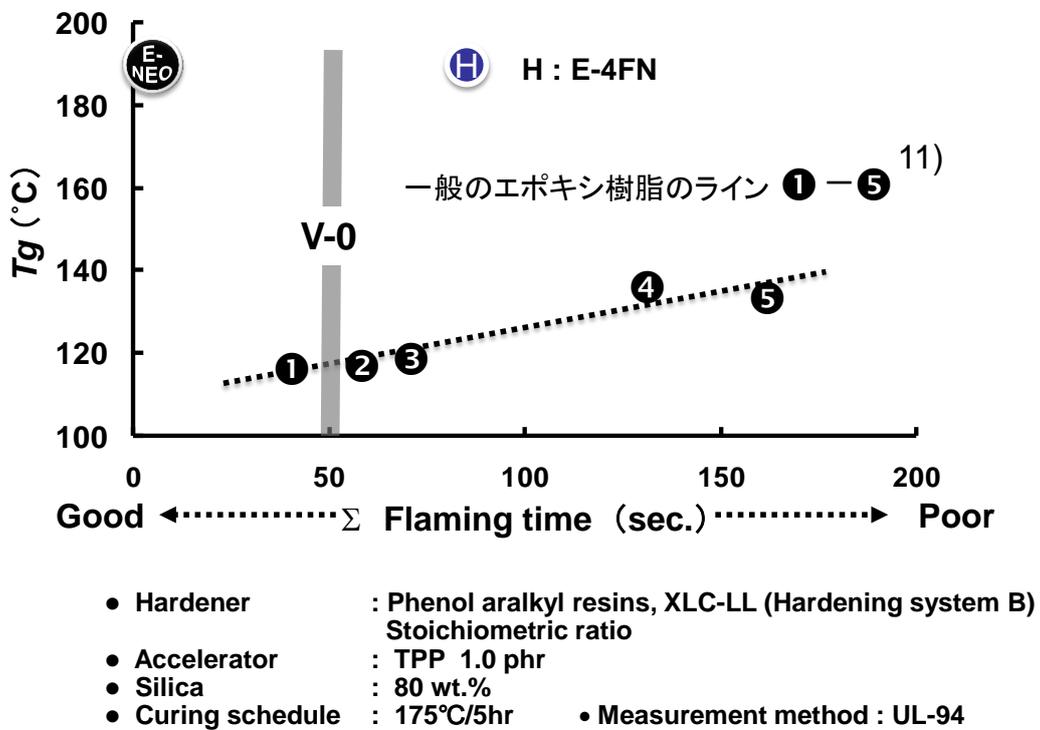


図 6-21. 一般的なエポキシ樹脂硬化物の燃焼時間と T_g の関係と E-NEO 硬化物との比較

② Flynn-Wall-Ozawa 法による寿命予想の比較検証

②-1. 緒言

Flynn-Wall-Ozawa 法とは高分子材料等の熱耐久性を短時間で評価する方法であり、反応次数に影響を受けないと言われている。昇温速度を変えて測定した TGA データから熱分解の反応速度論的な解析をし、200℃環境下で硬化物が 10%重量減少する時間を寿命と仮定して寿命予測した。

一般的な寿命予想の解析方法としては、等温的方法と非等温的方法に大別できる。等温的方法とは、一定温度で測定したいくつかの熱分析データを用いて解析する方法である。得られたデータからいくつかのモデル関数を当てはめてプロットし反応速度を求める。プロットの直線性や原点からの偏差を比較して最も適合するモデル関数を決定し、このモデル関数から速度定数 (k) を計算し、 $1/T$ に対する k のアレニウスプロットから活性化エネルギー (E_a) を算出することができる。この方法は、一定温度において試料を加熱するため、反応の進行が遅く測定中に反応が完結できない、あるいは一定温度に達する前に反応が進行するという点が問題になる。また、適切なモデル関数を選択するのが困難な場合がある。

一方、非等温的方法とは、一定の速度で昇温して得られた熱分析データを用いる方法である。この方法はさらに分類され、単一測定法と等変化率法がある。

単一測定法とは、ある昇温速度における一つの熱分解カーブで解析する方法であり、例えば Freeman と Carroll による報告例¹²⁾がある。これらの方法は解析上いくつかの問題点があり、使用を推奨しない報告もある^{13)~15)}。

等変化率法は、異なる複数の昇温速度での測定から得た一連の速度論的データ系列を用いて、同一の反応率におけるデータの関係から E_a 値を決定する方法である。等変化率法には微分型の Friedman 法¹⁶⁾と、積分型の Flynn-Wall-Ozawa 法がよく知られている。Flynn-Wall-Ozawa 法^{17), 18)}は小澤および Flynn と Wall により独立に提唱されたものである。

化学反応速度論と固体の熱分解反応の違いについて記す。化学反応速度論は、一般には溶液系の均一反応であり、反応は単一の素工程で進行している。一方、固体の熱分解反応は、局所的に進行する不均一反応であり、反応物内で結合の切断、生成物の核発生と成長など複雑な反応が同時にまたは逐次的に進行する。固体の熱分解は不均一反応であり、反

第6章

応速度 v は反応率 x の時間微分 (dx/dt) として表される。既に述べたように固体の熱分解は、いくつかの反応が起こっており、律速反応も様々である。そこで、いろいろな条件において反応速度が調査され、これらを統合して、熱分解の一般的な反応速度式として(1)の Sesták-Berggren 式¹⁹⁾が示されている。

$$dx/dt = k(x)^m(1-x)^n[-\ln(1-x)]^p \quad (1)$$

上式の右辺は複雑であるが、 x を変数とする関数 f と考えると以下に与えることができる。

$$dx/dt = kf(x) \quad (2)$$

固体の熱分解においてもアレニウス型の温度依存性を示すことが多いため、(2)式は以下なる。

$$dx/dt = A \exp(-Ea/RT) \times f(x) \quad (3)$$

x : 反応率, t : 時間, A : 頻度因子, R : 気体定数, T : 絶対温度,
 Ea : 活性化エネルギー, $f(x)$: 反応様式に応じた関数

これは固体の熱分解が単一の反応で進行する場合に、基本となる反応速度式であり、理想的には全ての熱分解反応に適用可能である²⁰⁾。

Friedman 法は(3)式の両辺の自然対数を取ることから以下が得られる。

$$\ln(dx/dt) = \ln[Af(x)] - (Ea/RT) \quad (4)$$

一定の x に対しては $\ln[Af(x)]$ は定数となる。昇温速度を変えて得られたいくつかのデータからある x に対する dx/dt と $1/T$ の組みをプロットする。得られた直線の傾きは、 $-Ea/R$ であるからここから Ea を求める。

一方、Flynn-Wall-Ozawa 法では、昇温速度一定のため、次式が成り立つ。

$$dT/dt = \beta \quad (5)$$

β : 昇温速度

第 6 章

(5)式を(3)式に代入し，変数分離・積分すると次式になる。

$$\int_{x_0}^x dx/f(x) = A/\beta \int_{T_0}^T \exp(-Ea/RT) dT \quad (6)$$

(6)式を部分積分すると次式になる。

$$F(x) - F(x_0) = (A \times Ea/\beta \times R) \left\{ P(Ea/RT) - P(Ea/RT_0) \right\} \quad (7)$$

$$\text{ただし } F(x) = \int dx/f(x), \quad P(y) = (\exp/y) \int_y^\infty (\exp/y) dy$$

(7)式の右辺は第1項>>第2項であり， $x_0=0$ として x_1 を決定すると定数になる。

$$(A \times Ea/\beta \times R) P(Ea/RT) = \text{constant} \quad (8)$$

$P(y)$ はDoyleによる近似式として次式が知られている²¹⁾。

$$\log P(y) \doteq -2.315 - 0.4567y \quad (20 < y < 60) \quad (9)$$

(9)式を(8)式に適用する。

$$-\log \beta - 0.4567(Ea/RT) = \text{constant} \quad (10)$$

ここで，一定反応量において， x_1 に対応するものを $\beta_1 T_1$ ， x_2 に対応するものを $\beta_2 T_2 \dots$ ，とすると，次式になる。

$$\begin{aligned} & -\log \beta_1 - 0.4567(Ea/RT_1) \\ = & -\log \beta_2 - 0.4567(Ea/RT_2) \\ = & \dots \\ = & \text{constant} \end{aligned}$$

従って昇温速度(β)を変えたデータから $\log \beta$ と $1/T$ のグラフの傾きから活性化エネルギー(Ea)が求まる。

次いで定温劣化時間の算出について述べる。一定温度では T は時間に依存しないので，(3)式を積分すると以下になる。

第6章

$$\int_{x_0}^x dx/f(x) = A \int_{t_0}^{t_0+\tau} \exp(-Ea/RT) dt$$
$$= A \exp(-Ea/RT) \cdot \tau \quad (11)$$

τ : 反応 x_0 から x まで変化する時間

(6)式と(11)式から

$$\tau = [\beta \exp(-Ea/RT)]^{-1} \int_{T_0}^T \exp(-Ea/RT) dT \quad (12)$$

ここで $\tau = t_\alpha$ および $T = T_{iso}$, $T_0 = 0$, $T = T_\alpha$ とすると

$$t_\alpha = [\beta \exp(-Ea/RT_{iso})]^{-1} \int_0^{T_\alpha} \exp(-Ea/RT) dT \quad (13)$$

t_α : 定温温度 T_{iso} 条件下で $\alpha\%$ 重量減少する時間

T_α : $\alpha\%$ 重量減少する温度

β : 昇温速度

以上より本章では、複数の昇温速度毎に重量減少温度を測定し、それぞれから(10)式を用いて活性化エネルギーを算出し、(13)式を用いて、定温温度 200℃条件下 ($T_{iso}=200+273k$) で 10%重量減少する時間を算出した。

尚、実際の(13)式を用いた計算は、文献²²⁾を参考に、積分のかわりに温度を 0K から 0.5K 刻みで計算した値を合計することで近似的に算出した。

②-2. 実験

②-2.1. 試料

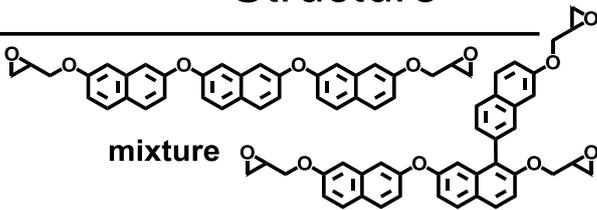
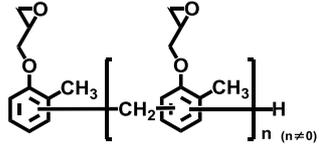
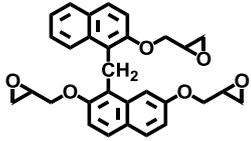
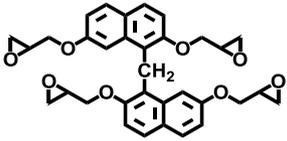
エポキシ樹脂として、第5章 5.2.3.2.項にて合成した **E-NEO-G5** を選択し、比較用のエポキシ樹脂として、電気絶縁材料向け耐熱性用途に汎用的に使用されているクレゾールノボラック型エポキシ樹脂 (**E-OCN** : DIC 株式会社製, **EPICLON N-695**, エポキシ当量 214g/eq., 150℃溶融

第 6 章

粘度 30dPa・s), メチレン結合を有するナフタレン型エポキシ樹脂である 3 官能ナフタレン型エポキシ樹脂 (**E-3FN**: DIC 株式会社製, **EPICLON EXA-4750**, エポキシ当量 188g/eq.) および 4 官能ナフタレン型エポキシ樹脂 (**E-4FN**: DIC 株式会社製, **EPICLON HP-4700**, エポキシ当量 166g/eq.) を選択した (表 6-8)。特に **E-3FN** は主成分にナフタレン骨格を含有し平均官能基数が最も近い為、メチレン結合の有無を直接比較できる対象となる。

尚、評価には、本章の①-1.3.1 で得られた各エポキシ樹脂硬化物をそのまま用いた (硬化剤: フェノールノボラック樹脂 (硬化剤 A, **PHENOLITE TD-2131**, 水酸基当量 104g/eq.), 促進剤: トリフェニルホスフィン (北興化学工業株式会社製, TPP))。

表 6-8. Flynn-Wall-Ozawa 法による
寿命予想試験に用いたエポキシ樹脂一覧

Name	Structure
E-NEO-5G	 <p>mixture</p>
E-OCN	
E-3FN	
E-4FN	

②-2.2. 測定

示差熱-熱重量同時測定装置 (メトラー・トレド社製, TGA/DSC1) を用いて 1~10% 重量減少温度を, 昇温速度を毎分 0.5℃, 1℃, 3℃, 5℃, 10℃ の 5 水準で測定した。

第 6 章

②-3. 結果と考察

②-3.1. 昇温速度を変更した重量減少温度測定

表 6-9 に **E-NEO-G5** 硬化物の測定結果を，表 6-10 に **E-OCN** 硬化物の測定結果を，表 6-11 に **E-3FN** 硬化物の測定結果を，表 6-12 に **E-4FN** 硬化物の測定結果を示す。

表 6-9. E-NEO-G5 硬化物の各昇温速度における各重量減少温度

E-NEO-G5		昇温速度(°C/分)				
		10	5	3	1	0.5
重量減少率	1%	371°C	356°C	348°C	328°C	318°C
	2%	391°C	377°C	367°C	347°C	336°C
	3%	399°C	386°C	375°C	356°C	344°C
	4%	404°C	391°C	380°C	361°C	349°C
	5%	407°C	395°C	384°C	365°C	353°C
	6%	410°C	398°C	387°C	368°C	356°C
	7%	413°C	400°C	390°C	370°C	358°C
	8%	415°C	402°C	392°C	372°C	361°C
	9%	417°C	404°C	394°C	374°C	362°C
	10%	419°C	406°C	396°C	376°C	364°C

表 6-10. E-OCN 硬化物の各昇温速度における各重量減少温度

E-OCN		昇温速度(°C/分)				
		10	5	3	1	0.5
重量減少率	1%	349°C	337°C	331°C	314°C	306°C
	2%	370°C	358°C	350°C	334°C	324°C
	3%	378°C	367°C	359°C	342°C	331°C
	4%	384°C	372°C	364°C	347°C	336°C
	5%	388 °C	376 °C	368 °C	350°C	340°C
	6%	391°C	380°C	371°C	353°C	342°C
	7%	394°C	382°C	373°C	356°C	345°C
	8%	396°C	385°C	376°C	358°C	347°C
	9%	398°C	387°C	378°C	360°C	349°C
	10%	400°C	389°C	380°C	361°C	350°C

第 6 章

表 6-11. E-3FN 硬化物の各昇温速度における各重量減少温度

E-3FN		昇温速度(°C/分)				
		10	5	3	1	0.5
重量減少率	1%	356°C	342°C	334°C	316°C	304°C
	2%	372°C	358°C	349°C	330°C	318°C
	3%	379°C	365°C	356°C	336°C	324°C
	4%	383°C	369°C	360°C	341°C	329°C
	5%	387°C	373°C	363°C	344°C	332°C
	6%	389°C	375°C	366°C	346°C	334°C
	7%	391°C	378°C	368°C	349°C	337°C
	8%	393°C	380°C	370°C	351°C	339°C
	9%	395°C	381°C	372°C	352°C	340°C
	10%	396°C	383°C	374°C	354°C	342°C

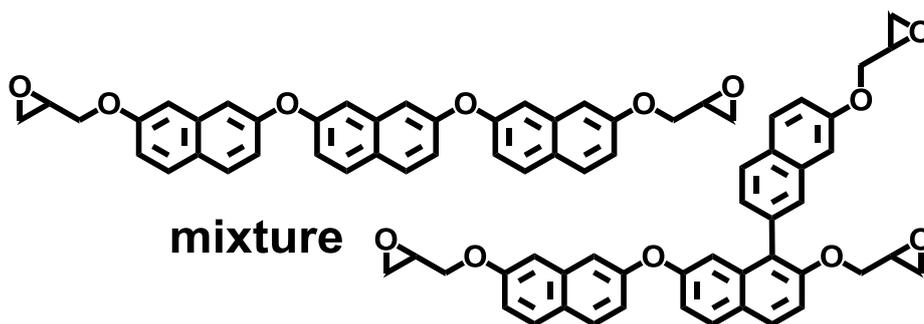
表 6-12. E-4FN 硬化物の各昇温速度における各重量減少温

E-4FN		昇温速度(°C/分)				
		10	5	3	1	0.5
重量減少率	1%	357°C	342°C	332°C	310°C	306°C
	2%	376°C	363°C	354°C	334°C	324°C
	3%	383°C	371°C	361°C	342°C	331°C
	4%	388°C	375°C	366°C	347°C	336°C
	5%	392°C	379°C	370°C	350°C	339°C
	6%	395°C	382°C	373°C	353°C	342°C
	7%	397°C	385°C	375°C	356°C	344°C
	8%	400°C	387°C	378°C	358°C	346°C
	9%	401°C	389°C	379°C	359°C	348°C
	10%	403°C	390°C	381°C	361°C	349°C

②-3.2. 活性化エネルギーの算出

表 6-9～表 6-12 より，それぞれの重量減少率毎に，温度の逆数と昇温速度の関係を対数プロットし，その傾きの平均から，それぞれのエポキシ樹脂硬化物の分解反応における平均活性化エネルギーを算出した。結果を図 6-22～図 6-25 に示す。

第 6 章



温度の逆数と加熱速度の対数(小澤プロット)

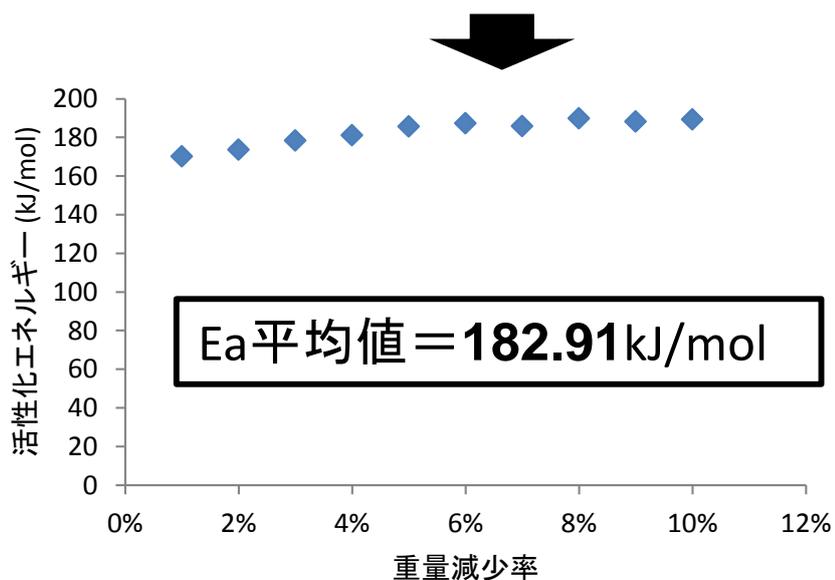
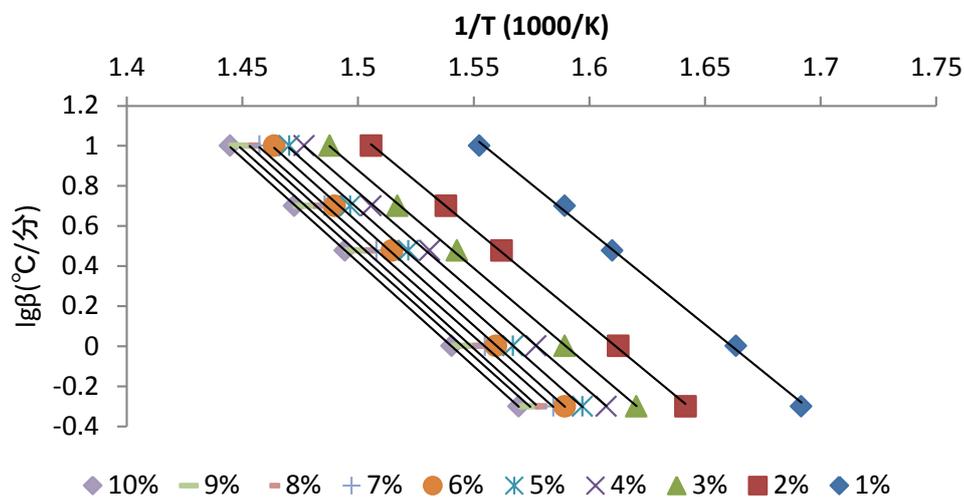
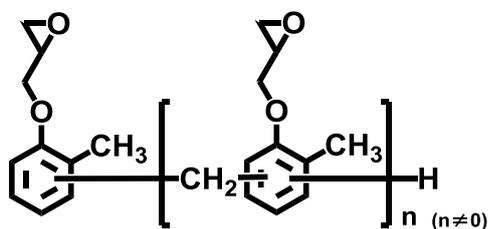


図 6-22. E-NEO-G5 硬化物の小澤プロットから算出した平均活性化エネルギー

第 6 章



温度の逆数と加熱速度の対数(小澤プロット)

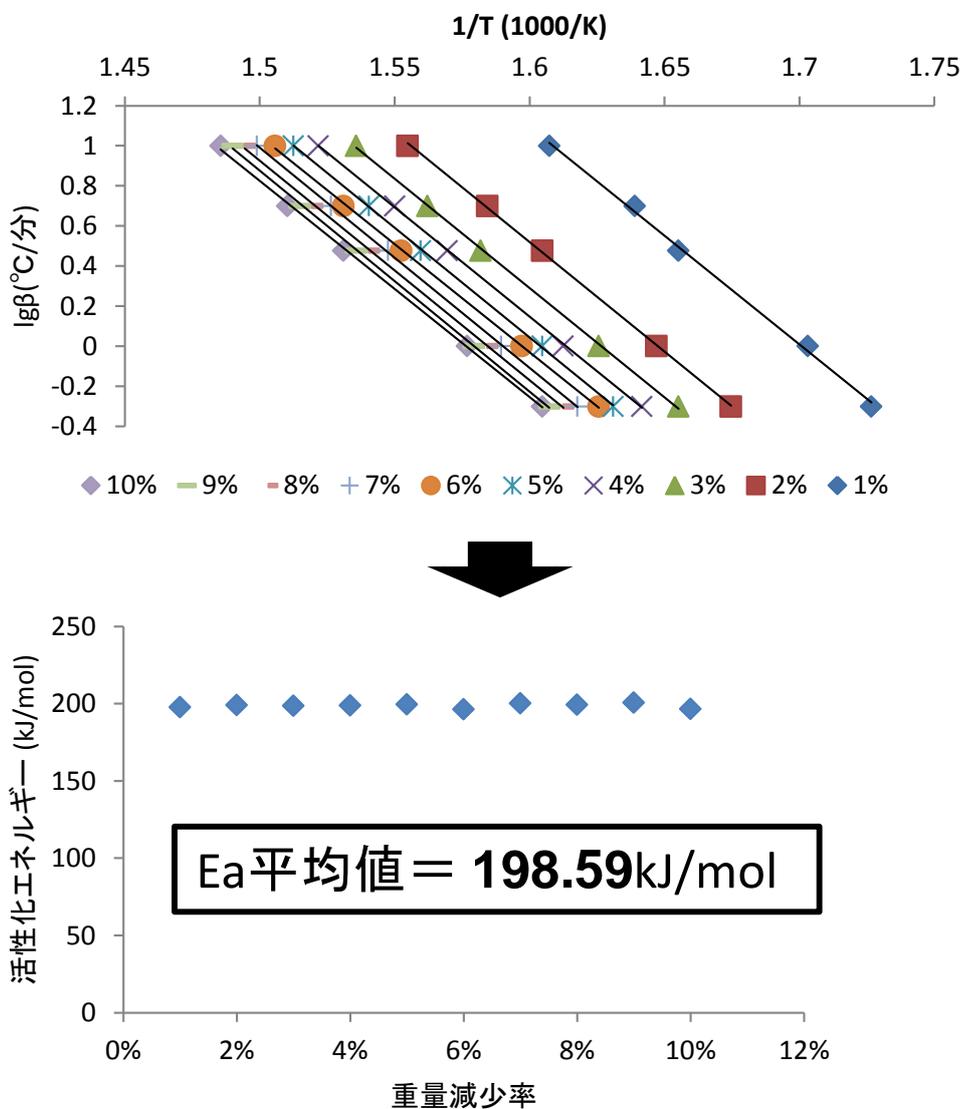
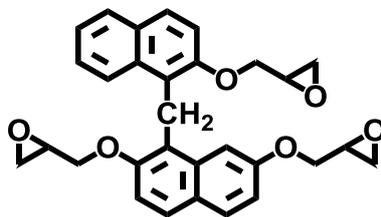


図 6-23. E-OCN 硬化物の小澤プロットから算出した平均活性化エネルギー

第 6 章



温度の逆数と加熱速度の対数(小澤プロット)

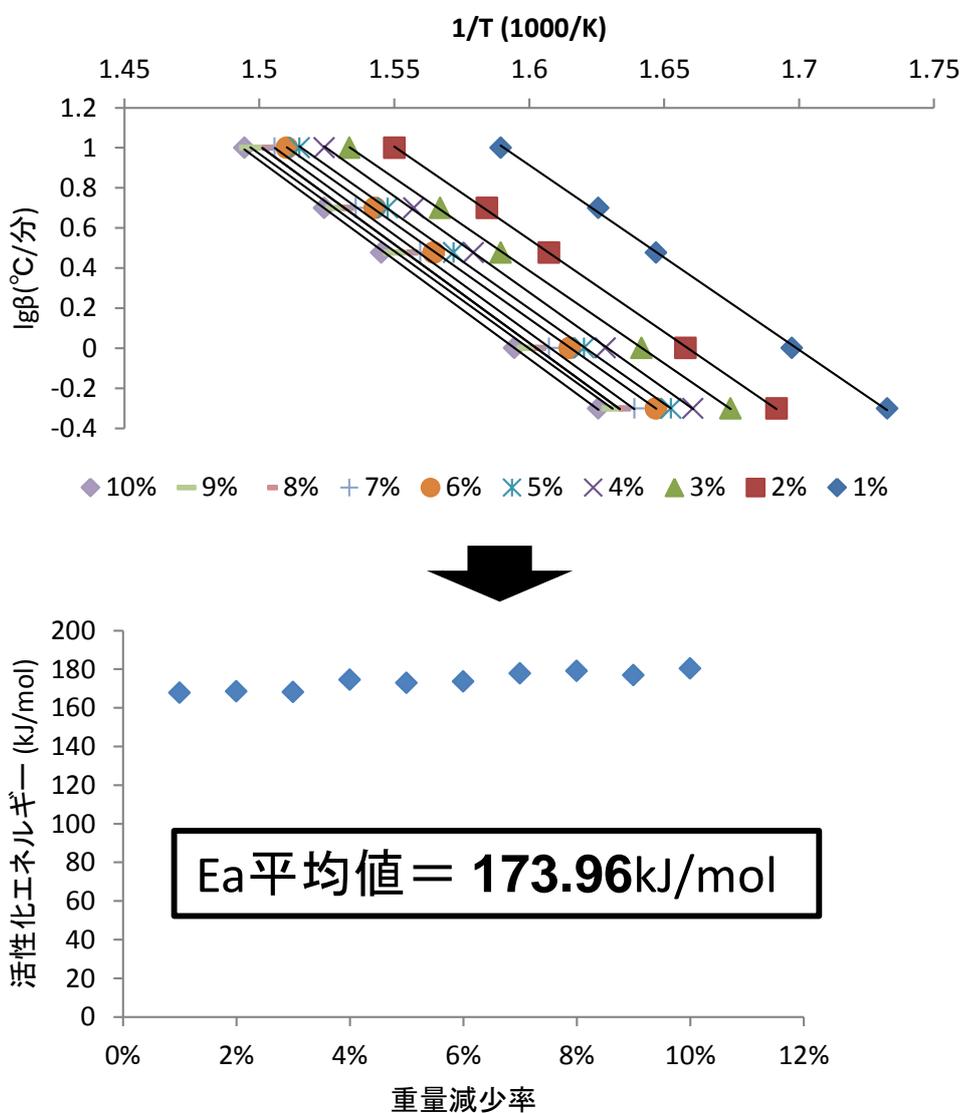
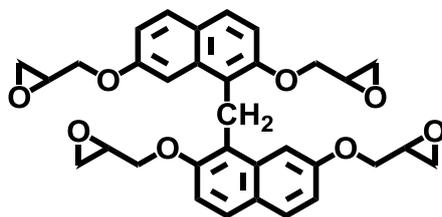


図 6-24. E-3FN 硬化物の小澤プロットから算出した平均活性化エネルギー

第 6 章



温度の逆数と加熱速度の対数(小澤プロット)

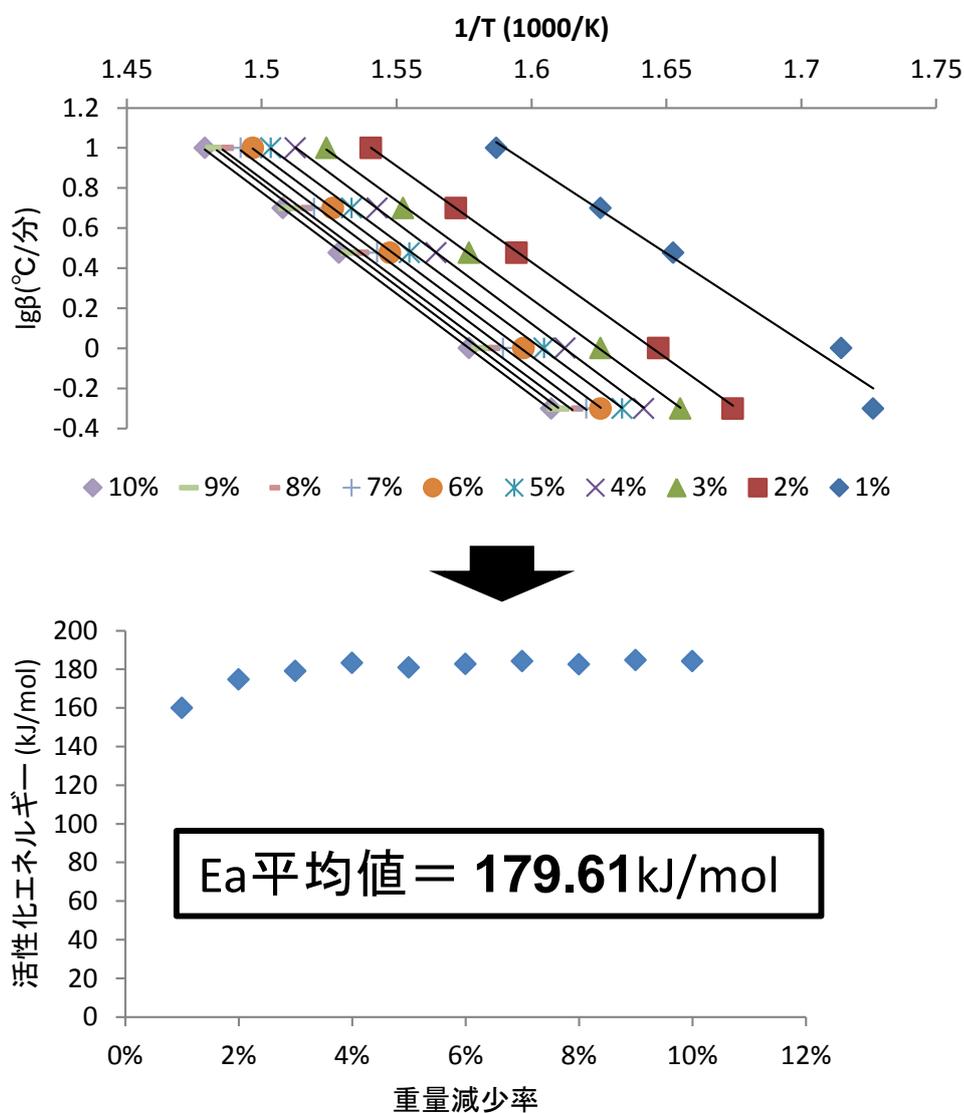


図 6-25. E-4FN 硬化物の小澤プロットから算出した平均活性化エネルギー

第6章

②-3.3. 200℃環境下での重量減少時間の算出

図 6-22～図 6-25 より求めた平均活性化エネルギーと(12)式を用いて計算した 200℃環境下での重量減少と経過時間の関係を図 6-26 に示し、このプロットから予想した 10%重量減少する迄の期間を図 6-26 中に記載する。また、**E-NEO-G5** と同様にナフタレン骨格を有し平均官能基数が 3 の **E-3FN** との比較を図 6-27 に示す。

分解しやすいメチレン結合を有する **E-3FN** に対して、熱耐久性の高い直接結合と芳香族エーテル結合のみからなる **E-NEO-G5** は(仮に 10%重量減少した時点が寿命とすると) 7.5 倍も寿命が長いことが、熱分析の結果から見積もられた。

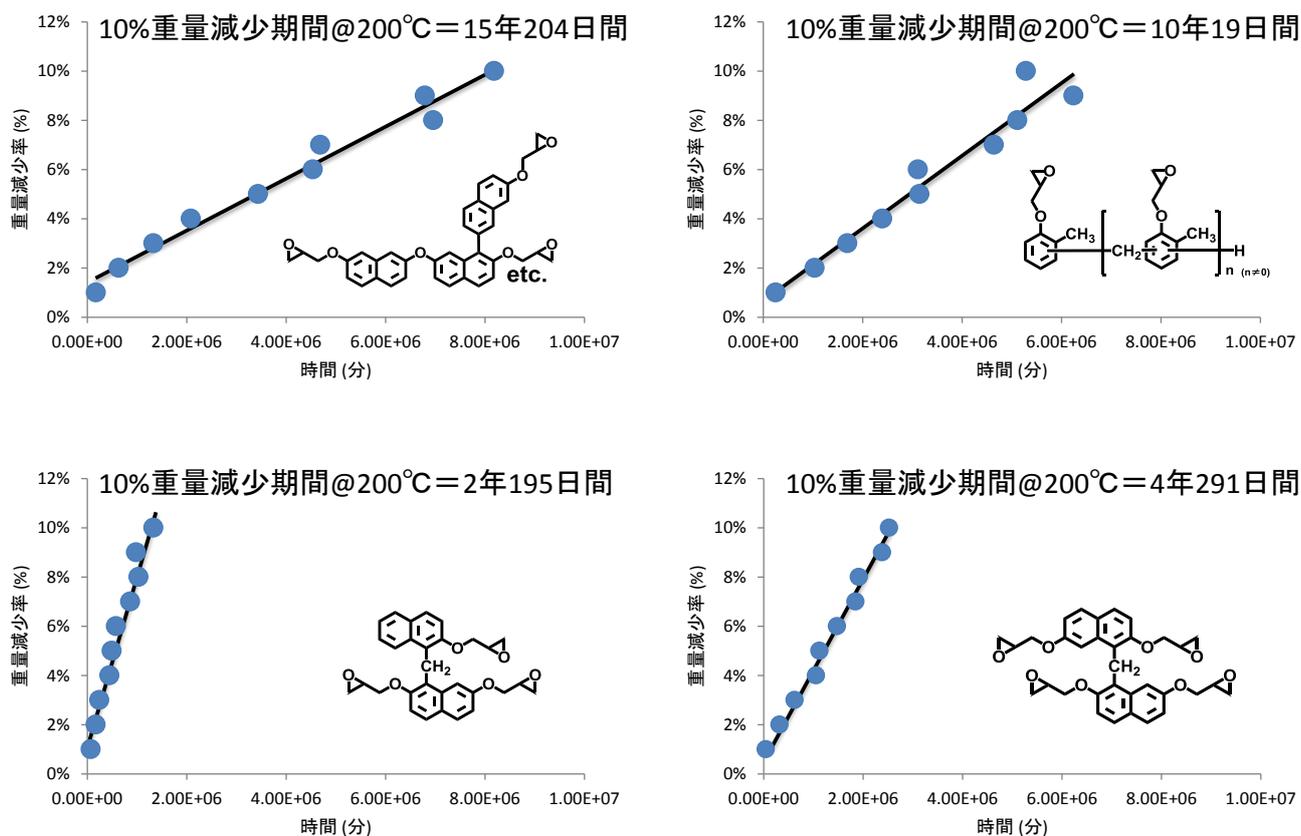
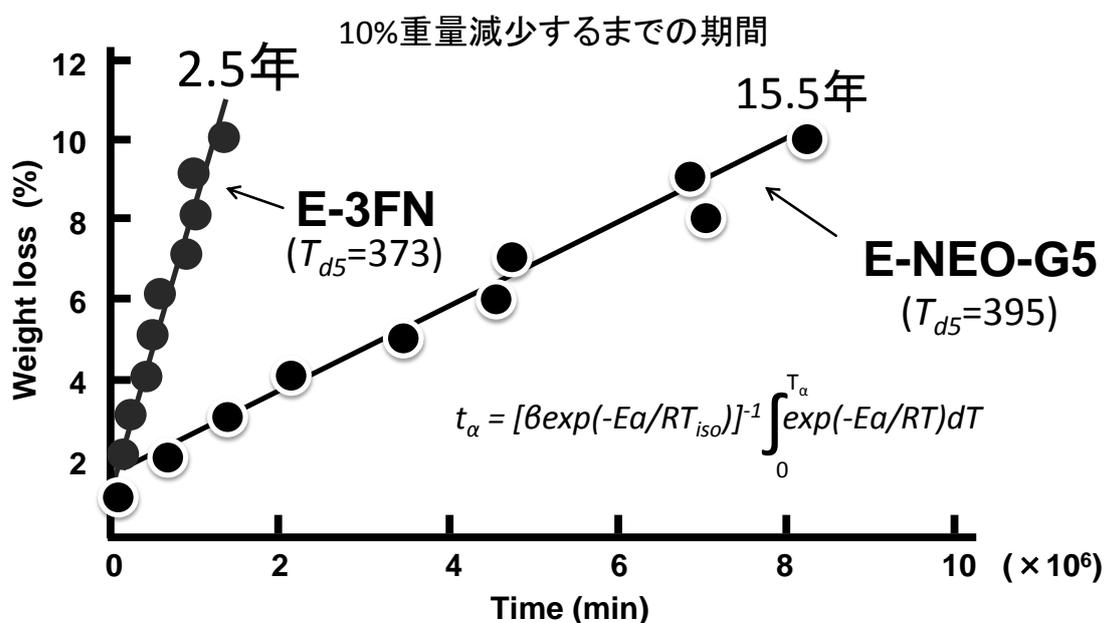


図 6-26. 平均活性化エネルギーから算出された
200℃条件下での重量減少と経過時間の関係の一覧

200°C条件下での寿命予想(小澤法*)



* Flynn-Wall-Ozawa法: T. Ozawa, *Bell Chem Soc. Japan*, 38, 1881-1886 (1965)

$\text{Log} \beta = C_{\text{no stan}} - 0.4567(Ea/RT)$

β : The heating rate, T_{α} : $\alpha\%$ weight loss temperature,
 T_{iso} : Given constant temperature (here $T_{iso} = 200+273$)
 t_{α} : Time for $\alpha\%$ weight loss at T_{iso}

図 6-27. 算出された 200°C条件下での重量減少と経過時間の関係
(E-NEO-G5 と E-3FN の抜粋比較)

③ 硬化物の熱分解ガスの分析による熱分解機構の調査

③-1. 緒言

一般に高分子材料の分析手法として用いられる方法としては、核磁気共鳴スペクトル (NMR) 法, サイズ排除クロマトグラフィー (SEC), 赤外吸収スペクトル (IR) 法, 熱分解ガスクロマトグラフィー

(Pyrolysis-: Py-GC) や, 各種の熱分析法 (DSC や TGA など) が挙げられる。これらの一手法に, 高分子試料を連続昇温加熱し, 刻々の温度で発生する熱分解ガスを直接, 質量分析計 (MS) や水素炎イオン化検出器 (FID) などのガスクロマトグラフ用検出器で検出する発生ガス分析法 (Evolved Gas Analysis, 以下 EGA) がある²³⁾。

この分析法では熱天秤 (TG) や, 昇温プログラム機能を有する自由落下方式のマイクロ炉を用いた熱分解装置に質量分析計を接続したものが主に用いられている²⁴⁾。この分析手法で得られる EGA 曲線は, 高分子試料の熱特性を反映するものであるが, 各測定点で観測されるマススペクトルは複数の化合物の混合スペクトルである場合が多い。こうした場合に, EGA 曲線中の特定の加熱区分での熱分解生成ガス成分を, 選択的に GC の分離カラムに導入し, 分離分析する方法が非常に有効である。前者は Direct EGA, 後者は Heart Cut EGA と呼ばれる。

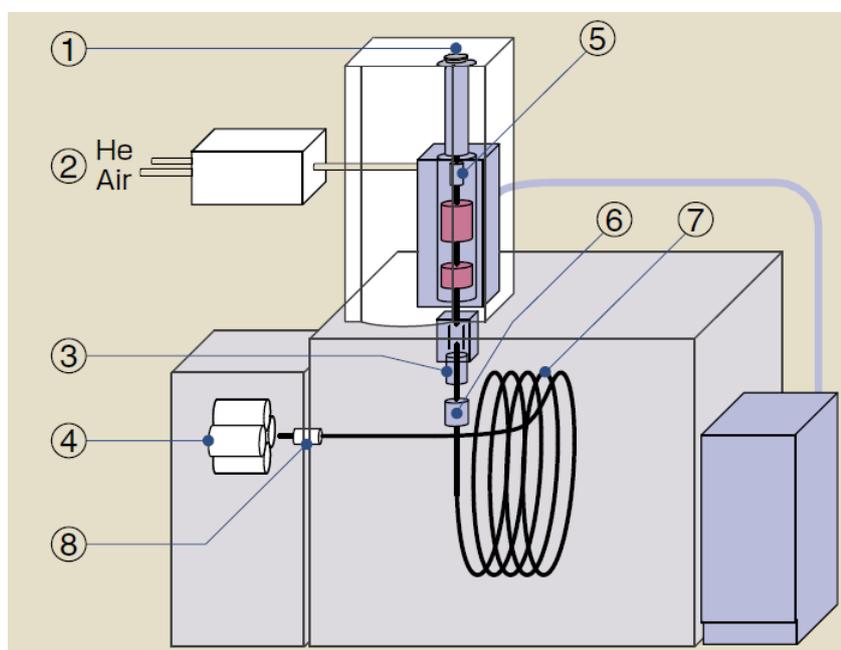
本章では, 各成分が明確に識別できる温度範囲を決定するために, Direct EGA にて, 低温から高温領域までの発生ガスの全体の分布を把握した。次いで Direct EGA にて決定された, 各成分が重複しない温度範囲の発生ガスを Heart Cut EGA にて, 選択的に GC 分離カラムに導入して, 各成分の構造の詳細を決定した。

第6章

③-2. 実験

③-2.1. 装置

本研究で用いた選択的試料導入装置を組み入れた熱分解 GC-MS システムの構成図を図 6-28 に、装置および金属キャピラリーカラムの外観写真を図 6-29 に示す。



- ① 試料導入口
- ② キャリアガス切替え装置
- ③ 選択的試料導入装置
- ④ F-Search
- ⑤ 各種の試料カップ
- ⑥ マイクロジェット・クライオトラップ装置
- ⑦ Ultra ALLOY金属キャピラリーカラム
- ⑧ Vent-free GC/MSアダプター

図 6-28. 選択的試料導入装置を組み入れた熱分解 GC-MS システムの構成図²⁵⁾



図6-29. 装置および金属キャピラリーカラムの外観

ガスクロマトグラフ質量分析計（GC-MS）は島津製作所社製の GCMS-QP2010plusを用いた。昇温プログラミング機能を備えた自由落下方式のマイクロ炉を用いた熱分解装置はフロンティア・ラボ社製の PY-2020iDを用いた。秤量用のマイクロ電子天秤は島津製作所社製の AEM-5200を用いた。

第6章

③-2.2. 測定条件

Direct EGA 測定条件を以下に示す。

- 加熱温度：70～600℃（昇温速度 10℃/分）
- 加熱雰囲気：He
- カラム：不活性金属キャピラリー管，Ultra ALLOY-DTM
（長さ：2.5m，内径：0.15mm）
- オープン温度：300℃
- キャリアガス：He，流量 1mL/min（線速度）
- 試料量：3mg

Heart Cut EGA 測定条件を以下に示す。

- 加熱温度：300～480℃（昇温速度 10℃/分），60℃毎にサンプリング
- 加熱雰囲気：He
- 発生ガストラップ温度：マイナス 190℃（液体窒素冷却）
- カラム：Ultra ALLOY-5（長さ：30.0m，内径：0.25mm 膜厚：0.25μm）
- オープン温度：50℃2分間ホールド後，
10℃/分で 340℃まで昇温し，340℃9分間ホールド
- キャリアガス：He，圧力 100kPa
- 試料量：3mg

EGA 法は微量の試料を瞬間的に任意の温度域または昇温条件で加熱し，発生したガス成分を GC-MS に導入し分析する手法である。熱分解装置には加熱炉型，フィラメント型，誘導加熱型の三種類があるが，本研究では温度可変が自由，かつ温度設定速度が速い加熱炉型を用いた。用いた装置は縦型構成で試料カップを固定した軸棒を加熱炉上部から自由落下方式で加熱領域へ導入する（試料カップ内の試料を瞬間的に熱分解させる）。この軸棒を上下させることで加熱領域の内外への試料移動が可能であり，異なる加熱温度での測定，いわゆる多段階熱分解測定が容易となる^{26), 27)}。

③-2.3. 試料

エポキシ樹脂として，第5章 5.2.3.2.項にて合成した **E-NEO-G5** を選択し，比較用のエポキシ樹脂として，電気絶縁材料向け耐熱性用途に汎用的に使用されているクレゾールノボラック型エポキシ樹脂（**E-OCN**：DIC 株式会社製，**EPICLON N-695**，エポキシ当量 214g/eq.，150℃溶融粘度 30dPa・s），メチレン結合を有するナフタレン型エポキシ樹脂である 3 官能ナフタレン型エポキシ樹脂（**E-3FN**：DIC 株式会社製，**EPICLON**

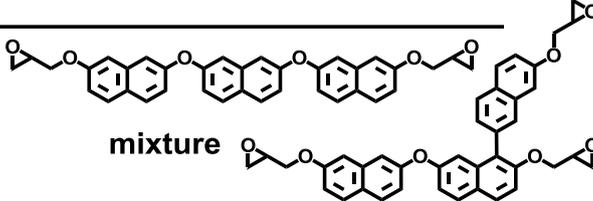
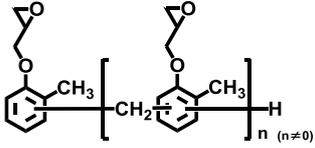
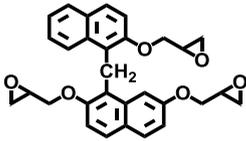
第 6 章

EXA-4750, エポキシ当量 188g/eq.) を選択した (表 6-13)。

特に **E-3FN** は主成分にナフタレン骨格を含有し平均官能基数が最も近いため、メチレン結合の有無を直接比較できる対象となる。

尚、評価には①-1.3.1 で作成した各エポキシ樹脂の硬化物を、厚み 0.7 ~ 0.9mm × 縦 1.5mm × 横 2.0mm に切削しサンプリングした (硬化剤：フェノールノボラック樹脂 (硬化剤 A, **PHENOLITE TD-2131**, 水酸基当量 104g/eq.) (硬化剤 A), 促進剤：トリフェニルホスフィン (北興化学工業株式会社製, TPP))。

表 6-13. 硬化物の熱分解ガスの分析を実施したエポキシ樹脂一覧

Name	Structure
E-NEO-5G	 <p style="text-align: center;">mixture</p>
E-OCN	
E-3FN	

③-3. 結果と考察

③-3.1. Direct EGA による発生ガス分析

試料を連続加熱した際の発生ガスの挙動の全貌を把握するため Direct EGA 法にて発生ガス曲線を測定した。この方法では揮発性の高い化合物から難揮発性の化合物まで、様々な熱分解生成物が同時に検出されることから個々のガス成分を定性することは困難であるが、低温から高温までの全体的な発生ガスの分布を把握するために有効である。今回、検出器に MS (範囲：33~800) を使用していることから、特定のガス成分に注目して挙動を把握することも可能である。今回は不活性ガス雰囲気として He ガス中での測定を実施した。これは SiC 素子の動作

第6章

時の発熱による封止材内部の熱分解が，酸素不足で加熱が非常に早い状態であることから，これと相関をとるためである。生成物の全イオン強度を加算した全強度の時間変化を示す TIC (Total Ion Chromatogram) の結果を図 6-30 に示す。

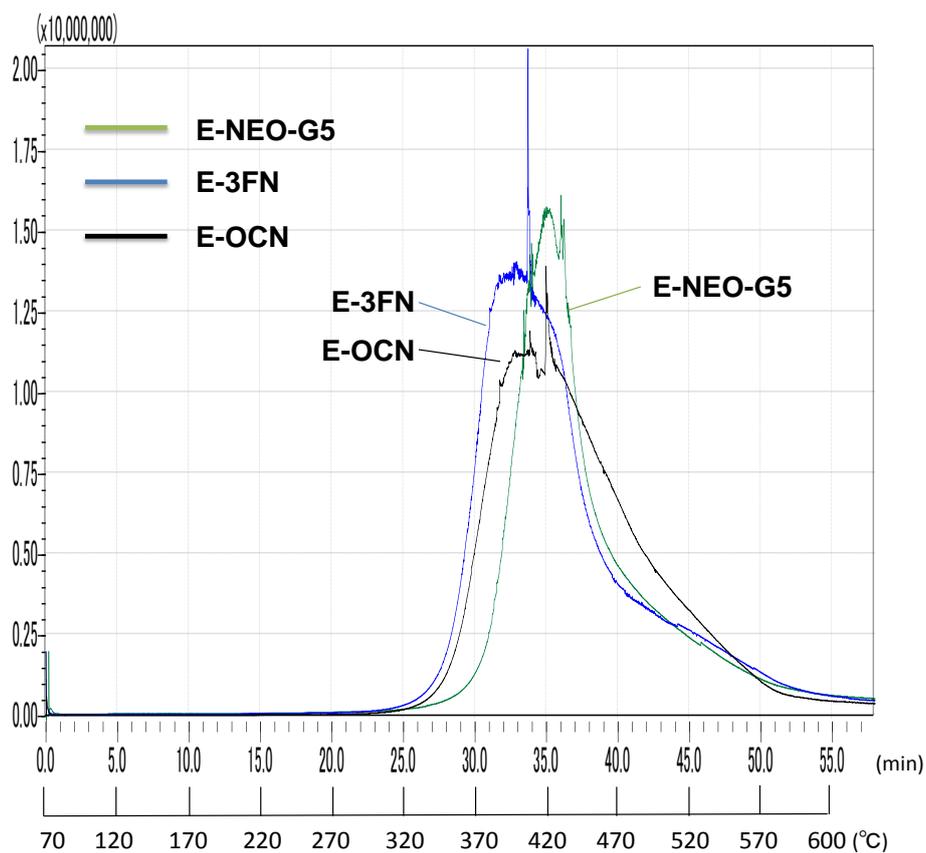


図 6-30. Direct EGA法によるトータルイオンクロマトグラム

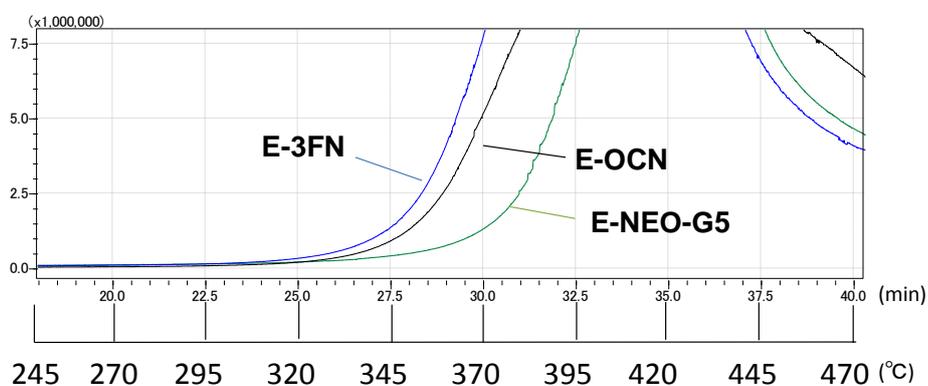


図 6-31. ガス量の発生付近の拡大

第6章

試料加熱 300℃程度までは試料の分解が徐々に進行すると考えられ発生ガス量が少ない。ガス発生領域を拡大(図 6-31)して確認したところ、**E-3FN** は 305℃付近から、**E-NEO-G5** は 325℃付近からガスが発生し始める。また、ピークパターンを見ると、**E-NEO-G5** は **E-3FN** と比較して高温側にピークトップが存在し、発生ガス量も少ないことが分かる。分解しづらい樹脂であると考えられ、これは TGA の結果と一致している。また **E-3FN** に注目すると、そのピーク形状から 390℃をピークトップとする成分とは別に 420℃付近にショルダーが検出されていることから、それぞれは別の成分が生成していると推定される。

アセトン、ナフトール類、フェノール類などの特徴的なフラグメントイオンを各々抽出し、TICに重ねたものを、図 6-32 (**E-NEO-G5**) および図 6-33(**E-3FN**)に示す。参考としてナフタレン骨格を有しない **E-OCN** の硬化物のそれを図 6-34 に示す。

初期成分は樹脂末端部からの分解物と推定するが、加温に従って分解が進み検出量が増大する。図 6-33 より **E-3FN** は 380℃付近をピークトップとしてエポキシ樹脂由来のモノヒドロキシナフタレン類が検出され、410℃付近をピークトップとして同じくエポキシ樹脂由来のジヒドロキシナフタレン類が検出され、430℃付近をピークトップとして硬化剤由来のフェノール類が検出されている。

第 6 章

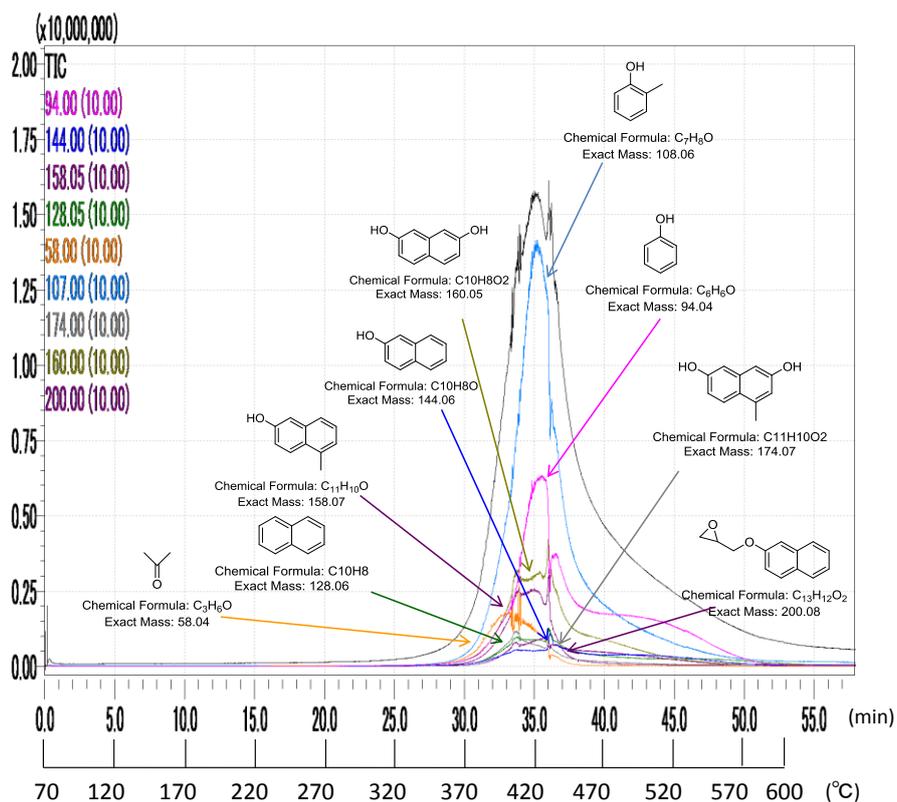


図 6-32. E-NEO-G5 硬化物の TIC および各フラグメントピークの重ね書き

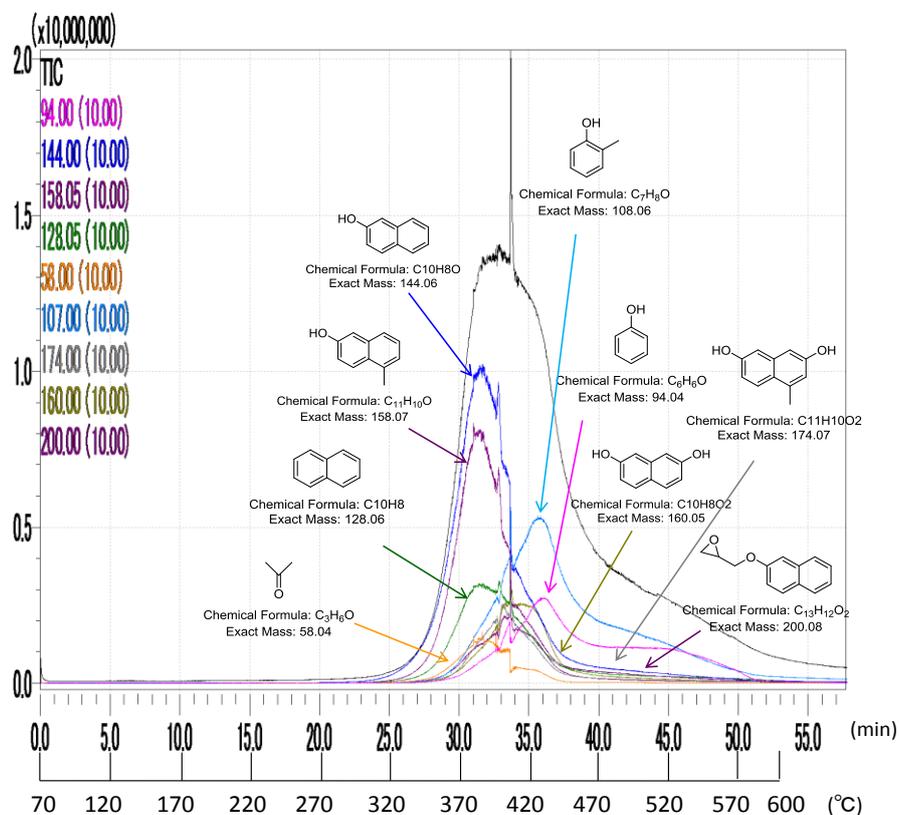


図 6-33. E-3FN 硬化物の TIC および各フラグメントピークの重ね書き

第 6 章

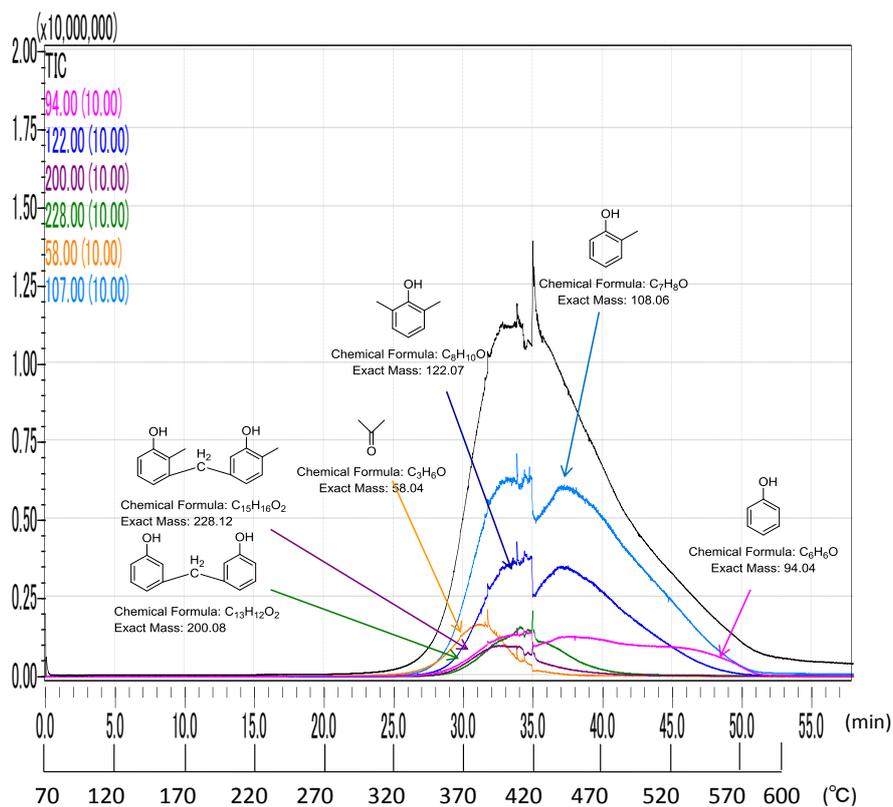


図 6-34. E-OCN硬化物のTICおよび各フラグメントピークの重ね書き

第6章

③-3.2. Heart Cut EGAによる発生ガスの詳細分析

Heart Cut EGA 法にて、任意の温度領域で発生ガスを、液体窒素を使用するコールドトラップ（図 6-18 の⑥マイクロジェット・クライオトラップ）に捕集し、次に捕集成分を GC-MS に導入して分析を行った。Direct EGA の結果から 300℃ 付近からガス成分が検出され始めることが分かったため、300℃ 以降の検出成分に注目することとし、サンプリング温度領域を 300～360℃（A：低温域）、360～420℃（B：中温域）、420～480℃（C：高温域）の 3 つの温度領域とした（図 6-35）。

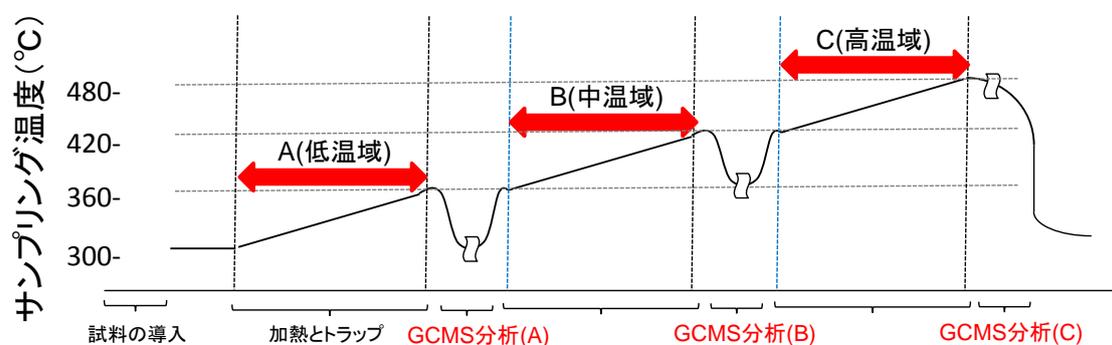


図 6-35. Heart Cut EGA 法によるサンプリング温度領域

図 6-36 に **E-NEO-G5** と **E-3FN** の硬化物に関して 300～360℃ 範囲で発生するガスの GC-MS クロマトグラムを示す。両者ともにエポキシ基と硬化剤の水酸基との反応部位の分解物と考えられるアセトン成分（図 6-36 の黄色部分）が僅かに検出されるが、大きな違いとして **E-NEO-G5** は前記したアセトン成分以外の揮発分は殆ど観察されなかったのに対して、**E-3FN** にはナフトール類が主成分として検出された（図 6-36 の赤色部分）。

参考比較としてナフタレン骨格を含有しない **E-OCN** 硬化物の同温度範囲毎の GC-MS クロマトグラムを図 6-39 に示す。図 6-39 より 300～360℃ 範囲ではエポキシ基と硬化剤の水酸基との反応部位の分解物と考えられるアセトン成分とエポキシ樹脂および硬化剤に含まれるメチレン結合の解離に由来すると考えられるフェノール類が検出されるが、その面積強度は **E-3FN** のナフトール類のそれと比較して小さい。

以上より、**E-3FN** のナフトール類に挟まれたメチレン結合はクレゾールを含むフェノール類に挟まれたメチレン結合と比較して分解し易いことが伺え、先の仮説と一致するものとなった。

図 6-37 に **E-NEO-G5** と **E-3FN** の硬化物に関して 360～420℃ 範囲で発

第6章

生ずるガスの GC-MS クロマトグラムを示す。この温度範囲は TGA 測定による 5%重量減少温度を含むため非常に多くの分解ガスが発生する。両者に共通する特徴として、エポキシ基と硬化剤の水酸基との反応部位の分解物と考えられるアセトン成分（図 6-37 の黄色部分）の増加が認められる。更に硬化剤由来のフェノール類が検出され（図 6-37 の緑色部分）、硬化剤骨格に含まれるフェノール類に挟まれたメチレン結合の分解開始と考えられる。この温度領域になると **E-NEO-G5** の硬化物にもナフトール類の検出が認められるが（図 6-37 の赤色部分）、**E-3FN** と比較してその検出強度は小さいく、メチレン結合を有しない **E-NEO-G5** の分子骨格の耐熱分解性の高さを証明するものである。

図 6-38 に **E-NEO-G5** と **E-3FN** の硬化物に関して 420～480℃ 範囲で発生するガスの GC-MS クロマトグラムを示す。この範囲では両者に特徴的な違いは認められない。

図 6-40 (**E-NEO-G5**) および図 6-41 (**E-3FN**) に A, B, C それぞれの温度領域で検出された各成分のイオンクロマトグラム面積を示す、図 6-42 に A～C までの温度領域のイオンクロマトグラムの面積の合計を示す。**E-NEO-G5** は **E-3FN** の約 2 分の 1 となり、5%重量減少温度の序列と一致する。

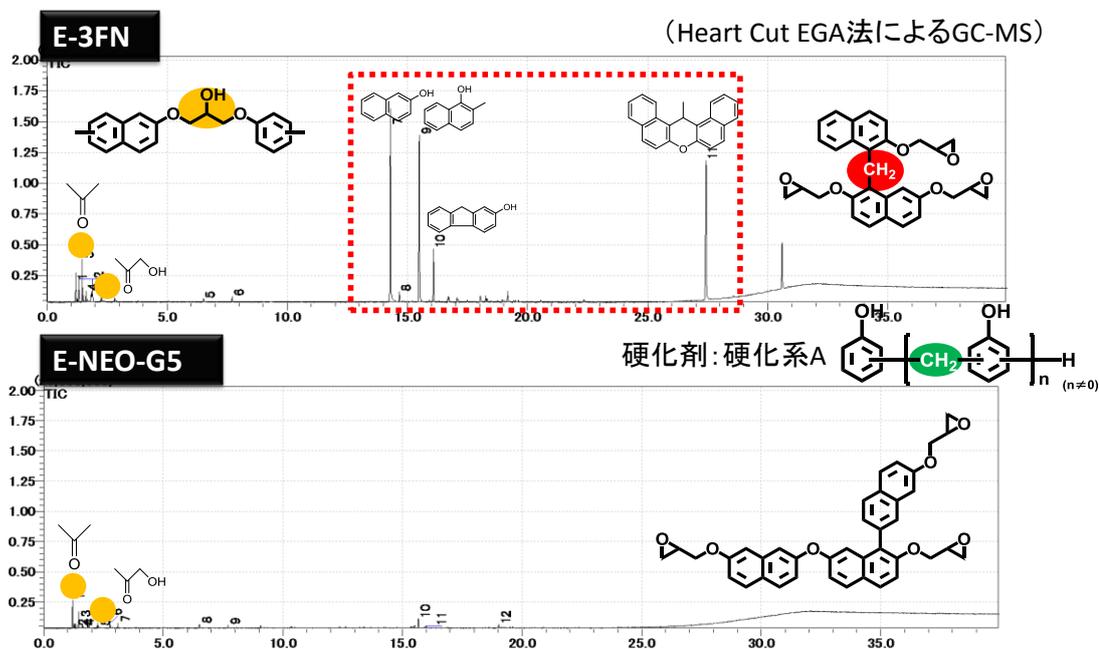


図 6-36. 300～360℃(A:低温域)範囲の発生ガスの比較
(GC-MS クロマトグラムの比較)

第6章

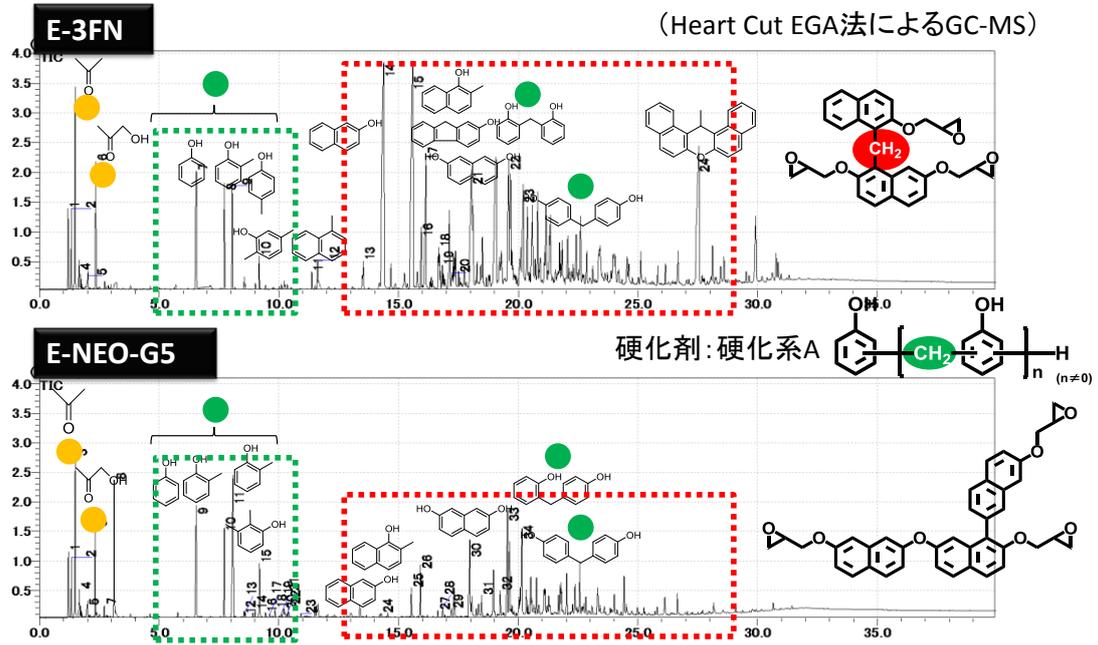


図 6-37. 360～420℃ (B: 中温域) 範囲の発生ガスの比較 (GC-MS クロマトグラムの比較)

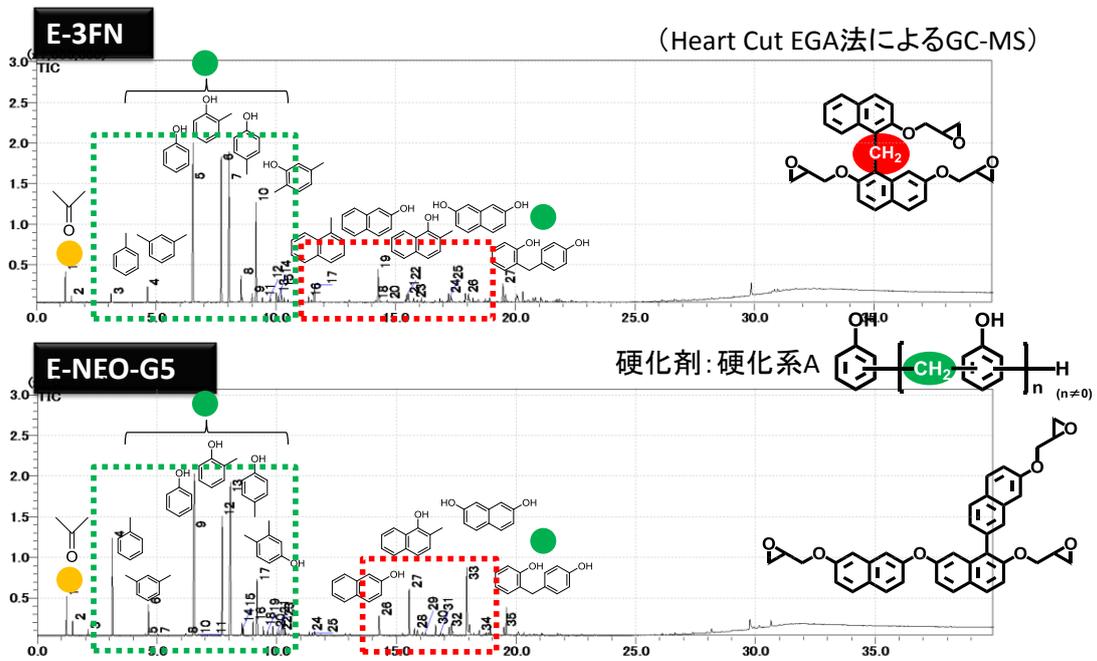


図 6-38. 420～480℃ (C: 高温域) 範囲の発生ガスの比較 (GC-MS クロマトグラムの比較)

第6章

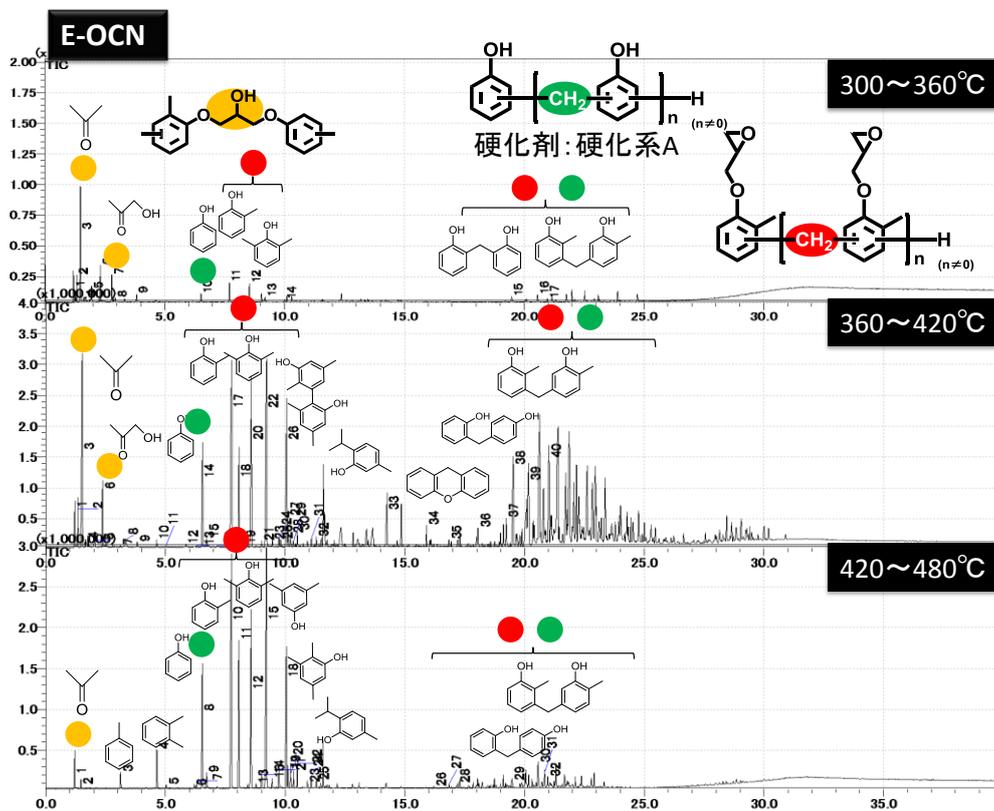


図 6-39. E-OCN 硬化物の各温度範囲での発生ガス組成
(GC-MS クロマトグラム)

注釈: 図中の各色は以下を示す。

- 黄色部分: エポキシ基と硬化剤の水酸基との反応部位の分解成分
- 赤色部分: エポキシ樹脂の母骨格由来の分解成分
- 緑色部分: 硬化剤の母骨格由来の分解成分

第 6 章

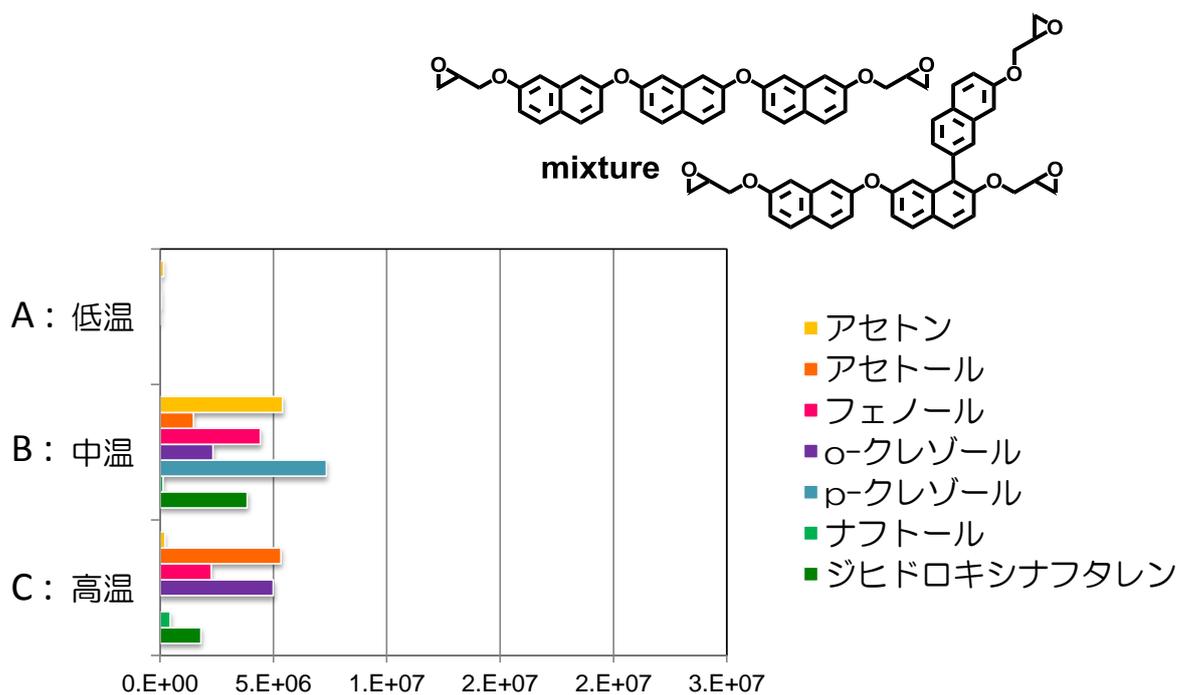


図 6-40. E-NEO-G5 硬化物の A, B, C それぞれの温度領域で検出された各成分のイオンクロマトグラム面積

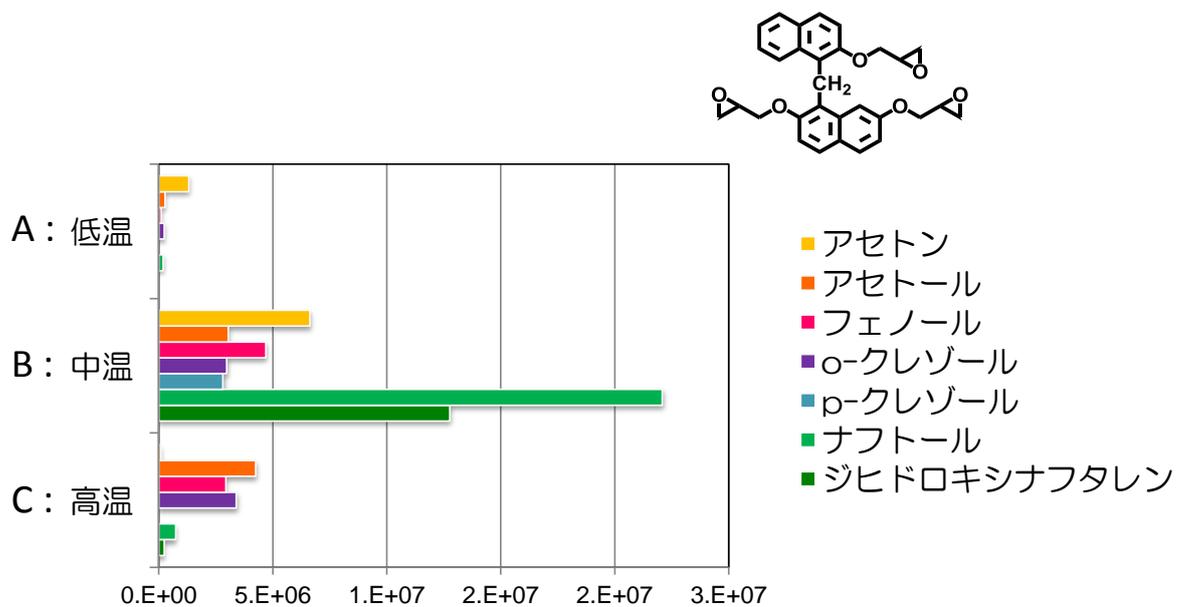


図 6-41. E-3FN 硬化物の A, B, C それぞれの温度領域で検出された各成分のイオンクロマトグラム面積

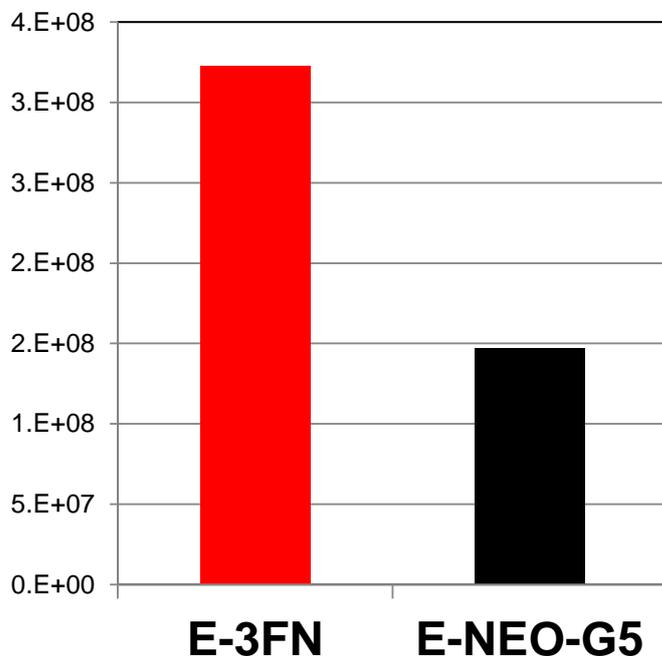


図 6-42. 全温度領域のイオンクロマトグラムの面積の合計の比較

Direct EGA および Heart Cut EGA による発生ガスの分析結果から、**E-3FN** は、まずエポキシ樹脂のナフトール類に挟まれたメチレン結合と、メチレン結合側の 6 員環のエポキシ基と水酸基の反応により生成したエポキシ側のエーテル (a) から分解が始まり、加熱に従って、メチレン結合が無い 6 員環のエポキシ基と水酸基の反応により生成したエポキシ側のエーテル (b) が分解し、続いて硬化剤のフェノール類に挟まれたメチレン結合と、エポキシ基と水酸基の反応により生成した硬化剤側のエーテル (c) の分解が進むと推定される (図 6-43)。このナフトール類の間のメチレン結合の方が、フェノール類のそれより分解し易いという仮説は、**E-OCN** の硬化物のガス発生温度が 310℃と **E-3FN** より高温側であることとも一致する。

一方、**E-NEO-G5** は 420℃付近をピークトップとする硬化剤由来のフェノール類が最も大きく検出され、エポキシ樹脂由来のナフトレン類の検出量は非常に小さい。このことから大部分の分解は硬化剤のメチレン結合と、エポキシ基と水酸基の反応により生成した硬化剤側のエーテル (c) と考えられ、エポキシ樹脂の耐熱分解性の高さが伺える (図 6-44)。

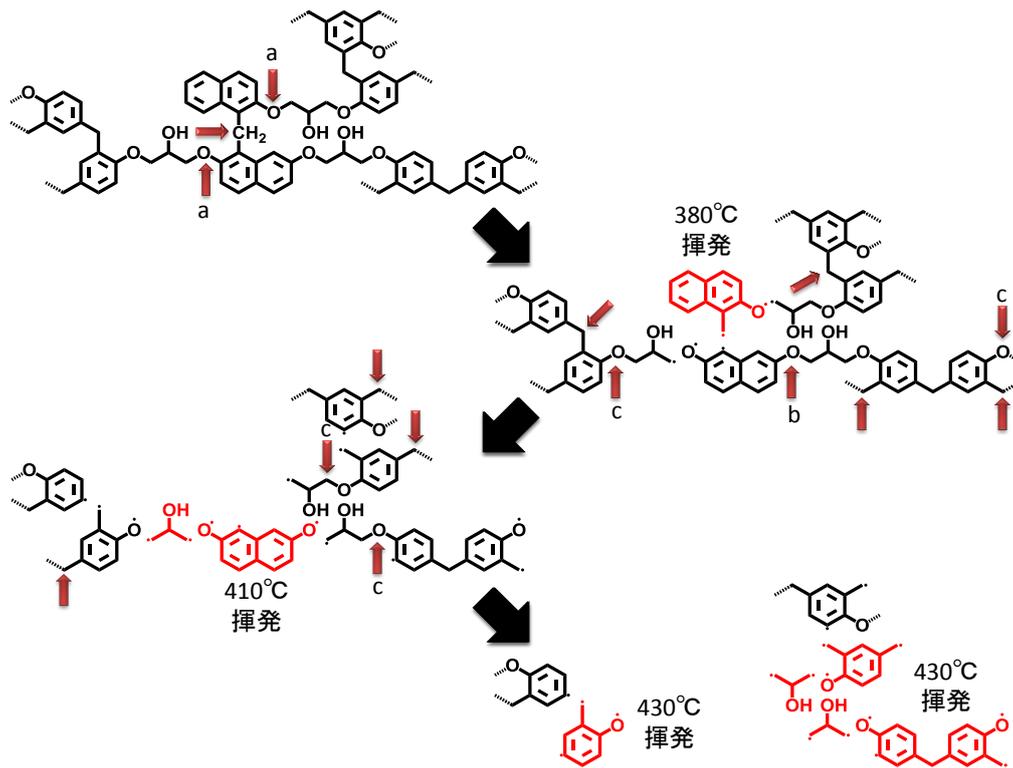


図 6-43. E-3FN 硬化物の熱分解推定機構

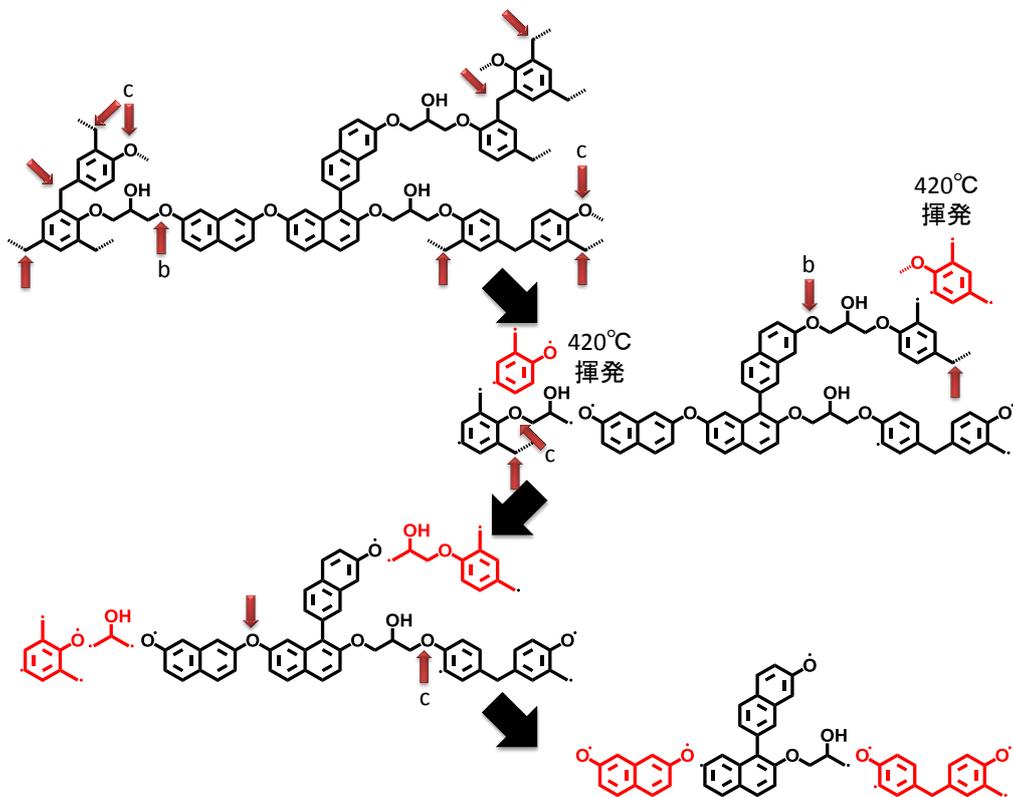


図 6-44. E-NEO-G5 硬化物の熱分解推定機構

6.4. 結論

前章で合成した各種ナフチレンエーテルオリゴマー型エポキシ樹脂を用いて作製した硬化物の物性を評価した。ナフチレンエーテルオリゴマー型エポキシ樹脂は、代表的な多官能エポキシ樹脂であるクレゾールノボラック型エポキシ樹脂の6分の1の架橋密度にも関わらず30°C高い T_g を示し、架橋密度と T_g の関係が従来型のエポキシ樹脂とは異なり、骨格由来の耐熱性の高さが発現していることが判明した。また硬化物の T_g と吸湿率は相反関係にある場合が多いが(第2章)、ナフチレンエーテルオリゴマー型エポキシ樹脂は高 T_g かつ低吸湿性を有していることが明らかとなった。

5%重量減少温度(T_{d5})から化学的耐熱性を評価した結果、ナフチレンエーテルオリゴマー型エポキシ樹脂は他のエポキシ樹脂と比較して高い T_{d5} を示し、優れた化学的耐熱性を有していることが示された。

また、高分子材料等の熱耐久性を短時間で評価する方法である Flynn-Wall-Ozawa 法を用いて、TGA データから熱分解の反応速度論的な解析を行い、200°C環境下で硬化物が10%重量減少する時間を寿命と仮定して寿命予測した。その結果、メチレン結合を有するナフタレン型エポキシ樹脂の寿命が2年間であったのに対して、ナフチレンエーテルオリゴマー型エポキシ樹脂は15年間の長寿命が算出された。さらに、熱分解により発生するガスを捕集して分析した結果からも、メチレン結合を有しない骨格の優れた化学的耐熱性が示唆された。

また、ナフチレンエーテルオリゴマー型エポキシ樹脂は、難燃性試験において最高レベルであるV-0級の難燃性を示した。これは、ナフタレン構造に挟まれたエーテル結合が難燃性向上に重要な役割を果たしているものと考えられる。

第6章

6.5. 参考文献

- 1) T. Kats, A. V. Tobolsky, *J. Polym. Sci., Part A*, **2**, 1595-1605 (1964).
- 2) 末光眞希ほか, 表面科学, **24** (7) 441-416 (2003)
- 3) 越智光一, 日本接着協会誌, **25**, 371-376 (1989).
- 4) 扇澤敏明, “熱膨張・収縮の低減化とトラブル対策, 第1章 第2節 高分子における熱膨張機構と低減対策”, pp.18-28, S&T 出版社, 2012
- 5) 越智光一, 坪内卓己, 景山洋行, 新保正樹, 日本接着協会誌, **25**, 222-227 (1989) .
- 6) 大西裕一, 大山俊彦, 高橋昭雄, 高分子論文集, **68**, 62-71 (2011).
- 7) 有田和郎, エレクトロニクス実装学会誌, **16**, 352-358 (2013).
- 8) 越智光一, 石井晶子, 松本明彦, 熱硬化性樹脂, **15**, 1-7 (1994) .
- 9) 小椋一郎, *DIC Technical Review*, **7**, 1-11 (2001).
- 10) K. Takeda, *9th Recent Advances in Flame Retardancy of Polymeric Materials*, 205
- 11) 小椋一郎, 今田知之, 高橋芳行, ネットワークポリマー, **24**, 206-215 (2003) .
- 12) E. S. Freeman, B. Carroll, *J. Phys. Chem.* **62**, 394-397 (1958).
- 13) M. Maciejewski, *Thermochimica Acta*, **355**, 145-154 (2000).
- 14) A. K. Burnham, *Thermochimica Acta*, **255**, 165-170 (2000).
- 15) T. Ozawa, *Netsu Sokutei*, **31**, 125-132 (2004).
- 16) H. L. Friedman, *J. Polym. Sci.*, **C6**, 183-195 (1963).
- 17) T. Ozawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **38**, 1881-1886 (1965)
- 18) J. Flynn and L. A. Wall, *J. Polym. Sci.*, **B4**, 323-328 (1966)
- 19) J. Sesták, and G. Berggren, *Thermochimica Acta*, **3**, 1-12 (1971).
- 20) 小澤丈夫, 吉田博久 編, “最新 熱分析”, p.90, 講談社 (2005).
- 21) C. D. Doyle, *J. Appl. Polym. Sci.*, **6**, 639-642 (1962)
- 22) Nicolas Sbirrazzuoli, Luc Vincent, Alica Mija, Nathanael Guigo, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, **96**, 219-226 (2009).
- 23) 神戸, 小沢編, 新版熱分析, 講談社, p.24 (1992).
- 24) H. Sato, S. Tsuge, H. Ohtani, K.Aoi, A. Takasu, and M. Okada, *Macromolecules*, **30**, 4030-4037 (1997).
- 25) フロンティア・ラボ社, PY-2020iD カタログ, May 2. 2008 から一部編集
- 26) C. Watanabe, A. Hosaka, Y. Kawahara, P. Tobias, H. Ohtani, S. Tsuge, *LCGC North Am.*, **20**, 374-378 (2002) .
- 27) 打矢裕己, 他, ネットワークポリマー, **27**, 151-158 (2006).

第7章

総括および今後の展望

第7章

7.1. 総括

太陽光や風力発電などの新エネルギー分野やパワー半導体などの省エネルギー分野においては、従来電子材料用に広く用いられてきた有機ネットワークポリマーではその要求性能が達成できず、無機高分子であるシリコン系化合物が主に使用されてきている。しかし、長期熱耐久性の観点からは、厳しい性能要求にも適合できる新しい高性能有機ネットワークポリマーの開発が待望されている。

一般のパソコンなどに搭載される電子デバイスではガラス転移温度 (T_g) に代表される物理的耐熱性が重視されていたが、長期信頼性が重視される車載向けパワーデバイスなどの用途では、物理的耐熱性および熱分解などの化学劣化に対する耐性（化学的耐熱性）の両者が高いレベルで必要となる。特に 250°C 以上の高温で駆動できるシリコンカーバイト (SiC) 型パワー半導体などの実現のため、300°C を超える T_g を有し、1000 時間加熱しても化学劣化せず、かつ環境調和性の観点からハロゲン化合物を含まずに難燃性を発現するネットワークポリマーが待ち望まれている。

このような背景のもと、本研究では、上記の分野に適用可能な新規高耐熱性エポキシ樹脂を開発するとともに、その機能発現機構を理論的に考察し、次世代の耐熱性樹脂を開発するための指針を得ることを目的とした。

本論文は以下の6章から構成されており、各章の概要を以下に示す。

第1章 序論

エポキシ樹脂の歴史や特徴、種類、製造方法について解説するとともに、エポキシ樹脂が使用される電子部材の代表例として半導体封止材とプリント配線基板を取り上げ、電子部材におけるエポキシ樹脂の役割を技術動向と合わせて述べた。次いで、太陽光や風力発電などの新エネルギー分野やパワー半導体などの省エネルギー分野における電子材料に関する近年の技術動向を紹介し、従来はエポキシ樹脂が用いられなかったような新しい分野に適用可能な新規高耐熱性エポキシ樹脂を開発する意義について述べた。

第2章 エポキシ樹脂の高耐熱化を探る基礎検討

本章では、エポキシ樹脂硬化物の耐熱性における分子構造と基礎的物性との相関に関する指針を得ることを目的に、代表的な耐熱性エポキシ樹脂であるノボラック型エポキシ樹脂について、官能基濃度や官能基数

第7章

を変更した各種アルキルフェノールノボラック型エポキシ樹脂を合成した。これらを用いて硬化物を作製し、パワー半導体デバイス向け材料が要求する性能に直結すると考えられる硬化性、 T_g 、吸湿性、誘電特性および熱膨張性を評価した。このような基礎検討は過去にも例はあるが、一般的なビスフェノールA型の2官能型エポキシ樹脂を用いたものが多く、多官能型エポキシ樹脂における構造因子の影響について系統的に調べた例は少ない。本章における検討の結果、官能基濃度や官能基数と T_g との関係や、硬化物水酸基濃度と吸湿率や誘電特性の変動との関係を定量的に確認することができた。

第3章 分子量が制御された新規ナフチレンエーテルオリゴマーの合成

第2章で得られた基礎データより、官能基濃度や官能基数を高める手法では、重要な特性が相反関係となることが明らかとなったため、本章では、官能基濃度や官能基数の増加に頼らずに物理的および化学的耐熱性を高いレベルで満足するエポキシ樹脂の骨格構造としてナフチレンエーテルに着目した。しかし、従来の技術では合成時に重合度が制御できないため、本骨格の実用的なエポキシ樹脂へ応用事例はほとんど見られなかった。そこで本章では、2,7-ジヒドロキシナフタレンの特異な反応性についての報告例をヒントに、ジヒドロキシナフタレン類の水酸基の脱水縮合条件を詳細に調査し、ナフチレンエーテルの分子量制御法を検討した。その結果、通常は脱水反応にあまり用いられないアルカリ性触媒を特定の条件下で使用すると選択的に3分子脱水反応体（以降、3量体と記す）が生成することを見出した。これに加え、通常は重合度が制御できず生成物の流動性が確保できない酸性条件下でも、適切な酸触媒および中性アルカリ金属塩の存在下で反応させることにより、中性アルカリ金属塩が助触媒として機能し、3量体の選択性が向上することを見出した。選択性向上の原因については、「触媒の種類に関わらず3量体の収率が最も高いこと」、「アルカリ金属カチオンの存在が選択性を向上させること」および「1,6-ジヒドロキシナフタレンなどでは3量体選択性が失われること」から、『2,7-ジヒドロキシナフタレンの3量体が熱力学的に最も安定であり、アルカリ金属カチオンはこの3量体の安定性をさらに高める』との仮説を提案した。

第4章 ナフチレンエーテルの分子量制御機構の解明

前章で見出された3量体の選択性向上の原因について、1官能であるナフトールを用いたモデル反応や計算化学を用いた安定構造の比較、NMRを用いたジヒドロキシナフタレンの各部位の電子密度の調査などから多面的に解析した。

第7章

ナフトールを用いたモデル反応の結果、1-ナフトールは1,6-ジヒドロキシナフタレンと同等の反応性を有するが、2-ナフトールは2,7-ジヒドロキシナフタレンと比較して極端に反応性が低いことが確認された。2,7-ジヒドロキシナフタレン自体の反応性は非常に高いことと照らし合わせると、2,7-ジヒドロキシナフタレンの3分子脱水反応の選択性の高さは、ナフタレン環に存在する2個の水酸基の一方が反応により消失した時点で反応が停止することが要因の一つと推定できる。またNMRを用いた電子密度変化の調査から活性点を考察した結果、1,6-ジヒドロキシナフタレンは複数の活性点を有するのに対して、アルカリ性条件下および酸性条件下ともに2,7-ジヒドロキシナフタレンの活性点は1位炭素部位のみであることが示唆された。これらの結果より、反応活性の高い2,7-ジヒドロキシナフタレンの1位炭素部位がもう1分子の2,7-ジヒドロキシナフタレンと芳香族求核置換反応を行うことにより、脱水縮合した2量体（2量化核付加体）が反応極初期に反応中間体として生成し、この化合物中の水酸基が2個存在するナフタレン環側がさらに反応することにより3量化が進行し、3量化後はすべてのナフタレン環に対して水酸基が1個となり反応が停止するため、3量体の選択性が向上しているものと考えられる。実際に、反応の最初期（数秒～数分）の反応液のFD-MSスペクトルを解析した結果、上記2量体に相当する分子量の生成物が確認された。

また、第3章で提案した仮説の検証として、密度汎関数法を用いた最安定構造のエネルギー算出と、カリウムイオンの存在が反応熱に与える影響を調査した。その結果、2,7-ジヒドロキシナフタレンの3量化核付加体は分子両末端に存在する水酸基が水素結合できる距離まで近づくことで1,6-ジヒドロキシナフタレンの3量体と比較して4.1kcal/mol安定となることが示された。さらにカリウムイオンを共存させると、2,7-ジヒドロキシナフタレンの3量体（安定化エネルギーの高い3量化核付加体および安定性に劣る3量化エーテル体の両者）の中心部分にカリウムイオンが包接された状態で安定化することで、10kcal/mol以上の反応熱の増加がみられた。

以上の結果より、3量体の早期生成とその安定化によりナフチレンエーテルの分子量が制御されている可能性が高いことが明らかとなった。

第5章 新規ナフチレンエーテルオリゴマーのエポキシ樹脂への応用

第3章で合成したナフチレンエーテルオリゴマーのエポキシ化によるエポキシ樹脂合成について検討した。一般的なエポキシ樹脂合成の条件である、アルコールを反応溶媒に用いたエポキシ化と、よりエポキシ基濃度を高めることができる条件として知られる、ジメチルスルホキシ

第7章

ド (DMSO) を反応溶媒に用いたエポキシ化について検討した。その結果, いずれの系についてもエポキシ化が進行することが確認され, DMSO を反応溶媒に使用した場合にはアルコールを使用した場合と比較して 6% の官能基濃度の増加がみられた。

第6章 新規ナフチレンエーテルオリゴマー型エポキシ樹脂硬化物の物性評価

前章で合成した各種ナフチレンエーテルオリゴマー型エポキシ樹脂を用いて作製した硬化物の物性を評価した。ナフチレンエーテルオリゴマー型エポキシ樹脂は, 代表的な多官能エポキシ樹脂であるクレゾールノボラック型エポキシ樹脂の 6 分の 1 の架橋密度にも関わらず 30°C 高い T_g を示し, 架橋密度と T_g の関係が従来型のエポキシ樹脂とは異なり, 骨格由来の耐熱性の高さが発現していることが判明した。また硬化物の T_g と吸湿率は相反関係にある場合が多いが (第2章), ナフチレンエーテルオリゴマー型エポキシ樹脂は高 T_g かつ低吸湿性を有していることが明らかとなった。

5% 重量減少温度 (T_{d5}) から化学的耐熱性を評価した結果, ナフチレンエーテルオリゴマー型エポキシ樹脂は他のエポキシ樹脂と比較して高い T_{d5} を示し, 優れた化学的耐熱性を有していることが示された。また, 高分子材料等の熱耐久性を短時間で評価する方法である Flynn-Wall-Ozawa 法を用いて, TGA データから熱分解の反応速度論的な解析を行い, 200°C 環境下で硬化物が 10% 重量減少する時間を寿命と仮定して寿命予測した。その結果, メチレン結合を有するナフタレン型エポキシ樹脂の寿命が 2 年間であったのに対して, ナフチレンエーテルオリゴマー型エポキシ樹脂は 15 年間の長寿命が算出された。さらに, 熱分解により発生するガスを捕集して分析した結果からも, メチレン結合を有しない骨格の優れた化学的耐熱性が示唆された。

また, ナフチレンエーテルオリゴマー型エポキシ樹脂は, 難燃性試験において最高レベルである V-0 級の難燃性を示した。これは, ナフタレン構造に挟まれたエーテル結合が難燃性向上に重要な役割を果たしているものと考えられる。

7.2. 今後の展望

本研究では、2,7-ジヒドロキシナフタレンの選択的3分子脱水反応の基本技術を見出し、これを発展させることで3分子脱水反応体(3量体)を主成分とするナフチレンエーテルオリゴマーを商業的に実現可能な条件下で、合成する方法を見出した。このナフチレンエーテルオリゴマーを応用したエポキシ樹脂を用いて作製した硬化物は、本研究の目的である物理的耐熱性と化学的耐熱性を高次に兼備するものであった。さらに、この硬化物は低い熱膨張率や低吸湿性、優れた難燃性も合わせ持つことが確認された。これらの優れた物性は、樹脂中のナフチレンエーテル構造、およびナフタレン核が直接連結した構造に起因するものと考えられる。

得られたナフチレンエーテルオリゴマー型エポキシ樹脂は、SiC型パワー半導体デバイスに代表される次世代デバイスを具現化できるエレクトロニクス材料として今後期待される。また、本研究で得られた分子設計は、例えばシアネートエステルやベンゾオキサジンなどのエポキシ樹脂以外の熱硬化性樹脂にも応用可能であり、更に高次の高耐熱性ネットワークポリマーの創製にも繋がると信じる。

研究業績

(1) 学位論文を構成する原著投稿論文

1. 有田和郎, 小椋一郎, “新規ナフチレンエーテルオリゴマーの合成と環境調和型エポキシ樹脂への応用”, ネットワークポリマー, **30**, 192-199 (2009). (フルペーパー)
2. 有田和郎, 大山俊幸, “新規ナフチレンエーテルオリゴマーの実用的合成法と先端デバイス材料向けエポキシ樹脂への応用研究”, ネットワークポリマー, **35**, 246-257 (2014). (フルペーパー)
3. Kazuo Arita, Toshiyuki Oyama, “Synthesis of novel oligomeric naphthylene ether and its applications to epoxy resin for silicon carbide power semiconductor device materials”, *J. Appl. Polym. Sci.*, to be submitted. (フルペーパー)
4. 有田和郎, “高耐熱性エポキシ樹脂の開発に向けた基礎検討”, ネットワークポリマー, **36**, (2015). (総合論文)

(2) 登録特許 (権利の持分が最大のもの)

1. 有田和郎, 宮澤賢史, 高橋勝治, “エポキシ樹脂組成物”, 登録第 3614516 号
2. 有田和郎, 小椋一郎, “電子部品封止用エポキシ樹脂組成物”, 登録第 3940945 号
3. 有田和郎, 小椋一郎, 森永邦裕, “フェノール樹脂の製造方法, およびエポキシ樹脂の製造方法”, 登録第 4259536 号
4. 有田和郎, 小椋一郎, 森永邦裕, “エポキシ樹脂組成物, その硬化物, 新規エポキシ樹脂, 新規フェノール樹脂, 及び半導体封止材料”, 登録第 4285491 号
5. 有田和郎, 小椋一郎, “エポキシ樹脂の製造方法”, 登録第 4665444 号
6. 有田和郎, “エポキシ樹脂組成物, その硬化物, 新規ヒドロキシ化合物, 新規エポキシ樹脂及びそれらの製造方法”, 登録第 4815877 号
7. 有田和郎, 小椋一郎, 森永邦裕, “アルカリ現像型感光性樹脂組成物, レジストインキ, 及びプリント配線基板”, 登録第 4873238 号
8. 有田和郎, “エポキシ樹脂組成物, その硬化物, 塗料用組成物, 及び新規エポキシ樹脂”, 登録第 4919040 号
9. 有田和郎, 宮澤賢史, “エポキシ樹脂の精製方法”, 登録第 4973920 号
10. 有田和郎, 小椋一郎, 打矢裕己, “多価ヒドロキシ化合物, エポキシ樹脂, 及びそれらの製造法, エポキシ樹脂組成物と硬化物”, 登録第 4984432 号
11. 有田和郎, 宮澤賢史, 山崎哲也, “水性エポキシ樹脂組成物, その硬

- 化物，新規 2 官能性ヒドロキシ化合物，新規 2 官能性エポキシ樹脂，及びそれらの製造方法”，登録第 4984587 号
12. 有田和郎，“2 官能性ヒドロキシ化合物，エポキシ樹脂，それらの製造方法，エポキシ樹脂組成物，その硬化物，及び半導体封止材料”，登録第 5082492 号
 13. 有田和郎，鈴木悦子，“熱硬化性樹脂組成物，その硬化物，活性エステル樹脂，半導体封止材料，プリプレグ，回路基板，及びビルドアップフィルム”，登録第 5120520 号
 14. 有田和郎，“エポキシ樹脂の精製方法”，登録第 5130728 号
 15. 有田和郎，鈴木悦子，“硬化性樹脂組成物，その硬化物，及び回路基板”，登録第 5257787 号
 16. 有田和郎，小椋一郎，佐藤泰，“フェノール系樹脂組成物，その硬化物，水性塗料，及び新規フェノール系樹脂”，登録第 5316833 号
 17. 有田和郎，小椋一郎，“エポキシ樹脂組成物，その硬化物，新規エポキシ樹脂，新規フェノール樹脂，プリプレグ，及び回路基板”，登録第 5463859 号
 18. 有田和郎，渡辺創，“エポキシ樹脂，エポキシ樹脂の製造方法，エポキシ樹脂組成物，その硬化物，及び放熱樹脂材料”，登録第 5464304 号
 19. 有田和郎，“フェノール系樹脂組成物，エポキシ樹脂組成物，それらの硬化物，水性塗料，新規フェノール系樹脂，及び新規エポキシ樹脂”，登録第 5493246 号
 20. 有田和郎，下野智弘，“活性エステル樹脂，エポキシ樹脂組成物，その硬化物，プリプレグ，回路基板，及びビルドアップフィルム”，登録第 5510764 号
 21. 有田和郎，鈴木悦子，“リン原子含有活性エステル樹脂，エポキシ樹脂組成物，その硬化物，プリプレグ，回路基板，及びビルドアップフィルム”，登録第 5637418 号
 22. 有田和郎，鈴木悦子，“熱硬化性樹脂組成物，その硬化物，活性エステル樹脂，半導体封止材料，プリプレグ，回路基板，及びビルドアップフィルム”，登録第 5648832 号
 23. Kazuo Arita, Ichiro Ogura, US Patent 8,729,192 “Epoxy resin composition, cured article thereof, novel epoxy resin, novel phenol resin and semiconductor-encapsulating material”
 24. Ichiro Ogura, Kazuo Arita, US Patent 6,794,478 “Preparing epoxy resin by distilling two fractions to recover and reuse epihalohydrin without glycidol”

(3) 技術解説・総説

1. 有田和郎, “先端電子デバイスに適用できる高機能特殊エポキシ樹脂・硬化剤”, JETI, 59, 176-179 (2011).
2. 有田和郎, “高次の高耐熱性エポキシ樹脂の分子設計”, エレクトロニクス実装学会誌, 16, 352-358 (2013). (総説)
3. 有田和郎, “エレクトロニクス分野における添加剤・薬品便覧”, pp.32-33, pp.89-95 (2013) (技術情報協会) .
4. 有田和郎, “精密加工と微細構造の形成技術 第6章第2節[1]: パワーデバイス封止材に向けたエポキシ樹脂の分子設計と耐熱性, 放熱性向上技術”, pp.795-804 (2013) (技術情報協会) .
5. 有田和郎, “先端エレクトロニクス分野における封止・シーリング技術 第4章第1節[2]: エポキシ樹脂の分子設計と耐熱性, 放熱性向上技術”, pp.116-125 (2013) (技術情報協会) .
6. 有田和郎, “樹脂材料の高耐熱化と設計・開発技術 第3章第4節: エポキシ樹脂の設計と耐熱性向上”, pp.87-100 (2013) (情報機構) .
7. 有田和郎, “エポキシ樹脂の耐熱性向上技術と, その課題および解決策事例”, MATERIAL STAGE, 13, 72-77 (2013) (技術情報協会) .
8. 有田和郎, “エポキシ樹脂の“特性改良”と“高機能/複合化”技術 第2章第5節: エポキシ樹脂材料における低誘電・低誘電正接設計 第2章第6節: 耐熱性と相反する諸特性を両立する分子デザインとその合成技術 第2章第7節: エポキシ樹脂の耐熱性と熱劣化対策”, pp.46-52, pp.53-61, pp.62-68 (2015) (技術情報協会) .
9. 有田和郎, “電子部品用エポキシ樹脂—半導体実装材料の最先端材料— (監修: 高橋昭雄) 第1編第2章: 電子部材におけるエポキシ樹脂の役割”, pp.15-31 (2015) (シーエムシー出版) .

賞罰

1. 2007年10月 合成樹脂工業協会ネットワークポリマー講演討論会ベストプレゼンテーション賞
2. 2014年10月 合成樹脂工業協会 学術奨励賞受賞

学会発表

1. 有田和郎, 小椋一郎, “新規ナフチレンエーテルオリゴマーの合成と環境調和型エポキシ樹脂への応用”, 合成樹脂工業協会ネットワークポリマー講演討論 (2007年10月, 口頭発表)
2. 有田和郎, 小椋一郎, “新規ナフチレンエーテルオリゴマーの合成と環境調和型エポキシ樹脂への応用”, 高分子学会精密ネットワークポリマー研究会 (2008年3月, ポスター発表)
3. 有田和郎, 大山俊幸, “新規ナフチレンエーテルオリゴマーの合成と実用化および先端デバイス材料への応用研究”, 合成樹脂工業協会ネ

研究成果の工業化

本研究で見出した技術の一部を利用し，工業化されたエポキシ樹脂は **EPICLON HP-6000**（試作品名：**EPICLON EXA-7311-G3**）という品番名で2011年に製品化された。**EPICLON HP-6000**は，高いガラス転移温度と低い熱膨張率を有し，更に一般的にはこれらと相反する耐熱分解性と優れた難燃性も兼ね備えたエポキシ樹脂であり，この使用により薄型の多層回路基板の反り防止に大きな改善効果があげられた。

スマートフォン，タブレット末端，スマートウォッチなどに搭載される半導体集積回路（アプリケーションプロセッサ）向け超薄型基板用のマトリックス樹脂に採用され，最初の実績としては **iPhon5** や **Apple Watch (1st)** に搭載される基板部品に使用された。この用途は，最高難易度の性能，特に耐熱性と電気接合信頼性が要求される分野であり，この製品はその要求を高度に満足し，その結果，最先端の情報端末機器の技術革新に多大な貢献を残した。

また，**EPICLON HP-6000** と合わせて，熔融粘度を低下させた低分子量型も開発され，**EPICLON EXA-7311-G4** という試作品名で現在，SiC型パワー半導体モジュール向け封止材用に評価が進んでいる。

関連する化学工業日報新聞の掲載記事を次ページに示す。



謝辞

本論文は、大日本インキ化学工業株式会社 石油化学技術本部 エポキシ合成グループ～DIC株式会社 ポリマ第一技術本部 ポリマ技術5グループにおいて、高機能エポキシ樹脂、環境調和型エポキシ樹脂、高機能フェノール化合物の研究開発およびエポキシ樹脂の製造プロセス開発の約20年間の仕事のなかで行った研究成果をまとめたものです。

本論文は、横浜国立大学大学院工学研究院の大山俊幸教授のもとで書き上げることができました。大山俊幸教授より賜りました懇切丁寧なご指導とご鞭撻に対して、深甚の謝意を表します。特に、本論文の骨幹部分である第4章は、大山俊幸教授からの検証方法のご提案や考察に関するご指導により、多面的な解析を論じることができました。また大山俊幸教授をご紹介頂き、このようなチャンスを下さった横浜国立大学の高橋昭雄客員教授にも深謝の意を表させていただきます。また有益なご指導、ご助言を頂いた、横浜国立大学の榊原和久教授、渡邊正義教授、羽深等教授に感謝申し上げます。

本研究を推進するにあたり、元上司の小椋一郎氏(元DIC株式会社 総合研究所 新機能材料研究所長)並びに、入社時の指導教官の宮澤賢史氏(現DIC株式会社 ポリマ製品本部マネージャ)には、入社時から種々のご指導および、ご助言を戴くと同時に、本論文に通じるテーマを与えて戴き大変感謝しております。特に物性評価の基本部分である第2章は、宮澤賢史氏の教育のもと、新人時代に採取したデータをまとめ直したものであり、深く感謝しております。特に本論文の起点である第3章の反応を見出すヒントは小椋一郎氏から頂戴したものであり、同氏からの論理的な思考方法などのご指導と合わせて、深く感謝しております。

また、遠藤剛先生(東京工業大学名誉教授、近畿大学分子工学研究所所長)越智光一先生(元関西大学教授)、竹市力先生(豊橋技術科学大学名誉教授)、長谷川喜一先生(元大阪市立工業研究所)には、関連する専門知識のご教授や研究者としての心構えをご鞭撻して戴きました。

本論文の作成に関して、ひとかたならぬご支援を戴きました元上司の村松一郎氏(現DIC株式会社 技術企画部 部長)および元上司の春井伸夫氏(現DIC株式会社 成形加工技術本部 本部長)、元上司の一ノ瀬栄寿氏(現DIC株式会社 ポリマ第一技術本部 本部長)、元上司の森山博氏(現DIC株式会社 ポリマ技術5グループ グループマネージャ)には心から感謝の意を表させて戴きます。

また同僚であった中村信哉氏、高橋芳行氏、森永邦裕氏には共同研究者としてのご協力およびご助言を戴きましたことに厚く御礼を申し上げます。また同グループに属した佐藤泰氏、久家直美氏、高橋歩氏、直属

の部下であった鈴木悦子氏，下野智弘氏，渡辺創氏，岡本竜也氏，矢本和久氏には多くの協力を戴きました。本当にありがとうございました。

また構造分析では佐野純子氏（現 DIC 株式会社 分析センター千葉分室 分室長），牧博志氏（現 DIC 株式会社 分析センター堺分室 分室長）笠井晃氏（現 DIC 株式会社 分析センター総研分室 分室長）をはじめ，打矢裕己氏，仲村仁浩氏，平林宏一氏，沖野光美氏，伊藤眞知子氏，小田切要裕子氏，ほかの方々には多大なご協力を戴きまして大変感謝を致しております。物性評価では長谷川実氏，石山正登氏，今村絵里香氏ほかの方々には多大なご協力を戴きまして大変感謝を致しております。

また計算化学では立川豊氏（現 DIC 株式会社 先進評価解析センター）には，多大なご協力を戴きまして大変感謝を致しております。

特に全体を通して，樹脂の性状値の分析をして頂いた久家直美氏，第 2 章の IR スペクトルおよび TOF-MS スペクトルデータをご提供いただき，第 3 章②の構造解析をして頂いた打矢裕己氏，第 4 章③の測定をして頂いた仲村仁浩氏，沖野光美氏，第 4 章⑥の計算をして頂いた立川豊氏，第 6 章②の計算をして頂いた立川豊氏，第 6 章①-1.2.2.のデータを測定していただいた牧博志氏，第 6 章②のデータを測定していただいた長谷川実氏，第 6 章②に関する参考文献を紹介していただいた渡辺創氏，第 6 章③のデータを提供していただいた伊藤眞知子氏，小田切要裕子氏，新聞掲載の写真を撮影して下さった高橋歩氏には深く感謝致します。

また開発技術の製品化には，齋藤昌二氏（現 堺工場ポリマ製造部 部長），元上司の谷洋一郎氏（現 DIC 株式会社 千葉工場ポリマ製造二部 製造部長），山中秀利氏（現 DIC 株式会社 千葉工場ポリマ製造二部 担当課長），古賀浩二氏（現 DIC 株式会社 千葉工場ポリマ製造二部 製造四課長），安部憲治氏（現 DIC 株式会社 千葉工場ポリマ製造二部 製造三課長），松井哲洋氏，鈴木吉孝氏，岩谷政城氏，大福健治氏，大野友洋氏ほかの製造部の方々の御理解とご協力を賜りまして，心よりお礼を申し上げます。

また開発技術を用いた製品の顧客評価には，佐治桂介氏（現 アドバンストポリマエポキシ営業部），池田耕大氏（現 アドバンストポリマエポキシ営業部）ほかの営業部の方々のご理解とご協力を賜りまして，心よりお礼を申し上げます。

さらには，本研究を行う機会と場所や種々の装置を提供して戴いた DIC 株式会社の各位に深く感謝の意を申し上げます。

最後に，私とは違う未来に進む息子と，沢山のセレンディピティをくださる神様に心から感謝します。 2015 年 9 月 25 日

