

平成21年 6月17日現在

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2007～2008

課題番号：19550212

研究課題名（和文） 耐熱性分子複合材料の創製研究

研究課題名（英文） Creative Research of Molecular Level Organic Composites with High Heat-resistance

研究代表者

古川 信之（FURUKAWA NOBUYUKI）

佐世保工業高等専門学校・物質工学科・教授

研究者番号：00413873

研究成果の概要：ベンゾオキサジンの一次構造とその熱的特性、機械的特性等の関係を明らかにし、スペーサーの電子的効果が開環重合性に影響を及ぼすことを明らかにした、また、ジアミノ化合物とビスフェノール類から新規熱硬化性樹脂の高分子型ベンゾオキサジンを開発した。さらに、ポリイミドとベンゾオキサジンの複合材料は新規な複合材料であり、組成と熱機械的特性の相関関係を明らかにする目的で研究を行った。本複合材料は、両材料の相溶性が高く加熱によりポリイミドマトリックス中でベンゾオキサジンの重合反応が進行し、セミIPN様特性を有する強靱な複合フィルム材料となることが明らかとなった。また、側鎖にフェノール性水酸基を導入したポリイミドは、ベンゾオキサジンの反応触媒能も有することを証明した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,200,000	660,000	2,860,000
2008年度	1,300,000	390,000	1,690,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：高分子・繊維材料

キーワード：分子複合材料、開環重合、ベンゾオキサジン、ポリイミド、材料物性、反応速度

1. 研究開始当初の背景

ベンゾオキサジンの構造とその開環反応特性の関係、ベンゾオキサジン構造とその硬化物の耐熱性および機械的特性については、体系的に明らかとなっていない。

また、ベンゾオキサジン樹脂とポリイミド系材料の分子複合材は、新規材料であり高性能実用材料技術の創製となることが期待できる。

2. 研究の目的

ベンゾオキサジンの構造とその開環反応特性の関係、ベンゾオキサジン構造とその硬化物の耐熱性および機械的特性について体系的に解明する。また、新規なベンゾオキサジン系材料の開発を行い、その特性についても明らかにする。

さらに、実装用材料としても、有用な熱可塑性ポリイミドおよびポリ（イミド-シロキサン）とベンゾオキサジンの新規分子複合材料技術を提供することを目的とする。

3. 研究の方法

ベンゾオキサジンの開環重合反応特性の解析と解明を行う。機能性硬化性樹脂であるベンゾオキサジンの構造と反応特性の相関関係を解明し、硬化反応の基礎技術を構築する。熱分析装置を用いて固相重合反応の速度論的解明、硬化物の分解過程の速度論的解明を行う。開環重合性の構造設計による制御の可能性を検討する。また、硬化反応の速度論的解析、熱分解特性等の基礎物性の解明を行う。ベンゾオキサジンの一次構造（スペーサー、反応性基、置換基等）、二次構造（架橋密度、分子間水素結合など）とその特性（熱的特性、機械的特性、電気的特性および吸湿・透湿特性等）の関係を明らかにし、高性能ベンゾオキサジン樹脂の設計指針を提供する。

分子複合材料の基礎的研究を以下のように行う。ポリイミド、ポリ（イミド-シロキサン）等の樹脂材料および各種無機系材料との複合化を検討し、成型材料、マトリクス用樹脂、フィルム材料としての高性能材料を創出する。

4. 研究成果

芳香族ビスフェノール類から誘導されるベンゾオキサジン類の反応性とスペーサー

構造の関係についてDSC測定による速度論的研究の結果、電子吸引性スペーサーを有するベンゾオキサジンは、低温で反応が起こるが、開環重合全体の活性化エネルギーは大きくなる。これは、ベンゾオキサジン環の壊裂と付加重合にスペーサー基の電子的影響が関与していることに起因している。重合物のガラス転移温度は、架橋密度が高い材料ほど高くなる傾向を示した。また、芳香族ジアミン類を原料に新規二官能性ベンゾオキサジン4種を合成し、反応性と重合物の熱機械的特性の研究を行い、ビスフェノール類から合成される二官能性ベンゾオキサジンよりも高い熱分解温度を有していた。これは、架橋構造の違いに起因していると考えられる。

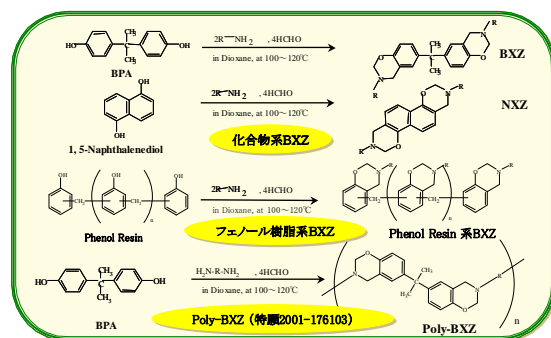


図1. 本研究で検討を行ったベンゾオキサジンの合成方法と構造

ポリイミドと二官能性BXZの複合材料は、新規な複合材料であり、これらの複合組成と熱機械的特性の相関関係を把握する目的で研究を行った。ポリイミドと二官能性ベンゾオキサジンは、フィルム化が可能で、両材料の相溶性が高いため、BXZ添加量にほぼ比例してガラス転移温度が低下する。これを加熱するとポリイミドマトリクス中でBXZの重合反応が進行し、ガラス転移温度は上昇する。従って、ホットメルト型の成型が可能である。また、ベンゾオキサジンの反応後は、セミIPN様特性を示し400°C以上でも可塑化せずに弾性率を有するため、強靱な複合フィルム材料が得られることが明らかとなった。

表1. ODP/BAPSM95%/HAB5%系ポリイミドを用いた場合のベンゾオキサジン含有率の変化とその複合材料のガラス転移温度の変化

番号	BXZ 含有		Tg1 ¹⁾ (°C)	Tg2 ²⁾ (°C)	ΔTg (°C)
	量 (w%)				
1	0		199.5	191.5	8
2	0.9		174.7	236	61.3
3	16.6		115	230.9	115.9
4	23.1		191.5	230.6	39.1

1) 硬化前(180°C乾燥), E'のピークをTgとする。

2) 硬化後(250°C乾燥), E'のピークをTgとする。

さらに、ポリイミド側鎖にフェノール性水酸基を導入することによりベンゾオキサジンの反応触媒としての機能付与が可能であり、ベンゾオキサジンとの架橋反応を起こさせることも可能であることを明らかにした。

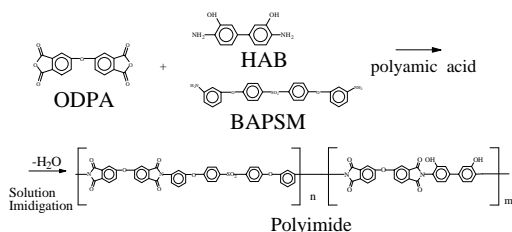


図2. ODP-A-M-BAPSM-HAB系共重合体の合成反応

本研究過程で、高分子型ベンゾオキサジンの創製研究についても実施した。ジアミノ化合物とビスフェノール類から次の反応が進行し、高分子型ベンゾオキサジンの合成が可能であることを検証した。多環芳香族系ジアミン原料と芳香族ビスフェノールから誘導される新規高分子型BXZを合成し、これらのベンゾオキサジン環導入率、開環反応温度、硬化物の熱機械特性について評価を行った。

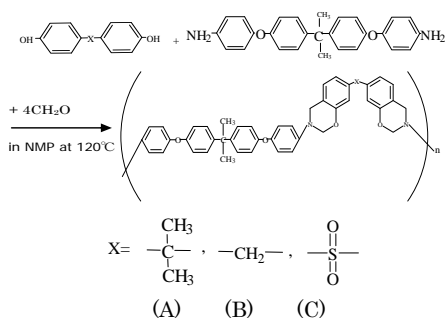


図3. 高分子量ベンゾオキサジンの合成方法

¹H-nmrによる解析の結果、ベンゾオキサジン環は19~20 mol%の導入率で、DSC測定結果

から開環重合反応は、170~250°Cで起こることが明らかとなった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2件)

- ① 古川信之、城野祐生、大塚章仁、福永智美、竹市力、芳香族ジアミン類から誘導される新規二官能性ベンゾオキサジンの合成と特性、日本接着学会誌、Vol. 44 No. 8, 299-306 (2008)、査読有
- ② 古川信之、川崎佳代子、居村加奈代、嬉野智也、山本道方、竹市力、日本接着学会誌、新規な多官能ベンゾオキサジンの熱的および機械的特性、Vol. 43, No. 3, 89-95 (2007)、査読有

[学会発表] (計 5件)

- ① 古川信之、齊藤篤、福永智美、竹市力、ベンゾオキサジンの構造と熱的特性、第16回日本ポリイミド・芳香族系高分子会議、2008年11月11日、豊橋技術科学大学
- ② 池田善人、村井勇太、河内岳大、古川信之、竹市力、高分子量ベンゾオキサジン前駆体の合成条件の検討、第16回日本ポリイミド・芳香族系高分子会議、2008年11月11日、豊橋技術科学大学
- ③ 村井勇太、河内岳大、竹市力、古川信之、高分子量前駆体を用いた新規なポリベンゾオキサジンの合成とその物性、第57回高分子学会年次大会、2008年5月29日、パシフィコ横浜
- ④ 村井勇太、河内岳大、竹市力、古川信之、高分子量前駆体を用いた新規なポリベンゾオキサジンの合成とその物性、第56

回高分子討論会、2007年9月20日、名古屋工業大学

- ⑤ 村井勇太、河内岳大、竹市力、古川信之、高分子量前駆体を用いた新規なポリベンゾオキサジンの合成とその性質、第56回高分子学会年次大会、2007年5月29日、国立京都国際会館

[図書] (計 3件)

- ① Nobuyuki FURUKAWA, Synthesis and Properties of novel molecular level composites derived from functionalized poly(imide-siloxane), Recent Research Development on Polymer Science, Vol. 10, 1-24, (2009)
- ② 古川信之、COF実装における材料技術と接合プロセスの最適化、技術情報協会(分担執筆)(2008)、399ページ
- ③ 古川信之、樹脂の硬化度・硬化挙動の測定と評価方法、サイエンス&テクノロジー社(分担執筆)(2007)、578ページ

[その他]

本研究に関する特許で、本研究以前に出願し、本研究期間中に登録

- ① 登録番号 04118973 (出願番号 04118973)、2008年5月2日取得、シリコン化合物及びその製造方法、発明者：藤山毅・古川信之・寺本武朗、権利者：新日鐵化学株式会社・新日本製鐵株式会社
- ② 登録番号 04145640 (出願番号 2002-345919)、2008年6月7日取得、プリント回路基板用耐熱接着フィルムおよびその製造方法、発明者：古川信之・和田幸祐、権利者：新日鐵化学株式会社

6. 研究組織

(1) 研究代表者

古川 信之 (FURUKAWA NOBUYUKI)

佐世保工業高等専門学校・物質工学科・教授

研究者番号：00413873

(2) 研究分担者

(3) 連携研究者

竹市 力 (TAKEICHI TSUTOMU)

豊橋技術科学大学・大学院工学研究科・物質工学科・教授

研究者番号：90126938

城野 祐生 (JHONO YUUKI)

佐世保工業高等専門学校・物質工学科・準教授

研究者番号：80353233