

令和 5 年 4 月 28 日現在

機関番号：84431

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2022

課題番号：17K06833

研究課題名(和文) ポリロタキサンを用いた相構造制御による強靱性・高耐熱性ネットワークポリマーの創製

研究課題名(英文) Development of tough and high heat resistant network polymer by controlling phase structure with polyrotaxane

研究代表者

大塚 恵子(OHTSUKA, Kleiko)

地方独立行政法人大阪産業技術研究所・森之宮センター・研究フェロー

研究者番号：50416286

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：ポリロタキサンを応力緩和材料として用いた強靱で高耐熱なネットワークポリマーを開発した。ネットワークポリマーとしてエポキシ樹脂を用いた場合、ポリロタキサンとエポキシ樹脂は均一な相構造を形成し、靱性の大幅な向上が認められたが耐熱性は低下した。エポキシ樹脂よりもネットワーク構造が緻密であるために高耐熱性を示すマレイミド樹脂を用いた場合、ポリロタキサンの導入により耐熱性や靱性、その他の機械特性が大幅に向上した。また、均一相構造よりも相分離構造を形成した場合の向上効果が大きいことを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

エポキシ樹脂やマレイミド樹脂などのネットワークポリマーは、脆いという欠点を持つ。ネットワークポリマーの強靱化技術としてポリマーアロイが一般的に行われているが、耐熱性と靱性はトレードオフの関係にあり、その両立のためには相構造制御が必要である。本研究では、応力緩和材料としてポリロタキサンをエポキシ樹脂やマレイミド樹脂に導入した場合の相構造と物性との関係を明らかにした。さらに、電子材料分野で要求されている強靱で高耐熱な材料として新規なマレイミド樹脂を提案したことから、学術的ならびに実用的にも波及効果は大きいと考えられる。

研究成果の概要(英文)：We have developed a tough and highly heat resistant network polymer using polyrotaxane as a stress relaxation material. Using epoxy resin as a network polymer, polyrotaxane and epoxy resin formed a homogeneous phase structure and a significant improvement in toughness was observed, but the heat resistance was reduced. When maleimide resin, which has a denser network structure than epoxy resin and thus exhibits higher heat resistance, was used, the addition of polyrotaxane significantly improved heat resistance, toughness, and other mechanical properties. Especially, it was found that the improvement effect was greater with the formation of a phase-separated structure than the formation of a homogeneous phase structure.

研究分野：高分子材料

キーワード：ポリロタキサン ネットワークポリマー 強靱性 高耐熱性

### 1. 研究開発当初の背景

エポキシ樹脂やマレイミド樹脂などのネットワークポリマーは、硬化過程で高度に架橋されたネットワーク構造を有するために脆いという欠点を持つ。ネットワークポリマーの強靱化技術としては、改質ポリマーを未硬化段階で樹脂に溶解させ、ネットワーク形成過程で相構造を形成させる反応誘起型相分離を用いたポリマーアロイが一般的に行われているが、耐熱性と靱性はトレードオフの関係にあり、その両立のためには相構造制御が必要である。

近年、幾何学的に拘束された分子から構成された超分子ポリマーであるポリロタキサンが応力緩和材料として注目されている。ポリロタキサンは、線状の軸高分子が複数の環状高分子を貫き、嵩高い置換基によって軸末端が封鎖されたネックレス状の超分子ポリマーであり、軸高分子と環状高分子との間に共有結合が存在しないため、環状高分子は軸高分子上で自由にスライドや回転が可能であるという、他の分子にみられない分子内運動を行う。この特性から、他ポリマーと架橋させると樹脂内部に生じた応力を緩和させる効果があることが知られており、ネットワークポリマーの応力緩和のための改質剤として注目されている。しかし、高度に架橋されたネットワーク構造中に導入されたポリロタキサンの構造や配合条件、硬化条件の違いによる靱性や靱性発現に密接に関係する相構造形成との関係は明らかにされておらず、これらを解明することは学術的、実用的にも有益である。

### 2. 研究の目的

本研究では、ポリロタキサンをネットワークポリマーに配合した場合に、環状高分子と軸高分子という異なる成分間で特異的な分子内運動を行うポリロタキサンの特性をネットワーク構造中で発現させるための設計指針を確立することを目的とする。ネットワークポリマーに導入したポリロタキサンの構造や配合条件、硬化条件の違いによる相構造形成や靱性やその他の物性との関係を明らかにする。得られた知見を基に、ポリロタキサンを応力緩和材料として用いた強靱かつ高耐熱なネットワークポリマーを提案する。

### 3. 研究の方法

ネットワークポリマーとしては、従来から電子・電気材料、航空宇宙、自動車、接着剤などに広く使用されているエポキシ樹脂と、近年、その高耐熱性から電子材料分野で注目されているマレイミド樹脂を使用した。ポリロタキサンとしては、末端封鎖基がアダマンタン、軸高分子がポリエチレングリコール、環状高分子がポリカプロラク톤をグラフトした $\alpha$ -シクロデキストリン( $\alpha$ -CD)であるものを用いた。ポリロタキサンの末端反応性基としては、ネットワークポリマーとの共有結合性の違いによる相構造形成を検討するために、すべて水酸基であるもの(PR)、あるいは水酸基の50mol%がメタクリル基であるもの(MPR)を用いた(図1)。

#### 3.1 アミンを硬化剤としたポリロタキサン変性エポキシ樹脂の相構造と物性の関係解明

エポキシ樹脂の硬化剤としてアミンを用いた場合にエポキシ樹脂に導入したポリロタキサンの構造がネットワークポリマーの相構造形成や靱性、その他の物性に与える影響を検討した。示差走査熱量計(DSC)の発熱挙動から決定した硬化条件でエポキシ樹脂/アミン/ポリロタキサン混合系の硬化物を作製し、その相構造を走査型顕微鏡(SEM)や透過型顕微鏡(TEM)で観察した。さらに、各種物性測定により靱性や耐熱性、その他の物性を評価し、相構造との関係について明らかにした。

#### 3.2 フェノールノボラックを硬化剤としたポリロタキサン変性エポキシ樹脂の相構造と物性の関係解明

エポキシ樹脂の硬化剤として、アミンと同様に工業的に広く使用されているフェノールノボ

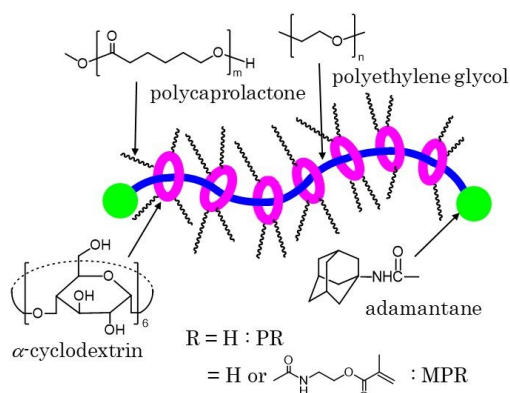


図1 ポリロタキサンの模式図

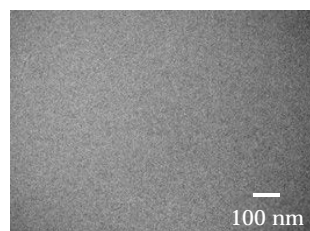


図2 ポリロタキサン変性エポキシ樹脂のTEM像

ラックを用いた場合のエポキシ樹脂の相構造と物性の関係について検討した。評価方法は 3.1 項と同様である。

### 3.3 ポリロタキサン変性マレイミド樹脂の強靭性と高耐熱性の両立のための配合条件や硬化条件の最適化

ネットワークポリマーとしてエポキシ樹脂よりも高耐熱性であるマレイミド樹脂を用いた。ポリロタキサンを配合したマレイミド樹脂について 3.1 項と同様の方法で相構造と物性との関係を明らかにした。さらに、強靭性と高耐熱性が両立する相構造を形成させるための配合条件や硬化条件の最適化を行った。

## 4. 研究成果

### 4.1 アミンを硬化剤としたポリロタキサン変性エポキシ樹脂の相構造と物性の関係説明

エポキシ樹脂に対して 20～30wt%のポリロタキサンを配合して硬化物を作製した。いずれの配合系においても硬化物は透明で均一な外観を示した。硬化物の TEM 観察よりポリロタキサンはエポキシ樹脂マトリックス中で均一分散していることが確認された(図 2)。PR を配合したエポキシ樹脂の動的粘弾性挙動を図 3 に示した。エポキシ樹脂の  $\tan\delta$  曲線において、-100 ～室温付近に副緩和、180 付近にエポキシ樹脂の主緩和が認められた。一方、PR 配合系の場合は、PR 配合量の増加に従い副分散と主緩和は低温側にシフトした。副緩和と主緩和の間の温度領域に新たな緩和が出現したが、PR 配合量の増加とともに幅広くなったことから PR の主緩和に由来すると考えられた。 $\tan\delta$  曲線の主緩和のピークトップ温度はガラス転移温度とみなされることから、ポリロタキサンの配合により耐熱性が低下した。一方でポリロタキサンの配合により、破壊靭性は最大 1.8 倍、衝撃強度は 1.5 倍と大幅な向上が認められた。ポリロタキサン配合による耐熱性や靭性、耐衝撃性に関しては、末端反応性基やポリロタキサンの分子量の違いによらず同様の傾向を示した。

### 4.2 フェノールノボラックを硬化剤としたポリロタキサン変性エポキシ樹脂の相構造と物性の関係説明

エポキシ樹脂の硬化剤としてフェノールノボラックを使用した系にポリロタキサンを配合した場合、硬化物はポリロタキサンがエポキシ樹脂マトリックス中で均一分散した相構造を示した。耐熱性や靭性についてもアミン硬化系と同様の傾向を示した。そこで、耐熱性低下の改善のために、末端反応性基としてメタクリル基を有する MPR を用い、メタクリル基の二重結合の反応を促進させる重合触媒を用いた系について検討した。その結果、未変性樹脂と比較して靭性や耐衝撃性が向上すると同時に耐熱性も向上した。

### 4.3 ポリロタキサン変性マレイミド樹脂の強靭性と高耐熱性の両立のための配合条件や硬化条件の最適化

マレイミド樹脂は、ビスマレイミドモノマーとアリル化合物のポリマーアロイとした。ポリロタキサンとして MPR を用いた場合、硬化物は均一相構造を形成した。動的粘弾性挙動より、ポリロタキサンの配合量増加とともに架橋密度が増加し、ガラス転移温度が上昇することが明らかになった。これは、ポリロタキサンのメタクリル基がビスマレイミドモノマーのマレイミド基やアリル化合物のアリル基と反応することで、未変性樹脂と比較して緻密なネットワーク構造を形成したためであると考えられる。靭性や耐衝撃性、その他の機械特性についても未変性樹脂と比較して向上した。ポリロタキサンとして PR を用いた場合は、硬化物は数  $\mu$  サイズのポリロタキサン微粒子がマレイミド樹脂マトリックス中に分散した相分離構造を示した(図 4)。動的粘弾性挙動においても、MPR 配合系と比較して、ポリロタキサンの主緩和はマレイミド樹脂の主緩和と重ならず明確に出現した。耐熱性や靭性、耐衝撃性の向上割合は、MPR 配合系よりも PR 配合系の方が大きかった。ポリロタキサンをマレイミド樹脂の応力緩和材料として適用する場合、耐熱性や機械特性においては均一相構造よりも相分離構造の形成の方が有利であることが明らかになった。

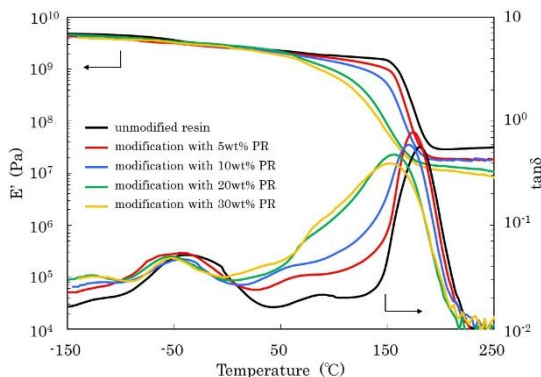


図 3 ポリロタキサン変性エポキシ樹脂の動的粘弾性挙動

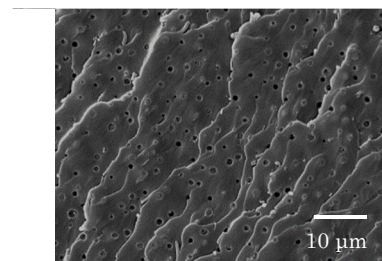


図 4 ポリロタキサン変性マレイミド樹脂の SEM 像

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

〔学会発表〕 計17件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 大塚恵子、木村肇、米川盛生
2. 発表標題 ポリロタキサンで変性したビスマレイミド樹脂の硬化物物性
3. 学会等名 高分子討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 大塚恵子
2. 発表標題 高耐熱ネットワークポリマーの靱性向上のための材料設計と応用
3. 学会等名 第68回高分子学会年次大会（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 大塚恵子、木村肇、米川盛生
2. 発表標題 ポリロタキサンを応力緩和材料として用いたエポキシ樹脂の硬化物物性
3. 学会等名 第57回日本接着学会年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 大塚恵子、木村肇、米川盛生
2. 発表標題 応力緩和材料としてポリロタキサンで変性したエポキシ樹脂の硬化物物性
3. 学会等名 第67回高分子学会年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 大塚恵子, 木村肇, 米川盛生
2. 発表標題 ポリロタキサンで変性したエポキシ樹脂の硬化物物性
3. 学会等名 第27回ポリマー材料フォーラム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 大塚恵子, 木村肇, 米川盛生, 西岡聖司, 増原悠策, 石倉圭, 趙長明
2. 発表標題 マレイミド樹脂に応力緩和材料としてポリロタキサンを用いた場合の硬化物物性への影響
3. 学会等名 第66回高分子学会年次大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 大塚恵子, 木村肇, 米川盛生, 西岡聖司, 増原悠策, 石倉圭, 趙長明
2. 発表標題 応力緩和材料としてポリロタキサンを用いたビスマレイミド樹脂の硬化物物性
3. 学会等名 第66回高分子討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 大塚恵子, 木村肇, 米川盛生, 西岡聖司, 増原悠策, 石倉圭, 趙長明
2. 発表標題 ポリロタキサンで変性した強靱性・高耐熱性ビスマレイミド樹脂
3. 学会等名 第26回ポリマー材料フォーラム
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計12件

1. 著者名 大塚恵子	4. 発行年 2021年
2. 出版社 技術情報協会	5. 総ページ数 8
3. 書名 靱性に優れた高耐熱ビスマレイミド樹脂の開発と応用	

1. 著者名 大塚恵子	4. 発行年 2021年
2. 出版社 シーエムシー出版	5. 総ページ数 9
3. 書名 靱性に優れたビスマレイミド樹脂の開発とパワー半導体実装材料への応用	

1. 著者名 大塚恵子	4. 発行年 2020年
2. 出版社 シーエムシー出版	5. 総ページ数 10
3. 書名 靱性に優れたビスマレイミド樹脂の開発とパワー半導体実装材料への応用	

1. 著者名 大塚恵子	4. 発行年 2018年
2. 出版社 塗料報知新聞社	5. 総ページ数 4
3. 書名 強靱で耐熱性にも優れたビスマレイミド樹脂	

1. 著者名 大塚恵子	4. 発行年 2018年
2. 出版社 技術情報協会	5. 総ページ数 8
3. 書名 マレイミド系高耐熱性樹脂の靱性向上のための材料設計	

1. 著者名 大塚恵子	4. 発行年 2018年
2. 出版社 日本接着学会誌	5. 総ページ数 7
3. 書名 ビスマレイミド樹脂の靱性向上のための材料設計	

1. 著者名 大塚恵子	4. 発行年 2018年
2. 出版社 シーエムシー出版	5. 総ページ数 13
3. 書名 ビスマレイミド系高耐熱樹脂の材料設計	

1. 著者名 大塚恵子	4. 発行年 2018年
2. 出版社 技術情報協会	5. 総ページ数 8
3. 書名 車載用高耐熱デバイス実装材料に対応可能なビスマレイミド樹脂材料	

1. 著者名 大塚恵子	4. 発行年 2017年
2. 出版社 技術情報協会	5. 総ページ数 7
3. 書名 マレイミドの反応性を利用した高耐熱性樹脂の材料設計	

1. 著者名 大塚恵子	4. 発行年 2017年
2. 出版社 合成樹脂工業協会	5. 総ページ数 9
3. 書名 ビスマレイミド系高耐熱性樹脂の材料設計	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	木村 肇  (KIMURA Hajime)  (60416287)	地方独立行政法人大阪産業技術研究所・森之宮センター・研究室長   (84431)	
研究分担者	米川 盛生  (YONEKAWA Morio)  (60724151)	地方独立行政法人大阪産業技術研究所・森之宮センター・主任研究員   (84431)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------