

令和 4 年 6 月 15 日現在

機関番号：84431

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2021

課題番号：18K14293

研究課題名(和文)環状オリゴマー構造とそのネットワークポリマーの熱特性・機械特性との関係性の解明

研究課題名(英文)Elucidation of relationships between cyclic oligomer structures and thermal/mechanical properties of networked polymers made from them

研究代表者

米川 盛生 (Yonekawa, Morio)

地方独立行政法人大阪産業技術研究所・森之宮センター・研究員

研究者番号：60724151

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は環状オリゴマー構造を有する化合物を用いて熱硬化反応を行い、得られた硬化物の熱特性・機械特性と環状オリゴマー構造との関係性を明らかにすることを目的とする。ベンゾオキサジン化合物にp-tert-ブチルカリックス[8]アレーンのグリシジルエーテル化合物を加えて作製した硬化物ではガラス転移温度と熱分解温度が飛躍的に向上した。また、p-tert-ブチルカリックス[n]アレーン(n=4, 6, 8)とビスオキサゾリン化合物から作製した熱硬化物ではn=6のものが最大の物理的耐熱性を示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究により、ベンゾオキサジン樹脂のような単独で高い耐熱性を有する熱硬化性樹脂に環状オリゴマー構造を導入することで物理的耐熱性や化学的耐熱性をさらに向上できることが明らかとなり、さらにその環サイズも物性に大きく影響することがわかった。本研究成果は車載用プリント配線板や航空機のエンジン周辺部の構造部材のような高温環境下で使用されるネットワークポリマーを開発する際の一つのヒントになるものと考えられる。

研究成果の概要(英文)：The aim of this research project is to reveal relationships between cyclic oligomer structures and thermal/mechanical properties of networked polymers made from them. Adding glycidyl ether of p-tert-butylcalix[8]arene to benzoxazine resin dramatically improved the glass transition temperature and the thermal degradation temperature. Moreover, among the thermosetting resins made from p-tert-butylcalix[n]arenes (n = 4, 6, 8) and bisoxazoline, the highest physical thermal stability was shown when the cyclic 6-mer was used.

研究分野：高分子化学

キーワード：熱硬化性樹脂 カリックスアレーン 高耐熱性 強靱性 エポキシ樹脂 ベンゾオキサジン樹脂 ネットワークポリマー

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

### 1. 研究開始当初の背景

現在高分子材料には従来の構造のエポキシ樹脂やフェノール樹脂では達成できない機械的強度や 200 を超える長期耐熱性を求められる上に、金属との接着性や繊維強化プラスチックとした場合の高い強度も要求されている。しかし、高度に架橋されたネットワークポリマーは溶媒不溶・不融であるために構造解析が困難であり、ネットワークポリマーの高機能化の分子設計指針となる分子構造と硬化物物性との関係性についての知見は限られている。

ネットワークポリマーの高機能化の分子設計手法の1つとして、オリゴマー構造を用いる方法がある。反応性モノマーをある程度重合させオリゴマー化したあとで架橋反応を行うと、オリゴマー化を経ずに架橋させたものと比較してネットワークポリマーの耐熱性や機械的強度が向上することが報告されている<sup>[1]</sup>。例えば申請者は高耐熱性樹脂として知られるビスマレイミドモノマーを多官能性チオールでオリゴマー化することで曲げ強度や破壊靱性といった機械的強度が向上することを見出している<sup>[2]</sup>。

そこで申請者は、この硬化反応前にあらかじめオリゴマー化という構造制御を行っておくという手法を一段階進めて、直鎖状のオリゴマーの両末端を結びつけることで、さらに構造の制御された化合物である環状のオリゴマーを用いた場合に、高度に架橋したネットワークポリマーはどのような熱特性・機械特性を示すのかという「問い」に至った。Figure 1 に概念図を示す。

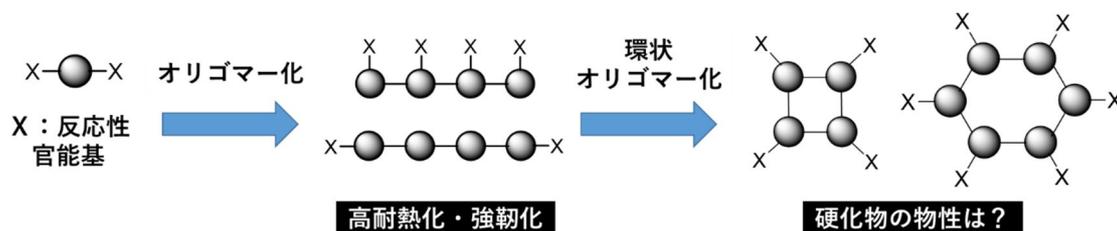


Figure 1. オリゴマーの構造と硬化物物性との関係性についての疑問

### 2. 研究の目的

本研究では、環状オリゴマーを用いて硬化反応を行い、熱特性・機械特性を評価することで、環状オリゴマー構造の導入が硬化物物性に与える影響を明らかにするとともに、環状オリゴマーの環サイズ(重合度)と硬化物物性との関係性を明確にすることを目的とする。

本研究の成果が、高耐熱性・高機械特性のネットワークポリマー創出の指針となれば、次世代パワーデバイスの封止材や繊維強化プラスチックのマトリクス樹脂などに用途展開され、電子材料、航空宇宙、自動車などの産業分野においても広く貢献できる可能性があるものと考えられる。

### 3. 研究の方法

個々の方法論は成果と併せて次項で報告する。環状オリゴマーとしては、官能基導入の容易さ、フェノール樹脂との構造的類似性、耐熱性の観点からカリックスアレーンを基本構造とした。

硬化反応は示差走査熱量(DSC)測定により発熱曲線を計測し、赤外分光(IR)分析により官能基の分析を行うことで追跡した。硬化物の動的粘弾性分析(DMA)、熱重量・示差熱分析(TG-DTA)、熱機械分析(TMA)によりガラス転移温度、熱分解温度、残炭率、熱膨張係数を測定し、万能材料試験機を用いて曲げ強度、曲げ弾性率、破壊靱性値を評価した。誘電率と誘電正接はインピーダンス/マテリアルアナライザを用いて容量法により評価した。

### 4. 研究成果

#### (1) 環状オリゴマーの導入が熱硬化物の熱特性および機械特性に与える影響

既報<sup>[3]</sup>に従い *p*-tert-ブチルフェノールの環状 8 量体である *p*-tert-ブチルカリックス[8]アレーン構造を有するエポキシ化合物 **1** を合成した。合成したエポキシ化合物単独での硬化反応は困難であったためベンゾオキサジン樹脂と混合し硬化物を作製した。**1** とベンゾオキサジン化合物を混合し、180 /2h+200°C/2h (1/F-a=50/50 のみ 180°C/2h+200°C/2h+220°C/2h) の条件で硬化物を作製し、硬化物物性を評価した。実験に使用した化合物の分子構造を Figure 2 に示す。

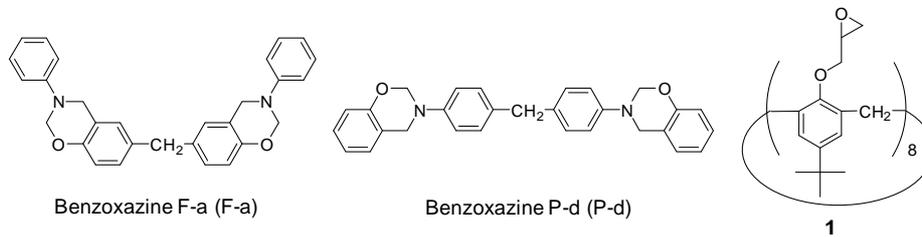


Figure 2. ベンゾオキサジン F-a および P-d とカリックス[8]アレーン誘導体 1 の構造

Table 1 に示すようにカリックス[8]アレーン構造が硬化物中に多く導入されるとガラス転移温度と熱分解温度が大きく上昇することが明らかとなった。一方、曲げ強度はカリックスアレーン誘導体 1 / ベンゾオキサジン F-a = 10/90 (エポキシ環 / オキサジン環のモル比) の時に極大値を示し、それよりもカリックスアレーン誘導体 1 の割合が大きくなると低下した。また、破壊靱性値はカリックスアレーンの割合の増加に伴い単調に減少した。これらのことはカリックス[8]アレーンの剛直な環状骨格と、オリゴマー中に多数のエポキシ基が存在することにより、硬化物の物理的耐熱性と化学的耐熱性の両方が上昇する一方で、架橋密度が増加することより硬化物が脆くなったためと推測される。誘電率および誘電正接はカリックス[8]アレーン誘導体の増加に伴い漸減したが、これは脂肪族炭化水素の割合がベンゾオキサジン F-a よりも 1 の方が大きいためであると推測される。ベンゾオキサジン P-d については単独重合体の熱分解温度が非常に高いために 1 との共重合体の熱分解温度がそれを下回ったものの、それ以外の物性に関しては F-a と同様の傾向があることが確認された。

Table 1. *p*-tert-ブチルカリックス[8]アレーン誘導体 1 / ベンゾオキサジン共重合体の硬化物物性

	1/F-a = 0/100 <sup>a)</sup>	1/F-a = 10/90 <sup>a)</sup>	1/F-a = 20/80 <sup>a)</sup>	1/F-a = 33/67 <sup>a)</sup>	1/F-a = 50/50 <sup>a)</sup>	1/P-d = 0/100 <sup>a)</sup>	1/P-d = 20/80 <sup>a)</sup>
ガラス転移温度 $T_g$ ( )	171	189	208	237	284	210	255
5% 重量減少温度 $T_{d5}$ ( )	286	301	326	323	344	373	355
残炭率 (%)	48	48	49	45	38	52	51
線熱膨張率 (ppm/ )	55	49	53	55	58	44	46
破壊靱性値 (MPa $\cdot$ m <sup>1/2</sup> )	0.93	0.79	0.61	0.54	- <sup>b)</sup>	0.91	0.68
曲げ強度 (MPa)	134	147	126	96	- <sup>b)</sup>	216	146
曲げ弾性率 (GPa)	5.1	4.8	4.5	4.1	- <sup>b)</sup>	3.6	3.3
誘電率 @ 1 GHz	3.6	3.6	3.6	3.2	2.9	3.6	3.3
誘電正接 @ 1 GHz	0.013	0.012	0.011	0.009	0.009	0.012	0.010

<sup>a)</sup>mol/mol% of epoxy/oxazine functionalities. <sup>b)</sup> not measured.

## (2) 環状オリゴマーの環サイズと硬化物物性の関係性

前述のようにカリックス[8]アレーン構造を有するエポキシ化合物とベンゾオキサジン樹脂を混合・硬化させたものは、硬化物中のカリックスアレーンの割合が高くなるほど熱特性が向上することが明らかとなった。そこで次に、環状オリゴマーの環サイズが硬化物物性に与える影

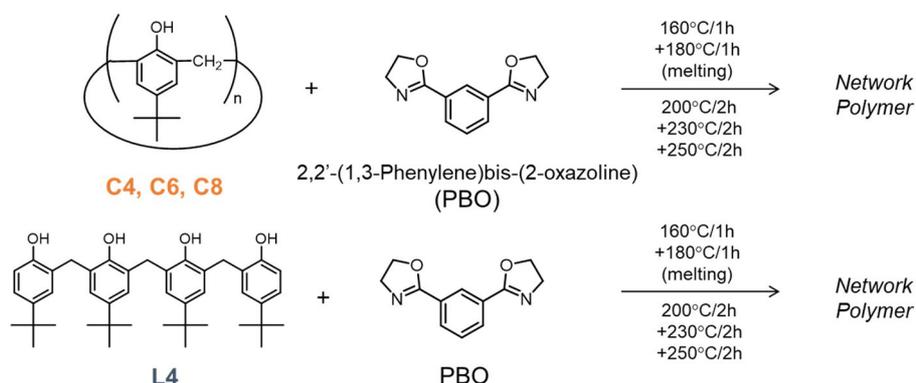


Figure 3. 環サイズの異なるカリックスアレーンを用いたネットワーク形成反応

響を明らかとするために環サイズの異なるカリックスアレーンを用いて硬化物を作製し、硬化物物性を比較することを検討した。環状オリゴマーとしては *p-tert*-ブチルカリックス[n]アレーン(Cn, n=4, 6, 8)をそれぞれ用いて、1,3-フェニレンビスオキサゾリン(PBO)と重量比で 50/50 で混合し 160°C/1h + 180°C/1h 加熱溶融させたのち、シリコン型に注型し更に 200°C/2h + 230°C/2h + 250°C/2h 加熱することで硬化物を作製した。また、比較のために既報<sup>[4]</sup>に従って合成した *p-tert*-ブチルフェノールノボラックの直鎖状 4 量体(L4)を用いて同様の条件で硬化物を作製した (Figure 3)。

Figure 4 に示す硬化物の固体動的粘弾性測定結果から、環状 4 量体(C4)を用いたものは直鎖状 4 量体(L4)を用いたものよりも損失正接  $\tan \delta$  のピーク温度 (ガラス転移温度) が高い一方で、ガラス転移温度以上では貯蔵弾性率  $E'$  が大きく低下することがわかった。このことは、剛直なカリックス[4]アレーン骨格のためにポリマーの熱運動が始まる温度が高くなった一方で、反応性の高い末端基を持たず運動性の低い環状構造のために重合性官能基の反応率が低く、硬化物全体の架橋反応が不十分であったためと推測される。また、環状 6 量体(C6)および環状 8 量体(C8)を用いたものでは非常に高いガラス転移温度を示し、特に環状 6 量体(C6)を用いたものが最大のガラス転移温度を示すことがわかった。

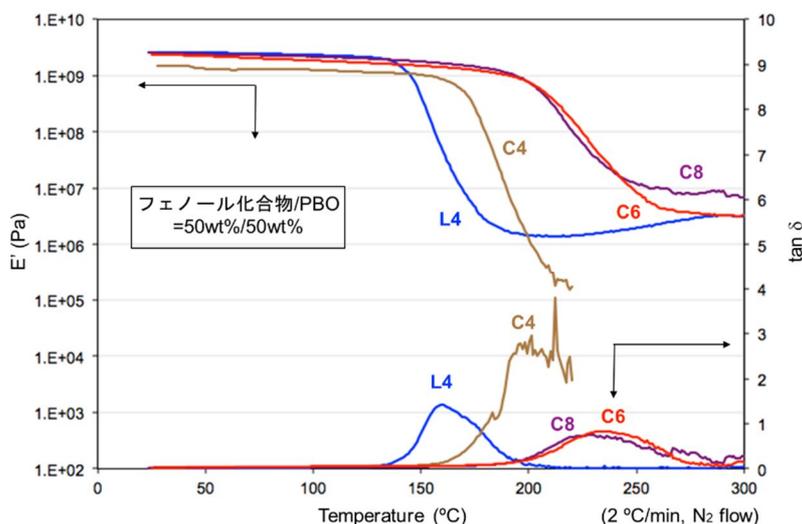


Figure 4. 硬化物の固体動的粘弾性分析

単官能性のオキサジン化合物を用いてモデル反応を行い、<sup>1</sup>H NMR の積分比からオキサゾリンの反応率を見積もったところ、最終的な反応率は直鎖状 4 量体(L4) > 環状 8 量体(C8) > 環状 6 量体(C6) > 環状 4 量体(C4)の順であることが明らかとなった。モデル反応からも明らかとなったとおり環サイズが大きくなるほど反応率が高い反面、環サイズが小さいほど環の剛直さが増すと考えられ、これらの均衡がとれた環状 6 量体(C6)を用いたネットワークポリマーの物理的耐熱性が特に高かったものと推測された (Figure 5)。

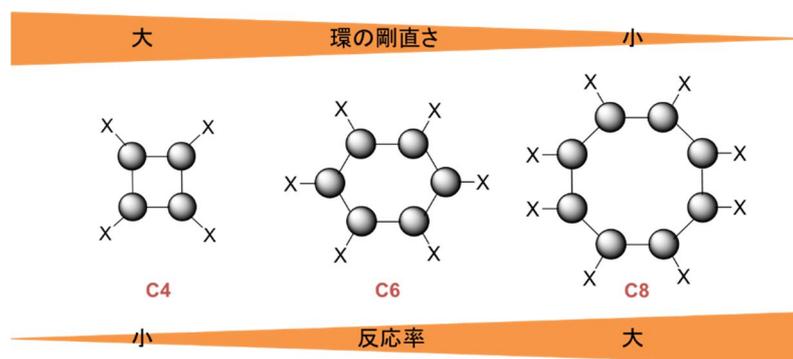


Figure 5. 硬化物の物理的耐熱性に関する考察

< 参考文献 >

- [1] D. K. Kurmer, G. M. Fohlen, J. A. Parker, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1983**, 21, 245.
- [2] 米川盛生, 大塚恵子, 木村肇, 宮田篤, 池下真二, *ネットワークポリマー論文集* **2018**, 39, 56.
- [3] H. Kudo, W. Ueda, K. Sejimo, K. Mitani, T. Nishikubo, T. Anada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2004**, 77, 1415.
- [4] B. Dhawan, C. D. Gutsche, *J. Org. Chem. Soc.* **1983**, 48, 1536.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Yonekawa Morio, Kimura Hajime, Ohtsuka Keiko	4. 巻 49
2. 論文標題 Thermal, Mechanical, and Dielectric Characterization of p-tert-Butylcalix[8]arene Glycidyl Ether/Benzoxazine Copolymer	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 601 ~ 604
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1246/cl.200094	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計11件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 米川盛生、木村肇、大塚恵子
2. 発表標題 p-tert-ブチルカリックス[n]アレーンとビスオキサゾリンの熱反応により形成されるネットワークポリマーの構造と物性
3. 学会等名 日本化学会 第102回春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 米川盛生、木村肇、大塚恵子
2. 発表標題 カリックスアレーン類とビスオキサゾリンの熱反応により形成されるネットワークポリマーの物性評価
3. 学会等名 合成樹脂工業協会 第70回ネットワークポリマー講演討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 米川盛生、木村肇、大塚恵子
2. 発表標題 p-tert-ブチルカリックス[n]アレーンとビスオキサゾリンの熱反応により形成されるネットワークポリマーの物性評価
3. 学会等名 高分子学会 第70回高分子討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 米川盛生、木村肇、大塚恵子
2. 発表標題 p-tert-ブチルカリックス[n]アレーン/ビスオキサゾリン共重合体の熱物性評価
3. 学会等名 日本接着学会 第16回関西支部若手の会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 米川盛生、木村肇、大塚恵子
2. 発表標題 p-tert-ブチルカリックスアレーン/ビスオキサゾリン共重合体の合成と熱物性評価
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 米川 盛生、大塚 恵子、木村 肇、宮田 篤、池下 真二
2. 発表標題 末端にマレイミド基を持つイミドチオエーテルオリゴマーを用いたビスマレイミド樹脂の強靱化
3. 学会等名 第68回高分子討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 米川 盛生、木村 肇、大塚 恵子
2. 発表標題 ベンゾオキサジン化合物と環状オリゴマー構造を有するエポキシ化合物の共重合体の熱硬化反応と硬化物物性
3. 学会等名 日本接着学会第15回関西支部若手の会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 米川 盛生、木村 肇、大塚 恵子
2. 発表標題 ベンゾオキサジン化合物と環状オリゴマー構造を有するエポキシ化合物の共重合反応と硬化物物性
3. 学会等名 第69回ネットワークポリマー講演討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 米川盛生, 大塚恵子, 木村肇
2. 発表標題 ベンゾオキサジン / tert-ブチルカリックス[8]アレーングリシジルエーテル共重合体の硬化物物性
3. 学会等名 精密ネットワークポリマー研究会 第12回若手シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 米川盛生, 木村肇, 大塚恵子
2. 発表標題 tert-ブチルカリックス[8]アレーンのエポキシ化合物で変性したベンゾオキサジン樹脂の硬化物物性
3. 学会等名 第68回ネットワークポリマー講演討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 米川盛生, 大塚恵子, 木村肇
2. 発表標題 カリックスアレーン骨格を有するエポキシ化合物を用いた熱硬化反応と硬化物物性
3. 学会等名 第67回高分子討論会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔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
--	---------------------------	-----------------------	----

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
---------	---------