

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 17 日現在

機関番号：34416

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2010～2012

課題番号：22550202

研究課題名（和文）

ネットワーク構造への空間の導入による機能性エポキシ樹脂の創成

研究課題名（英文）Development of functional epoxy resins by the introduction of intra- and/or inter-free spaces into network structures.

研究代表者

越智 光一（ OCHI MITSUKAZU ）

関西大学・化学生命工学部・教授

研究者番号：30067748

研究成果の概要（和文）：

本研究では、①ネットワーク構造中の空間の定量的評価法の確立と②光学、誘電、耐熱、および力学特性と導入された空間との関係を検討した。その結果、コナリー表面に囲まれた領域の体積と Van der Waals 体積の差から、網目鎖内部および網目鎖間の空間を定量的に評価する方法を提案した。この方法により、多面体シルセスキオキサンは内部空間をほとんど持たず、その外部の芳香環により大きな分子鎖間空間を有することを明らかにした。この空間の導入は、屈折率や誘電率に大きな影響を示した。また、ガラス転移温度や弾性率は主鎖骨格部の充填密度に比例するのに対して、屈折率や誘電率は側鎖部を含めた網目鎖全体の充填密度の関数となることも明らかにした。

研究成果の概要（英文）：

Effects of the intra- and inter-spaces in the epoxy networks on their thermo-mechanical and optical properties were investigated in detail. The volumes of the intra- and inter-spaces were estimated by subtracting their van der Waals volume from the volume of the area surrounded by the “Connolly Surface”. Thus, it became to be clear that the intra-space of the SQ moieties is negligible small, but their outer-space very large. The refractive index and dielectric constant of the hybrids significantly decreased with an introduction of the large outer-space. In addition, it was shown that the modulus and Tg depend on the packing density of the main chains in the network, but the refractive index and dielectric constant on the packing density of the whole molecular chains including chain ends and branches.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2011 年度	500,000	150,000	650,000
2012 年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	2,200,000	660,000	2,860,000

研究分野：高分子化学

科研費の分科・細目：材料化学、高分子・繊維材料

キーワード：ネットワークポリマー、光学特性、自由体積、分子内空間

1. 研究開始当初の背景

エポキシ樹脂は、光学部品や電子部品材料として用いられる機能性材料の一つである。申請者らは、これまでエポキシ樹脂の高性能化・高機能化に取り組み、多くの独創的成果を挙げてきた。例えば、遷移金属アルコキサイドのエポキシ樹脂中での *in situ* 重合によりナノあるいはメゾオーダーでのエポキシ/遷移金属ハイブリッド体の合成に成功し、屈折率や誘電率の制御を可能とした。

これらの一連の研究の中で、エポキシ樹脂硬化物の密度や力学特性、さらには光学特性や誘電特性が、エポキシ樹脂やシルセスキオキサン網目鎖の特性と同時に、網目鎖内部の空間に大きく依存するとの実験結果を得た。即ち、同じ組成でもケージ状シルセスキオキサン骨格では Si 原子を導入しているにもかかわらず密度が低下し、屈折率や誘電率がより大きく低下した。

そこで、エポキシ樹脂硬化物の網目鎖および網目鎖間に、積極的に分子オーダーの空間を導入し、硬化物の誘電特性および光学特性、耐熱性や力学特性の制御を検討するとともに発想を持つに至った。

2. 研究の目的

①エポキシ樹脂硬化物の網目鎖内部あるいは網目鎖間に導入した空間の大きさを見積もる方法を確立する。

②シルセスキオキサン型エポキシ樹脂硬化物の誘電特性および光学特性におよぼす網目構造中の空間の大きさの影響を明らかにする。

③網目鎖間への空間の導入を目的に、高純度4官能性エポキシ樹脂を長鎖分岐を持つ酸無水物で硬化し、硬化物の耐熱性、力学特性と網目鎖の充填密度の関係を明らかにする。

3. 研究の方法

①立体構造の異なる3種のシルセスキオキサン（ラダー、ケージ、ダブルデッカー）型エポキシ樹脂を酸無水物で硬化し、無色・透明の硬化物を調製する。また、純度の高い4官能性エポキシ樹脂を長さの異なる側鎖を有する数種の酸無水物で硬化することによって、自由体積分率（充填密度）の異なる硬化物を調製する。

②網目鎖内部あるいは網目鎖間に導入した空間の大きさは、網目鎖の最安定構造を“半経験的分子軌道法(MOPAC)”により決定

し、その Van der Waals 体積とコナリー表面囲まれた領域の体積を Winmostar¹⁾ プログラムを用いて算出し、両体積の差から、網目鎖内部および網目鎖間の空間を算出する。

③硬化物の動的粘弾性特性、力学特性、光学特性、誘電特性を常法によって測定し、網目鎖内部および網目鎖間の空間との相関を検討することによって、空間の導入によるエポキシ樹脂硬化物の材料特性の制御を試みる。

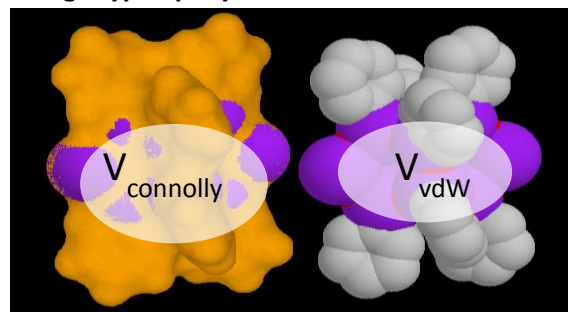
1) N .Senda, Idemitsu-giho 2006, 49, 106-111.

4. 研究成果

①網目鎖の最安定構造を“半経験的分子軌道法(MOPAC)”により決定し、この最安定構造の Van der Waals 体積とコナリー表面に囲まれた領域の体積の差から、網目鎖内部および網目鎖間の空間を定量的に評価する方法を確立した。

②立体構造の異なる3種のシルセスキオキサン（ラダー、ケージ、ダブルデッカー）型エポキシ樹脂硬化物の網目鎖内部および網目鎖間の空間を評価した結果、これらの多面体シルセスキオキサンの内部に存在する空間は、10~30 Å³ 程度の非常に小さなものであり、ほとんど無視できることが示された。これに対して、エポキシ樹脂の骨格部全体についてコナリー表面が囲む空間の体積と Van der Waals 体積との差を求めたところ（図1参照）、シルセスキオキサン構造に付随する芳香族分岐により隣接する網目鎖との間に大きな空間を有することが明らかにされた。

Cage type epoxy resin



$$V_{\text{Connolly}} - V_{\text{vdW}} = 290 \text{ \AA}^3$$

Fig.1.3D structures and molecular volume of cage type epoxy resin.

特にケージ状およびダブルデッカー状シルセスキオキサンではその値は骨格部の Van der Waals 体積の 30%を越える大きな値とな

った。

③これらのエポキシ樹脂硬化物について、密度、屈折率および誘電率や動的粘弾性など材料物性を測定して、先の網目鎖構造に導入した空間の大きさとの関係を検討した。その結果、ケージ型およびダブルデッカー型シルセスキオキサンなどの大きな網目鎖間の空間をもつ構造単位の濃度が増加するのに伴

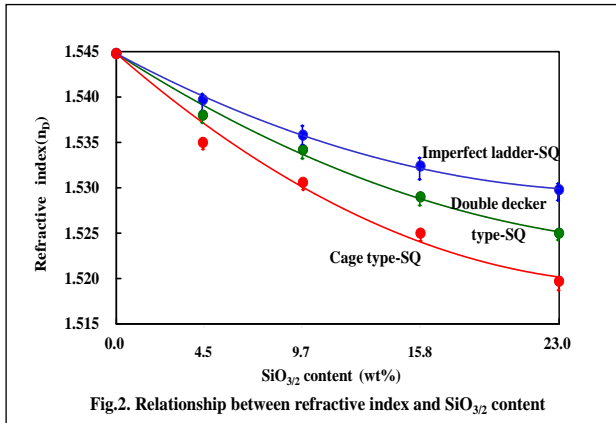


Fig.2. Relationship between refractive index and SiO_{3/2} content

って、密度、ガラス転移温度、屈折率および誘電率が組成の変化を越えて大きく低下することが示された。図2に屈折率の変化の例を示す。これらの結果から、ネットワークポリマーの耐熱性、光学および誘電特性は構成分子の特性だけでなく、網目鎖内あるいは網目鎖間の空間によって制御されることが明らかにされた。

④高純度の4官能性エポキシ樹脂を、長さの異なる側鎖を有する数種の硬化剤で硬化し、その硬化物のガラス状態およびゴム状態での自由体積分率を評価すると同時に硬化物の力学特性や光学特性と網目鎖の自由体積分率（即ち、充填密度）との関係を検討した。その結果、ガラス状態では網目鎖の化学構造とは無関係に、硬化物の充填密度は0.69の一定値を持つことが示された。一方、ゴム状態領域の充填密度は側鎖の導入にともなって低下することが示された。この結果からネットワークポリマーが冷却過程でゴム状態からガラス状態へ転移する際に、等しい自由体積分率（即ち、充填密度）を保持した状態で網目鎖の運動が凍結され、硬化物がガラス化することが明らかになった。これにより、

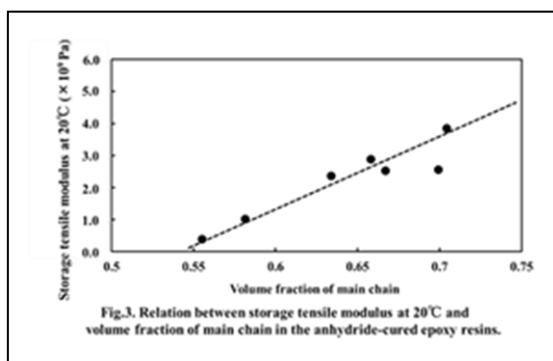


Fig.3. Relation between storage tensile modulus at 20°C and volume fraction of main chain in the anhydride-cured epoxy resins.

古典高分子物理における等自由体積論がネットワークポリマーにも成立することが明らかになった。

また、硬化物のガラス状態弾性率は網目鎖間への空間の導入にともなって低下したが、その値は側鎖部を除いた主査骨格部の充填密度と良好な直線関係を示した（図3参照）。これは試料にかかった応力を主査骨格部が担うためと考えられる。一方、硬化物の屈折率は側鎖部を含めた網目鎖全体の充填密度の関数となることが明らかにされた。即ち、網目鎖構造への空間の導入が、硬化物の物性によって異なる影響を与え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3件）

1. M. Ochi, Y. Uno, M. Harada: Effects of 3D structure of silsesquioxane moieties on the thermal and optical properties of transparent epoxy/silsesquioxane hybrid materials, *J. of Mater. Sci.*, 査読有, In press.

2. M. Ochi, D. Nii, M. Harada: Preparation of epoxy/zirconia hybrid materials via in situ polymerization using zirconium alkoxide coordinated with acid anhydride, *Mater. Chem. & Phys.*, 査読有, 2011, 129, 424-432.

3. M. Ochi, D. Nii, M. Harada: Effect of acetic acid content on in situ preparation of epoxy/zirconia hybrid materials, *J. of Mater. Sci.*, 査読有, 2010, 45 6159-6165.

〔学会発表〕（計6件）

1. 越智光一、加野広巳、原田美由紀：酸無水物硬化エポキシ樹脂の熱的・光学的性質におよぼす自由体積の影響精密ネットワークポリマー研究会、第6回若手シンポジウム、2013.3.8 関西大学

2. 原田美由紀、越智光一：多官能性メソゲン硬化エポキシ樹脂の合成およびキャラクターゼーション、精密ネットワークポリマー研究会 第6回若手シンポジウム、2013.3.8 関西大学

3. 吉田一浩、橋本和美、越智光一：かご型シルセスキオキサンを用いる低誘電率材料の開発、第59回高分子討論会、2011.9.15-17、

北海道大学

4. 越智光一、宇野恭弘、原田美由紀：シルセスキオキサンを骨格とするエポキシ樹脂ハイブリッド体の光学特性に及ぼす無機骨格構造の影響、第 59 回高分子討論会予稿集、2011.9.15-17、北海道大学

5. K.Yoshida, K.Hashimoto, M.Ochi: Thermal properties and dielectric constant of epoxy functionalized silsesquioxanes, 16th International Symposium On Silicon Chemistry (ISOS XVI), 2011.8, 14-18 カナダ ハミルトン

6. M.Och,Y.Uno, M.Harada:Silsesquioxane Hybrid Materials: Effects of 3D-Structure Of Silsesquioxane Moieties, WCARP-IV (招待講演) 2010.9, フランス アルカション

〔図書〕(計2件)

1 越智光一：熱硬化性樹脂 ―エポキシ樹脂を中心として―, PLASTICS AGE ENCYCLOPEDIA, 2011, p148-156

2. 越智光一：シーエムシー出版, 電子部品用エポキシ樹脂の最新技術Ⅱ, 2011, p176-181

〔産業財産権〕

○取得状況 (計1件)

名称：熱硬化性重合体組成物およびその硬化物

発明者：越智光一、倉谷美由紀、渡辺健一、吉田一浩

権利者：関西大学、JNC 株式会社、日本化薬株式会社

種類：特許

番号：第 5158739 号

取得年月日：2012 年 12 月 21 日

国内外の別：国内

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

越智 光一 (OCHI MITSUKAZU)

関西大学・化学生命工学部・教授

研究者番号：30067748

(2) 研究分担者

原田 美由紀 (HARADA MIYUKI)

関西大学・化学生命工学部・准教授

研究者番号：50411492