

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 27 日現在

機関番号：57301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25420740

研究課題名(和文)アロイ化による新規な耐熱性高分子複合材料の創製と応用技術開発

研究課題名(英文)Formation of new heat-resistant polymer composite from polymer alloy and development of their application technology

研究代表者

古川 信之(FURUKAWA, Nobuyuki)

佐世保工業高等専門学校・その他部局等・教授

研究者番号：00413873

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：側鎖にヒドロキシル基を有するポリマーは、優れたガスバリア性を有し、食品包装や電子部品のコーティングとして用いられている。本研究では、主鎖中にアミド基およびイミド基を有する新規なポリヒドロキシエーテル(PHE)を合成し、特性について研究を行った。このポリヒドロキシエーテルは、良好な耐熱性と防湿性を有していた。さらに、これらと熱可塑性ポリイミドからなる新規ポリマーアロイを作成し、組成と特性の関係について研究を行った。ポリマーアロイのガラス転移温度は、PHE成分の増加に従って低下する傾向を示した。一方、PHE成分の増加に従って、防湿性は向上した。これらのポリマーアロイは、半相溶性であると推定された。

研究成果の概要(英文)：Polymers with hydroxyl group in their side chain have been widely used for food-packaging films and electronic coatings, because of their good gas-barrier properties. In this research, synthesis and properties of a new poly(hydroxyl ether) with amide and imide structure in main chain is studied. The poly(hydroxyl ethers) exhibited good thermal and gas-barrier properties. Further, novel polymer alloy consisted of the poly(hydroxyl ethers) and thermoplastic polyimide was prepared. Relationship between the composition of polymer alloys and the properties were studied. The glass transition temperature of polymer alloys was lowered with increasing the poly(hydroxyl ether) content. On the other hand, moisture barrier property of polymer alloy was improved compared with thermoplastic polyimide, probably due to an interaction between the both polymers. Additionally, compatibility of the polymer alloy was presumed to be semi-compatible property from results of dynamic mechanical analysis.

研究分野：複合材料・表界面工学

キーワード：機能性複合材料 複合高分子 設計・作製プロセス・加工 耐久性・環境劣化・モニタリング・評価
接合・接着・溶接

1. 研究開始当初の背景

申請者は、ベンゾオキサジンと熱可塑性芳香族ポリイミドのセミIPN型分子複合による特性解明と耐熱接着材料としての応用技術について研究を進め、電気電子産業で有用な材料となる技術を提供してきた(平成22年~平成24年)。この材料は、低温圧着可能で高接着性、フィルム形成能が良好でホットメルト型接着剤としても使用可能なプロセッサピリティーに優れた複合材料である。しかし、防湿性においては、セミIPN化に用いたベンゾオキサジン系樹脂および熱可塑性ポリイミドの性能を上回ることは困難であった。その研究過程において、新たな機能性を有する芳香族ポリマーの開発とその機能付与のためのアロイ化技術に着目した。

申請者は、これまで新規耐熱性ネットワークポリマーとして韌性に優れたベンゾオキサジンの創出と、その構造と特性の関係を解明し、ベンゾオキサジンと熱可塑性芳香族ポリイミドのセミIPN型分子複合による特性解明と耐熱接着材料としての応用技術について報告している。また、申請者の研究により、芳香族系ポリヒドロキシエーテル類は、単独で比較的高い耐熱性を有し、防湿性も良好で、熱可塑性ポリイミド、ポリベンゾオキサジン等の耐熱材料とのアロイ化により防湿性を向上された、新規な耐熱複合材料の可能性も明らかとなってきた。現在、ポリ(ヒドロキシエーテル)について、その合成方法、主鎖構造と耐熱性および透湿性の関係を解明することを目的に基礎研究を進め、熱可塑性ポリイミドとのアロイ化技術についても基礎検討を進めている。

2. 研究の目的

本研究は、平成25年度~27年度の3年間の研究期間を予定し、以下の結果を得ることを目標として研究開発を実施する。

1. 新規なヒドロキシル基を有するポリマーとして、防湿性、耐熱性(Tg, Td)に優れた芳香族系ポリ(ヒドロキシエーテル)類を創出し、その構造と特性の相関の解明により新材料技術を確認する。

2. 上記ポリマーと耐熱高分子材料(熱可塑性芳香族ポリイミド、ポリベンゾオキサジン)のアロイ化により新規な耐熱性ポリマーアロイを提供し、電子・電気部材用として極めて有用な耐熱性防湿膜および高機能接着材料等への応用技術を確認する。

3. 環状カーボネートを原料とした防湿性、耐熱性(Tg, Td)に優れたポリウレタン系の新規ヒドロキシ基含有耐熱材料を開発し、その構造と特性相関を解明し、アロイ化技術の確認および接着特性等の評価により実用的材料技術を確認する。

本研究の複合材料は、耐熱性、難燃性、耐湿耐久性に優れた新規なポリマーアロイ技術を提供し、電子産業用として耐熱防湿膜、

耐久性接着材料等への応用が期待できる。本研究により、実用特性に優れた新材料技術を社会へ提供することを目標とする。

3. 研究の方法

(1) 防湿性を有する新規耐熱ポリマーの創製

芳香族系ポリマーの主鎖中にアミド結合鎖、ウレタン結合鎖を導入した新規なヒドロキシ基含有ポリマーの検討により、耐熱性の向上、防湿性、ガスバリア性の向上の可能性を図る。また、分子内にイミド鎖を導入した新規耐熱材料を検討し、その特性への影響を把握し、分子設計の指針を得る。また、芳香族系ポリ(ヒドロキシエーテル)の合成法についても検討を加える。

(2) アロイ化による耐熱性分子複合材料の開発

熱可塑性芳香族系ポリイミド、ポリベンゾオキサジンと上記の新規ヒドロキシ含有ポリマー類のアロイ化を検討し、新規耐熱性複合材料を創出するとともに、相溶性の解明および混合比と物性への効果(耐熱性、耐湿性との関係)を解明し、実用材料としての指針を提供する。

4. 研究成果

ポリヒドロキシエーテル(PHE)は、バリア性を有する熱可塑性樹脂で、アミド構造を有するものは、比較的耐熱性が高く、相対湿度の増加に伴ってガスバリア性が向上すると報告されている。一方、ポリイミド(PI)は、耐熱性に優れたスーパーエンジニアリングプラスチックとして知られており、近年では、可とう性や有機溶剤可溶性を付与した熱可塑性PIも開発されている。

本研究では、アミド構造およびイミド構造を有するPHEを合成し、その特性解析を行った。さらに、PHEと熱可塑性PIの複合化により得られた新規ポリマーアロイについて、その相溶性の検討および重量比率の変化と、耐熱性および防湿性、相構造との関連性の検討を行った。

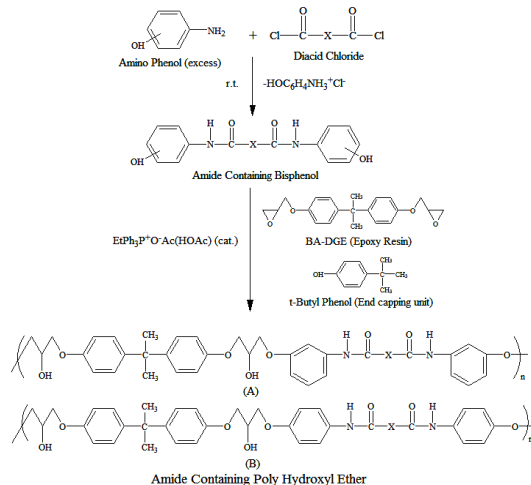
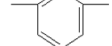
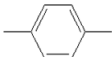


図1. アミド基含有ポリヒドロキシエーテルの(A-PHE)合成方法

アミド基含有 PHE (A-PHE) は、アミノフェノールとカルボン酸ジクロリドから合成したアミド結合を有するビスフェノールとエポキシ樹脂(ビスフェノール A グリシジルエーテル; BADGE)を等モル反応させることにより合成することが出来る。

表 1 . アミド基含有ビスフェノール類の合成に用いた原料と対応する高分子 (A-PHE)

高分子(略称)	スペーサー(X)	原料 アミノフェノール	原料 二酸化塩化物
PHE(1)	$(\text{CH}_2)_4$	<i>m</i> -アミノフェノール	二酸化アジポイル
PHE(2)		<i>p</i> -アミノフェノール	
PHE(3)		<i>m</i> -アミノフェノール	二酸化イソフタロイル
PHE(4)		<i>p</i> -アミノフェノール	二酸化テレフタロイル

また、熱可塑性で有機溶剤 (NMP 等) に可溶性ポリイミドを合成し、アロイ化に用いた (図 2)。

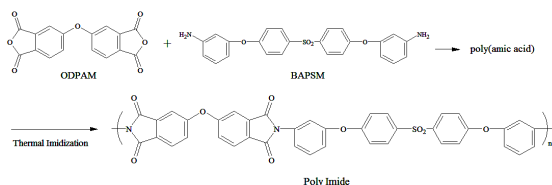


図 2 . 熱可塑性ポリイミドの合成方法

PHE のガラス転移温度 (T_g) は、いずれも PI の T_g (~ 213) よりも低く、PI とのアロイ化により全体の T_g は、アロイ組成により変化し、PI 含有率が多いほど高い T_g を示した。また、動的粘弾性測定結果から、2か所の T_g が観測され、PHE/PI 組成の変化により高温側 $Tg1$, 低温側 $Tg2$ が変化し、それぞれの単独ポリマーの T_g に対して、中間的な値を示している。このことから、アミド構造を有する PHE から作成したポリマーアロイでは、PI との間には、強い相互作用が存在し、全体として部分相溶系ポリマーアロイを形成しているものと推定される。

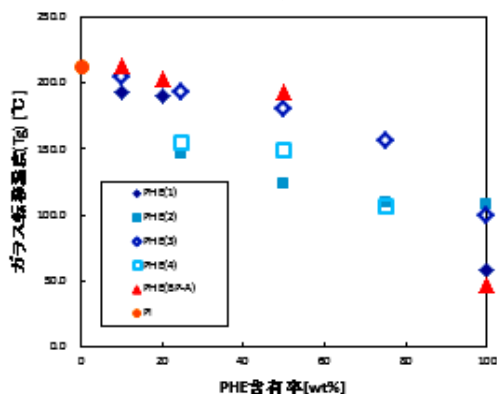


図 3 . PHE/PI 系ポリマーアロイの組成とガラス転移温度の関係

これらのアロイ組成と透湿率の関係について、PHE(2)の 50wt%PHE において、PHE 単体の場合よりも低い透湿率が示された。これは、

分子間相互作用により分子鎖の凝集状態が変化することで、自由体積が減少したためと考えられる。また、PHE(3)や PHE(4)で低い透湿率が得られたのは、芳香環の導入により、疎水性かつ規則性の高い構造となり、水蒸気に対するバリア性が向上したためと推測できる。このように、芳香環の導入やアロイ化による相互作用の利用は、バリア性の向上に有効であると考えられる。

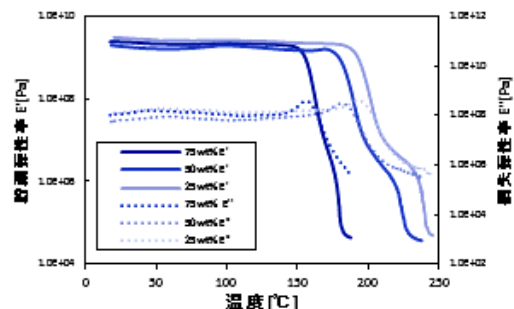


図 4 . PHE/PI 系ポリマーアロイの組成と動的粘弾性特性

表 2 . ポリマーアロイ組成と透湿率

PHE含有率[wt%]	透湿率[g/m ² ・24h]				
	PHE(1)	PHE(2)	PHE(3)	PHE(4)	PHE(BP-A)
0(PI)	-	-	1.0×10^{-3}	-	-
10	1.3×10^{-3}	-	8.7×10^{-4}	-	6.2×10^{-4}
20	1.4×10^{-3}	-	-	-	6.7×10^{-4}
25	-	6.6×10^{-3}	8.5×10^{-4}	7.8×10^{-4}	-
50	-	2.5×10^{-4}	6.9×10^{-4}	3.8×10^{-4}	7.1×10^{-4}
75	-	2.3×10^{-3}	6.1×10^{-4}	5.2×10^{-4}	-
100	-	3.7×10^{-4}	3.9×10^{-4}	3.6×10^{-2}	1.0×10^{-3}

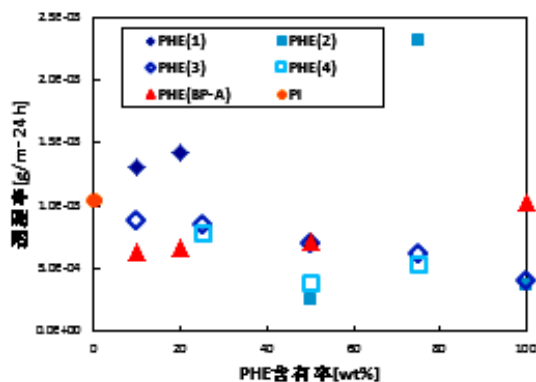


図 5 . ポリマーアロイにおける PHE 含有率と透湿率の関係

さらに、耐熱性の向上と PI との相溶性向上を目的に、分子鎖中にイミド構造を有するビスフェノールを用いて、新規 PHE であるイミド基含有 PHE (PHE(imide)) を合成した。

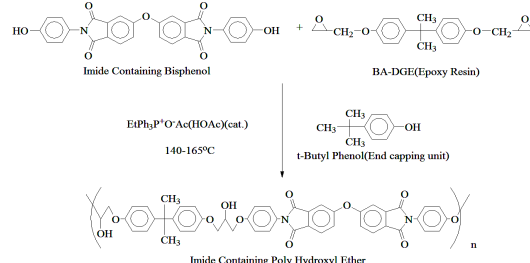


図 6 . イミド基含有 PHE の合成方法

PHE(imide)は、PHE(A)より高いT_g(~75.5)を示した。これは、剛直なイミド構造を導入したことにより、分子運動が抑制されたこと、また、分子間相互作用が強くなったことに起因するものと推測される。しかし、PHE(imide)は、アミド構造を導入したPHE(B)と比較して低いT_gを示した。これは、アミド構造を有するPHEの方が、分子間に強い水素結合力を持つためであると考えられる。

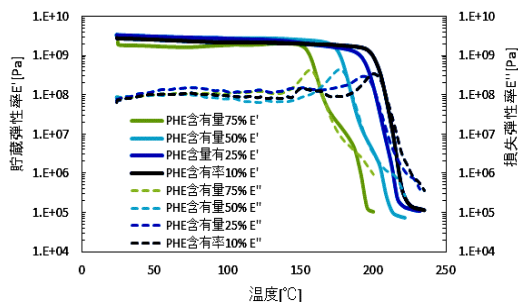


図7 .PHE(imide)/PI系ポリマーアロイの動的粘弾性特性

ポリマーアロイについては、PHE含有率の減少に伴い、E'が高温側へシフトしており、重量分率の変化と共にT_gが互いに近づいている(図7)。この現象は、ポリマーアロイにおいて、PHE(imide)-PI間に相互作用が働き、低温側のPHE(imide)由来のT_gを上昇させたものと考えられる。

また、PHE含有率が10wt%のアロイのE''を見ると、200付近の鋭いピークに加え、150付近に小さなピークも観測されている。このことから、PHE(imide)-PI間に相互作用が働き、一部相溶していることが考えられる。また、単体でのT_gが約75だったPHE(imide)にPIのイミド化の際の熱処理をしたことによって、分子間相互作用が大きくなり、T_gが上昇した可能性があると考えられる。したがって、PHE(imide)単体のフィルムについても、乾燥を行なった120より高温での熱処理によってT_gが向上する可能性がある。

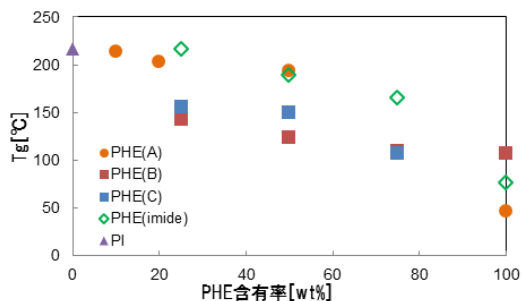


図8 . PHE(imide)/PI系ポリマーアロイにおけるPHE(imide)含有率とガラス転移温度の関係

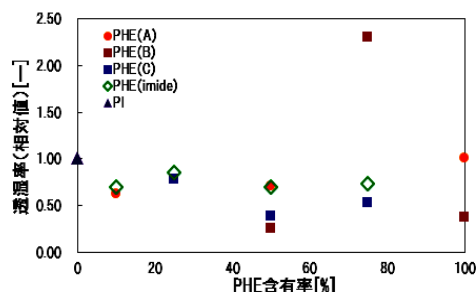


図9 .PHE(imide)/PI系ポリマーアロイにおけるPHE(imide)含有率と透湿率の関係

PHE(imide)単体のT_gはPHE(B), (C)より低下したが、PHE(imide)/PI系のアロイにおいては、PHE(B)/PI系、PHE(C)/PI系のアロイと比較して高いT_gを示した。これは、PHE(imide)/PI系ポリマーアロイが相分離を起こし、PIのT_gが顕著に現れたためだと考えられる。一方、PHE(C)/PI系アロイも相分離を起こしていると推測できるが、PHE(C)由来の低温側のT_gによる影響が大きく現れており、全体的に低いT_gとなっている。このようなことから、アロイの物理的耐熱性の向上にPHE(imide)/PI系のブレンドは有効であることが示された。

さらに、最終年度において、複合材料用の重縮合系新素材として、オリゴマー型ベンゾオキサジンについても研究を探索的に進め、フィルム化可能で、PHE, PI等の様々な樹脂との複合化が可能な耐熱材料となることも期待できる。

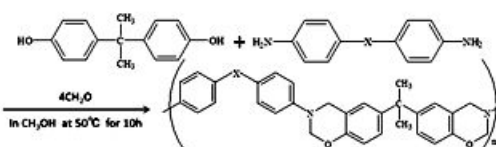


図10 .オリゴマー型ベンゾオキサジンの合成方法

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 4 件)

1. Preparation of Imide-modified Benzoxazines and Characterization of Cured Films, T. Nagata, K. Kurowarabi, T.Kawauchi, A. Matsumoto, N. Furukawa and T. Takeichi, Journal of Photopolymer Science and Technology, Vol.28, No.2, 145-150(2015)
2. Preparation and Characterization of Liquid Rubber-modified Polybenzoxazine, D. N. Suwitaningsih, S. Katsuta, T. Kawauchi, N. Furukawa and T. Takeichi, Journal of Photopolymer Science and Technology, Vol.28,

No.2, 137-143(2015)

3. Proparation and Properties of Polymer Alloys Consisting of High Molecular Weight Benzoxazine and Bismaleimide, T. Takeichi, S. Uchida, Y. Inoue, T. Kawauchi, and N. Furukawa, High Performace Polymers, 26 (3), 265-273 (2014).

4. Polymer Alloys of High Molecular Weight Benzoxazine and Epoxy Resin, S. Uchida, T. Kawauchi, N. Furukawa, and T. Takeichi, High Performance Polymers, 26 (7), 846-855 (2014).

〔学会発表〕(計 9 件)

1. オリゴマー型ベンゾオキサジンの合成プロセス開発および構造解析、大塚瑞希、古川信之、里見暢子、市瀬英明、竹市力、P-23、第1回構造接着研究シンポジウム、2016/2/29、(茨城県・つくば市)

2. オリゴマー型ベンゾオキサジンの熱機械的特性解析、市瀬英明、古川信之、大塚瑞希、里見暢子、竹市力、P-24、第1回構造接着研究シンポジウム、2016/2/29、(茨城県・つくば市)

3. イミド構造を有する新規ベンゾオキサジンおよび分子複合材料の開発、古川信之、浅田昌也、市瀬英明、竹市力、第1回構造接着研究シンポジウム、P-25、2016/2/29、(茨城県・つくば市)

4. 付着性を有する粉体の流動化特性に関する研究、藤本裕、城野祐生、古川信之、第18回化学工学会学生発表会、2-c, 6.、2016/02/09 (福岡県・福岡市)

5. 熱放射活用型放熱部材の熱移動解析 大瀬良拓、城野祐生、山口典男、古川信之、第18回化学工学会学生発表会、3-b,5、2016/02/09 (福岡県・福岡市)

6. 芳香族高分子系ベンゾオキサジンの構造解析と特性解析、第65回ネットワークポリマー講演討論会講演要旨集、大塚瑞希、古川信之、里見暢子、市瀬英明、竹市力、p78、2015/10/07 (新潟県・新潟市)

7. 耐熱性ポリヒドロキシエーテルおよびポリマーアロイの開発、一ノ瀬 宗哉、古川信之、城野祐生、市瀬英明、梶正史、竹市力、第64回ネットワークポリマー講演討論会講演要旨集、p128、2014/10/22 (大阪府・吹田市)

8. 高機能ポリマーアロイの創製と特性解析 伊豆美樹、古川信之、城野祐生、市瀬英明、梶正史、竹市力、第63回ネットワークポリマー講演討論会講演要旨集、p114、2013/10/21 (千葉県・千葉市)

9. 新規な高耐熱ポリヒドロキシエーテルの開発、一ノ瀬宗哉、古川信之、城野祐生、市瀬英明、梶正史、竹市力、第63回ネットワークポリマー講演討論会講演要旨集、p115、2013/10/21 (千葉県・千葉市)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計 0 件)

〔その他〕

なし

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・その他部局等・教授
研究者番号：00413873

(2)研究分担者

城野 祐生 (JYOHNO, Yuuki)
佐世保工業高等専門学校・その他部局等・准教授
研究者番号：80353233

竹市 力 (TAKEICHI, Tsutomu)
豊橋技術科学大学・工学(系)研究科(研究院)・教授
研究者番号：90126938

(3)連携研究者

なし