

令和元年6月21日現在

機関番号：57301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K06760

研究課題名(和文) ネットワーク形成能を有する耐熱性オリゴマーの創製とポリマーアロイの応用技術開発

研究課題名(英文) Heat-resistant oligomeric creation and applied technology development of the polymer alloy having network formation ability

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：主鎖中にBXZ構造を有する新規熱硬化性オリゴマーを開発し、その基本特性を明らかにした。この材料は、熱硬化前においてフィルム形成能を有し、硬化後は、耐熱性、難燃性に優れた材料となることを示した。

さらに、芳香族に変えて、主鎖中にソフトセグメント鎖(メチレン鎖；-(CH₂)_n-)を導入した場合、耐熱性は低下するが、可とう性は向上した。メチレン鎖の鎖長が増すに従って、架橋後のガラス転移温度が徐々に低下する傾向が得られた。さらに、熱可塑性ポリアミドとのポリマーアロイの特性について検討を行い、特性比較を行った。その結果、これらは、耐熱性、可とう性に優れた材料となることが示された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究によるオリゴマー系ベンゾオキサジンの熱硬化反応性、熱硬化前後の特性の変化についても詳細な研究を行った。これらは、熱硬化反応によりネットワークを形成し、耐熱性に優れた材料となることを示した。さらに、熱硬化前においては、可とう性、フィルム形成能に優れた材料であることが明らかとなった。また、熱硬化後においては、ガラス転移温度が大幅に向上した高耐熱材料となることも明らかにした。オリゴマー系ベンゾオキサジンは、高性能化を達成する有用な技術の一つと位置付けることができる。また、これらは、新規な熱硬化性樹脂であり、合成に必要な原料は、多種多様で入手が容易なため分子設計の観点から非常に魅力的である。

研究成果の概要(英文)：Newly thermosetting oligomer having BXZ structure in the main chain was developed and characterized. These materials had film formation ability in before heat curing and it was heat-resistant and, after hardening, showed that it was with materials superior in incombustibility. When soft segment was introduced in the main chain, it was revealed that flexibility was improved. When the methylene chain length increased, the glass transition temperature was gradually decreased. Furthermore, I examined a characteristic of the polymer alloy with thermoplastic polyimide and performed a characteristic comparison. As a result, these were shown to become the materials with good flexibility and heat resistance.

研究分野：高分子化学

キーワード：ネットワークポリマー オリゴマー ベンゾオキサジン 耐熱性 開環重合 重縮合 フィルム 熱硬化

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

申請者は、二官能ベンゾオキサジン（以下 **BXZ**）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年度～平成24年度）。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、電気・電子産業用としても有用なプロセスビリティに優れた複合材料技術であることを報告している（第49回日本接着学会年次大会要旨集、P47-A, p93-94 (2011)等）。

また、側鎖にヒドロキシ基を有する高分子は、一部で実用化されているものの、ガラス転移温度が低く ($T_g < 100^\circ\text{C}$)、熱分解温度も低い ($T_d < 300^\circ\text{C}$) ため、電気・電子製品（回路基板や表示素子駆動回路の保護、接着等）に用いられる材料としては、耐熱性、難燃性、長期信頼性（防湿性）等の実用上の課題が残されていた。申請者は、ガラス転移温度が高く、ガスバリア性に優れた側鎖にヒドロキシ基を有する新規な芳香族系耐熱ポリマーの開発を行うとともに、これらの材料と二官能 **BXZ** を用いた新規な耐熱性ポリマーアロイを創製し、それらの特性についても研究成果を報告している（平成25年度～平成27年度）。

これらの一連の研究により、高温高湿暴露条件下（ $\sim 300^\circ\text{C}$ 、90%RH）でも利用可能な耐熱性を有する防湿性複合膜および高耐湿接着フィルムへの応用の可能性も示した（第63回ネットワークポリマー講演討論会 講演要旨集、114(2013)等）。これらの材料開発で、新規材料である **BXZ** 系樹脂の高性能化が、複合材料の物性変化に重要な役割を果たすことも明らかとなっている。

近年、車載用電子部品等における材料の高性能化要求により、回路基板や表示素子駆動回路の保護や接着に用いられる電子部材としては、耐熱性、難燃性、長期信頼性において、更なる性能向上が求められることが予想されている。また、構造材料、航空・宇宙用材料の接着技術開発が進められ、これらの分野においては、高接着強度、長期耐久性、高耐熱（ガラス転移温度 ($T_g > 250^\circ\text{C}$)、熱分解温度 ($T_d > 350^\circ\text{C}$) 等）等の、より高い特性が要求される。

2. 研究の目的

近年、ガラス転移温度が高く、低硬化収縮性等の特徴を有する熱硬化性樹脂である「ベンゾオキサジン系樹脂」について、熱硬化挙動や硬化後の特性等について研究が進められ、電子部材等への応用も検討されている。二官能性等の従来型低分子系ベンゾオキサジンの機械的特性、熱硬化特性、複合化組成の制約等の実用上の多くの課題も明らかとなっている。

以下を目標として研究開発を実施する。

(1) ネットワーク形成能を有する新規樹脂の実用的合成技術を確認し、耐熱性 (T_g , T_d) に優れた主鎖中に **BXZ** 構造を有するオリゴマー系ベンゾオキサジン（以下 **oBXZ**）、ポリマー系 **BXZ** を創出し、構造と特性の相関の解明により、熱硬化反応前後においてフィルム形成能を有するネットワークポリマー技術を確認する。

(2) 複合化（IPN型アロイ化、セミIPN型アロイ化）技術を確認し、電子・電気部材用をはじめ、構造材料用等の実用的材料技術を提供する。

最終的に本研究は、耐熱性、難燃性、耐湿耐久性に優れた材料となる新規オリゴマー型 **BXZ** 系耐熱材料技術、先進的複合材料技術の提供を目的とし、耐熱・耐湿性および耐久性等に優れた材料設計指針の提供、産業用の新材料技術の社会への提供を目標とする。

3. 研究の方法

本研究では、単独でフィルム形成能を有し、耐熱性、耐湿性に優れた新規なネットワークポリマー創出とともに、耐熱性複合材料の開発、その応用技術開発の研究を推進する。最終段階では、フィルム化プロセス技術の確立、ホットメルト型接着型の高性能接着フィルムとしての実用性検証を行う。この研究の達成により、電子・電気部材用に留まらず、構造用接着材料（自動車分野、航空・宇宙分野）等として、極めて有用な、実用材料に関する材料設計の指針を提供出来る。

申請者らは、ジアミン類を用いた新規反応系により、重量平均分子量 2,000 以上のオリゴマー型 **BXZ** が生成し（図2）、主鎖中に **BXZ** 構造を有する新規熱硬化性樹脂の可能性を報告している。それらは、単独でフィルム形成能を有したホットメルトが可能な材料となることを報告している。硬化反応前では、低温 ($T_g <$

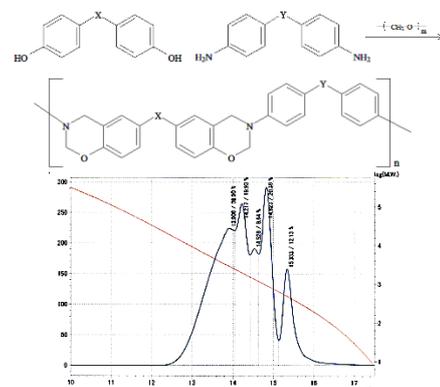


図1. ネットワーク形成能を有するオリゴマー型ベンゾオキサジンの合成方法および分子量分布（申請者データより抜粋）

150°C) で成型が可能で、熱硬化処理 (200~250°C) 後により開環重合で架橋反応が進行し、耐熱性 ($T_g > 270^\circ\text{C}$)、難燃性に優れた材料となる。これらは、二官能性 BXZ の課題であった硬化過程での揮発成分の生成を抑制し、有機溶剤に可溶なため、耐熱ポリマー等と様々な組成比で、溶液中でのアロイ化の可能性を有している。これら一連の技術開発により、耐熱性、難燃性等に優れた構造用接着材料、先進複合材料へ応用可能な複合化技術へ発展させることができる。

4. 研究成果

熱硬化性樹脂である低分子系 BXZ (二官能等) 単独では、加熱硬化過程および硬化後の高温下 (いずれも 300°C 以下) で、熱分解によりアニリン誘導体等のモノアミン由来の揮発性成分の発生が起こることが指摘されていた。本研究において、加熱硬化後の熱機械的特性において、ガラス転移温度は高いが、分子運動性が低く架橋反応の制御が困難で、硬化物は可とう性に乏しい等、実用上好ましくない性能であること、アロイ化等の複合化において、複合材料のフィルム形成能を保持するためには、組成比に制約がある (BXZ 含有率 30wt% 以下) ことを示した。本研究においては、ジアミン類、ビスフェノール類およびパラホルムアルデヒド (モル比 1:1:2) の重縮合反応により、繰返し単位中に BXZ 構造を有する新規熱硬化性オリゴマーが生成することを見出した。重合反応過程において、トリアジン系ゲルの生成を伴うという課題が残されていたが、 60°C 以下に反応温度を保持し、ジアミン類を最後に少量ずつ添加する方法により、ゲルの生成を大幅に抑制可能であることを明らかにした。この方法により、ビスフェノール類、ジアミン類、パラホルムアルデヒドの重縮合反応が進行し、主鎖中にベンゾオキサジン構造を有する平均分子量 2,000~1,200 の oBXZ が安定的に生成できることが明らかとなった (図 2)。4 環系ジアミン (BAPP, BODA, BAPSM)、3 環系ジアミン (TPE-Q, TPE-R) および 2 環系ジアミン (ODA, MDA) を用いて pBXZ を合成した結果を以下に示した (表 1)。

表 1. 各種芳香族ジアミンを用いた場合のオリゴマー型 BXZ (oBXZ) の重量背筋分子量

| | BAPP | BODA | BAPS | TPE-Q | TPE-R | ODA | MDA |
|------------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|--------|
| 重量平均分子量 Mw | 3,108 | 1,834 | 1,950 | 2,805 | 3,051 | 15,675 | 12,636 |

$^1\text{H NMR}$ 吸収ピークの積分値から、各種ジアミンを用いて合成した pBXZ も環化率を求めた結果を示した (表 2)。

表 2. 各種ジアミンから合成した oBXZ のオキサジン環導入率

| | | BAPP | BODA | BAPS | MDA | ODA |
|--------|-------------|------|------|------|------|------|
| 芳香族基準 | 環構造の割合 [%] | 31.5 | 12.0 | 53.3 | 83.6 | 96.9 |
| | メチレン導入率 [%] | 31.5 | 12.0 | 53.3 | 89.7 | 97.6 |
| メチル基基準 | 環構造の割合 [%] | 37.6 | 5.4 | 50.1 | 91.2 | 69.4 |
| | メチレン導入率 [%] | 37.6 | 5.4 | 5.0 | 98.9 | 69.9 |

4 環系芳香族ジアミンと比較して 2 環系芳香族ジアミンが、高い導入率を示しているのがわかる。これは、芳香環が少ないほうが、アミン末端の反応性が高く重合反応が起こりやすいためだと考える。また、これらの oBXZ 熱硬化反応における活性化エネルギーを小沢法により求めた結果、110.7 kJ であった。2 官能性 BXZ の活性化エネルギーは、110~125 kJ/mol であることが報告されており、本研究の oBXZ よりやや大きな値であるが、これは oBXZ はベンゾオキサジン環化率が低いため、分子鎖中の残存フェノール性水酸基による影響であると考えられる。未硬化 (最終熱処理硬化温度 140°C) および硬化後 (最終熱処理温度 240°C) の oBXZ の粘性特性を測定し、熱硬化後 oBXZ の T_g は、未硬化 oBXZ の T_g よりも 140°C 以上高い材料になることが明らかとなった (図 2、3)。これは、架橋構造の形成により分子鎖の動きが制限されることに起因するものと考えられる。また、それらは、熱硬化前において、単独でフィルム形成能を有し、熱硬化後において、耐熱性に優れた材料となることを実証した。

さらに、主鎖中にソフトセグメント鎖 ($-(\text{CH}_2)_n-$) を導入した新規オリゴマー系 BXZ を合成した。この場合、メチレン鎖の鎖長が増すに従って、架橋後のガラス転移温度が徐々に低下する傾向が得られた。架橋反応前の T_g は $n=2$ において最も高く 140.8°C で、 $n=5$ で最も低く 96.9°C であった。また、架橋反応後も測定できた $n=4.5$ の BXZ フィルムについて、 169.9°C 、 195.7°C と、架橋反応の影響により T_g は 50°C 以上の上昇がみられた (図 4)。

さらに、熱可塑性 PI/oBXZ のポリマーアロイの特性について検討を行った。組成の異なる (各種 PI/oBXZ) ポリマーアロイ (重量比 (wt%) ; 0/100, 10/90, 25/75, 50/50, 75/25, 100/0) からフィルムを作製し、特性比較を行った。

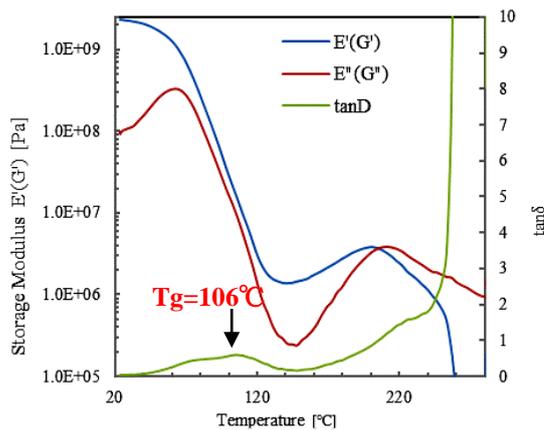


図 2. 未硬化(140°C)pBXZ の動的粘弾

一般的に oBXZ 含有量の増加に伴い、架橋密度および熱膨張率が増加する傾向にある。50wt%以上の PI を含むポリマーアロイは、いずれも可とう性に優れた材料となった。これらの動的粘弾性特性解析を行い、ガラス転移温度、熱膨張率および架橋密度を求めた(表 3)。複数の tanD ピークがみられた場合、低温のものから T₁、T₂としている。

PI 単独の T_g は 234°C、熱硬化後 pBXZ の T_g は 240°Cであった。ポリマーアロイの T_g はやや低下するが、大きな変化は見られなかった。しかし、oBXZ 単独の材料と比較すると、oBXZ 含有率 50wt%では、T_g が僅かながら上昇する結果が得られた。これは、PI:oBXZ=50:50 の組成において、分子鎖が絡み合い、セミ IPN を合成している可能性が考えられる。また PI と oBXZ の間に、架橋構造または水素結合が存在する可能性も考えられる。

表 3. 各種 PI/oBXZ の T_g、熱膨張率および架橋密度

| | T _{g1} [°C] | T _{g2} [°C] | T _{g3} [°C] | 熱膨張率 α [ppm/K] | 架橋密度[mol/cm ³] |
|---------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------|----------------------------|
| PI | 234 | - | - | 15.3 | 7.5 |
| PI/oBXZ=75/25 | 234 | - | - | 20.3 | 10.7 |
| PI/oBXZ=50/50 | 278 | - | - | 26.5 | 64.8 |
| PI/oBXZ=25/75 | 171 | 220 | 269 | 39.5 | 342.3 |
| PI/oBXZ=10/90 | 166 | 215 | 256 | 54.7 | 683.9 |
| oBXZ | 170 | 240 | - | 47.3 | 908.9 |

オリゴマー系ベンゾオキサジン (oBXZ) は、高性能化を達成する重要な技術と位置付けることができる。さらに、oBXZ とポリイミド (PI) とのポリマーアロイについても報告されており、フィルム形成能を有した可撓性に優れた材料が得られている。この材料は、熱硬化反応後においては有機溶剤に不溶で、PI と oBXZ 間での強い分子間相互作用のほかに、分子間架橋構造も存在するものと推定される。oBXZ 系材料の合成に必要な原料は、比較的安価なものが多く、多種多様で容易に入手できるため、製造コストおよび分子設計の観点から非常に魅力的でもある。今後、oBXZ に関連する技術の進展により、ベンゾオキサジン系材料が、実用材料へ広く展開されることを期待したい。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 5 件)

- ①多官能ベンゾオキサジンの最近の進展、古川信之、竹市力、ネットワークポリマー論文集 40(2) 97-105 2019 年 3 月
- ②オリゴマー型ベンゾオキサジンおよび耐熱性ポリマーアロイの開発、久保麻美、里見暢子、古川 信之、ポリイミド・芳香族高分子 最近の進歩 2018 年 104-106 2018 年 8 月
- ③ノボラック環状カーボネートとジアミンの重付加によるネットワーク型ポリヒドロキシウレタンの合成と性質、市瀬英明、里見暢子、古川信之、遠藤剛、ネットワークポリマー論文集

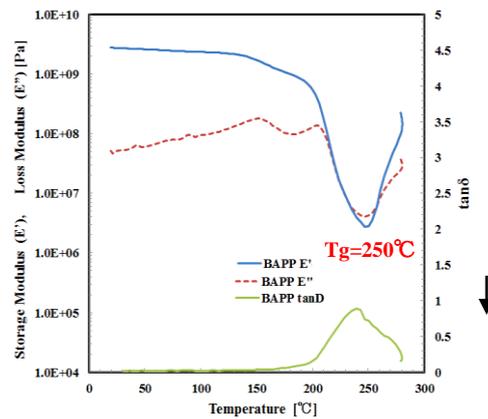


図 3. 硬化後(240°C)oBXZ の動的粘弾

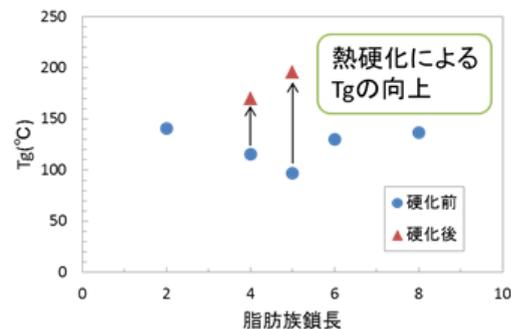


図 4. 脂肪酸鎖長と T_g の関係

39(3) 111-117 2018年5月

④High-Performance Polybenzoxazine Derived from Polyfunctional Benzoxazine Composed of an Oligonuclear Phenolic Compound Having a 4,4'-Dimethylenediphenyl Linker
Takehiro Kawauchi, Tsubasa Osawa, Shunichiro Matsumura, Takuto Mori, Nobuyuki Furukawa, Kazunori Ishikawa, Koju Iwasaki, Tsutomu Takeichi

Macromolecular Chemistry and Physics 220(1) 2018年1月

⑤Synthesis and characterization of novel benzoxazine oligomer and polymer alloy with thermoplastic polyimide

Mizuki OTUKA, Masako SATOMI, Hideaki ICHISE, Yuuki JOHNO, Shunich HIRAYAMA, Nobuyuki FURUKAWA and Tsutomu TAKEICHI

12th Proceedings of China-Japan Seminar on Advanced Aromatic Polymers Shanghai, China, Oct., 31-Nov. 101-107 2016年10月

〔学会発表〕(計10件)

①三官能環状カーボネート化合物の合成および新規ネットワークポリマーへの応用
里見暢子, 石瀧康大, 城野祐生, 古川信之, 市瀬英明, 竹市力, 梶正史, 遠藤剛
ネットワークポリマー講演討論会講演要旨集 2017年10月25日

②ネットワーク形成能を有する耐熱性オリゴマーおよびポリマーアロイの開発
久保麻美, 里見暢子, 城野祐生, 平山俊一, 古川信之, 市瀬英明, 竹市力
ネットワークポリマー講演討論会講演要旨集 2017年10月25日

③多官能環状カーボネートの合成とネットワーク型ポリヒドロキシウレタンの形成
市瀬英明, 里見暢子, 古川信之, 梶正史, 竹市力, 遠藤剛
ネットワークポリマー講演討論会講演要旨集 2017年10月25日

④流動化に及ぼす粒子付着性の影響に関する研究
藤永嵩規, 城野祐生, 古川信之, 中島賢治

化学関連支部合同九州大会・外国人研究者交流国際シンポジウム講演予稿集 2017年7月1日

⑤オキサジン環形成における溶媒効果

実松春樹, 山口千奈, 平山俊一, 古川信之

化学関連支部合同九州大会・外国人研究者交流国際シンポジウム講演予稿集 2017年7月1日

⑥Synthesis and characterization of novel benzoxazine oligomer and polymer alloy with thermoplastic polyimide

大塚瑞希, 里見暢子, 市瀬英明, 城野祐生, 平山俊一, 古川信之, 竹市力

第12回日中先端芳香族高分子会議 2016年11月1日

⑦ベンゾオキサジン系耐熱性樹脂の合成、構造制御、分子複合・アロイ化と特性向上 技術 [招待有り]

古川信之

S&T社 技術セミナー 2016年5月16日

⑧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 [招待有り]

大塚瑞樹, 古川信之, 里美暢子, 市瀬英明, 竹市力

第1回構造接着研究シンポジウム 2016年2月23日

⑨オリゴマー型ベンゾオキサジンの熱機械的特性解析 [招待有り]

市瀬英明, 大塚瑞樹, 里見暢子, 古川信之, 竹市力

第1回構造接着研究シンポジウム 2016年2月23日

⑩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 [招待有り]

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 2016年2月23日

〔図書〕(計5件)

①ベンゾオキサジン樹脂の新しい設計と応用展開 (新材料・新素材シリーズ)

古川信之, 竹市力, 遠藤剛 (編集、担当:共著)

シーエムシー出版 2018年10月 ISBN:4781313469

②高耐熱樹脂の開発事例集 ～パワーデバイス、ディスプレイ、電動車両への応用に向けて～ I S B N : 978-4-86104-720-6

古川信之 (担当:分担執筆, 範囲:第6章第4節 熱可塑性ポリイミド/ポリヒドロキシエーテル系ポリマーアロイ)

技術情報協会 2018年7月

③ポリイミドの機能向上技術と応用展開

古川信之 (担当:共著, 範囲:第6章熱可塑性ポリイミド/ポリヒドロキシエーテル系ポリマーアロイ)

CMC 出版 2017 年 4 月 ISBN:978-4-7813-1243-9、監修：松本利彦

発行日：2017 年 4 月 27 日

④放熱・高耐熱材料の特性向上と熱対策技術

古川信之（執筆者：61 名（担当:共著, 範囲:ベンゾオキサジン樹脂の分子設計とアロイ化技術））

技術情報協会 2017 年 2 月 ISBN:4861046394

⑤第三・第四世代ポリマーアロイの設計・制御・相容化技術

古川信之, 竹市力(担当:共著)

S&T 出版 2016 年 11 月 ISBN:4907002629

〔産業財産権〕

○出願状況（計 0 件）

〔その他〕

ホームページ等

<https://researchmap.jp/read0127887/>

6. 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名：市瀬 英明

ローマ字氏名：Ichise Hideaki

所属研究機関名：長崎県工業技術センター

部局名：工業材料科

職名：主任研究員

研究者番号（8 桁）：00504432

研究分担者氏名：城野 祐生

ローマ字氏名：Johno Yuuki

所属研究機関名：佐世保工業高等専門学校

部局名：物質工学科

職名：准教授

研究者番号（8 桁）：80353233

研究分担者氏名：竹市 力

ローマ字氏名：Takeichi Tutomu

所属研究機関名：豊橋技術科学大学

部局名：工学（系）研究科（研究院）

職名：シニア研究員

研究者番号（8 桁）：90126938

研究分担者氏名：里見 暢子

ローマ字氏名：Satomi Masako

所属研究機関名：佐世保工業高等専門学校

部局名：技術室

職名：技術職員

研究者番号（8 桁）：20786660

研究分担者氏名：平山 俊一

ローマ字氏名：Hirayama Shunichi

所属研究機関名：佐世保工業高等専門学校

部局名：物質工学科

職名：教授

研究者番号（8 桁）：00249880

(2)研究協力者

研究協力者氏名：遠藤 剛

ローマ字氏名：Endo Takeshi

※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、研究者個人に帰属されます。