

令和 4 年 6 月 6 日現在

機関番号：12701

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19H02772

研究課題名(和文) 相互侵入ネットワークの新規構築法を基盤とした熱硬化性樹脂の飛躍的な高靱性化

研究課題名(英文) Preparation of significantly toughened thermosetting resins based on a novel method to construct interpenetrating network structures

研究代表者

大山 俊幸 (Oyama, Toshiyuki)

横浜国立大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：30313472

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,600,000円

研究成果の概要(和文)：高架橋度のネットワークポリマーである熱硬化性樹脂と直鎖ポリマーが分子鎖レベルで互いに絡み合った半相互侵入高分子網目(semi-IPN)構造の新たな構築法を考案し、それを実現するためのモノマーを設計・合成した。得られたモノマーを用いて直鎖ポリマーを合成したのちに、このポリマーの存在下で熱硬化性樹脂の硬化反応を行うことにより、semi-IPN構造を有する硬化物を得た。得られた硬化物は、本研究で設計・合成したモノマーを用いなかった系と比較して優れた機械特性を有していることが明らかとなった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

架橋度が低いネットワークポリマー(ゲルなど)では、2種のネットワークが互いに絡み合った構造の形成により大幅な強靱化が実現されているが、架橋度が高いネットワークポリマーである熱硬化性樹脂ではこれまで「互いに絡み合った構造」の一般的な構築法が存在しなかった。本研究は、熱硬化性樹脂における「互いに絡み合った構造」の構築法を提案・実現した初めての例であり、高い学術的意義を有している。また、本研究の手法は産業分野で多く使用されている熱硬化性樹脂に広く適用可能なものであるため、その社会的意義も大きい。

研究成果の概要(英文)：We proposed a novel construction method of semi-interpenetrating polymer network (semi-IPN) structures in which highly crosslinked network polymers of thermosetting resins and linear polymers are interpenetrated at the molecular level. We designed and synthesized monomers to realize this concept and prepared linear polymers using these monomers. Curing thermosetting resins in the presence of the synthesized linear polymers afforded cured products having semi-IPN structures. The obtained cured products were found to have better mechanical properties than those prepared not using the monomers designed and synthesized in this study.

研究分野：高分子化学

キーワード：熱硬化性樹脂 半相互侵入高分子網目 semi-IPN 相互侵入高分子網目 IPN

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。

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

ゲル等の高架橋度ネットワークポリマーでは、「変形時に先に破断し、犠牲結合として働く硬いネットワーク」と「大変形が可能な柔らかいネットワーク」が互いに絡み合った相互侵入高分子網目 (IPN) 構造を有する「ダブルネットワークゲル」により、従来の 10 倍以上の伸張性、100 倍以上の強度などの大幅な高性能化が実現されている<sup>1)</sup>。

一方、高架橋度のネットワークポリマーである熱硬化性樹脂は「硬化前は低粘度で成形性が高く、無機材料などとも複合化させやすい」「硬化後は高弾性率・高強度・高耐熱性の硬化物が得られる」といった特徴により、航空機等の構造材料や電気・電子用材料などとして広く使用されている。しかし、熱硬化性樹脂はその高架橋度のネットワーク構造に由来する「硬いが脆い」という欠点を有しているため、その脆さを改善する(=強靱化する)ことが強く求められている。

ダブルネットワークゲルと同様の大幅な強靱化を熱硬化性樹脂で達成できればその価値は非常に大きい、このような大幅な強靱化を実現した例は報告されていない。これは、ダブルネットワークゲルでは第 1 のネットワーク内に浸透・膨潤させた第 2 のモノマーの重合により IPN 構造が形成されているのに対して、高架橋度の熱硬化性樹脂では膨潤性がないためこのような手法を用いることができないことが要因となっている。

熱硬化性樹脂での IPN 構造形成の試みとしては、2 種のネットワークの同時重合によるものがある。我々は、樹脂の硬化系中で第 2 のモノマーのラジカル重合を同時に行う *in situ* 重合について報告している<sup>2)</sup>。しかし、形成される第 2 のポリマーと熱硬化性樹脂は数十~数百 nm の相分離構造を示し、分子鎖レベルでの完全な IPN 構造は達成されない。他の研究者による例を含め、この手法により分子鎖レベルでの真の IPN 構造の形成に成功した例は、我々の知る限り存在しない。

よって、熱硬化性樹脂のような高架橋度ネットワークポリマーにおいて分子鎖レベルでの IPN 構造を構築し、高架橋度 IPN 構造による大幅な強靱性の向上を実現するためには、従来とは異なるアプローチに基づく IPN 構造の構築法が必要とされていた。

### 2. 研究の目的

本研究では、高架橋度の(半)相互侵入高分子網目 ((semi-)IPN) 構造の構築法として、「ネットワークの形成後に切断できる共有結合」を有するモノマーを介して 2 種のネットワークポリマーあるいはネットワークポリマーと直鎖ポリマーが一体化した構造を形成したのちに、2 種のポリマー間の共有結合を切断することにより、これらのポリマーが分子レベルで絡み合った構造を得る、という新たな手法を提案し実現することを目的とした。さらに、この(semi-)IPN 構造の新規構築法に基づき、従来にはない高い強靱性を有する熱硬化性樹脂を創出することを目指した。

### 3. 研究の方法

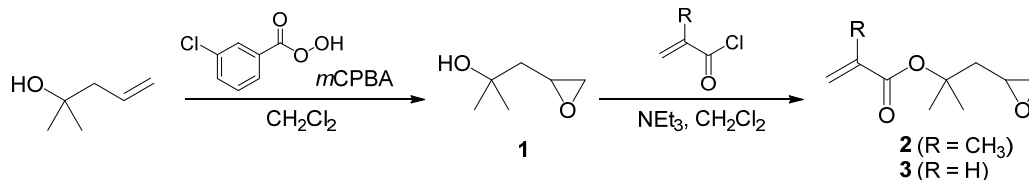
「ネットワークの形成後に切断できる共有結合」として「三級エステル」および「Diels-Alder 反応により形成される構造」を用い、これらの構造を介して「ビニルモノマー部位」と「熱硬化性樹脂との反応部位」が接続された化合物を設計・合成した。続いて、この化合物のビニルモノマー部位を利用したラジカル重合により、「ネットワークの形成後に切断できる共有結合」を介して「熱硬化性樹脂との反応部位」が側鎖として接続されたビニルポリマーを合成した。このビニルポリマーを未硬化の熱硬化性樹脂と加熱することにより、以下の機構に基づく semi-IPN 構造の構築を試みた。1. 最初に、熱硬化性樹脂の硬化反応によるネットワーク構造の構築および樹脂-ビニルポリマー側鎖間の反応を進行させ、熱硬化性樹脂ネットワークとビニルポリマーが強制的に相溶化し一体化された構造を形成する。2. 続いて、加熱による三級エステル部位の切断または retro-Diels-Alder 反応により、ビニルポリマー-熱硬化性樹脂ネットワーク間の共有結合を切断し、これら二種のポリマーが分子レベルで絡み合った semi-IPN 構造を得る。

### 4. 研究成果

#### (1) 三級エステル含有モノマーを用いた検討

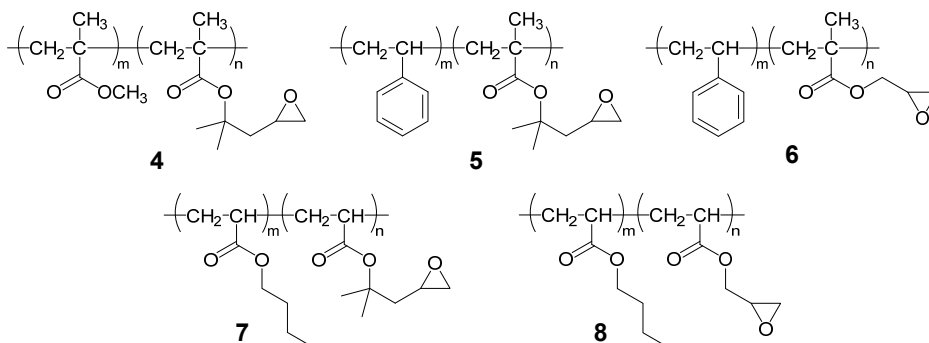
「ネットワークの形成後に切断できる共有結合」として三級エステルを用い、エポキシ基、ラジカル重合性基、三級エステル構造を一つの分子内に兼ね備えたモノマーの合成を行った。

2-Methylpent-4-en-2-ol の二重結合の酸化によりエポキシ基を有する化合物 **1** を得たのちに、**1** と塩化メタクリロイルを反応させることにより、目的のモノマー **2** を合成した (Scheme 1)。こ



Scheme 1

のモノマー2 とメタクリル酸メチルとのラジカル共重合により、メタクリレート型コポリマー4 (Scheme 2) を得た。このコポリマーを 180°C で定温加熱した際の重量減少を熱重量減少分析 (TGA) により測定するとともに、加熱後の構造を <sup>1</sup>H-NMR スペクトル測定により調査したところ、三級エステル部位の切断を示唆する結果が得られたものの、主鎖の解重合に由来すると思われる重量減少も併発していることが確認された。



Scheme 2

そこで、天井温度がメタクリレートよりも高いスチレンをモノマーとして用いてラジカル共重合を行い、スチレン型コポリマー5 (Scheme 2) を得た。このコポリマーを 200°C で定温加熱したところ、加熱後の <sup>1</sup>H-NMR スペクトル測定において三級エステル部位の切断を示唆する結果が得られるとともに、TGA 測定では三級エステル部位の切断に由来すると考えられる重量減少のみが観測されたため、このコポリマーを用いた semi-IPN 構造の形成を試みた。

スチレン型コポリマー5 の存在下でエポキシ樹脂の硬化反応を行うことにより、コポリマー5 とエポキシ樹脂ネットワークが一体化したネットワークポリマーを形成した。その後、より高温での加熱を行いコポリマー中の三級エステル部位を切断することにより、エポキシネットワークと直鎖ポリマーとの semi-IPN 構造の形成が期待される硬化物を作製した。この硬化物の機械特性について、三級エステル構造を介さずにエポキシ基を側鎖として導入したコポリマー6 (Scheme 2) の存在下で硬化した硬化物と比較したところ、同等の強度と弾性率を保ちつつ破壊靱性値が 1.3 倍に向上したことが明らかとなった。

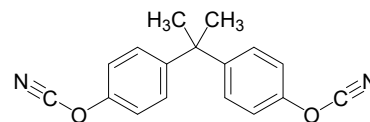
また、化合物 1 と塩化アクリロイルを反応させることにより合成したモノマー3 (Scheme 1) と、低ガラス転移温度 ( $T_g$ ) のポリマーを与えるアクリル酸ブチルとのラジカル共重合により、柔軟性かつ主鎖が熱分解しにくいアクリレート型のコポリマー7 (Scheme 2) を合成した。得られたコポリマー7 の存在下でエポキシ樹脂の硬化反応を行うことにより、コポリマー7 とエポキシ樹脂ネットワークが一体化した構造をいったん形成したのちに、より高温での加熱によりコポリマー中の三級エステル部位の切断を行い、エポキシネットワークとポリアクリレートとの semi-IPN 構造の形成が期待される硬化物を得た。この硬化物の機械特性について、通常のアクリル酸ブチルホモポリマー存在下で硬化させたエポキシ樹脂硬化物と比較したところ、強度・弾性率・破壊靱性値のすべてにおいて向上していることが確認された。さらに、三級エステル構造を介さずにエポキシ基を側鎖として導入したアクリレート型コポリマー8 (Scheme 2) の存在下で硬化した硬化物と比較した場合でも、同等の強度と弾性率を保ちつつ破壊靱性値が 1.4 倍に向上していることが確認された。

以上の結果は、本研究で新たに設計・合成したモノマー2 および 3 を用いて合成したコポリマーを利用することにより semi-IPN 構造の形成が可能であること、および semi-IPN 構造の形成が機械特性の向上に有効であることを示唆していると考えられる。

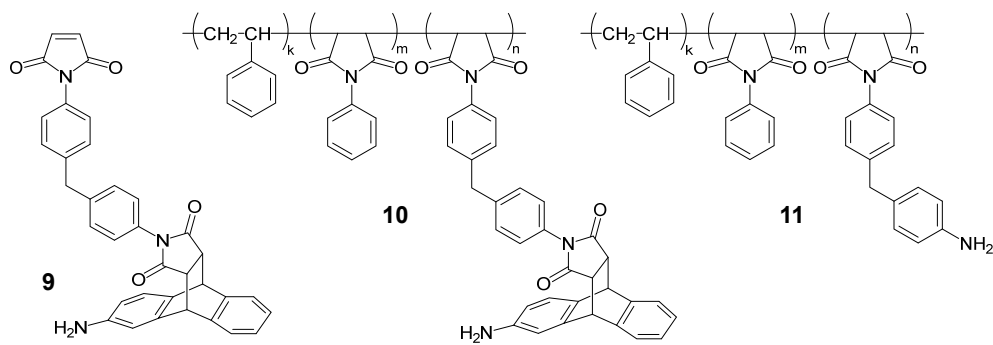
## (2) Diels-Alder 反応により形成される構造を有するモノマーを用いた検討

(1) で用いたエポキシ樹脂よりも高耐熱性の熱硬化性樹脂であるシアナート樹脂 (Scheme 3) を用いた semi-IPN 構造の新規構築法について検討を行った。

ネットワーク形成後に切断できる共有結合として、アントラセン-マレイミド間の Diels-Alder 反応により形成される構造を用いた。シアナート樹脂と共有結合を形成できるアミノ基およびアントラセン-マレイミド付加体構造を有するマレイミドモノマー9 を合成した (Scheme 4)。続いて、モノマー9 とスチレンおよび *N*-フェニルマレイミド (PMI) とのラジカル共重合を行うことにより、semi-IPN 構造構築のための直鎖ポリマー10 を合成した (Scheme 4)。この直鎖ポリマー10 とシアナート樹脂との加熱によりシアナート樹脂ネットワークと直鎖ポリマーが一体化した構造を形成したのちに、さらに高温で加熱することによりアントラセン-マレイミド付加体部位の retro-Diels-Alder 反応を行い、semi-IPN 構造の形成が期待される硬化物を得た。得られた硬化物の破断面を走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察したところ、直鎖ポリマーとしてスチレン-PMI 共重合体を用いた硬化物では明確な相分離構造が見られたのに対し、本研究で設計・合成した直鎖ポリマー10 を用いた系では明確な相分離構造は見られず、相



Scheme 3



Scheme 4

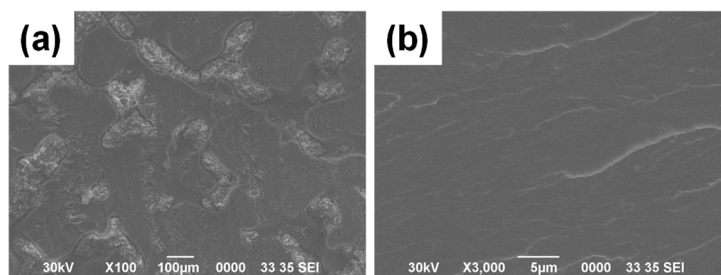


Figure 1 シアナート樹脂硬化物の破断面 SEM 画像

- (a) 直鎖ポリマーとしてスチレン-PMI 共重合体を用いた系  
 (b) 直鎖ポリマーとして 10 を用いた系

溶性の向上が明らかとなった (Figure 1)。また、アントラセン-マレイミド付加体部位を持たずアミノ基のみを有する直鎖ポリマー 11 (Scheme 4) を用いた硬化物と比較すると、アントラセン-マレイミド付加体部位を有する直鎖ポリマー 10 を用いた系では弾性率・強度・破壊靱性値の向上が確認され、semi-IPN 構造の構築およびそれに基づく機械特性の向上が示唆された。

### (3) 得られた成果の位置づけと今後の展望

本研究では、「二種類の重合性基 (熱硬化性樹脂との反応部位/ラジカル重合性基)」および「ネットワークの形成後に切断できる共有結合 (三級エステル/Diels-Alder 反応付加体構造)」を兼ね備えたモノマーを新たに設計・合成し、このモノマーを繰り返し単位として含む直鎖ポリマーと熱硬化性樹脂との混合・加熱硬化により得られる硬化物が、このモノマーを含まない硬化物よりも優れた機械特性を有していることを明らかにした。これらの結果は、本研究の手法により semi-IPN 構造が実際に形成されていること、および semi-IPN 構造の形成により高架橋度ネットワークポリマーの機械特性が向上することを示唆しており、学術的に高い意義を有しているだけでなく、他の様々な熱硬化性樹脂系への展開も期待できるなど、社会的にも大きな意義を持つ成果である。今後、予め直鎖ポリマーを合成しておくかわりに熱硬化性樹脂の硬化系中で直鎖ポリマーも同時に生成させる *in situ* 重合法を用いた IPN 構造の形成などについて検討するとともに、熱硬化性樹脂および直鎖ポリマー双方の構造を最適化することにより、低架橋度ネットワークポリマーに匹敵するような強靱化効果が得られる系を創出できると期待される。

### 参考文献

- 1) T. Nakajima, *Polym. J.*, **49**, 477-485 (2017).
- 2) J. Misumi, T. Oyama, *Polymer*, **156**, 1-9 (2018).

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 2件）

1. 著者名 Keisuke Izu, Yuichiro Tokoro, Toshiyuki Oyama	4. 巻 52
2. 論文標題 Curing acceleration of cyanate ester resin by a phenolic compound having a tertiary amino group at the ortho-position	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Polymer Journal	6. 最初と最後の頁 1245-1252
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41428-020-0380-3	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Keisuke Izu, Yuichiro Tokoro, Toshiyuki Oyama	4. 巻 202
2. 論文標題 Simultaneous improvement of mechanical properties and curing temperature of cyanate ester resin by in situ generated modifier polymer having phenolic OH group	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Polymer	6. 最初と最後の頁 122611
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.polymer.2020.122611	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計10件（うち招待講演 7件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 大山俊幸
2. 発表標題 新たな分子設計と改質手法に基づく熱硬化性樹脂の高性能化
3. 学会等名 21-1 ポリマーフロンティア21 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 大山俊幸
2. 発表標題 新たな分子設計と強靱化手法に基づく熱硬化性樹脂の高性能化
3. 学会等名 第272回ゴム技術シンポジウム (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 塩崎将司, 大山俊幸
2. 発表標題 新規モノマーを用いたin situ重合法による半相互侵入ネットワーク型熱硬化性樹脂の合成
3. 学会等名 第70回高分子討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 大山俊幸
2. 発表標題 新たな分子設計と改質手法に基づく熱硬化性樹脂の強靱化および高耐熱化
3. 学会等名 エポキシ樹脂技術協会 第48期第3回特別講演会 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 大山俊幸
2. 発表標題 新規改質法および分子設計に基づく熱硬化性樹脂の高性能化
3. 学会等名 日本接着学会中部支部 2021年度接着講座マスターコース (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 大山俊幸
2. 発表標題 新たな改質法と分子設計による熱硬化性樹脂の高性能化
3. 学会等名 秋田地区・高分子学会東北支部講演会 (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 塩崎将司, 大山俊幸
2. 発表標題 新規モノマーを用いたin situ重合法による半相互侵入ネットワーク(semi-IPN)型熱硬化性樹脂の合成
3. 学会等名 精密ネットワークポリマー研究会 第15回若手シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 大山俊幸, 土屋聖人, 所雄一郎
2. 発表標題 ネットワーク構造 - 直鎖ポリマー間の結合形成と切断を利用した半相互侵入ネットワーク型熱硬化性樹脂の創出
3. 学会等名 第69回高分子討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 大山俊幸
2. 発表標題 改質剤ポリマーの新規構築法を基盤とした熱硬化性樹脂の高性能化
3. 学会等名 第29回ポリマー材料フォーラム(招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 大山俊幸
2. 発表標題 改質剤ポリマーのin situ生成に基づく熱硬化性樹脂の強靱化
3. 学会等名 第53回ナノ構造ポリマー研究会(招待講演)
4. 発表年 2019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
研究 分担 者	所 雄一郎  (Tokoro Yuichiro)  (80709692)	防衛大学校(総合教育学群、人文社会科学群、応用科学群、 電気情報学群及びシステム工学群)・応用科学群・講師   (82723)	

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