

# 耐熱性高分子の機能化とフィルム材料への応用

工業材料科 主任研究員 市瀬 英明

プラスチックフィルムは、プリンタブル・エレクトロニクス分野において、有望な材料として期待されている。しかし、接着、またはコーティングされる相手材料（主に金属）との熱膨張率の違いから、接合面における剥離や製品の変形が問題になっている。このようなことから、プラスチックフィルムには「高耐熱・低熱膨張性」と「可とう性」（柔軟で良好な折り曲げ特性）の両立が求められている。本研究では、このような業界要望に即したプラスチックフィルム資材を開発する。最終的に、県内企業と共同でフレキシブル銅張積層板などを試作し、密着試験等の実証評価を行う。これまでに、ポリアミド樹脂にポリベンゾオキサジン等の熱硬化性樹脂を複合化することにより、耐熱性改善に効果が高いことを見出している。平成27年度は、ベース樹脂となるポリアミド樹脂に複合する熱硬化性樹脂の開発を目指した。その結果、芳香族系ポリベンゾオキサジンにおいて、前駆体をオリゴマーにすることで、フィルム化が可能性あり、かつ耐熱性と可とう性を両立することがわかった。

## 1. 緒言

ポリアミド樹脂は、卓越した耐熱性、耐薬品性に加えて優れた機械強度、電気特性を有するため、エレクトロニクス、各種産業用機械、航空宇宙などの分野において高性能部材として広範に用いられている。とくに、ポリアミド樹脂は前駆体のポリアミック酸が有機溶剤に高濃度で溶解し、容易にフィルム化が可能であることから、高性能膜材料、フィルム材料として活用されている<sup>[1]~[4]</sup>。近年はとりわけ、プリンタブル・エレクトロニクス分野において期待が高まっている。しかし、接着、またはコーティングされる相手材料（主に金属）との熱膨張率の違いから、接合面における剥離や製品の変形が課題になっている。また、エポキシ樹脂、アクリル樹脂などと比較して接着特性が十分でない場合もあり、用途が限定されてしまう場合もある。そこで、本研究では、接着用途を対象として、等業界ニーズの高い「高耐熱・低熱膨張性」と「可とう性」（柔軟で良好な折り曲げ特性）を両立する新規なポリアミド樹脂系のプラスチックフィルム資材を開発する。とくに、これまでの研究において、ポリアミド樹脂とポリベンゾオキサジンなどの熱硬化性樹脂を複合化することにより耐熱性改善に効果が高いことを見出している。よって、本研究ではベース樹脂となるポリアミド樹脂に複合する熱硬化性樹脂、そのなかでも高耐熱性と可とう性に優れたポリベンゾオキサジンの開発を目指した。

## 2. 実験方法

### 2.1 試料及び試薬

本研究において使用したポリベンゾオキサジン原

料、及び溶媒類は全て市販品を精製、又は蒸留することなくそのまま使用した。図1に使用したモノマーの構造と略号を示す。

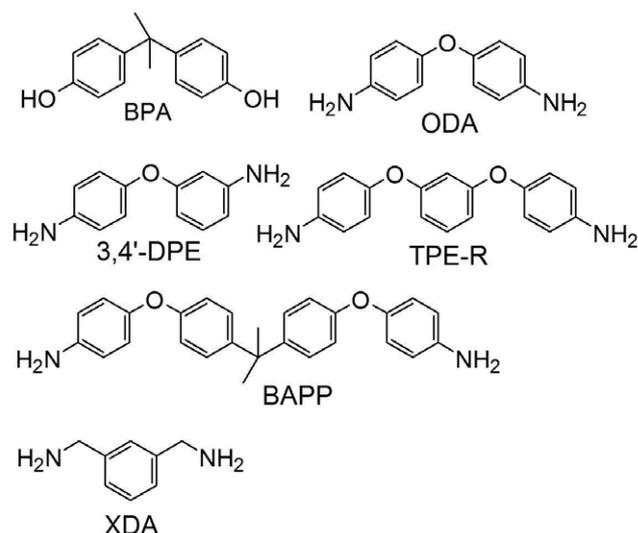


図1 モノマーの構造と略号

### 2.2 ベンゾオキサジン(ポリベンゾオキサジン前駆体)の合成

300mL容セパラブルフラスコにビスフェノール類を仕込み、メタノールに完全に溶解させた。パラホルムアルデヒドを添加し、還流下で所定時間攪拌した。

次いで、反応液を1500mLの純水に投入し激しく攪拌した。これを濾別することにより、白色粉体を得た。この粉体をイソプロピルアルコールで計3回洗浄と濾過を繰り返した。得られた粉体を60℃で定温乾燥、次いで真空乾燥することにより、ベンゾオキサジン(ポリベンゾオキサジン前駆体)を白色から淡褐色の粉体

として得た。本合成系の反応を図2に例示する。

生成物は赤外分光分析、及び<sup>1</sup>H-NMRにより、ベンゾオキサジン環が生成していることを確認した。またGPC分析(後述)より未反応モノマーが残存していないことを確認した。

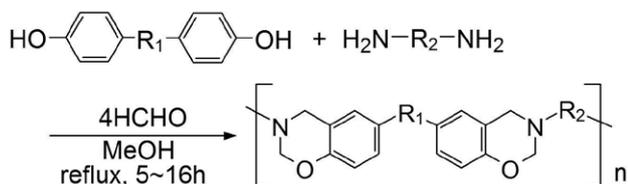


図2 本合成系の反応式

### 2.3 ポリベンゾオキサジンフィルムの作製

前節で得たベンゾオキサジンをN-メチルピロリドン(NMP)の25%溶液とした。予め攪拌脱泡した溶液を、離型フィルムを貼付したガラス板上に均一に塗布した。塗布厚さは、硬化後のフィルムの厚さが50 $\mu$ mになるように調整した。塗布後、送風乾燥機を用いて80 $^{\circ}$ Cにて2時間乾燥した。その後、フィルムを離型フィルムから剥がし、金枠に固定して加熱処理した。加熱処理は、140 $^{\circ}$ Cにて1時間、170 $^{\circ}$ Cにて1時間、200 $^{\circ}$ Cにて1時間、そして240 $^{\circ}$ Cにて1時間と段階的に温度を上げながら実施した。放冷後、金枠から外して、ポリベンゾオキサジンフィルムを得た。

### 2.4 測定と分析

【分子量、及び分子量分布】ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)により分析した。分子量は標準ポリスチレンを使用した検量線から換算して算出した。分析条件は以下のとおりとした。カラム: Shodex LF604 $\times$ 3本、検出器: 紫外可視分光光度検出器、測定波長: 254nm、移動相: THF、カラム槽温度: 40 $^{\circ}$ C、移動相流量: 0.6ml/min

【重量減少温度( $T_{d5}$ 、 $T_{d10}$ )、及び540 $^{\circ}$ C残渣率( $RW_{540}$ )】熱重量示差熱同時測定により測定した。測定条件は、30mL/minの窒素気流下、昇温速度10 $^{\circ}$ C/minとした。初期から5%、及び10%の重量が減少した温度をそれぞれ5%重量減少温度、10%重量減少温度とした。また、初期重量に対する540 $^{\circ}$ C時点における重量の割合を540 $^{\circ}$ C残渣率とした。

【線熱膨張率( $CTE$ )】ポリベンゾオキサジンフィルムから長さ13mm $\times$ 幅5mmの短冊状試験片を切出した。チャック間距離10mmにて引張モードの熱機械測定を行い、熱膨張曲線から平均線熱膨張率( $CTE$ 、50 $^{\circ}$ C $\sim$ 200 $^{\circ}$ C)を求めた。なお、測定に際しては、一旦加熱昇

温させた後、常温まで冷却し、再度加熱昇温した。平均熱膨張率( $CTE$ )は、2回目の昇温時のTMAカーブを採用した。測定条件は、30mL/minの窒素気流下、初期荷重10mN、昇温速度5 $^{\circ}$ C/minとした。

【ガラス転移温度( $T_g$ )】ポリベンゾオキサジンフィルムから長さ50mm $\times$ 幅5mmの短冊状試験片を切出した。チャック間距離20mmにて動的粘弾性測定を行い、得られた損失正接( $\tan \delta$ )のピーク温度をガラス転移温度( $T_g$ )とした。測定条件は30mL/minの窒素気流下、印加周波数0.1Hz、昇温速度5 $^{\circ}$ C/minとした。

### 3. 結果と考察

ポリベンゾオキサジン硬化物のフィルムはいずれも図3に示すように可とう性に富んだフィルムとして得られた。従来のモノマー型ベンゾオキサジンは一般的にフィルム化が困難で、たとえフィルム化できたとしても脆くて折り曲げることはできないものが多かった。一方、本研究におけるオリゴマー型ベンゾオキサジンではフィルム化することが可能で、かつ容易に折り曲げることができた。

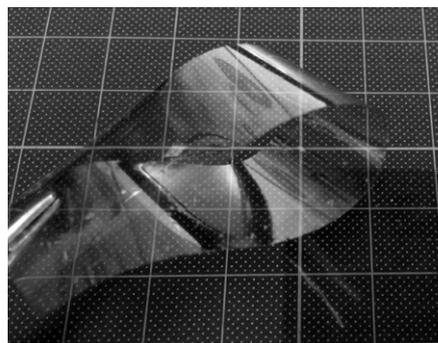


図3 ポリイミド樹脂フィルム(一例)

表1にベンゾキサジン、及びその硬化物の特性を示す。今回合成したベンゾオキサジンは、分子量は2800から6000弱の高分子量体だった。全ての系でゲルが生じることなく、NMPなどの極性溶媒に対して易溶解性を示した。 $T_{d5}$ と $T_{d10}$ は4環系ジアミンであるBAPPを用いたポリベンゾオキサジンが最も高かった。単環系の脂肪族アミンXDAを用いたポリベンゾオキサジンは、 $T_{d5}$ 、 $T_{d10}$ 、及び $RW_{540}$ の何れにおいても最も低い値を示し、化学的耐熱性に乏しいという結果になった。その一方で、 $CTE$ はXDAを用いた系が最も小さく、常温から200 $^{\circ}$ C程度の共有結合の切断(熱分解)をとまわらない温度域においては熱安定性に優れていると考えられる。

表1 ポリベンゾオキサジンの特性

Sample	Mw	Td <sub>5</sub> [°C]	Td <sub>10</sub> [°C]	RW <sub>540</sub> [%]	CTE [ppm/K]
BPA / XDA	2813	262	287	32.2	20.7
BPA / 3,4-DPE	5927	327	350	67.0	26.8
BPA / ODA	4266	325	342	58.0	41.0
BPA / TPE-R	4928	325	352	45.2	69.8
BPA / BAPP	3108	353	383	46.0	39.7

図4にビスフェノール類をBPAに固定して、ジアミン類を種々変化させたポリベンゾオキサジン硬化物の熱重量減少曲線を示す。RW<sub>540</sub>を比較すると、ODA(2環体) > TPE-R(3環体) > BAPP(4環体)の順に高くなった。脂肪族ジアミンのXDAは最も低い値を示した。架橋点間距離が短いものほど化学的耐熱性が高い傾向にあった。このことから、ポリベンゾオキサジンの化学的耐熱性は架橋密度と相関があると考えられる。また、2環系ジアミン同士の比較では、3,4'-DPE > ODAとなった。これは、p-p体よりもp-m体の方が分子鎖のパッキング(充填)効果が高いためと考えられた。

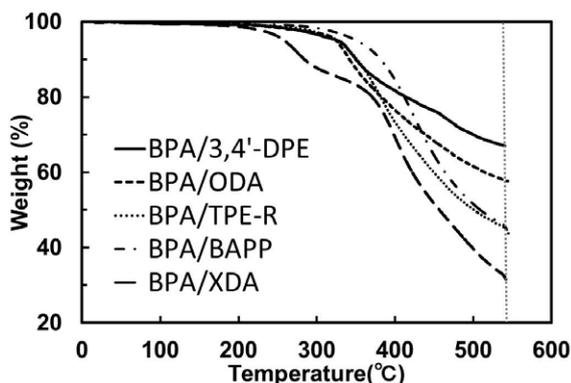


図4 硬化物の熱重量減少曲線  
(BPA/TPE-R系ポリベンゾオキサジン)

図5にBPA/TPE-R系ベンゾオキサジンの熱処理温度と貯蔵弾性率( $E'$ )の関係を示す。熱処理温度が高いものほど硬化が進行し、 $E'$ の転移域が高温側にシフトした。140°Cで熱処理したものは、100°C付近で急激に $E'$ が低下し、ポリイミド樹脂等と複合することをせずに、単独でのフィルム接着剤としての可能性が示唆された。

図6にBPA/TPE-R系ポリベンゾオキサジンの熱処理温度と損失正接( $\tan \delta$ )の関係を示す。硬化温度が低いものでは、100°Cから150°C付近にかけて未硬化部に由来する $T_g$ が観測された。今回加熱硬化条件(1時間)では240°Cにおいても160°C付近に若干の未硬化部に由

来する $T_g$ が観測された。なお、硬化部の $T_g$ は251°Cだった。

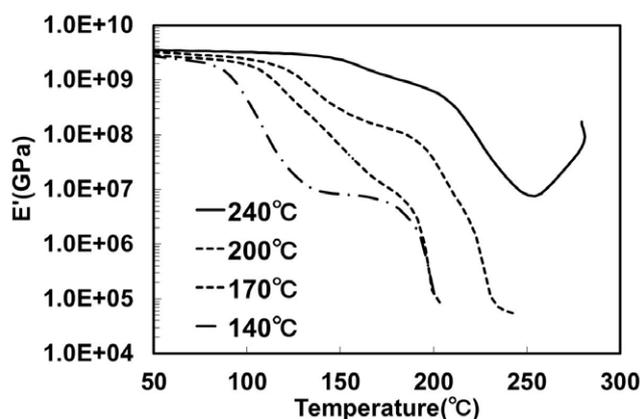


図5 熱処理温度と貯蔵弾性率の関係  
(BPA/TPE-R系ポリベンゾオキサジン)

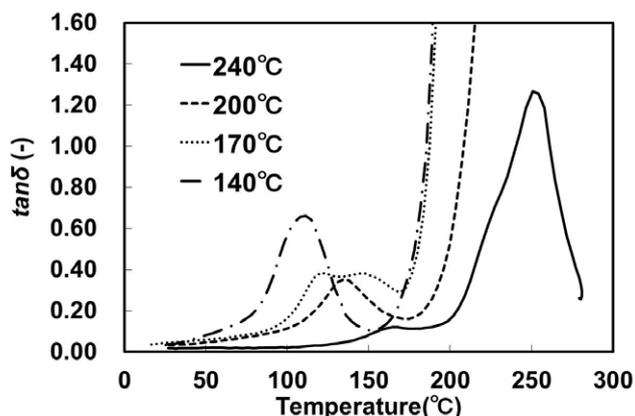


図6 熱処理温度と損失正接の関係  
(BPA/TPE-R系ポリベンゾオキサジン)

#### 4 結 言

- オリゴマー型ベンゾオキサジンのフィルム成形能は良好であり、可とう性に富んだ硬化物を得た。
- 2環系芳香族ジアミン(3,4'-DPE、ODA)を用いたポリベンゾオキサジンは、540°C残渣率が高かった。難燃性向上が期待できる。
- 5%及び10%重量減少温度は、脂肪族ジアミン(XDA)よりも、芳香族ジアミンを用いた系の方が高かった。
- 半硬化状態(140°C加熱)のフィルムは、常温において良好なハンドリング性を有す一方で、100~150°C付近で軟化することがわかった。

#### 参考文献

- 横田力男, 安藤慎治ら: “最新ポリイミド”, エヌ・ティー・エス (2010)
- 古川信之: 接着, 49, pp.15-26 (2005)