

分子複合による耐熱性樹脂材料の開発

工業材料科 主任研究員 市 瀬 英 明
佐世保工業高等専門学校 特任教授 古 川 信 之

合成樹脂ライニングは、造船やプラントといった本県主要産業との関わりが深く、基材へ耐蝕性、絶縁、またはメタルフリーなどの機能を付与することにより、既存製品の高付加価値化へ寄与している。それらの特徴をいかして、近年では化学プラント、電気機器、または半導体製造分野に進出が期待されている。本研究では、耐熱性と機械特性を両立するライニング用の樹脂材料を開発することを目的とした。とくに汎用樹脂ライニングとの差別化を図り、ライニングの高付加価値化のために、汎用エポキシ樹脂と耐熱性新規熱硬化性樹脂であるポリベンゾオキサジンの複合化を試みた。まず汎用エポキシ樹脂と複合するポリベンゾオキサジンを合成検討した。次いでポリベンゾオキサジンとエポキシ樹脂を複合化し、その複合効果を検証した。その結果、芳香族系ポリベンゾオキサジンにおいて、前駆体を高分子量化にすることで、単独でのフィルム化、シート化が可能であり、かつ耐熱性と可とう性を両立することがわかった。また、エポキシ樹脂にポリベンゾオキサジンを複合化することにより、耐熱性改善に効果が高いことがわかった。

1. 緒言

合成樹脂ライニングは、造船やプラントといった本県主要産業との関わりが深く、基材へ耐蝕性、絶縁、またはメタルフリーなどの機能を付与することにより、既存製品の高付加価値化へ寄与している。それらの特徴をいかして、近年では化学プラント、電気機器、または半導体製造分野で期待が高まっている。近年、この分野におけるライニング資材の高性能化の期待が高く、とくに耐熱性と機械特性を両立する合成樹脂材料が望まれている。

そこで、本研究では合成樹脂ライニング用途を対象として、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）を両立する新規なエポキシ樹脂系の合成樹脂ライニング資材の開発を目指した。とくに、これまでの研究において、エポキシ樹脂とある種の熱硬化性樹脂を複合化することにより樹脂組成物の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であるエポキシ樹脂と複合化する熱硬化性樹脂、とくに高耐熱性と可とう性を両立するポリベンゾオキサジンを得ることを目的として、高分子量型ベンゾオキサジンの合成を試みた。ベンゾオキサジン樹脂は、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実用検討が進んでいる熱硬化性樹脂である。高分子量型ポリベンゾオキサジンについて

は、ポリウレタン樹脂やポリアミド樹脂との複合効果等について報告例^{[1],[2]}もあり、エポキシ樹脂との複合効果も期待される。そこで、合成した高分子量型ベンゾオキサジンとエポキシ樹脂を複合化し、その耐熱性に及ぼす分子構造の影響を調べた。

2. 実験方法

2.1 試料及び試薬

本研究において使用したベンゾオキサジン（ポリベンゾオキサジンの前駆体）やエポキシ樹脂の原料、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にベンゾオキサジンの合成に使用したジアミン系モノマーの構造と略号を示す。

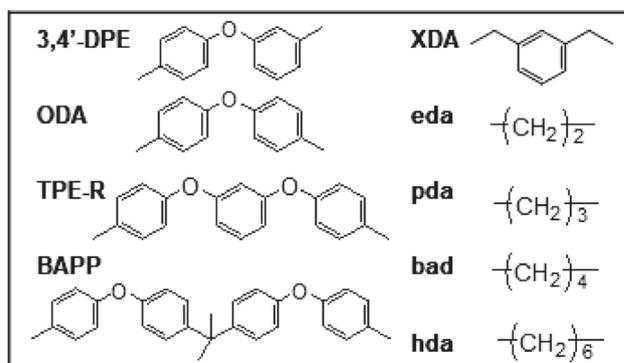


図1 ジアミン系モノマーの構造と略号

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

300 mL 容セパラブルフラスコにビスフェノールA (BPA) とジアミンを仕込み、メタノールに溶解させた。モノマー種によっては完全に溶解しない系もあったが、その場合はN-メチルピロリドン (NMP)、またはテトラヒドロフラン (THF) を若干量添加して完全に溶解させた。次いで、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 1500 mL 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 °C 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。そのほかの操作は既報^[3]に準じた。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 1H-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。

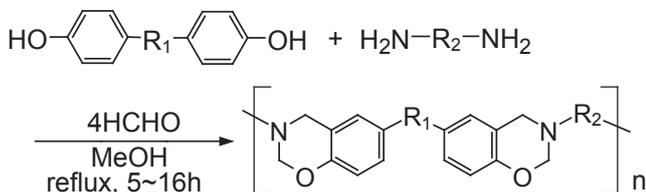


図 2 本合成系の反応式

2.3 ポリベンゾオキサジンフィルムの作製

2.2 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 100 μm になるように調整した。塗布後、送風乾燥機を用いて 80 °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 °C にて 1 時間、170 °C にて 1 時間、200 °C にて 1 時間、そして 240 °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 ポリベンゾオキサジンとエポキシ樹脂の複合化

2.2 節で得たベンゾオキサジンとエポキシ樹脂(主剤と硬化剤)の所定量を混合し NMP 溶液とした。以降、2.3 節と同様の操作と熱処理を行い、ポリベンゾオキサジン/エポキシ樹脂複合フィルムを得た。また、厚膜成形することによりシート状の成形体を得た。

2.5 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: 254 nm、移動相: THF、カラム槽温度: 40 °C、移動相流量: 0.6 mL/min

【重量減少温度 ($T_{5\%}$, $T_{10\%}$)、及び 540 °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、30 mL/min の窒素気流下、昇温速度 10 °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 °C 時点における重量の割合を 540 °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 13 mm \times 幅 5 mm の短冊状試験片を切出した。チャック間距離 10 mm 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 °C \sim 200 °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、30 mL/min の窒素気流下、初期荷重 10 mN、昇温速度 5 °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 50 mm \times 幅 5 mm の短冊状試験片を切出した。チャック間距離 20 mm 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 30 mL/min の窒素気流下、印加周波数 0.1 Hz、昇温速度 5 °C/min とした。

3. 結果と考察

3.1 ベンゾオキサジンの合成と硬化フィルムの特性

ベンゾオキサジン合成反応の初期段階において若干の不溶物が生成したが、反応が進行するとともに完全

に消失した。これは、ホルムアルデヒドとジアミンによるトリアジンオリゴマーの生成によるものと推測された。いったん生成したトリアジンオリゴマーは熱的に不安定であるために、時間の経過とともに分解し、反応系内にホルムアルデヒド、及びジアミンとして取り込まれて消失したものと考えられる。オリゴマー型ベンゾオキサジンの合成においては、ゲル生成とその除去が課題となっているが、本合成系においては、全ての合成系でゲルが生じることはなかった。原料にホルマリンではなく、粒状パラホルムアルデヒドを使用したため、系内のホルムアルデヒド濃度をアミン濃度、フェノール基濃度に対して低く抑えることができたためと考えられる。なお、得られたベンゾオキサジンはNMPなどの極性溶媒に対して易溶性を示した。

ベンゾオキサジン硬化物(ポリベンゾオキサジン)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褐色透明フィルムとして得られた。フィルム厚さは概ね100 μm 程度であった。従来のモノマー型ベンゾオキサジンは脆性が強く、一般的にフィルム化が困難である。たとえフィルム化することができたとしても、非常に脆いために、折り曲げたり、丸めたりすることはできなかつた。一方、本研究で得られたオリゴマー型ベンゾオキサジンは、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 ポリベンゾオキサジンフィルム

表1にベンゾオキサジン、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、分子量は芳香族系が2,800から6,000弱、及び脂肪族系が2,500から4,800程度の高分子量体だった。芳香族系ジアミンを用いた樹脂系の方が高分子量化していた。

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。単環系のジアミン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 $^{\circ}\text{C}$ 程度の共有結合の切断(熱分解)をとみなわな

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。脂肪族系については、化学的耐熱性に及ぼすジアミン鎖長の影響は小さかった。

表1 ポリベンゾオキサジンの特性

Sample	Mw	T_{d5} [$^{\circ}\text{C}$]	T_{d10} [$^{\circ}\text{C}$]	RW_{540} [%]	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
BPA/eda	4766	267	296	20.2	15.7
BPA/pda	4374	293	322	50.1	37.0
BPA/bda	2512	276	307	35.2	26.6
BPA/hda	-	221	257	14.3	-

図4にビスフェノール類をBPAに固定して、芳香族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。同じく、図5に脂肪族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_{540} 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。しかし、単環ジアミンのXDAは最も低い値を示した。XDAはメチレン結合を介しているため、脂肪族ジアミンと同様に位置付けられる。芳香族系では、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る。

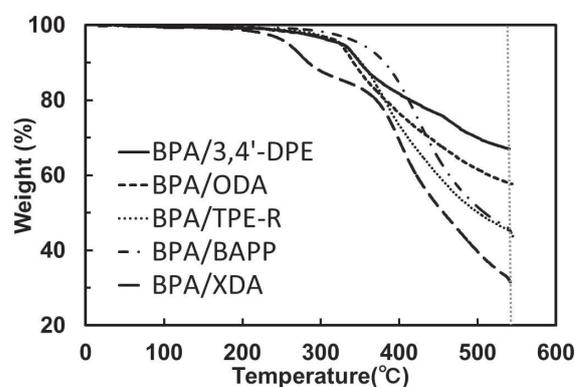


図4 硬化物の熱重量減少曲線 (BPA/芳香族系ポリベンゾオキサジン)

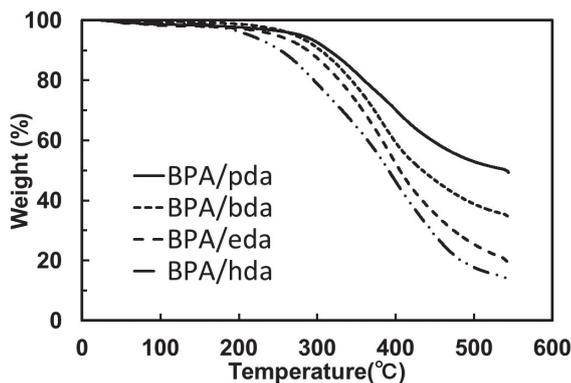


図5 硬化物の熱重量減少曲線
(BPA/ 脂肪族系ポリベンゾオキサジン)

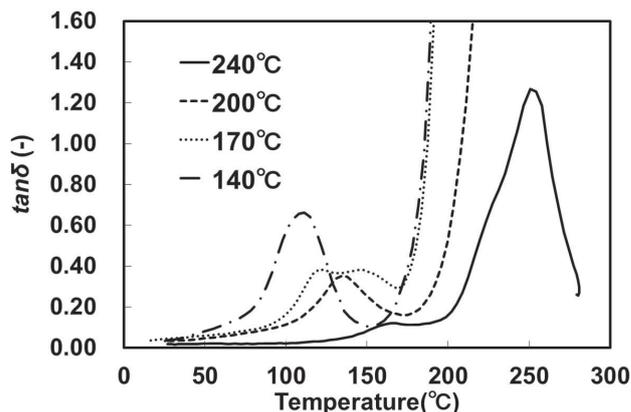


図7 熱処理温度と損失正接の関係
(BPA/TPE-R 系ポリベンゾオキサジン)

図6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、ベンゾオキサジン単体でのフィルム接着剤としての可能性を示唆するものであった。

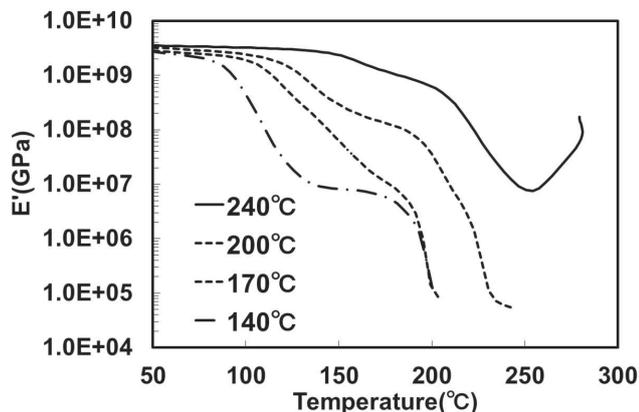


図6 熱処理温度と貯蔵弾性率の関係
(BPA/TPE-R 系ポリベンゾオキサジン)

図7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。

3.2 ポリベンゾオキサジンとエポキシ樹脂の複合化

エポキシ樹脂に対して、ベンゾオキサジンを0%から60%まで添加して複合化フィルムを作成した。ベンゾオキサジンには前節で得たBPA/TPE-R系ベンゾオキサジン (Aタイプ)、及びBPA/BAPP系ベンゾオキサジン (Bタイプ) を用いた。複合化フィルムの特性を表2に示す。エポキシ樹脂単体の T_g は146°Cであるが、Aタイプのポリベンゾオキサジンを10%、30%、及び60%と複合していくと、ガラス転移温度は168°C、232°C、そして266°Cと順次向上した。同じく、曲げ強さ、比摩耗量もポリベンゾオキサジンとの複合率とともに向上していくことが確認された。しかし、ベンゾオキサジン複合率が一定以上、ここでは60%以上では、たとえ脆性を改良した樹脂とはいえ、その成形性は実用上十分ではなかった。また、部分的に硬化物表面にピンホールの発現が確認された。

エポキシ樹脂にBタイプのポリベンゾオキサジンを複合化したものも概ね同様の傾向を示したが、その成形性は複合率とともに極端に低下した。

表2 エポキシ樹脂/ポリベンゾオキサジン複合体

No.	ベンゾオキサジン構造	ベンゾオキサジン配合率	ガラス転移温度 [°C] (目標>200)	曲げ強さ [MPa] (目標>90)	比摩耗量 [-] (目標: エポキシ樹脂以下)	成形性
1	エポキシ樹脂 100%	0%	146	108	1.00	○
2	A	10%	168	125	0.92	○
3	A	30%	232	158	0.77	○
4	A	60%	266	169	0.59	×
5	A	100%	296	—	—	×
6	B	10%	196	118	1.04	○
7	B	30%	218	124	0.87	×
8	B	60%	265	148	0.64	×

4. 結 言

- 1) 高分子型ベンゾオキサジンの合成過程ではホルムアルデヒド源に粒状のパラホルムアルデヒドを用いることにより、ゲル生成を抑制することができた。
- 2) 高分子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。
- 3) 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℃残渣率が高かった。難燃性向上が期待できる。
- 4) 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。
- 5) 半硬化状態(140℃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℃付近で軟化することがわかった。
- 6) 高分子型ベンゾオキサジンをエポキシ樹脂と複合化するとワニス粘度が低下することがわかった。また、ガラス転移温度の向上に寄与することがわかった。

参考文献

- [1] 古川信之、市瀬英明、竹市力、ネットワークポリマー論文集、41、pp.18-25 (2020).
- [2] 古川信之：接着、49、pp.15-26 (2005).
- [3] 市瀬英明、池田まゆみ、大塚瑞希、里見暢子、古川信之、竹市力、構造接着研究シンポジウム講演要旨集、1、24 (2016).