

## 静岡大学博士論文

# *p*-ヒドロキシフェニルマレイミド系 ポリマーによるフェノール樹脂の 耐熱性向上および強靱化に関する 研究

静岡  
大学  
図書

1993年11月

松 本 明 博

## 概 要

フェノール樹脂は耐熱性、機械的性質、寸法安定性、電気絶縁性、あるいは成形加工性等に優れ、かつ比較的安価であるために広く工業材料として使用されている。しかし、フェノール樹脂には靱性に劣るという欠点がある。この靱性を改良する方法として、フェノール樹脂に各種ゴム、ポリビニルアセタール、あるいは可塑剤等を添加する方法や乾性油で変性する方法等が報告されているが、これらの方法では靱性は向上しても耐熱性が極端に低下したり、また、靱性の向上が不十分な場合が多い。また、電子・電気部材および工業材料の分野では、耐熱性のさらなる向上が強く求められている。フェノール樹脂の耐熱性を向上させるための方法として、硬化剤の添加量を増加したり、ポリイミド樹脂等の耐熱性に優れた樹脂を添加する方法、あるいは後硬化条件を厳しくする方法等が報告されているが、これらの方法では耐熱性は向上しても靱性が低下する。したがって、靱性と耐熱性は表裏の関係にあり、多くの場合、一方を向上させると他方が低下するという欠点があった。

本研究の目的はフェノール樹脂の改質により、靱性および耐熱性を同時に向上させることである。そこで著者は、フェノール樹脂の改質材として、ガラス転移温度( $T_g$ )が低く、かつ耐熱性骨格を有し、さらにフェノール樹脂の代表的な硬化剤であるヘキサメチレンテトラミン(ヘキサミン)と反応し三次元網目構造体を形成することが期待される *p*-ヒドロキシフェニルマレイミド(HPMI)系のポリマーを用い、フェノール樹脂の靱性および耐熱性を同時に向上させるための研究を行った。

第1章では、プラスチック材料に強靱性あるいは耐熱性を付与させるための理論、強靱性フェノール樹脂および耐熱性フェノール樹脂の研究に関する歴史的背景を概説した。さらに、本研究でフェノール樹脂の靱性および耐熱性を同時に向上させるために用いた改質材の設計概念を述べ、本論文の着目点および研究の流れを明確にした。

第2章では、HPMI系ポリマーのフェノール樹脂への改質材としての可能性について検討した。すなわち、HPMIのホモポリマーおよび種々のビニル化合物とのコポリマーを合成し、これらの諸物性を評価した。さらに、これらのポリマ

ーとフェノール樹脂中間体であるノボラックとの相溶性、ヘキサミンとの反応性、およびこれらのポリマーで変性したフェノール樹脂の硬化挙動を検討した。その結果、HPMI系ポリマーはノボラックより大きな分子量、および優れた耐熱分解性を有し、かつTgはモノマーの種類により267℃から-23℃まで幅広く変えることができた。また、これらのポリマーはノボラックと相溶し、かつヘキサミンと反応して三次元網目構造体を形成することがわかった。さらに、HPMI系ポリマー変性フェノール樹脂の硬化挙動は未変性フェノール樹脂のそれと類似していた。これらの結果から、フェノール樹脂の靱性および耐熱性を同時に向上させるための改質材として、HPMI系ポリマーが有効であることが示唆された。

第3章では、第2章で検討したHPMI系ポリマーをフェノール樹脂の改質材として用い、フェノール樹脂硬化物の耐熱性および靱性の向上をはかった。その結果、HPMI系ポリマーの中で最もTgが高いHPMIホモポリマーを改質材として用いた場合、フェノール樹脂硬化物の耐熱性は向上したが、靱性はほとんど変化しなかった。しかし、主鎖に柔軟性成分を有するHPMI/アクリル酸エチルコポリマー、あるいはHPMI/アクリル酸-*n*-ブチル(*n*-BuA)コポリマーを改質材として用いた系では、フェノール樹脂硬化物の曲げ強度を低下させることなく、耐熱性および靱性が向上することを見いだした。

第4章では、HPMI/*n*-BuAコポリマーで変性したフェノール樹脂硬化物の耐熱性および靱性を同時に向上させるための構造設計を行った。その結果、ノボラックとコポリマー中のHPMIセグメントがヘキサミンと反応して高度に架橋した硬化系を形成し、その硬化反応の過程で主として*n*-BuAユニットが反応誘発型相分離により凝集しマイクロドメインを形成し、このドメインの径が小さく、かつ、径の大きさの分布が少ない系ほど、変性フェノール樹脂硬化物の靱性が優れていた。このような構造設計を行うためのHPMI/*n*-BuAコポリマーとしては、そのモノマー組成がHPMI/*n*-BuA≒1/4で、かつ平均分子量が大きいコポリマーが最適であった。

第5章では、本研究でフェノール樹脂の改質材として有効であったHPMI系ポリマーの応用研究として、エポキシ樹脂の硬化剤に適用することによって耐熱性および靱性に優れたエポキシ樹脂硬化物を創製した。

# 目 次

第 1 章 序論 .....	1
1.1 緒言 .....	1
1.2 フェノール樹脂の生成反応 .....	3
1.3 フェノール樹脂の性質 .....	5
1.4 靱性および耐熱性の理論 .....	6
1.4.1 靱性の理論および強靱性プラスチック .....	6
1.4.2 強靱性フェノール樹脂 .....	8
1.4.3 耐熱性の理論および耐熱性プラスチック .....	9
1.4.4 耐熱性フェノール樹脂 .....	10
1.5 フェノール樹脂の靱性および耐熱性向上用改質材の設計 .....	10
1.6 研究の経過と本論文の構成 .....	13
1.7 参考文献 .....	15
第 2 章 フェノール樹脂用改質剤としての <i>p</i> -ヒドロキシ フェニルマレイミド系ポリマーの適性 .....	19
2.1 緒言 .....	19
2.2 実験 .....	20
2.2.1 試薬および原料 .....	20
2.2.2 HPMI系ポリマーの合成 .....	20
2.2.3 HPMI系ポリマーの諸物性 .....	21
2.2.4 HPMI系ポリマーとノボラックとの相溶性 .....	21
2.2.5 HPMI系ポリマーとヘキサミンとの反応性 .....	21
2.2.6 変性フェノール樹脂の硬化挙動 .....	21
2.3 結果ならびに考察 .....	22
2.3.1 HPMI系ポリマーの諸物性 .....	22



2.3.2	HPMI系ポリマーとノボラックとの相溶性	24
2.3.3	HPMI系ポリマーとヘキサミンとの反応性	26
2.3.4	HPMI系ポリマー変性フェノール樹脂の硬化挙動	28
2.4	結言	31
2.5	参考文献	32

<b>第3章</b>	<b><math>p</math>-ヒドロキシフェニルマレイミド系ポリマーによる フェノール樹脂の耐熱性および靱性の改質</b>	<b>33</b>
3.1	緒言	33
3.2	実験	33
3.2.1	試薬および原料	33
3.2.2	HPMI系ポリマーの合成	34
3.2.3	HPMI系ポリマーの諸物性	34
3.2.4	成形材料の調製と物性測定用試料の作製	34
3.2.5	HPMI系ポリマー変性フェノール樹脂硬化物の評価方法	34
3.3	結果ならびに考察	35
3.3.1	HPMI系ポリマー変性フェノール樹脂硬化物の耐熱性	35
3.3.2	HPMI系ポリマー変性フェノール樹脂硬化物の機械的性質	37
3.4	結言	41
3.5	参考文献	41

<b>第4章</b>	<b>耐熱性および強靱性フェノール樹脂の構造制御</b>	<b>42</b>
4.1	緒言	42
4.2	実験	42
4.2.1	試薬および材料	42
4.2.2	HPMI/ $n$ -BuAコポリマーの合成	42
4.2.3	HPMI/ $n$ -BuAコポリマーの諸物性	43
4.2.4	成形材料の調製と物性測定用試料の作製	43

4.2.5	HPMI/ <i>n</i> -BuAコポリマー変性フェノール樹脂硬化物の 評価方法	45
4.3	結果ならびに考察	46
4.3.1	HPMI/ <i>n</i> -BuAコポリマーの諸物性	46
4.3.2	各種HPMI/ <i>n</i> -BuAコポリマー変性フェノール樹脂硬化物 の耐熱性および靱性	47
(1)	コポリマー組成の最適化	48
(a)	耐熱性	48
(b)	機械的性質	50
(2)	コポリマーの平均分子量の最適化	57
(a)	耐熱性	57
(b)	機械的性質	59
4.3.3	HPMI系ポリマー変性フェノール樹脂硬化物のその他の 諸物性	67
4.4	結言	70
4.5	参考文献	71

第5章	<i>p</i> -ヒドロキシフェニルマレイミド系ポリマーの エポキシ樹脂用硬化剤としての応用	72
5.1	緒言	72
5.2	実験	73
5.2.1	試薬および樹脂材料	73
5.2.2	硬化挙動	73
5.2.3	成形材料の調製と物性測定用試料の作製	75
5.2.4	エポキシ樹脂硬化物の評価方法	76
5.3	結果ならびに考察	76
5.3.1	硬化挙動	76
5.3.2	エポキシ樹脂硬化物の耐熱性	79

5.3.3 エポキシ樹脂硬化物の機械的性質 .....	84
5.3.4 エポキシ樹脂硬化物の耐水性 .....	88
5.3.5 疎水性ノボラックを硬化剤としたエポキシ樹脂硬化物 .....	89
5.4 結言 .....	90
5.5 参考文献 .....	91
 第6章 総論 .....	 93
 本論文に関する主要論文および参考論文 .....	 97
 謝辞 .....	 100

# 第 1 章 序 論

## 1.1 緒 言

我が国におけるプラスチック工業は1950年代後半から急速に成長し、二度にわたる石油ショックや円高不況など一時的な足踏み状態はあったが、製造プロセスの合理化、高付加価値材料の開発や成形加工技術の進歩などによってこれらの経済的危機を乗り越え、その生産量はここ数年増加の傾向をたどっていた。しかし、1992年は世界経済が前年に引き続き停滞し、特に、我が国、ヨーロッパ主要諸国のプラスチック産業は深刻な不況下にあった。1992年の我が国のプラスチック原材料の全生産量は約1260万トン(前年比1.7%減)で、全生産量における熱硬化性樹脂の構成比は約15.3%、供給金額(出荷金額)では約6200億円(約20.7%を占めている<sup>1)</sup>)。各種熱硬化性樹脂についてのこれらの値を表1.1に示す。熱硬化性樹脂の全生産量におけるフェノール樹脂の構成比はユリア樹脂

表 1.1 1992年における熱硬化性樹脂別生産量と供給金額(出荷金額)<sup>1)</sup>

樹脂の種類	生 産 量		供 給 金 額	
	数量 (トン)	構成比 (%)	金額 (100万円)	構成比 (%)
フェノール樹脂	355,822	18.5	139,487	22.5
ユリア樹脂	423,165	22.0	36,088	5.8
メラミン樹脂	131,871	6.9	51,266	8.3
不飽和ポリエステル樹脂	259,833	13.5	78,328	12.7
アルキド樹脂	150,415	7.8	48,546	7.8
エポキシ樹脂	172,547	9.0	77,220	12.5
珪素樹脂	134,729	7.0	—	—
ウレタンフォーム	294,205	15.3	188,095	30.4
計	1,922,587	100.0	619,030	100.0

脂について第2位(18.5%)、供給金額では約1400億円でウレタンフォームについて第2位(22.5%)となっている。このことから当該樹脂は汎用樹脂としてよりも工業材料として広く応用されている樹脂であることがわかる。

フェノール樹脂は19世紀末にBaeyer<sup>2)</sup>がフェノール類とホルムアルデヒドから樹脂状物を得た研究に端を発するが、樹脂として工業的地位が確立したのは20世紀始めのBaekelandによるベークライト樹脂の開発研究<sup>3-5)</sup>以降である。戦後、各種プラスチックの開発が盛んに行われるなか、フェノール樹脂は地味ではあるが、耐熱性、電気絶縁性、寸法安定性、加工性などの諸物性と価格の点でバランスのとれた材料として着実に需要を拡大し、各種産業分野で重要な地位を占めている。

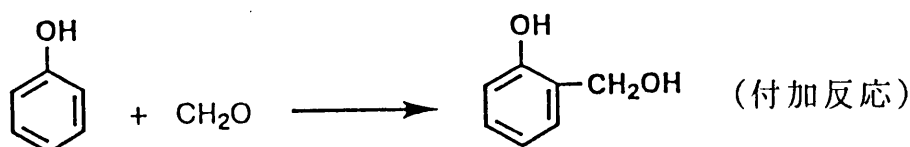
フェノール樹脂の主な用途は、成形材料用、積層品用、および工業用フェノール樹脂(接着剤や結合剤など)の三種類に大別されているが、この他、日本の電子工業の一翼をになっている半導体のエポキシ樹脂系封止材料の硬化剤にも多用されている。主要な三用途について概説すると次のようである。成形材料は、電気・電子・重電機器部品、車両部品、厨房器具、雑貨等に使われ、この中でも車両部品は、難燃性および強制燃焼時の低発煙性が要求される構造部品として、特に、金属あるいはガラス繊維強化不飽和ポリエステル樹脂の代替材料として近年注目され、徐々に需要が伸びている。積層品は一般積層品と化粧板コアとに分けることができる。一般積層品は主に印刷回路用紙基材銅張積層板であり、エアコン、大型冷蔵庫、大型TV等家電向けの需要が好調で生産量も増加している部品である。また、化粧板は住宅産業において生産量が増加している。工業用フェノール樹脂の主な用途は摩擦材、砥石、耐火材、鋳型の珪砂接合剤、フォトレジスト材料、電気絶縁性ワニス、断熱材、発泡材等の鉄鋼、自動車、建材、電気・電子分野、あるいは塗料やゴム製品の粘着付与剤等の分野で、いずれも大きな生産量を確保している。この他、ガラス長繊維強化フェノール樹脂(フェノールFRP)も、耐熱・難燃・低発煙性が強く要求される輸送機器や地下鉄駅舎の建材などでの使用が増加している。以上のように、フェノール樹脂はバランスのとれた工業材料として様々な分野で広く使用されてい

る。しかし、近年フェノール樹脂工業界においては、さらに用途拡大をはかるために、フェノール樹脂のさらなる高性能化、特に、靱性および耐熱性の向上が強く望まれている。

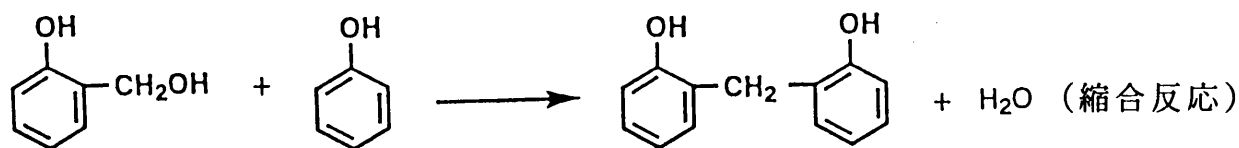
## 1.2 フェノール樹脂の生成反応

フェノール樹脂はフェノール類とアルデヒド類との反応により生成される。フェノール類としてはフェノールが最もよく用いられており、用途によりメチルフェノール(クレゾール)、ジメチルフェノール(キシレノール)、あるいは1,3-ジヒドロキシベンゼン(レゾルシノール)等が用いられている。アルデヒド類としてはほとんどの場合、ホルムアルデヒドが用いられている。ホルムアルデヒドは沸点-21℃の刺激臭のある無色の気体であるので、取り扱い上、多くの場合、水に吸収されたホルムアルデヒド水溶液(ホルマリン)の形で使用される。

フェノール樹脂は、式1.1のような付加反応(親電子置換反応)と縮合反応により生成するが、用いる触媒の種類により生成物の構造が異なる。

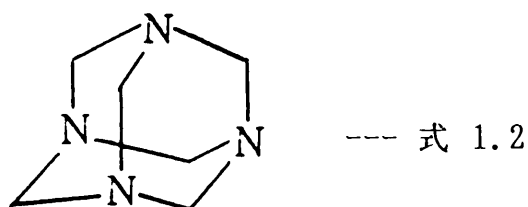


--- 式 1.1



酸を触媒に用いると、付加反応よりも縮合反応の速度が速くなる。従って、ホルムアルデヒドに対してフェノールを過剰にすることにより、ノボラックと呼ばれるジヒドロキシジフェニルメタン系の種々の誘導体を得られる。ノボラックは平均分子量500~800程度のオリゴマーで、フェノールがメチレン結合でつながった線状ないしは多少分岐のある縮合生成物である。ノボラックはその

まま加熱しても可溶可融であるが、これにヘキサメチレンテトラミン(以下ヘキサミンと略記する, 式 1.2)やパラホルムアルデヒド等のホルムアルデヒド源を加えて加熱すれば三次元化し、硬化する。



一方、塩基性触媒下では、縮合反応より付加反応速度の方が大きいため、ホルムアルデヒドがフェノールに付加したヒドロキシメチルフェノール類が生成し、この生成物はレゾールと呼ばれている。レゾールは一般に分子量が200～500と低く、粘調な液体であり、アルコールやアセトン等の有機溶媒に可溶であり、加熱するか、または酸を加えると常温でもヒドロキシメチル基とフェノール核(*o*-あるいは*p*-位)とによる縮合反応が進行し、三次元網目構造の不溶不融の固体となる(図1.1)。

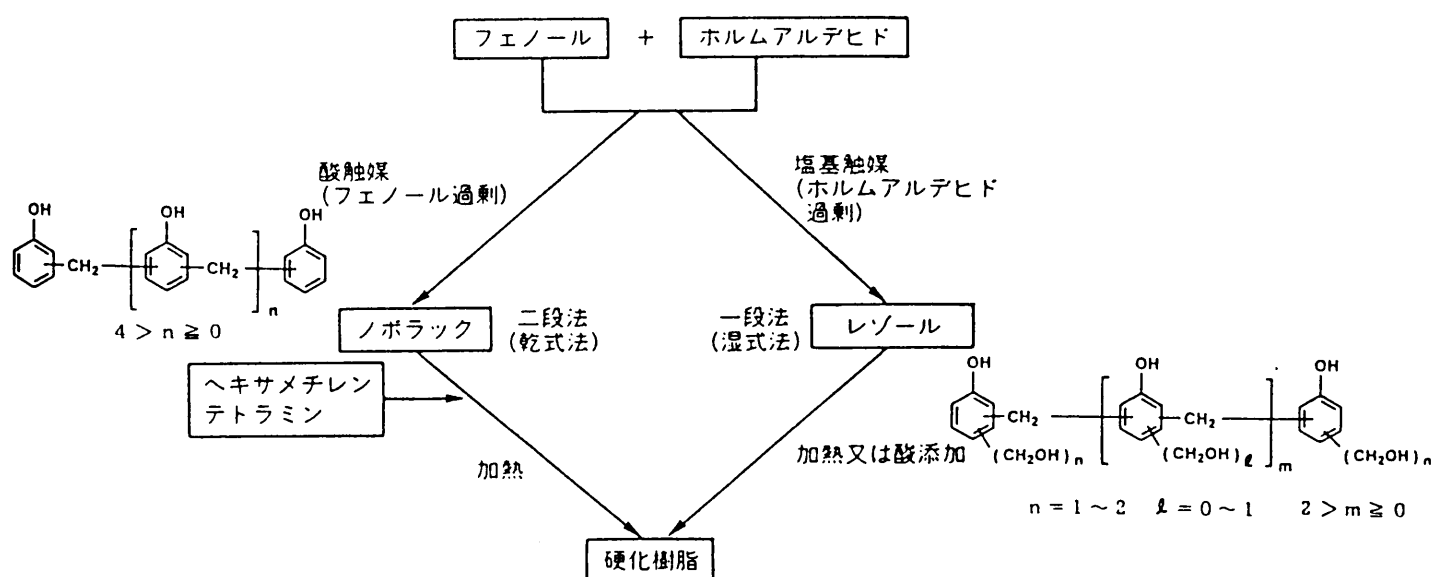
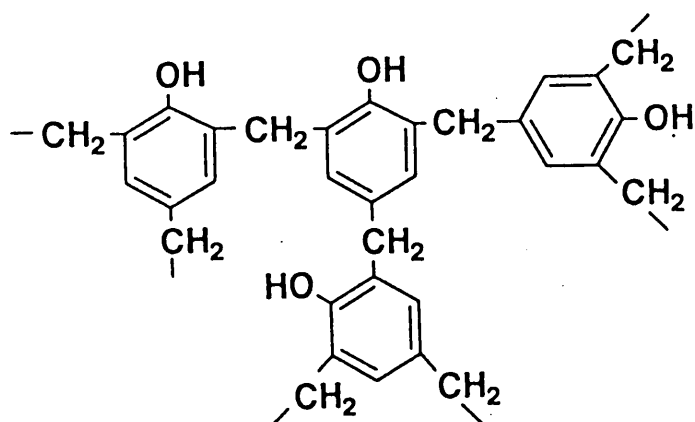


図 1.1 フェノール樹脂の生成および硬化過程

なお本研究では、成形材料として多用されており、かつ、熱可塑性であり取り扱いが容易なノボラックを用いた。

硬化したフェノール樹脂の橋かけ手としては熱力学的に最も安定なメチレン結合が最も多い。理論的には、フェノール1モルを完全に三次元網目構造にするためにはホルムアルデヒド1.5モルが必要である(式1.3)。しかし、橋かけ反応の進行に伴い、熔融粘度が上昇し、分子鎖の動きが鈍くなるために反応が進行しにくくなり、フェノールの反応点のすべてがホルムアルデヒドと反応するわけではない。一般に、工業的に製造するフェノール樹脂は、それぞれの製品に対する要求性能や仕様に合うようにホルムアルデヒド量が調整されている。



式 1.3

### 1.3 フェノール樹脂の性質

上述したように、フェノール樹脂は使用原料、その配合比、さらには触媒の種類を変えることにより、得られる樹脂の性質が大きく異なる。しかも、一般にフェノール樹脂製品には硬化反応に伴う材料の収縮を低減し成形品の歪みを少なくするため、および、金型から成形品を離型する際の補強効果のために多量の強化材や充填材が配合され、これらの強化材や充填材の種類や量によっても製品の諸性質は変化する。しかし、フェノール樹脂の特徴をごく一般的にいうと、機械的性質、耐熱・耐寒性、寸法安定性に優れており、さらに、耐溶剤



性、耐酸性や耐水性にも優れていることが挙げられる。特に、高温時における機械的強度の保持率の高さは注目に値する。また、難燃性に優れ、低発煙性であり、かつ燃焼ガスの毒性は比較的低い。個々の性質を見るとフェノール樹脂よりも優れているプラスチック材料は多くあるが、諸物性のバランスが比較的良く、しかも性能の割には安価な材料といえるのも大きな特徴である。

しかし、フェノール樹脂には、熱硬化性樹脂全般にいえることではあるが、脆く靱性に劣るという欠点がある。そこで従来から、フェノール樹脂の靱性を向上させるために、硬化剤の量を減らしたり<sup>6)</sup>、フェノール核間結合距離を長くして橋かけ密度を低下させる方法<sup>7, 8)</sup>、乾性油による変性<sup>9)</sup>、天然ゴム<sup>10)</sup>やブタジエン・アクリロニトリルゴム(NBR)<sup>11)</sup>等の可塑剤を添加する方法、あるいは、適当な強化材や充填材を用いる方法<sup>12)</sup>が行われているが、これらの方法では靱性向上の程度が不十分であったり、耐熱性の低下をまねく場合が多い。

以下、本論文を進めるに当たり必要な理論的背景および研究の経過と論文の構成について説明する。

## 1.4 靱性および耐熱性の理論

### 1.4.1 靱性の理論および強靱性プラスチック

プラスチック材料に、成形時から既にクラックが存在していたり、あるいは使用中に疲労、劣化、ストレスクラッキング等の原因でクラックが発生したとき、一般に材料の破壊はそのクラックの成長により発生する。すなわち、材料に外部応力が加わったり、あるいは成形時に生じた内部応力が存在すると、クラック先端には非常に大きな応力が集中し、クラックが成長し、材料の破壊に至る。強靱なプラスチック材料とは、破壊の原因となるクラックが発生しにくいということも重要であるが、同時に、仮にクラックが発生しても、それが成長しにくいということがそれにも増して重要である。このような考えに基づき、材料の破壊に対する粘り強さはクラックが応力によって成長するのに抵抗する力によって評価される。現在、材料の破壊に対する粘り強さは以下の二つのど

これらの係数によって定義されている。すなわち、臨界応力拡大係数 $K_{Ic}$ と臨界歪エネルギー開放率 $G_c$ である。両者の間には、薄い材料の場合 $K_{Ic}^2 = E \cdot G_c$ 、厚い材料の場合 $K_{Ic}^2 = E \cdot G_c \cdot (1 - \nu^2)$ という関係にある。ただし、 $E$ は弾性率、 $\nu$ はポアソン比である<sup>13)</sup>。また、クラックの変形には図1.2に示すように開口型(モードⅠ)、面内剪断型(モードⅡ)、および面外剪断型(モードⅢ)の三種類ある。例えば、モードⅠの臨界応力拡大係数は $K_{Ic}$ と表す。これらの測定法についてはASTM E399に規定されている。

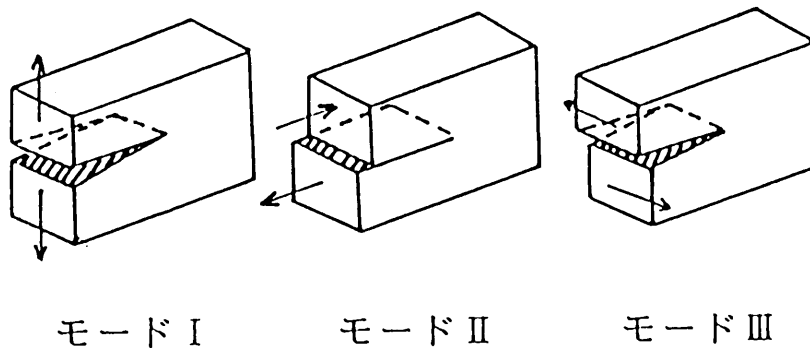


図 1.2 クラック変形の3基本形

一方、破壊に対する粘り強さ(破壊靱性)と衝撃強度との関係は明らかでない。衝撃強度には(1)クラックを発生させるためのエネルギー、(2)クラックを成長させるためのエネルギー、および(3)材料を飛散させるためのエネルギー、の三つの要素が含まれている。よって、靱性向上を目的とする場合、材料の破壊靱性値と衝撃強度の両方を検討する必要がある。

靱性改良の手段として、マトリックス樹脂にゴム成分を添加する場合が多い。その例として、CTBN(末端カルボキシル化ブタジエン-アクリロニトリル共重合

体)変性エポキシ樹脂、ABS(アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン)樹脂、耐衝撃性ポリスチレン、耐衝撃性ポリ塩化ビニル等がある<sup>14)</sup>。これらは、いずれも硬いプラスチック成分の連続相の中に柔らかいゴム成分が微細な粒子の形で分散した相分離二相構造をとっている。このゴム補強による強靱化メカニズムとして、クラック先端がマトリックス相とゴム相との界面に達したとき、クラック先端近傍に塑性ひずみが生じ、クラック先端の鋭角性が失われ(クラックの鈍化)、さらにこの鈍化したクラック先端領域で応力集中が緩和され、クラックの成長に対する抵抗力が強まるといわれている<sup>15)</sup>。

また、靱性向上のための充填ゴムのモルフォロジー的因子として、ゴム粒子径が小さく、かつ均一であることが重要な因子であるといわれている<sup>16)</sup>。さらに、破壊靱性値向上のためには、これらに加えて、マトリックス樹脂とゴム相との間の接着がよいこと<sup>17, 18)</sup>、およびマトリックス樹脂と充填ゴムとの弾性率の差が大きいこと<sup>19)</sup>が挙げられる。

#### 1.4.2 強靱性フェノール樹脂

フェノール樹脂は上述したように諸物性にバランスのとれた材料であるが、剛直で脆いという欠点がある。また、フェノール樹脂の機械的強度を向上させるために、フェノール樹脂中間体であるノボラックを高分子量化( $\overline{M}_n=1,000$ 以上)する試みが従来より行われている<sup>20-24)</sup>。しかし、これらの高分子量ノボラックを硬化させて得られた成形品は、曲げ強度等の静的強度は優れた値を示すが、衝撃強度や破壊靱性値はあまり向上していない。

そこで、フェノール樹脂の靱性を改良する方法として従来、硬化剤の量を減らしたり<sup>6)</sup>、フェノール核間にブタジエン結合<sup>7)</sup>、アルキレンエーテル鎖<sup>7)</sup>、あるいはウレタン結合<sup>8)</sup>等を導入してフェノール核間結合距離を長くして橋かけ密度を低下させる方法、乾性油による変性<sup>9)</sup>、天然ゴム<sup>10)</sup>やNBR<sup>11)</sup>等の可塑剤を添加する方法、あるいは充填材に布チップやガラス繊維などを使用する方法<sup>12)</sup>が行われている。しかし、これらの方法では靱性は向上しても、耐熱性が極端に低下したり、また靱性の向上が不十分な場合が多い。そこで近年、

これらの課題を解決すべく、例えば、キシレン変性フェノール樹脂に繊維質充填剤およびシリコンゴムを充填する方法<sup>25)</sup>等が行われているが、未だ満足のいくものは殆どない。

### 1.4.3 耐熱性の理論および耐熱性プラスチック

耐熱性には、物理的耐熱性と化学的耐熱性がある。さらに、物理的耐熱性は短期間の耐熱性(耐熱軟化性)と長期間の耐熱性に分類される。短期間の耐熱性が良いということは、高温まで力学的特性や電気的特性があまり変わらないことを意味し、ガラス転移温度( $T_g$ )、荷重たわみ温度、あるいは軟化温度等で評価される。長期間の耐熱性は熱劣化の影響を加味したものであり、一定温度における力学的特性や電気的特性の保持の程度を示し、実用的には連続使用温度等で評価される。なお、ガラス繊維で強化すると荷重たわみ温度は大きく向上するが、連続使用温度はあまり変化しない。

一方、化学的耐熱性は、耐燃焼性や熱分解のしやすさ、すなわち、熱劣化のしにくさの程度を示すものであり、熱重量測定(TG)や各種の耐熱試験等で評価される。化学的耐熱性は、分子構造中の化学結合の強さ(化学結合エネルギー；表1.2)に強く依存している。そのため、C-F結合を持つフッ素樹脂やSi-O結合を持つケイ素樹脂の熱分解温度(TG)は高く、化学的耐熱性は他のプラスチックに比べて大きい。

表 1.2 化学結合エネルギー値<sup>26)</sup>  
(単位：kcal/mol)

結合	結合エネルギー	結合	結合エネルギー
C-C	83.1	C-O	84.0
C=C	147	C=O	174
C≡C	194	C-Si	69.3
C-H	98.8	Si-O	88.2
C-N	69.7	C-Cl	78.5
C=N	147	C-F	105.4
C≡N	213	O-H	110.6

耐熱性プラスチックを得る手段として、主鎖あるいは側鎖にベンゼン環、ナフタレン環、トリアジン環、イミド環等の剛直な環構造の導入、あるいは網目構造の形成等により主鎖の自由度を低下させること、極性基の導入により分子間結合力を強化させること、さらに、立体規則性をもたせて結晶性を高めること等が有効であるといわれている<sup>27)</sup>。

#### 1.4.4 耐熱性フェノール樹脂

一般にフェノール樹脂はフェノール核がメチレン結合を介して結合し、剛直な骨格構造を有しているため、耐熱性に優れている。しかし、フェノール性水酸基やメチレン結合等の比較的酸化されやすい基が耐熱性の面からみた構造上の欠点である。従来より、フェノール性水酸基のエーテル化、ホウ酸、リン酸等の無機多塩基酸によるエステル化、重金属キレート化、あるいはメチレン橋のヘテロ原子による置換等が試みられている<sup>28)</sup>。また、成形品の後硬化条件を厳しくしたり、硬化剤の添加量を増加させることにより、橋かけ密度を向上させると、フェノール樹脂硬化物の耐熱性が向上することも報告されている<sup>6)</sup>。しかし、これらの方法では材料価格の向上、成形性の低下、あるいは靱性をはじめとする機械的性質の低下等の欠点がある。耐熱性が非常に優れた熱硬化性樹脂として、シリコーン樹脂やイミド樹脂等があるが、これらは各種基材との接着力、靱性、成形性等に劣るという欠点がある。そこで近年、フェノール樹脂のさらなる用途拡大に伴い、フェノール樹脂の耐熱性をさらに向上させるために、イミド変性<sup>29)</sup>、キシレン変性<sup>30)</sup>、あるいはトリアジン変性<sup>31)</sup>等の研究が行われているが、靱性の低下、変性工程の煩雑化、あるいは材料価格の高騰などをまねき、未だ満足のものはいくつも殆どない。

### 1.5 フェノール樹脂の靱性および耐熱性向上用改質剤の設計

以上のように、フェノール樹脂の靱性向上と耐熱性向上は多くの場合両立しがたく、一方を向上させると他方が低下するという欠点がある。そこで本論文著者はフェノール樹脂の靱性および耐熱性を同時に向上させることを目的とし

て研究を行った。以下、目的を達するために用いた改質材の設計概念について論じる。

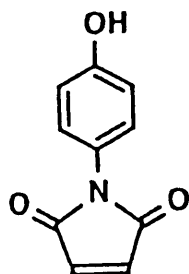
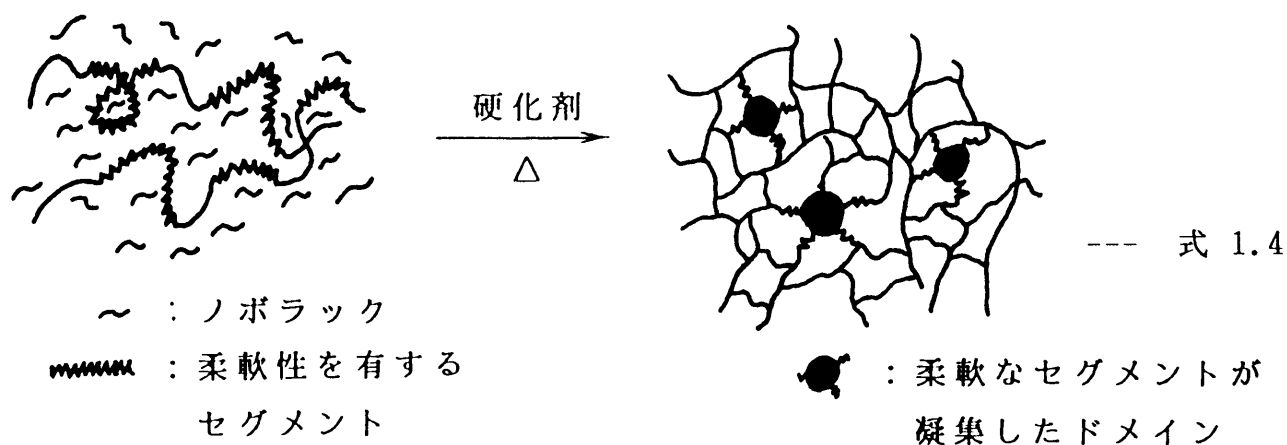
フェノール樹脂の靱性を向上させるためには、(1) ノボラックと相溶し、かつ柔軟性を有するセグメントを有するポリマーを改質材として用いること、(2) ノボラックと改質材の混合物が硬化剤であるヘキサミンと反応し、硬化反応が進行する際、改質材中の硬化反応に寄与しない柔軟性を有するセグメントの凝集が誘発され、マトリックス中に微細な粒子の形で分散し、海島構造を形成することが重要である。さらに、(3) 均一に細かく分散した弾性率の低いゴム相とマトリックス相である硬化物との間の接着がよいことも重要である。反応誘発型相分離により強靱な硬化物を形成する例として、末端カルボキシ化ブタジエン-アクリロニトリル共重合体(CTBN)変性エポキシ樹脂、あるいは末端アミノ化ブタジエン-アクリロニトリル共重合体(ATBN)変性エポキシ樹脂がある。これらは硬化反応の進行に伴い、CTBNあるいはATBN相の凝集が誘発され、エポキシ樹脂硬化物のマトリックス中にCTBNあるいはATBNリッチなマイクロドメイン構造を形成することが知られている<sup>3,2)</sup>。その他、反応誘発型相分離を行う混合系として、ポリエーテルスルホン/エポキシ樹脂系<sup>3,3)</sup>、ポリオキシメチレン/ノボラック系やポリ酢酸ビニル/ビスフェノール系<sup>3,4)</sup>等も報告されている。

さらに同時に、フェノール樹脂硬化物の耐熱性を向上させるための改質材として、(1) ノボラックより分子量が大きく、かつ硬化剤であるヘキサミンと反応しうるポリマーを用いることも重要である。すなわち、ノボラックはヘキサミンと反応してマイクロゲルを生成し、そのマイクロゲルが集まって硬化系を形成するのであるが、通常のノボラック( $\bar{M}_n \approx 500 \sim 800$ )より分子量の大きいポリマーがヘキサミンと反応してゲルを形成する場合、ゲル形成までの分子のエンタングルメントが多くなり、結果的にノボラック-ヘキサミン硬化系よりも均質で橋かけ密度の高い硬化系が形成される可能性が高い。また、ゲル間のエンタングルメントを多くすることにより、硬化物の靱性をも向上させることが期待できる<sup>3,5), 3,6)</sup>。さらに、(2) 改質材として用いるポリマーの主鎖にイミド環やベンゼン環等の剛直な環構造を導入し、主鎖の自由度を下げることも重要であ

る。

以上のような硬化系(式1.4)を設計するための改質材として、本研究では、フェノール核に耐熱性骨格であるマレイミド基が置換した

ヒドロキシフェニルマレイミド(HPMI, 式1.5)を骨格にもつポリマー(HPMI系ポリマー)を用いた。



HPMIは種々のビニル化合物と共重合し<sup>37)</sup>、得られた共重合体はノボラックより大きな分子量を有する可能性があり、また、フェノール性水酸基を有するためノボラックと相溶し、フェノール性水酸基の

位でヘキサミンと反応し三次元網目構造に組込まれることが期待される。また、モノマーであるビニル化合物の種類や組成比を検討することにより、ガラス転移温度(Tg)が室温より低いポリマーが得られ、これを改質材として用いることにより、硬化物に靱性を付与させるための海島構造を有する硬化物の設計が可能であると考えた。

ポリスチレンやABS樹脂の耐熱性向上剤として、フェニルマレイミド(PHI)が

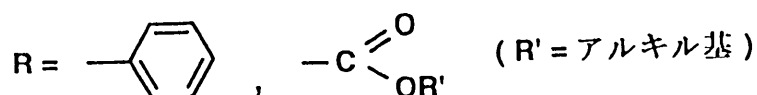
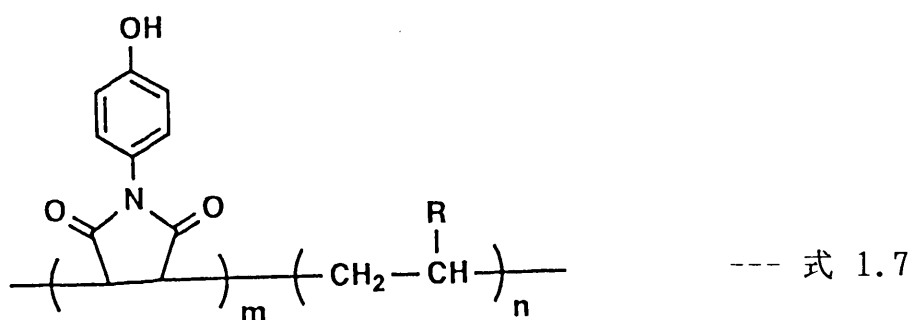
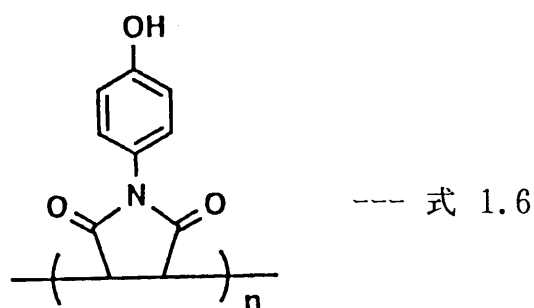
既に上市されているが、このPMIの*p*-位に水酸基が置換したHPMIも製造技術が既に確立されている<sup>38-42)</sup>。HPMIに関する研究例として、ポリフェニレンエーテルと芳香族ポリエステルあるいは芳香族ポリカーボネートとの相溶化剤<sup>43)</sup>、あるいは加硫ゴムの耐熱性向上剤としての利用<sup>44)</sup>などの特許が報告されている。またHPMIの単独重合性<sup>45)</sup>、種々のビニル化合物との共重合性<sup>37)</sup>、あるいはメタクリル酸メチルとのコポリマー<sup>46)</sup>、あるいはスチレンやビニルフェノールとのコポリマー<sup>47)</sup>の熱的性質に関する基礎研究が報告されている。また、塩化ビニルの改質材<sup>48)</sup>やフォトレジストへの応用<sup>49)</sup>なども報告されている。HPMIのフェノール樹脂への応用例としては、HPMIとホルマリンを反応させHPMIノボラックを合成した報告<sup>50, 51)</sup>、*p*-*t*-ブチルフェノールとホルマリンから*p*-*t*-ブチルフェノールノボラックを合成し、次いでフェノール性水酸基をニトロ化、さらにアミノ化した後、無水マレイン酸を反応させHPMIノボラックを合成した報告<sup>54)</sup>があるにすぎない。しかし前者の場合、HPMIノボラックの繰り返し単位が平均2核体以下で一般的なフェノールノボラック(平均4~8核体)と比べて少なく、また後者の場合、合成過程が複雑で、かつ収率(30%)が低いなど実用性に乏しく、これらによるフェノール樹脂の諸物性向上は具体的には検討されていない。そこで著者は、上述したような理由でフェノール樹脂の靱性および耐熱性を同時に向上させるための改質材としてTgが室温より低いHPMIとアクリル酸エステル類とのコポリマーを用い、橋かけ密度の高いマトリックス中にマトリックスと相互作用を有しつつ、弾性率の低いミクロドメインを形成させるための構造設計を行った。

## 1.6 研究の経過と本論文の構成

本研究は以上の背景をもとに進められた。以下、研究の経過と本論文の構成について説明する。第2章ではHPMI系の種々のポリマーを合成し、これらのポリマーがフェノール樹脂の靱性および耐熱性を同時に向上させるための改質材として、効果が期待できるか否かについて検討した。その結果、HPMI系ポリマーはフェノール樹脂中間体であるノボラックと比べて、10倍以上大きな平均分



子量を有し、かつ優れた耐熱分解性を示した。また、モノマーの種類や組成比を変えることにより、 $T_g$ が室温より低いコポリマーが得られた。さらに、これらのポリマーはノボラックと相溶し、かつヘキサミンと反応し三次元網目構造体に組込まれることがわかった。以上のことから、合成したHPMI系ポリマーの中でも特に $T_g$ が低いコポリマーはフェノール樹脂の靱性および耐熱性を同時に向上させるための改質材として有効であることが示唆された。第3章において、これらのHPMI系ポリマー(式1.6, 1.7)をフェノール樹脂の改質材として用い、フェノール樹脂硬化物の靱性および耐熱性の向上をはかった。その結果、



これらのポリマーをフェノール樹脂硬化物の改質材として用いることにより、硬化物の耐熱性が向上し、特に主鎖に柔軟性があるアクリル酸エチルあるいはアクリル酸-*n*-ブチル(*n*-BuA)とのコポリマーを改質材として用いた場合、硬化物の靱性も向上した。そこで第4章において、HPMI/*n*-BuAコポリマーを改質材として用い、フェノール樹脂硬化物の靱性および耐熱性を同時に向上させるための構造設計を行った。その結果、ノボラックとHPMI系ポリマー中のHPMIセグメントがヘキサミンと反応して高度に架橋したマトリックスを形成し、この硬化反応の過程で、主として*n*-BuAユニットが反応誘発型相分離により凝集し、ミクロドメインを形成した。また、マトリックス中に分散したドメインの径が小さく、かつ大きさの分布が少ない系ほど、硬化物の靱性が優れていた。このような構造設計を行うためのHPMI/*n*-BuAコポリマーとしては、そのモノマー組成がHPMI/*n*-BuA=1/4で、かつ平均分子量が大きいコポリマーが最適であった。最後に第5章において、以上の検討の結果得られたHPMI系ポリマー変性フェノール樹脂のエポキシ樹脂用硬化剤への応用研究を行った。

本論文は、以上の結果をまとめたもので、次の6章で構成されている。すなわち、第1章の序論につづいて、第2章ではフェノール樹脂用改質材としての

*p*-ヒドロキシフェニルマレイミド系ポリマーの適性、第3章では

*p*-ヒドロキシフェニルマレイミド系ポリマーによるフェノール樹脂の耐熱性および靱性の改質、第4章では耐熱性および強靱性フェノール樹脂の構造制御、第5章ではエポキシ樹脂用硬化剤としての応用について述べる。また、第6章では本論文を総括する。

## 1.7 参考文献

1. 工業調査会 編：プラスチック，44(6)，18(1993)。
2. A. Baeyer：Ber.，5，25(1872)。
3. L. H. Baekeland：B. P. 21, 566(1908)；Abst. of Am. Chem. Soc. (Chem. Abst.)，3，2357(1909)。
4. L. H. Baekeland：US Pat.，942, 699；ibid.，942, 809(1909)。

5. L.H.Baekeland : *Ind. Eng. Chem.*, **1**, 545(1909); *ibid.*, **3**, 932(1911).
6. 福田明德、長谷川喜一、堀内 光 : 高分子論文集, **40**(5), 329(1983).
7. 日立化成工業(株) : 特開平3-221555.
8. 松下電工(株) : 特開昭62-209158.
9. 例えば, 村山新一 著 : プラスチック講座⑮フェノール樹脂, 日刊工業新聞社 発行, p.101(1970).
10. 例えば, 高分子学会高分子機械材料委員会 編 : 高分子機械材料 フェノール樹脂ガイドブック, p.68(1967). R.M.Ogorkiewicz, P.D.Ritchie, Ed. : PHENOLIC RESINS, London Iliffe Books LTD. p.77(1967).
11. 例えば, 村山新一 著 : プラスチック講座⑮フェノール樹脂, 日刊工業新聞社 発行, p.103(1970).
12. 例えば, 村山新一 著 : プラスチック講座⑮フェノール樹脂, 日刊工業新聞社 発行, p.246(1970).
13. 例えば, 成沢郁夫 : 日本接着協会誌, **25**, 428(1989).
14. 例えば, 垣内弘編著 : 新エポキシ樹脂, (株)昭晃堂 発行, p.279(1985).  
高分子学会 編 : ポリマーアロイ — 基礎と応用, (株)東京化学同人 発行, p.329(1981). L.E.Nielsen著, 小野木重治 訳 : 高分子と複合材料の力学的性質, (株)化学同人 発行, p.188(1980).
15. 向井淳二、金城徳幸 著 : 技術者のための実学高分子, (株)講談社サイエンティフィック 編, p.155 (1986).
16. 糸村知之、河合真二、魚住英昭 : 日本接着学会誌, **27**(9), 375(1991).
17. Z.Fu, Y.Sun. : *ACS Polym. Prep.*, **29**(2), 177(1988).
18. L.E.Nielsen著, 小野木重治 訳 : 高分子と複合材料の力学的性質, (株)化学同人 発行, p.194(1980).
19. S.K.Douglass, P.W.R.Beaumont, M.F.Ashby : *J. Mater. Sci.*, **15**, 1109 (1980).
20. 松下電工(株) : 特開昭54-116081
21. 住友ベークライト(株) : 特開昭58-32622

22. 三井石油化学工業(株)：特開昭59-191710
23. 東レ(株)：特開昭62-230816
24. 日立化成工業(株)：特開平4-149222
25. 松下電工(株)：特開平3-234757.
26. 大阪市立工業研究所プラスチック読本編集委員会，プラスチック技術協会編：プラスチック読本，p.48(1992).
27. 大阪市立工業研究所プラスチック読本編集委員会，プラスチック技術協会編：プラスチック読本，p.333(1992).
28. A.Knop, L.A.Pilato：*Phenolic Resins*, p.128(1987).
29. 住友デュレス(株)：特開平3-275708
30. 松下電工(株)：特開平3-234756
31. S.Das, D.C.Prevorsek, B.T.DeBona：*Modern Plastics*, **67**(2),72(1990).
32. K.Yamanaka, T.Inoue：*J.Mater.Sci.*, **25**, 241(1990).
33. K.Yamanaka, T.Inoue：*Polymer*, **30**, 622(1989).
34. G.Nakamura, B.S.Kim, T.Inoue：*Polym.Prepr.Jpn.*, **39**(10),3557(1990).
35. 池田信二、大井慶二：第41回熱硬化性樹脂講演討論会講演要旨集，p.133(1991).
36. 向井淳二、金城徳幸 著：技術者のための実学高分子，(株)講談社サイエンスフィック 編，p.160(1986).
37. 山田正盛、高瀬巖、塚野達郎、上田善規、向当宣昭：高分子化学，**26**, 593(1969).
38. 日東化学工業(株)：特開昭61-85359
39. 三菱油化(株)：特開昭61-106554
40. 三井東圧化学(株)：特開平2-223552
41. 新日本理化(株)：特開平3-39503
42. 日東化学工業(株)：特開平4-21663
43. 三井東圧化学(株)：特開平3-182549
44. (株)ブリジストン：特開昭62-25137

45. 山田正盛、高瀬巖、塚野達郎、上田善規：高分子化学，**26**，401(1969).
46. 相田 博、伊香和夫、渡辺 淳、鈴木章二、友兼昭喜：高分子化学，**29**，643(1972).
47. S. R. Turner, R. A. Arcus, C. G. Houle, W. R. Schleigh : *Polym. Eng. Sci.*, **26**, 1096(1986).
48. 信越化学工業(株)：特開昭61-255914
49. W.-Y. Chiang, J.-Y. Lu : *J. Polym. Sci., A, Polym. Chem.*, **29**, 399(1991).
50. 日立製作所(株)：特開昭57-112
51. 松下電工(株)：特開昭61-18925
52. 山岸忠明、池野英子、石田真一郎、中本義章：熱硬化性樹脂，**12**，151(1991).

## 第2章 フェノール樹脂用改質剤としての *p*-ヒドロキシフェニルマレイミド系ポリマーの適性

### 2.1 緒言

フェノール樹脂の靱性および耐熱性の向上は両立せず、一方を向上させると他方が低下するという傾向が一般的に認められている。しかし近年、フェノール樹脂のさらなる用途拡大に伴い、フェノール樹脂の靱性および耐熱性を同時に向上させることが強く望まれている。

著者はこのような要求性能を満たす改質材として、フェノール樹脂中間体であるノボラックと相溶し、機械的強度の向上が期待できる程度の大きな分子量をもち、耐熱性があり、かつノボラックの代表的な硬化剤であるヘキサミンと反応しうるポリマーとして、*p*-ヒドロキシフェニルマレイミド(HPMI)系ポリマーに着目した。HPMIはジメチルホルムアミド(DMF)溶媒中、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)を開始剤として容易に単独重合することや<sup>1)</sup>、スチレン( $M_2$ )とほぼ 1:1 の交互共重合体を( $r_1=0.130, r_2=0.059, r_1 \times r_2=0.0077$ )、酢酸ビニル( $M_2$ )とはHPMIリッチな共重合体を( $r_1=1.750, r_2=0.011, r_1 \times r_2=0.0193$ )、さらにメタクリル酸メチル( $M_2$ )とはランダム共重合体を( $r_1=0.345, r_2=1.392, r_1 \times r_2=0.4802$ )形成すること<sup>2)</sup>が既に報告されている。そこで本章では、このHPMI系ポリマーのフェノール樹脂用改質材としての可能性について検討した。まず、HPMIのホモポリマーおよび種々のビニル化合物とのコポリマーを合成し、これらの平均分子量やガラス転移温度( $T_g$ )等の諸物性を評価した。次いで、これらのポリマーとノボラックとの相溶性、ヘキサミンとの反応性、およびこれらのコポリマーで変性したフェノール樹脂の硬化挙動を検討した。

## 2.2 実 験

### 2.2.1 試薬および原料

HPMI(大八化学工業(株)製)はメタノールにて再結晶して用いた(融点 189℃)。スチレン(St)、アクリル酸メチル(MA)、アクリル酸エチル(EA)、アクリル酸-*n*-ブチル(*n*-BuA)、およびアクリル酸-2-エチルヘキシル(2-EHA)は常法により精製して用いた。AIBNはメタノールにより再結晶して用いた。DMFは乾燥後、常法に従って精製して用いた。ヘキサミンは微粉末グレードを用いた。ノボラック(一般工業用グレード,  $\bar{M}_n=800$ ,  $\bar{M}_w=3500$ ,  $T_g=35^\circ\text{C}$ )は旭有機材工業(株)製の市販品をそのまま用いた。メタノールおよびアセトンは試薬特級をそのまま用いた。

### 2.2.2 HPMI系ポリマーの合成

HPMIのホモポリマーおよび種々のビニルモノマーとのコポリマーはモノマー仕込組成や重合条件を制御し、表2.1に示す重合条件で合成した。すなわち、HPMIあるいはコモノマー(St、MA、EA、*n*-BuA、2-EHA)との混合物、AIBN、およびDMFを攪拌器、温度計、および冷却器をつけた四ッロフラスコに表2.1に示した所定量仕込み、窒素雰囲気下70℃で6時間反応を行った。反応終了後、反応物をアセトンにて希釈したのち、大過剰の熱水中に滴下し再沈殿物を得た。既報により、HPMI/Stコポリマーはモノマー反応性比 $r_1, r_2$ 値が表2.2に示すように極めて小さいことから( $r_1 \times r_2 = 0.0077$ )、ほぼ1:1の交互共重合体であり、HPMI( $M_1$ )とメタクリル酸メチル( $M_2$ )との共重合体は  $r_1 \times r_2 = 0.4802$  ( $r_1 = 0.345$ ,  $r_2 = 1.392$ )から、ランダム共重合体であることが示されている<sup>2)</sup>。よって、HPMIと他のアクリル酸エステル類との共重合体も、表2.2に示したモノマー反応性比の結果から、ランダム共重合体であることが推測される。なお、合成したHPMIとアクリル酸エステル類とのコポリマーのモノマー組成は<sup>1</sup>H-NMRにより、HPMIのフェニル基(6.6~7.2ppm)のプロトンとアクリル酸エステル類のCH<sub>3</sub>基(0.7~1.0ppm)のプロトンとの面積比より求めた。

### 2.2.3 HPMI系ポリマーの諸物性

合成したポリマーの諸物性は以下の方法で測定した。

- (1) 平均分子量：ゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)を用いて測定した(装置：Waters社製ALC/GPC 150C, 溶媒：THF, 標準物質：ポリスチレン  $\bar{M}_n=1800 \times 10^3$ 、 $670 \times 10^3$ 、 $200 \times 10^3$ 、 $110 \times 10^3$ 、 $37 \times 10^3$ 、 $20.4 \times 10^3$ 、 $10 \times 10^3$ 、 $4 \times 10^3$ 、 $2 \times 10^3$ 、および $0.8 \times 10^3$ )。
- (2) ガラス転移温度：示差走査熱量測定(DSC)を用いて測定した(装置：理学電機(株)製DSC-8230B, 昇温速度：10℃/分)。
- (3) 熱分解温度：示差熱重量同時測定装置(TG-DTA)を用いて測定した(装置：セイコー電子工業(株)製TG/DTA 220, 昇温速度：10℃/分, 窒素雰囲気)。

### 2.2.4 HPMI系ポリマーとノボラックとの相溶性

HPMI系ポリマーとノボラックをテトラヒドロフラン(THF)にて溶液混合し、THFを除去後、両者の相溶性をDSCを用いて検討した。さらに混合物を熱板上に置き溶融する様子を顕微鏡にて観察した。

### 2.2.5 HPMI系ポリマーとヘキサミンとの反応性

HPMI系ポリマーとヘキサミンとの反応物のTHFに対する溶解性、およびIRスペクトル分析を行った。また、両者の反応性はキュラストメータ(装置：日本合成ゴム(株)製キュラストメータ V, 振動角度  $\pm 1/4^\circ$ , 周波数 100cpm, 温度 170℃)を用いて測定した。先ず、HPMI系ポリマーとヘキサミンとの混合物を170℃に保った下金型上に置き、上型を閉じてから下型を100cpmで $\pm 1/4^\circ$ 振動させた。硬化反応の進行に伴い金型内の試料粘度が上昇するが、この粘度上昇をトルク値として上型にとりつけたロードセルで経時的に検出し、トルク-硬化時間曲線によって試料のゲル化点以降の硬化挙動を測定した。

### 2.2.6 変性フェノール樹脂の硬化挙動

ゲル化時間はJIS K 6910に従い、ストロークキュア法により150℃にて材料が



流動性を失うまでの時間を測定した。硬化発熱温度は示差走査熱量測定(DSC, 理学電機(株)製 DSC 8230B)を用いて、硬化発熱曲線より発熱開始温度( $T_i$ )、発熱ピーク温度( $T_p$ )、および発熱終了温度( $T_e$ )を測定した。

## 2.3 結果ならびに考察

### 2.3.1 HPMI系ポリマーの諸物性

合成したHPMI系ポリマーの諸物性を表2.1に示す。HPMI系ポリマーの数平均分子量はノボラック( $\bar{M}_n=800$ )より1桁以上大きく、熱分解開始温度もノボラック(10wt%減, 298℃)より高かった。また、モノマーの種類や組成比を変えることにより、幅広い範囲の $T_g$ をとりうることがわかった。以上の結果、ノボラックより1桁以上平均分子量が大きいHPMI系ポリマーがヘキサミンと反応して

表 2.1 HPMI系ポリマーの重合条件と諸物性

重合条件				重合物特性				
M1	M2	M1 / M2 (mol/L)(mol/L)	AIBN (mol/L)	モノマー組成 M1 / M2	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w$	$T_g$ (℃)	10wt%減の 温度 (℃)
HPMI	--	1.19 / ----	0.020	1 / ---	$4.8 \times 10^3$	$1.2 \times 10^4$	267	377
HPMI	--	1.19 / ----	0.200	1 / ---	$3.8 \times 10^3$	$1.0 \times 10^4$	255	360
HPMI	St	0.37 / 0.37	0.144	1 / 1	$1.6 \times 10^4$	$9.1 \times 10^4$	196	397
HPMI	MA	0.60 / 0.60	0.020	1 / 1.1	$1.4 \times 10^4$	$2.4 \times 10^4$	180	369
HPMI	EA	0.60 / 0.60	0.020	1 / 0.8	$1.7 \times 10^4$	$2.9 \times 10^4$	157	364
HPMI	<i>n</i> -BuA	0.60 / 0.60	0.020	1 / 1.2	$1.2 \times 10^4$	$2.8 \times 10^4$	135	371
HPMI	2-EHA	0.60 / 0.60	0.020	1 / 0.9	$1.8 \times 10^4$	$3.1 \times 10^4$	110	354
HPMI	EA	0.24 / 0.96	0.020	1 / 3.8	$7.8 \times 10^3$	$2.6 \times 10^4$	30	369
HPMI	<i>n</i> -BuA	0.24 / 0.96	0.020	1 / 3.6	$1.1 \times 10^4$	$2.9 \times 10^4$	-2	376
HPMI	2-EHA	0.24 / 0.96	0.020	1 / 3.8	$1.6 \times 10^4$	$3.8 \times 10^4$	-23	372
ノボラック					$8.0 \times 10^2$	$3.5 \times 10^3$	35	298

重合条件 : 70℃, 6時間, 溶媒 DMF,

形成されるゲルはノボラックとヘキサミンが反応して得られるマイクロゲルよりも、ゲル内外でのエンタングルメントが多くなると考えられるため、硬化系にHPMI系ポリマーを導入することにより硬化物の耐熱性と靱性が向上することが期待される。また、ポリマーの主鎖に五員環イミド構造を有することからも、硬化物の分子鎖の自由度が低下し、HPMI系ポリマーが硬化物の耐熱性向上に寄与すると考えられる。一方、Tgが室温より低くアクリレート成分が多いHPMI系ポリマーを改質材として用いた場合、ノボラックとHPMI系ポリマー中のHPMIユニットがヘキサミンと反応し硬化系を形成する過程で、主としてアクリレート成分が反応誘発型相分離により凝集し、マトリックスである硬化物中に弾性率が低いマイクロドメインが形成され、硬化物の靱性向上が期待される。

表 2.2 マレイミド系コポリマーのモノマー反応性比

M <sub>1</sub>	M <sub>2</sub>	r <sub>1</sub>	r <sub>2</sub>	r <sub>1</sub> × r <sub>2</sub>
HPMI <sup>2)</sup>	MMA	0.345	1.392	0.4802
	St	0.130	0.059	0.0077
	VAc	1.750	0.011	0.0193
PMI <sup>3)</sup>	MA	0.103	0.554	0.0571
	MMA	0.300	0.980	0.2940
	St	0.044	0.016	0.0007
	VAc	1.284	0.003	0.0038
TMI <sup>3)</sup>	MAnh	1.920	0.020	0.0384
	MA	0.140	0.640	0.0896
HMMI <sup>3)</sup>	MMA	0.263	1.745	0.4589
	St	0.060	0.035	0.0021
	VAc	1.450	0.017	0.0247

PMI: N-フェニルマレイミド, TMI: N-*p*-トリルマレイミド,  
HMMI: N-ヒドロキシメチルマレイミド, MMA: メタクリル酸メチル,  
MA: アクリル酸メチル, St: スチレン, VAc: 酢酸ビニル, MAnh: 無水マレイン酸

### 2.3.2 HPMI系ポリマーとノボラックとの相溶性

HPMI系ポリマーはフェノール性水酸基を有するためノボラックと相溶することが期待される。両者が分子オーダーで相溶することにより、上述した反応誘発型相分離によってマトリックス中に凝集することが期待される主としてアクリレート成分のドメインが小さく、より均一に分散すると考えられる。そこで、HPMI系ポリマーとノボラックとの相溶性について検討した。

図2.1にHPMIホモポリマーとノボラックとの各種混合物のDSC曲線を示す。その結果、両者の混合物の $T_g$ はそれぞれ、HPMIホモポリマーおよびノボラック単独の $T_g$ の間に1個の $T_g$ を有し、かつ、両者の混合比に従いそれらの $T_g$ がシフ

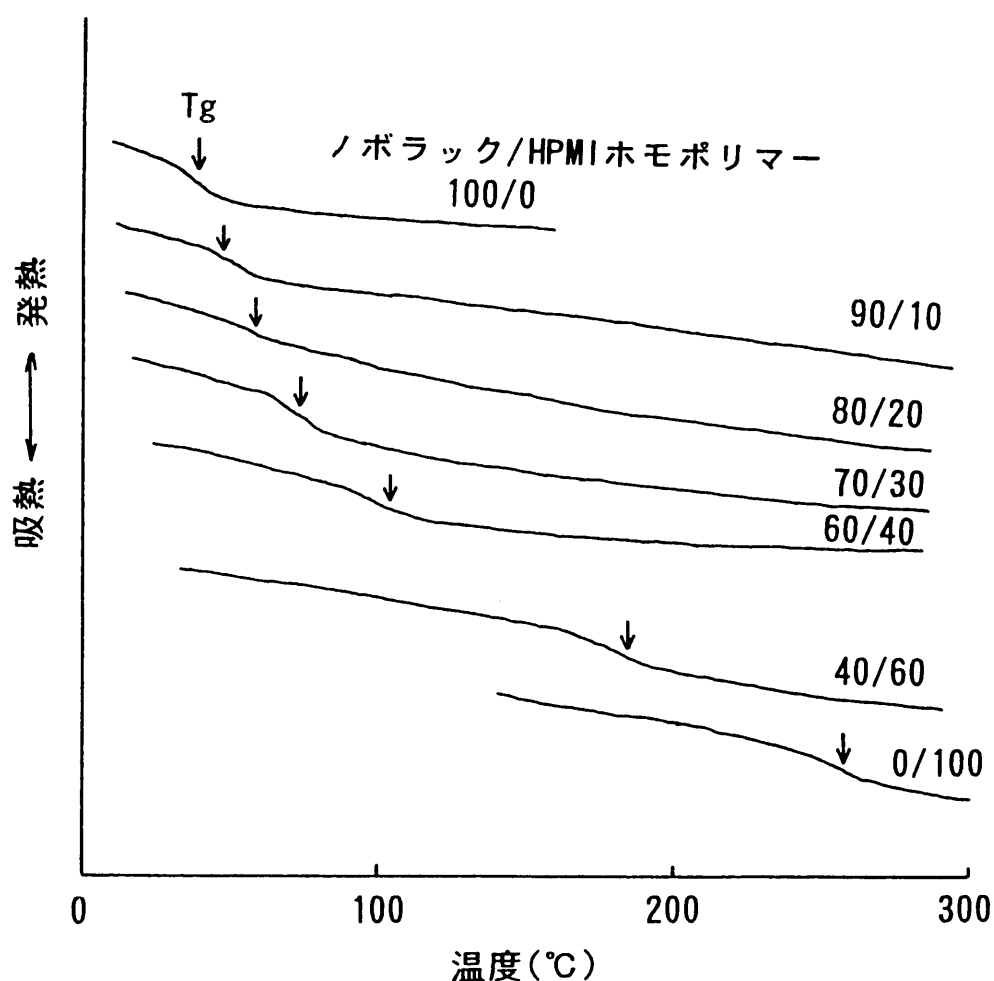


図 2.1 HPMIホモポリマー/ノボラック混合物のDSC曲線

トしているのがわかる。これらの結果、両者が相溶系であることがわかった。同様の検討を他のHPMI系ポリマーについても行い、図2.2にそれぞれの混合物のTgと混合比との関係をまとめた。その結果、いずれのHPMI系ポリマーを用いても、ノボラックとの混合物のTgは各成分単独のTgの間にそれぞれ1個のTg

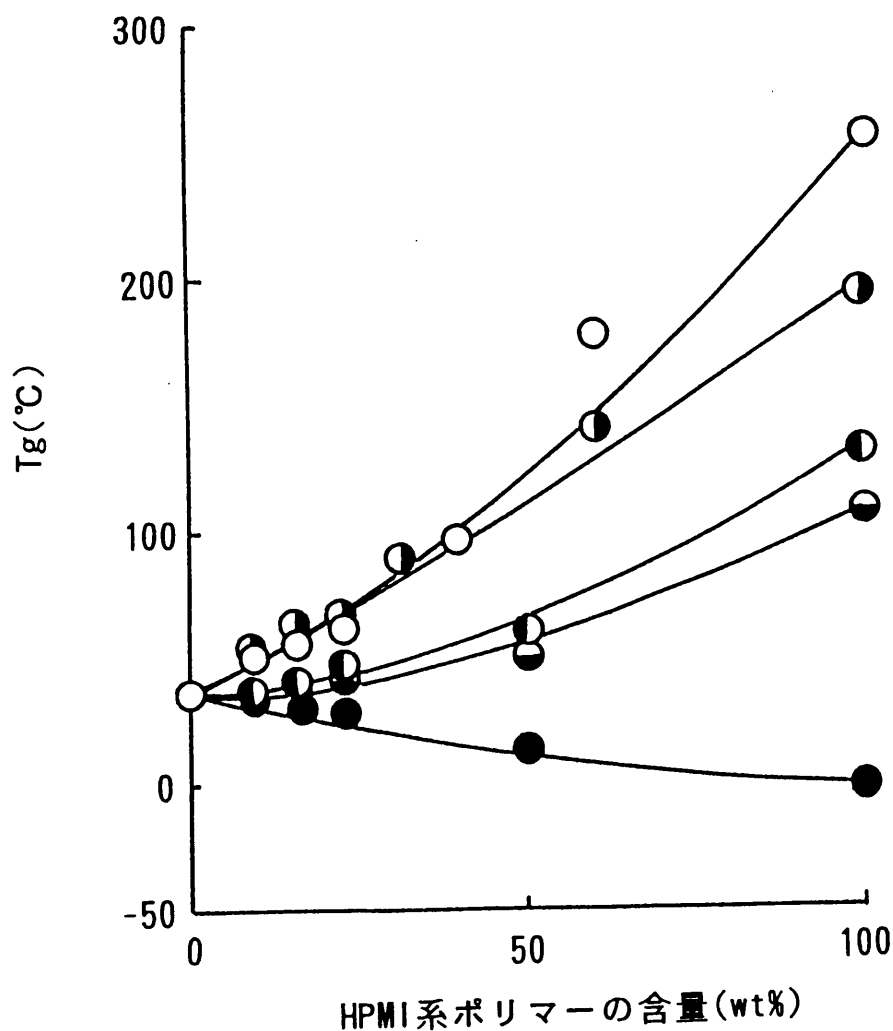


図 2.2 HPMI系ポリマー/ノボラック混合物のTg

- : HPMIホモポリマー ( $\bar{M}_n=3.8 \times 10^3$ ,  $\bar{M}_w=1.0 \times 10^4$ )
- ◐ : HPMI/St(1/1)コポリマー ( $\bar{M}_n=1.6 \times 10^4$ ,  $\bar{M}_w=9.1 \times 10^4$ )
- : HPMI/n-BuA(1/1.2)コポリマー ( $\bar{M}_n=1.2 \times 10^4$ ,  $\bar{M}_w=2.8 \times 10^4$ )
- : HPMI/n-BuA(1/3.6)コポリマー ( $\bar{M}_n=1.1 \times 10^4$ ,  $\bar{M}_w=2.9 \times 10^4$ )
- ◐ : HPMI/EHA(1/0.9)コポリマー ( $\bar{M}_n=1.8 \times 10^4$ ,  $\bar{M}_w=3.1 \times 10^4$ )

を有することから、各種HPMI系ポリマーとノボラックは相溶系であることがわかった。さらに、両者の混合物を熱板上に置き、徐々に昇温しつつ顕微鏡にて観察したところ、これらの混合物は均一に熔融した。

これらの結果は、Fedorsにより提唱されている式2.1<sup>4)</sup>により計算した溶解度パラメーター(SP値)からも示唆される。

$$\delta = (\sum \Delta e_i / \sum \Delta v_i)^{1/2} \quad \text{---- 式 2.1}$$

$\delta$  : 溶解度パラメーター値

$\Delta e_i$ : 原子あるいは官能基の蒸発エネルギー

$\Delta v_i$ : 原子あるいは官能基のモル体積

すなわち、式 2.1により計算したノボラックおよび種々のHPMI系ポリマーのSP値は表2.3に示した値となり、ノボラックとHPMI系ポリマーとのSP値の差は0.4から2.1(cal/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>の間にあった。一方、相溶系ポリマーとして良く知られているポリフェニレンエーテルとポリスチレンのSP値を式 2.1より計算したところ、それぞれ11.3(cal/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>および9.8 (cal/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>となりその差は1.5であった<sup>5)</sup>。以上の結果より、HPMI系ポリマーはノボラックとよく相溶すると結論した。

### 2.3.3 HPMI系ポリマーとヘキサミンとの反応性

HPMIホモポリマー( $\overline{M}_n=3.8 \times 10^3$ )10gとヘキサミン 1.2gをDMFに溶解させ、150℃で2時間反応後、DMFに不溶なゲル成分を得た。図2.3にこのゲル成分のIRスペクトルを示す。五員環イミド基の吸収が1770cm<sup>-1</sup>と1700cm<sup>-1</sup>に、フェノール核の4位の炭素とイミド環の窒素とのC-N結合の吸収が1270cm<sup>-1</sup>と1190cm<sup>-1</sup>に、メチレン結合の吸収が1460cm<sup>-1</sup>に認められる<sup>6)</sup>。以上の結果、HPMIホモポリマーはヘキサミンと反応して五員環イミド構造を有するゲル成分となることがわかった。他のHPMI系ポリマーもヘキサミンと反応し、五員環イミド構造を有するゲル成分になることが同様の実験によって確かめられた。

表 2.3 HPMI系ポリマーのSP値

ポリマー	SP値, $\delta$ (cal/cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup>	$\Delta \delta$ <sup>a)</sup> (cal/cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup>
ノボラック	14.1	
HPMIホモポリマー	15.5	-1.4
HPMI/St(1/1)コポリマー	14.8	-0.7
HPMI/MA(1/1.1)コポリマー	13.6	0.5
HPMI/EA(1/0.8)コポリマー	13.7	0.4
HPMI/n-BuA(1/1.2)コポリマー	12.5	1.6
HPMI/EHA(1/0.9)コポリマー	12.0	2.1
<i>cf.</i> PPE <sup>b)</sup>	11.3	
PS <sup>c)</sup>	9.8	1.5

a)  $\Delta \delta = \delta(\text{ノボラック}) - \delta(\text{HPMI系ポリマー})$ , or  $\delta(\text{PPE}) - \delta(\text{PS})$

b) ポリフェニレンエーテル

c) ポリスチレン

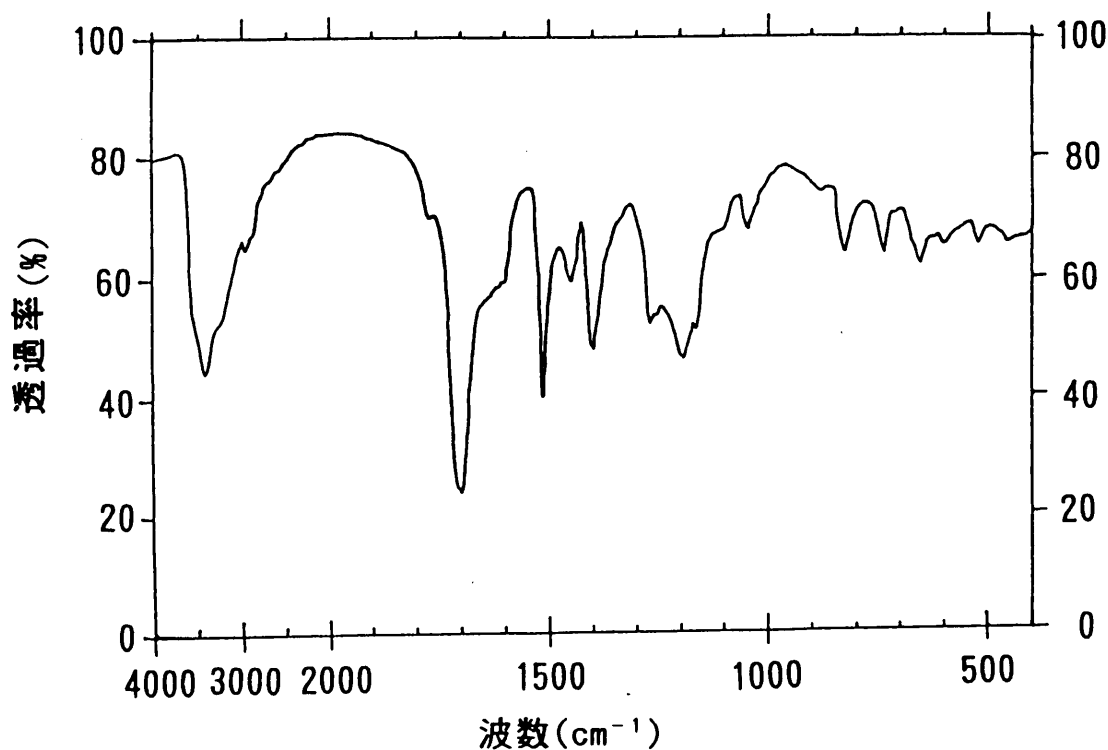


図 2.3 ゲル成分のIRスペクトル

さらに、HPMI/*n*-BuA(1/3.6)コポリマー( $\overline{M}_n=1.1 \times 10^4$ )とヘキサミンを混合し、キュラストメータを用いて硬化反応後期(ゲル化以降)の反応挙動を測定した結果、図2.4に示すように、HPMI/*n*-BuAコポリマー-ヘキサミン混合物はノボラック-ヘキサミン混合物同様、時間の経過とともに硬化反応が進行するため、トルク値が上昇し、約40分後にほぼ一定のトルク値となり、しかも、最終トルク値はノボラック系よりも大きかった。

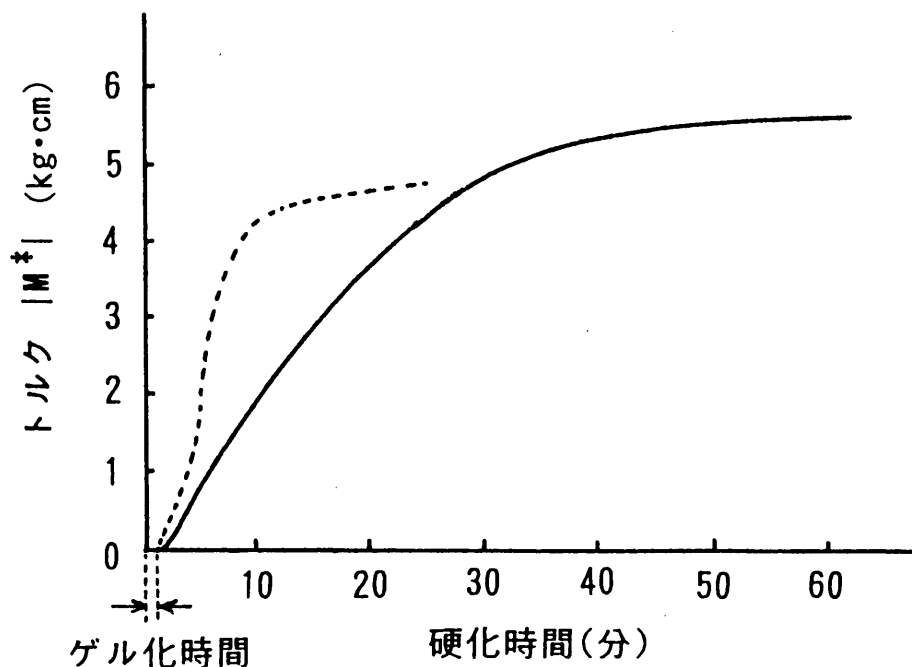


図 2.4 キュラストメータによるトルク-硬化時間曲線(170℃)

—— : HPMI/*n*-BuA(1/3.6)コポリマー-ヘキサミン混合物  
 ----- : ノボラック-ヘキサミン混合物

以上の結果より、HPMI系ポリマーはノボラックと相溶し、さらに硬化剤であるヘキサミンと反応し三次元網目構造体を形成することが明らかになった。

#### 2.3.4 HPMI系ポリマー変性フェノール樹脂の硬化挙動

HPMI系ポリマー変性フェノール樹脂のゲル化時間およびDSCによる硬化挙動を図2.5および表2.4にそれぞれ示す。図2.5の結果、HPMI系ポリマーの含量が増加するに従って、ゲル化時間(150℃で材料が流動性を失うまでの時間)は短

くなり、その程度はHPMI/Stコポリマー変性フェノール樹脂が最も顕著であった。これは HPMI/Stコポリマーが最も平均分子量が大きく、かつHPMI/*n*-BuAコポリマーよりもTgが高いため、より少ない橋かけ密度によって、150℃における自由度が失われたためであろう。

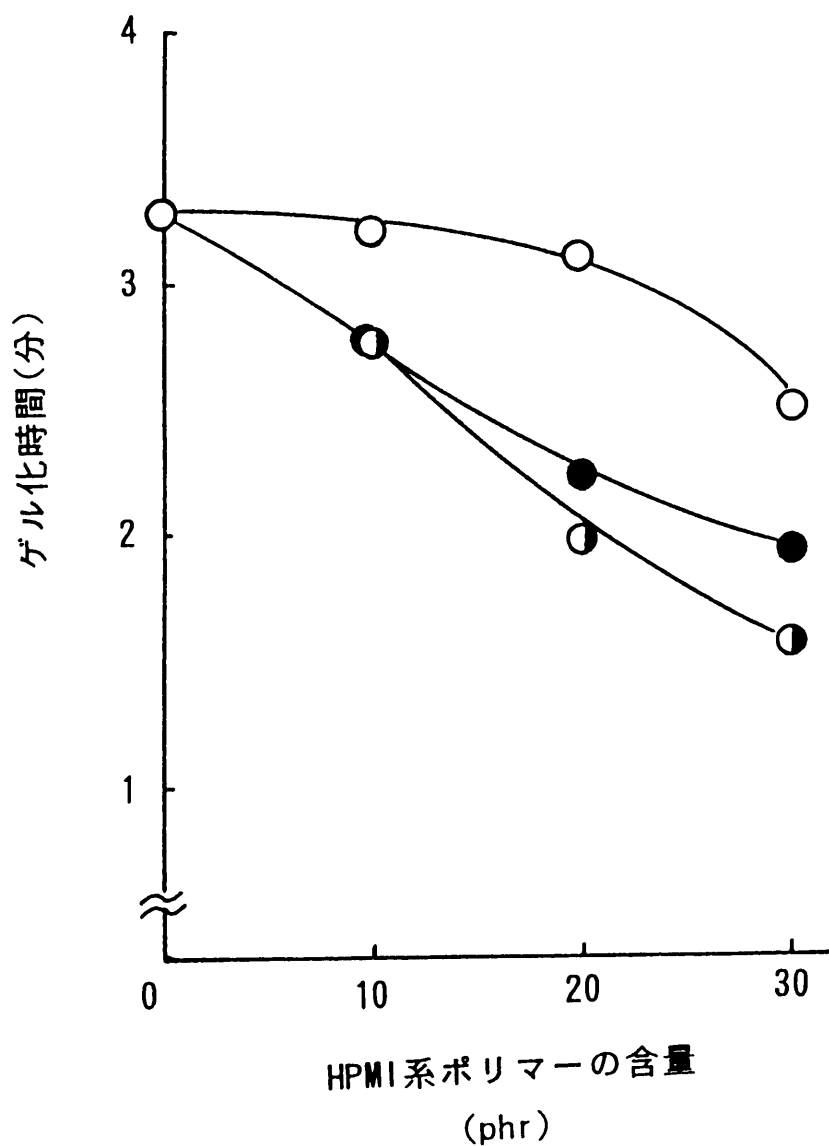


図 2.5 HPMI系ポリマー変性フェノール樹脂のゲル化時間  
(150℃, ストロークキュア法)

- : HPMIホモポリマー ( $\bar{M}_n=3.8 \times 10^3$ ,  $\bar{M}_w=1.0 \times 10^4$ )
- ◐ : HPMI/St(1/1)コポリマー ( $\bar{M}_n=1.6 \times 10^4$ ,  $\bar{M}_w=9.1 \times 10^4$ )
- : HPMI/*n*-BuA(1/1.2)コポリマー ( $\bar{M}_n=1.2 \times 10^4$ ,  $\bar{M}_w=2.8 \times 10^4$ )



表 2.4 HPMI系ポリマー変性フェノール樹脂の硬化挙動

HPMI系ポリマー	含量 (phr)	Ti <sup>a)</sup> (℃)	Tp <sup>b)</sup> (℃)	Te <sup>c)</sup> (℃)
	0	124	145	168
HPMIホモポリマー <sup>d)</sup>	10	120	140	171
	20	118	140	176
	30	111	139	177
HPMI/Stコポリマー <sup>e)</sup>	10	121	141	176
	20	118	141	180
	30	118	141	188
HPMI/ <i>n</i> -BuAコポリマー <sup>f)</sup>	10	121	150	196
	20	120	150	198
	30	117	150	196

a) 硬化発熱曲線の発熱開始温度

b) 硬化発熱曲線の発熱ピーク温度

c) 硬化発熱曲線の発熱終了温度

d)  $\bar{M}_n=3.8 \times 10^3$ ,  $\bar{M}_w=1.0 \times 10^4$

e)  $\bar{M}_n=1.6 \times 10^4$ ,  $\bar{M}_w=9.1 \times 10^4$

モノマー組成:HPMI/St=1/1

f)  $\bar{M}_n=1.2 \times 10^4$ ,  $\bar{M}_w=2.8 \times 10^4$

モノマー組成:HPMI/*n*-BuA=1/1.2

また、表2.4の結果、HPMI系ポリマーの含量が増加するに従って、DSCによる硬化発熱曲線の発熱開始温度は若干低下したが、発熱終了温度は大きく上昇した。発熱開始温度の低下はHPMIのフェノール性水酸基の酸性度( $pK_a=7.9$ ,  $25^{\circ}\text{C}$ )がフェノールのフェノール性水酸基の酸性度( $pK_a=9.9$ ,  $25^{\circ}\text{C}$ )より高いため、HPMI系ポリマーがヘキサミンの開裂を促進し反応性を高めるため、HPMI系ポリマー変性フェノール樹脂の硬化反応が未変性フェノール樹脂よりも若干低温で始まったためであろう。一方、硬化終了温度の上昇はHPMI系ポリマーの平均分子量がノボラックと比べて大きく、熔融粘度も高いため自由度に乏しく、硬化反応後期の硬化挙動を示すキュラストメータの結果からもわかるように、硬化発熱終了温度が上昇したと考えられる。しかし、これらのHPMI系ポリマー変性フェノール樹脂の硬化発熱曲線の発熱ピーク温度は $150^{\circ}\text{C}$ 以下であるので、次章で述べる硬化条件( $170^{\circ}\text{C}$ , 10分間)では、これらの硬化挙動は成形性と成形品物性にほとんど影響ないと思われる。

## 2.4 結 言

HPMIのホモポリマーおよび種々のビニルモノマーとのコポリマーはラジカル重合にて容易に合成することができ、これらのポリマーはフェノール樹脂中間体であるノボラックと比べて10倍以上大きな平均分子量、および優れた耐熱分解性を示した。また、これらの $T_g$ はモノマーの種類や組成比を変えることにより、 $267^{\circ}\text{C}$ から $-23^{\circ}\text{C}$ まで幅広く変えることができた。さらに、HPMI系ポリマーはノボラックと相溶し、かつヘキサミンと反応して三次元網目構造体を形成することがわかった。また、HPMI系ポリマー変性フェノール樹脂の硬化挙動は未変性フェノール樹脂と比べて極端に変わるものではなかった。これらの結果から、特に、室温より低い $T_g$ を有するHPMI系ポリマーはフェノール樹脂の靱性および耐熱性を同時に向上させるための改質材としての効果が大いに期待される。

## 2.5 参考文献

1. 山田正盛、高瀬巖、塚野達郎、上田善規：高分子化学，**26**，401(1969).
2. 山田正盛、高瀬巖、塚野達郎、上田善規、向当宣昭：高分子化学，**26**，593 (1969).
3. J. Brandrup, E. H. Immergut. Ed. : *Polymer Handbook, Third Edition*, p. II 190 (1989).
4. R. F. Fedors : *Polym. Eng. Sci.*, **14**, 147(1974).
5. 向井淳二、金城徳幸 著：技術者のための実学高分子，(株)講談社サイエンティフィック 編，p.74 (1986).
6. L. J. Bellamy : *The Infra-red Spectra of Complex Molecules*, Chapman and Hall, London, 1958, p.220.

# 第3章 *p*-ヒドロキシフェニルマレイミド系ポリマーによるフェノール樹脂の耐熱性および靱性の改質

## 3.1 緒 言

第2章において、HPMI系ポリマーはフェノール樹脂の耐熱性および靱性を同時に向上させるための有効な改質材であることが示唆された。しかし、HPMIの単独重合性<sup>1)</sup>、あるいは種々のビニルモノマーとの共重合性<sup>2)</sup>に関する基礎研究は既に報告されているが、これをフェノール樹脂の改質材として用いた報告はない。そこで本章では、これらのHPMI系ポリマーをフェノール樹脂の改質材として用い、フェノール樹脂硬化物の耐熱性および靱性の向上をはかった。先ず、種々のHPMI系ポリマーをノボラックに種々の割合で混合し、これらの混合物に硬化剤としてヘキサミン、滑剤としてステアリン酸亜鉛、および硬化に伴う材料の収縮を低減し成形品の歪みを少なくするため、および、金型から成形品を離型する際の補強効果のための強化材としてガラス繊維をそれぞれ配合し成形材料を調製した。次いで、この成形材料をトランスファ成形することによりHPMI系ポリマー変性フェノール樹脂硬化物を作製し、これらの耐熱性および靱性について検討した。

## 3.2 実 験

### 3.2.1 試薬および原料

HPMI、ノボラック、およびヘキサミンは第2章と同様のものを用いた。Stおよびアクリル酸エステル類は常法に従って精製して用いた。ガラス繊維はアミノシラン系カップリング剤で表面処理したフェノール樹脂用チョップトストランド(日本電気硝子(株)製ECS03B-161H/P, 10.5  $\mu$ m $\phi$   $\times$  4mm)を用いた。

### 3.2.2 HPMI系ポリマーの合成

第2章2.2.2項の方法に準じた。

### 3.2.3 HPMI系ポリマーの諸物性

合成したHPMI系ポリマーの平均分子量、 $T_g$ 、および熱分解温度は第2章2.2.3項と同様の方法で測定した。

### 3.2.4 成形材料の調製と物性測定用試料の作製

ノボラックとHPMI系ポリマーの混合物、硬化剤としてヘキサミン(12phr)、滑剤としてステアリン酸亜鉛(2phr)、および強化材としてガラス繊維(100phr)を100-110℃の熱ロールを用いて混練し成形材料を作製した。続いて、この成形材料を高周波予熱した後、トランスファ成形(成形条件:170℃、100kgf/cm<sup>2</sup>、10分間)により、荷重たわみ温度および曲げ特性測定用の矩形試験片(110×12×6mm)、およびシャルピー衝撃強度測定用の切欠き付き矩形試験片(88×15×15mm)を作製した。なお以下、ノボラックとHPMI系ポリマーの混合物を硬化して得られた成形品をHPMI系ポリマー変性フェノール樹脂硬化物、ノボラックのみを硬化して得られた成形品を未変性フェノール樹脂硬化物と表記した。

### 3.2.5 HPMI系ポリマー変性フェノール樹脂硬化物の評価方法

- (1) 耐熱性：荷重たわみ温度はJIS K 6911 に従い、支点間距離 100mmにて昇温速度2℃/分で測定した。熱分解温度はガラス繊維未添加系の硬化物を第2章2.2.3項と同条件にて測定した。
- (2) 曲げ試験：JIS K 6911 に従い、支点間距離100mm、荷重速度3mm/分にて行った。
- (3) 衝撃強度：JIS K 6911 に従い、シャルピー衝撃試験機を用い、ハンマー重さ 0.862kg、回転軸の中心とハンマーの重心間距離 21cmにて行った。

### 3.3 結果ならびに考察

#### 3.3.1 HPMI系ポリマー変性フェノール樹脂硬化物の耐熱性

種々のHPMI系ポリマーで変性したフェノール樹脂硬化物の荷重たわみ温度を図3.1に示す。その結果、いずれのHPMI系ポリマーを用いてもそれらの含量の

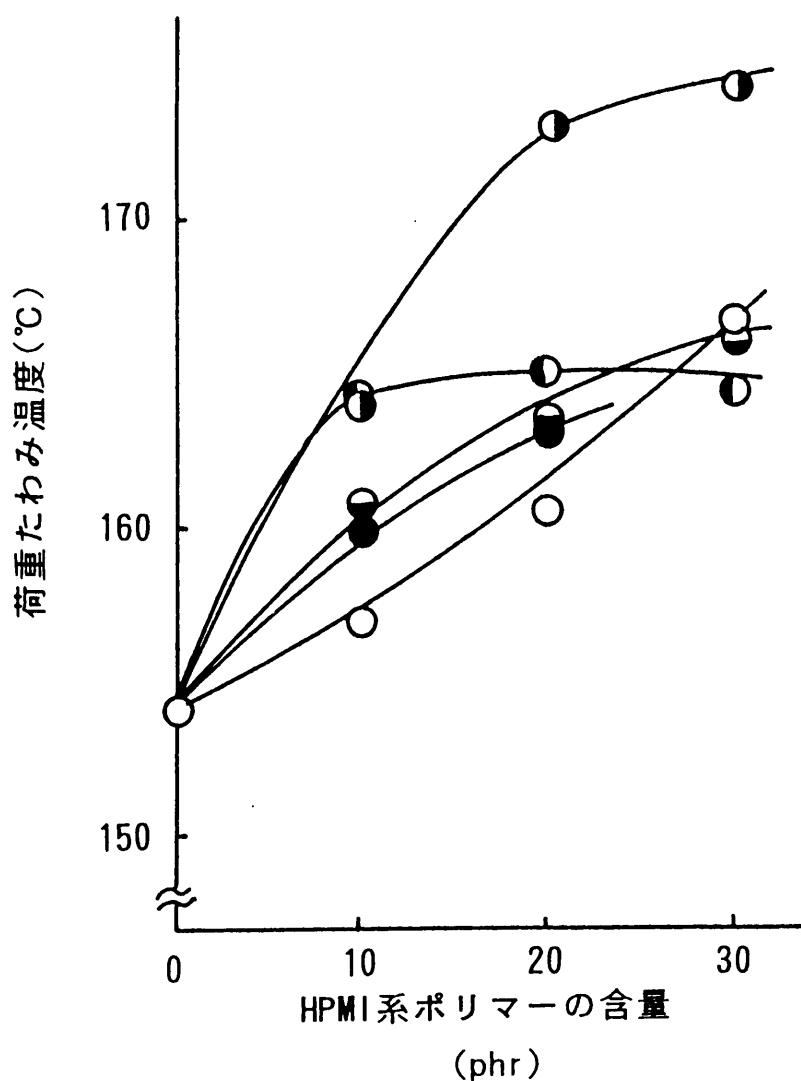


図 3.1 HPMI系ポリマー変性フェノール樹脂の耐熱性

- : HPMI/EA(1/3.8)コポリマー ( $\bar{M}_n=1.7 \times 10^4$ ,  $\bar{M}_w=2.9 \times 10^4$ )
- ◐ : HPMI/n-BuA(1/3.6)コポリマー ( $\bar{M}_n=1.1 \times 10^4$ ,  $\bar{M}_w=2.9 \times 10^4$ )
- : HPMI/EHA(1/3.8)コポリマー ( $\bar{M}_n=1.6 \times 10^4$ ,  $\bar{M}_w=3.8 \times 10^4$ )
- : HPMI/St(1/1)コポリマー ( $\bar{M}_n=1.6 \times 10^4$ ,  $\bar{M}_w=9.1 \times 10^4$ )
- : HPMIホモポリマー ( $\bar{M}_n=3.8 \times 10^3$ ,  $\bar{M}_w=1.0 \times 10^4$ )

増加とともに硬化物の荷重たわみ温度は上昇したが、なかでも、HPMI/*n*-BuA(1/3.6)コポリマー変性フェノール樹脂硬化物が最も優れていた。その理由として、HPMI/*n*-BuA(1/3.6)コポリマーが適度な柔軟性を有するため優れた成形性を有し、硬化反応が円滑に進行し橋かけ密度が最も高くなったためと考えられる。一方、耐熱分解性は第2章で示したように、ノボラックよりHPMI系ポリマーの方が優れていたが、硬化物の熱分解開始温度は図3.2に示すようにHPMI系ポリマーの含量が増加するに従って徐々に低下した。しかし、この熱分解開始温度は荷重たわみ温度の2倍以上高温であり、かつ350℃以上であることから、実用上なんら問題ないと思われる。

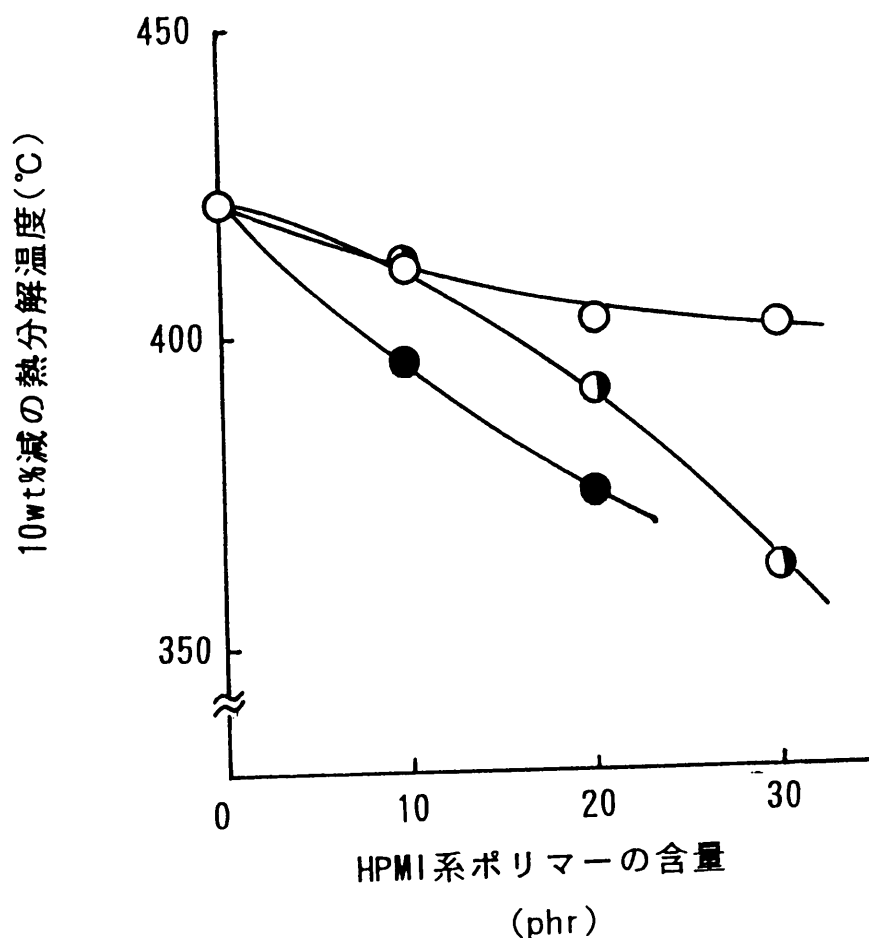


図 3.2 HPMI系ポリマー変性フェノール樹脂の熱分解開始温度  
 ○ : HPMI/St(1/1)コポリマー ( $\bar{M}_n=1.6 \times 10^4$ ,  $\bar{M}_w=9.1 \times 10^4$ )  
 ◐ : HPMI/*n*-BuA(1/3.6)コポリマー ( $\bar{M}_n=1.1 \times 10^4$ ,  $\bar{M}_w=2.9 \times 10^4$ )  
 ● : HPMIホモポリマー ( $\bar{M}_n=3.8 \times 10^3$ ,  $\bar{M}_w=1.0 \times 10^4$ )

以上の結果より、HPMI系ポリマーで変性したフェノール樹脂硬化物の熱分解開始温度は未変性フェノール樹脂硬化物に比較し若干低下するものの、荷重たわみ温度に代表される熱時強度保持特性(物理的耐熱性)は向上することがわかった。

### 3.3.2 HPMI系ポリマー変性フェノール樹脂硬化物の機械的性質

HPMI系ポリマーの中でも $T_g$ が低く、硬化物への靱性付与が期待できるHPMI/EA(1/3.8)コポリマー( $T_g=30^{\circ}\text{C}$ )、およびHPMI/*n*-BuA(1/3.6)コポリマー( $T_g=-2^{\circ}\text{C}$ )により変性したフェノール樹脂硬化物の曲げ特性および衝撃強度を図3.3、および3.4に示す。その結果、いずれのコポリマーで変性した硬化物ともコポリマー含量が増加するに従って曲げ弾性率は低下するものの、曲げ強度はほとんど変化することなく、シャルピー衝撃強度が大きく向上した。これは、これらのコポリマーがヘキサミンと反応して三次元網目構造体に組込まれた後も、弾性率の低い柔軟性を有するアクリレート成分により衝撃エネルギーが吸収されるためと考えられる。

次に、種々のHPMI系ポリマーにより変性したフェノール樹脂硬化物のシャルピー衝撃強度の比較を図3.5に示す。その結果、HPMI/EA(1/3.8)コポリマー、およびHPMI/*n*-BuA(1/3.6)コポリマー変性フェノール樹脂硬化物の耐衝撃性が特に優れた値を示した。その理由は、上述した通り、これらのコポリマーのHPMIセグメントはヘキサミンと反応して三次元網目構造体に組込まれるものの、硬化反応に寄与しない弾性率の低いアクリレート成分によって衝撃エネルギーが吸収されるためと考えられる。なお、衝撃強度向上効果の少ないHPMI/EHAコポリマー変性フェノール樹脂硬化物の場合は、EHAのアルキル鎖長が他のアクリレートのそれよりも長いため、HPMIとヘキサミンとの反応を硬化反応の初期段階で立体的に阻害し、HPMIセグメントの三次元網目構造体への組込みが円滑に進行しないためと考えられる。



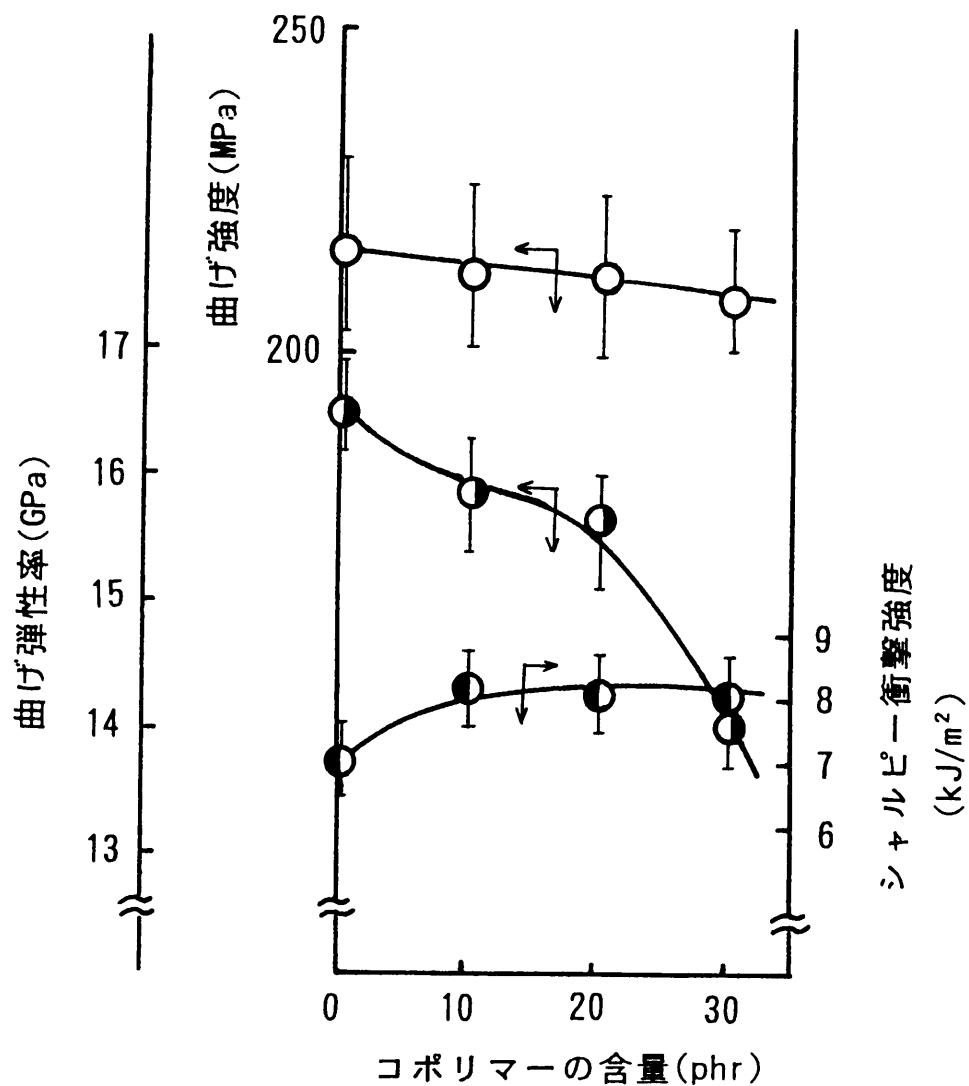


図 3.3 HPMI/EA(1/3.8)コポリマー ( $\bar{M}_n=1.7 \times 10^4$ ,  $\bar{M}_w=2.9 \times 10^4$ ) 変性フェノール樹脂の機械的性質

○ 曲げ強度, ◐ 曲げ弾性率, ● シャルピー衝撃強度

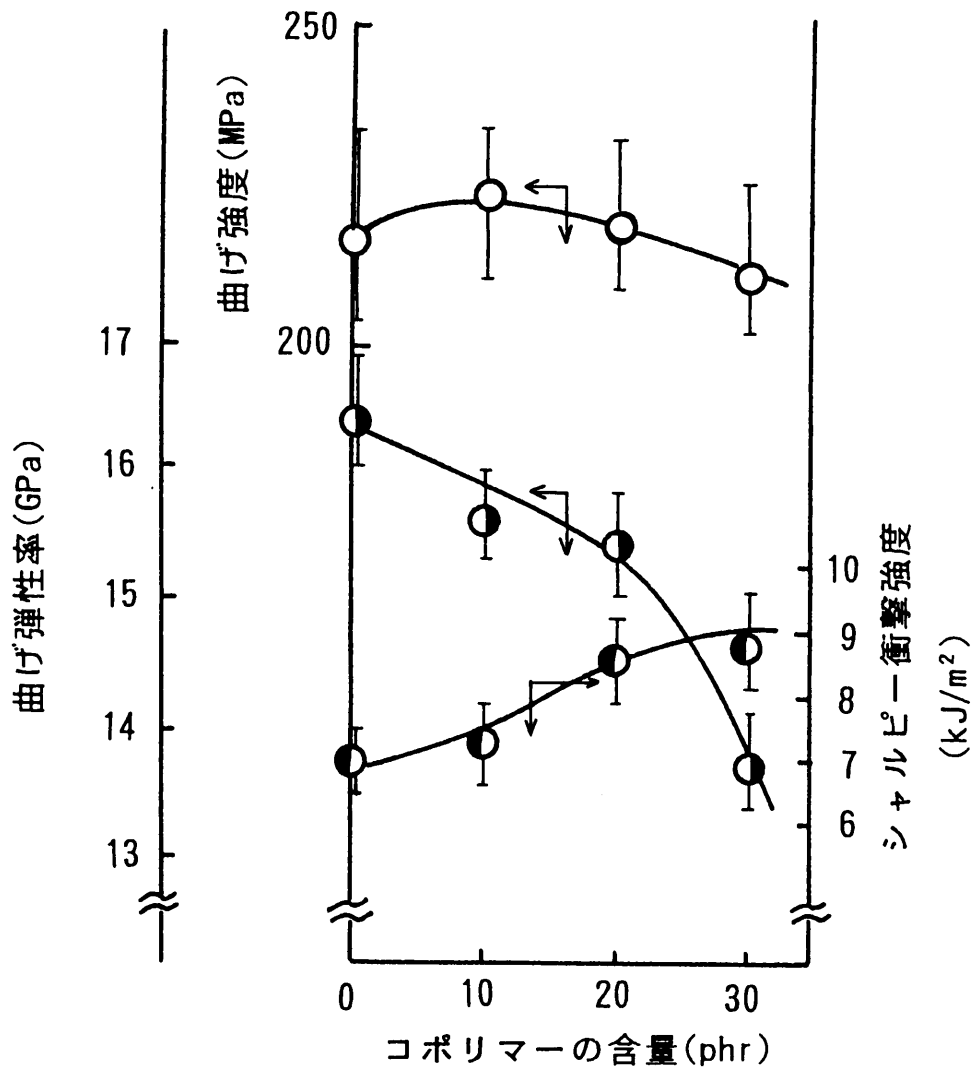


図 3.4 HPMI/n-BuA(1/3.6)コポリマー ( $\bar{M}_n=1.1 \times 10^4$ ,  $\bar{M}_w=2.9 \times 10^4$ ) 変性フェノール樹脂の機械的性質  
○ 曲げ強度, ● 曲げ弾性率, ● シャルピー衝撃強度

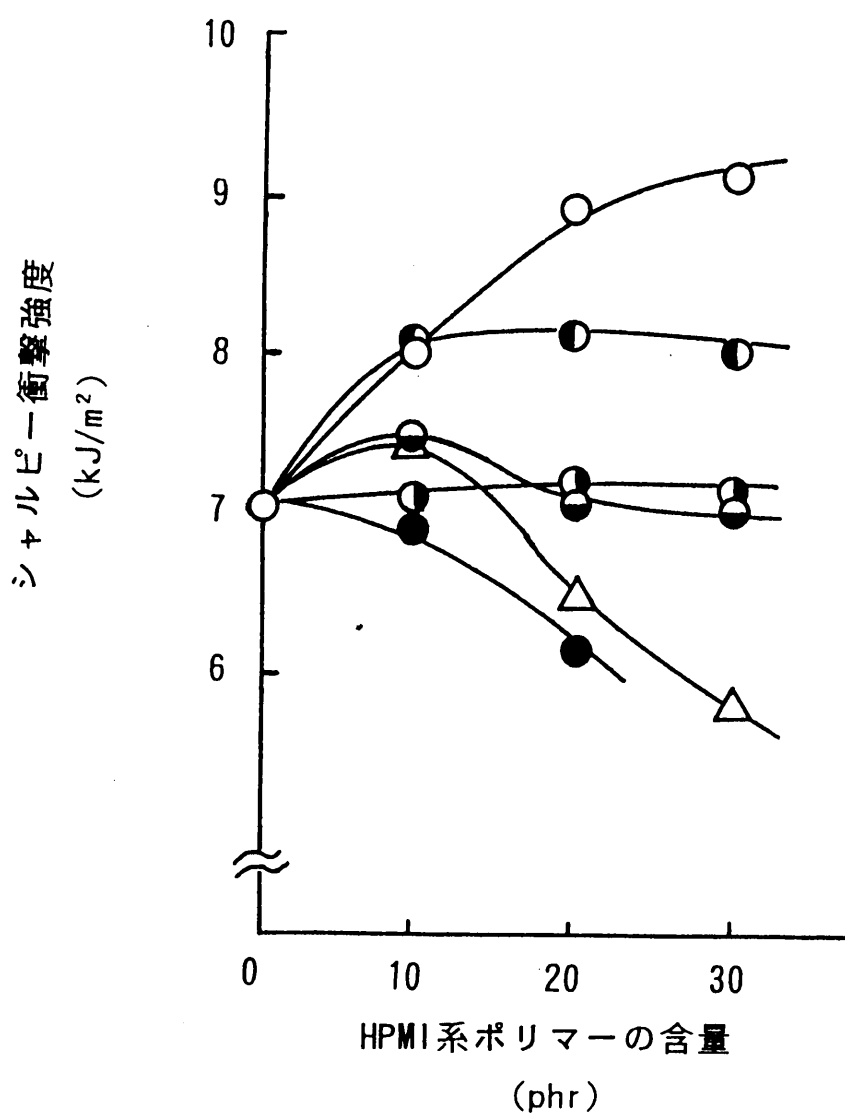


図 3.5 HPMI系ポリマー変性フェノール樹脂のシャルピー衝撃強度

- : HPMIホモポリマー ( $\bar{M}_n=3.8 \times 10^3$ ,  $\bar{M}_w=1.0 \times 10^4$ )
- ◐ : HPMI/St(1/1)コポリマー ( $\bar{M}_n=1.6 \times 10^4$ ,  $\bar{M}_w=9.1 \times 10^4$ )
- ◑ : HPMI/EA(1/3.8)コポリマー ( $\bar{M}_n=1.7 \times 10^4$ ,  $\bar{M}_w=2.9 \times 10^4$ )
- ◒ : HPMI/n-BuA(1/1.2)コポリマー ( $\bar{M}_n=1.2 \times 10^4$ ,  $\bar{M}_w=2.8 \times 10^4$ )
- : HPMI/n-BuA(1/3.6)コポリマー ( $\bar{M}_n=1.1 \times 10^4$ ,  $\bar{M}_w=2.9 \times 10^4$ )
- △ : HPMI/EHA(1/3.8)コポリマー ( $\bar{M}_n=1.6 \times 10^4$ ,  $\bar{M}_w=3.8 \times 10^4$ )

### 3.4 結 言

種々のHPMI系ポリマーを合成し、これらをフェノール樹脂の改質材として用いることによりフェノール樹脂の耐熱性および靱性の向上をはかった。その結果、HPMI系ポリマーを改質材として用いた変性フェノール樹脂硬化物は未変性フェノール樹脂硬化物より耐熱性に優れ、特に、HPMI/*n*-BuA(1/3.6)コポリマーを改質材として用いた系が優れた耐熱性を有した。また、主鎖に柔軟性を有するHPMI/EA(1/3.8)コポリマー、あるいはHPMI/*n*-BuA(1/3.6)コポリマーを改質材として用いたフェノール樹脂硬化物は未変性フェノール樹脂硬化物と比べ曲げ強度を低下させることなく、靱性が大きく向上した。また、T<sub>g</sub>が高いHPMIホモポリマーあるいはHPMI/Stコポリマーを改質材として用いたフェノール樹脂硬化物は耐熱性は向上したが靱性は向上しなかった。

### 3.5 参考文献

1. 山田正盛、高瀬 巖、塚野達郎、上田善規、高分子化学, **26**, 401(1969).
2. 山田正盛、高瀬 巖、塚野達郎、上田善規、向当宣昭、高分子化学, **26**, 593(1969).

## 第4章 耐熱性および強靱性フェノール樹脂の構造制御

### 4.1 緒言

第3章において、HPMIとアクリル酸エステル類とのコポリマーにより変性したフェノール樹脂硬化物は未変性フェノール樹脂硬化物と比べて、優れた耐熱性および靱性をあわせもつ<sup>1)</sup>ことを報告した。その結果、HPMIに対する *n*-BuA のモノマー組成比が多いHPMI/*n*-BuAコポリマーを用いて変性したフェノール樹脂が特に優れた耐熱性と靱性をあわせもつことがわかった。そこで本章では、HPMI/*n*-BuAコポリマーを改質材として用い、フェノール樹脂硬化物の耐熱性および靱性を同時に向上させるための構造設計を行った。まず、平均分子量がほぼ等しくモノマー組成比が異なる3種類のHPMI/*n*-BuAコポリマーを合成し、これらのモノマー組成比の差が変性フェノール樹脂硬化物の耐熱性および靱性に与える影響について検討した。次いで、その結果を踏まえ、最適モノマー組成比と結論づけられたモノマー組成比(HPMI/*n*-BuA≒1/4)で平均分子量が異なる3種類のコポリマーをさらに合成し、これらの平均分子量が変性フェノール樹脂硬化物の耐熱性および靱性に与える影響について検討した。

### 4.2 実験

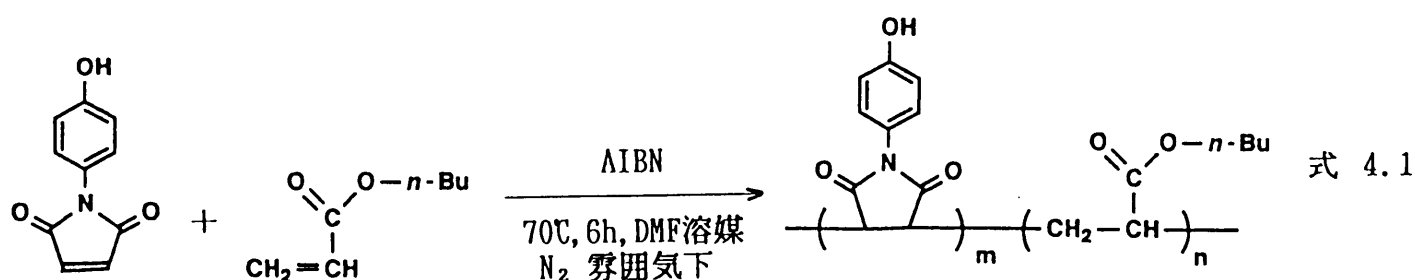
#### 4.2.1 試薬および材料

HPMI、ノボラック、ヘキサミン、およびガラス繊維は第3章3.2.1項と同様のものを用いた。*n*-BuAは常法により精製して用いた。

#### 4.2.2 HPMI/*n*-BuAコポリマーの合成

各種HPMI/*n*-BuAコポリマーは式4.1および表4.1に示すような重合条件およびモノマー仕込み組成で合成した。なお、重合操作は第2章2.2.2項に記載の方

法に準じた。また、反応終了後、*n*-BuAのホモポリマーをメタノール洗浄によって除去し、メタノール可溶層を大過剰の熱水中に滴下し再沈殿物を得た。得られたHPMI/*n*-BuAコポリマー中のモノマー組成比は<sup>1</sup>H-NMR測定により、*n*-BuAのCH<sub>3</sub>基(0.7~1.0ppm)のプロトンとHPMIのフェニル基(6.6~7.2ppm)のプロトンとの面積比より算出した。なお、表4.1に示すように、平均分子量がほぼ等しくモノマー組成比がHPMI/*n*-BuA=1/1.2、1/3.6、および1/7.0のコポリマーをそれぞれコポリマー1、2、および3と表記し、モノマー組成比がほぼ等しく平均分子量が異なるコポリマーを平均分子量が大きい順にそれぞれコポリマー4、5、および6と表記した。



#### 4.2.3 HPMI/*n*-BuAコポリマーの諸物性

合成したコポリマーの平均分子量、T<sub>g</sub>、および熱分解温度は第2章2.2.3項と同様の方法で測定した。溶融粘度は(株)レオロジ製 MR300ソリキッドメータを用いて測定し、100℃における値を表4.1に示す。

#### 4.2.4 成形材料の調製と物性測定用試料の作製

第3章3.2.4項の方法に準じた。ただし、破壊靱性値(臨界応力拡大係数, K<sub>IC</sub>)測定用の矩形試験片(60×11×4mm)はガラス繊維未添加系で熱ロールにて混練した後、成形材料の流動性を調製し、圧縮成形により成形した(成形条件: 170℃、100kgf/cm<sup>2</sup>、10分間)。さらに、動的粘弾性測定用矩形試験片は、このガラス繊維未添加系の成形品を所定の大きさに切削し作製した。また、吸水率および電気抵抗測定用の円板状試験片(50mmφ×3mm)は第3章3.2.4項同様、ガラス繊維添加系でトランスファ成形により作製した。

表 4.1 HPMI/*n*-BuAコポリマーの重合条件と諸物性

	重合条件				重合物特性						
	HPMI	<i>n</i> -BuA	AIBN	DMF	モノマー組成 HPMI/ <i>n</i> -BuA	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$	Tg (°C)	10wt%減の 温度(°C)	100°Cにおける 熔融粘度 $\eta$ (poise)
コポリマー 1	306.7g (1.62mol)	207.6g (1.62mol)	8.856g (54mmol)	2700mL	1 / 1.2	$1.2 \times 10^4$	$2.8 \times 10^4$	2.3	135	376	—
コポリマー 2	122.7g (0.65mol)	332.2g (2.59mol)	8.856g (54mmol)	2700mL	1 / 3.6	$1.1 \times 10^4$	$2.9 \times 10^4$	2.6	-2	371	$9.2 \times 10^2$
コポリマー 3	61.3g (0.32mol)	373.7g (2.92mol)	8.856g (54mmol)	2700mL	1 / 7.0	$1.1 \times 10^4$	$3.1 \times 10^4$	2.8	-24	356	$4.1 \times 10^2$
コポリマー 4	151.2g (0.8mol)	409.6g (3.2mol)	1.394g (8.5mmol)	500mL	1 / 3.9	$5.5 \times 10^4$	$1.3 \times 10^5$	2.4	15	368	$3.7 \times 10^4$
コポリマー 5	245.4g (1.3mol)	664.4g (5.2mol)	4.428g (27mmol)	2000mL	1 / 4.0	$1.2 \times 10^4$	$4.2 \times 10^4$	3.5	4	368	$1.9 \times 10^3$
コポリマー 6 <sup>a)</sup>	122.7g (0.65mol)	332.2g (2.6mol)	17.712g (108mmol)	2700mL	1 / 4.2	$7.5 \times 10^3$	$3.1 \times 10^4$	4.2	-16	365	$6.9 \times 10^2$
cf. ノボラック						$8.0 \times 10^2$	$3.5 \times 10^3$	4.4	35	298	$8.6 \times 10^2$

a) 連鎖移動剤として *n*-ラウリルメルカプラン(0.5g, 2.5mmol)を添加

#### 4.2.5 HPMI/n-BuAコポリマー変性フェノール樹脂硬化物の評価方法

硬化物の曲げ特性、および衝撃強度は第3章3.2.5項と同様の条件で測定した。また、硬化物の動的粘弾性挙動はガラス繊維未添加系の矩形試験片(50×4×1mm)でJIS K 7198に従い動的粘弾性測定装置(セイコー電子工業(株)製DMS110)を用い、周波数10Hz、昇温速度2℃/分、曲げモードで動的粘弾性特性を1℃おきに測定することにより評価した。ガラス繊維未添加系硬化物の破断面の形態は試料の表面を厚み200～300Åで金蒸着し、走査型電子顕微鏡(SEM, JEOL製T-300)を用いて観察した。

ガラス繊維未添加系の硬化物の破壊靱性値( $K_{Ic}$ )はASTM E399に従い、支点間距離50mm、荷重速度1mm/分にて測定した。すなわち、図4.1に示すように、幅200μmの切欠きを試料の幅の半分より若干手前まで入れ、さらに鋭利な刃で切欠き先端にクラックを入れ( $0.45 \leq a/W \leq 0.55$ )、その後、3点曲げ試験によりクラックが伝播し始める荷重( $P_Q$ )を測定した。なお、臨界応力拡大係数( $K_{Ic}$ )はASTM E399に従い、式4.2を用いて算出した。

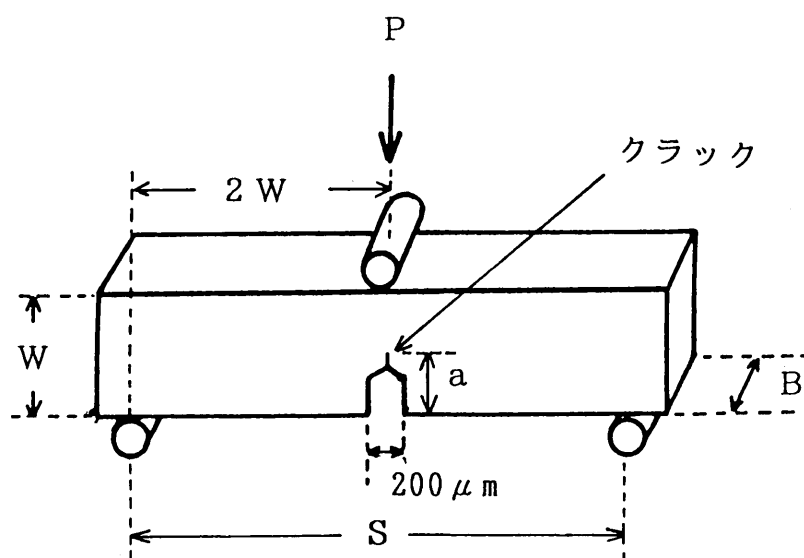


図 4.1 破壊靱性( $K_{Ic}$ )試験



$$K_{IC} = \frac{P_Q S}{B W^{3/2}} \cdot f(a/W) \quad \text{--- 式 4.2}$$

$$\text{ただし、} f(a/W) = \frac{3(a/W)^{1/2} \{1.99 - (a/W)(1-a/W)(2.15 - 3.93a/W + 2.7a^2/W^2)\}}{2(1+2a/W)(1-a/W)^{3/2}}$$

$P_Q$  : クラックが伝播した際の荷重

$S$  : 支点間距離

$B$  : 試験片の厚み

$W$  : 試験片の幅

$a$  : クラック長さ

硬化物の吸水率はJIS K 7209に従い、沸騰した蒸留水に試料を浸漬させ、2時間および4時間後の値を測定した。また、煮沸前、2時間、および4時間煮沸後の表面および体積抵抗率はJIS K 6911に従い、横河-Hewlett-Packard社製の電気抵抗計を用いて測定した。

## 4.3 結果ならびに考察

### 4.3.1 HPMI/*n*-BuAコポリマーの諸物性

6種類のHPMI/*n*-BuAコポリマーの諸物性を表4.1に示す。コポリマー1以外のコポリマーのT<sub>g</sub>はノボラックより低く、平均分子量がほぼ等しくモノマー組成比が異なるコポリマー(コポリマー1～3)のT<sub>g</sub>は*n*-BuA成分が増加するに従って低下した。また、モノマー組成比がほぼ等しく平均分子量が異なるコポリマー(コポリマー4～6)のT<sub>g</sub>は平均分子量が小さくなるに従って低下した。また、いずれのコポリマーの平均分子量もノボラックと比べて10倍以上大きく、また熱分解温度もノボラック(298℃)よりも高かった。

#### 4.3.2 各種HPMI/n-BuAコポリマー変性フェノール樹脂硬化物の耐熱性および靱性

図4.2にガラス繊維未添加系の未変性、およびコポリマー1～3をノボラックに対して30phr混合した変性フェノール樹脂硬化物の動的粘弾性挙動を示す。

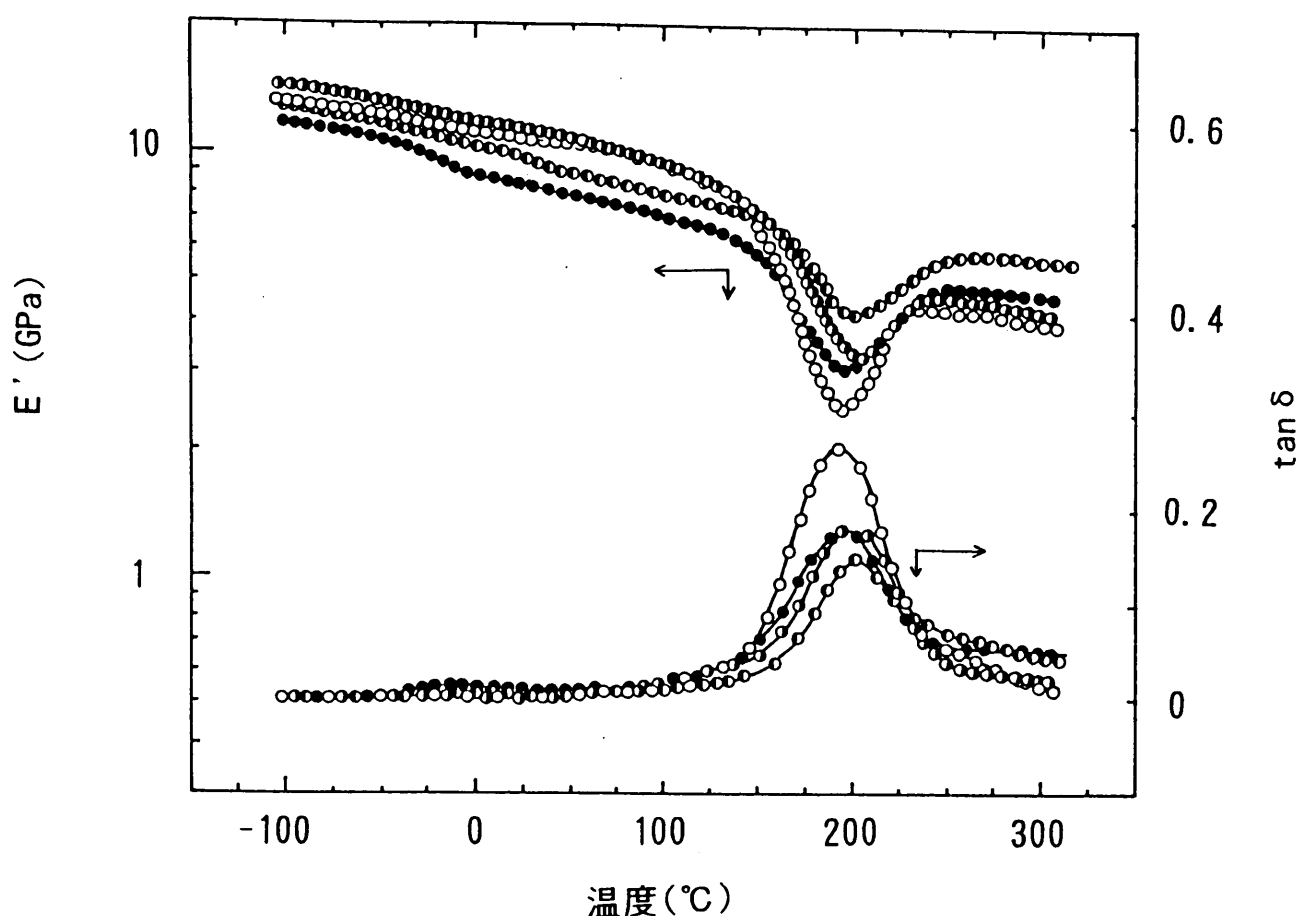


図 4.2 HPMI/n-BuAコポリマー変性フェノール樹脂硬化物の動的粘弾性挙動 (ガラス繊維未添加系)

昇温速度：2°C/分，周波数：10Hz.

- 未変性フェノール樹脂硬化物
- ◐ コポリマー1 (モノマー組成：1/1.2)(30phr)変性フェノール樹脂硬化物
- ◑ コポリマー2 (モノマー組成：1/3.6)(30phr)変性フェノール樹脂硬化物
- コポリマー3 (モノマー組成：1/7.0)(30phr)変性フェノール樹脂硬化物

その結果、硬化物の貯蔵弾性率( $E'$ )は温度上昇に伴い漸次減少し、 $0^{\circ}\text{C}$ から室温近辺に、主として *n*-BuA ユニットが凝集した成分に由来する小さな緩和があり、さらに高温側に三次元網目構造体のゆらぎに伴う大きな緩和がある。このゆらぎにより後硬化が進行するため  $E'$  値は上昇し<sup>2-4)</sup>、その後、再び漸次減少する。この  $E'$  の挙動に呼応して  $\tan \delta$  曲線は  $E'$  の極小付近の温度で極大値を示すピークを形成している。よって、三次元網目構造体のゆらぎが激しくおこる温度、すなわち、 $\tan \delta$  のピーク温度を硬化系の  $T_g$  とみなした<sup>5)</sup>。一般に、この  $\tan \delta$  のピーク高さが高く、ピーク面積が大きい程、また、ピーク後のゴム状領域での  $E'$  値が小さい程、硬化系の橋かけ密度が低いと定性的にいわれている<sup>6, 7)</sup>。熱硬化性樹脂の場合、仮に理想的に100%反応手が硬化反応に参与したら  $E'$  の緩和は現われないが、硬化剤の量、硬化条件、あるいは硬化系の分子構造等の影響で橋かけが密でない硬化物では後硬化後も  $E'$  の緩和が現われる。

また、ガラス転移領域は高分子化合物の主鎖のミクロブラウン運動に起因するのに対し、低温側に緩和が生じる原因は高分子化合物の側鎖の運動、あるいはポリブレンドによる相分離等であるが<sup>8)</sup>、本系では、ノボラックとHPMIセグメントがヘキサミンと反応して硬化系を形成する際に、反応誘発型相分離により凝集した主として *n*-BuA ユニットが  $E'$  曲線の低温側の緩和の原因になっていると考えられる。

## (1) コポリマー組成の最適化

平均分子量がほぼ等しく、モノマー組成比がHPMI/*n*-BuA=1/1.2(コポリマー1)、1/3.6(コポリマー2)、および1/7.0(コポリマー3)と異なる3種類のコポリマーを改質材として合成し、これらのモノマー組成比が変性フェノール樹脂硬化物の耐熱性および靱性に与える影響について検討した。

### (a) 耐熱性

HPMI/*n*-BuAコポリマー1～3で変性したフェノール樹脂硬化物の動的粘弾性

測定より求めた $T_g$ を図4.3に示す。その結果、これらを改質材とした変性フェノール樹脂硬化物の $T_g$ はコポリマー含量が増加するに従って上昇し、未変性フェノール樹脂硬化物の $T_g$ より高い値を示した。これらの理由として、分子量の大きなHPMI/*n*-BuAコポリマーがヘキサミンと反応し三次元網目構造体に組込まれ橋かけ密度が高くなった<sup>1)</sup>ためと考えられる。

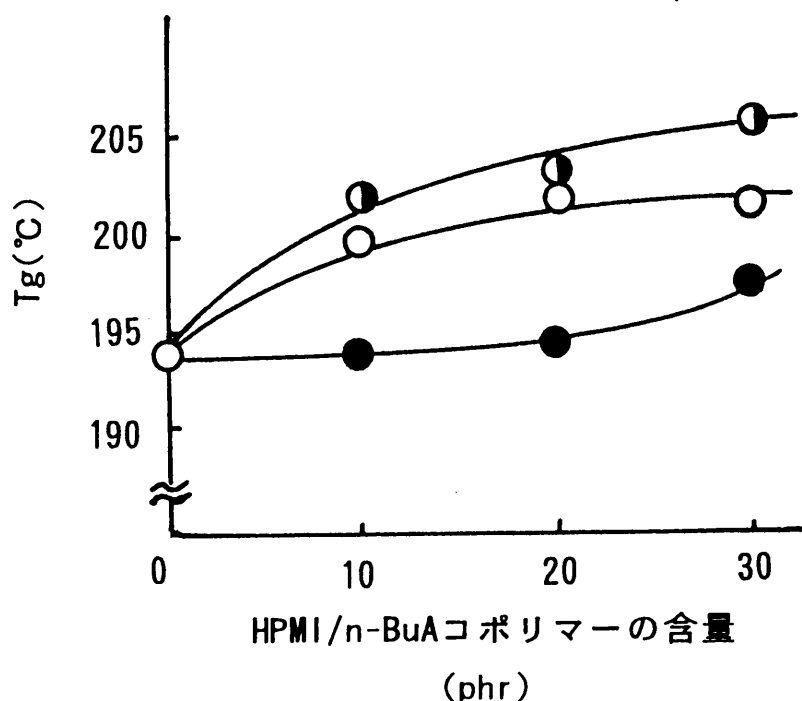


図 4.3 HPMI/*n*-BuAコポリマー変性フェノール樹脂硬化物の $T_g$   
(ガラス繊維未添加系)

- コポリマー 1 (モノマー組成:1/1.2)変性フェノール樹脂硬化物
- ◐ コポリマー 2 (モノマー組成:1/3.6)変性フェノール樹脂硬化物
- コポリマー 3 (モノマー組成:1/7.0)変性フェノール樹脂硬化物

また図4.2に示すように、HPMI/*n*-BuAコポリマー変性フェノール樹脂硬化物の $\tan \delta$ 曲線のピーク高さが未変性フェノール樹脂硬化物のそれよりも低いことから、変性フェノール樹脂硬化物の方が橋かけ密度が大きいことが示唆された。

## (b) 機械的性質

HPMI/*n*-BuAコポリマー 1～3 で変性したフェノール樹脂硬化物の曲げ強度を図4.4に示す。コポリマー 1 (モノマー組成:1/1.2)および 2 (モノマー組成:1/3.6)で変性したフェノール樹脂硬化物の曲げ強度はいずれも未変性フェノール樹脂硬化物のそれに近似している。しかし、コポリマー 3 (モノマー組成:1/7.0)で変性したフェノール樹脂硬化物の曲げ強度はコポリマー 3 の大きな柔軟性のために、未変性フェノール樹脂硬化物のそれと比べて若干低下した。

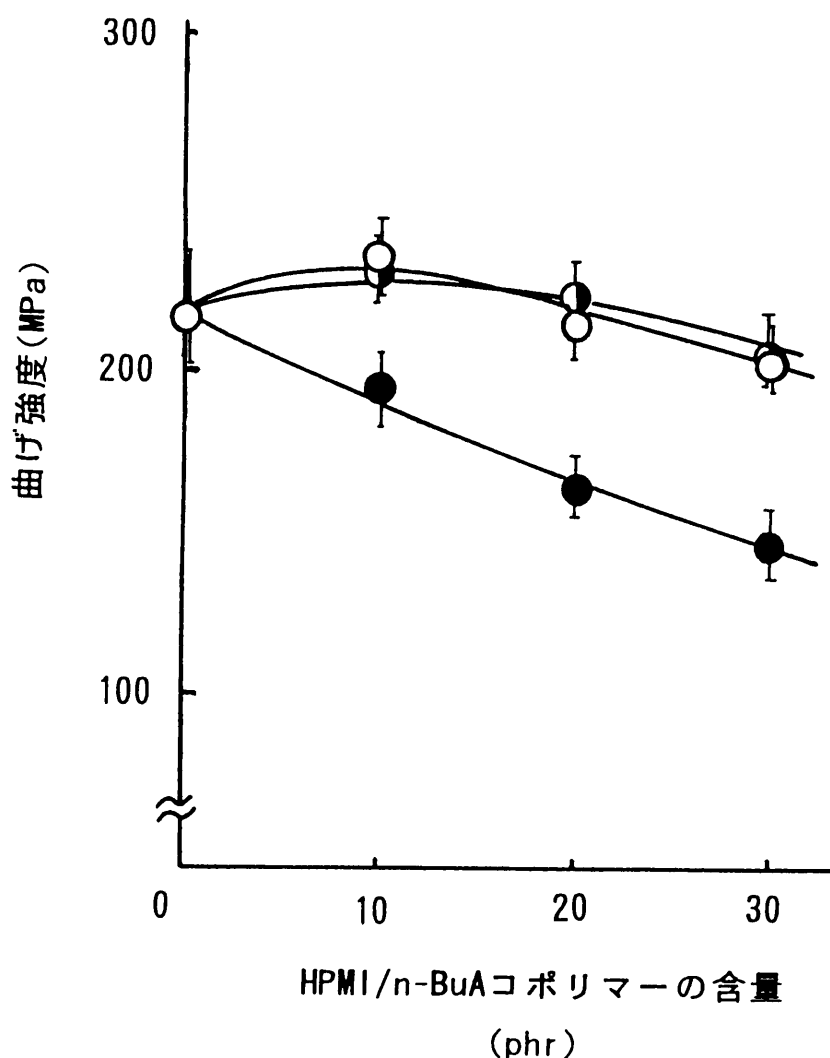


図 4.4 HPMI/*n*-BuAコポリマー変性フェノール樹脂硬化物の曲げ強度  
○ コポリマー 1 (モノマー組成:1/1.2)変性フェノール樹脂硬化物  
◐ コポリマー 2 (モノマー組成:1/3.6)変性フェノール樹脂硬化物  
● コポリマー 3 (モノマー組成:1/7.0)変性フェノール樹脂硬化物

シャルピー衝撃強度の結果を図4.5に示す。コポリマー 2 (モノマー組成:1/3.6)および 3 (モノマー組成:1/7.0)で変性したフェノール樹脂硬化物の耐衝撃性はいずれもコポリマーの含量が増加するに従って向上した。これは、コポリマー中の柔軟な *n*-BuA ユニットにより衝撃エネルギーが吸収されたためと考えられる。この結果は図4.2に示した動的粘弾性測定の結果からも示唆されている。すなわち、HPMI/*n*-BuAコポリマー変性フェノール樹脂硬化物のコポリマー中の *n*-BuAモノマーの組成比が増加するにつれて、 $E'$  曲線における低温側の緩和が増し、明確になっていることである。

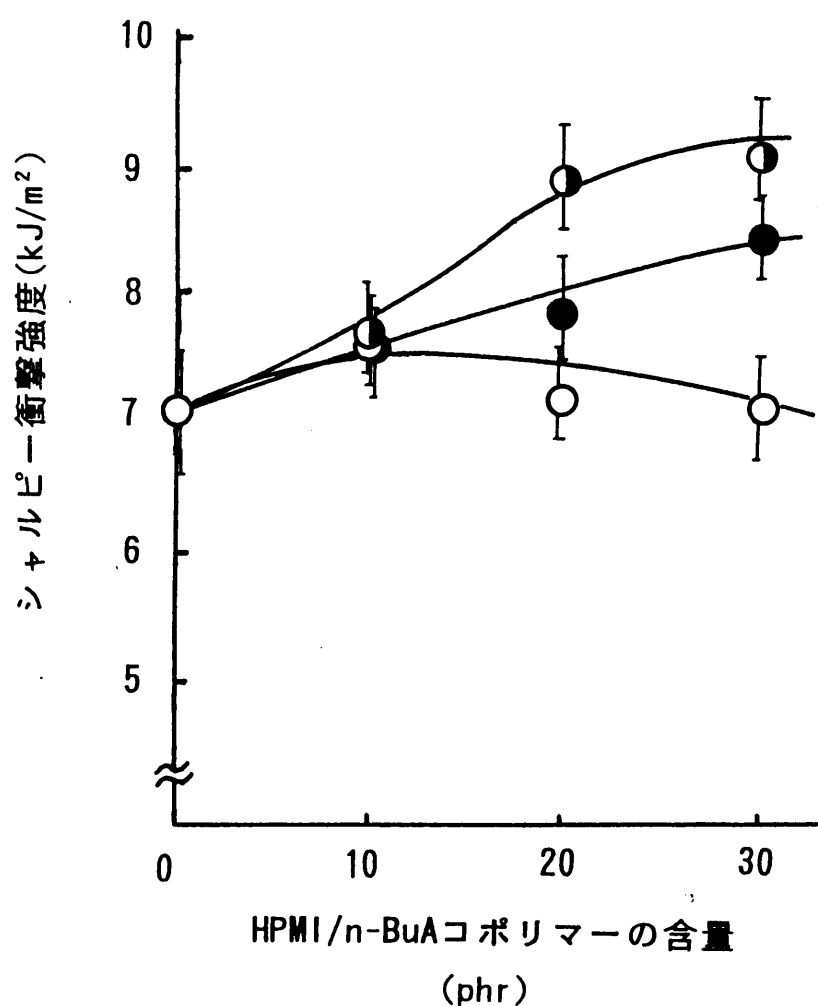


図 4.5 HPMI/*n*-BuAコポリマー変性フェノール樹脂硬化物の  
シャルピー衝撃強度

- コポリマー 1 (モノマー組成:1/1.2)変性フェノール樹脂硬化物
- ◐ コポリマー 2 (モノマー組成:1/3.6)変性フェノール樹脂硬化物
- コポリマー 3 (モノマー組成:1/7.0)変性フェノール樹脂硬化物

フェノール樹脂の衝撃強さが、コポリマー 2 (モノマー組成:1/3.6)および 3 (モノマー組成:1/7.0)を改質材として用いた系で大きく向上した理由を、硬化物のモルフォロジーの相違から考察するために、ガラス繊維未添加系の未変性およびHPMI/*n*-BuAコポリマー 1～3 で変性したフェノール樹脂硬化物の破断面を走査型電子顕微鏡により観察した。その形態を図4.6～4.9に示す。未変性フェノール樹脂硬化物の破断面は比較的平滑で典型的な脆性破壊の表面状態を示している(図4.6)。コポリマー 1 (モノマー組成:1/1.2)で変性したフェノール樹脂硬化物の破断面は、マトリックスのフェノール樹脂と改質材として用いたコポリマー成分との界面が不明瞭な連続相を示した(図4.7(A),(B),および(C))。しかし、コポリマー 2 で変性したフェノール樹脂硬化物の破断面にはフェノール樹脂のマトリックス中に数 $\mu\text{m}$ 程度の径で分散した主として*n*-BuAユニットが凝集した成分があり、全体としてミクロ相分離構造を形成していることがわかる(図4.8(A),(B),および(C))。コポリマー 2 で変性したフェノール樹脂の靱性向上はこのミクロ相分離構造によるクラック停止機構<sup>9)</sup>によるものと考えられる。さらに、コポリマー中の*n*-BuA成分が増加するに従って、*n*-BuAセグメントに由来する成分の径は大きくなった(図4.9(A),(B), および(C))。

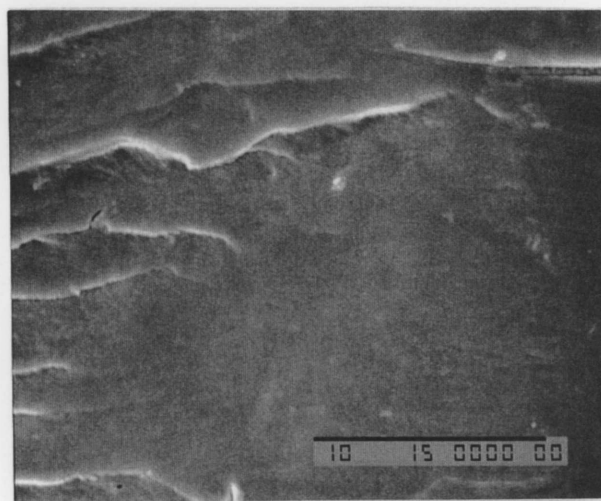
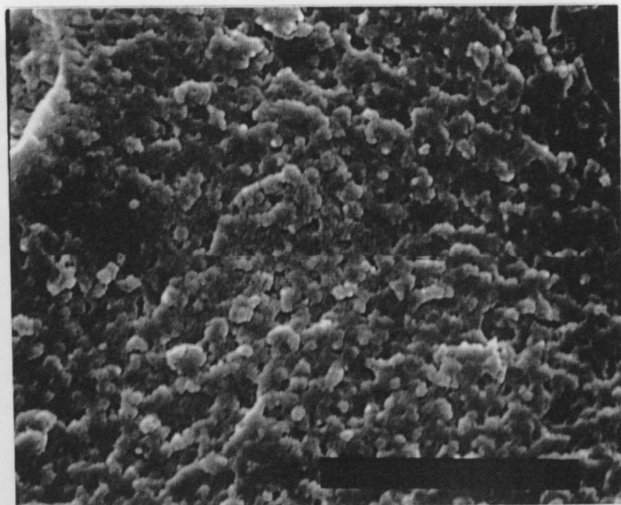
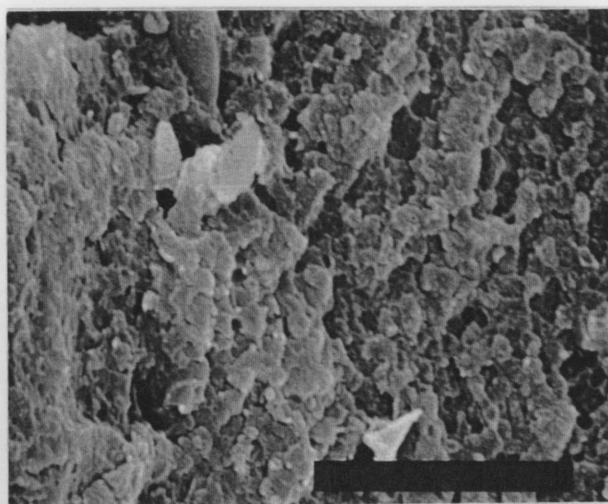


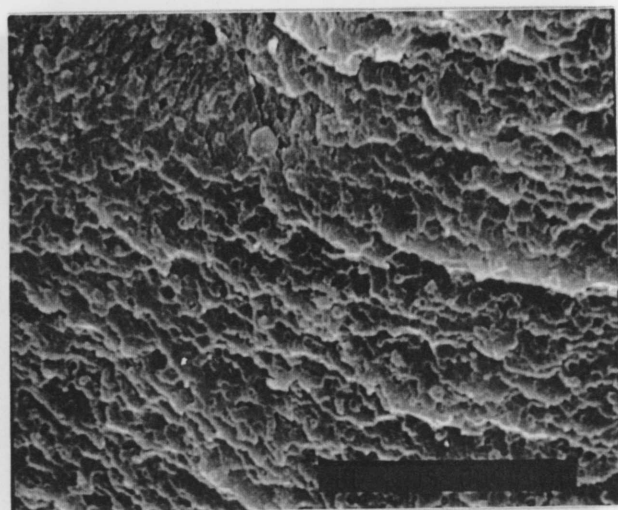
図 4.6 未変性フェノール樹脂硬化物の破断面のSEM写真



(A)



(B)



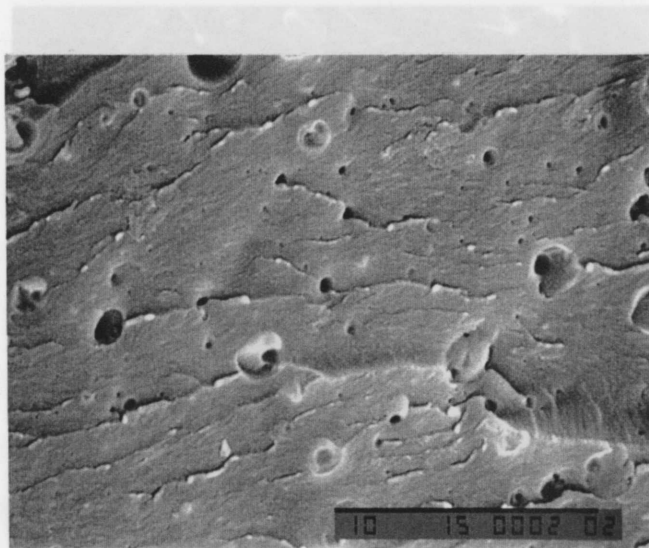
(C)

10  $\mu$ m

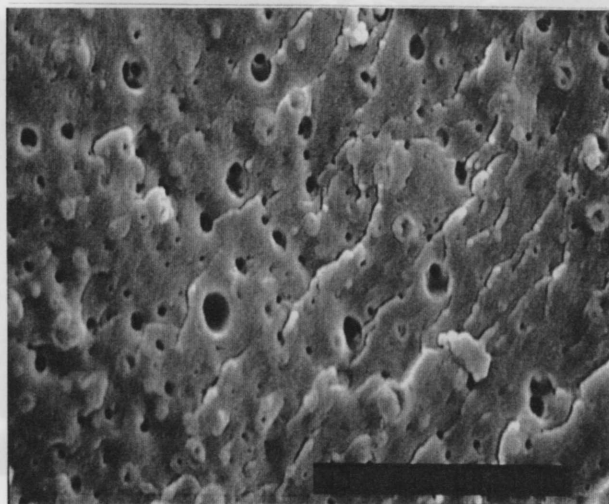
図 4.7 コポリマー 1 (モノマー組成:1/1.2)変性フェノール樹脂硬化物の破断面のSEM写真

コポリマー 1 の含量: (A) 10phr, (B) 20phr, (C) 30phr.

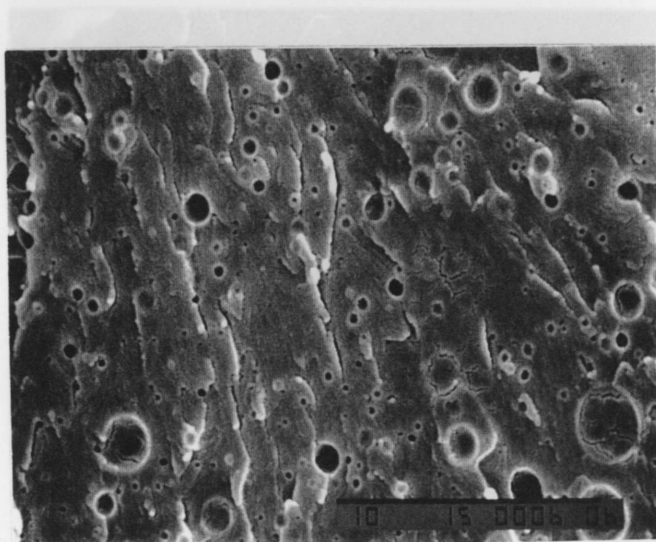




(A)



(B)

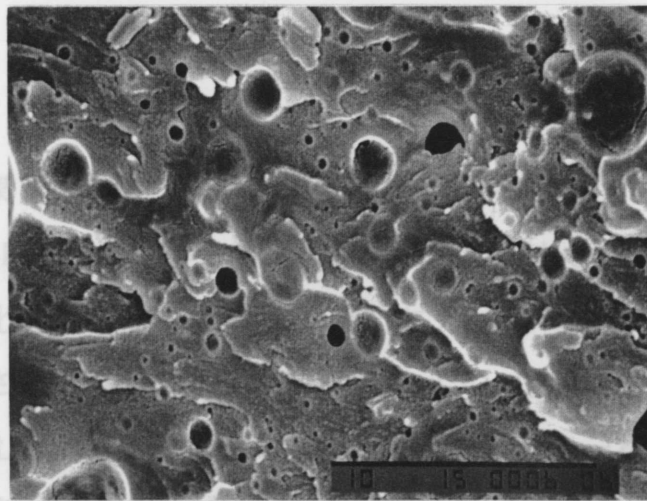


(C)

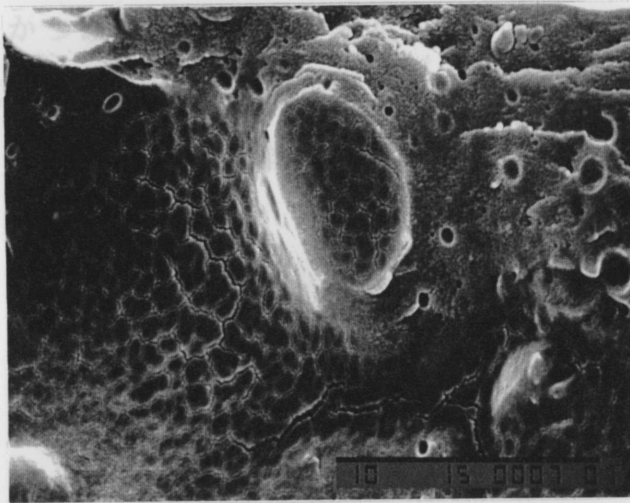
10 μm  
10 μm

図 4.8 コポリマー 2 (モノマー組成: 1/3.6) 変性フェノール樹脂硬化物の破断面の SEM 写真

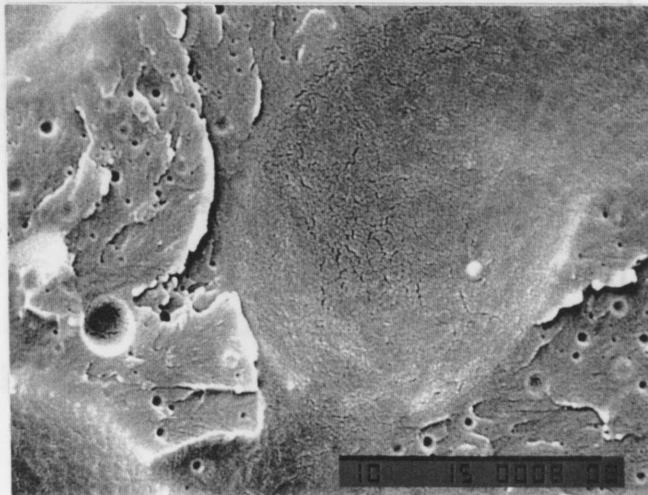
コポリマー 2 の含量 : (A) 10phr, (B) 20phr, (C) 30phr.



(A)



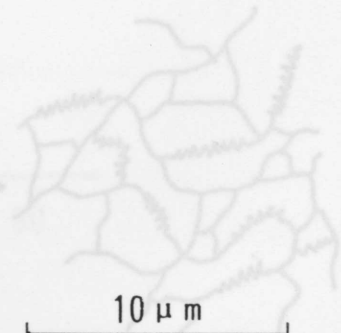
(B)



(C)



(A) 海島型マイクロ相分離構造



(B) 均一構造

図 4.9 コポリマー 3 (モノマー組成: 1/7.0) 変性フェノール樹脂硬化物の破断面の SEM 写真

コポリマー 3 の含量: (A) 10phr, (B) 20phr, (C) 30phr.

以上の結果、ノボラックとヘキサミンとの硬化反応に伴い、HPMI/*n*-BuAコポリマー中のHPMIセグメントもヘキサミンと反応し、三次元網目構造体に組込まれ、この硬化反応の過程で図4.10(A)に示すように、*n*-BuAリッチなユニットの凝集が誘発され、硬化系中にミクロドメイン(海島型ミクロ相分離構造)が形成されることが考えられる。図4.10(B)に示すような均一構造をとり*n*-BuAリッチなユニットの凝集が誘発されなければ、動的粘弾性挙動やSEM観察に見受けられたような相分離構造はとりえない。図4.10(A)のような海島型ミクロ相分離構造を形成させ、かつ硬化物の橋かけ密度を最も高くさせるための改質材としてはモノマー組成がHPMI/*n*-BuA≒1/4のコポリマーが最適であり、このコポリマーで変性したフェノール樹脂硬化物の耐熱性および靱性が最も向上することが明らかとなった。

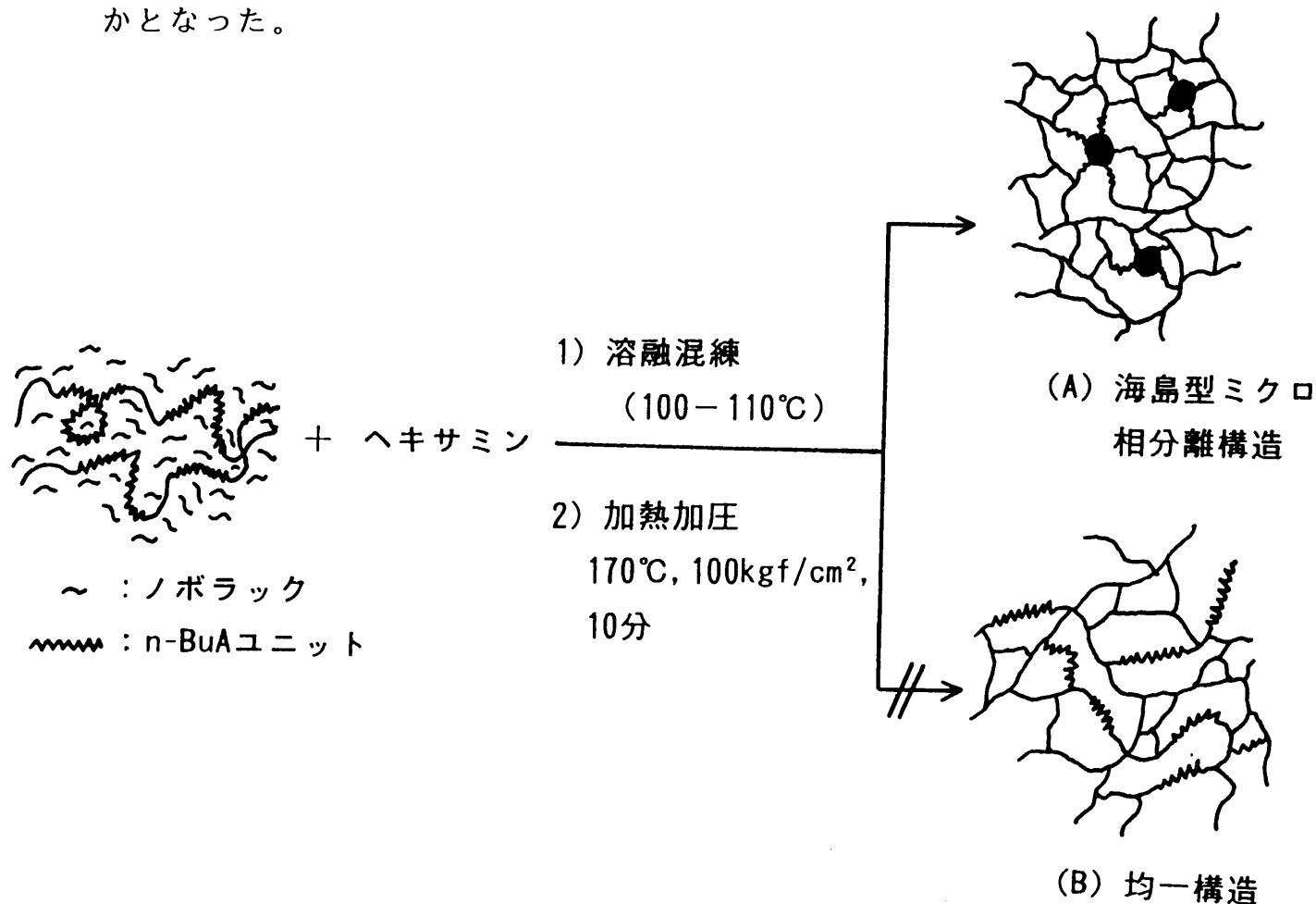


図 4.10 HPMI/*n*-BuAコポリマー変性フェノール樹脂硬化物のモデル図

## (2) コポリマーの平均分子量の最適化

モノマー組成がHPMI/*n*-BuA≒1/4とほぼ等しく、平均分子量が異なる3種類のコポリマー(大:コポリマー4、中:コポリマー5、小:コポリマー6)を合成し、改質材として用いたこれらのコポリマーの平均分子量が変性フェノール樹脂硬化物の耐熱性および靱性に与える影響について検討した。

### (a) 耐熱性

HPMI/*n*-BuAコポリマー4～6で変性したガラス繊維未添加フェノール樹脂硬化物の耐熱性を上述したように動的粘弾性測定における $\tan \delta$ の主ピーク温度( $T_g$ )を用いて評価した<sup>5)</sup>。これらのコポリマー変性フェノール樹脂硬化物の $T_g$ を図4.11に示す。その結果、変性フェノール樹脂硬化物の $T_g$ は未変性フェノール樹脂硬化物と比べて高く、コポリマーの含量が増加するに従って向上した。

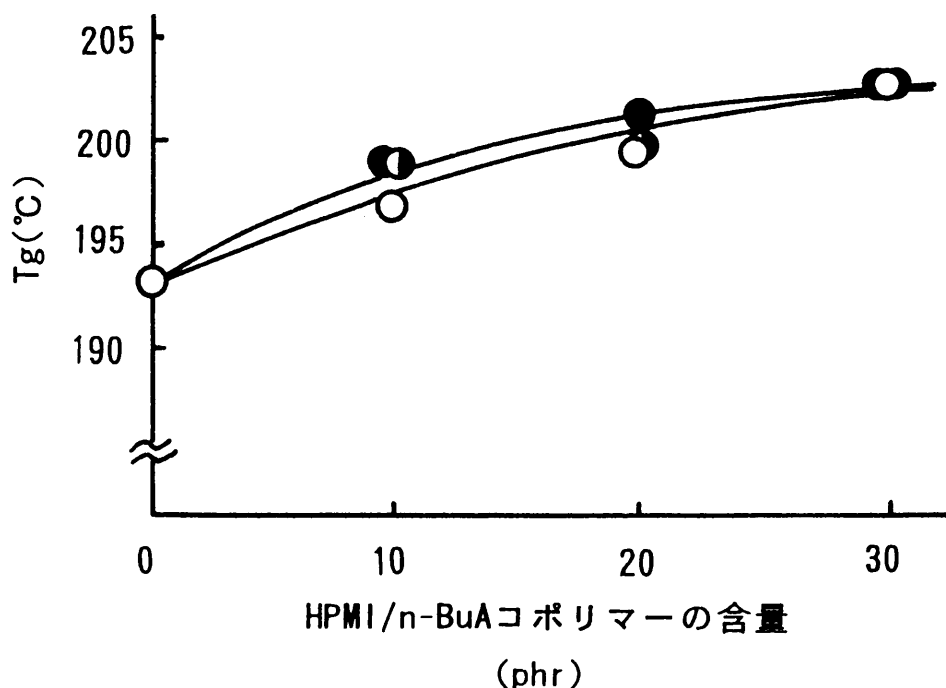


図 4.11 HPMI/*n*-BuAコポリマー変性フェノール樹脂硬化物の $T_g$   
(ガラス繊維未添加系)

- コポリマー4 (平均分子量:大)変性フェノール樹脂硬化物
- ◐ コポリマー5 (平均分子量:中)変性フェノール樹脂硬化物
- コポリマー6 (平均分子量:小)変性フェノール樹脂硬化物

この理由は、上述の(1)の(a)項同様、ノボラックと比べて10倍以上大きな分子量を有するHPMI/*n*-BuAコポリマーがヘキサミンと反応して三次元網目構造体に組み込まれ<sup>1)</sup>、未変性フェノール樹脂硬化物よりコポリマー変性フェノール樹脂硬化物の方が橋かけ密度が高くなるためと考えられる。また、図4.12にコポリマー4をノボラックに対して10、20、30phr添加したガラス繊維未添加系の動的粘弾性挙動を示す。その結果、コポリマー含量が増加するに従って $\tan \delta$ 曲線のピーク高さが低くなり、橋かけ密度が大きくなったことが示唆される。

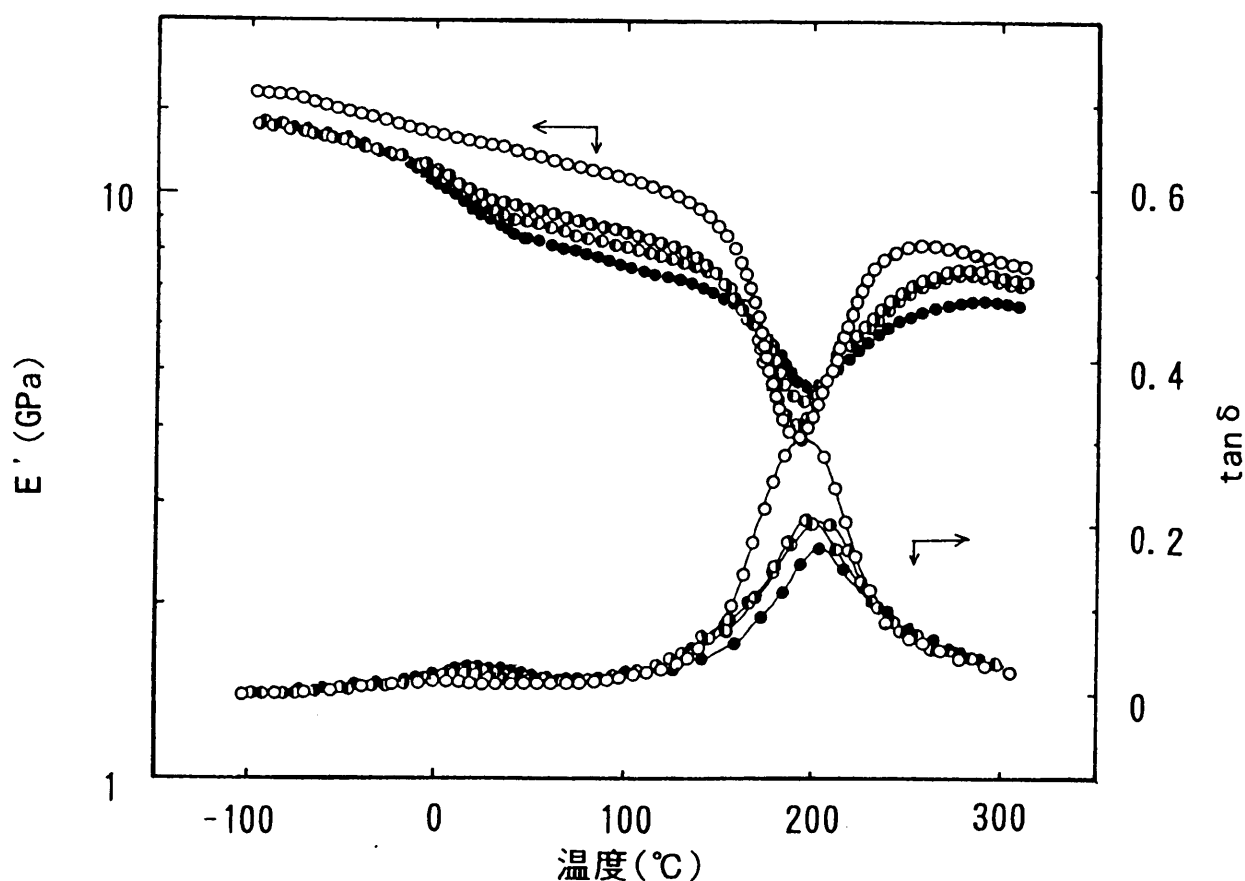


図 4.12 HPMI/*n*-BuAコポリマー4 (平均分子量:大)変性フェノール樹脂硬化物の動的粘弾性挙動 (ガラス繊維未添加系)

昇温速度:2°C/分, 周波数:10Hz.

コポリマー4の含量: ○ 未変性, ◐ 10phr, ◑ 20phr, ● 30phr

## (b) 機械的性質

図4.13にHPMI/*n*-BuAコポリマー4～6で変性したフェノール樹脂硬化物の曲げ強度を示す。その結果、いずれのコポリマーで変性したフェノール樹脂硬化物の曲げ強度とも、未変性フェノール樹脂硬化物と比べてほとんど変わらなかった。一方、図4.14に示すシャルピー衝撃強度はいずれのコポリマーで変性したフェノール樹脂硬化物ともコポリマー含量が増加するに従って向上した。これは可撓性を有するHPMI/*n*-BuAコポリマーにより衝撃エネルギーが吸収されるためと考えられる。この結果は図4.12に示す動的粘弾性挙動の結果からも示唆される。すなわち、これらの変性フェノール樹脂硬化物は4.3.2(b)項で記述し

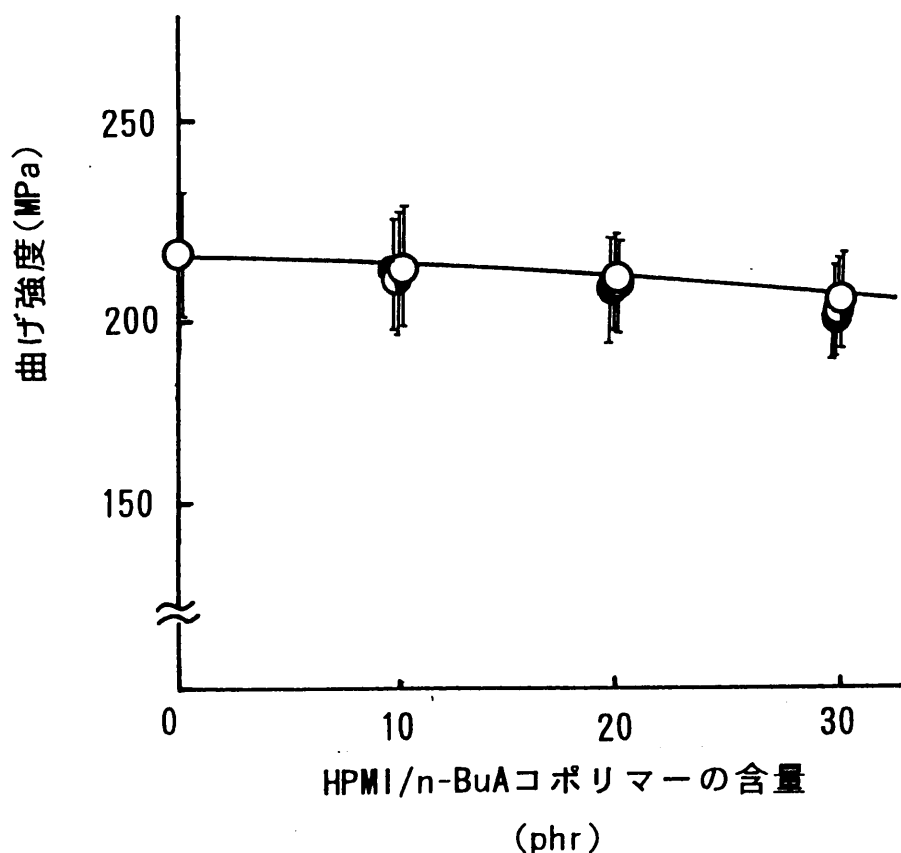


図 4.13 HPMI/*n*-BuAコポリマー変性フェノール樹脂硬化物の曲げ強度

- コポリマー4 (平均分子量:大)変性フェノール樹脂硬化物
- コポリマー5 (平均分子量:中)変性フェノール樹脂硬化物
- コポリマー6 (平均分子量:小)変性フェノール樹脂硬化物

たと同じ理由でE'曲線の低温側に明確な緩和を示し、ノボラックとコポリマー中のHPMIセグメントがヘキサミンと反応した架橋系と、主として*n*-BuAユニットが凝集した成分に相分離していることが示唆される。また、その程度はコポリマー含量が増加するに従って大きくなり、かつ室温付近での弾性率が低下した。このことはコポリマー含量が多い系ほど変性フェノール樹脂硬化物の耐衝撃性が優れていたことと一致する。

以上の結果、ガラス繊維添加系では改質材として用いたコポリマーの平均分子量の差により、変性フェノール樹脂硬化物の諸物性がほとんど影響を受けないことがわかった。

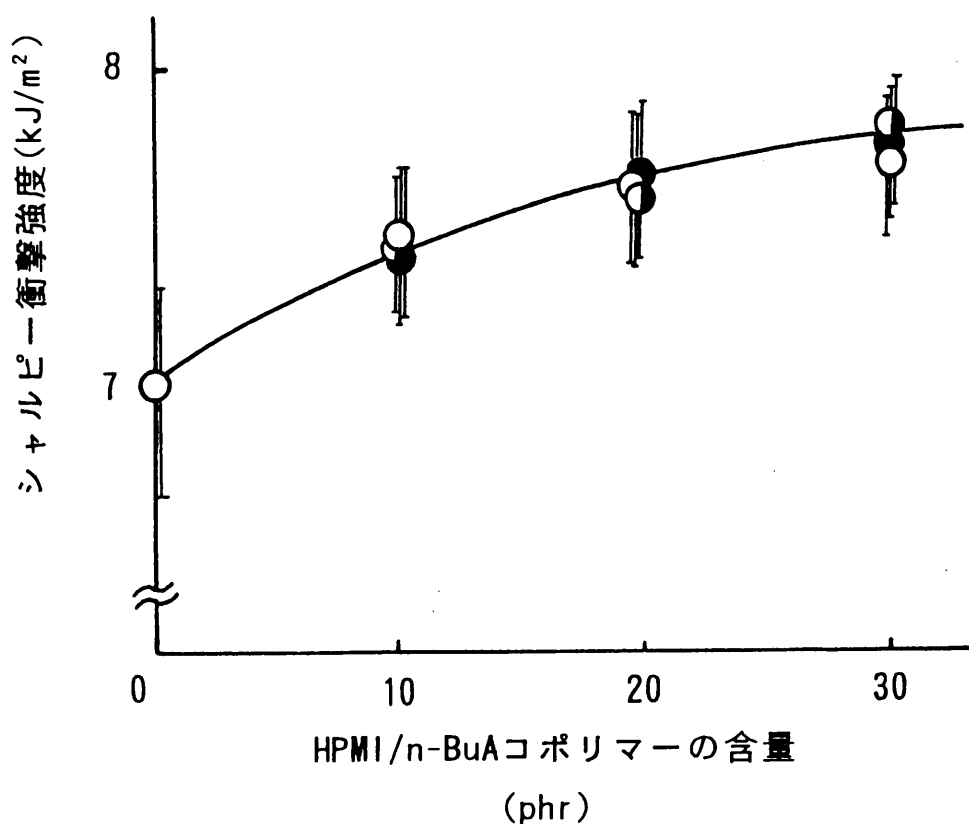


図 4.14 HPMI/*n*-BuAコポリマー変性フェノール樹脂硬化物のシャルピー衝撃強度

- コポリマー4 (平均分子量:大)変性フェノール樹脂硬化物
- ◐ コポリマー5 (平均分子量:中)変性フェノール樹脂硬化物
- コポリマー6 (平均分子量:小)変性フェノール樹脂硬化物

そこで、次にガラス繊維未添加系によりコポリマー 4～6 で変性したフェノール樹脂硬化物の破壊靱性値( $K_{IC}$ )を測定し、これら変性フェノール樹脂間の靱性の差を明確にするための検討を行った。その結果、図4.15に示すように、いずれのコポリマーを用いても破壊靱性値はコポリマー含量が約10部で極大値となり、コポリマー 4 (平均分子量:大)あるいは 5 (平均分子量:中)で変性したフェノール樹脂硬化物では未変性フェノール樹脂硬化物の約1.5倍を示した。一方、平均分子量が最も小さいコポリマー 6 で変性したフェノール樹脂硬化物の破壊靱性値の向上の程度は約1.2倍にとどまった。

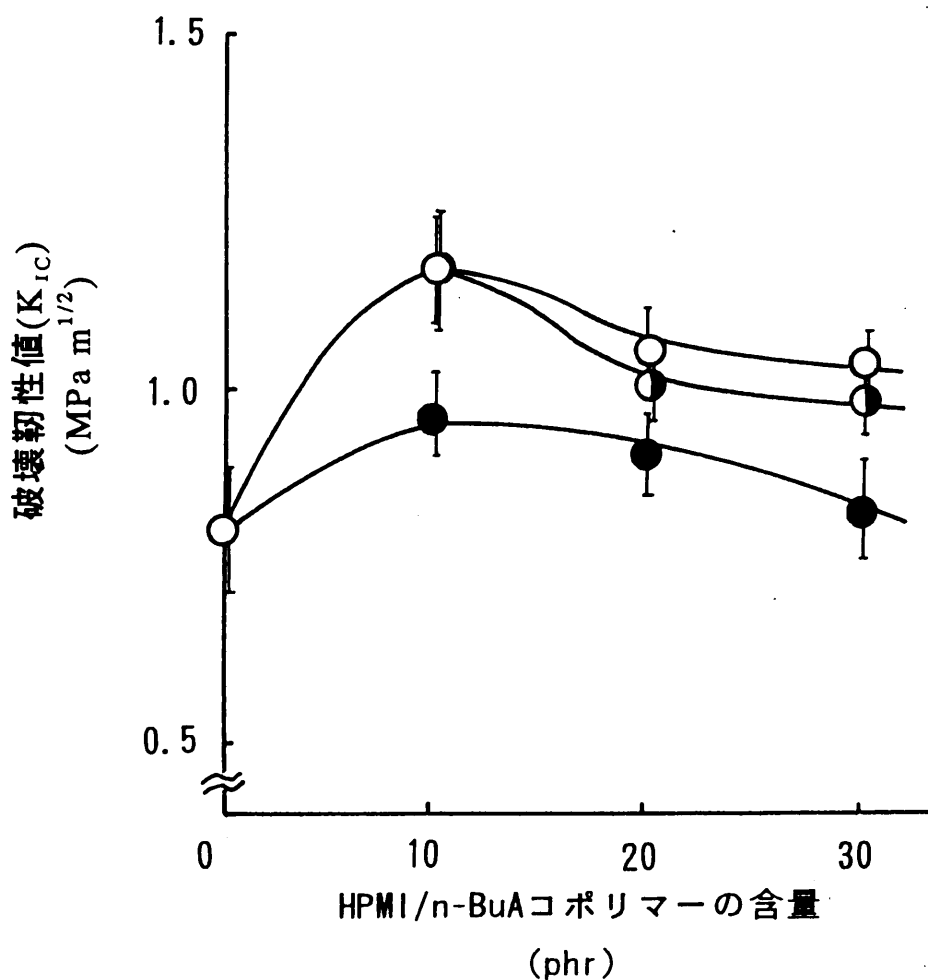


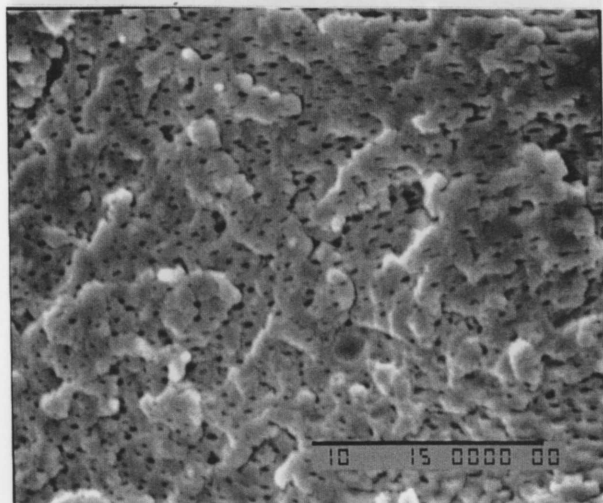
図 4.15 HPMI/n-BuAコポリマー変性フェノール樹脂硬化物の破壊靱性値( $K_{IC}$ ) (ガラス繊維未添加系)

- コポリマー 4 (平均分子量:大)変性フェノール樹脂硬化物
- ◐ コポリマー 5 (平均分子量:中)変性フェノール樹脂硬化物
- コポリマー 6 (平均分子量:小)変性フェノール樹脂硬化物

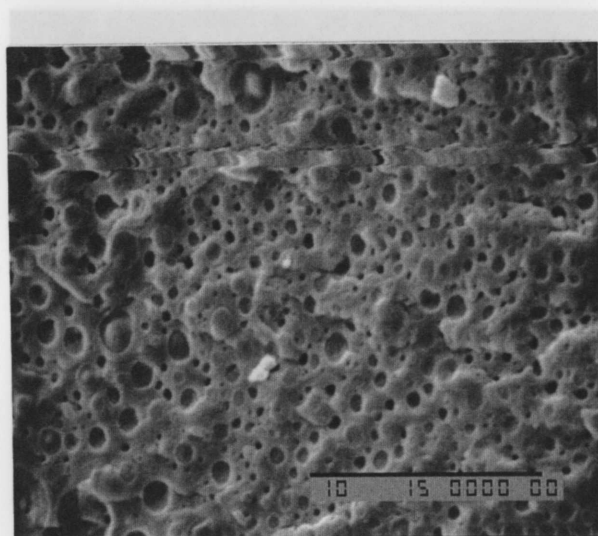


以上のことより、改質材として用いるHPMI/*n*-BuAコポリマーは平均分子量が大きいものほどフェノール樹脂硬化物の破壊靱性値向上効果が大きいことが明らかになった。次に、これらの理由を硬化物の破断面のモルフォロジーより考察した。

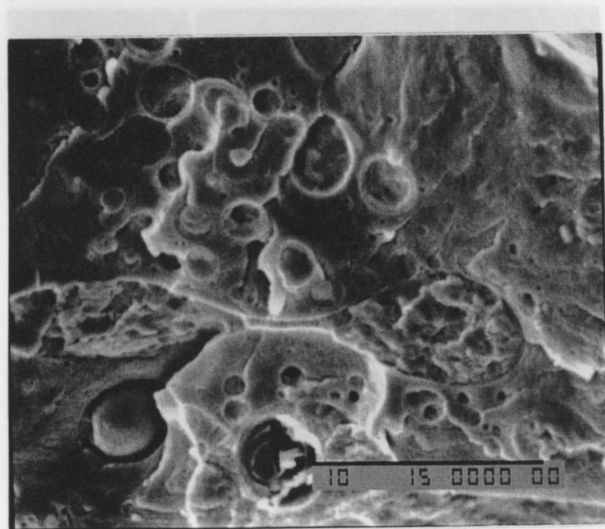
図4.16にコポリマー4(平均分子量:大)で変性したフェノール樹脂硬化物の破壊靱性試験後の破断面の走査型電子顕微鏡写真を示す。その結果、1  $\mu\text{m}$ 以下から数  $\mu\text{m}$ 程度の主として *n*-BuAユニットが凝集した成分に由来するドメインが全体にわたって分散しており、コポリマーの含量が少ない系ほど、ドメインの径が小さく、径の大きさの分布が少なくなっているのがわかる。このような異相構造は衝撃破壊エネルギーを増大させるための充填粒子のモルフォロジー的因子として一般的にいわれている結果<sup>9)</sup>と合致し、コポリマー4の含量が10部の系の破壊靱性値が最も優れていたこととも良く一致する。また、コポリマー4の含量が10部の系では、マトリックスの破壊面の凹凸が激しくなっており、クラックがスムーズに伝播されていないことがわかる。図4.17および4.18にそれぞれコポリマー5(平均分子量:中)および6(平均分子量:小)で変性したフェノール樹脂硬化物の破壊靱性試験後の破断面の走査型電子顕微鏡写真を示す。コポリマー5で変性したフェノール樹脂硬化物の破断面は、コポリマー4で変性したフェノール樹脂硬化物の破断面と同様の傾向を示した。また、平均分子量が最も小さいコポリマー6で変性したフェノール樹脂硬化物の破断面は、コポリマーの添加量が10部の場合でも、コポリマー4や5で変性した系と比べて、主として *n*-BuAユニットに由来するドメインの径が大きく、径の大きさの分布も大きくなっているのがわかる。これはコポリマー6で変性したフェノール樹脂硬化物の破壊靱性値が、コポリマー4や5で変性した系と比べて劣っていたことと一致する。この理由として、最も平均分子量が小さいコポリマー6は他のコポリマーより溶融粘度が低いため、硬化過程において、平均分子量が大きいコポリマーよりも動きやすく、主として *n*-BuAユニットが凝集しやすいためと考えられる。



(A)



(B)

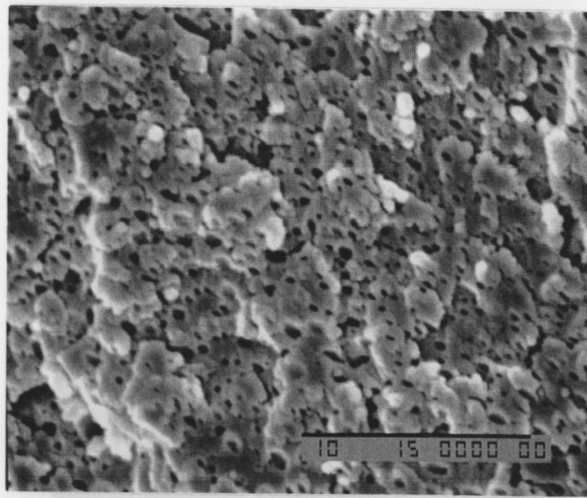


(C)

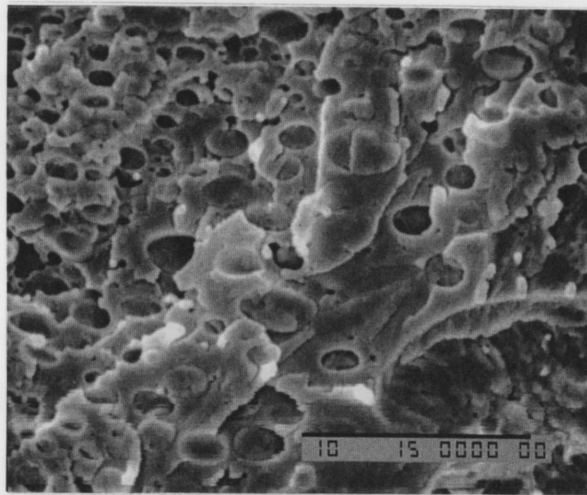
10 μm

図 4.16 コポリマー 4 (平均分子量:大)変性フェノール樹脂硬化物の破断面の SEM 写真

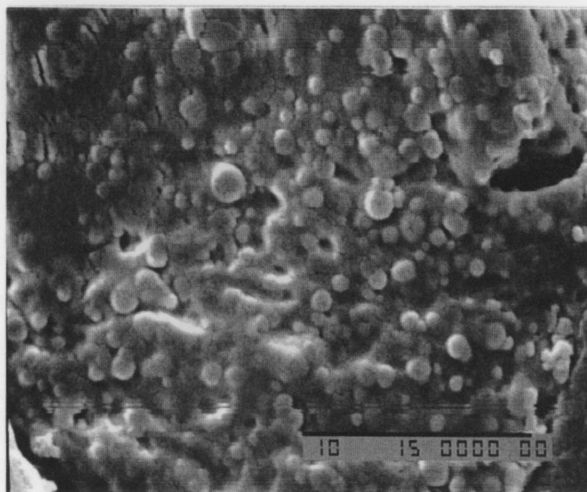
コポリマー 4 の含量 : (A) 10phr, (B) 20phr, (C) 30phr.



(A)



(B)

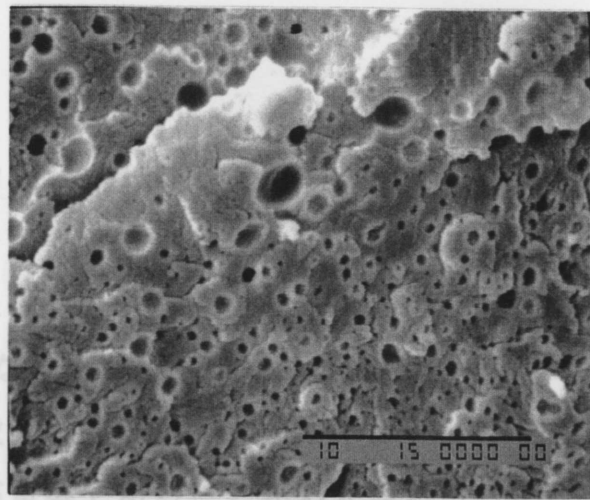


(C)

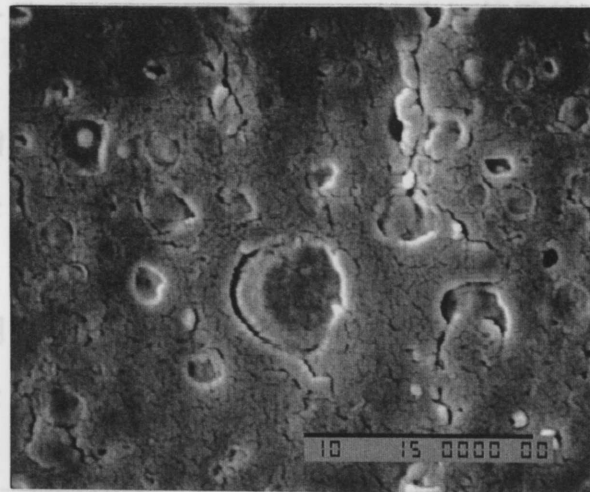
10 μm

図 4.17 コポリマー 5 (平均分子量:中)変性フェノール樹脂硬化物の破断面の SEM写真

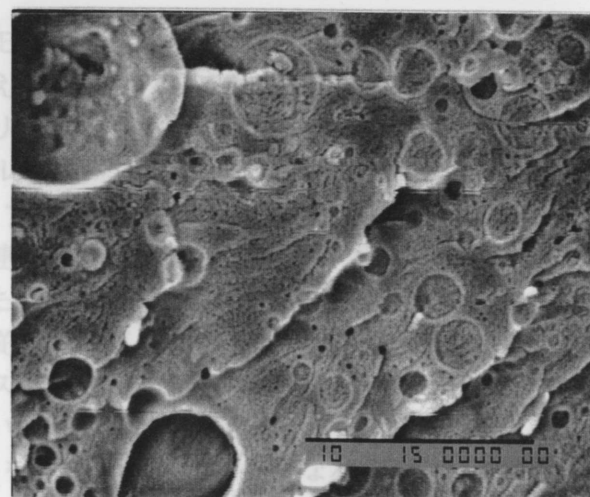
コポリマー 5 の含量 : (A) 10phr, (B) 20phr, (C) 30phr.



(A)



(B)



(C)

図 4.18 コポリマー 6 (平均分子量:小)変性フェノール樹脂硬化物の破断面の SEM 写真

コポリマー 6 の含量 : (A) 10phr, (B) 20phr, (C) 30phr.

以上の結果、フェノール樹脂硬化物の耐熱性および靱性を同時に向上させるためには、ノボラックとコポリマー中のHPMIユニットがヘキサミンと反応して高度に橋かけした硬化系を形成し、その硬化反応の過程で凝集した主として *n*-BuA ユニットからなるミクロドメインがマトリックスである硬化系中に均一に分布し、その分散したドメインの径が小さく、かつ径の大きさの分布が少い系を設計することが重要であることがわかった。このような構造設計を行うために改質材として用いるHPMI/*n*-BuAコポリマーはモノマー組成がHPMI/*n*-BuA=1/4で、かつ平均分子量が大きいコポリマーが最も効果的であることがわかった。

以上、改質材として用いたコポリマーのモノマー組成および平均分子量が変性フェノール樹脂の耐熱性および靱性に与える影響について検討した。しかし、コポリマー中のモノマー連鎖の分布の違いも変性フェノール樹脂の諸物性に与える影響があると考えられるため、改質材として用いたコポリマーのモノマー連鎖の分布の解明を試みた。しかし、コポリマーの仕込み組成の違いによるモノマー連鎖の差を明確にすることはできなかった<sup>脚注)</sup>。

---

#### (脚注)

コポリマー中のモノマー連鎖の分布を高分解能NMRを用いて測定する方法が従来から検討されている。例えば、メタクリル酸メチル(MMA)/スチレン(St)コポリマー<sup>10)</sup>、あるいはMMA/アクリロニトリルコポリマー<sup>11)</sup>のモノマー連鎖を<sup>1</sup>H NMRを用いて、MMAのメトキシ基(OCH<sub>3</sub>基)のシグナルパターンより、また、St/アクリル酸コポリマーのモノマー連鎖<sup>12)</sup>を<sup>13</sup>C NMRを用いて、アクリル酸のカルボニル炭素のシグナルパターンより検討されている。しかし、モノマー連鎖と立体規則性の両方が要因となって、スペクトルが複雑になり未だ問題点が多い。また、いずれのコポリマーも重合初期のものである。そこで、本論文著者もこれらの報告に従い、改質材として用いたHPMI/*n*-BuAコポリマーのモノマー連鎖の分布の検討を試みた。スペクトルを簡素化するために、*n*-BuAのモデル化合物としてアクリル酸メチル(MA)を用い、HPMI/MAコポリマーのモノマー連鎖の分布を270MHz高分解能NMR(日本電子(株)製 EX270)を用いて検討した。すなわち、いずれも重合初期のHPMIホモポリマー、MAホモポリマー、およびモノマー仕込組成がHPMI:MA=5:1、1:1および1:4のコポリマーを合成し、<sup>1</sup>H NMRを用いてMAのメトキシ基の、さらに<sup>13</sup>C NMRを用いてMAのカルボニル炭素のシグナルパターンを検討した。しかし、モノマー仕込組成の差により、コポリマー中のメトキシ基あるいはカルボニル炭素のシグナル強度は変化するものの、シグナルパターンに有意差はみられず、コポリマー仕込組成の違いによるモノマー連鎖の差を明白にすることができなかった。

### 4.3.3 HPMI系ポリマー変性フェノール樹脂硬化物のその他の諸物性

フェノール樹脂硬化物の耐熱性および靱性を同時に向上させることを目的として、種々のHPMI系ポリマーを改質材として用い検討を行ってきた。しかし、検討したHPMI系ポリマーを第1章で述べたような様々な分野で実用化するためには、耐熱性および靱性に加えて耐水性や電気絶縁性も優れていることが好ましい。そこで以下、フェノール樹脂硬化物の耐熱性および靱性向上に効果を発揮したHPMI/EAコポリマーおよびHPMI/*n*-BuAコポリマーで変性したフェノール樹脂硬化物の吸水率および電気絶縁性について検討した。

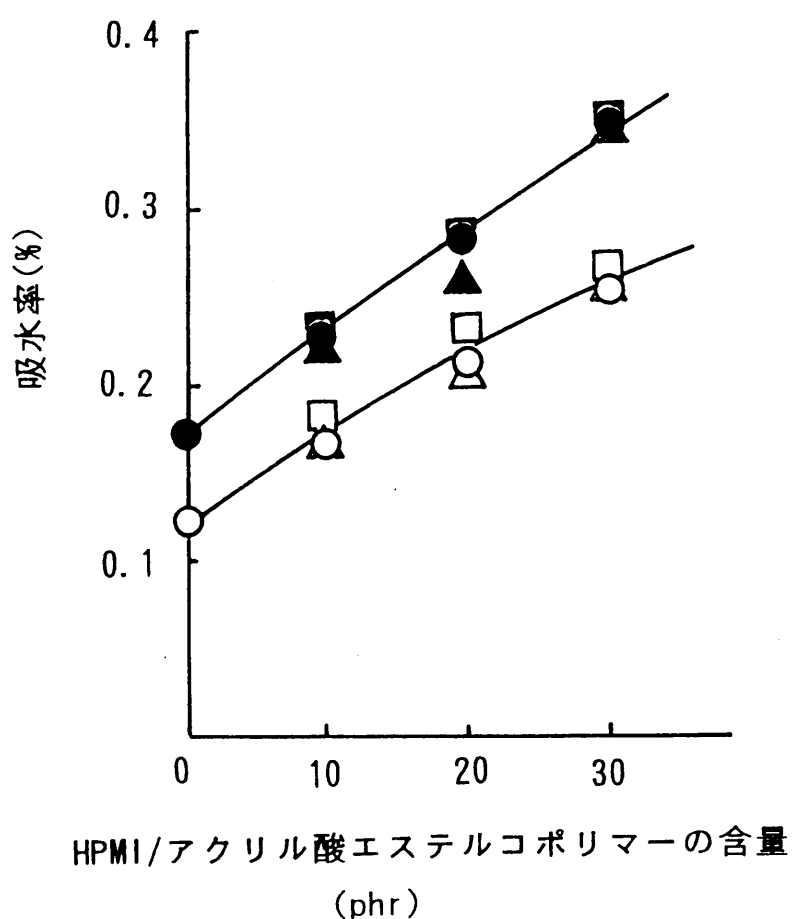


図 4.19 HPMI/アクリル酸エステルコポリマー変性フェノール樹脂硬化物の吸水率  
 (○, △, □) 2時間煮沸後, (●, ▲, ■) 4時間煮沸後,  
 (○, ●) HPMI/EA(1/3.8)コポリマー ( $\bar{M}_n=1.7 \times 10^4$ ,  $\bar{M}_w=2.9 \times 10^4$ ),  
 (△, ▲) HPMI/*n*-BuA(1/1.2)コポリマー ( $\bar{M}_n=1.2 \times 10^4$ ,  $\bar{M}_w=2.8 \times 10^4$ ),  
 (□, ■) HPMI/*n*-BuA(1/3.6)コポリマー ( $\bar{M}_n=1.1 \times 10^4$ ,  $\bar{M}_w=2.9 \times 10^4$ ).

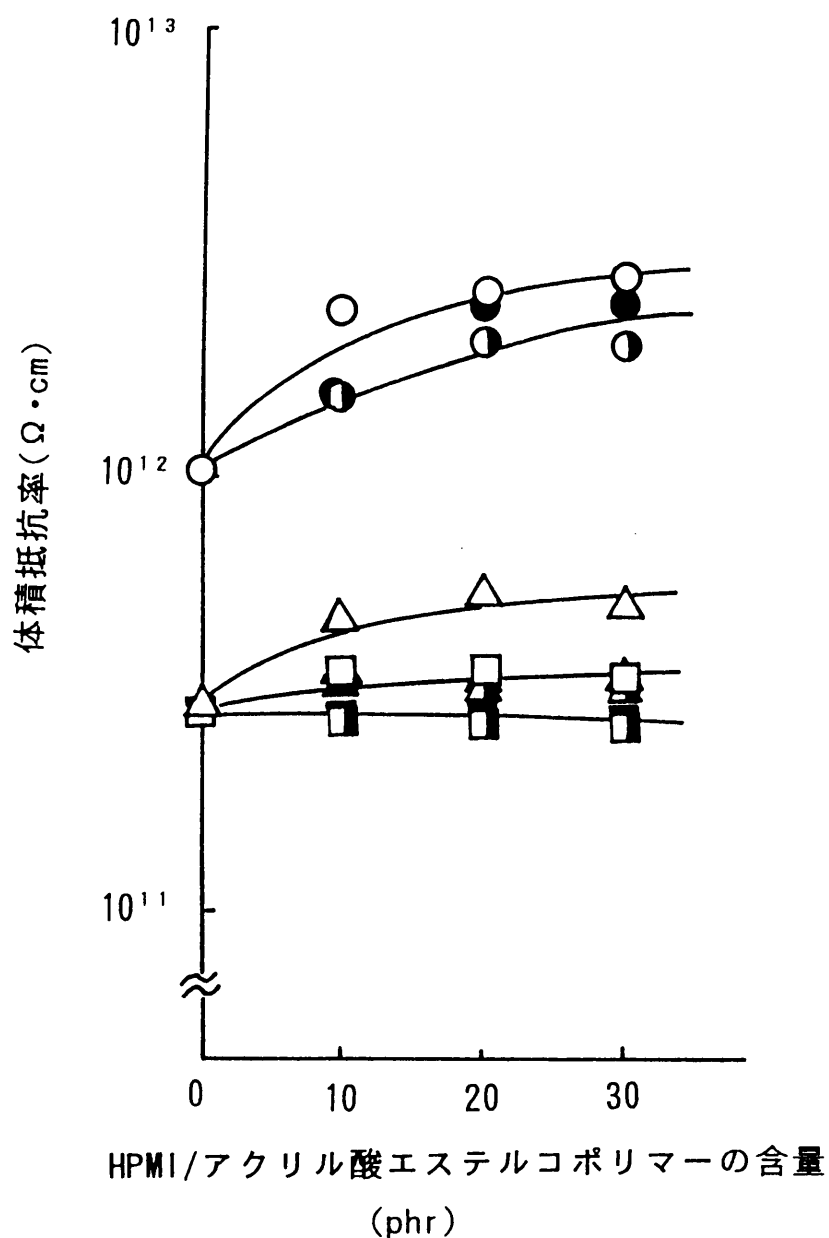


図 4.20 HPMI/アクリル酸エステルコポリマー変性フェノール樹脂硬化物の体積抵抗率

(○, ●, ●) 煮沸前、(△, ▲, ▲) 2時間煮沸後,  
 (□, ■, ■) 4時間煮沸後,  
 (○, △, □) HPMI/EA(1/3.8)コポリマー ( $\bar{M}_n=1.7 \times 10^4$ ,  $\bar{M}_w=2.9 \times 10^4$ ),  
 (●, ▲, ■) HPMI/n-BuA(1/1.2)コポリマー ( $\bar{M}_n=1.2 \times 10^4$ ,  $\bar{M}_w=2.8 \times 10^4$ ),  
 (●, ▲, ■) HPMI/n-BuA(1/3.6)コポリマー ( $\bar{M}_n=1.1 \times 10^4$ ,  $\bar{M}_w=2.9 \times 10^4$ ).

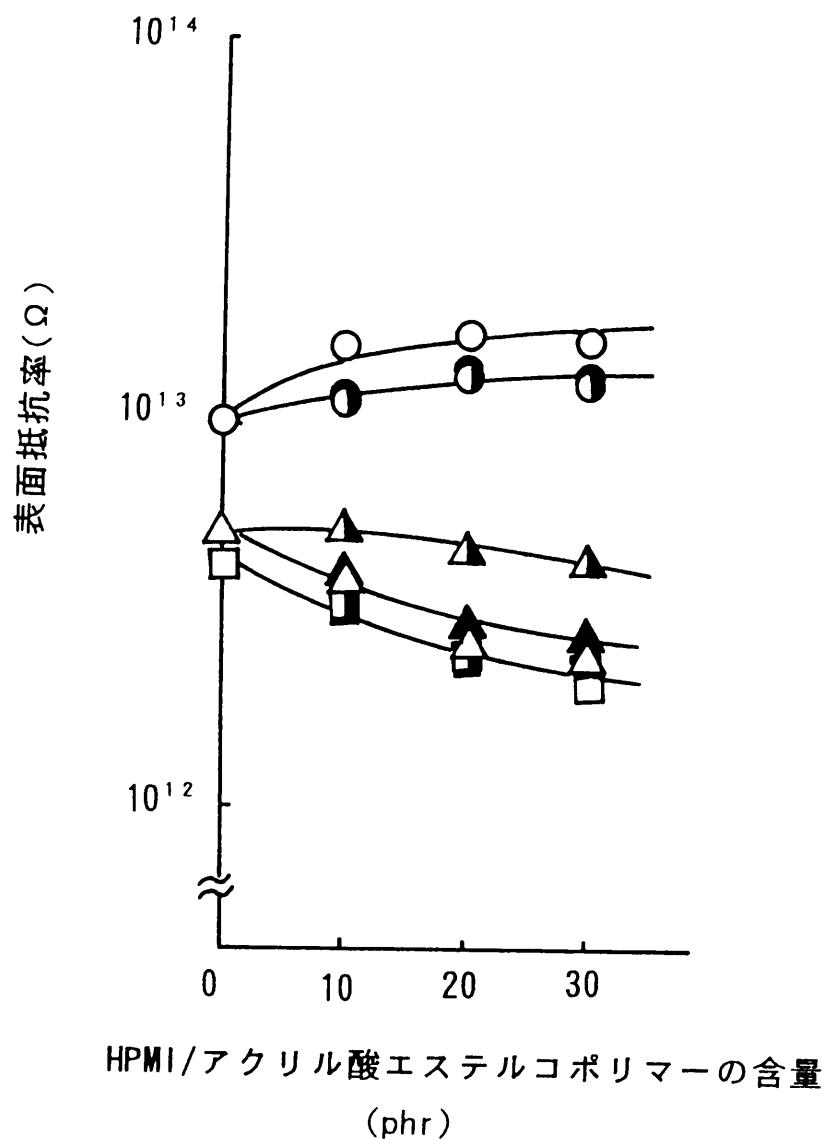


図 4.21 HPMI/アクリル酸エステルコポリマー変性フェノール樹脂硬化物の表面抵抗率

- (○, ●, ●) 煮沸前、(△, ▲, ▲) 2時間煮沸後、  
 (□, ■, ■) 4時間煮沸後、  
 (○, △, □) HPMI/EA(1/3.8)コポリマー ( $\bar{M}_n=1.7 \times 10^4$ ,  $\bar{M}_w=2.9 \times 10^4$ );  
 (●, ▲, ■) HPMI/n-BuA(1/1.2)コポリマー ( $\bar{M}_n=1.2 \times 10^4$ ,  $\bar{M}_w=2.8 \times 10^4$ ),  
 (●, ▲, ■) HPMI/n-BuA(1/3.6)コポリマー ( $\bar{M}_n=1.1 \times 10^4$ ,  $\bar{M}_w=2.9 \times 10^4$ ).



蒸留水で2時間および4時間煮沸した後の変性フェノール樹脂硬化物の吸水率を図4.19に示す[(○) 2時間後、(●) 4時間後]。変性フェノール樹脂硬化物の吸水率はコポリマー含量の増加に伴って増加した。これはコポリマー中の親水性を有するアクリレートおよび五員環イミド構造の増加によるためと考えられる。また、各種変性フェノール樹脂硬化物の間では吸水率の差はほとんど認められなかった。

次に、変性フェノール樹脂硬化物の体積および表面抵抗率のコポリマー含量依存性を図4.20および4.21に示す。また、2時間および4時間煮沸した後の変性フェノール樹脂硬化物の電気抵抗についても同じ図に示す。煮沸前の変性フェノール樹脂硬化物の体積および表面抵抗率はコポリマーの含量が増加するに従って若干向上した。しかし、煮沸することにより吸水した水の影響で変性フェノール樹脂硬化物の体積および表面抵抗率は低下した。

## 4.4 結 言

改質材としてHPMI/*n*-BuAコポリマーを用い、フェノール樹脂硬化物の耐熱性および靱性を同時に向上させるための構造設計を行った。その結果、フェノール樹脂硬化物の曲げ強度を低下させることなく、耐熱性および靱性を同時に向上させるためには、ノボラックとコポリマー中のHPMIユニットがヘキサミンと反応して高度に橋かけした硬化系を形成し、その硬化反応の過程で凝集した主として*n*-BuAユニットからなるミクロドメインがマトリックスである硬化系中に均一に分布し、その分散したドメインの径が小さく、径の大きさの分布が少ない硬化系を設計すること重要であることがわかった。このような硬化系を設計するための改質材としてはモノマー組成がHPMI/*n*-BuA≒1/4で、かつ平均分子量が大きいコポリマーが最も効果的であることがわかった。

## 4.5 参考文献

1. A. Matsumoto, K. Hasegawa, A. Fukuda, K. Ohtsuki, *J. Appl. Polym. Sci.*, **44**, 1547 (1992).
2. L. E. Nielsen 著, 小野木重治 訳, 高分子の力学的性質, ㈱化学同人 発行, p.160 (1966).
3. M. F. Drumn, C. W. H. Dodge, L. E. Nielsen, *Ind. Eng. Chem.*, **48**, 76(1956).
4. 福田明德、長谷川喜一、堀内 光, 高分子論文集, **40**, 329(1983).
5. K. T. Kwei, *J. Polym. Sci.*, A-2, **4**, 943(1966).
6. 村上謙吉 著, レオロジー基礎論, ㈱産業図書, p.137 (1991).
7. 長谷川喜一、福田明德、殿谷三郎、堀内 光, 高分子論文集, **41**, 575 (1984).
8. L. E. Nielsen 著, 小野木重治 訳, 高分子と複合材料の力学的性質, ㈱化学同人 発行, p.133 (1980).
9. 戸村知之、河合信二、魚住英昭, 日本接着学会誌, **27**(9), 375(1991).
10. 例えば、A. Nishioka, et. al., *J. Polym. Sci.*, **62**, S10(1962). F. A. Bovey, *ibid.*, **62**, 197(1962). K. Ito, et. al., *ibid.*, **B3**, 625(1965).
11. 例えば、R. Chujo, et. al., *Polym. J.*, **3**, 670(1972). S. A. Heffner, et. al., *Macromolecules*, **19**, 1628(1986)., **20**, 1701(1987).
12. S. Wang, G. W. Poehlein, *J. Appl. Polym. Sci.*, **49**, 991(1993).

## 第5章 $p$ -ヒドロキシフェニルマレイミド系ポリマーのエポキシ樹脂用硬化剤としての応用

### 5.1 緒 言

エポキシ樹脂はその優れた接着性、機械的、熱的、化学的および電気的性質のため、接着剤、塗料、積層品、注型品、成形品等様々な分野で使用されている。エポキシ樹脂用硬化剤としては酸無水物やアミン系化合物が多く用いられているが、エポキシ樹脂の独壇場である電子工学分野での半導体封止材料、あるいは配線板用レジストインク等には耐熱性や耐湿性が強く要求されるため、硬化剤としてノボラックが多く用いられている<sup>1, 2)</sup>。しかし近年、さらなる用途拡大に伴い、これらの諸物性の向上に加えて、優れた靱性も要求されている。エポキシ樹脂硬化物の耐熱性を向上させるためには、フェノール樹脂同様、以前より、硬化物の橋かけ密度の向上<sup>3)</sup>、主鎖の剛直化<sup>4)</sup>、あるいは嵩高い剛直な側鎖の導入<sup>5)</sup>等の試みがなされている。また、エポキシ樹脂硬化物の靱性を向上させるために、反応性液状ゴム<sup>6-8)</sup>、架橋ゴム<sup>9)</sup>、エラストマーや熱可塑性樹脂<sup>10)</sup>、あるいは芳香族ポリエステル<sup>11)</sup>等による変性が報告されているが、材料価格、成形性、および諸物性のバランスのとれた向上もあわせて、未だ満足のいくものは殆どない。

そこで本章では、フェノール樹脂の耐熱性および靱性向上用改質材として優れた効果があったHPMI系ポリマーを種々の割合でフェノール樹脂中間体であるノボラックと混合し(HPMI系ポリマー変性ノボラック)、これをエポキシ樹脂の硬化剤に用いることによって高性能エポキシ樹脂システムを創製することとした。すなわち、HPMI系ポリマー変性ノボラックをエポキシ樹脂用硬化剤として用い、その硬化挙動、および硬化物物性について検討した。

## 5.2 実 験

### 5.2.1 試薬および樹脂材料

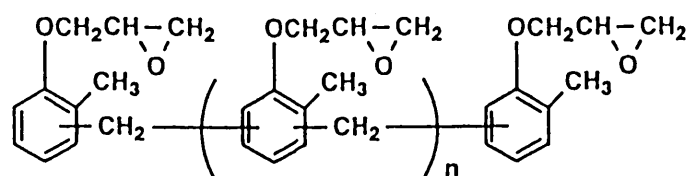
HPMIホモポリマー( $\overline{M}_n=3.8 \times 10^3$ ,  $\overline{M}_w=1.0 \times 10^4$ )、HPMI/St(1/1)コポリマー( $\overline{M}_n=1.6 \times 10^4$ ,  $\overline{M}_w=9.1 \times 10^4$ )、HPMI/*n*-BuA(1/1.1)コポリマー( $\overline{M}_n=1.2 \times 10^4$ ,  $\overline{M}_w=2.8 \times 10^4$ )、およびHPMI/*n*-BuA(1/3.8)コポリマー( $\overline{M}_n=2.7 \times 10^4$ ,  $\overline{M}_w=8.4 \times 10^4$ )はそれぞれ第2章2.2.2項の方法に準じて合成した。ノボラックは旭有機材工業(株)製一般工業用グレード( $\overline{M}_n=8.0 \times 10^2$ ,  $\overline{M}_w=1.5 \times 10^3$ ,  $T_g=35^\circ\text{C}$ )を、エポキシ樹脂は○クレゾールノボラック型エポキシ樹脂(大日本インキ化学(株)製 EPICLON N-665, エポキシ当量: 211,  $\overline{M}_n=7.7 \times 10^2$ ,  $\overline{M}_w=1.7 \times 10^3$ ,  $T_g=29^\circ\text{C}$ )を用いた。また、硬化に伴う材料の収縮を低減し成形品の歪みを少なくするため、および、金型から成形品を離型する際の補強効果のための充填材として溶融シリカ(龍森(株)製粉碎型, 平均径 $15\mu\text{m}$ , 商品名 RD-8)を用いた。エポキシ樹脂および硬化剤系の化学構造を表5.1および5.2に、用いたHPMI系ポリマー、ノボラック、およびエポキシ樹脂の諸物性を表5.3に示す。また、フェニルグリシジルエーテル(PhGE)、フェニルマレイミド(PMI)、フェノール(PhOH)、およびビフェニル(Bi-Ph)はそれぞれ常法により精製して用いた。

### 5.2.2 硬化挙動

HPMI系ポリマー変性ノボラックを硬化剤として用いたエポキシ樹脂のゲル化時間は $150^\circ\text{C}$ にてストロークキュア法(JIS K 6910)に従い測定した。硬化発熱温度は示差走査熱量測定(DSC)(理学電機(株)製 DSC8230B)による硬化発熱曲線の発熱開始温度( $T_i$ )、発熱ピーク温度( $T_p$ )、および発熱終了温度( $T_e$ )を測定した。

本エポキシ樹脂システムの硬化メカニズムは、ノボラック、HPMI系ポリマー、およびエポキシ樹脂のモデル化合物として、それぞれPhOH、HPMI、およびPhGEを用い、さらにHPMIの対照物としてフェノール性水酸基を有しないPMIも用い、以下に示す5種類のモデル反応におけるPhGEの反応率の経時変化をガスクロマトグラフィ(Hewlett Packard(株)製 Series II, カラム: キャピラリー  $0.53\text{mm}$   $\phi \times 25\text{m}$ , 担体: 窒素 $40\text{ml/分}$ , 注入温度 $180^\circ\text{C}$ , オープン温度 $150^\circ\text{C}$ , 検出器温

表 5.1 エポキシ樹脂の化学構造



o-クレゾールノボラック型エポキシ樹脂

エポキシ当量 211

$\bar{M}_n=7.7 \times 10^2$ ,  $\bar{M}_w=1.7 \times 10^3$ ,  $T_g=29^\circ\text{C}$

表 5.2 硬化剤(HPMI系ポリマー変性ノボラック)の化学構造


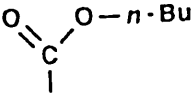
HPMI系ポリマー	ノボラック
  <p>R = , あるいは </p>	

表 5.3 HPMI系ポリマー、ノボラック、およびエポキシ樹脂の諸物性

	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$	T <sub>g</sub> (℃)	10wt%減の 熱分解温度(℃)
HPMIホモポリマー	$3.8 \times 10^3$	$1.0 \times 10^4$	2.6	255	360
HPMI/St(1/1)コポリマー	$1.6 \times 10^4$	$9.1 \times 10^4$	5.7	196	397
HPMI/ <i>n</i> -BuA(1/1.1)コポリマー	$1.2 \times 10^4$	$2.8 \times 10^4$	2.3	135	372
HPMI/ <i>n</i> -BuA(1/3.8)コポリマー	$2.7 \times 10^4$	$8.4 \times 10^4$	3.1	10	368
ノボラック	$8.0 \times 10^2$	$3.5 \times 10^3$	4.4	35	298
エポキシ樹脂	$7.7 \times 10^2$	$1.7 \times 10^3$	2.2	29	345

度180℃、内部標準物質：Bi-Ph)により分析した。すなわち、モデル反応系はPhGE/HPMI(モル比 1/1)、PhGE/PMI(1/1)、PhGE/PMI/PhOH(1/1/1)、PhGE/PhOH(1/1)、およびPhGE/HPMI/PhOH(1/0.5/0.5)の5種類である。なお、モデル反応は180℃にて行い、硬化触媒あるいは促進剤は用いなかった。

### 5.2.3 成形材料の調製と物性測定用試料の作製

エポキシ樹脂、硬化剤として化学量論量のHPMI系ポリマー変性ノボラック、滑剤としてエポキシ樹脂用ワックス(ヘキストジャパン(株)製、モンタン酸エステル系ワックス：エポキシ樹脂に対して1 phr)、および充填材として溶融シリカ(エポキシ樹脂と硬化剤の総量に対して150phr)を熱ロール(100-110℃)を用いて混練し成形材料を作製した。次いで、この成形材料を高周波で予熱した後、トランスファ成形(170℃、100kgf/cm<sup>2</sup>、10分間)により、曲げ特性測定用の矩形試験片(110×12×6mm)、シャルピー衝撃強度測定用の切欠き付き矩形試験片(88×15×15mm)、および吸水率測定用円板状試験片(50mmφ×3mm)を作製した。ただし、硬化剤としてノボラックのみを用いた系では硬化反応の進行が極端に遅かったため、この系に限り、硬化促進剤として2-エチル-4-メチルイミダゾール(EMI)(エポキシ樹脂に対して1 phr)を添加した。さらに、動的粘弾性挙動および破壊靱性値測定用の試験片はすべて硬化促進剤および充填材未添加系のものを、熱ロール(100-110℃)により混練し、さらに圧縮成形(170℃、100kgf/

cm<sup>2</sup>、10分間)により作製した。作製した試験片はすべて、170℃にて2時間さらに190℃にて4時間、後硬化を行った。

## 5.2.4 エポキシ樹脂硬化物の評価方法

硬化物の曲げ強度、曲げ弾性率、衝撃強度、および熱分解開始温度は第3章3.2.5項に示したのと同じ条件で測定した。動的粘弾性挙動および破壊靱性値( $K_{Ic}$ )は第4章4.2.5項と同じ条件で測定した。

## 5.3 結果ならびに考察

### 5.3.1 硬化挙動

表5.4にHPMI系ポリマー変性ノボラックを硬化剤として用いたエポキシ樹脂の硬化挙動を示す。その結果、いずれのHPMI系ポリマー変性ノボラックを硬化剤として用いても、エポキシ樹脂のゲル化時間は硬化剤中のHPMI系ポリマーの含量が増加するに従って短くなった。

DSCによる硬化発熱曲線の発熱開始温度( $T_i$ )および発熱ピーク温度( $T_p$ )も、いずれのHPMI系ポリマー変性ノボラックを硬化剤として用いても、硬化剤中のHPMI系ポリマーの含量が増加するに従って低下した。以上の結果より、硬化剤中のHPMI系ポリマーによりエポキシ樹脂の硬化反応が促進されていることがわかった。これらの結果は、HPMI系ポリマー変性ノボラックがエポキシ樹脂用硬化剤として、硬化挙動、作業性などの点から有用性が高いことを示すものである。

以上の結果を確認するため、これらのHPMI系ポリマーの硬化促進作用のメカニズムを、ノボラック、HPMI系ポリマー、およびエポキシ樹脂のモデル化合物として、それぞれPhOH、HPMI、およびPhGEを用いて、以下に示すモデル反応により検討した：(1) PhGE/HPMI, (2) PhGE/PMI, (3) PhGE/PMI/PhOH, (4) PhGE/PhOH, (5) PhGE/HPMI/PhOH。モデル反応におけるPhGEの反応率の経時変化をガスクロマトグラフィにより測定した。結果を図5.1に示す。一般にエポキシ基は酸あ

るいは塩基触媒によって開環重合することが知られている<sup>1,2)</sup>。しかし、PhGE/PMI系においてPhGEの消費がほとんど認められなかったことから、3級アミンの一種であるPMIのマレイミド環窒素はPhGEの開環重合を促進しないことがわかった。また、エポキシ基はアミン系や酸無水物系等の触媒存在下、フェノール性水酸基と開環付加反応することが知られているが<sup>1,2)</sup>、無触媒下では図5.1のPhGE/PhOH系の反応結果に示すように、PhGEの消失速度は非常に遅かった。ところが、PhGE/HPMI系においては、PhGEの消費が非常に速やかに進行した。

表 5.4 HPMI系ポリマー変性ノボラック硬化型エポキシ樹脂の硬化挙動

硬化剤	硬化剤中のHPMI系 ポリマーの含量(wt%)	ゲル化時間 <sup>a)</sup> (分)	Ti <sup>b)</sup> (℃)	Tp <sup>c)</sup> (℃)	Te <sup>d)</sup> (℃)
HPMIホモポリマー変性ノボラック	0	>60	142	223	262
	25	15.7	124	198	269
	50	6.6	114	190	275
	75	— <sup>e)</sup>	103	180	266
	100	— <sup>e)</sup>	96	164	274
HPMI/St(1/1)コポリマー変性 ノボラック	25	16.8	137	200	269
	50	11.6	135	188	276
	75	— <sup>e)</sup>	133	188	264
	100	— <sup>e)</sup>	129	188	262
HPMI/ <i>n</i> -BuA(1/1.1)コポリマー 変性ノボラック	25	14.8	121	207	261
	50	6.3	109	199	272
	75	2.8	105	193	271
	100	2.3	92	189	274
HPMI/ <i>n</i> -BuA(1/3.8)コポリマー 変性ノボラック	25	25.3	130	207	263
	50	12.1	129	199	264
	75	11.5	130	194	257
	100	7.7	128	195	263

a) 測定温度:150℃

b) DSC測定による硬化発熱曲線の硬化開始温度

c) DSC測定による硬化発熱曲線の硬化ピーク温度

d) DSC測定による硬化発熱曲線の硬化終了温度

e) 150℃ではゴム状態で測定不能



また、PhGE(1mol)/PhOH(1mol)の系のPhOH 0.5molをHPMI 0.5molに代えることにより(PhGE(1mol)/HPMI(0.5mol)/PhOH(0.5mol))、PhGEの反応速度は大きく向上した。これらの理由として、マレイミド基の電子吸引効果により、HPMIの酸性度( $pK_a=7.9$ , 25℃)がPhOHの酸性度( $pK_a=9.9$ , 25℃)より強いため、エポキシ基の $\alpha$ -炭素との相互作用が大きくなったためと考えられる。

一般にノボラック硬化型エポキシ樹脂には、硬化反応を促進し、成形サイクルを短くするために、通常、三級アミンやイミダゾール類などの硬化促進剤が用いられている<sup>13, 14)</sup>。しかし、以上の結果より、HPMI系ポリマー変性ノボラックをエポキシ樹脂の硬化剤として用いた場合、HPMI系ポリマーの硬化促進効果により硬化促進剤を用いなくともエポキシ樹脂の硬化反応が速やかに進行することがわかった。

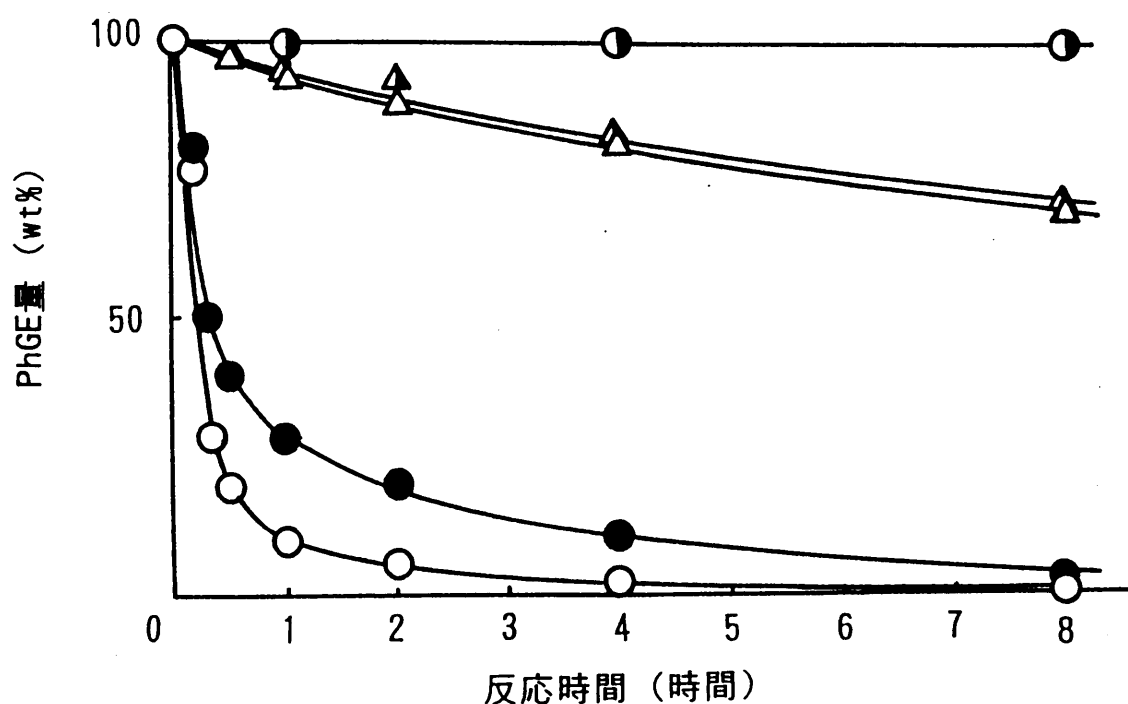


図 5.1 モデル反応におけるフェニルグリシジルエーテル(PhGE)量の経時変化

- PhGE(1mol)/HPMI(1mol)
- ◐ PhGE(1mol)/PMI(1mol)
- △ PhGE(1mol)/PMI(1mol)/PhOH(1mol)
- △ PhGE(1mol)/PhOH(1mol)
- PhGE(1mol)/HPMI(0.5mol)/PhOH(0.5mol)

### 5.3.2 エポキシ樹脂硬化物の耐熱性

HPMI系ポリマー変性ノボラックを硬化剤として用いたエポキシ樹脂硬化物の耐熱性を動的粘弾性測定による $\tan \delta$ の主ピーク温度( $T_g$ )<sup>15)</sup>により検討した。なお、動的粘弾性測定用エポキシ樹脂硬化物は充填材未添加系を用いた。代表例として、HPMI/*n*-BuA(1/1.1)コポリマー変性ノボラックを硬化剤として用いたエポキシ樹脂硬化物の動的粘弾性挙動を図5.2に示す。その結果、硬化物の

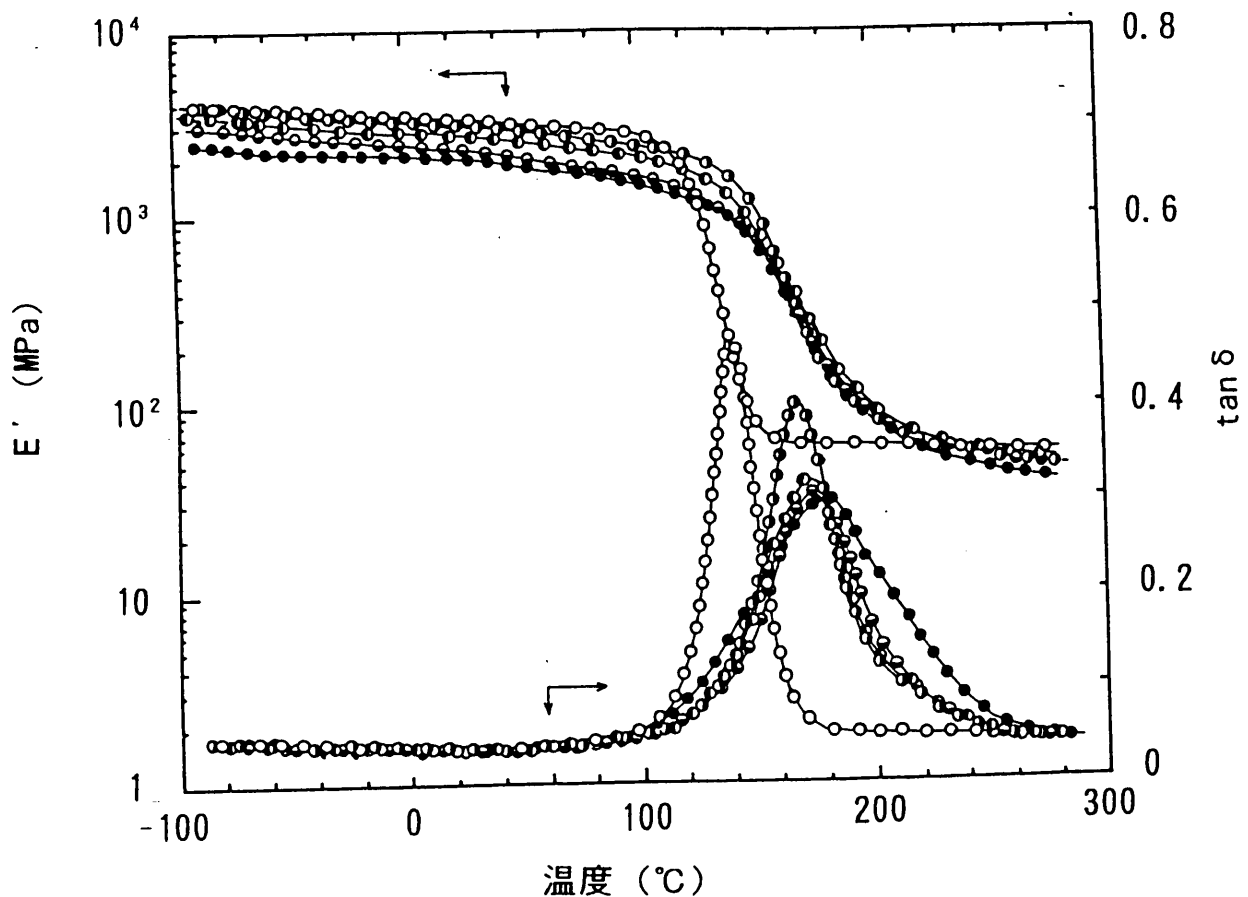


図 5.2 HPMI/*n*-BuA(1/1.1)コポリマー変性ノボラックを硬化剤として用いたエポキシ樹脂硬化物の動的粘弾性挙動（充填剤未添加系）

- 硬化剤中のコポリマー含量：0wt%
- ◐ 硬化剤中のコポリマー含量：25wt%
- 硬化剤中のコポリマー含量：50wt%
- ◑ 硬化剤中のコポリマー含量：75wt%
- 硬化剤中のコポリマー含量：100wt%

T<sub>g</sub>に起因する大きな緩和が1つあり、硬化剤中のコポリマー含量が増加するに従って硬化物のT<sub>g</sub>は上昇した。この理由として、HPMI/*n*-BuA(1/1.1)コポリマーはノボラックよりT<sub>g</sub>が高く、10倍以上大きな平均分子量を有し、かつエポキシ樹脂と反応し三次元網目構造体に組込まれる<sup>16)</sup>ため、ノボラックのみを硬化剤として用いた系と比べて、ゲル形成時における分子のエンタングルメントが多くなり、結果的に橋かけ密度の高い硬化系が形成されるためと考えられる。

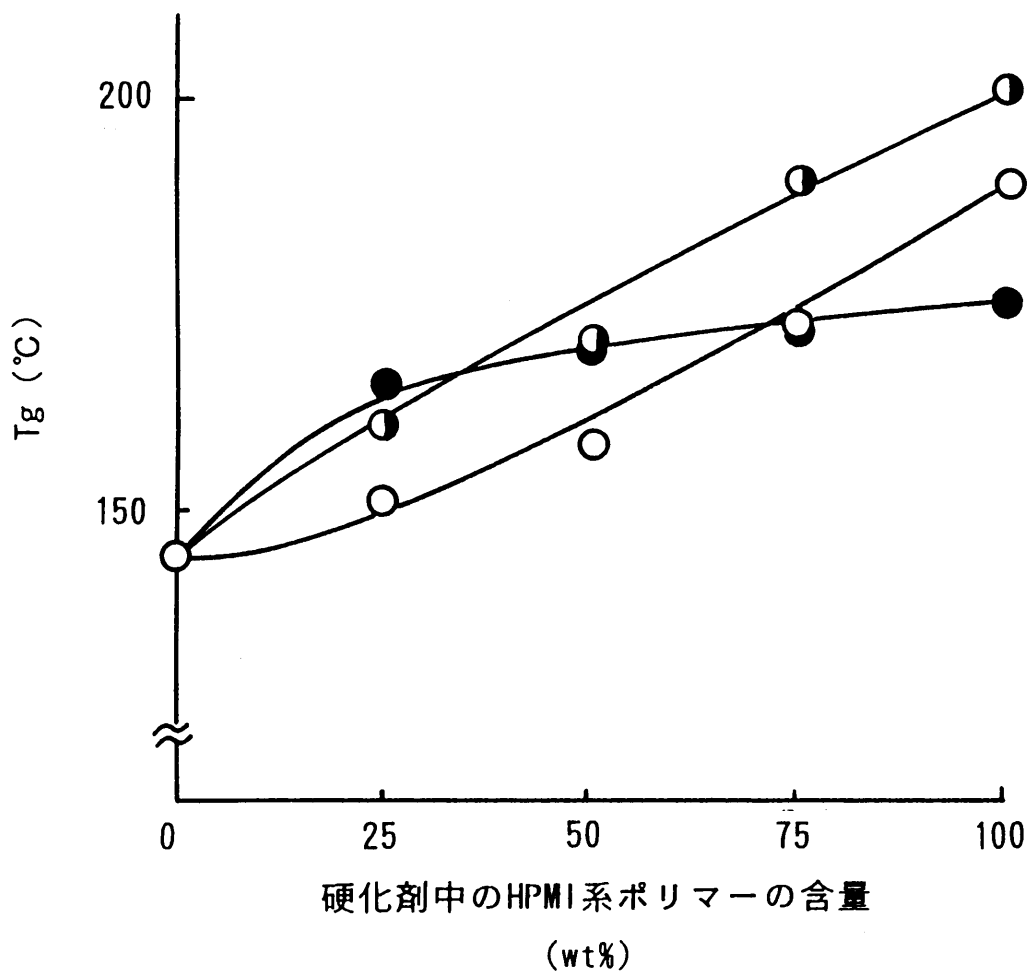


図 5.3 HPMI系ポリマー変性ノボラックを硬化剤として用いたエポキシ樹脂硬化物のT<sub>g</sub> (充填剤未添加系)

- HPMIホモポリマー変性ノボラック
- ◐ HPMI/St(1/1.1)コポリマー変性ノボラック
- HPMI/*n*-BuA(1/1.1)コポリマー変性ノボラック

図5.3に種々のHPMI系ポリマーで変性したノボラックを硬化剤として用いた硬化物の動的粘弾性測定より求めたT<sub>g</sub>を示す。その結果、硬化剤中のHPMI系ポリマーの含量が増加するに従って硬化物のT<sub>g</sub>は上昇した。その程度は硬化剤の改質材としてHPMI/St(1/1)コポリマーを用いた系が最も優れていた。

一方、HPMI/*n*-BuA(1/3.8)コポリマー変性ノボラックを硬化剤として用いたエポキシ樹脂硬化物の動的粘弾性挙動を図5.4に示す。その結果、本硬化系には二つの大きな緩和が現われた。80℃近辺の緩和は主としてコポリマーに起因する硬化系の緩和で、190℃近辺の緩和は主としてノボラックに起因する硬化系の緩和と考えられ、ノボラックのみを硬化剤とした硬化物の緩和より高温側に現われた。これらの硬化系は硬化促進剤を使用していないため、ノボラックのみを硬化剤として用いた系では、橋かけが密でないため比較的低温側に緩和が現われたものと思われる。しかし、HPMI/*n*-BuA(1/3.8)コポリマー変性ノボラックを硬化剤として用いた系では、分子量の大きいコポリマー成分の一部がノボラックとの硬化系に組込まれ、ゲル間のエンタングルメントが多くなり、橋かけ密度が上昇したため、緩和が高温側にシフトしたと考えられる。

次に、HPMI系ポリマー変性ノボラックを硬化剤として用いたエポキシ樹脂硬化物の10wt%減少時の熱分解温度を図5.5に示す。その結果、硬化剤中のHPMI系ポリマーの含量が増加するに従ってエポキシ樹脂硬化物の熱分解開始温度は若干低下したが、この熱分解開始温度は硬化物のT<sub>g</sub>の2倍以上の高温であり、かつ350℃以上であることから、実用上なんら問題ないと思われる。

以上の結果、硬化剤としてHPMIホモポリマー、HPMI/St(1/1)コポリマー、あるいはHPMI/*n*-BuA(1/1.1)コポリマー変性ノボラックを用いたエポキシ樹脂硬化物の熱分解開始温度(化学的耐熱性)は未変性ノボラック硬化型エポキシ樹脂硬化物のそれより若干劣るものの、物理的耐熱性は硬化剤中のHPMI系ポリマーの含量が増加するに従って向上した。

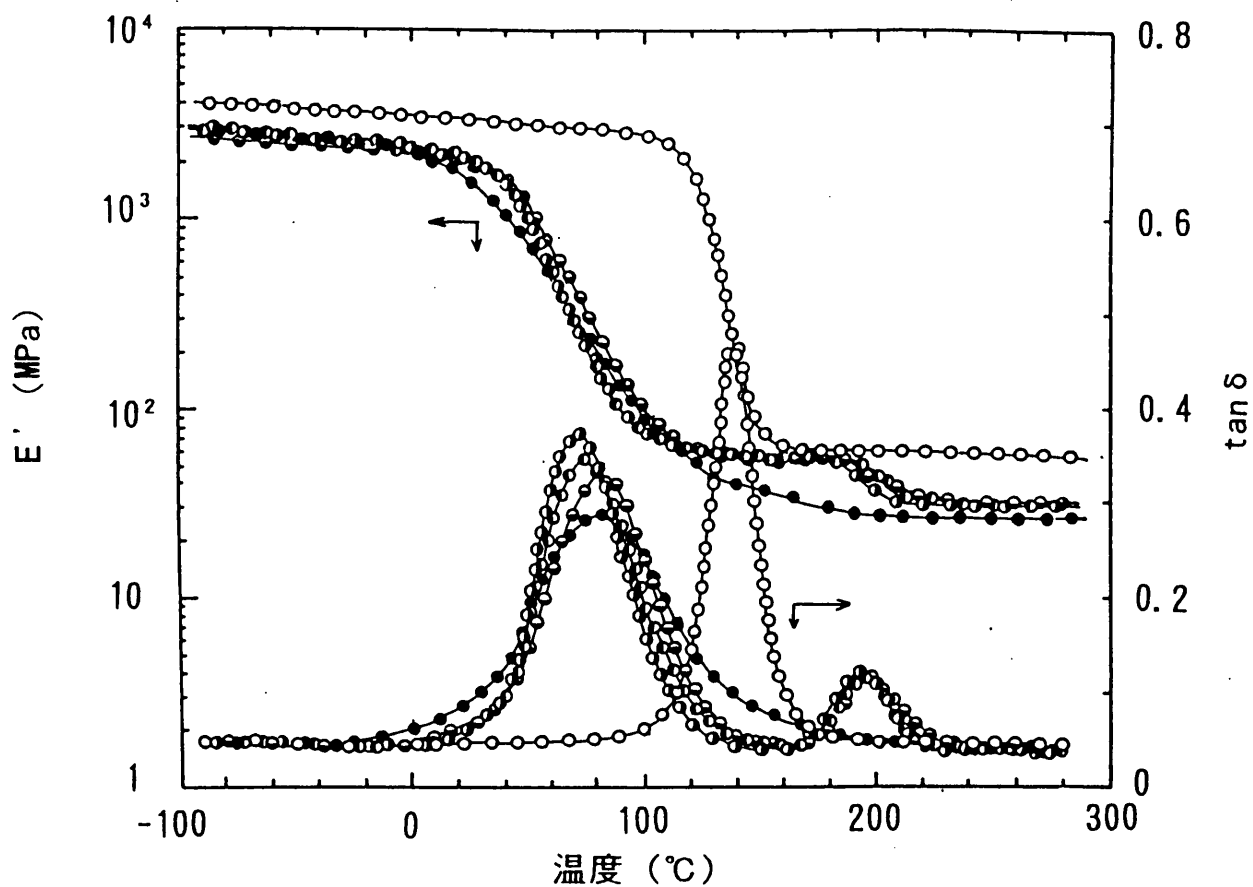


図 5.4 HPMI/n-BuA(1/3.8)コポリマー変性ノボラックを硬化剤として用いたエポキシ樹脂硬化物の動的粘弾性挙動（充填剤未添加系）

- 硬化剤中のコポリマー含量：0wt%
- ◐ 硬化剤中のコポリマー含量：25wt%
- ◑ 硬化剤中のコポリマー含量：50wt%
- ◒ 硬化剤中のコポリマー含量：75wt%
- 硬化剤中のコポリマー含量：100wt%

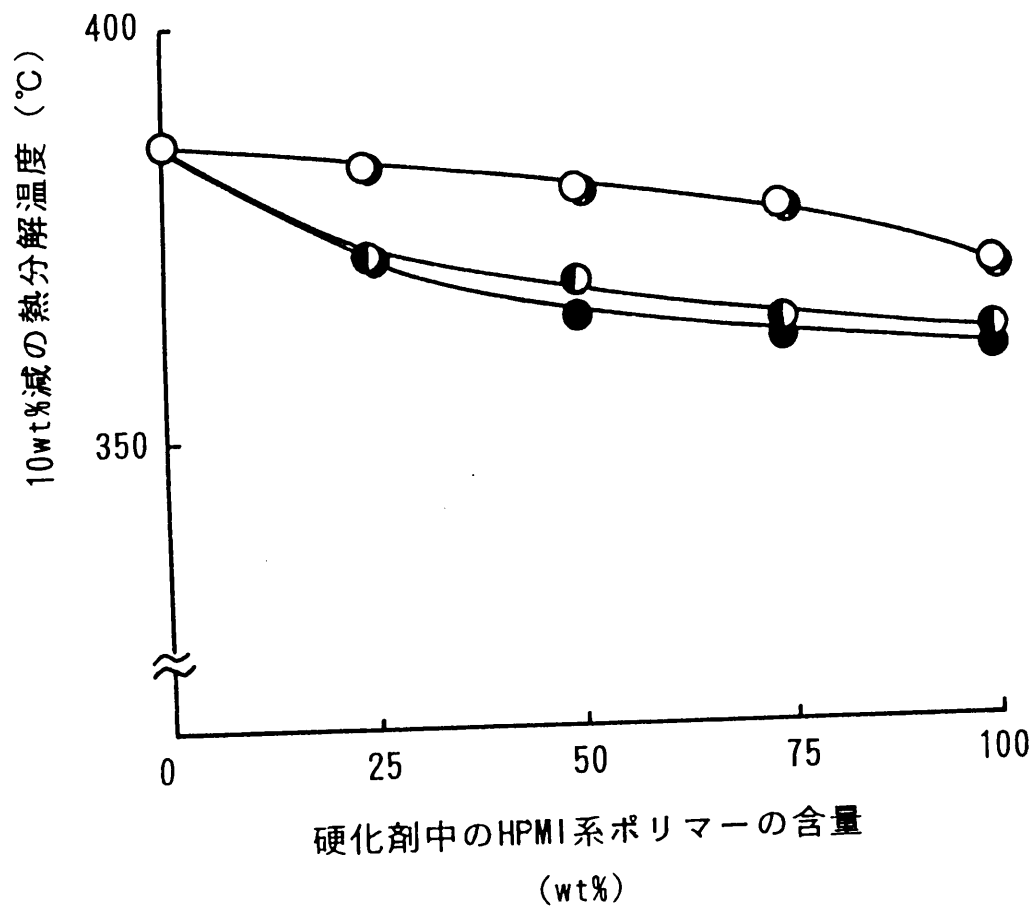


図 5.5 HPMI系ポリマー変性ノボラックを硬化剤として用いたエポキシ樹脂硬化物の熱分解温度（充填剤未添加系）

- HPMIホモポリマー変性ノボラック
- ◐ HPMI/St(1/1.1)コポリマー変性ノボラック
- ◑ HPMI/n-BuA(1/1.1)コポリマー変性ノボラック
- HPMI/n-BuA(1/3.8)コポリマー変性ノボラック

### 5.3.3 エポキシ樹脂硬化物の機械的性質

図5.6にHPMI系ポリマー変性ノボラックを硬化剤として用いたエポキシ樹脂硬化物の曲げ強度および曲げ弾性率を示す。その結果、曲げ強度は未変性ノボラック硬化型エポキシ樹脂と近似した値を示した。一方、曲げ弾性率は硬化剤としてHPMI/*n*-BuAコポリマー(1/3.8)変性ノボラックを用いた系で、その含量が増加するに従って低下した。これはHPMI/*n*-BuA(1/3.8)コポリマー変性ノボラックで硬化したエポキシ樹脂硬化物の動的粘弾性挙動の結果からも明らかのように、室温近辺で主としてコポリマー成分に由来する硬化系のゆらぎが始まっているためと考えられる。

図5.7および5.8にHPMI系ポリマー変性ノボラックを硬化剤として用いたエポキシ樹脂硬化物のシャルピー衝撃強度および破壊靱性値( $K_{Ic}$ )をそれぞれ示す。その結果、硬化物のシャルピー衝撃強度は硬化剤中のHPMI系ポリマーの含量が増加するに従って向上し、特に、HPMI/*n*-BuA(1/3.8)コポリマー変性ノボラックを硬化剤として用いた系では他の系より大きく向上した。これも、主としてコポリマー成分に由来する硬化系のゆらぎが室温近辺で始まっているため、他の系より衝撃エネルギーが多く吸収されるためと考えられ、図5.6に示すように、硬化剤中のHPMI/*n*-BuA(1/3.8)コポリマーの含量が増加するに従って曲げ弾性率が低下したことと対応している。

また、硬化物の破壊靱性値( $K_{Ic}$ )もHPMI/*n*-BuAコポリマーを用いた系が他のHPMI系ポリマーを用いた系よりも優れており、特に、HPMI/*n*-BuA(1/3.8)コポリマー変性ノボラックを硬化剤として用いた系では、上述した衝撃強度向上と同じ理由で向上し、未変性ノボラック硬化型エポキシ樹脂の約1.8倍の値を示した。また、HPMI/*n*-BuA(1/1.1)コポリマー変性ノボラックを硬化剤として用いた系でも、コポリマー含量が約25wt%のとき未変性ノボラック硬化型エポキシ樹脂の約1.4倍の値を示した。

以上の結果、HPMI/*n*-BuA(1/1.1)コポリマー含量が約25wt%の変性ノボラックを硬化剤として用いた場合、エポキシ樹脂の耐熱性および靱性がバランスよく同時に向上することがわかった。

エポキシ樹脂硬化物の耐熱性および靱性を同時にさらに向上させるための構造設計を第4章で述べたフェノール樹脂硬化物の結果をふまえて考えると、ノボラックおよびコポリマー中のHPMIセグメントの両者によりエポキシ樹脂が高

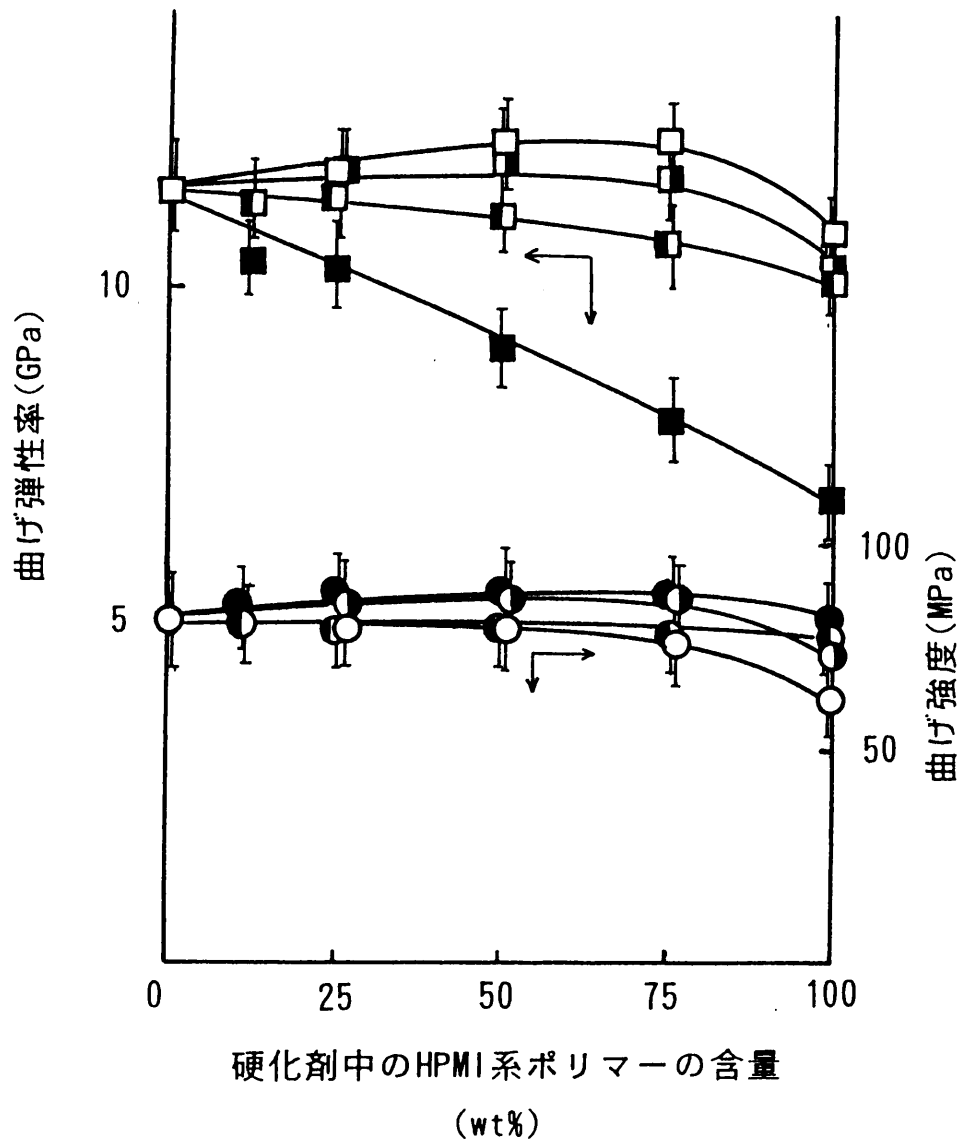


図 5.6 HPMI系ポリマー変性ノボラックを硬化剤として用いたエポキシ樹脂硬化物の曲げ特性

- , □ HPMIホモポリマー変性ノボラック
- , ■ HPMI/St(1/1.1)コポリマー変性ノボラック
- ◐, ◑ HPMI/n-BuA(1/1.1)コポリマー変性ノボラック
- , ■ HPMI/n-BuA(1/3.8)コポリマー変性ノボラック



度に橋かけした硬化系を形成し、この硬化反応の過程で主としてコポリマー中の *n*-BuA ユニットの凝集が誘発され、マトリックスである硬化系中にミクロドメインを形成することが必要である。このようなエポキシ樹脂硬化物を設計するためには、例えば触媒等を用いてエポキシ樹脂とノボラックとの反応速度を促進し、エポキシ樹脂、ノボラック、およびHPMIユニットが高度に橋かけした同一硬化系を形成させるための工夫が必要であると考えられる。

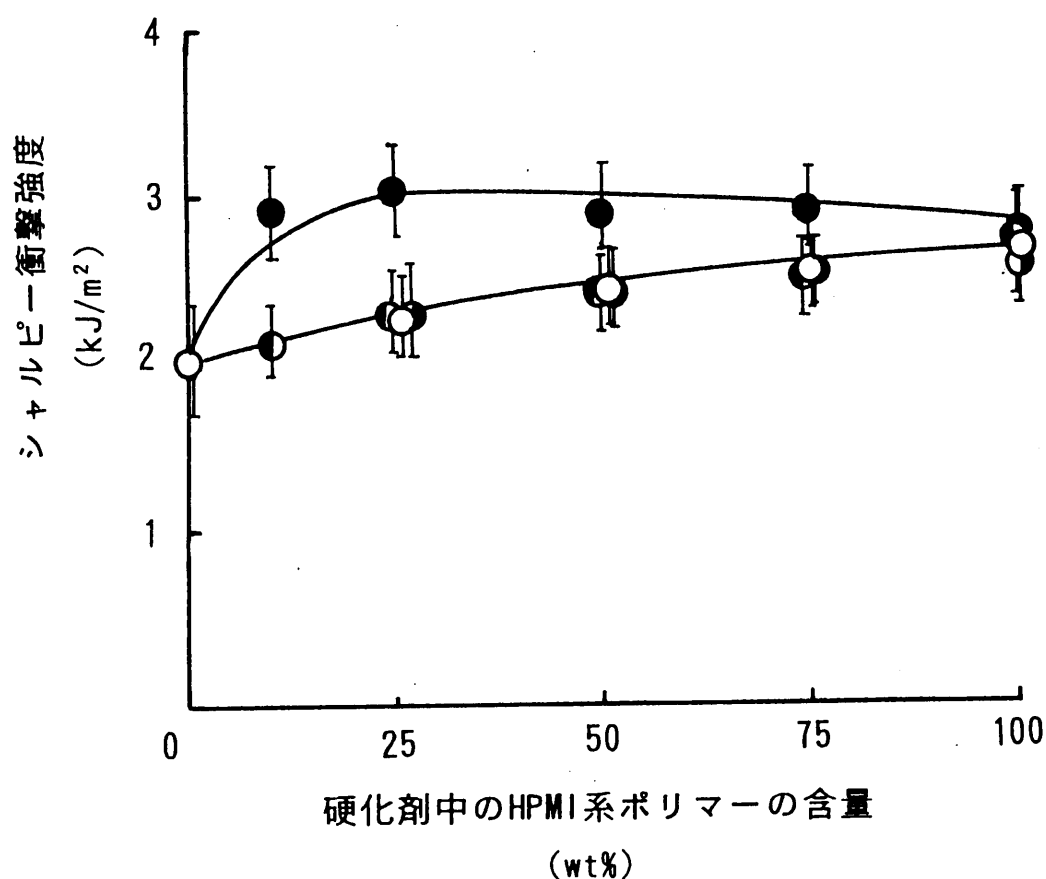


図 5.7 HPMI系ポリマー変性ノボラックを硬化剤として用いたエポキシ樹脂硬化物のシャルピー衝撃強度

- HPMIホモポリマー変性ノボラック
- ◐ HPMI/St(1/1.1)コポリマー変性ノボラック
- ◑ HPMI/*n*-BuA(1/1.1)コポリマー変性ノボラック
- HPMI/*n*-BuA(1/3.8)コポリマー変性ノボラック

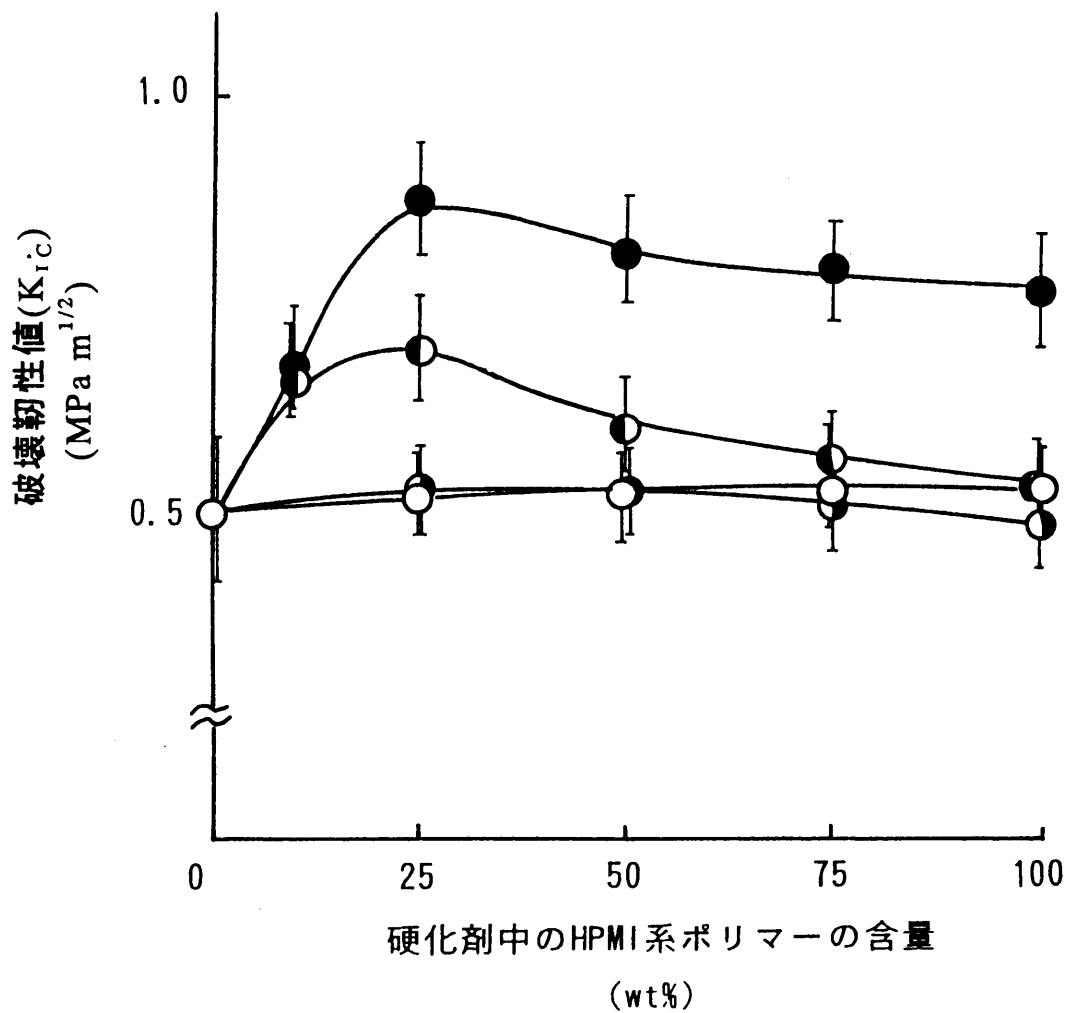


図 5.8 HPMI系ポリマー変性ノボラックを硬化剤として用いた  
エポキシ樹脂硬化物の破壊靱性値( $K_{1c}$ ) (充填剤未添加系)

- HPMIホモポリマー変性ノボラック
- ◐ HPMI/St(1/1.1)コポリマー変性ノボラック
- ◑ HPMI/n-BuA(1/1.1)コポリマー変性ノボラック
- HPMI/n-BuA(1/3.8)コポリマー変性ノボラック

### 5.3.4 エポキシ樹脂硬化物の耐水性

上述してきたエポキシ樹脂硬化物を半導体封止材料等の電子工業分野に応用するためには、硬化物物性として耐熱性および靱性に加えて耐水性も向上することが望ましい。そこで、本硬化系の吸水率について検討した。

図5.9にHPMI/*n*-BuAコポリマー変性ノボラックを硬化剤として用いたエポキシ樹脂硬化物の吸水率を示す。その結果、硬化剤中のHPMI/*n*-BuAコポリマーの

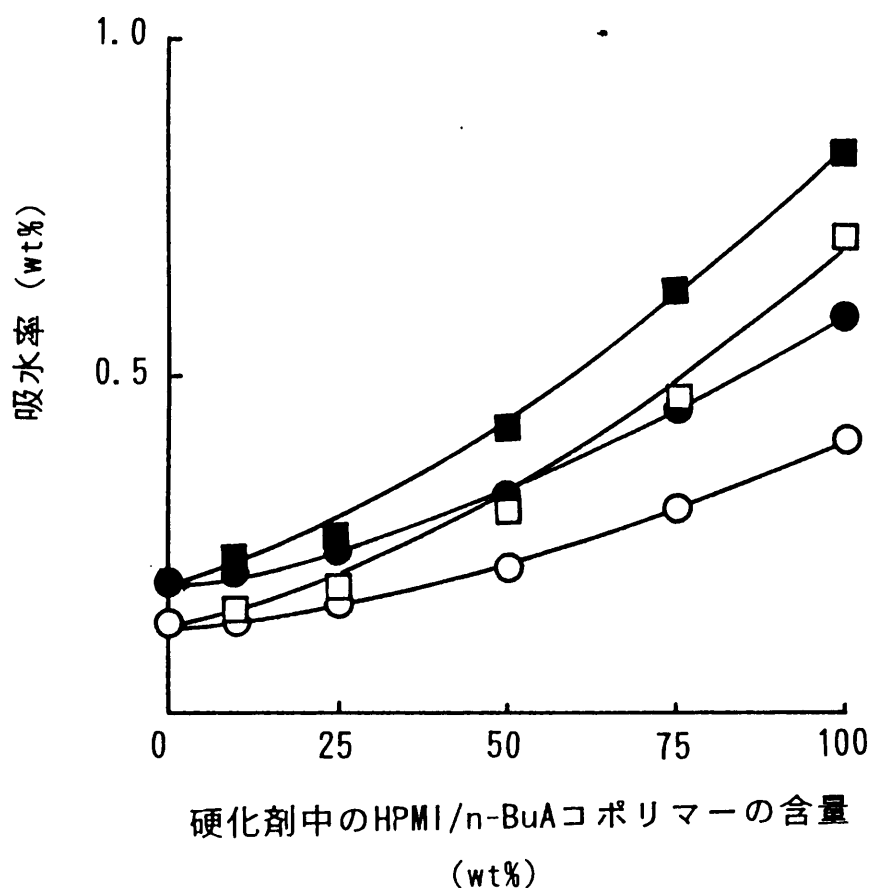


図 5.9 HPMI/*n*-BuAコポリマー変性ノボラックを硬化剤として用いたエポキシ樹脂硬化物の吸水率

硬化剤	2時間煮沸	4時間煮沸
HPMI/ <i>n</i> -BuA(1/1.1)コポリマー変性ノボラック	○	●
HPMI/ <i>n</i> -BuA(1/3.8)コポリマー変性ノボラック	□	■

含量が増加するに従って、また煮沸時間が長くなるに従って硬化物の吸水率は増加した。また、HPMI/*n*-BuA(1/3.8)コポリマー変性ノボラックを用いた系の方が吸水率が大きくなった。これらはHPMI/*n*-BuAコポリマー中のカルボキシル基の親水効果によるものと考えられる。

一般にエポキシ樹脂は多官能化し橋かけ密度を上げることによりTgは高くなるが、それに比例して吸水率が増加する。また、エポキシ樹脂に疎水基を導入することにより、吸水率は低下するが架橋密度が低下して耐熱性が低下するという欠点がある<sup>17)</sup>。近年、エポキシ樹脂の主鎖構造にナフタレン骨格やビフェニル骨格のような剛直な骨格を導入し、エポキシ樹脂の耐熱性および耐水性を同時に向上させることが行われている<sup>18)</sup>。しかし、これらの剛直な骨格を有するエポキシ樹脂は高軟化点および高粘度のため半導体封止材料等への応用には問題があった。

### 5.3.5 疎水性ノボラックを硬化剤としたエポキシ樹脂硬化物

本章の硬化剤系においてはHPMI系ポリマー変性フェノールノボラックを用いたが、フェニル核に疎水性であるメチル基が3つ導入された2,3,5-トリメチルフェノール(TMP)からなるノボラックをフェノールノボラックに替えて用いると、より高性能な系が期待できる。そこで著者は、エポキシ樹脂用硬化剤として、TMPノボラックを合成し、*o*-クレゾールノボラック型エポキシ樹脂硬化物の耐熱性および耐水性の向上をはかった<sup>19)</sup>。その結果、表5.5に示すようにTMPノボラック硬化型エポキシ樹脂硬化物は、*o*-クレゾールノボラック硬化型エポキシ樹脂硬化物と比べて、吸水率が低く、吸水後の体積抵抗率が高く、かつ耐熱性にも優れていた。これらはTMPのメチル基による疎水効果および主鎖の剛直化に起因すると考えられる。

表 5.5 各種ノボラック硬化型エポキシ樹脂の耐水性および耐熱性

エポキシ樹脂	吸水率(wt%) <sup>a)</sup>			体積抵抗率( $\times 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ )				Tg (℃)	10wt%減の 温度 (℃)
	2	8	48	煮沸前	2	8	48		
	(時間後)				(時間後)				
I	0.6	0.9	1.0	38	7.5	7.0	6.0	216	363
II	0.8	1.4	1.5	36	6.5	4.6	4.2	179	380

I : TMPノボラック硬化型エポキシ樹脂

II :  $\alpha$ -クレゾールノボラック硬化型エポキシ樹脂

a) 120℃にて煮沸

これらの結果から、HPMI系ポリマー変性ノボラックの耐水性を向上させる手段として、ノボラックとしてフェノールノボラックに代えて疎水性を有するTMPノボラックを用いると効果があることが示唆された。

## 5.4 結 言

HPMI系ポリマー変性ノボラックをエポキシ樹脂用硬化剤として用いた。すなわち、ノボラックに種々の割合でHPMI系ポリマーを混合し、これをエポキシ樹脂用硬化剤として用いた場合の硬化挙動および硬化物物性について検討した。

まず、HPMI系ポリマー変性ノボラックを硬化剤として用いたエポキシ樹脂の硬化挙動をストロークキュア法、DSCを用いた硬化発熱挙動、およびモデル化合物を用いた反応により検討した。その結果、5員環イミド基の電子吸引効果によりHPMIの酸性度( $\text{p}K_{\text{a}}=7.9$ , 25℃)がPhOHの酸性度( $\text{p}K_{\text{a}}=9.9$ , 25℃)より大きいため、ノボラック中のフェノール性水酸基よりHPMI系ポリマー中のフェノール性水酸基の方がエポキシ樹脂基の $\alpha$ -炭素との相互作用が大きくなり、エポキシ樹脂の硬化反応が特に硬化促進剤を用いなくとも速やかに進行することがわかった。

次に、HPMI系ポリマー変性ノボラックを硬化剤としたエポキシ樹脂硬化物の

諸物性を検討した。HPMI系ポリマーとしてHPMIホモポリマー、HPMI/St(1/1)コポリマー、およびHPMI/*n*-BuA(1/1.1)コポリマーを用いた場合、いずれのHPMI系ポリマーを用いても硬化剤中のHPMI系ポリマーの含量が増加するに従って硬化物の耐熱性は向上した。この理由として、これらのHPMI系ポリマーはノボラックよりT<sub>g</sub>が高く、10倍以上大きな平均分子量を有し、かつエポキシ樹脂と反応し三次元網目構造体に組込まれるため、ノボラックのみを硬化剤として用いた系と比べて、ゲル形成時における分子のエンタングルメントが多くなり、結果的に橋かけ密度の高い硬化系が形成されるためと考えられる。しかし、HPMI/*n*-BuA(1/3.8)コポリマー変性ノボラックを硬化剤として用いたエポキシ樹脂硬化物は、主としてコポリマー成分に由来する硬化系の緩和が80℃近辺にあるため、ノボラック硬化型エポキシ樹脂よりも耐熱性が劣った。

硬化物の曲げ強度は、いずれのHPMI系ポリマーを硬化剤として用いてもノボラック硬化型エポキシ樹脂とほとんど同等の値を示した。また、硬化物の衝撃強度および破壊靱性値(K<sub>IC</sub>)は、HPMI/*n*-BuAコポリマーを硬化剤として用いた場合、未変性ノボラックを硬化剤として用いた系よりも優れており、特に、HPMI/*n*-BuA(1/3.8)コポリマー変性ノボラックを硬化剤として用いたエポキシ樹脂硬化物が優れていた。これは、主としてHPMI/*n*-BuA(1/3.8)コポリマーに由来する硬化系のゆらぎが室温近辺で始まっているため、他の硬化物より衝撃エネルギーを多く吸収するためと考えられる。

以上の結果、HPMI/*n*-BuA(1/1.1)コポリマー含量が約25wt%の変性ノボラックを硬化剤として用いた場合、エポキシ樹脂硬化物の耐熱性および靱性がバランスよく同時に向上することがわかった。

## 5.5 参考文献

1. C.A.May, *Epoxy Resins — Chemistry and Technology*, 2nd Edition, New York, Marcel Dekker, Inc., 1988, p.315.
2. N.Kinjo, M.Ogata, K.Nishi, I.Kaneda, *Adv. Polym. Sci.*, **88**, 1(1989).

3. 尾形正次、河田達男、金城徳幸, 高分子論文集, 44, 193(1987).
4. E.Rubinstein, B.Fu, J.Queckborner, R.Brunner, *36th International SAMPE Symposium Prep.* April 15-18(1991) p.1383.
5. R.J.Marchetti, N.Z.Sanjana, E.Elikan, *US Pat.*, 4,623,578(1986).
6. T.L.Manzione, K.L.Gillham, A.C.McPhherson, *J. Appl. Polym. Sci.*, 26, 907(1985).
7. P.Baelet, P.J.Pascault, H.Sautereau, *ibid.*, 30, 2955(1985).
8. D.Verchere, H.Sautereau, P.J.Pascault, *ibid.*, 41, 467(1990).
9. 捫垣和美, プラスチックス, 43, (11), 139(1992).
10. R.A.Person, A.F.Yee, *J. Mater. Sci.*, 21, 2475(1986).
11. T.Iijima, M.Tomoi, T.Tochimoto, H.Kakiuchi, *J. Appl. Polym. Sci.*, 43, 463(1991).
12. L.Shechter, J.Wynstra, *Ind. Eng. Chem.*, 48, (1) 86 (1956).
13. A.P.Sasidharen, B.P.Latha, R.Ramaswamy, *J. Appl. Polym. Sci.*, 41, 151 (1990).
14. C.A.May, *Epoxy Resins — Chemistry and Technology*, 2nd Edition, New York, Marcel Dekker, Inc., 1988, p.481.
15. K.T. Kwei, *J. Polym. Sci., A-2*, 4, 943(1986).
16. A.Matsumoto, K.Hasegawa, A.Fukuda, *Polym. Int.*, 28, 173(1992).
17. M.Shimbo, M.Ochi, K.Arai, *J. Coat. Tech.*, 57, 93(1985).
18. 越智光一、坪井卓己、景山洋行、新保正樹, 日本接着協会誌, 25, 222 (1989).
19. 松本明博、長畑 滋、長谷川喜一、福田明德, 熱硬化性樹脂, 13, 11 (1992).

## 第 6 章 総 論

フェノール樹脂は機械的性質、耐熱・耐寒性、寸法安定性、電気絶縁性、成形加工性、難燃性に優れ、かつ、低発煙性であり、さらに、これらの諸物性がバランス良く優れているわりには比較的安価であるので、日用雑貨から工業材料に至る幅広い分野で賞用されている。しかし、フェノール樹脂には他の熱硬化性樹脂にも共通のことであるが、脆い、すなわち靱性に劣るという欠点がある。近年の高度技術化社会において、当該樹脂の需要をさらに拡大させるためには、本樹脂のさらなる高性能化、特に靱性の向上が必要とされている。そこでこの靱性を改良することを目的として従来、フェノール樹脂中間体であるノボラックの高分子量化、あるいはポリ-*p*-ビニルフェノールの利用が試みられているが、曲げ強度等の静的強度は向上するが、靱性はあまり向上せず、また、フェノール性水酸基の凝集力が大きくなりすぎ、成形加工が困難であるという欠点がある。さらに、フェノール樹脂に天然ゴム、アクリロニトリル・ブタジエンゴム(NBR)等の外部可撓化剤を添加する方法、フェノール核間結合距離を長くしたり、橋かけ密度を低下させる方法、あるいは充填材に布チップやガラス繊維等を使用し、充填材で脆さを補う方法が報告され、一部は実用化されている。しかし、これらの方法では靱性は向上しても、耐熱性の極端な低下をまねいたり、また、靱性向上効果が不十分な場合がある。

一方、フェノール樹脂の耐熱性をさらに向上させるために従来から、硬化剤の添加量を増加させたり、成形条件および後硬化条件を厳しくする試みが報告されている。また近年、イミド環やトリアジン環等の剛直な環構造を導入する方法が検討されている。しかし、これらの方法では耐熱性は向上しても靱性のさらなる低下をまねく。以上のように、フェノール樹脂の靱性向上と耐熱性向上は多くの場合両立しがたく、一方を向上させると他方が低下するという欠点がある。

そこで本論文著者はフェノール樹脂の靱性および耐熱性を同時に向上させる



ことを目的とし、改質材および硬化物の構造設計を行った。

改質材の設計は以下の概念に基づき行った。

フェノール樹脂の靱性を向上させるためには、(1) 改質材がノボラックと相溶し、かつ、その $T_g$ が室温より低く、柔軟なセグメントを有するポリマーであること、(2) 改質材中の柔軟なセグメントが硬化反応に伴い凝集し、硬化物中にミクロドメインとして細かく均一に分散することが重要である。すなわち、ノボラックと改質材の混合物が硬化剤であるヘキサミンと反応し硬化反応が進行する際、改質材中の柔軟性を有するセグメントの凝集が誘発され、マトリックス中に微細な粒子の形で分散し、海島構造を形成することが重要である。また、ノボラックと改質材が分子オーダーで相溶することにより、硬化反応過程で凝集する柔軟性を有するセグメントのドメインが小さく、より均一に分散すると考えられる。さらに、(3) 均一に分散した弾性率の低いゴム相とマトリックス相との接着がよいことも重要である。

一方、同時にフェノール樹脂の耐熱性を向上させるためには、(1) 改質材の分子量がノボラックより大きく、かつ、改質材が硬化剤であるヘキサミンと反応しうるポリマーであることが重要である。すなわち、ノボラックはヘキサミンと反応してミクロゲルを生成し、そのミクロゲルが集まって硬化系を形成するのであるが、通常のノボラック( $\overline{M}_n \approx 500 \sim 800$ )より分子量の大きいポリマーがヘキサミンと反応してゲルを形成する場合、ゲル形成までの分子のエンタングルメントが多くなり、結果的にノボラック-ヘキサミン硬化系よりも均質で橋かけ密度の高い硬化物が形成される可能性が高い。また、ゲル間のエンタングルメントを多くすることにより、硬化系の靱性をも向上させることが期待できる。さらに、(2) 改質材として用いるポリマーの主鎖にイミド環やベンゼン環等の剛直な環構造を導入することにより、主鎖の自由度を下げることも重要である。

以上のような条件を満足させる改質材として、本研究では、フェノール核に耐熱性骨格であるマレイミド基が置換した

*p*-ヒドロキシフェニルマレイミド (HPMI)とアクリル酸-*n*-ブチル(*n*-BuA)とのコポリマーを用いた。

まず、種々のHPMI系ポリマーを合成し、これらの諸物性および反応性を検討した。その結果、HPMI系ポリマーは (1) ノボラックと比べて10倍以上大きな分子量を有する, (2) ノボラックより優れた耐熱分解性を有する, (3) コモノマーの種類や組成比を変えることにより、 $T_g$ を267℃から-23℃まで幅広い範囲で設計することができる, (4) ノボラックと相溶する, (5) ヘキサミンと反応して三次元網目構造体を形成する等の特徴を有することがわかった。

次に、これらのHPMI系ポリマーで変性したフェノール樹脂硬化物の諸物性について検討した。その結果、これらのポリマーを改質材として用いることにより硬化物の耐熱性が向上し、特に、主鎖に柔軟性を有するアクリル酸エチル、あるいは $n$ -BuAとのコポリマーを改質材として用いることにより硬化物の靱性も向上した。

そこで、最も靱性向上効果があったHPMI/ $n$ -BuAコポリマーを改質材として用い、フェノール樹脂硬化物の靱性および耐熱性を同時に向上させるための構造設計を行った。その結果、ノボラックとコポリマー中のHPMIユニットがヘキサミンと反応して高度に橋かけした硬化物を形成し、その硬化反応の過程で凝集した主として $n$ -BuAユニットからなるミクロドメインがマトリックスである硬化物中に均一に分布し、その分散したドメインの径が小さく、径の大きさが均一な系を設計することが重要であることがわかった。このような硬化物の構造設計を行うためには改質材として用いたHPMI/ $n$ -BuAコポリマーのモノマー組成がHPMI/ $n$ -BuA $\approx$ 1/4で、かつ平均分子量が大いコポリマーが最も効果的であり、従来のフェノール樹脂硬化物と比べて、 $T_g$ が約10℃、臨界応力拡大係数( $K_{Ic}$ )が約1.5倍向上することがわかった。これらの変性フェノール樹脂は、輸送機器用材料、例えば、自動車用エンジン部品やブレーキ部品など、耐熱性および耐久性を要求される分野での需要が期待できる。

さらに、本研究で得られたHPMI系ポリマー変性フェノール樹脂は、エポキシ樹脂用の硬化剤にも適用できることがわかった。その結果、本系の硬化反応は硬化促進剤を用いなくとも速やかに進行し、その硬化物物性は、硬化剤としてHPMI/ $n$ -BuA(モノマー組成比:約1/1)コポリマーで変性したノボラックを用いた

系で耐熱性、靱性、および曲げ強度等の諸物性がバランスよく優れていた。さらに、本系では向上させることができなかった硬化物の耐水性については、新規に別途見いだした吸水率が小さく、耐熱性に優れた2,3,5-トリメチルフェノールノボラックを通常フェノールノボラックの代替に用いることにより、本研究の硬化剤系の欠点を克服できよう。

## 本論文に関する主要論文および参考論文

### 1. 主要論文

- (1) Study on Modified Phenolic Resin. I. Modification with Homopolymer Prepared from *p*-Hydroxyphenylmaleimide  
Akihiro Matsumoto, Kiichi Hasegawa, Akinori Fukuda, and Katsuichi Ohtsuki.  
*J. Appl. Polym. Sci.*, **43**, 365 (1991).
- (2) Study on Modified Phenolic Resin. II. Modification with *p*-Hydroxyphenylmaleimide/Styrene Copolymer  
Akihiro Matsumoto, Kiichi Hasegawa, Akinori Fukuda, and Katsuichi Ohtsuki.  
*J. Appl. Polym. Sci.*, **44**, 205 (1992).
- (3) Study on Modified Phenolic Resin. III. Modification with *p*-Hydroxyphenylmaleimide/Acrylic Ester Copolymer  
Akihiro Matsumoto, Kiichi Hasegawa, Akinori Fukuda, and Katsuichi Ohtsuki.  
*J. Appl. Polym. Sci.*, **44**, 1547 (1992).
- (4) Studies on Modified Phenolic Resin. IV. Properties of Phenolic Resin modified with *p*-Hydroxyphenylmaleimide/*n*-Butylacrylate Copolymers  
Akihiro Matsumoto, Kiichi Hasegawa, and Akinori Fukuda,  
*Polym. Int.*, **30**, 65 (1993).

- (5) フェノール樹脂の改質に関する研究. V. 改質材として用いたN-*p*-ヒドロキシフェニルマレイミド/*n*-ブチルアクリレート共重合体の分子量の影響  
松本明博, 長谷川喜一, 福田明徳,  
熱硬化性樹脂, 13, (4) 226 (1992).
- (6) Phenol Novolac/Poly(4-hydroxyphenylmaleimide) Blend Hardeners for DGEBA-Type Epoxy Resin  
Akihiro Matsumoto, Kiichi Hasegawa, and Akinori Fukuda,  
*Polym. Int.*, 28, 173 (1992).
- (7) Properties of Epoxy Resin Cured by Phenol Novolac/4-Hydroxyphenylmaleimide Polymers Blend  
Akihiro Matsumoto, Kiichi Hasegawa, Akinori Fukuda, and Jong-Se Pae  
*Polym. Int.*, 31, 275 (1993).
- (8) N-*p*-ヒドロキシフェニルマレイミド/*n*-ブチルアクリレート共重合体変性フェノール樹脂硬化型エポキシ樹脂の諸物性  
松本明博, 谷 一郎, 裴 宗屯, 長谷川喜一, 福田明徳,  
日本接着学会誌, 29, (10) 453 (1993).
- (9) 2,3,5-トリメチルフェノールノボラックの合成とエポキシ樹脂硬化剤への応用  
松本明博, 長畑 滋, 長谷川喜一, 福田明徳,  
熱硬化性樹脂, 13, (1) 11 (1992).

## 2. 参考論文

- (1) 高性能フェノール樹脂に関する最近の研究開発動向  
松本明博，福田明徳，  
熱硬化性樹脂，13, (3) 166 (1992).
- (2) フェノール樹脂の改質に関する研究．VI． ポリ(*p*-ヒドロキシフェニル  
マレイミド)-ポリ(アクリル酸-*n*-ブチル)ブロック共重合体による変性フ  
ェノール樹脂の物性  
松本明博，上田 明，長谷川喜一，福田明徳，  
日本接着学会誌，29, (11) 504 (1993).
- (3) フェノール樹脂の構造と硬化物物性  
平井良明，久保田義昭，松本明博，  
熱硬化性樹脂，14, (4) 196 (1993).
- (4) フェノール樹脂の最近の研究開発動向(I)  
松本明博，福田明徳，  
日本接着学会誌，29, (8) 376 (1993).
- (5) フェノール樹脂の最近の研究開発動向(II)  
松本明博，福田明徳，  
日本接着学会誌，29, (10) 473 (1993).

## 謝 辞

本研究を行うにあたり、研究の機会を与えられ種々御便宜賜った大阪市立工業研究所所長富永嘉男博士、終始御指導と御鞭撻を賜った当所プラスチック課課長福田明德博士に厚く御礼申し上げます。また、種々御教示頂いた当所研究主任長谷川喜一博士、研究に対して有益な示唆を頂いた当所研究員大塚恵子氏、実験の一部を御協力頂いた大八化学工業(株)大槻勝一氏、桜宮化学(株)長畑 滋氏、元 大阪工業大学工学部応用化学科裴 宗屯氏、および元 龍谷大学理工学部物質化学科谷 一郎氏に深く感謝します。

さらに、本論文をまとめるにあたり、種々ご懇篤なる御指導と御配慮を賜った静岡大学工学部教授稲垣訓宏博士、藤波達雄博士、石井 仁博士、長村利彦博士、および同助教授田坂 茂博士に厚く御礼申し上げます。