

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

メタデータ	言語: ja 出版者: 静岡大学大学院電子科学研究科 公開日: 2008-03-31 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 松本, 明博 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10297/1261

氏名・(本籍)	松 本 明 博 (三重県)
学位の種類	博 士 (工 学)
学位記番号	工博乙第 55 号
学位授与の日付	平成 6 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 2 項該当
学位論文題目	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

論文審査委員	(委員長)			
	教授	藤 波 達 雄		
	教授	稲 垣 訓 宏	教授	石 井 仁
	教授	長 村 利 彦	助教授	田 坂 茂

論 文 内 容 の 要 旨

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。そこでこの靱性を改良することを目的として従来から、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、耐熱性の低下をまねく。

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、成形条件や後硬化条件を厳しくする方法、あるいは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。

そこで本研究で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) ノボラックと改質材の混合物が硬化剤であるヘキサメチレンテトラミン (ヘキサミン) と反応し硬化反応が進行する際、改質材中の柔軟な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鳥構造を形成することが重要である。

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ポリマーを合成し、これの諸物性および反応性を検討した。その結果、これらポリマーは(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°Cから-23°C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*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、HPMI/*n*BuA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の中の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ユニットからなるマイ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、径の大きさの分布が少な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、平均分子量が大き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°C、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。

さらに、この改良材の応用展開としてエポキシ樹脂の硬化剤としての適応性を検討し、エポキシ樹脂においても K_{Ic} が約1.4倍、 T_g が約20°C向上することを見出した。また、本系では向上させることがで

きなかつ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フェノールノボラックの代替に用いることにより向上することが示唆された。

論文審査結果の要旨

フェノール樹脂は耐熱性、機械的性質、寸法安定性、電気絶縁性および成型安定性に優れた工業材料として広く使用されているが、より一層の高性能化が望まれており、特に韌性と耐熱性の向上が強く求められている。しかし従来の方法では韌性を改良すると耐熱性が低下し、耐熱性向上を図ると韌性が低下してしまい、韌性と耐熱性とは表裏の関係にあった。

本論文は、フェノール樹脂の韌性と耐熱性を同時に向上させるための改質材に関するものである。

第1章では研究の歴史的背景と目的が述べられ、改質剤の設計概念が提案されている。

第2章では改質材としてのp-ヒドロキシフェニルマレイミド (HPMI) と各種ビニルモノマーとのコポリマーについて合成と基本的性質が述べられている。これらのポリマーは分子量が比較的大きく、耐熱性に優れ、フェノール樹脂中間体であるノボラック樹脂と相溶し、さらに硬化剤のヘキサミンと反応して三次元網目構造を形成できる等、改質材としての適性が明確にされている。

第3章ではHPMI系ポリマーによるフェノール樹脂の耐熱性および韌性の改良について述べられている。主鎖に柔軟性を有するHPMIとアクリル酸ブチルとのコポリマーが改質材として適しており、フェノール樹脂硬化物の耐熱性の向上と、曲げ強度を低下させることなく韌性を向上できることが示されている。

第4章では、HPMIとアクリル酸ブチルとのコポリマーを改質材に用いて得られた耐熱性および強韌性フェノール樹脂の構造制御について述べられている。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樹脂となるが、その硬化過程で主としてアクリル酸ブチルからなるマイクロドメインがマトリックス中に均一に分散して形成され、このマイクロドメインが韌性向上にとって重要な役割を果たしていることを明らかにした。ドメインの径が小さく、かつ系の分布が狭い場合にフェノール樹脂硬化物の韌性が優れる。このような構造設計を行うためには、HPMI/アクリル酸ブチルが1/4の組成が最適で、さらに平均分子量の大きいコポリマーが効果的であることが示されている。

第5章ではHPMI系ポリマーで変成したノボラックのエポキシ樹脂用硬化剤への応用が述べられており、硬化が速く、耐熱性および韌性に優れたエポキシ樹脂が得られることが示されている。第6章は結論である。

以上要するに、設計概念に基づいて新しい改質材を開発することによってフェノール樹脂の耐熱性向上と韌性向上の両立を可能にするとともに、硬化樹脂の構造と物性との関係を解明したものであり、樹脂の高性能化技術に寄与するところが大きい。よって、本論文は博士の学位を授与するに十分な内容であることを認める。