< 総 説 >

(受理：平成 28 年 6 月 30 日)

剛直骨格を有するエポキシ樹脂の熱的性質と網目鎖構造
Thermal Property and Networked Structure of
Epoxy Resins with Rigid Structure原 田 美由紀*
Miyuki HARADA

1. はじめに

代表的なネットワークポリマーの一つであるエポキシ樹脂は、形成される架橋構造によって、硬化物の熱的・力学的特性が大きく影響されることが知られている¹⁾。硬化物が示す物性バランスの良さのため、従来から工業的に広範に用いられてきたが、近年の用途の多様化や要求性能の向上に対応するため、更なる高性能・高機能化への取り組みが急務となっている。

剛直なメソゲン基を骨格に有する液晶性エポキシ樹脂は、汎用骨格のエポキシ樹脂とは大きく異なる特徴を示す。それは、同一組成のエポキシ・硬化剤の組み合わせであっても、形成されるネットワーク鎖の高次構造が硬化条件によって大きく変化するためである。すなわち、液晶性エポキシ樹脂を用いることで網目鎖の立体的な構造制御が可能となり²⁻⁵⁾、ネットワークポリマーの更なる高性能化や新規な機能性の発現が期待される。ここではこれらの一部を紹介することとする。

2. 高 T_g を示す剛直骨格エポキシ樹脂

剛直構造の導入によって、ネットワークポリマーの熱的性質を向上できることはよく知られているが、高 T_g 化の要求は近年益々高まっている。有田ら⁶⁾は、ナフタレン型 4 官能エポキシを合成し、その硬化物が 300℃以上の高 T_g を示すことを報告している (表 1)。また、反応条件の最適化によって、図 1 に示すような、三量体のナフチレンエー

表 1 ナフタレン型 4 官能エポキシ樹脂の硬化物性

エポキシ樹脂	ガラス転移温度 (DMA, °C)	動的粘弾性率 (DMA, 250°C, MPa)
	326	1360
	214	436

● Hardener : 2 E4 MZ 2.0 phr
● Curing schedule : 150°C/2 hr

図 1 三量体のナフチレンエーテルオリゴマー型エポキシの化学構造

テルオリゴマー型エポキシ樹脂の選択的な合成に成功し、高 T_g と難燃性の両立が可能であることを報告している。これは剛直なナフタレン構造の熱安定性とグラファイト状

* 関西大学 化学生命工学部
大阪府吹田市山手町 3-3-35 〒564-8680
Faculty of Chemistry, Materials and Bioengineering,
Kansai University
3-3-35, Yamate-cho, Suita, Osaka 564-8680, Japan
(平成 28 年度日本接着学会進歩賞受賞)

原 田 美由紀

略歴：2005.3 関西大学大学院工学
研究科応用化学専攻博士課程
後期課程修了
2005.4 関西大学工学部 助
手
2007.4 関西大学化学生命工
学部 助教
2010.4 関西大学化学生命工
学部 准教授
専門分野：高分子材料物性

図2 4官能メソゲン骨格エポキシ樹脂の動的粘弾性挙動

の炭化発泡層の形成によって達成される。また、剛直構造でありながら、溶剤溶解性も高く、平面構造を有するナフタレン骨格によって低膨張性を示すという特徴も併せ持つ。

筆者らは、メソゲン基と多官能構造の導入による高 T_g 化について報告している。分子の中心に分岐構造を有する四官能型テトラメソゲンエポキシ樹脂の等方相硬化物は、250°Cまでの幅広い温度範囲において、 T_g に起因する $\tan \delta$ ピーク及び貯蔵弾性率の急激な低下はほとんど観察されない⁷⁾ (図2)。メソゲン基を含まない四官能性エポキシ樹脂 (PETG) 硬化物や、メソゲン基濃度が同程度 (約50%) である DGETP-Me 硬化物と比較しても、150°C以上の高温領域において高い貯蔵弾性率を維持した。分岐構造の導入や架橋点の増加だけでなく、剛直構造であるメソゲン基を共存させることにより、網目鎖全体の分子運動性が抑制されたものと考えられる。

また、骨格に環状シロキサン構造を導入し、液晶エポキシモノマーの低融点化と硬化物の耐熱性向上を試みた⁸⁾。鎖状シロキサン構造を導入した等方相硬化物の T_g が 104°Cであったのに対し、環状シロキサン構造を導入した等方相硬化物には明瞭な $\tan \delta$ ピークが観察されなかった (図3)。

図3 環状及び鎖状シロキサン型メソゲン骨格エポキシ樹脂の動的粘弾性挙動

これは、環状シロキサン構造の導入による網目鎖の分子運動性の低下や架橋点の増加による密なネットワークの形成に起因するものと考えられる。また、モノマー状態においては、シロキサン構造の運動性によって T_m : 95°Cという低融点化が達成される一方で、硬化後は環状構造が架橋点のような役割として作用したことが、低融点化と高 T_g の両立を達成した要因であると推測される。また、硬化物の引張試験を行ったところ、鎖状シロキサン系 (破壊エネルギー: 128 kJ/m²) と比較して、弾性率・破断強度の向上と破断歪みの低下が観察されたが、破壊エネルギーは 101 kJ/m² となり同程度の値を維持した。これらのことから、高 T_g と高強靱性の両立が達成された高性能エポキシ樹脂が得られたものと考えられる。また、*p*-フェニレンジアミンを用いて得られた液晶相硬化物 (図4) では、TEM 観察から液晶相の体積分率が高いポリドメイン構造を形成していることが明らかとなった。一般に、強靱性や熱伝導性は等方相硬化物よりも液晶相硬化物で大幅に向上することが知られている。本硬化系においても、液晶硬化

図4 環状シロキサン型メソゲン骨格エポキシ樹脂の等方相 (DDE 硬化) 及び液晶相 (DDE・*p*-PDA 硬化) 硬化物の TEM 写真 (OsO₄ により染色)

物とすることで高 T_g だけでなく、強靱性や熱伝導性が向上することが明らかとなった。

3. 低融点化メソゲン骨格エポキシ樹脂

先にも述べたように、メソゲン骨格を持つ液晶性エポキシは高融点であることが多いため、融点の低下を目的として柔軟スペーサーや非対称構造が導入されることが多い。

ツインメソゲン型エポキシ樹脂は、二つのメソゲン基を柔軟なスペーサーを介して結合させた構造を有するエポキシ樹脂である。スペーサーの導入によって可動性が向上し、融点の低下や硬化物の強靱性が改善されることが知られている。特にアルキルスペーサーを導入したエポキシモノマーは Even-Odd 効果を示し⁹⁾、アルキル炭素数が奇数の時には結晶性が低下するが、偶数では高結晶性となり融点は非常に高くなる (図 5)。これは、二つのメソゲン基の立体配置がスペーサーの炭素数に大きく依存するためである。これに対して、シロキサン鎖をスペーサーとして導入したツインメソゲンエポキシ樹脂は、アルキル鎖に比べて可動性の高いエーテル結合を含むことからモノマーの融点低下に及ぼす影響が大きく、Even-Odd 効果を発現しない。筆者らがトリシロキサン及び同程度の鎖長のアルキル鎖を導入したツインメソゲンエポキシ樹脂を合成したところ¹⁰⁾、アルキル型の融点 192°C に対し、トリシロキサン型では 138°C となり約 50°C もの大幅な融点の低下が観察された。

図 5 アルキルスペーサーを有するツインメソゲン型液晶性エポキシの転移温度

図 6 スチルベン骨格の両端にスペーサーを導入したエポキシ (DGE (C2-MS-C2)) の合成

図 7 スチルベン骨格の両端にスペーサーを導入したエポキシ (DGE (C2-MS-C2)) の DSC

また、Yamamoto ら¹¹⁾ はスチルベン骨格の両端にエチレンオキシンスペーサーを導入する (図 6) ことで、 40°C 付近でネマチック液晶を示す液晶性エポキシ樹脂の合成に成功している (図 7)。一方で、スペーサーの可動性が大きすぎると、メソゲン基の配列性を低下させるとともに、硬化物中のスペーサー濃度の増加による T_g 低下の問題などが生じるため、目的の特性に対する最適化が必要である。

また、Wang ら¹²⁾ はビフェニルとフェニルエステルからなるメソゲン基を導入したエポキシモノマーが $140\sim 190^\circ\text{C}$ (冷却過程) でネマチック液晶を示すことを、XiaO ら¹³⁾ は非対称メソゲンとアルキルスペーサー導入の併用によって $85\sim 145^\circ\text{C}$ でネマチック液晶を示すことを報告している。このような非対称構造のメソゲン基を有するエポキシ樹脂の合成についての報告例はあるが、ネマチック液晶配列のみを示すことが多い。

4. メソゲン基の配列構造形成過程の追跡

筆者らは、大型放射光施設 SPring-8 における時分割 SAXS・WAXS 同時測定によって、メソゲン骨格液晶性エポキシ樹脂の硬化過程における配列構造形成の過程を追跡している¹⁴⁾。SAXS 測定において観察されたピーク強度の経時変化を、エポキシ基の反応率およびゲル分率測定結果と合わせて図 8 に示す。SAXS 測定では、反応開始後約 3~6 分の間に $q=2.3\text{ nm}^{-1}$ ($27\text{ \AA}$) のピークが出現し、

図8 液晶性エポキシ樹脂の硬化反応過程における小角 X 線回折ピーク ($q=2.3 \text{ nm}^{-1}$) およびエポキシ基反応率・ゲル分率の関係

構造最適化によって得られたスメクチック相の層間距離 (28 Å) とよく一致した。このことから、このピークはスメクチック液晶相の形成に由来するものと考えられる。ピーク強度の変化から、硬化時間3分経過後からスメクチック相が形成され始め15分時点ではほぼ構造形成が完了したものと考えられる。一方で、偏光顕微鏡観察では、反応開始後わずか1分で液晶相の発現に伴う複屈折パターンが観察されたことから、反応の初期段階でネマチック液晶が形成され始め、その後、反応の進行に伴ってスメクチック液晶相へ転移しているものと考えられる。ネットワーク形成と液晶配列との関係について検討したところ、スメクチック相に起因するピークが出現し始めた時点で、エポキシ反応率は60%、ゲル分率は3%であった。以上のことから、反応初期で形成されたネマチック相が、ゲル化の進行に伴ってスメクチック相に転移していると考えられ、ネットワーク構造を形成し始めることによって分子運動性が制限され、規則性の高いスメクチック相構造を形成し易くなったものと考えられる。

このような配向構造を有する硬化物は優れた破壊靱性を示す^{15~20)}。図9に示されるように、ドメイン径拡大に伴う破壊靱性値の著しい増加が認められ、最大で10倍の破壊靱性値の向上が達成される^{15, 16)}。また、この破壊靱性値の増加は、ドメイン内の液晶配列がネマチック相からスメ

図9 ポリドメイン硬化物のドメイン径の増大に伴う破壊靱性変化

クチック相に向上するのに伴ってより顕著となる。配向構造過程の詳細な追跡によって、構造制御に関する条件の最適化が実現できれば、このような物性に優れた硬化系の調製が容易になるものと考えられる。

5. シクロヘキセン構造を含む低融点型液晶性エポキシ

筆者らはメソゲン基としてターフェニル構造の一部をシクロヘキセン環に替えた、ジフェニルシクロヘキセン型エポキシ樹脂 (DGEDPC) の合成について報告している (表2)^{21, 22)}。DGEDPC は、メチル分岐を有するターフェニル型エポキシの融点 (176°C) に比べ、 80°C 以上もの大幅な融点の低下を示す。これによって、比較的低い硬化温度を設定できるため、従来の問題点であった高温硬化によるゲル化の速さが抑えられ、ハンドリング性の改善に効果的である。このモノマーの大きな特徴は、低融点と広範な液晶相発現温度を両立可能な点にある ($95\sim 174^\circ\text{C}$: スメクチック A 相, $174\sim 199^\circ\text{C}$: ネマチック相)。これによって、硬化温度や硬化剤の選択幅が広がるだけでなく、目的の配列構造の安定的形成が可能となる。芳香族アミンを用いて硬化した系においては、熱伝導率がスメクチックポリドメイン硬化物では $0.39 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ であり、汎用のエポキシ樹脂の値 ($0.2 \text{ W/m} \cdot \text{K}$) に比べ2倍となった。さらに1Tで磁場硬化したスメクチック一軸配向硬化物では、配向方向に高熱伝導率が確認された。この系の配向度は0.79となっており、高配向した網目鎖の共有結合方向に熱伝達効率が高いことを示している。

また、DGEDPC のシクロヘキセン環をシクロヘキサン環にした、ジフェニルシクロヘキサン型エポキシモノマーの合成を行ったところ、 $169\sim 183^\circ\text{C}$ でネマチック相のみを示した。これに対して四環型のジメチルジフェニルジシクロヘキセン型は $148\sim 217^\circ\text{C}$ でスメクチック A 相を示した²³⁾。これらのことから、融点の低下とメソゲン基の配列性の両立には、メソゲン基中央部へのシクロヘキセン構造の導入

表2 低融点型液晶性エポキシ樹脂 DGEDPC/DDM 系の熱伝導率

液晶相構造 (スメクチック相)	ポリドメイン配向 (無磁場)	一軸配向 (1T)	
		垂直方向	平行方向

熱拡散率 ($\times 10^{-6} \text{cm}^2/\text{s}$)	257± 27.4	244± 15.1	578 ± 12.2
密度 (g/cm ³)	1.225± 0.01	1.234± 0.01 ¹⁾	1.234± 0.01 ¹⁾
比熱 (J/g・K)	1.24± 0.02	1.24± 0.02 ¹⁾	1.24± 0.02 ¹⁾
熱伝導率 (W/m・K)	0.39 ± 0.07	0.38 ± 0.05	0.89 ± 0.05

1) 密度と比熱はバルク硬化物を用いて測定

が有効であることが示唆された。

6. 配列構造形成を利用した高熱伝導コンポジットの調製

実用的な熱伝導率を得るためには、 Al_2O_3 や BN などの高熱伝導性フィラーとの複合化が必須である。高熱伝導率を達成するためには、主として熱伝達を担うフィラーの熱伝達パス形成が必須となり、一般的にはフィラーが大量 (70vol%以上) 充填されるが、粘度上昇や脆化が問題となる。そのため、コンポジット系内に効率的にフィラーを配置することで、低含有量での熱伝達パスの形成を実現し、高熱伝導化を達成する研究が多く報告されている。He ら²⁴⁾ は、エポキシ樹脂を若干反応させたものを粉砕し、 Si_3N_4 と混合硬化することによって、マトリックス中に網目のようにフィラー連続相を形成させたコンポジットが低含有量で高熱伝導を示すことを報告している。

筆者らは、液晶性エポキシ樹脂を用いた系において、液晶ドメイン形成過程で BN フィラーをドメイン外に排除した構造を形成可能なことを明らかにした²⁵⁾。図 10 にフィラー含有量に対する各コンポジット系の熱伝導率の変化を示す。未充填のマトリックス単独で比較すると、等方相 ($0.35 \text{ W/m} \cdot \text{K}$) に比べ、液晶相硬化物 ($0.38 \text{ W/m} \cdot \text{K}$) の方が高い熱伝導率を示した。これは、メソゲン基の配列による液晶ドメイン構造形成の影響であると考えられる。また、フィラー充填量の増加に伴い、等方相系では熱伝導率が直線的に増加したのに対し、液晶相硬化系では 18vol% 付近から急激な増加傾向を示した。さらに、35vol% において、等方相系では $1.5 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ であったのに対し、液晶相系では $2.2 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ と約 1.5 倍高い熱伝導率を示した。マトリックスのドメイン形成によって、ドメイン間に排除された BN フィラーの連続相が生じやすくなったことが大きく寄与しているものと考えられる。これらのことから、マトリックスに液晶相硬化物を用いることで、メソゲン基の自己組織化によるドメイン形成時の駆動力が働き、ドメイン外にフィラーを配置した構造が形成された。これ

図 10 マトリックスの配列構造の異なる BN コンポジットの熱伝導率

によって、フィラーによる熱伝達パスが生じやすくなり、等方相硬化系に比べ、液晶相硬化系は優れた熱伝導性を示したと考えられる。

7. おわりに

従来のエポキシ樹脂に比べ、特徴的なネットワーク構造を形成する液晶性エポキシ樹脂を用いることによって、剛直構造に起因する耐熱性の大幅な改善や高強靱性や熱伝導性付与などが可能であることを紹介した。今後も益々拡大する要求性能を満足するためには、引き続き多様な構造設計が重要であると考えられる。

文 献

- 1) エポキシ樹脂技術協会, “総説エポキシ樹脂 基礎編 I・II” (2003).
- 2) A. Shiota, C. Ober, *Polymer*, **38**, 5857 (1997).
- 3) W. Mormann, M. Brocher, P. Schwarz, *Macromol. Chem. Phys.*, **198**, 3615 (1997).
- 4) W. Liu, C. Carfagna, *Macromol. Rapid Commun.*, **22**, 1058 (2001).
- 5) H. J. Sue, J. D. Earls, et al., *J. Mater. Sci.*, **32**, 4039 (1997).
- 6) 有田和郎, エレクトロニクス実装学会誌, **16**, 352 (2013).
- 7) 原田美由紀, 森岡大智, 越智光一, 第 24 回マイクロエレクトロニクスシンポジウム論文集, p. 159 (2014).
- 8) 原田美由紀, 横山有吾, 越智光一, 第 64 回高分子学会年次大会予稿集, 1Pe047 (2015).
- 9) E. J. Choi, H. K. Ahn, et al., *Polymer*, **41**, 7617 (2000).
- 10) 原田美由紀, 松本真実, 越智光一, 山本久尚, 第 56 回高分子討論会予稿集, p. 4328 (2007).
- 11) H. Yamamoto, A. Fujita, M. Harada, M. Ochi, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **588**, 41 (2014).
- 12) H. Wang, Y. Zhang, L. Zhu, et al., *J. Therm. Anal. Calorim.*, **103**, 1031 (2011).
- 13) Y. Xiao, L. Cao, J. Feng, L. Yuan, *J. Appl. Polym. Sci.*, **126**, 527 (2012).
- 14) M. Harada, J. Ando, S. Hattori, S. Sakurai, N. Sakamoto, et al., *Polym J*, **45**, 43 (2012).
- 15) M. Harada, K. Aoyama and M. Ochi, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **42**, 4044 (2004).
- 16) M. Harada, K. Aoyama and M. Ochi, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **43**, 1296 (2005).
- 17) Ortiz, C. K. Ober, et al., *Macromolecules*, **31**, 4074 (1998).
- 18) Carfagna, et al., *Macromol. Symp.*, **148**, 197 (1999).
- 19) M. Harada, K. Sumitomo, Y. Nishimoto and M. Ochi, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **47**, 156 (2009).
- 20) M. Harada, N. Okamoto, M. Ochi, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **48**, 2337 (2010).
- 21) 原田美由紀, 池尾康宏, 服部聖也, 越智光一, 第 22 回マイクロエレクトロニクスシンポジウム論文集, p. 105 (2012).
- 22) 原田美由紀, 川崎裕介, 越智光一, 第 65 回高分子学会年次大会予稿集, 1Pc049 (2016).
- 23) 原田美由紀, 川崎裕介, 森岡大智, 越智光一, 第 63 回高分子学会年次大会予稿集, p. 1531 (2014).
- 24) H. He, R. Fu, et al., *J. Electro. Packaging*, **129**, 469 (2007).
- 25) M. Harada, N. Hamaura, M. Ochi, *Composites. Part B: Engineering*, **55**, 306 (2013).