

**ビスフェノールAアクリレート/エポキシド
ハイブリッド構造を有する相互貫入高分子材料の創製**

徳島大学大学院

先端技術科学教育部博士後期課程

システム創生工学専攻光システム工学コース

香川映二

目次

第1章 緒言

第2章 モノマー及びポリマーの合成と分析

第3章 ポリマーの特性評価

3-1 光学的特性

3-2 物理的特性

3-3 熱的特性

第4章 結論

第1章 緒言

現代は情報伝達の時代といわれ、コンピュータや情報機器に使用される電子機器が、この時代を担っている。その基幹となる電子回路はより高密度、高集積、精細化されている。このことは、ムーアの法則によって示されている。

ムーアの法則

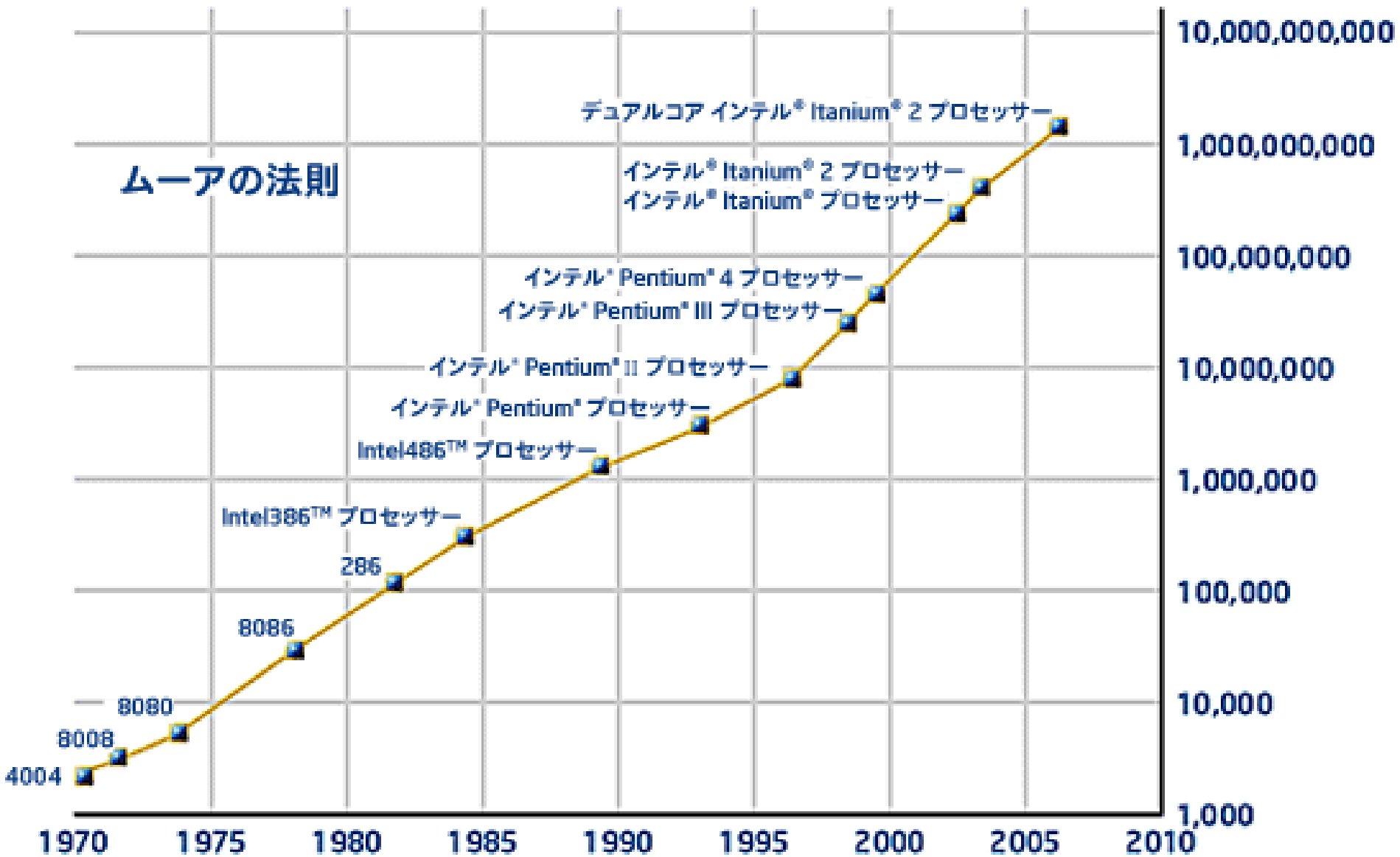


Fig.1 Moore's Law

ムーアの法則は、CPUや半導体メモリーなどのシリコン集積回路の密度（単位体積あたりの素子数）が急激に増大することを表している。

具体的には、精細化度が1年半で2倍、3年で4倍、という割合で増えていき、加工および制御技術は長足の進歩を示している。

有機材料においては

二次元 ポリイミド, ポリカーボネート 熱可塑.
三次元 エポキシ, アクリル, シリコーン, アリル
etc

反応性が高く、容易に重合体を与える素材
但し単独では、物理的特性が不足
材料物性向上の一手法

相互貫入ポリマー (Interpenetrating Polymer
Networks, IPN)

IPN

Frish エポキシ/ポリアクリレート

Pernice エポキシ/ウレタン

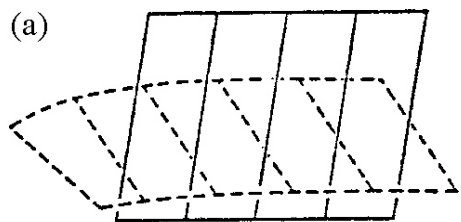
の同時重合

競争的に反応が起きる

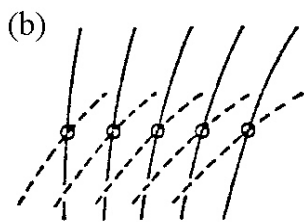
分子量及び分子鎖の絡まりが不足

物理的特性の向上にはならない

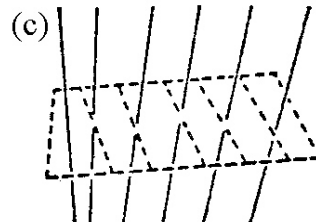
各種のIPN



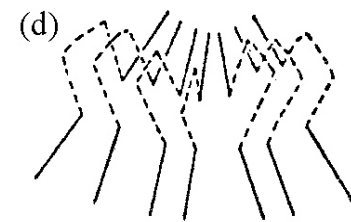
真のIPN



見かけのIPN



擬似IPN



ブロック共重合体

1. 理想的なIPN構造

高分子間の網目の重なり

2. 見かけのIPN

何らかの形で化学結合

3. 擬似IPN

直鎖ポリマーと架橋ポリマーとの絡まり

(d)絡まり

屈曲部の絡まり構造

伊保内 化学工業12月(1984)

独立した官能基での反応機構

官能基の選択、バックボーン、IPN構造の構築

官能基; アクリル基 ラジカル重合

エポキシ基 イオン重合

構造; ビスフェノールA

同一分子中に異種官能基を有すること

Epoxy Resin

特長

電気絶縁性
耐熱性
耐薬品性
接着性

精密電子材料

透明性が不足

Acrylic Resin

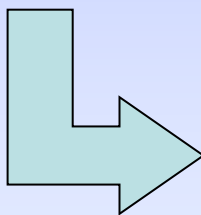
特長

透明性
光学特性
耐候性
多様な分子設計

光学材料

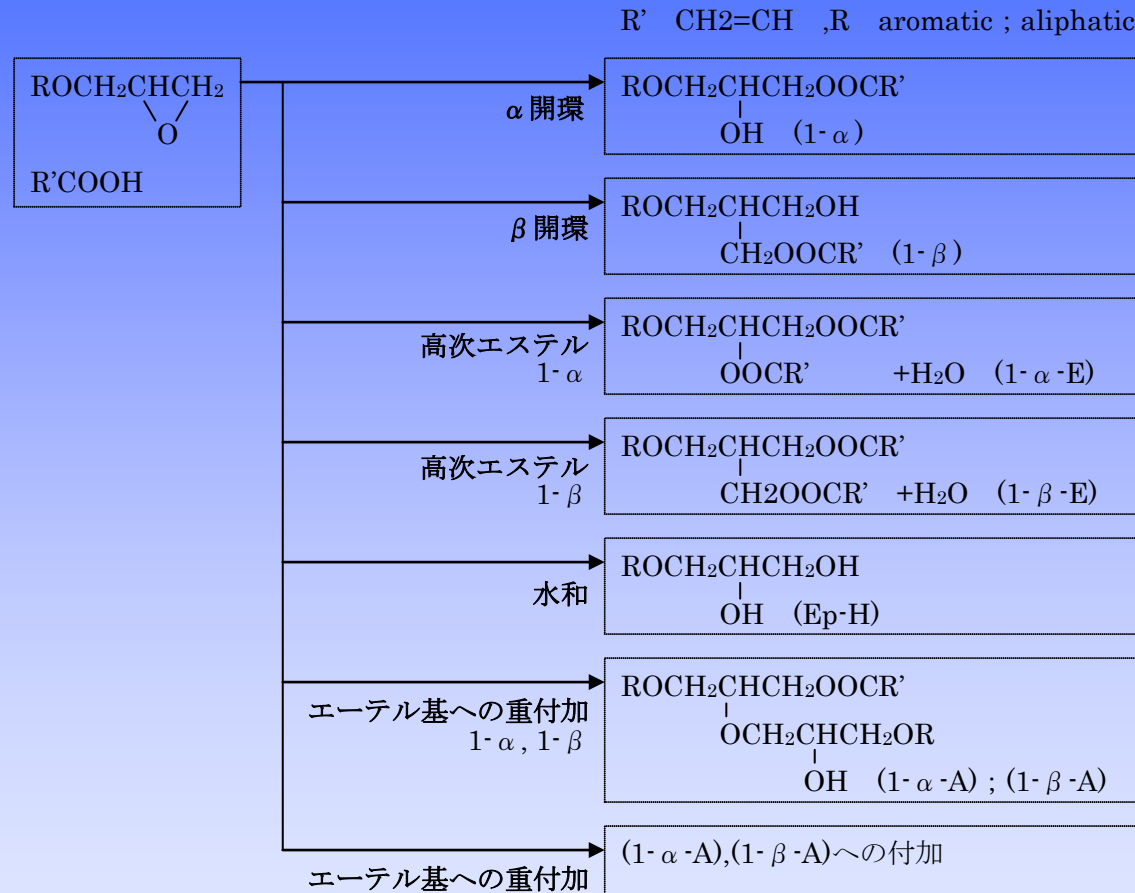
耐熱性が不足

ハイブリッド化



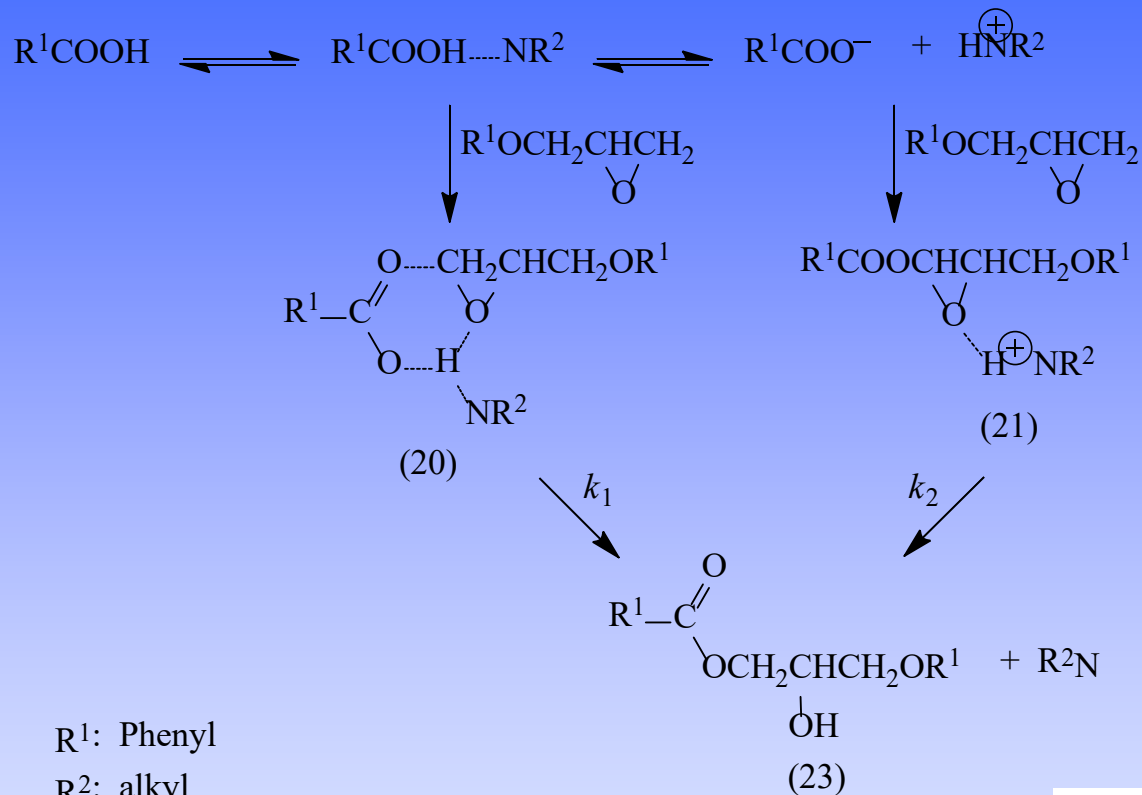
耐熱性の保持
高透明性(アクリル樹脂並)
靱性の向上
硬度や強度の向上

第2章 モノマー及びポリマーの合成と分析



Scheme1 Reaction between epoxide and carboxylic acid

エステル化



R¹: Phenyl

R²: alkyl

k_1 : 溶液中のイオン対による反応速度定数

k_2 : カルボニウムイオンによる反応速度定数

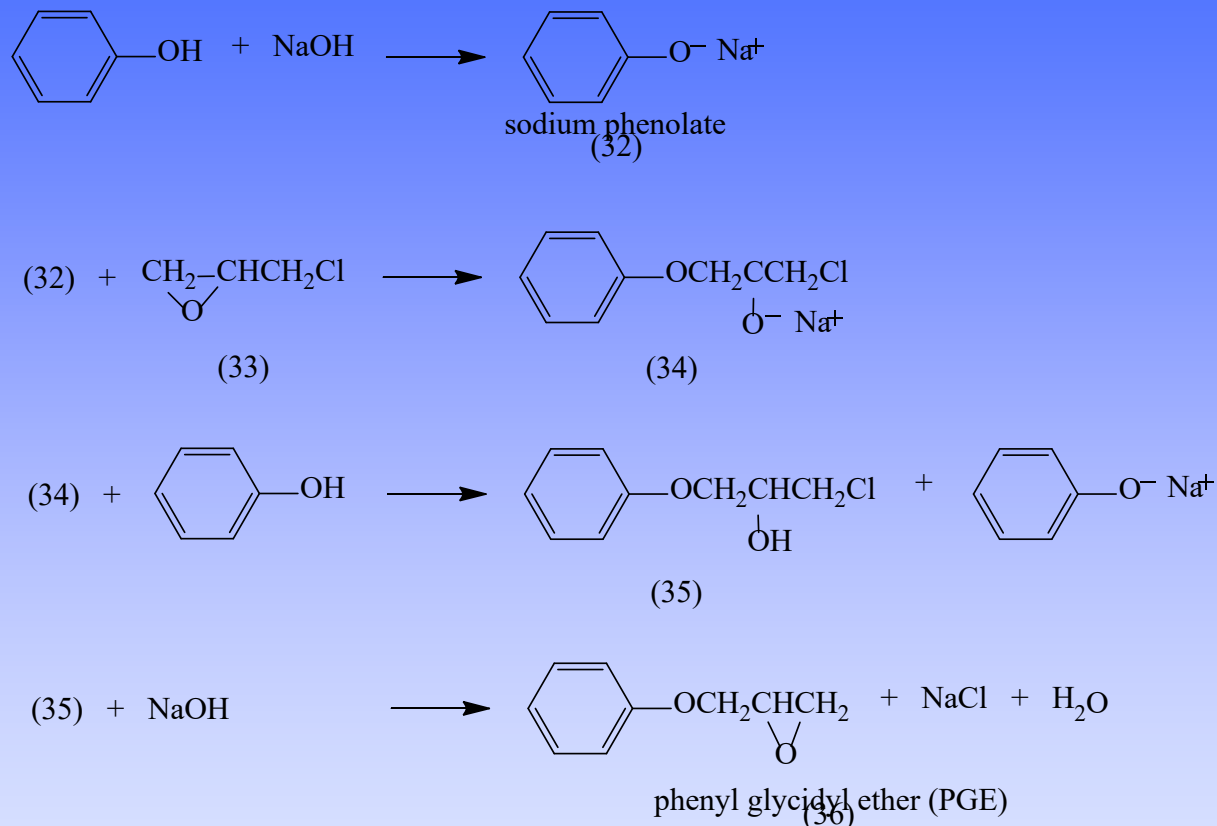
Scheme11 Synthesis of aliphatic alcohol type epoxide

エステル化触媒

- ① 第4級ホスホニウム塩
- ② フォスフィン誘導體
- ③ 第4級アンモニウム塩

高純度化が達成される

フェノール性水酸基のエポキシ化

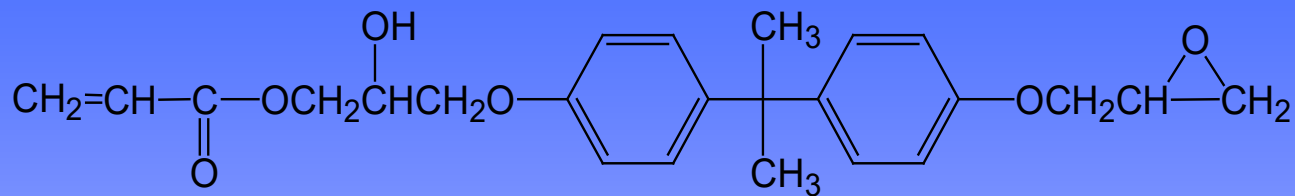


Scheme9 Synthesis of PGE

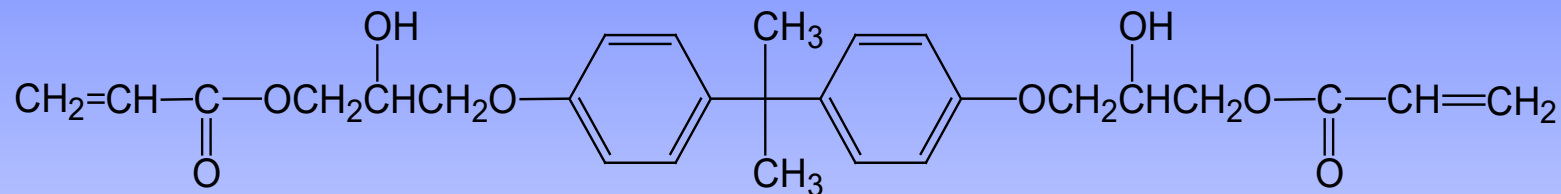
最適条件を求めることにより高純度化が可能。

用途により、分子蒸留が可能。より高純度化が達成される。

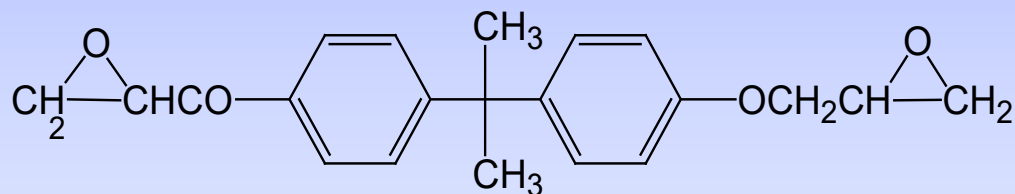
使用した化合物一覧



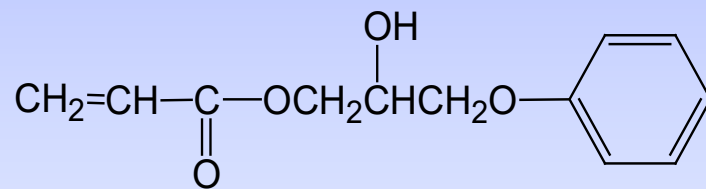
(1) Monomer 1 (hybrid)



(2) Monomer 2 (diacrylate)



(3) Monomer 3 (diepoxide)



(4) Monomer 4 (diluent)

Fig.3 Structures of compounds used

Table Preparation of monomers

Monomer code	Feed composition (g)		TEBAC ^b (g)	Yield (%)
	3 ^a	Acrylic acid ^a		
2	173 (1.0)	86.4 (1.2)	1.03	98
M9	173 (1.0)	64.8 (0.9)	0.95	95
M8	173 (1.0)	57.6 (0.8)	0.85	95
M7	173 (1.0)	50.4 (0.7)	0.74	98
M6	173 (1.0)	43.2 (0.6)	0.64	98
M5	173 (1.0)	36.0 (0.5)	0.53	98
M4	173 (1.0)	28.8 (0.4)	0.43	98

^aThe number in the parentheses represents a molar equivalent.

^bTEBAC denotes a triethylbenzylammonium chloride used as an esterification catalyst.

Table1 Preparation of monomers

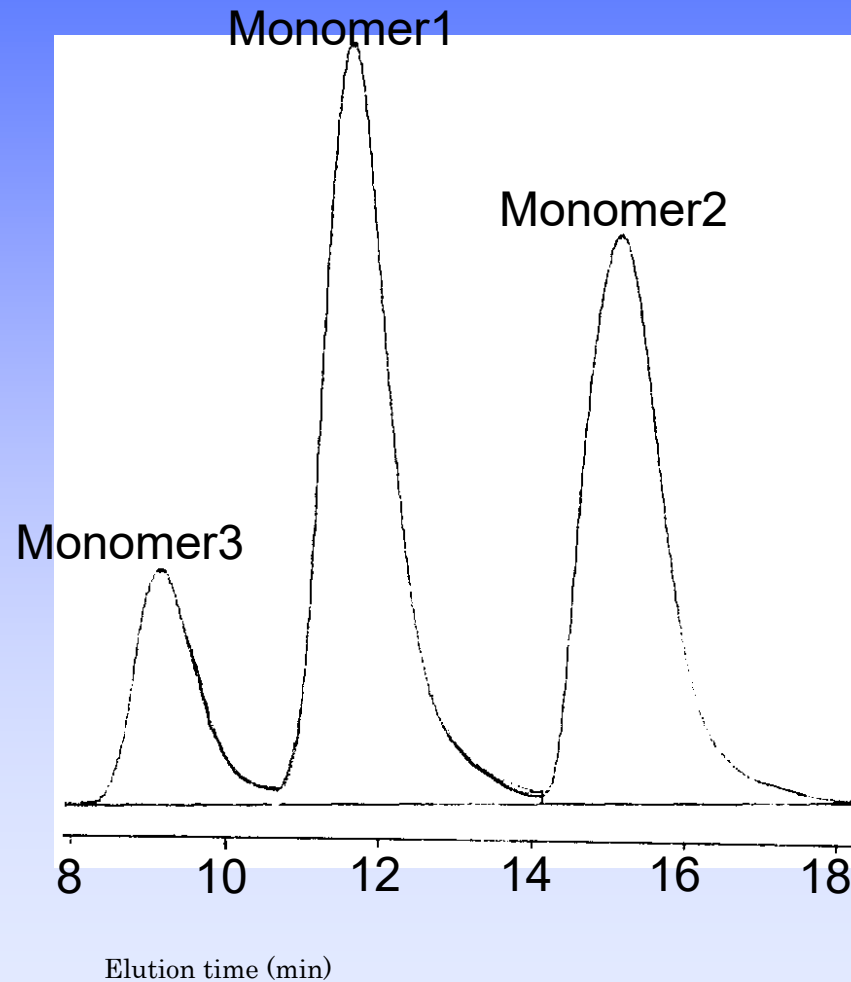
Table 2 Composition and epoxy equivalent of monomers

Monomer ^a code	Monomer Composition (mol%) ^a			Epoxy equivalent ^b [g/equi.]		
	1	2	3	Observed		Calcd
2	0.0	100.0	0.0	0	0	0
M9	19.7	80.3	0.0	2408	2385	2384
M8	32.3	64.2	3.5	1173	1160	1156
M7	38.5	51.5	10.0	753	755	747
M6	47.3	37.2	15.5	568	546	538
M5	50.2	26.6	23.2	420	429	419
M4	53.0	12.4	34.6	330	324	319
3	0.0	0.0	100.0	173	173	170

^a Monomer composition was determined by HPLC under the condition shown in the text.

^b The front and rear numbers in the observed values were determined by titration and HPLC experiments respectively, and the calculated EE values were estimated in the hypothesis of a complete acrylation using pure reactants.

Fig. 14 HPLC analysis of monomer



Elution time (min)

モノマー(1)の¹H-NMR

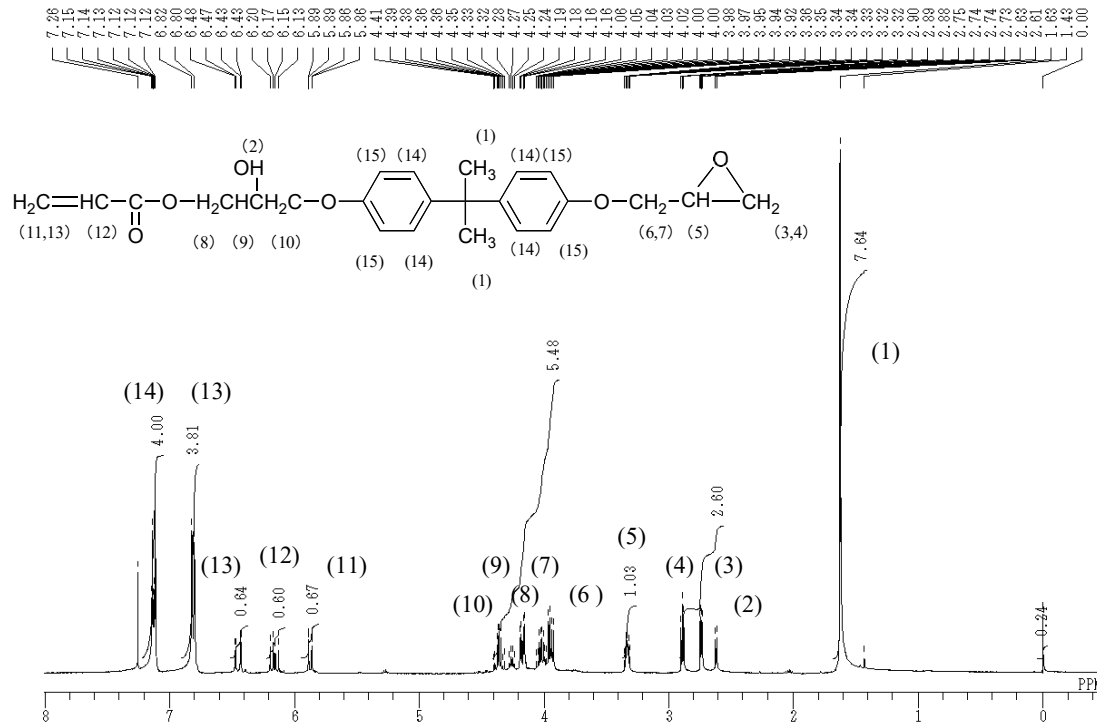


Fig. 4 ¹H-NMR spectrum of M-6 in CDCl₃ at r.t..

モノマー(2)および(4)の¹H-NMR

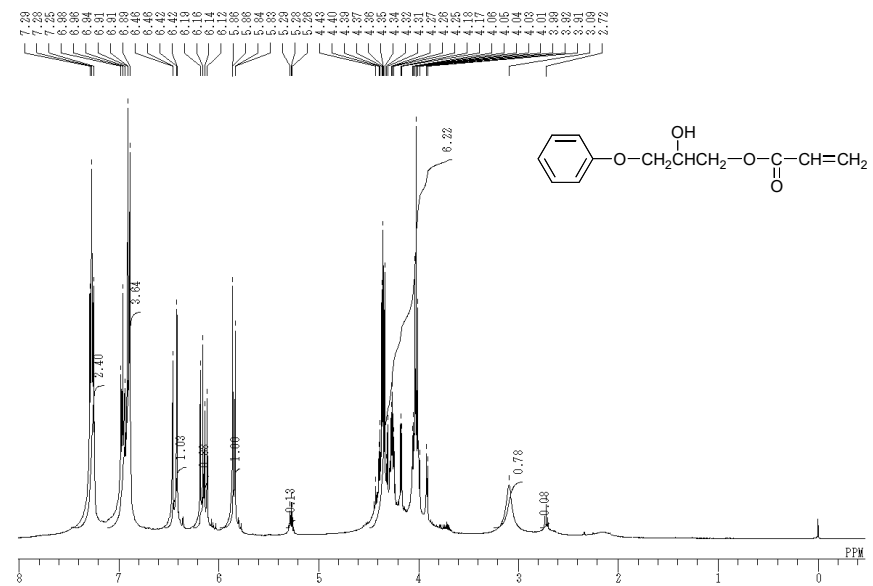
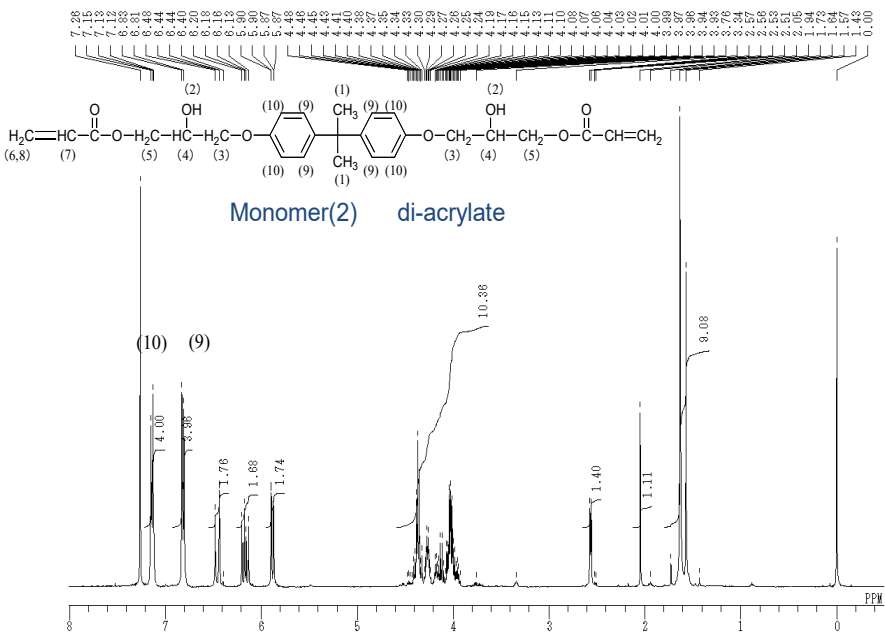


Fig.ure ¹H-NMR spectrum of Monomer(4) in CDCl₃ at r.t..

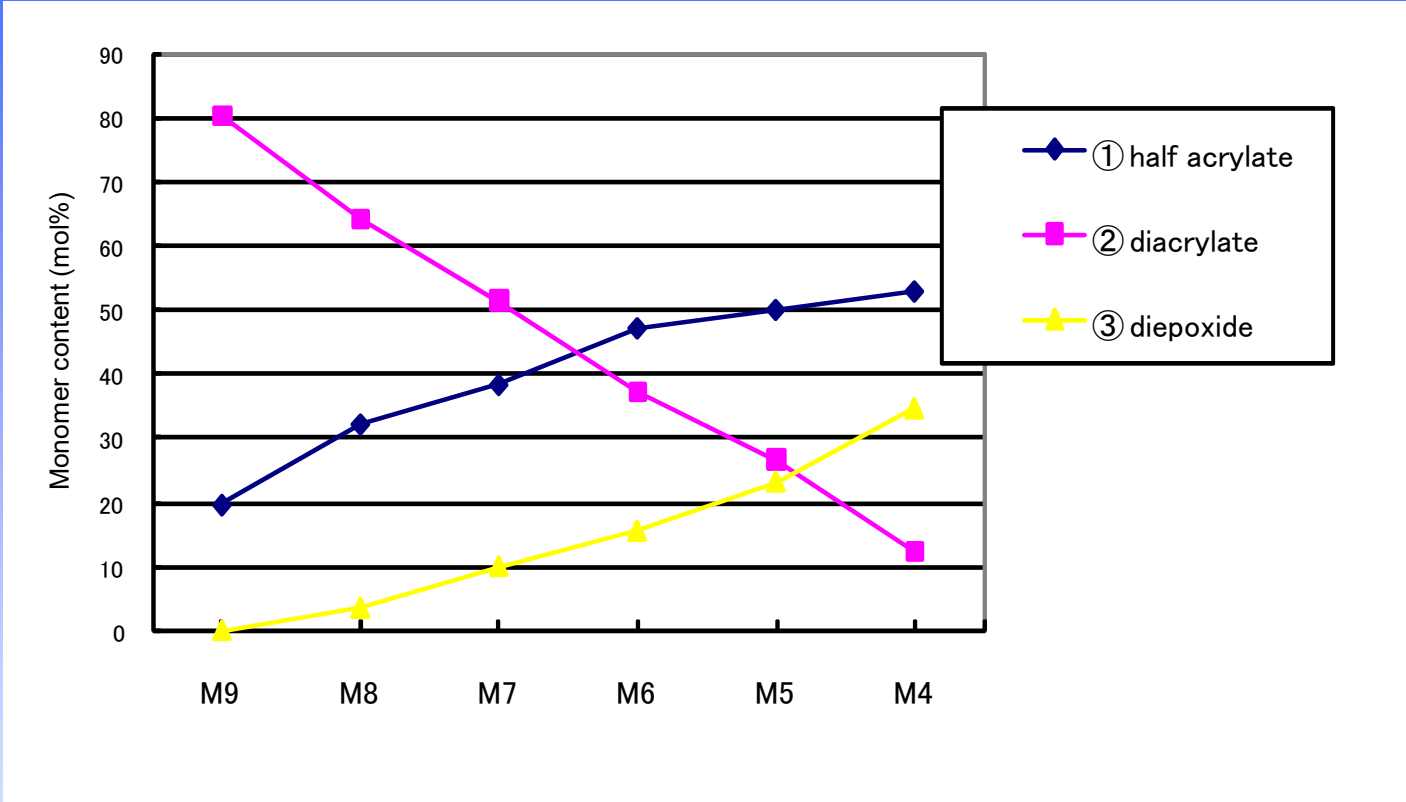


Fig.7 Composition of 1,2, and 3 in M9~M4

ポリマーの合成

モノマーM9~4/アクリル系希釈剤モノマー4	20wt%
光開始剤、及び 2-エチル-4-メチルイミダゾール	1wt%

第一段階 光硬化 Pre-IPN

第二段階 熱硬化 IPN

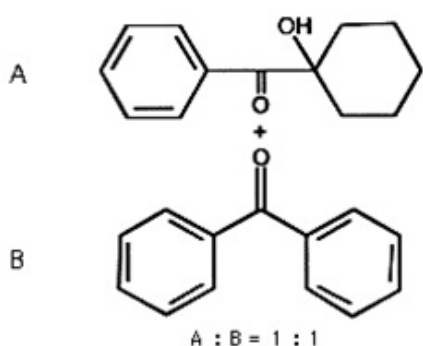
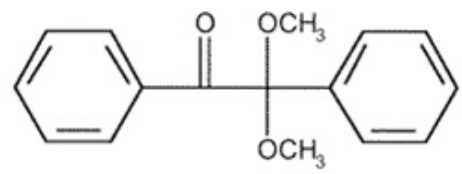
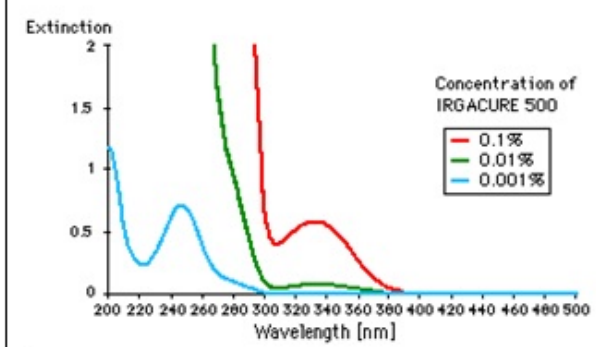
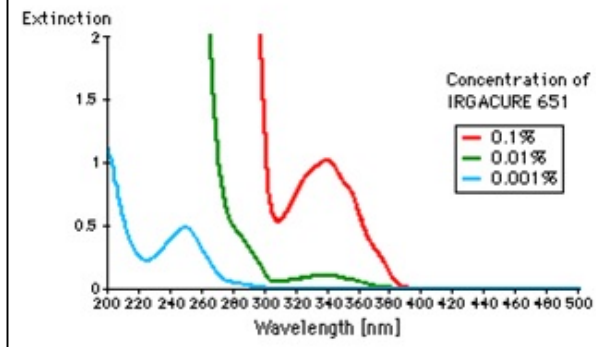
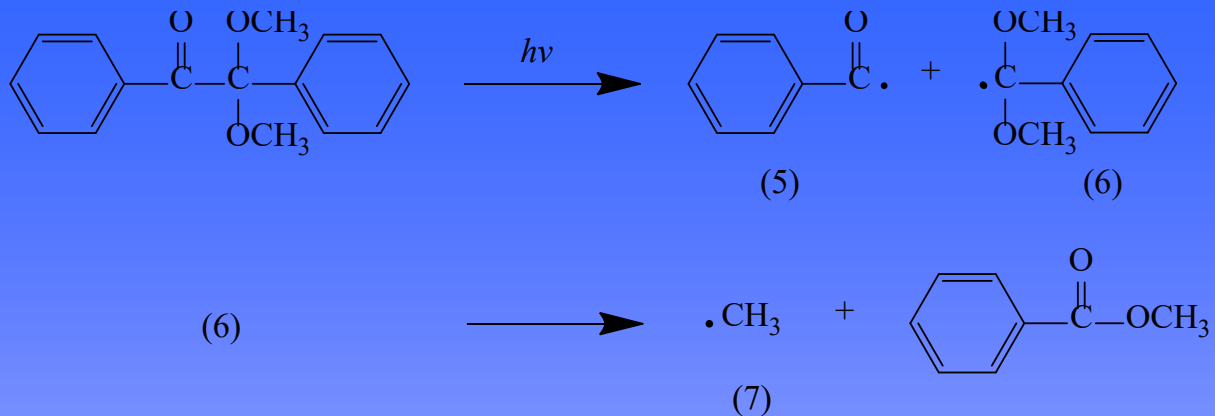
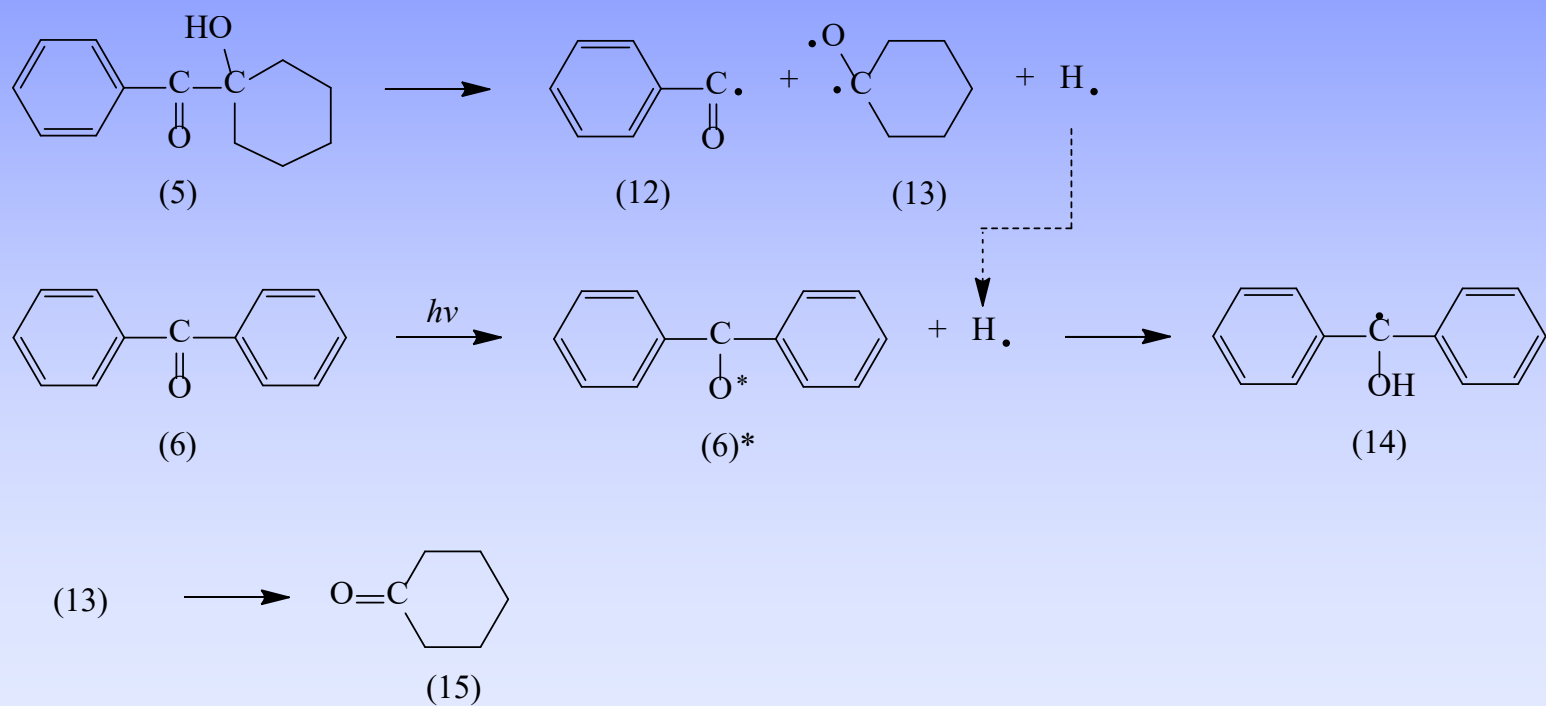
名称	イルガキュア [®] 500 ラジカル系 光重合開始剤 (イルガキュア [®] 184、ベンゾフェノン混合)	イルガキュア [®] 651 ラジカル系 光重合開始剤 (ベンジルジメチルケタール)
化学名	A : 1-ヒドロキシ-シクロヘキシル フェニル-ケトン (5) B : ベンゾフェノン (6)	2,2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オン (7)
化学構造式	 <p>A : B = 1 : 1</p>	 <p>分子量 : 256.3</p>
吸収特性 (アセトニトリル溶液中)	 <p>Concentration of IRGACURE 500</p> <ul style="list-style-type: none"> 0.1% 0.01% 0.001% 	 <p>Concentration of IRGACURE 651</p> <ul style="list-style-type: none"> 0.1% 0.01% 0.001%

Figure Irigacures[®] 500 and 651



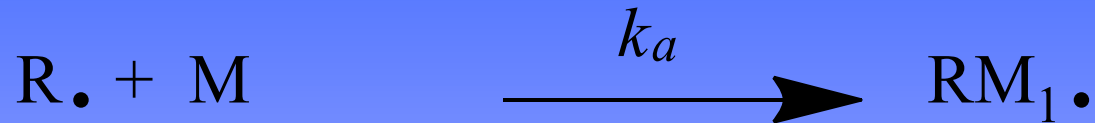
Scheme Generation of primary radical for (7)



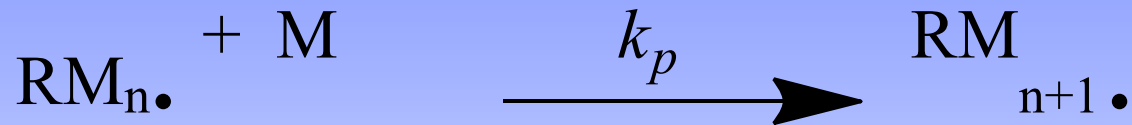
Scheme Generation of primary radical for (5, 6)

光開始剤から発生したラジカル: R \cdot
アクリルモノマー: M

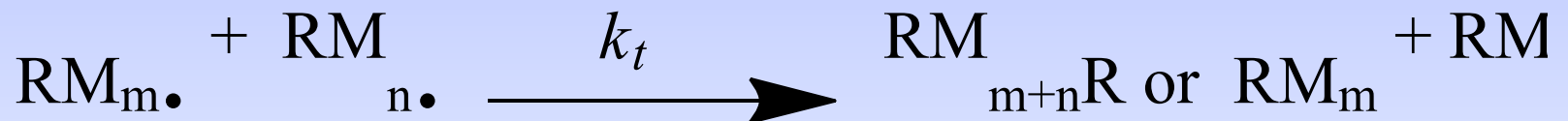
Initiation



Propagation



Termination



Scheme Mechanism of radical polymerization

UV照射前後におけるアクリル基の吸光度変化

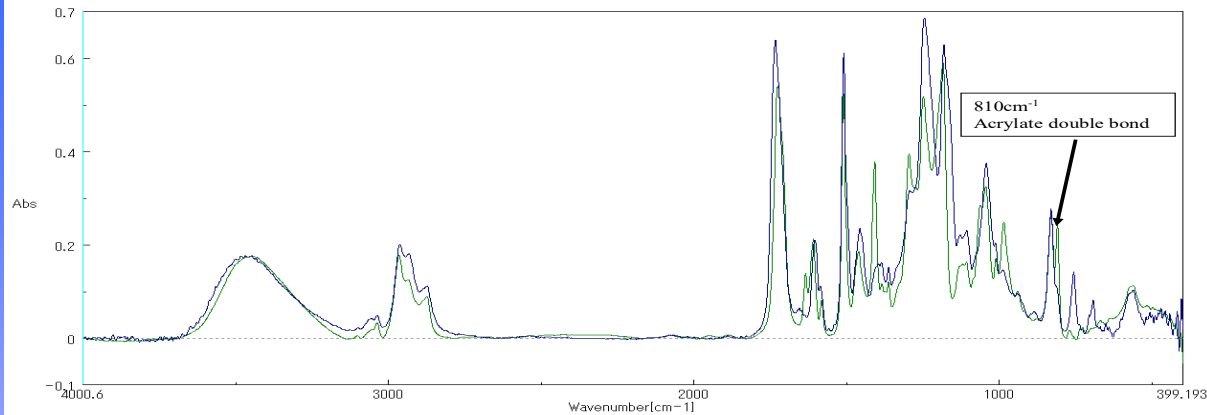


Figure Infrared spectra of a UV-curable acrylate resin, before (green) and after (blue) UV exposure for 1 hour.

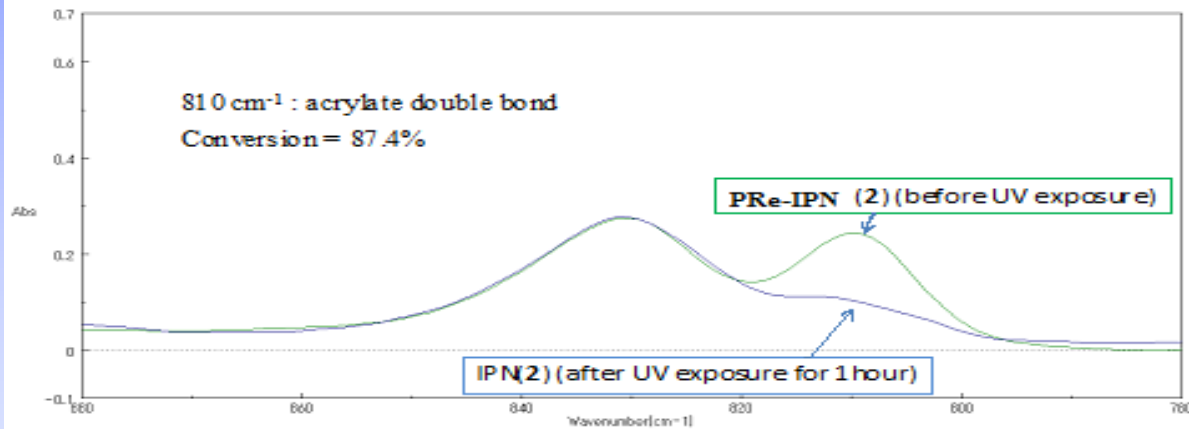


Figure Infrared spectra of a UV-curable acrylate resin, before (green) and after (blue) UV exposure for 1 hour.

半定性ではあるが、 810cm^{-1} の吸光度比からUV吸収強度は約87%減少を示した。
UV照射後エポキシ基 914cm^{-1} の吸収は変化せず、エポキシ基の残存が確認された。

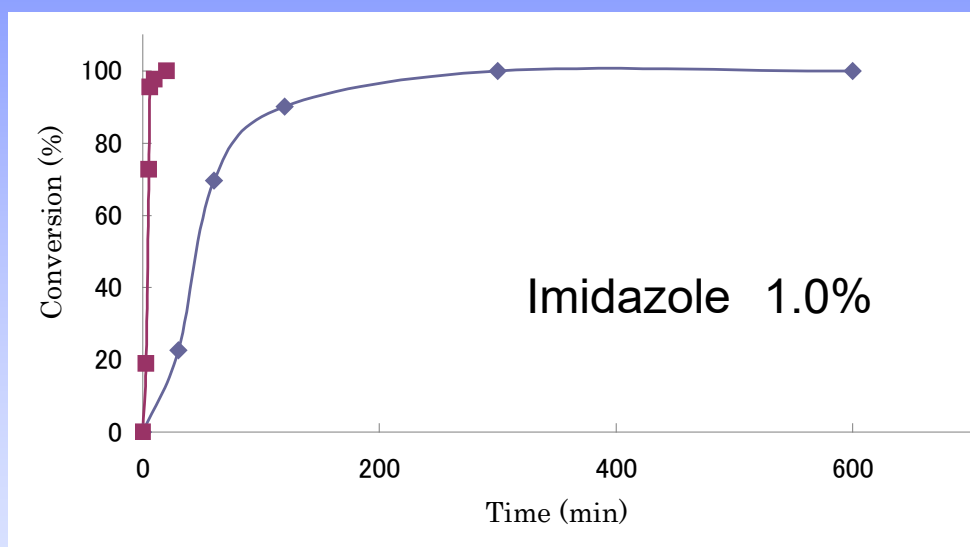
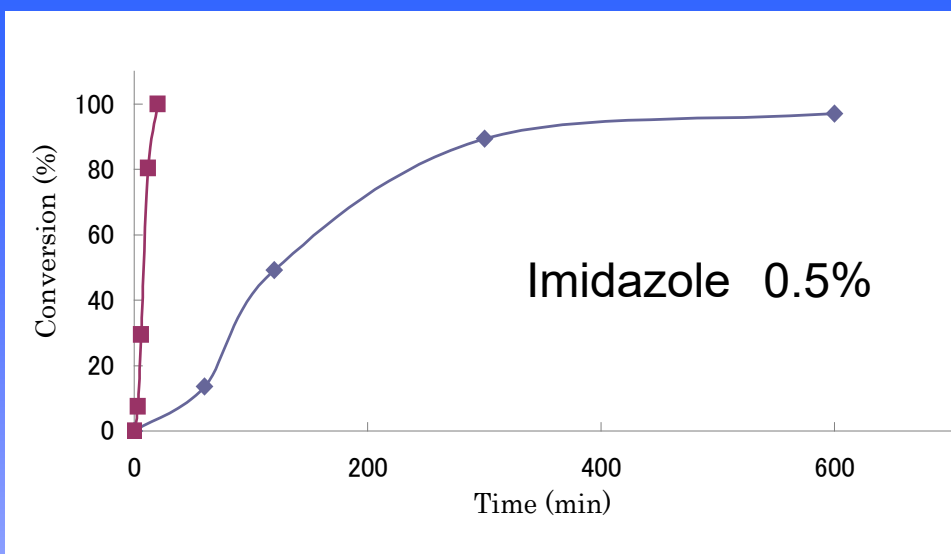
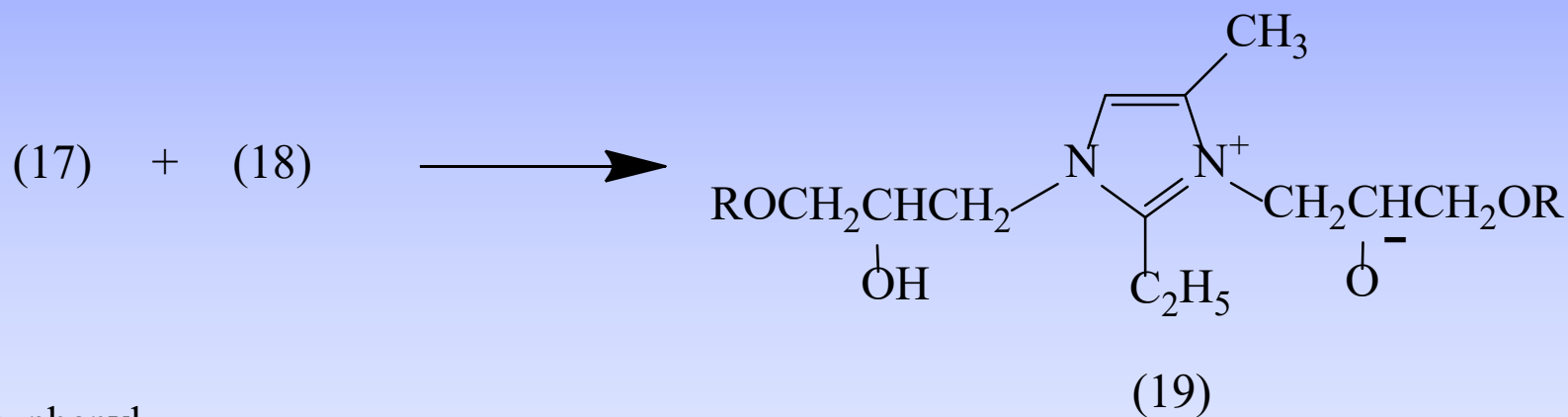
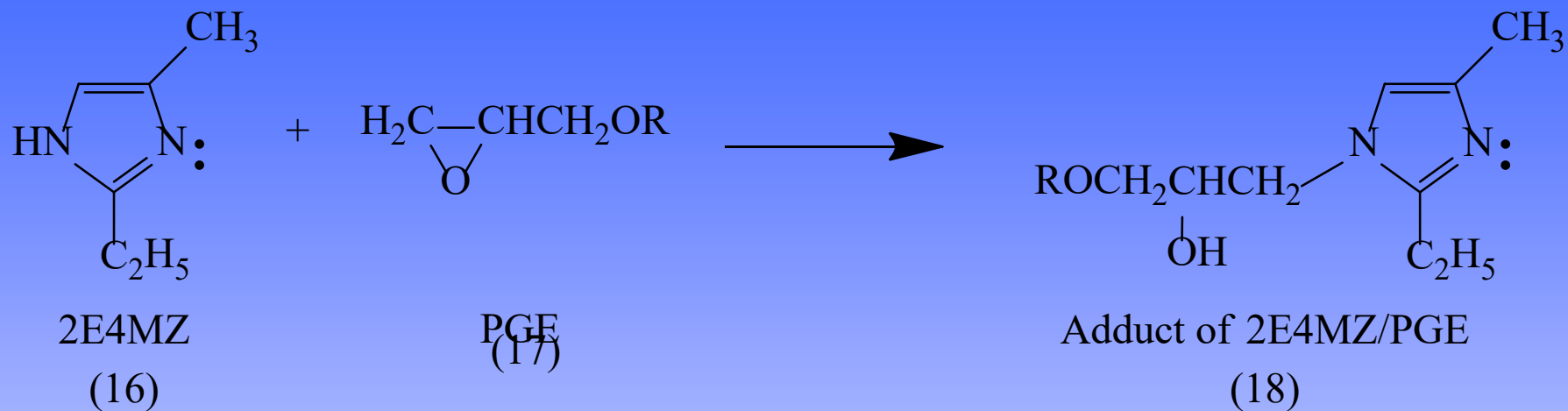


Figure Time-conversion curves for epoxy polymerization of Pre-IPN(M4) with 2-ethyl-4-methylimidazole by (left curve) microwave irradiation and (right curve) heating in an oven at 100°C. Polymerization condition: [imidazole] = 0.5 (upper) and 1.0 wt% (lower) with respect to the total amount of M4 and **4**.



R: phenyl

Scheme Catalytic role of 2E4MZ for PGE

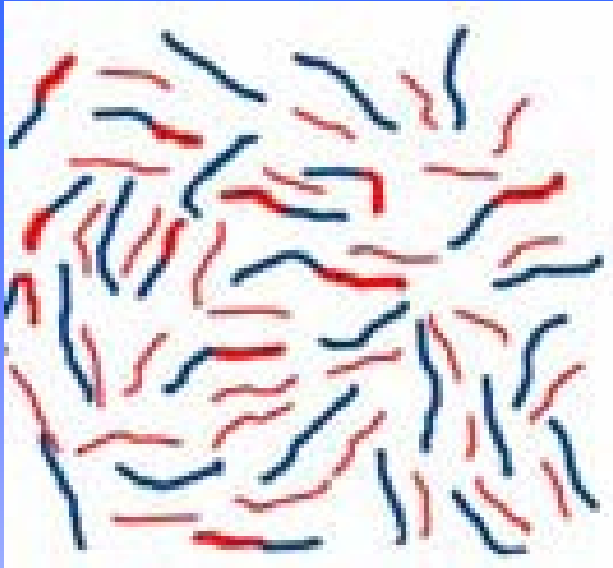


Figure Representation of mixture 1,2,3

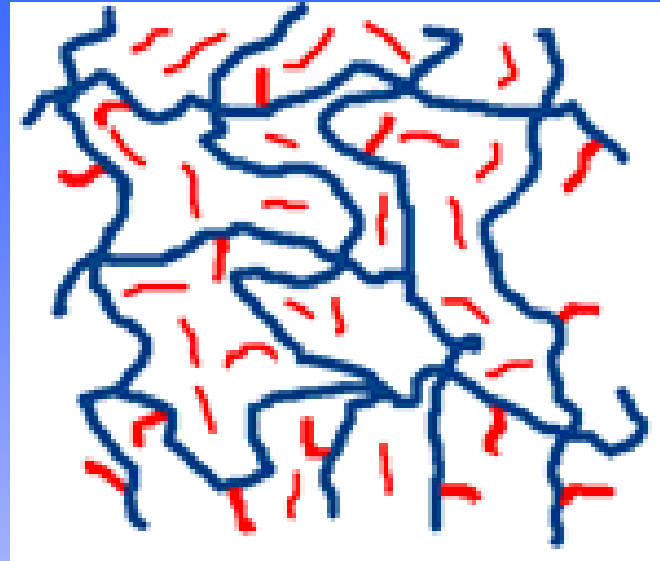


Figure Representation of Pre-IPN

Blue:
Monomer 2,4 acrylic terminated monomers

Blue and red (Monomer 1):
Acrylic & epoxy terminated monomer

Red (Monomer 3):
Epoxy terminated monomer

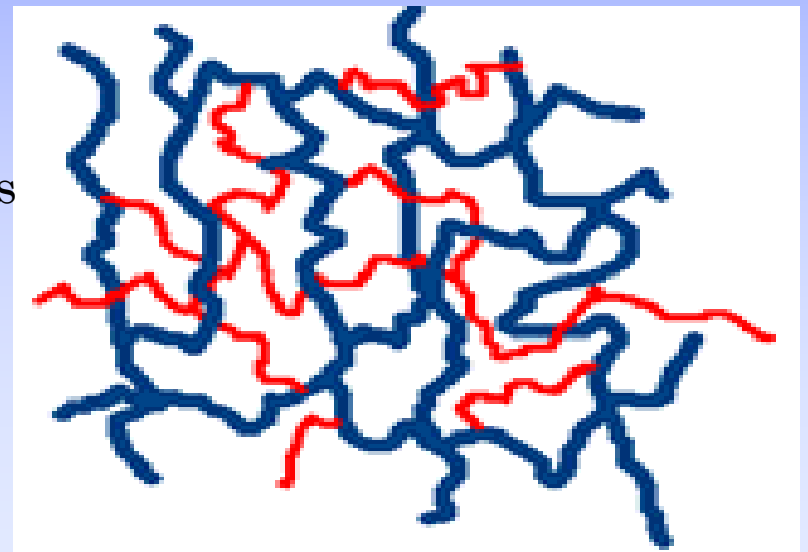
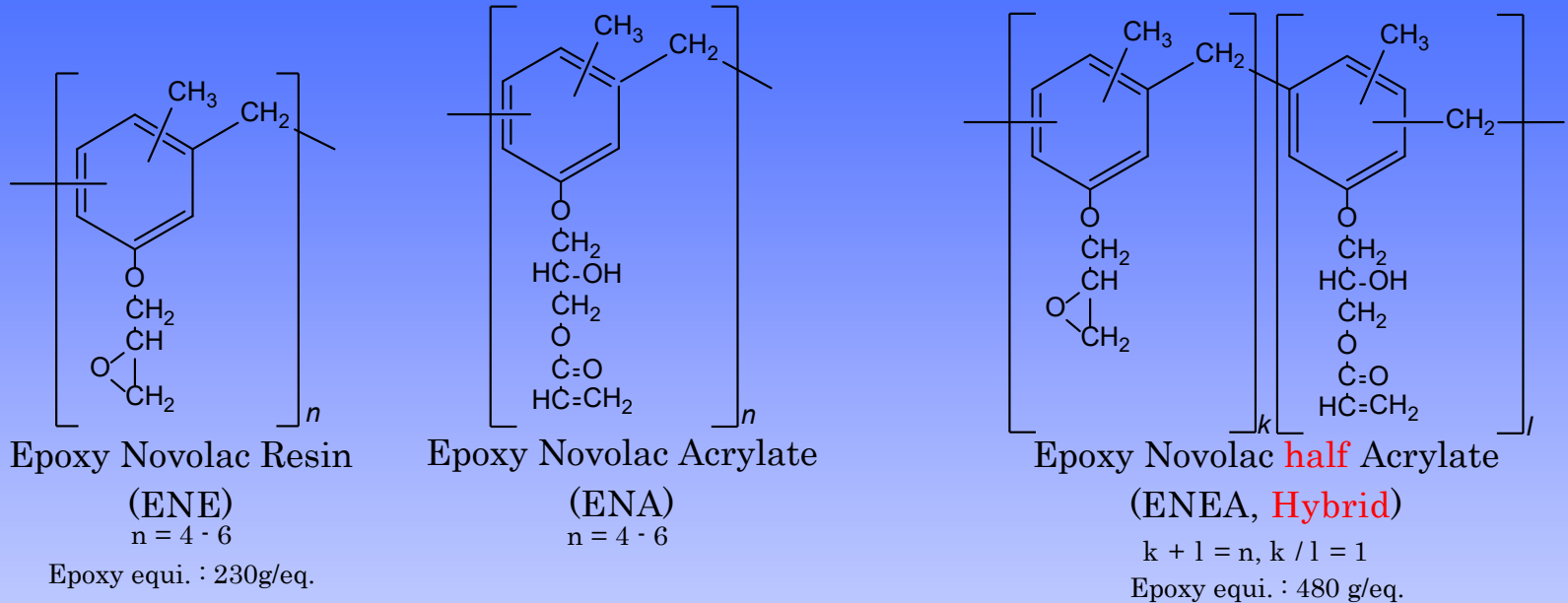


Figure Representation of IPN 28

エポキシノボラック樹脂の単純混合物とハイブリッドモノマーの創製



- ① 単純モノマー混合物: ENE + ENA, 1:1 (w/w)
- ② ハイブリッドモノマー: ENEA

硬化条件;

2段硬化 (UV照射による光硬化 + オープンによる熱硬化)

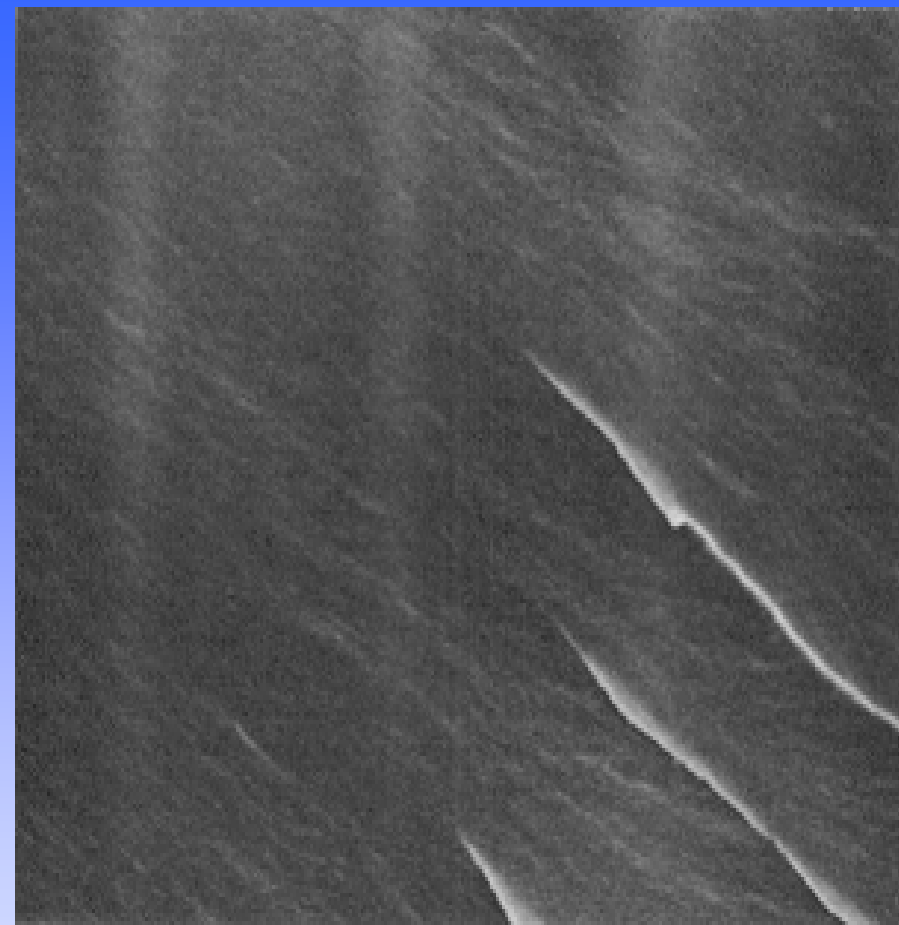


Figure SEM photograph of fracture surface of ENEA

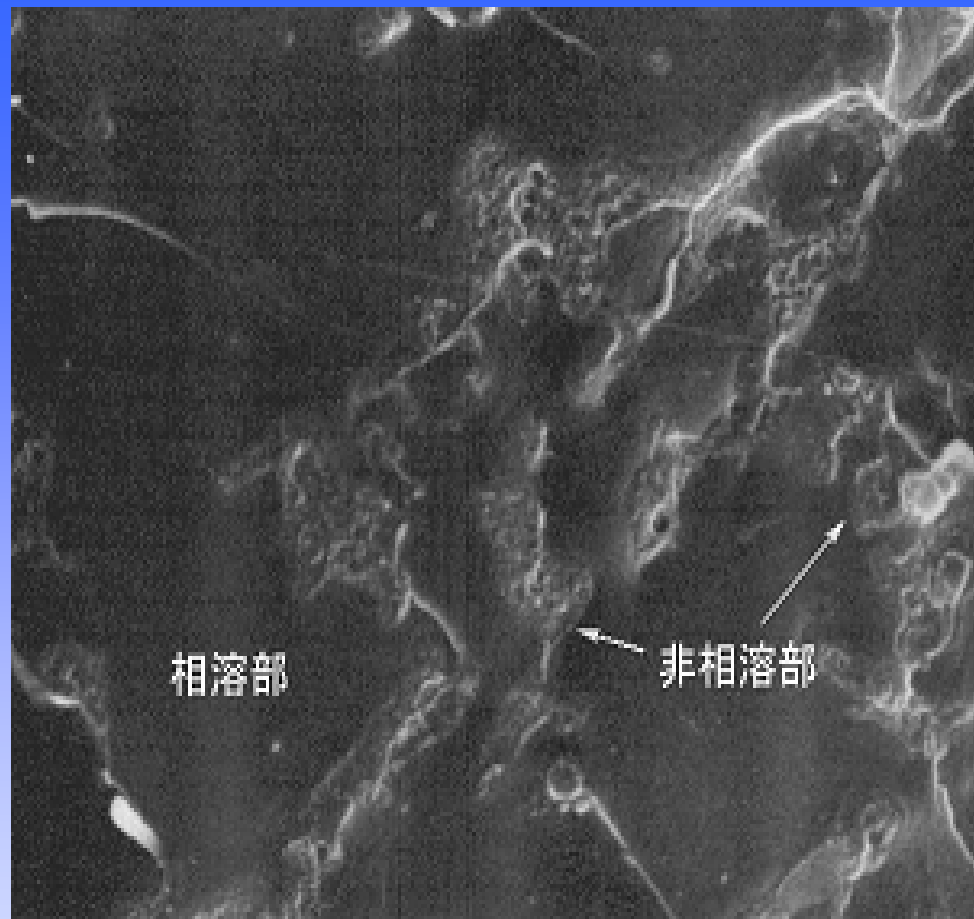
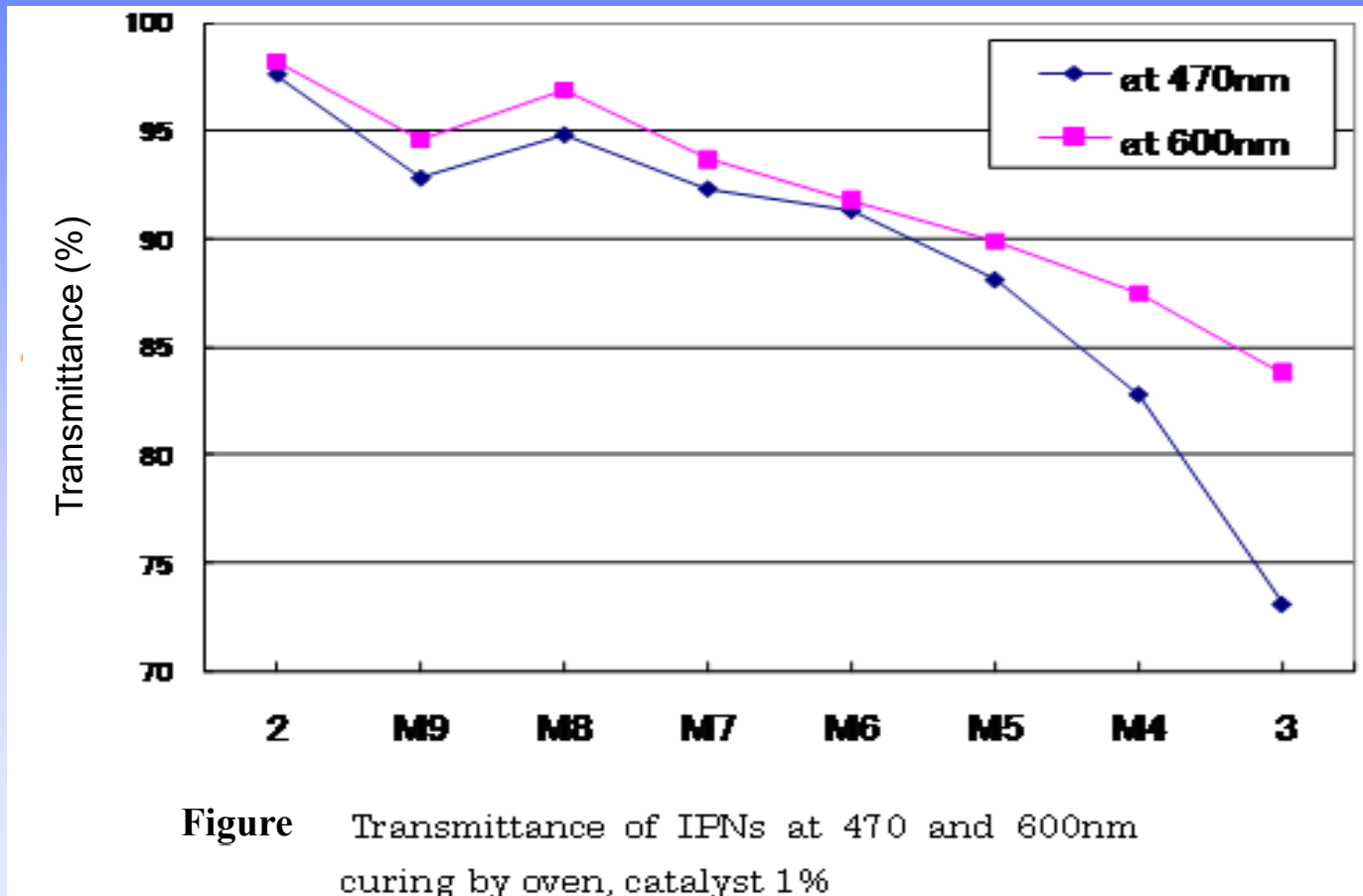


Figure SEM photograph of fracture surface on cured resin of ENE/ENA mixture

ハイブリッドモノマーは系に相溶性と均質性を与える。

第3章 ポリマーの特性評価

3-1 光学的特性



M9~6は透過率90%以上を示す。

透過率 VS ジエポキシ含有量

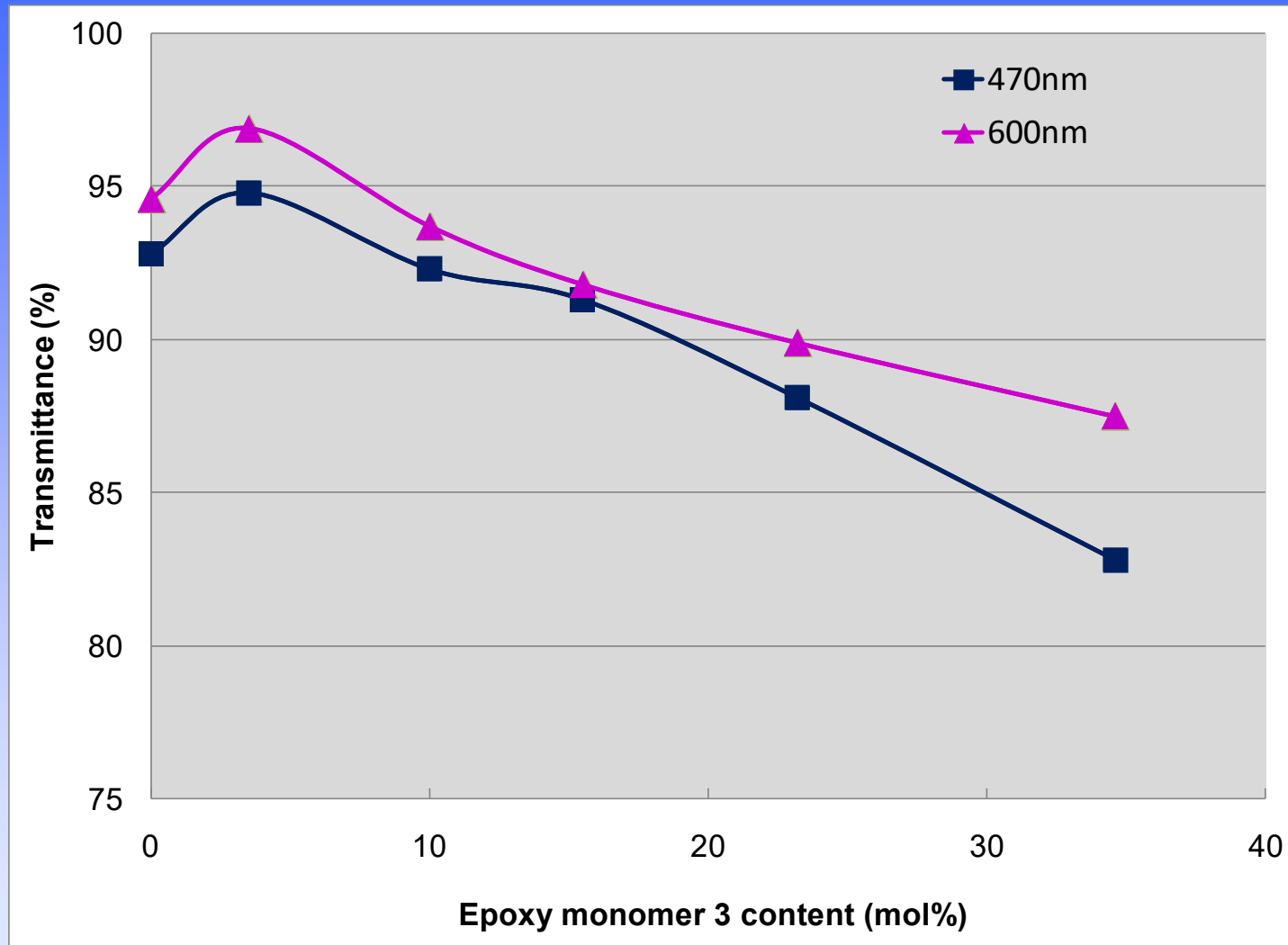


Figure Effect of monomer 3 content on transmittance of IPNs (M9-M4)

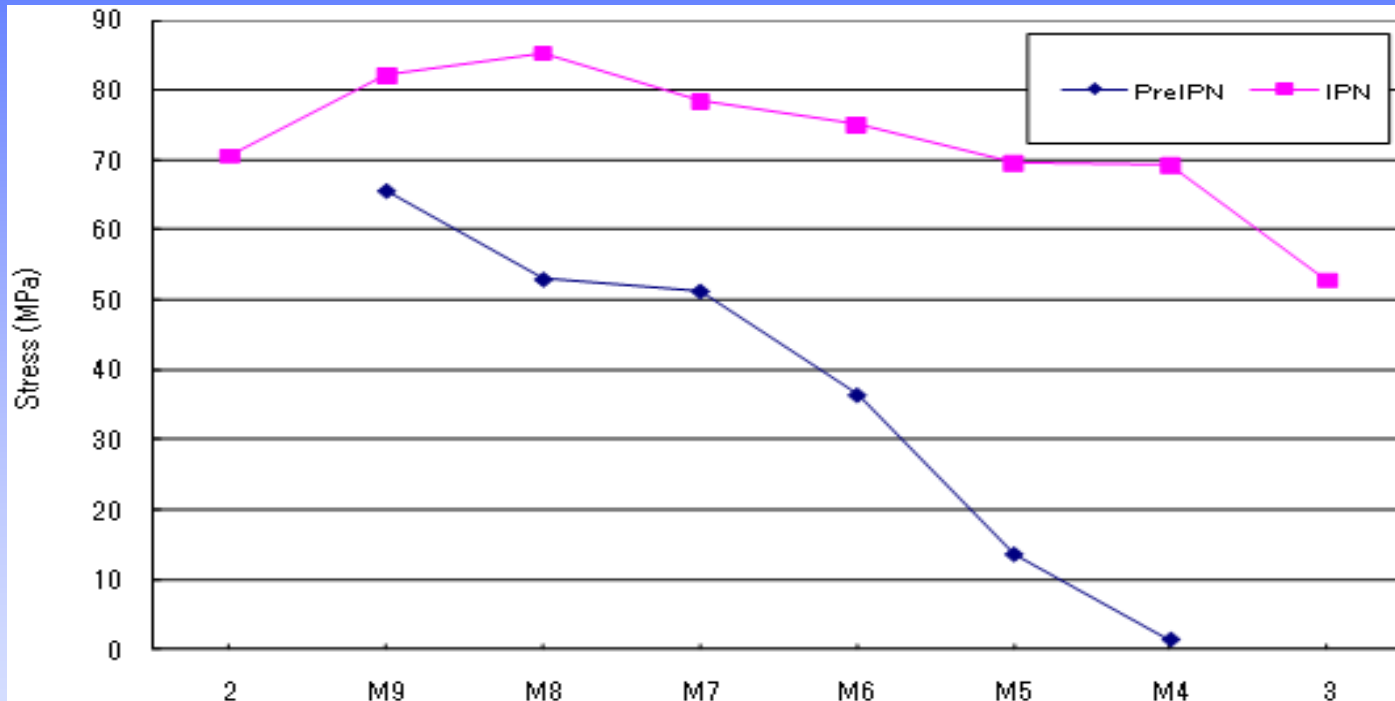
Table Refractive index of monomers, Pre-IPNs and IPNs

Sample	Refractive index	Sample	Refractive index	Sample	Refractive index
2	1.547	—	—	IPN(2)	1.571
M9	1.549	Pre-IPN(M9)	1.572	IPN(M9)	1.573
M8	1.551	Pre-IPN(M8)	1.578	IPN(M8)	1.577
M7	1.552	Pre-IPN(M7)	1.573	IPN(M7)	1.575
M6	1.553	Pre-IPN(M6)	1.574	IPN(M6)	1.574
M5	1.553	Pre-IPN(M5)	1.577	IPN(M5)	1.578
M4	1.555	Pre-IPN(M4)	1.573	IPN(M4)	1.577
3	1.567	—	—	IPN(3)	1.585

Pre-IPNとIPNとの屈折率の差、及び
モノマーの組成比による屈折率の差は少ない。

3-2 物理的特性

Pre-IPNとIPNとの破断強度

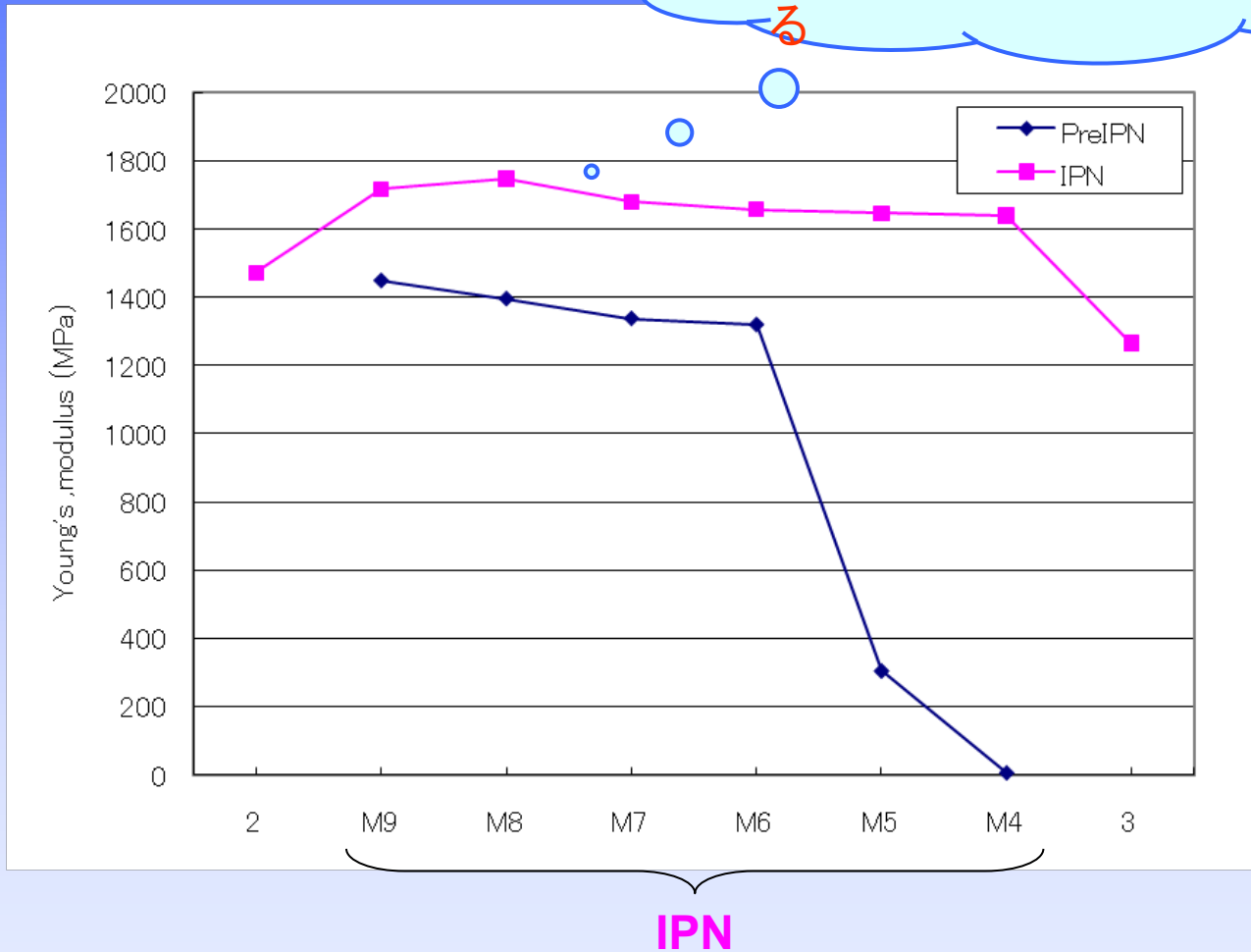


- ① IPNとPre-IPNとの差異を示す。
- ② IPN(M9)~(M4)まで良好な破断強度を有する。
- ③ (M8)の時に破断強度の最大値を与える。

モノマー1,2,3比 32,3/64,2/3,5

ヤング率におけるPre-IPNとIPNとの差

全てのIPNは
良好な高いヤング率を有する



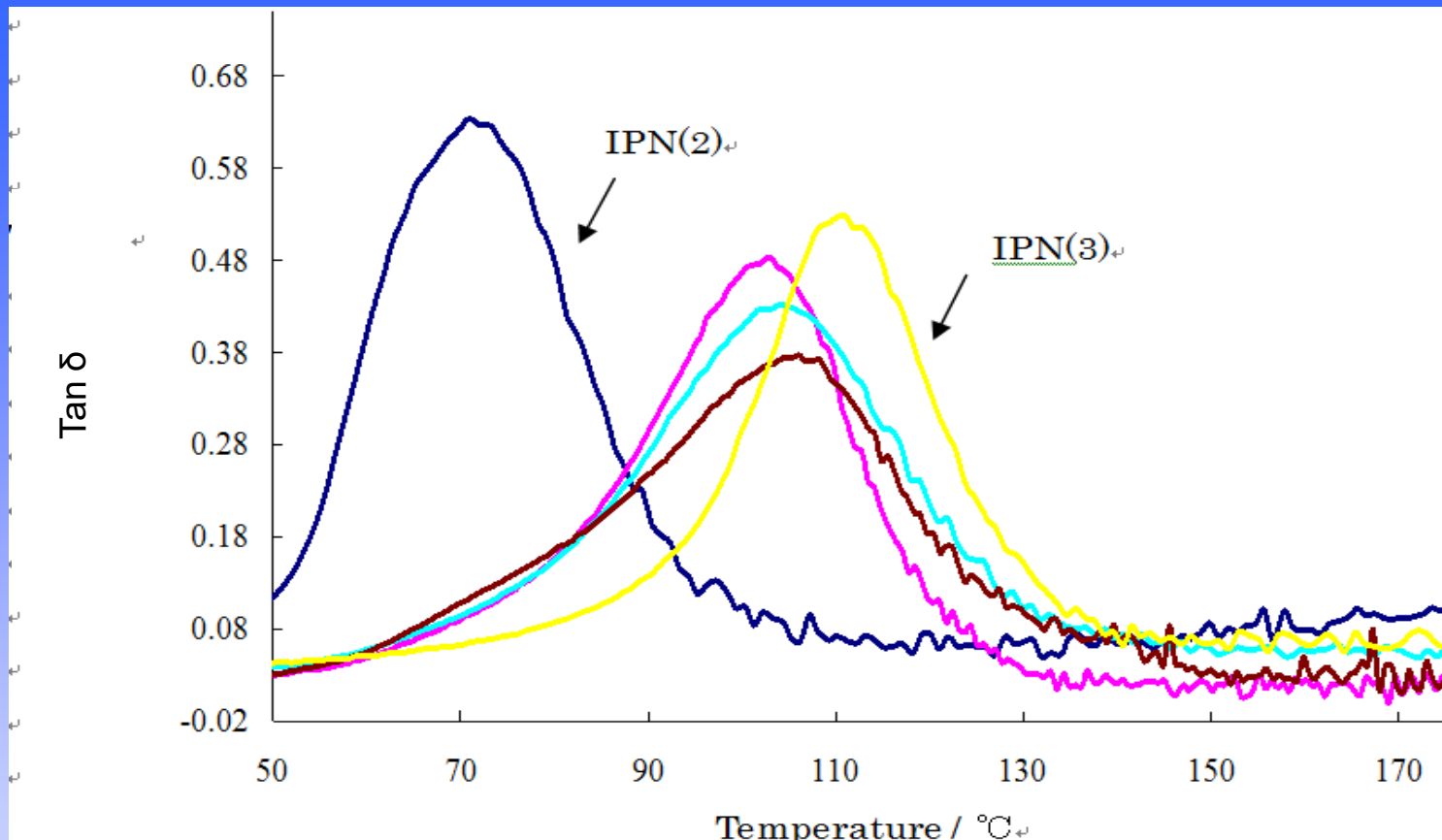


Figure Temperature dependence of $\tan \delta$ for IPN(2), IPN(M8), IPN(M6), IPN(M4), IPN(M3) (peaks from left to right)

① IPNは単一ピークを示す。 ⇒ 明確な相分離がない

アクリレート/エポキシとの混合物は2個のピークを示す。

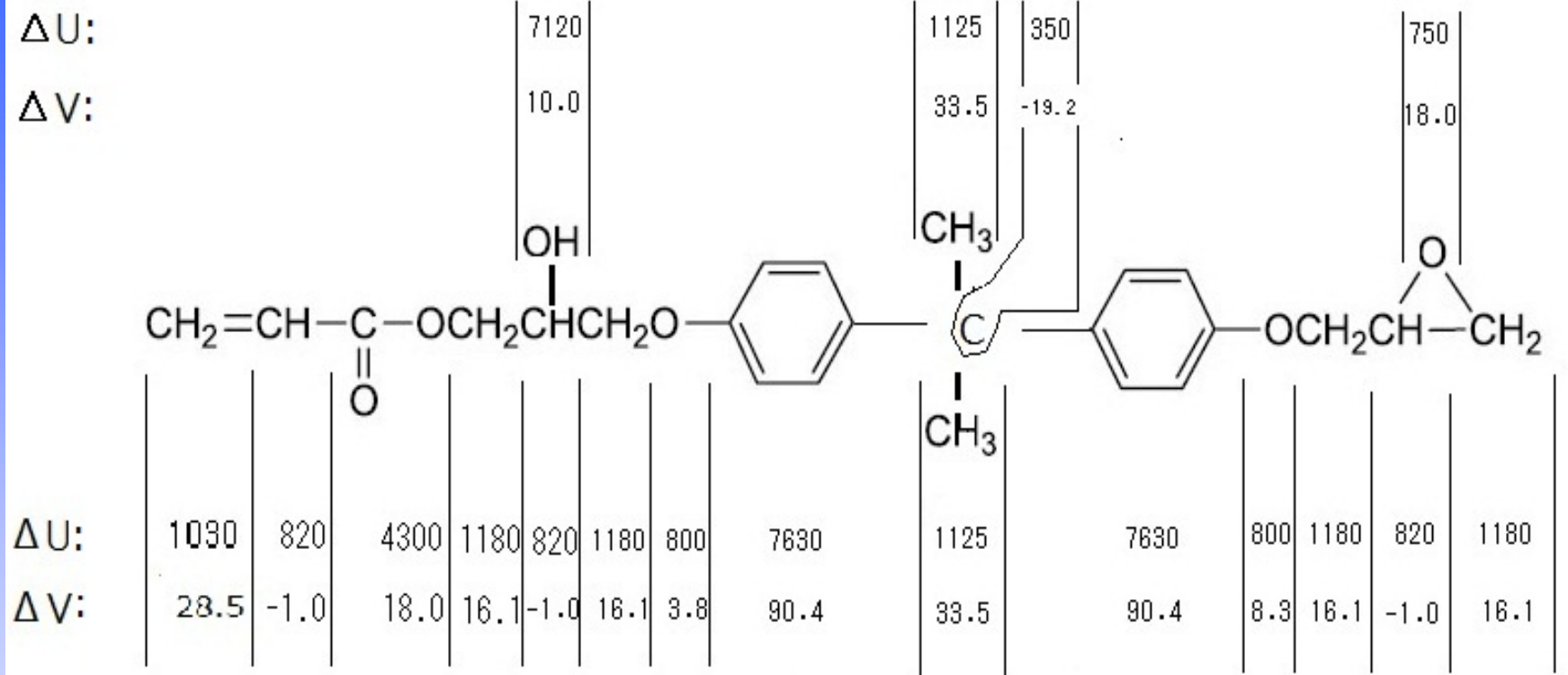
② エポキシ基の含有率が高い程 $\tan \delta$ 最大値は高温側に移行する。

③ IPN(M8)~(M4)はIPN(2)からIPN(3)の領域に含まれる。

Fedors は溶解度パラメーター δ ($\text{cal}^{0.5}\text{cm}^{-1.5}$)が凝集エネルギー密度(ΔU , cal mol^{-1})、モル分子容(ΔV , $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)の両方ともに置換基の種類及び数に依存していると考え、式1を提案した。

式1によって求めたモノマー1, 2, 3, の δ はそれぞれ10.3, 11.3及び9.0 $\text{cal}^{0.5}\text{cm}^{-1.5}$ であった。

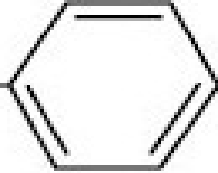
$$\text{equation(1)} \quad \delta = \left[\frac{\sum \Delta U}{\sum \Delta V} \right]^{1/2}$$



equation(2) $\delta(\text{Monomer1}) = \left[\frac{\sum 93840}{\sum 372.1} \right]^{1/2} = 10.347$

Figure δ of Monomer 1 by Fedors' equation

モノマー4のδ値

ΔU:									7120
ΔV:									10.0
									OH
									CH ₂ =CH-C(=O)-OCH ₂ CHCH ₂ O- 
ΔU:	1030	820	4300	1180	820	1180	800	7630	
ΔV:	28.5	-1.0	18.0	16.1	-1.0	16.1	3.8	90.4	

稀釈剤モノマー4のδ値は10.2でありモノマー1～3の値に近く相溶性が良好なことが裏付けされる。

Table Surface hardness of Pre-IPNs

Sample ^o	Vickers hardness ^o (HV) ^o	Shore D hardness ^o (HS) ^o
Pre-IPN(M9) ^o	18.9 ^o	>90 ^o
Pre-IPN(M8) ^o	18.4 ^o	90 ^o
Pre-IPN(M7) ^o	15.9 ^o	85 ^o
Pre-IPN(M6) ^o	13.9 ^o	81 ^o
Pre-IPN(M5) ^o	8.8 ^o	70 ^o
Pre-IPN(M4) ^o	4.1 ^o	40 ^o

Table Surface hardness of IPNs

Sample ^o	Vickers hardness ^o (HV) ^o	Shore D hardness ^o (HS) ^o
IPN(2) ^o	19.1 ^o	>90 ^o
IPN(M9) ^o	21.2 ^o	>90 ^o
IPN(M8) ^o	21.9 ^o	>90 ^o
IPN(M7) ^o	21.7 ^o	>90 ^o
IPN(M6) ^o	20.9 ^o	>90 ^o
IPN(M5) ^o	20.2 ^o	>90 ^o
IPN(M4) ^o	19.9 ^o	>90 ^o
IPN(3) ^o	18.0 ^o	>90 ^o

Pre-IPNとIPNとのビッカース硬度

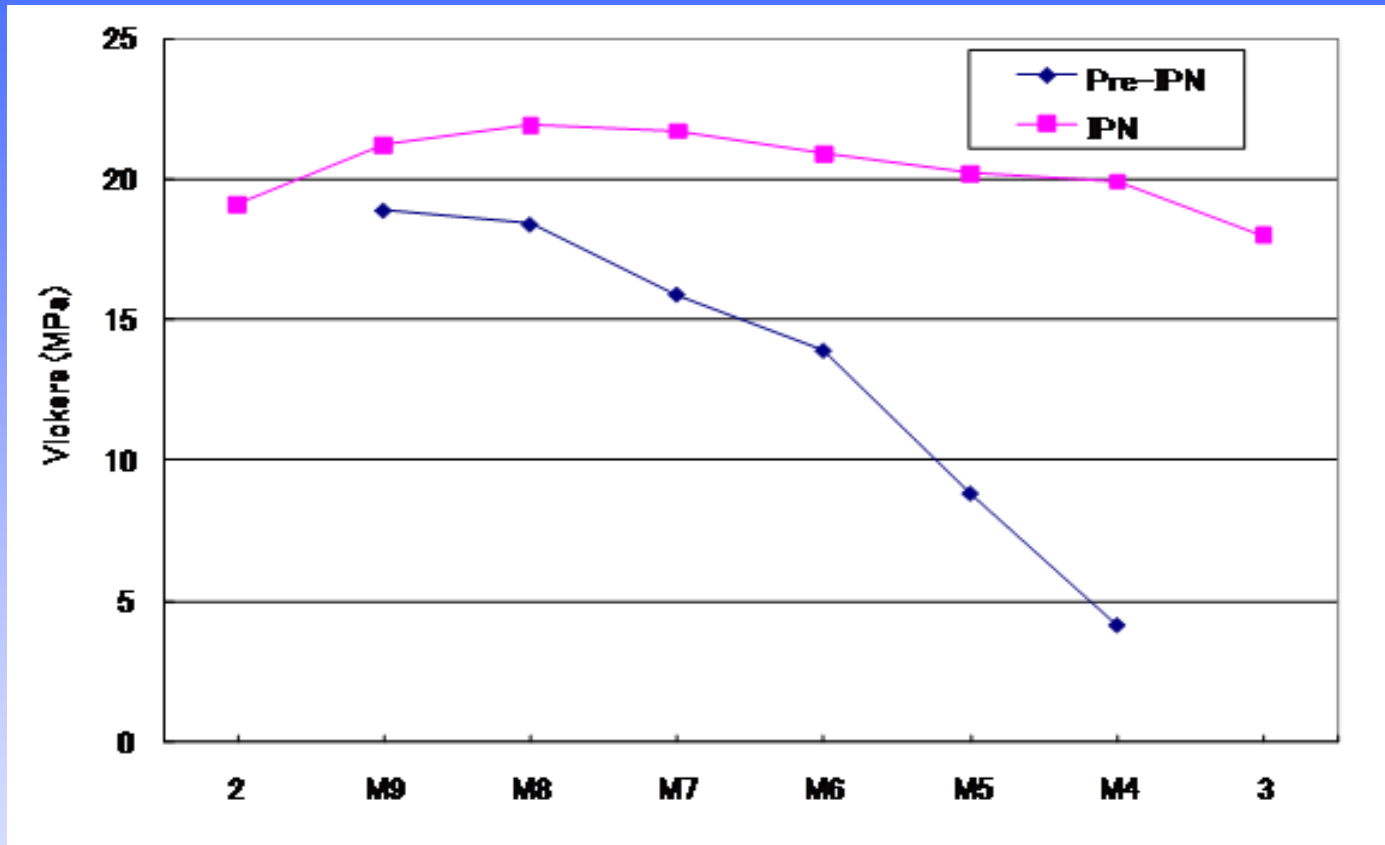


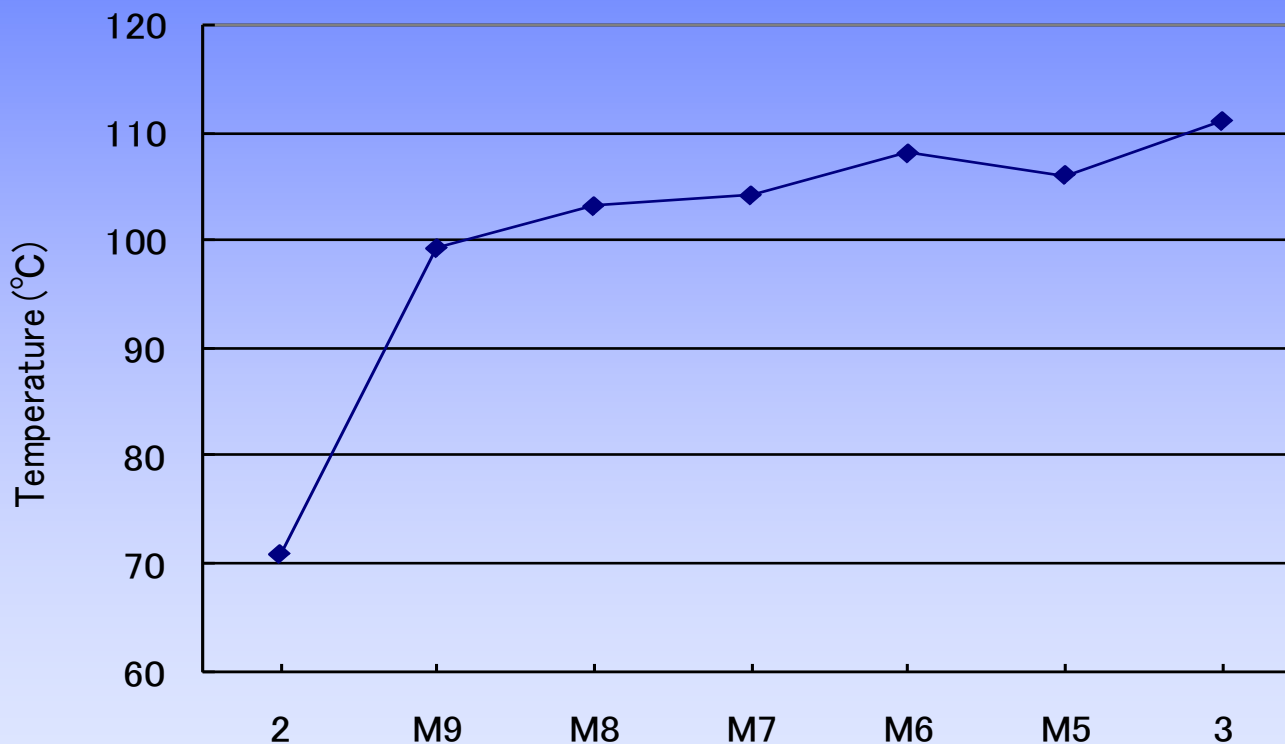
Figure Vickers hardness of Pre-IPNs and IPNs

- ① Pre-IPNとIPNの差異を示す。
- ② Pre-IPNはエポキシ基が可塑性を示す。
- ③ IPNはすべて良好なビッカース硬度を有する。

3-3 熱的特性

Table Glass transition temperature of IPNs

Sample	IPN(2)	IPN(M9)	IPN(M8)	IPN(M7)	IPN(M6)	IPN(M5)	IPN(3)
T_g (°C)	70.9	99.3	103.2	104.2	108.1	106.1	111.1



示差熱分析から T_g を求めた。

① IPNは一つの T_g を示している。

相分離を起こしていない

② T_g はIPN(2)から(3)の間にある。

熱重量損失

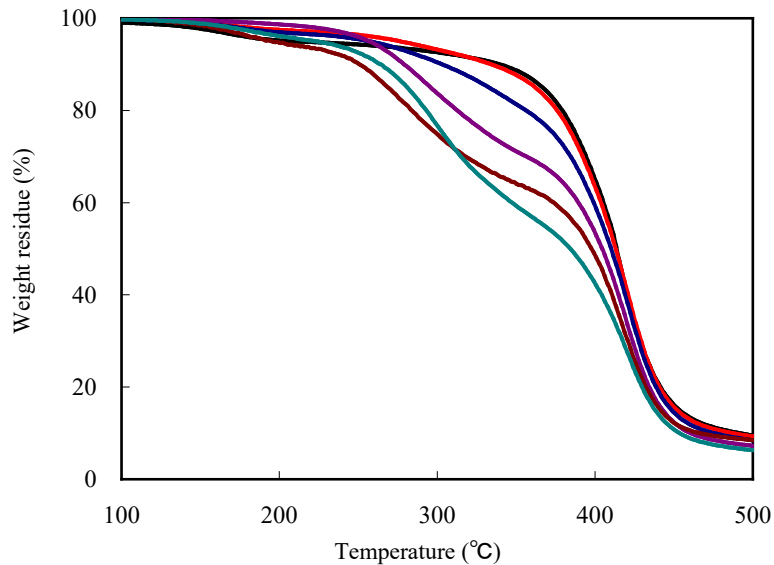


Figure Weight loss vs. temperature for pre-IPNs M9–M4 (top to bottom)

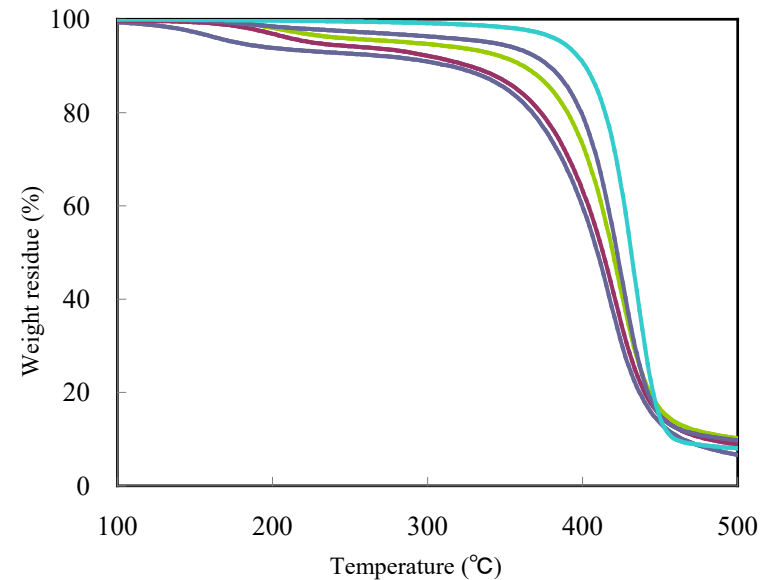


Figure Weight loss vs. temperature for IPNs 3, M4, M6, M8, 2 (top to bottom)

- ① Pre-IPN中のエポキシ含有率が多いと重量損失大で、エポキシ含有量に相当する。
- ② IPN中のエポキシ含有率が多いと重量損失温度が高い

結論

理想的なIPN構造を得るための、最適な重合を行なう異種官能基、バックボーン及び重合法を検討した。

異種官能基	ラジカル重合；	アクリル基
	イオン重合；	エポキシ基

バックボーン	ビスフェノールA
--------	----------

同一分子内に異種重合基を有すること。

独立した2段階重合(光重合 ⇒ 熱重合)を行なう。

- ①ハイブリッド(モノマー1)を含む硬化物は、透明性、硬度、破断強度及びヤング率等の物理的特性を向上させる。
- ②ハイブリッド(モノマー1)、ジアクリレート(モノマー2)及びジエポキシ(モノマー3)の組成比が、モノマー1と2との比が1対2で、3の含有率が3.5%程度の少量の場合に、物理的特性、耐熱性が特に優れ且つ透過率の高さと一致し、理想的なIPN構造に起因するものと考えられる。