はじめに

エポキシ樹脂は接着性や絶縁特性、機械的特性など非常に高いパフォーマンスを持つが、エポキシ樹脂の主剤と呼ばれるいわゆるエポキシ環を含んだ樹脂化合物と、硬化剤と呼ばれる化合物との開環付加反応などにより形成されるために、これらの組み合わせによって様々な性質のものを選ぶことが可能となる。さらには副資材によっても、その物性は大きく異なる。この選定および使いこなしによって、多方面の目的に対して適用が可能な樹脂である。

ここでは、まずエポキシ樹脂(主鎖)の化学構造と様々な硬化剤との組み合わせを把握することで、硬化物の物性を理解するための基礎的な考え方を示す。なお、エポキシ主鎖を形成する硬化前の化合物も、架橋剤と反応してポリマーになったものも"エポキシ樹脂"と呼ぶため、必要に応じて"未硬化エポキシ樹脂"、"エポキシ樹脂硬化物"と区別する。

1. エポキシ樹脂1-3)

1.1 未硬化エポキシ樹脂とは

プラスチック材料は、図 に示しよう 熱可塑性樹脂と 熱硬化性樹脂に大別される。枝分かれを含む場合もあるが、長い直鎖にの分しが絡み合ってんるものが熱可塑性樹脂である。絡み合っているものはほどくことができる 熱を加えて太振さった くつれば分子間の相互作用が弱まり次第に絡まりがほどして、その結末出融する。溶媒を加えてよ絡まりの間に短い溶媒分子が入り込み、次第に分子間距離が広がって溶媒和=溶解する。一方で、熱硬化性樹脂は主鎖分子を共有結合でつないだ構造となる。この橋架け部分を"架橋"と呼ぶ。この場合には、共有結合を切断しない限り不溶不融である。熱の作用により化学結合を形成して硬化(cure)し、3次元網目を形成するので"熱硬化性"の命名となるが、最近では紫外線など熱以外のエネルギーで硬化するものも多く、ネットワークポリマーと称することもある。

さて、エポキシ樹脂は熱硬化性樹脂の1つである。炭素原子2つと酸素原子1つで形成される3員環状エーテルを、エポキシ環あるいはオキシラン環と呼び、このエポキシ環を有する化合物を一般にエポキシドあるいはオキシラン化合物という。ISO 472では、"resin



図1 熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂

第1節 エポキシ樹脂における耐熱性設計とその向上策

横浜国立大学 高橋 昭雄

省エネや CO_2 排出量の削減を目的に,電子電気機器の電動化,電子制御化による効率向上が進められている。このため半導体製品の高機能化と高パワー化が求められ,半導体素子の発熱量は増加している。特に,ハイブリッド自動車(HEV)や電気自動車(EV)の出現と共にエレクトロニクス化が急速に進む自動車は,100個に達する電子制御部品(ECU)が搭載されている。さらに,MEMS技術が応用されたほぼ同数のセンサも使用されている。図1に示すように電子制御系,電力制御系共に,高温での過酷な環境に長期間曝される。この環境に,耐えてデバイスを保護するための性能がこれら電子部品の封止材料および配線基板材料に必要になっている。また,数百アンペアに達する大電流が流れるパワーデバイスも使用されるため,200℃付



図1 自動車用システムのパワー密度と耐熱温度

1. 物理的耐熱性

半導体部品が実装される際に、230~260℃の高温に曝される。エポキシ樹脂は、封止材ではシリカを主体として充填剤、半導体チップ、リードフレームなどの無機、金属材料との複合材料として使用される。プリント配線板も同様に、補強用のガラスクロス、配線用の銅箔と組み合わせて使用される。従って、高温暴露化での熱膨張差によって発生するストレス対策は重要課題である。このような観点から、動的粘弾性や熱膨張率(CTE)の測定で求められるガラス転移温度 $(T_{\rm g})$ が物理的耐熱性の重要な目安となる。即ち、エポキシ樹脂硬化物の $T_{\rm g}$ を境に弾性率は1桁近く低下し、熱膨張率は3倍近く大きくなる。

第2節 エポキシ樹脂のシランカップリング剤架橋, ハイブリッド化による耐熱性向上

神奈川大学 山田 保治

はじめに

エポキシ樹脂は分子中に反応性のエポキシ基を2個以上もつ分子量が数百から数千のオリゴマーで、アミン化合物やカルボン酸無水物などの硬化剤と反応させて使用する。代表的なエポキシ樹脂には、ノボラック系およびビスフェノール系エポキシ樹脂がある。エポキシ樹脂は成形収縮が少なく、熱的、力学的および電気的特性にも優れており、塗料、接着剤や電気・電子材料として工業的に広く利用されている。特に近年、半導体封止材に代表される電気・電子分野においては、半導体素子の高集積化に伴い半導体パッケージは大面積化、薄型化が進み、また、パッケージの実装方式が表面実装となってきた。このような半導体素子の技術発展に対応した新規な材料開発が盛んに行われ、冷剤浴軒性(低粘度)、成形性、耐熱性、吸湿性、靭性などの諸特性に優れた高性能・高機能エスキンが脂が数多く開発といきた 1-3。

ここでは、シランカップリンク剤お。び無しフィラーとのハイギリット化によるエポキシ樹脂の耐熱性向上について概説する。

1. 高分子の耐熱性

1.1 耐熱性とは

高分子は金属、セラミックスに比べ耐熱性に劣り、高温での特性低下が最大の欠点で、常に耐熱性の向上が図られてきた。高分子の耐熱性には、力学特性が温度によって低下する物理的耐熱性と、高温下での劣化、分解に関わる化学的耐熱性がある。物理的耐熱性は短期耐熱性、化学的耐熱性は長期耐熱性ともいわれ、いずれも高分子の熱安定性の尺度として使用されている。

物理的耐熱性は熱変形温度(荷重たわみ温度; HDT),ガラス転移温度(T_g ; セグメントの運動(ミクロブラウン運動)が始まる温度),軟化温度(T_s)や溶融温度(T_m)で,また,化学的耐熱性は熱分解温度(T_d ; 通常5 wt%または10 wt%重量減少温度(T_d 5 または T_d 10)で示される)や残炭率で表される。化学的耐熱性は難燃性とも密接な関係があり,熱分解温度が高く残炭率が大きいほど優れた難燃性を示す。一般に,物理的耐熱性が高いものは化学的耐熱性も高く,

はじめに

エポキシ樹脂は、構造用接着剤、繊維強化複合材料用マトリックス樹脂、電子部品用接着剤や基板材料などとして多用されている。架橋構造を形成するゆえに耐熱性、耐溶剤性や耐クリープ性に優れ信頼性が高いが、架橋による分子運動拘束のため脆性破壊しやすいという課題を有する。そこで、種々の改質剤添加による強靭化が試みられてきた。例えば、反応性液状ゴムや熱可塑性エンジニアリングプラスチックを硬化前のエポキシ樹脂オリゴマーに溶解し、ブレンド樹脂を硬化過程で相分離させる手法がある¹⁻¹⁴⁾。いわゆる"反応誘起型相分離"ボリマーアロイ技術である^{15,16)}。実用化された技術であるが、熱力学的平衡状態に達する前にゲル化して相構造が固定されるため、同一の組成物であっても成形条件が異なると相構造が変化し、物性が変化する課題もある。そこで、予め適切な粒子径に調製されたエラストマー微粒子や熱可塑性樹脂微粒子を樹脂中に分散し、硬化過程での相構造形態やサイズが変化しないように工夫されるようになった「パー21)。さらに、ブロック共重合体(BCP)をブレンドし、数十ナノメートル程度の規則的ミセル構造をエポキシ樹脂中に形成する技術が最近注目を集めている。ゴム原料が液状か固体状かといった手段の違しなあっても、ゴムリーに光波相を形成した硬化樹脂の強靭化の考え方は概ね共通である。

熱可塑性樹脂添加の場合も生成した人権造形態が異なるゆ」の強力化効果の大小はあるが、 強靭化機構自体には共通性がある。そこで以下では、これらのポリマー改質剤ブレンドエポキ シ樹脂組成物について、その強靭化メカニズムを切り口として解説する。

1. ゴム添加エポキシ樹脂の強靭化メカニズム

ゴム添加エポキシ樹脂の強靭化メカニズムについては数多くの報告がある¹⁻⁷⁾。反応性液状ゴムを改質剤とした場合,液状ゴムは樹脂の硬化過程で高分子化し固体化しながら相分離し,島状の相構造を形成する。A. F. Yee と R. A. Pearson は,カルボキシル基末端ブタジエンニトリルゴム(CTBN)添加ビスフェノールA型エポキシ樹脂(DGEBA)系にてエポキシオリゴマーの分子量(架橋点間分子量)を変化させ,材料変形挙動や樹脂靭性との関係を考察した。高架橋密度樹脂の場合,破面は比較的平坦で塑性変形は少ない。一方,樹脂の架橋密度が低くなるに従いゴム相周りの樹脂が大きく塑性変形し破面凹凸も大きくなる。結果,同じゴムを同量加えたにも関わらず,樹脂靭性(臨界ひずみエネルギー解放率G_{IC})は,架橋点間分子量3,600 g/mol

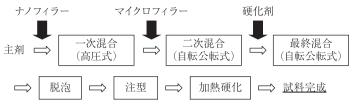


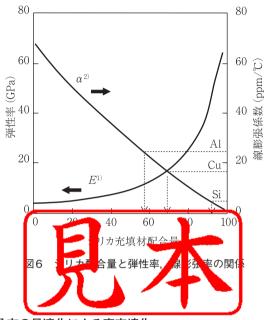
図1 ナノ・マイクロコンポジットの作製方法



2. ナノ・マイクロコンポジットの熱伝導率2-4)

試料の熱伝導率をレーザーフラッシュ法により評価した。図3に試料の熱伝導率のフィラー充填率依存性を示す。図中の理論曲線はBruggemanの式から求めた。従来いわれているように、フィラーの充填率の増加により熱伝導率が増加し、実測値は理論値に概ね一致する。NMMC試料は、マイクロフィラー35 vol%とナノフィラー2 vol%の共充填されたナノ・マイクロコンポジットであるが、同じ充填率で比較するとマイクロコンポジット試料とほぼ同等の熱伝導率を有することがわかる。つまり、ナノフィラーの少量充填により熱伝導率に大きな影響は与えないことがわかる。

の配合量とともに増加し、樹脂の粘度や最大充填分率によっても変わる。この式から、低粘度 化の手法は、①樹脂の粘度を下げる、②最大充填分率を上げる、の二つの方法が予想される。



2.2 フィラー粒子径分布の最適化による高充填化

式(1) から予想される低粘度化手法を**図7**に模式的に示す。封止材の低粘度化にはまず η_1 すなわち,エポキシ樹脂の低粘度化がある。これには,従来,主流で用いられているクレゾールノボラック型エポキシ樹脂から,低分子量のビフェニル型エポキシ樹脂を採用することで低粘度化が可能である。

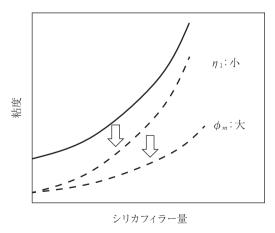


図7 粘度とシリカフィラー量の関係 および粘度の低減方法

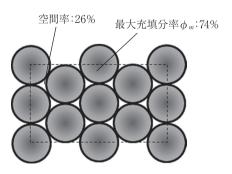


図8 単一粒子径を持つフィラー系の 六方最密充填

た部分)。図6を見る限り、a~dの吸湿率の変化は測定誤差の範囲とも見て取れるが、以下の 検証から硬化物中の自由体積の変化に伴う有意差と判断している。

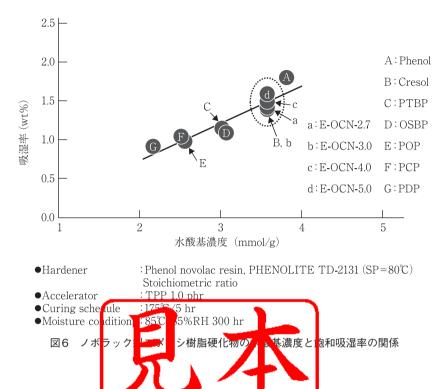


図7にエポキシ基濃度とよび平均エホイシ基数を変化させた場合の硬化物の架橋密度と吸湿率の関係を示す。両データともに架橋密度と吸湿率に非常に良い相関が認められる。ここで各プロットの変化率(傾き)に注目した。架橋密度に対する初期吸湿率の変化率(図7の24時間吸湿データの傾き)はエポキシ基濃度を変化させた場合(図7の実線)でも平均エポキシ基数を変化させた場合(図7の破線)でも、大きな差は認められず、硬化物中の水酸基濃度の変化の有無の影響はほとんど見られなかった。これに対し、架橋密度に対する飽和吸湿率の変化率(図7の300時間吸湿データの傾き)は両者で異なった。エポキシ基濃度を変化させた場合(図7の実線)の変化率は、平均エポキシ基数を変化させた場合(図7の破線)の変化率の約2倍であった。更に、これら4つの変化率を比較すると、エポキシ基濃度を変化させた場合の飽和吸湿率の変化率(図7の実線の300時間吸湿データの傾き)のみが大きな値を示し、これ以外の3プロットは非常に近い値となっていることがわかった。

越智らの研究¹⁰⁾によると、エポキシ樹脂と硬化剤の配合比率を工夫することで、一般的には分離しづらい硬化物の架橋密度と水酸基濃度を独立させて検証した結果、吸湿初期の拡散係数は硬化物の架橋密度に影響を受け、飽和吸湿率は硬化物の水酸基濃度に影響を受けると報告

第1節 エポキシ樹脂とポリベンゾオキサジン, ポリイミドとの 複合化による機能性向上

豊橋技術科学大学 竹市 力

はじめに

エポキシ樹脂は高性能・高機能を付与できる信頼性のあるネットワークポリマーとして, バランスの良い特性から, 多くの分野で使用されている¹⁾。分子設計・材料設計の自由度も高く, 今後も発展が期待できる高分子材料である。エポキシ樹脂の課題は, 三次元ネットワーク形成に基づく靭性の低さと、耐熱性・難燃性の低さにある。

従来, 靭性向上の手法としてはゴム変性がよく知られており, 靭性向上が達成できる。しかしながら, ゴム変性では, 耐熱性の低下が起こることから, エポキシ樹脂固有の耐熱性を損なわずに靭性を向上させる方法として, 耐熱性に優れた熱可塑性樹脂との複合化が盛んに研究されている¹⁾。熱可塑性樹脂の中でも, 最も重要な耐熱性樹脂はポリイミドであり, エポキシ樹脂の高性能化にも用いられている。最近, 環状モノマーの開環重合で得られるネットワークポリマーであるポリベンゾオキサジンが開発され, 新規なフェノール樹脂として期待が大きい。ポリベンゾオキサジンは多様な分子設計・材料設計から, エポキシ樹脂の硬化剤として, その高性能化・高機能化にも用いられている。

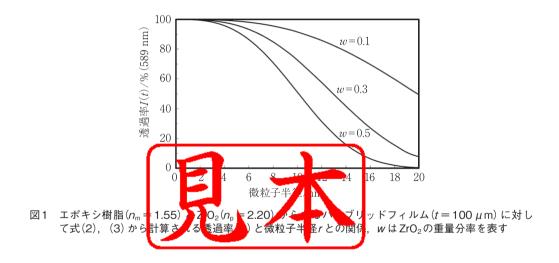
本稿では、ポリイミドなどの T熱性 高分子やポリノ メオキサジンとの複合化によるエポキシ樹脂の機能性向上についての F 開発状況を解説 。

1. ポリイミドなどのエンプラとの複合化によるエポキシ樹脂の高性能化

エポキシ樹脂の強靭化を目的とした代表的な変性方法は、カルボキシル末端やアミン末端のブタジエンアクリロニトリルゴム (CTBN や ATBN) などの液状ゴムを用いるゴム変性である。当初エポキシ樹脂に溶けている液状ゴムは、エポキシ樹脂の硬化につれてゴム粒子として析出するが、液状ゴムの末端に存在するカルボキシル基やアミノ基がエポキシ基と反応して、強固な界面を形成し、靭性が大きく向上する。ゴム粒子のサイズやサイズ分布は硬化条件などに依存するが、硬化樹脂の機械的性質に影響を与える。ただし、ゴム相はガラス転移温度 (T_g) が低く柔らかいことから、ゴム変性では硬化樹脂の T_g や弾性率が低下してしまう 2)。

エポキシ樹脂の T_a を低下させない強靭化方法として、熱可塑性樹脂の添加がある 20 。熱可

ここで、 ϕ はフィラー微粒子の体積分率、 C_{scat} は散乱断面積、 λ は波長、rは微粒子半径、 n_{m} 、 n_{p} はマトリックス、フィラーの屈折率である。図1には、マトリックス樹脂としてエポキシ樹脂(E_{poxy} 、 $n_{\text{m}}=1.55$)を用い、その中にジルコニア(Z_{rO_2})微粒子($n_{\text{p}}=2.20$)をナノ分散させた時のハイブリッドフィルム(厚さ $t=100\,\mu\,\text{m}$)の透過率I(t)を Z_{rO_2} 微粒子の半径rに対してプロットしたものを示す。透過率は微粒子半径および重量分率wの増加と共に著しく減少することがわかる。ここで、例えば $r=5\,\text{nm}$ の Z_{rO_2} をw=0.5で添加した場合には、透過率は90%程度に維持することが可能であるが、 $1\,\text{mm}$ のフィルム厚さの場合、その透過率は43%まで減少する。上記の計算では、あくまで Z_{rO_2} 微粒子がマトリックス中にナノ分散していると仮定した場合の計算結果である。高分子マトリックス中で少しでも凝集が起こると材料の透過性は著しく損なわれることに注意されたい。



一方で、微粒子サイズの減少はマトリックス中における粒子間距離を減少させることにも注視すべきである。半径rの微粒子がマトリックス中に六方充填した場合の微粒子間距離hは式(4)で与えられる。

$$h = 2r \left(\left(\frac{\pi}{3\sqrt{2}\phi} \right)^{0.5} - 1 \right) \tag{4}$$

体積分率 ϕ を 0.3 とすると、r=50 nm の微粒子を用いた場合、粒子間距離h は 57 nm 程度と十分に離れて存在しているが、r=3 nm の場合には 3.4 nm まで接近する。液体中(分散中)においてもこの距離まで微粒子が接近すると微粒子間には強い相互作用が働き、結果として粘

化させることができた。光塩基発生剤4のフォトポリマーへの応用は筆者らが初めて提案したものであるが、筆者らが学会発表¹¹⁾した後、4の感光特性に対する置換基効果が検討され始めているようである¹²⁾。

図3 光環化型塩基発生剤



気相

- (1) 燃焼推進役となる OHラジカルの生成と ラジカルトラップ効果 (ハロゲン系ガス, ヒンダートアミン アゾアルカン化合物)
- (2)不難燃性ガスの発生 (酸素の希釈, 遮断) (ハロゲン化アンチモン等)
- (3)脱水吸熱反応 (水和金属化合物)

固相

(1)表面に生成するチャー層 (断熱,酸素遮断効果)

1) 活性・OH ラジカルのトラップ効果

この活性・OHラジカルは、燃焼の推進役となり燃焼を拡大するので早期に安定化する必要がある。そのためのラジカルトラップ効果を示す物質が難燃効果が高い(図3.表2)。

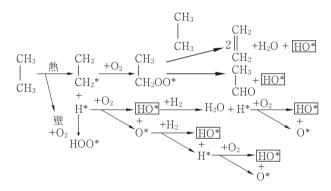


図3 ポリマー燃焼時に生成する活性ラジカル

はじめに

エポキシ樹脂の接着性とエポキシ樹脂系接着剤の接着力・密着力向上と題して、エポキシ樹脂系接着剤とは、エポキシ樹脂系接着剤の設計、エポキシ樹脂系接着剤のタイプ、エポキシ樹脂系接着剤の性能、接着界面の応力緩和を目的にしたエポキシ樹脂の機能化変性、接着促進剤による接着性の向上技術の項目について、基礎から近年の新技術動向を紹介する。

エポキシ樹脂の機能化変性による接着界面の応力緩和および接着力向上技術は自動車業界などで要望の大きい. 異種材料の構造接着技術を確立するための必須技術になる。

1. エポキシ樹脂系接着剤とは

エポキシ樹脂系接着剤とは、分子中にエポキシ基(オキシラン環)を2個以上持つエポキシオリゴマーと活性水素を持つ硬化剤成分や触媒作用を持つ硬化剤成分を基本組成にする熱硬化タイプの接着剤である。エポキシ樹脂の基本骨格の種類や硬化剤の種類を変えることにより、様々な架橋構造を持つ硬化物を得ることが可能であり、接着剤に要求される多くの実用条件に対応できる。

エポキシ樹脂系接着剤は供給 形態 たら一液形と二液 に分けることができる。一液形には室温ではエポキシ樹脂と化学反応 ここ さない潜在性 が が使用される。

表1はエポキシ樹脂系 接着剤 外 成と構成成分 をしたいのである。エポキシ樹脂系接着 剤の基本組成はエポキシ 樹脂と硬化対しる。要求される実用条件を満足させる性能はこれら の組み合わせによって方向づけられる。

硬化促進剤はエポキシ樹脂と硬化剤の化学反応を促進させる役割で、硬化時間の短縮や硬化 温度を下げる効果がある。

充てん剤の役割は機械的強度の向上,硬化収縮の低減のみならず,電気特性,耐摩耗性,熱 伝導性などの機能を付与する効果がある。

カップリング剤は被着材と接着剤の界面の接着力向上, 充てん剤の分散性向上, 耐湿性向上などの目的に使用される。

チキソ付与剤は接着剤のタレ防止や滑らかな塗布性を確保するために使用される。

添加剤としては着色顔料,消泡剤,レベリング剤,粘着付与剤,ゴム粒子,液状ゴム,難燃剤などが必要に応じて添加される。

化石資源の枯渇、地球温暖化を背景とする環境意識の高まりを受け、再生可能であり、地球上に豊富に存在するバイオマス資源の有効利用に注目が集まっている。その中で、建材さらに廃材などの未利用木質資源の化学的な利用は非常に多岐にわたっており、セルロース系素材を用いた紙・パルプはその主たるものである。植物バイオマスの基本化学組成を図1に示すように、リグニン、セルロース、ヘミセルロースで構成されるリグノセルロースの中で、ポリフェノールであるリグニンは、セルロースに次ぐ含有量を有している。様々な分野で研究が行われてはいるが、分散剤、燃料などとして利用されている他に、有効な利用法が未だ開発されていない1-40。

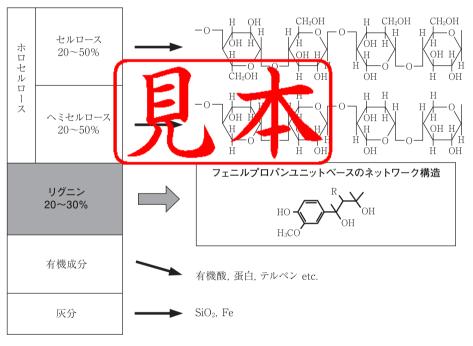


図1 植物バイオマスの基本化学組成

リグニンをフェノール樹脂やエポキシ樹脂のような熱硬化性樹脂に応用する動きが活発化している。リグニンを熱硬化性樹脂に応用するには溶媒への可溶化、低融点化による加工性や流動性の改善が必須課題である。種々の方法で抽出されたリグニンがエポキシ樹脂の硬化剤あるいはエポキシ化リグニンとして検討されている⁵⁻⁸⁾。

ここでは、爆砕法により分離、メタノールにより抽出された杉由来リグニン⁹、 舩岡らによ