

高耐熱・強靱性チオール変性ビスマレイミド樹脂

キーワード：ビスマレイミド樹脂、耐熱性、靱性

はじめに

熱硬化性樹脂とは、低分子量化合物を反応させるとネットワーク構造を形成する樹脂です。耐熱性や機械特性、電気特性に優れていることが特徴で、フェノール樹脂やエポキシ樹脂、ビスマレイミド樹脂などが知られています。そのなかで、最近、高耐熱性樹脂への要求が高まっている電子材料用途で注目されているのがビスマレイミド樹脂です。しかし、ビスマレイミド樹脂は、その剛直なイミド環から高い耐熱性と低い熱膨張性を示す一方で架橋密度が高いために脆いという欠点があり、靱性の改良が要求されています。

ここでは、熱硬化性樹脂全般の欠点である靱性を改善するための方法と、熱硬化性樹脂研究室で長年培ってきた強靱化に関する技術シーズを基に開発した強靱かつ高耐熱性ビスマレイミド樹脂について紹介します。

熱硬化性樹脂の耐熱性と靱性の両立のための方法

熱硬化性樹脂の耐熱性は、特に電子材料用途では電子機器の信頼性にかかわる重要な特性です。耐熱性を高めることで耐熱信頼性を向上させることができます。一方で、耐熱性を高めると内部応力の上昇にともなう耐クラック性の低下をきたすことがあるために、同時に靱性を向上させることが必要とされます。

表1に示した熱硬化性樹脂の耐熱性や靱性を向上させる因子から明らかなように、それぞれの性能を向上させるためには相反する材料設計が必要です。そこで、耐熱性を下げることなく靱性を向上させる方法の一つとして行われているのが硬化物の相構造制御です。エラストマーや熱可塑性樹脂など柔軟な構造を持つ改質剤を硬化前の樹脂に溶解させ、ネットワーク形成過程で相分離構造を形成させて耐熱性を維持します。しかし、熱硬化性樹脂と相溶性が良い改質剤の場合には、靱性が向上する一方で耐熱性が低下してしまいます。

チオール変性ビスマレイミド樹脂

ビスマレイミド樹脂のマレイミド基がカルボニル基に隣接する二重結合の影響により反応性に富んでいる点に着目し、マレイミド基と反応するチオール基と柔軟性構造である長鎖脂肪族ユニットを持つポリチオールでビスマレイミド樹脂を変性しました。チオール基とマレイミド基が反応することから硬化樹脂は透明(図1)であり、この反応系が相溶系であることがわかります。

図2、3にチオール変性ビスマレイミド樹脂の破壊靱性値と耐熱性をそれぞれ示しました。ポリチオールの配合で破壊靱性値は向上し、ポリチオールを0.2モル配合した場合に未変性樹脂の1.5倍の値を示しました。物理的耐熱性の指標であるガラス転移温度もポリチオールの配合により上昇し、

表1 熱硬化性樹脂の耐熱性と靱性に影響する因子

耐熱性を向上させる因子	靱性を向上させる因子
骨格が剛直・高対称である	骨格が柔軟である
官能基濃度が大きい → 架橋密度が大きい	架橋点間分子量が大きい → 架橋密度が小さい
官能基数が多い → 架橋密度が大きい	官能基数が少ない → 架橋密度が小さい

未変性樹脂のガラス転移温度 295℃に対して、ポリチオールを配合した場合には 300℃以上の値を示しました。化学的耐熱性の指標である熱分解温度については、ポリチオールの配合により低下しましたが、400℃以上という高い値を示しています。

一般に、熱硬化性樹脂と改質剤が相溶系である場合、靱性が向上する一方で耐熱性は低下します。そこで、チオール変性ビスマレイミド樹脂の耐熱性と靱性の両方が向上した理由を探るため、赤外吸収スペクトルにより官能基の定量を行いました。その結果、チオール変性ビスマレイミド樹脂のマレイミド基残存率は、未変性樹脂と比較して硬化反応の初期段階から大きく減少し、最終的に未変性樹脂の 30%に対して、ポリチオール 0.1 モル比配合系で 13%、0.3 モル比配合系で 10%を示しました。



図1 チオール変性ビスマレイミド樹脂の外観

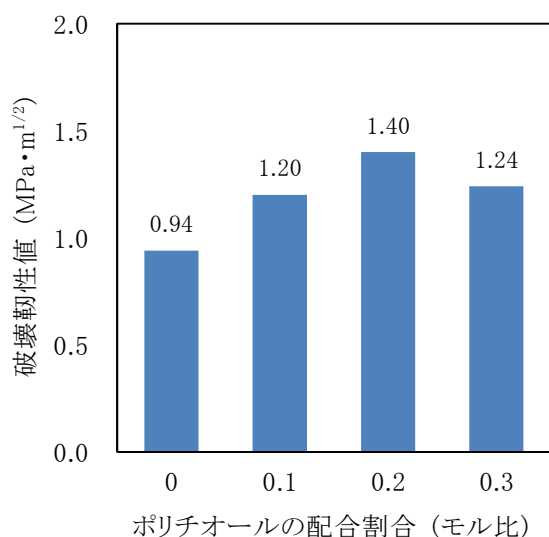


図2 チオール変性ビスマレイミド樹脂の破壊靱性

以上の結果から、チオール変性ビスマレイミド樹脂の耐熱性と靱性の両方が向上した理由は次のように考えられます。

- 1) 長鎖脂肪族ユニットの導入により未変性樹脂と比較してネットワークを形成していく過程での分子運動性の低下が小さいために硬化反応がより進むことで未反応官能基が少なくなり、その結果、ネットワークのセグメント運動が起こりにくくなったために耐熱性が向上した。
- 2) 一方で、長鎖脂肪族ユニットの導入により硬化樹脂の柔軟性が増したために靱性が向上した。

チオール変性ビスマレイミド樹脂は、熱膨張性や機械特性についても未変性樹脂よりも優れており、堺化学工業株式会社と共同特許出願を行いました。

参考文献

- 1) 大塚恵子, 木村 肇, 松本明博, ネットワークポリマー, **35**, 24 (2014).
- 2) K.Ohtsuka, H. Kimura, S. Ikeshita, H. Nakao, S.Tsubota, *High Perform. Polym.*, **28**, 591 (2016).
- 3) 大塚恵子, 科学と工業, **90**, 112 (2016).
- 4) 大塚恵子, ネットワークポリマー, **38**, 144 (2017).

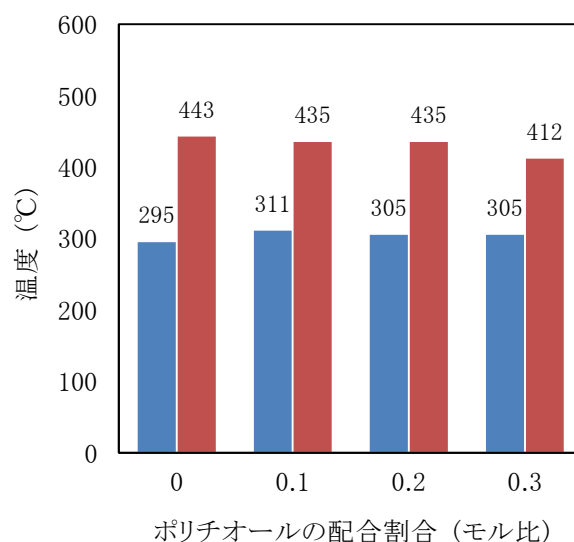


図3 チオール変性ビスマレイミド樹脂の耐熱性

■ ガラス転移温度 ■ 熱分解温度