

## エポキシ化ブタジエンオリゴマー を出発物質とする低誘電特性を 指向した熱硬化物の作製と特性評価

森 長 翔

Sho MORINAGA

物質化学専攻修士課程 2年

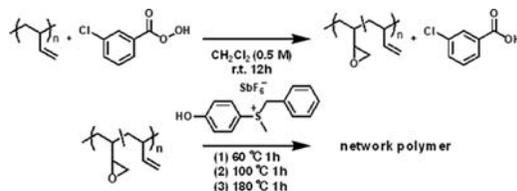


Fig. 1 Epoxidation reaction of PB and curing reaction of EPB

### 1. はじめに

2023年5月24日から26日の3日間でGメッセ群馬にて開催された「第72回高分子学会年次大会」に参加し、「エポキシ化ブタジエンオリゴマーを出発物質とする低誘電特性を指向した熱硬化物の作製と特性評価」というタイトルでポスター発表を行った。

### 2. 緒言

エポキシ樹脂はエポキシ基の開環反応により硬化する熱硬化性樹脂である。得られる硬化物は優れた耐熱性や電気絶縁性、接着性などの特性から電気絶縁材料をはじめとして広範に利用されている。近年、絶縁材料には5G通信に代表される高速・大容量通信の発展に起因する電気信号の高周波化による誘電体損失の増加が問題視されている。この誘電体損失は絶縁体の誘電率と誘電正接に比例するため、絶縁材料用途のエポキシ樹脂には低誘電率、低誘電正接が求められている。そこで本研究では、低誘電特性を指向したエポキシ樹脂の開発を目指し、極性構造を持たず、エポキシ基に誘導可能なアルケン部位を有する1,2-ブタジエンオリゴマー(PB)をベースとしたエポキシ樹脂を合成した。さらに、硬化反応には硬化剤としてカチオン開始剤を用いることで極性基の生成を最大限抑制した硬化物を作製し、その特性評価を行った (Fig. 1)。

### 3. 実験操作

PB、メタクロロ過安息香酸 (*m*CPBA) を様々な仕込みモル比で加え、ジクロロメタン中で室温、12時間攪拌を行い、無色粘性液体のEPBを取率90%程度で得た。得られたEPBとスルホニウム塩系のカチオン開始剤であるSI-100とのジクロロメタン溶液を濃縮し、型に流し込んで20°Cで12時間乾燥させた後、180°Cまで段階的に熱処理することで硬化物を作製した。

### 4. 結果と考察

#### 4.1 EPBの合成

PBと*m*CPBAとの仕込みモル比を変えることにより、PBのアルケン部位のエポキシ化反応率を7%から85%で合成した。

#### 4.2 カチオン開始剤を用いた硬化物の作製

合成したEPBの内、エポキシ化率が7%、15%、25%、40%の4つのEPBにカチオン開始剤のSI-100を加えたものについて、示差走査熱量測定(DSC)測定を行うことで硬化挙動を調査したところ、4つのEPB全てにおいて硬化反応に由来する発熱が観測された。さらに、熱処理し作製した硬化物のフーリエ変換赤外分光法(FT-IR)測定からエポキシ基に由来する吸収バンドの消失とエーテル基に由来する吸収バンドの出現が確認されたことから、この硬化反応がエポキシ基の自己重合反応に由来することを確認した。

### 4.3 硬化物の熱特性評価

各硬化物の熱分解温度を熱重量測定 (TGA) により調べた (Fig. 2 (a)). 5% 重量減少温度 ( $T_{5\%}$ ) はエポキシ化率 7% の硬化物が 333°C で 15%, 25%, 40% の硬化物で 354°C, 360°C, 370°C とエポキシ化率の増加で高温シフトする傾向が見られた. また, エポキシ化率 7% と 15%, 25% の硬化物のガラス転移温度 ( $T_g$ ) を動的粘弾性測定 (DMA) により調査した (Fig. 2 (b)). 7% の硬化物で室温以下, 15%, 25% の硬化物で 59°C, 117°C とこちらもエポキシ化率の増加で高温シフトする傾向が見られた. これらは架橋点となるエポキシ基の増加で架橋密度が向上したことに起因すると考えられる.

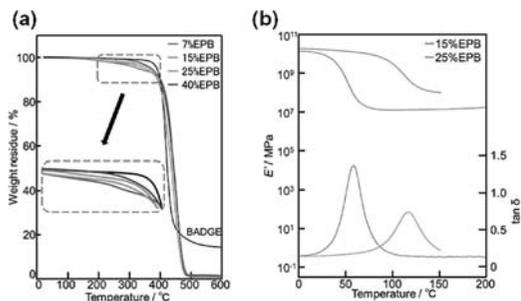


Fig. 2 TGA thermograms of EPBs (a), and DMA results of EPBs.

### 4.4 硬化物の誘電特性評価

各硬化物の誘電率 ( $Dk$ ) および誘電正接 ( $Df$ ) を同軸共振器とネットワークアナライザを用いて測定周波数 10GHz で調べた. エポキシ化率が 7% の硬化物の  $Dk$  が 2.31 で, 15%, 25%, 40% の硬化物で 2.36, 2.40, 2.65 であり, 7% の硬化物の  $Df$  が 0.0063 で, 15%, 25%, 40% の硬化物で 0.0075, 0.0093, 0.017 であった. エポキシ化率の増加で  $Dk$ ,  $Df$  ともに増加する傾向が見られ, これは極性構造

であるエーテル構造の増加に起因すると考えられる.

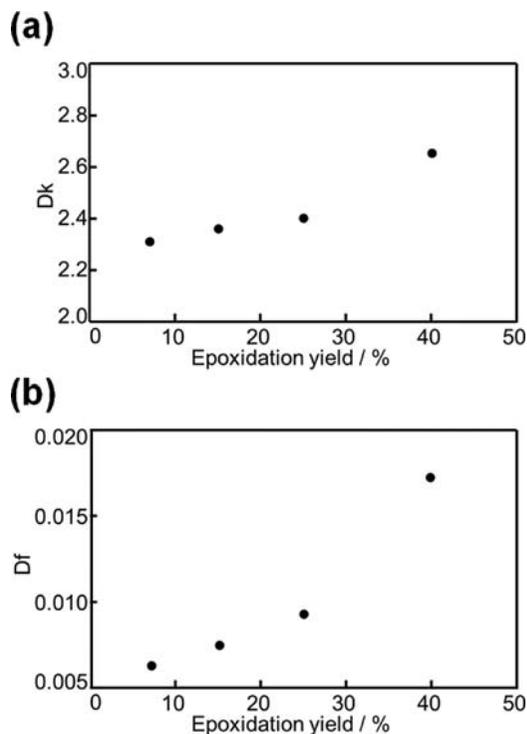


Fig. 3 Dielectric constant of EPBs (a), and Dielectric dissipation factor of EPBs (b).

本研究において作製した EPB 硬化物はエポキシ化率 25% の EPB 硬化物が最も優れた特性を示したが, 誘電特性と熱特性がトレードオフな傾向となったため, 今後の課題としたい.

## 5. おわりに

今回のポスター発表では, 他大学の先生方や企業の方を含む多くの方とディスカッションができ, 多くの知見を得ることができた. 今回の経験を活かし今後の研究に役立てていきたい.