

可逆的架橋が可能な有機・無機ハイブリッド 高分子材料

神奈川大学 大学院工学研究科
応用化学専攻
教授 亀山 敦

2017年12月5日

研究分野の背景

・自動車のEVシフトが加速

⇒ パワーエレクトロニクスデバイスの小型化が急務

⇒ 例えば、インバーター高温実装

⇒ 耐熱性、実装プロセス低コスト化を両立できる封止材、さらに、リサイクル性を実現できる封止材が求められている。

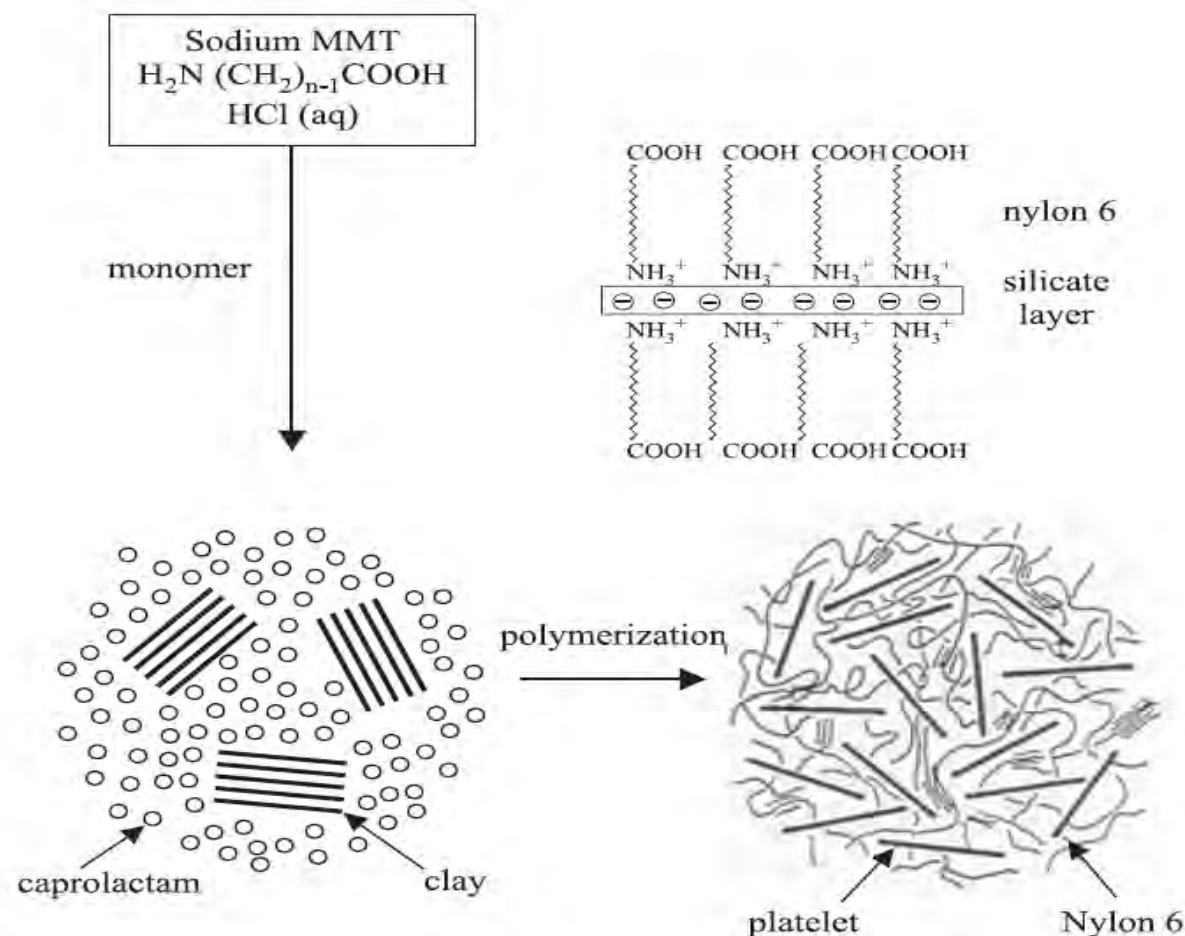


研究分野の背景

有機・無機ハイブリッド高分子材料の合成法

1. 物理的な混合
2. 化学的手法(ゾル-ゲル法)によるハイブリッド化

課題:
ナノフィラーの
凝集を抑制した
均一分散



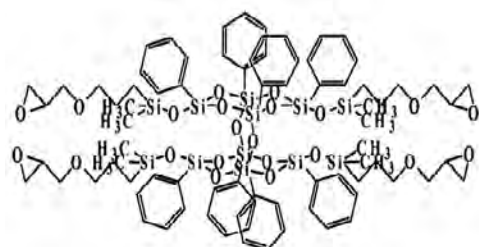
Toyota Process, 1993

K. Naka et al., *Langmuir* **2007**, 23, 9057-9063.

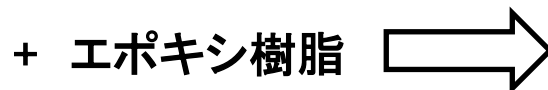
従来技術とその問題点

2. 化学的手法によるハイブリッドエポキシ樹脂

- 1) ゾル-ゲル法によるシリカハイブリッドエポキシ樹脂
- 2) POSS類似エポキシモノマーを添加したハイブリッドエポキシ樹脂



POSS類似エポキシモノマー



ハイブリッド
エポキシ樹脂

越智光一、ネットワークポリマー、32(5)、245-249 (2011).

- ・耐熱性、強度が向上したハイブリッドエポキシ樹脂が得られるが、脆性が問題。

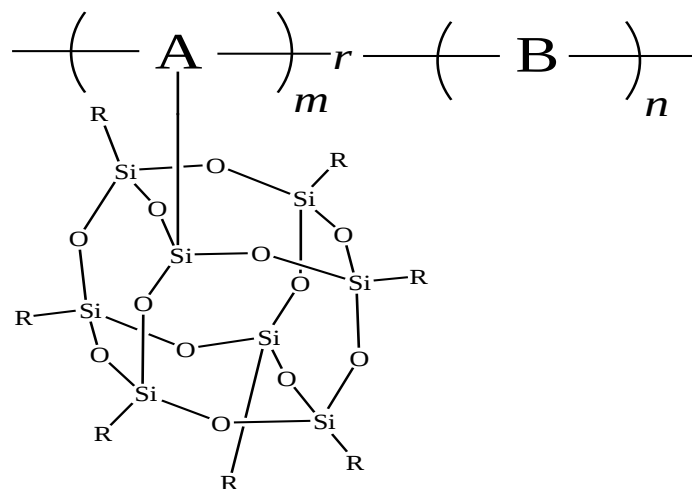
新技術

- ☆ 優れた耐熱性と靱性を有する
シリカハイブリッド高分子材料
- ☆ 実装性
- ☆ リサイクル性の実現

新技術の特長・従来技術との比較

有機・無機ハイブリッド高分子材料の新しい合成法

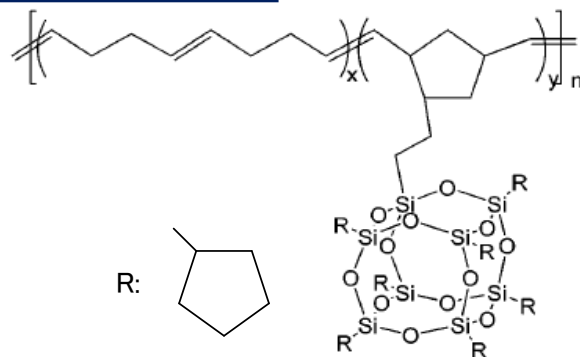
3. 高分子の分子設計



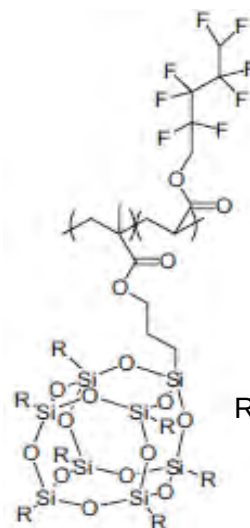
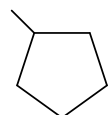
無機フィラー成分であるPOSSを共有結合で
高分子の側鎖に導入

- * POSSの分散状態の制御が容易
- * 有機成分と無機成分の結合が強固
- * 共重合体の化学構造の制御により、
耐熱性と靱性の両立が可能

報告例(従来技術)



R:



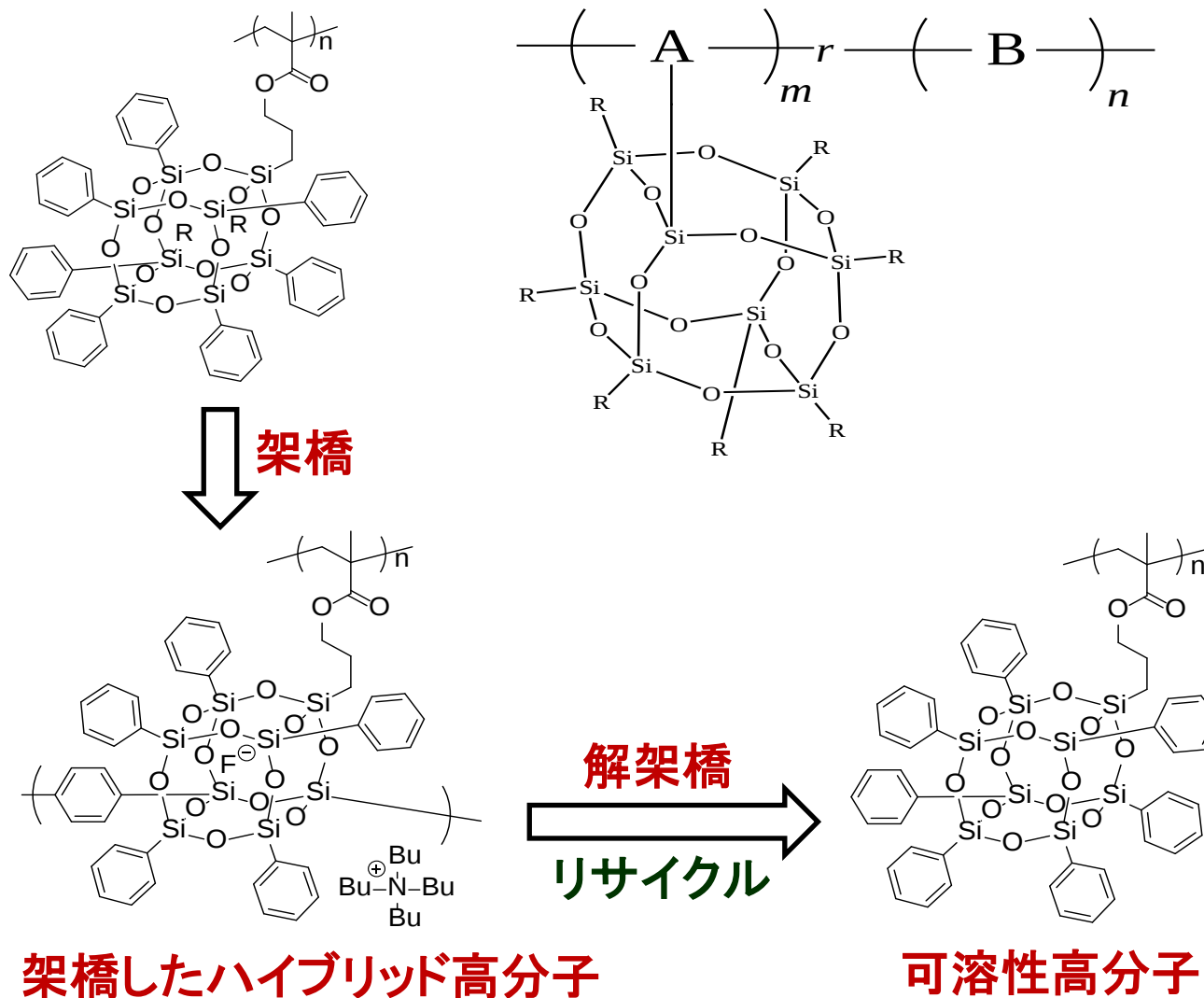
R: Phenyl

課題:

- ・いずれの例でも、エラストマーの特性向上を目的としている。
- ・高分子の化学構造について、汎用性が低い。

新技術

可逆的架橋が可能な有機・無機ハイブリッド高分子材料

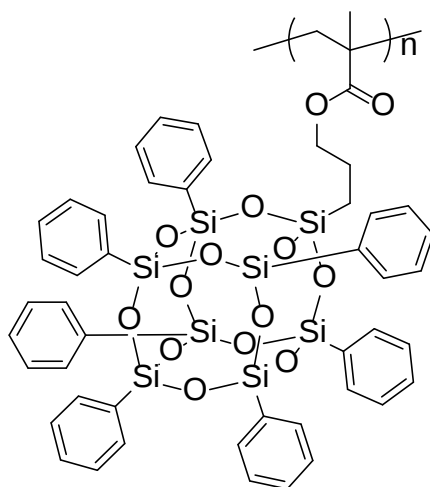


新技術

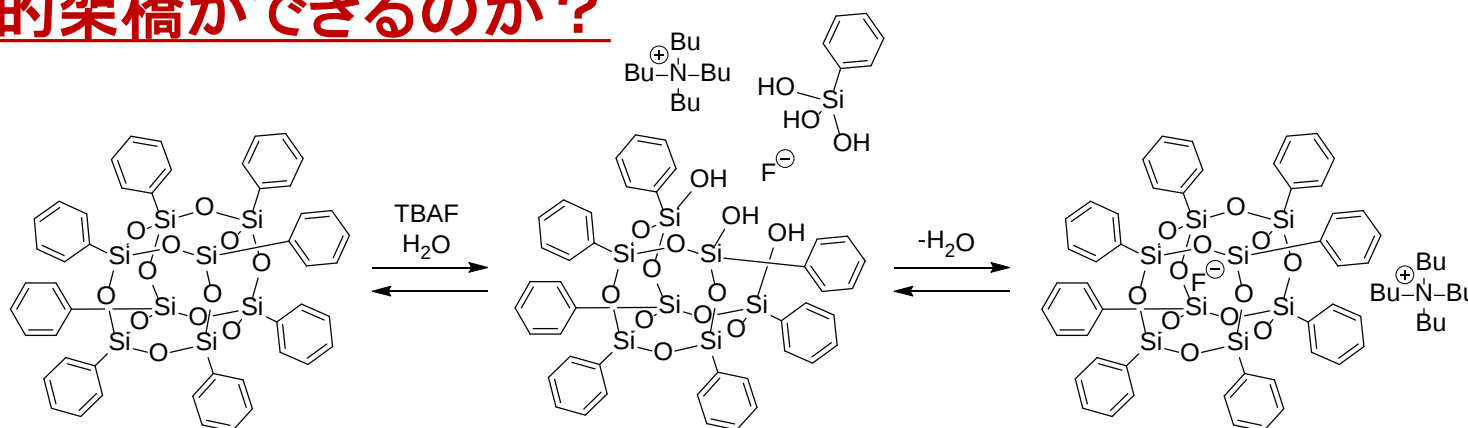
側鎖にPOSS部分を有するポリメタクリル酸エステル誘導体

—特徴—

- * 汎用性の高い化学構造、合成が容易
- * 高耐熱性、高透明性
- * 多様な化学構造を持つ高分子の合成が可能
⇒ 強度と靱性を両立することが可能
- * 可逆的な架橋の実現

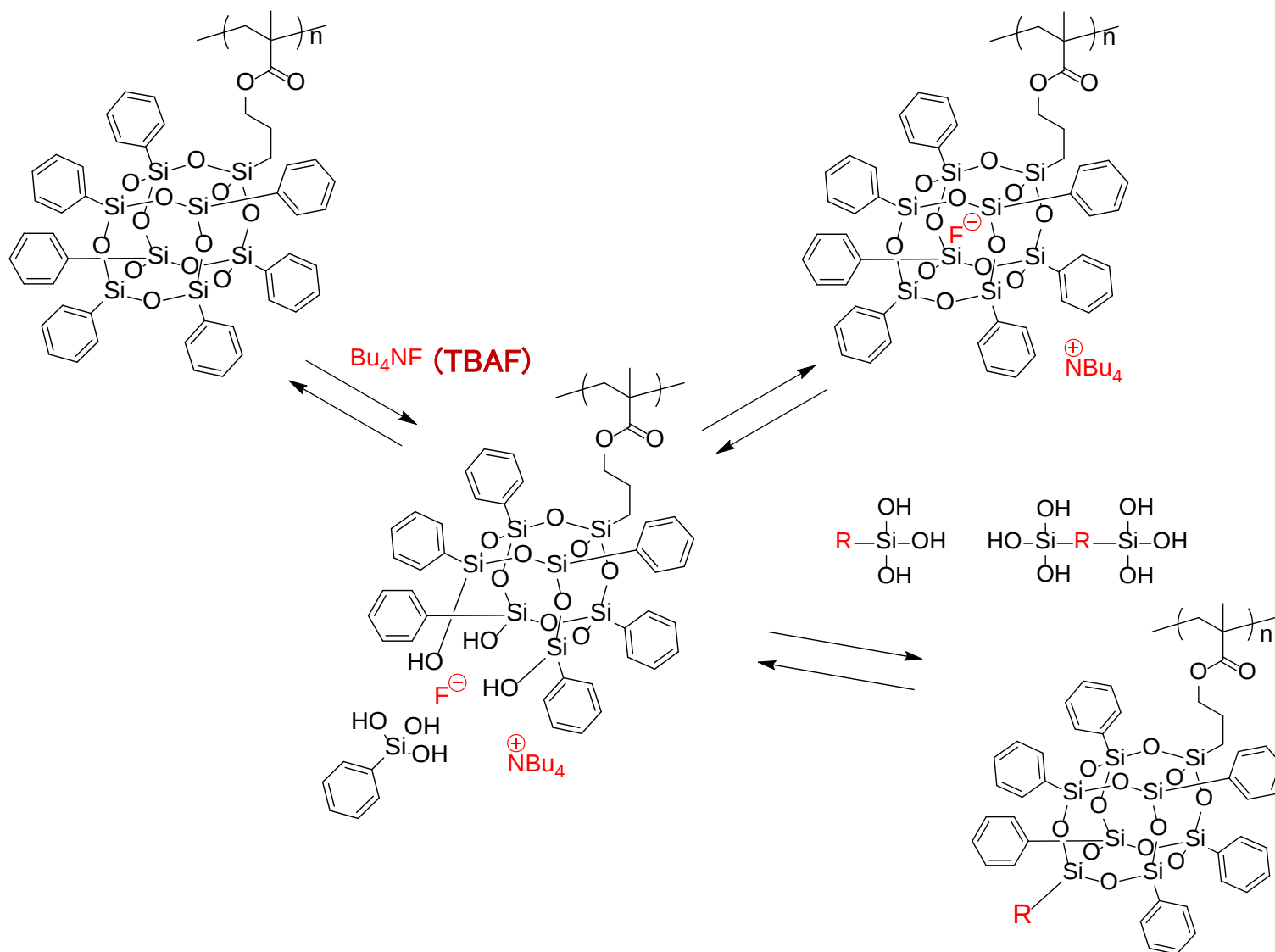


なぜ、可逆的架橋ができるのか？



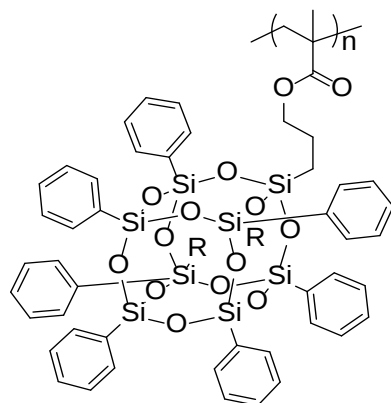
新技術 可逆的架橋システム

動的なPOSSの組換え反応を基盤とした可逆的架橋の反応様式

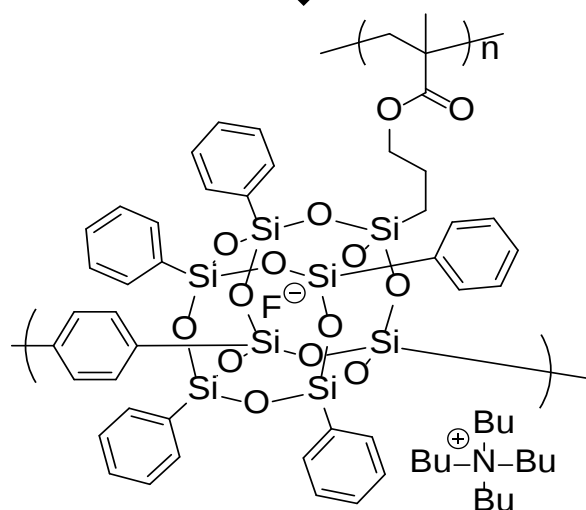
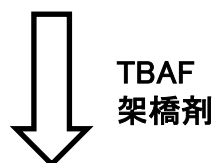


高分子の
架橋・解架橋

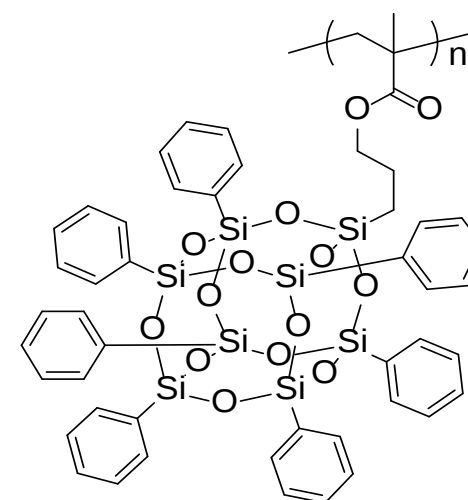
可逆的架橋反応



PMAPhPOSS
 M_n 10000, PDI 1.31



POSS部分が架橋した高分子



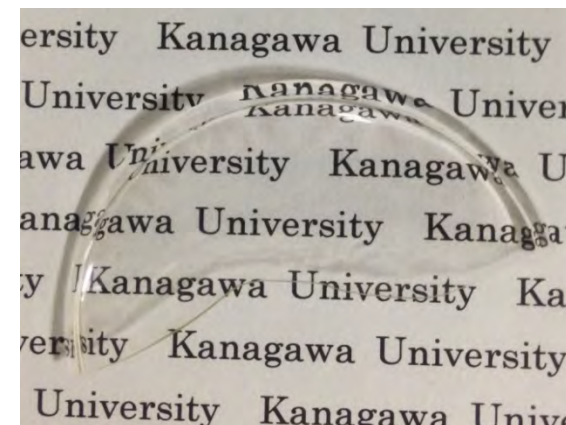
可溶性高分子

代表的な実験結果

PMAPhPOSS
+
TBAF
+
cross-linker
} in THF

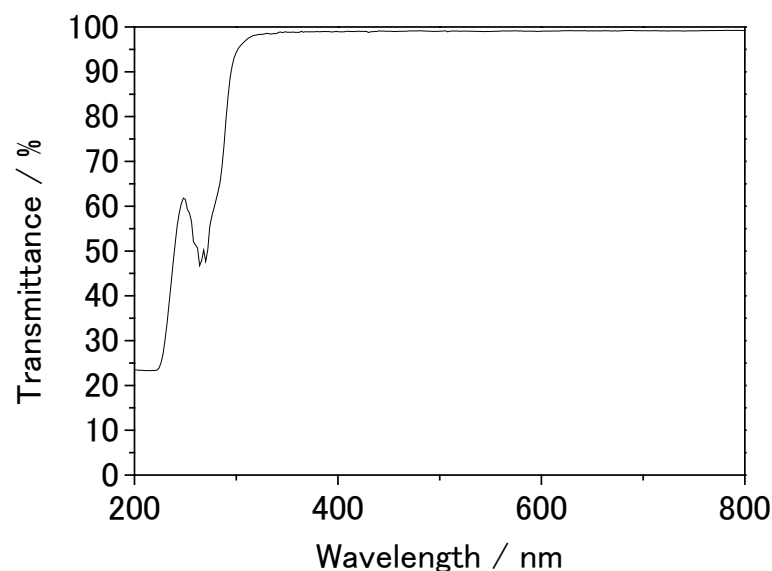


濃縮

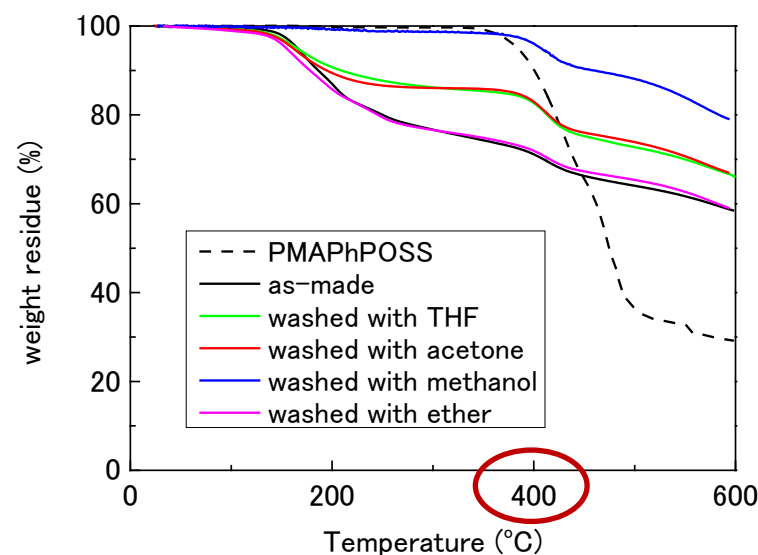


架橋ハイブリッド高分子

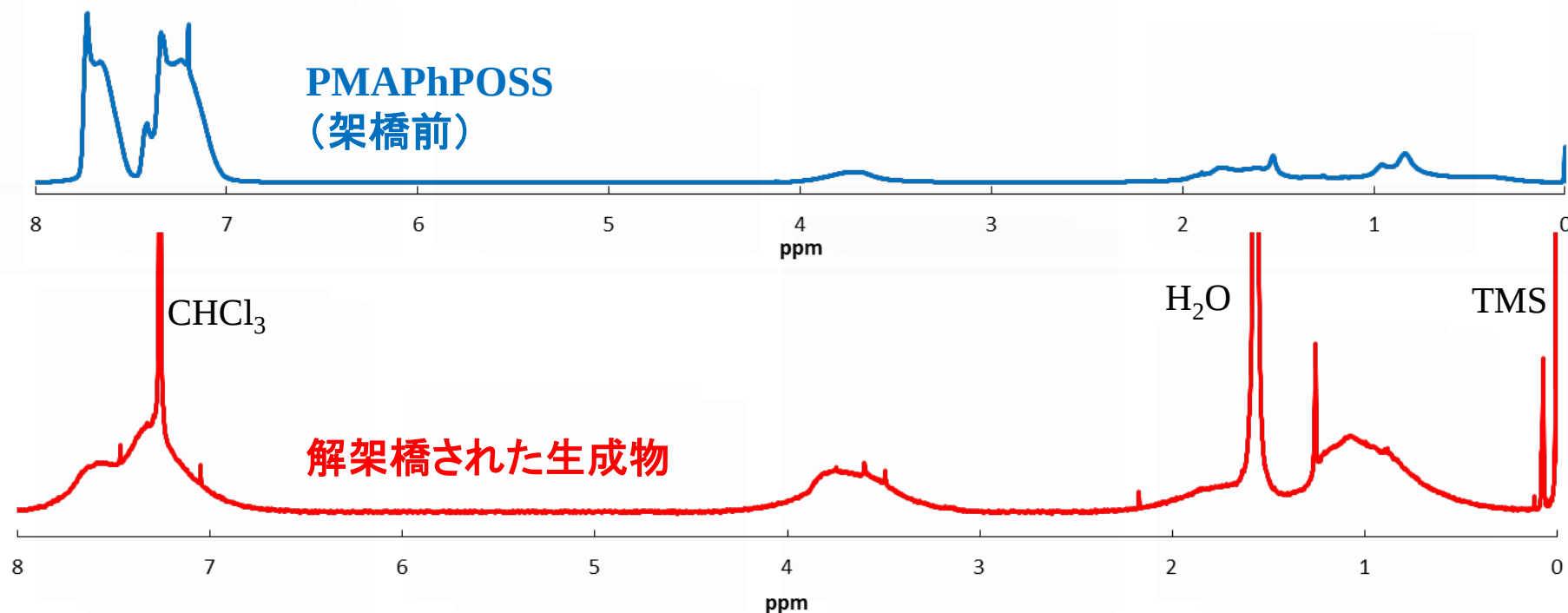
優れた透明性



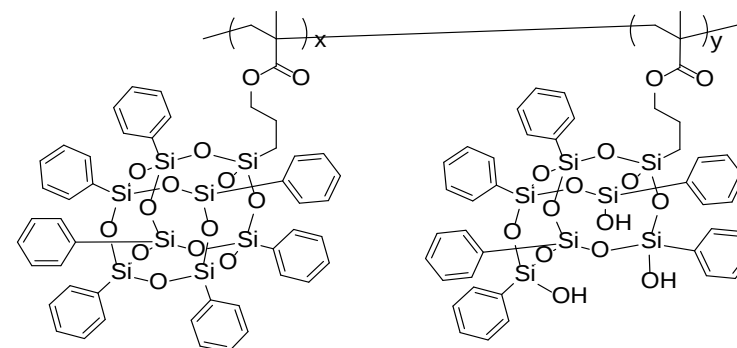
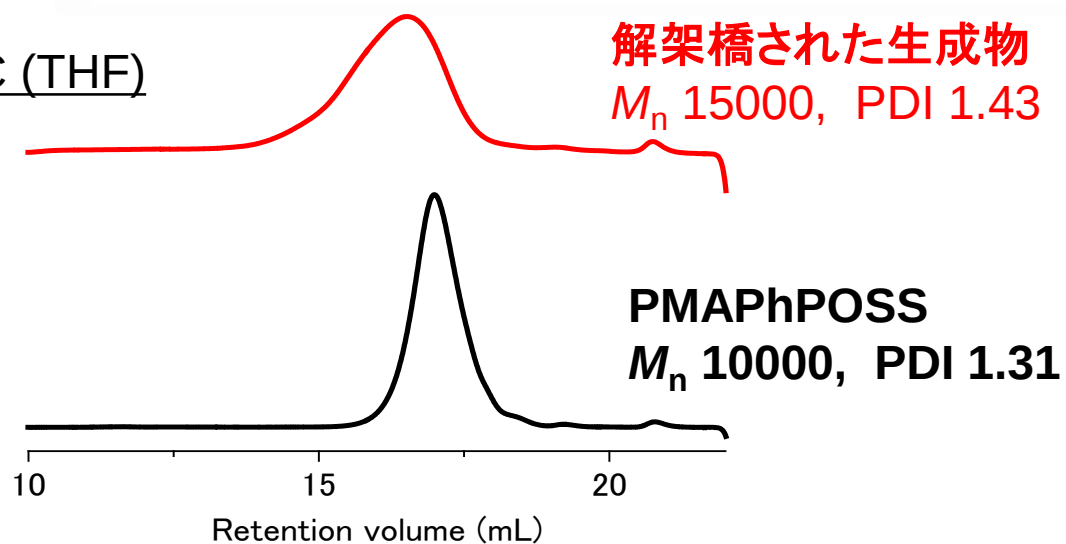
優れた熱安定性



動的解架橋のキャラクタリゼーション



GPC (THF)



推定構造

まとめ

- 側鎖にPOSS部分を有するポリメタクリル酸エステル類を
簡便に合成する方法を確立した。
- 触媒としてテトラブチルアンモニウムフロリド(TBAF)、架橋剤
を用いた反応によりPOSS部分が架橋した新奇なハイブリッド
高分子が得られることを明らかにした。
- この架橋高分子は、透明性と熱安定に優れている。
- TBAFと解架橋剤を用いた反応により、可溶性高分子が得ら
れ、架橋ハイブリッド高分子のリサイクルが可能であることを
明らかにした。

想定される用途

- 電子部品の封止剤
- 耐熱性光学材料
- ハードコート材料
- 燃料電池用電解質膜
- 高分子ゲル化剤、など

実用化に向けた課題

- 各種用途共通の課題として、本技術の特徴をさらに改良する。
⇒ 架橋・解架橋の反応を簡便にする。
- 具体的なターゲット用途を想定して、目標特性を定め、材料の改良を行う。
- 高分子の量産合成のためのプロセスを開発する。

企業への期待

- 具体的な用途（特性目標）の提案、特性評価、材料開発を共同で進めたい。
- 原料、および高分子の大量合成の技術開発を進めたい。

本技術に関する知的財産権

- 発明の名称: 硬化性組成物、並びにそれを用いた
硬化物の製造方法及びその再溶解方法
- 出願番号 : 特願2015-094701
- 出願人 : 神奈川大学
- 発明者 : 亀山 敦、土屋 康佑、石田 良仁

お問い合わせ先

神奈川大学研究支援部

産官学連携コーディネーター 尾谷 敬造

T E L 045-481 - 5661 (代)

F A X 045-481 - 2764

e-mail fs130175kp@kanagawa-u.ac.jp