

ビスマレイミドとは

特徴

ビスマレイミドは、剛直な化学構造と高い反応性を特徴とした化合物です。モノマーとしての用途の他、各種ポリマーへの添加剤としての用途があり、比較的容易に強度（高弾性）と耐熱性（高Tg）を得ることができます。

またマレイミド基はラジカル反応や付加反応など、その多彩な反応性を応用することで新しい用途が見出されています。

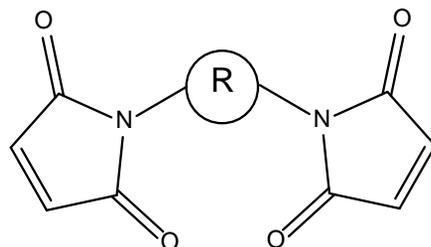
更にビスマレイミドは、2つのマレイミド基に挟まれた化学構造をコントロールすることで、特性を変化させることができます。

近年、ビスマレイミドの用途拡大を受け、製品のラインナップを拡充しました。

今回ご紹介するビスマレイミドは、いずれも芳香環を持たない淡色のビスマレイミド化合物となっており、従来の芳香族ビスマレイミド化合物では難しかった光硬化用途にも適応できます。

また溶剤への溶解性が高く、融点も低いことからハンドリング性のよいモノマーとして利用しやすくなりました。

ビスマレイミドの一般構造式



ACTOCURE IPBM : 脂環式タイプ

淡色であり、芳香族タイプより低融点、UV透過性も高い。

2MPBM（開発品） : 脂肪族タイプ

高溶解性、淡色、低融点であり、モノマーとして使用しやすい。

資料目次

| | |
|-------------------------|-------|
| CFRP用途における2MPBMの効果 | P.2-4 |
| CFRP/FKMの加硫接着 | P.5 |
| アクリレートモノマーに対する改質剤としての効果 | P.6 |
| エン-チオール反応を利用した光硬化 | P.7-8 |

誠に恐れ入りますが、各薬品の詳細につきましては、巻末にあります弊社担当部署へお問い合わせ頂きます様、宜しくお願いたします。

CFRP用途における2MPBMの効果

特徴

炭素繊維を用いたハイブリッド材料である炭素繊維強化プラスチック（CFRP）は軽量かつ高強度であることから、金属の代替材料として注目され、各産業分野において広く普及しました。

特に耐熱性樹脂をマトリックス樹脂として用いたCFRPは、宇宙産業や航空機産業など、強度と耐熱性が求められる用途に使用されています。

ビスマレイミドはこの様な用途に適応することができますが、CFRPの作製法の一つであるプリプレグ法を例にご紹介します。

CFRP作製手順（プリプレグ法、一例）



樹脂成分（ワニス）：ビスフェノール系、エポキシ系など

→ より高耐熱性のビスマレイミドを添加することでより高耐熱性に（Tgの増大）

一般的なBPA/ビスマレイミドワニスに対する2MPBMの添加メリット

CFRPのガラス転移点を向上させるには、ビスマレイミドの含有量を上げる必要があります。しかし従来のビスマレイミドは、ビスフェノールA（BPA）等のモノマーに対し、溶解性に乏しいといった欠点がありました。

例えば従来のビスマレイミドを過度に溶解させた場合、ビスマレイミドの結晶化（再析出）や樹脂の高粘度化等が起こり、プリプレグ作成時のハンドリング性を著しく損なうおそれがあります。

従って樹脂作成時に溶剤を使用することもあります。厳密な溶剤除去の工程が発生し、更に安全衛生上の面からも無溶媒化の要求が高まっています。

低粘度化

目的

- ①繊維への含侵をしやすいとする
- ②プリプレグの成形性向上、柔軟性付与
- ③硬化時速やかに余分なワニスを排出する

方法 ビスマレイミド成分の粘度を低減 → **2MPBMの添加**

 ビスフェノール成分の粘度を低減
 → BPAをより低粘度のジアリルタイプ（DABPA）にする

高溶解性

目的

①結晶化の抑制

→ ビスマレイミドの結晶化によりプリプレグ同士の密着性が低下
これにより硬化後の層間剥離が起きやすくなる。

②ワニスの無溶剤化

溶媒を使用しないことによる揮発工程の簡略化、硬化後のポイド防止

方法 ビスマレイミドの一部を**2MPBMに置き換え** → 溶解性が向上

2MPBMによる一部置き換えにより、高Tgと耐結晶性の両立が可能に

試験配合と物性

| (wt%) | Replace | Control 1 | Control 2 |
|--------------|---------|-----------|-----------|
| DABPA | 40 | 50 | 70 |
| 市販BMI | 35 | 50 | 30 |
| 2MPBM | 25 | — | — |
| 作業性 | ○ | × | ○ |
| 再結晶性 | ○ | × | ○ |
| Tg | ○ | ○ | × |
| 耐熱性 | ○ | ○ | ○ |
| 耐湿性 | ○ | ○ | ○ |
| 引張試験 | ○ | × | ○ |

硬化条件

(1次硬化) 180℃×1.5時間

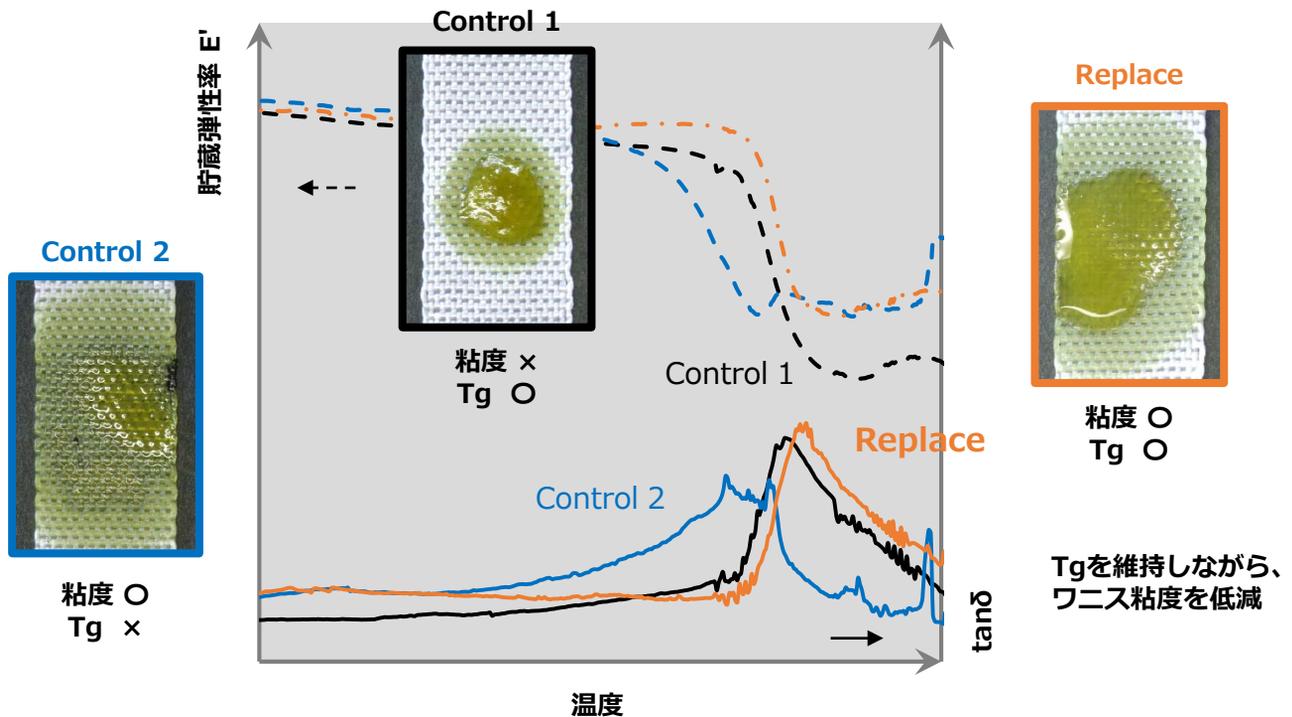
(2次硬化) 200℃×2+220℃×2+230℃×6時間

(写真) ワニス粘度の確認

ガラス繊維シート状にワニスを乗せ、80℃×30分静置後、室温で1時間放冷。

ワニスの広がりを見ることで、繊維シートに対するワニスの含侵しやすさを評価。

ガラス転移温度 DMA測定, 3℃/min, 3点曲げモード (炭素繊維なし)



試験配合と物性

硬化条件

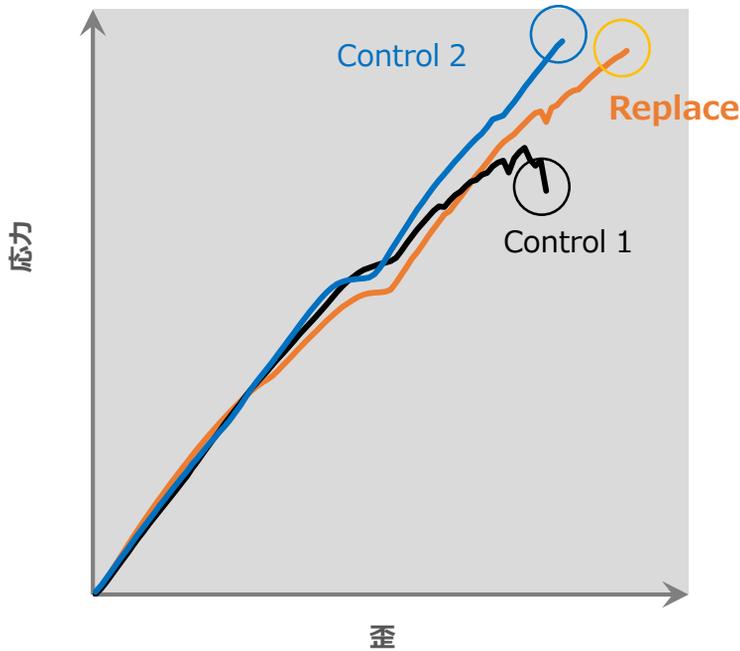
硬化温度：前頁

炭素繊維シート：

トレカクロス（東レ株式会社製）

①CO6151B, ②CO6347B, ③CO6633B

| (wt%) | Replace | Control 1 | Control 2 |
|--------------|---------|-----------|-----------|
| DABPA | 40 | 50 | 70 |
| 市販BMI | 35 | 50 | 30 |
| 2MPBM | 25 | — | — |

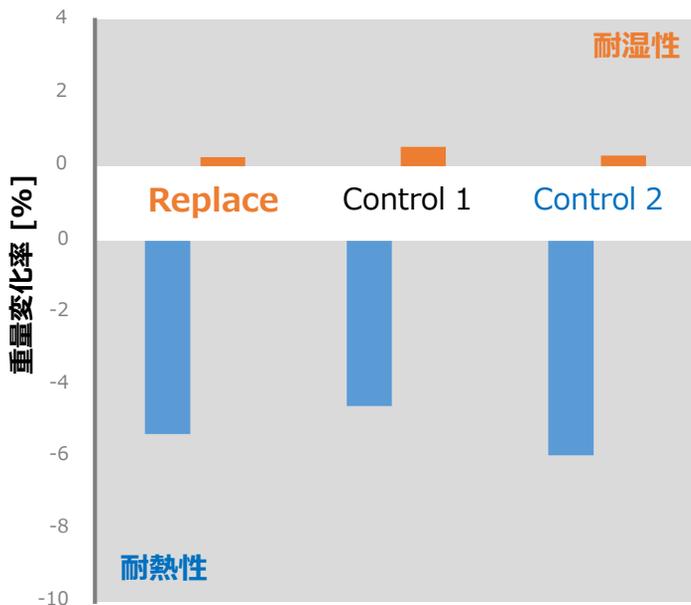


引張試験

1mm/min, ゴム試験用3号ダンベル
(CFRP ①+②+① 3プライ)

粘度が高すぎると、物性にも影響

→ ボイドなどの不良が起きやすくなり、物性の低下に繋がりやすくなる



耐熱性 (230℃×672hr)

耐湿性 (40℃×80%×672hr)
(CFRP ③×3プライ)

耐熱、耐水性では同等の性能

CFRP/FKMの加硫接着

特徴

高耐熱性CFRPとエラストマーを接合させる場合に選択される材料としては、フッ素エラストマー（FKM）が最も適切であると考えます（FKM耐熱温度200℃以上）。

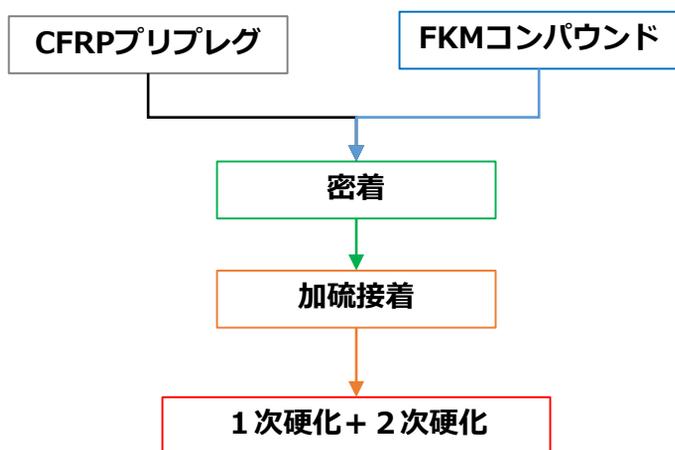
これらの比較的容易な接合方法についてご紹介します。

FRP側からは緩衝性、絶縁性、シール性、制振性などを付与。

FKM側からは既存の金属や繊維等に代わる補強性を付与。



試験のフローチャート



硬化条件

(加硫接着) 160℃×15分 (型でプレス)

(1次硬化) 180℃×90分

(2次硬化) 200℃×2 + 220℃×2
+ 230℃×6時間

(プリプレグ調製法は前項と同様です)

(FKMコンパウンド)

| | |
|---------------|---------|
| FKM*) | 100phr |
| MTカーボンブラック | 20phr |
| PH25B | 3.75phr |
| トリアリルイソシアヌレート | 4phr |

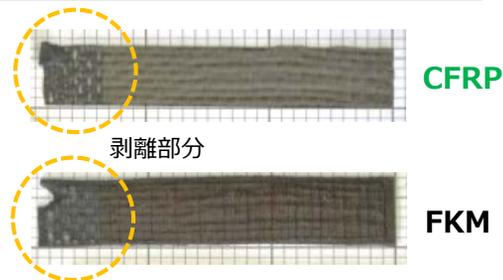
*) G-902 (ダイキン工業株式会社製)

接着後の試験片



接着部分

90°剥離



FKM側の破壊による剥離

→ **FKM物性以上の接着強度**

| (wt%) | Replace | Control 1 | Control 2 |
|--------------|---------|-----------|-----------|
| DABPA | 40 | 50 | 70 |
| 市販BMI | 35 | 50 | 30 |
| 2MPBM | 25 | — | — |
| 接着性 | ○ | ○ | ○ |
| 接着位置のずれ | ○ | △ | △ |

ワニス粘度が高すぎても低すぎても良くない

→ 硬化時にFKMとプリプレグの接着位置のずれが生じる

アクリレートモノマーへの改質剤としての効果

特徴

光硬化モノマーとしてアクリレートモノマーは種類も多く、塗料や接着剤をはじめ電子材料等にも幅広く利用されています。

しかし酸素阻害性や硬化後の収縮など、解決すべき課題も残されています。

一方でビスマレイミドのラジカル反応は、酸素雰囲気下でも進行します。従ってアクリレート重合系に一定以上のビスマレイミドを添加することで、酸素阻害を防止することができます。

また、樹脂の力学物性の向上やガラス転移温度を上昇させるといった改質効果も期待できます。

ポイントとしては、開発されたビスマレイミドはUVを透過するということです。

| | IPBM+2MPBM 15% | Control |
|--------------------|----------------|---------|
| 表面硬化性 (酸素阻害性) | ○ (タックフリー) | × |
| Td (-5%) TG/DTA | +15℃ | - |
| Tg (tanδ) DMA | +21℃ | - |
| TB 引張試験 | +50% | - |

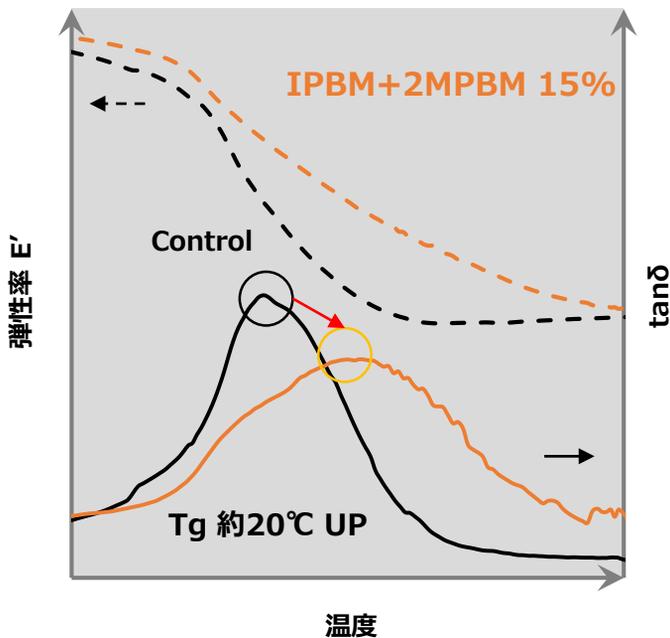
Control : 市販アクリレートモノマー混合物を光硬化

IPBM+2MPBM 15% : (1:1混合物) を上記アクリレートに15%添加、加熱完溶後に冷却したものを光硬化
(サンプル作製条件)

1次硬化(LED UV 30sec)+2次硬化(積算光量500kJ)

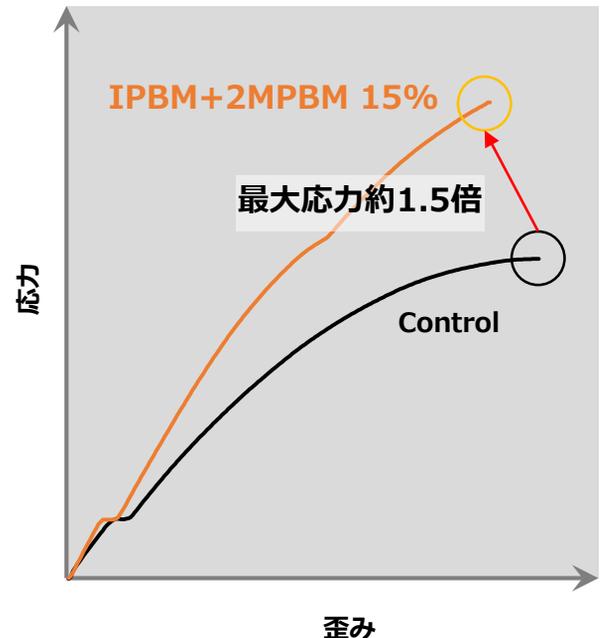
ガラス転移温度の上昇

DMA (3℃/min) , 短冊状試験片



引張強度の向上

ストログラフ (1mm/min) , 樹脂用縮尺試験片



エンチオール反応を利用した光硬化

特徴

エンチオール反応を利用した光硬化系のご紹介をします。

エンチオール反応は開始剤などを必要とせず、またアウトガスの発生もないクリーンな反応系です。

IPBMは脂環式タイプのビスマレイミドですので、従来の芳香族ビスマレイミドよりもUV透過性が高く、比較的厚みのある光硬化樹脂を得ることができます。

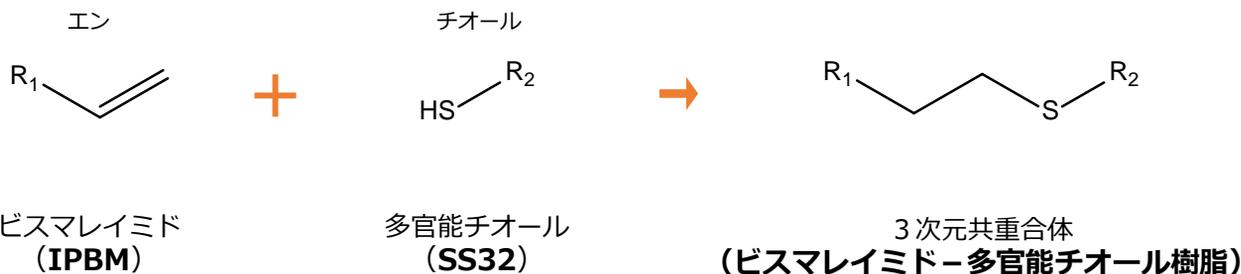
一方、多官能チオールとしては、弊社の柔軟性に優れたチオエーテルタイプ（ACTOCURE SS32）を用いました。

チオエーテルタイプはエステルタイプよりも耐加水分解性があり、耐水性の改善が期待できます。

また、反応性可塑剤としてポリサルファイドポリマーを使用することで、光硬化樹脂の柔軟性を更に向上させることができます。

エンチオール反応

*) 構造式は一般式



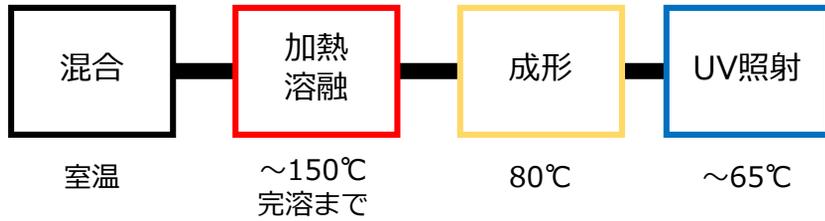
ビスマレイミドの構造による違い

可塑剤と添加量

| ビスマレイミド | IPBM | 芳香族BMI ¹⁾ | 可塑剤 | TPP ²⁾ | ポリサルファイドポリマー ³⁾ | |
|--------------|-------|----------------------|------|-------------------|----------------------------|---------------|
| 厚膜化 | 可 | 表面のみ | 添加量 | 20phr | 多官能チオールを25%置換 | 多官能チオールを50%置換 |
| 透明性 | ○ | × | 硬化速度 | ○ | △ | × |
| ゲル化時間 (150℃) | 30分程度 | 10分未満 | 耐熱性 | ○ | △ | △ |
| 色調 | 薄黄色 | 橙色 | 耐水性 | △ | ○ | ○ |

1) 4,4'-ジフェニルメタンビスマレイミド, 2) トリフェニルホスフィン, 3) チオコール LP-3 (分子量 1,000, 東レ・ファインケミカル株式会社製)

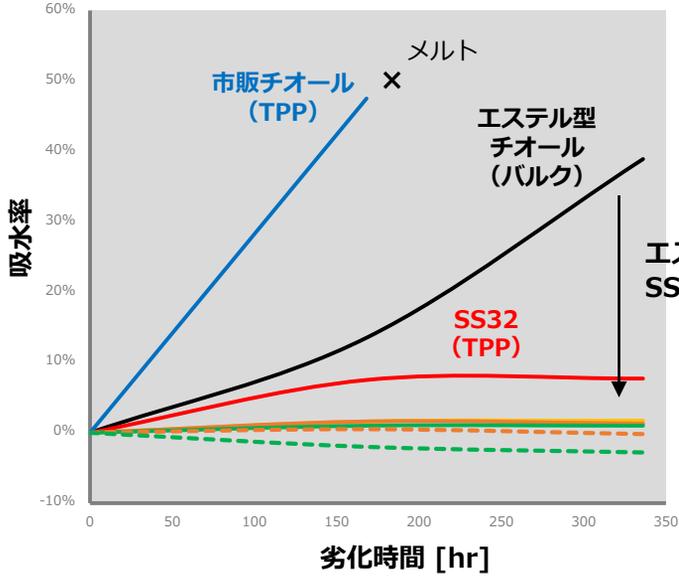
成形方法 (例)



成形・硬化条件

官能基ベースで 1 : 1 で配合
 成形：P P 板型へ注入
 ランプ：キセノン
 照射強度：65W/m³
 照射時間：2~12時間

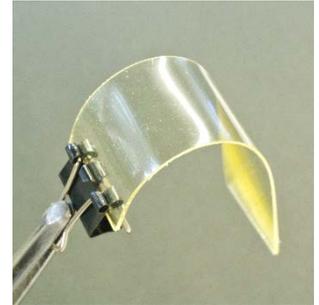
耐水性 (チオールの種類、可塑剤の種類)



エステル型と比べ、
SS32は耐水性が向上

SS32 (バルク)
SS32
エステル型チオール

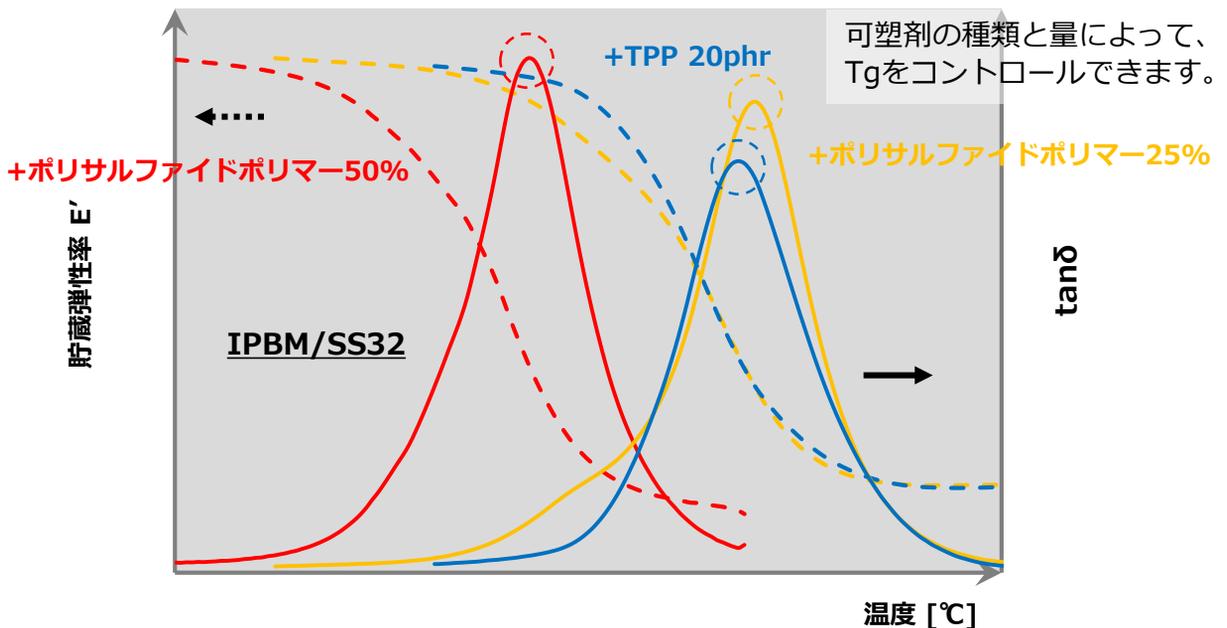
(ポリサルファイドポリマー25%,50%)



↑ 可塑剤添加により
柔軟性を付与できる

動的粘弾性測定 (可塑剤の種類、添加量)

昇温 2°C/min, 1Hz, N₂雰囲気下、引張モード



New! PIDBM (高溶解性ビスマレイミド)

(Low molecular weight, high solubility, Aromatic Bismaleimide)

溶剤に対して驚異的な溶解性を示すビスマレイミド化合物です。

一般的に用いられる有機溶剤に50wt%以上の溶解性を示します。

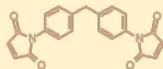
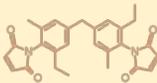
川口化学の新しい開発品です。

皆様のご連絡をお待ちしています。

各種溶媒に対する溶解性のめやす

| | | | | | |
|-----------|--------------|---------------|-----------|---------------|-----------|
| MEK | Acetone | Cyclohexanone | MIBK | Ethyl acetate | toluene |
| Excellent | Excellent | Good | Very good | Very good | Very good |
| THF | Acetonitrile | DMF | PGMEA | Diglyme | |
| Good | Very good | Very good | Very good | good | |

参考 (その他のビスマレイミド化合物の溶解性のめやす)

| 溶解度 (wt%) 25℃ | 2 MPBM | IPBM (脂環式ビスマレイミド) | CBM (脂環式ビスマレイミド) |  |  |
|---------------------|----------------|----------------------|---------------------|--|---|
| Acetone | Average | Average | Average | Poor | Average |
| MEK | Average | Average | Average | Poor | Average |

10

ご連絡先



川口化学工業株式会社

市場開発部 〒101-0047 東京都千代田区内神田2-8-4 (山田ビル)

TEL 03-3254-8481 FAX 03-3254-8497