

新規なポリナフトオキサジンの合成とその性質

豊橋技術科学大学・工学部 肖 桂蘭・Tarek Agag・郭 勇・竹市 力
TEL 0532-44-6815, FAX 0532-48-5833, E-mail takeichi@tutms.tut.ac.jp

1. はじめに

ベンゾオキサジンモノマーの開環重合で得られるポリベンゾオキサジンはフェノール樹脂の一種と見なすことができ、フェノール樹脂の特徴である耐熱性・難燃性を保持している上に、重合時に副生成物を発生せず、開環重合で反応するため寸法安定性が良いなど、従来のフェノール樹脂の欠点を克服できる新規な樹脂として注目されている。我々はポリベンゾオキサジンのより一層の高性能化を目的として、ポリマーアロイならびに新規なモノマーの合成を検討してきた。本研究では、より耐熱性に優れていると考えられるポリナフトオキサジンのさらなる高性能化を目的として、架橋官能基としてプロパルギルエーテル基を有する新規なナフトオキサジンを合成し、その重合挙動と得られる高分子の性質について検討した。

2. 実験

(1) ナフトオキサジンの合成

新規なナフトオキサジン bis(4,5-dihydro-5-(*p*-propargyl ether)phenyl-6H-3,5-oxazinyl)-naphthalene: 15N-appe は図1に示すスキームに従って合成した。4-ニトロフェノールとプロパルギルブロミドとの反応で得られる *p*-ニトロフェニルプロパルギルエーテルを塩化スズで還元して、*p*-アミノフェニルプロパルギルエーテル (APPE) を合成した[1]。1,5-ナフタレンジオール、APPE とホルムアルデヒドを 1:2:4 のモル比で反応させることによって、15N-appe を合成した。ジオキササンとジエチルエーテルで洗浄して 70°C で 8hr 減圧乾燥した。15N-appe の元素分析 $C_{32}H_{26}N_2O_4$: 計算値 C76.48%, H5.21%, N5.57%、分析値 C75.07%、H5.35%、N4.94%。

Bis(4,5-dihydro-5-phenyl-6H-3,5-oxazinyl)naphthalene (15N-a) は図 2 に示すように 1,5-ナフタレンジオール、アニリンおよびホルムアルデヒドから合成した[2]。ジオキササン、ジエチルエーテルと水で洗浄後、乾燥した。15N-a の元素分析 $C_{26}H_{22}N_2O_2$: 計算値 C78.84%、

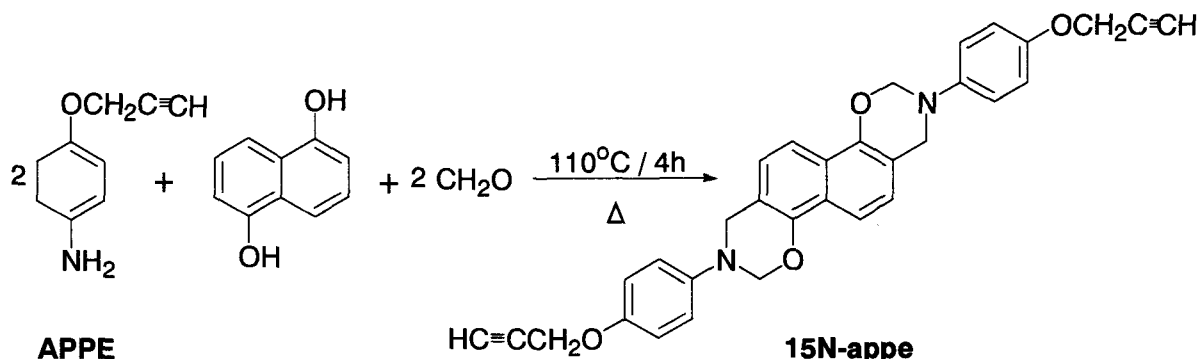


Fig.1 Preparation of 15N-appe

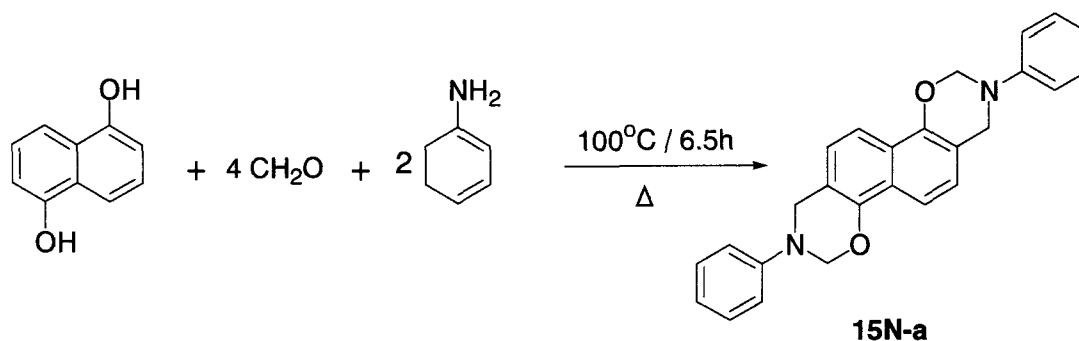


Fig. 2 Preparation of 15N-a

H7.09%、N6.57%、分析値C78.02%、H5.68%、N6.80%。

(2) ナフトオキサジンの重合

15N-appeと15N-a 両方共、プレス成形機を使って75kg/cm²の圧力で加熱重合し、フィルムを作製した。加熱条件は15N-appeの場合は170°C/1h、200°C/30min、240°C/30minとし、15N-aの場合は210°Cで30minとした。

3、結果と考察

(1) ナフトオキサジンモノマーの合成

得られた15N-aは灰褐色の粉末で、融点は173~175°Cであった。15N-appeも灰褐色の粉末で、融点は160~162°Cとプロパルギルエーテル基の影響で低くなった。

15N-aの¹H-NMRスペクトルで、オキサジン環のN-CH₂-C、N-CH₂-Oはそれぞれ5.5ppmと4.7ppmに現れ、芳香環水素は6.8~7.3ppmに現れた。15N-appeの場合には、ナフトオキサジンのピーク以外に、プロパルギルエーテル基のC≡Hと-CH₂-Oがおのおの2.5ppmと4.6ppmに三重線と二重線で現れた。

15N-aと15N-appeの構造はIRでも確認した。15N-aおよび15N-appeいずれもオキサジン環のC-Oの特性吸収は1240cm⁻¹に現れた。15N-appeの場合にはさらにプロパルギルエーテル基のHC≡とC≡Cの吸収がそれぞれ3280cm⁻¹と2180cm⁻¹に現れた(図3)。

(2) ポリナフトオキサジンの合成と性質

15N-aと15N-appeの重合挙動をDSCで検討した。図4に示すように、15N-aは181°Cに融解吸熱ピークを示した直後に、オキサジン環の開環重合による発熱が現れた。発熱開始温度は186°C、最大発熱は199°C、発熱量は27cal/gであった。190°Cで1時間熱処理することによって、発熱はなくなり、重合が進行したことがわかる。一方、15N-appeも図5に示すように結晶の融解に基づく吸熱ピークの出現後に発熱が観察された。発熱ピークは214°Cと245°Cに二つ観察された。発熱量はトータルで200cal/gである。15N-aの硬化挙動を考慮すると、前者はオキサジンの開環重合、後者はプロパルギル基の架橋反応に対応すると考

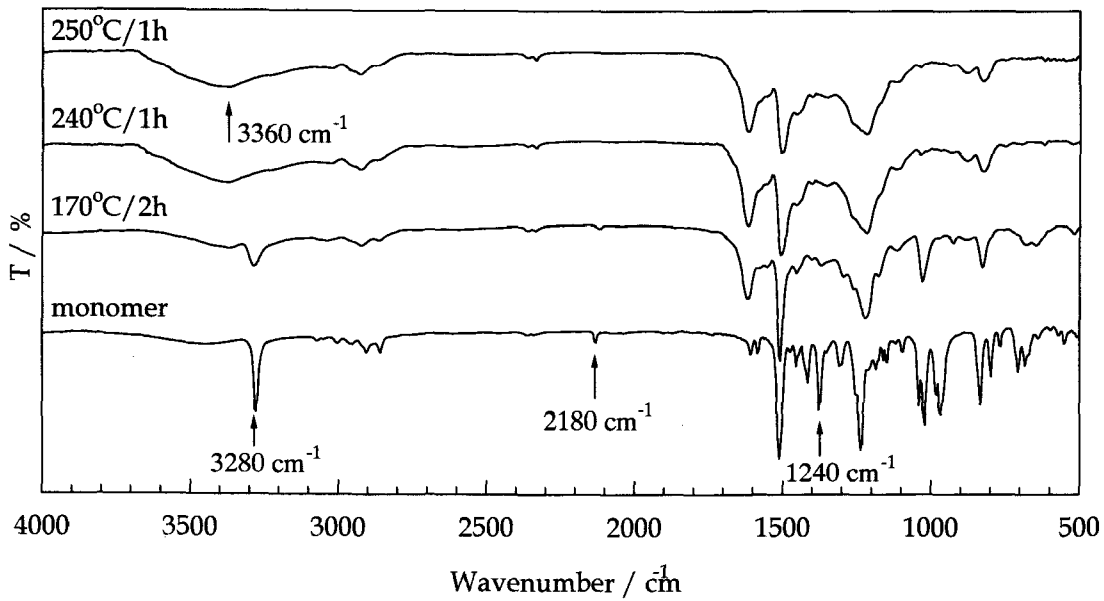


Fig. 3 IR spectra of 15N-appe

えられる。190°Cで 30min の熱処理後には発熱量が 77cal/g と小さくなると共に、発熱は高温側にシフトし、241°Cで最大発熱に達した。250°Cで 30min の熱処理後には発熱ピークはほとんどなくなり、重合と架橋の進行が確認された。15N-appe は 15N-a に比べ、融点から硬化するまでの温度範囲が少し広がっているために、加工性が向上したと期待される。

15N-appe の加熱重合過程を IR で検討した。図 3 に示すように、170°C/2h の熱処理後、オキサジンの吸収 (1240cm⁻¹) とプロパルギルの吸収 (3280cm⁻¹ と 2180cm⁻¹) は両方共に小さくなり、250°C/1h 熱処理後、完全に消失した。代わって、ポリナフトオキサジンのフェノール性水酸基に基づく吸収 (3360cm⁻¹) などが現れた。以上より、IR からオキサジンの開環重合とプロパルギルの架橋が確認された。

15N-a、15N-appe いずれも融解直後に重合する特徴がある。また、フィルムを作製するとき、ボイドを形成しやすい。そこで、プレス成形法を利用してフィルムを作製した。フィルムは黒色・不透明で脆かった。

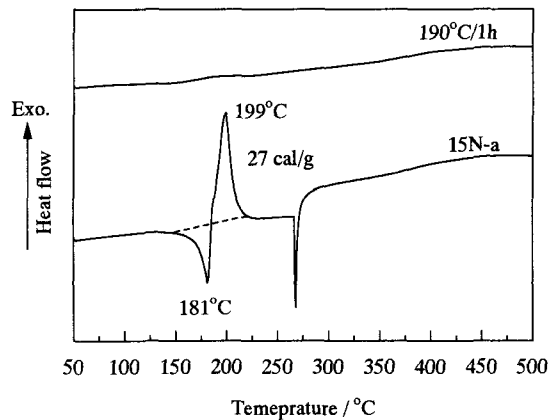


Fig. 4 DSC of 15N-a

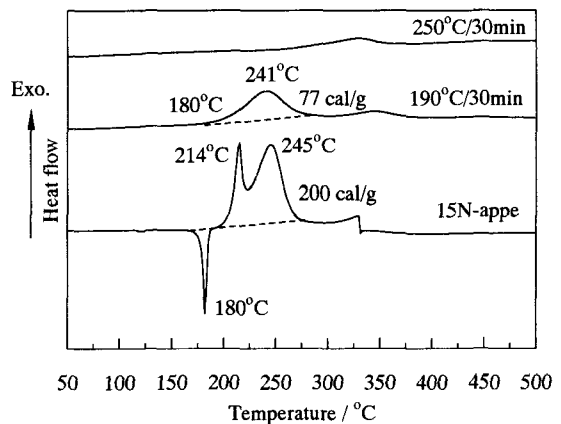


Fig. 5 DSC of 15N-appe

新規なポリナフトオキサジンの耐熱性を TGA で評価した。図 6 に示すように、プロパルギルエーテル基を有しない P15N-a の 10% 重量減少は 211°C であるが、P15N-appe では 354°C になり、143°C 高くなった。これは熱分解によるアニリン成分の脱離をプロパルギル基の架橋によって抑えたためと考えられ、プロパルギル基の架橋の効果が認められた。また、P15N-appe の 850°C の炭化収率は 71% になり、P15N-a より 36% 高くなった。難燃性向上にも有効と考えられる。

(3) ポリナフトオキサジンの炭素化

ポリナフトオキサジンの炭素収率が高いことから、炭素化物の性質を検討した。炭素化フィルムはポリナフトオキサジンフィルムを 900°C で 1 時間焼成することによって得た。XRD で観察した結果から、15N-a と 15N-appe 両方共、モノマーは結晶性を示すが、ポリナフトオキサジンは架橋して三次元網目構造を有しているためアモルファスであった。900°C で炭素化処理したのもアモルファスであることが確認された(図 7 と図 8)。炭素化フィルムの窒素吸着等温線を測定したところ、マイクロ孔やメソ孔などの細孔は発達していないことが確認された。

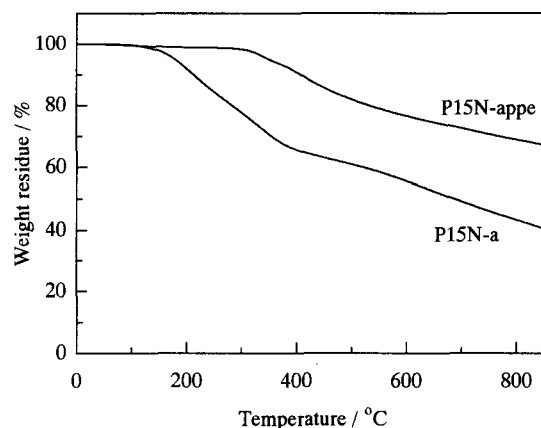


Fig.6 TGA of P15N-a and P15N-appe

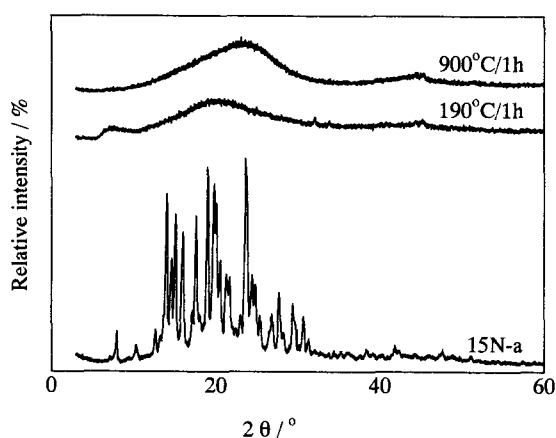


Fig.7 XRD profiles of 15N-a

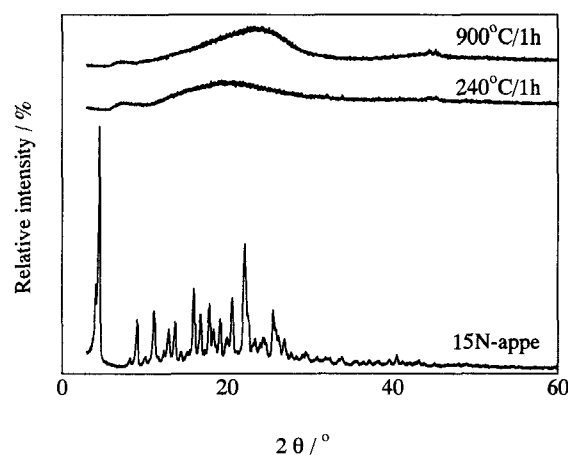


Fig.8 XRD profiles of 15N-appe

Reference

- (1) T. Agag and T. Takeichi, *Macromolecules*, **34**, 7257 (2001).
- (2) S. B. Shen and H. Ishida, *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**, 1595 (1996).