

ビスマレイミドとのアロイ化によるポリベンゾオキサジンの高性能化

(豊橋技科大工) 竹市 力・齋藤 雄紀・AGAG Tarek・武藤 浩行

1. 緒言

ベンゾオキサジンモノマーの開環重合によって得られるポリベンゾオキサジンは新しいタイプのフェノール樹脂として注目されている。代表的なモノマーとポリマーの構造を図1に示すが、ポリベンゾオキサジンはフェノール樹脂に似た構造を有し、耐熱性や難燃性、電氣的・機械的性質に優れるという特徴を持っている。そればかりでなく、重合に強酸・強塩基触媒が必要でないこと、副生成物を発生しないこと、重合によって熱収縮しないことなど、従来のフェノール樹脂の欠点を克服できる有望な高分子として注目されている[1-4]。現在、ポリベンゾオキサジンの課題には、重合硬化条件の緩和や、脆性の改善、また更なる耐熱性の向上などがある。

一方、ビスマレイミド樹脂(BMI)も、フェノール樹脂と同様に有用な熱硬化性樹脂の一種である。BMIのガラス転移温度(Tg)はエポキシ樹脂とポリアイミド樹脂の中間にあり、エポキシ樹脂の溶融成形性とポリアイミド樹脂に準ずる耐熱性を有する樹脂である[5-6]。BMIはポリベンゾオキサジンを凌ぐTgを有しているため、BMIとのアロイ化でポリベンゾオキサジンの耐熱性向上も期待できる。本研究の目的は、BMIの添加がポリベンゾオキサジンに与える影響を検討し、BMIとポリベンゾオキサジンとからなる新規なポリマーアロイを開発することである。

2. 実験

ベンゾオキサジンモノマーとしては図1に示す単官能性のP-aおよび二官能性のB-aを用いた。BMIとしては代表的な4,4'-bismaleimido diphenyl methaneを用いた(図2)。

ベンゾオキサジンモノマーとBMIを種々のモル比(Benzoxazine:BMI = 100:0, 90:10, 80:20, 70:30, 60:40, 50:50, 0:100)で、クロロホルム中で混合し、ガラス板にキャストした後、50°C/4hで溶媒除去、100°C, 160°C, 200°C, 240°Cで各1h熱処理してアロイ化フィルムを作成した。

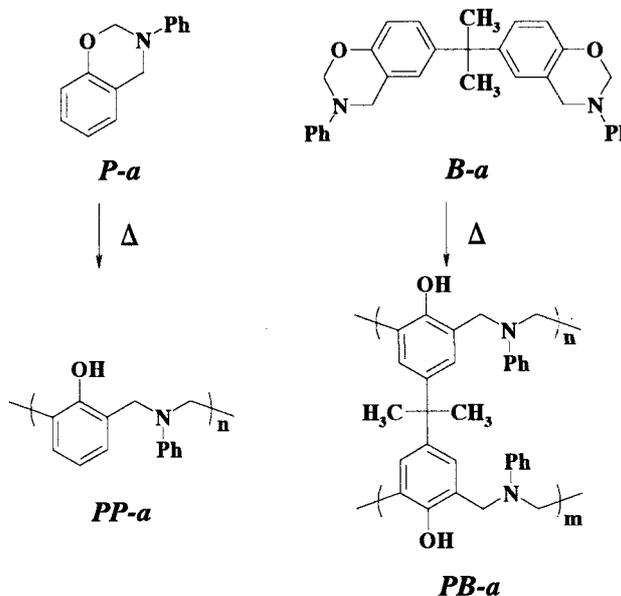


Fig. 1 Structure of typical benzoxazine monomers, P-a and B-a, and their polymers

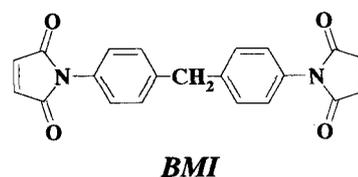


Fig. 2 Structure of BMI

3. 結果と考察

(i) ベンゾオキサジンと BMI とのアロイ化

熱処理によって得られたポリマーアロイは厚みが 100~150 μm で透明な樹脂として得られ、BMI の添加量の増加によって赤褐色から黄褐色へ変化した。このことから、ポリマーアロイは相分離していないことが示唆された。ポリベンゾオキサジン単独のフィルムは脆くて曲げようとするとう壊れてしまうが、アロイ化によりある程度曲げることができる靱性のあるものが得られた。

ベンゾオキサジンと BMI との重合挙動を DSC および IR で解析した。図 3 に単官能の P-a/BMI ブレンド系について、50°C/4h で溶媒除去した後、DSC を測定した結果を示す。ブレンド系でも発熱ピークは一つだけ現れた。P-a 100 % の発熱量よりも BMI 100 % の発熱量の方が少ないにもかかわらず、ブレンド系の発熱量は BMI が増加するに伴い増えていく様子が観察された。このことより、ベンゾオキサジン同士および BMI 同士の反応以外に何らかの反応が生じていることが考えられる。二官能の B-a/BMI ブレンド系についても同様の結果が得られた。

P-a/BMI=80:20 のブレンド系について各温度処理後の DSC を図 4 に示す。熱処理ごとに発熱量が徐々に減少していくことから、反応が進行していくことがわかる。240°C での熱処理後には発熱ピークが完全に無くなり、反応が終了していることが確認できる。

IR より熱処理による構造の変化を確認した(図 5)。未硬化のブレンド系にはモノマーである BMI の二重結合の水素に帰属される吸収が 3101cm^{-1} 付近に観察され、オキサジン環の C-O-C に帰属される吸収が 1037 および 952cm^{-1} に観察される。熱処理をしていくと、それらの吸収が徐々に減少していき、200°C の熱処理後には、ほとんどなくなっていることから、BMI の二重結合の反応とベンゾオキサジンの開環重合がほぼ同時に進んでいることがわかった。

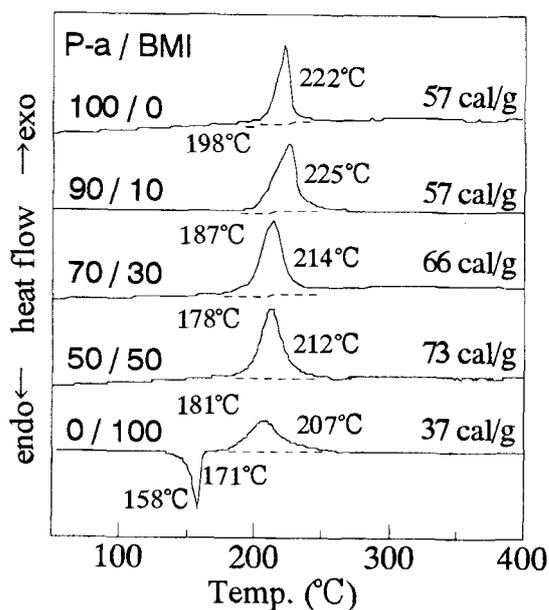


Fig. 3 DSC of P-a/BMI blend at various ratios

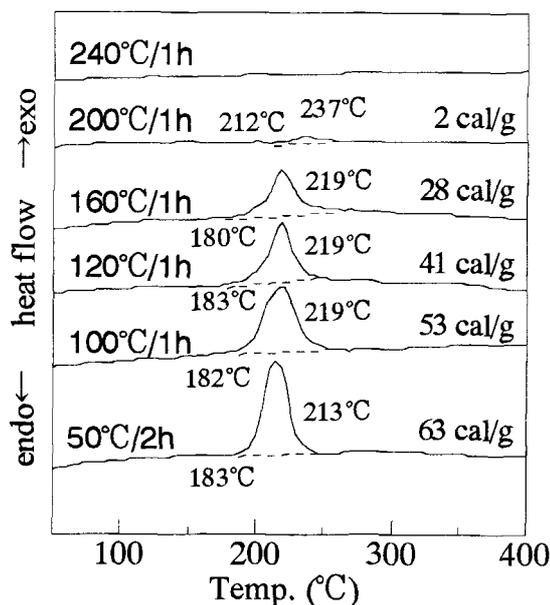


Fig. 4 DSC of P-a/BMI = 80/20 cured at various temperatures

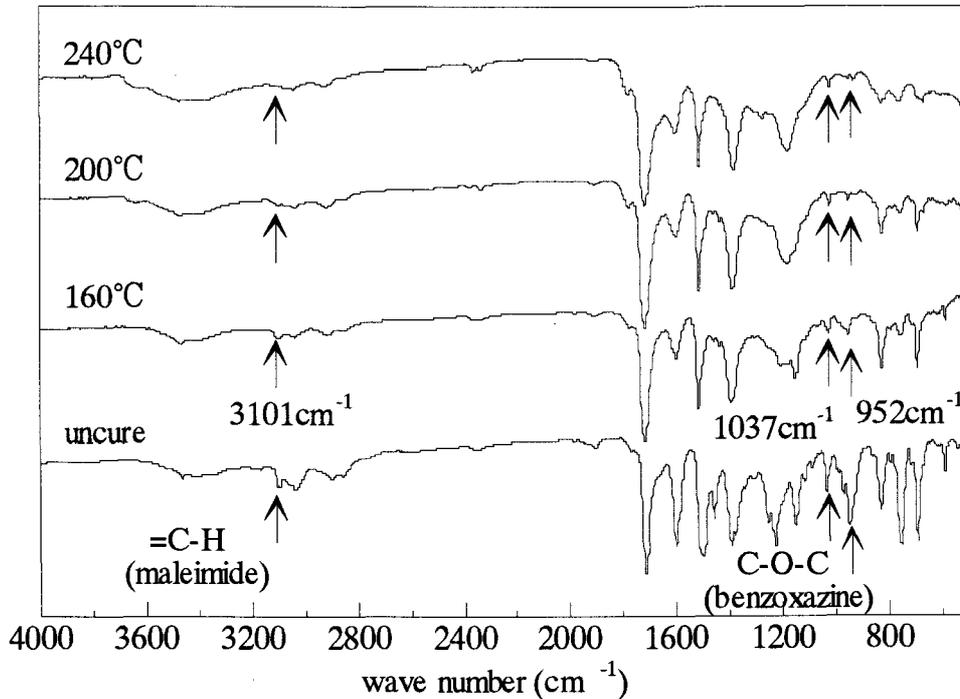


Fig. 5 IR spectra of P-a/BMI = 80/20 cured at various temperatures

(ii) ポリマーアロイの性質

P-a/BMI 系ポリマーアロイの軟化点を一定昇温速度(4°C/min)においてビッカース圧子を定荷重(588mN)で押し付けることによる圧子圧入法を用いて測定した。結果を図6に示す。P-a/BMI = 100:0の樹脂は、約160°Cに軟化点を示し、軟化点以上で圧子が急激に圧入していく様子が確認できる。BMIの添加量が10%, 20%, 30%と増加するに伴い、軟化点は大幅に高温側へシフトしていくことが分かる。P-a/BMI = 60:40のアロイでは圧子がほとんど圧入しなかった。P-a/BMI = 50:50では装置の測定

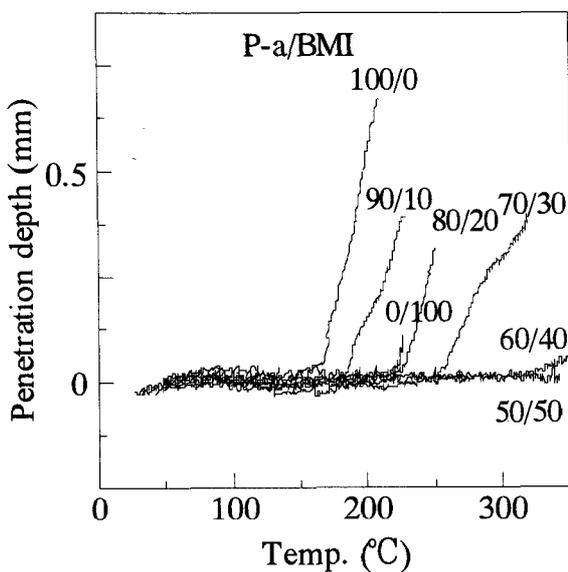


Fig. 6 Softening curves for various ratios of P-a/BMI alloys

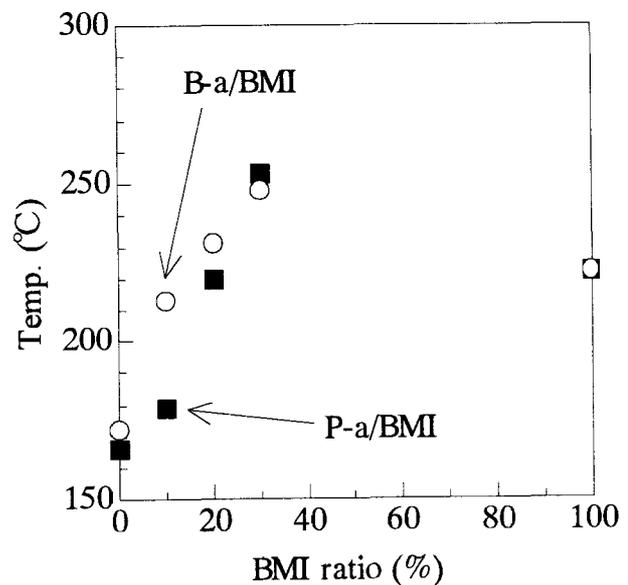


Fig. 7 Softening temperatures of benzoxazine/BMI alloys at various ratios

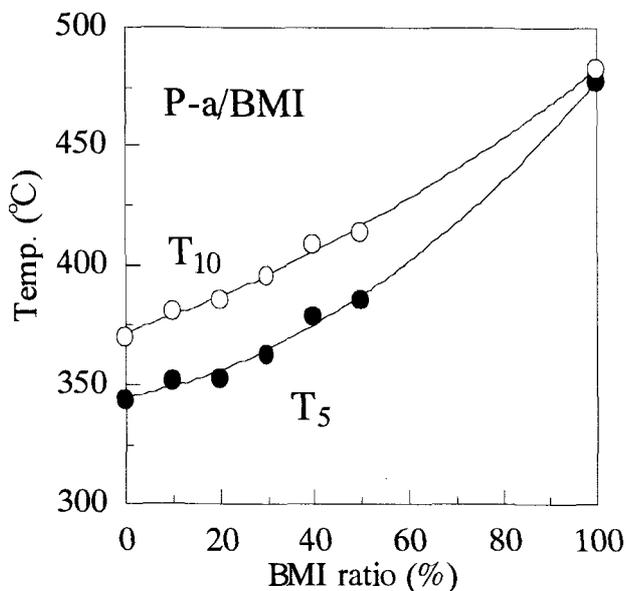


Fig. 8 Decomposition temperatures of P-a/BMI alloys at various ratios

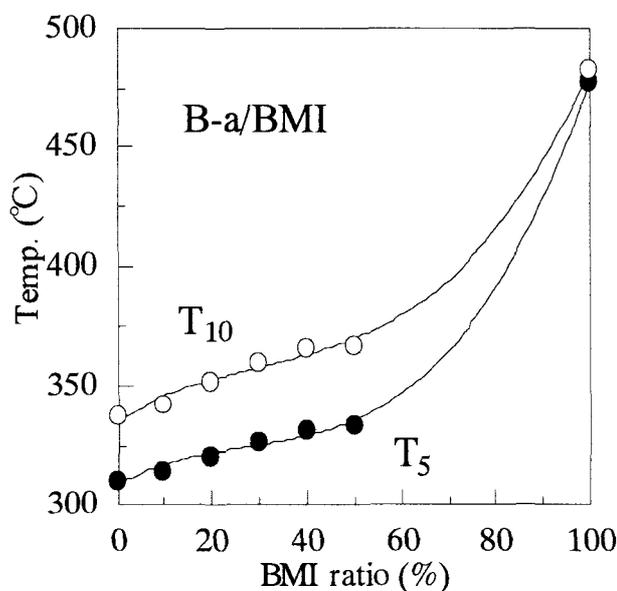


Fig. 9 Decomposition temperatures of B-a/BMI alloys at various ratios

限界である 330°C までに軟化点は観察されなかった。このことは、P-a/BMI = 50:50 のアロイが 330°C 以上の軟化点を有するか、あるいは T_g を超えてもほとんど軟化流動しない可能性が示唆される。

図 7 には P-a/BMI 系 (■) と B-a/BMI 系 (○) のポリマーアロイについて測定された軟化温度をまとめた。どちらのブレンド系も BMI の添加量の増加と共に軟化温度が大きく向上しており、さらに BMI が 30 mol% 以上になると BMI 100% の樹脂の軟化点である 222°C よりも高い軟化温度を示すことがわかった。これらのことから、ベンゾオキサジンと BMI がそれぞれ重合して IPN 構造をとっているだけでなく、ベンゾオキサジンと BMI との間で架橋反応し、より架橋密度の高い AB-共架橋型の構造を形成していると考えられる。少量の BMI の添加では、二官能性の B-a へ添加した方が軟化点向上の効果がやや大きいことが分かった。

P-a/BMI 系と B-a/BMI 系のポリマーアロイについて、TGA から得られた 5% および 10% 重量減少温度を図 8, 9 にまとめた。軟化温度の場合と異なり、少量の BMI の添加による大幅な効果は見られないが、熱安定性の向上にも有効であることが分かる。

参考文献

- 1) H. Ishida and X. Ning: *J Polym Sci Part A: Polym Chem.*, **32**, 1121 (1994).
- 2) H. Ishida and D.J. Allen: *J Polym Sci Part B: Polym Phys.*, **34**, 1019 (1996).
- 3) 竹市 力, 小宮 巖, 高山雄二: *強化プラスチック*, **43**, 109 (1997).
- 4) 竹市 力, *ネットワークポリマー*, **23** (1), 33 (2002).
- 5) R.H. Pater, *SAMPE J.*, **30**, 29 (1994).
- 6) H.D. Stenzenberger, *Brit. Polym. J.*, **20** (5), 383 (1988).