

AA-BB 型ポリベンゾオキサジン前駆体の合成と その重合によるポリベンゾオキサジンの合成

(豊橋技科大工) 加納 卓也、Tarek Agag、竹市 力

【要旨】 芳香族ジアミン、脂肪族ジアミンおよびアミン末端ポリジメチルシロキサンを用いてビスフェノール-A、パラホルムアルデヒドとの反応で高分子量ポリベンゾオキサジン前駆体を合成した。前駆体は可溶性の白色粉末として得られ、前駆体溶液をガラス板にキャストすることで透明な前駆体フィルムを得ることができた。その前駆体フィルムを 240 °C まで熱処理することで褐色透明なポリベンゾオキサジンフィルムを得た。得られたポリベンゾオキサジンフィルムは PB-a と比較し靱性やガラス転移温度が大幅に向上した。

【緒言】 従来型のフェノール樹脂は耐熱性や難燃性にすぐれ、FRP のマトリックス樹脂、成形品、接着剤、塗料などとして多くの分野で用いられている重要な熱硬化性樹脂である。しかし従来型のフェノール樹脂は靱性に欠け、合成に触媒が必要であり、成形物中に多くのポイドを有するといった短所がある。近年、フェノール、第一級アミン、ホルムアルデヒドから合成できる環状モノマー、ベンゾオキサジン、の開環重合で得られるポリベンゾオキサジンが新しいタイプのフェノール樹脂として注目されている[1-5]。図 1 に代表的なベンゾオキサジン(B-a)およびポリベンゾオキサジン(PB-a)の構造を示す。ポリベンゾオキサジンは、耐熱性や難燃性に優れるなどの従来のフェノール樹脂の長所に加え、重合に触媒を必要とせず、重合過程で揮発性物質の発生がなくポイドがない寸法安定性の良いポリマーを得ることができるという特徴を有する。またフェノール類とアミン類から合成することができるため、原料を変えることでさまざまな環状モノマーが合成でき、結果として様々な性質を有するポリマーの合成が可能である。しかし、B-a に代表される多くのモノマーは粉末でありフィルム状に成形することが困難であり、得られる樹脂は靱性に欠ける。また、さらなる耐熱性の向上も期待されている。

もしスキーム 1 に示すように、ビスフェノールとジアミンとの反応で開環重合が可能な環状ベンゾオキサジン構造を主鎖に有する直鎖状高分子が得られれば、容易にフィルム状に成形することができ、その開環重合により耐熱性や力学的特性に優れた新たな熱硬化性高分子が得られると考えられる。その結果、絶縁膜や被覆剤といったより多くの分野での利用が期待できる。これまでこのような試みはほとんどなされなかった。その理由は、低分子量環状モノマーの合成中にその開環重合も併発して定量的にモノマーが得られないため、高分子量の直鎖状前駆体の合成が困難と考えられたためである。今回の研究では、ジアミンとビスフェノール-A より高分子量ベンゾオキサジン前駆体を合成し、これを開環重合させて得られる三次元網目構造を有するポリマーフィルムを作製しその性質を調べることを目的とした。

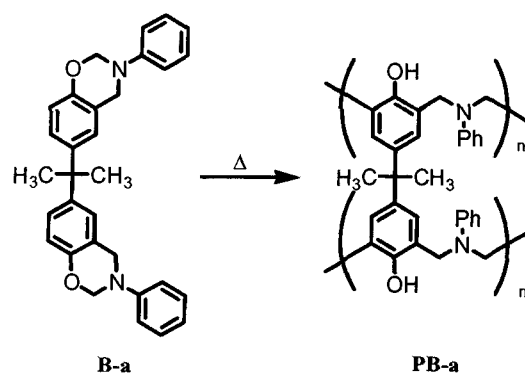
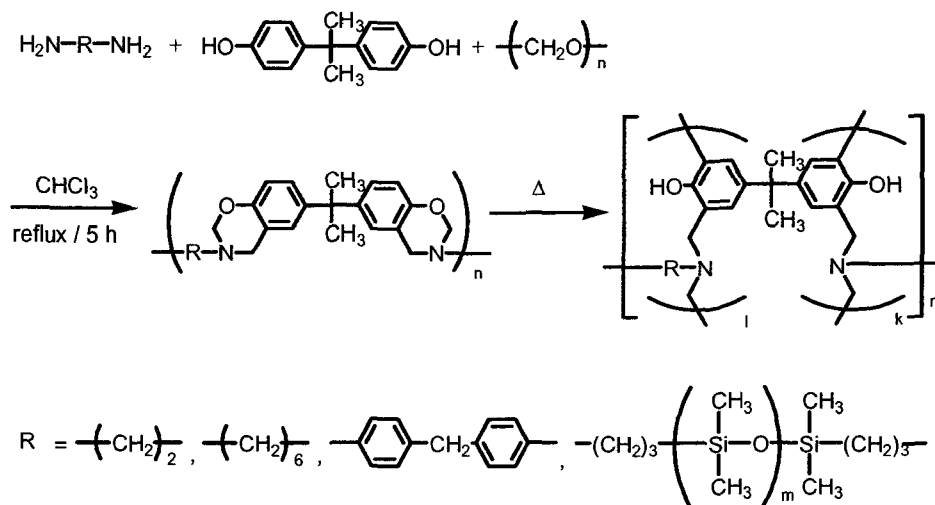


Fig.1. Structure of typical benzoxazine monomer (B-a) and its polymer (PB-a)



Scheme 1. Synthesis of polybenzoxazine precursors

【実験】前駆体の合成はスキーム 1 に示す方法でおこなった。ジアミン、ビスフェノール-A、パラホルムアルデヒドを 1 : 1 : 4 のモル比で、クロロホルムを溶媒として 5 時間加熱還流させた。わずかに生成したゲルをろ過により除き、反応溶液を 1 M 炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで脱水乾燥し、クロロホルムを留去して白色の前駆体粉末を得た。ジアミンは、メチレンジアニリン(mda)、エチレンジアミン(eda)、ヘキサメチレンジアミン(hda)、アミン末端のポリジメチルシロキサン(pdms)を用いた。合成した前駆体の略号は、用いた原料から、B-mda、B-eda、B-hda、B-mda/pdms とした。pdms の後の数字はシロキサンの分子量をあらわす。

【結果および考察】

i) 前駆体の合成

前駆体は収率 63 ~ 87% で可溶性の白色粉末として得ることができた。還元粘度は 0.07 ~ 0.15 dL/g であり、数平均分子量が 2,232 ~ 3,621、重量平均分子量が 6,092 ~ 11,061 の高分子量前駆体を得ることができた。

前駆体の構造を IR および ^1H NMR で検討した。B-mda の IR スペクトルを図 2 に示す。すべての前駆体でオキサジン環に由来する吸収が観測され、前駆体が合成できたことが確認された。シロキサン含有前駆体では、シロキサンに由来する吸収も確認した。

B-mda の ^1H NMR スペクトルを図 3 に示す。B-mda では、オキサジン環の N-CH₂-O 結合のメチレンプロトンと O-CH₂-C 結合のメチレンプロトンが 5.28 ppm と 4.53 ppm に観測された。また芳香族プロトン、ビスフェノール-A のメチル基のプロトン、mda のメチレンプロトンも確認できた。

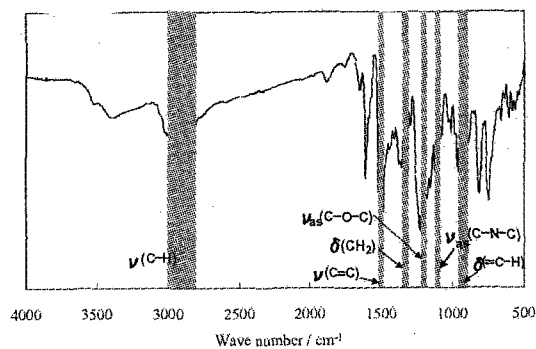


Fig.2. IR spectrum of B-mda

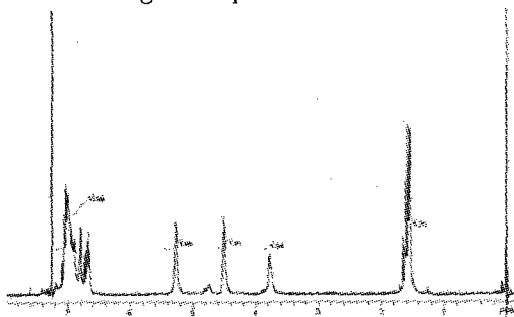


Fig.3. ^1H NMR spectrum of B-mda

mdaのメチレンの積分値とオキサジン環のメチレンの積分値を比較することでオキサジンの環状構造と開環構造の割合を求めたところ、77:23であった。他の前駆体についても同様の方法で環状構造の割合を求めた。B-edaでは96%、B-hdaでは89%であり、B-pdms248、B-mda/pdms850、BB-mda/pdms1622ではそれぞれ88%、85%、90%であった。

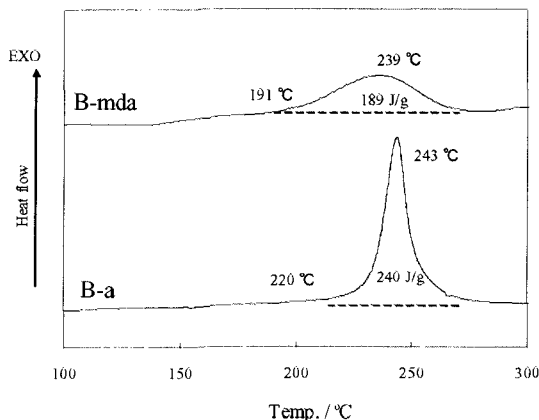


Fig.4. DSC of B-mda

B-mdaのDSC測定結果を図4に示す。

B-aと比較し低温側から発熱が観測され、ピークがブロードになった。これはオキサジンの開環構造に含まれるフェノール性水

酸基が酸触媒として作用しているためである。また、オキサジン環1 molあたりの発熱量がB-aと前駆体で等しいとして発熱量から環状構造の割合を見積もった。その結果、B-mdaでは79%が環状構造であると計算された。B-edaおよびB-hdaではそれぞれ98%、95%と計算され、B-pdms248、B-mda/pdms850、B-mda/pdms1622ではそれぞれ87%、89%、92%であり¹H NMRで求めた割合とよい一致を示した。

ii) 熱処理によるポリベンゾオキサジンの作製

前駆体溶液をガラス板上にキャストし乾燥することにより無色透明の前駆体フィルムを得た。この前駆体を段階的に240 °Cまで熱処理し、褐色透明なポリベンゾオキサジンフィルムを得た。熱処理が進行するにつれDSCによる発熱量が減少し、IRスペクトルではオキサジン環に基づく吸収が減少した。240 °Cの熱処理でDSCの発熱とオキサジン環の吸収が観測されなくなり、開環が完了したことを確認した。

iii) ポリベンゾオキサジンフィルムの特性化

ポリベンゾオキサジンフィルムの引張試験をおこなった。応力-歪曲線を図5に示す。破断伸びおよび破断強度が大幅に向上し、PB-aの欠点である脆さが改善されたことが示された。長い脂肪族鎖を導入すると(PB-hda)、伸びは大きくなるが弾性率は低下した。一方、芳香族のPB-mdaでは高い弾性率を保持しつつ伸びが大きくなり、強度が最も高くなった。シロキサン含有ポリベンゾオキサジンでもPB-aと比較し破断伸びおよび破断強度が向上した。

ポリベンゾオキサジンの動的粘弾性測定をおこなった。脂肪族および芳香族ポリベンゾオキサジンの結果を図6に示し、ガラス転移温度を表1にまとめる。PB-aに比べガラス転移温度が大きく向上し、高温まで貯蔵弾性率が保持されていることがわかる。シロキサン含有ポリベンゾオキサジンも高いガラス転移温度を示した。

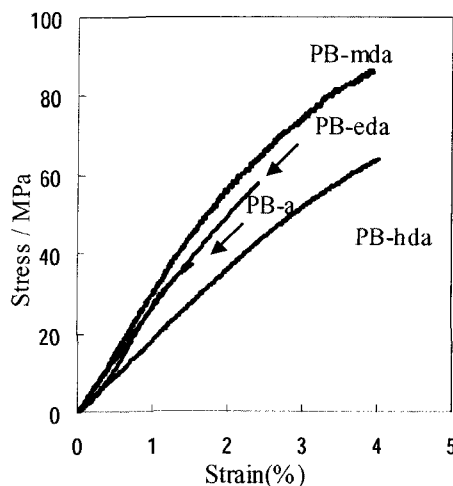


Fig.5. Tensile properties of polybenzoxazine films

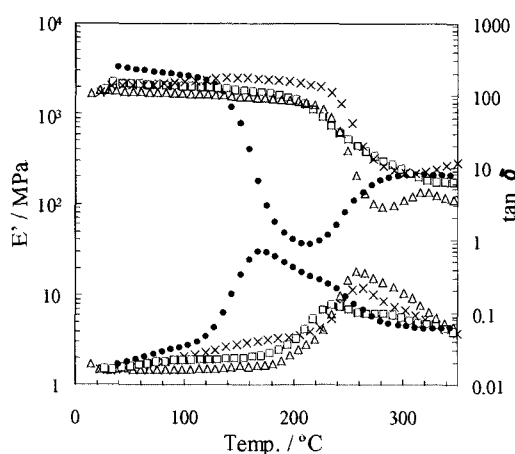


Fig.6. DMA analysis of polybenzoxazines
 ● PB-a, □ PB-mda, × PB-eda, △ PB-hda

熱重量減少測定で熱安定性を検討した。脂肪族ジアミンを用いたポリベンゾオキサジンの5%重量減少温度はPB-edaで282 °C (図7C)、PB-hdaで301 °C (図7D)となり、熱安定性の低い脂肪族グループが増えたためPB-a (308 °C、図7A)よりも熱安定性が低下した。一方、芳香族ジアミンを用いたポリベンゾオキサジンPB-mdaの5%重量減少温度は341 °Cであり (図7B)、熱安定性が向上した。シロキサン含有ポリベンゾオキサジンでもPB-aより耐熱性が向上した。

【結論】 ビスフェノール-A とジアミンから高分子量ポリベンゾオキサジン前駆体を合成した。これらの前駆体は容易にフィルム状に成形できた。前駆体フィルムを240 °Cで熱処理することにより、褐色透明な熱硬化性ポリベンゾオキサジンフィルムを作製できた。得られたポリベンゾオキサジンフィルムはPB-aと比較すると靱性が大幅に向上し、ガラス転移温度も大きく上昇した。シロキサンを用いることによりフィルム靱性はさらに向上し、同じシロキサン含有量であっても分子量の大きなシロキサンを用いた方がより靱性が向上した。

参考文献

- [1] X. Ning and H. Ishida, *J. polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **32**, 1121 (1994).
- [2] H. Isida and Y. Rodriguz, *J. Appl. Polym. Sci.*, **58**, 1751 (1995).
- [3] H. Ishida and D. J. Allen, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **34**, 1019 (1996).
- [4] 竹市 力、小宮 巖、高山雄二、*強化プラスチック*, **43**(3),109 (1997).
- [5] 竹市 力、*高分子加工*, **50**(7), 10 (2001).

Table 1. Tg of polybenzoxazine films

| | Tg(°C) | |
|-----------------|--------|-------|
| | E'' | tan d |
| PB-a | 153 | 171 |
| PB-mda | 228 | 238 |
| PB-eda | 249 | 259 |
| PB-hda | 247 | 260 |
| PB-pdms248 | 225 | 238 |
| PB-mda/pdms850 | 279 | 283 |
| PB-mda/pdms1622 | 272 | 276 |

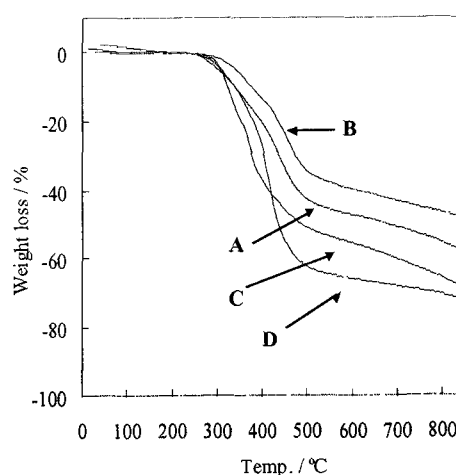


Fig.7. TGA of polybenzoxazines

A PB-a B PB-mda
 C PB-eda D PB-hda