

# ポリ（イミド-シロキサン）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・小池良彦・Tarek Agag

## 【要旨】

ポリ（イミド-シロキサン）前駆体のポリアミド酸とベンゾオキサジンモノマー、B-a、とをブレンドし、キャストフィルムを熱処理することで、ポリベンゾオキサジンとポリ（イミド-シロキサン）とのアロイ化フィルムを作製した。アロイ化によって、ポリベンゾオキサジンの耐熱性や力学的特性などの高性能化が達成できることを、引張試験、粘弾性測定、熱重量減少測定などで明らかにした。

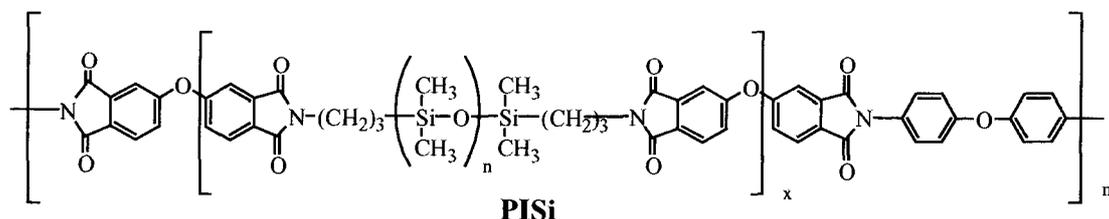
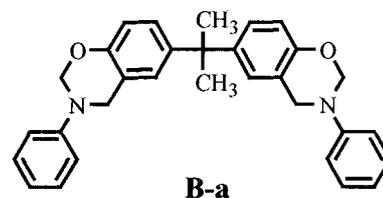
## 【緒言】

ポリベンゾオキサジンはベンゾオキサジンの開環重合で得られるフェノール樹脂の一種であり、フェノール樹脂固有の耐熱性、難燃性を保持している上に、開環重合で反応するため寸法安定性が良く、吸水性が少なく誘電率が低いといった特性を持つ有望な高分子材料であり、従来のフェノール樹脂の欠点を克服できる新規なフェノール樹脂として注目されている[1-4]。しかしながら、開環重合に200℃程度の高温が必要であること、得られる架橋高分子はフェノール樹脂と同様に脆いことなどが欠点である。さらなる耐熱性の向上も求められている。

靱性向上には種々の高分子とのアロイ化が有効であり、当研究室でもポリウレタン[5,6]、液状ゴム[7]、ポリイミド[8-10]などとのアロイ化について報告した。直鎖状ポリイミドによるアロイ化では、ポリベンゾオキサジンの高性能化に有効であることが見出され、用いるポリイミドの構造によって強靱化への効果が異なることも明らかにされた。当研究では、強靱化に有効で耐熱性にも優れるポリジメチルシロキサン(PDMS)とポリイミドとの共重合体であるポリイミドシロキサン(PISi)をポリベンゾオキサジンとのアロイ化に用い、PDMSの分子量や含量、PISiの添加量などがポリベンゾオキサジンの高性能化および強靱化に及ぼす影響について比較検討した。

## 【実験】

ベンゾオキサジンとしては代表的な二官能モノマーであるB-a(右図)を用いた。PISi(下図)は酸二無水物として4,4'-oxydiphthalic anhydride、ジアミンとして4,4'-diaminodiphenyl ether、PDMS成分として平均分子量が901、1621および5000の $\alpha,\omega$ -bis(aminopropyl)dimethylsiloxaneを用いて合成した。



## 【結果と考察】

### i) PBa/PISiアロイ化フィルムの作製

DSC よりベンゾオキサジンモノマーの開環重合に基づく発熱を観察した。B-a 単独の発熱開始温度は 242℃であったが、PISi 前駆体であるポリアミド酸シロキサンを 10% 添加することによりベンゾオキサンの重合開始温度が約 70℃低下した (図 1)。ポリアミド酸のカルボキシル基が触媒作用していると考えられる。240℃で 1 時間の熱処理により DSC での発熱がなくなり、ベンゾオキサジンの重合が完了したことを確認した。

B-a と PISi 前駆体のアミド酸を様々な重量比でブレンドし、ガラス板にキャストした後、50℃で 16 時間の乾燥、100℃、150℃、200℃、240℃で各 1 時間の熱処理をすることにより PBa /PISi アロイ化フィルムを作製した。ブレンド溶液はすべて透明であったが、アロイ化フィルムは黄色～濃褐色で不透明なフィルムであった。PBa フィルムは脆く、図 2 a の状態よりも曲げようとするとき折れてしまう。PISi でアロイ化することにより PBa フィルムは強靱になり、PISi をわずかに 10% 添加するだけで図 2 b に示すように大きく曲げることができるようになった。

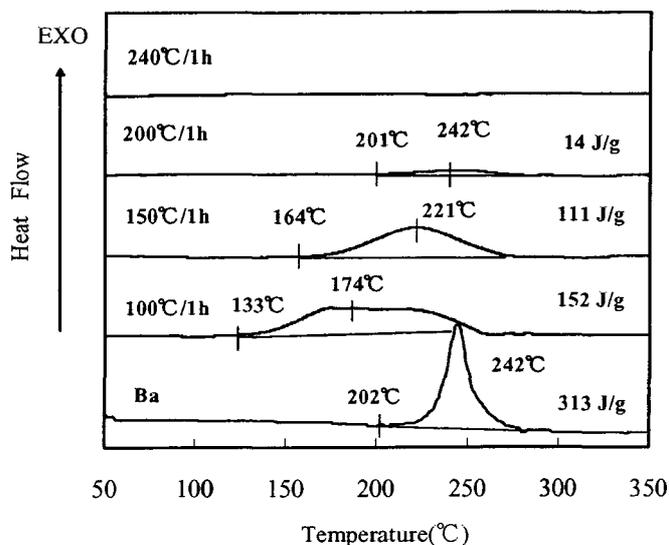


Fig. 1 DSC of PBa and PBa/PISi20%1621(80/20)

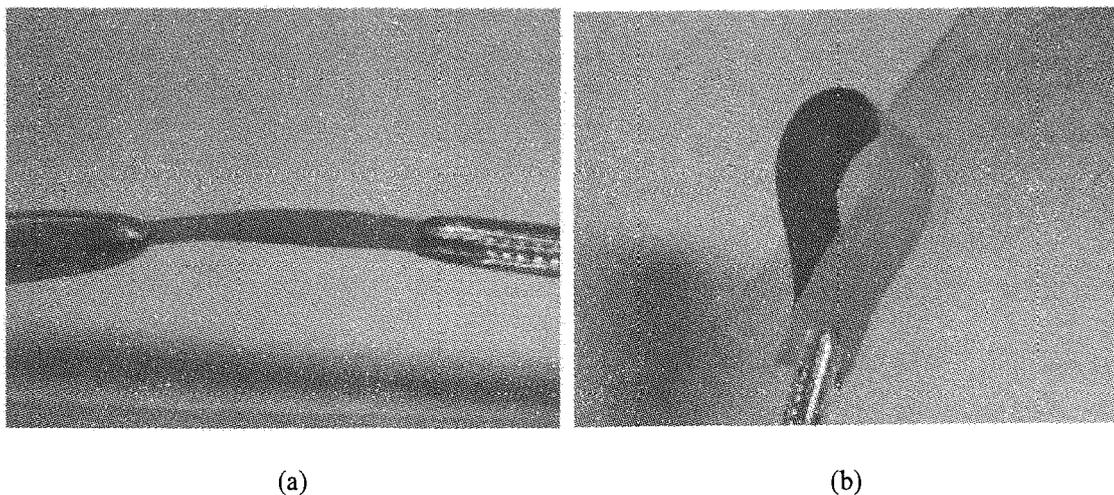


Fig. 2 Appearance of (a) PBa (thickness:150μm) and (b) PBa/PISi 20%1622 ( 90/10 ) (thickness:130μm) films.

### ii) PBa/PISiアロイ化フィルムの性質

PISi でのアロイ化が PBa の力学的性質に及ぼす影響を引張試験で検討した (図 3)。PBa (図 3-A) の弾性率は PISi を添加することで減少したが、伸びが向上し、強靱化に有効であること

が示された。PDMS を含まないポリイミドによるアロイ化フィルム(図 3-B)と比較すると、PDMS 含量が 20wt%のPISiによるアロイ化フィルム(図 3-C,E)では力学的特性にほとんど違いはなかったが、PDMS 含量が 40wt%(図 3-D,F)になると弾性率が減少し、破断伸びが向上した。これはエラストマー成分として作用する PDMS が影響しているためと考えられる。

アロイ化フィルムは 3 次元網目構造の PBa と直鎖状 PISi より構成されているためセミ - IPN を形成していると考えられる。動的粘弾性測定の結果を図 4 に示す。アロイ化フィルムには、PBa 成分とイミド成分それぞれの  $T_g$  が現れ、両成分が相分離していることがわかった。さらに低温側  $-120^{\circ}\text{C}$  付近にも PDMS 成分に基づく  $T_g$  が確認できた。PBa に基づく  $T_g$  を PISi 含量でプロットすると、図 5

に示すように、PISi の割合が増加するに従い、PBa 成分に基づく  $T_g$  が高くなった。中でも、PDMS 分子量及び含量が増加するのに伴い PBa 成分の  $T_g$  が高くなる傾向を示すことから、PISi のブレンドが PBa の物理的耐熱性の向上に有効であることがわかった。

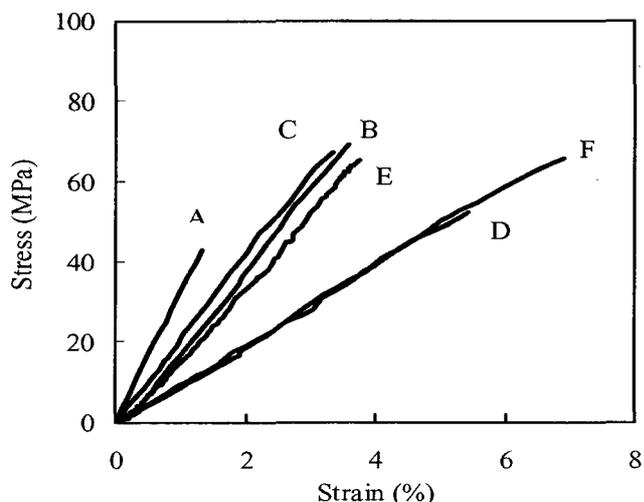


Fig. 3 Tensile Properties of (A) PBa, (B) PBa/PI and (C-F) PBa/PISi (80/20). Compositions of PISis are (C) PDMS20%901, (D) PDMS40%901, (E) PDMS20%1621 and (F) PDMS40%1621

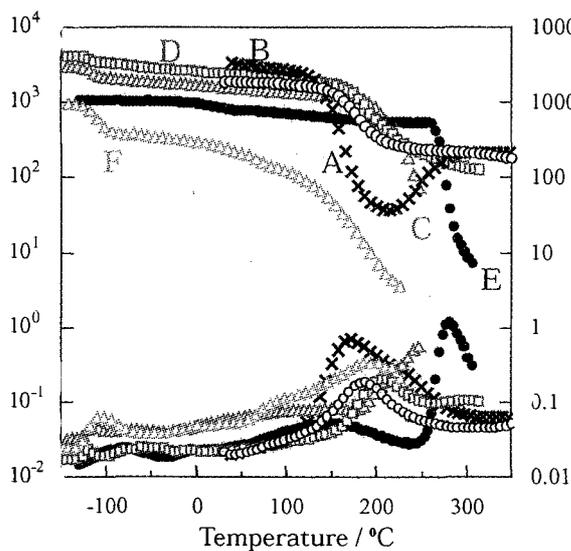


Fig. 4 Viscoelastic Analysis of PBa/PISi (90/10) Films.  
A: PBa; B: PBa/PI; C: PBa/PISi854  
D: PBa/PISi1622; E: PI; F: PISi20%854

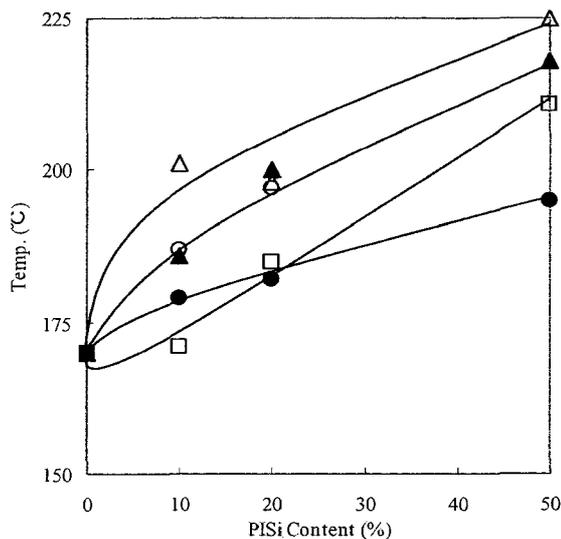


Fig. 5 The glass transition temperature of PBa/PISi.  $\square$  PBa/PI,  $\bullet$  PBa/PISi20%901,  $\blacktriangle$  PBa/PISi40%901,  $\circ$  PBa/PISi20%1621, and  $\triangle$  PBa/PISi40%1621

熱重量減少分析(TGA)を行った結果を図6に示す。B-a単独の5%重量減少温度は305℃であったが、PISiの添加によりPBaの熱安定性も向上した。例えば、PISi20%5000を10%添加することで5%重量減少温度は332℃になった。PDMS分子量が大きくなるのに伴い熱安定性が高くなる傾向を示したが、これはPDMS中のプロピル基の含量が減少するためであると考えられる。

### 【結論】

ベンゾオキサジンとPISiとをアロイ化することにより、相分離したPBa/PISiアロイ化フィルムを得た。PISiをアミド酸の状態で添加することでベンゾオキサジンの重合温度を低下させることができた。PISiとアロイ化することで弾性率は減少するが、伸びが向上し、強靱化に有効であった。

PDMSの分子量及び含量を増加させることでベンゾオキサジン成分のT<sub>g</sub>および重量減少温度が向上し、ポリベンゾオキサジンの高性能化に一層有効であることがわかった。

### 【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) T. Takeichi, Y. Guo, and T. Agag, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **38** (22), 4165-4176 (2000).
- (6) T. Takeichi and Y. Guo, *Polymer J.*, **33** (5), 437-443 (2001).
- (7) T. Agag and T. Takeichi, *High Performance Polymers*, **13** (2), S327-S342 (2001).
- (8) T. Takeichi, T. Agag, and R. Zeidam, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **39** (15), 2633-2641 (2001).
- (9) 竹市 力, 日下部 祐介, *ネットワークポリマー*, **23**, 195 (2002).
- (10) 竹市 力, *高分子加工*, **50** (7), 10 (2001).

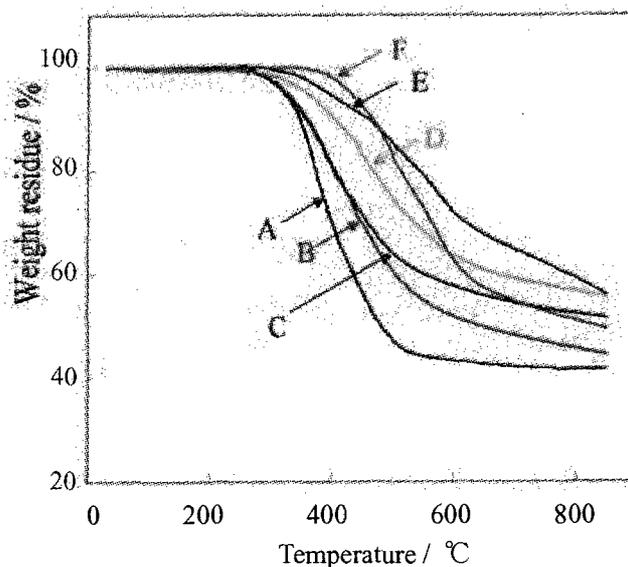


Fig.6 TGA: Effect of PBa/PISi20%854 blend ratios  
A: PBa; B: 90/10; C: 80/20  
D: 50/50; E: 30/70; F: PISi