

AB型高分子量前駆体からのポリベンゾオキサジン

豊橋技科大工 竹市 力・Tarek Agag・飯尾和也

概要

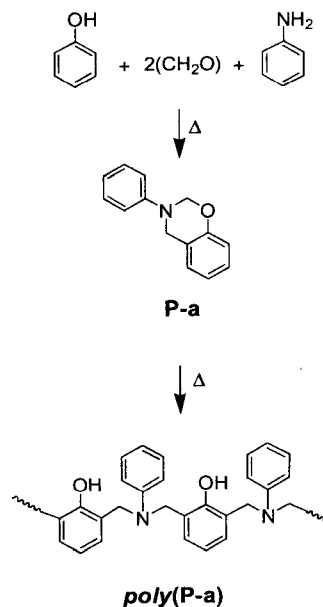
AB型高分子量ポリベンゾオキサジン前駆体を種々のアミノフェノールとホルムアルデヒドとから合成した。前駆体フィルムの熱処理によって主鎖中のベンゾオキサジン環が開環重合することで架橋反応が起こり、熱硬化性ポリベンゾオキサジンのフィルムが得られた。低分子モノマーからのポリベンゾオキサジンに比べ、高分子量前駆体からのポリベンゾオキサジンはガラス転移温度が高く、高い温度まで貯蔵弾性率が保持された。熱安定性も優れていた。

Key words: AB-type polybenzoxazine precursor / crosslinking / glass transition temperature / thermal stability

1. 緒言

ポリベンゾオキサジンは環状モノマーの開環重合によって得られる一連の熱硬化性高分子の総称である。代表的な一官能性モノマーP-aの合成とそれから得られるPP-aの構造をスキーム1に示す。ポリベンゾオキサジンは分子構造の類似性からフェノール樹脂の一種とみなせ、耐熱性・難燃性に優れている。また、モノマーの合成が容易で、分子設計の自由度が高いこと、重合触媒が不要であり、重合時に副生成物を発生せず、寸法安定性が良い等の利点がある[1,2]。

しかし、多くのモノマーは粉末でありフィルム成形性に乏しい。そこで我々は、フィルム状に容易に成形できる前駆体として、高分子量のポリベンゾオキサジン前駆体の合成について検討している。ビスフェノールAとジアミンからのAA-BB型前駆体からのポリベンゾオキサジンについては、以前報告した[3,4]。ここでは、非対称のAB型ポリベンゾオキサジン前駆体の合成について報告する。



Scheme 1. Preparation of P-a and Poly(P-a)

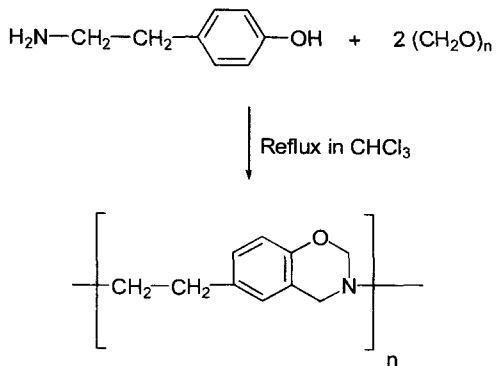
2. 実験

2-1. 前駆体の合成

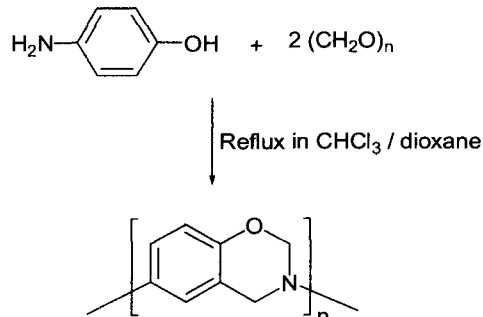
AB型ポリベンゾオキサジン前駆体は各種アミノフェノール類とパラホルムアルデヒドとをクロロホルムやジオキサン溶媒中で加熱反応させて合成した。

2-1. 前駆体フィルムの熱処理によるポリベンゾオキサジンフィルムの作製

前駆体粉末をジオキサンあるいはDMFに溶かし、ガラス板にキャストした。フィルムを乾燥後、段階的に熱処理してフィルムを得た。



Scheme 2 Preparation of AB-Tyr.

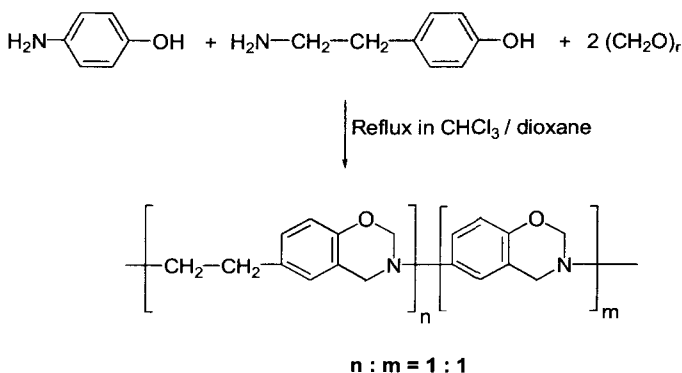


Scheme 3 Preparation of AB-PAP.

3. 結果と考察

3-1. ポリベンゾオキサジン前駆体の合成

アミノフェノール類に対し2当量のパラホルムアルデヒドを加え、有機溶媒中で24時間還流することで反応させ、非対称型の高分子量ポリベンゾオキサジン前駆体を黄色粉体として得た。スキーム2, 3, 4にそれぞれ



Scheme 4. Preparation of AB-Tyr-co-AB-PAP.

AB-Tyr、AB-PAP、AB-Tyr-co-AB-PAPの合成と構造を示す。

生成物の構造をIRおよび¹H-NMRで確認した。IRからは原料のアミノ基の吸収が前駆体では無くなりオキサジン環に帰属する吸収が現れた。AB-Tyrのスペクトルを¹H-NMRの代表例として図1に示す。オキサジン環のメチレンおよび芳香環が確認され、目的生成物が得られたことを確認した。ただし芳香環の積分値に対しオキサジン環のメチレン基の積分値がやや少ないことから、一部開環していることが分かる。他の前駆体も同様であった。

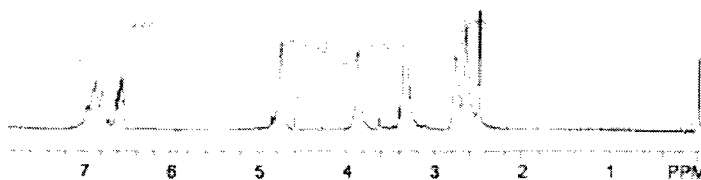


Fig. 1 ¹H-NMR of AB-Tyr

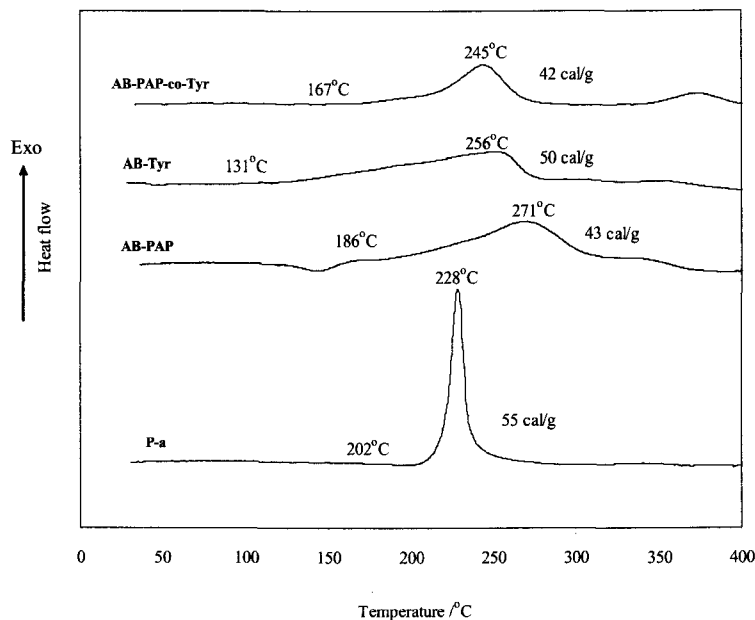


Fig. 2 DSC of polybenzoxazine precursors.

3-2. ポリベンゾオキサジン前駆体の開環挙動

ポリベンゾオキサジン前駆体の開環挙動を DSC で検討した (図 2)。低分子モノマーである P-a では発熱開始温度が 202°C に見られるのに対し、前駆体ではオキサジン環の開環に伴う発熱が低い温度から出現した。

低い温度から開環重合が進行するのは、前駆体の合成中に生成したベンゾオキサジン環の一部が開環してしまって酸性のフェノール性水酸基が生成し、触媒として作用するためである。

3-3. 前駆体からのポリベンゾオキサジンの合成とその特性

前駆体を DMF に溶かし、ガラス板にキャストした後 50°C で 16 時間乾燥させ、黄色透明のフィルムを得た。さら

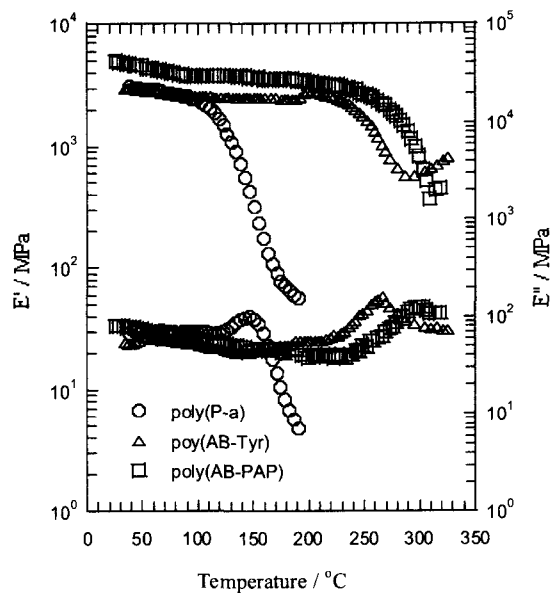


Fig. 3 Viscoelastic analyses of new thermosets

に、100°C、150°C、200°C、240°Cと段階的に熱処理したところ、暗褐色透明で不溶性のフィルムを得た。IRより、オキサジン環に由来する吸収が見えなくなり、DSCより発熱が無くなったことから、オキサジン環の開環重合が進行し、ポリベンゾオキサジンが生成したことが確認された。

フィルムの粘弾性測定から、AB-Tyr および AB-PAPからの硬化物のガラス転移温度 (T_g) がそれぞれ 266°Cと 296°Cに観察され (図3)、低分子モノマーP-aからの重合体 Poly(P-a) の T_g (146°C) に比べ、約 100°Cも高くなった。これに伴い、貯蔵弾性率も高い温度まで保持された。

TGAで評価される熱安定性も高くなった (図4)。AB-PAP、AB-Tyrからの硬化物の残炭率もそれぞれ 67 と 56%と、Poly(P-a) の 44%よりも高くなり、難燃性も向上したことがわかる。

4. 結論

- 1) アミノフェノール類とパラホルムアルデヒドとの反応で、主鎖中に環状オキサジン骨格を有する新規な AB型ポリベンゾオキサジンの高分子量前駆体を合成した。
- 2) 前駆体に存在するフェノール性水酸基の影響で、前駆体の開環反応は典型的な低分子オリゴマーのものより低い温度で起こった。
- 3) 架橋ポリベンゾオキサジンの T_g は低分子モノマーからの T_g よりも約 100°Cも高くなり、熱安定性も向上した。

5. 参考文献

- [1] 竹市 力、小宮 巖、高山雄二、強化プラスチック、**43** (3), 109 (1997).
- [2] 竹市 力、ネットワークポリマー、**23** (1), 33 (2002).
- [3] 加納卓也、Tarek Agag、竹市 力、"ポリイミド・芳香族高分子最近の進歩 2005" p.182.
- [4] T. Takeichi, T. Kano, and T. Agag, *Polymer*, **46** (26), 12172 (2005).

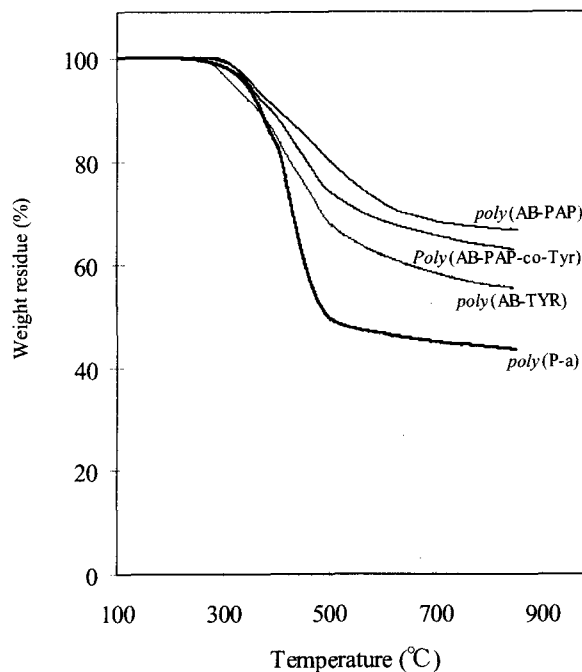


Fig. 4 Thermogravimetric analyses of polybenzoxazines.