

高分子量前駆体を用いた新規なポリベンゾオキサジンの合成とその性質

豊橋技科大工 有働 将・村井勇太・河内岳大・竹市 力・佐世保高専 古川信之

<緒言>

ポリベンゾオキサジンは、アミン、フェノール、ホルムアルデヒドから合成される環状モノマーを熱処理によって開環重合することで得られる新しいタイプのフェノール樹脂である[1-3]。図1に代表的なベンゾオキサジンモノマーである **B-a** と、その硬化物である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、絶縁性、耐水性に優れており、アミン・フェノールの組み合わせを変えることで様々な分子設計が可能である。また、環状モノマーの熱処理により開環重合が進行するために、揮発性成分の発生がなく、寸法安定性にも優れている。一方で更なる靱性の向上、耐熱性の向上も求められている。これまでのポリベンゾオキサジンの研究は、**B-a** に代表される低分子モノマーの研究のみであった。最近、当研究室ではビスフェノール **A** とジアミン、ホルムアルデヒドを用いて可溶性高分子量前駆体を合成することに成功し、その熱処理で得られるポリベンゾオキサジンが耐熱性、靱性に優れていることを報告した[4]。本研究では、高分子量前駆体の化学構造が物性に及ぼす影響を検討することを目的とし、種々の高分子量前駆体を合成し、その化学構造と種々の性質について詳細に検討した。

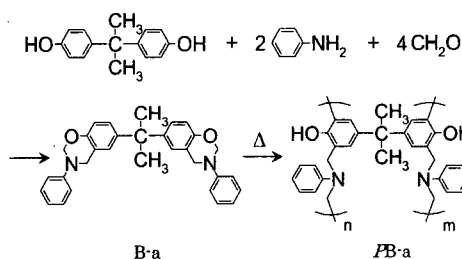


Fig.1 Structures of **B-a** and **PB-a**.

<実験>

種々のジアミン、ホルムアルデヒドを溶媒中に加え攪拌後、種々のビスフェノールを加えて反応させ、高分子量前駆体(図.2)を合成した。原料および生成物の溶解性から、合成溶媒にはジオキサンまたはクロロホルムを用い、60°C~90°C で 8~20 時間反応を行った。生成物は NaHCO₃ 水溶液で塩基洗浄を行い、中性になるまで水で洗浄することで精製した。得られた前駆体を NMP または DMF に溶解させ 20wt%溶液を調整し、これをガラス板にキャストし、減圧乾燥することで前駆体フィルムを作成した。これを 240°C まで段階的に熱処理を行い、ポリベンゾオキサジンフィルムを作成した。

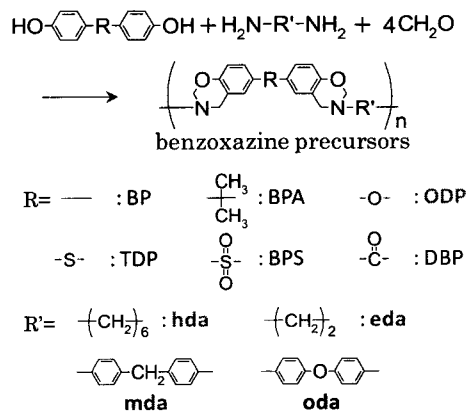


Fig.2 Structures of high molecular weight polybenzoxazine precursors.

Synthesis and properties of novel polybenzoxazines using high molecular weight precursors
 Masaru Udo¹, Yuta Murai¹, Takehiro Kawachi¹, Nobuyuki Furukawa² and Tsutomu TAKEICHI¹
 (¹School of Materials Science, Toyohashi University of Technology, Tempaku-cho, Toyohashi 441-8580, Japan, ²Sasebo National College of Technology, Okishin-cho, Sasebo 857-1193, Japan) Tel : +81-0532-44-6815, e-mail : takeichi@tutms.tut.ac.jp

<結果と考察>

(1) ベンゾオキサジン前駆体の合成

原料として脂肪族ジアミンを用いた場合には、溶媒としてジオキサンをを用いると可溶性前駆体を容易に合成することができた。一方、溶媒としてクロロホルムを用いると、BPS系では合成中に不溶物が析出し、可溶性前駆体を得ることができなかった。芳香族ジアミンを用いた場合には、溶媒としてクロロホルムを用いると不溶化することなく、容易に可溶性前駆体を合成できたが、ジオキサンを用いると合成中に不溶物が析出し、可溶性前駆体を得ることができなかった。

種々の高分子量前駆体が85~96%の収率で合成できた。サイズ排除クロマトグラフィーにより求めたPst換算数平均分子量は、990~2700で、重合度は3~5であった。得られた前駆体は良好なキャストフィルム成型性を有していた。¹H NMRスペクトルよりオキサジン環の一部が開環した構造が含まれることが示された。予想される開環構造を図3に示す。脂肪族ジアミンで80~90%、芳香族ジアミンで55~70%であり、脂肪族ジアミンの方が芳香族ジアミンよりも高い環状率を示した。前駆体はNMPに可溶であり、フェノール成分が同じであれば芳香族ジアミンを用いた場合よりも、脂肪族ジアミンを用いた場合の方が容易に溶解することができた。フェノール骨格で溶解性を比較すると、BPA, ODP, TDP > BP > DHB > BPSの順であった。一部の前駆体に関しては、合成段階では溶解するが一度乾燥すると、合成溶媒に対し難溶になるものがあった。

(2) 硬化フィルムの作成

高分子量前駆体を用いることで、キャスト成形により前駆体のフィルムを容易に作成することができた。得られた前駆体フィルムを240°Cまで段階的に熱処理した(図4)。熱硬化フィルムは褐色~黒褐色透明で、hdaを用いたフィルムが最も高い透明性を示した。また、低分子モノマーから合成した一般的なポリベンゾオキサジン(PB-a)に比べて靱性が著しく向上していた(図5)。

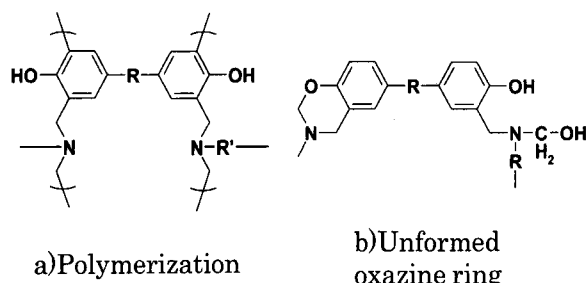


Fig.3 Ring-opening structure of polybenzoxazine precursors.

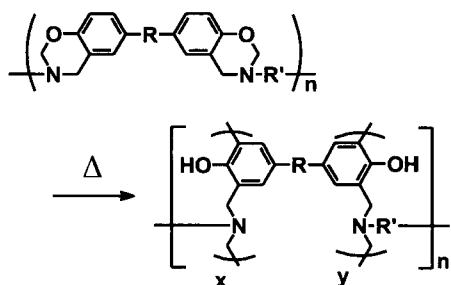
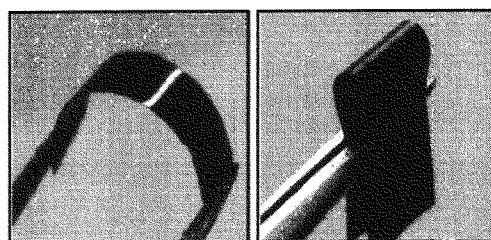


Fig.4 Polymerization of polybenzoxazine precursors.



a) PB-a b) PODP-oda

Fig.5 Polybenzoxazine films..

得られた熱硬化フィルムの引張試験を行った。低分子モノマーからのPB-aフィルムの弾性率、破断強度、破断伸びが3.3 GPa、37 MPa、1.6 %であったのに比べ、高分子量前駆体からのフィルムは2.5~4.6 GPa、73~125 MPa、2.3~4.5 %であり、破断伸び、破断強度が大きく向上し、大幅な靱性の向上が達成できた(図6)。

(3) 物性評価—アミン成分の影響

ビスフェノールとしてODPおよびBPAを用い、脂肪族ジアミン(hda, eda)および芳香族ジアミン(mda, oda)との組み合わせ、ジアミン成分の化学構造が熱硬化フィルムに及ぼす影響について調べた。芳香族骨格の方が、脂肪族よりも破断伸び、破断強度に優れる強靱なフィルムが得られることがわかった。また、フィルムの熱重量測定から、熱安定性の低い脂肪族ジアミンを用いたポリベンゾオキサジンの5%重量減少温度が290~310 °Cであるの対し、芳香族ジアミンを用いると320~340 °Cとなり、芳香族ジアミンを用いた方が熱安定性に優れていることも確認できた(図7)。

(4) 物性評価—フェノール成分の影響

次にフェノール骨格の影響を調べるために、ジアミンをhdaに固定し、種々のフェノールとの組み合わせで得られたフィルムについても検討した。フィルムの引張試験からの力学物性および熱重量測定では、フェノール骨格の違いによる明確な差は見られず、hda骨格の影響が支配的であることがわかった。

<結論>

以上の検討より、柔軟なエーテル結合を有するジアミンodaとビスフェノールODPを用いることで、弾性率3.7 MPa、破断強度125 MPa、破断伸び4.5%、5%重量減少温度332 °Cと最も力学物性、耐熱性に優れたポリベンゾオキサジンフィルムが得られた。

[1] 竹市 力、ネットワークポリマー、**23**, 33 (2002).

[2] 竹市 力、ネットワークポリマー、**27**, 48 (2006).

[3] T. Takeichi and T. Agag, *High performance Polymers*, **18**, 777 (2006).

[4] T. Takeichi, T. Kano, T. Agag, *Polymer*, **46**, 12172 (2005).

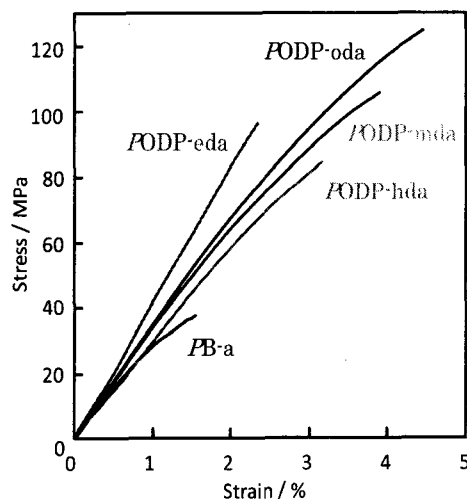


Fig.6 Tensile property of polybenzoxazines (ODP type).

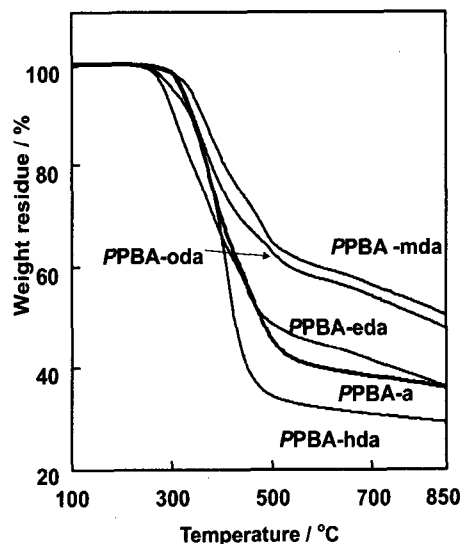


Fig.7 Thermo gravity analysis of polybenzoxazine