

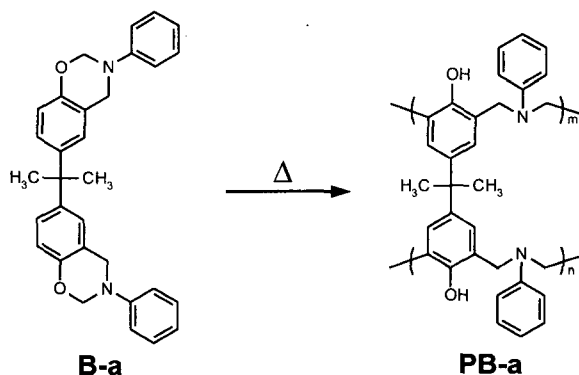
## ポリベンゾオキサジン/ポリシロキサンハイブリッドの作成とその物性評価

豊橋技科大工 佐々木正裕、Hosta Ardhyanta、河内岳大、竹市 力

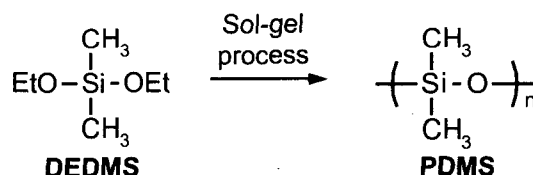
**[緒言]** 環状ベンゾオキサジンの開環重合により得られるポリベンゾオキサジンは、分子構造からフェノール樹脂の一種とみなされ、近年その樹脂としての性質が検討されるようになった新しいタイプの熱硬化性樹脂である[1]。Scheme 1 に代表的なベンゾオキサジン (B-a) とその開環重合により得られるポリベンゾオキサジン (PB-a) の構造を示す。ポリベンゾオキサジンは従来のフェノール樹脂の長所である高い耐熱性、難燃性を有している。さらに、硬化に強酸や強塩基触媒が必要なく、副生成物を生成せず、寸法安定性がよく、水酸基が多いにも関わらず吸水性が低く誘電率も低いといった特性を持つ有望な高分子材料である [1,2]。しかしながら、得られる樹脂が脆く、重合温度が高いという欠点があり、更なる高性能化が求められている。ポリベンゾオキサジンの強靱化の手法としては、ポリベンゾオキサジン前駆体の高分子量化[3]や、ポリイミドや液状ゴム、ポリウレタンなどの強靱なポリマーとのアロイ化[4-5]が報告されている。

ポリジメチルシロキサン (PDMS) は、柔軟性に優れるだけでなく、化学的耐熱性、耐酸化性を有した無機高分子であるが[6]、有機高分子との相溶性・分散性が非常に悪く、有機高分子とのハイブリッド化は非常に難しい。

本研究では、PB-a の強靱化を目的として、PDMS とのハイブリッド化を試みた。ハイブリッド化の手法として、市販の PDMS とブレンドする方法と、PDMS の前駆体であるジエトキシジメチルシラン (DEDMS) のゾル-ゲル法 (Scheme 2) を用いて in-situ でハイブリッド化する方法の 2 種類について検討した。



Scheme 1. Synthetic route of PB-a.



Scheme 2. Synthetic route of PDMS.

### [実験]

(1) **ブレンド法**: B-a の THF 溶液に水酸基末端の市販 PDMS ( $M_n=17,500$ ) を B-a に対して 5wt% 加え、得られた溶液をガラス板にキャストし、60°C から 220°C まで熱処理を行うことでハイブリッド化した。

(2) **ゾル-ゲル法**: B-a の THF 溶液に B-a、DEDMS、水、酸触媒を加え、室温で所定の時間攪拌した。その後ガラス板にキャストし、段階的に熱処理を行いハイブリッドフィルムを作製した。シロキサン含量は 5~30% まで系統的に変化させた。

**Preparation and property of polybenzoxazine/polysiloxane hybrid.** Masahiro Sasaki, Hosta Ardhyanta, Takehiro Kawachi, and Tsutomu Takeichi (School of Materials Science, Toyohashi University of Technology, Tempaku-cho, Toyohashi 441-8580) Tel:+81-532-44-6815, E-mail:takeichi@tutms.tut.ac.jp

## [結果と考察]

### (1) ブレンド法によるハイブリッドの作製

まず、市販 PDMS ( $M_n=17,500$ ) を用いたブレンド法によるハイブリッドの作製を試みた。PDMS と B-a を THF 中で混合した後、熱処理により B-a の開環重合を行った。しかしながら、PDMS 含量が 5wt% と低濃度であるにもかかわらず相分離が発生し、均一なフィルムが得られなかった。(Figure 1a)。

### (2) ゾル-ゲル法によるハイブリッドの作製

次に、B-a の開環重合と DEDMS のゾル-ゲル反応を同時に進行させ in-situ でのハイブリッド化を行った。B-a の THF 溶液に DEDMS、水、*p*-トルエンスルホン酸 (PTS) を加え、24 時間攪拌した。得られた溶液をガラス板にキャストし、60°C から 220°C まで段階的に熱処理を行った。熱処理後、PDMS 量 20% 以下では均一なハイブリッドフィルムが得られた (Figure 1b)。

### (3) 熱処理によるハイブリッドの重合挙動

熱処理による B-a の開環重合の進行を示差走査熱量測定 (DSC) で追跡した (Figure 2)。B-a 単体では DSC 測定中に開環重合が進行し、256°C にピークを持つシャープな発熱が観測される (Fig.2a)。一方、ハイブリッドでは発熱ピークが低温側にブロードニングした (Fig.2b)。これはゾル-ゲル法に用いた PTS と DEDMS の加水分解により生じた Si-OH が触媒作用を示し、B-a の重合を促進したものと考えられる。200 °C の熱処理後には発熱ピークは観測されず (Fig.2e)、この温度で重合が終了していることを確認した。ゾル-ゲル反応の進行は赤外分光計 (FT-IR) で追跡した (Figure 3)。熱処理の進行に伴い、950  $\text{cm}^{-1}$  の Si-OH 伸縮振動の吸収が減少し、Si-O-Si 伸縮振動に帰属される 1000~1100  $\text{cm}^{-1}$  の吸収が増加した。この結果は、熱処理中に DEDMS の縮合が進行していることを示す。DSC 及び FT-IR の結果から、熱処理中に B-a の開環重合と DEDMS のゾル-ゲル反応が同時に進行していることがわかった。

### (4) ハイブリッドのモルフォロジー

PB-a/PDMS ハイブリッドフィルムの破断面を走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察した。PDMS 含量 20% の場合、PB-a マトリックス中に、PDMS は平均 2.15 $\mu\text{m}$  の粒子状で分散していることが確認できた (Figure 4)。

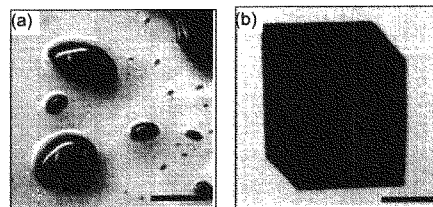


Figure 1. Photographs of PB-a/PDMS hybrids; (a) blend method, (b) sol-gel method. Bar, 5mm.

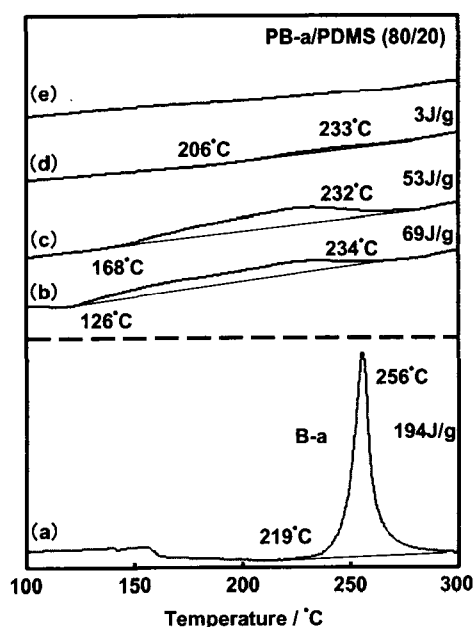


Figure 2. DSC thermograms of (a) PB-a after curing at 60 °C and PB-a/PDMS hybrid (PDMS content: 20%) after curing at (b) 60, (c) 100, (d) 180, and (e) 200 °C. The measurements were conducted at a heating rate of 10 °C /min under nitrogen.

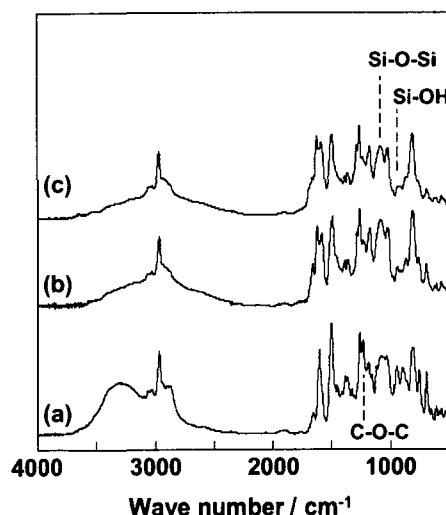


Figure 3. IR spectra of PB-a/PDMS hybrid (PDMS content: 20%) before (a), and after curing at 180 (b), and 220 °C (c).

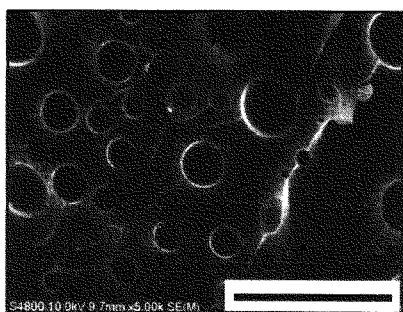


Figure 4. SEM image of PB-a/PDMS hybrid (PDM content: 20%). Bar, 10  $\mu$ m.

### (5) ハイブリッドの物性評価

得られたハイブリッドフィルムの物理的耐熱性を動的粘弾性測定 (DMA) で評価した (Figure 5)。PDMS の添加により、貯蔵弾性率 ( $E'$ ) はわずかに低下したが、ガラス転移点 ( $T_g$ ) が向上する傾向を示した。また、ハイブリッド化により、 $T_g$  以上での  $E'$  の低下が抑制されていた。力学特性を引張試験により評価した。DMA と同様、PDMS 含量の増加に伴い弾性率は PB-a 単体に比べ僅かに低下したが、破断伸び、破断強度は向上し (Figure 6)、ハイブリッド化により靱性が向上していることが明瞭に確認できた。ハイブリッドフィルムの熱重量減少測定 (TGA) を行ったところ、PDMS 含量の増加に伴い、5%及び 10%重量減少温度が向上し、化学的耐熱性も向上していることがわかった。また、850°C での残炭率も向上しており、難燃性も向上していた。

**[結論]** ベンゾオキサジン (B-a) の開環重合と、PDMS 前駆体であるジエトキシジメチルシラン (DEDMS) のゾル-ゲル反応を同時に進行させることにより、ポリベンゾオキサジン/ポリシロキサンハイブリッドを作製することができた。得られたハイブリッドフィルムは PDMS 含有量の増加に伴い、フィルム靱性、熱安定性が向上し、いずれも B-a 単体フィルムより高い値を示した。

### 参考文献

- [1] T. Takeichi, T. Agag, *High Performance Polymers*, **18**, 777 (2006).
- [2] 竹市 力, *ネットワークポリマー*, **27**, 48 (2006).
- [3] T. Takeichi, T. Kano, T. Agag, *Polymer*, **46**, 12172 (2005).
- [4] T. Takeichi, Y. Guo, S. Rimdusit, *Polymer*, **46**, 4909 (2005).
- [5] T. Takeichi, T. Agag, *High Performance Polymers*, **13**, 327 (2001).
- [6] Y. Takayama, T. Takeichi, *Journal of chromatography A*, **685**, 61 (1994).

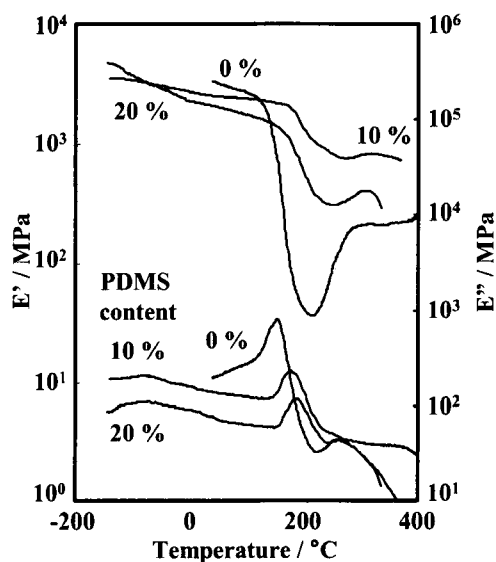


Figure 5. DMA of PB-a, and PB-a/PDMS hybrids at 10% and 20% of PDMS content.

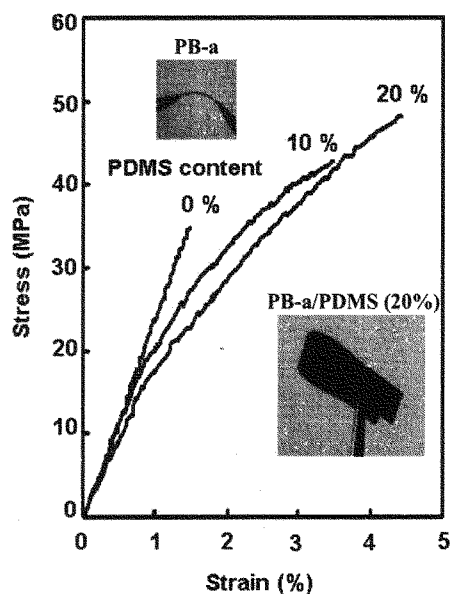


Figure 6. Stress-strain curves of PB-a and PB-a/PDMS hybrids with several PDMS content. Inset: photographs of the films are also shown.