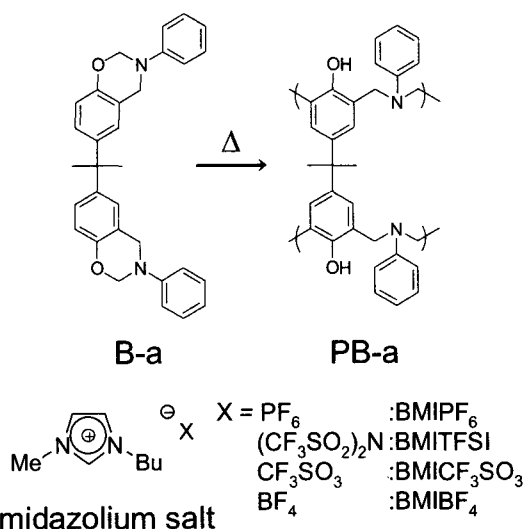


ポリベンゾオキサジンとイオン液体のハイブリッド

豊橋技科大工 小原みのり・河内岳大・竹市 力

【緒言】

ポリベンゾオキサジンはオキサジン環を有するモノマーを開環重合させることで得られる新規なフェノール樹脂である。代表的なポリベンゾオキサジンであるPB-aと、そのモノマーであるB-aをScheme 1に示す。ポリベンゾオキサジンは従来のフェノール樹脂の持つ耐熱性や難燃性、耐化学薬品性といった長所に加え、吸水率・誘電率が低く、寸法安定性にも優れている。しかしながら、開環重合に高温が必要である



Scheme 1. Chemical Structure of B-a, PB-a and ILs.

ることや (B-a で約 240 °C)、硬化生成物が脆いなどの欠点があり、さらなる高性能化が求められている [1]。ポリベンゾオキサジンの強靱化については、ポリウレタンやポリイミド、液状ゴムなどの強靱なポリマーとのハイブリッド化が成果をあげている[2-4]。

最近、室温付近で液体状態を示す安定な塩、イオン液体 (IL) が様々な分野で注目を集めている。IL はイオンのみからなる液体である為、耐熱性・難燃性に優れ、不揮発性である。本研究では、ポリベンゾオキサジンの強靱化を目指し、IL とのハイブリッド化を行った。ハイブリッド化は IL 存在下で B-a の重合を行うことを行い、IL が B-a の重合に及ぼす影響ならびにハイブリッドフィルムの特性を調べた。

【実験】

IL は Scheme 1 に示したイミダゾリウム塩を用いた。IL と B-a の DMF 混合溶液をガラス基板の上にキャストし、50 °C から 240 °C まで段階的に熱処理することで PB-a / IL ハイブリッドフィルムを作製した。

Hybridization of Polybenzoxazine and Ionic Liquids. Minori Ohara, Takehiro Kawauchi, 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】

まず、IL が B-a の開環重合に及ぼす影響について調べた。B-a 単体および IL 濃度 20 wt% の B-a/IL 混合物を 50 °C で 16 時間送風乾燥した後、得られたフィルムの示差走査熱量計 (DSC) 測定を行った。Figure 1 にその結果を示している。B-a 単体の場合、50 °C での乾燥では重合は進行しない為、DSC 測定中に開環重合が進行し、シャープなピークとして観測される (ピークトップ温度 246 °C)。これに種々の IL を 20 wt% 添加すると、ピークが低温側にシフトし、ブロードニングする傾向が見られ、IL の添加により、B-a の開環重合が促進していることが示唆された。発熱のピークトップ温度を IL 添加量に対してプロットしたものを Figure 2 に示す。用いた IL のカウンターアニオンの種類によってピークトップ温度が大きく異なり、今回使用した IL の中では $\text{BMICF}_3\text{SO}_3$ が最も B-a の開環重合温度の低下に寄与することが分かった。

重合温度の低温化効果が最も大きかった $\text{BMICF}_3\text{SO}_3$ を用いて、IL 濃度を 20~90 wt% と変化させて PB-a/ $\text{BMICF}_3\text{SO}_3$ ハイブリッドフィルムを作成した (Figure 3)。得られたハイブリッドフィルムは透明で、IL 含量の増加に従いその柔軟性が大きく向上していた。また、IL 濃度 80 wt% まで自己支持性のあるフィルムを得ることが出来た。

PB-a 単体フィルムおよび $\text{BMICF}_3\text{SO}_3$ 濃度 20 wt% 含有ハイブリッドフィルムの力学特性を引張試験により評価した。得られた応力-歪曲線を Figure 4 に示す。ハイブリッ

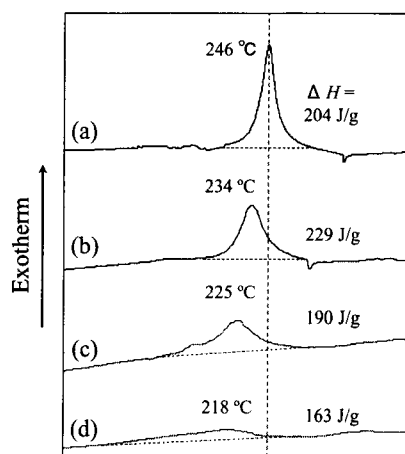


Figure 1. DSC thermograms of B-a (a) and the hybrids of BMITFSI (b), BMIPF_6 (c), and $\text{BMICF}_3\text{SO}_3$ (d) after drying at 50 °C for 16 h. The IL content of hybrids was 20 wt%.

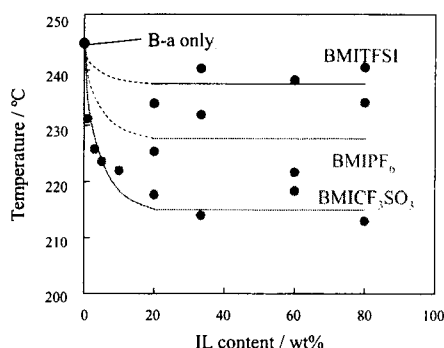


Figure 2. Influence of IL content on exotherm maxima of the reaction temperature.

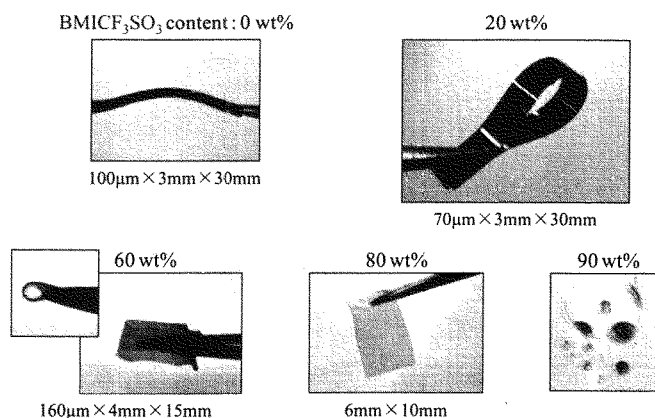


Figure 3. PB-a and PB-a/ $\text{BMICF}_3\text{SO}_3$ hybrids with several $\text{BMICF}_3\text{SO}_3$ contents.

ド化により、初期弾性率が若干低下するものの、破断強度および破断伸びは大幅に向上していることが確認できた。

さらに、単体フィルムとハイブリッドフィルム (BMICF₃SO₃ 濃度: 20 wt%) の動的粘弾性測定 (DMA) を行った (Figure 5)。室温付近における貯蔵弾性率は引張試験の結果と同様、ハイブリッド化により若干の低下が見られた。また、ハイブリッド化によりガラス転移温度の低下が懸念されたが、顕著な低下は見られず、ハイブリッドフィルムは高い耐熱性を有していることがわかった。さらに、ハイブリッド化によりガラス転移点以上の弾性率の低下が大幅に抑制されていることがわかった。IL の添加により B-a の開環重合が促進され、架橋密度が向上したためと考えられる。

【結論】

イオン液体の存在下でベンゾオキサジンモノマーを開環重合させる in-situ 法によって、ポリベンゾオキサジンとイオン液体をハイブリッド化することに成功した。また、DSC 測定結果から、IL の添加によって B-a の開環重合が促進され、熱処理温度の低温化に寄与することがわかった。熱処理後のハイブリッドフィルムの引張試験により、ハイブリッド化することで破断強度および破断伸びが大幅に向上し、フィルムの靱性が向上していることが確認できた。さらに、DMA 測定より、ハイブリッドフィルムは PB-a 単体フィルムと比較しても遜色のない、高い耐熱性を有していることが分かった。

【参考文献】

- [1] Takeichi, T.; Agag, T. *High Perform. Polym.* **2006**, *18*, 777.
- [2] Jang, J.; Seo, D. *J. Appl. Polym. Sci.* **1998**, *67*, 1.
- [3] Takeichi, T.; Guo, Y.; Agag, T. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2000**, *38*, 4165.
- [4] Takeichi, T.; Guo, Y.; Rimdusit, S. *Polymer* **2005**, *46*, 4909.

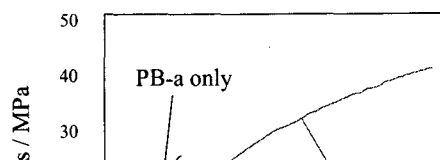


Figure 4. Tensile properties of PB-a and PB-a/BMICF₃SO₃ hybrid films.

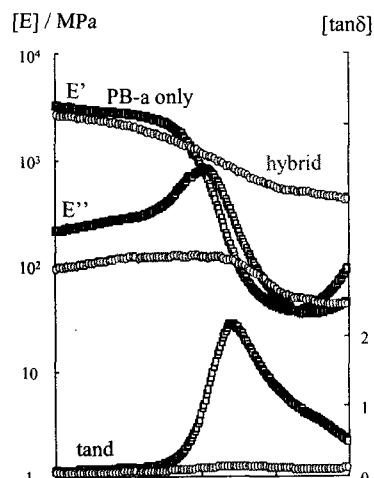


Figure 5. DMA results of PB-a and PB-a/BMICF₃SO₃ hybrid films.