

ベンゾオキサジンの構造と熱的特性

古川信之¹、齋藤篤²、福永智美²、竹市力³

¹佐世保工業高等専門学校、²新日鐵化学株式会社、³豊橋技術科学大学

1. 緒言

ベンゾオキサジンは、加熱により重合反応が進行しネットワークを形成することが報告されている。この反応は、開環重合性であることから低硬化収縮性に優れ、従来の熱硬化性樹脂と比較して、耐熱性、耐湿性にも優れていることが知られている。また、開環反応後に、フェノール構造と三級アミン構造を生成するため、エポキシ樹脂との複合材料としての利用も期待されている。本研究では、芳香族ビスフェノール類および芳香族ジアミン類から誘導される二官能性ベンゾオキサジンを合成し、その構造と熱的特性（熱分解温度特性、動的粘弾性特性等）について検討を行ったので報告する。

2. 実験

本研究に用いた BXZ 樹脂は、フェノール類、アルデヒド、アミン類を原料に、合成することができる。本研究では、合成溶媒として、1,4-dioxane（関東化学株式会社製）を用いて合成を行った。

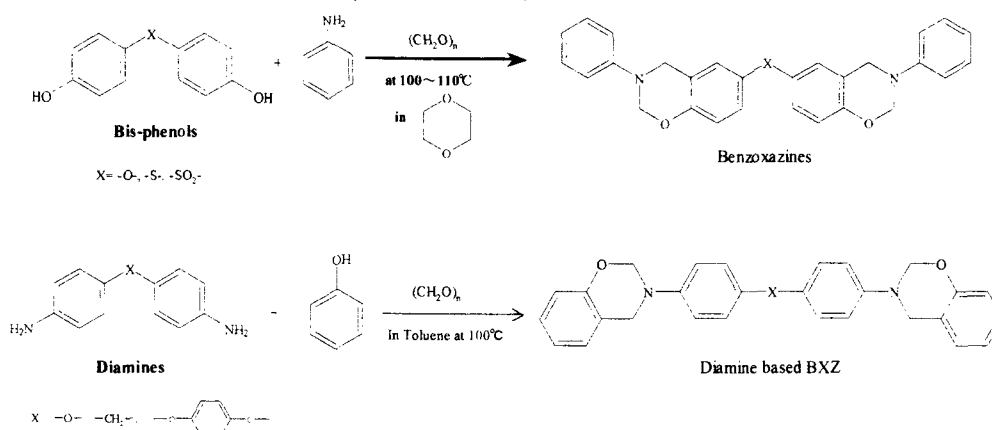


Fig. 1 Typical synthetic route of bi-functional benzoxazines derived from bis-phenols and diamines.

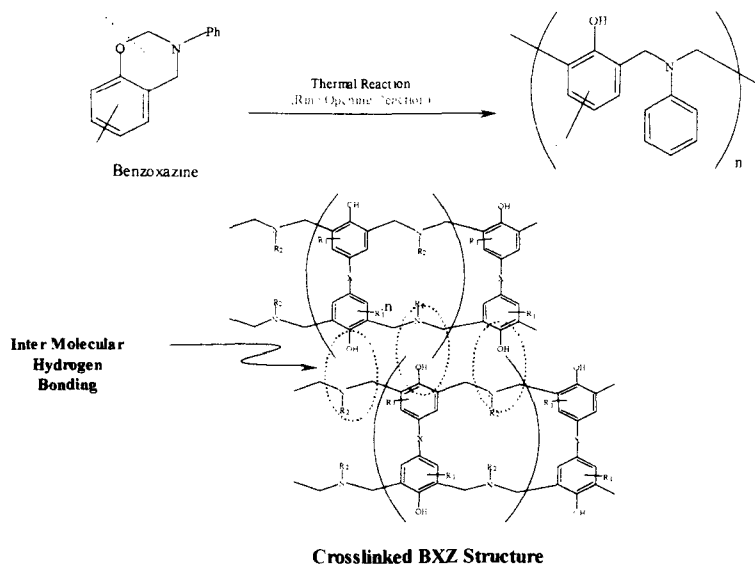


Fig. 2 Ring opening reaction and typical crosslinked structure of BXZ.

ベンゾオキサジン（以下 BXZ）の合成方法を Fig.1 に示した。さらに、示差走査熱量測定（セイコー電子株式会社製 DSC 220C、以下 DSC）により架橋反応性の評価を行い（昇温速度 10°C/分、20°C/分、30°C/分）、この測定結果を基に、10°C/分で測定した場合の発熱ピークの温度を反応温度とした。

Structures and Thermal Properties of Bi-functional Benzoxazines, Nobuyuki Furukawa (Sasebo National College of Technology), Atsushi Saito, Tomomi Fukunaga (Nippon Steel Chemical Co. Ltd.) and Tsutomu Takeichi (Toyohashi University of Technology)

さらに、120°C-1 時間、150°C-1 時間、200°C-2 時間で熱処理後、樹脂硬化物 (Fig. 2) の熱重量分析 (セイコー電子機製 SSC 220 TG/DTA、以下 TGA) を行い、5%重量減少温度 (T_{TG5} °C)、500°Cにおける重量残渣 (RW_{500} wt%) および 700°Cにおける重量残渣 (RW_{700} wt%) を求めた。硬化させた BXZ 樹脂の動的粘弾性測定 (セイコー電子機製 DMS、以下 DMA) を行い、 $\tan \delta$ のピークの値をガラス転移温度 (T_g) として求めた。

3. 結果及び考察

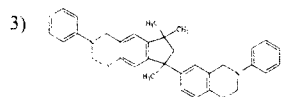
BXZ は加熱により重合が進行するが、その反応温度は、スペーサーの構造、BXZ 中の残存フェノール量の影響により異なる結果が得られた。ビスフェノール類から誘導される BXZ (以下ビスファ

Tab. 1 Exothermic Reaction temperature of various BXZ from bis-phenols.

No.	Spacer (X)	Exothermic Temp. ¹⁾ (°C)	Classification ²⁾
1	-C(CH ₃) ₂ -	239	A
2	-CH ₂ -	245	A
3	-	240	C
4	-O-	205	A
5	-S-	221	A
6	-SO ₂ -	201	A
7	-C(CF ₃) ₂ -	218	C
8	-CO-	206	C
9	-C(CH ₃)(C ₆ H ₅)-	234	A
10	-C(CH ₃)(C ₂ H ₅)-	227	A
11	-CH(<i>i</i> -C ₃ H ₇)-	226	A
12	CD ³⁾	225	A

1) Exothermic peak temperature on BXZ hardening results of DSC.

2) Classification of BXZ before hardening (A, amorphous, C, crystalline)



ノール系 BXZ) について、開環重合反応 (Fig.2) に起因する発熱反応が観測され、DSC 測定結果から発熱ピーク温度は 200°C~240°Cであった (Tab.1)。また、非晶性 BXZ は、軟化点で流動性を示し、開環重合反応に起因する発熱ピークが観測されるが、結晶性を有する BXZ は、融点による吸熱が起こった後、開環重合反応に基づく発熱が観測された (Fig.3 (a)および(b))。

BXZ 硬化物の熱重量分析 (TGA) を行い、5%重量減少温度、500°Cおよび 700°Cにおける重量残渣率 (以下それぞれ、 T_{d5} 、 RW_{500} 、 RW_{700}) を求めた (Tab.2)。その結果、いずれのベンゾオキサジンも 300°C付近から重量減少が始まることが確認された (Fig.4)。このことから熱分解の初期過程は、類似の機構で進行していることに起因するものと推定される。また、 T_{d5} は、315~390°Cの範囲であった。さらに、700°Cにおける重量残渣率 RW_{700} は、35~70wt%の範囲であった。いずれも、スペーサーの影響が大きく、スペーサー構造中に炭化水素置換基を有する BXZ は、 T_{d5} および

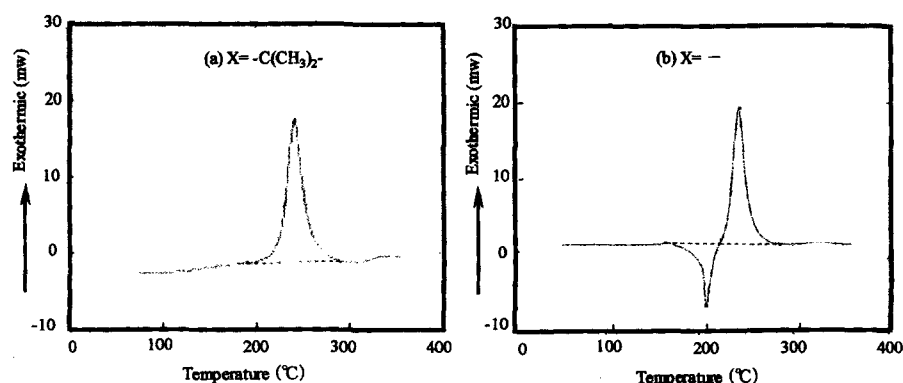


Fig. 3 Results of representative differential scanning calorimetric analysis of bi-functional BXZ at elevating temperature ((a) X = -C(CH₃)₂-, (b) X = -).

RW_{700} とも低くなる傾向がみられた (Tab.2、Fig.4)。特に、スペーサー基、-、-O-、-S-、-C(CF₃)₂-、-CO-については、 RW_{700} が 60~70%と高い値を示し、これらは高温時の分解ガス発生が非常に少ないため、難燃性に優れていることを示唆している。

また、同一熱処理条件下 (最終硬化温度 ; 200°C各) での処理後の BXZ のガラス転移温度は 180°C

～240°Cで、)では、硬化反応温度が低く、炭化水素置換基を有しないBXZが高いガラス転移温度を示した。また、剛直性の高い構造 (No.3) より、-O-, -S-, -CO-等のスペーサーを有するBXZのほうが高いガラス転移温度を示した。これは、剛直性の高い構造のBXZは、架橋反応により自由体積が大きくなることに起因していると考えられる。

Tab. 2 Thermal decomposition temperature and residual weight of BXZ cured at 200°C.

No.	BXZ Resin (X)	T _{d5} (°C) ¹⁾	RW _{500deg} (wt%) ²⁾	RW _{700deg} (wt%) ³⁾
1	-C(CH ₃) ₂ -	322	39.2	34.0
2	-CH ₂ -	324	56.8	50.5
3	-	351	74.4	64.5
4	-O-	390	76.4	64.6
5	-S-	328	68.8	59.3
6	-SO ₂ -	370	62.6	54.7
7	-C(CF ₃) ₂ -	388	79.4	62.9
8	-CO-	355	80.3	71.1
9	-C(CH ₃)(C ₂ H ₅)-	326	36.1	32.9
10	-C(CH ₃)(C ₆ H ₅)-	315	41.5	35.7
11	-CH(<i>i</i> -C ₃ H ₇)-	378	44.7	39.9
12	CD ⁴⁾	353	38.1	35.1

1) 5% weight loss temperature. 2) Residual weight at 500°C. 3) Residual weight at 700°C.

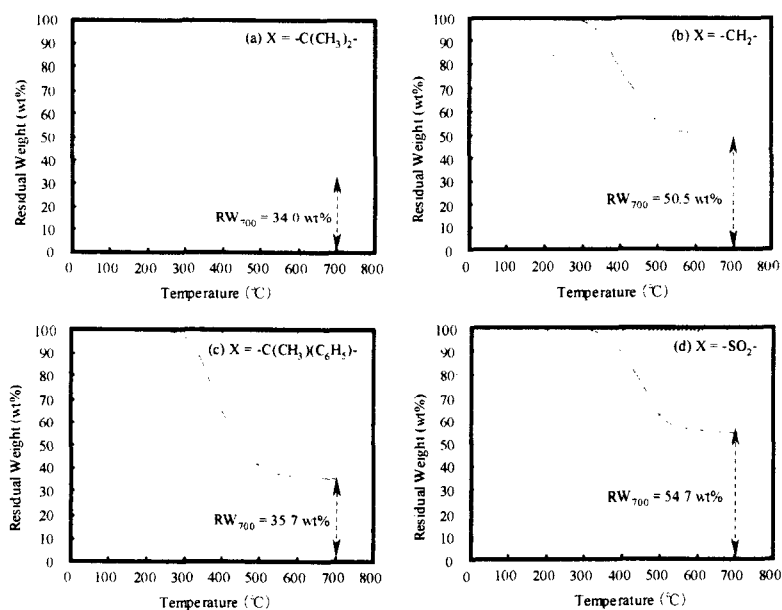
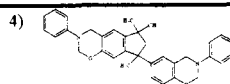


Fig. 4 Thermogravimetric analysis of BXZ cured at 200°C for 2h (a) X = -C(CH₃)₂-, (b) X = -CH₂-, (c) X = -C(CH₃)(C₆H₅)-, (d) X = -SO₂-.

Tab. 3 Glass transition temperature and coefficient of thermal expansion of BXZ cured at 200°C.

No.	BXZ Resin (X)	T _g ¹⁾ (°C)	T _g ²⁾ (°C)	α ³⁾ (ppm/°C)
1	-C(CH ₃) ₂ -	187	171	60
2	-CH ₂ -	181	159	81
3	-	220	190	62
4	-O-	241	213	41
5	-S-	220	197	60
6	-SO ₂ -	223	211	54
7	-C(CF ₃) ₂ -	234	199	58
8	-CO-	220	218	59
9	-C(CH ₃)(C ₂ H ₅)-	215	194	60
10	-C(CH ₃)(C ₆ H ₅)-	191	169	83
11	-CH(<i>i</i> -C ₃ H ₇)-	180	168	79

1) Peak top temperature of tan δ 2) Peak top temperature of E'' 3) Coefficient of thermal expansion (Temperature range, 50~150°C)

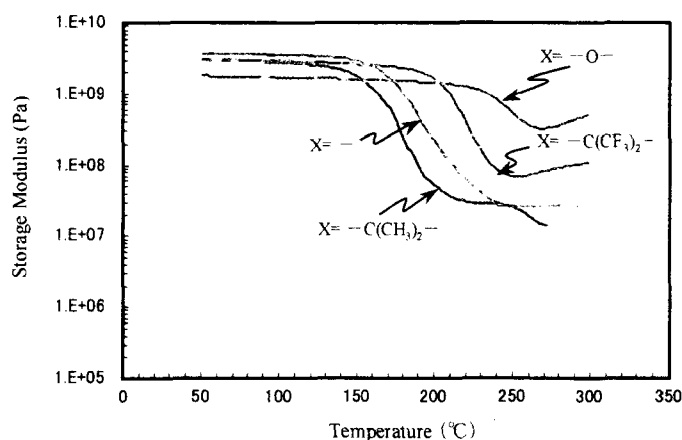


Fig. 5 Storage modulus of BXZ cured at 200°C by dynamic mechanical analysis.

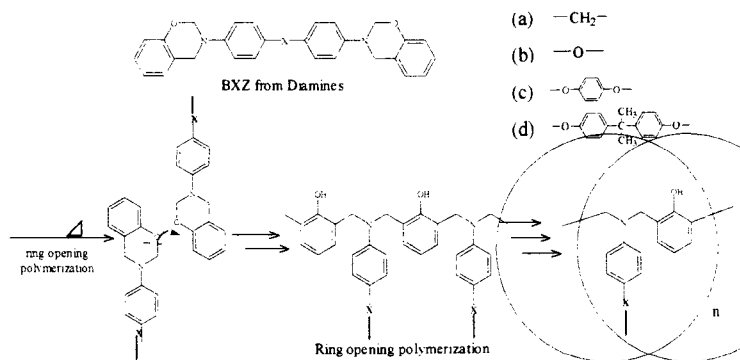


Fig. 6 Typical thermal ring opening polymerization process bifunctional benzoxazines from aromatic diamines.

一方、芳香族ジアミンから誘導される BXZ (以下ジアミン系 BXZ) は、スペーサーの異なる 4 種の BXZ(a)~(d)について合成し、その熱分解特性、ガラス転移温度特性について検討を行った (Fig. 6、Tab. 4)。熱分解の開始温度はビスフェノール系 BXZ よりやや高く、300°Cを超えた温度から始まる (Fig. 7) が、 T_{d5} は 320~360°Cで、ビスフェノール系 BXZ より低い傾向がみられた。これは、ビスフェノール系 BXZ と架橋構造が異なることが原因であり、フェノール構造単位の脱離反応が起こり易いことに起因するものと推定される。550°Cにおける残渣率 RW_{550} は、メチル基を有する(d)は、40%未満の値を示したが、それ以外の BXZ は、47~59%の高い値を示した。

また、最終処理温度 200°Cにおける T_g を比較すると、(a) > (b) > (c), (d)の順となり、これは、スペーサーの嵩高いものほど架橋密度が低くなることが、影響しているものと考えられる。

Tab. 4 Degradation temperature (T_{d5}), glass transition temperature (T_g) and residual weight (RW_{550}) of thermal cured BXZ.

BXZ	$T_{d5}^{1)}$ (°C)	$T_g^{2)}$ (°C)	$RW_{550}^{4)}$ (wt%)
(a)	328	205	47.1
(b)	322	197	58.7
(c)	344	185	59.2
(d)	361	184	36.4

1) Temperature of 5wt% of weight loss 2) Glass transition Temperature measured by DMA
3) Residual weight at 550°C

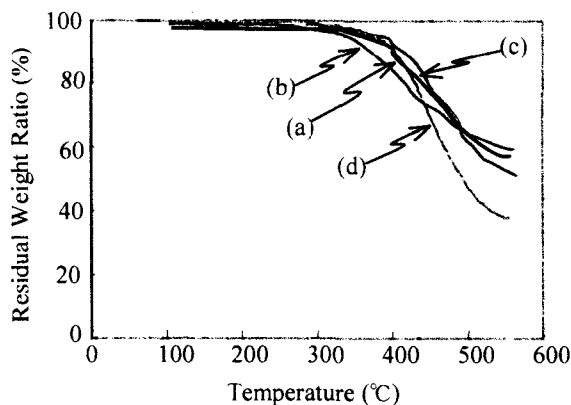


Fig. 7 Results of thermogravimetric analysis of thermal cured BXZ at 200°C.

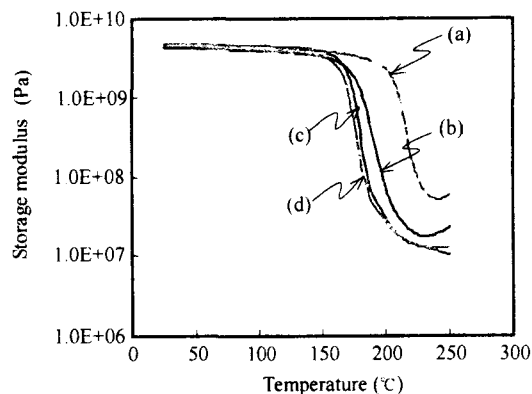


Fig. 8 Storage modulus of cured BXZ by dynamic mechanical analysis.

4. 結言

ベンゾオキサジンは、高温残渣率が高く、非ハロゲン難燃性樹脂として期待できる。また、ガラス転移温度も 200°C以上の材料設計が可能で、従来型熱硬化性樹脂との複合化により、これらの高性能化が可能であると考えられる。なお、本研究は、日本接着学会にて発表したものである。

5. 参考文献

- ・芳香族ジアミン類から誘導される新規二官能性ベンゾオキサジンの合成と特性、古川 信之、城野 祐生、大塚 章仁、福永 智美、竹市 力、日本接着学会誌、Vol.44 No.8, 299-306(2008)
- ・二官能性ベンゾオキサジン樹脂の硬化温度特性および耐熱特性、古川信之、和田幸裕、湯浅正敏、横山直樹、竹市力、日本接着学会誌、Vol. 39, No. 11, 416 (2003)