

高分子量ポリベンゾオキサジン前駆体の合成条件の検討

¹豊橋技科大工・²佐世保高専

¹池田善人・¹村井勇太・¹河内岳大・²古川信之・¹竹市 力

【緒言】

ベンゾオキサジン環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^{1,2}。図1に代表的なポリベンゾオキサジン PB-a とその前駆体 B-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特徴である耐熱性・難燃性を保持している上、線熱膨張係数、吸水率、誘電率などが低いという利点がある。しかし、その硬化物は脆いという欠点があり、靱性の向上が求められている。また、更なる耐熱性の向上も求められている。

ポリベンゾオキサジン前駆体はフェノール類とアミン類から容易に合成でき、これら原料が多種多様であるため分子設計の自由度も非常に高い。前駆体への長鎖アルキル基の導入による強靱化や³、プロパルギル基やアリル基などの架橋性官能基の導入による耐熱性の向上など^{4,5}、テラーメイドに様々な前駆体が合成され、高機能化したポリベンゾオキサジンが開発されている。しかしながら、従来はフェノールと単官能アミンから得られる低分子量前駆体のみが研究の対象とされてきた。最近、我々の研究室では、二官能性のビスフェノールとジアミンを用いることで可溶性の高分子量前駆体を合成することに成功した⁶ (図2)。前駆体の高分子量化により、前駆体段階でフィルム成型性が容易になり、熱処理で得られる硬化フィルムの靱性と耐熱性が大きく向上することが明らかになった⁶。

本研究では、ポリベンゾオキサジンの更なる高性能化を目指し、様々な分子構造を有する高分子量前駆体を合成し、その熱硬化物の特性について調べた。主に、剛直な芳香族と柔軟な脂肪族の組み合わせからなる高分子量前駆体について検討した。

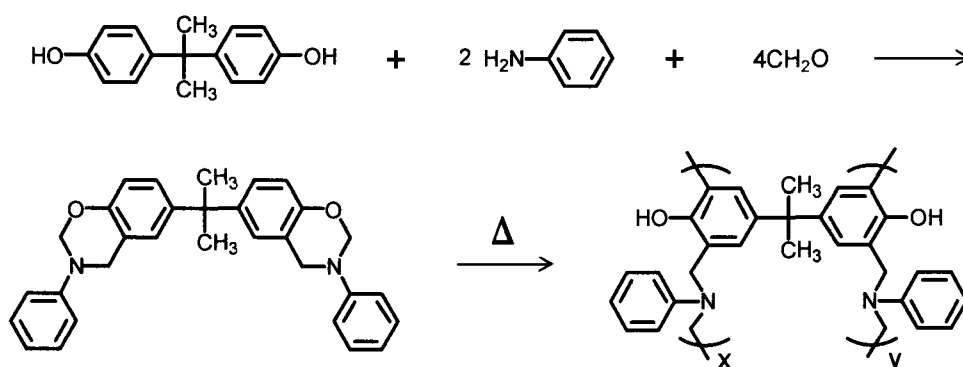


Figure 1. Structures of polybenzoxazines prepared from low molecular weight (LMW) precursor.

Synthesis and properties of high-molecular-weight polybenzoxazine precursor.

Yoshito IKEDA¹, Yuta MURAI¹, Takehiro KAWAUCHI¹, Nobuyuki FURUKAWA², Tsutomu TAKEICHI¹ (¹Department of Materials Science, Toyohashi University of Technology, Tempaku-cho, Toyohashi 441-8580, Japan, ²Sasebo National College of Technology, 1-1, Okishin-cho, Sasebo 857-1193, Japan) Tel: 0532-44-6815, e-mail: takeichi@tutms.tut.ac.jp (T. T.)

【実験】

用いたビスフェノールとジアミンを図 2 に示す。ビスフェノールには連結部位が種々異なるモノマーとして、ビフェニル (BP)、イソプロピリデン (BPA)、エーテル (ODP)、カルボニル (BDP)、スルフィド (TDP)、スルホン (BPS) を用いた。ジアミンとしては脂肪族ジアミンであるエチレンジアミン (eda) とヘキサメチレンジアミン (hda)、及び芳香族ジアミンであるメチレンジアニリン (mda) とオキシジアニリン (oda) を用いた。

これらビスフェノールとジアミンを種々組み合わせて用いることで様々な化学構造を有する高分子量前駆体を合成した。得られた前駆体の NMP 溶液をシラン処理したガラス基板の上にキャストした後、240 °C までの段階的な熱処理によりポリベンゾオキサジンフィルムを作成した。

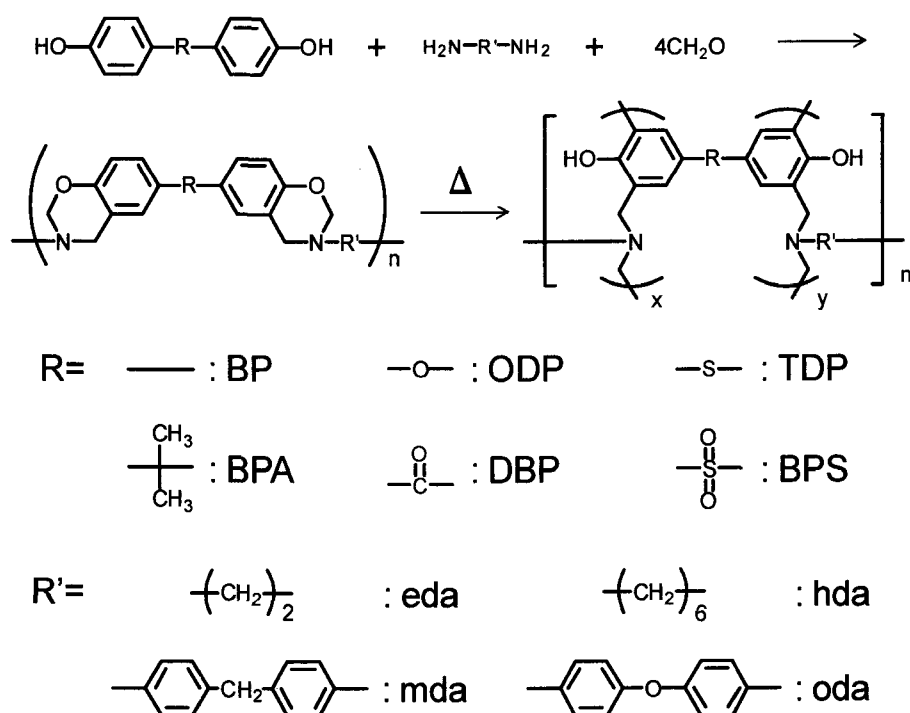


Figure 2. Structure of polybenzoxazines prepared from high molecular weight (HMW) precursors.

【結果と考察】

1. 高分子量前駆体の合成

まず、得られる高分子量前駆体の一次構造に合成条件がどのような影響を及ぼすかについて検討した。ビスフェノール A、ヘキサレンジアミン及びパラホルムアルデヒドによる BPA-hda の合成を、クロロホルム中で反応温度を変化させて行った。図 3 に各反応温度で得られた高分子量前駆体の重量平均分子量 (M_w) を反応時間に対してプロットしたものを示す。60 °C で反応すると、反応時間の経過に伴い M_w が反応初期に増加した。48 時間後には $M_w = 9,700$ の前駆体を得られたが、それ以上経過すると分子量の低下が見られ、100 時間後にはゲル化した。このゲルはジオキサンや DMF などにも不溶であ

り、架橋が起こったものと考えられる。60 °C で 48 時間反応させて得られた前駆体の ¹H NMR から決定したオキサジン環の環状率は約 85% 程度であり、環の一部がすでに開環していることが示唆された。次に、30 °C で反応を行ったところ、分子量は時間の経過に伴いほぼ直線的に増加し、84 時間後には今回検討した中では最も高分子量の前駆体 ($M_w = 1,6000$) が得られた。さらに低温の 0 °C では、144 時間経過してもゲル化はみられなかったものの、 $M_w = 4,000$ 程度の前駆体しか得られなかった。

ビスフェノールとジアミンを種々組み合わせて合成した高分子量前駆体の溶解性を調べた。ビスフェノールとして ODP を用いると 4 種のジアミンいずれを用いても合成しても前駆体は有機溶媒に可溶であった。一方、ジアミンとして hda を用いると、ビスフェノールを変えて合成した 6 種の前駆体のうち、DBP、BPS を用いて合成したものは、テトラヒドロフラン、ジオキサソラン、クロロホルムに溶解せず、他のフェノールを用いた場合に比べ溶解性が低いことがわかった。

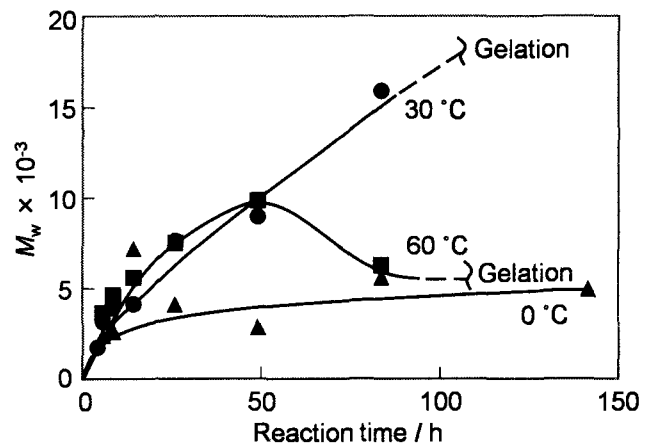


Figure 3. Influence of reaction time on the molecular weight of BPA-hda. The reaction of BPA, hda and formaldehyde was carried out in chloroform at 0, 30 and 60 °C.

2. 高分子量前駆体から得られたポリベンゾキサジンフィルムの物性

得られた高分子量前駆体を 240 °C まで熱処理することにより、褐色～黒褐色を呈する透明なポリベンゾキサジンフィルムが得られた。フィルムの引張試験より、低分子モノマーからの PB-a フィルムの弾性率、破断強度、破断伸びがそれぞれ 3.3 GPa、33 MPa、1.6 % であったのに対し、高分子量前駆体からのフィルムではそれぞれ 2.5~4.6 GPa、73~125 MPa、2.3~4.5 % となり、破断伸び、破断強度が大きく向上し、靱性の大幅な向上が確認できた (図 4)。

ビスフェノール骨格を ODP に固定し、脂肪族ジアミン (hda、eda) および芳香族ジアミン (mda、oda) と組み合わせることで、ジアミン成

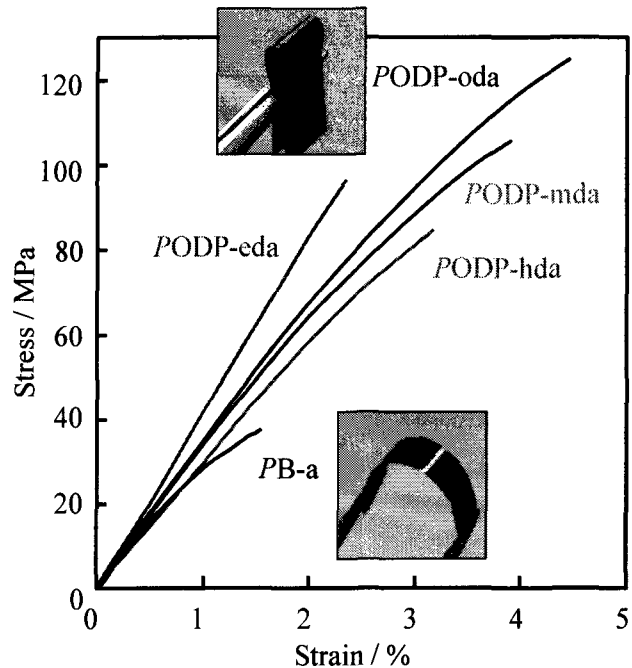


Figure 4. Stress-strain curves of PB-a and HMW polybenzoxazine films. Inset: photographs of PB-a (bottom) and PODP-oda (top) films are also shown.

分の影響について検討を行った。引張試験からは、芳香族ジアミンを用いた方が、脂肪族ジアミンよりも破断伸び、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。熱重量測定からは、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℃であるのに対し、芳香族ジアミンを用いると320~340℃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5)。

次に、ジアミン骨格をhdaに固定し、フェノール成分の影響を調べた。熱硬化したポリベンゾオキサジンフィルムの引張試験及び熱重量測定からはフェノール骨格の違いによる明確な差はみられず、hda骨格の影響が支配的であることがわかった。

今回検討した24種の高分子量前駆体の中では、フェノールにODP、ジアミンにodaを用いたODP-odaを硬化して得たフィルムが、弾性率3.7GPa、破断強度125MPa、破断伸び4.5%と機械的強度に優れていた。また5%重量減少温度が332℃と高く、850℃での残炭率が58%と化学的熱安定性にも優れていることから、物性のバランスに最も優れたポリベンゾオキサジンフィルムであると結論できる。

【参考文献】

- [1] 竹市 力, ネットワークポリマー, **27**, 48 (2006).
- [2] T. Takeichi, T. Kawachi, T. Agag, *Polym. J.*, **40**, 1121 (2008).
- [3] D. J. Allen, H. Ishida, *Polymer*, **50**, 613 (2009).
- [4] T. Agag, T. Takeichi, *Macromolecules*, **34**, 7257 (2001).
- [5] T. Agag, T. Takeichi, *Macromolecules*, **36**, 6010 (2003).
- [6] T. Takeichi, T. Kano, T. Agag, *Polymer*, **46**, 12172 (2005).

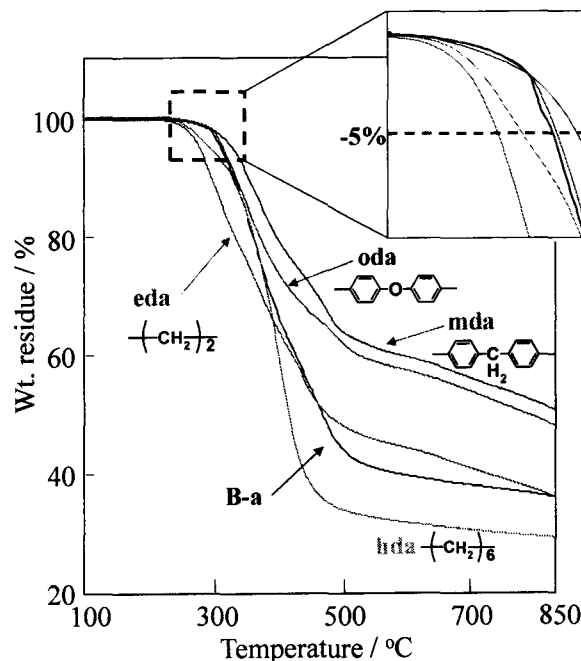


Figure 5. TGA curves of PB-a and HMW polybenzoxazine films.