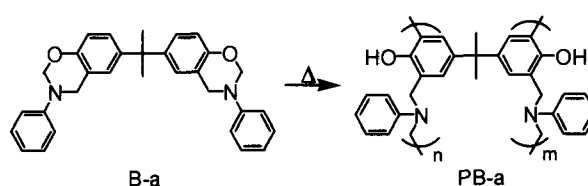


ピリジン骨格を有するポリベンゾオキサジンの合成とその物性

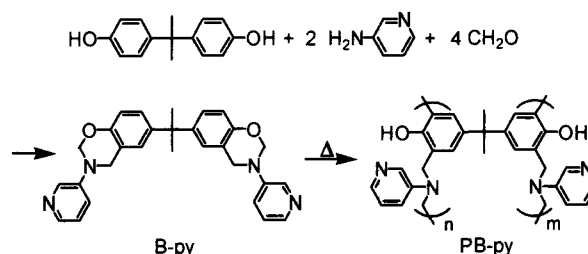
豊橋技科大工 高崎孝平・河内岳大・竹市 力

【緒言】ポリベンゾオキサジンは環状オキサジンモノマーの開環重合で得られる一連の新規なフェノール樹脂である^{1,2}。代表的な環状モノマー (B-a) と硬化物ポリベンゾオキサジン (PB-a) の構造を Scheme 1 に示す。重合は環状モノマーの開環重合で進行するが、重合触媒が不要であり、副生成物を発生せず、寸法安定性が良いという特徴がある。さらに、ポリベンゾオキサジン樹脂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に線熱膨張係数、吸水率、誘電率などが低い。これらの特徴から、電子材料、接着剤、FRP のマトリックス樹脂、精密機械部品などとしての利用が期待されている^{1,2}。

ただし、PB-a には、その開環重合に約 240 °C の高温が必要であることや硬化生成物がやや脆いなどの欠点がある。また、PB-a のガラス転移温度 (T_g) は約 160°C と、それほど高くないことから、一層高い耐熱性も期待されている。本研究では、アミン成分としてアミノピリジンを用いて前駆体 (B-py) を合成し、ピリジン骨格を有するポリベンゾオキサジン (PB-py) の合成を試みた (Scheme 2)。導入したピリジン骨格とフェノール性水酸基との水素結合により、耐熱性の向上が期待できる。



Scheme 1. Synthesis of PB-a from B-a.



Scheme 2. Synthesis of B-py and PB-py.

【実験】3-アミノピリジン、ビスフェノール A、パラホルムアルデヒドを 130 °C で 30 分間反応させた。反応混合物を室温まで冷却した後、少量の DMF に溶解させ、この溶液を大量の炭酸ナトリウム水溶液中に加え、沈澱物を回収した。減圧下で乾燥させることにより白色粉末の B-py を得た (収率 54 %)。合成した B-py の DMF 溶液をガラス板にキャストし、240 °C まで段階的に熱処理することで PB-py フィルムを作成した。

【結果・考察】

(1) B-py の合成とその重合挙動：3-アミノピリジン、ビスフェノール A、パラホルムアルデヒドを用いて前駆体 B-py を合成した (Scheme 2)。B-py の ¹H NMR スペクト

Synthesis and Property of a Novel Polybenzoxazine Containing Pyridyl Group

Kohei TAKASAKI, Takehiro KAWAUCHI, Tsutomu TAKEICHI (*Department of Materials Science, Toyohashi University of Technology, Tenpaku-cho, Toyohashi 441-8580, Japan*)

Tel: 0532-44-6815, e-mail: takeichi@tutms.tut.ac.jp

ルを Figure 1 に示す。オキサジン環のメチレンプロトンのシグナルが 4.8 (b)、5.6 ppm (c) に観測でき、ビスフェノール A のメチル基のプロトンが 1.53 ppm (a)、ビスフェノール A の芳香環由来のプロトンが 6.85 (d) , 7.07 (e) , 7.13 ppm (f) , 3-アミノピリジンの芳香環由来のプロトンが 7.46 (g) , 7.76 (h) , 8.23 (i) , 8.73 ppm (k) に観測でき、ピリジン骨格を有するポリベンゾオキサジン前駆体 B-py が得られていることを確認した。

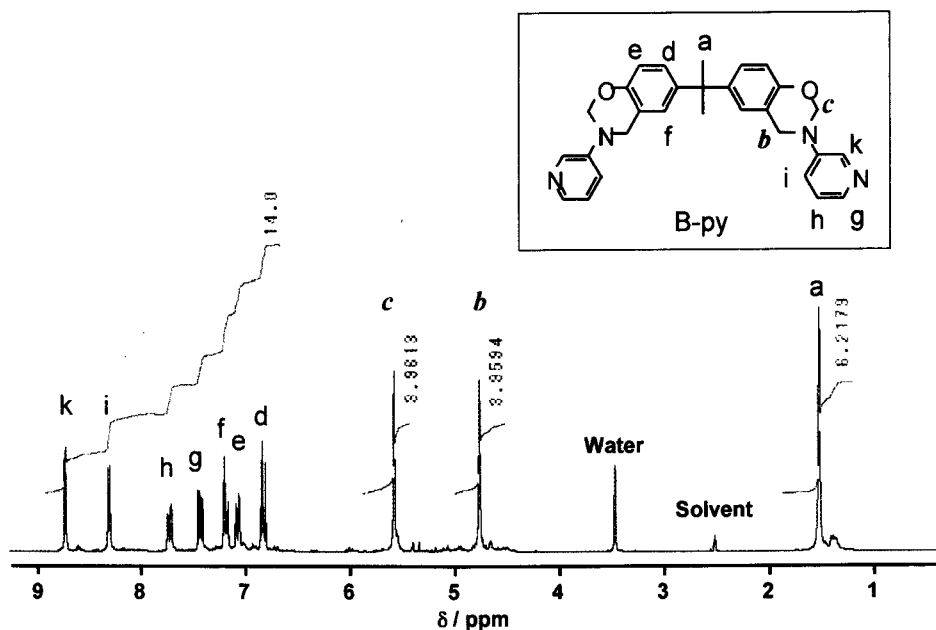


Figure 1. ^1H NMR spectrum of B-py measured in $\text{DMSO-}d_6$ at 25 °C.

合成したポリベンゾオキサジン前駆体 B-py の重合挙動を示差走査熱量計 (DSC) により調べた (Figure 2)。B-a 単体では DSC 測定中に開環重合が進行し、242 °C にピークを持つシャープな発熱が観測される。一方、B-py では、発熱がブロードニングし、ピークトップは 209 °C となり、重合温度が低温化する傾向が見られた。さらに、ピリジン骨格の影響を調べるため、モデル反応として、B-a に 4-ベンジルピリジン を添加して DSC 測定を行ったところ、B-py と同様に、重合温度が低温側に広幅化した。以上の結果から、ピリジン骨格により、ベンゾオキサジン環の重合が低温化することが明らかとなった。

B-py の DMF 溶液をガラス板上にキ

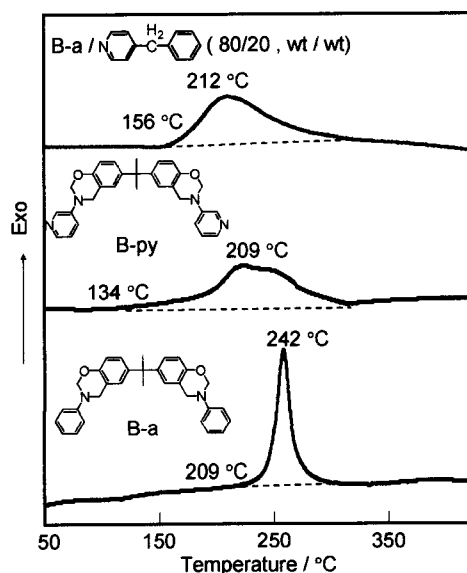


Figure 2. DSC thermograms of B-a, B-py, and a mixture of B-a and 4-benzylpyridine (80/20, wt/wt) measured at 10 °C/min in N_2 .

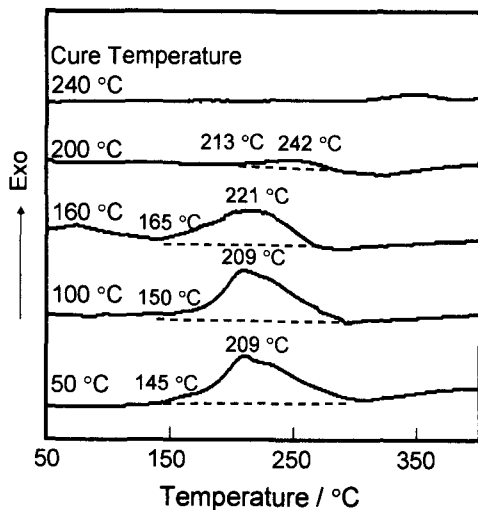


Figure 3. DSC thermograms of B-py after curing at 50, 100, 160, 200, and 240 °C for 1 h each. The measurements were conducted at a heating rate of 10 °C/min in N₂.

ヤストし、240 °C まで段階的に熱処理を行った。各熱処理段階での DSC 測定結果を Figure 3 に示す。熱処理の進行に伴い、発熱反応の ΔH が減少し、開環重合が進行していることがわかる。240 °C の熱処理後には発熱は見られず、この温度で重合が終了していることを確認した。さらに、開環重合の進行は各熱処理段階後における IR 測定でも追跡した (Figure 4)。熱処理の進行に伴い、954 cm⁻¹ (C-O-C 対称伸縮振動)、1234 cm⁻¹ (C-O-C 逆対称伸縮振動)、1309 cm⁻¹ (CH₂ 縦ゆれ) に見られるオキサジン環特有の吸収が減少し、開環重合が進行していることが確認できた。

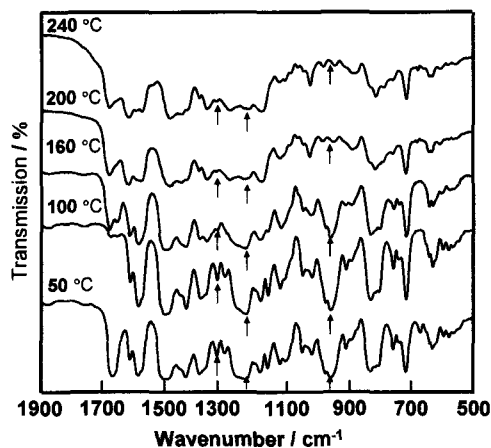


Figure 4. IR spectra of B-py after each cure.

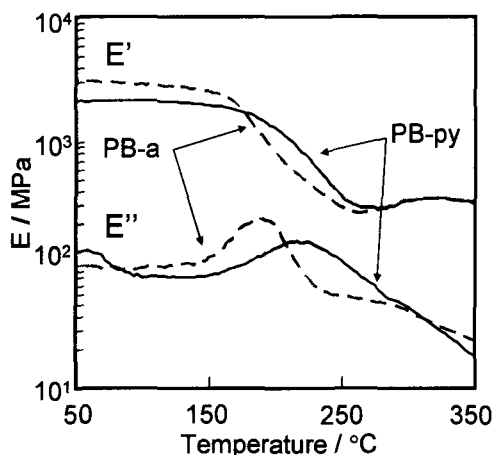


Figure 5. DMA results of PB-a and PB-py films.

(2) **PB-py** フィルムの耐熱性: 240 °C の熱処理により得られた PB-py フィルムの物理的耐熱性を動的粘弾性測定 (DMA) により評価した (Figure 5)。E' から見積もった PB-a の T_g は 188 °C であるのに対し、ピリジン骨格を導入した PB-py は 215 °C と耐熱性が大幅に向上していることが確認できた。これは、オキサジン環の開環重合によって生じたフェノールとピリジン骨格との水素結合のためと考えられる。

PB-py の化学的耐熱性を熱重量分析 (TGA) により調べた (Figure 6)。典型的なベンゾオキサジンである PB-a の 5 % 及び 10 % 重量減少温度 (T_5 , T_{10}) はそれぞれ 298 °C、326 °C となり、850 °C における残炭率は 37% であった。一方、ピリジン骨格を導入した PB-py では T_5 が 304 °C、 T_{10} が 336 °C、850 °C における PB-py の残炭率は 50% となり、

PB-py は PB-a と同様に、比較的高い化学的耐熱性を有していることがわかった。

【結論】 3-アミノピリジンを用い、ピリジン骨格を導入した新規なポリベンゾオキサジン前駆体、B-py を合成した。ピリジン骨格により、ベンゾオキサジン環の重合温度が低温化けする。その熱硬化物である PB-py フィルムの T_g は、典型的なポリベンゾオキサジンである PB-a に比べて約 30 °C 高温側にシフトし、物理的耐熱性の向上が見られた。また、850 °C における残炭率は PB-a に比べ 13% 向上し、難燃性の向上も確認できた。

【参考文献】

- [1] 竹市, 河内, *高分子*, **57**, 625 (2008).
- [2] T. Takeichi, T. Kawauchi, T. Agag, *Polym. J.*, **40**, 1121 (2008).

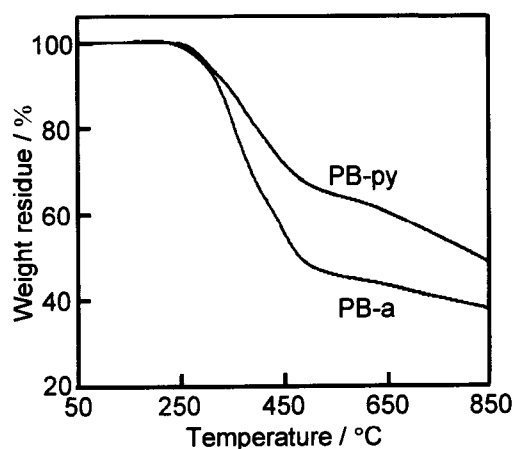


Figure 6. TGA curves of PB-a and PB-py films at a heating rate of 5 °C/min under Ar.