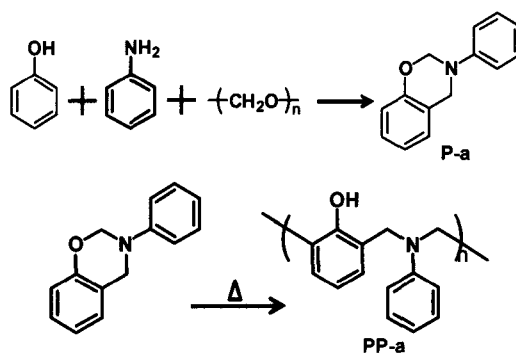


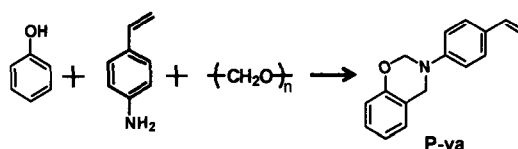
ビニル基を導入したポリベンゾオキサジン前駆体の合成と熱硬化物の特性

豊橋技科大工 平井祥子・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の開環重合で得られる新規なフェノール樹脂である¹。典型的なポリベンゾオキサジンである PP-a とその前駆体 P-a の構造を Scheme 1 に示す。原料であるフェノールとアミンの組み合わせを変えることで様々な前駆体の分子設計が可能である。また、熱硬化の際に重合触媒が不要であり、副生成物を発生せず、寸法安定性も良いという特徴がある。さらにポリベンゾオキサジンは難燃性や絶縁性、耐水性に優れるなど、多くの利点がある^{1,2}。しかし、PP-a のガラス転移温度 (T_g) は約 160 °C とそれほど高くなく、より一層の耐熱性の向上が求められている。我々はこれまでに、架橋性官能基としてアリル基やプロパルギル基を前駆体骨格に導入することで、物理的耐熱性に優れたポリベンゾオキサジンを得ることに成功した^{3,4}。本研究では、架橋性官能基としてビニル基を導入した前駆体 P-va を合成し (Scheme 2)、その熱硬化により得られるポリベンゾオキサジン PP-va の特性を調べた。



Scheme 1. Structures of P-a and PP-a.



Scheme 2. Synthesis of P-va.

【実験】フェノール、4-アミノスチレン、パラホルムアルデヒドをジオキササン中で 24 時間還流した。反応終了後、反応混合物をジエチルエーテルに溶解させ、0.1 N HCl 水溶液による酸洗浄及び 0.5 N NaOH 水溶液による塩基洗浄を行った後、真空乾燥により溶媒を除去することで前駆体 P-va を得た。P-va の DMF 溶液をシラン処理したガラス板上にキャストし、送風乾燥機で 50、100、150、200、240 °C でそれぞれ 1 時間、段階的に熱処理を行い、ポリベンゾオキサジンフィルム PP-va を得た。

【結果と考察】

(1) P-va の合成 : まず、原料であるフェノール、4-アミノスチレン、パラホルムアルデヒドを混合し、100 °C で熔融攪拌する無溶媒法による P-va の合成を試みたが、ビニル基が重合してしまい目的物は得られなかった。また、40 °C と低温で反応を行ってもビニル基の重合が起こり、P-va を合成することはできなかった。そこで、有機溶媒を用いる溶媒法による合成を試みた。クロロホルムを溶媒として用い、40 °C で 24 時間反応を行った場合には、オキサジン環の形成が見られず、P-va を得ることができなかった。しかし、ジオキサ

Synthesis and properties of novel polybenzoxazine containing vinyl group.

Shoko HIRAI, Takehiro KAWAUCHI, Tsutomu TAKEICHI (Department of Materials Science, Toyohashi University of Technology, Tempaku-cho, Toyohashi 441-8580, Japan)

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

ンを溶媒として用いて 110 °C で 48 時間反応を行ったところ、ビニル基の重合が起こることなく、茶色粘稠液体の P-va を収率 46% で得ることに成功した。

得られた P-va の ^1H NMR スペクトルを 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 4.6 (a)、5.3 ppm (b) に観測でき、ビニル基のメチンプロトンが 6.6 ppm (d)、メチレンプロトンが 5.1 ppm と 5.6 ppm (c) に観測できたことから、ビニル基を有するポリベンゾオキサジン前駆体 P-va が得られたことが確認できた。

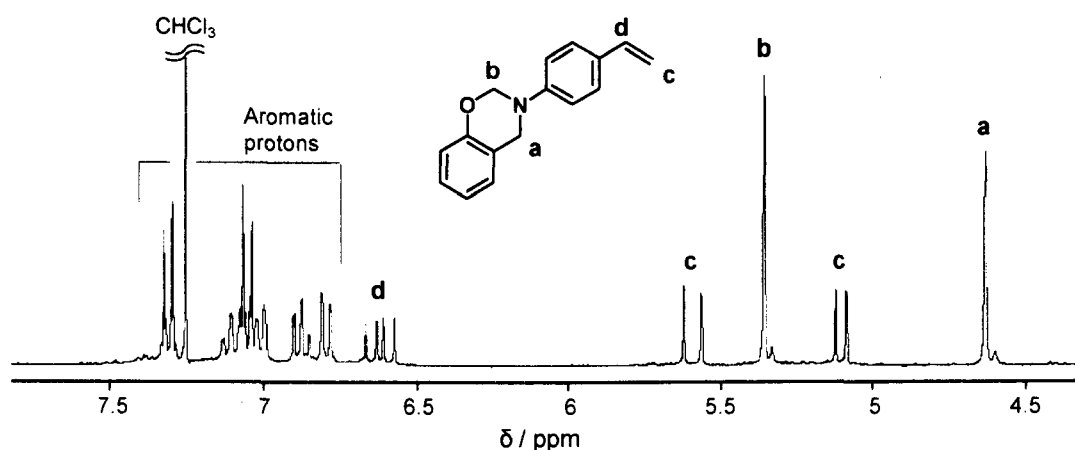


Figure 1. ^1H NMR spectrum of P-va measured in CDCl_3 at 25 °C.

(2) P-va の重合挙動：合成したポリベンゾオキサジン前駆体、P-va の重合挙動を示差走査熱量計 DSC により調べた (Figure 2)。

P-a では開環重合による発熱が 246 °C に観測されるが、P-va では低温側に広幅化し、そのピークトップは 214 °C となった。また、一つの発熱ピークしか示さず、その発熱量が P-a に比べて大きくなっていることから、オキサジン環の開環重合とビニル基の反応がほぼ同時期に起こっているものと考えられる。

P-va の各熱処理段階後に IR 測定を行い、重合挙動の追跡を行った (Figure 3)。946 cm^{-1} (O-C-O 環振動)、1035 cm^{-1} (C-O-C 対称伸縮)、1338 cm^{-1} (CH_2 縦ゆれ) に見られるオキサジン環特有の吸収が、熱処理の進行に伴い減少し、開環重合が進行していることが確認できた。また、900 cm^{-1} , 989 cm^{-1} (C-H 面外変角振動)、1626 cm^{-1} (C=C 伸縮振動) に見られるビニル基特有の吸収も熱処理の進行に伴い減少し、ビニル基の反応も熱処理中に進行していることが確認できた。

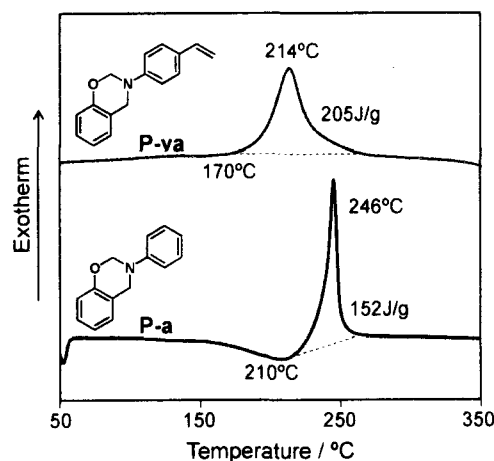


Figure 2. DSC thermograms of P-a and P-va measured at 10 °C/min in N_2 .

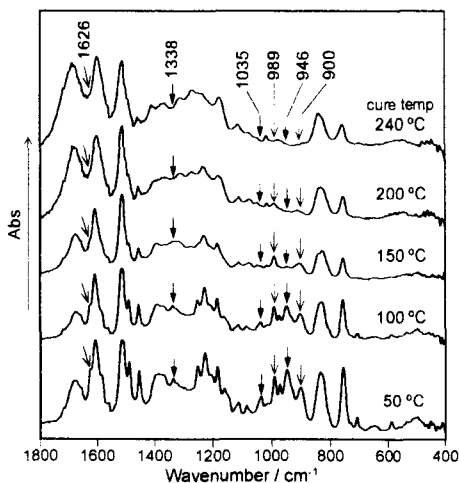


Figure 3. IR spectra of P-va after each cure.

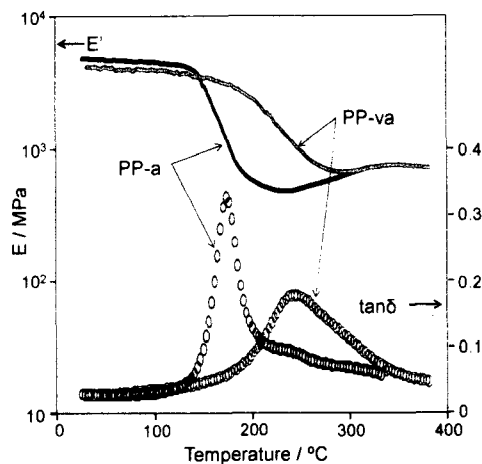


Figure 4. DMA results of PP-a and PP-va.

(3) PP-va フィルムの耐熱性: 240 °C までの熱処理により、褐色透明な PP-va フィルムが得られた。得られた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 4)。tan δ から見積もった PP-a の T_g は 172 °C であるのに対し、PP-va では 243 °C と大幅に耐熱性が向上していることが確認できた。これは、導入したビニル基が反応したことで架橋密度が上がったためであると考えられる。事実、PP-a に比べて PP-va では、ガラス転移温度以降の貯蔵弾性率の低下が抑制されており、P-va の架橋密度が向上していることがわかる。

PP-va の化学的耐熱性を熱重量分析

(TGA) により調べた (Figure 5)。典型的なベンゾオキサジンである PP-a の 5% 及び 10% 重量減少温度 (T_5 , T_{10}) はそれぞれ 320 °C、352 °C となり、850 °C における残炭率は 49% であった。一方、PP-va では T_5 が 328 °C、 T_{10} が 357 °C、残炭率は 44% であった。従って、PP-va は PP-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確認できた。

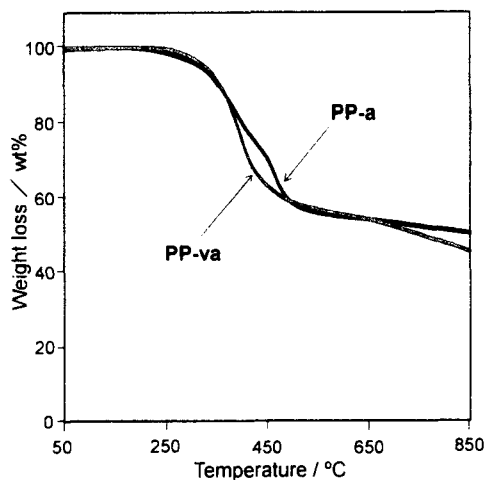


Figure 5. TGA curves of PP-a and PP-va films at a heating rate of 5 °C/min under Ar.

【結論】 ビニル基を導入した新規なポリベンゾオキサジン前駆体 (P-va) を合成した。その熱硬化物である PP-va 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 PP-a に比べて約 50 °C 高温側にシフトし、物理的耐熱性の大幅な向上が見られた。今回合成した P-va は、ビニル基を利用して種々のビニルモノマーとの共重合が可能であることから、一連の高性能化ポリベンゾオキサジン樹脂の開発が期待できる。

[1] T. Takeichi, T. Kawauchi, T. Agag, *Polym. J.*, **40**, 1121 (2008). [2] 竹市, 河内, *高分子*, **57**, 625 (2008). [3] T. Agag, T. Takeichi, *Macromolecules*, **34**, 7257 (2001). [4] T. Agag, T. Takeichi, *Macromolecules*, **36**, 6010 (2001).