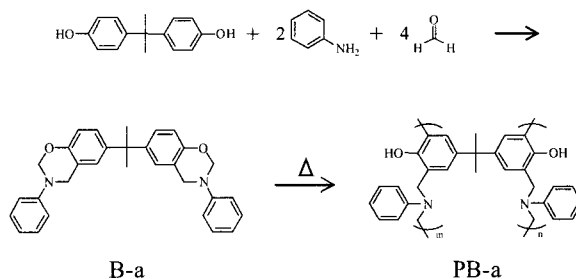


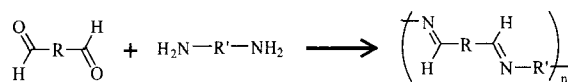
アゾメチンを連結部位とする高分子量ポリベンゾオキサジン前駆体の合成とその熱硬化物

豊橋技科大院工 竹市 力・小原みのり・河内岳大

【緒言】 フェノール類、第 1 級アミン類、ホルムアルデヒドから合成される環状モノマーを開環重合することによって得られるポリベンゾオキサジンは、新規なフェノール樹脂として注目されている¹。代表的なモノマーである B-a の合成と、重合反応をスキーム 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長所である耐熱性や難燃性、耐化学薬品性に加え、重合触媒が不要で、加熱による開環重合によって生成されるため、副生成物が発生せず、寸法安定性に優れたボイドのない生成物が得られる。しかし、ネットワーク化する樹脂に固有の脆さや、フィルム成形性に乏しいことが欠点である。



Scheme 1. Preparation of B-a and PB-a.



Scheme 2. Synthesis of polyazomethine.

ポリベンゾオキサジンの欠点を克服するために、様々な研究が行われてきた。特に、原料であるフェノール類や第 1 級アミン類の種類が多様であることから、容易に分子設計できることを生かしたアプローチが有用である。今までに、前駆体への長鎖アルキル基の導入による強靱化や²、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^{3,4}、高分子量前駆体を合成することで、前駆体段階でフィルム加工でき、成形性を向上できる^{5,6} ことなどが報告されている。中でも高分子量前駆体を利用する手法では、重合方法を検討することで、成形性の向上に加えて、熱硬化物の耐熱性および靱性の大幅な向上が報告されている⁵⁻⁷。

本研究では、新規な高分子量ベンゾオキサジン前駆体の合成方法として、アルデヒドと第 1 級アミンからアゾメチンをつくる反応に着目した (スキーム 2)。この反応は選択性が高いため副反応が起きにくく、触媒がなくても進行する。また、アゾメチンを多く含むポリアゾメチンは高耐熱性を有する樹脂として知られている⁸。

【実験と結果】

1. ベンゾオキサジン含有ジアルデヒドの合成

ベンゾオキサジン含有ジアルデヒドは、スキーム 3 に従って合成した。ジアミンとホルマリンをクロロホルム中で 5 時間、攪拌しながら還流し、そこに *p*-ヒドロキシベンズアルデヒドを加えて更に 12 時間還流した。得られた溶液を蒸留水で洗浄し、溶媒を除去することで生成物を得た。ジアミンとしてヘキサンジアミン (6da) およびヘプタンジアミン (7da) を用

Synthesis of High-Molecular-Weight Polybenzoxazine Precursors having Azomethine Linkage in the Main-Chain and Properties of Their Thermosets

Tsutomu TAKEICHI, Minori OHARA, Takehiro KAWAUCHI

Department of Environmental and Life Sciences, Toyohashi University of Technology

Hibarigaoka, Tempaku-cho, Toyohashi 441-8580, Japan

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

いと、淡黄色粘性液体の生成物 (A6 および A7) がそれぞれ収率 72 % および 83 % で得られた。オキシジアニリン (ODA) を用いると、淡黄色粉末の生成物 (AO) が収率 80 % で得られた。生成物の構造は $^1\text{H NMR}$ および IR によって確認した。

2. 高分子量前駆体の合成条件の検討

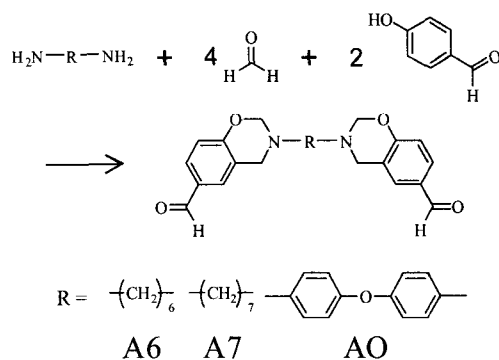
スキーム 4 に示すとおり、ジアルデヒドと等モルのジアミンを室温にて各種溶媒中で反応させることで高分子量前駆体を合成した。表 1 に示すように、A6 と 6da の反応では混合直後に、いずれの有機溶媒にも溶解しない沈殿が生成した。一方、A7 と 7da の反応では、溶媒に THF あるいは DMSO を用いると沈殿が生成したが、クロロホルム溶媒では沈殿は生成しなかった。AO と ODA の反応では、溶媒にクロロホルムを用いた場合は沈殿が生成したが、溶媒に THF、DMAc、NMP を用いた系では均一な溶液となった。全ての生成物はいったん沈殿してしまうと再溶解しなかった。生成物の構造は、IR によってアルデヒドとアミンのシグナルが消失し、アゾメチンが生成したことで確認した。

生成した高分子量前駆体の分子量を、溶離液に 10mmol/L LiBr/DMAc を用いたサイズ排除クロマトグラフィー (SEC) によって見積もった (表 2)。DMAc 中、室温で反応させた AO-ODA はオリゴマー程度の分子量であることが分った。そこで、反応を 110 °C で行ったところ、5 時間後には反応溶液が濁り、沈殿が生成したが、可溶部分の分子量は室温で反応させたものよりも高いことが分った。更に種々のジアミンを用いて 110 °C で 4 時間重合を行ったが、分子量の増加は見られなかった (表 2)。

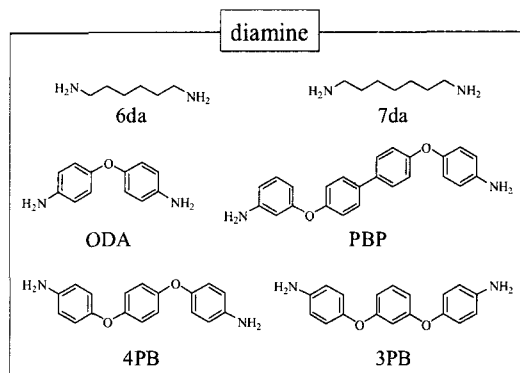
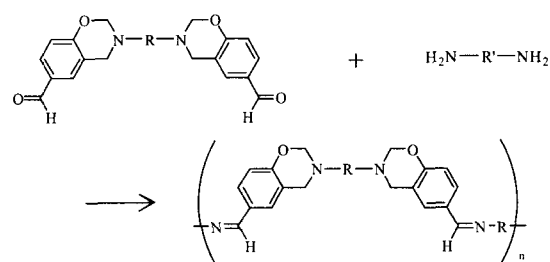
Table 1. Appearance of benzoxazine precursors synthesized at r.t.

	CHCl ₃	THF	DMAc
A6-6da	×	×	—
A7-7da	○	×	×
A7-ODA	—	×	○
AO-ODA	×	○	○

○: No precipitation, ×: precipitation, —: uninvestigated.



Scheme 3. Synthesis of dialdehyde containing benzoxazine.



Scheme 4. Synthesis of polyazomethine.

Table 2. SEC results of the precursors.

	Temp.	Time	M_n	M_w
AO-ODA	r.t.	12 h	1,800	7,900
	110 °C	5 h	3,000	43,600
AO-4PB	110 °C	4 h	2,200	11,600
AO-3PB	110 °C	4 h	1,800	6,300

Precursors were prepared in DMAc.

110 °C で合成した AO-ODA の重合挙動を示差走査熱量測定 (DSC) によって調べた (図 1)。送風乾燥機内で 50 °C、10 時間乾燥させた AO-ODA の DSC では、オキサジン環の開環重合による発熱ピークが 258 °C に観測された (図 1a)。熱処理の進行に伴い、重合による発熱エンタルピーは減少した (図 1b-d)。240 °C での熱処理終了後には発熱を示さず、この熱処理温度で重合が終了していることを確認した (図 1e)。

3. 高分子量前駆体からのフィルム作成条件の検討

前駆体の反応溶液をガラス板にキャストし、50 °C で 10 時間真空乾燥したところ、自己支持性のある黄色透明な前駆体フィルムを得た (図 2A)。B-a のような低分子量モノマーでは、フィルム成形が困難であることと比べ、高分子量化することによって成形性が格段に向上していることが確認できた。このフィルムを更に 240 °C まで段階的に熱処理することで柔軟な褐色のポリベンゾオキサジンフィルムを得た (図 2B)。

4. ポリベンゾオキサジンフィルムの物性

得られたフィルムの引張試験を行ったところ (図 3)、PB-a の破断伸びは 0.9 % と小さい (図 3a) のに対し、高分子量前駆体から合成したフィルムは破断伸びが 2.2 ~ 4.3 % と 2 倍以上になり、靱性の向上が見られた。

動的粘弾性測定 (DMA) により、高分子量前駆体からの熱硬化フィルムの $\tan \delta$ から見積もったガラス転移温度

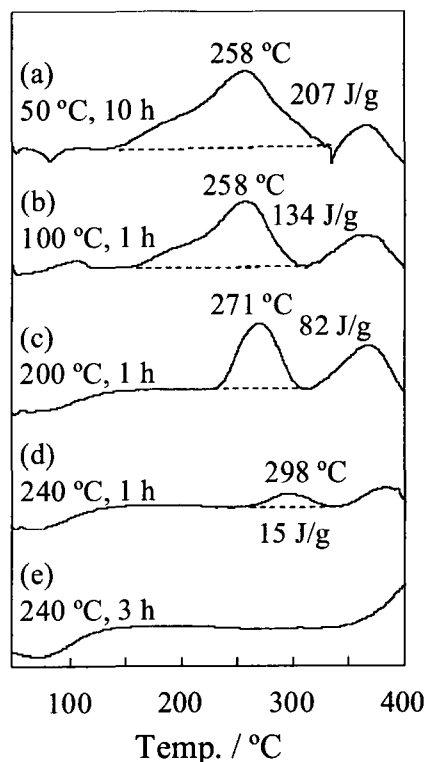


Figure 1. DSC thermograms of AO-ODA synthesized at 110 °C after each cure stage .

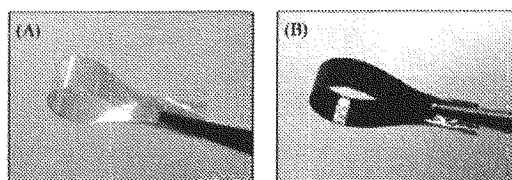


Figure 2. Photographs of polybenzoxazine films before (A) and after (B) cure.

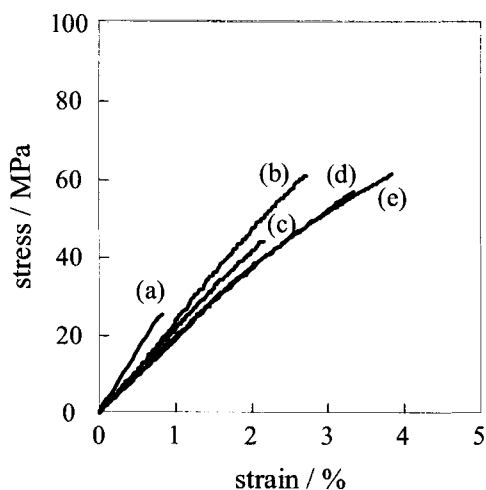


Figure 3. Stress-Strain curves of PB-a (a), PAO-ODA (b), PAO-3PB (c), PAO-PBP (d) and PAO-4PB (e).

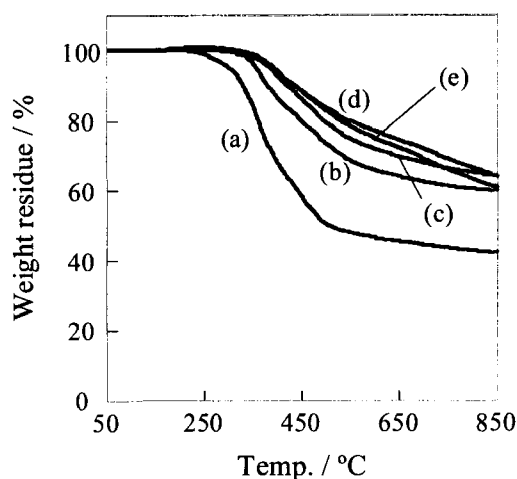


Figure 4. TGA curves of PB-a (a), PAO-3PB (b), PAO-4PB (c), and PAO-ODA (d), PAO-PBP (e).

(T_g) は 283~295 °C となり、PB-a の 172 °C と比べ、100 °C 以上も向上した。また、熱重量分析 (TGA) の結果から、高分子量前駆体から合成したポリベンゾオキサジンの 5%重量減少温度は 355~391 °C、850 °C における残炭率は 60~64 % となり、PB-a の 301 °C および 42 % と比べ、大幅に向上していることが分った (図 4)。

【結論】

ジアミンとホルムアルデヒド、ヒドロキシベンズアルデヒドからベンゾオキサジン含有のジアルデヒドを合成した。このジアルデヒドとジアミンを反応させることで高分子量ベンゾオキサジン前駆体が合成できた。溶液からキャストすることで容易に自己支持性のある前駆体フィルムが得られた。この前駆体を 240 °C まで熱処理することで、耐熱性および靱性に優れたポリベンゾオキサジンフィルムが簡便に作成できることが明らかとなった。

【参考文献】

- [1] T. Takeichi, T. Kawauchi, T. Agag, *Polym. J.*, **40**, 1121 (2008).
- [2] D. J. Allen, H. Ishida, *Polymer*, **50**, 613 (2009).
- [3] T. Agag, T. Takeichi, *Macromolecules*, **34**, 7257 (2001).
- [4] T. Agag, T. Takeichi, *Macromolecules*, **36**, 6010, (2003).
- [5] T. Takeichi, T. Kano, T. Agag, *Polymer*, **46**, 12172, (2005).
- [6] A. Chernykh, T. Agag, H. Ishida, *Polymer*, **50**, 382 (2009).
- [7] B. Kiskan, Y. Yagci, H. Ishida, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **46**, 414 (2008).
- [8] H. R. Kricheldorf, *Handbook of Polymer Synthesis Part B*, 1675.