

高分子量ベンゾオキサジンと BMI のポリマーアロイフィルムの作製と物性評価

豊橋技科大院工 内田翔也・井上祐一・河内岳大・竹市力

【要旨】

ビスフェノール A、ヘキサメチレンジアミンおよびパラホルムアルデヒドから合成される高分子量ベンゾオキサジン B-hda とビスマレイミド (BMI) を用いて、新規のポリマーアロイフィルムを作製した。IR と DSC より、B-hda と BMI はエーテル結合によって架橋することを確認した。また、得られたポリマーアロイフィルムは、各ホモポリマーよりも柔軟かつ強靱であり、熱安定性や耐熱性にも優れていることが分かった。

【緒言】

ポリベンゾオキサジンは、ベンゾオキサジンの熱開環重合によって得られる新規のフェノール樹脂である [1]。ポリベンゾオキサジンは耐熱性が高い、吸湿性が低いなどの長所を持っている。一方で脆い、ガラス転移温度 (T_g) が十分高くないと言った短所があり、これらの向上が求められている。最近、我々は高分子量ベンゾオキサジンを合成し、そのポリベンゾオキサジンが強靱かつ耐熱性に優れていることを報告した [2]。代表的な高分子量ベンゾオキサジンである B-hda の合成反応を **Scheme 1** に示す。また、ベンゾオキサジンと BMI (**Fig. 1**) のポリマーアロイフィルムを作製することで、強靱な架橋構造のために耐熱性が大きく向上することを報告した [3]。本研究では、高分子量ベンゾオキサジン B-hda と BMI とのポリマーアロイフィルムを作製し、その物性を評価した。

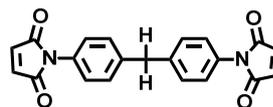
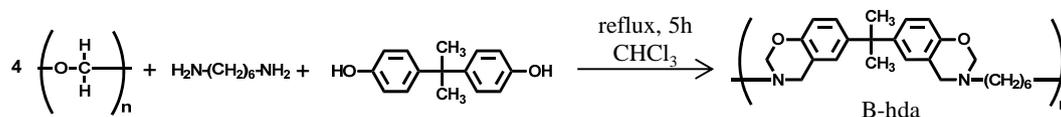


Fig. 1. Chemical structure of BMI



Scheme 1. Synthesis of B-hda

【実験】

文献 [2] に従い、ビスフェノール A とヘキサメチレンジアミンとパラホルムアルデヒドから高分子量ベンゾオキサジン B-hda を合成し、0.5N NaCO₃ 水溶液、蒸留水でそれぞれ 3 回洗浄することで精製した。生成物は白色固体で、収率は 97 % であった。合成した B-hda と BMI を NMP に溶解させ、ガラス板の上にキャストし、送風乾燥機により 60 °C で 1 時間、100 °C で 1 時間、160 °C で 2 時間、200 °C で 2 時間、240 °C で 3 時間、段階的に熱処理した。B-hda / BMI 混合物は、100 °C までは黄色であったが、BMI の融点付近である 160 °C では赤褐色、240 °C では茶褐色へと色に変化した。

【結果と考察】

1. B-hda / BMI ブレンド系の反応解析

まず、BMI と高分子量ベンゾオキサジン B-hda の混合が重合反応に及ぼす影響について調べた。B-hda 単体、B-hda / BMI 混合物および BMI 単体を 60 °C で 1 時間、100 °C

Polymer Alloys of High Molecular Weight Benzoxazines and Bismaleimide

Shoya UCHIDA, Yuichi INOUE, Takehiro KAWAUCHI, Tsutomu TAKEICHI (*Department of Environmental and Life Sciences, Toyohashi University of Technology*)

Phone: 0532-44-6815, Fax: 0532-48-5833, e-mail: takeichi@ens.tut.ac.jp

で1時間送風乾燥した後、得られたサンプルのDSC測定を行った。Fig. 2にその結果を示す。B-hda単独の重合開始温度が121°Cと低温であるのに対し、BMI含有量が25 wt%のものでは138°C、50 wt%のものでは145°C、75 wt%のものでは136°Cと、B-hda単独よりも高温側で反応が開始した。一方、B-hda単独およびBMI単独の重合発熱のピークトップがそれぞれ242°C、207°Cであるのに対し、BMI含有量が25 wt%のものでは191°C、50 wt%のものでは176°C、75 wt%のものでは179°Cと、低温にシフトしていることが分かった。また、B-hda/BMI混合物のBMI含有量に対するDSCの発熱量をFig. 3に示す。B-hda/BMI混合物の発熱量は、B-hdaやBMI単独のものよりも大きくなったことから、B-hda/BMI混合物ではB-hdaの熱開環重合やBMIの硬化反応以外に、更なる反応が起こっていることが推測される。

そこで、BMI含有量50 wt%のB-hda/BMI混合物の各熱処理段階における赤外吸収スペクトル(FT-IR)測定を行った。結果をFig. 4に示す。熱処理の進行に伴い、オキサジン環が開環するため、950 cm⁻¹に見られるC-H面外変角振動の吸収が減少していく様子が確認できた。また、1380 cm⁻¹に見られるC-N伸縮振動の吸収に増減が見られないため、イミド環が開裂するなどの反応が起こっていないことも分かった。一方、1200 cm⁻¹付近のエーテル結合由来とみられるC-O-C伸縮振動の吸収が増加していく様子が観測できた。この吸収の強度は、BMI単

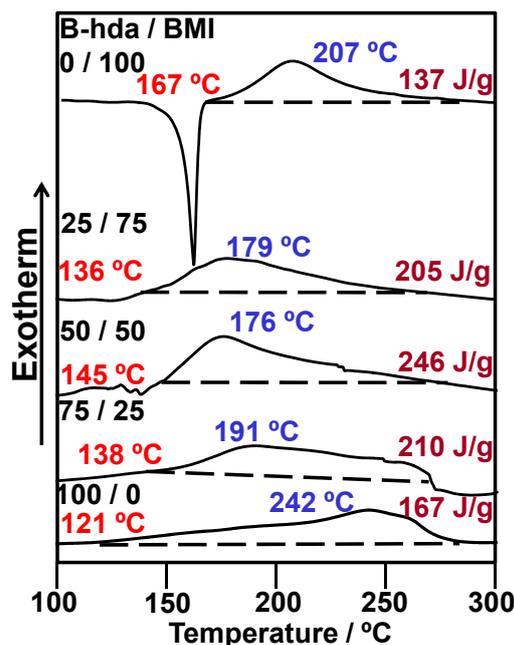


Fig. 2. DSC curves of B-hda / BMI blends with various BMI contents

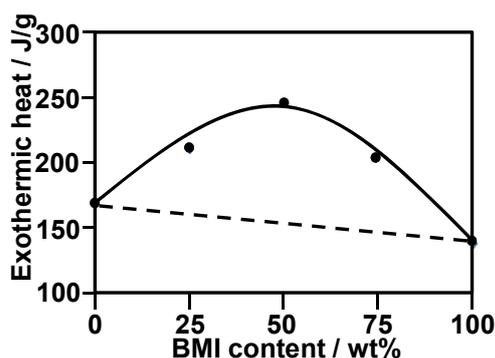


Fig. 3. The relation between BMI content and exothermic amount

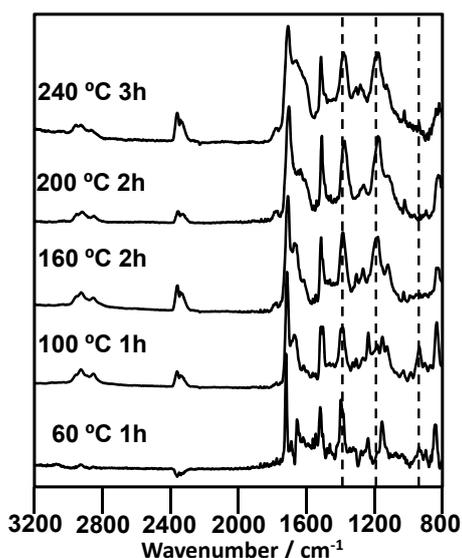


Fig. 4. IR spectra of B-hda / BMI blend after each cure stage

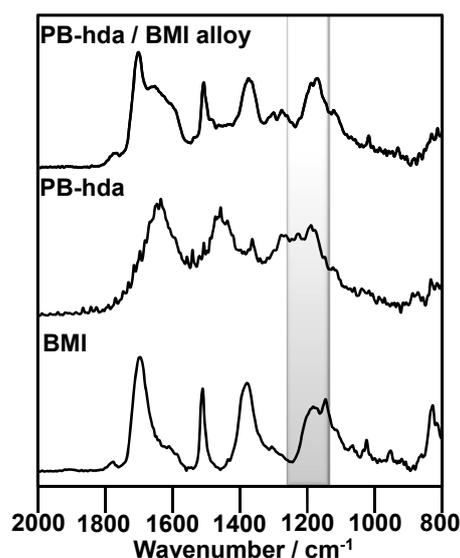


Fig. 5. IR spectra of PB-hda / BMI alloy, PB-hda, and BMI cured at 240 °C

独および B-hda 単独の熱硬化物のものよりも大きいことが確認できた (Fig. 5)。

この反応をより詳しく調べるために、モデル反応を行った [3]。フェノールと *N*-フェニルマレイミドを混合し、8 時間還流させた。生成物から未反応のフェノールを留去し、残留物をクロロホルムに溶解させ、メタノールに沈殿させることで生成物を得た。生成物は白色固体であり、収率は 30 % であった。生成物の ¹H-NMR の結果を Fig. 6 に示す。予想生成物に対応するピークが現れており、積分値も理論値とほぼ一致した。また、生成物の ¹³C-NMR (Fig. 7) にも ¹H-NMR と同様に、予想生成物に対応するピークが現れた。

これらの結果から、PB-hda の OH は、BMI のイミド環の二重結合部分に付加していると考えられる (Scheme2)。

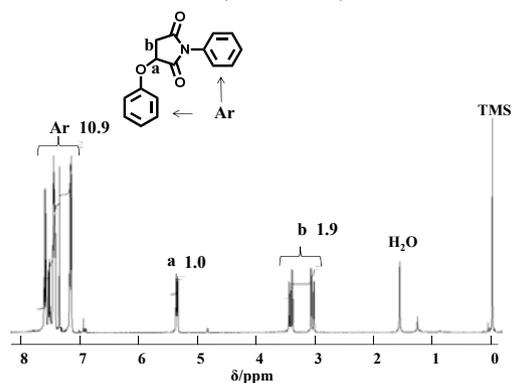


Fig. 6. ¹H-NMR spectrum of the product from model reaction

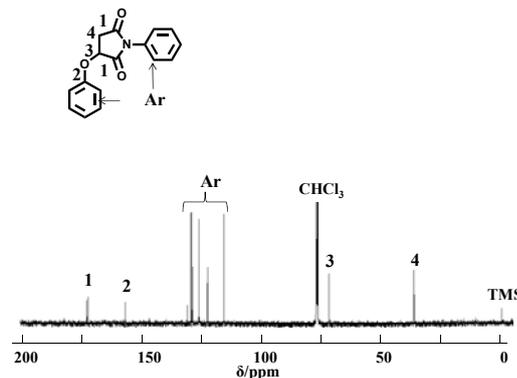
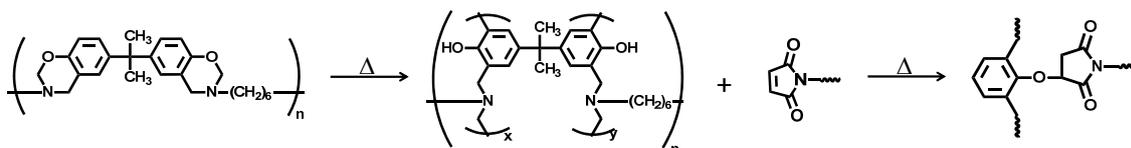


Fig. 7. ¹³C-NMR spectrum of the product from model reaction



Scheme 2. Cross-linking reaction of PB-hda and BMI

2. アロイフィルムの作製

BMI 含有量を 0~100 wt% と変化させて、B-hda / BMI のアロイフィルムを作製した。Fig. 8 に示すように、BMI 単独の硬化フィルムは脆く、柔軟性も見られなかった。一方、PB-hda の単独フィルムは柔軟であった。それに対し、アロイフィルムは柔軟かつ強靱であり、BMI 含有量が増加しても柔軟性は失われなかった。



Fig. 8. Appearance of PB-hda, BMI, and PB-hda / BMI alloy films

3. アロイフィルムの機械的性質

得られた PB-hda / BMI のアロイフィルムの機械的性質を引張試験により評価した。得られた応力-歪み曲線を Fig. 9 に示す。アロイフィルムにおいては、PB-hda 単独のフィルムよりも、初期弾性率や破断伸びなどが向上した。これは剛直な構造をしている BMI を導入したことにより、全体として硬さが向上したことと、エーテルによる架橋構

造が増えて強靱になったためであると考えられる。

4. アロイフィルムの熱的性質

アロイフィルムの耐熱性を動的粘弾性測定 (DMA)により評価した。結果を Fig. 10 に示す。PB-hda 単独のフィルムでは T_g が 259 °C であった。BMI 含有量が 25 wt% のフィルムでは 292 °C、50 wt% フィルムでは 310 °C、75 wt% フィルムでは 349 °C と、B-hda 単独のフィルムと比べ、大幅に T_g が向上した。これは剛直なイミド骨格を有する BMI を導入したことと、架橋密度が向上したためと考えられる。

また、アロイフィルムの熱重量分析 (TGA)により、BMI 含有量の増加に伴い、5 % 重量減少温度、10 % 重量減少温度が高温側へと移動し、残炭率も単独のフィルムより向上することを確認した (Fig. 11)。PB-hda は構造中に脂肪族を多量に含んでいるため、低分子量由来のポリベンゾオキサジンより熱安定性は低かったが、この問題点も熱安定性の高い BMI の導入により改善できた。

【結論】

高分子量ベンゾオキサジン B-hda と BMI との新しいポリマーアロイフィルムの作製に成功した。得られたアロイフィルムは、いずれも各ホモポリマーよりも柔軟かつ強靱であった。アロイフィルムの引張試験の結果より、アロイ化したことによって単独フィルムよりも靱性が向上していることを確認した。また、BMI 含有量の増加に伴い、 T_g も向上することが確認できた。更に、得られたアロイフィルムは、熱安定性にも優れていることが分かった。IR 測定とモデル反応の結果から、B-hda と BMI はエーテル結合によって架橋していることが示唆され、このエーテルによる架橋構造が、力学特性、耐熱性などの向上の原因であると考えられる。

【参考文献】

- [1] Takeichi T, Kawauchi T, Agag T. *Polym. J.*, 2008;40:1121-1131
- [2] Takeichi T, Kano T, Agag T. *Polymer*, 2005;46:12172
- [3] Takeichi T, Saito Y, Agag T, Muto H, Kawauchi T. *Polymer*, 2008;49:1173

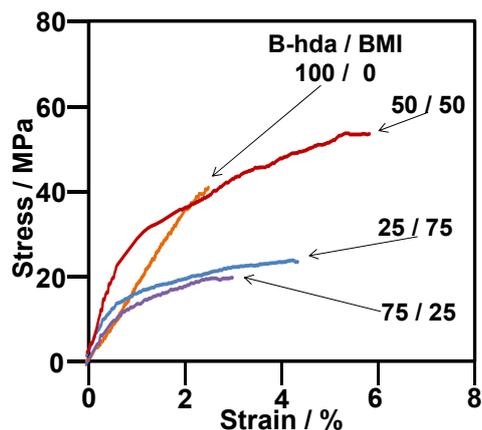


Fig. 9. Tensile properties of PB-hda and PB-hda / BMI alloys

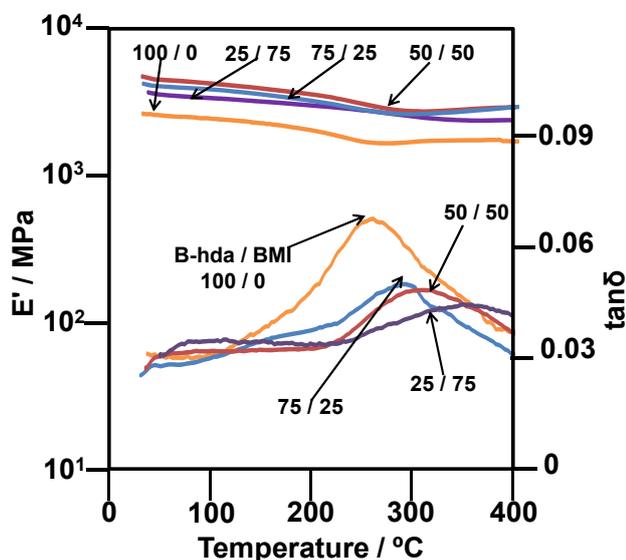


Fig. 10. DMA results of PB-hda and PB-hda / BMI alloys

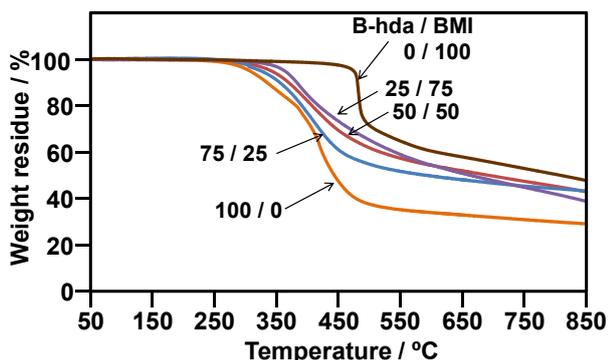


Fig. 11. TGA of PB-hda / BMI alloys, PB-hda and BMI