

# エポキシ樹脂との複合化によるポリベンゾオキサジンの高性能化

豊橋技科大院工 内田翔也・河内岳大・竹市 力

## 【要旨】

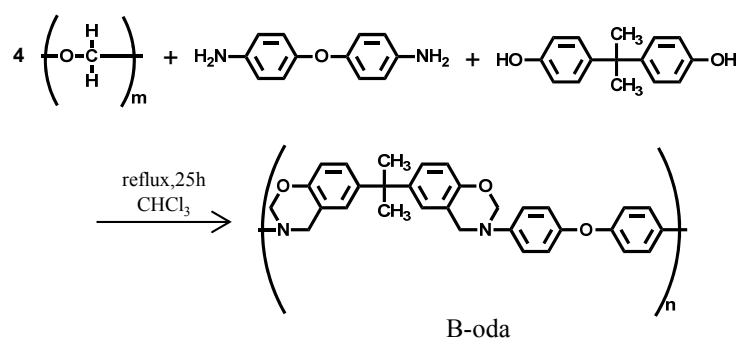
ビスフェノール A、4,4'-オキシジアニリンおよびパラホルムアルデヒドから合成される高分子量ベンゾオキサジン B-oda とエポキシ樹脂を用いて、新規ポリマーアロイフィルムを作製した。IR と DSC より、B-oda が開環重合して生成するフェノール性水酸基とエポキシ樹脂のエポキシ官能基が反応して得られるエーテル結合によって架橋することを確認した。また、得られたポリマーアロイフィルムは、PB-oda 単独フィルムよりも柔軟であり、耐熱性にも優れていることが分かった。

## 【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従来のフェノール樹脂の長所に加え、分子設計の自由度が高い、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 ( $T_g$ ) が十分高くないといった短所があり、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-oda の合成反応を

Scheme 1 に示す。一方、ベンゾオキサジンとエポキシ樹脂(Fig. 1)のポリマーアロイフィルムを作製することで、架橋密度が増加するために耐熱性が向上することも報告されている [3]。本研究では、ポリベンゾオキサジンの更なる耐熱性、柔軟性向上を目的とし、高分子量ベンゾオキサジン B-oda とエポキシ樹脂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。

一方、ベンゾオキサジンとエポキシ樹脂(Fig. 1)のポリマーアロイフィルムを作製することで、架橋密度が増加するために耐熱性が向上することも報告されている [3]。本研究では、ポリベンゾオキサジンの更なる耐熱性、柔軟性向上を目的とし、高分子量ベンゾオキサジン B-oda とエポキシ樹脂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。



Scheme 1. Synthesis of B-oda

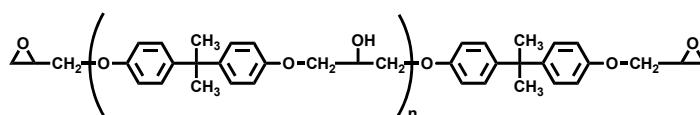


Fig. 1. Structure of epoxy resin

## 【実験】

文献 [2] に従い、ビスフェノール A と 4,4'-オキシジアニリ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-oda を合成し、0.5N NaHCO<sub>3</sub> 水溶液、蒸留水でそれぞれ 3 回洗浄することで精製した。生成物は薄黄色固体で、収率は 90 % であった。合成した B-oda とエポキシ樹脂を DMF 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、100 °C、160 °C、200 °C、240 °C で各 1 時間ずつ段階的に熱処理した。B-oda/エポキシ樹脂混合物は、100 °C までは薄黄色であったが、160 °C には黄色、240 °C では薄い茶褐色へと色に変化した。

## 【結果と考察】

### 1. B-oda/エポキシ樹脂ブレンド系の反応解析

まず、エポキシ樹脂と高分子量ベンゾオキサジン B-oda の混合物の重合反応について調べた。B-oda 単体、B-oda/エポキシ樹脂混合物およびエポキシ樹脂単体を 60 °C 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 の DSC の結果から、B-oda/エポキシ樹脂混合物の発熱量をエポキシ含有量に対してプロットした (Fig. 3)。B-oda/エポキシ樹脂混合物の発熱量は、B-oda 単独のものよりも大きくなったことから、B-oda/エポキシ樹脂混合物では B-oda の熱開環重合以外に、更なる反応が起こっていることが推測される。

そこで、発熱量が最も大きかったエポキシ樹脂含有量 50 wt% の B-oda/エポキシ樹脂混合物の各熱処理段階における赤外吸収 (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、940  $\text{cm}^{-1}$  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、910  $\text{cm}^{-1}$  におけるエポキシ環に由来する吸収の減少も確認された。

一方、1030、1200  $\text{cm}^{-1}$  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。

これらの結果から、PB-oda の OH 基は、エポキシ樹脂のエポキシ環と反応してエーテル結合を構築していると考えられる (Scheme 2)。

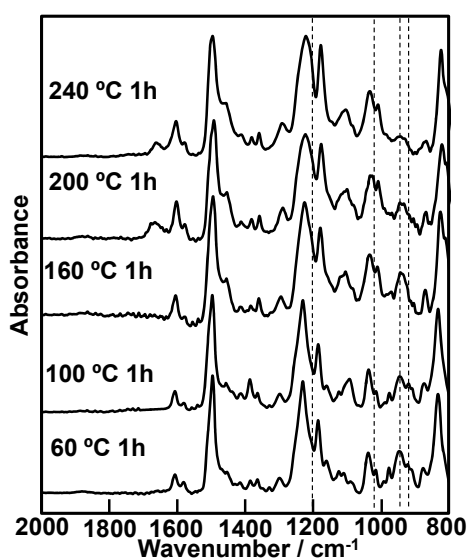


Fig. 4. IR spectra of B-oda/epoxy blend each cure stage

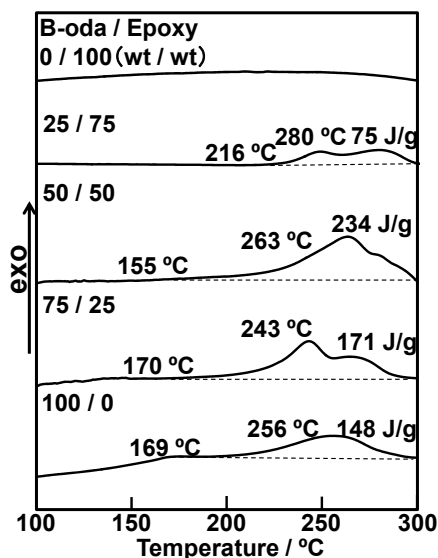


Fig. 2. DSC thermogram of B-oda/epoxy resin mixtures with various mixing ratios

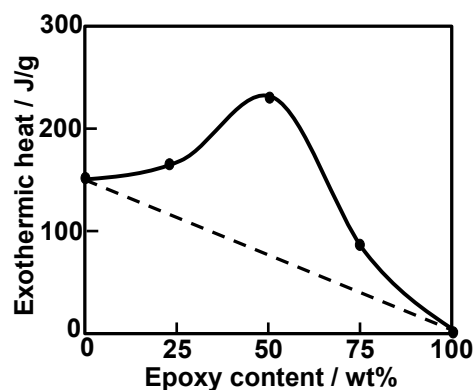
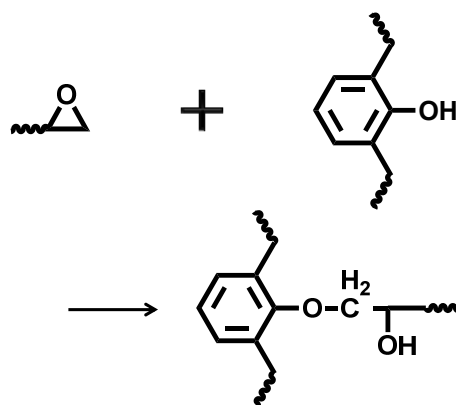


Fig. 3. The relation between epoxy content and exothermic amount



Scheme 2. Possible cross-linking reaction between PB-oda and epoxy resin

## 2. アロイフィルムの作製

種々の B-oda/エポキシ樹脂混合物を 60 °C、100 °C、160 °C、200 °C、240 °C で各 1 時間ずつ熱処理することによってアロイフィルムを作製した。PB-oda 単独硬化フィルムは、低分子量ベンゾオキサジンの硬化フィルムと比べて柔軟かつ強靱なフィルムであったが、エポキシ樹脂含有量の増加に伴い、より柔軟なフィルムになった。

## 3. アロイフィルムの光学的性質

得られた PB-oda/エポキシ樹脂アロイフィルム (厚み 45-48  $\mu\text{m}$ ) の光学的性質を紫外・可視分光分析により評価した。結果を Fig. 5 に示す。エポキシ含有量の増加に伴い、透過率が向上することが分かった。ポリベンゾオキサジンの着色は、フェノールの酸化によるキノンの形成によるものであるとされている [4]。今回のアロイ系では、Scheme 2 に示すように、PB-oda の OH 基とエポキシ樹脂のエポキシ環とが反応することで、OH 基が修飾され、キノンの形成が抑えられて、ポリベンゾオキサジンの着色が減少したと考えられる。しかし、エポキシ樹脂を 20-30 wt% 導入したフィルムにおいては、ほとんど透過率が変化していないため、添加剤によるポリベンゾオキサジンの着色低減には、限界があることが示唆された。

## 4. アロイフィルムの機械的性質

得られた B-oda/エポキシ樹脂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. 6 に示す。アロイフィルムにおいては、B-oda 単独のフィルムよりも、弾性率や破断強度は減少したものの、破断伸びが向上した。これは、PB-oda とエポキシ樹脂との間で、柔軟なエーテル結合を構築したためであると考えられる。

## 5. 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

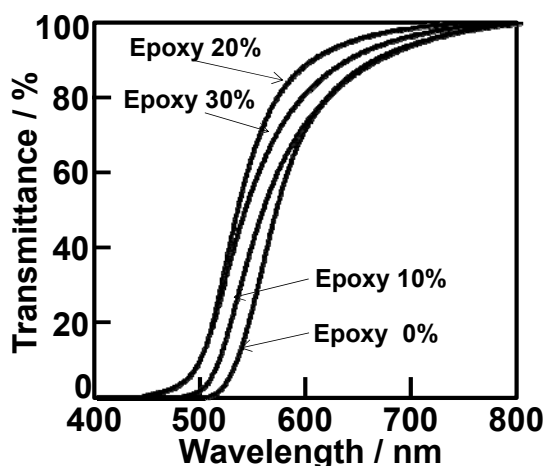


Fig. 5. Transmittance of pristine PB-oda and PB-oda/epoxy alloy films

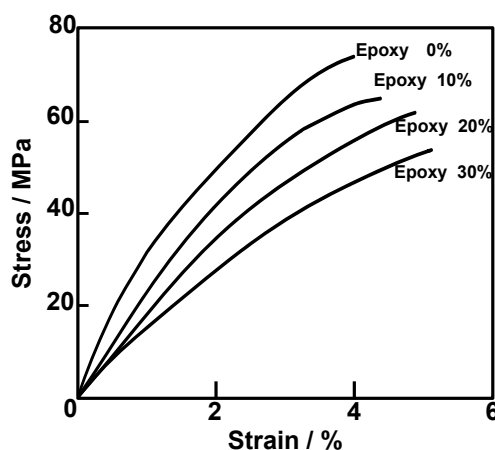


Fig. 6. Tensile properties of pristine PB-oda and PB-oda/epoxy alloy films

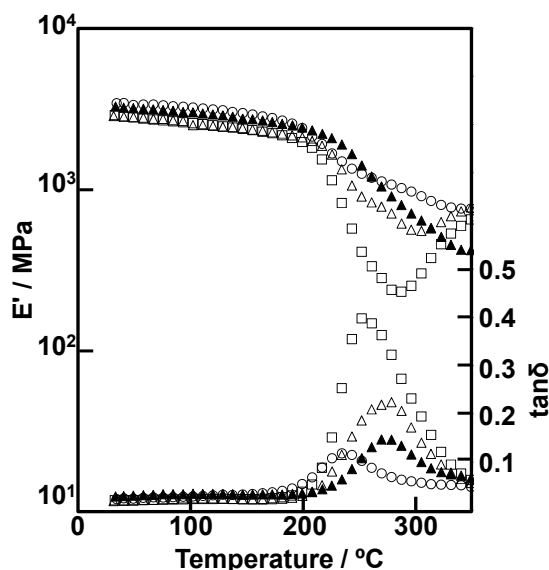


Fig. 7. DMA of PB-oda ( $\circ$ ), alloy films of 10 wt% ( $\blacktriangle$ ), 20 wt% ( $\triangle$ ) and 30 wt% ( $\square$ ) epoxy content

Fig. 7 に示す。PB-oda 単独フィルム (○) の  $T_g$  が 232 °C であったのに対し、エポキシ含有量が 10 wt% のフィルム (▲) では 271 °C、20 wt% のフィルム (△) では 277 °C と、 $T_g$  が向上していった。ただし、30 wt% のフィルム (□) では 253 °C に低下した。

引張試験にも見られるように、柔軟な構造を有するエポキシ樹脂を導入しているため、本来ならば  $T_g$  は減少すると考えられるが、向上した。ポリベンゾオキサジンにおける耐熱性の要となるのは、分子内・分子間水素結合であると考えられている。そこでアロイフィルムの耐熱性向上の原因も水素結合が関与していると予想し、FT-IR による各フィルムの 3400  $\text{cm}^{-1}$  付近における分子間水素結合領域を比較した。その結果、PB-oda 単独と比べ、大幅に吸収が増加していることが分かった (Fig. 8)。この分子間水素結合の大幅な増加が、アロイフィルムの  $T_g$  を向上させた原因であると考えられる。

また、アロイフィルムの熱重量分析 (TGA) により、エポキシ含有量の増加に伴い、5 % および 10 % 重量減少温度が低温側へと移動し、残炭率も単独のフィルムより低下することを確認した (Fig. 9)。これは今回用いたエポキシ樹脂が構造中に脂肪族を多量に含んでいるためである。

### 【結論】

高分子量ベンゾオキサジン B-oda とエポキシ樹脂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、PB-oda 単独フィルムよりも柔軟であった。また、エポキシ含有量の増加に伴い、 $T_g$  も向上した。FT-IR 測定の結果から、B-oda とエポキシ樹脂はエーテル結合によって架橋していること、そしてアロイフィルムは PB-oda 単独フィルムよりも分子間水素結合が増加していることが確認された。柔軟なエーテル結合による架橋がアロイフィルムの柔軟性の向上に寄与し、水素結合の増加がアロイフィルムの  $T_g$  の向上に寄与していることが考えられる。

### 【参考文献】

- [1] T. Takeichi, T. Kawauchi, T. Agag, *Polym. J.*, 2008;**40**:1121.
- [2] T. Takeichi, T. Kano, T. Agag, *Polymer*, 2005;**46**:12172.
- [3] H. Ishida, D. J. Allen, *Polymer*, 1996;**37**:4487.
- [4] M. J. Jungman, J. S. Cobb, D. J. Lawier, J. D. sholar, D. L. Patton, *Macromol. Symp.*, 2013;**329**:133.

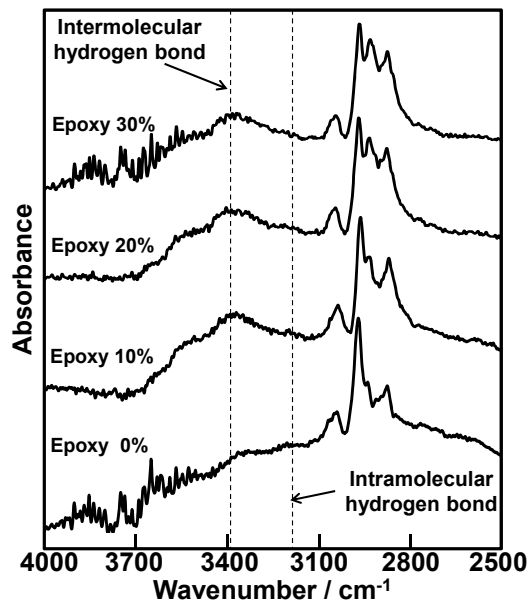


Fig. 8. Comparison of IR of PB-oda/epoxy alloys at cured 240 °C

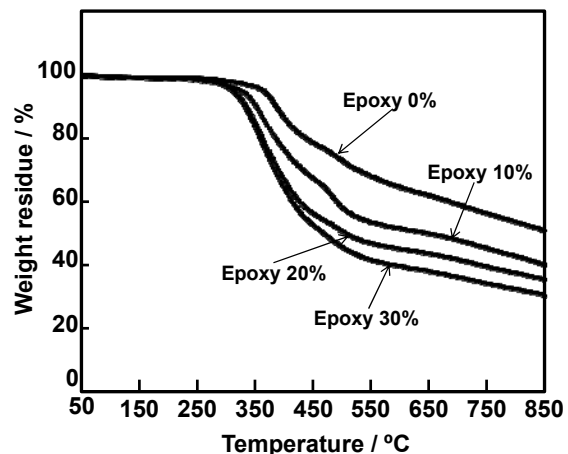


Fig. 9. TGA of PB-oda/epoxy alloy films