

オリゴマー型ベンゾオキサジンおよび耐熱性ポリマーアロイの開発

佐世保工業高等専門学校 専攻科
長崎県工業技術センター 工業材料科
豊橋技術科学大学 環境・生命工学系

○久保 麻美、里見 暢子、古川 信之
市瀬 英明
竹市 力

1. 緒言

ベンゾオキサジン樹脂(以下 BXZ)は、熱開環重合によりネットワークが形成され、寸法安定性、低硬化収縮性、耐熱性、難燃性等の優れた特性を示すことが報告されている¹⁾。しかし、二官能 BXZ 類の熱硬化物は、可撓性に劣ること、300°C付近での熱分解反応による揮発成分の生成等の課題も明らかとなっている²⁾。近年、ジアミン類、ビスフェノール類およびホルムアルデヒドから合成されるオリゴマー系 BXZ が報告されている。本研究では、スペーサーの異なるビスフェノール類を用いたオリゴマー系 BXZ を合成し、そのスペーサーの異なる合成反応および特性に及ぼす効果について検討を行った。また、有機溶剤可溶性を有するポリイミドとのポリマーアロイについても検討し、可撓性を有する耐熱材料が得られることが明らかとなった。

2. 実験

2.1 オリゴマー系 BXZ の合成

オリゴマー系 BXZ(以下 pBXZ)の合成はジアミン類、ビスフェノール類、パラホルムアルデヒドのモル比が 1:1:4 で反応させることにより合成することができる³⁾。そこで、BAPP とスペーサーが異なる 4 種のビスフェノールを用いて反応させ、(図 1)反応物は、炭酸水素ナトリウム水溶液、水、2-プロパノールで洗浄、風乾後、真空乾燥により 4 種の pBXZ(1)~(4)を得た(図 1)。

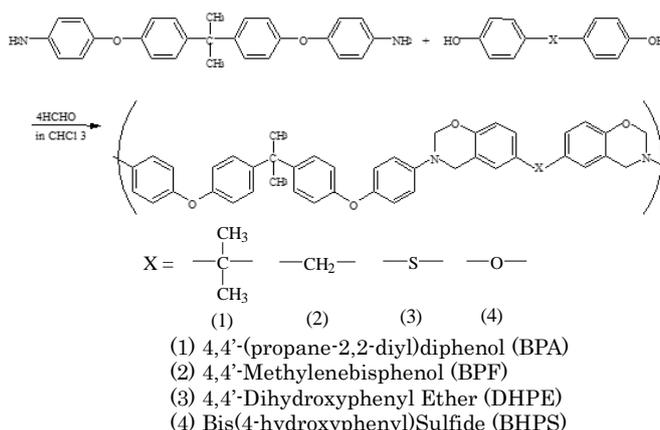


図 1. pBXZ の合成方法及びスペーサーの構造と略称

2.2 フィルムの作成

25wt%に調製した pBXZ のジオキサン溶液をアルミカップに流し込み、80°C-1h、105°C-0.5h、140°C-1h、170°C-1h、200°C-1h、250°C-1h、270°C-1h の熱処理プロセスによって、熱硬化させた pBXZ フィルムを作成した。

2.3 pBXZ/PI 系ポリマーアロイフィルムの作成

pBXZ/PI 溶液を室温下で一昼夜(~12h)、攪拌混合した後、溶液をガラス板上にキャストし、105°C-0.5h、150°C-0.5h、200°C-0.5h、250°C-0.5h、280°C-0.5h の熱処理プロセスによって、pBXZ/PI 系ポリマーアロイフィルムを作成した。(図 2)

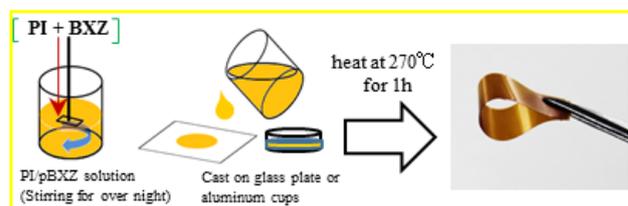


図 2. pBXZ/PI 系ポリマーアロイフィルムの作成方法

3. 結果および考察

3.1 各 pBXZ の分子量とフィルム形成能

各 pBXZ の GPC 測定により得られた重量平均分子量と、それらのフィルム形成能の良否を表 1 に示した。DHPE 系 pBXZ(3)以外は、最終処理温度 140°C(熱硬化前)でもフィルム形成能を有することが明らかとなった。また、BPA 系 pBXZ(1)のフィルム形成における熱処理プロセス(図 3)により、最終処理温度の上昇に伴ってフィルム形成能も向上した。

表 1. 各 pBXZ の重量平均分子量とフィルム形成能

評価項目\試料	BPA	BPF	DHPE	BHPS
Mw	17848	43894	2157	3618
フィルム形成能(140°C)	△	○	×	○
フィルム形成能(270°C)	○	○	×	○

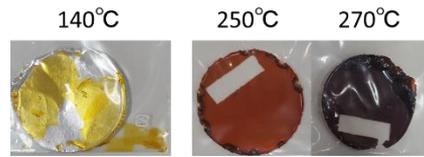


図 3. pBXZ/BPA のフィルム形成における硬化プロセス

3.2 pBXZ の構造解析

pBXZ の ¹H-NMR および 2 次元 NMR(hmqc)測定により、BXZ 環を形成しているメチレン鎖に由来する吸収が観測された。また、4.8ppm にもメチレン基が観測されたが、これはトリアジン構造に由来するものと考えられる。(図 4)

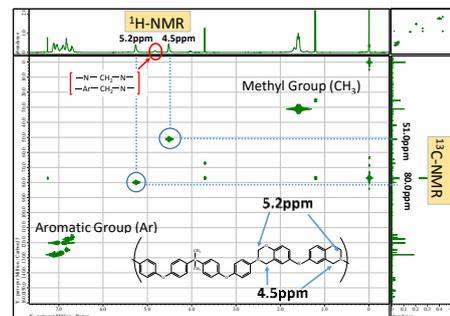


図 4. BPA/BAPP 系 pBXZ の二次元 NMR (hmqc)スペクトル解析結果

3.3 pBXZ の熱的特性

各 pBXZ の硬化体(最終処理温度 270°C)の動的粘弾性測定結果より、各 pBXZ では、ガラス転移温度はいずれも 250°C~255°C で、大きな差異は認められなかった(図 5)。また、TGA 曲線(図 6)より、BPF は重量減少温度、重量残渣率ともに大きくなり、化学的耐熱性に優れていることが明らかとなった。

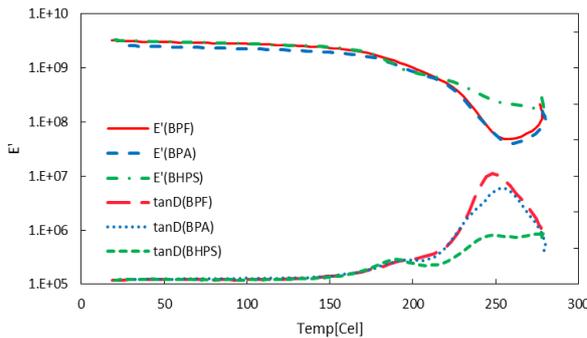


図 5. 各 pBXZ 硬化体の動的粘弾性特性測定結果

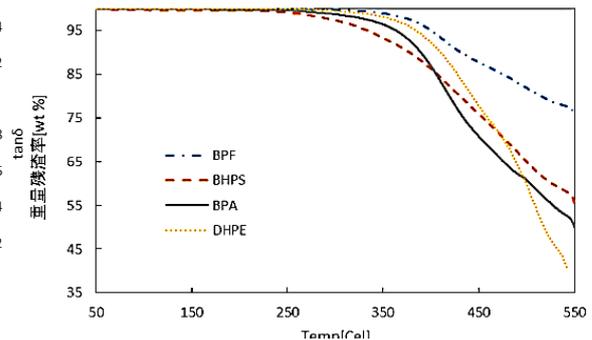


図 6. 各 pBXZ の熱重量分析結果

3.4 pBXZ/PI 系ポリマーアロイ

pBXZ と PI(Tg~300°C)からのポリマーアロイは、組成により両者の相溶性が変化することが推定され、pBXZ 含有率が 40wt%までは相溶性が高い材料となるが、50wt%では相溶性が低くなる傾向が観られた(表 2、図 7、図 8)。ポリマーアロイは、いずれの組成においてもフィルム形成能に優れ、良好な耐熱性(Tg:282°C~284°C、Td5:390°C~404°C)を有する材料となることが明らかとなった(図 9)。

表 2. 各 pBXZ 含有率における Td5、Td10 と 500°Cにおける重量残渣率

試料\化学的熱特性	T _g /wt%	T ₅₀ /wt%	残渣率(500°C)/wt%
PI:BXZ=100:0	-	-	99
PI:BXZ=70:30	404	443	77
PI:BXZ=60:40	395	428	72
PI:BXZ=50:50	390	422	68

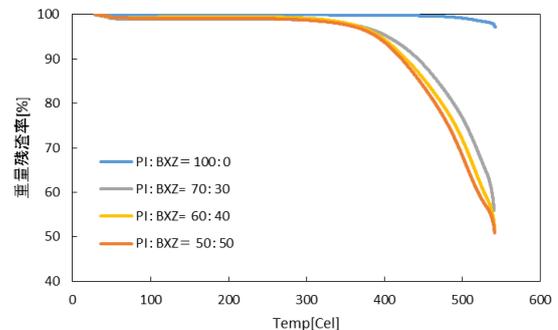


図 7. 各 pBXZ 含有率における重量残渣

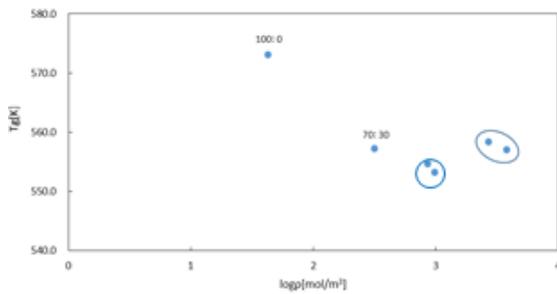


図 8. 架橋密度の対数と T_g の関係

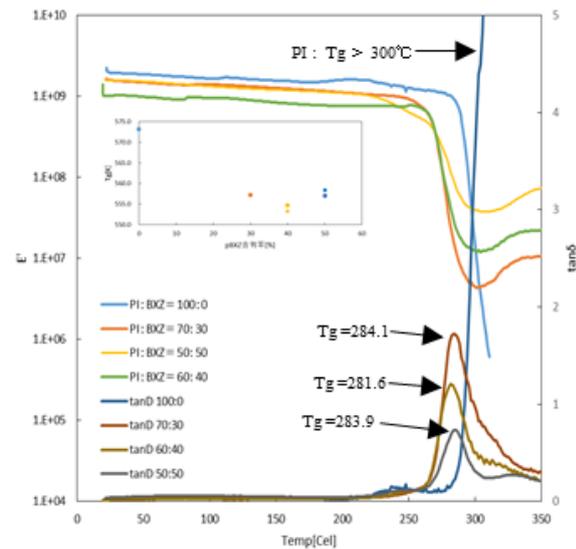


図 9. pBXZ/PI 系ポリマーアロイの硬化後の動的粘弾性測定結果

4. まとめ

新規オリゴマー型ベンゾオキサジン (pBXZ) については、

- 1) DHPE を除いては、最終処理温度 140°C(熱硬化前)でもフィルム形成能があった。
- 2) 熱硬化後(250°C処理)のガラス転移温度(T_g)や熱分解温度(T_{d5})は、スパーサーによる違いは小さく、いずれも高かった。
- 3) いずれのオリゴマー型 BXZ も、熱硬化前($T_g \sim 120^\circ\text{C}$)と比較して、熱硬化後は、 T_g が 100°C以上、上昇($T_g > 240^\circ\text{C}$)した。
- 4) 分子量が大きくなるにしたがって、可撓性が向上する傾向を示した。

新規ポリマーアロイ (pBXZ/PI 系) については、

- 1) オリゴマー型 BXZ と PI から調製した新規ポリマーアロイは、可撓性を有し、熱的特性に優れたフィルム材料となることが明らかとなった。
- 2) ポリマーアロイの組成において、pBXZ 含有率が 40wt%までは相溶性が高い材料となるが、50wt%では相溶性が低くなる傾向があることが明らかとなった。

参考文献

- 1)竹市力、強化プラスチック、Vol.43、No3、p109(1997)
- 2)A.Sudo,R.Kudoh,H.Nakayama,K.Arima and T.Endo,Macromolecules,Vol.41,p9030 (2008)
- 3)T.Takeichi,T.Kano,T.Agag,Polymer,Vol.46, p12172(2005)