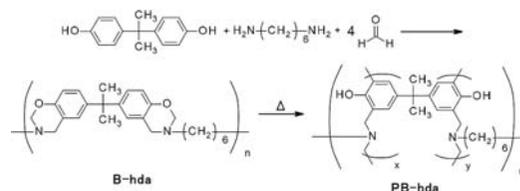


マイクロ波加熱による高分子量 ベンゾオキサジンの合成と その熱硬化物の特性

長谷川 拓 洋

Takuhiro HASEGAWA

物質化学専攻修士課程 1年



Scheme 1 Synthesis of high molecular weight benzoxazine, B-hda and its thermoset.

1. はじめに

2019年9月25日から9月27日に福井大学で開催された第68回高分子討論会に参加し、「マイクロ波加熱による高分子量ベンゾオキサジンの合成とその熱硬化物の特性」というタイトルでポスターによる研究発表を行った。

2. 研究背景

フェノール樹脂の一種であるポリベンゾオキサジンはベンゾオキサジンの開環重合によって得られ、高耐熱性、難燃性、低吸水性、低誘電率などの長所を有する熱硬化性樹脂である。前駆体であるベンゾオキサジンの分子設計の幅が広く、フェノール類、アミン類、ホルムアルデヒドから容易に合成できる点も大きな特徴である。一方、高い重合温度や比較的低いガラス転移温度、やや脆いといった点が短所として挙げられる。竹市らは、フェノール類としてビスフェノール、アミン類としてヘキサメチレンジアミンを用いることで、ポリマー化したベンゾオキサジン（高分子量ベンゾオキサジン）を開発し、その熱硬化物が通常のポリベンゾオキサジンよりも高い可撓性を示し、ガラス転移点も高温化することを報告した。しかしながら、高分子量前駆体の合成はクロロホルム中還流下で5時間の反応時間を要し、一部が不溶化するなどの問題点があった。

本研究では、ビスフェノール A とヘキサメチレンジアミンを原料とする高分子量ベンゾオキサジン合成反応 (Scheme 1) へのマイクロ波加熱の適用可能性を検討し、合成条件による前駆体の構造制御を行った。また、最適化した条件で様々なビスフェノール類とジアミン類を組み合わせた高分子量ベンゾオキサジンの合成も試みた。

ール類とジアミン類を組み合わせた高分子量ベンゾオキサジンの合成も試みた。

3. 実験

ビスフェノール A 0.35 g (1.6 mmol)、ヘキサメチレンジアミン 0.17 g (1.6 mmol)、ホルマリン 0.653 g (ホルムアルデヒド 0.24 g, 8.1 mmol) をクロロホルム 3.8 ml に溶かし、マイクロ波照射により 150℃ で 10 分間加熱した。得られた反応混合物を 2 M NaOH 水溶液で 3 回、蒸留水で 3 回抽出洗浄を行い、有機層を硫酸ナトリウムで乾燥した。無機塩を濾別後、溶媒を減圧下で除去することで目的の B-hda 0.63 g (収率 106%) を得た。得られた B-hda の ¹H NMR 及びサイズ排除クロマトグラフィー (SEC) 測定により、化学構造と分子量をそれぞれ評価した。

4. 結果と考察

一般的な合成手法であるオイルバス加熱では、クロロホルムまたはジオキサランが溶媒として用いられる。いずれの溶媒でも還流条件下で数時間の加熱が必要となり、一部が不溶化するため収率が低下することが報告されている。一方、150℃、10 分のマイクロ波加熱では、不溶化することなく B-hda が定量的に合成できた。得られた B-hda の ¹H NMR スペクトルでは、オキサジン環のメチレンに由来するシグナルが 3.92 ppm と 4.81 ppm に観測された (Figure 1)。これらの積分値から算出された閉環率は 99.6% となり、オイルバス加熱で得られたものよりも高い値であった (オイルバス加熱での閉環率

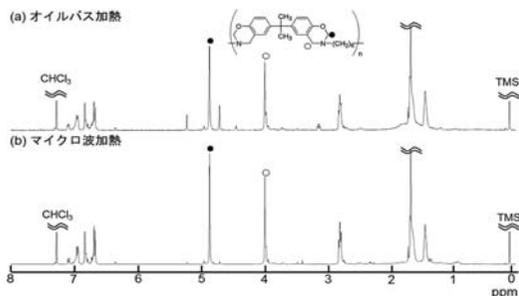


Figure 1 ^1H NMR spectra of B-hda obtained by oil bath heating (a) and microwave heating (b) (CDCl_3 , r.t.).

97.3%). また、SEC 測定により求めた B-hda のポリスチレン換算重量平均分子量 (M_w) は 6400 であり、オイルバス加熱のものよりも若干高かった (Figure 2). さらに、マイクロ波加熱の条件検討を行うことで、 M_w で 1 万を超える高分子量ベンゾオキサジンを得ることに成功した. また、別の原料を用いてそれぞれ適切な条件で合成された高分子量前駆体も、 M_w が 5000 から 13000 程度になった.

さらに、合成温度、ホルムアルデヒドの添加量、反応濃度などの条件を系統的に変更し、反応の最適化を行った. その結果、10 分という短時間のマイクロ波加熱でも、高分子量 (10000~28000) かつ高閉環率 (~100%) の B-hda を高収率 (~100%) で得ることが可能となった.

最適化したマイクロ波加熱条件で種々の高分子量前駆体の合成を行った. フェノール類としてピフェノール (B)、ビスフェノール (BP) およびオキシ

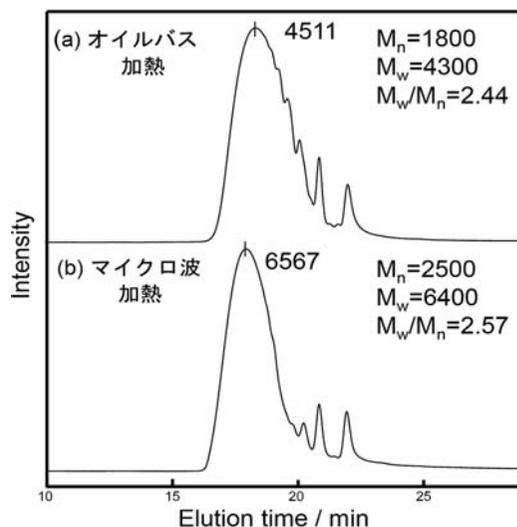


Figure 2 SEC curves of B-hda obtained by oil bath heating (a) and microwave heating (b).

ジフェノール (ODP) を用いた場合、ヘキサメチレンジアミン (hda) またはオキジアニン (ODA) のいずれのアミンとの組み合わせでも可溶性の高分子量前駆体を高収率で得ることに成功した.

5. おわりに

今回の発表では、他大学の先生方から貴重なご意見を多数いただき、大変勉強になった. また、他大学でどのような研究をしているかを垣間見ることができたことも貴重な経験となった. 今後の研究活動に活かしていきたいと思う.