

第 68 回高分子討論会に参加して

高 原 凌

Ryo TAKAHARA

物質化学専攻修士課程 1年

1. はじめに

私は 2019 年 9 月 25 日～27 日に福井大学 文京キャンパスで開催された第 68 回高分子討論会に参加し、「メタ位にリン酸エステル骨格を導入したベンゾオキサジンの合成とその熱硬化物の特性」という題目でポスター発表を行った。

2. 研究背景

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で得られる新規なフェノール樹脂である。重合触媒が不要、寸法安定性に優れる、低吸水性などの特徴があり、精密機械部品や FRP マトリックス樹脂などとしての利用が期待されている。製品化においては、材料の不燃化・難燃化は必須であり、ポリベンゾオキサジンにおいてもリン系及びハロゲン系難燃剤の添加が検討されている。そこで本研究では、レゾルシノールを用いてメタ位にリン酸エステル骨格を導入したベンゾオキサジンを新規に合成し、その熱硬化物の難燃性について検討した。

3. 実験方法

まず、塩化アルミニウムを触媒として、塩化ホスホリルに対してフェノール 2 当量と、レゾルシノール 1 当量のエステル化を行い、フェノール骨格を 1 つ有するリン酸エステル DPRP を合成した。次いで、DPRP、アニリン、ホルマリン (37 wt%) を 120°C で 30 分間攪拌し、レゾルシノール骨格をベ



図 1 リン酸エステル骨格を有するポリベンゾオキサジンの合成

ンゾオキサジンへと変換した。反応混合物をクロロホルムに溶解させ、2 N 水酸化ナトリウム水溶液及び蒸留水で抽出洗浄し、減圧乾燥により溶媒を除去することで目的のメタ位にリン酸エステル骨格を導入したベンゾオキサジンモノマー DPRP-a を得た。

DPRP-a の THF 溶液をシラン処理したガラス板にキャストし、60°C で 16 h、100°C、160°C、200°C で各 1 h の熱処理により開環重合を行い、ポリベンゾオキサジン (PDPRP-a) フィルムを得た。

4. 結果と考察

得られた DPRP-a の ¹H NMR 測定では、4.65 ppm と 5.47 ppm、及び 4.39 ppm と 5.40 ppm にオキサジン環メチレンに由来するシグナルが 2 対観測された (図 2 a)。カラムクロマトグラフィーによる分離を行ったところ、2 種類の異性体の存在が確認された (図 2 b, c)。

DPRP-a の示差走査熱量計測定 (DSC) を行い、その重合挙動を調べた。オキサジン環の開環に伴う発熱がピーク温度 223°C に見られ、その ΔH は 50.1 kJ/mol であった (図 3)。ビスフェノール A から得られる典型的なベンゾオキサジン B-a と比較すると、重合温度は約 20°C 低温化していることが分かった。DPRP-a の THF 溶液をガラス基板にキャストし、200°C まで段階的に熱処理を行った。熱処理前の DPRP-a の IR スペクトルには、950 cm⁻¹、1237 cm⁻¹ にオキサジン環由来の吸収が見られたが、熱処理の進行に伴い、これらの吸収が減少し、熱処理 200°C 終了後には消失していることを確認した。

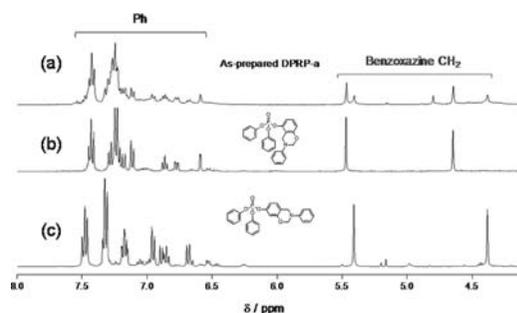


図 2 DPRP-a (a) 及び異性体 (b) (c) の ¹H NMR

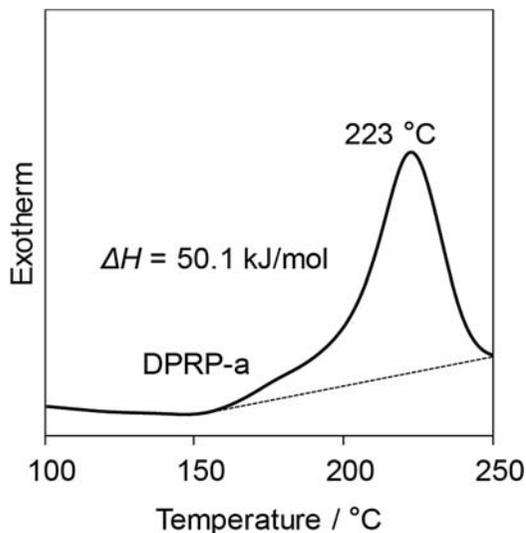


図3 DPRP-a の DSC による重合能の確認 (rate : 10°C/min)

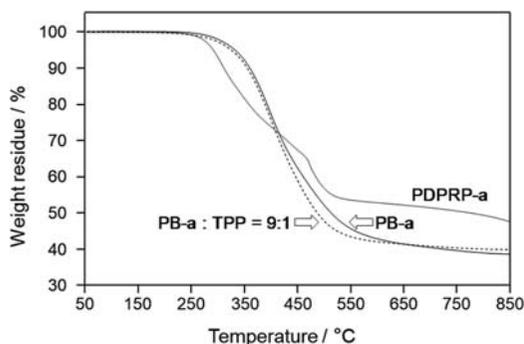


図4 PDPRP-a, PB-a 及び PB-a にリン系難燃剤を添加した時の TGA 曲線 (N₂ 下, rate : 20°C/min)

200°C の熱処理により得られた PDPRP-a フィルムの化学的耐熱性を熱重量分析 (TGA) によって

表1 PDPRP-a, PB-a 及び PB-a にリン系難燃剤を添加した時の TGA 曲線のデータ

	P content	T _{ds}	Weight residue	LOI*
	wt%	°C	at 850 °C	
PB-a	0	327	38	32.7
PB-a : TPP = 9:1	6.9	327	40	33.5
PDPRP-a	6.7	290	47	36.3

評価した (図4)。比較のため、典型的なポリベンゾオキサジン PB-a, ならびに PB-a にトリフェニルリン酸 (TPP) を 10 wt% 添加した PB-a (リン含量 6.9 wt%) についても TGA 測定を行った。TPP を添加しても PB-a の熱分解には大きな変化は見られず、5% 分解温度 (T_{ds}) は 327°C、850°C における残炭率は約 40% であった。一方、PDPRP-a フィルムでは、T_{ds} は 290°C に低温化し、残炭率は 47% まで向上した。この残炭率から算出した限界酸素指数 (LOI) は 36.3 であった。T_{ds} の低温化はリン酸エステルの難燃化機構初期に相当する被膜形成のためと考えられ、導入リン酸エステル骨格が難燃化剤として機能していることを示唆している。

5. おわりに

本研究のポスター発表を通して、多くの方に質問や意見を頂くことができ、今後の自分の研究に関する知識を得ることができました。また、鋭い指摘を受けたことで、研究への理解がまだまだであることを改めて感じる事ができたため、今後もさらに理解を深めるとともに、研究に励んでいきたいと思えます。