

## 第 69 回高分子討論会に参加して

芝塚 太一  
Taichi SHIBATSUKA  
物質化学専攻修士課程 1年

### 1. はじめに

2020年9月16日から18日の3日間、コロナ禍のためオンライン上で開催された「第69回高分子討論会」に参加した。今回、私は、「多官能フェノールと種々のアミンから得られたポリベンゾオキサジンの特性」というタイトルでポスター発表を行った。

### 2. 研究内容

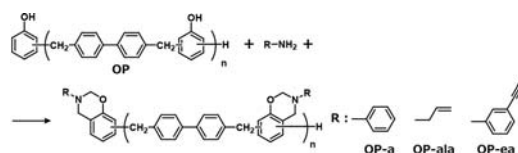
#### 2.1 研究背景

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る熱硬化性樹脂であり、耐熱性及び耐薬品性に優れ、低誘電率かつ低吸水性といった特徴を持つ。また、モノマーであるベンゾオキサジンがフェノール、アミン、ホルムアルデヒドから容易に合成できることから、分子設計の自由度も高い。しかし、熱硬化性樹脂であることから脆く、ビスフェノール A とアニリンから得られる典型的なポリベンゾオキサジンの PB-a のガラス転移温度 ( $T_g$ ) が 160°C 程度であるといったことから韌性の向上と更なる耐熱性の向上が求められている。そこで、私達は工業的にも使われている主鎖にビフェニル骨格を持つ他官能フェノール OP と架橋性官能基を持つアミン類を用いて多官能ベンゾオキサジンを合成し、得られる熱硬化物の特性を調べた。

#### 2.2 実験操作

OP, アニリン, ホルムアルデヒドを 120°C で 30 分間加熱攪拌した。反応混合物をクロロホルムに溶解させ、水酸化ナトリウム水溶液で抽出操作により洗浄した後、中性になるまで蒸留水で洗浄した。有機層を硫酸ナトリウムで乾燥後、無機塩を濾別し

た。溶媒を取り除いた後、室温減圧下で 24 時間乾燥することで、黄白色粉末の OP-a を収率 84% で得た。同様に、アミン類にアリルアミン及び 3-エチルアニリンを用いて OP-ala, OP-ea をそれぞれ合成した (Scheme 1) 合成したベンゾオキサジンの THF 溶液をガラス板にキャストし、60°C で 8 時間乾燥させた後、240°C まで段階的に熱処理することでポリベンゾオキサジンフィルム (POP-a, POP-ala, POP-ea) を作製した。



Scheme 1 Synthetic route of OP, OP-a, OP-ala, and OP-ea

#### 2.3 結果と考察

Figure 1 に合成したベンゾオキサジンの  $^1\text{H}$  NMR スペクトルを示している。特徴的なオキサジン環メチレンのシグナルが、OP-a では 4.58 と 5.32 ppm に、OP-ala では 3.95 と 4.83 ppm, OP-ea では 4.63 と 5.53 ppm に観測された。

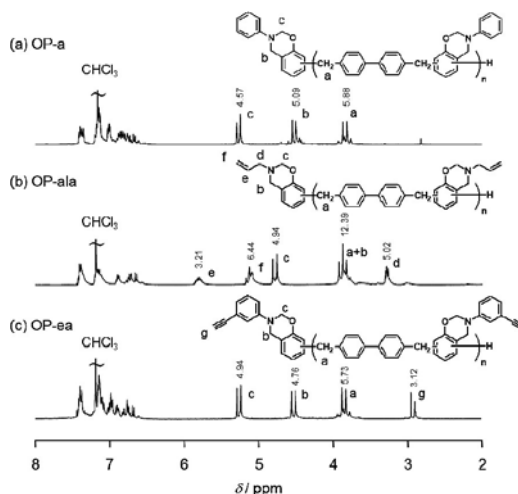


Figure 1  $^1\text{H}$  NMR spectra of (a) OP-a, (b) OP-ala, and (c) OP-ea measured in  $\text{CDCl}_3$  at 25°C

熱硬化挙動を示差走査熱量計 (DSC) 測定により

調べた (Figure 2). OP-a では 192°C からベンゾオキサジンの開環重合による発熱が見られ、そのピーク温度は 241°C であった. OP-ala では二峰性の発熱挙動を示し、低温側の発熱はベンゾオキサジン、高温側がアリアル基の重合に対応するものと考えられる. 一方、OP-ea では、単峰性であったことから、ベンゾオキサジンの開環とほぼ同じ温度域でエチニル基の重合が起こったことが示唆された.

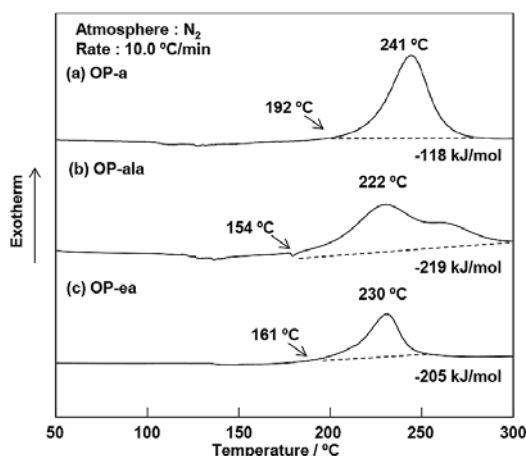


Figure 2 DSC curves of a) OP-a, b) OP-ala, and c) OP-ea

OP-a, OP-ala 及び OP-ea のキャストフィルムを 240°C まで段階的に熱処理した. Figure 3 に得られた熱硬化フィルムの写真を示している. 典型的なポリベンゾオキサジン PB-a フィルムと比較して、架橋性官能基を導入したものであっても、OP から得られたポリベンゾオキサジンフィルムはいずれも柔軟であった.

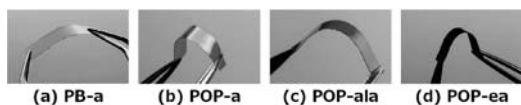


Figure 3 Photographs of (a) PB-a, (b) POP-a, (c) POP-ala, and (d) POP-ea films (30 mm × 5 mm × ca. 100 μm)

さらに、得られたフィルムの熱物性を熱重量測定 (TGA) によって調べた (Figure 4). 典型的なポリベンゾオキサジン PB-a の 5% 重量減少温度  $T_{5\%}$  は 305°C であるのに対して、POP-a の  $T_{5\%}$  は 350°C であり、OP を原料とすることで  $T_{5\%}$  が向上したことがわかる. また、架橋性官能基を導入した POP-ala, POP-ea の  $T_5$  はそれぞれ 363°C と 413°C となり、高い熱安定性を有していることが示唆される.

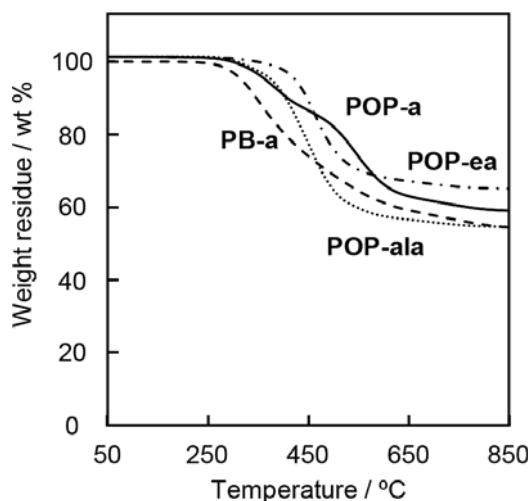


Figure 4 TGA curves of PB-a, POP-a, POP-ala, and POP-ea measured under an argon atmosphere at a heating rate of 5°C min<sup>-1</sup>

### 3. おわりに

オンライン上での開催ではあったが、学会という場で発表することができたのは、研究活動を行う上で大変有意義な経験となった. この経験を今後の研究活動に活かしていきたい.