

## 第 71 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 2年

### 1. はじめに

2022年9月5日から7日の3日間、北海道大学札幌キャンパスで開催された「第71回高分子討論会」に参加し、「多官能フェノールを原料としたポリベンゾオキサジンの高耐熱化ならびに強靱化」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環状オキサジン骨格を持つ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る。耐熱性及び耐薬品性に優れていることに加え、低誘電率かつ低吸水性といった他の樹脂では見られない特徴もあることから、様々な用途展開が期待されている。モノマーの原料になるフェノール類とアミン類は工業的にも種類が豊富であるため、目的に応じて分子設計したポリベンゾオキサジンを開発することが可能である。我々はこれまでに、エポキシ樹脂の硬化剤として利用されている多官能フェノール OP とアニリンから新規のベンゾオキサジン OP-a を開発し、その熱硬化物 POP-a が強靱かつ優れた熱特性をもつことを報告した。本研究では、多官能フェノール OP を原料としたポリベンゾオキサジンのさらなる高性能化を目指し、①架橋性官能基の導入及び②ビスマレイミド (BMI) との複合化について検討した (Fig. 1)。

#### 2.2 実験操作

OP, プロピルアミン, ホルムアルデヒドをクロロホルム中で 150°C, 10 分間マイクロ波加熱を行い, 黄白色粉末の OP-p を収率 67% で得た。同様に, アミン類にアリルアミン, 3-エチニルアニリン

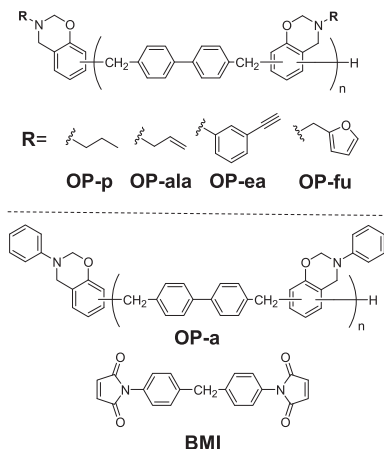


Fig. 1 Chemical structures of OP-p, OP-ala, OP-ea, OP-fu, OP-a and BMI.

およびフルフリルアミンを用いて OP-ala, OP-ea, OP-fu をそれぞれ合成した。得られたベンゾオキサジンの 17 wt% THF 溶液をガラス板にキャストし, 60°C で 12 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-p, POP-ala, POP-ea, POP-fu) を作製した。また, OP-a と BMI のジオキサジン溶液を同様に熱処理することでポリマーアロイフィルムを得た。

#### 2.3 結果と考察

##### ① 架橋性官能基の導入

アリル基, アセチル基, フルフリル基を有するアミンを原料とすることで架橋性官能基を導入したベンゾオキサジンを合成した。また, プロピル基を導入したものも比較のため合成した。得られた各ベンゾオキサジンの示差走査熱量計 (DSC) 測定を行い, その重合挙動を調べたところ, ベンゾオキサジンの開環による発熱に加え, 架橋性官能基の重合による発熱が観測された。各前駆体のキャストフィルムを 240°C まで段階的に熱処理したところ, 架橋性官能基を導入したにもかかわらず, いずれの熱硬化フィルムも曲げることができるほどの靱性を有していた (Fig. 2 a)。各フィルムの動的粘弾性測定 (DMA) により  $\tan \delta$  から決定したガラス転移温度 ( $T_g$ ) は, POP-p では 200°C であるのに対して,

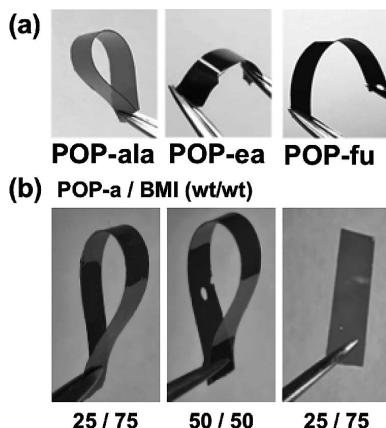


Fig. 2 Photographs of POP-p POP-ala, POP-ea, and POP-fu films (a) and POP-a/BMI alloy films (b) after curing.

POP-ala, POP-ea, POP-fu の  $T_g$  は、それぞれ 289°C, 272°C, 269°C と大きく向上していた (Fig. 3 a). さらに各熱硬化物の熱分解温度を熱重量測定 (TGA) により調べた. 架橋性官能基を導入していない POP-p の 5% 重量減少温度 ( $T_{d5}$ ) は 349°C であるのに対し, POP-ala, POP-ea, POP-fu の  $T_{d5}$  はそれぞれ 382°C, 431°C, 360°C となり, 化学的耐熱性も向上していることがわかった. 850°C でのチャー収率も POP-p は 42% であるのに対し, POP-ea では 59%, POP-fu では 68% にまで向上していた.

## ② BMI との複合化

BMI 質量比を 25, 50, 75 wt% と変化させて OP-p と混合して熱処理したところ, いずれの混合比でもマクロナ相分離は見られず, 褐色透明な熱硬化フィルムが得られた (Fig. 2 b). BMI 単独フィルムは非常に脆く, 曲げると簡単に割れてしまうが, アロイフィルムは曲げることが可能なほどの韌性を有していた. DMA から求めた  $T_g$  ( $\tan \delta$ ) は, BMI 含量が増加するに従い高温側にシフトし, BMI 含量 75

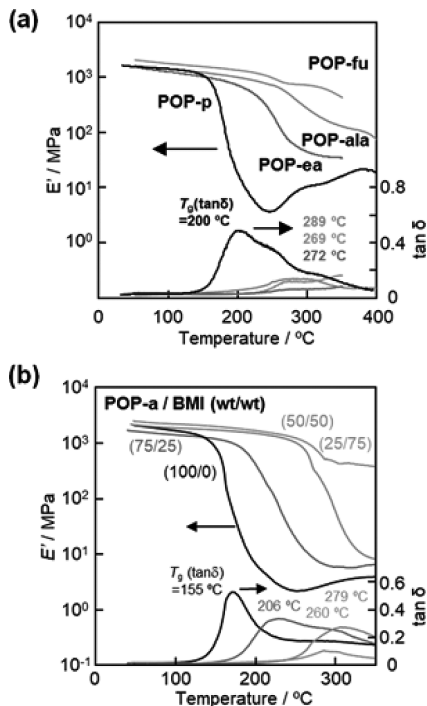


Fig. 3 DMA of POP-p POP-ala, POP-ea, and POP-fu films (a) and POP-a/BMI alloy films (b).

wt% フィルムでは 260°C にまで向上した (Fig. 3 b). TGA においても, BMI 含量の増加に伴い  $T_{d5}$  の高温側シフトが見られ, BMI 含量 75 wt% の  $T_{d5}$  は 505°C となり, 850°C におけるチャー収率も 56% と高い値を示した.

## 3. おわりに

ポスターの掲示時間を含め 100 分間という限られた時間の中ではあったが, 企業の方や他大学の先生方を含む 10 名以上の方とディスカッションをすることができた. 異なる視点からの鋭い指摘や質問をいくつもいただいた. 今回の経験を活かし, 今後も研究活動に邁進していきたい.