

第 71 回高分子討論会に参加して

岡部 瑞樹

Mizuki OKABE

物質化学専攻修士課程 2022 年度修了

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」に参加した。今回、私は、「アミノフェノール類を原料とした高分子量ベンゾオキサジンのマイクロ波加熱による迅速合成」というタイトルでポスター発表を行った。

2. 研究内容

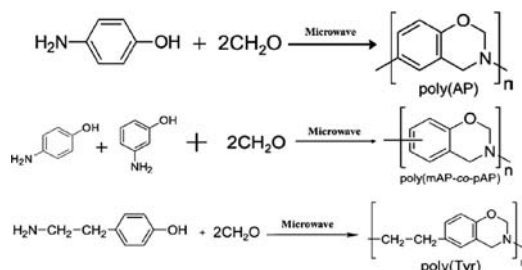
2.1 研究背景

ポリベンゾオキサジンは環状モノマーであるベンゾオキサジンの開環重合で得られる熱硬化性樹脂であり、精密部品、FRP マトリックス樹脂、プリント基板などとして利用されている。さらなる広範な用途展開が期待されており、市場からは可撓性の向上や、さらなるガラス転移点 (T_g) の向上が望まれている。韌性と耐熱性を両立させた高性能ポリベンゾオキサジンの例として、高分子量ベンゾオキサジンが挙げられる。しかしながら、本手法では、ビスフェノールとジアミンとを正確に等モルで混合する必要があるのに加え、有機溶媒中還流下で数時間の反応時間を要する。また、反応中の不溶物が生成するなどの問題点もあった。そこで本研究では、アミノフェノール等のフェノール性水酸基とアミノ基の両方を分子骨格に有する分子群を原料とした AB タイプ高分子量ベンゾオキサジンの合成について、マイクロ波加熱の適用可能性について検討した。

2.2 実験操作

p-アミノフェノールとホルムアルデヒドをジオキサン中、150°C で 10 分間マイクロ波加熱を行った。反応混合物をクロロホルムに溶解させ、炭酸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、茶白色粉末の poly(AP) を得た。同様に、*p*-アミノフェノールと *m*-アミノフェノールを用いて共重合体の poly(mAP-co-pAP) を合成、チラミンを用いて poly(Tyr) をそれぞれ合成した (Scheme 1)。合成したベンゾオキサジンの溶液をガラス板にキャストし、100°C で 24 時間乾燥させた後、250°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 (Ppoly(mAP-co-pAP), Ppoly(Tyr)) を作製した。



Scheme 1 Synthetic route of poly (AP), poly (mAP-co-pAP), and poly (Tyr).

2.3 結果と考察

p-アミノフェノールを原料として合成を行った poly(AP) の収率は 89% で得られたものの、閉環率は 58%, M_n 700 と低い結果となった。

p-アミノフェノールと *m*-アミノフェノールを用いて共重合体の poly(mAP-co-pAP) を合成し、その合成条件の検討を行った。その結果を Table 1 に示す。共重合体にすることで閉環率、分子量が大幅に向上した。

Temp. °C	Concentration wt%	Yield %	M_n^b		Ratio of cyclic structure ^c %
			M_n^b	M_w^b	
170	9	62	700	1.57	76
170	11	73	1000	1.74	88
170	14	62	1100	1.97	96
170	16	70	1300	2.17	97
160	16	80	1400	1.85	91
180	16	90	1000	1.77	94
190	16	91	1700	2.48	90

^a *p*-Aminophenol 0.45 g (4 mmol), *m*-Aminophenol 0.45 g (4 mmol), paraformaldehyde 0.96 g (32 mmol). ^b Determined by SEC using PSt standards for the calibration. ^c Determined by ¹H NMR.

Table 1 Synthesis of poly (mAP-co-pAP) in dioxane by microwave heating for 10 min.^a

チラミンを用いて poly(Tyr) を合成し、その合成条件の検討を行った。その結果を Table 2 に示す。高収率かつ高閉環率の poly(Tyr) の合成に成功した。

Solvent	Temp °C	Concentration wt%	Yield ^b		Mn ^c	Mw ^c	Ratio of cyclic structure ^d	
			%	%			%	%
THF	150	10	34	0	1100	1.77		98
Dioxane	150	10	90	0	900	1.54		96
DMF	150	10	36	0	1100	1.21		89
Chloroform	120	10	51	10	3100	1.65		91
	180	10	0 ^e	100	3900	2.16		98
	150	5	70	0	2600	1.47		81
	150	8	85	0	3000	1.57		91
	150	10	100	0	3700	1.75		98
	150	12	100	0	4300	1.95		89
	150	15	100	0	2900	3.03		87

^a Tyramine 0.55 g (4 mmol), paraformaldehyde 0.33 g (11 mmol). ^b Yield of soluble part. ^c Determined by SEC using PSt standards for the calibration. ^d Determined by ¹H NMR. ^e Insoluble compound was precipitated.

Table 2 Synthesis of poly(Tyr) in several solvents by microwave heating for 10 min.^a

熱硬化挙動を示差走査熱量計 (DSC) 測定により調べた (Figure 1)。B-a と比較して重合開始温度が低くなっていた。また、開環重合による発熱は B-a に比べ、広幅化した。

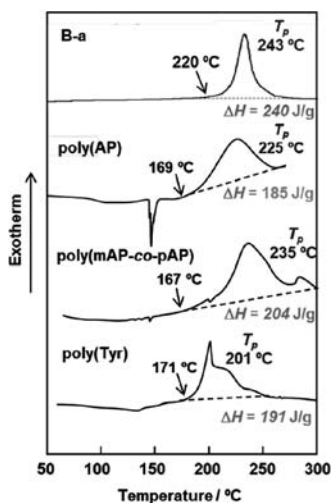


Figure 1 DSC curves of a) OP-a, b) OP-ala, and c) OP-ea.

キャスト法により、自己支持性のある前駆体フィルムが得られ、これを 250°C まで段階的に熱処理することで褐色透明なポリベンゾオキサジン (Ppoly (mAP-co-pAP), Ppoly (Tyr)) フィルムが得られた。Figure 2 に得られた前駆体フィルム及び熱硬化フィルムの写真を示している。

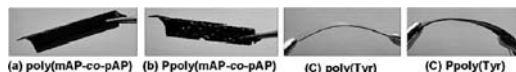


Figure 2 Photographs of (a) poly (mAP-co-pAP), (b) Ppoly (mAP-co-pAP), (c) poly (Tyr), and (d) Ppoly (Tyr) films.

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 3)。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_{d5} は 308°C であるのに対して、Ppoly (mAP-co-pAP) の T_{d5} は 343°C であり、 T_{d5} が向上したことがわかる。

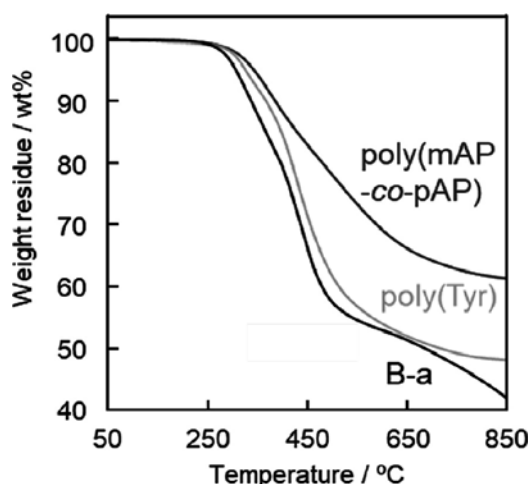


Figure 3 TGA curves of B-a, poly (mAP-co-pAP), and poly (Tyr) measured under an argon atmosphere at a heating rate of 5°C min⁻¹.

3. おわりに

オンラインでの発表しか行ったことがありませんでしたが、はじめて対面形式で学会発表を行うことができました。オンラインでは感じることはできなかった雰囲気や緊張感を直に感じることができ、とても良い経験となりました。この経験を今後の研究活動に活かしていきたいと思います。