

第 71 回高分子討論会に参加して

吉 本 佳奈子

Kanako YOSHIMOTO

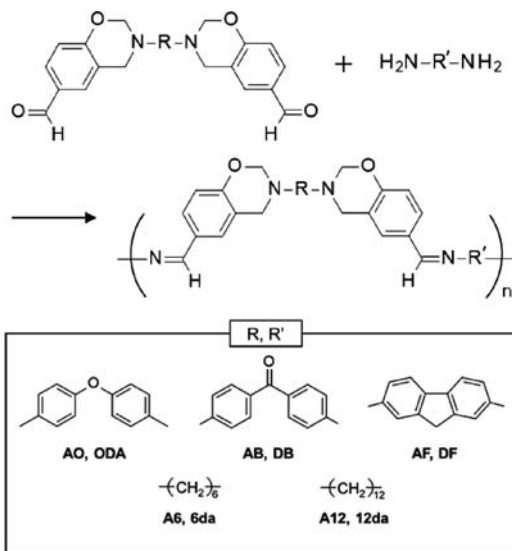
物質化学専攻修士課程 2022 年度修了

1. はじめに

私は 2022 年 9 月 5 日～7 日に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、「アゾメチン形成反応を利用した種々の高分子量ベンゾオキサジンの合成とその熱硬化物の化学構造－物性相関」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開環重合によって得られる熱硬化性樹脂である。難燃性や絶縁性、耐水性に優れているだけでなく、原料のフェノール類やアミン類が豊富に存在することからテラーメイドな分子設計が可能な点も長所として挙げられる。我々はこれまでに、アルデヒド基を有するベンゾオキサジンとジアミンとの反応により主鎖にアゾメチン骨格を有する高分子量ベンゾオキサジン（ポリマー型ベンゾオキサジン）を合成し、その熱硬化物が高い耐熱性および靱性を有していることを報告した。本研究では、ベンゾオキサジン骨格を有するジアルデヒドを新規に合成した。これらジアルデヒドと種々のジアミンとを組み合わせることで、様々なアゾメチン含有高分子量前駆体を合成し（Scheme 1）、その熱硬化物の化学構造と物性の相関について調査した。



Scheme 1 Synthesis of benzoxazine-containing polyazomethine.

3. 実験方法

ベンゾオキサジン含有ジアルデヒドはパラホルムアルデヒドを用いたマンニッヒ反応を、p-ヒドロキシベンズアルデヒドと種々のジアミンを原料として行い合成した。得られたベンゾオキサジン含有ジアルデヒドと種々のジアミンとを DMAc 中室温で一晩攪拌し、前駆体溶液を調製した。1H NMR 測定より求めた官能基消費率は、例えば AO-ODA で約 50% であり、IR 測定でもアルデヒド由来のカルボニルの吸収が観測された。この DMAc 溶液をシラン処理したガラス板にキャストし、50℃ で 10 時間乾燥させ前駆体フィルムを得た。この段階での IR 測定では、いずれのフィルムもカルボニルの吸収が消失しており、イミン形成反応が定量的に進行したことが示唆された。送風乾燥機で 240℃ 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を得た。

4. 結果と考察

合成したベンゾオキサジン含有ジアルデヒドと種々のジアミンとを混合して調整した DMAc 溶液

をキャストし、50℃で減圧乾燥させることで得られた前駆体フィルムは、いずれも自己支持性があり (Figure 1), フィルム形成には十分な分子量にまで重合が進行していたことがわかった. 柔軟な骨格を有するジアルデヒドである AO, A6 及び A12 を用いた場合には、いずれのジアミンとの組み合わせでも柔軟であったが、剛直な AF では前駆体であっても脆いフィルムとなった. しかし興味深いことに、ジアルデヒドに AB を用いた場合には柔軟なフィルムが得られた. 得られた前駆体フィルムを 240℃まで段階的に熱処理することで作製したポリベンゾオキサジンフィルムでは、AO, A6, A12 及び AB からのものは比較的高い柔軟性を示し、剛直なジアミンである DF を用いても曲げられる程度の可撓性を有していた (Figure 1). PAO-ODA 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、典型的なポリベンゾオキサジン PB-a では 172℃ であるのに対し、290℃ と大きく向上していた (Figure 2). 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. 剛直な構造を導入した PAO-ODA, PAO-DF, PAO-DF の 5% 重量減少温度 (T_{d5}) はそれぞれ 379℃, 383℃, 362℃ であるのに対し、柔軟な構造を導入した PAO-6da, PAO-12da の T_{d5} はそれぞれ 338℃, 291℃ となり、剛直な構造を持つ熱硬化物は化学的耐熱性が向上していた (Figure 3).

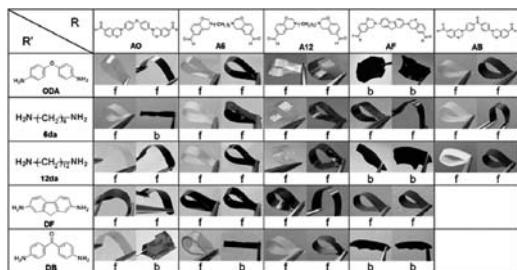


Figure 1 Photograph of polybenzoxazine films before (left) and after (right) curing. (f: flexible, b: brittle)

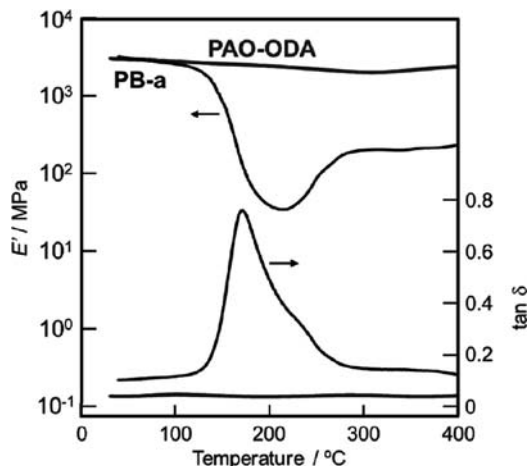


Figure 2 DMA of PB-a and PAO-ODA films.

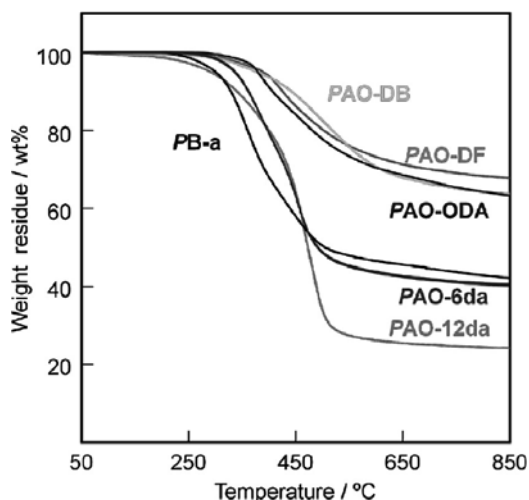


Figure 3 TGA of PB-a, PAO-ODA, PAO-6da, PAO-12da, PAO-DF, and PAO-DB films.

5. おわりに

研究のポスター発表を通して、多くの方から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見を深めることができました. また、鋭いご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痛感しました. 今後もさらに研究活動に励んでいきたいと思います.