ベンゾオキサジン系耐熱性ネットワークポリマー

高橋 昭雄*

Heat Resistant Network Polymers Based on Benzoxazine

Akio TAKAHASHI*

* 横浜国立大学 (〒240-8501 横浜市保土ヶ谷区常盤台 79-5)

* Yokohama National University (79-5, Tokiwadai, Hodogaya-ku, Yokohama, Kanagawa 240-8501)

1. はじめに

ベンゾオキサジンの開環重合によりフェノール性水酸基を生成するポリベンゾオキサジンは、新規フェノール樹脂として注目されている。ポリベンゾオキサジンは従来のフェノール樹脂と同等の耐熱性、難燃性、電気特性だけでなく、分子設計の自由度が高い、副生成物を発生しない、高い寸法安定性を持つ、低熱膨張率であるなど、多くの特徴を有する。従来のフェノール樹脂のフェノールはメチレン骨格($-\text{CH}_2-$)で結合しているのに対し、ポリベンゾオキサジンのフェノール性水酸基はマンニッヒ塩基($-\text{CH}_2-\text{N(R)}-\text{CH}_2-$)で結合しているため架橋点間距離が長く靱性向上にも有利である¹⁾。また、分子間・分子内で生じる水素結合による物理的架橋がセグメントの流動性を抑制しているために、ポリベンゾオキサジンは一般的な熱硬化性樹脂に比べ架橋密度が低いにも関わらず、ガラス状態における高い弾性率と高いTgを有する²⁾。以上の特徴から、電子材料、接着剤、構造材料など、エポキシ樹脂を代替する材料としての利用が期待されている^{3,4)}。しかし、ポリベンゾオキサジンはTgを越えたところで可塑的な挙動を示すことや、重合硬化条件の低減などが課題となっており、さらなる耐熱性の向上も求められている。

ベンゾオキサジンの開環重合により生じたフェノール性水酸基をエポキシ基と反応させることにより、低い熱膨張率(CTE)の新規熱硬化性樹脂を得る可能性が検討された(Fig. 1)。エポキシ樹脂との反応による架橋構造で熱可塑的挙動が消失して、さらに高いTgを有するネットワークポリマーが得られる⁵⁾。

さらに、ベンゾオキサジンによるビスマレイミドの変性が試みられた。ポリベンゾオキサジンのフェノール性水酸基はマンニッヒ塩基の影響により反応性が高くビスマレイミドの二重結合の重合を促進することが確認された。200°C、4時間の加熱で300°Cを超えるガラス転移温度(Tg)を示すネットワークポリマーが得られている⁶⁾。

改質剤コポリマーのラジカル重合によるポリベンゾオキサジンの強化も試みられた。ベンゾオキサジンの開環重合の際に、同時に改質剤モノマーであるフェニルマレイミドとスチレンのラジカル共重合を行う方法である。フェノール基への連鎖移動により改質剤の重合が阻害されるポリベンゾオキサジン特有の問題を解決するために少量のエポキシ樹脂中で改質剤を重合した後、ベンゾオキサジンの重合系に添加する。また、改質剤モノマーの溶解度パラメータ[†](SP値)に着目し、ベンゾオキサジン存在下でも改質剤モノマーがラジカル重合する方法も見出され強化

Fig. 1 Reaction of polybenzoxazine with epoxy resin

に成功している⁷⁾。順次、ポイントを記載して概説とした。

2. エポキシ変性ポリベンゾオキサジン

Fig. 2 の 2 種類のベンゾオキサジン 3,3'-(メチレン-1,4-ジフェニレン)ビス (3,4-ジヒドロ-2H-1,3-ベンゾオキサジン) (Pd), 2,2-ビス (3,4-ジヒドロ-2H-3-フェニル-1,3-ベンゾオキサジン) (Fa) をそれぞれ単独で硬化して得られた硬化物の物性を Table 1 にまとめて示す。PFa と比較すると、PPd は機械的特性・熱的特性ともに優れた特性を示す。ベンゾオキサジンの特徴として低 CTE が知られているが、PPd は PFa より 9 ppm/K 低い 44 ppm/K を示す。また、Tg に関しても PPd は 26°C 高い 196°C を示す。Fig. 3 に示す重合体の化学構造より、PFa の窒素原子はフェニルペンダントと連結されているのに対し、PPd の窒素原子はジフェニルメタンと連結し、主鎖との架橋部位を構成している⁸⁾。PFa ではペンダント状のフェニル基がフェ

ノール性水酸基の立体障害となり、反応性が低下する一方、PPd のフェノール性水酸基は立体障害も少なく外側に向かって位置されるために、反応性だけでなく、分子間相互作用も大きくなるためと考えられる。このような高分子構造に起因する反応性や分子間相互作用の違いが、PPd と PFa のポリベンゾオキサジン間での物性に差異をもたらしたと考えられる。

ポリベンゾオキサジン PPd の水酸基当量 1.0 に対して DGEBA のエポキシ当量を 1.0 (PdBA1), 0.5 (PdBA0.5), 0.3 (PdBA0.3) と変え、200°C で 4 時間加熱して得た硬化物物性を Table 2 に示す。エポキシ当量が小さいほど CTE は低下し、PdBA0.3 は PdBA1 より 8 ppm/K 低い 47 ppm/K を示す。また Fig. 4 より、エポキシ当量が小さいにも関わらず、PdBA0.3 においても熱可塑性な挙動は改善される。さらに、PdBA0.3 は PdBA1 の Tg を 23°C 上回る 206°C を示すだけでなく、PPd の Tg よりも 11°C 高い値を示した。このようなエポキシ樹脂の添加量により生じる特性の違いを、

Fig. 2 Chemical structure of benzoxazines

Fig. 3 Crosslink-structure of PPd and PFa

Table 1. Physical properties of polybenzoxazines¹⁾

No.	Benzoxazine	Flexural properties		n ²⁾	Tg ³⁾ [°C]	Crosslink density ^{3),4)} [kmol/m ³]	CTE ^{5),6)} [ppm/K]	Td ₅ ⁷⁾ [°C]	Td ₁₀ ⁷⁾ [°C]	Residue ⁷⁾⁻⁹⁾ [%]
		Strength [MPa]	Modulus [GPa]							
PPd	Pd	181 ± 25	6.02 ± 0.19	3	195	2.4	44	323 ⁹⁾ , 431 ¹⁰⁾	323 ⁹⁾ , 364 ¹⁰⁾	53.0
PFa	Fa	157 ± 13	5.15 ± 0.08	4	169	2.7	55	183 ⁹⁾ , 305 ¹⁰⁾	288 ⁹⁾ , 368 ¹⁰⁾	50.5

¹⁾ Curing condition: 200°C/4 h ²⁾ Number of specimens

³⁾ By DVA (heating rate: 5°C/min, frequency: 1 Hz) ⁴⁾ By rubber state formula T: (Tg+40) K

⁵⁾ By TMA (heating rate: 5°C/min, under N₂: 20 ml/min) ⁶⁾ Range: 50°C~100°C

⁷⁾ By TGA (heating rate: 10°C/min, under N₂: 20 ml/min) ⁸⁾ At 700°C ⁹⁾ Shape of specimens: powder ¹⁰⁾ Shape of specimens: fragment

Table 2. Physical properties of DGEBA modified Pd¹⁾

No.	Ar-OH : epoxy	Flexural properties		n ²⁾	Tg ³⁾ [°C]	Crosslink density ^{3),4)} [kmol/m ³]	CTE ^{5),6)} [ppm/K]	Td ₅ ⁷⁾ [°C]	Td ₁₀ ⁷⁾ [°C]	Residue ^{7),8)} [%]	Remark
		Strength [MPa]	Modulus [GPa]								
PPd	—	181 ± 25	6.02 ± 0.19	3	195	2.4	44	323 ⁹⁾ , 431 ¹⁰⁾	364 ⁹⁾ , 439 ¹⁰⁾	53.0 ⁹⁾ , 53.2 ¹⁰⁾	Transparent
PdBA1	1.0 : 1.0	173 ± 11	3.14 ± 0.34	6	183	4.2	55	335 ⁹⁾ , 361 ¹⁰⁾	353 ⁹⁾ , 383 ¹⁰⁾	37.7 ⁹⁾ , 41.5 ¹⁰⁾	Translucent
PdBA0.5	1.0 : 0.5	170 ± 4	4.80 ± 0.18	4	202	4.5	52	335 ⁹⁾ , 361 ¹⁰⁾	353 ⁹⁾ , 382 ¹⁰⁾	40.3 ⁹⁾ , 48.0 ¹⁰⁾	Translucent
PdBA0.3	1.0 : 0.3	198 ± 17	4.47 ± 0.14	6	206	3.9	47	339 ⁹⁾ , 359 ¹⁰⁾	362 ⁹⁾ , 375 ¹⁰⁾	41.4 ⁹⁾ , 46.0 ¹⁰⁾	Transparent

¹⁾ Curing condition: 200°C/4 h ²⁾ Number of specimens

³⁾ By DVA (heating rate: 5°C/min, frequency: 1 Hz) ⁴⁾ By rubber state formula T: (Tg+40) K

⁵⁾ By TMA (heating rate: 5°C/min, under N₂: 20 ml/min) ⁶⁾ Range: 50°C~100°C

⁷⁾ By TGA (heating rate: 10°C/min, under N₂: 20 ml/min) ⁸⁾ At 700°C ⁹⁾ Shape of specimens: powder ¹⁰⁾ Shape of specimens: fragment

Fig. 4 Thermal expansion behavior of PPd and PdBA (load: 5.0 g, heating rate: 5°C/min, under nitrogen: 20 ml/min, curing condition: 200°C/4 h)

Fig. 5 Dynamic viscoelastic analysis of PPd and PdBA (heating rate: 5°C/min, under air, frequency: 1 Hz, curing condition: 200°C/4 h)

反応挙動や反応率を用いて解析した結果、ベンゾオキサジンの開環率、DGEBAのエポキシ基の反応率ともにエポキシ樹脂の添加量の最も小さいPdBA0.3が最も高く上記の結果が裏付けられている。

しかしながら、Fig. 5の動的粘弾性測定(DVA)結果では、全てにおいてT_gを超えたゴム状領域が平坦であり、硬化は十分に進行していることが示された。つまり、エポキシ当量が大きい状況下(PdBA1)では重合が阻害され、一部分がN,O-アセタール型⁹⁾として存在するため、エポキシ樹脂との反応に必要なフェノール性水酸基が減少し、オキサジン環のマンニッヒ転位[†]への反応率が低く見積もられたと考えられる。これはFig. 5の-70°C付近にPdBA1のβ緩和ピークが認められる結果とも一致しており、PdBA1では未反応のDGEBAが片末端に側鎖として多く存在していることが示唆される(Fig. 6(b))。また、Fig. 6にモデル図とともにそれぞれの硬化物の密度を示した。密度はPPdが最も高く、分子鎖間で相互作用が働いており、密にパッキングしている可能性が示唆される。PdBA1の密度は最も低くなり、Fig. 6のモデル図に示されるように、分子間のパッ

Fig. 6 Chemical structure of compounds

キングがエポキシ樹脂との架橋により阻害されていることが推測される。相関性のある妥当な結果が得られ、その中でPdBA0.3はエポキシ樹脂との反応により密度がPPdよりわずかに低い、PdBA1より高いことから、分子間相互作用を維持しつつ化学的架橋を組み込んでいると考えられる。すなわち、物理的架橋(水素結合)の中に適量の化学的架橋が生じることで、PPdの低CTEを活かし、且つ、軟化も改善され、PPdよりも高いT_gを有する硬化物を得ることができた(Fig. 6(c))。また、既報⁵⁾に述べたように、高耐熱性の多環芳香族骨格を有するエポキシ樹脂¹⁰⁾を用いることで、PPd特有の低CTEを維持しつつ、さらなる耐熱性の向上が認められている。

3. ベンゾオキサジン変性ビスマレイミド樹脂

SiC パワーデバイスでは、300°Cを超える温度での動作も想定されるため、さらに高耐熱樹脂の出現が望まれている。前述のポリベンゾオキサジンの特異な反応を利用して、Fig. 7に示す芳香族ビスマレイミドを変性するベンゾオキサジン変性ビスマレイミド樹脂が検討された。具体的には、その硬化物の剛直な構造から優れた耐熱性を持つ4,4'-ビスマレイミドジフェニルメタン(BMI)と、重合体がペンダントな部位を持たず、かつ構造中の芳香環が重合体中でスタッキングを起こすことにより低熱膨張率を示す前述のPd型ベンゾオキサジン(Pd)が用いられた。BMIとPdは共に2官能性でありそれぞれ単独でも三次元網目構造を形成するが、この2つの樹脂はFig. 8に示す相互に反応する可能性も示唆されている。ポリベンゾオキサジンの持つフェノール性(マンニッヒ)水酸基とマレイミド二重結合との反応の可能性が報告されている¹¹⁾。さらにベンゾオキサジンが持つ3級アミン構造や、その硬化中に発生するとされるフェノキシドなどの求核成分もマレイミドの二重結合を攻撃すると予想されており、このようなBMIとPd間の反応による高耐熱性ポリマーアロイの可能性が調査された。フェノール(Phenol)とフェニルマレイミド(PMI)を用いたモデル反応の結果、求核試薬の存在下、Fig. 8の上部に示されたマイケル付加による化合物が主生成物として得ら

Fig. 7 Chemical structure of compounds

Fig. 8 Reaction between BMI and Pd

Fig. 9 DSC charts of mixture (BMI:P-d=1:0.3) and neat resins. (heating rate: 10°C/min, under N₂: 50 ml/min)

Table 3. Thermal properties of mixtures and neat resins

BMI:P-d	T _g ¹⁾ (°C)	CTE ^{2),3)} (ppm/K)	T _{d5} ⁴⁾ (°C)	T _{d10} ⁴⁾ (°C)	Char yield ^{4),5)} (%)
neat P-d	204	41.6	314	358	45
0.5:1	213	46.1	327	357	48
1:1	240	46.6	334	360	44
1:0.5	271	46.5	342	370	44
1:0.3	315	47.6	382	408	45
1:0.2	294, 360	46.7	402	425	43
neat BMI	151	50.3	485	500	47

1) By DVA (heating rate: 5°C/min, frequency: 1 Hz)

2) By TMA (heating rate: 5°C/min, Under: N₂ 20 ml/min) 3) Range 50°C to 100°C4) By TGA (heating rate: 5°C/min, Under: N₂ 20 ml/min) 5) From 35°C to 700°C

れ、マレイミドの二重結合とフェノール性水酸基との反応性が確認された。DSC 測定の結果は Fig. 9 に示す。BMI と Pd の単独系チャートはそれぞれ破線と点線で示し、BMI: Pd = 1:0.3 の混合系は実線で示した。混合系チャートは単独系チャートの単純な重ね合わせではなく、BMI のピークがシャープになり反応性が向上した事や Pd の反応温度の低温シフトが観測され、BMI-Pd 間での相互反応の可能性が示唆された。

作製した硬化物の熱的特性を Table 3 に示す。BMI 単独硬化物の T_g が低いのは、本樹脂が本来完全硬化に高温長時間の加熱を要するために 200°C/4 h という限られた硬化条件では未硬化である為である。しかし、混合系で単独系よりも高い T_g を示している事が明らかであり、特に BMI: Pd = 1 : 0.3 の系では 200°C/4 時間の加熱条件では 310°C の高い T_g が示された。これは BMI と Pd の相互作用によって BMI の硬化性が改善された為だと考えられる。特に Fig.

9 に示したような求核攻撃は BMI に通常の熱ラジカル重合に加え、アニオン重合を起こさせる可能性があり、反応性の向上に寄与すると推測される。T_g が最高値を取った 1 : 0.3 の系における T_{d5}、T_{d10} は 382、408°C と高い値が示され、この系が物理的・化学的耐熱性に優れている事が判明した。さらに熱膨張率も 47 ppm/K という値が得られ、これは汎用エポキシ樹脂の 70 ppm/K と比較して十分に低い値である。

4. ポリベンゾオキサジンの強靱化

ポリベンゾオキサジンの強靱化に関していくつかの報告例^{12),13)}があるが、改質剤の *in situ* 重合法によるポリベンゾオキサジンの強靱化は未だ報告されていない。本研究では、*in situ* 重合法によるポリベンゾオキサジンの強靱化が検討された⁷⁾。しかし、これまでの研究^{14)~16)}で *in situ* 生成改質剤として有効であった *N*-フェニルマレイミドース

チレン交互共重合体 (PMS) のラジカル重合がベンゾオキサジンによって阻害されたため、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (DGEBA) をラジカル重合の媒体として Fig. 10 に示すフェニルマレイミド (PMI) とスチレン (St) からなるコポリマー[†] (iPMS) を *in situ* 生成させる新たな手法によってポリベンゾオキサジンの強靱化が検討された。この手法ではマトリックス樹脂がエポキシ変性ポリベンゾオキサジンとなるものの、硬化物中には海島型の相分離構造[†]が得られ、結果として 10 wt% 量のコポリマーを用いた PB0.3-iPMS10 では破壊靱性値 (K_{IC}) が 55% 向上した。

これとは別に、Fig. 11 にコンセプトを示す SP 値に基づいて選択したブチルメタクリレート (BuMA), スチレン (St) を改質剤モノマーとして用いる改質剤コポリマー (iPBS) の *in situ* 重合法による強靱化も達成された。マトリックスであるポリベンゾオキサジンの SP 値と改質剤モノマーの SP 値の違いを利用して効果的な改質剤コポリマーの相分離を形成させる試みである。その結果 Table 4 に示すように、PPd-iPBS18G3 では曲げ強度を大きく損なうことなく、 K_{IC} が 43% 向上した。 K_{IC} 、曲げ強度などの硬化物の物性は 3 mol% のマトリックスと改質剤 iPBS との相容性を向上させることを目的にグリシジルメタクリレート (GMA) を添加した際に最も改善されており、GMA 添加の有用性が示された。GMA 中のエポキシ基と P-d の開環重合によって生成するフェノール性水酸基が反応し、マトリックスに対する改質剤の相容性が向上したためであると考えられる。両手法において強靱化が達成され、それに加えて前者では 200°C を超える T_g 、後者では 200 MPa を超える曲げ強度を有する硬化物が得られた。

K_{IC} 以外の硬化物の物性で比較すると、前者の DGEBA を改質剤のラジカル重合の媒体として用いる手法では 200°C を超える T_g を有する硬化物が、後者の改質剤のラジカル重合を P-d 中で直接進行させる *in situ* 重合法では 200 MPa を超える曲げ強度を有する硬化物が得られた。物性面では両手法ともに一長一短のように見えるが、成形性の観点から鑑みると前者では注型前に改質剤を重合させる必要がある

一方で、後者の *in situ* 重合法はモノマーの添加による低粘度化で成形性が改善されており、RTM 成型などの大型一体成形への応用が期待される。さらに、*in situ* 重合法では改質剤相へ架橋剤を導入することによって形成される IPN 構造に起因して、より機械特性に改善も見込める。

(2013.5.30- 受理)

Fig. 10 Chemical structure of used modifier compounds

Fig. 11 Schematic illustration of radical polymerization in benzoxazine matrix

Table 4. Mechanical and thermal properties of PPd modified with *in situ* generated modifiers¹⁾

No.	Modifier [wt%]	GMA ³⁾ [mol%]	K_{IC} [MN/m ^{3/2}]	n ⁴⁾	Flexural properties			n ⁴⁾	T_g ⁵⁾ [°C]
					Strength [MPa]	Modulus [GPa]	Strain [%]		
PPd	—	—	0.77 ± 0.03	6	230 ± 4	4.92 ± 0.06	7.3	3	207
PPd-iPBuMA14 ²⁾	14	—	0.96 ± 0.05	4	222 ± 8	4.49 ± 0.04	7.9	4	191
PPd-iPS14 ²⁾	14	—	0.92 ± 0.06	5	215 ± 14	4.75 ± 0.03	6.8	5	197
PPd-iPBS10 ²⁾	10	—	0.94 ± 0.06	5	216 ± 6	4.70 ± 0.09	7.0	6	197
PPd-iPBS14 ²⁾	14	—	1.06 ± 0.04	4	233 ± 16	4.71 ± 0.14	7.7	6	193
PPd-iPBS18 ²⁾	18	—	1.08 ± 0.01	4	203 ± 2	4.44 ± 0.06	6.9	6	192
PPd-iPBS22 ²⁾	22	—	1.09 ± 0.03	6	194 ± 9	4.15 ± 0.11	7.0	4	191
PPd-iPBS18G3 ²⁾	18	3	1.10 ± 0.03	4	224 ± 6	4.86 ± 0.12	7.3	5	198
PPd-iPBS18G5 ²⁾	18	5	0.90 ± 0.02	4	209 ± 9	4.80 ± 0.06	6.7	5	195
PPd-iPBS18G10 ²⁾	18	10	0.76 ± 0.01	5	205 ± 9	4.89 ± 0.06	6.4	5	194

1) Curing condition: 120°C/1 h+150°C/10 h+180°C/4 h 2) Radical initiator: DCP 1 mol% 3) GMA/(BuMA + St + GMA) (mol/mol)

4) Number of specimens 5) By DVA (heating rate: 5°C/min, frequency: 1 Hz under air)

文 献

- 1) 竹市 力：“新規なネットワークポリマーとしての高性能ポリベンゾオキサジン,” ネットワークポリマー, Vol. **27**, No. 4, pp. 48–55, 2006
- 2) H. Ishida and D. J. Allen: “Mechanical characterization of copolymers based on benzoxazine and epoxy,” *Polymer*, Vol. **37**, No. 20, pp. 4487–4495, 1996
- 3) 高橋昭雄：“自動車用電子材料に使われる耐熱性高分子材料,” ネットワークポリマー, Vol. **33**, No. 1, pp. 34–41, 2012
- 4) C. Sawaryn, K. Landfester, and A. Taden: “Advanced chemically induced phase separation in thermosets: Polybenzoxazines toughened with multifunctional thermoplastic main-chain benzoxazine prepolymers,” *Polymer*, Vol. **52**, pp. 3277–3287, 2011
- 5) 賀川美香, 大山俊幸, 高橋昭雄：“エポキシ変性ポリベンゾオキサジンの研究,” *エレクトロニクス実装学会誌*, Vol. **14**, No. 3, pp. 204–211, 2011
- 6) 高岩玲生, 大山俊幸, 高橋昭雄：“ビスマレイミドベンゾオキサジン間反応を利用した耐熱性樹脂,” ネットワークポリマー, Vol. **33**, No. 1, pp. 1–8, 2012
- 7) 平尾昂平, 賀川美香, 大山俊幸, 高橋昭雄：“改質剤の *in situ* 重合法によるポリベンゾオキサジンの強靱化,” ネットワークポリマー, Vol. **34**, No. 1, pp. 19–27, 2012
- 8) C. H. Lin, S. L. Chang, C. W. Hsieh, and H. H. Lee: “Aromatic diamine-based benzoxazines and their high performance thermosets,” *Polymer*, Vol. **49**, pp. 1220–1229, 2008
- 9) 工藤亮一, 須藤 篤, 遠藤 剛：“1,3-ベンゾオキサジンの開環重合によって得られるポリ (*N,O*-アセタール) の主鎖転位反応における酸および塩基類の添加効果,” *Polymer Preprints, Japan*, Vol. **57**, No. 2, pp. 5344–5345, 2008
- 10) 大西裕一, 大山俊幸, 高橋昭雄：“多環芳香族型エポキシ樹脂の硬化性と熱機械特性,” *高分子論文集*, Vol. **68**, No. 2, pp. 62–71, 2011
- 11) T. Takeichi, Y. Saito, T. Agag, H. Muto, and T. Kawauchi: “High performance polymer alloys of polybenzoxazine and bismaleimide,” *Polymer*, Vol. **49**, pp. 1173–1179, 2008
- 12) H. Ishida and Y.-H. Lee: “Synergism observed in polybenzoxazine and poly (ϵ -caprolactone) blends by dynamic mechanical and thermogravimetric analysis,” *Polymer*, Vol. **42**, pp. 6971–6979,

2001

- 13) C. Sawaryn, K. Landfester, and A. Taden: “Advanced chemically induced phase separation in thermosets: Polybenzoxazines toughened with multifunctional thermoplastic main-chain benzoxazine prepolymer,” *Polymer*, Vol. **52**, pp. 3277–3287, 2011
- 14) 菅原大亮, 武山秀一, 飯島孝雄, 大山俊幸, 友井正男：“スチレン-*N*-フェニルマレイミド交互共重合体とポリオキシエチレンからなるマルチブロックコポリマーの *in situ* 生成による酸無水物硬化エポキシ樹脂の強靱化,” *高分子論文集*, Vol. **63**, pp. 720–726, 2006
- 15) 三角 潤, 大山俊幸, 友井正男, 高橋昭雄：“*In situ* 法を利用したスチレン-*N*-フェニルマレイミド交互共重合体とポリエチレンオキドからなるグラフトコポリマーによるエポキシ樹脂の強靱化,” *高分子論文集*, Vol. **65**, pp. 562–572, 2008
- 16) 北村あい, 杉 裕紀, 大山俊幸, 高橋昭雄：“*In situ* 重合架橋型 *N*-フェニルマレイミドスチレン交互共重合体によるシアナート樹脂の強靱化,” ネットワークポリマー, Vol. **31**, pp. 299–307, 2010

† 用語解説

溶解度パラメータ：溶解度パラメータ（ようかいど, *Solubility Parameter*, δ , SP 値）は, ヒルデブランド (Hildebrand) によって導入された正則溶液論により定義された値であり, 2 成分系溶液の溶解度の目安となる。

マンニツヒ転位：マンニツヒ反応は活性な α 水素を持つ化合物（カルボニル化合物, カルボン酸誘導体, 末端アルキン, ニトロ化合物, ニトリル化合物など）のイミニウムイオンへの求核付加反応。ベンゾオキサジンでは *N,O*-アセタール構造からマンニツヒ転位によりフェノール構造になる。

コポリマー：2 種類以上の異なった単量体の重合（共重合）によってできた高分子を共重合体（コポリマー）と呼ぶ。

海島型の相分離構造：二成分のうち片一方の量がかなり多い場合に生じる状態で, 少ない方の成分が樹脂の内部に島のように散らばる相分離構造をいう。

著者紹介

高橋昭雄（たかはし あきお）