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

熱硬化性樹脂ポリベンゾオキサジンは、従来のフェノール樹脂と同様の耐熱性、難燃性、電気特性などを有するだけでなく、分子設計の自由度が高く、揮発性副生成物を発生しないなど、多くの特徴を有するため、新規なフェノール樹脂として期待されている。本稿では、ポリベンゾオキサジンの課題の克服を目的としたさまざまな研究の現状と今後の展望について概説する。

竹市 力*・河内岳大**

High Performance Polybenzoxazines as a Novel Type of Network Polymer

Tsutomu TAKEICHI* and Takehiro KAWAUCHI**

School of Materials Science, Toyohashi University of Technology

E-mail: takeichi@tutms.tut.ac.jp*

Abstract: Polybenzoxazines that can be obtained by the thermally induced ring-opening polymerization of cyclic benzoxazine monomers are expected as a novel type of phenolic resins. Herein, we report on our various approaches for performance enhancement of polybenzoxazine, including design of novel monomers, design of high molecular weight polymeric precursors, polymer alloys, and hybridization with inorganics.

Keywords: Thermoset/Ring-Opening Polymerization/Thermal Properties/Toughness/Polymer Alloy/Organic-Inorganic Hybrid/Nanocomposite

1. はじめに

フェノール樹脂は約 100 年の歴史をもつ合成プラスチックであり、優れた特性を活かして幅広く応用されている。しかしながら、フェノール樹脂は、重合触媒が必要であり、前駆体の保存安定性が低く、硬化過程で揮発性副生成物が生成するため体積収縮が大きく、空孔が生成しやすいなど、いくつかの欠点がある。

ポリベンゾオキサジンは環状モノマーの開環重合で得られる一連の新規なフェノール樹脂である¹⁾。代表的な環状モノマー (B-a) の合成スキームと硬化物ポリベンゾオキサジン (PB-a) の構造を図 1 に示す。モノマー合成が簡単であり、かつ、原料であるフェノール類やアミン類の種類が多いことは、モノマーの分子設計・材料設計の観点から非常に魅力的である。重合は環状モノマーの開環重合で進行するが、重合触媒が不要であり、副生成物を発生せず、寸法安定性が良いという特徴がある。さらに、ポリベンゾオキサジン樹脂は従来のフェノール樹脂の特徴である耐熱性・難燃性を保持している上に線熱膨張係数、吸水率、誘電率などが低い。これらの特徴から、電子材料、接着剤、

図 1 典型的なベンゾオキサジンモノマー、B-a とその硬化物 PB-a

FRP のマトリックス樹脂、精密機械部品などとしての利用が期待されている。

ただし、ポリベンゾオキサジンには、その開環重合に約 200℃の高温が必要であることや硬化生成物がややもろいなどの欠点がある。また、代表的なポリベンゾオキサジンのガラス転移温度 (T_g) は約 160℃であり、 T_g 付近での貯蔵弾性率の低下もかなり大きいことから、いっそう高い耐熱性も期待されている。一方、ほとんどのモノマーは粉末であり、ポリマーがもろいために薄いフィルムを作製する

* (左)

豊橋技術科学大学物質工学系 (441-8580 豊橋市天伯町雲雀ヶ丘 1-1)・教授、工学博士。1979年 東京大学大学院工学研究科博士課程合成化学専攻単位取得退学。専門は高性能高分子材料。

** (右)

同上・助教、博士(理学)。2003年 大阪大学大学院基礎工学研究科化学系専攻博士後期課程修了。専門は高分子合成。

a) プロパルギル基を有するベンゾオキサジンモノマー

b) アリル基を有するベンゾオキサジンモノマー

c) マレイミド基を有するベンゾオキサジンモノマー

図2 架橋性官能基を導入したベンゾオキサジンモノマー

図3 PB-a および PB-appe の粘弾性測定結果

ことが困難である。本稿では、これらの問題を解決するために試みられている種々の手法について紹介する。

2. 新規な環状モノマーの合成と硬化特性

ポリベンゾオキサジンの熱分解はアニリン成分の脱離がその要因となっていると報告されている²⁾。そこで、アニリン成分に架橋性官能基を結合させてネットワークを形成することで分解生成物の揮発を抑え、結果として熱安定性や力学特性を向上させることが行われている²⁾。二重結合や三重結合を有する架橋性官能基を導入することが有効である。Ishida らはエチニル基³⁾やニトリル基⁴⁾を導入することにより、耐熱性を大幅に向上できると報告している。

筆者らは架橋性官能基としてプロパルギル基を用い、2官能性(B-appe)と1官能性(P-appe)のベンゾオキサジン合成した⁵⁾(図2a)。B-appe および P-appe では、開環重合とプロパルギル基の架橋反応が並行してほぼ同じ温度で起こる。240℃で熱処理して得られた新規なポリベンゾ

図4 高分子量ベンゾオキサジン前駆体の合成

オキサジンの耐熱性は著しく向上する。たとえば、図3に示すように、PB-appeの T_g は295℃であり、PB-aよりも100℃以上高くなり、それに伴い、貯蔵弾性率は300℃付近まで保持される。5%重量減少温度(T_5)は302℃(PB-a)から352℃(PB-appe)にまで向上し、800℃以上での残炭率も32%から61%と高くなり、難燃性の向上にも有効である。

ほかにも架橋性官能基としてアリル基⁶⁾やエポキシ基⁷⁾、マレイミド基⁸⁾を導入したモノマーが合成されている(図2)。また、 T_g の向上を目指してアダマンタン骨格⁹⁾や籠状構造のポリヘドラルオリゴメリックシルセスキオキサン(POSS)¹⁰⁾を導入したモノマーや、靱性向上を目的として長鎖アルキル基¹¹⁾を導入したモノマーなども報告されている。今後も、よりいっそう高性能で成形性に優れた新規なモノマーの開発が期待される。

3. 高分子量ベンゾオキサジン前駆体の合成とその特徴

従来、低分子量の環状モノマーのみがポリベンゾオキサジンの原料モノマーとして検討され、主鎖中に環状のベンゾオキサジン構造を繰返し単位として有する高分子量前駆体は報告がなかった。可溶性の高分子量ベンゾオキサジン前駆体が合成できれば、薄膜の作製が容易になり、力学物性の向上も期待でき、従来の低分子環状モノマーでは応用できない分野にも展開できる可能性がある。

ビスフェノールA、各種ジアミン、ホルムアルデヒドを適切に反応させることで高分子量のベンゾオキサジン前駆体が、可溶性の白色粉末として得られた¹²⁾(図4)。重量平均分子量は6,000~8,900と、それほど高くないが、前駆体溶液から容易に得られる自立性の薄膜を熱処理することで、ポリベンゾオキサジンフィルムが得られた。PB-aフィルムと比較すると、靱性が顕著に改善された(図5)。 T_g は238~260℃となり、PB-aより高く、 T_g 以上での貯蔵弾性率も高くなる。長鎖アルキル基やシロキサンを含むポリベンゾオキサジンでも同様であることから、それらが可塑剤として機能していることをうかがわせる。

図5 ポリベンゾオキサジンフィルムの外観
(a) PB-a, (b) PB-md

アミノフェノール類とホルムアルデヒドを反応させることで得られる AB-タイプの非対称の高分子量前駆体からも自己支持性の前駆体フィルムが得られ、熱処理によって高い T_g (260~300°C) を有するフィルムとなる¹³⁾。最近、Yagci らはポリエーテルエステルの主鎖中にベンゾオキサジン骨格を導入した高分子量前駆体について報告している¹⁴⁾。

4. 高性能高分子とのポリマーアロイ

高性能高分子とアロイ化することにより、ポリベンゾオキサジンの特性を幅広い範囲で大きく向上させることができる。エポキシ樹脂やフェノール樹脂とのアロイ系はもっとも多く研究されている^{15), 16)}。ポリベンゾオキサジンはそのフェノール性水酸基を介してエポキシ樹脂と反応できるし、従来型のフェノール樹脂はベンゾオキサジンの開環重合の触媒でもある。低粘度エポキシ樹脂とのブレンド系は成形性の点からも有利である。

Jang らは ATBN や CTBN などの液状ゴムを添加すると、ポリベンゾオキサジンの靱性が大幅に向上すると報告している¹⁷⁾。液状ゴム添加エポキシ樹脂は T_g が低下するが、興味深いことに、液状ゴム添加ポリベンゾオキサジン樹脂は T_g が高くなる¹⁸⁾。ATBN 変性のポリベンゾオキサジンをヒドロキシフェニルマレイミド (HPMI) でさらに高性能化することもできる¹⁹⁾。ポリウレタンとのアロイ化はポリウレタンとフェノール樹脂との新規な複合化手法でもあるが、ポリウレタンの耐熱性の向上に有効であると同時に、ポリベンゾオキサジンの靱性を大きく向上できる²⁰⁾。

ベンゾオキサジンモノマーとビスマレイミド (BMI) とを混合し熱処理することで、耐熱性や力学的特性が向上したアロイ化フィルムが得られる²¹⁾。ポリベンゾオキサジンのフェノール性水酸基と BMI の二重結合が反応し、柔軟なエーテル結合を介して AB-共架橋構造を形成すると考えられ、架橋密度が高くなるにもかかわらずフィルムはもろくならず、アロイ化フィルムの T_g は一つだけである。興味深いことに、アロイ系の T_g や残炭率はそれぞれの単独樹脂よりも高い値を示した (図 6)。

代表的な耐熱性高分子であるポリイミドとのアロイ化により、ポリベンゾオキサジンの靱性だけでなく、耐熱性も大きく向上する^{22), 23)}。最近では多層カーボンナノチュー

図6 P-a/BMI および B-a/BMI 系ポリマーアロイにおいて、BMI 含量が T_g に及ぼす影響

ブ²⁴⁾やイオン液体²⁵⁾とのハイブリッド化についても報告されている。

5. 有機-無機ハイブリッド

5.1 層状クレイとのナノコンポジット

ポリマーとクレイとからなるナノコンポジットは新規なナノ複合材料として注目されている。有機化モンモリロナイト (MMT) を 2~5% 添加することで、ポリベンゾオキサジンの力学的および熱的性質が大きく向上する²⁶⁾。また、有機化 MMT の触媒作用で、ベンゾオキサジンの開環重合温度が低下する効果も観察された。クレイとして合成マイカを用いてもポリベンゾオキサジンの性能を向上させることができる²⁷⁾。同様に、エポキシ/ポリベンゾオキサジン系²⁸⁾やポリウレタン/ポリベンゾオキサジン系²⁹⁾でもクレイの添加は有効である。

5.2 ゼルゲル法による金属酸化物とのハイブリッド

テトラエトキシシラン (TEOS) とベンゾオキサジンモノマーとを混合し、水および酸触媒存在下で反応させ、最終的に 240°C で熱処理することによりポリベンゾオキサジン/シリカ系ハイブリッドを作製した³⁰⁾。ポリベンゾオキサジン/チタニア系ハイブリッドもテトライソプロポキシチタンを用いて同様に作製できる³¹⁾。添加する酸触媒や生成する Si-OH などの酸性官能基の効果でオキサジンの開環反応温度が低温側に大きくシフトする。透過型電子顕微鏡観察や X 線回折により、金属酸化物粒子がベンゾオキサジンマトリックス中にナノレベルで分散していることを確認した。シリカやチタニアを添加することで T_g は高温側にシフトし、 T_g 以上の高温での貯蔵弾性率も高い値を保持した。 T_g および残炭率も大きく向上し、マトリックス中に均一に分散した金属酸化物がポリベンゾオキサジンの

熱保護をしていると思われる。

高い柔軟性を有するポリジメチルシロキサン (PDMS) も前駆体であるジエトキシジメチルシラン (DEDMS) のゾル-ゲル反応によりハイブリッド化することが可能である³²⁾。得られるハイブリッドフィルムは、PDMS の強靱化効果により優れた柔軟性を示し、ポリベンゾオキサジン単独フィルムよりも高い破断強度、破断伸びを示す。また、PDMS の導入により耐熱性および難燃性も向上する。

6. おわりに

ポリベンゾオキサジンは環状モノマーの開環重合で得られる一連の新規なフェノール樹脂であり、従来のフェノール樹脂とは異なる特性を多く有する。とくに、高い寸法安定性は精密機械部品の作製に適している。難燃性であることはハロゲンフリーに対応できるし、硬化過程で揮発性副生成物を出さないで環境にも優しい。本稿では、新規なフェノール樹脂としてのポリベンゾオキサジンに関する最近の進歩を述べたが、ポリベンゾオキサジンの高性能化・高機能化に向けて多くの試みが続いており、今後さらに大きく発展すると思われる。基礎研究と応用研究が互いに刺激し合い、大きなブレイクスルーに至る可能性を期待したい。

文 献

- 1) 竹市 力, 小宮 巖, 高山雄二: 強化プラスチック, **43**, 109 (1997)
- 2) H. Y. Low, H. Ishida: *Polymer*, **40**, 4365 (1999)
- 3) H. J. Kim, Z. Brunovska, H. Ishida: *Polymer*, **40**, 1815 (1999)
- 4) Z. Brunovska, H. Ishida: *J. Appl. Polym. Sci.*, **73**, 2937 (1999)
- 5) T. Agag, T. Takeichi: *Macromolecules*, **34**, 7257 (2001)
- 6) T. Agag, T. Takeichi: *Macromolecules*, **36**, 6010 (2003)
- 7) R. Andreu, M. A. Espinosa, M. Galia, V. Cadiz, J. C. Ronda, J. A. Reina: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **44**, 1529 (2006)
- 8) T. Agag, T. Takeichi: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **44**, 1424 (2006)
- 9) Y. C. Su, W. C. Chen, F. C. Chang: *J. Appl. Polym. Sci.*, **94**, 932 (2004)
- 10) Y. J. Lee, S. W. Kuo, Y. C. Su, J. K. Chen, C. W. Tu, F. C. Chang: *Polymer*, **45**, 6321 (2004)
- 11) D. J. Allen, H. Ishida: *J. Appl. Polym. Sci.*, **101**, 2798 (2006)
- 12) T. Takeichi, T. Kano, T. Agag: *Polymer*, **46**, 12172 (2005)
- 13) T. Agag, T. Takeichi: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **45**, 1878 (2007)
- 14) B. Kiskan, Y. Yagci, H. Ishida: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **46**, 414 (2008)
- 15) H. Ishida, D. J. Allen: *Polymer*, **37**, 4487 (1996)
- 16) S. Rimdusit, H. Ishida: *Polymer*, **41**, 7941 (2000)
- 17) J. Jang, D. Seo: *J. Appl. Polym. Sci.*, **67**, 1 (1998)
- 18) S. Katsuta, T. Kawauchi, T. Takeichi: *Polym. Prepr., Jpn.*, **56**, 4285 (2007)
- 19) T. Agag, T. Takeichi: *High Perform. Polym.*, **13**, S327 (2001)
- 20) T. Takeichi, Y. Guo, T. Agag: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **38**, 4165 (2000)
- 21) T. Takeichi, Y. Saito, T. Agag, H. Muto, T. Kawauchi: *Polymer*, **49**, 1173 (2008)
- 22) T. Takeichi, T. Agaga, R. Zeidam: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **39**, 2633 (2001)
- 23) T. Takeichi, Y. Guo, S. Rimdusit: *Polymer*, **46**, 4909 (2005)
- 24) Q. Chen, R. Xu, D. Yu: *Polymer*, **47**, 7711 (2006)
- 25) M. Ohara, T. Kawauchi, T. Takeichi: *Polym. Prepr., Jpn.*, **56**, 4289 (2007)
- 26) T. Takeichi, R. Zeidam, T. Agag: *Polymer*, **43**, 45 (2002)
- 27) T. Agag, V. Taepaisitphongse, T. Takeichi: *Polym. Compos.*, **28**, 680 (2007)
- 28) T. Agag, T. Takeichi: *High Perform. Polym.*, **14**, 115 (2002)
- 29) T. Takeichi, Y. Guo: *J. Appl. Polym. Sci.*, **90**, 4075 (2003)
- 30) T. Agag, T. Takeichi: *Mater. Sci. Forum*, **449-452**, 1157 (2004)
- 31) T. Agag, H. Tsuchiya, T. Takeichi: *Polymer*, **45**, 7903 (2004)
- 32) H. Ardhyanaanta, M. H. Wahid, T. Kawauchi, T. Takeichi: *Polym. Prepr., Jpn.*, **56**, 4932 (2007)