

分子設計による低着色ポリベンゾオキサジンの作製

豊橋技科大工 内田翔也・佐藤敬文・黒蕨幸作・竹市力

【要旨】

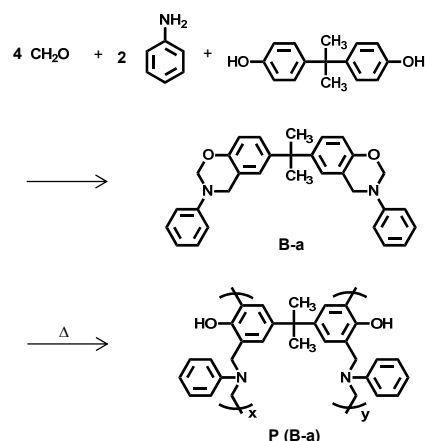
ビスフェノール AF、p-キシレンジアミンとパラホルムアルデヒドから合成される新規なベンゾオキサジン BF-xda を熱硬化させて、P (BF-xda) フィルムを作製した。このフィルムの透過率を紫外・可視分光分析により評価した結果、典型的なポリイミドである PI (PMDA/ODA) よりも短波長側に吸収端を示し、高い透過率と低着色を示すことが分かった。また、P (BF-xda) フィルムの耐熱性を動的粘弾性測定と熱重量分析により評価した結果、典型的なポリベンゾオキサジンよりも向上していることがわかった。

【緒言】

ポリベンゾオキサジンは、アミン、フェノール、及びホルムアルデヒドから合成される環状モノマーを熱開環重合することによって得られる新しいタイプのフェノール樹脂である [1]。代表的なベンゾオキサジンである B-a とその熱硬化物である PB-a の構造を Scheme 1 に示す。ポリベンゾオキサジンは耐熱性・難燃性が高い、吸湿性が低い、寸法安定性に優れる、分子設計の自由度が高いなどの長所を持っている。そのため、ポリベンゾオキサジンはリジッド基板や航空機材料、接着剤などとしての利用が期待されている。一方で、ベンゾオキサジンの熱開環重合時に激しく着色してしまう短所がある。

近年我々はベンゾオキサジンの構造とポリベンゾオキサジンの着色との関係を調査した。その結果、ポリベンゾオキサジンの着色には原料であるアミンとフェノールのイオン化ポテンシャルが関与していることを突き止めた [2]。

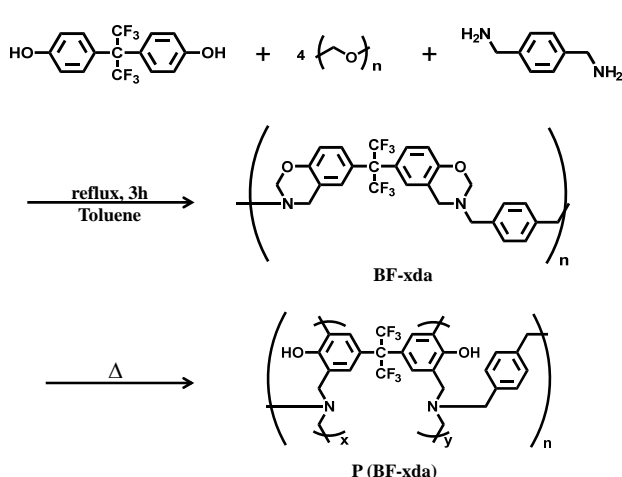
本研究では、低着色性を示すと考えられる新規なポリベンゾオキサジン P (BF-xda) を合成し (Scheme 2)、その光学的・熱的性質を評価した。



Scheme 1. Synthesis of B-a and P (B-a)

【実験】

ビスフェノール AF、p-キシレンジアミンとパラホルムアルデヒドから高分子量ベンゾオキサジン BF-xda を合成し、3 wt% Na₂CO₃ 水溶液、蒸留水でそれぞれ 3 回洗浄後、メタノール沈殿にて精製、単離した。生成物は白色固体で収率は 23 %であった。合成した BF-xda を DMF に溶解させ、ガラス板の上にキャストし、真空乾燥機により 60 °C で 3 時間、送風乾燥機により 100 °C、160 °C、200 °C、240 °C で各 1 時間ずつ段階的に熱処理することにより、P (BF-xda) フィルムを作製した。また、P (B-xda)、P (B-a)、お



Scheme 2. Synthesis of BF-xda and P (BF-xda)

よび PI (PMDA/ODA) フィルムを作製し、P (BF-xda) フィルムとの光学的・熱的性質を比較した。

【結果と考察】

1. ポリベンゾオキサジンの HOMO と LUMO

高分子材料の着色原因は、HOMO と LUMO が関与していることがほとんどである。着色物質の場合 HOMO から LUMO へのエネルギーの差が小さく、可視光のような低エネルギーを吸収することにより、HOMO から LUMO へ電子が遷移し、着色する。一方、無色透明物質の場合、HOMO から LUMO へのエネルギーの差が大きく、紫外光のような高エネルギーでなければ HOMO から LUMO へ電子が遷移しないために着色しない。

このことから、ポリベンゾオキサジンの HOMO と LUMO を計算することで、着色原因を解明できるのではないかと考え、典型的なポリベンゾオキサジンである P (B-a) を基に、分子軌道計算ソフトウェアである MOPAC を用いて計算した。MOPAC の計算には、最適構造化に固有ベクトル追跡法、ハミルトニアンに PM7 を使用した。計算結果を Fig. 1、および Fig. 2 に示す。ポリベンゾオキサジンの HOMO はアミン、LUMO はフェノールに電子が分布していることがわかった。このため、HOMO であるアミンの結合性軌道から、LUMO であるフェノールの反結合性軌道へ電子遷移することが考えられる。しかしながら、アミンとフェノールの結合部に共役二重結合が無い為、電子遷移には紫外光のような大きなエネルギーを要すると考えられる。この為、吸収波長が短波長側に現れ、可視光を吸収しないため着色しないと考えられる。

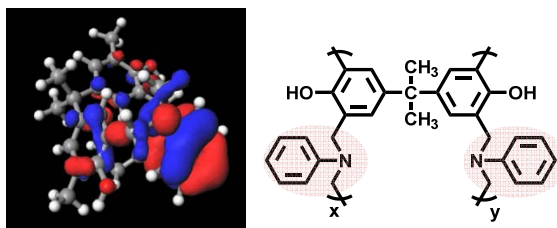


Fig. 1. HOMO of polybenzoxazine.

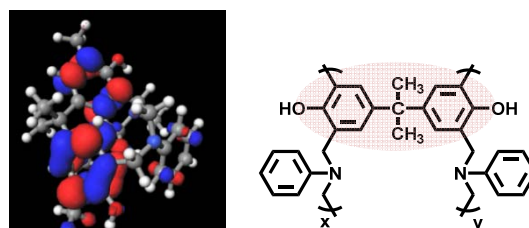
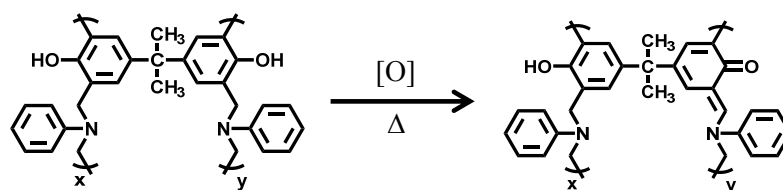


Fig. 2. LUMO of polybenzoxazine.

ポリベンゾオキサジンは熱開環重合時に酸化し、キノン類似構造が形成されることで着色することが報告されている [3]。そこで、ポリベンゾオキサジンの酸化後の構造を文献 [4-6] を基に予測し、その構造を用いて HOMO と LUMO を計算し、ポリベンゾオキサジンの着色原因を

Scheme 3 に示し、計算結果を Fig. 3 および Fig. 4 に示す。酸化後のポリベンゾオ



Scheme 3. Oxidation reaction of polybenzoxazine.

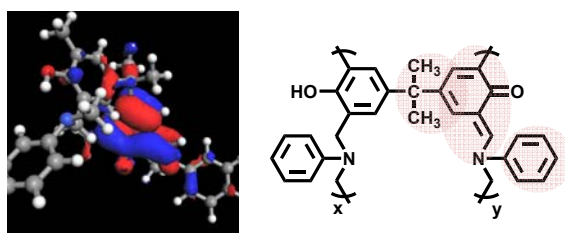


Fig. 3. HOMO of oxidized polybenzoxazine.

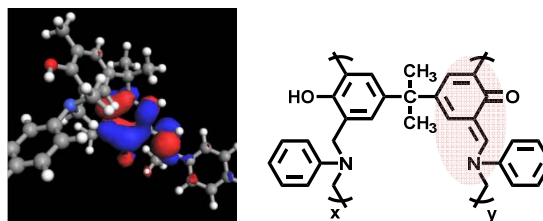


Fig. 4. LUMO of oxidized polybenzoxazine.

キサジンの HOMO はフェノールの置換基やアミン及びキノンの類似構造に、LUMO はキノンの類似構造に電子が分布していることが分かった。このことから、アミンとフェノールの置換基が電子ドナーに、キノンの類似構造が電子アクセプターになっており、ポリベンゾオキサジン分子内で電荷移動遷移していると考えられる。酸化後のポリベンゾオキサジンは、アミンとフェノールの結合部に共役二重結合が存在し、電子遷移は可視光のような小さなエネルギーでも引き起こされると考えられる。その為、可視光を吸収し、着色するのではないかと考えた。

2. 低着色ポリベンゾオキサジン P (BF-xda) フィルムの作製とフィルムの光学的性質

BF-xda、B-xda および B-a をガラス板上で 240 °C で 1 時間熱処理して、P (BF-xda)、P (B-xda) と P (B-a) フィルムを作製した。フィルムの外観を Fig. 5 に示す。典型的なポリベンゾオキサジンである P (B-a) は赤褐色、高分子量前駆体を原料とするポリベンゾオキサジン P (B-xda) は橙色を示したのに対し、新規なポリベンゾオキサジン P (BF-xda) の着色が薄くなっていることを確認した。また、その着色の程度は一般的なポリイミドである PI (PMDA/ODA) と同程度であった。

新規低着色ポリベンゾオキサジンである P (BF-xda) フィルムの着色度を評価する為に、紫外・可視分光分析を行った。結果を Fig. 6 に示す。P (B-a) の吸収端が 547 nm、P (B-xda) の吸収端が 491 nm であるのに対し、新規低着色ポリベンゾオキサジン P (BF-xda) は 468 nm に吸収端を示し、高い透過率と低着色を示すことがわかった。また、PI (PMDA/ODA) の吸収端は 484 nm であることから、新規低着色ポリベンゾオキサジンは着色が薄いことが分かる。

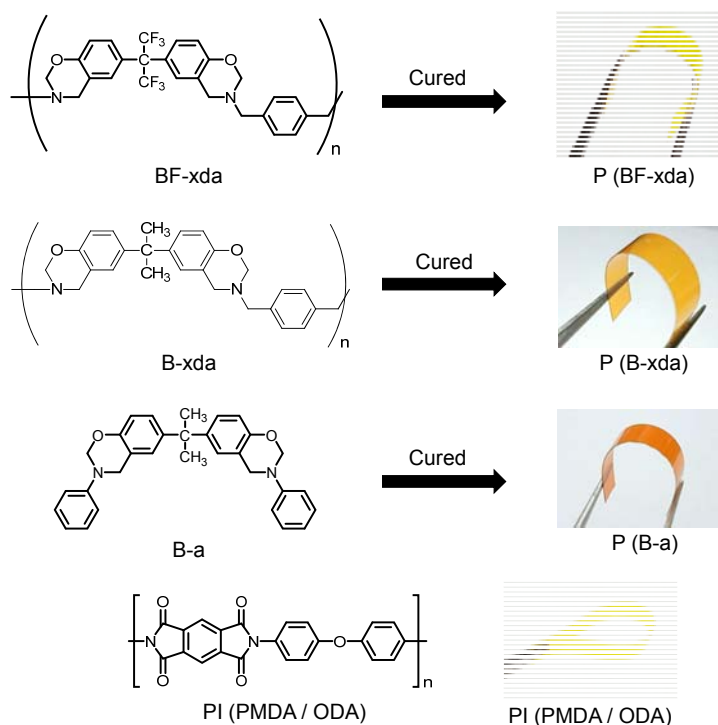


Fig. 5. Appearance of polymer films.

3. P (BF-xda) フィルムの熱的性質

各ポリベンゾオキサジンフィルムは物理的耐熱性を動的粘弾性測定により評価した。結果を Fig. 7 に示す。E' のピークトップ温度から求めたガラス転移温度 (T_g) は、典型的なポリベンゾオキサジン PB-a が 181 °C であるのに対して、P (BF-xda) は 271 °C と、90 °C 向

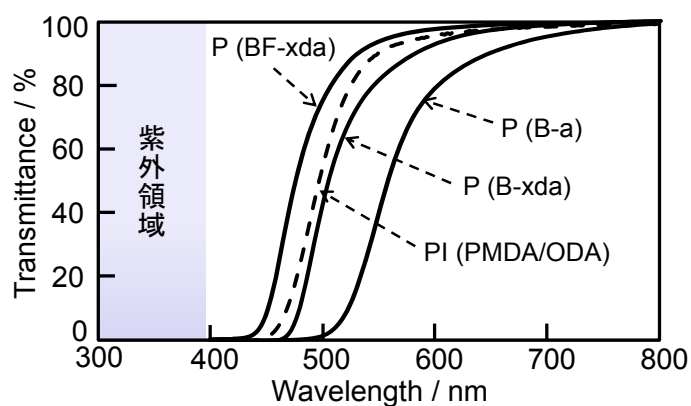


Fig. 6. UV-vis spectra of polymer.

上していることが分かった。また、P (BF-xda)はP (B-xda)と比較して約 30 °C T_g が向上していることがわかった。さらに、P (BF-xda)の T_g 付近の $\tan \delta$ が P (B-a)や P (B-xda)よりも小さくなることが分かった。前駆体分子量が向上したために架橋密度が大きくなり、より分子鎖の動きが制限され、 T_g が向上したと考えられる。

また、P (BF-xda)フィルムと各ポリベンゾオキサジンフィルムの化学的耐熱性を、熱重量分析 (TGA)により評価した。測定結果を Fig. 8 に示す。P (BF-xda)の 5 %および 10 %重量減少温度は、いずれも P (B-a)や P (B-xda)よりも向上した。P (BF-xda)中の C-F 間の結合エネルギーが、P (B-xda)と P (B-a)中の C-H 間の結合エネルギーよりも大きく、結合が切断されにくいことが熱分解温度向上の要因であると考えられる。

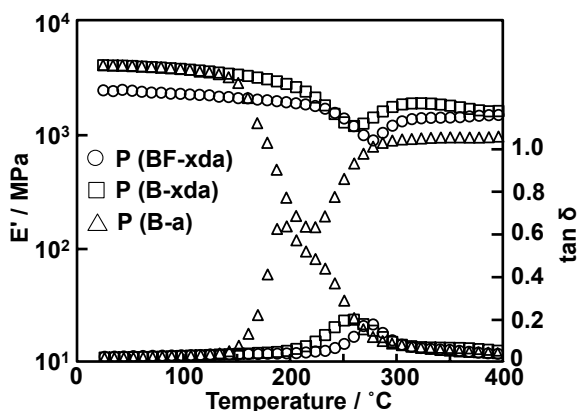


Fig. 7. DMA results of P (BF-xda), P (B-xda), and P (B-a).

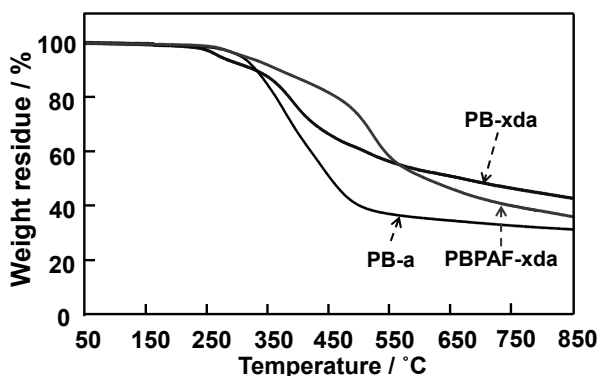


Fig. 8. TGA of P (BF-xda), P (B-xda), and P (B-a) at a heating rate of 5 °C/min under Ar.

【結論】

分子軌道計算ソフトウェアである MOPAC を用いた分子軌道計算の結果、ベンゾオキサジンの熱開環重合の過程で形成されると考えられるキノン類似構造にフェノールとアミンから電子が供与され、ポリベンゾオキサジンの分子内で電荷移動遷移するため着色が起こることが示唆された。

イオン化ポテンシャルの大きいビスフェノール AF と p-キシレンジアミンを用いて、分子内電荷移動遷移を抑制した結果、P (BF-xda) は一般的なポリイミド PI (PMDA/ODA)よりも高い透過率と低着色を示した。さらに、P (BF-xda) は典型的なポリベンゾオキサジンである P (B-a)よりも高いガラス転移温度と熱安定性を示し、十分な耐熱性を有していることが分かった。

【参考文献】

- [1] T. Takeichi, T. Kawauchi, T. Agag, *Polym. J.*, **40**, 1121 (2008).
- [2] 内田翔也, 黒蕨幸作, 竹市力, 第63回ネットワークポリマー講演討論会予稿集, **75** (2013).
- [3] M. J. Jungman, J. S. Cobb, D. J. Lawler, J. D. Sholar, C. B. Johnson and D. L. Patton, *Macromol. Symp.*, **329**, 133 (2013).
- [4] 中村儀郎, *工化*, **58**, 1220 (1956).
- [5] 中村儀郎, *工化*, **60**, 785 (1957).
- [6] 中村儀郎, *プラスチック*, **9**, 27 (1958).