

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 5月27日現在

機関番号：13904

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2010～2012

課題番号：22550194

研究課題名（和文） 精密ネットワーク制御を基盤としたポリベンゾオキサジンの高機能化

研究課題名（英文） Preparation of High Performance Polybenzoxazine Based on Precise Control of Network Structure

研究代表者

竹市 力 (TAKEICHI TSUTOMU)

豊橋技術科学大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：90126938

研究成果の概要(和文):ポリベンゾオキサジンのネットワーク構造の精密制御について検討し、以下のような成果を得た。高分子量ベンゾオキサジンの分子量制御と硬化物の物性との関係について知見を得、高分子量ベンゾオキサジンをさらに変性することで、さらなる高性能化に成功した。ベンゾオキサジンにメソゲンとフレキシブルな脂肪族鎖とをバランスよく導入することで、液晶性ベンゾオキサジンが合成できた。また、ビニル基やピリジル基を導入して架橋密度や水素結合能を向上させることで硬化物の耐熱性が向上した。種々のビニルモノマーと共重合させると、靱性や耐熱性が向上した。

研究成果の概要(英文): Performance enhancement of polybenzoxazines were attempted by various ways. High molecular weight benzoxazines were prepared by using various types of solvents, and the relation of chemical structure and properties of benzoxazines was made clear. Modification of the high molecular weight benzoxazines further improved the properties. Liquid crystalline benzoxazines were prepared by the combination of appropriate mesogen and flexible unit. Introduction of vinyl group or pyridyl group afforded much improved thermal properties for the cured polymer by the formation of further crosslinking or by the stronger hydrogen bonding. Copolymerization of the double bond with various vinyl monomers gave cured polymer having tough and much improved thermal properties.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	3,000,000	900,000	3,900,000
2011年度	500,000	150,000	650,000
2012年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	4,000,000	1,200,000	5,200,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学 ・ 高分子・繊維材料

キーワード： 高分子材料、 耐熱性高分子、 熱硬化性樹脂

## 1. 研究開始当初の背景

近年、オキサジン骨格を有する環状モノマーの開環重合によって得られる新規な樹脂、ポリベンゾオキサジンが多くの優れた特性から注目されている。ポリベンゾオキサジンはフェノール樹脂に類似した構造を有し、フェノール樹脂が有する高い耐熱性、難燃性、絶縁性に加え、従来のフェノール樹脂には無い以下のような長所を有している。

- 1) モノマー原料となるアミンやフェノールの種類が多いので、分子設計の自由度が高い。
- 2) 重合時に揮発性物質を発生しない。
- 3) 線熱膨張係数が小さく、重合収縮がほとんどないので精密部品に適している。
- 4) 吸水率や誘電率が低い。

従来のフェノール樹脂は、重要な熱硬化性樹脂として、多くの分野で使用されているが、成形時に揮発物を発生し、成形収縮が大きく、寸法安定性が悪いこと、脆いことなど多くの欠点を有している。その点、ポリベンゾオキサジンは従来型フェノール樹脂の欠点を克服できる材料として魅力的であり、全く新しいタイプのフェノール樹脂として実用化が期待されている。

しかし、代表的なポリベンゾオキサジンには以下の問題がある。

- 1) 開環重合に約 200°C の高温が必要である。
- 2) 熱硬化性樹脂であるため、低靱性で脆い。
- 3) ガラス転移温度が約 150°C であり、更なる耐熱性の向上が望まれている。

そこで、我々は、以下の方法でポリベンゾオキサジンの高性能化を迫及し、成果を得てきた。

1) 新規な環状モノマーの設計と合成：アリル基やプロパルギル基などの架橋性官能基の導入により、ガラス転移温度は一挙に 300°C 程度にまで向上し、耐熱性の向上が達成できた。

2) ポリマーアロイの手法による高性能化：ポリウレタンや液状ゴムとのアロイ化で強靱化が達成できた。ポリイミドやポリ(イミド-シロキサン)とのアロイ化では、強靱化と耐熱性の向上が一挙に達成できた。

3) 有機-無機ハイブリッドによる高性能化：有機化クレイとのナノコンポジットの作製やゾルーゲル法によるハイブリッド材料の作製で、耐熱性の向上が達成できた。

ただし、従来のポリベンゾオキサジンに関する研究は、全て低分子の環状モノマーを用いる研究であった。これは、低分子モノマーの合成時に得られる環状モノマーの一部が開環重合してしまい、収率が 70~80% 程度にとどまることによる。そのため、環状モノマーを高分子量化すれば、前駆体がネットワーク構造を有し、ゲル化あるいは不溶性の沈殿が生成してしまうと想定できるため、どの研究グループも高分子量前駆体の合成には挑

戦してこなかった。

## 2. 研究の目的

本研究は、ネットワーク構造を精密制御（架橋密度や分子配向の制御）することで、靱性、耐熱性、熱伝導性が向上したポリベンゾオキサジン樹脂を開発することを目的とする。従来、ポリベンゾオキサジンの前駆体としては、専ら低分子モノマーが用いられてきた。本研究の独創的な点は、ベンゾオキサジン骨格を有する高分子量の前駆体を精密合成し、そのオキサジン環の開環架橋反応によって、強靱かつ耐熱性や耐クリープ性など多くの特性が向上した新規な熱硬化性樹脂を得ようとするものである。高分子量環状前駆体の精密合成ができれば、その開環反応でネットワーク構造を制御した新しいタイプのポリベンゾオキサジンを得る反応系が確立できる。分子量、分子量分布、末端基構造を制御することで、樹脂中の架橋密度を制御することが可能となり、靱性、耐熱性をもコントロールしたテーラーメイドでのポリベンゾオキサジン樹脂を得ることができ

る。また、精密合成により様々な化学構造を導入することが可能となる。例えば、ベンゾオキサジンの主鎖骨格中に剛直なメソゲンと柔軟なスペーサーを導入することで液晶性を発現させ、分子配向を基盤としたネットワーク構造の精密制御を目指す。

## 3. 研究の方法

### (1) 高分子量ベンゾオキサジンの精密合成

合成条件（反応溶媒の種類、反応温度、反応時間など）が高分子量ベンゾオキサジンの構造に及ぼす影響を詳細に検討し、条件の最適化を行う。各条件で得られる高分子量ベンゾオキサジンの構造は、核磁気共鳴、赤外分光、元素分析などで確認し、その分子量をサイズ排除クロマトグラフィーなどで評価する。

### (2) 液晶ベンゾオキサジンの精密合成

分子骨格中に、剛直なメソゲンと柔軟なスペーサーを導入して液晶性を発現するベンゾオキサジンの合成を試みる。液晶性を利用した分子配向による熱硬化性樹脂の高性能化については、エポキシ樹脂がよく研究されているが、ポリベンゾオキサジンを含めたフェノール樹脂への応用例は報告されていない。液晶性により分子を配向させ、配向を保ったままネットワーク化することができれば、高弾性率化だけでなく、熱伝導性に優れたポリベンゾオキサジンが得られる可能性がある。すなわち、ポリベンゾオキサジンの代表的な用

途であり、放熱性が求められている電子基板材料としての機能の改善が期待できる

### (3) ビニル基含有ベンゾオキサジンの合成

ベンゾオキサジン合成原料のアミンにビニル基を有するアミンを用い、ベンゾオキサジンにビニル基を導入する。ベンゾオキサジンの開環重合によるネットワークに加え、ビニル基の重合によるネットワーク密度の向上が期待でき、耐熱性の向上が期待できる。開環重合およびビニル基の反応は DSC および FT-IR を用いて追跡し、硬化物の性質は粘弾性や熱重量減少温度の測定で行う。

また、ベンゾオキサジンに導入したビニル基は各種ビニルモノマーとの共重合が可能であり、共重合によって得られる硬化物の靱性の向上が期待できる。共重合はラジカル開始剤を加えて行い、得られる共重合体の性質は DMA や TGA で行う。

### (4) ピリジル基含有ベンゾオキサジンの合成

ポリベンゾオキサジンのユニークな性質は分子内および分子間の強い水素結合が大きな役割を果たしている。

ポリベンゾオキサジンのフェノール性水酸基と強い水素結合を形成できるピリジン官能基をベンゾオキサジンに導入し、更なる水素結合の影響を硬化フィルムの耐熱性により評価する。

## 4. 研究成果

### (1) 高分子量ベンゾオキサジンの精密合成

高分子量体の分子量に及ぼす溶媒の種類、反応温度などについて検討した結果、ほとんどの溶媒で高分子量体が生成した。得られる高分子量体の分子量には、反応温度が大きく影響し、反応温度が高いほど、得られる高分子量体の分子量は大きくなった。

一方、硬化物の耐熱性はその逆で、高分子量体の分子量が低い方が、耐熱性の高い硬化物となった。

高分子量ベンゾオキサジンの骨格中に柔軟なシロキサンを導入すると、ポリベンゾオキサジンの耐熱性、特に Tg が高くなった。シロキサン部位が可塑剤として働き、硬化物の架橋密度を高めているからであると推論した。

また、高分子量ベンゾオキサジンとビスマレイミドあるいはエポキシ樹脂と混合して硬化すると、ベンゾオキサジンの開環で得られるフェノール性水酸基とビスマレイミドやエポキシ樹脂が反応し、架橋密度が向上して Tg が更に高くなった。しかも、その架橋構造が強靱な共有結合で構成されるため、架橋密度が高いにもかかわらず、靱性にも優れるという興味深い成果が得られた。

### (2) 液晶ベンゾオキサジンの精密合成

液晶フェノールを原料として各種アミン、ホルムアルデヒドとを組み合わせ、液晶性ベンゾオキサジンを合成した。液晶性の発現は示差走査熱量計および偏光顕微鏡で確認した。単官能の液晶ベンゾオキサジンからの硬化フィルムは硬いが脆いフィルムであった。そこで、単官能液晶ベンゾオキサジン骨格を共有結合で連結することで、二官能の液晶ベンゾオキサジンを合成することができた。得られた二官能液晶ベンゾオキサジンは脂肪族鎖による連結基を用いたため、熱硬化によってネットワークを形成させても非常に柔軟で強靱なフィルムになった。

### (3) ビニル基含有ベンゾオキサジンの合成

ベンゾオキサジン骨格中に架橋性官能基として新たにビニル基を導入し、ベンゾオキサジンの開環重合とビニル基のラジカル重合を組み合わせさせた新たな架橋システムの構築について検討した。ビニル基を有する芳香族アミンをフェノール、ホルムアルデヒドと組み合わせることで、ビニル基含有ベンゾオキサジンを合成した。ベンゾオキサジンの開環重合およびビニル基のラジカル重合反応性挙動は示差走査熱量計の発熱により検討した。ビニル基含有ベンゾオキサジンから得られる硬化物はビニル基の無い通常のベンゾオキサジンに比べ、より高い耐熱性を有することを確認した。

ビニル基含有ベンゾオキサジンのビニル基は種々のビニルモノマーとのラジカル共重合が可能である。そこで、典型的なモノマーであるスチレンおよびメタクリル酸メチルとのラジカル共重合を試みたところ、ラジカル重合開始剤存在下で共重合し、ベンゾオキサジンをペンダントに有するビニルポリマーが得られた。この共重合体を熱処理することでベンゾオキサジンが開環重合し、三次元網目構造を形成し、高い耐熱性を有する高分子材料となることもわかった。

### (4) ピリジル基含有ベンゾオキサジンの合成

ベンゾオキサジン骨格中にピリジン官能基を導入することで、モノマーの開環重合温度が低下した。

硬化物の Tg が高くなり、より耐熱性に優れた硬化物が得られた。FT-IR の検討から、分子内および分子内水素結合が高められたことがわかり、これが硬化物の性能向上に寄与していることが明らかになった。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕 (計 6 件)

- ① Tsutomu Takeichi, Takuya Kano, Tarek Agag, Takehiro Kawauchi, and Nobuyuki Furukawa, "Preparation of High Molecular Weight Polybenzoxazine Prepolymers Containing Siloxane Units and Properties of Their Thermosets", *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, Vol. **48**, 2010, pp. 5945-5952.
- ② Takehiro Kawauchi, Yuta Murai, Kazuhiro Hashimoto, Masayoshi Ito, Koichi Sakajiri, and Tsutomu Takeichi "Synthesis and Polymerization Behavior of Novel Liquid-crystalline Benzoxazines", *Polymer*, Vol. **52**, No. 10, 2011, pp. 2150-2156.
- ③ Tsutomu Takeichi, Soulideth Thongpradith and Takehiro Kawauchi, "Synthesis of Novel Benzoxazine Having Vinyl Group and Copolymerization with Vinyl Monomers", *ASEAN Engineering Journal*, Vol. **1**, No. **4**, 2011, pp. 22-37.
- ④ 竹市 力、井上祐一、河内岳大、高分子量ベンゾオキサジンとビスマレイミドのポリマーアロイ化ネットワークポリマー誌、33 巻、1 号、2012、9-15.
- ⑤ H. M. Emranul Haque, Zahidul Islam, Takehiro Kawauchi, and Tsutomu Takeichi, "Preparation and Properties of Polybenzoxazine/Lignin Alloy", *Applied Mechanics and Materials*, Vols. **217-219**, 2012, pp. 571-577.
- ⑥ Tsutomu Takeichi, Soulideth Thongpradith, Shoko Hirai, Tomomi Takiguchi, and Takehiro Kawauchi, "Synthesis of Novel Benzoxazines Having Vinyl Groups and Thermal Properties of the Thermosets", *High Performance Polymers*, Vol. **24**, No. **8**, 2012, pp. 765-774.

〔学会発表〕 (計 14 件)

- ① 竹市 力、新規フェノール樹脂ポリベンゾオキサジン：分子設計および複合化による改質、エポキシ樹脂技術協会研究委員会・特別講演（招待講演）、2011 年 5 月 19 日、東京・グランドヒル市ヶ谷
- ② 橋本和洋、伊藤征由、河内岳大、竹市 力、二官能液晶ベンゾオキサジンの合成、第 61 回高分子学会年次大会、2012 年 5 月 29 日～31 日、横浜パシフィコ
- ③ 井上祐一、内田翔也、河内岳大、竹市 力、高分子量ベンゾオキサジンとビスマレイミドのポリマーアロイ、第 61 回高分子学会年次大会、2012 年 5 月 29 日～31

- 日、横浜パシフィコ
- ④ 竹市 力、Thongpradith Soulideth, 河内岳大、ビニル基含有ベンゾオキサジンの合成とビニルモノマーとの共重合、第 61 回高分子学会年次大会、2012 年 5 月 29 日～31 日、横浜パシフィコ
- ⑤ 伊藤征由、土屋慶太、橋本和洋、河内岳大、竹市 力、液晶ベンゾオキサジンの合成と分子配向制御、平成 24 年度日本材料科学会学術講演大会、2012 年 6 月 1 日、工学院大学
- ⑥ 内田翔也、井上祐一、河内岳大、竹市 力、ベンゾオキサジンとマレイミドとのアロイ化、平成 24 年度日本材料科学会学術講演大会、2012 年 6 月 1 日、工学院大学
- ⑦ H. M. Emranul Haque, Isoko Takahashi, Tsutomu Takeichi, "Preparation and properties of wood composite using polybenzoxazine/lignin alloy", 第 61 回高分子討論会、2012 年 9 月 19 日～21 日、名工大
- ⑧ 大澤 翼、伊藤 征由、橋本 和洋、河内 岳大、竹市 力、ベンゾオキサジンの液晶性へのアルキレン鎖長の影響、第 61 回高分子討論会、2012 年 9 月 19 日～21 日、名工大
- ⑨ 土屋 慶太、伊藤 征由、橋本 和洋、河内 岳大、竹市 力、青木 恒、下山 直之、木村 亨、液晶ベンゾオキサジンの合成と磁場硬化、第 61 回高分子討論会、2012 年 9 月 19 日～21 日、名工大
- ⑩ 高橋勤子、H. M. Emranul Haque、竹市 力、木粉/ポリベンゾオキサジン/リグニン複合体の調製とその物性、第 62 回ネットワークポリマー講演討論会、2012 年 10 月 17 日～19 日、三重大学
- ⑪ 伊藤征由、土屋慶太、橋本和洋、河内岳大、竹市 力、ビフェニル骨格を導入した液晶ベンゾオキサジンの合成と液晶性評価、第 62 回ネットワークポリマー講演討論会、2012 年 10 月 17 日～19 日、三重大学
- ⑫ 内田翔也、黒蔵幸作、毛利拓人、河内岳大、竹市 力、高分子量ベンゾオキサジンとエポキシ樹脂とのポリマーアロイ、第 62 回ネットワークポリマー講演討論会、2012 年 10 月 17 日～19 日、三重大学
- ⑬ T. Takeichi, H. Ardhyanta, and T. Kawauchi, "Preparation of Polybenzoxazine-polysiloxane Hybrids", *ISAEM-2012*, 2012 年 11 月 5 日～8 日、ホテル日航豊橋
- ⑭ 黒蔵 幸作・永田 龍也・河内 岳大・竹市 力、イミド骨格を有するベンゾオキサジンの合成と硬化物の物性、第 43 回

中部化学関係学協会支部連合秋季大会、  
2012年11月10日～11日、名工大

6. 研究組織

(1) 研究代表者

竹市 力 (TAKEICHI TSUTOMU)  
豊橋技術科学大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号：90126938

(2) 研究分担者

河内 岳大 (KAWAUCHI TAKEHIRO)  
東京工業大学・フロンティア研究機構・特  
任准教授  
研究者番号：70447853

(3) 連携研究者

( )

研究者番号：