

# エポキシ変性ポリベンゾオキサジンの研究

賀川 美香<sup>\*\*\*</sup>, 大山 俊幸<sup>\*</sup>, 高橋 昭雄<sup>\*</sup>

## Study on Polybenzoxazine Modified with Epoxy Resin

Mika KAGAWA<sup>\*\*\*</sup>, Toshiyuki OYAMA<sup>\*</sup>, and Akio TAKAHASHI<sup>\*</sup>

\*横浜国立大学大学院工学研究院 (〒240-8501 神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台79-5)

\*\*財団法人神奈川科学技術アカデミー (〒213-0012 神奈川県川崎市高津区坂戸3-2-1 KSP 西棟6階)

\*Department of Advanced Materials Chemistry, Faculty of Engineering, Yokohama National University (79-5 Tokiwadai, Hodogaya-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 240-8501)

\*\*Kanagawa Academy of Science and Technology (KSP WEST 6F, 3-2-1 Sakado, Takatsu-ku, Kawasaki-shi, Kanagawa 213-0012)

**概要** 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)(P-d型ベンゾオキサジン)は、構造中に生じる物理的相互作用により、汎用ベンゾオキサジンの物性を大きく上回る195°Cのガラス転移温度(T<sub>g</sub>)と44 ppm/Kの低熱膨脹率を示した。フェノール樹脂およびエポキシ樹脂に代わる新規材料としての可能性が見いだされたが、ポリベンゾオキサジンの分子鎖中に形成される物理的架橋構造が高温下において損なわれるため、熱可塑性を示した。そこで、ポリベンゾオキサジンが持つフェノール性水酸基をエポキシ樹脂と反応させることで化学的架橋の導入を試みた。その結果、ポリベンゾオキサジン単独硬化物に起こる軟化が確認されなくなり、ポリベンゾオキサジンとエポキシ樹脂の当量比1.0:0.3でCTEが47 ppm/Kを示し、P-d型ポリベンゾオキサジン単独の硬化物を上回る206°CのT<sub>g</sub>が得られた。さらに、多環芳香族系エポキシ樹脂を用いて変性を試みた結果、当量比1.0:0.5でT<sub>g</sub>は213°Cの最大値を示した。また、ベンゾオキサジンの硬化促進剤として三フッ化ホウ素モノエチルアミン錯体(BTFMEA)を見だし、硬化温度を200°Cから180°Cに低減させた。

### Abstract

The possibility of a novel high heat-resistant thermosetting resin was investigated, with the reaction of a phenolic hydroxyl group generated by ring opening polymerization of benzoxazine with an epoxy group. First of all, 3,3'-(methylene-1,4-diphenylene) bis (3,4-dihydro-2H-1,3-benzoxazine) (P-d type benzoxazine) was selected for its thermal properties. Using P-d type benzoxazine and bisphenol-A-based epoxy resin (DGEBA), epoxy resins modified polybenzoxazines were prepared. The thermal stabilities were improved remarkably and the thermoplastic property of polybenzoxazine to soften at temperatures of more than 200°C was improved. In addition, an improvement of the thermal properties by reducing equivalent ratio of epoxy group to hydroxyl group of phenol was confirmed. PdBA (0.3), whose ratio of epoxy group to hydroxyl group was 0.3, showed a T<sub>g</sub> of 206°C and a CTE of 47 ppm/K. In addition, by using a liquid crystal type epoxy resin or a polyaromatic type epoxy resin instead of DGEBA, further improvement of the thermal and mechanical properties was suggested. Moreover, by the addition of BF<sub>3</sub>(NH<sub>2</sub>Et), the curing reaction was accelerated, maintaining the thermal properties of the cured resins.

**Key Words:** Polybenzoxazine, Epoxy Resin, Coefficient of Thermal Expansion, Thermal Properties, Curing Reaction