

褐色フィルムを得た。シリカ含有量は0~20%まで系統的に変化させた。

3. 結果と考察

3-1 ベンゾオキサジン/シリカ複合体の作製

フィルムを段階的に熱処理することによって褐色で硬い均一なフィルムを得た。TEOSを用いたフィルムはシリカ含有量が7%以下では透明で、10%以上で不透明になった。また10%以上のものではフィルム形状を保持せず、薄片状になった。一方、PTESを用いたものはシリカ含有量が10%でも透明であり、20%以上でもフィルム形状は保持されたことから、シリカ粒子がより微細に分散していると考えられる。PTESのフェニル基とポリベンゾオキサジンのベンゼン環との間の π - π 相互作用の効果であると考えられる。

PB-aと比較するとハイブリッドフィルムの方が扱いやすく、脆さが減少しているような感じがした。特にPTESを用いたものは硬さに大きな違いはないが、TEOSを用いたものよりも曲げやすいものになった。

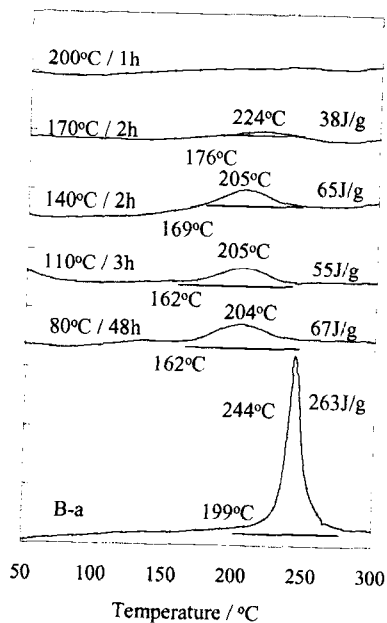


Fig.3 DSC of B-a/TEOS (Silica5%)

3-2 ベンゾオキサジンの重合挙動

B-a/TEOS混合物(シリカ含有量5%)を段階的に熱処理し、それぞれのDSCを測定した(図3)。B-a単独では199°Cから開環重合による発熱が始まり、244°Cでピークを示す。これに対して80°Cで処理した複合体は反応開始温度が下がり、204°Cにピークを持つ発熱が観察された。酸触媒や生成するPB-a中のフェノールによってB-aの開環重合が促進されたためと考えられる。

200°Cの熱処理後には発熱ピークが消滅し、重合の完了が確認された。PTESの場合も同様に200°Cの熱処理で発熱がなくなることが確認された。

IR測定によりフィルム中のベンゾオキサジンの重合挙動とゾル・ゲル反応の進行を確認した(図4)。1000 cm^{-1} 付近にみられるTEOSのSi-O-Cの伸縮振動に帰属される吸収に変化が見られないことからTEOSの加水分解は既に80°Cで完了すると考えられる。また、1100 cm^{-1} 付近にみられるTEOSの

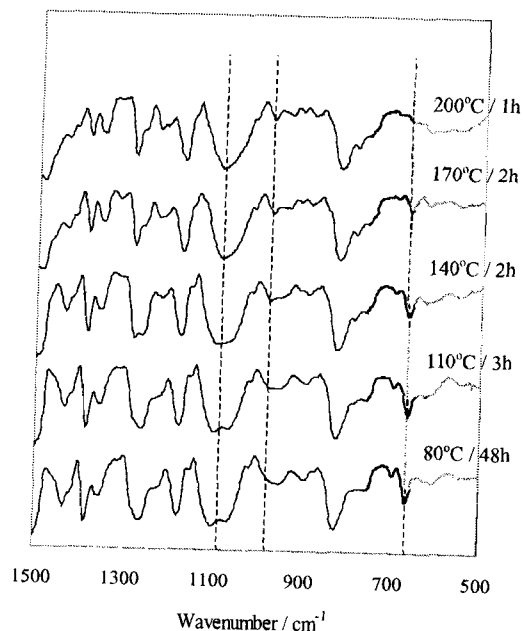


Fig.4 IR of B-a/TEOS (Silica5%)

Si-O-Siの伸縮振動に帰属される吸収に変化が見られなかったことから80°C熱処理でTEOSの縮合重合も既に終了していることが確認された。

ポリベンゾオキサジンの代表的な吸収である 670cm^{-1} の1,3,3-三置換ベンゼンに帰属される吸収が200°Cで無くなっていることからベンゾオキサジンの開環重合が200°Cで完了していることがIR測定でも確認された。

PTESの系も同様に200°Cで加水分解・縮合重合と開環重合が完了していることがIR測定でも確認された。

Table.1 Tensile tests of hybrid films

	E' / GPa	δ / MPa	ϵ / %
B-a	3.3	42.0	1.3
B-a/TEOS (SiO ₂ 3%)	3.9	49.6	1.4
B-a/TEOS (SiO ₂ 5%)	2.9	32.7	1.3
B-a/TEOS (SiO ₂ 7%)	3.2	29.8	0.9
B-a/PTES (SiO ₂ 3%)	3.6	57.7	1.7
B-a/PTES (SiO ₂ 5%)	3.6	41.6	1.6
B-a/PTES (SiO ₂ 7%)	2.4	41.5	1.7

3-3 ポリベンゾオキサジン/シリカ複合体の性質

(i) 引張試験

表1に引張試験の結果をまとめた。引張弾性率はシリカが入っても大きな変化はなかった。TEOSを用いたものはシリカ含有量が増加するにつれ破断強度・破断伸び共に低下する傾向が見られた。PTESを用いた系では大きな変化が見られず、TEOS系より高い値を示した。シリカが微分散しているためと考えられる。また、いずれの系もシリカ含有量が3%のものが最も高い値を示した。これは生成したフィルムが他の系に比べ欠陥の少ないものであったことに加え、厚みが若干薄いことが原因であると考えられる。

(ii) 粘弾性測定

粘弾性測定の結果を図5と図6に示す。TEOSを用いた複合体ではシリカ含有量が0%から10%に増加するにつれてT_gが154°Cから211°Cまで増加した。また、T_g以上の

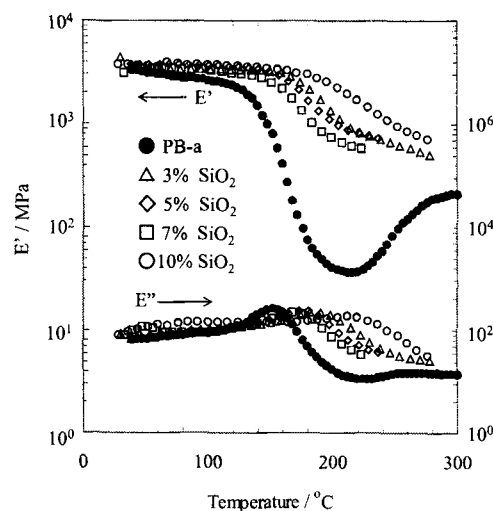


Fig.5 Viscoelastic analyses of B-a/TEOS

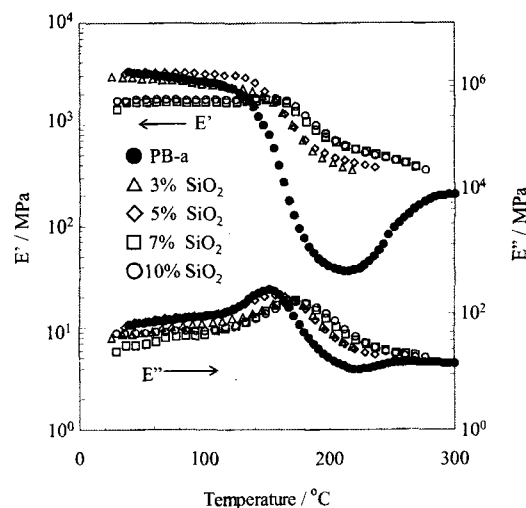


Fig.6 Viscoelastic analyses of B-a/PTES

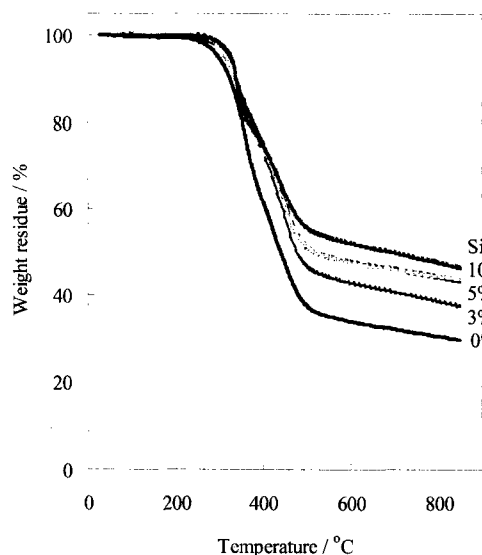


Fig.7 TGA of B-a/TEOS

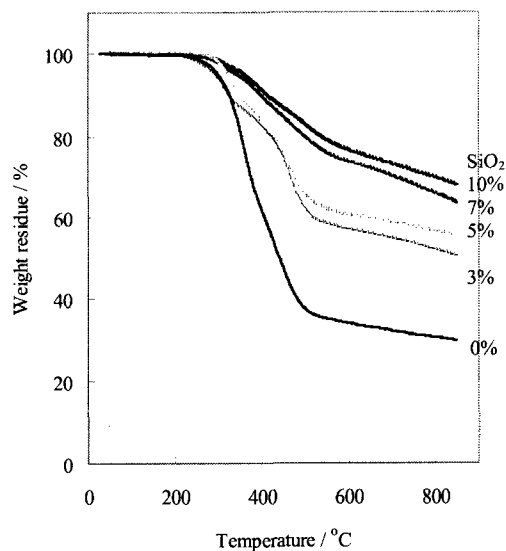


Fig.8 TGA of B-a/PTES

貯蔵弾性率の低下が抑制された。

PTES を用いた複合体でも T_g が向上したが TEOS を用いた場合ほど顕著ではなかった。また、シリカ含有量の増加に伴い貯蔵弾性率が低下する傾向が見られた。これは PTES が 3 官能のため、TEOS 系に比べて架橋密度が低いためと考えられる。

(iii) TGA 測定

複合体ではいずれもシリカ含有量の増加に伴い重量減少率の低下が抑制され、熱安定性が向上した。TEOS よりも PTES を用いた系の方が重量減少温度および残炭率共に大きい値を示した。(図 7,8)

4. 結論

TEOS あるいは PTES をシリカ前駆体として用いることで、シリカ含有量が 7% あるいは 10% までは透明で発泡の無い PB-a/シリカの ハイブリッドフィルムを作成する事が出来た。TEOS を用いると硬くガラス転移温度が高いフィルムになった。一方 PTES を用いると韌性および熱安定性が向上した。

5. 参考文献

- [1] X. Ning and H. Ishida, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **32**, 1121 (1994).
- [2] T. Takeichi, T. Agag and Y. Guo, *Recent Res. Devel. Polym., Sci.*, **4**, 85 (2000).
- [3] T. Agag and T. Takeichi, *Macromolecules*, **34**, 7257 (2001).
- [4] T. Agag and T. Takeichi, *Material Science Forum*, **452**, 1157 (2004).
- [5] T. Agag, H. Tsuchiya and T. Takeichi, *Polymer*, **35**, 7903 (2004).