

## シリル化法による多分岐ポリベンゾオキサゾール /シリカハイブリッドフィルムの作製と特性

(岩手大院理工) ○セツ役光輝・塚本 匡・芝崎祐二・大石好行

### 【要旨】

A<sub>2</sub> + B<sub>3</sub>型の合成法を用いて、シリル化ビス(*o*-アミノフェノール) (A<sub>2</sub>) とトリカルボン酸クロリド(B<sub>3</sub>)の重合によりアミノ基末端の多分岐ポリヒドロキシアミドを合成し、シランカップリング剤で修飾したのちにテトラエトキシシランのゾル-ゲル反応を行うことにより、多分岐ポリベンゾオキサゾール/シリカハイブリッドフィルムを作製した。シリカ含有量が 50 wt%まで透明なハイブリッドフィルムが得られた。シリカの含有量が増加するにつれて、ハイブリッドフィルムの熱分解温度およびガラス転移温度が上昇し、熱膨張係数と屈折率が低下した。

### 【緒言】

ポリベンゾオキサゾール (PBO) は複素環状ポリマーの一つであり、高い耐熱性と機械特性を有し、ポリイミドと比較して極性が低いために低吸水性および高い電気絶縁性を兼ね備えている。ポリベンゾオキサゾールは一般に、酸クロリド法および直接重縮合法により合成されているが、シリル化されたビス(*o*-アミノフェノール)を用いるシリル化法<sup>1)</sup>および簡便な *in situ* シリル化法<sup>2)</sup>により、高分子量のポリベンゾオキサゾールが得られている。

ポリベンゾオキサゾールの機能化の一つとして、ゾル-ゲル反応による多分岐ポリベンゾオキサゾール/シリカハイブリッドの合成とそのガス分離膜への応用に関する研究が行われている<sup>3)</sup>。しかし、作製したハイブリッドフィルムの機械強度が低いという問題が残されている。

そこで、本研究では、柔軟な多分岐ポリベンゾオキサゾール/シリカハイブリッドフィルムを作製するために、エーテル結合を有するトリカルボン酸クロリド (B<sub>3</sub>モノマー) とヘキサフルオロイソプロピリデン基を有するビス(*o*-アミノフェノール) (A<sub>2</sub>モノマー)を用いて、*in situ* シリル化法によりアミノ基末端多分岐ポリヒドロキシアミドを合成し、末端アミノ基をシランカップリング剤で修飾したのちにテトラエトキシシランのゾル-ゲル反応によって、多分岐ポリベンゾオキサゾール末端とシリカが共有結合したハイブリッドフィルムを作製し、その特性を明らかにした。

### 【実験】

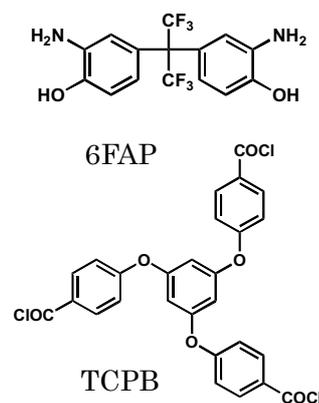
エーテル結合を有する芳香族トリカルボン酸クロリド (B<sub>3</sub>モノマー) は、文献<sup>4)</sup>に従って合成を行った。フロログルシノールと 4-フルオロベンゾニトリルの芳香族求核置換反応によってトリニトリル体を合成した後に、アルカリ加水分解反応によってトリカルボン酸を合成した。その後、塩化チオニルとの反応により目的のトリカルボン酸クロリド (B<sub>3</sub>モノマー) である TCPB を合成した (Figure 1)。

ヘキサフルオロイソプロピリデン基を有するビス(*o*-アミノフェノール) (6FAP: 2 mol) を乾燥 DMAc に溶解し、室温でシリル化剤 (BSA) を加えて、*in situ* でシリル化 6FAP を調製した。そこに、トリカルボン酸クロリド (TCPB: 1 mol) を加えて室温で 3 時

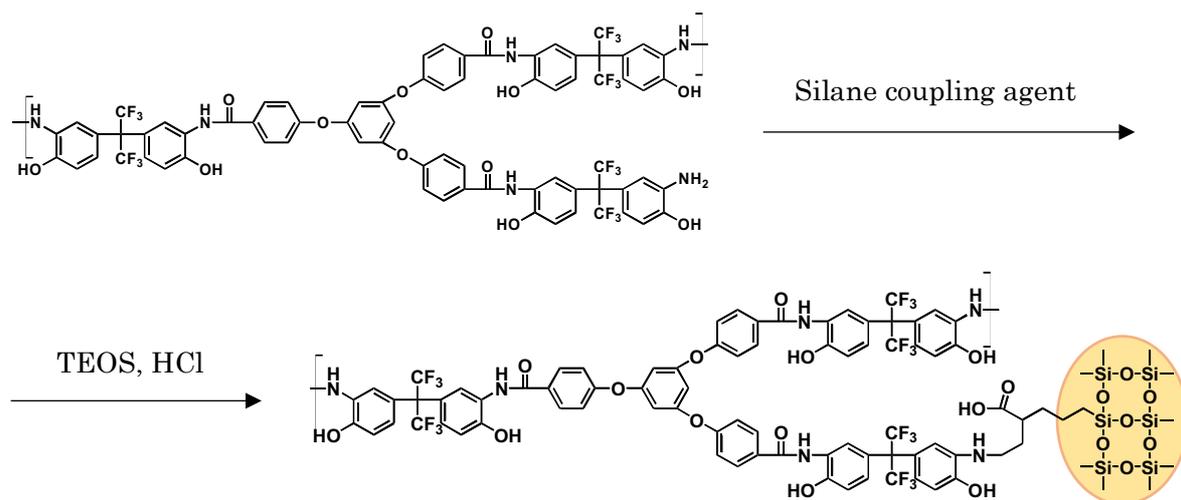
間重合し、重合溶液を蒸留水に注ぎアミノ基末端多分岐ポリヒドロキシアミド (HBPHA) を合成した。その後、多分岐ポリヒドロキシアミドを DMAc に溶解させ、シランカップリング剤 (TEOSPSA) を加えて室温で 2 時間反応させ、トリエトキシシリル基で末端を修飾した多分岐ポリヒドロキシアミドを調製し、所定量のテトラエトキシシランと塩酸 (1 モル濃度) を加えて、室温で 16 時間反応させて、多分岐ポリヒドロキシアミド (HBPHA) /シリカハイブリッドを合成した (Scheme 1)。その後、減圧下で段階的に加熱し 350 °C で 0.5 時間熱処理して多分岐ポリベンゾオキサゾール (HBPBO) /シリカハイブリッドフィルムを作製した。

**【結果と考察】**

ヘキサフルオロイソプロピリデン基を有するビス(o-アミノフェノール) (6FAP) とエーテル結合を有するトリカルボン酸クロリド (TCPB) の *in situ* シリル化法による A<sub>2</sub> + B<sub>3</sub> 型の重縮合によって、アミン末端の多分岐ポリヒドロキシアミド (HBPHA) を合成した。得られた HBPHA の数平均分子量 (M<sub>n</sub>) は 1~2 万で、分子量分布 (M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>) は 2.0 であった。HBPHA は NMP、DMAc、DMF、THF に可溶であった。HBPHA をシランカップリング剤でアミン末端を修飾したのちに、テトラエトキシシランと塩酸によるゾル-ゲル反応によって、透明な多分岐ポリヒドロキシアミド/シリカハイブリッドフィルムを作製した。このハイブリッドフィルムを 350 °C で加熱したところ、FT-IR により、アミド基 (C=O、1655 cm<sup>-1</sup>) のピークが消失し、イミド基 (C=O、1735 cm<sup>-1</sup>)、オキサゾール基 (C=N、1621 cm<sup>-1</sup>) およびシリカ (Si-O-Si、1150 cm<sup>-1</sup>) の吸収が現れ、多分岐ポリベンゾオキサゾール (HBPBO) /シリカハイブリッドフィルムが生成したことを確認した。得られたハイブリッドフィルムはシリカ含有量が 50 wt% まで透明であった。



**Figure 1. A<sub>2</sub> monomer and B<sub>3</sub> monomer.**



**Scheme 1. Synthesis of HBPHA/silica hybrid film**

ハイブリッドフィルムの熱重量分析 (TG) を行った (Table 1)。空気中の 5%重量減少温度 (T<sub>5s</sub>) はシリカ含有量が増えるに従って 407~436 °C に上昇した。また、空気

中での 800 °Cにおける残存量は無機物のシリカであり、仕込みのテトラエトキシシランの添加量から算出される計算値とほぼ一致することから、ゾル-ゲル反応が良好に進行し、所定のハイブリッドフィルムが生成していることを確認した。

次に、ハイブリッドフィルムの熱機械分析 (TMA) の測定 (Figure 2) により、ガラス転移温度 ( $T_g$ ) と熱膨張係数 (CTE) を求めた (Table 1)。シリカ含有量が 0 wt% と 5 wt% のハイブリッドフィルムにおいては、ガラス転移温度がそれぞれ 289 °C と 331 °C に観測され、シリカ含有量が増えるに従って、ガラス転移温度が上昇することが確認できた。シリカ含有量が 10 wt% を超えると、シリカによる補強効果が増大し、多分岐ポリベンゾオキサゾールの熱運動が抑制され、明確なガラス転移温度を測定することができなかった。また、シリカ含有量の増加に伴い、ハイブリッドフィルムの熱膨張係数 (CTE) は 106~30 ppm/°C まで低下した。多分岐ポリベンゾオキサゾールの末端と共有結合したシリカの影響で、多分岐ポリベンゾオキサゾールの熱運動が抑制されている。

Table 1. TG measurement of HBPBO/silica hybrid films

Silica Content (wt%)	In N <sub>2</sub>		In Air		Residue <sup>c)</sup> (%)	$T_g$ <sup>d)</sup> (°C)	CTE <sup>d)</sup> (ppm/°C)
	$T_{d5}$ <sup>a)</sup> (°C)	$T_{d10}$ <sup>b)</sup> (°C)	$T_{d5}$ <sup>a)</sup> (°C)	$T_{d10}$ <sup>b)</sup> (°C)			
0	456	502	407	458	0	289	106
5	455	504	-	-	-	331	99
10	477	519	429	477	10	-	76
15	475	519	436	486	15	-	-
30	470	526	428	490	33	-	30
40	458	529	432	500	40	-	-

a) 5 wt% weight loss temperature by TG. b) 10 wt% weight loss temperature.

c) At 800 °C in air. d) By TMA at a heating rate of 10 °C/min.

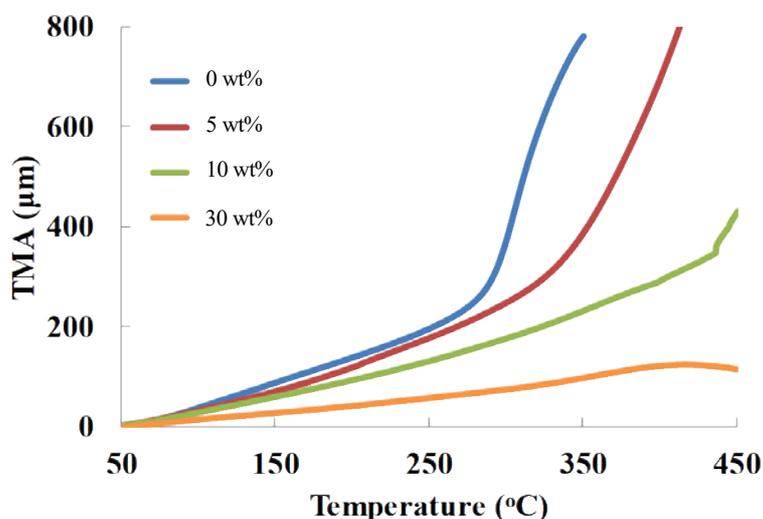


Figure 2. TMA curves of HBPBO/silica hybrid films.

ハイブリッドフィルムの UV-vis スペクトルの結果、シリカ含有量が 50 wt%まで無色から淡黄色で透明なハイブリッドフィルムであることがわかった。多分岐ポリベンゾオキサゾール末端とシリカナノ粒子が均一に分散しているためである。シリカ含量が 60 wt%を超えると白色不透明なハイブリッドフィルムとなった。SEM 観察により、1  $\mu\text{m}$  以上のシリカ粒子が分散しているために光散乱により不透明になったと考えられる。

プリズムカップラーによるハイブリッドフィルムの屈折率の測定の結果を Table 2 に示す。シリカ含有量が 0~40 wt%に増加するにつれて、平均の屈折率 ( $n_{\text{ave}}$ : d 線) は 1.59 から 1.54 に低下した。非晶性シリカの屈折率はおよそ 1.45 でありシリカの含有量が増加するとシリカの影響により屈折率が低下し、屈折率から算出される誘電率 ( $\epsilon$ ) も低下した。

Table 2. Refractive index measurement of HBPBO silica hybrid films

Silica Content (wt%)	Thickness ( $\mu\text{m}$ )	Mode <sup>a)</sup>	$n_f^b$	$n_d^b$	$n_c^b$	$V_d^c$	$\Delta n_d^d$	$n_{\text{ave}}^e$	$\epsilon^f$
0	13	TE	1.664	1.598	1.590	8.1	0.007	1.593	2.79
		TM	1.610	1.591	1.584	22.7			
5	7	TE	1.667	1.593	1.585	7.2	0.008	1.588	2.77
		TM	1.604	1.585	1.577	21.7			
10	12	TE	1.663	1.583	1.576	6.7	0.004	1.580	2.75
		TM	1.596	1.579	1.571	23.2			
15	13	TE	1.664	1.573	1.566	5.8	0.005	1.570	2.71
		TM	1.588	1.568	1.561	21.0			
30	32	TE	1.666	1.557	1.552	4.9	0.003	1.555	2.66
		TM	1.566	1.554	1.548	30.8			
40	22	TE	1.666	1.543	1.538	5.4	0.002	1.542	2.62
		TM	1.552	1.541	1.535	33.1			

a) By a Prism Coupler. b) Refractive index. c) Abbe's number. d) Birefringence.

e) Average refractive index. f) Calculated dielectric constant:  $\epsilon = 1.10n_{\text{ave}}^2$ .

### 【結論】

A<sub>2</sub> + B<sub>3</sub>型の *in situ* シリル化重合法およびゾル-ゲル反応を用いることで、シリカ含有量が 50 wt%まで透明な多分岐ポリベンゾオキサゾール/シリカハイブリッドフィルムを作製することができた。得られたハイブリッドフィルムはシリカの含有量が増加するにつれて、熱分解温度およびガラス転移温度が上昇し、熱膨張係数および屈折率が低下する傾向が認められた。これらの特性は、多分岐ポリベンゾオキサゾール末端とナノサイズのシリカが共有結合により均一に分散していることに起因している。

### 【参考文献】

- [1] Y. Maruyama, Y. Oishi, M. Kakimoto, Y. Imai, *Macromolecules*, 21 (8), 2305-2309 (1988).
- [2] Y. Oishi, A. Konno, J. Oravec, K. Mori, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, 19 (5), 669-672 (2006).
- [3] M. Miki, H. Horiuchi, Y. Yamada, *Polymers*, 5 (4), 1362-1379 (2013).
- [4] K. Matsumoto, T. Higashihara, M. Ueda, *Macromolecules*, 41 (20), 7560-7565 (2008).