

In situ シリル化法によるポリベンゾオキサゾールの合成

岩手大学工学部 昆野明寛・大石好行*・オラベッツ ヤン・森 邦夫

Tel/Fax: 019-621-6930 E-mail: yoshiyu@iwate-u.ac.jp

要旨 芳香族ビス(*o*-アミノフェノール)を *in situ* で *N,N',O,O'*-テトラシリル化ビス(*o*-アミノフェノール)に誘導し、ジカルボン酸ジクロリドと重縮合させることにより高分子量のポリ(*o*-ヒドロキシアミド) (PHA) を合成することができた。PHA の NMP 溶液からキャストフィルムを作製し、350°Cで脱水閉環することにより芳香族および半脂環式ポリベンゾオキサゾール (PBO) フィルムを得た。PBO のガラス転移温度は 231~342°Cであり、熱分解温度は 505~592°Cであった。また、PBO フィルムの cut-off 波長は 295~360 nm であり、誘電率は 2.50~3.09 の値を示した。

1. 緒言

PBO は優れた耐熱性、機械特性および低い誘電率を有しているため、電子材料用の保護膜や絶縁膜として使用されているポリイミドに代わる高分子材料として注目されている。従来、PBO はポリリン酸法や酸クロリド法により合成されてきたが、ポリリン酸法ではフォトレジストなどに用いる PHA で反応を停止できないこと、酸クロリド法では重合系内に塩化水素が残存するなどの欠点があった。また、別途合成法としてシリル化法が知られている¹⁾。シリル化法で重合を行うと、脱離成分が中性で揮発性のトリメチルシリルクロリドであるため容易に重合系外に除去できること、シリル化されたヒドロキシル基とアミノ基の反応性の差が大きいため選択的にシリル化アミノ基と反応すること、高分子量の PHA が得られることなどの利点がある。しかし、モノマーである *N,N',O,O'*-テトラシリル化ビス(*o*-アミノフェノール) は容易に加水分解するため、単離・精製の操作が煩雑となるという欠点があった。

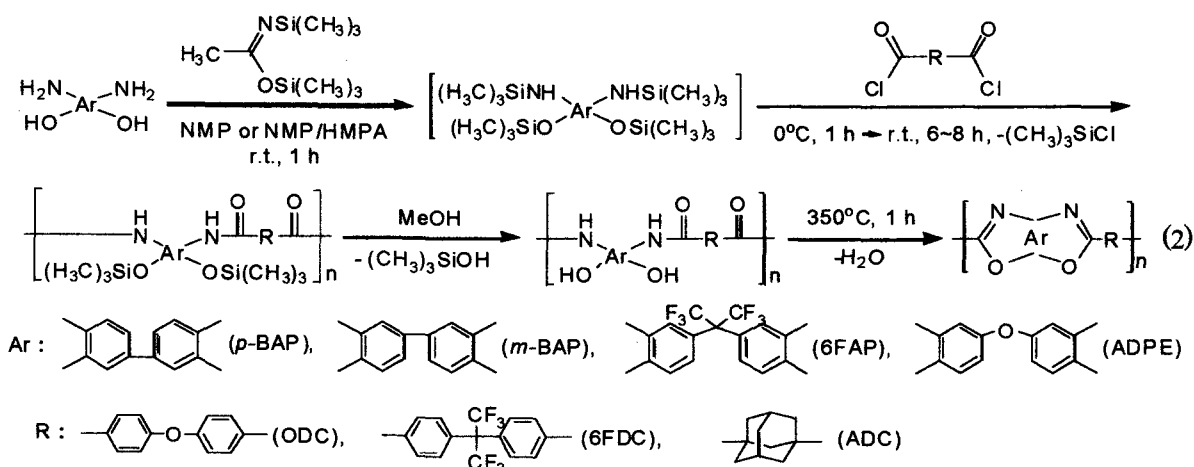
そこで本研究では、シリル化モノマーの単離を必要としない *in situ* シリル化法による芳香族および半脂環式 PBO の合成を検討した。また、得られた PBO の熱特性、光透過性および誘電率を評価した。

2. 実験

2-1. モデル反応(1): *o*-アミノフェノールの *in situ* シリル化 NMR 測定管に *o*-アミノフェノール (0.20 mmol) を DMF-*d*₇ (0.75 mL) に溶解させ、シリル化剤である *N,O*-ビス(トリメチルシリル)アセトアミド (BSA, 0.20 mmol) を加え 1 時間反応させ ¹H NMR スペクトルを測定した。さらに、BSA (0.20 mmol) を加えて 1 時間反応させ、同様に測定を行った。

2-2. モデル反応(2): *in situ* シリル化法による 2'-ヒドロキシベンズアニリドの合成 窒素気流下の三口フラスコに、*o*-アミノフェノール (10 mmol) と *N*-メチル-2-ピロリドン (NMP, 10 mL) を入れ溶解させた後、BSA (10 mmol または 20 mmol) を加え室温で 1 時間攪拌した。その溶液に、ベンゾイルクロリド (10 mmol) を加え、0°C で 1 時間、室温で 2 時間攪拌した。反応溶液を蒸留水に注ぎ生成物をろ別することにより 2'-ヒドロキシベンズアニリドを得た。

2-3. *In situ* シリル化法による PBO の合成 窒素気流下の三口フラスコに、芳香族ビス(*o*-アミノフェノール) (5 mmol) と NMP (7.5~12.5 mL) を入れ溶解させた。そこに、BSA (10 mmol または 20 mmol) を加え室温で 1 時間攪拌した。その溶液を液体窒素で固化させ、ジカルボン酸ジクロリド (5 mmol) を加え、0°C で 1 時間、室温で 6~8 時間攪拌した。重合溶液をメタノールまたは蒸留水に投入し、PHA を沈殿させ、ろ別し乾燥した。PHA を NMP に溶解させ、溶液をガラス板上に流延し、60°C で 6 時間、100°C で 6 時間、その後 200°C、300°C、350°C でそれぞれ 1 時間段階的に熱処理することにより、PBO フィルムを作製した。



まず、芳香族ビス(*o*-アミノフェノール)にBSAを4倍モル量加えて *in situ* シリル化を行い、*N,N',O,O'*-テトラシリル化ビス(*o*-アミノフェノール)に誘導し、液体窒素で固化させた後ジカルボン酸ジクロリドを加え0°Cで1時間、室温で6~8時間重縮合を行うことで粘りような重合溶液を得た。この溶液をメタノールに注ぎPHAを沈殿させた。PHAの合成結果をTable 1に示した。高分子量体が得られない重合系では、シリル化剤を2倍モル量用いることで、より高分子量のPHAを得ることができた。得られたPHAの対数粘度は0.44~4.04 dL/gであった。PHAの構造の確認は¹H NMRで行った。

PHAからPBOへの転化は、PHA溶液をガラス板上に流延し段階的に加熱して最終的に350°Cで1時間熱処理することにより行った。無色またはやや褐色で透明なPBOフィルムを作製することができた。

3-4. PBOの性質 PBOは有機溶媒に不溶で、濃硫酸のみに可溶であった。PBOフィルムの熱特性をTable 2に示した。PBOのガラス転移温度(*T*_g)は231~342°Cであった。エーテル結合を有するADPEやODCから得られるPBOでは低めの*T*_gを示した。また、BAP/ODCから得られる芳香族PBOの5%重量減少温度(*T*_d)は約580°Cであり、高い熱安定性を示した。ヘキサフルオロイソプロピリデン基を有するPBOの*T*_dは約520°C、ADCから得られる半脂環式PBOの*T*_dは約510°Cであった。

PBOフィルムの光透過性を紫外-可視スペクトルにより評価した。BAP/ODCから得られる芳香族PBOのcut-off波長は360 nmであるのに対し、ヘキサフルオロイソプロピリデン基を有す

Table 1. Synthesis of PHAs^{a)}

Ar	R	Silylation agent (eq.)	η_{inh}^d (dL/g)
<i>p</i> -BAP ^{b)}	ODC	4	4.04
	6FDC	4	0.75
	ADC ^{c)}	4	1.03 ^{e)}
<i>m</i> -BAP	ODC	4	0.72
	6FDC	4	0.45
	ADC	2	0.46
6FAP	ODC	4	0.81
	6FDC	2	0.44
	6FDC	4	0.34
ADPE	ADC	2	0.44
	ADC	4	0.27
	ODC	4	0.60
	6FDC	4	0.51
	ADC	2	0.45

a) Polymerization was carried out with bis(*o*-aminophenol) (5 mmol) and dicarboxylic acid chloride (5 mmol) in NMP (10 mL).

b) Polymerization was carried out in NMP (12.5 mL).

c) Polymerization was carried out in NMP/HMPA (1:1, 12.5 mL).

d) Measured at a concentration of 0.5 g/dL in NMP at 30°C.

e) Measured at a concentration of 0.5 g/dL in NMP/HMPA (1:1) at 30°C.

る 6FAP/6FDC から得られる含フッ素 PBO の cut-off 波長は 335 nm となり、フッ素置換基により光透過性が向上している。また、アダマンタン骨格を有する 6FAP/ADC からの半脂環式 PBO は 295 nm の cut-off 波長を示し、可視領域に全く吸収がなく優れた光透過性を示した。

Table 3 に PBO フィルムの誘電率 (ϵ) を示す。誘電率の測定は、PBO フィルムに金電極を蒸着させ静電容量を測定することで算出した。その結果、誘電率の値は 2.50~3.32 であった。エーテル基を有する PBO では比較的高い値であり、ヘキサフルオロイソプロピリデン基や脂環式構造のアダマンタン骨格を有する PBO が低い値を示した。これは、フッ素原子を有するヘキサフルオロイソプロピリデン基を導入することで、モル分極率が低下したためであり、また、アダマンタン骨格は嵩高い脂環式構造でありモル体積が大きく誘電率を低下させたものと考えられる。

4. 結論

シリルアミド系シリル化剤を用いる *in situ* シリル化法により、ビス(*o*-アミノフェノール)とジカルボン酸ジクロリドから高分子量の芳香族および半脂環式ポリ(*o*-ヒドロキシアミド)を簡便に合成することができた。これらのポリ(*o*-ヒドロキシアミド)を 350°C で熱処理することによりポリベンゾオキサゾールフィルムを作製することができた。ポリベンゾオキサゾールのガラス転移温度は 231~342°C であり、5% 重量減少温度は 500°C 以上と高い熱安定性を示した。また、ポリベンゾオキサゾールフィルムの cut-off 波長は 295~360 nm であり、特に脂環式構造を含むポリベンゾオキサゾールは光透過性に優れていた。さらに、ポリベンゾオキサゾールフィルムの誘電率は 2.50~3.32 であり、嵩高い脂環式構造を含むポリベンゾオキサゾールでは 2.50~2.78 と低い値を示した。

5. 参考文献

- 1) Y. Maruyama, Y. Oishi, M. Kakimoto, Y. Imai, *Macromolecules*, **21**, 2305 (1988).
- 2) 小林淳平, 佐藤優司, 長谷川匡俊, L. Vladimirov, ポリイミド・芳香族系高分子最近の進歩 2004, 161 (2004).

Table 2. Thermal properties of PBO films

Ar	R	T_g^a (°C)		T_d^b (°C)
		TMA	DMA	
<i>p</i> -BAP	ODC	248	244	589
	6FDC	342	320	527
	ADC	302	-	517
<i>m</i> -BAP	ODC	251	232	592
	6FDC	331	334	525
	ADC	-	-	517
6FAP	ODC	293	284	537
	6FDC	307	-	524
	ADC	294	281	510
ADPE	ODC	231	211	573
	6FDC	281	-	518
	ADC	247	234	505

a) Determined by TMA and DMA at a heating rate of 10°C/min and 2°C/min in nitrogen, respectively.

b) Temperature at which 5% weight loss recorded by TG at a heating rate of 10°C/min.

Table 3. Dielectric constants of PBO films^{a)}

Ar	R	ϵ	Film thickness (μm)
<i>m</i> -BAP	ODC	3.32	19
	6FDC	3.09	42
6FAP	ODC	3.09	22
	6FDC	2.60	53
	ADC	2.50	36
ADPE	6FDC	2.80	46
	ADC	2.78	20

a) Calculated from electric capacity at frequency of 1 MHz.