



## 2. 実験

100 mL の三口フラスコに 4,4'-ジアミノジフェニルエーテル(ODA, 2.5 mmol), 9,9-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]フルオレン(BAOF, 2.5 mmol) と溶媒(8~12 mL)を加え, 室温で溶解させた。N,N'-ビス(トリメチルシリル)アセトアミド(BSA, 11 mmol)を加え室温で 2 時間攪拌した。この溶液に 3,4,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(BPDA, 4.0 mmol)を加え, 10°C で 1 時間, 60°C で 2 時間, 室温で 2 時間反応させた。また, 4-フェニルエチニル無水フタル酸(PEPA, 2.0 mmol)を加え, 室温で 12 時間反応させ, 末端変性アミド酸トリメチルシリルエステルオリゴマーの透明な溶液を得た。

この溶液をガラス板上にキャストし, 60°C, 150°C, 200°C, 250°C で各 1 時間減圧乾燥を行い, フレイク状の末端変性イミドオリゴマーを得た。IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2212(C≡C), 1776(imide), 1719(imide), 1371(imide), 737(imide)。元素分析: 計算値 [ $\text{C}_{218.5}\text{H}_{120}\text{N}_{10}\text{O}_{27.5}$ ] 炭素 78.92%, 水素 3.64%, 窒素 4.21%; 測定値 炭素 78.54%, 水素 3.86%, 窒素 4.46%。

このイミドオリゴマーをホットプレス機を用いて, 310°C で 20 分加熱後, 310°C/0.5 MPa で 5 分, 310°C/2 MPa で 10 分加熱プレスした後に, 2 MPa のまま 370°C まで 3°C/min で昇温した。さらに, 370°C/2 MPa で 1 時間加熱プレスして, 黄色で透明な硬化物フィルムを得た。

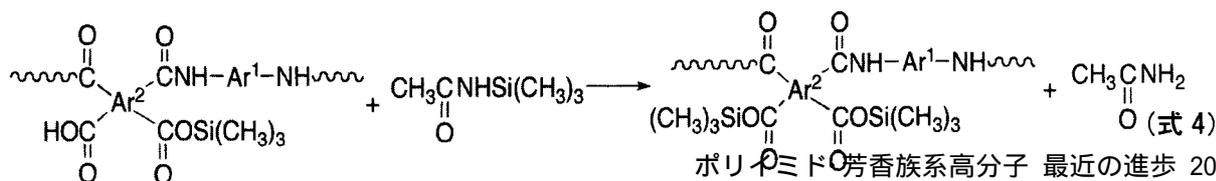
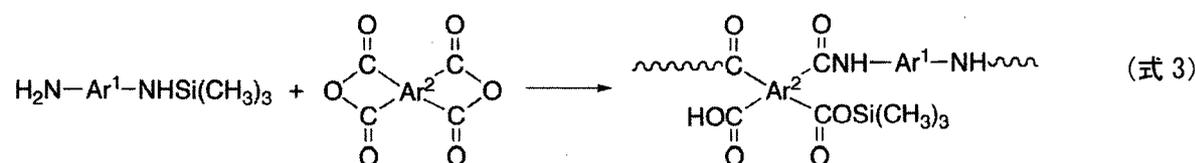
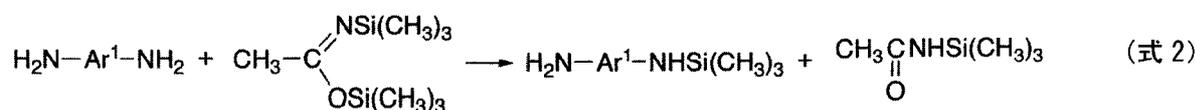
## 3. 結果と考察

### フェニルエチニル末端アミド酸シリルエステルオリゴマーの合成

フェニルエチニル基末端の芳香族イミドオリゴマーは, 一般に有機溶媒に不溶であるが, カルド構造のフルオレン骨格を導入したイミドオリゴマーは, N-メチル-2-ピロリドン(NMP)などのアミド系極性溶媒に可溶である<sup>6)</sup>。そこで, 本研究では, フルオレン構造を有するフェニルエチニル基末端のイミドオリゴマーの合成を *in situ* シリル化法により行った(式 1)。

まず, 反応溶媒にメチルエチルケトン(MEK)を用いてシリル化剤である BSA の添加量を検討した。BSA を添加しない場合は, ジアミンおよび BPDA が MEK に溶解しないため反応を行うことができないが, ジアミンに対して BSA を等モル量から 2 倍モル量加えると反応が均一系で進行し, 透明な反応溶液を得ることができた。ジアミンに対して BSA を 2 倍モル量加えた場合には(式 1), ジアミンは N,N'-ジシリル化ジアミンに誘導され, BPDA と反応して溶解性の優れたアミド酸シリルエステルオリゴマーが生成したためである。また, ジアミンに対して BSA を等モル量加えた場合には(式 2~4), ジアミンは N-モノシリル化ジアミンに誘導され, BPDA と反応してシリルエステル基とカルボキシル基を含むアミド酸誘導体が生成し, N-(トリメチルシリル)アセトアミドが副生する。このカルボキシル基は直ちに N-(トリメチルシリル)アセトアミドと反応して可溶性のアミド酸シリルエステルオリゴマーが生成したと考えられる。

そこで, シリル化剤(BSA)をジアミンの 2 倍モル量用いて, さまざまな有機溶媒中でアミド酸シリルエステルオリゴマーの合成を行った。その合成結果を表 1 に示す。各種溶媒中でジアミンを *in situ* シリル化した後に BPDA を加えて反応させたが, BPDA が室温で溶解しなかったため 60°C に加熱して反応させた。反応溶媒にテトラヒドロフラン(THF), 1,4-ジオキサン, メチルエチルケトン(MEK), シクロヘキサノン, 1-アセトキシ-2-メトキシエタン(AME)を用いた場合には, BSA を



添加後にジアミンが *N,N'*-ジシリル化ジアミンとなって完全に溶解し、そこに BPDA を加え 60°C で 2 時間、さらに室温で 2 時間反応させて、均一なアミド酸シリルエステルオリゴマー溶液を得ることができた。この溶液に末端剤である PEPA を加えて反応させ、末端変性アミド酸シリルエステルオリゴマーの淡黄色で透明な溶液を得た。得られた末端変性アミド酸シリルエステルオリゴマーの対数粘度は 0.15~0.21 dL/g であった。

**Table 1.** Preparation of amic acid silyl ester and imide oligomers by *in situ* silylation method

Solvent (bp)		Amic acid silyl ester <sup>a)</sup>	Imide oligomer <sup>b)</sup>		
		$\eta_{inh}^c$ (dL/g)	Mn <sup>d)/10<sup>3</sup></sup>	Mw <sup>d)/10<sup>3</sup></sup>	Mw/Mn
Tetrahydrofuran (66°C)	12 mL	0.18	4.5	6.9	1.52
1,4-Dioxane (101°C)	10 mL	0.16	4.3	6.5	1.51
Methyl ethyl ketone (80°C)	12 mL	0.21	5.2	8.9	1.69
Cyclohexanone (156°C)	8 mL	0.17	5.8	9.1	1.56
1-Acetoxy-2-methoxyethane (143°C)	8 mL	0.15	4.1	6.1	1.48
<i>N</i> -Methyl-2-pyrrolidone (202°C)	8 mL	0.15	4.6	7.3	1.58

a) Polymerization was carried out with ODA (2.5 mmol), BAOFL (2.5 mmol), BSA (11 mmol), BPDA (4.0 mmol) and PEPA (2.0 mmol) in the solvent (8–12 mL).

b) Prepared by heating amic acid silyl ester oligomer at 250°C for 1 h. Calculated Mn value is 3300.

c) Measured at a concentration of 0.5 g/dL in the solvent at 30°C.

d) Determined by GPC on the basis of polystyrene calibration in NMP.

**Table 2.** Stability<sup>a)</sup> of amic acid silyl ester oligomer solutions<sup>b)</sup>

Solvent (mL)	storing temperature	1 day	1 week	1 month	2 months
Tetrahydrofuran (12)	r.t.	h	h	g	g
	5°C	h	h	h	g
1,4-Dioxane (10)	r.t.	h	h	h	g
	5°C	h	h	h	h
Methyl ethyl ketone (12)	r.t.	h	g	g	g
	5°C	h	h	g	g
Cyclohexanone (8)	r.t.	h	g	g	g
	5°C	h	g	g	g
1-Acetoxy-2-methoxyethane (8)	r.t.	h	h	g	g
	5°C	h	h	g	g
<i>N</i> -Methyl-2-pyrrolidone (8)	r.t.	h	h	h	g
	5°C	h	h	h	h

a) Appearance of the solution: h, homogeneous; g, gelation.

b) Prepared by the polymerization of ODA (2.5 mmol), BAOFL (2.5 mmol), BSA (11 mmol), BPDA (4.0 mmol) and PEPA (2.0 mmol) in the solvent.

また、重合により得られた透明なアミド酸シリルエステルオリゴマー溶液の貯蔵安定性を検討し、表 2 に示した。合成してから 1 日後まではすべての溶液が均一のままであった。1 週間後では、シクロヘキサノン溶液でゲル化がみられた。1 ヶ月後では、MEK 溶液と AME 溶液にゲル化がみられたが、THF 溶液、1,4-ジオキサン溶液、NMP 溶液は均一のままであった。5°C で保存した場合は 2 ヶ月後でも、1,4-ジオキサン溶液と NMP 溶液が均一のままであり、貯蔵安定性が良好であっ

た。これらの結果から、エーテル系溶媒を用いた場合に溶液安定性が高く、ケトン系やエステル系溶媒を用いた場合には溶液安定性が比較的低いことがわかった。

#### フェニルエチニル末端イミドオリゴマーの合成と性質

末端変性アミド酸シリルエステルオリゴマー溶液を段階的に 250°Cまで減圧乾燥して、淡黄色フレイク状の末端変性イミドオリゴマーを合成した。GPC 測定によるイミドオリゴマーの分子量を表 1 に示す。イミドオリゴマーの数平均分子量(Mn)は 4100~5800 であり、計算値の分子量である 3300 より幾分高い値となった。イミドオリゴマーの構造の確認は FT-IR と元素分析により行った。ポリアミド酸シリルエステルのアミド結合に帰属される 3344  $\text{cm}^{-1}$  と 1656  $\text{cm}^{-1}$  のピークが消失し、1775  $\text{cm}^{-1}$  と 1718  $\text{cm}^{-1}$  にイミド結合の C=O 伸縮振動のピーク、1371  $\text{cm}^{-1}$  にイミド結合の C-N 対称伸縮振動のピーク、737  $\text{cm}^{-1}$  にイミド環変角振動のピークが現れている。また、元素分析の結果から、各元素の分析値と計算値の差が  $\pm 0.4\%$  以下でありよい一致を示した。

末端変性イミドオリゴマーの溶解性を NMP, DMAc, DMF などのアミド系極性溶媒とエーテル系およびケトン系溶媒について検討した。その結果、NMP のみに可溶であり、他の有機溶媒には不溶であった。次に、末端変性イミドオリゴマーの熱特性を検討した。ガラス転移温度は 215°C であり、空気中での 10% 重量減少温度は 555°C であった。また、末端変性イミドオリゴマーの熱硬化反応を調べるために 480°C まで DSC 測定を行った。1st の昇温過程においては、215°C 付近にガラス転移温度由来の吸熱ピークと 350°C 付近からの熱硬化反応に由来する発熱ピークが観測された。2nd 以降の昇温過程においては、前述のガラス転移温度と熱硬化反応に由来するピークが消失し、320°C に熱硬化樹脂のガラス転移温度が検出できた。したがって、350°C 以上の温度でフェニルエチニル基の熱硬化反応が進行するものと推測される。

#### 熱硬化物フィルム作製の特性

末端変性イミドオリゴマーを 370°C で 1 時間熱プレスすることにより茶色透明の熱硬化物フィルムを作製することができた。フィルムの FT-IR 測定から、2212  $\text{cm}^{-1}$  のエチニル基のピークが消失しており、また NMP に不溶であることから熱硬化反応が進行したと考えられる。熱硬化物フィルムのガラス転移温度と空気中の 10% 重量減少温度はそれぞれ 320°C と 570°C であり、窒素中 800°C における残存量は 65% であり、高い耐熱性および難燃性を示した。またフィルムの熱膨張係数は 50 ppm/°C であった。さらにフィルムの引張試験により、引張強度が 110 MPa、破断伸びが 6.7%、初期の引張弾性率が 3.4 GPa と強靱な機械特性を示した。

## 4. 結論

*In situ* シリル化法により、低沸点溶媒中でフェニルエチニル末端のフルオレン含有アミド酸シリルエステルオリゴマーの均一な溶液を得ることができた。このアミド酸誘導体を 250°C で加熱することによりフェニルエチニル末端イミドオリゴマーを得た。このイミドオリゴマーを 370°C で加熱プレスすることにより耐熱性と機械特性に優れた熱硬化物フィルムを作製することができた。

以上のように、低沸点溶媒中で熱硬化性イミドオリゴマーの前駆体を簡便に合成する方法として *in situ* シリル化法が有用な合成法であると考えられる。

## 文献

- 1) P. M. Hergenrother and J. G. Smith Jr., *Polymer*, **35**, 4857 (1994).
- 2) Y. Oishi, M. Kakimoto, and Y. Imai, *Macromolecules*, **24**, 3475 (1991).
- 3) Y. Oishi, K. Ogasawara, H. Hirahara, and K. Mori, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **14**, 37 (2001).
- 4) Y. Oishi, N. Kikuchi, K. Mori, S. Ando, and K. Maeda, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **15**, 213 (2002).
- 5) Y. Oishi, S. Onodera, J. Oravec, K. Mori, S. Ando, Y. Terui, and K. Maeda, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **16**, 263 (2003).
- 6) Y. Ishida, T. Ogasawara, and R. Yokota, *High Perform. Polym.*, **18**, 727 (2006).