

## 種々の脂環式モノマーから誘導される多脂環構造ポリイミドの性質

東工芸大ナノ研セ ○海瀬 基晃・橋本 貴弘・三上 大輔・松本 利彦

### 【要旨】

脂環式酸二無水物と芳香族または脂環式ジアミンとから 2step 法で脂環式ポリイミドを合成し、特性解析を行った。ポリアミック酸溶液を硝子板にキャストし、熱処理することで flexible なポリイミドフィルムを作製した。得られたポリイミドフィルムは無色透明であり、吸収端波長は 300nm 以下となった。これらのポリイミドは高い耐熱性を持ち、Tg は 200℃を超え、熱分解温度は 416-496℃の範囲であった。特に、PI(DNDA+DDE)ポリイミドは芳香族ポリイミドに匹敵する耐熱性を示した。

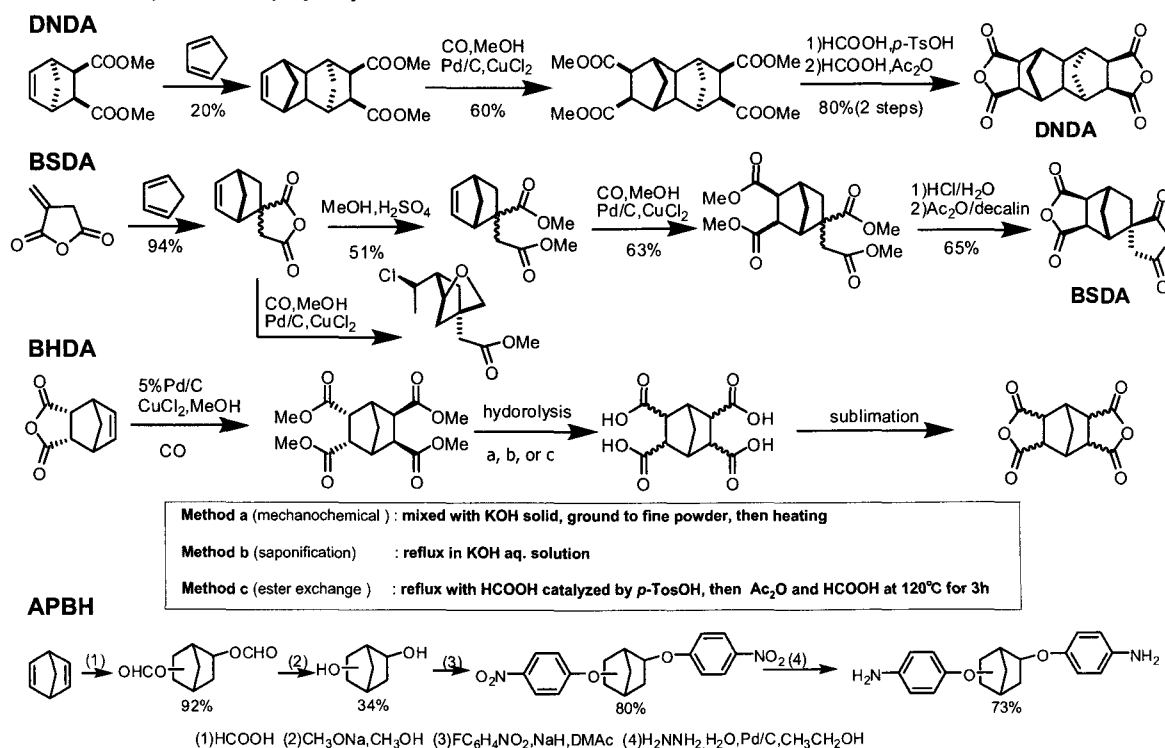
### 【緒言】

我々はこれまでに種々の脂環式ポリイミドを合成し、その特性を明らかにしてきた。これらのポリイミドは、最近、無色透明な耐熱低誘電率材料として注目されている<sup>[1]</sup>。本研究では、当研究室で開発したビスクロ[2.2.1]ヘプタンテトラカルボン酸二無水物(BHDA)や 2,5(6)-ビス(4-アミノフェノキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプタン(APBH)のような種々の脂環式モノマーから合成した多脂環構造ポリイミドについて述べる。

### 【実験および結果と考察】

#### モノマー合成

Scheme 1 Synthesis of polyalicyclic monomers

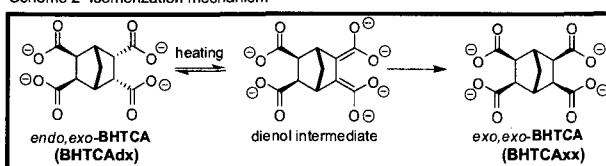


**BHDA** は、市販の *endo*-無水ナジック酸を Pd 触媒ジメトキシカルボニル化した *endo*, *exo*-テトラメチルエステルを次の 3 種類の方法で加水分解し、得られたテトラカルボン酸を加熱脱水閉環、昇華精製して合成した {加水分解: a)メカノケミカル法; KOH 固体と共に混合粉碎した粉末を加熱(200°C)・水を添加後再加熱、 b)湿式法; KOH 水溶液中加熱還流、 c)エステル交換法; ギ酸(*p*-TosOH 触媒)中加熱} [1]。加水分解の方法を変えることによって、合成される酸二無水物の異性体比を制御することに成功した(Table 1)。テトラメチルエステルは *endo*-*exo* 体のみであるため、加水分解、および脱水閉環時に Scheme 2 に示したように異性化していると考えられる。

Table 1 BHDA configuration estimated by <sup>1</sup>H NMR

hydrolysis method	ratio ( <i>endo</i> - <i>exo</i> : <i>exo</i> - <i>exo</i> )
mechanochemical	0:1
saponification	1:1
ester exchange	1:0

Scheme 2 Isomerization mechanism



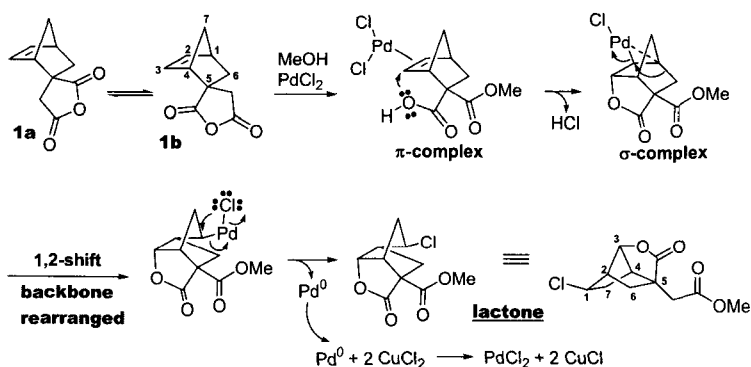
**APBH** はノルボルナジエンのギ酸付加体をエステル交換反応でジオールに変換した後、4-フルオロニトロベンゼンとカップリングさせ、次いでヒドラジン還元して合成した。

**DNDA** は 5-ノルボルネンジメチルエステルにシクロペンタジエンを Diels-Alder 付加させ、得られた付加体をメトキシカルボニル化し、その後エステル交換法による加水分解、化学閉環を経て合成した [2]。

**BSDA** はイタコン酸無水物にシクロペンタジエンを Diels-Alder 反応により付加し、一度、無水物をジメトキシ体に変

え、二重結合をメトキシカルボニル化し、酸加水分解、脱水閉環を経て合成した。DA 反応後無水物部分を残したままジメトキシカルボニル化を行うと、Scheme 3 に示したような転移反応 (Hoechst-Wacker 機構) を

Scheme. 3 Reaction mechanism for lactone formation



起こし、ラクトンが優先的に生成するため目的とする酸二無水物を得ることはできない。

## ポリイミド合成

上述した方法で合成した脂環式モノマーおよび市販品のモノマーを使用し、脂環式ポリイミドの合成を行った。三口フラスコに脂肪酸酸二無水物、ジアミン、および溶媒を仕込み、窒素気流下、室温で所定時間反応させた。その後重合溶液をガラス板にキャストし、熱イミド化法によって、ポリイミドフィルムを作製した(Schem 4)。

Scheme 4 The structures and abbreviations of polyimides.

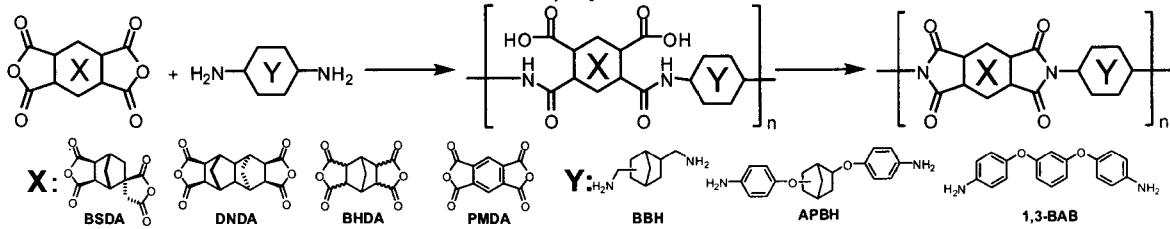


Table 2 Polyimide synthesis and the film properties.

Polyimide	$\eta^a$	film quality	$\lambda_{\text{cut-off}}^b$ (nm)	$T_g^e$ (°C)	$T_5^c$ (°C)	$T_d^d$ (°C)
PI(DNDA+DDE)	1.44	flexible	288	256	484	493
PI(DNDA+1,3-BAB)	1.58	flexible	288	257	494	498
PI(BSDA+1,3-BAB)	0.21	flexible	284	210	482	418
PI(BHDAdx+1,3-BAB)	0.16	brittle	ND	260	436	486
PI(BHDAdx+1,3-BAB)	ND	brittle	ND	271	491	499
PI(BHDAmix+1,3-BAB)	0.38	flexible	280	197	454	494
PI(BHDAmix+BBH)	0.13	flexible	224	212	426	465
PI(BSDA+BBH)	0.22	flexible	ND	253	422	ND
PI(BHDA+APBH)	0.27	brittle	ND	ND	405	425
PI(PMDA+APBH)	0.31	flexible	370	219	409	436
PI(PMDA+BBH)	1.00	flexible	320	ND	448	459

a) poly(amic acid)s, 0.5g/dL, in DMAc or HMPA b) cut-off wavelength in transmission UV-vis spectrum  
 c) 5%-weight loss and d) decomposition temperatures and e) glass transition temperatures in N<sub>2</sub>. ND: not determined.

作製したポリイミドフィルムの性質を Table 2 にまとめた。BHDA<sub>dx</sub> と BHDA<sub>xx</sub> から得られるポリイミドは、ほぼ同程度の優れた耐熱性を示すが、それらの混合物である BHDA<sub>mix</sub> では T<sub>g</sub> が 200°C 付近まで低下する。多脂環構造酸二無水物 DNDA および BHDA を用いたポリイミドに比べて、スピロ環構造の BSDA から得られるポリイミドは二つのイミド五員環平面が直交しているために T<sub>g</sub> が低い値となる。窒素中で測定した 5% 重量減少温度を比較すると、APBH 由来のポリイミドは、BBH を用いたポリイミドよりも低い値を示した。また、DNDA を用いた系において、ジアミンが脂環式のものと同芳香族のものとの熱分解温度(T<sub>d</sub>)を比較すると、後者は全芳香族ポリイミドに匹敵する高い T<sub>d</sub> を示している(Fig.1)。また、酸二無水物に BHDA を用いた脂環式ポリイミドとカプトン®タイプのポリイミドフィルムについて可視-紫外透過および反射スペクトルを測定した(Fig.2)。全芳香族ポリイミドに比べて、脂環構造を導入したことで、吸収端

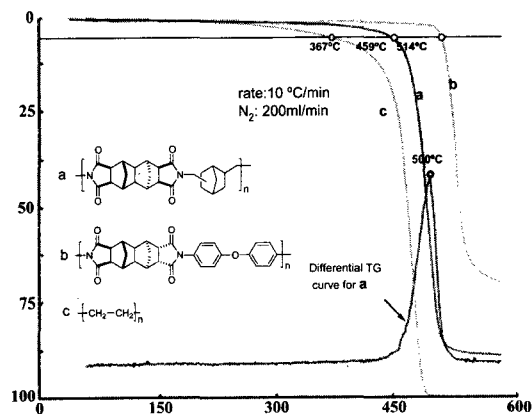


Fig. 1 TGA Profiles of polyimide films

波長はブルーシフト化し、無色透明になり、また反射率も小さいことがわかる。

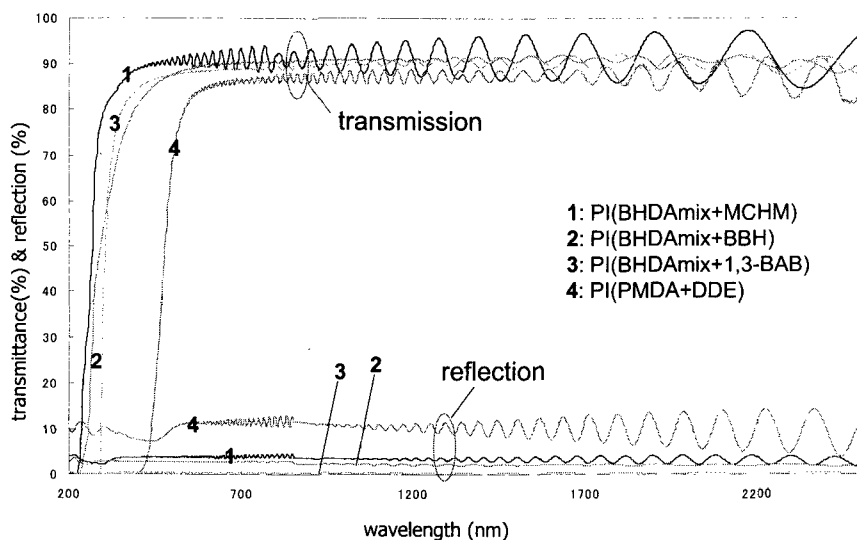


Fig. 2 Transmission and reflection UV-Vis-NIR spectra of polyimide films

#### 【結論】

BHDA の合成において、加水分解条件を変えることによって立体構造の異なるものを合成することができた。すなわち、メカノケミカル法：*exo,exo* type BHDA、ケン化法：BHDAmix (BHDA<sub>dx</sub> と BHDA<sub>xx</sub> が混在)、エステル交換法：*endo,exo* type BHDA。また、BSDA の合成において、Diels-Alder 反応後の酸無水物を直接ジメトキシカルボニル化すると、Hoechst-Wacker 機構を経て五員環ラクトンが生成する事がわかった。

作製された全てのポリイミドフィルムの内、PMDA を使用していないものは、290nm 以下に cut-off 波長を持ち、半芳香族のポリイミドフィルムは汎用極性溶媒に可溶であった。スピロ環構造の BSDA から得られるポリイミドでは、二つのイミド五員環平面が直交しているため、同じジアミンで比較すると T<sub>g</sub> が低い値となった。また、APBH 由来のポリイミドは BBH を用いたものよりも 5%重量減少温度(窒素中)が低い結果となった。

#### 【参考文献】

- [1] T. Matsumoto *et. al.*, *J.Org. Chem.* 1992, 57, 6075; *Macromolecules* 1997, 30, 933; *ibid.*, 1999, 32, 4933.
- [2] T. Matsumoto *et. al.*, *Macromolecules.* 1994, 27, 1117