

# ヒドロキシヘキサフルオロイソプロピル基を有する ジアミンを用いた耐熱性高分子の合成

東京工業大学大学院 理工学研究科 有機・高分子物質専攻  
○小澤昭一、難波江裕太、柿本雅明

## 要旨

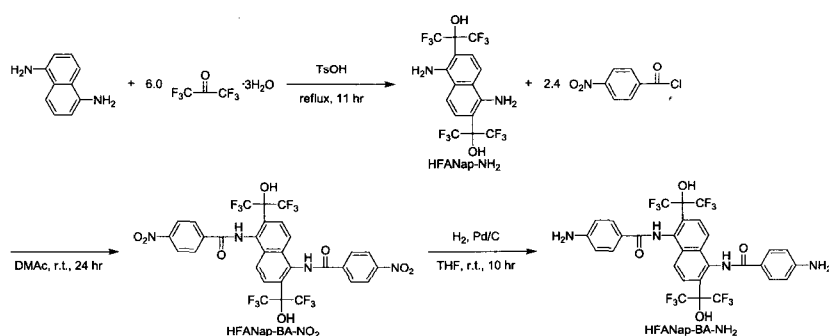
剛直な構造を持つポリベンゾオキサジンアミド、ポリ(ベンゾオキサジンアミド)、およびポリ(ベンゾオキサジンイミド)の合成を行った。半脂環式ポリ(ベンゾオキサジンアミド)を除いてガラス転移温度 ( $T_g$ )が観測されず、比誘電率 ( $\epsilon$ )が 2.96 - 2.52 と比較的低い値であることが分かった。

## 緒言

ポリイミドやポリアミドなどの耐熱性高分子は優れた熱的性質、機械的強度、耐薬品性を示すために、電子材料、航空宇宙材料など幅広い分野で用いられている。近年、集積回路の微細化に伴う電気信号の遅延時間などを解消するために、耐熱性高分子の低誘電率化に強い関心が持たれ、盛んに研究が行われている<sup>[1]</sup>。その低誘電率化の手法の一つに、トリフルオロメチル基と水酸基から構成されるヒドロキシヘキサフルオロイソプロピル基 (HFA 基)をジアミンに導入し、ポリベンゾオキサジンを合成する手法が報告されている<sup>[2]-[3]</sup>。しかし、これまでの報告では柔軟なエーテル結合が含まれるためガラス転移温度が 250 °C 付近に観測され、得られたポリベンゾオキサジンの高  $T_g$  化が課題となっている。そこで本研究では、剛直な構造を持ち、かつアミノ基のオルト位に HFA 基が導入されたジアミン (HFANap-NH<sub>2</sub>)、およびアミド結合のオルト位に HFA 基が導入されたジアミン (HFANap-BA-NH<sub>2</sub>)から高分子を合成することで、熱的性質に優れ、低誘電性を示す高分子を合成することを目的とした。

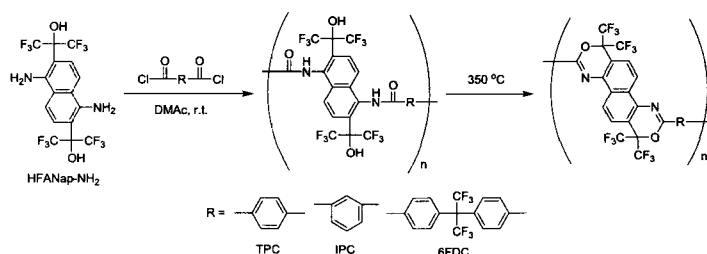
## 実験

1,5-ジアミノナフタレンとヘキサフルオロアセトン・三水和物との芳香族求核置換反応によって HFANap-NH<sub>2</sub> を合成し、さらに *p*-ニトロベンゾイルクロリドとの求核置換反応を行った後、ニトロ基の接触還元法を行うことで HFANap-BA-NH<sub>2</sub> を合成した (Scheme 1)。

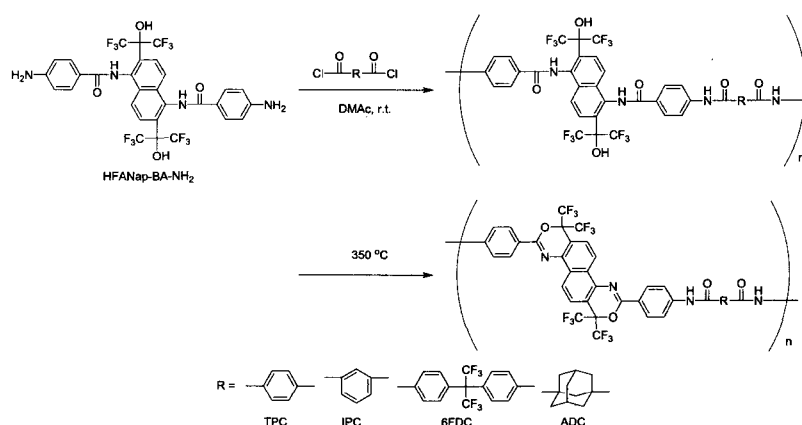


Scheme 1. Synthesis of HFANap-NH<sub>2</sub> and HFANap-BA-NH<sub>2</sub>.

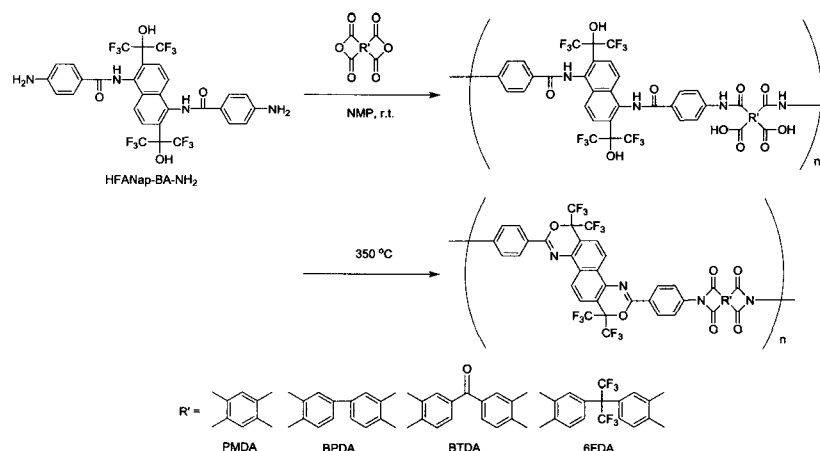
合成した HFANap-NH<sub>2</sub> および HFANap-BA-NH<sub>2</sub> と、ジカルボン酸クロリドおよびテトラカルボン酸二無水物との重縮合によって、ポリベンゾオキサジン、ポリ(ベンゾオキサジンアミド)、およびポリ(ベンゾオキサジンイミド)の合成を行った (Scheme 2 - Scheme 4)。



Scheme 2. Synthesis of polybenzoxazines.



Scheme 3. Synthesis of poly(benzoxazine amide)s.



Scheme 4. Synthesis of poly(benzoxazine imide)s.

## 結果と考察

本研究で合成したポリベンゾオキサジン前駆体高分子の固有粘度 ( $\eta_{inh}$ )は低く、低分子量体であることが示唆され、ポリ(ベンゾオキサジンアミド)前駆体高分子およびポリ(ベンゾオキサジンイミド)前駆体高分子の固有粘度は高く、高分子量体であることが示唆された (Table 1)。ポリベンゾオキサジン前駆体高分子が低分子量体となったのは、アミノ基近傍にある電子吸引性の HFA 基とナフタレン環によって、HFANap-BA-NH<sub>2</sub> に比べて HFANap-NH<sub>2</sub> のアミノ基の活性が低下したためと考えられる。

TGA 測定と 0 - 400 °C の温度域における DSC 測定の結果、5 % 重量減少温度が 434 - 498 °C で、ガラス転移温度は半脂環式ポリ(ベンゾオキサジンアミド)である poly(HFANap-BA-NH<sub>2</sub>-*alt*-ADC)のみ 329 °C に観測され、他の高分子では観測されなかった。これは、嵩高い脂環構造のアダマンタンによって高分子鎖間の相互作用が弱められたためと考えられる。さらに溶媒キャスト法によってフィルムを作製した結果、固有

粘度が高く、DMAc への溶解性が高い高分子は自己支持性を示すフィルムが作製できた。  
Table 1. Inherent viscosities of precursors, thermal properties, solubility and film appearances of polybenzoxazines, poly(benzoxazine amide)s and poly(benzoxazine imide)s

Polymer	$\eta_{inh}^a$ dL/g	Solvent <sup>b</sup> DMAc	$T_g^c$ °C	$T_{5d}^d$ °C	Film
HFANap-NH <sub>2</sub> -alt-TPC	0.27	++	-	498	Brittle
HFANap-NH <sub>2</sub> -alt-IPC	0.07	++	-	492	Brittle
HFANap-NH <sub>2</sub> -alt-(TPC; IPC)	0.26	++	-	490	Brittle
HFANap-NH <sub>2</sub> -alt-6FDC	0.07	++	-	488	Brittle
HFANap-BA-NH <sub>2</sub> -alt-TPC	-	+	-	482	Brittle
HFANap-BA-NH <sub>2</sub> -alt-IPC	0.72	++	-	463	Flexible
HFANap-BA-NH <sub>2</sub> -alt-(TPC; IPC)	0.70	++	-	460	Flexible
HFANap-BA-NH <sub>2</sub> -alt-6FDC	0.71	++	-	457	Flexible
HFANap-BA-NH <sub>2</sub> -alt-ADC	0.38	++	329	434	Flexible
HFANap-BA-NH <sub>2</sub> -alt-PMDA	0.62	++	-	489	Flexible
HFANap-BA-NH <sub>2</sub> -alt-BPDA	0.27	++	-	495	Flexible
HFANap-BA-NH <sub>2</sub> -alt-BTDA	0.41	++	-	486	Flexible
HFANap-BA-NH <sub>2</sub> -alt-6FDA	0.32	++	-	482	Flexible

<sup>a</sup> Measured at a concentration of 0.5 g/dL in DMAc at 30 °C. <sup>b</sup> Symbols: ++, soluble; +, partially soluble; -, insoluble. <sup>c</sup> Glass transition temperature measured by DSC at heating rate of 10 °C/min from 0 - 400 °C under N<sub>2</sub> stream. <sup>d</sup> 5 % weight loss temperature measured by TGA at heating rate of 10 °C/min under N<sub>2</sub> stream.

作製したフィルムの面内屈折率 ( $n_{TE}$ )と面外屈折率 ( $n_{TM}$ )を測定し、その比誘電率を算出した。その結果を Table 2 に示す。全体としてフッ素含有率の高い高分子ほど比誘電率が低い傾向にあり、2.52 - 2.96 と比較的低い比誘電率であった。

Table 2. Fluorine content, refractive indices and dielectric constants of polybenzoxazines, poly(benzoxazine amide)s and poly(benzoxazine imide)s

Polymer	F <sup>a</sup> wt%	$n_{TE}^b$	$n_{TM}^c$	$\Delta n^d$	$n_{av}^e$	$\epsilon^f$
HFANap-NH <sub>2</sub> -alt-TPC	39.02	1.546	1.524	0.022	1.539	2.60
HFANap-NH <sub>2</sub> -alt-IPC	39.02	1.602	1.519	0.083	1.574	2.73
HFANap-NH <sub>2</sub> -alt-(TPC; IPC)	39.02	1.596	1.477	0.120	1.556	2.66
HFANap-NH <sub>2</sub> -alt-6FDC	42.20	1.516	1.506	0.010	1.513	2.52
HFANap-BA-NH <sub>2</sub> -alt-IPC	27.72	1.672	1.554	0.117	1.633	2.93
HFANap-BA-NH <sub>2</sub> -alt-(TPC; IPC)	27.72	1.669	1.575	0.094	1.638	2.95
HFANap-BA-NH <sub>2</sub> -alt-6FDC	32.61	1.619	1.539	0.080	1.593	2.79
HFANap-BA-NH <sub>2</sub> -alt-ADC	25.89	1.611	1.557	0.054	1.593	2.79
HFANap-BA-NH <sub>2</sub> -alt-PMDA	26.07	1.667	1.534	0.133	1.622	2.89
HFANap-BA-NH <sub>2</sub> -alt-BPDA	23.98	1.674	1.574	0.099	1.641	2.96
HFANap-BA-NH <sub>2</sub> -alt-BTDA	23.30	1.658	1.585	0.073	1.634	2.94
HFANap-BA-NH <sub>2</sub> -alt-6FDA	31.07	1.581	1.551	0.030	1.571	2.72

<sup>a</sup> Fluorine content calculated from structural repeating unit of polymer. <sup>b</sup> In-plane refractive indices. <sup>c</sup> Out-of plane refractive indices. <sup>d</sup> Birefringence ( $\Delta n$ ) calculated from  $\Delta n = n_{TE} - n_{TM}$ . <sup>e</sup> Average refractive index ( $n_{av}$ ) calculated from  $n_{av} = (2n_{TE} + n_{TM})/3$ . <sup>f</sup> Dielectric constant ( $\epsilon$ ) calculated from  $\epsilon = 1.10n_{av}^2$ .

自己支持性を示すフィルムの引張試験を行い、その引張強度、破断伸長、およびヤング率を測定した。その結果を Table 3 に示す。全体として固有粘度が高く、対称性の高い高分子ほど機械的強度が高い傾向にあり、本研究で作製したフィルムの引張強度、破断伸長、およびヤング率はそれぞれ 59.2 - 119 MPa、4.7 - 16 %、0.988 - 2.37 GPa であった。また、キャスト方向に対して垂直な方向と並行な方向に切り取ったフィルムでは、並行方向に切り取ったフィルムは引張強度が若干高い傾向にあった。これは、作製したフィルムの配向複屈折 ( $\Delta n$ ) が示すようにフィルム内の高分子がアモルファスな状態ではなく、若干配向しているためと考えられる (Table 2)。

Table 3. Mechanical properties of poly(benzoxazine amide)s and poly(benzoxazine imide)s

Polymer	Tensile strength MPa		Elongation %		Young's modulus GPa	
	vertical	parallel	vertical	parallel	Vertical	parallel
HFANap-BA-NH <sub>2</sub> - <i>alt</i> -TPC	-	-	-	-	-	-
HFANap-BA-NH <sub>2</sub> - <i>alt</i> -IPC	75.1	84.4	16	15	0.988	1.12
HFANap-BA-NH <sub>2</sub> - <i>alt</i> -(TPC; IPC)	108	112	11	11	2.37	2.11
HFANap-BA-NH <sub>2</sub> - <i>alt</i> -6FDC	87.9	95.6	12	16	1.61	1.69
HFANap-BA-NH <sub>2</sub> - <i>alt</i> -ADC	59.2	61.8	7.3	4.7	1.20	1.60
HFANap-BA-NH <sub>2</sub> - <i>alt</i> -PMDA	102	119	7.3	9.7	2.20	2.11
HFANap-BA-NH <sub>2</sub> - <i>alt</i> -BPDA	91.0	109	8.0	14	2.01	1.60
HFANap-BA-NH <sub>2</sub> - <i>alt</i> -BTDA	68.9	75.7	11	10	1.25	1.29
HFANap-BA-NH <sub>2</sub> - <i>alt</i> -6FDA	93.8	92.2	14	16	1.55	1.44

## まとめ

本研究で合成した半脂環式ポリ(ベンゾオキサジンアミド)を除いた高分子は、ガラス転移温度が観測されなかった。また、合成した高分子は 5 % 重量減少温度が 434 - 498 °C と優れた熱的性質を示し、2.52 - 2.96 と比較的低い比誘電率を示した。さらに DMAc への溶解性が高く、かつ HFANap-BA-NH<sub>2</sub> から合成した高分子は自己支持性を示すフィルムが作製でき、その引張強度、破断伸長、およびヤング率はそれぞれ 59.2 - 119 MPa、4.7 - 16 %、0.988 - 2.37 GPa であった。

## 参考文献

- [1] Willi Volksen, Robert D. Miller, Geraud Dubois, *Chem. Rev.*, **2010**, 110, 56
- [2] Michael Romeo, Kazuhiro Yamanaka, Kazuhiko Maeda, Clifford L. Henderson, *Proc. of SPIE*, **2007**, 6519, 65191K1
- [3] Narizuka Satoru, Hagiwara Yuji, Yamanaka Kazuhiro, *PCT Int. Appl.*, **2008**, WO 2008075516