

スピロビスインダン骨格を有する PIM 系共重合体の合成と 低誘電特性

岩手大理工¹・東工大院理工² ○昆野 祐¹・佐藤 広賢¹・野村 淳子²・大須賀 遼太²・塚本
匡¹・大石 好行¹・芝崎 祐二¹

Abstract

High molecular weight ($M_n = 11\text{--}81$ kDa) polymers of intrinsic microporosity (PIM) were successfully prepared by the polycondensation of 5,5',6,6'-tetrahydroxy-3,3,3',3'-tetramethyl-1,1'-spirobisindane (TTSBI), decafluorobiphenyl (DFBP), and bisphenols in aprotic polar solvent at the initial monomer concentration of 0.1 mol/L at 100–140 °C for 10–144 h. Transparent, highly thermostable (T_g 161 to 376 °C by DMA, T_{d5} in N_2 410–514 °C) polymer films were successfully fabricated by solvent-cast method. The copolymer films also showed good mechanical properties (tensile strengths of 45 to 67 MPa, breaking elongation of 2.2–23.1%, and tensile elastic moduli of 1.5 to 3.3 GPa), and insulating properties (relative permittivity of 2.27 to 2.59, and dissipation factor of 0.00191 to 0.00466 at 20 GHz frequency).

【要旨】 本研究では、新規固有の空隙を有するポリマー (PIM) を合成し、その特性を明らかとすることを目的とした。すなわち、屈曲したスピロビスインダン骨格を有するテトラフェノールである TTSBI、デカフルオロビフェニル (DFBP)、各種ビスフェノール類の共重合を行い、高分子量体の合成を達成した。これら得られたポリマーは柔軟なフィルム作製可能であり、比誘電率 2.30 を下回る良好な低誘電特性を示した。

1. 緒言 McKeown らにより開発された PIM ポリマーは、ユニークな剛直鎖ねじれ骨格を有するため、分子パッキングが抑制され固有の微細孔を有する。実際に、5,5',6,6'-テトラヒドロキシ-3,3,3',3'-テトラメチル-1,1'-スピロビインダン (TTSBI) とテトラフルオロテレフタロニトリルから合成された PIM-1 と呼ばれるポリマーは、850m²/g の非常に大きな BET 比表面積を有している。⁽¹⁾空気の比誘電率は 1 であることから、低密度ポリマーであるほど誘電率は低下する。我々は PIM ポリマーが固有空隙を有することから、低誘電材料への展開が可能であると考えた。そこで、テトラフルオロテレフタロニトリルに代わり、デカフルオロビフェニル (DFBP) を用いて TTSBI との重合を検討し、微細孔を有する熱可塑性 PIM の合成経路を開発した。得られたポリマーの BET 比表面積は 640m²/g と非常に高く、期待した PIM 構造体であった。しかし、自己支持性のあるフィルムの作製には至らなかった。そこで本研究では TTSBI と DFBP から中間体を合成し、スペーサーとしてビスフェノール類と共重合を行うことで自己支持性のフィルム作製可能な新規 PIM 系共重合体の開発を行ったので報告する。

2. 実験 塩基としてフッ化セシウムを用い、DMF に TTSBI を溶解して 100 度に昇温した後、1,4-ジオキサランに溶解した 2 等量の DFBP 溶液をゆっくりと滴下して 24 時間反応させ中間体を合成した。その後、各モル比に従いビスフェノール及び DFBP、フッ化セシウムを加え、110°C で反応させて共重合体を合成した。中間体合成後に加えるビスフェノールと DFBP の量を調整し、TTSBI とビスフェノールのモル比 1/9-5/5 までの共重合体を合成した。なお、ビスフェノールとして 4,4'-ビフェノール (4,4'BP)、9,9'-ビス (4-ヒドロキシフェニル) フルオレン (BHPF)、2,2'-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン (Bis-A)、2,2'-ビス (4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル) プロパン (TMBis-A)

の4種を用いた。

3. 結果と考察 共重合体の合成結果と熱分析の結果を Table 1 に示す。得られたポリマーはおよそ 14.0–80 kDa の高分子量体で得られ、THF やクロロホルム、トルエンなど汎用の有機溶媒によるキャストフィルムの作製が可能であった。得られたポリマーは自己支持性の高い柔軟なフィルムであり、共重合体の熱分析の結果、窒素雰囲気下における 5% 熱重量減少温度は 400°C を超える高い耐熱性を示した。DMA 及び TMA によって測定したポリマーの T_g に着目すると、TTSBI の比率が 5/5 に近づき含有割合が増加していくにしたがって上昇していく。ビスフェノールの比率が減少するにしたがって剛直な中間体の割合が増加するために T_g は高くなり、剛直な 4,4'BP 及び BHPF を用いた共重合体では最大で 350°C を超える高い T_g を示した。

Table 2. Thermal properties of poly(TTSBI-Bisphenol-DFBP)^{a)}

	TTSBI /Bisphenol ^{a)}	M_n ^{b)}	M_w/M_n ^{b)}	T_g (°C)		$T_{d5\%}$ (°C) ^{c)}	$T_{d10\%}$ (°C) ^{c)}	Film
				DMA (E'')	TMA			
4,4'-BP	4/6	41600	15.7	357	349	496	516	Flexible
	5/5	41200	14.7	369	378	485	519	Flexible
BHPF	0/10	80700	6.3	255	257	538	564	Flexible
	1/9	73100	8.3	270	270	514	527	Flexible
	2/8	30800	3.2	273	287	497	522	Flexible
	3/7	40300	48.4	310	316	495	512	Flexible
	4/6	37400	20.3	343	327	496	511	Flexible
	5/5	38900	64.2	376	374	507	523	Flexible
Bis-A	0/10	23500	2.4	145	157	505	515	Flexible
	1/9	43,000	3.3	161	175	487	502	Flexible
	2/8	13,800	4.4	179	196	501	512	Flexible
	3.3/6.7	14,900	3.0	224	255	496	510	Flexible
	5/5	17,000	5.5	305	318	499	514	Flexible
TMBis-A	1/9	44700	4.4	187	185	410	452	Flexible
	2/8	16600	3.1	202	206	434	457	Flexible
	3/7	21800	4.2	217	237	435	482	Flexible

^{a)} Conditions ; (TTSBI+Bisphenol) : DFBP = 1 : 1. ^{b)} Determined by GPC (THF or CHCl₃, Pst). ^{c)} $T_{d5\%}$ and $T_{d10\%}$ are the temperatures for 5% and 10% decomposition of the polymers, respectively (in nitrogen or air, heating rate 10 °C/min).

ポリマーフィルムを用いた DMA 測定の結果を Figure 1 に示す。図に示すように、TTSBI の比率が増加するにしたがって T_g は上昇し、 $\tan \delta$ の値は減少していく傾向が見られる。このことから、TTSBI の比率の増加によってより弾性体に近づいていることがわかる。

続いて、ポリマー粉末を用いて BET 比表面積の測定の結果を Table 2 に示す。TTSBI と DFBP のみからなるポリマーは 640m²/g と大きな BET 比表面積を有しており、期待した PIM としての特性を有していることがわかる。4,4'BP を用いた共重合体では、4/6 及び 5/5 のモル比において 380-290m²/g の中程度の BET 比表面積を有しており、ビスフェノールとの共重合によっても PIM としての特性は維持されるとわかった。4,4'BP を用いた共重合体では TTSBI の含有割合が高いほど大きな BET 比表面積を有していることから、構造中に TTSBI が含まれているほど BET 比表面積は大きくなると言える。

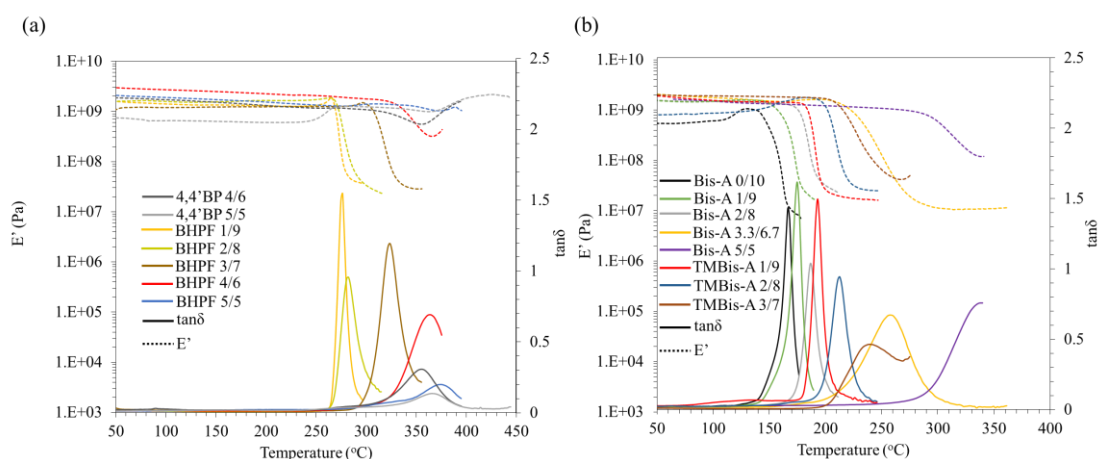


Figure 2. DMA curves of poly(TTSBI-Bisphenol-DFBP), (a) 4,4'BP and BHPF, (b) Bis-A and TMBis-A.

続いて、20GHz におけるポリマーフィルムの誘電率を空洞共振器を用いて測定した。測定結果を Table 4 に示す。誘電率は 2.27-2.64、誘電正接は

Table 3. Results of BET surface area measurement

Bisphenol	TTSBI /Bisphenol	Pore capacity (cm ³ /g)	Pore Diameter (nm)	S _{BET} (m ² /g)
4,4'-BP	4/6	0.3556	4.8731	291.9
	5/5	0.4231	4.4275	382.28
-	10/0	0.7482	4.6708	640.75

0.00181-0.00733 の値を示した。4,4'BP や BHPF、Bis-A と共重合したポリマーの誘電率は 2.42-2.64 となり比較的低い誘電特性を示した。TMBis-A と共重合したポリマーでは、かさ高いオルトメチル置換基により他のビスフェノールに比べて分極が抑えられ、より低い誘電特性を示したと考えられる。

Table 4. Dielectric constant of copolymers

Bisphenol	TTSBI/ Bisphenol	Thickness (μm)	D _k ^(a) (20GHz)	D _i ^(a) (20GHz)	n _{AV} ^(b)	ε ^(c)
4,4'BP	4/6	17	2.55	0.00466	1.570	2.47
	5/5	34	2.52	0.00303	1.561	2.44
	0/10	61	2.42	0.00182	1.6003	2.56
BHPF	1/9	29	2.42	0.00213	1.596	2.55
	2/8	51	2.52	0.00733	1.592	2.54
	3/7	81	2.64	0.00633	1.588	2.52
	4/6	28	2.64	0.00743	1.584	2.51
	5/5	51	2.58	0.00258	1.575	2.48
Bis-A	0/10	41	2.53	0.00289	1.565	2.45
	2/8	43	2.54	0.00355	1.566	2.45
	3.3/6.7	79	2.52	0.00435	1.562	2.44
	5/5	39	2.53	0.00413	1.563	2.44
TMBis-A	1/9	34	2.27	0.00191	1.548	2.40
	2/8	41	2.40	0.00287	1.548	2.40
	3/7	29	2.29	0.00235	1.552	2.41

^(a) Measured by cavity resonator (20 GHz TE mode). ^(b) Average refractive index ; n_{AV} = (n_{TE} + 2n_{TM})/3. ^(c) Optically estimated dielectric constant; ε = n_{AV}².

ポリマーフィルムの機械強度を引張試験により測定を行った。結果を Table 5 及び Figure 3 に示す。得られたポリマーの引張強度は 45MPa-67 MPa、破断伸び 2.2-23.1%、

弾性率
2.2-3.3 GPa
という値を示した。モル比が5/5に近づき TTSBI の含有割合が増加するにしたがって、剛直な中間体部位が増加し機械強度が低下することが予想されたが、機械強度は低下することなく比較的高い値を維持することがわかった。

Table 5. Mechanical properties of copolymers

Bisphenol	TTSBI/ Bisphenol	Thickness (μm)	T_g^a (MPa)	E_b^b (%)	T_m^c (GPa)
4,4'BP	4/6	25	53	7.4	2.2
	5/5	42	57	7.4	2.6
	0/10	44	65	14.6	2.5
BHPF	1/9	32	67	10.9	3.1
	2/8	43	66	6.9	2.3
	3/7	34	64	4.8	2.8
	4/6	42	57	4.7	2.8
	5/5	32	60	7.7	2.9
Bis-A	0/10	88	62	9.2	2.5
	2/8	10	64	2.2	3.3
	3.3/6.7	37	50	5.5	2.2
TMBis-A	5/5	61	56	4.3	2.4
	1/9	40	45	6.2	2.7
	2/8	40	49	5.9	2.6
	3/7	34	60	23.1	2.5

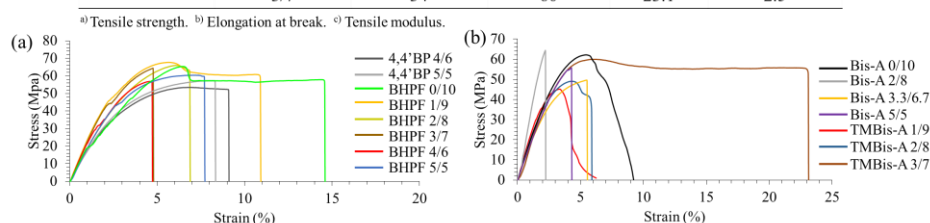


Figure 3. Stress-Strain curves of poly(TTSBI-Bisphenol-DFBP) (a) 4,4'BP and BHPF, (b) Bis-A and TMBis-A.

4. 結論

本研究では、屈曲したスピロインダン骨格を有する TTSBI と分極率の小さなフッ素基を多く含む DFBP を用いて鎖式中間体を合成したのち、ビスフェノールと共重合することによって柔軟なキャストフィルム作製可能な PIM 共重合体の合成を行った。得られたポリマーの窒素下における 5%重量減少温度は 400°C を超える高い耐熱性を有しており、最大で 350°C を超える高いガラス転移温度を示した。BET 比表面積の測定では、TTSBI と DFBP からなるポリマーは 640m²/g の大きな表面積を有しており、期待した PIM としての特性を有することがわかった。4,4'BP と共重合したポリマーでも 380-290 m²/g の中程度の BET 比表面積を有していたことから、共重合によっても PIM としての特性は維持され、TTSBI の比率が高いほど比表面積は大きくなることが予想される。ポリマーフィルムを用いた 20GHz における誘電率の測定の結果、誘電率は 2.27-2.64、誘電正接は 0.00181-0.00733 の値を示した。中でも TMBis-A と共重合したポリマーの誘電率が低いことから、かさ高いオルトメチル置換基や脂肪鎖を側鎖に導入し、分極率を低下させることが低誘電率化に有効なのではないかと考えられる。今回合成した PIM 共重合体は、高い熱安定性と機械強度を有しており、低誘電率・低誘電正接を示したことから次世代型低誘電材料への応用が期待できる材料だと言える。

【参考文献】

- [1] Peter M. Budd et al., *Chem. Commun.*, 230-231 (2004)