

## 鎖長制御されたポリシロキサンを含むポリイミドの合成

東工大物質理工<sup>1</sup> ○吉田絵里菜<sup>1</sup>・難波江裕太<sup>1</sup>・早川晃鏡<sup>1</sup>

### 【要旨】

鎖長が精密に制御されたポリジメチルシロキサン (PDMS) を含有するポリイミド (PI) の合成と構造解析を行った。環状トリシロキサンの開環アニオン重合を通して、分子量および分子量分布が制御された PDMS ジアミンの合成に成功した。重縮合により得られたポリシロキサンイミドは、PDMS の性質に強く依存し、非プロトン性アミド系極性溶媒には溶解性を示さなかったが、テトラヒドロフランやアセトンなどの一般的な極性溶媒には高い溶解性を示すことがわかった。

### 【緒言】

シロキサン結合を含む有機ケイ素高分子材料は、高い結合エネルギーに基づいた優れた耐熱性に加え、有機置換基による耐湿性、可撓性、絶縁性等を示すことから、工業から生体適合性医用材料として幅広く利用されている。その材料展開の一つに、回路基板における電気信号の伝送損失・遅延を抑えるための配線基板用層間絶縁膜があり、シロキサン結合を含むポリイミド、すなわちポリシロキサンイミド材料が注目されている。層間絶縁膜に用いられるポリイミドは耐熱性や機械特性に優れる一方で、高い誘電率を示す。そこで、ポリイミドにポリシロキサンを共重合化させることにより、低誘電・低誘電正接を図っている。ここでポリシロキサンプロックの鎖長や導入量を制御することができれば、誘電率の他にもガラス転移温度等の熱的性質や引張強度等の機械特性を幅広く任意に制御することも可能になると期待される。しかしながら、これまでにシロキサンポリイミドの鎖長制御、および一次/高次構造と物性との相関は十分に明らかになっていない (Figure 1)。本研究では、鎖長が精密に制御されたポリシロキサン (PDMS) を含有するポリシロキサンイミドの合成を行い、得られるポリマーの性質を明らかにすることを目的とした。鎖長制御されたポリシロキサンの合成は環状トリシロキサン (D3: 1,1,3,3,5,5-hexamethyltrisiloxane) の開環重合により行い、それに続く反応により PDMS 含有芳香族ジアミン (PDMS ジアミン) に変換しポリイミドの合成に用いた。

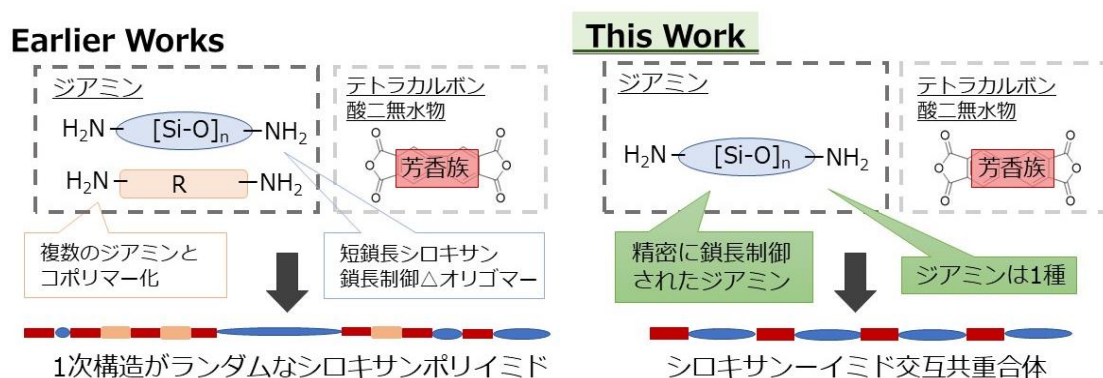


Figure 1. Concept of this study<sup>1,2</sup>

【実験】

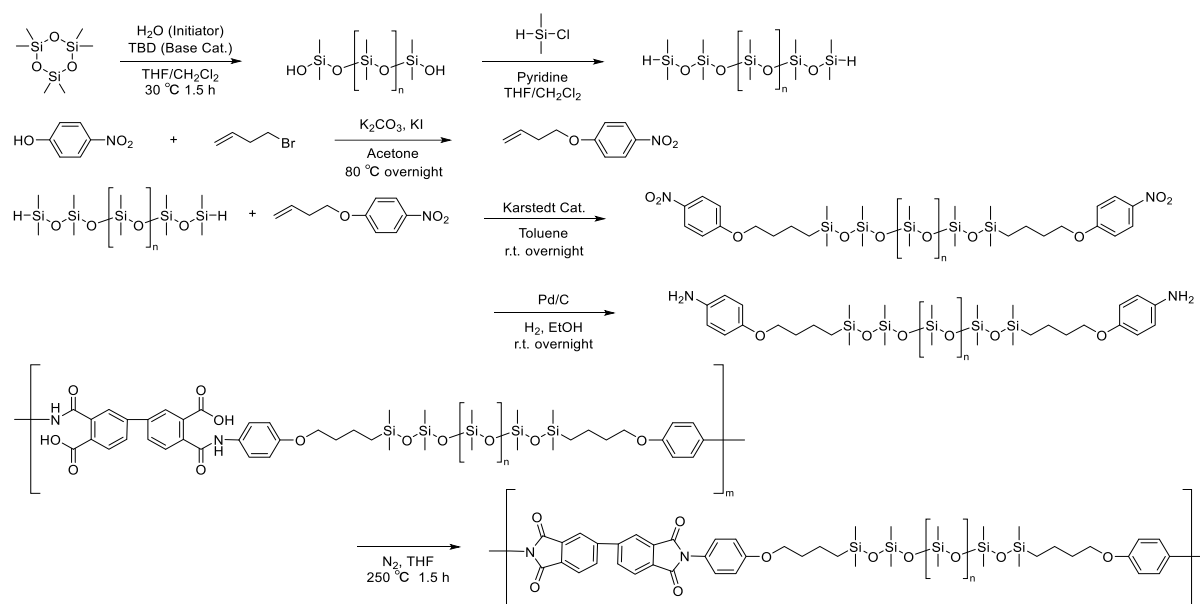


Figure 2. Synthetic scheme of polysiloxane-containing polyimides

PDMS ジアミンは Figure 2 に示したスキームに従って合成した。D3 の重合は、開始剤と有機塩基触媒にそれぞれ水と 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene (TBD) を用い、末端修飾剤として Chlorodimethylsilane を用いた開環アニオン重合により行った<sup>3</sup>。(Table 1-Entry 11, Figure 3). 続いて、Karstedt 触媒存在下、得られた PDMS と 1-(but-3-en-1-yloxy)-4-nitrobenzene によるヒドロシリル化反応を室温にて行った。得られたニトロ基末端の PDMS を Pd/C 存在下、水素添加反応によるニトロ基の還元を行い、目的とする PDMS ジアミンを得た<sup>4</sup> ( $M_{n,NMR}$ : 3.30 kg/mol,  $D$ : 1.08). PDMS ジアミンの構造解析は、核磁気共鳴 ( $^1H$ -,  $^{13}C$ -NMR), およびサイズ排除クロマトグラフィー (SEC) により行った (Figure 4, Figure 5). ポリシロキサニミド (PI) の合成は、PDMS ジアミンと酸二無水物の diphenyl-3,3',4,4'-tetracarboxylic dianhydride (BPDA) を用いた重縮合によるポリシロキサアミド酸 (PAA) の合成を経て行い、熱イミド化を経て PI を得た。得られたポリマーの定性的な溶解性試験を行った。一次構造解析は、SEC, 熱重量分析装置 (TGA) および赤外吸収分光 (FT-IR) により行った (Table 2,3, Figure 6~8).

Table 1. Synthesis of PDMS

Entry	Monomer / Initiator <sup>a</sup>	$M_{n, Target}$ [kg/mol]	Solvent <sup>b</sup> CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /THF	time [h]	$M_{n, NMR}^c$ [kg/mol]	$M_{n, SEC}^d$ [kg/mol]	$D^d$	Conv. <sup>c</sup> [%]
1	53/1	10.0	0/100	1.5	17.9	16.5	1.10	96.3
2	22/1	5.00	0/100	1.5	14.7	12.0	1.28	98.8
3	11/1	2.50	0/100	1.5	5.87	4.15	1.22	98.6
4	53/1	10.0	80/20	1.5	8.45	6.14	1.05	85.7
5	53/1	10.0	20/80	1.5	8.81	8.04	1.04	96.1
6	53/1	10.0	57/43	1.5	6.21	5.12	1.06	84.4
7	53/1	10.0	57/43	3	10.1	8.85	1.10	96.6
8	53/1	10.0	57/43	6	15.1	10.7	1.08	98.5
9	53/1	10.0	57/43	12	11.7	12.9	1.15	99.7
10	53/1	10.0	57/43	24	28.7	11.8	1.29	99.1
11	11/1	2.50	57/43	1.5	3.00	2.84	1.06	99.4

<sup>a</sup> Molar ratios of D<sub>3</sub> and H<sub>2</sub>O. <sup>b</sup> Volume ratios of two solvents. <sup>c</sup> Determined by <sup>1</sup>H NMR in CDCl<sub>3</sub>. <sup>d</sup> Determined by SEC measurements in THF, Shodex LF 804 using Polystyrene standards.

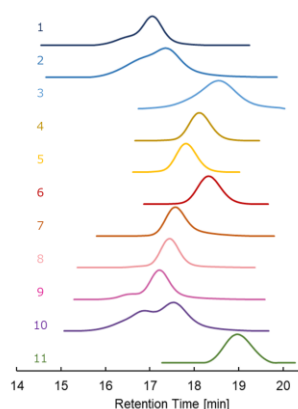


Figure 3. SEC curves of PDMS

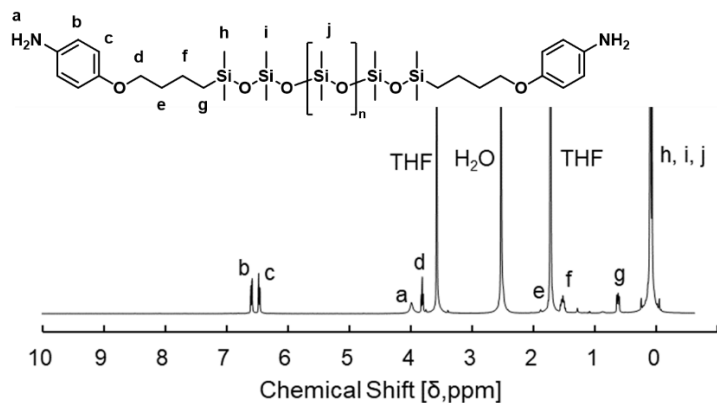


Figure 4. <sup>1</sup>H NMR spectrum (THF-*d*<sub>8</sub>) of the PDMS diamine

Eluent; THF  
Temperature; 40 °C  
Column; Shodex LF 804  
Calibration; Polystyrene standards

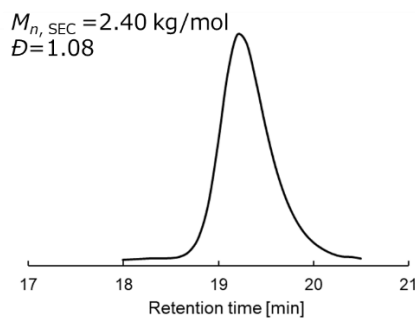


Figure 5. SEC curve of the PDMS diamine

### 【結果と考察】

PDMS ジアミンについて、THF-*d*<sub>8</sub>を溶媒に用いた <sup>1</sup>H NMR スペクトルにおいて、すべてのシグナルが明確に帰属された。また、SEC 曲線においても、対称性に優れた単峰性のクロマトグラムを示したことから、目的の PDMS ジアミンが得られていることが示唆された (Figure 4, Figure 5)。PAA の合成においては、重縮合の溶媒に *N*-methyl-2-pyrrolidone (NMP) を用いたところ、重合中にポリマーの析出が起こったことから、高分子量体を得るには至らなかった ( $M_{n,SEC}$ :21.2 kg/mol)。そこで、PDMS ジアミンに対し良溶解性を示す THF を重合溶媒に用いたところ、重合中の析出は見られず、目的とする高分子量体のポリマー ( $M_{n,SEC}$ : 98.6 kg/mol) が得られた (Figure3)。NMP 中におけるポリマーの析出に示される

Table 2. Synthesis of PAA

Sample	Solvent	$M_{n,SEC}^a$ [kg/mol]	$D^a$	$T_{10}^b$ [°C]
1	NMP	21.2	1.39	438
2	THF	98.6	1.89	447
3	THF	47.1	1.99	423

<sup>a</sup> Determined by SEC measurements in THF, Shodex LF 804 using Polystyrene standards. <sup>b</sup> Temperature of 10% weight loss.

Eluent; THF  
Temperature; 40 °C  
Column; Shodex LF 804  
Calibration; Polystyrene standards

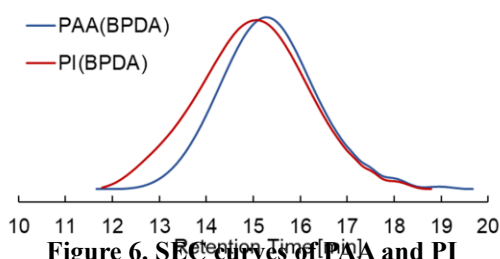


Figure 6. SEC curves of PAA and PI

Table 3. Solubility of PAA and PI

	Solubility <sup>a</sup>				
	NMP	DMAc	DMF	THF	Acetone
PAA	±	+h	--	+	+
PI	--	--	--	+	+h

	Solubility <sup>a</sup>					
	DMSO	CHCl <sub>3</sub>	Hexane	Toluene	MeOH	EtOAc
PAA	--	--	--	±	--	±
PI	--	+	--	+h	--	+

<sup>a</sup> +: soluble at room temperature; +h: soluble on heating; ±: partially soluble or swelling on heating; and --: insoluble even on heating.

ように、ポリシロキサンアミド酸は、一般的なポリアミド酸に対し優れた溶解性を示す非プロトン性アミド系極性溶媒（NMP, *N,N*-dimethylformamide (DMF) 等）には溶解性が低く、一方で、THF や Acetone などの極性溶媒に対して高い溶解性を示すことがわかった。これは、ポリアミド酸中の PDMS ブロック成分に由来する特性であると考えられる。

ポリシロキサンアミド酸の熱イミド化とその追跡は、熱重量分析装置（TGA）を用いて行った。Figure 4 の TGA 曲線に示されるように、145°C 付近において 1% 程度の重量減少が見られた。これは、ポリシロキサンアミド酸の脱水閉環に基づく重量減少に良い一致を示すことがわかった。その後の熱分解による重量減少は見られずに高い熱的安定性を示し、10% 重量減少温度は 447 °C であることが分かった。熱イミド化後の IR スペクトルでは、イミドカルボニル基の特性吸収に基づく 1770 cm<sup>-1</sup> と 1720 cm<sup>-1</sup> のピークが明確に見られたことから、目的とするポリシロキサンイミドが得られたことが明らかになった。

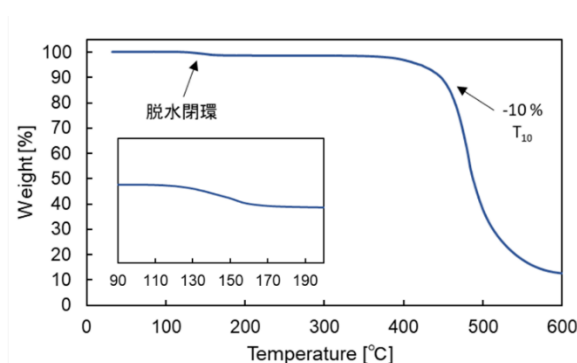


Figure 7. TGA curve of PAA

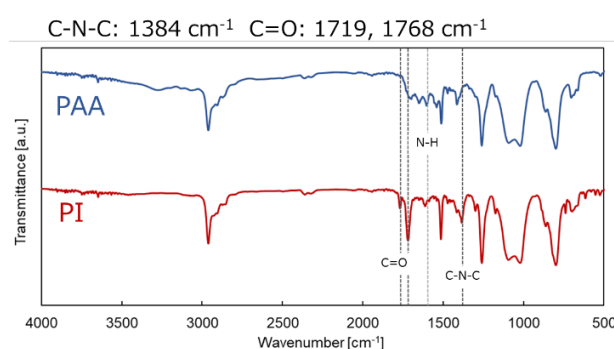


Figure 8. FT-IR spectra of PAA and PI

### 【結論・今後の展望】

鎖長が精密に制御されたポリジメチルシロキサン（PDMS）を含有するポリイミドの合成を行い、得られたポリマーの性質を解析した。ポリシロキサンジアミンの鎖長制御に成功し、続くポリシロキサンイミドの合成を行った。得られたポリシロキサンイミドは、従来に比べ比較的長鎖のポリシロキサン(Mn : 2.84 kg/mol)を有し、THF などの有機溶媒に対し良溶解性を示すことがわかった。今後は、異なる分子量のポリシロキサンジアミンと多様な分子構造のテトラカルボン酸二無水物を用いたポリシロキサンイミドの合成を行い、自己組織化による高次構造制御と比誘電率の測定を通じた、物性相関を明らかにする予定である。

### 【謝辞】

本研究の一部は JST-CREST（JPMJCR19I3, 代表者;森川淳子教授）および科研費（20H02785, 21K04828）によって実施されました

### 【文献】

- (1) H. Qi *et al.*, *ACS Omega*, **2019**, 4, 22143.
- (2) C. A. Arnold *et al.*, *Polym. Eng. Sci.*, **1989**, 29, 1413.
- (3) K. Fuchise *et al.*, *Chem. Sci.*, **2018**, 9, 2879.
- (4) Y. Shoji *et al.*, *Macromolecules*, **2010**, 43, 8950