

## トリフェニルtriaジン骨格を有するポリアリーレンエーテルの合成と特性

岩手大理工 〇藤谷文太・塚本 匡・芝崎祐二・大石好行

< 緒言 >

芳香族ポリエーテルは、電子求引性基を有する活性ジハライドと芳香族ビスフェノールの芳香族求核置換重縮合により簡便に合成することができるために、さまざまな活性ジハライドからのポリエーテルの合成が報告されている。トリフェニルtriaジン含有芳香族ポリエーテルは、剛直で平面構造であるトリフェニルtriaジン骨格による優れた耐熱性と双極子モーメントを打ち消す対称構造である1,3,5-triaジン環の存在により低誘電特性が期待できる。そこで本研究では、電子求引性基であるtriaジン環により活性化されたトリフェニルtriaジン含有ジフルオリドと芳香族ビスフェノールの芳香族求核置換重縮合によって、トリフェニルtriaジン骨格を主鎖に導入した芳香族ポリエーテルを合成し、その特性におよぼすトリフェニル-1,3,5-triaジン骨格の影響を明らかにすることを目的とした。

< 結果と考察 >

トリフェニルtriaジン含有の芳香族ジフルオリド(BFPT)は、4-フルオロベンズニトリルを出発物質とした三段階の反応で合成し、再結晶により精製した。

BFPT とビスフェノールを炭酸カリウム存在下 NMP または DMI 溶液中 190°C で重縮合を行い、ポリエーテルを合成した。重合は速やかに進行し、重合時間 2 時間で高分子量のポリエーテルを合成することができた。ポリエーテルの対数粘度 ( $\eta_{inh}$ ) は 0.48~0.96 dL/g であった。このポリエーテルは NMP、CHCl<sub>3</sub>、THF などの有機溶媒に溶解し、溶液キャスト法によって無色透明なフィルムを作製した。

Table 1 に、トリフェニルtriaジン含有ポリエーテルの熱特性と誘電特性を示す。triaジン含有ポリエーテルの空気中における 5% 重量減少温度 ( $T_{d5}$ ) は 381~512°C であり、DSC 測定によるガラス転移温度 ( $T_g$ ) は 221~279°C と高い熱安定性を示した。この高い耐熱性は、トリフェニルtriaジン骨格によるものと考えられる。また、10 GHz における誘電率 ( $D_k$ ) は、嵩高いビスフェノールを用いた場合に小さくなるという傾向を示し、BFPT-BisCHP 系ポリエーテルがもっとも低い 2.62 であった。同様に、10 GHz における誘電正接 ( $D_f$ ) も嵩高いビスフェノールを用いた場合に 0.001 以下の極めて低い値を示した。

< 結言 >

本研究では、剛直で平面構造のトリフェニル-1,3,5-triaジン骨格を導入した芳香族ポリエーテルを、芳香族求核置換重縮合により合成し、その特性を評価した。トリフェニルtriaジン含有芳香族ポリエーテルは高い耐熱性を有し、そのフィルムは無色透明かつ低誘電特性を示すことから、低誘電特性の耐熱透明高分子として有用であると考えられる。

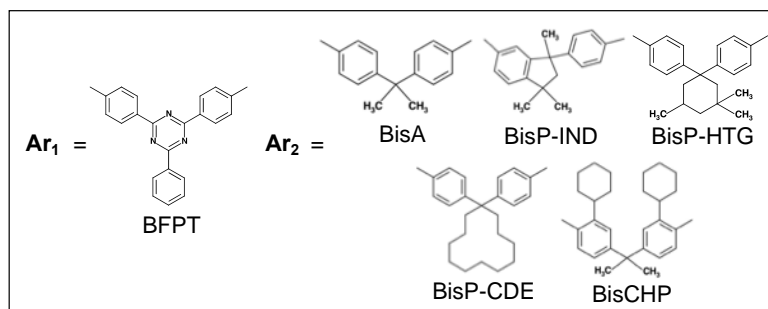
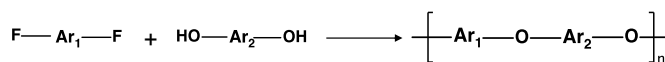


Figure 1. Synthesis of Polyarylethers.

Table 1. Properties of Polyarylethers

Polymer	$\eta_{inh}^{a)}$ (dL/g)	$T_{d5}^{b)}$ (°C)		$T_g^{c)}$ (°C)	$D_k^{d)}$	$D_f^{d)}$
		N <sub>2</sub>	Air			
BFPT-BisA	0.54	525	448	245	2.78	0.0026
BFPT-BisP-IND	0.96	513	512	266	2.71	0.0020
BFPT-BisP-HTG	0.48	511	480	279	2.64	0.0018
BFPT-BisP-CDE	0.51*	443	381	275		
BFPT-BisCHP	0.57	469	455	221	2.62	0.0008

a) Measured at a concentration of 0.5 g/dL in NMP or DMPU\*. b) Measured by TGA at heating rate of 10 °C/min in N<sub>2</sub> and air. c) Measured by DSC at heating rate of 20 °C/min in N<sub>2</sub>. d) Measured at 10 GHz, TM (out-of-plane) mode by a cavity resonator.

### Synthesis and properties of polyarylene ether with triphenyltriazine unit

Bunta Fujiya, Tadashi Tsukamoto, Yuji Shibasaki, Yoshiyuki Oishi (Graduate School of Science and Engineering, Iwate University, 4-3-5 Ueda, Morioka 020-8551, Japan)

Tel: +81-19-621-6930, Fax: +81-19-621-6930, E-mail: yoshiyu@iwate-u.ac.jp