

チモールを原料とした新規低誘電材料の開発

岩手大理工 ○駒木 良樹、塚本 匡、大石 好行、芝崎 祐二

Abstract

Oxidative polymerization of thymol was carried out at 40 °C for 40 h using bulky 2-(*p*-tolyl)pyridine as a ligand for copper(I) chloride. A high molecular weight polymer with selective 1,4-coupling was obtained when five equivalents of the ligand were added to copper(I) chloride. The resulting poly(thymol) showed a thermal decomposition temperature above 380 °C, a glass transition temperature of about 170 °C, and a relative dielectric constant (D_k) of 2.28. The thermosetting thymol and 2,6-dimethylphenol (DMP) showed high gel fractions, and the thermosetting PPE₂₆ was comparable D_k of 2.46 at 10 GHz of commercial PPE₂₆.

要旨

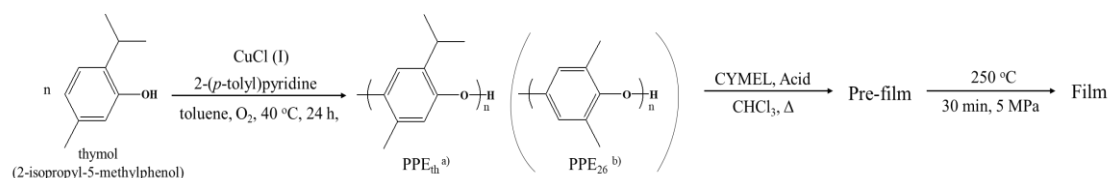
塩化銅(I)に対して嵩高い2-(*p*-トリル)ピリジン配位子として用い、40 °C 24 時間の条件下でチモールの酸化重合を行った。塩化銅(I)に対して5当量の配位子添加時に1,4カップリング位置選択性の高い高分子量ポリマーが得られた。各種測定によりポリチモールの熱分解温度が380 °C以上、ガラス転移温度が約170 °C、比誘電率2.28の低誘電ポリマーであることを明らかにした。また熱硬化型PPE_{th}・PPE₂₆は高いゲル分率を示し、熱硬化型PPE₂₆は市販のPPE₂₆の10 GHzにおける比誘電率2.46とほぼ同じであることが確認された。

1. 緒言

2-イソプロピル-5-メチルフェノール（チモール）は、シソ科の植物に含まれるモノテルペンであり、ヒトへの毒性が非常に低いことから、殺菌、消毒、消炎、うがい薬、歯磨き粉などとして利用されている。当研究室では塩化銅-2-置換ピリジン配位子の適切な組み合わせにより、2,5-ジメチルフェノール（25DMP）の位置選択的酸化カップリング重合を達成し、結晶性ポリフェニレンエーテル（PPE）の開発に成功している¹⁾。そこで本研究ではこの重合手法を利用して、25DMP類似の構造体であるチモールの位置選択的酸化重合を検討し、得られるポリマーの各種特性を明らかにすることを目的とした。また得られたポリマーの末端OHに市販品である熱硬化剤CYMELを加え、熱硬化型チモール樹脂の開発を行った。

2. 実験

Scheme 1. Polymerization of thymol with CuCl(I)-2-(*p*-tolyl)pyridine and film fabrication by hot-press method



3 mol%の塩化銅(I)に対して、嵩高い2-(*p*-トリル)ピリジン配位子として用い、40 °C 24 時間酸化重合を行った(式1)。配位子の添加量について最適化を行った後、FT-IR、¹H、¹³C-NMR測定より、1,4位カップリング位置選択性を調べた。最適条件下で合成したポリマーを用い、溶媒キャスト法・熱プレス法によるフィルム化を試みた。また26DMPから得られるPPE₂₆と混合し、熱プレスによりフィルムを作製した。得られたフィルムをTGA、DMA、TMA、誘電率測定を行い、ポリチモールの特性を明らかにした。次に得られたポリマーの末端OHにCYMELを導入した熱硬化型チモール樹脂の開発を行った。比較物質としてPPE₂₆を用いた。得られたポリマーの末端OHにCYMELを加え、

15 wt%になるようにクロロホルムに溶解させ、プレフィルムを溶媒キャスト法により作製した(式1)。最後に硬化フィルムは5 MPaで250 °C、30分間の加熱条件下で熱プレス法により作製した(式1)。

3. 結果と考察

塩化銅(I)をモノマーに対して3 mol%、触媒に対して5当量の配位子添加時に最も高い分子量($M_n = 22.7$ kDa)のポリマーが得られた(表1)。また、FT-IR、 ^1H 、 ^{13}C -NMRから、この重合体の1,4位カップリング位置選択性はほぼ定量的であることが明らかとなった(図1)。これらのポリマーは、420 °C付近において一段階で重量減少していることから、イソプロピル、メチル置換基が熱分解に影響を与えていないことが確認された。またアミン配位子を1当量から100当量に増やすに従って、10%重量減少温度 T_{d10} がやや低下していることから、立体選択性が低下し、熱分解しやすい構造体が含まれる可能性が考えられる。触媒に対して5当量の配位子添加時に得られたポリマーを用い、溶媒キャスト法・熱プレス法によりフィルムを作製した。しかしながら、得られたフィルムは非常に脆く、自立性の柔軟性フィルムではなかった。そこで、26DMPから得られるPPE₂₆と混合し、熱プレスによりフィルムを作

Table 1. Oxidative polymerization of thymol

| Run | Polymer | Molar ratio | | Yield ^{b)} (%) | GPC ^{c)} | | |
|-----|-------------------|--|-----|----------------------------|-------------------|-------------|-----------|
| | | CuCl(I) : 2-(<i>p</i> -tolyl)pyridine | | | M_n (kDa) | M_w (kDa) | M_w/M_n |
| 1 | | 1 | 1 | 35.1 | 4.3 | 6.1 | 1.4 |
| 2 | | 1 | 2 | 25.2 | 4.6 | 7.1 | 1.5 |
| 3 | | 1 | 3 | 50.3 | 5.4 | 9.2 | 1.7 |
| 4 | | 1 | 4 | 51.1 | 6.3 | 34.6 | 5.5 |
| 5 | | 1 | 5 | 59.0 | 22.7 | 211 | 9.3 |
| 6 | | 1 | 10 | 55.3 | 11.5 | 56.9 | 4.9 |
| 7 | | 1 | 20 | 50.5 | 11.2 | 49.5 | 4.4 |
| 8 | PPE _{th} | 1 | 30 | 50.1 | 10.1 | 43.9 | 4.4 |
| 9 | | 1 | 40 | 46.0 | 13.0 | 49.1 | 3.8 |
| 10 | | 1 | 50 | 49.1 | 11.1 | 35.4 | 3.2 |
| 11 | | 1 | 60 | 54.4 | 7.7 | 25.0 | 3.3 |
| 12 | | 1 | 70 | 43.8 | 8.8 | 21.9 | 2.5 |
| 13 | | 1 | 80 | 42.8 | 7.3 | 21.5 | 3.0 |
| 14 | | 1 | 90 | 41.4 | 15.8 | 46.4 | 2.9 |
| 15 | | 1 | 100 | 46.2 | 13.5 | 29.8 | 2.2 |

a) Conditions : O₂ atmosphere, 40 °C, toluene, CuCl(I) 3 mol%, b) Methanol-insoluble part, c) Determined by GPC (THF, PSt standard).

製した。PPE₂₆の添加量が増えるに従い、フィルムは柔軟となり、添加量40 wt%以上で韌性のあるフィルムが得られた(図2)。ポリチモールの5%熱重量減少温度 T_{d5} は390 °C付近であり、PPE₂₆の420 °Cより約30 °Cほど低い値であった。またDMA、TMAの測定から、ポリチモールホモポリマーの T_g は170 °C付近と見積もられ、ポリ25DMPの150 °Cより約20 °C高い値であった(表4)。これは嵩高いイソプロピル置換基がポリマーの回転運動を抑制したためであるといえる。PPE₂₆は低誘電材料として注目を集めている。そこで今回開発したポリマーについても空洞共振法による比誘電率と誘電正接の

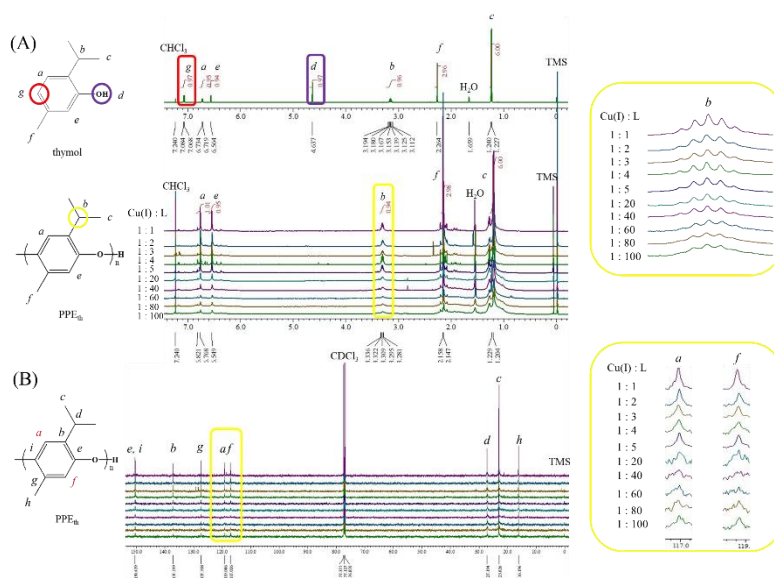


Figure 1. (A) ^1H -NMR and (B) ^{13}C -NMR spectra of thymol and the polymers

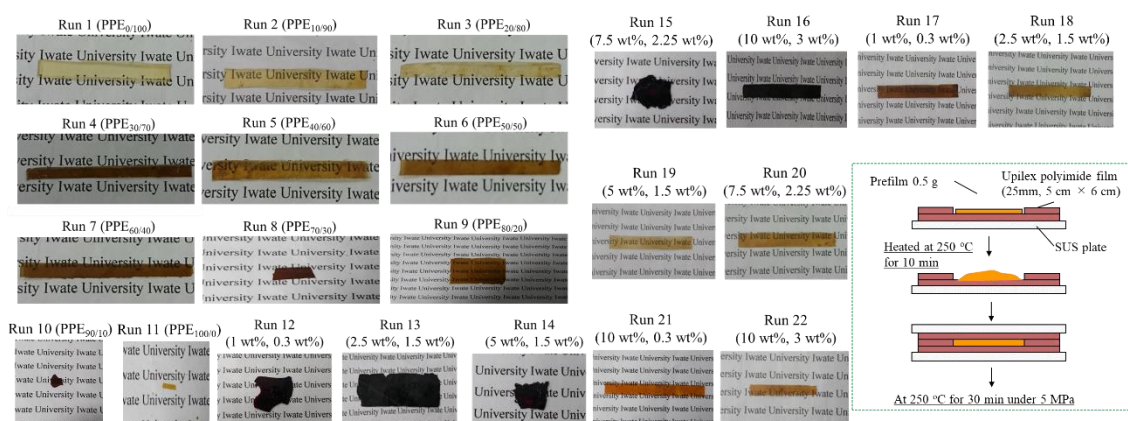


Figure 2. Film images of PPE_{x,y}, where x and y denote the weight% of PPE_{th} and PPE₂₆ and cured film

評価を行った(表 5)。40% PPE₂₆ 含有フィルムの 10 GHz における比誘電率は 2.28 となり、PPE₂₆ の 2.47 を大きく下回り、ポリチモールの配合比を上げるに従い、比誘電率の低下傾向が見られた。嵩高い

イソプロピル置換基の効果によりポリマーの自由体積が増大した結果であるといえる。一方で 10 GHz における誘電正接は、ポリチモールの配合比を上げるに従って、PPE₂₆ の誘電正接 0.00173 を上回り、40%PPE₂₆ 含有フィルムにおいて 0.00466 となり、ベンゼン環の π 電子あるいはエーテル結合の非共有電子対による電子分極の影響が顕著になったためであると考えられる。

また得られたポリマーの末端 OH に CYMEL を導入した熱硬化型チモール樹脂の開発を行った。得られたポリマーの末端 OH に CYMEL を加え、15 wt%になるようにクロロホルムに溶解させ、プレフィルムを溶媒キャスト法により作製した(式 1)。硬化フィルムは 5 MPa で 250 °C、30 分間の加熱条件下で、熱プレス法により作製した(式 1)。得られたフィルムの外観を示した(図 2)。下記に示している重量パーセントはポリマーに対する CYMEL と酸の添加量である。両者共に熱プレス時の表面酸化により、フィルムは着色するが PPE_{th} では脆いながらも Run13、Run16 においてフィルム化に成功した。なおコントロールサンプルの PPE₂₆ もフィルム化し、フィルムの外観は図 2 に示した。硬化挙動を確認するためゲル分率測定を行った(図 3)。クロロホルム中に 24 時間浸漬させその前後の重量変化からゲル分率を計算した結果、両者共に CYMEL と酸の添加量を増やすに従い、ゲル分率が増大し熱硬化型のチモール樹脂は 99%、熱硬化型 26DMP 樹脂は 76.3%に達した(表 3)。これは予想されるオキサジンの環化プロセスにおいて 6 位の炭素が重要であり、PPE₂₆ は 6 位にメチル置換基を有している一方、PPE_{th} は 6 位炭素が空いているため PPE_{th} は CYMEL と反応後骨格転移が生じ、硬化反応が進行しやすく、

Table 3. X-linked fraction of PPE_{th} and PPE₂₆

| Run Polymer | Wt% | | X-linked fraction ^{a)} (%) | Run Polymer | Wt% | | X-linked fraction ^{a)} (%) |
|-------------|-------|------|-------------------------------------|-------------|-------|------|-------------------------------------|
| | CYMEL | Acid | | | CYMEL | Acid | |
| 12 | 1 | 0.3 | 80.0 | 17 | 1 | 0.3 | 33.1 |
| 13 | 2.5 | 1.5 | 82.1 | 18 | 2.5 | 1.5 | 59.7 |
| 14 | 5 | 1.5 | 98.1 | 19 | 5 | 1.5 | 52.7 |
| 15 (0.5 g) | 7.5 | 2.25 | 86.5 | 20 (0.5 g) | 7.5 | 2.25 | 62.0 |
| 16 | 10 | 3 | 99.0 | 21 | 10 | 0.3 | 40.7 |
| | | | | 22 | 10 | 3 | 76.3 |

a) X-linked fraction (%) : Chloroform-insoluble part

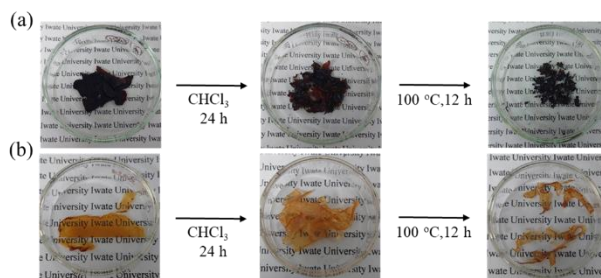


Figure 3. (a) PPE_{th} and (b) PPE₂₆ film obtained in run 12 and 17

PPE₂₆ と比べてゲル分率が高くなったと考えられる。TGA 測定より PPE_{th} では CYMEL と酸の添加量を増やすに従い、チャー収率の大幅な上昇が確認された。これは熱硬化型にすることで分子の熱運動を抑制されたためであると考えられる。また DMA 測定より、ポリチモールの軟化温度が約 30 °C 程大幅な上昇が確認された(表 4)。一方、熱硬化型 26DMP 樹脂は TMA 測定より、市販の PPE₂₆ の CTE 値を大幅に下回り 74 ppm/oC を記録し熱安定性の向上が確認された(表 4)。今回作製した硬化フィルムに関しても空洞共振法による比誘電率と誘電正接の評価を行った(表 5)。熱硬化型ポリチモールは自己支持性フィルムが得られなかったが、熱硬化型 PPE₂₆ は市販の PPE₂₆ の 10 GHz における比誘電率 2.46 とほぼ同じであることが確認された。

Table 4. Thermal properties of PPE_{th} and PPE₂₆ (E' : Storage modulus, E'' : Loss modulus, tan δ : Loss tangent)

| Run | Mass ratio | | | T _g (°C) | | | CTE ^{c)} (ppm/°C) | Thickness (mm) | Run | Polymer | Wt% | | | T _g (°C) | | | CTE ^{c)} (ppm/°C) | Thickness (mm) |
|-----|-------------------|-------------------|-------------------|---------------------|-------|-------|-------------------------------|-------------------|-----|-------------------|-------|------|-------------------|---------------------|-------|-------|-------------------------------|-------------------|
| | PPE _{th} | PPE ₂₆ | TMA ^{a)} | DMA ^{b)} | | | | | | | CYMEL | Acid | TMA ^{a)} | DMA ^{b)} | | | | |
| | | | E' (Pa) | E'' (Pa) | tan δ | | | | | | | | E' (Pa) | E'' (Pa) | tan δ | | | |
| 1 | 0 | 10 | 222.2 | 202.4 | 208.2 | 215.5 | 112 | 0.562 | 13 | PPE _{th} | 2.5 | 1.5 | - | 179.2 | 180.3 | 199.0 | - | 0.214 |
| 2 | 1 | 9 | 218.8 | 200.3 | 208.0 | 214.7 | 82 | 0.221 | 16 | | 10 | 3 | - | 166.9 | 174.7 | 205.4 | - | 0.227 |
| 3 | 2 | 8 | 212.0 | 197.5 | 205.2 | 217.1 | 92 | 0.147 | 17 | PPE ₂₆ | 1 | 0.3 | 215.2 | 196.5 | 202.2 | 218.9 | 83 | 0.304 |
| 4 | 3 | 7 | 197.2 | 180.9 | 188.9 | 207.6 | 90 | 0.160 | 18 | | 2.5 | 1.5 | 218.8 | 204.4 | 209.5 | 220.4 | 81 | 0.301 |
| 5 | 4 | 6 | 192.2 | 180.6 | 185.0 | 200.6 | 107 | 0.101 | 19 | | 5 | 1.5 | 212.8 | 194.9 | 193.2 | 217.2 | 84 | 0.295 |
| 6 | 5 | 5 | 190.2 | 179.2 | 183.0 | 199.1 | 88 | 0.103 | 20 | | 7.5 | 2.25 | 212.3 | 201.8 | 206.4 | 218.9 | 74 | 0.289 |
| 7 | 6 | 4 | 184.4 | 178.8 | 181.2 | 193.3 | 130 | 0.111 | 21 | | 10 | 0.3 | 215.1 | 190.9 | 193.2 | 214.5 | 94 | 0.284 |
| | | | | | | | | | 22 | | 10 | 3 | 220.2 | 213.2 | 225.9 | 219.2 | 84 | 0.343 |

a) Obtained by TMA at a heating rate of 10 °C/min, b) Obtained by DMA at a heating rate of 2 °C/min, c) Measured from 100 °C to 150 °C by TMA.

Table 5. Dielectric constant and dissipation factor (D_k = dielectric constant, D_f = dissipation factor)

| Run | Mass ratio | | 10 GHz ^{a)} | | 20 GHz ^{a)} | | Run | Polymer | Wt% | | 10 GHz ^{a)} | |
|-----|-------------------|-------------------|----------------------|----------------|----------------------|----------------|-----|-------------------|-------|------|----------------------|----------------|
| | PPE _{th} | PPE ₂₆ | D _k | D _f | D _k | D _f | | | CYMEL | Acid | D _k | D _f |
| 1 | 0 | 10 | 2.46 | 0.00173 | 2.42 | 0.00208 | 17 | PPE ₂₆ | 1 | 0.3 | 2.34 | 0.00322 |
| 2 | 1 | 9 | 2.44 | 0.00291 | 2.20 | 0.00300 | 18 | | 2.5 | 1.5 | 2.44 | 0.00334 |
| 3 | 2 | 8 | 2.39 | 0.00300 | 2.40 | 0.00325 | 19 | | 5 | 1.5 | 2.45 | 0.00282 |
| 4 | 3 | 7 | 2.36 | 0.00425 | 2.49 | 0.00490 | 20 | | 7.5 | 2.25 | 2.28 | 0.00325 |
| 5 | 4 | 6 | 2.37 | 0.00436 | 2.38 | 0.00470 | 21 | | 10 | 0.3 | 2.40 | 0.00392 |
| 6 | 5 | 5 | 2.33 | 0.00495 | 2.37 | 0.00511 | 22 | | 10 | 3 | 2.45 | 0.00282 |
| 7 | 6 | 4 | 2.28 | 0.00466 | 2.30 | 0.00542 | | | | | | |

a) Measured by cavity resonator (TE : in-plane refractive index (10 GHz, 20GHz)).

4. 結論

塩化銅(I)に対して嵩高い 2-(p-トリル)ピリジンを配位子として用い、トルエン中で 40 °C 24 時間酸化重合を行った。塩化銅(I)に対して 5 当量の配位子添加時に 1,4 カップリング位置選択性の高い高分子量ポリマーが得られ、¹H, ¹³C-NMR から、1,4 位カップリング位置選択性はほぼ定量的であることが明らかとなった。溶媒キャスト法によるフィルム化を試みたが作製したフィルムは非常に脆く、自立性の柔軟性のあるフィルムは得られなかった。そこで 26DMP から得られる PPE₂₆ と混合し、熱プレスによりフィルムを作製した結果、PPE₂₆ の添加量が 40wt%以上で、靱性のあるフィルム化に成功した。得られたフィルムを TGA、DMA、TMA、誘電率測定を行い、ポリチモールの熱分解温度が 380 °C以上、ガラス転移温度が約 170 °C、比誘電率 2.28 の低誘電ポリマーであることを明らかにした。また架橋剤 CYMEL を用いた新規熱硬化型ポリチモールの開発を行った。コントロールサンプルとして PPE₂₆ を用い、熱プレス法により硬化フィルムを作製した。得られた熱硬化型 PPE_{th}、PPE₂₆ は高いゲル分率を示し、TMA、DMA 測定によって大幅なガラス転移温度の上昇と CTE 値の低下が確認された。熱硬化型 PPE₂₆ は市販の PPE₂₆ の 10 GHz における比誘電率 2.46 とほぼ同じであることが確認された。

5. 参考文献

- 1) Y. Shibasaki, et. al., *Macromolecules* 40(15) 5322-5325 (2007)