

## 低誘電特性を有するポリシアヌレート合成

岩手大院理工 ○石塚健太・塚本匡・芝崎祐二・大石好行

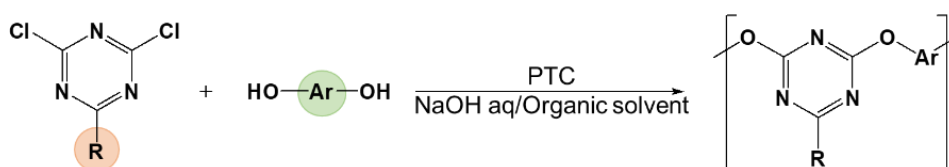
### <緒言>

近年、5Gなどの通信信号の高速化により、高周波数に対応した低誘電・低誘電正接の絶縁材料が求められている。ポリシアヌレート(PCy)はトリアジンジクロリドとジオールの重縮合により得られるポリマーであり、トリアジン環が対称構造のため低分極であり、誘電率が低くなる傾向がある。また、トリアジン環に置換基を導入しやすいこと、用いるジオールの構造が豊富であることから分子設計が容易である。誘電率はその材料の分極、および分子体積に影響を受け、単位体積当たりの双極子が少ないほど誘電率が下がるとされており、脂肪族やフッ素原子の導入が望ましい。そのため、分子構造に脂環式構造を導入することで、熱特性の向上や誘電率・誘電正接の低下が期待できる。

本研究では脂環式構造を有するトリアジンジクロリドとビスフェノールの重縮合による条件検討を行い、PCyのフィルムを作製し、脂環式構造がPCyの特性に及ぼす変化を調査した。

### <実験結果と考察>

塩化シアヌルを出発物質とした求核置換反応により、モノマーである2種類の一置換トリアジンジクロリドDCPTおよびDCPpTの合成を行った。



重合はアルカリ水溶液と有機溶媒の二相系で行い、相間移動触媒としてCTMABを使用した。有機溶媒、および反応温度などの条件を変え、得られたポリマーから溶媒キャスト法により各種PCyフィルムを得た。溶媒キャスト法により得られたフィルムはすべて無色透明であった。

合成したポリマーの特性をビスフェノールの種類で比較すると、汎用的なBisphenol A(BisA)が180℃程度であったのに対し、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン(BisP-HTG)の

ような嵩高い構造のビスフェノールを用いると、主鎖の運動性の低下により、ガラス転移温度が240℃に向上した。そして屈折率および誘電率の低下

がみられ、屈折率は1.598、誘電率は2.553まで低下した。この結果は、脂環式構造による分子体積の増加と分極率の低下によるものであると考えられる。また、トリアジンジクロリドによる違いで比較すると、ビスフェノールが同じ場合でも、それぞれ屈折率、誘電率の低下がみられ、脂環式構造の導入により、屈折率1.578、誘電率2.54まで誘電率が低下し、誘電正接Dfも0.002付近の低い値を示したことから、脂環式構造の導入による特性への影響が示唆された。

Table 1. Synthesis of polycyanurates <sup>a)</sup>

Polymer		Solvent	Temp. (°C)	M <sub>n</sub> <sup>c)</sup> × 10 <sup>-4</sup>	T <sub>g</sub> (°C, DSC)	n <sub>dav</sub> <sup>d)</sup>	ε <sup>e)</sup>	D <sub>k</sub> <sup>f)</sup>	D <sub>f</sub> <sup>g)</sup>
R	Ar								
DCPT	BisA	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	30	8.2	184	1.634	2.67	2.679	0.0034
	BisZ	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	30	14.5	201	1.630	2.66	2.634	0.0026
	BisP-3MZ	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	30	7.2	221	1.617	2.61	2.605	0.0029
	BisP-HTG	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	30	13.2	237	1.598	2.55	2.527	0.0023
	BisAF	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	30	25.7	197	1.570	2.46	2.531	0.0026
DCPpT	BisA	Nitrobenzene	80	- <sup>h)</sup>	178	1.604	2.57	2.664	0.0039
	BisP-HTG	Nitrobenzene	80	10.3	236	1.578	2.49	2.524	0.0021
	BisAF	Nitrobenzene	80	8.0	184	1.544	2.38	2.374	0.0021

a) Dichloride : 2.5 mmol, diol : 2.5 mmol. 1 M NaOH aq/Organic solvent = 5.1 mL/ 5.0 mL. b) Measured at a concentration of 0.5 g/dL in NMP at 30 °C. c) Determined by GPC (PSt, THF). d)  $n_{dav} = \{(2n_{TE}^2 + n_{TM}^2) / 3\}^{1/2}$  e) Dielectric constant: ε =  $n_{dva}^2$  f) Dielectric constant at 20 GHz, TE. (measured by a cavity resonator) g) Dielectric loss tangent. h) Insoluble at THF.

### Synthesis of low dielectric constant polycyanurate with alicyclic structure.

Kenta Ishizuka<sup>1</sup>, Tadashi Tsukamoto<sup>1</sup>, Yuji Shibasaki<sup>1</sup>, and Yoshiyuki Oishi (Department of Chemistry & Bioengineering, Faculty of Engineering, Iwate University, 4-3-5 Ueda, Morioka 020-8511, Japan)

<sup>1</sup>Tel&Fax: +81-19-621-6322, E-mail: yoshiyu@iwate-u.ac.jp