

スピロビスインダンをコアとするフェニルエチニル末端 低誘電性熱硬化性 PIM ポリマーの開発

岩手大理工[○]川畑篤史, 昆野祐, 塚本匡, 芝崎祐二

【要旨】

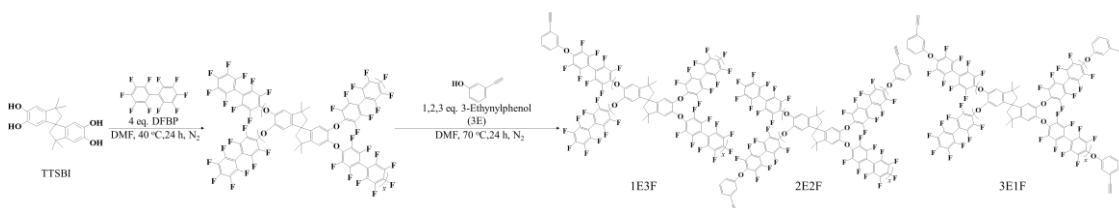
本研究では新規耐熱性、低誘電特性を有する熱硬化樹脂の開発を目的として、5,5',6,6'-テトラヒドロキシ-3,3,3',3'-テトラメチル-1,1'-スピロビインダン (TTSBI) をコアとして 4 等量のデカフルオロビフェニル (DFBP) を用い、末端に熱硬化官能基である 3-エチニルフェノール (3E) を導入した。3 重結合の導入量を平均 1, 2, 3 とした 1E3F、2E2F、3E1F の 3 グレードを合成し、作製した熱架橋フィルムの各種特性を評価した。エチニル熱硬化官能基の導入が進むほど比誘電率 D_k 、誘電正接 D_f は高くなる傾向が見られた。TGA 測定により熱硬化後の 1E3F、2E2F、3E1F の 5% 重量減少温度を求め、すべてのフィルムは空気下で 388°C 以上、窒素下で 465°C 以上と高い値となった。

【緒言】

我々はすでに固有微細孔を有する PIM ポリマーのうち、TTSBI と DFBP から得られる熱可塑性高分子量ポリマーの合成経路の確立を達成している。TTSBI は 4 官能モノマーであり、PIM の開発者である NB McKeown 等の合成手法では完全な PIM 構造体を得ることが難しく、ゲル化の抑制が必須であった¹⁾。PIM はガス透過膜への展開が一般的であるが、我々は PIM 構造体の低密度に着目し、電子材料、すなわち、低誘電熱可塑性材料への展開を検討した。また、TTSBI をコアとして DFBP とのハイパーブランチ構造体を構築、末端に熱硬化官能基を導入した樹脂の開発を行った。本研究では PIM のねじれた骨格を利用した新規耐熱性低誘電性熱硬化性樹脂の開発と、分子骨格が誘電特性に与える影響について調査した。

【実験】

TTSBI に二当量の DFBP を 100°C でゆっくりと滴下すると分子内閉環反応が起き PIM ポリマーが得られる。一方、TTSBI と 4 等量の DFBP を DMF 中 40°C で 24 時間反応させると閉環反応が起こらず、(Scheme 1) に示すハイパーブランチ構造体を得られる。この反応溶液に 1,2,3 等量の 3E を加えて 70°C で 24 時間反応させることで熱硬化性樹脂 (1E3F, 2E2F, 3E1F) が得られた (収率 65.1, 71.8, 58.2%, $M_n=5200-7200$, $M_w/M_n=1.8-2.0$)。



Scheme 1. Synthesis of thermosetting PIM resins.

【結果と考察】

・熱硬化性樹脂粉末の合成

合成した熱硬化樹脂の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを(**Figure 1**)に示す。生成物は3.0 ppm付近のエチニル基のシグナルとTTSBI及び芳香族のシグナルが観測され、エチニル基の積分値が仕込み比に近いことから、比率通りの熱硬化樹脂の合成ができていることを確認した。またbとdの積分値からTTSBIに対するエチニル末端の導入量をEthynyl/TTSBI (E/T)として、1E3F (E/T=1.2), 2E2F (E/T=2.4), 3E1F (E/T=3.0)と求めた。

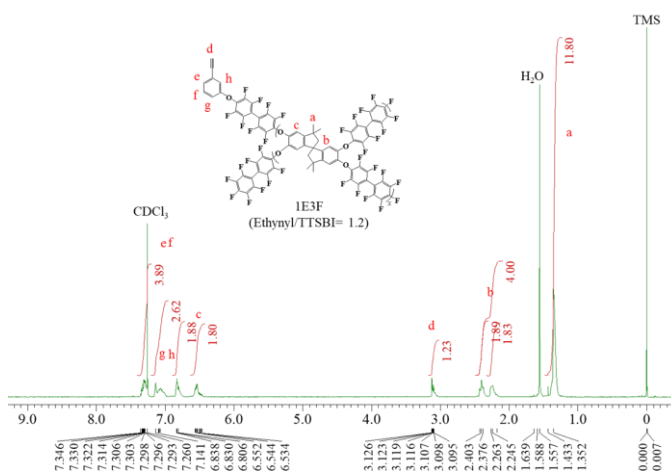


Figure 1. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of 1E3F in CDCl_3 .

・熱架橋フィルムの作製

熱硬化樹脂のDSC測定の結果より、熱硬化反応は180℃程度の温度から始まることがわかった。そこで、熱硬化フィルムを(**Figure 2**)に示す手順で作製した。下層に市販のポリイミドフィルム(ユーピレックス-75S)、中層の中心部4 cm×4 cmを切り取った市販のポリイミドフィルムを型として、合成した熱硬化樹脂の粉末0.35 gを型に入れ、上層にポリイミドフィルムを乗せてプレス機の上部を下ろし、140℃で10分間加熱して溶融させた。その後粉末がすべて溶融していることを確認し、SUSプレートを被せ140℃で10分間加熱した。2-3 MPaまで圧力をかけて弁を開き、圧力を下げ気泡を抜いた(5回)。その後140℃で10分間加熱した、230℃まで昇温し、2-3 MPaで2時間熱硬化させた。また1E3Fと3E1Fを重量比で混合し、(E/T) = 1.7、1.9、2.7のコンポジット熱硬化樹脂とE/T=1.5の熱硬化樹脂を加えた計7グレードのフィルムを作製した。

Figure 2. Preparation of thermosetting films by hot press.

得られた熱硬化フィルムの外観を**Figure 3**示す。ポリイミドフィルムを型として(a)-(c)は黄色透明なフィルムとして得られたが、熱硬化官能基の導入量の高い(g)は着色が濃く褐色となった。これは架橋せずに残存した末端エチニル基の酸化による呈色であると考えられる。また得られた熱硬化性フィルムは硬く比較的柔軟ではあるものの、加工性が悪く大変割れやすかった。これは架橋体であるために硬く、オリゴマーが分岐した構造となっているために架橋体となっても柔軟性に乏しくなったと考えた。

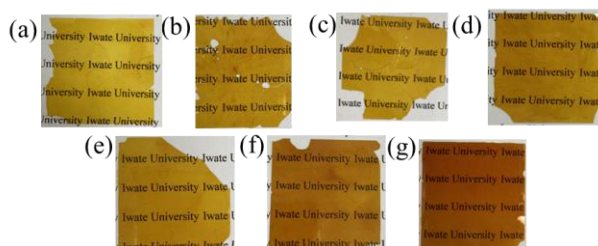


Figure 3. Images of thermosetting films.

E/T=(a) 1.2, (b) 1.5, (c) 1.7, (d) 1.9, (e) 2.4, (f) 2.7, (g) 3.0

誘電率測定

熱硬化官能基であるエチニル基の導入量の異なる樹脂粉末を合成し、それぞれ熱架橋フィルムを作製して、(E/T) に対して比誘電率 (D_k) と誘電正接 (D_f) を 10 GHz、20 GHz の二つの周波数帯でプロットした(Figure 4)。10 GHz ではエチニル熱硬化官能基の導入が進み、E/T が高くなるほど D_k 、 D_f は高くなる傾向が見られた。このことから熱架橋密度の増加が及ぼす効果より、熱硬化官能基の導入による末端フッ素の減少の効果の方が誘電特性に影響がある事が分かる。

同様に 20 GHz では $D_k = 2.42 - 2.55$ 、 $D_f = 0.00190 -$

0.00282 と、熱硬化官能基を導入することで誘電特性は悪化していく傾向が見られ、E/T=1.5 では $D_k = 2.43$ 、 $D_f = 0.00190$ と良好な誘電特性を示したのに対し、E/T=3.0 では $D_k = 2.55$ 、 $D_f = 0.00282$ と高い数値となった。これは熱硬化官能基の導入による構造内のフッ素の割合の減少に加えて、硬化が進行しガラス転移温度が上昇し、分子運動が低下、架橋による末端の三量化が起こらずに残存したエチニル基が熱処理で酸化したことで誘電特性悪化したと考えられる。

湿潤化における誘電特性

23°Cの蒸留水に 24 時間浸透させたのち、取り出して 30 分間風乾させた熱硬化性フィルムと減圧乾燥で水分を完全に乾燥させたフィルムの D_k 、 D_f を E/T の異なる 3 つの熱硬化性フィルムについて測定を行い、湿潤環境下での誘電特性を評価した(Table 1)。すべてのフィルムは 0.06%から 0.15%の低膨潤性と湿潤化でも優れた誘電特性を示した。フィルム作製直後、吸水試験後、減圧乾燥後で急激な数値の変化が見られない。これは熱硬化性フィルムの優れた撥水性によるものであると考えられる。

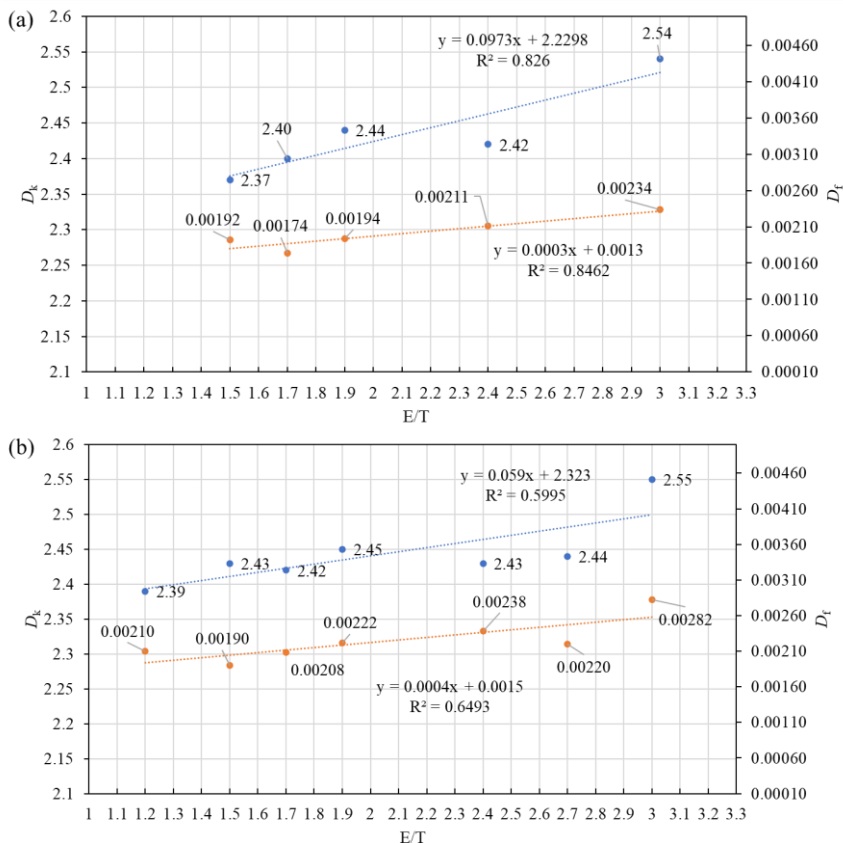
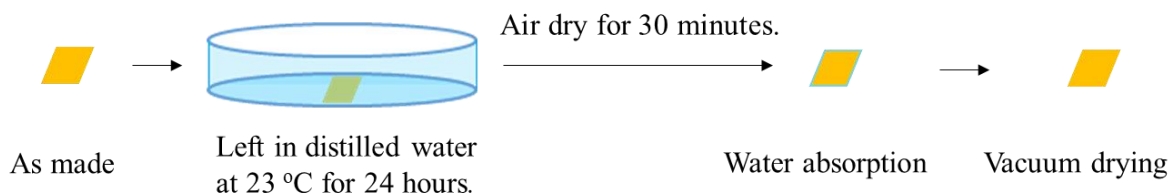


Figure 4. Comparison of dielectric properties with the amount of thermosetting functional group introduced in (a) 10 GHz, (b) 20 GHz.

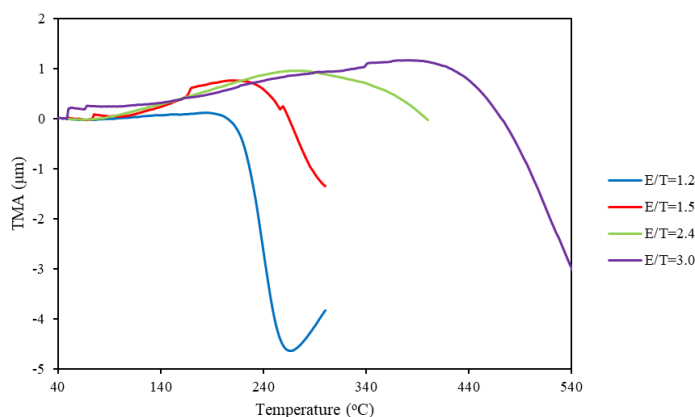
Table 1. Dielectric properties of thermosetting film after water absorption test.

E/T	As made		Water absorption		Vacuum drying		Water absorption rate ^{b)}
	D_k ^{a)}	D_f ^{a)}	D_k ^{a)}	D_f ^{a)}	D_k ^{a)}	D_f ^{a)}	
1.5	2.21	0.00200	2.22	0.00230	2.13	0.00193	0%
1.9	2.45	0.00222	2.45	0.00221	2.46	0.00280	0.15%
2.4	2.43	0.00238	2.43	0.00240	2.43	0.00242	0.06%
3.1	2.39	0.00323	2.40	0.00299	2.42	0.00290	0.11%

^{a)} D_k and D_f are measured by TE mode Cavity Resonator (20 GHz).

^{b)} Water absorption was calculated from weight change after immersion in water at 23 °C for 24 hours.

TGA 測定により熱硬化後の 1E3F、2E2F、3E1F の 5% 重量減少温度を求めた。すべてのフィルムは空気下で 388°C以上、窒素下で 465°C以上と高い値となった。また熱架橋後フィルムの熱機械特性を評価するために TMA 測定を行った(Figure 5)。熱硬化性フィルムは硬く、加工性に乏しく割れてしまうためペネ

**Figure 5.** TMA curves of thermosetting resin.**Table 2.** Thermal properties of thermosetting resins.

Cured Resin	TMA		TGA				
	T_g ^{b)} (°C)	CTE (ppm)	Air		N ₂		Char (800 °C) (%)
			T_{d5} ^{a)} (°C)	T_{d10} ^{a)} (°C)	T_{d5} ^{a)} (°C)	T_{d10} ^{a)} (°C)	
1E3F	215	16.3	388	419	465	496	53
2E2F	320	55.4	411	446	488	513	56
3E1F	429	75.0	417	443	495	519	59

レーションモードで行った。熱硬化官能基を多く導入した 3E1F が 453°Cと最も高い軟化点(T_{sp})を示した(Table 2)。これは熱架橋密度が高くなるほど分子運動性が低下するためであると考えられる。一般的にエーテル結合導入により分子の回転運動がしやすくなり、ガラス転移温度は低下すると考えられるが、架橋密度の増加による熱機械特性の効果の方が高い事が分かる。熱線形膨張係数 CTE を求めた結果、架橋密度を上げることによって架橋ネットワークが緻密になり CTE を下げる効果を期待したが実際は 1E3F が最も低く 2E2F、3E1F と高くなっていった、これは均一な架橋密度のネットワークが形成されていないことを示唆している。

【結論】

3 重結合の 3HPA の導入量を変えた 1E3F、2E2F、3E1F の 3 グレードを合成し、熱架橋フィルムを作製した。フィルムの着色と TMA 測定から、熱硬化官能基の導入による架橋密度の増加の効果には限度があること、硬化が進行しガラス転移温度が上昇、分子運動が低下、架橋による末端の三量化が起こらず、エチニル基が熱処理で酸化し誘電特性悪化することが分かった。

参考文献 1) N.B. McKeown et. al., Chem. Commun. 2004, 230, 230-231