

Scheme 1. Synthesis of Polyimides by in situ Silylation Method

2. 実験

2-1. 試薬 2,2'-ビス(トリフルオロメチル)-4,4'-ジアミノビスシクロヘキシル (6FDA) と 4,4'-ヘキサフルオロイソプロピリデンビス(シクロヘキシルアミン) (6FBCA) はセントラル硝子(株)より提供された。6FDAはそのまま使用し、6FBCAは蒸留精製後に使用した。芳香族テトラカルボン酸二無水物は昇華または無水酢酸より再結晶して使用した。*N,O*-ビス(トリメチルシリル)トリフルオロアセトアミド (BSTFA) は市販品をそのまま使用した。*N*-メチル-2-ピロリドン (NMP) は水素化カルシウムで脱水後、減圧蒸留した。

2-2. ポリイミドの合成 窒素導入管と攪拌棒を取り付けた三つ口フラスコに含フッ素脂環式ジアミン (5 mmol) と NMP (10 ml) を入れ溶解させる。0°Cに冷却し、*N,O*-ビス(トリメチルシリル)トリフルオロアセトアミド (BSTFA, 5 mmol) を加え30分攪拌した。その後、室温で30分間攪拌した。この溶液に0°Cで芳香族テトラカルボン酸二無水物 (5 mmol) を加え、0°Cで1時間、室温で6時間反応させ、透明なポリアミド酸シリルエステルの溶液を得た。この溶液をPETフィルム上にキャストし、アスピレーターで3時間、真空ポンプで10時間乾燥した。それから、60°Cと100°Cで各6時間減圧下で加熱乾燥した。フィルムをPETフィルムからはがし、ガラス板に挟み、再び200°C、250°C、300°Cで各1時間減圧下に加熱し、さらに350°Cで30分間減圧下で加熱して、ポリイミドフィルムを得た。

3. 結果と考察

3-1. ポリイミドの合成 脂環式ジアミンを用いてポリイミドを合成する場合、アミノ基の塩基性が高いためにポリアミド酸のカルボキシル基と難溶性の塩を形成し高分子量のポリマーを得るのが困難である。そのため、*N*-シリル化脂環式ジアミンとテトラカルボン酸二無水物とを重合させる *N*-シリル化法を提案した⁵⁾。しかし、*N*-シリル化ジアミンは加水分解しやすく取り扱い難いため、本研究ではシリル化剤を用いて *in situ* で *N*-シリル化ジアミンを誘導し、テトラカルボン酸二無水物と重合させる *in situ* シリル化法²⁻⁴⁾ を採用した。まず、NMPに含フッ素脂環式ジアミンを溶解させ、そこにシリルアミド系シリル化剤である BSTFA を加えて、*in situ* でシリル化反応を行い、揮発性で不活性なトリフルオロアセトアミドを副生しながら *N*-シリル化ジアミンを生成した。次に芳香族テトラカルボン酸二無水物を加え、0°Cで1時間、室温で6時間反応させることで均一で粘りようなポリアミド酸シリルエステルの溶液が得られた。重合結果を表1に示した。得られたポリアミド酸シリルエステルの対数粘度は0.44~0.96 dL/gであった。

ポリアミド酸シリルエステル (PASE) 溶液からキャストフィルムを作製し、段階的に350°Cまで加熱することでポリイミドフィルムを作製した。ポリイミドへの転化はFT-IRスペクトルにより確認した(図1)。100°Cで乾燥したPASEフィルムのスペクトルでは1650 cm⁻¹にアミド結合のC=O伸縮振動のピークが見られるが、200°C以上で加熱したフィルムのスペクトルには1650 cm⁻¹のピークは消失し、1770 cm⁻¹、1714 cm⁻¹、1338 cm⁻¹および745 cm⁻¹のイミド環の特性吸収

ピークが見られた。また、元素分析からもポリイミドに転化していることを確認した。ほとんどのポリイミドフィルムは柔軟であり、製膜性は良好であった(表3)。

Table 1. Preparation of Poly(amic acid silyl ester)s

Diamine	Dianhydride	η_{inh}^a (dL/g)
6FDAC	PMDA	0.96
	BPDA	0.68
	OPDA	0.59
	BTDA	0.86
	DSDA	0.61
	6FDA	0.73
6FBCA	PMDA	0.60
	BPDA	0.49
	OPDA	0.46
	BTDA	0.66
	DSDA	0.44
	6FDA	0.51

a) Measured at concentration of 0.5 dL/g in NMP at 30°C.

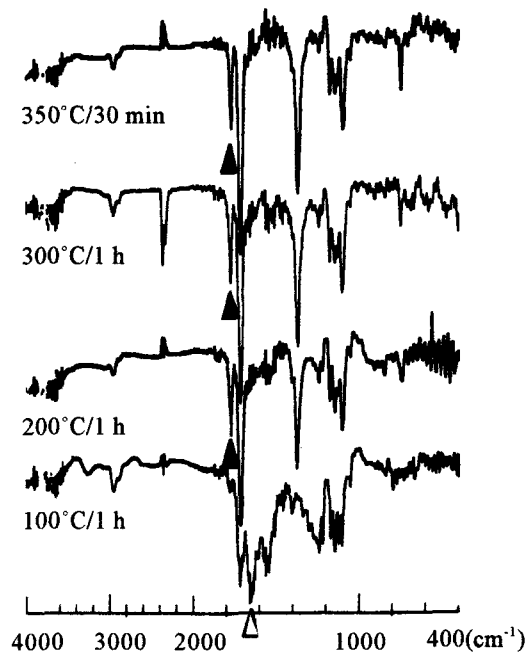


Fig. 1. FT-IR spectra of PASE (6FDA/BPDA) heated at 100°C, 200°C, 300°C, and 350°C.

3-2. ポリイミドの性質 6FBCA系ポリイミドは有機溶媒に不溶であったが、6FDACとOPDA、DSDAおよび6FDAからのポリイミドはNMPやDMAcに可溶であった。

ポリイミドの熱特性を表2に示す。6FDAC系ポリイミドのガラス転移温度は261~359°C(TMA測定)であり、6FBCA系ポリイミドより高い値を示した。6FDACは剛直なビスクロヘキシル構造を有しているためである。また、ポリイミドの10%重量減少温度は空气中で410~440°C、窒素

Table 2. Thermal Properties of Polyimide Films

Diamine	Dianhydride	T_g (°C)			T_{10}^d (°C)	
		DSC ^{a)}	TMA ^{b)}	DMA ^{c)}	in N ₂	in Air
6FDAC	PMDA	-	359	346	475	410
	BPDA	278	292	302	475	440
	OPDA	292	291	290	475	440
	BTDA	297	278	296	465	425
	DSDA	325	323	-	460	440
	6FDA	300	261	-	475	435
6FBCA	PMDA	-	347	319	470	410
	BPDA	277	238	211	460	425
	OPDA	255	258	252	470	440
	BTDA	267	-	-	450	420
	DSDA	281	-	-	455	420
	6FDA	277	-	-	465	440

a) By DSC in nitrogen at a heating rate of 20°C/min.

b) By TMA in nitrogen at a heating rate of 10°C/min.

c) By DMA in nitrogen at a heating rate of 2°C/min.

d) 10% weight loss temperature by TG in nitrogen or air at a heating rate of 10°C/min.

中で450~475°Cであった。

ポリイミドフィルム(膜厚10~15 μm)の光透過性を紫外可視吸収スペクトルにより測定した。カットオフ波長は315~365 nmであり、340~420 nmで80%以上の透過率を示した(表3)。特に6FDAからの含フッ素ポリイミドが最も光透過性に優れていた。

ポリイミドフィルムの屈折率をプリズムカップラー法により測定し結果を表3に示した。複屈折率は0.0018~0.0500の比較的小さな値であることからポリマー鎖は無配向である。また、平均の屈折率(n_{av})は1.48~1.54であり、従来の脂環式-芳香族ポリイミドより低い値である。Maxwellの式($\epsilon=1.10n^2$ at 1 MHz)より概算されるポリイミドの誘電率は2.40~2.61の低い値を示した。

Table 3. Optical Properties of Polyimide Films

Diamine	Dianhydride	$\lambda_{cutoff}^{a)}$	$n_{AV}^{b)}$	$\epsilon^{c)}$	film ^{d)}
6FDAC	PMDA	350	1.5018	2.48	F
	BPDA	360	1.5409	2.61	F
	OPDA	355	1.5274	2.57	F
	BTDA	325	1.5312	2.58	F
	DSDA	325	1.5260	2.56	F
	6FDA	315	1.4780	2.40	F
6FBCA	PMDA	345	1.5008	2.48	F
	BPDA	365	1.5381	2.60	F
	OPDA	350	1.5299	2.57	F
	BTDA	330	1.5331	2.59	B
	DSDA	330	1.5330	2.59	B
	6FDA	315	1.4857	2.43	B

a) Cutoff wavelength. b) Average refractive index at 1320 nm.

c) Optically estimated dielectric constant. d) F, flexible; B, brittle.

4. 結論

含フッ素脂環式ジアミンと芳香族テトラカルボン酸二無水物から *in situ* シリル化法により無色から淡黄色の含フッ素脂環式-芳香族ポリイミドを合成した。ポリイミドのガラス転移温度は250~300°C程度であった。また、屈折率は1.48~1.54と低く、この屈折率から算出される誘電率は2.40~2.61と低い値であった。

以上のことから、含フッ素脂環式-芳香族ポリイミドは高いガラス転移温度を有し、光透過性が良好で、かつ従来の脂環式-芳香族ポリイミドに比べ低い屈折率と誘電率を有していた。

参考文献

- 1) 日本ポリイミド研究会編, 最新ポリイミド, エヌ・ティー・エス, pp. 388-407 (2002)
- 2) Y. Oishi, K. Ogasawara, H. Hirahara, and K. Mori, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **14**, 37 (2001).
- 3) Y. Oishi, N. Kikuchi, K. Mori, S. Ando, and K. Maeda, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **15**, 213 (2002).
- 4) Y. Oishi, S. Onodera, J. Oravec, K. Mori, S. Ando, Y. Terui, and K. Maeda, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **16**, 263 (2003).
- 5) Y. Watanabe, Y. Sakai, Y. Shibasaki, S. Ando, M. Ueda, Y. Oishi, and K. Mori, *Macromolecules*, **35**, 2277 (2002).