

ペルフルオロアルキレン骨格とエチル基を有するジアミンモノマーを利用した 新規ポリイミドの合成と物性評価

お茶大院理¹・東工大物質理工²

○中村 珠子¹・伊藤 ゆり子¹・神原 将¹・石毛 亮平²・安藤 慎治²・矢島 知子¹

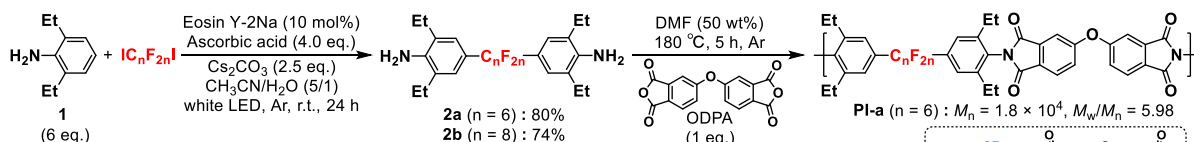
<緒言>

含フッ素ポリイミドは、ポリイミドが元来有する優れた耐熱性や化学的安定性、機械的特性に加え、無色透明性や低誘電性といった特性を有する。そのため、ディスプレイ素材から航空宇宙材料まで幅広く利用されているが、その構造は主鎖または側鎖にトリフルオロメチル基やフッ素原子を導入したものに限定されている。特に主鎖にペルフルオロアルキレン骨格を有するポリイミドについては報告例が限られており¹、その合成及び物性解明には意義がある。

当研究室では、ヨウ化ペルフルオロアルキル化合物をフッ素源とした可視光ラジカル反応を利用して、芳香族化合物にペルフルオロアルキル基を導入する手法を開発している。本手法はアニリン類にも適用可能であり、特にオルト位にアルキル基を二つ有するアニリン類を用いた場合に、ペルフルオロアルキル化アニリンが良好な収率で得られる。そこで本研究では、フッ素源としてジヨードペルフルオロアルカン、芳香族化合物として2,6-ジエチルアニリンを用い新たなジアミンモノマーを合成し、それを酸二無水物との重縮合に利用することで新規含フッ素ポリイミドの合成を試みた。

<結果と考察>

Scheme 1.



初めにモノマー合成を行った。光レドックス触媒として Eosin Y-2Na (10 mol%) 存在下、炭素数 6 または 8 のジヨードペルフルオロアルカンに対し過剰量の 2,6-ジエチルアニリン、還元剤としてアスコルビン酸、塩基として炭酸セシウムを添加し、白色 LED による光照射と撹拌を行った。その結果、目的とするジアミンモノマー2 を良好な収率で得た (Scheme 1)。

次に得られたモノマー2 を用い、酸二無水物との重縮合を行った。DMF 中ジアミンモノマー2 に対し ODPA を 1 当量添加し、180℃下 5 時間加熱を行うことで分子量 1 万 8000 程度のポリイミド溶液を得た。

続いて合成したポリイミド薄膜の物性評価を行った。Figure 2 に PI-a の屈折率 (n_{ave}) 測定の結果を示す。屈折率は 1.55 以下と一般的なポリイミドよりも低い値を示し、比較用に合成したトリフルオロメチル基を有するポリイミド PI-c (Figure 1) と比べても低かった。これは長鎖のペルフルオロアルキレン鎖の導入によってフッ素含量が向上したこと、ポリイミド鎖の自由体積が増加したことと起因すると考えられる。Figure 3 に UV-Vis 光吸収スペクトルを示す。吸収端は可視光領域に現れたものの、一般的なポリイミドよりも高い光透過性を示した。これはジアミン部にペルフルオロアルキレン骨格を導入したことで、分子間及び分子内の CT 遷移が抑制されたためと考えられる。

当日は合成したポリイミドの熱特性についても報告する。

<参考文献> (1) 遠藤由樹・塚本匡・柴崎祐二・大石好行, 第 69 回高分子討論会, 3R05, 2020.

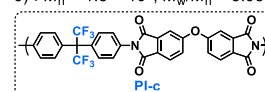


Figure 1. Structure of PI-c.

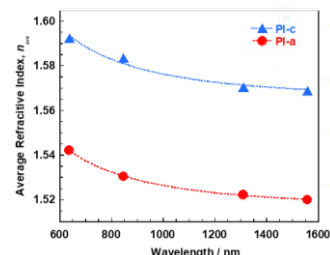


Figure 2. Wavelength dependence for average refractive index (n_{ave}) of PI-a.

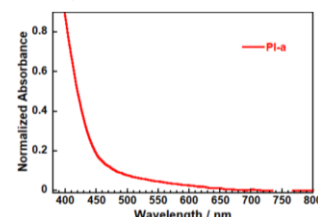


Figure 3. UV-Vis absorption spectra of PI-a.

Synthesis and Characterization of Novel Polyimides Derived from Diamine Monomers Containing Perfluoroalkylene Unit and Ethyl Group

Tamako Nakamura¹, Yuriko Ito¹, Tadashi Kanbara¹, Ryohei Ishige², Shinji Ando², Tomoko Yajima¹
(¹Graduate School of Humanities and Sciences, Ochanomizu university, 2-1-1 Otsuka, Bunkyo-ku, Tokyo, 112-8610, Japan ²Dep. Chem. Sci. Eng., Tokyo Institute of Technology, 2-12-1-E4-5 Ookayama, Meguro-ku, Tokyo, 152-8552, Japan)

¹Tel: +81-3-5978-5715, E-mail: yajima.tomoko@ocha.ac.jp