

ペルフルオロアルキレン骨格とアルキ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

<緒論>

含フッ素ポリイミドは、ポリイミドが本来有する高い熱・化学的安定性と機械的靱性に加えて、フッ素の性質から無色透明性や低誘電性といった特性を示す。そのため、光・電気通信材料から航空宇宙材料まで幅広く利用されているが、その構造へキサフルオロイソプロピリデン基やトリフルオロメチル基、フッ素原子を芳香環に導入したものがほとんどである。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は報告例¹が限られているため、その合成及び物性解明には意義がある。

これまで当研究室では、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により、アニリン類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。本手法では、アミノ基のオルト位にアルキル基を有するアニリンを用いた場合に、良好な位置選択性と収率で目的化合物が得ることができる。

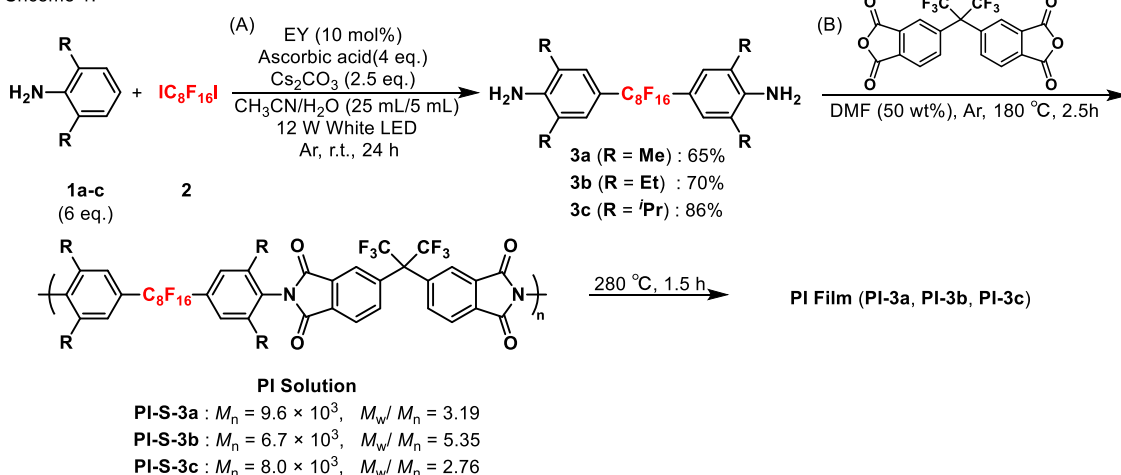
そこで本研究では、この反応をジヨードペルフルオロアルカンに適用することで、アミノ基のオルト位にアルキル置換基を有する新規の含フッ素ジアミンモノマーを合成した。さらにそれらを酸二無水物モノマーと重縮合させ、主鎖にペルフルオロアルキレン骨格を有する新規の含フッ素ポリイミドを合成し、それらの物性評価を試みた。

<実験>

初めにジアミンモノマーの合成を行った (Scheme 1-A)。ヘキサデカフルオロ 1,8-ジヨードオクタン (2) に対しアニリン (1a-1c) を 6 当量、アスコルビン酸を 4 当量、炭酸セシウムを 2.5 当量添加し、光レドックス触媒である Eosin Y 10 mol% 存在下、白色 LED による光照射と攪拌を 24 時間行うことで、アミノ基のオルト位に Me 基、Et 基、ⁱPr 基を有する新規含フッ素ジアミンモノマー (3a-3c) を良好な収率で得た。

次にポリイミドの合成を行った (Scheme 1-B)。得られたジアミンモノマー (3a-3c) は、オルト位置置換基の立体障害とペルフルオロアルキレン骨格の電子求引性によりアミノ基の反応性が低下していたため、高温加熱下での一段階重合を行った。ジアミンモノマー (3a-3c) に対し、4,4'-(ヘキサフルオロイソプロピリデン) ジフタル酸無水物 (6FDA) を当量添加し、DMF 中 180 °C 下で 2.5 時間攪拌することで、数平均分子量が 1 万程度のポリイミド溶液を得た。これを基板上にスピコートし最高 280 °C で加熱することでポリイミドフィルム (PI-3a, PI-3b, PI-3c) を作成した。

Scheme 1.



Synthesis and Characterization of Novel Polyimides Derived from Diamine Monomers Containing Perfluoroalkylene Unit and Alkyl Groups

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)

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

<結果と考察>

合成されたポリイミドフィルムの熱分析結果を **Table 1** に示す。

主鎖に柔軟なペルフルオロアルキレン骨格を導入したことにより、既存の含フッ素ポリイミドに比べ、ガラス転移温度 (T_g) は低下し、線熱膨張係数 (CTE) は増大した。一方、5% 重量減少温度 ($T_{d5\%}$) は、いずれのポリイミドも 450 °C 以上であり、十分な耐熱性を示した。

大石らの先行研究¹において、オルト位に置換基を持たないポリイミド (**PI-3d** : $R = H$) の T_g は、188 °C と報告されている。今回合成したポリイミドの T_g がこれよりも高いのは、オルト位の置換基が C–N 結合の回転を阻害するためと考えられる。また 3 種のポリイミドを比較した場合、**PI-3a** ($R = Me$) の T_g と $T_{d5\%}$ が最も高い理由としては、オルト位の置換基が小さいため、分子鎖間の相互作用が相対的に強いことが考えられる。

次に、ポリイミドフィルムの紫外可視吸収スペクトルを **Figure 1** に示す。

PI-3c ($R = iPr$) においてジアミンモノマーに由来する可視領域での吸収が見られるが、いずれも一般的なポリイミドに比べ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とアルキル置換基を導入することで、分子間及び分子内の電荷移動 (CT) 遷移が抑制されたためと考えられる。

続いて、プリズムカップリング法により測定した屈折率と面内/面外の複屈折を **Figure 2**, **Table 2** に示す。

いずれのポリイミドも、既存の全芳香族含フッ素ポリイミド **PI-TFDB-6FDA** に比べて低い屈折率を示した。3 種のポリイミドを比較した場合、屈折率は **PI-3b** > **PI-3a** > **PI-3c** の順で低下した。この結果は、フッ素含量の増大による分子分極率の低下と、オルト位の置換基がかさ高くなることによる自由体積の増加の二つの要因による。また、いずれのポリイミドも複屈折 (Δn) は 0.003 – 0.0045 と低い値を示した。これは主鎖のペルフルオロアルキレン骨格が、伸びきった構造ではないことを示唆している。

<結論>

本研究では、ペルフルオロアルキレン骨格と **Me** 基、**Et** 基、**iPr** 基を有する新規の含フッ素ジアミンモノマーを光反応により合成した。さらにそれらを重縮合に用いることで、高い透明性と低い屈折率を示す新たな含フッ素ポリイミドの合成を達成した。

Table 1. Thermal analysis.

PI	T_g^a (°C)	CTE ^b (ppm/°C)	$T_{d5\%}^c$ (°C)	$T_{d10\%}^c$ (°C)
PI-3a (Me)	227	78	474	499
PI-3b (Et)	198	102	455	484
PI-3c (iPr)	213	80	459	482

a) Measured by TMA at a heating rate of 5°C/min.

b) Measured by TMA in the range of 100–150°C at a heating rate of 5°C/min.

c) 5% and 10% weight loss temperatures by TGA in N₂ at a heating rate of 10°C/min.

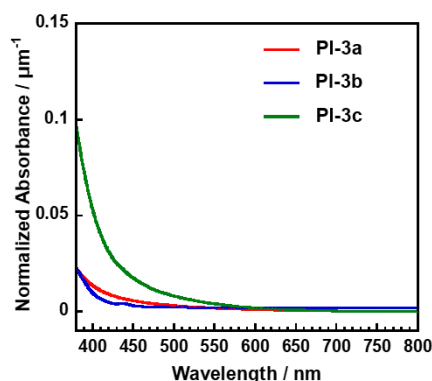
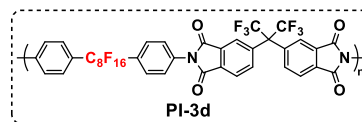


Figure 1. UV-Vis absorption spectra of Pls.

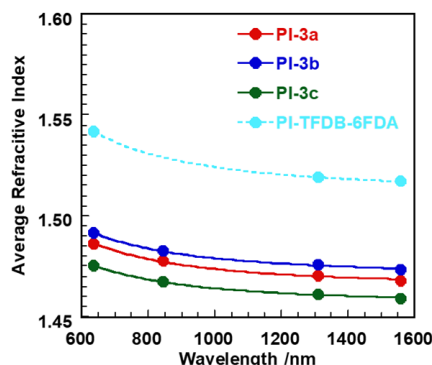


Figure 2. Wavelength dependence for average refractive index (n_{ave}) of Pls.

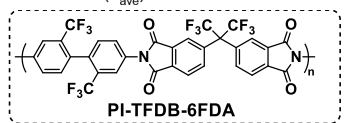


Table 2. Refractive index of Pls.

PI	n_{ave}^a				n_∞^b	$\Delta n_{636\text{ nm}}^c$	Fluorine Content (wt%)
	636 nm	845 nm	1310 nm	1558 nm			
PI-3a	1.4861	1.4775	1.4701	1.4680	1.4648	0.0045	39.9%
PI-3b	1.4914	1.4824	1.4756	1.4732	1.4702	0.0030	37.8%
PI-3c	1.4752	1.4673	1.4611	1.4589	1.4562	0.0031	36.0%
PI-TFDB-6FDA^d	1.5418	-	1.5191	1.5170	1.5121	-	31.3%

a) $n_{ave} = [(2n_{TE}^2 + n_{TM}^2)/3]^{1/2}$. b) The values of n_∞ and D_n were obtained from the fitting using the simplifies Cauchy's formula : $n_{ave} = n_\infty + D_n/\lambda^2$. c) $\Delta n = n_{TE} - n_{TM}$. d) Ando et al., **2002**, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **41**, 5254.

<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, **2020**, 3R05.
- 2) Shinji Ando et al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **2002**, **41**, 5254.