

低屈折率含フッ素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率、低屈折率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、これまで報告された構造はヘ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。

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 による光照射と撹拌を 24 h 行うことで、アミノ基のオルト位に Me 基、Et 基、Pr 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)。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) を等量添加し、DMF 中 180 °C 下で 2.5 h 撹拌することで、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。

<結果・考察>

プリズムカップリング法により 4 波長で測定した平均屈折率を Figure 1 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-6FDA² 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。

<参考文献>

- 1) 遠藤由樹, 塚本匡, 柴崎祐二, 大石好行, 高分子学会予稿集, **2020**, 69 (2), 3R05.
- 2) S. Ando, Y Watanabe, T. Matsuura, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **2002**, 41, 5254.

Synthesis and Characterization of Low Refractive Index Fluorine-Containing Polyimides

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

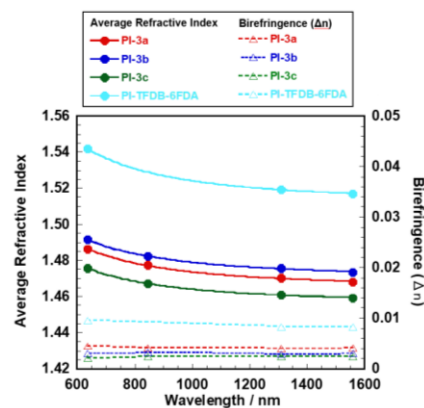
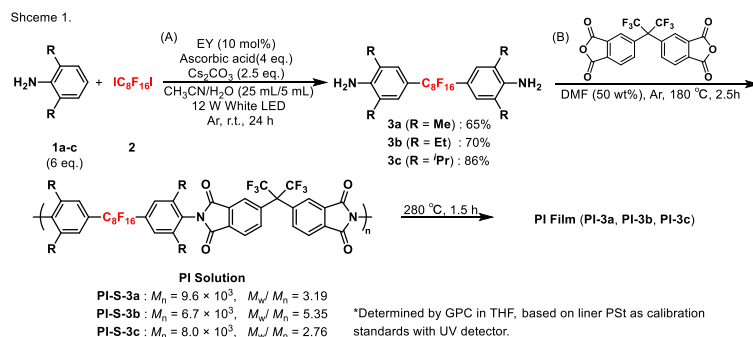


Figure 1. Wavelength dependence for average refractive index (n_{avg}) of PIs.

