

光反応を利用したペルフルオロアルキレン骨格を主鎖に有する 低屈折率含フッ素ポリイミドの合成

(¹お茶大院理・²東工大物質理工)

○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*}

Synthesis of Fluorinated Polyimides with Low Refractive Indices Having Perfluoroalkylene Unit in the Main Chain Using Photoreaction

Tamako Nakamura, Yuriko Ito, Tadashi Kanbara, Ryohei Ishige, Shinji Ando, and Tomoko Yajima*

Graduate School of Humanities and Sciences, Ochanomizu University

Otsuka, Bunkyo-ku, Tokyo, 112-8610, Japan

*yajima.tomoko@ocha.ac.jp

Fluorine containing polyimides have superior characteristics such as high transparency and low dielectric constant owing to the characteristics of fluorine atom. Nevertheless, the structures of their fluorinated units are mainly limited to trifluoromethyl group. In this research, novel fluorine-containing polyimides were prepared using aromatic diamines having a perfluoroalkylene skeleton unit. These diamine monomers were successfully synthesized by photoreaction using Eosin Y as a photocatalyst.

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、フッ素の特有の性質から無色透明性や低誘電性といった優れた特性を示すため、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。しかしその構造は、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り、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フッ素含有率が高い一方で報告例¹は限られているため、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、Eosin Yをフォトレドックス触媒として用い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。この反応を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ると、良好な位置選択性と収率で目的化合物が得られることを見出した。

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。

2. 実験方法など

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、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、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) を当量添加し、DMF 中 180℃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ンコートし最高 280℃で加熱することで、新規組成のポリイミドフィルム (PI-3a, PI-3b, PI-3c) を作成した。

Scheme 1.

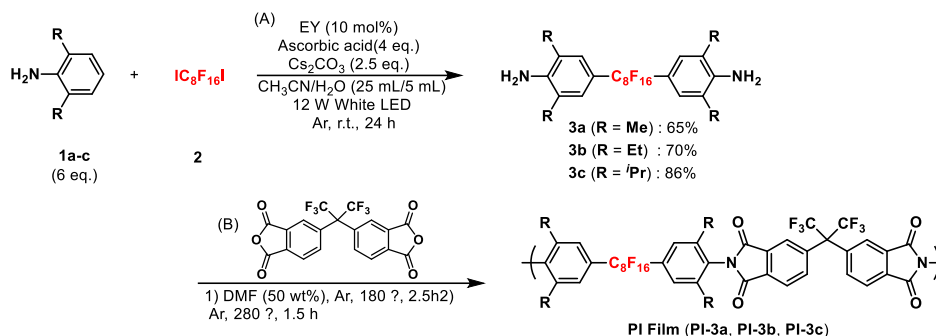


Table 1. Thermal analysis.

PI	T_g^a ($^\circ\text{C}$)	CTE ^b (ppm/ $^\circ\text{C}$)	$T_{d5\%}^c$ ($^\circ\text{C}$)	$T_{d10\%}^c$ ($^\circ\text{C}$)
PI-3a (Me)	227	78	474	499
PI-3b (Et)	198	102	455	484
PI-3c (<i>i</i> Pr)	213	80	459	482
PI-TFDB-6FDA ^d	335	48	-	569

a) Measured by TMA at a heating rate of 5 $^\circ\text{C}/\text{min}$.b) Measured by TMA in the range of 100–150 $^\circ\text{C}$ at a heating rate of 5 $^\circ\text{C}/\text{min}$.c) 5% and 10% weight loss temperatures by TGA in N_2 at a heating rate of 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$.d) Matsuura T., et al., *Macromolecules*, **1991**, 24, 5001.

3. 結果及び考察

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。柔軟なペルフルオロアルキレン骨格を主鎖に導入したことにより、既存の含フッ素ポリイミドPI-TFDB-6FDA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 $^\circ\text{C}$ 以上であり、十分な耐熱性を示した。

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 = *i*Pr) では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したことで、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平均屈折率をFigure 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。これは分極率の小さいペルフルオロアルキレン骨格の導入の効果による。また、3種のポリイミドを比較した場合、屈折率はPI-3c (R = *i*Pr)が最も低かった。これは、イソプロピル基の導入により単位体積当たりの分子分極率が最も小さくなったためと考えられる。

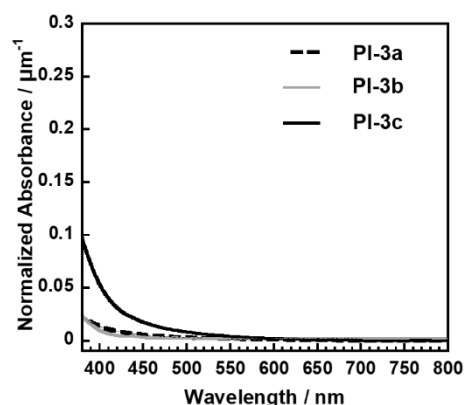


Figure 1. UV-Vis absorption spectra of PIs.

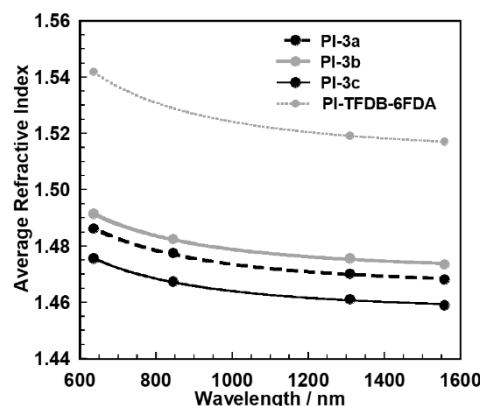
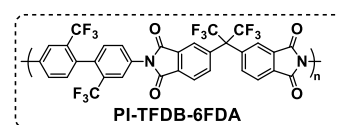


Figure 2. Wavelength dependence for average refractive indices of PIs.

参考文献

- 大石好行ら, 公開特許公報 JP2021-178956.