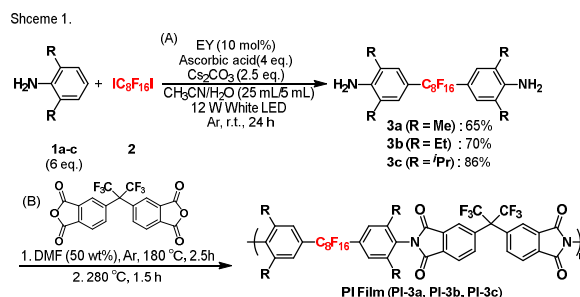


ペルフルオロアルキレン骨格を有する低屈折率ポリイミドの合成と物性評価

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、無色透明性や低誘電性などの優れた特性を示す。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。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、フッ素原子を導入したものがほとんどで、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、Eosin Y を光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に用いると、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を合成した。さらにそれらを酸二無水物と重縮合させ、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】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 による光照射と撹拌を 24 h 行うことで、アミノ基のオルト位に Me 基、Et 基、*i*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 (Scheme 1 (A))。得られ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 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終温度の 280 °C ま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 (B))。

【結果と考察】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 (n_{ave}) 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) が 0.003–0.0045 と極めて低い値を示した。これはペルフルオロアルキレン部分がねじれたコンホメーションをとることを示唆している。

3 種のポリイミドの水に対する接触角を Figure 2 に示す。市販のカプトンシートが 78° であったのに対し、今回合成したポリイミドはいずれも 89° 以上であり、フッ素の導入により強い撥水性が付与された。当日はポリイミドの熱特性についても発表する。

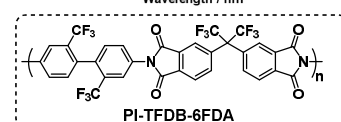
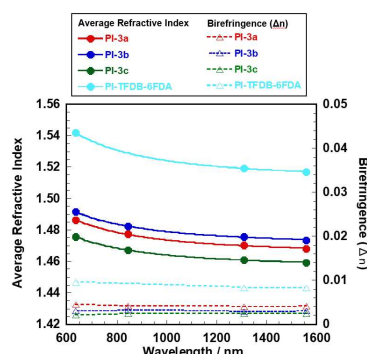


Figure 1. Wavelength dispersion of average refractive index (n_{ave}) and birefringence of PIs.

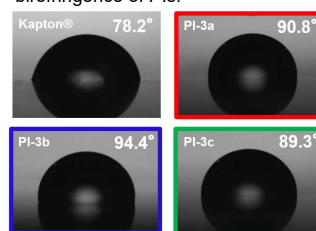


Figure 2. Water contact angles of PIs.

<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 Perfluoroalkylene Unit Containing Polyimides.

Tamako Nakamura¹, Yuriko Ito¹, Tadashi Kanbara¹, Ryohei Ishige², Shinji Ando², Tomoko Yajima¹

¹ Graduate School of Humanities and Sciences, Ochanomizu University, 2-1-1, Otsuka, Bunkyo-ku, Tokyo, 112-0012, Japan, TEL & FAX: +81-3-5978-5715, E-mail: yajima.tomoko@ocha.ac.jp