

フルオロアルキル基を有するジアミンを用いた 含フッ素ポリイミドの合成と物性評価

お茶女大院理¹・東工大物質理工²・角本 夏¹・神原 将¹・安藤 慎治²・矢島 知子¹

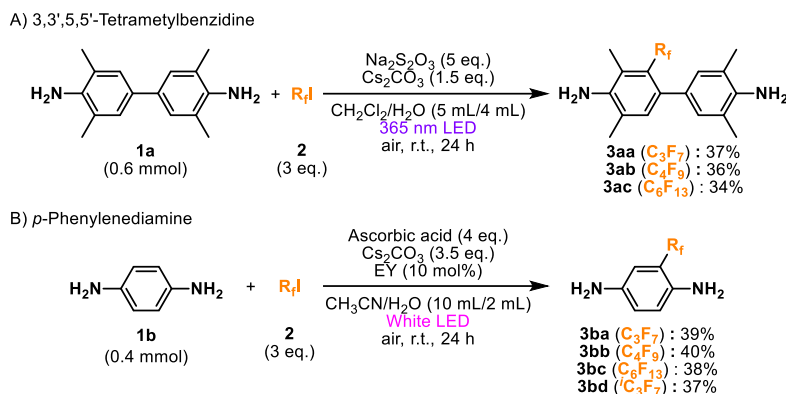
<緒言>

含フッ素ポリイミドは、ポリイミドが元来有する耐熱性、機械的強靱性、化学的安定性に加え、フッ素原子に由来する低誘電性、無色透明性などの優れた性質を有するため、航空宇宙分野やエレクトロニクス分野で広く用いられている。しかしながら、これまで報告されている含フッ素ポリイミドはフッ素原子やトリフルオロメチル基などの短いフッ素鎖を有するものがほとんどであり、その構造は限られているため、新規構造の含フッ素ポリイミドの開発が求められる。

一方、当研究室ではこれまで、紫外光¹または可視光²照射による、アニリン類に対する光ペルフルオロアルキル化反応を報告している。本反応は、遷移金属触媒を必要とせず、省電力のLED照射により良好な収率で進行する。また、フッ素源として用いるヨウ化ペルフルオロアルキルは構造が豊富であり、多様な構造の含フッ素アニリン類の合成が可能である。そこで本研究では、この反応を芳香族ジアミン化合物に適用し、含フッ素ジアミンモノマーおよび新規含フッ素ポリイミドの合成を試み、その物性測定を行った。

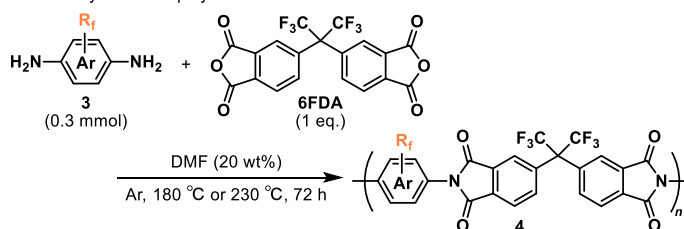
<結果と考察>

初めにジアミンモノマーの合成を行った。3,3',5,5'-テトラメチルベンジジン (TMB) (**1a**) (0.6 mmol) に対し、ヨウ化ペルフルオロアルキル (**2a-2c**) を3当量、チオ硫酸ナトリウムを5当量、炭酸セシウムを1.5当量添加し、室温で365 nm LEDによる光照射と攪拌を24 h行った結果、目的化合物**3aa-3ac**を得た (Scheme 1-A)。また、*p*-フェニレンジアミン (PDA) (**1b**) (0.4 mmol) に対し、ヨウ化ペルフルオロアルキル (**2a-2d**) を3当量、アスコルビン酸を4当量、炭酸セシウムを3.5当量、エオシニ Y を10 mol%添加し、白色LEDによる光照射と攪拌を24 h行ったところ、目的化合物**3ba-3bd**を得た (Scheme 1-B)。



Scheme 1. Perfluoroalkylation of diamines.

Table 1. Synthesis of polyimides.



Diamine	temp.	PI	M_n^a	M_w/M_n^a
3aa	180 °C	4aa	2.1×10^4	2.5
3ab		4ab	2.8×10^4	2.9
3ac		4ac	2.1×10^4	3.0
3ba	230 °C	4ba	7.4×10^3	3.7
3bb		4bb	7.0×10^3	2.8
3bc		4bc	9.0×10^3	2.7
3bd		4bd	8.7×10^3	2.8

a) Determined by GPC in THF, based on linear PSt as calibration standards with UV detector.

次にポリイミドの合成を行った。TMB由来のジアミンモノマー (**3aa-3ac**) (0.3 mmol) 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1当量添加し、DMF中180 °Cで72 h攪拌を行った。その結果、数平均分子量が2万程度のポリイミドを得た。続いて、PDA由来のジアミンモノマー (**3ba-3bd**) を用い、同様の条件下反応を行ったところ、ジアミンモノマーの反応性が低く、高分子量のポリイミドを得ることができなかった。そこで、反応温度を230 °Cにしたところ、数平均分子量が8000程度のポリイミドを得ることに成功した。

Synthesis and Characterization of Polyimides Using Fluoroalkylated Diamines

Natsu KAKUMOTO¹, Tadashi KANBARA¹, Shinji ANDO², Tomoko YAJIMA¹ (¹Grad. Sch. of Hum. Sci., Ochanomizu Univ., 2-1-1 Otsuka, Bunkyo-ku, Tokyo 112-8610, Japan ²Dept. Chem. Sci. Eng., Tokyo Inst. Technol., 2-12-1 Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8550, Japan)

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

得られたポリイミドの DMAc 溶液を Si 基板上にスピコートした後、280 °Cで焼成し、目的のポリイミドフィルムを作製した。

続いて、得られたポリイミドの物性測定を行った。ポリイミド粉末 **4aa-4ac** および **4ba-4bd** の熱分析結果を Table 2 に示す。

まず、TGA 測定を行ったところ、いずれのポリイミドも 5%重量減少温度 ($T_{d5\%}$) は 450-500 °C程度、10%重量減少温度 ($T_{d10\%}$) は 500 °C以上であった。既存の含フッ素ポリイミド **TFMB-6FDA** と比較しても、同程度の値であり、十分に高い耐熱性を示すことが明らかとなった。

次に DSC 測定によりガラス転移温度 (T_g) の評価を行ったところ、TMB 系のポリイミド **4aa-4ac** は 300 °C程度、PDA 系のポリイミド **4ba-4bd** は 250 °C程度であった。TMB 系のポリイミドのガラス転移温度が PDA 系のそれより高いのは、ジアミン残基のメチル基が C-N 結合の回転を阻害するためであると考えられる。また、導入したフルオロアルキル基の鎖長が長いほどガラス転移温度は低下し、炭素数 3 のフッ素鎖を有する **4ba** と **4bd** を比較すると、枝分かれ構造の **4bd** がより低いガラス転移温度を示した。これは、かさ高いフッ素鎖により分子鎖の剛直性が低下するとともに、鎖間相互作用が低下したためと考えられる。

続いて、TMB 系のポリイミドフィルム **4aa-4ac** の平均屈折率の波長依存性を測定した結果を Figure 1, Table 3 に示す。いずれのポリイミドも、既存の含フッ素ポリイミド **TFMB-6FDA** に比べ低い屈折率を示した。特に、炭素数 3 のフッ素鎖を有する **4aa** は **TFMB-6FDA** よりもフッ素含有率が低いにも関わらず、より低い屈折率を示した。また、炭素数 6 のフッ素鎖を有する **4ac** はさらに低い屈折率を示した。これは、分極率の小さいフッ素原子の含有量の増加とともに、かさ高いフッ素鎖によるモル体積の増加に起因していると考えられ、長鎖のフッ素鎖の導入が屈折率の低下に有効であることが示された。

以上本研究では、芳香族ジアミン化合物とヨウ化ペルフルオロアルキルから合成した含フッ素ジアミンモノマーを用い、高耐熱性 (T_g , T_d) および低屈折率を示す新規構造の含フッ素ポリイミドの合成を達成した。

Table 2. Thermal properties of polyimides.

PI	$T_{d5\%}^a$ (°C)	$T_{d10\%}^a$ (°C)	T_g^b (°C)
4aa	500	518	327
4ab	499	515	321
4ac	493	509	279
4ba	512	535	282
4bb	444	524	259
4bc	480	527	226
4bd	443	514	271
TFMB-6FDA	451	525	335 ^{c)}

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

b) Transition temperatures by DSC in N₂ at a heating rate of 10 °C/min.

c) T. Matsuura, et al., *Macromolecules*, **1991**, 24, 5001-5005.

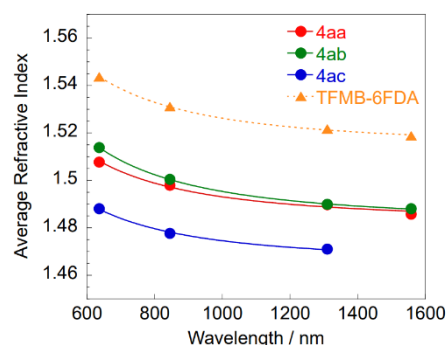
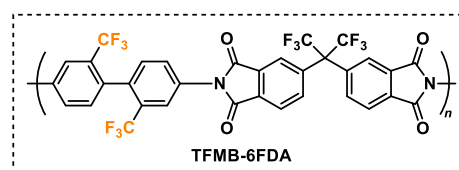


Figure 1. Wavelength dependence for average refractive index (n_{ave}) of polyimides.

Table 3. Refractive index of polyimides.

PI	n_{ave}^a				n_∞^b	D_n^b	Fluorine content
	636 nm	845 nm	1310 nm	1558 nm			
4aa	1.5077	1.4979	1.4898	1.4857	1.4828	10286	30.2 wt%
4ab	1.5138	1.5004	1.4899	1.4881	1.4827	12593	32.9 wt%
4ac	1.4881	1.4777	1.4711	—	1.4655	9058	37.3 wt%
TFMB-6FDA	1.5437	1.5311	1.5217	1.5188	1.5143	11931	31.3 wt%

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: $n_{ave} = n_\infty + D_n/\lambda^2$.

<参考文献>

- 1) 中村 珠子, 伊藤 ゆり子, 柴田 桜子, 神原 將, 矢島 知子, *日本化学会第 102 春季年会*, **2022**, C202-2pm-08.
- 2) 中村 珠子, 伊藤 ゆり子, 神原 將, 石毛 亮平, 安藤 慎治, 矢島 知子, *第 71 回高分子討論会*, **2022**, 3D14.