

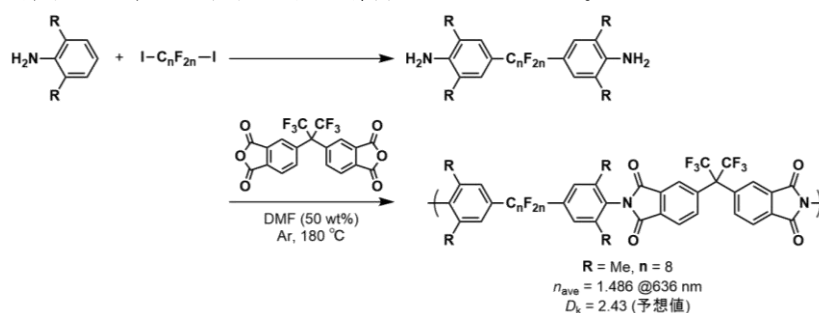
主鎖にペルフルオロアルキレン鎖を有する 高フッ素含量の新規ポリイミドの合成と物性

お茶女大院理¹・東工大物質理工² ○白野 里歩¹・中村 珠子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、ポリイミドが本来有する高い機械的強度、耐熱性、耐薬品性に加え、フッ素原子に由来する低誘電性を有しており、幅広い分野で用いられている。しかし、これまでに報告されてきた含フッ素ポリイミドは側鎖にフッ素置換基を導入した例が大半であり、主鎖にフッ素置換基を導入した例は限られている。特に、ペルフルオロアルキレン骨格を主鎖に有するポリイミドは優れた加工性と誘電特性を示すことが期待され、その開発と物性解析が望まれている。

そのような中、当研究室ではオルト位にアルキル基を有するアニリン類とジヨードペルフルオロアルカンの反応により、ペルフルオロアルキレン骨格を有するジアミンモノマーを合成した。さらに、得られたジアミンモノマーと市販の酸二無水物を一段階の加熱により重合することで、主鎖にペルフルオロアルキレン



Scheme 1. Our previous work.

骨格を有するポリイミドを合成した (Scheme 1)¹。得られたポリイミドは比較的低い屈折率を示し、誘電率も低い値を示すことが期待される。しかし、その構造バリエーションは限られていた。そこで本研究では、よりフッ素含有率が高いポリイミドの合成を目指し、ベンゼン環にフッ素を含むアニリン類を用いてジアミンモノマーを合成し、それを酸二無水物と重縮合することで高フッ素含量ポリイミドの合成とその物性解析を行った。

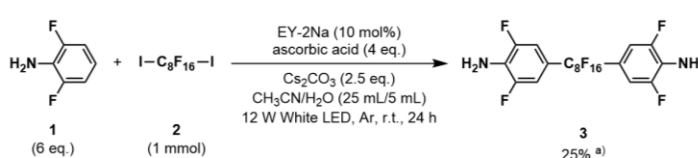
<結果と考察>

初めにモノマー合成を行った。光レドックス触媒である Eosin Y-2Na (10 mol%) 存在下、ヘキサデカフルオロ-1,8-ジヨードオクタンに対し過剰量の 2,6-ジフルオロアニリン、還元剤としてアスコルビン酸、塩基として炭酸セシウムを添加し、白色 LED による照射と撹拌を行った。

その結果、目的とするジアミンモノマー $\mathbf{3}$ を25%の収率で得た (Scheme 2)。

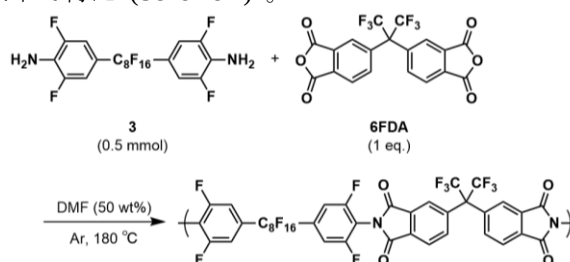
次に得られたジアミンモノマー $\mathbf{3}$ を用い、酸二無水物との重縮合を行った。DMF 中ジアミンモノマー $\mathbf{3}$ に対し 6FDA を 1 当量添加し、180 °C 下で一段階の加熱を行うことで新規含フッ素ポリイミドの合成に成功した (Scheme 3)。

当日は、ポリイミド膜の屈折率をはじめとした物性を測定した結果についても報告する。



a) Calculated by weigh gained after column chromatography.

Scheme 2. Synthesis of diamine monomer.



Scheme 3. Synthesis of polyimide.

<参考文献>

(1) 中村珠子・伊藤ゆり子・神原将・石毛亮平・安藤慎治・矢島知子, 第71回高分子討論会, 3D14, 2022.

Synthesis of Novel High Fluorine Content Polyimide Having a Perfluoroalkylene Chain in the Main Chain

Riho SHIRANO¹, Tamako NAKAMURA¹, Tadashi KANBARA¹, Shinji ANDO², Tomoko YAJIMA¹ (¹Grad. Sch. of Hum. Sci., Ochanomizu Univ., 2-1-1 Otsuka, Bunkyo-ku, Tokyo, 112-8610, Japan ²Dep. Chem. Sci. Eng., Tokyo Inst. of Technol., 2-12-1 Ookayama, Meguro-ku, Tokyo, 152-8552, Japan)

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