

光反応を利用した含フッ素ジアミンモノマーの合成と新規ポリイミドの開発

(お茶女大院理¹, 東京科学大物質²)

○角本 夏¹, 神原 将¹, 安藤 慎治², 矢島 知子^{1*}

Synthesis of Fluorinated Diamine Monomers Using Photoreaction and Development of Novel Polyimides

Natsu Kakumoto, Tadashi Kanbara, Shinji Ando and Tomoko Yajima*

¹Graduate School of Humanities and Science, Ochanomizu University,
2-1-1 Otsuka, Bunkyo-ku, Tokyo 112-8610, Japan

²Dept. Chem. Sci. Eng., Inst. Science Tokyo, 2-12-1 Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8550, Japan

*yajima.tomoko@ocha.ac.jp

Fluorinated polyimides exhibit excellent properties such as high transparency and low dielectric constants. Due to the limitation of their structures, the development of new fluorine-containing polyimides has been demanded. We have developed photo-induced perfluoroalkylation of anilines. In this study, we applied the condition of photo-induced perfluoroalkylation to 3,3',5,5'-tetramethylbenzidine to synthesize diamine monomers. Furthermore, we achieved synthesis of novel fluorinated polyimides by polymerizing the synthesized diamine monomers with an acid dianhydride. These polyimides exhibited high heat resistance, low refractive index, and excellent solubility.

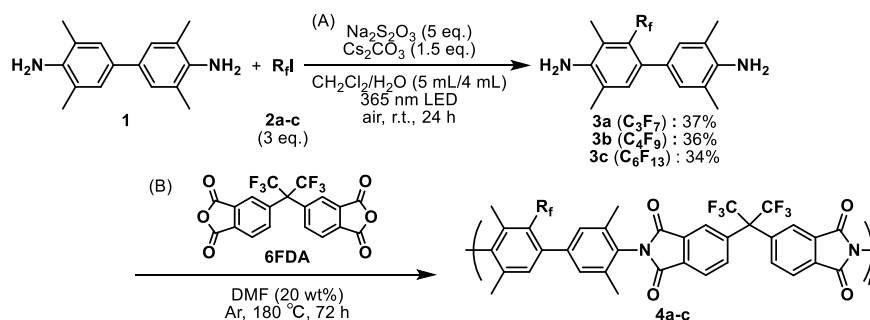
1. 緒言

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、溶剤溶解性、無色透明性などの優れた性質を有するため、航空宇宙材料やエレクトロニクス材料として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、遷移金属触媒非存在下、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、基質適用範囲も広いことから、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の合成を行った。さらに、酸二無水物との重合により、新規構造の含フッ素ポリイミドの合成およびその物性評価を試みた。

2. 結果及び考察

初めにジアミンモノマーの合成を行った (Scheme 1-A)。3,3',5,5'-テトラメチルベンジジン (TMB) (1) (0.6 mmol) に対し、ヨウ化ペルフルオロアルキル (2a-



Scheme 1. Perfluoroalkylation of diamines and polyimides.

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行ったところ、目的化合物**3a-3c**を得た。

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**4a-4c**を得ることに成功した。

得られたポリイミドの熱特性の評価を行った結果をTable 1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500 °C程度の5%重量減少温度 ($T_{d5\%}$) と500 °C以上の10%重量減少温度 ($T_{d10\%}$) を示した。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、300 °C程度の値を示した。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たが、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、Si基板上に作製したポリイミドフィルムの平均屈折率の波長依存性を測定した結果をFigure 1, Table 2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ポリイミド**4a**が、**TFMB-6FDA**よりもフッ素含有率が低いにもかかわらず、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**4c**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、かさ高いフッ素鎖の導入によるモル体積 (自由体積) の増加に起因すると考えられ、長鎖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。また、屈折率から予測される誘電率は2.4程度であり、低誘電率を示すことが期待される。

最後に、フッ素鎖の導入による溶解性の変化を調べた。その結果、フッ素を導入していないポリイミド**TMB-6FDA**が種々の有機溶媒にほとんど溶解しなかったのに対し、フッ素を導入したポリイミド**4a**は高い溶解性を示したことから、フッ素鎖の導入によってポリイミドの溶解性が向上することが明らかとなった。

参考文献

- 中村 珠子, 伊藤 ゆり子, 柴田 桜子, 神原 将, 矢島 知子, 日本化学会第 102 春季年会, **2022**, C202-2pm-08.
- 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 45 回フッ素化学討論会, **2022**, P-56.

Table 1. Thermal properties of polyimides.

PI	$T_{d5\%}$ ^{a)} (°C)	$T_{d10\%}$ ^{a)} (°C)	T_g ^{b)} (°C)
4a : C_3F_7	500	518	327
4b : C_4F_9	499	515	321
4c : C_6F_{13}	493	509	279
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 N_2 at a heating rate of 10 °C/min.

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

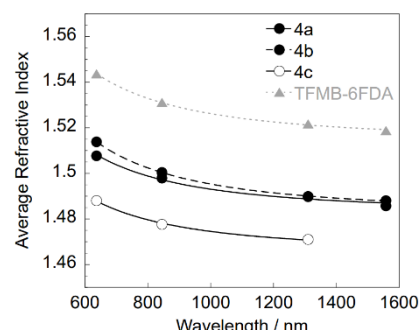
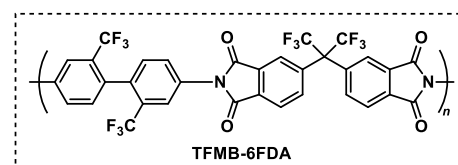


Figure 1. Wavelength dependence for average refractive index (n_{ave}) of polyimides.

Table 2. Refractive index of polyimides.

PI	n_{∞} ^{a)}	ϵ ^{b)}	Fluorine content
4a : C_3F_7	1.4828	2.42	30.2 wt%
4b : C_4F_9	1.4827	2.42	32.9 wt%
4c : C_6F_{13}	1.4655	2.36	37.3 wt%
TFMB-6FDA	1.5143	2.52	31.3 wt%

a) The values of n_{∞} and D_n were obtained from the fitting using the simplifies Cauchy's formula : $n_{ave} = n_{\infty} + D_n/\lambda^2$

b) $\epsilon = 1.10n_{\infty}^2$