

長鎖ペルフルオロアルキル基を側鎖に有する新規ポリイミドの合成と物性

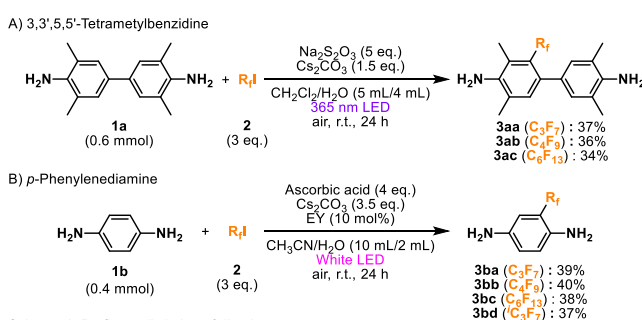
(お茶女大院理¹、東京科学大物質²) ○角本 夏¹、神原 将¹、安藤 慎治²、矢島 知子¹

【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、機械的靱性、化学的安定性に加え、フッ素原子由来の低誘電性、溶剤溶解性などの優れた性質を示す。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多く、長いフッ素鎖を有するポリイミドの報告例は限られている。

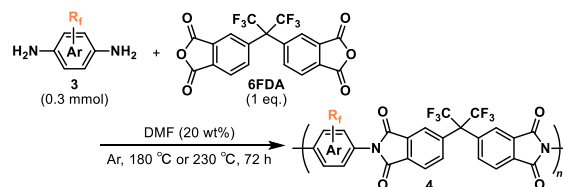
一方当研究室では、ヨウ化ペルフルオロアルキルをフッ素源として用いた、アニリン類に対する光ペルフルオロアルキル化反応を報告している。本反応は、遷移金属触媒非存在下、省電力の LED 照射によって進行し、長鎖のフッ素鎖の導入が可能である。

そこで本研究では、この反応をジアミン化合物に適用し含フッ素ジアミンモノマーを合成した。さらに酸二無水物と重合し、長鎖のフッ素鎖を有する新規の含フッ素ポリイミドの合成とその物性評価を試みた。

【実験】3,3',5,5'-テトラメチルベンジジン (TMB) (1a) に対し、ヨウ化ペルフルオロアルキル (2a-2c) を 3 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、目的のジアミンモノマー 3aa-3ac を得た (Scheme 1-A)。また、*p*-フェニレンジアミン (PDA) (1b) に対し、ヨウ化ペルフルオロアルキル (2a-2d) を 3 当量添加し、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)。得られたジアミンモノマーに対し、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 中で 1 段階の熱イミド化を行い、ポリイミドを得た (Scheme 2)。



Scheme 1. Perfluoroalkylation of diamines.



Scheme 2. Synthesis of polyimides.

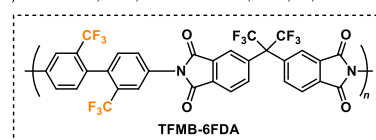
【結果と考察】得られたポリイミドの熱特性の評価を行った結果を Table 1 に示す。TGA 測定をおこなったところ、いずれのポリイミドも 5% 重量減少温度 ($T_{d5\%}$) は 450~500 °C 程度、10% 重量減少温度 ($T_{d10\%}$) は 500 °C 以上の十分な耐熱性を示した。続いて DSC 測定を行ったところ、TMB 系のポリイミド 4aa-4ac のガラス転移温度 (T_g) は 300 °C 程度、PDA 系のポリイミドは 250 °C 程度であった。TMB 系のポリイミドの T_g が PDA 系のそれより高いのは、ジアミン残基のメチル基の立体障害と、ベンジジニュニットの高い剛直性により、鎖の運動が制限されるためと考えられる。また、導入したフッ素鎖の鎖長が長いほど、 T_g は低下した。

当日は、ポリイミドの平均屈折率の波長依存性についても報告する。

Table 1. Thermal properties of polyimides.

PI	$T_{d5\%}$ ^{a)} (°C)	$T_{d10\%}$ ^{a)} (°C)	T_g ^{b)} (°C)
TMB系			
4aa	500	518	327
4ab	499	515	321
4ac	493	509	279
PDA系			
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.



Synthesis and Characterization of Novel Polyimides with Long Fluoroalkyl Side Chain

Natsu Kakumoto¹, Tadashi Kanbara¹, Shinji Ando², Tomoko Yajima¹ (¹Graduate School of Humanities and Science, Ochanomizu University, 2-1-1 Otuka, Bunkyo-ku, Tokyo 112-8610, Japan, ²Dept, Chem, Sci, Eng, Inst. Science Tokyo, 2-12-1 Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8550, Japan), ¹Tel: +81-3-5978-5715, E-mail: yajima.tomoko@ocha.ac.jp