

側鎖にペルフルオロエーテル基を有する含フッ素ポリイミドの合成と物性評価

お茶女大院理¹、東京科学大物質理工²○高橋里緒¹、角本夏、神原将¹、安藤 慎治²、矢島知子¹

<緒言>

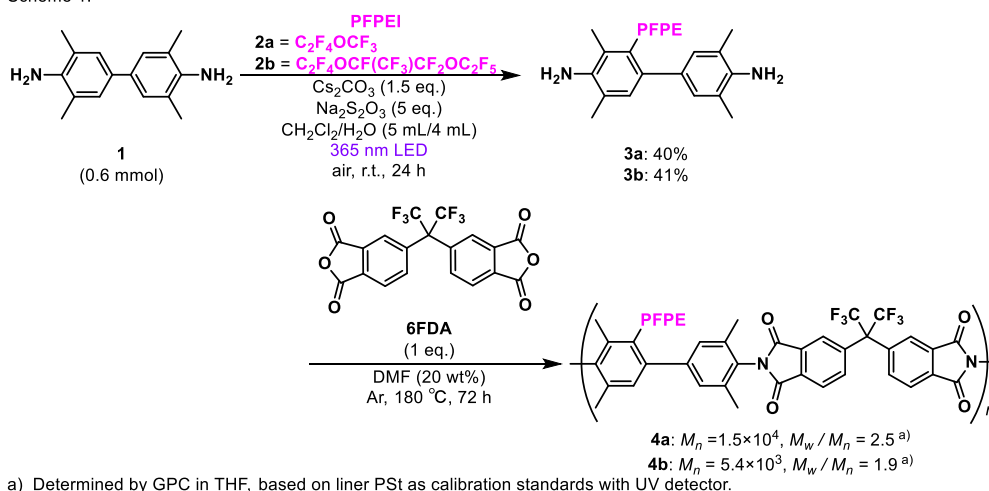
含フッ素ポリイミドは、ポリイミド由来の耐熱性、機械的安定性に加え、フッ素原子由来の低誘電性、無色透明性などを付与することができることから、電子材料を始めとした幅広い分野に用いられている。しかしながら、その構造バリエーションは限られており、新規含フッ素ポリイミドの開発が求められている。

当研究室ではこれまで、紫外光照射による、芳香族ジアミ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¹⁾。本反応は、遷移金属触媒を用いず、省電力のLED照射によって進行する。また、フッ素源としてヨウ化ペルフルオロアルキルを用いることで多様な構造の含フッ素ジアミンモノマーの合成が可能である。また、ペルフルオロアルキル基を有するジアミンモノマーを用いたポリイミドは高い耐熱性と、低い屈折率を示すことも見出している²⁾。本研究では側鎖にペルフルオロエーテル基を導入することで、低誘電性および柔軟性を付与できると考え、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。

<実験と結果>

始めに、含フッ素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) (1) (0.6 mmol) に対し、長さの異なるヨウ化ペルフルオロエーテル (2a, 2b) をそれぞれ3当量、チオ硫酸ナトリウムを5当量、炭酸セシウム

Scheme 1.



を1.5当量添加し、室温下、365 nm LEDによる光照射と攪拌を24時間行った。その結果、目的化合物 3a, 3b をそれぞれ40%, 41%の収率で得た。続いて、ポリイミドの合成を行った。合成した新規含フッ素ジアミンモノマー (3a, 3b) (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 (20 wt%) で、180 °C、72時間攪拌を行った (Scheme 1)。

その結果、数平均分子量が15000程度のポリイミド 4a と数平均分子量が5400程度のポリイミド 4b を得た。4b については、溶媒をDMAcに変えて反応を行ったところ数平均分子量は7600程度まで向上した。

その後、得られたポリイミドの物性測定を行った。ポリイミド 4a に関して、DSC測定、TG-DTA測定を行った。その結果、ガラス転移温度が328 °C、5%熱重量分解温度が494 °Cであった。この値は、以前報告した側鎖にペルフルオロプロピル基の含フッ素ポリイミドと同程度 ($T_g = 327$ °C, $T_{d5\%} = 500$ °C) であった。ポスター発表時には、屈折率やUV-visなどの物性についても報告する。

<参考文献>

- 1) Airi Yamaguchi, Tamako Nakamura, Haruko Shibata, Tadashi Kanbara and Tomoko Yajima, *Eur. J. Org. Chem.*, **2025**, 00, e202500295
- 2) 角本 夏, 神原 将, 安藤 慎治, 矢島 知子, 第73回高分子討論会, **2024**, 1B13

Synthesis and Characterization of Polyimides Using Perfluoroether

Rio TAKAHASHI¹, Natsu KAKUMOTO, Tadashi KANBARA¹, Shinji ANDO², Tomoko YAJIMA¹ (¹Grad. Sch. of Hum. Sci., Ochanomizu Univ., 2-1-1 Otsuka, Bunkyo-ku, Tokyo 112-8610, Japan ²Dept. Mater. Sci. Eng., Inst. Sci. Tokyo., 2-12-1 Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8550, Japan)

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