

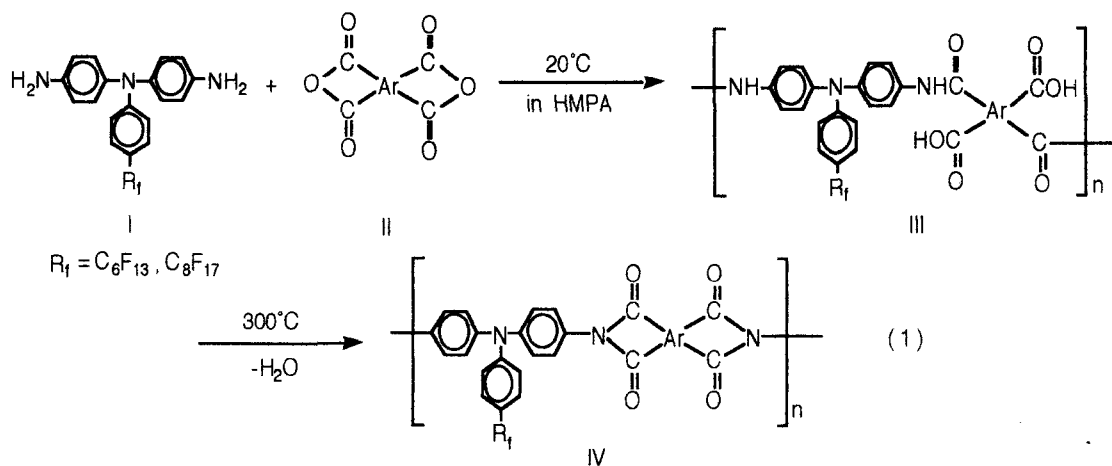
ペルフルオロアルキル基を有する芳香族ポリイミドの合成

岩手大学工学部 大石好行・金澤純平・平原英俊・森 邦夫

1. はじめに

芳香族ポリイミドは、高性能エンジニアリングプラスチックの中で最も耐熱性が高く、また機械的特性、耐溶剤性に優れているために、航空、電子電気、精密機械関連分野で広く使用されている信頼性の高い高分子材料である^{1,2)}。一方、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) で代表されるフッ素系高分子は、耐熱性、低誘電性、低屈折性などの特性のほかに、撥水撥油性、非粘着性、および低摩擦特性等の優れた表面特性を示す^{3,4)}。そこで、耐熱性に優れた芳香族ポリイミドに上記のような表面特性に優れているペルフルオロアルキル基を導入することにより、低表面自由エネルギーを有する芳香族ポリイミドが開発されるものと期待できる。

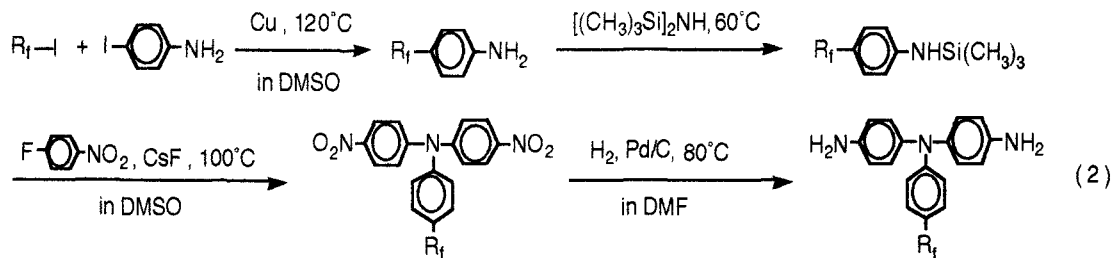
フルオロアルキル基を有する芳香族ジアミンからのポリイミドの合成については、いくつかの報告例⁵⁾が知られているが、得られたポリイミドの分子量および耐熱性が不十分であった。以前に、筆者らは、良好な反応性と熱安定性を有する含フッ素芳香族ジアミンとして、ペルフルオロアルキル基を有する新規な芳香族ジアミン (I) を合成し、低表面自由エネルギーと有機溶媒可溶性を併せ持つ芳香族ポリアミドを合成してきた⁶⁾。今回、含フッ素芳香族ジアミン (I) からペルフルオロアルキル基を有する芳香族ポリイミド (IV) を合成したので、その機械特性、表面特性および熱特性について本稿で紹介する^{7,8)}。



2. 結果

2. 1 モノマーの合成

N,N-ビス(4-アミノフェニル)-*p*-ペルフルオロアルキルアニリン (I) は、ヨウ化ペルフルオロアルカンと *p*-ヨードアニリンを出発原料として四段階の反応により簡便に合成することができる (式2)⁷⁾。まず、ヨウ化ペルフルオロアルカンと *p*-ヨードアニリンとのウルマン反応により、*p*-ペルフルオロアルキルアニリンを合成した。


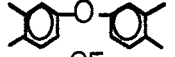
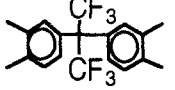
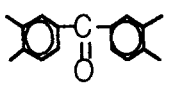
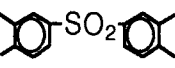

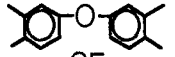
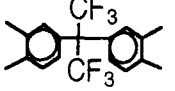
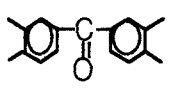
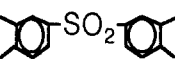


次に、ヘキサメチルジシラザンと反応させてN-シリル化体に誘導し、これをフッ化セシウム存在下にp-フルオロニトロベンゼンと反応させることにより、ジニトロ化合物を合成した。これを還元することにより、目的とするジアミン化合物が得られる。トルエンで2回再結晶することにより精製が可能である。ジニトロ化合物からの精製後の収率および融点は以下のとおりである。R_f = C₆F₁₃, 63%, 140-141°C; R_f = C₈F₁₇, 58%, 167-168°C.

Table 1 Synthesis of Aromatic Polyamic acids ^{a)}

2. 2 ポリイミドの合成

ペルフルオロアルキル置換芳香族ジアミン (I) と芳香族テトラカルボン酸二無水物 (II) からの通常の二段階法により、ポリイミド (IV) を合成した (式1)。まず、ヘキサメチルホスホルアミド (HMPA) またはN-メチルピロリドン (NMP) 中、室温での重付加反応により、対数粘度0.4~0.6 dL/gのポリアミド酸 (III) を得ることができる (表1)。次に、得られたポリアミド酸溶液をそのままガラス板に流延し、100°Cで1時間、200°Cで1時間、さらに300°Cで1時間加熱することによりイミド化反応を行い、ポリイミドフィルムを作製することができた。酸無

Diamine	Dianhydride	Polyamic acid
R _f	Ar	η _{inh} ^{b)} (dL/g)
C ₆ F ₁₃		(a) 0.41
		(b) 0.62
		(c) 0.55
		(d) 0.59
		(e) 0.39
C ₈ F ₁₇		(a) 0.42
		(b) 0.60
		(c) 0.51
		(d) 0.48
		(e) 0.41

a) Polyaddition was carried out with 2mmol of each monomer in 6mL of HMPA at 20°C for 24h under nitrogen.

b) Measured at a concentration of 0.5g/dL in HMPA at 30°C.

水物IIb, IIc, およびIIIdからは, 透明で柔軟なフィルムが得られた。IIbとIIcからのフィルムの色は黄色であったが, IIIdからのフィルムは褐色であり, 電荷移動錯体を形成しているものと考えられる。

2. 3 ポリイミドの性質

ポリイミドの諸特性を表2に示した。

すべてのポリイミドは, HMPA, NMP, *m*-クレゾールなどの有機溶媒に不溶であり, 耐溶剤性に優れていた。

ポリイミドフィルムの機械特性を検討したところ, 引張特性(引張強さ/破断伸び/引張弾性率)は, それぞれ45~73 MPa/4~11%/1.2~1.8 GPaであり中程度の引張特性を示している。

これらのフィルムの表面特性の評価として水およびヨウ化メチレンの接触角を測定した。含フッ素ポリイミドフィルムの水およびヨウ化メチレンの接触角は, カプトンフィルムの59度および53度と比較して, それぞれ95~98度および68~69度と大きく, 撥水撥油性を示した。これらの値から求められる表面自由エネルギーは30~32 erg/cm²の範囲にあり, カプトンフィルムの48 erg/cm²よりもPTFEフィルムの28 erg/cm²(水の接触角=106度; ヨウ化メチレンの接触角=82度)に近い低い表面自由エネルギーを示している。また, X線光電子分光法(XPS)より, フィルムの表面分析を行った結果, フィルムのガラス板側の表面より空気側の表面にCF₂基が多く存在し, またtake-off-angleが小さいほどCF₂基の濃度が高くなっている。すなわち, フィルムの空気側の最表面にフッ素原子の濃度が高くなっていることが確認できた。

ポリイミドのガラス転移温度は234~253℃の値を示した。これらのガラス転移温度は, ペルフルオロアルキル基を含まないポリイミド⁹⁾に比べ約60℃程低い値である。また, 熱膨張係数は, 8~14x10⁻⁵と比較的高い値となった。これらの原因としては, 凝集力の小さいペルフルオロアルキル基によって, 高分子鎖のパッキング性が低下したためと考えられる。熱分解温度については, 空気中および窒素中ともに490℃以上であり, 良好な熱安定性を示した。

以上のように, 長鎖のペルフルオロアルキル基を有する芳香族ポリイミドは, 低い表面自由エネルギーを有する耐熱性の高分子であることが明らかとなった。


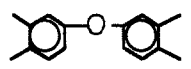
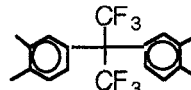
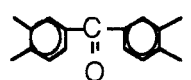
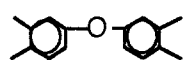
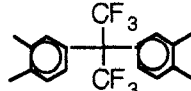
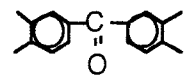
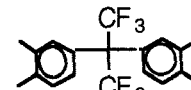
3. まとめ

以上の結果を総括すると次のようになる。

1)新規な含フッ素芳香族ジアミンである*N,N*-ビス(4-アミノフェニル)-*p*-ペルフルオロアルキルアニリンと芳香族テトラカルボン酸二無水物からの二段階法により, 黄色から褐色で透明なポリイミドフィルムを容易に作製することができた。

2)得られた含フッ素ポリイミドフィルムは耐溶剤性に優れ, 撥水撥油性の低表面自由エネルギーを示し, かつ230~250℃付近の高いガラス転移温度を有する高性能高分子である。

Table 2 Properties of Polyimide films (IV) ^{a)}

Diamine R _f	Dianhydride 	Polyimide							
		T ^{b)} (MPa)	E ^{c)} (%)	M ^{d)} (GPa)	T _g ^{e)} (°C)	T _d ^{f)} (°C)	TEC ^{g)} /10 ⁵ (/°C)	θ ^{h)} (°)	γ ⁱ⁾ (erg/cm ²)
C ₆ F ₁₃		45	4	1.8	242	510	12.37	95	32
		56	4	1.6	253	510	11.28	96	31
		62	4	1.2	244	490	8.57	95	32
C ₈ F ₁₇		53	5	1.3	234	510	14.92	97	30
		73	11	1.3	247	510	11.16	98	30
		60	5	1.3	234	490	8.64	98	30
H		71	4	1.9	310	510	-	-	-

a) Polyimides were obtained by heating polyamic acids at 100 °C for 1 h, 200 °C for 1 h and 300 °C for 1 h.

b) Tensile strength. c) Elongation at break. d) Tensile modulus.

e) Glass transition temperature, determined by DSC at a heating rate of 20 °C/min in nitrogen.

f) 10 % weight loss temperature, determined by TG at a heating rate of 10 °C/min in air.

g) Thermal expansion coefficient, measured by TMA at a heating rate of 10 °C/min in nitrogen between 150 °C and 200 °C.

h) Contact angle of water. i) Surface free energy.

4. 参考文献

- 1) K. L. Mittal, Ed., *Polyimides: Synthesis, Characterization and Applications*, Plenum, New York (1984).
- 2) C. Feger, M. Khojasteh, and J. E. McGrath, Eds., *Polyimides: Materials, Chemistry and Characterization*, Elsevier, New York (1989).
- 3) 里川孝臣, 機能性含ふつ素高分子, 日刊工業新聞社(1982).
- 4) 井原清彦, 麴谷信三, フッ素系ポリマー, 共立出版(1990).
- 5) 安藤慎治, ポリイミド最近の進歩1995, p. 11 (1995).
- 6) Y. Oishi, J. Kanazawa, H. Hirahara, and K. Mori, *Polym. Prepr. Jpn.*, **43**, 3166 (1994).
- 7) Y. Oishi, J. Kanazawa, H. Hirahara, and K. Mori, *J. Photopolym. Sci., Technol.*, **8**, 281 (1995).
- 8) Y. Oishi, J. Kanazawa, H. Hirahara, and K. Mori, *Polym. Prepr. Jpn.*, **44**, 590 (1995).
- 9) Y. Oishi, M. Ishida, M. Kakimoto, Y. Imai, and T. Kurosaki, *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **30**, 1027 (1992).