

## フルオロアルケンの反応性を活用した

### 部分フッ素化芳香族ポリマーの合成

(茨大院理工) ○吾郷友宏

#### Synthesis of Partially Fluorinated Aromatic Polymers by Utilizing the Reactivity of Fluoroalkenes

Tomohiro Agou

Department of Quantum Beam Science, Graduate School and Engineering, Ibaraki University

4-12-1 Naka-narusawa, Hitachi, Ibaraki, 316-8511, Japan

[\\*tomohiro.agou.mountain@vc.ibaraki.ac.jp](mailto:tomohiro.agou.mountain@vc.ibaraki.ac.jp)

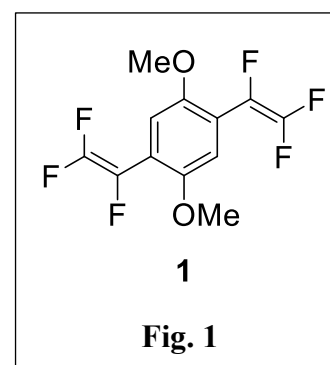
Fluorine-containing polymers utilizing the properties of fluorine atoms have been applied in a wide range of fields such as household cooking utensils, automobiles, and semiconductors, and are attracting attention from both industrial and academic perspectives due to their high versatility. Polymer having a large number of C-F bonds show excellent chemical stability and visible light transparency because of the high bond energy and low polarizability of the C-F bond. Aromatic polymers consisting of many aromatic rings are expected to have high melting points and glass transition points, and mechanical strength due to its rigid structure. Therefore, fluorine-containing aromatic polymers, which are considered as hybrids of fluoropolymers and aromatic polymers, having these properties are expected to be applied as engineering plastics. Herein, we have reported the synthesis of semi-fluorinated aromatic polymers via the polycondensation of bis(trifluorovinyl)-substituted aromatic monomers and bisphenol derivatives. The obtained polymers were transparent in visible region ( $>400$  nm) and good thermal stability ( $T_{d5\%} > 320$  °C). In addition, the reflective indices and the Abbe's numbers of these polymers were comparable to those for widely used polymers having optical applications, such as polycarbonates. Furthermore, the water-repellency of these polymers was accessed by the contact angle measurements.

#### 1. 緒言

含フッ素高分子はフッ素原子の特性を活かして、家庭用調理器具、自動車、半導体など幅広い分野で応用されており、その汎用性の高さから産学両面から注目されている。多数の C-F 結合を有する高分子は、C-F 結合の高い結合エネルギーや低い分極率に起因して、優れた化学的安定性及び可視光透明性を持つ。また、芳香環を多数有する芳香族系高分子は、剛直な構造により、高い融点、ガラス転移点、機械強度といった特性が期待される。これらの性質を併せ持つ含フッ素芳香族系高分子は、エンジニアリングプラスチックとしての応用が期待される。例を挙げると Smith らは、トリフルオロビニルエーテル構造を複数有する芳香族モノマーとビスフェノール類との縮合重合によって、可視光透明性と耐熱性を併せ持つフッ素化高分子を開発しており[1]、含フッ素有機材料の開発におけるトリフルオロビニルモノマーの有用性を報告している。

我々はこれまでにポリフルオロアルケン類の反応性を活用することで、透明性と低屈折率特性を併せ持つフッ素樹脂や、青色発光特性を示す  $\pi$  共役高分子といった高分子材料を開発してきた[2,3]。今回我々は、ビス(トリフルオロビニル)ベンゼン **1** (Fig. 1)を新たなトリフルオロビニル型モノマーとして選定し、芳香族ジオール類との縮合重合によって部分フッ素化型の芳香族高分子の合成を検討した。モノマー**1**は東ソー・ファインケム株式会社によって開発

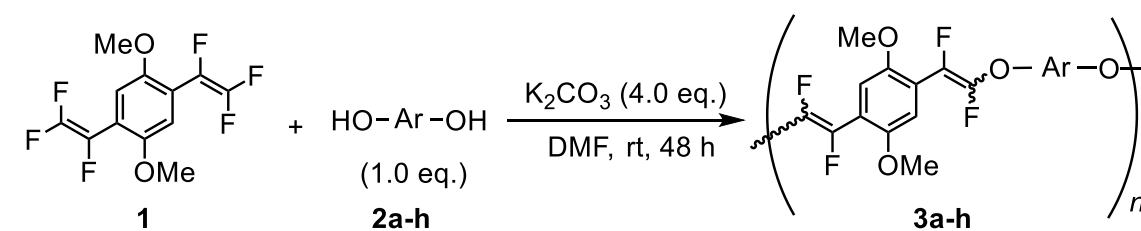
されたものであり[4]、トリフルオロビニル基のオルト位に導入されたメトキシ基によってトリフルオロビニル基同士の[2+2]環化付加反応が抑制されている。そのため、モノマー**1**では[2+2]付加環化による重合は起こらず、トリフルオロビニル部位での求核剤との付加脱離型の縮合重合のみが進行することが期待される。本研究では、**1**のトリフルオロビニル基を足掛かりとして、芳香族ジオール類と縮合重合させることで、芳香環が連なった部分フッ素化された芳香族系高分子の合成と物性評価を行った。



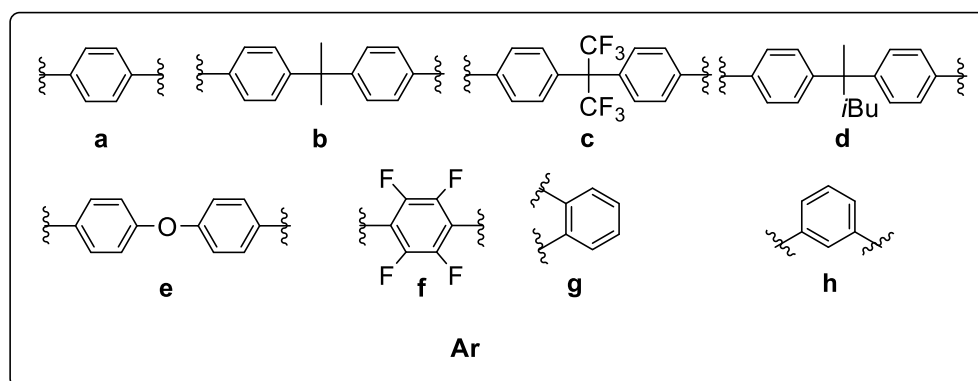
## 2. 結果と考察

Smithらの報告[5]を参考に、モノマー**1**と種々の芳香族ジオール**2**との縮合重合による部分フッ素化ポリマー**3**の合成を検討した (Table 1)。テトラフルオロ-*p*-ヒドロキノン (**2f**)を除きジオール**2**と**1**の共重合は良好に進行し、数平均分子量が数千~数万の高分子**3**を得ることができた。特にビスフェノール AF (**2c**)から得たポリマー**3c**は  $M_n = 6.62 \times 10^4$ ,  $M_w = 1.29 \times 10^5$  と高い分子量を示した。これは溶解性の向上に起因したものと考えられる。

**Table 1.** Copolymerization of bis(trifluorovinyl)benzene **1** and diol **2**.



entry	<b>2</b>	<b>3</b> (%)	$M_n/10^3$	$M_w/10^3$	$T_{d5\%}$ (°C)
1	<b>2a</b>	<b>3a</b> (63)	9.7	17.8	364
2	<b>2b</b>	<b>3b</b> (79)	16.0	26.0	330
3	<b>2c</b>	<b>3c</b> (48)	66.2	128.5	339
4	<b>2d</b>	<b>3d</b> (67)	22.0	73.0	344
5	<b>2e</b>	<b>3e</b> (72)	7.7	24.0	325
6	<b>2f</b>	<b>3f</b> (not obtained)	—	—	—
7	<b>2g</b>	<b>3g</b> (10)	4.0	4.7	327
8	<b>2h</b>	<b>3h</b> (44)	4.5	15.9	327



ポリマー**3**の5%重量減少温度は全て320℃以上と優れた耐熱性を示し、加えてDSC測定から室温ではアモルファス状態になっていることが示唆された。ポリマー**3**はいずれも無色粉末として得られ、CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>、CHCl<sub>3</sub>、THF、トルエン、酢酸エチルといった有機溶媒に可溶であった。酢酸エチルに溶かしたポリマー溶液を用いてドロップキャスト法でフィルム形成を試みたところ、ポリマー**3g**以外は自立膜を得ることができ、無色透明な膜となった(Fig. 2)。しかしながら、低分子量のポリマー**3a**とポリマー**3h**から得られた自立膜はもろい膜となった。以後の物性評価は、高分子量のポリマー**3b, 3c, 3d, 3e**に焦点を当てて行った。



Fig. 2.

粉末状態のポリマー**3b, 3c, 3d, 3e**において、X線回折測定を行ったところ、鋭い回折ピークが見られず(Fig. 3)、上述したように室温では結晶性が低いことが示唆される。ポリマー**3c**においては、 $2\theta = 15^\circ, 24^\circ$ 付近に非常に弱いブロードな回折ピークが見られ、 $2\theta = 24^\circ$ の回折ピークはポリマー鎖間のface-to-face型の $\pi$ - $\pi$ スタッキング(*ca.* 3.7 Å)に対応すると考えられる。ポリマー**3b, 3d, 3e**においても、 $2\theta = 15^\circ$ 付近に非常に弱いブロードな回折ピークが見られた。これらのポリマーは室温・固体状態でほとんど結晶化しないことが示される。

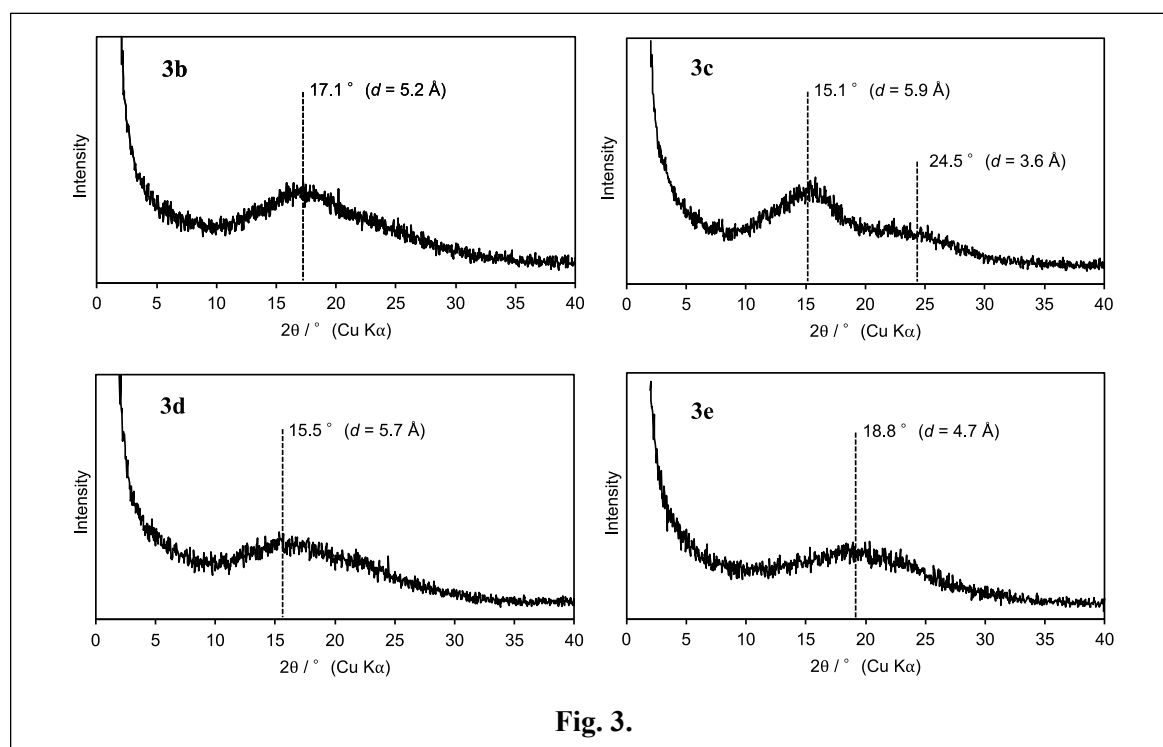
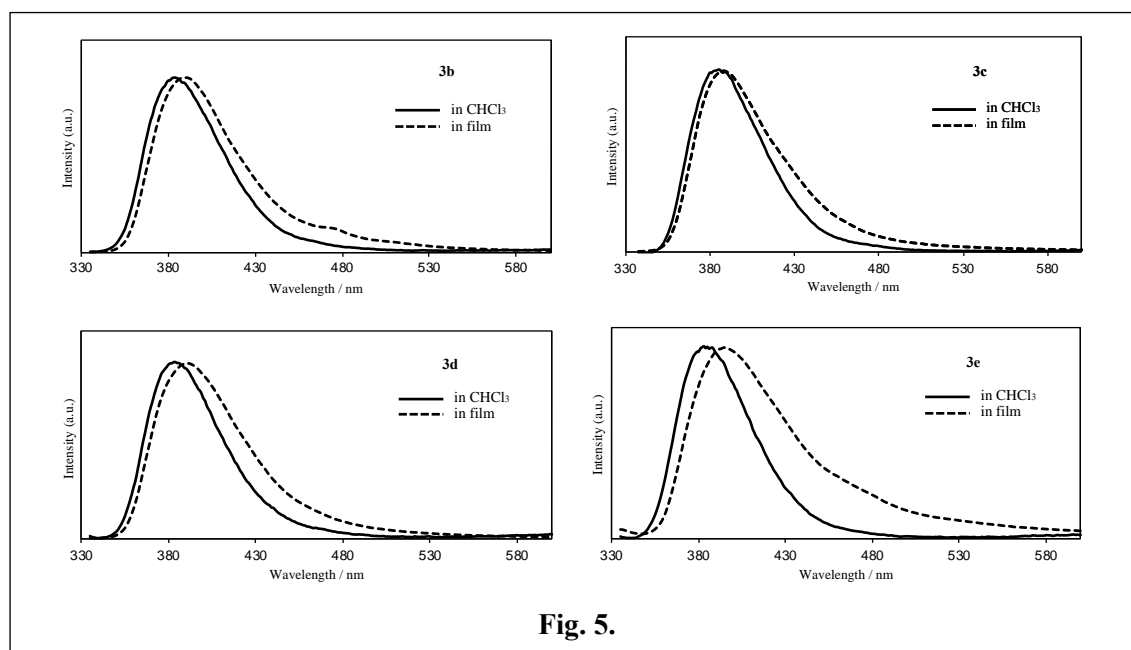
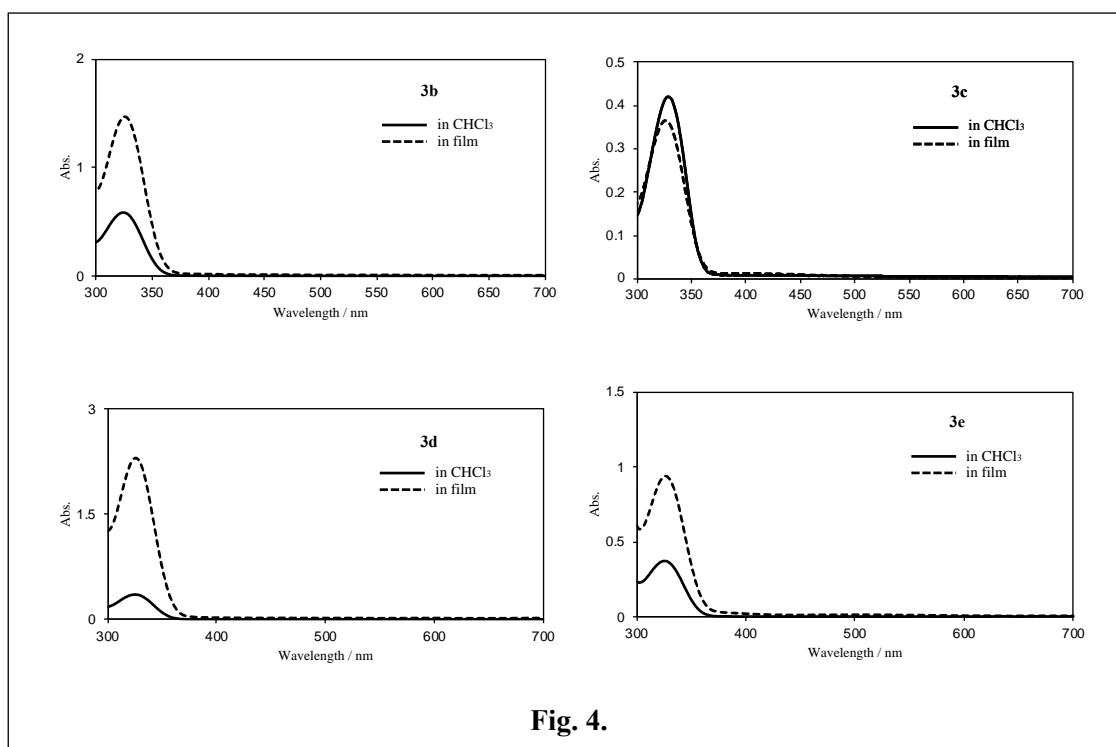


Fig. 3.

これらのポリマーは溶液・フィルム状態いずれでも可視光吸収を持たず、良好な透明性を示した(Fig. 4)。蛍光スペクトルでは、いずれのポリマーもフィルム状態の方が溶液状態よりわずかながら長波長側にシフトしていたものの、波長・波形および蛍光量子収率に大きな変化が見られなかった(Fig. 5, Table 2)。従ってポリマー**3**の固体中ではポリマー鎖間の凝集が起きていないことが示唆され、XRDの結果と同様の結論が得られた。



最も高分子量で得られたポリマー **3c** の、フィルム状態での屈折率とアッベ数を Table 3 に示す。汎用ポリマーと **3c** の光学特性を比較すると、**3c** の屈折率(1.537)は PMMA(1.491)、ポリカーボネート(1.581)、ポリスチレン(1.590)と同程度の値を示した。また、**3c** のアッベ数(23)は、ポリカーボネート(30)やポリスチレン(29)とは同程度の値を示したが、PMMA(57)と比較すると大分低い値を示した。また、ポリマー **3c** のキャスト膜は水滴に対し  $95^\circ$  の接触角を示した。この値はポリフルオロテトラエチレン( $108^\circ$ )には及ばないものの、ポリエチレン( $94^\circ$ )と同程度であった。

**Table 2** ポリマー **3** の光学的性質

Polymer	CHCl <sub>3</sub>				Film			
	$\lambda_{\max}$	$\lambda_{\text{edge}}$	$\lambda_{\text{PL}}$	$\Phi$ (%) <sup>d)</sup>	$\lambda_{\max}$	$\lambda_{\text{edge}}$	$\lambda_{\text{PL}}$	$\Phi$ (%) <sup>d)</sup>
	(nm) <sup>a)</sup>	(nm) <sup>b)</sup>	(nm) <sup>c)</sup>		(nm)	(nm) <sup>b)</sup>	(nm)	
<b>3b</b>	325	369	384	13.2	326	373	389	6.3
<b>3c</b>	328	370	386	9.9	327	374	388	6.0
<b>3d</b>	325	373	383	10.0	326	374	392	5.9
<b>3e</b>	325	370	383	6.3	326	376	395	3.8

a) Concentration:  $1.0 \times 10^{-5}$  M. b) Longest absorption edge. c) Concentration:  $1.0 \times 10^{-6}$  M.

d) PL quantum yield determined by the integral sphere method.

**Table 3** ポリマー **3c** の屈折率( $n$ )とアッベ数( $\nu_D$ )<sup>a)</sup>

$n_D$ <sup>b)</sup>	$n_F$ <sup>c)</sup>	$n_C$ <sup>d)</sup>	$\nu_D$ <sup>e)</sup>
1.537	1.553	1.530	23.4

a) Averaged values of three individual experiments. Film thickness: 30  $\mu\text{m}$ . b) Measured at 589 nm. c) Measured at 486 nm. d) Measured at 656 nm. e)  $\nu_D = (n_D - 1)/(n_F - n_C)$ .

### 3. 結論

1,4-ビス(トリフルオロビニル)-2,5-ジメトキシベンゼン(**1**)とビスフェノール類の縮合重合により部分フッ素化された芳香族系高分子 **3** を得た。これらの高分子は、可視光領域における高い透明性と良好な熱安定性に加え、固体状態ではアモルファス状態をとることを明らかにした[5]。さらに、合成した部分フッ素化高分子は汎用ポリマーと同程度の光学特性、撥水性を示し、透明性と耐熱性・撥水性を併せ持った機能性材料としての応用が期待される。

### 4. 参考文献

- 1) Smith, D. W. *et al. Chem. Commun.* **2006**, 4844-4846.
- 2) 茨城大学, 特開 2007-314586.
- 3) Fukumoto, H.; Kubota, T. *et al. Macromolecules* **2017**, *50*, 865-871.
- 4) TOSOH FINECHEM CORPORATION, WO/2018/061677.
- 5) Agou, T.; Fukumoto, H. *et al. Macromolecules* **2020**, *53*, 2942-2949.