

光反応を利用したペルフルオロアルキレン鎖を有する ポリイミドの合成

お茶女大院 ○中村珠子・伊藤ゆり子・柴田桜子・神原將・矢島知子

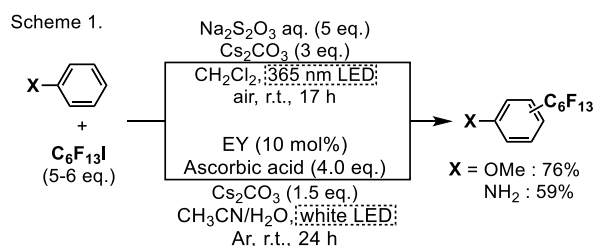
【要旨】

本研究では、光ラジカル反応を利用したアニリン類とジヨードペルフルオロアルカン
を原料としたペルフルオロアルキレン骨格を有するジアミンモノマーの合成、それらを
酸二無水物と重縮合させることによる新規含フッ素ポリイミドの合成を行った。その結
果、様々な置換基を有するジアミンモノマーを合成することができ、多段階加熱による
重合により数平均分子量が 13000 程度のポリイミドを得ることができた。

【緒言】

ポリイミドへのフッ素原子の導入は、ポリイミド本来の耐熱性や電気絶縁性、機械的
強靱性に加えて、低誘電率、高い透明性などの特性が付与されることから、含フッ素ポ
リイミドは電子・情報分野や航空宇宙分野で利用されている。しかし、その構造バリエ
ーションは広くなく、ヘキサフルオロイソプロピリデン基や、芳香環上の水素原子がフ
ッ素原子で置換された構造については多く報告があるものの、ペルフルオロアルキレン
鎖が主鎖骨格に導入されたポリイミドの報告例は極めて限定的であった。¹⁾

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た光ラジ
カル反応に関する一連の研究を行って
おり、この中で電子豊富な芳香環に対
してペルフルオロアルキル基を導入で
きることを見出している (Scheme
1)。この反応は、LED 光源を用い、遷移金属を必要とせずに良好な収率で進行する、
環境適応型の反応といえる。



そこで本研究では、この反応をジヨードペルフルオロアルカンとアニリン類に適用す
ることでジアミンモノマーの合成に応用し、続く酸二無水物との重縮合により、主鎖骨
格にペルフルオロアルキレン鎖を有する新たな含フッ素ポリイミドの合成を試みた。

【実験】

1. モノマー合成

炭素数 6、8 のジヨードペルフルオロアルカンに対しアニリン類を過剰量添加し、炭
酸セシウム及び還元剤存在下、紫外光照射、または有機光触媒としてエオシン Y を用
いた可視光照射による反応を行った。得られた粗生成物をカラムクロマトグラフィーに
より単離し、ジアミンモノマーを得た。

2. ポリイミド合成

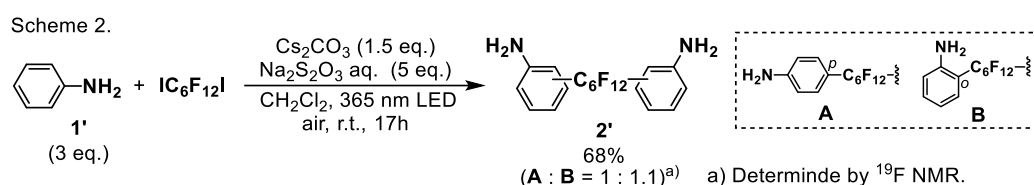
合成したジアミンモノマーに対し 4,4'-オキシジフタル酸無水物 (ODPA) を 1 当量に加え、DMF 中、段階的な加熱を行うことでポリイミド溶液を得た。得られた溶液をヘキサンを貧溶媒とした再沈殿によって精製し、ポリイミド粉末を得た。

【結果と考察】

1. モノマー合成

1-1) 紫外光照射条件

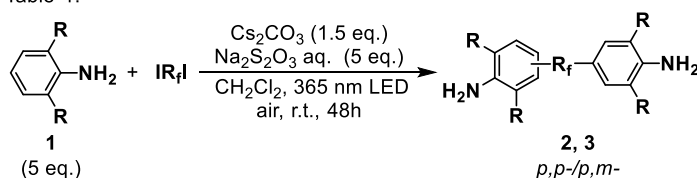
初めに紫外光照射条件下、無置換アニリンを用いてモノマー合成を試みた (Scheme 2)。



その結果、位置異性体である骨格 A と骨格 B の存在比がおよそ 1:1 の混合物 **2'** を 68% の収率で得た。

そこで次に、位置異性体の生成を抑制するため、アミノ基の *o* 位に置換基を有するアニリン類を用いた (Table 1)。メチル基を有するアニリン (**1a**) を用いたところ、無置換アニリンの場合と比較して *p* 位選択性が向上し、ペルフルオロアルキレン骨格の両末端がアミノ基の *p* 位に結合したモノマー (**2a_{pp}**) を 56% の収率で得た (entry 1)。

Table 1.



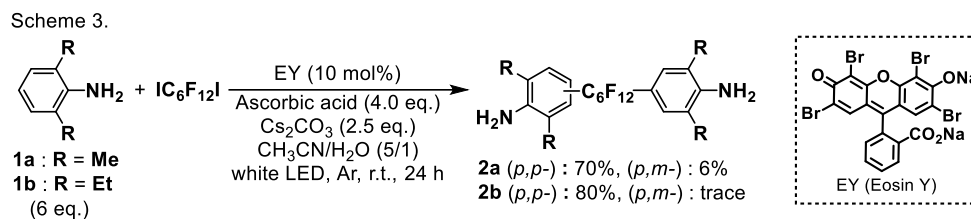
entry	R	IR _f I	yield ^{a)}	
			<i>p,p</i> -	<i>p,m</i> -
1	Me (1a)	IC ₆ F ₁₂ I	2a : 56%	20%
2	Et (1b)	IC ₆ F ₁₂ I	2b : 84%	trace
3	F (1c)	IC ₆ F ₁₂ I	2c : 42%	11%
4	Cl (1d)	IC ₆ F ₁₂ I	2d : 33%	33%
5	Me (1a)	IC ₈ F ₁₆ I	3a : 53%	17%

a) Determined by crude ¹⁹F NMR using BTF as an internal standard.

また、片末端が *m* 位に結合したモノマー (**2a_{pm}**) を 20% の収率で得た。エチル基を有するアニリン (**1b**) を用いたところ、*p* 位のみが反応した **2b_{pp}** が 84% の収率で得られ、**2b_{pm}** はほとんど生成しなかった (entry 2)。これはエチル基のかさ高さによって、立体障害が生じたためと考えられる。次に、*o* 位にハロゲンを有するアニリンを用いた (entries 3, 4)。その結果、目的とするモノマー **2c**, **2d** が良好な収率で得られたが、entry 1 および 2 と比較して総収率は低下した。これはハロゲンの電子求引性によってペルフルオロアルキルラジカルに対するアニリンの反応性が低下したためと考えられる。次に、炭素数が 8 のジヨードペルフルオロアルカンとアニリン **1a** を反応させたところ、炭素数が 6 の場合と同程度の収率でモノマー **3a** を得ることができた (entry 5)。

1-2) 可視光照射条件

エオシン Y を光レドックス触媒とした可視光照射条件下、アニリン **1a**, **1b** を用いてジアミンモノマーの合成を試みた (Scheme 3)。

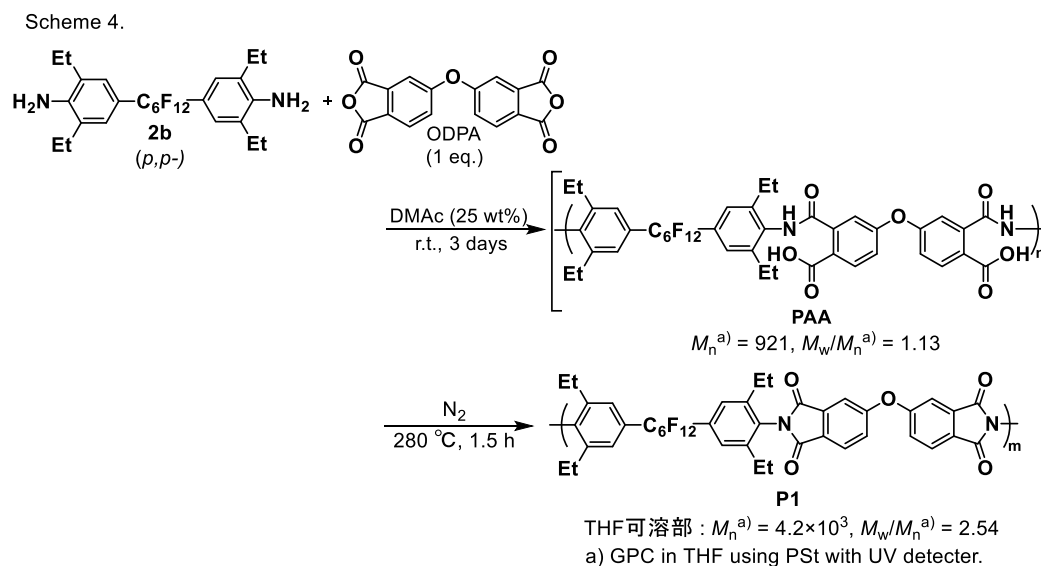


その結果、いずれの場合も良好な収率で目的とするモノマー **2a**, **2b** が得られた。また、メチル基を有するアニリン **1a** を用いた場合に、紫外光照射条件下の結果と比較して *p* 位選択性が向上した。

2. ポリイミド合成

2-1) 2 段重合

続いて合成した新規モノマーを用いて、2 段重合法によりポリイミドの合成を試みた。(Scheme 4)。



ジアミンモノマーとしてエチル基を有する **2b_{pp}** を用いた。ジアミンモノマーに対し ODPA を 1 当量加え、DMAc (25 wt%) 中、室温下で 3 日間攪拌を行ったが、得られたポリアミド酸は低分子量であった。得られたポリアミド酸溶液をシリコン基板上にスピコートし窒素雰囲気下、280 °C で 1.5 時間焼成を行いポリイミド薄膜 (**P1**) を得た。得られたポリイミド薄膜を THF に浸漬させたところ、一部溶解したため、溶解した部分について GPC 測定を行ったところ、数平均分子量は 4200 まで増大していた。

2-2) 多段階加熱による重合

次に、メチル基を有するジアミンモノマーの位置異性体 **2a_{p,p}**, **2a_{p,m}** およびその 1 対 1 混合物を用い、多段階加熱によるポリイミドの合成を行った (Table 2)。

Table 2.

entry	diamine	PI	yield	M_n^a	M_w / M_n^a	T_{d5}^b
1	2a (<i>p,p</i> -)	P2:	78%	1.3×10^4	2.45	461 °C
2	2a (<i>p,p</i> -/ <i>p,m</i> - =1:1)	P3:	62%	8.4×10^3	1.93	451 °C
3	2a (<i>p,m</i> -)	P4:	56%	6.4×10^3	1.99	451 °C

a) GPC in THF using PSt with UV detector. b) 5% weight loss temperatures by TGA in N₂ at a heating rate of 10 °C/min.

まず **2a_{p,p}** のみを用いた結果、分子量が 13000 のポリイミド **P2** が得られた (entry 1)。次に **2a_{p,p}** と **2a_{p,m}** を 1:1 の割合で用いたところ、分子量 8400 のポリイミド **P3** を得た (entry 2)。また、**2a_{p,m}** のみを用いた場合には分子量は 6400 のポリイミド **P4** が得られた (entry 3)。**2a_{p,m}** の割合が増えるほど分子量が低下する結果となったのは、ポリマー鎖に折れ曲がり構造が生じることによる立体障害が影響している可能性がある。今後、位置選択性の及ぼす影響について詳細に検討を行う予定である。また、得られたポリイミド **P2-P4** の TGA 測定を行ったところ、5%重量減少温度 (T_{d5}) はいずれも 450°C程度であり、十分な耐熱性を示した。

【結論】

本研究では、新規含フッ素ポリイミドの合成を目的に、アニリン類とジヨードペルフルオロアルカンを原料とした光ラジカル反応によって含フッ素ジアミンモノマーの合成を行った。*o*位に置換基を有するアニリンを用い、有機色素を触媒とする可視光照射条件下で合成を行うことで位置異性体の生成を抑制し、目的とするジアミンモノマーを良好な収率で得ることができた。また、得られたジアミンモノマーを用いた ODPA との重縮合では、多段階加熱を行うことで、分子量が 13000 のポリイミドが得られた。

【参考文献】

- 1) 遠藤由樹・塚本匡・柴崎祐二・大石好行, 第 69 回高分子討論会, 3R05, 2020.