

## パーフルオロアルキレン基を主鎖に持つ含フッ素芳香族高分子の合成

(<sup>1</sup>茨大院理工,<sup>2</sup>東ソー・ファインケム) ○塚田大翔<sup>1</sup>, 白井智大<sup>1,2</sup>, 福元博基<sup>1</sup>, 吾郷友宏<sup>1</sup>

### 【Abstract】

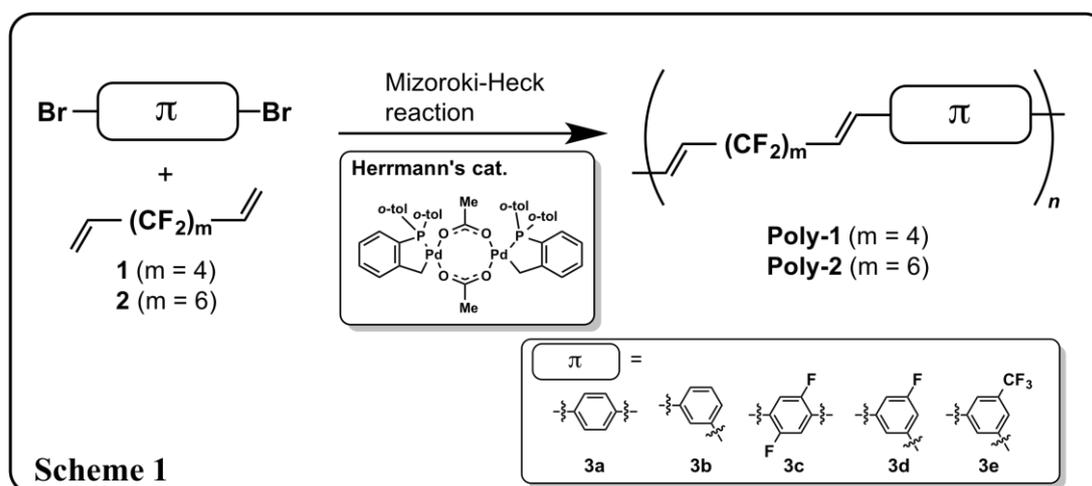
Fluorinated aromatic polymers **Poly-1** and **Poly-2** containing perfluoroalkylene groups in their main chains were synthesized by polycondensation of 1,4-divinylperfluorobutane (**1**) or 1,6-divinylperfluorohexane (**2**) with aromatic monomers via Mizoroki-Heck reaction. The  $M_n$  and  $M_w$  values of polymers **Poly-1** and **Poly-2** ranged from  $2.3 \times 10^3$  to  $5.4 \times 10^3$  and  $3.7 \times 10^3$  to  $1.1 \times 10^4$ , respectively. These polymers showed good thermal stability ( $T_{d5\%} > 280$  °C) despite of their low molecular weights. In particular, polymer **Poly-1d**, which has a fluorine atom in the aromatic monomer scaffold, exhibited excellent thermal stability ( $T_{d5\%} = 358$  °C), indicating that the introduction of fluorine substituents into the aromatic ring further improves the thermal stability of aromatic polymers.

### 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、その優れた機能性と汎用性の高さから産学両面で研究開発が活発に行われている。特に多数の 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、良好な熱的・化学的安定性、近紫外～可視光領域での透明性、撥水・撥油性といった特性を示す<sup>1)</sup>。また、芳香環を多数有する高分子は、剛直な主鎖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。そのため、含フッ素高分子と芳香族高分子両者の性質を併せ持つ含フッ素芳香族高分子の合成が長年研究されており、近年では、アルケンモノマーの反応性を利用した新しい含フッ素高分子の合成が報告されている<sup>2)</sup>。

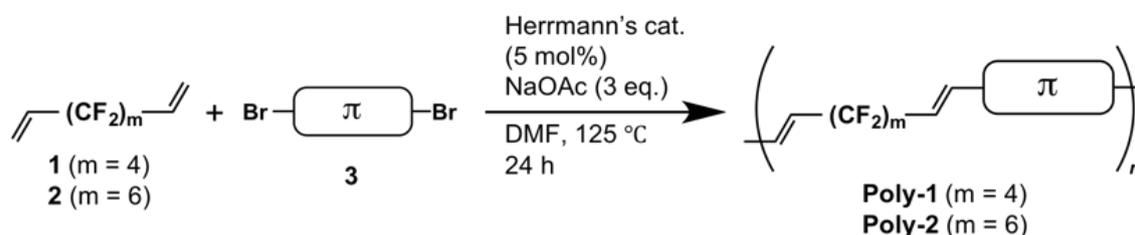
ジエン **1** および **2** から溝呂木-Heck 重合を介して合成される含フッ素芳香族高分子は、主鎖にパーフルオロアルキレン基を有し、芳香環とビニレン基によって架橋された構造をとる (**Scheme 1**)。そのため、非フッ素系有機溶媒に対する溶解性の向上およびそれに伴う優れた加工性、多数の芳香環を持った剛直な構造による耐熱性・高機械強度といった特性が期待される。このような特性から、エンジニアリングプラスチックとしての応用が期待できる。また、通信技術の革新に欠かせない高周波基板では低誘電率、膜厚制御性が要求されるが<sup>3)</sup>、これらに対しても本研究で開発する高分子はパーフルオロアルキレン基およびビニレンリンカーの存在により高いフッ素含有率と加工性に富むことから達成可能と考えられる。

そこで本研究では、溝呂木-Heck 重合により **Poly-1, 2** の合成を行う。また、合成した重合体について熱的特性を評価したので報告する。



## 2. 結果と考察

出発原料 **1**, **2** に対して種々の芳香族モノマー **3a-e** を以下の条件(触媒: Herrmann's cat. (5 mol%), 塩基: NaOAc (3 eq.), 溶媒: DMF (0.5 M), 反応温度: 125 °C, 反応時間: 24 h)で反応させたところ、**Poly-1a**、**1b**、**1d**、**1e** を低~中程度の収率で得た(Scheme 2, Table 1)。



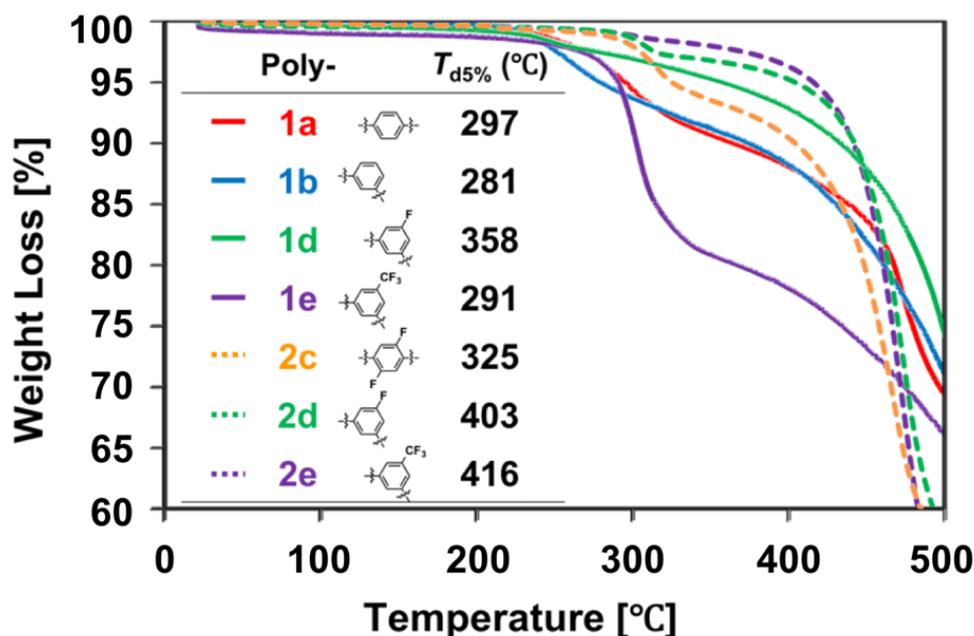
**Table 1**

Entry	diene	$\pi$	Yield (%) <sup>a)</sup>	$M_n$ <sup>b)</sup>	$M_w$ <sup>b)</sup>
1	<b>1</b>	<b>3a</b>	<b>Poly-1a</b> : 65	5400 <sup>c)</sup>	11000 <sup>c)</sup>
2	<b>1</b>	<b>3b</b>	<b>Poly-1b</b> : 39	2300	3700
3	<b>1</b>	<b>3c</b>	<b>Poly-1c</b> : not obtained <sup>d)</sup>	-	-
4	<b>1</b>	<b>3d</b>	<b>Poly-1d</b> : 22	2700	5300
5	<b>1</b>	<b>3e</b>	<b>Poly-1e</b> : 9	3800	7000
6	<b>2</b>	<b>3a</b>	<b>Poly-2a</b> : rubbery solid <sup>e)</sup>	-	-
7	<b>2</b>	<b>3b</b>	<b>Poly-2b</b> : rubbery solid <sup>e)</sup>	-	-
8	<b>2</b>	<b>3c</b>	<b>Poly-2c</b> : 76 <sup>e)</sup>	4800 <sup>c)</sup>	7500 <sup>c)</sup>
9	<b>2</b>	<b>3d</b>	<b>Poly-2d</b> : 82 <sup>e)</sup>	-	-
10	<b>2</b>	<b>3e</b>	<b>Poly-2e</b> : 47 <sup>e)</sup>	-	-

a) After washing of the crude material with MeOH. b) Determined by GPC in CHCl<sub>3</sub> based on liner PS as standards. c) Determined by GPC in THF based on liner PS as standards. d) 73% of **1** was consumed. e) Insoluble in CHCl<sub>3</sub>.

**Poly-2** についてはいずれもクロロホルムに不溶であったが、パーフルオロアルキレン基の伸長によって非フッ素系の有機溶剤に対する溶解性が低下したものと考えられる。さらに、GPCにより分子量測定を行ったところ、重合体の  $M_n$  と  $M_w$  の値はそれぞれ  $2.3 \times 10^3$  から  $5.4 \times 10^3$ 、 $3.7 \times 10^3$  から  $1.1 \times 10^4$  であった。

また、得られた重合体に対し熱重量測定を行ったところ、いずれも 5%質量減少温度( $T_{d5\%}$ )が約 300 °C以上と良好な耐熱性を示した(**Figure 1**)。Poly-1b、1d、1e はいずれも *m*-フェニレ



**Figure 1**

ン基を主鎖に有しており、*m*-位置換基が水素原子の **Poly-1b** に対し、フッ素原子を有する **Poly-1d** や  $\text{CF}_3$  基を持つ **Poly-1e** の  $T_{d5\%}$  が上昇していることから、芳香環へのフッ素置換基の導入が熱的安定性向上に有効であることが分かった。また、**Poly-1e** では 300 °C 付近から顕著な質量減少が見られるが、GPC 測定の結果から **Poly-1e** は MeOH 洗浄で取り除くことができなかった低分子量の重合体が混在していることが分かっており、このような低分子量成分に由来した熱分解が進行したものと考えている(**Figure 2**)。さらに、**Poly-1** と比較して **Poly-2** では大幅な  $T_{d5\%}$  の上昇を示した。このことから、主鎖構造中のパーフルオロアルキレンユニットの伸長によっても耐熱性向上を達成できると考えられる。

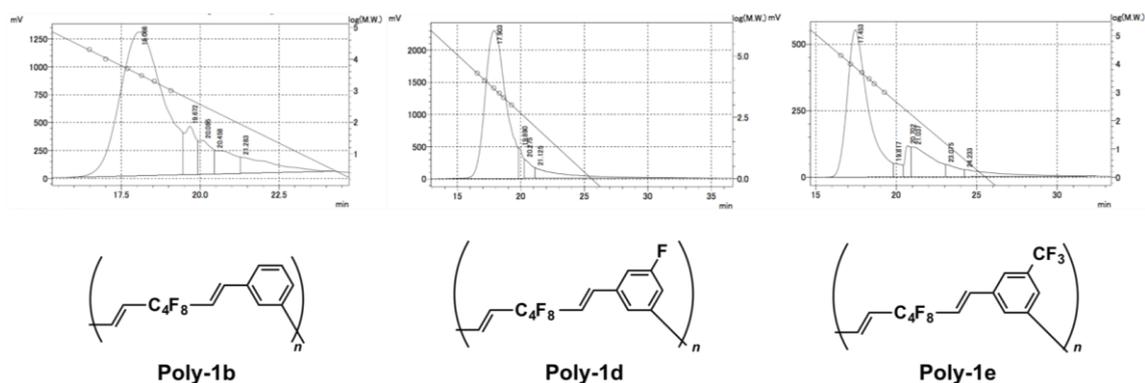


Figure 2

### 3. 結論

1,4-ジビニルパーフルオロブタン(**1**)と芳香族モノマー **3** の溝呂木-Heck 重合によりパーフルオロアルキレン基がビニレンユニットで架橋された含フッ素芳香族高分子 **Poly-1** を得ることに成功した。1,6-ジビニルパーフルオロヘキサン(**2**)と **3** の重縮合によって **Poly-1** と同様のビニレンユニットを持ち、パーフルオロアルキレン基が伸長した **Poly-2** を合成することができた。

重合体 **Poly-1, 2** はそれぞれ良好な熱的安定性を示した。特に芳香環へのフッ素置換基の導入やパーフルオロアルキレン基の伸長が、耐熱性向上に有効であることを明らかにした。また **Poly-1** では、クロロホルムや THF などの有機溶媒への溶解性を示すことから、今後の構造チューニングや重合度向上の検討によって容易な成膜が可能になると考えられる。

### 4. 参考文献

1. B. M. Ameduri *et al.*, *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 1763-1805.
2. E. M. Sletten *et al.*, *ACS Cent. Sci.* **2019**, *5*, 6, 982-991.
3. 『エレクトロニクス材料としての機能性高分子』, 社団法人 高分子学会 編, 三報社印刷株式会社, 2003, 21-23.