

含フッ素環状骨格を有する新規ポリイミドの合成

(茨城大院理工) ○眞崎有佳、椎塚香月、塚田大翔、吾郷友宏、福元博基

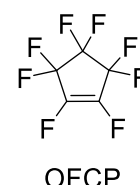
Abstract

Fluorinated polyimides are used in the electronics field because of their high optical transparency and low dielectric constant. In this study, diamine monomers containing cyclic fluorine units were synthesized by nucleophilic addition-defluorination reactions of octafluorocyclopentene (OFCP) with 4-aminophenol and *trans*-4-aminocyclohexanol. Polycondensation of the synthesized fluorine-containing diamines and several dicarboxylic anhydrides gave the corresponding polyamic acids in moderate yields. Fluorinated aromatic polyimides containing by heat of the corresponding polyamic acids showed 5% weight loss temperature of about 450°C.

1. 緒言

含フッ素ポリイミドは、ポリイミドの優れた耐熱性や機械的強度に加え、フッ素を導入することによって低誘電性、高透明性や溶剤可溶性などの特性を付与できるため、エレクトロニクス分野での応用が期待されている。しかし、フッ素骨格源となる化合物の種類が豊富でないためポリイミドへのフッ素の導入方法は限られており、含フッ素ポリイミドの構造の種類は限られている。

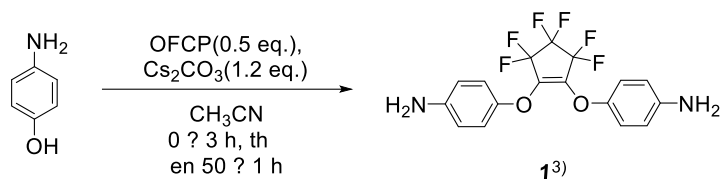
当研究室では、入手容易で取り扱いやすい含フッ素環状化合物であるオクタフルオロシクロペンテン(OFCP)を原料として多様な含フッ素高分子を合成している¹⁾。OFCPは求核-付加脱フルオリド反応によって容易に求核剤と反応させ官能基化することが可能である²⁾。本研究では、OFCPを原料としてアミノフェノールやアミノシクロヘキサノールと求核-付加脱フルオリド反応を行うことでジアミンモノマーを合成した。その後、合成したジアミンモノマーと酸二無水物モノマーとの重縮合で得たポリアミド酸の熱イミド化により新たな含フッ素ポリイミドの合成を試みた。



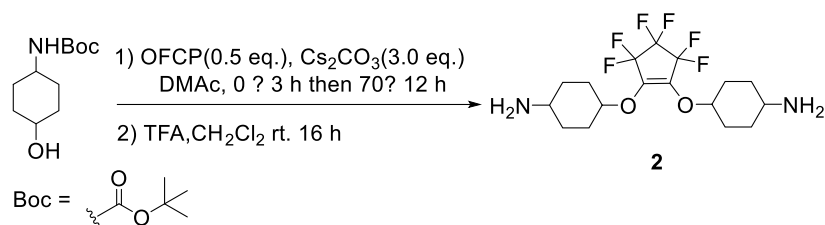
2. 実験

モノマー合成

まず、文献³⁾を参考に、4-アミノフェノールと OFCP を用いてジアミンモノマー**1**を合成した (Scheme 1)。また、4-アミノシクロヘキサノールのアミノ基を Boc 保護した化合物と OFCP を反応させ、酸による脱保護を行うことでジアミンモノマー**2**を合成した (Scheme 2)。



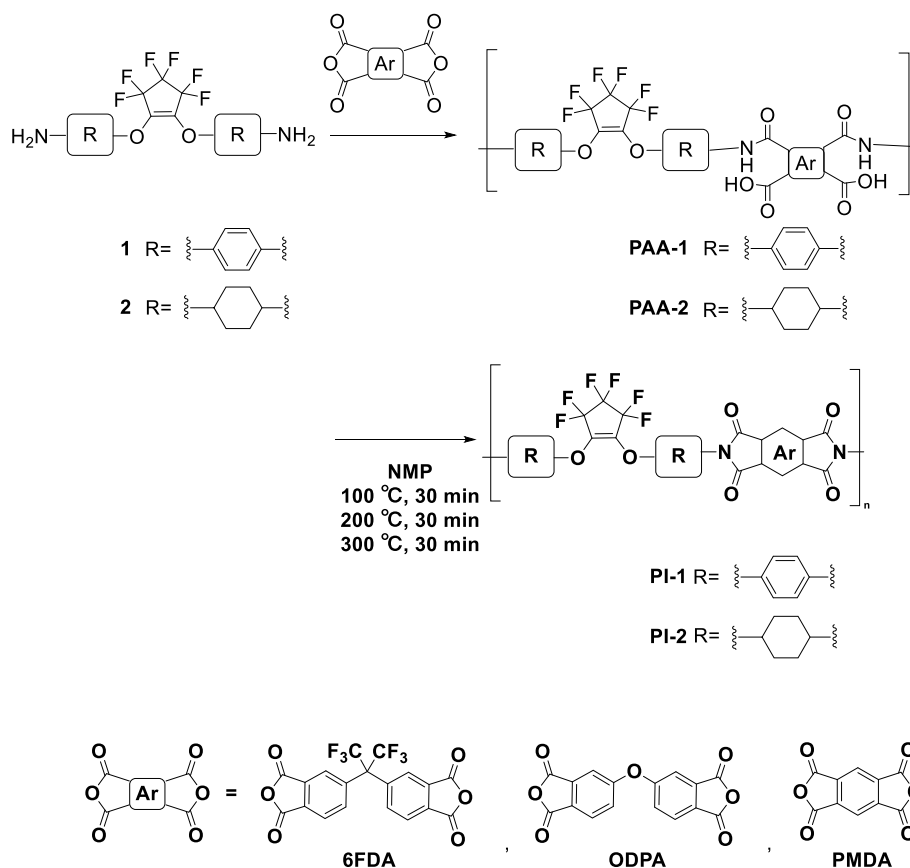
Scheme 1



Scheme 2

ポリマー合成

合成したジアミンモノマー**1** または **2** と 6FDA、ODPA、PMDA の種々の酸二無水物モノマーとの重付加により、ポリアミド酸を得た。ポリアミド酸の DMAc 溶液を段階的に加熱することでポリイミドを合成した (Scheme 3)。



Scheme 3

3. 結果と考察

OFCP と各種アルコールの求核-付加脱フルオリド反応によって二種類のジアミンモノマーを得た。その後、合成したジアミンモノマーと各種酸二無水物モノマーの重付加により中程度の収率でポリアミド酸を得た。得られたポリアミド酸の数平均分子量は最大 $M_n = 18000$ を示した (Table 1)。

Table 1 Properties of fluorine-containing poly(amic acid)s.

poly(amic acid)	Diamine	Anhydride	Yield (%)	M_n^a	M_w^a
PAA-1a	1	6FDA	63	13000	24000
PAA-1c	1	ODPA	64	18000	29000
PAA-1c	1	PMDA	86	1400	5900
PAA-2a	2	6FDA	70	9800	14000
PAA-2c	2	ODPA	76	11000	17000
PAA-2c	2	PMDA	88	12000	19000

a) GPC in DMF/THF = 1:1(vol.) + phosphoric acid 0.06 M + LiBr 0.06 M on liner PS as calibration

得られたポリアミド酸の熱イミド化により薄い黄色から茶褐色のポリイミドを得た。合成したポリイミドの熱安定性の測定を行った (Figure 1)。

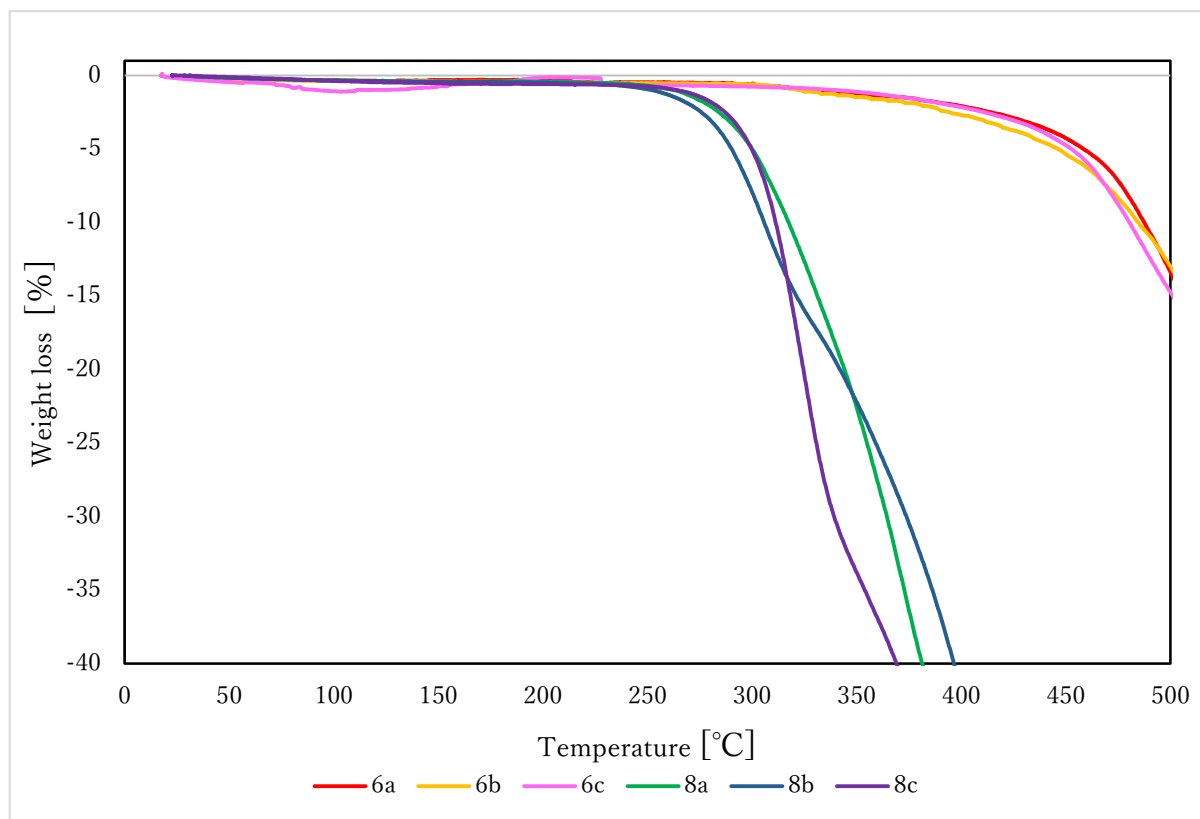


Figure 1

Table 2 Properties of fluorine-containing polyimides.

Polyimide	Diamine	Anhydride	$T_{d5\%}(^{\circ}\text{C})^{\text{a)}}$	$T_{d10\%}(^{\circ}\text{C})^{\text{a)}}$
PI-1a	1	6FDA	458	488
PI-1b	1	ODPA	452	484
PI-1c	1	PMDA	446	483
PI-2a	2	6FDA	300	317
PI-2b	2	ODPA	290	305
PI-2c	2	PMDA	299	311

a) Determined by TGA in Ar at a heating rate of 10 °C/min.

芳香族ポリイミド (**PI-1a~PI-1c**) の 5%重量損失温度 ($T_{d5\%}$) は約 450 °C の十分な熱安定性を示した。それに対し、対応する脂環式ポリイミド (**PI-2a~PI-2c**) では $T_{d5\%}$ は約 290 °C であった (**Figure 1, Table 2**)。これは、ジアミンモノマーの構造を芳香環から脂肪族に変更したことによる剛直性の低下が **PI-2a~PI-2c** の熱安定性の低下に影響していると考えられる。

4. 結論

OFCP を原料としてアミノフェノールやアミノシクロヘキサノールと求核-付加脱フルオリド反応を行うことで含フッ素ジアミンモノマーを短工程で合成した。その後、合成したジアミンモノマーを酸二無水物モノマーと重縮合を行うことで数平均分子量が最大 $M_n=18000$ のポリアミド酸を得た。その後、熱イミド化によって新たな含フッ素ポリイミドを合成した。芳香族ポリイミドは約 450 °C の 5%重量減少温度を示した。

5. 参考文献

- 1) Fukumoto, H.; Shiitsuka, K.; Yamada, K.; Yamada, S.; Konno, T.; Kubota, T.; Agou, T. *Polym. Int.* **2022**, 71, 117-123; Kataoka, S.; Fukumoto, H.; Kawasaki-Takasuka, T.; Yamazaki, T.; Nishimura, K.; Agou, T.; Kubota, T. *J. Fluorine Chem.* **2018**, 218, 84-89; Fukumoto, H.; Ando, M.; Shiota, T.; Izumiya, H.; Kubota, T. *Macromolecules* **2017**, 50, 865-871.
- 2) Yamada, S.; Konno, T.; Ishihara, H.; Yamanaka, H. *J. Fluorine Chem.* **2005**, 126, 125-123.
- 3) Wu, J.; Xi, Y.; McCandless, G. T.; Xie, Y.; Menon, R.; Patel, Y.; Yang, D. J.; Iacono, S. T.; Novak, B. M. *Macromolecules* **2015**, 48, 6087-6095.