

ポリイミドへの光ペルフルオロアルキル化反応

(お茶女大院理) ○山口亜衣・神原將・矢島知子

【要旨】

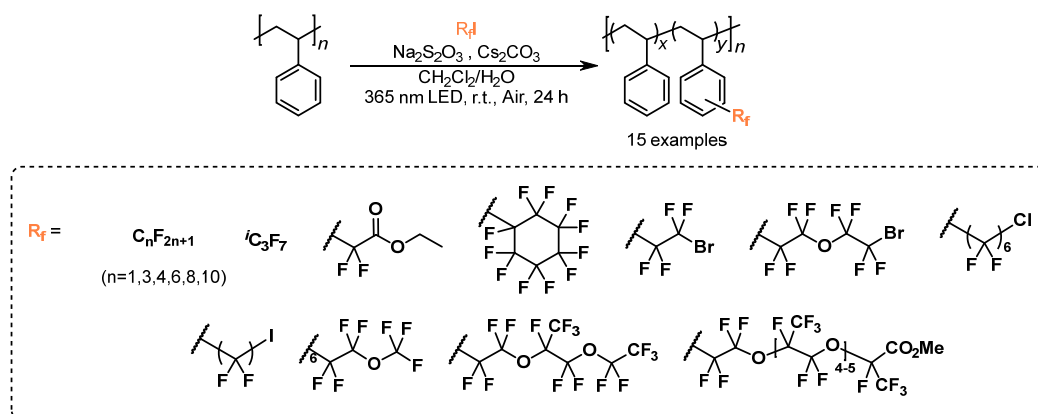
本研究では、フッ素源として入手容易なヨウ化ペルフルオロアルキルを用いた、紫外光照射によるポリイミドへのペルフルオロアルキル化反応を試みた。後修飾反応によりポリマーの繰り返し単位に対して異なる導入率でペルフルオロアルキル基が導入されたポリイミドを合成し、フッ素鎖の導入率が熱特性や撥水・撥油性などのポリイミドの物性にどのような影響を与えるのか調査した。

【緒言】

含フッ素ポリイミドは、ポリイミドが有する高い耐熱性や機械的靱性、化学的安定性に加えてフッ素の性質から無色透明性や撥水・撥油性、低屈折率性などの特性を示す。このため含フッ素ポリイミドは、フレキシブル基盤や航空宇宙材料として幅広く利用される。しかしながらその構造の多くはポリマー側鎖にフッ素原子や短鎖のトリフルオロメチル基を導入したものに限られており、導入するフッ素鎖の構造の多様化には意義がある。またこれまでに、ポリイミド骨格中のエステル部位への長鎖のペルフルオロアルキル鎖の導入の報告例があるが、エステル結合が加水分解を起こすことにより導入したフッ素鎖が脱離してしまう可能性があった¹⁾。そのためより強固な結合によるポリイミドへのフッ素鎖の導入法の開発が求められる。

一方で当研究室はこれまでに、紫外光照射により進行するポリスチレンへのペルフルオロアルキル化反応を報告している (Scheme 1)²⁾。本反応ではフッ素源として構造豊富で入手容易なヨウ化ペルフルオロアルキルを用いて、簡便な後修飾反応によりポリマー中の芳香環へのフッ素鎖の導入が可能である。そこで本研究では、この反応を芳香族ポリイミドに適用することで、芳香環を介した強い炭素-炭素結合形成によるポリイミドへのペルフルオロアルキル基の導入が可能であると考え、検討を行った。さらに異なる導入率でペルフルオロアルキル基の導入を行い、合成した含フッ素ポリイミドの物性評価を試みた。

Scheme 1. Perfluoroalkylation for polystyrene.



【実験】

1. ポリマー合成

ポリイミドを繰り返し単位で換算して 0.2 mmol となるように量りとり、そのジクロロメタンと水の混合溶媒に対し、ヨウ化ヘプタフルオロプロピルを繰り返し構造に対し 5.0-20.0 当量、チオ硫酸ナトリウムを 3.0 当量、炭酸セシウムを 1.5 当量添加し、365 nm LED による紫外光照射を 24 時間行った。反応後、メタノールを貧溶媒として反応混合物の再沈殿を行い、沈殿物を CH_2Cl_2 に溶解した。得られた溶液を濃縮後、 CH_2Cl_2 を良溶媒、 $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ 混合溶媒を貧溶媒とした再沈殿による精製を行った。乾燥後 NMR 測定及び GPC 測定を行い、 ^{19}F NMR 測定結果よりペルフルオロアルキル基の導入率、ポリマーの回収率、およびフッ素含有量の算出を行った。

2. 物性評価

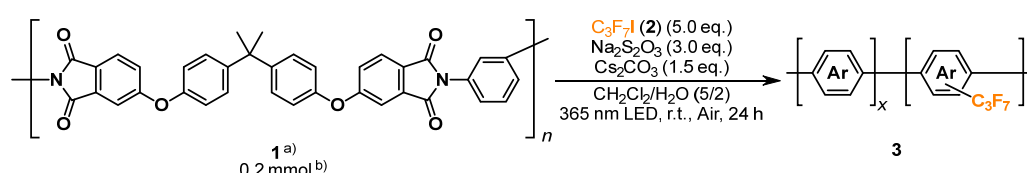
原料ポリイミドまたは合成した含フッ素ポリイミドをトルエンに溶解し、シリコン基板上にスピコートした後、 110°C で加熱することでフィルムを得た。得られたフィルムまたは粉末試料を用い、水または *n*-ドデカンに対する静的接触角の測定及びガラス転移温度、熱重量減少温度の測定を行った。

【結果と考察】

1. ポリマー合成

初めに反応性の確認を行った (Table 1)。攪拌を行わずに反応を行ったところ、繰り返し構造に対し 26% の導入率でヘプタフルオロプロピル基が導入されたポリマー **3** を 76% の良好な収率で得た (entry 1)。次に反応時に攪拌を行ったところ、フッ素鎖の導入率が 42% まで向上したこと、攪拌により反応率が向上することを確認した (entry 2)。

Table 1. Heptafluoropropylation for polyetherimide.



entry	攪拌	繰り返し構造に対する導入率 ^{c)}	収率 ^{d)}	F含有量 ^{e)}	$M_{n \text{ UV}}^{\text{f)}$	$M_w/M_{n \text{ UV}}^{\text{f)}$
1	無し	26%	76%	5%	2.9×10^4	1.91
2	有り	42%	80%	8%	2.4×10^4	3.95

a) $M_{n \text{ UV}} = 1.2 \times 10^4$, $M_w/M_{n \text{ UV}} = 1.64$. b) Amount of repeating structure.

c) Determined by ^{19}F NMR using BTF.

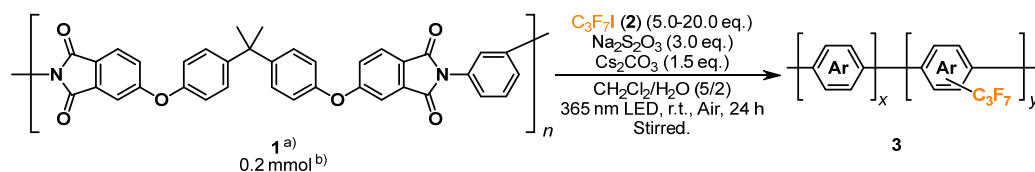
d) (mass of product / mass of **1** + molecular weight of $\text{R}_f \times 0.2 \times$ 繰り返し構造に対する導入率^{c)}) $\times 100$.

e) Weight of fluorine atoms in the compound.

f) GPC in THF using PSt with UV detector.

次にフッ素源の添加量の検討を行った (Table 2)。ヨウ化ヘプタフルオロプロピルを繰り返し単位に対して 5.0 当量から 20.0 当量添加したところ、フッ素源の添加量の増加に伴いヘプタフルオロプロピル基の導入率が最大で 88% まで向上した。この結果から、フッ素源の添加量を変更することにより、ポリイミドに対して異なる導入率でフッ素鎖の導入が可能であることを明らかとした。

Table 2. Heptafluoropropylation of polyetherimide at each equivalent of fluorine source.



entry	C ₃ F ₇ I	繰返し構造に対する導入率 ^{c)}	収率 ^{d)}	F含有量 ^{e)}	M _n UV ^{f)}	M _w /M _n UV ^{f)}
1	5.0 eq.	42%	80%	8%	2.4×10 ⁴	3.95
2	10.0 eq.	57%	79%	11%	2.3×10 ⁴	18.70
3	15.0 eq.	81%	80%	15%	2.4×10 ⁴	15.17
4	20.0 eq.	88%	98%	16%	2.1×10 ⁴	8.59

a) M_n UV = 1.2×10⁴, M_w/M_n UV = 1.64. b) Amount of repeating structure.

c) Determined by ¹⁹F NMR using BTF.

d) (mass of product / mass of 1 + molecular weight of R_f × 0.2 × 繰返し構造に対する導入率^{c)}) × 100.

e) Weight of fluorine atoms in the compound.

f) GPC in THF using PSt with UV detector.

2. 物性評価

原料ポリイミド及びヘプタフルオロプロピル基の導入率が異なる 2 種の含フッ素ポリイミドを用い、それらの物性評価を行った。

2-1) 熱特性

原料ポリイミドまたはヘプタフルオロプロピル基が 42 - 88%導入された含フッ素ポリイミドの粉末を用い、DSC 測定及びTG 測定を行った (Table 3, Figure 1, 2)。

Table 3. Thermal analysis of heptafluoropropylated polyetherimide.

繰返し構造に対する導入率 ^{a)}	T _g ^{b)}	T _{d5%} ^{c)}	T _{d10%} ^{c)}
0%	214°C	513°C	524°C
42%	209°C	464°C	497°C
88%	215°C	420°C	465°C

a) Determined by ¹⁹F NMR using BTF.

b) Measured by DSC at a heating rate of 10°C/min.

c) 5% and 10% weight loss temperatures by TG in N₂ at a heating rate of 10°C/min.

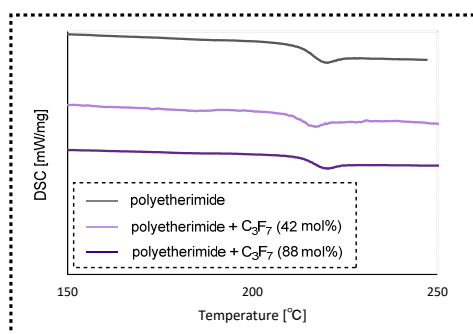


Figure 1. DSC curves of PEI and products.

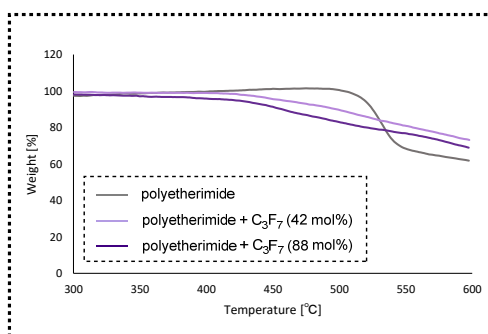


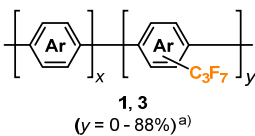
Figure 2. TG curves of PEI and products.

初めに原料ポリエーテルイミド (1) を用いて測定を行ったところ、ガラス転移温度 (T_g) は 214°C、5%重量減少温度 ($T_{d5\%}$) は 513°C、10%重量減少温度は 524°Cであった (entry 1)。次にヘプタフルオロプロピル基が 42% (entry 2)、または 88% (entry 3) 導入されたポリマー3を用いて測定を行ったところ、ガラス転移温度 (T_g) はいずれの場合も同程度であった。一方で5%重量減少温度 ($T_{d5\%}$)、10%重量減少温度を測定したところ、ヘプタフルオロプロピル基の導入率の増加に伴い低下した。以上の結果から、フッ素鎖の導入により熱重量減少温度がわずかに低下するものの、高い耐熱性を維持することを確認した。

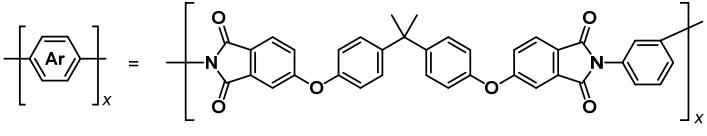
2-2) 撥水・撥油性

原料ポリイミドまたは含フッ素ポリイミドを用い、水または *n*-ドデカンに対する接触角の値を測定した (Table 4)。

Table 4. Measurement of contact angles.



1,3
($y = 0 - 88\%$)^{a)}



繰返し構造に 対する導入率 ^{a)}	contact angle with water	contact angle with <i>n</i> -dodecane
0%	85°	3°
42%	94°	8°
88%	98°	20°

a) Determined by ¹⁹F NMR using BTF.

初めに原料ポリイミドを用いたところ、水に対する接触角の値は 84.5°、*n*-ドデカンに対する接触角の値は 3.1°であった (entry 1)。次にヘプタフルオロプロピル基が 42% (entry 2)、または 88% (entry 3) 導入されたポリマーを用いて測定を行ったところ、対水接触角及び対油接触角はいずれも向上した。特にヘプタフルオロプロピルが 88%導入された場合に、対油接触角は 20° まで大きく向上した。

【結論】

本研究では、ワンステップの後修飾反応によりポリイミドへのペルフルオロアルキル基の導入に成功した。またフッ素源の添加量を変更することで、簡便にポリマーへのペルフルオロアルキル基の導入率の調整が可能であることを見出した。フッ素源であるヨウ化ペルフルオロアルキルは入手容易であり構造バリエーションが豊富であるため、本反応により含フッ素ポリイミドの構造の多様化が期待される。物性評価の結果から、得られた含フッ素ポリイミドが十分な耐熱性を示し、原料ポリイミドと比較して疎水・疎油性が向上することを明らかにした。

【参考文献】

- [1] *J. Photopolym. Sci. Technol.*, 2020, Vol. 33, No. 5, 563-567.
- [2] 山口 亜衣, 神原 将, 矢島 知子, 第 72 回高分子学会年次大会, 3Pa023.