

長鎖ペルフルオロアルキル基を側鎖に有する 新規ポリイミドの合成と物性

お茶女大院理¹・東京科学大物質²

○角本 夏¹・神原 将¹・安藤 慎治²・矢島 知子¹

【要旨】

本研究では、光ラジカル反応によって、ジアミン化合物とヨウ化ペルフルオロアルキルから含フッ素ジアミンモノマーの合成を行い、さらにそれらを用いた、側鎖に長鎖のペルフルオロアルキル基を有する新規ポリイミドの合成を試みた。異なる構造のジアミン化合物、および異なる炭素数のヨウ化ペルフルオロアルキルを用い、7種類の新規含フッ素ポリイミドを合成した。これらのポリイミドの物性評価を行ったところ、高い耐熱性と低い屈折率を示した。

【緒言】

含フッ素ポリイミドは、ポリイミドが元来有する耐熱性、機械的靱性、化学的安定性に加え、フッ素原子に由来する低誘電性、溶剤溶解性などの優れた性質を示し、航空宇宙材料やエレクトロニクス材料などとして幅広く用いられている。しかしながら、これまでに報告されている含フッ素ポリイミドは、フッ素原子やトリフルオロメチル基などを有するものが多く、長いフッ素鎖を有するポリイミドの報告例は限られており、新規構造の含フッ素ポリイミドの開発が求められている。ポリイミド側鎖への長鎖のフッ素鎖の導入は、分極率の低下と体積の増加を同時に達成することができ、含フッ素骨格導入の効果がより顕著に表れると期待される。

これまで当研究室では、ヨウ化ペルフルオロアルキルをフッ素源として用いた、アニリン類に対する光ペルフルオロアルキル化反応を開発している。本反応は、人体や環境に有毒な遷移金属触媒を必要としない条件下、省電力のLED照射によって進行し、長鎖のフッ素鎖の導入が可能である。

そこで本研究では、この反応をジアミン化合物に適用することで含フッ素ジアミンモノマーを合成した。さらにそれらを酸二無水物と重合し、長鎖のフッ素鎖を有する新規含フッ素ポリイミドの合成とその物性評価を試みた。

【実験】

1. モノマー合成

3,3',5,5'-テトラメチルベンジジン (TMB) (**1a**) に対し、ヨウ化ペルフルオロアルキル (**2a-2c**) を3当量、チオ硫酸ナトリウムを5当量、炭酸セシウムを1.5当量添加し、室温で365 nm LEDによる光照射と攪拌を24時間行った。また、*p*-フェニレンジアミン (PDA) (**1b**) に対し、ヨウ化ペルフルオロアルキル (**2a-2d**) を3当量、アスコルビン酸

を 4 当量、炭酸セシウムを 3.5 当量添加し、エオシン Y (10 mol%) 存在下、白色 LED による光照射と攪拌を 24 時間行った。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。

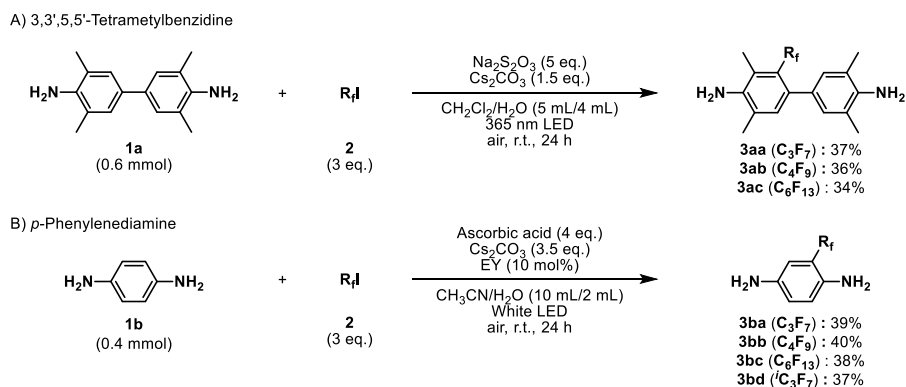
2. ポリイミド合成

合成したジアミンモノマーに対し、4,4'-(ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフタル酸無水物 (6FDA) を 1 当量添加し、ジメチルホルムアミド (DMF) 中、180 °C または 230 °C で 72 時間攪拌を行った。得られたポリイミド溶液を再沈殿により精製し、ポリイミド粉末を得た。TMB 系のポリイミドについて、得られた粉末をジメチルアセトアミド (DMAc) に溶解し、基板上にスピンコートした後、280 °C で焼成し、ポリイミドフィルムを得た。

【結果と考察】

1. モノマー合成

TMB (**1a**) に対し、炭素数 3, 4, 6 の直鎖のヨウ化ペルフルオロアルキルを用いペルフルオロアルキル化反応を行った結果、目的のジアミンモノマー **3aa-3ac** を 35% 程度の収率で得た (Scheme 1-A)。続いて、PDA (**1b**) に対し、炭素数 3, 4, 6 の直鎖のヨウ化ペルフルオロアルキル、さらに、枝分かれ構造のヨウ化ヘプタフルオロプロピルを用いペルフルオロアルキル化反応を行った結果、目的のジアミンモノマー **3ba-3bd** を 40% 程度の収率で得た (Scheme 1-B)。



Scheme 1. Perfluoroalkylation of diamines.

2. ポリイミド合成

TMB 由来のジアミンモノマー (**3aa-3ac**) に対し、6FDA を 1 当量添加し、1 段階の加熱による熱イミド化を行った。その結果、モノマー濃度を低く、反応時間を長くすることで分子量が増大する傾向が見られ、モノマー濃度 20 wt%、反応時間 72 時間としたときに数平均分子量が 20,000 程度のポリイミド **4aa-4ac** を得た。PDA 由来のジアミンモノマー (**3ba-3bd**) を用いた場合には、反応温度を 230 °C に上げることで数平均分子量が 7,000 から 9,000 程度のポリイミド **4ba-4bd** を得た (Table 1)。

Table 1. Synthesis of polyimides.

【TMB系】 (temp. = 180)						【PDA系】 (conc. = 20 wt%)					
entry	Diamine (3)	conc.	time	M_n^a	M_w/M_n^a	entry	Diamine (3)	temp.	time	M_n^a	M_w/M_n^a
1		40 wt%	1.5 h	8.3×10^3	1.7	1		180 °C	72 h	4.8×10^3	2.3
2	3aa (C ₃ F ₇)	30 wt%	15 h	1.3×10^4	2.0	2	3ba (C ₃ F ₇)	180 °C	120 h	3.5×10^3	1.8
3		20 wt%	72 h	2.1×10^4	2.5	3		230 °C	72 h	7.4×10^3	3.7
4	3ab (C ₄ F ₉)	20 wt%	72 h	2.8×10^4	2.9	4	3bb (C ₄ F ₉)	230 °C	72 h	7.0×10^3	2.8
5	3ac (C ₆ F ₁₃)	20 wt%	72 h	2.1×10^4	3.0	5	3bc (C ₆ F ₁₃)	230 °C	72 h	9.0×10^3	2.7
						6	3bd (C ₃ F ₇)	230 °C	72 h	8.7×10^3	2.8

a) Determined by GPC in THF, based on liner PSt as calibration standards with UV detector.

a) Determined by GPC in THF, based on liner PSt as calibration standards with UV detector.

3. 物性評価

3-1. 熱特性

ポリイミド **4aa-4ac** および **4ba-4bd** の熱分析結果を Table 2 に示す。

まず、TGA 測定を行ったところ、いずれのポリイミドも 5%重量減少温度 ($T_{d5\%}$) は 450-500 °C程度、10%重量減少温度 ($T_{d10\%}$) は 500 °C以上であった。既存の含フッ素ポリイミド **TFMB-6FDA** と比較しても同程度の値であり、十分に高い耐熱性を示すことが明らかとなった。

次に、DSC 測定によりガラス転移温度 (T_g) の評価を行った。その結果、炭素数 3 のフッ素鎖を有する TMB 系ポリイミド **4aa** は 327 °C程度と、**TFMB-6FDA**¹⁾ と同程度の値を示した。また、PDA 系のポリイミド **4ba-4bd** は 250 °C程度であり、TMB 系のポリイミドよりも低い値を示した。これは、TMB 系はジアミン残基のメチル基により C-N 結合の回転が阻害され、鎖が剛直になるためと考えられる。導入したフルオロアルキル基の鎖長が長いほどガラス転移温度は低下し、また、PDA 系のポリイミドにおいて炭素数 3 のフッ素鎖を有する **4ba** と **4bd** を比較すると、フッ素鎖が枝分かれした **4bd** がより低いガラス転移温度を示した。これは、かさ高いフッ素鎖により、鎖間相互作用が小さくなり、分子鎖の剛直性が低下したためであると考えられる。一方、これまでに当研究室で合成した、主鎖にペルフルオロアルキレン基を有するポリイミド主鎖型 **MeC8**²⁾ と比較すると、今回合成したポリイミドは同程度から高いガラス

Table 2. Thermal properties of polyimides.

PI	$T_{d5\%}^a$ (°C)	$T_{d10\%}^a$ (°C)	T_g^b (°C)	CTE ^c (ppm/°C)
4aa	500	518	327	41
TMB系 4ab	499	515	321	—
4ac	493	509	279	—
4ba	512	535	282	—
PDA系 4bb	444	524	259	—
4bc	480	527	226	—
4bd	443	514	271	—
TFMB-6FDA	451	525	335 ^{d)}	48 ^{d)}
主鎖型 MeC8 ^{e)}	474	499	227	78

a) 5% and 10% weight decomposition temperatures by TGA in He at a heating rate of 10 °C/min.

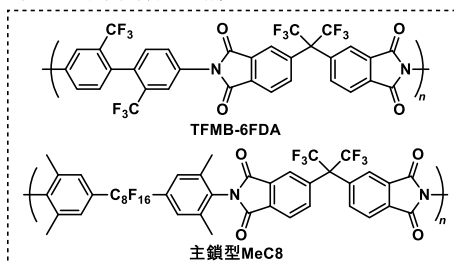
b) Transition temperatures by DSC in N₂ at a heating rate of 10 °C/min.

c) Measured by TMA in the range of 150-250 °C at a heating rate of 5 °C/min.

d) T. Matsuura, *et al.*, *Macromolecules*, **1991**, 24, 5001-5005.

e) 中村珠子, 伊藤ゆり子, 神原将, 石毛亮平, 安藤慎治, 矢島知子,

第30回日本ポリイミド・芳香族系高分子会議, 2022.



転移温度を示した。これは、柔軟なペルフルオロアルキレン基を主鎖骨格として有する主鎖型に対し、今回合成したペルフルオロアルキル基を側鎖に有する側鎖型では、ポリイミド本来の剛直な主鎖骨格を保っているためと考えられる。

続いて、TMA 測定によりポリイミド **4aa** の熱膨張係数 (CTE) の評価を行ったところ、41 ppm/°Cであり、既存の含フッ素ポリイミド **TFMB-6FDA** と同程度の値を示した。また、主鎖型 **MeC8** よりも小さい値を示した。ガラス転移温度と同様に、柔軟なフッ素鎖を主鎖骨格として有する主鎖型と比較し、側鎖型は主鎖骨格が剛直であり、鎖の動きが制限されるためと考えられる。

3-2. 屈折率

TMB 系のポリイミドフィルム **4aa-4ac** の平均屈折率の波長依存性を測定した結果を Figure 1、Table 3 に示す。いずれのポリイミドも、既存の含フッ素ポリイミド **TFMB-6FDA** に比べ低い屈折率 n_{∞} を示した。特に、炭素数 3 のフッ素鎖を有するポリイミド **4aa** は **TFMB-6FDA** よりもフッ素含有率が低いにも関わらず、より低い屈折率を示した。フッ素鎖の鎖長が長いほど屈折率は低下する傾向が見られ、炭素数 6 のフッ素鎖を有するポリイミド **4ac** は主鎖型 **MeC8** と同程度の低い屈折率を示した。これは、分極率の小さいフッ素原子の含有量の増加とともに、かさ高いフッ素鎖の導入によるモル体積の増加に起因していると考えられ、長鎖のフッ素鎖の導入が屈折率の低下に有効であることが示唆された。屈折率から計算した誘電率 ϵ の値はいずれも 2.4 程度であり、低い誘電率を示すことが期待される。

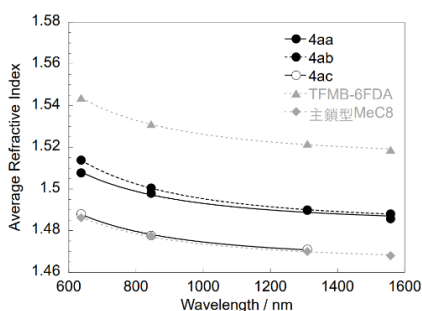


Figure 1. Wavelength dependence for average refractive indices.

Table 3. Refractive index of polyimides.

PI	n_{∞} a)	ϵ b)	Fluorine content
4a : C ₃ F ₇	1.4828	2.42	30.2 wt%
4b : C ₄ F ₉	1.4827	2.42	32.9 wt%
4c : C ₆ F ₁₃	1.4655	2.36	37.3 wt%
TFMB-6FDA	1.5143	2.52	31.3 wt%
主鎖型MeC8 c)	1.4647	2.36	39.9 wt%

a) The values of n_{∞} and D_n were obtained from the fitting using the simplified Cauchy's formula : $n_{ave} = n_{\infty} + D_n/\lambda^2$

b) $\epsilon = 1.10n_{\infty}^2$

c) 中村珠子, 伊藤ゆり子, 神原将, 石毛亮平, 安藤慎治, 矢島知子, 第30回日本ポリイミド・芳香族系高分子会議, 2022.

【結論】

本研究では、ジアミン化合物とヨウ化ペルフルオロアルキルから含フッ素ジアミンモノマーを合成し、それらを酸二無水物と重縮合することで、側鎖に長鎖のペルフルオロアルキル基を有する新規ポリイミドの合成に成功した。物性評価の結果から、得られたポリイミドは高い耐熱性と低い屈折率を有することが明らかとなった。

【参考文献】

- 1) T. Matsuura, Y. Hasuda, S. Nishi, and N. Yamada, *Macromolecules*, **1991**, *24*, 5001- 5005.
- 2) 中村珠子, 伊藤ゆり子, 神原将, 石毛亮平, 安藤慎治, 矢島知子, 第30回日本ポリイミド・芳香族系高分子会議, 2022.