

ヘキサフルオロイソプロピリデン基を有する 芳香族縮合系ポリマーの展開

神奈川工科大学・工学部 三枝 康男

要旨

ビスフェノールAFおよび/またはビスフェノールAとそれぞれトリクロロメチル=クロロホルメート、塩化メチレン、2-(トリフルオロメチル)ベンザルクロリドとの三元共重縮合により、ヘキサフルオロイソプロピリデン (PFIP) 基を主鎖に有する芳香族コポリカーボネート、コポリホルマールおよびコポリアセタールを合成し、フッ素の導入がポリマーの物性に及ぼす影響をフッ素含量と関連付けて議論した。PFIP基を導入することにより、ポリマーの溶解性と耐熱性が向上し、表面エネルギー、屈折率、誘電率が著しく低下した。

1. はじめに

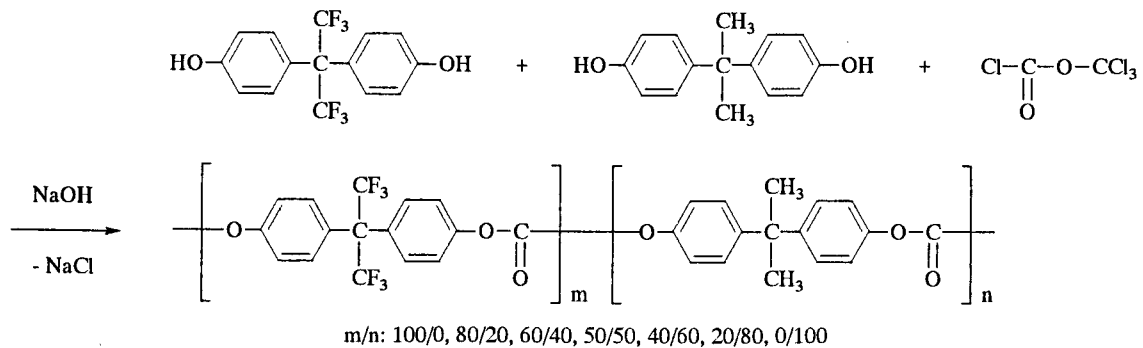
ポリテトラフルオロエチレンやポリフッ化ビニリデンに代表されるフッ素系ポリマーは、他の有機ポリマーに見られない多彩でユニークな物理的・化学的諸特性（耐熱性、耐酸化性、難燃性、耐候性、耐薬品性、耐腐食性、撥水撥油性、非粘着性、低摩擦係数、低屈折率、低誘電率、電気絶縁性など）を有することから、超高性能高分子素材として益々その重要性を増している。最近では、物質分離性、圧電性、生体適合性など、さらに高度な機能を持った素材としての用途も開発されている。しかし、機械強度、成形加工性（膜形成能）に難点も指摘され、従ってより高性能体を求めて前述のオレフィン系ポリマーとは別に縮合系含フッ素ポリマーの探索が開始された。

ヘキサフルオロイソプロピリデン (PFIP) 基を有する芳香族縮合系ポリマーの合成に関しては、1965年前後から主に旧ソ連の研究者らによって精力的に展開された一連の先駆的な研究がある。しかし、含フッ素モノマーの合成、あるいは入手の点で制約を受けることから、それらはポリアミド、ポリエステル、ポリイミドなどの代表的なポリマーの範疇に留まっている。1980年以降、国内外のいくつかのグループによってこれらのポリマーを含めてその合成および物性の詳細な見直しが行われた。本講演では、これらとの重複を避け、PFIP基を主鎖に有する新しい芳香族縮合系ポリマーを合成し、それらの物性を測定した結果を中心に紹介する。

2. 含フッ素ポリカーボネート¹

芳香族ポリカーボネートは、耐熱性、耐衝撃性、高屈折率、透明性、自己消火性など、優れた特性を併せ持った熱可塑性のエンジニアリングプラスチックであり、金属やガラスの代替品としても広く実用に供されている。現在上市されているポリカーボネートは主として2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン (ビスフェノールA) を原料とするものである。そこで、このイソプロピリデン基をPFIP基で置き換えることにより、溶解性および耐熱性の一層の向上、表面エネルギーおよび屈折率の低下

を目指して、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン (ビスフェノール AF) から含フッ素ポリカーボネートの合成を試みた。



反応にはカルボニル化試薬としてトリクロロメチル=クロロホルメート (TCF) を用い、塩基に水酸化アルカリ、相間移動触媒には4級アンモニウム塩をそれぞれ用いて、塩素化炭化水素-水系の液-液2相系相間移動触媒重縮合法により、室温で反応を行った。この方法によって含フッ素ポリカーボネートが高収率で得られるが、TCFの濃度、塩基および相間移動触媒の種類とその濃度、有機溶媒の種類によってその分子量は大きく変わり、1,2-ジクロロエタン (DCE) 中、それぞれ水酸化ナトリウムとテトラ-*n*-ブチルアンモニウムブロミド (TBAB) を用いたときに最も分子量の大きなポリカーボネートが得られた (Table 1)。

Table 1 Preparation and Surface and Thermal Properties of Bisphenol AF- and/or Bisphenol A-Based Homopolycarbonates and Copolycarbonates^a

Feed ratio: bisphenol AF/ bisphenol A	Unit ratio ^b : bisphenol AF/ bisphenol A	Yield ^c %	η_{red}^d dL/g	θ_w^e °	T_g^f °C	T_g^g °C	DT ₁₀ ^h °C	RW ⁱ %
100/0	100/0	84	0.35	91	169	169	460	57
80/20	81/19	79	0.19	91	163	160	442	48
60/40	54/46	81	0.27	92	160	157	437	50
50/50	47/53	80	0.28	91	158	156	436	48
40/60	41/59	85	0.51	91	156	153	439	41
20/80	19/81	75	0.54	90	152	148	434	45
0/100	0/100	85	0.73	84	149	148	429	37

^a Polymerization was carried out with the bisphenols (5.00 mmol) and TCF (7.50 mmol) in DCE (37.5 mL) and water (30 mL) in the presence of TBAB (3.15 mmol) and sodium hydroxide (28.5 mmol) at room temperature for 1 h.

^b The unit ratio of bisphenol AF/bisphenol A in the copolymers was estimated by elemental analysis.

^c The yield was calculated on the basis of the theoretical structure.

^d Reduced viscosity was measured at a polymer concentration of 0.5 g/dL in DMF at 30°C.

^e Contact angle by water was measured at 25°C in air.

^f Glass-transition temperature determined by DSC at a scan rate of 10K/min under nitrogen.

^g Determined by TMA at a scan rate of 10K/min under nitrogen.

^h A 10% weight-loss temperature observed by TG at a heating rate of 10K/min in air.

ⁱ Residual weight at 500°C.

このポリマーは非晶性で、フッ素を含まないビスフェノールAポリカーボネートの溶解する溶媒に加えて、アセトン、酢酸エチル、四塩化炭素などにも可溶となり、溶媒キャスト法によって無色で透明

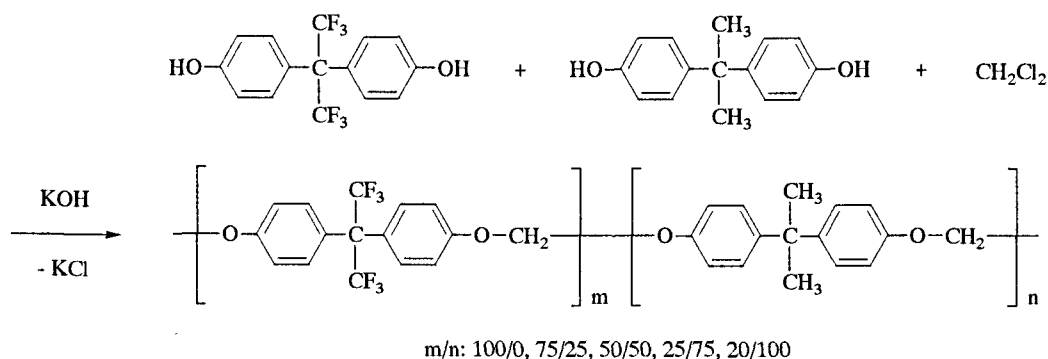
なフィルムに製膜することができる。

ビスフェノールAFとビスフェノールAの共重合組成比を変え、同様な反応条件を用いてユニット比の広く異なるコポリカーボネート（ビスフェノールAF/ビスフェノールA=100/0、80/20、60/40、50/50、40/60、20/80、0/100）を合成し、各種物性を測定した結果をTable 1に示す。ビスフェノールAFの仕込み組成が増加するに従い還元粘度が著しく低下する傾向が見られる。これはPFIP基の強い電子吸引性のためにビスフェノールAに比べてビスフェノールAFの求核性が低下していることによる。しかし、ビスフェノールAFの組成が増加するに従い、水に対する平衡接触角が大きくなり、ガラス転移温度が高くなり、空気中での10%重量減少温度および500°Cでの重量残存率を指標とした耐熱性も著しく向上する。ビスフェノールAFポリカーボネートのフィルムの臨界面張力をZisman法によって求めるとおよそ20 dyn/cmとなり、ビスフェノールAポリカーボネートの45 dyn/cmと比べて表面エネルギーが著しく低下していることが分かる。ビスフェノールAポリカーボネートは1.585と有機ポリマーの中で最も大きな屈折率を持つが、ビスフェノールAFポリカーボネートでは1.426とその値が著しく低下することも確認された。代表的なポリカーボネート（ビスフェノールAF/ビスフェノールA=100/0、50/50、0/100）のフィルムの引っ張り強度/破断伸び/引っ張り弾性率は、その順に27 MPa/> 60%/0.8 GPa、41 MPa/> 60%/1.5 GPa、45 MPa/> 3%/2.0 GPaと求まった。

このように、PFIP基を導入することにより、ビスフェノールAポリカーボネートの溶解性と耐熱性が一層向上し、表面エネルギーと屈折率が著しく低下するとともに、フィルムへ顕著な柔軟性を付与することが明らかとなった。

3. 含フッ素ポリホルマール²

代表的な芳香族ポリホルマールはビスフェノールとジハロメタンとの反応により合成される。ポリカーボネートに類似の構造を有し、このうち特にビスフェノールAから誘導されたものは対応するポリカーボネートに匹敵する優れた諸特性を有することから、高性能エンジニアリングプラスチックの候補として期待されている。含フッ素ポリホルマールおよびコポリホルマールはビスフェノールAFおよび/またはビスフェノールAと塩化メチレン（DCM）との反応により合成された。



反応条件（モノマー組成比、塩基および共溶媒の種類とその濃度、温度、時間など）を詳細に検討した結果、過剰の水酸化カリウムの存在下、NMP中で大過剰のDCMを用いて75°Cで反応を行うと、

還元粘度が4.62 dL/gと極めて分子量の大きなビスフェノールAFポリホルマールが高収率で得られた (Table 2)。

Table 2 Preparation and Surface and Thermal Properties of Bisphenol AF- and/or Bisphenol A-Based Homopolyformals and Copolyformals^a

Feed ratio: bisphenol AF/ bisphenol A	Unit ratio ^b : bisphenol AF/ bisphenol A	Yield ^c %	η_{red}^d dL/g	θ_w^e °	T_g^f °C	DT ₁₀ ^g °C	RW ^h %
100/0	100/0	87	4.62	92	123	398	73
75/25	75/25	90	1.44	90	114	389	60
50/50	52/48	88	2.05	92	108	375	60
25/75	28/72	91	5.31	93	100	359	56
0/100	0/100	92	3.54	86	88 (88) ⁱ	363	48

^a Polymerization was carried out with the bisphenols (5.00 mmol) and DCM (48 mmol) in NMP (5 mL) in the presence of potassium hydroxide (14 mmol) at 75°C for 4 h.

^b The unit ratio of bisphenol AF/bisphenol A in the copolymers was estimated by elemental analysis.

^c The yield was calculated on the basis of the theoretical structure.

^d Reduced viscosity was measured at a polymer concentration of 0.5 g/dL in NMP at 30°C.

^e Contact angle by water was measured at 25°C in air.

^f Glass-transition temperature determined by DSC at a scan rate of 10K/min under nitrogen.

^g A 10% weight-loss temperature observed by TG at a heating rate of 10K/min in air.

^h Residual weight at 500°C.

ⁱ Determined by TMA at a scan rate of 10K/min under nitrogen.

同様にして合成された非晶性コポリホルマール (ビスフェノールAF/ビスフェノールA=100/0、75/25、50/50、25/75、0/100) では、PFIP基を導入することによって溶解性が著しく向上し、フッ素を含まないビスフェノールAポリホルマールは塩素化炭化水素、THF、HMPA、NMP以外に完全に溶解しないが、フッ素を含むものはいずれもアセトン、酢酸エチル、芳香族炭化水素、*m*-クレゾール、非プロトン性極性溶媒などの広範な有機溶媒にも可溶となる (Table 3)。

Table 3 Solubility of Bisphenol AF- and/or Bisphenol A-Based Homopolyformals and Copolyformals^a

Solvent	Unit ratio of bisphenol AF/bisphenol A				
	100:0	75:25	52:48	28:72	0/100
Acetone	++	++	++	++	-
Ethyl acetate	++	++	++	++	-
Benzene	++	++	++	++	+
Toluene	++	++	++	++	+
Dichloromethane	++	++	++	++	++
Chloroform	++	++	++	++	++
<i>m</i> -Cresol	++	++	++	++	-
THF	++	++	++	++	++
DMAc	++	++	++	++	+
DMF	++	++	++	++	-
HMPA	++	++	++	++	++
NMP	++	++	++	++	++
Conc. sulfuric acid	-	+	+	+	++ ^b

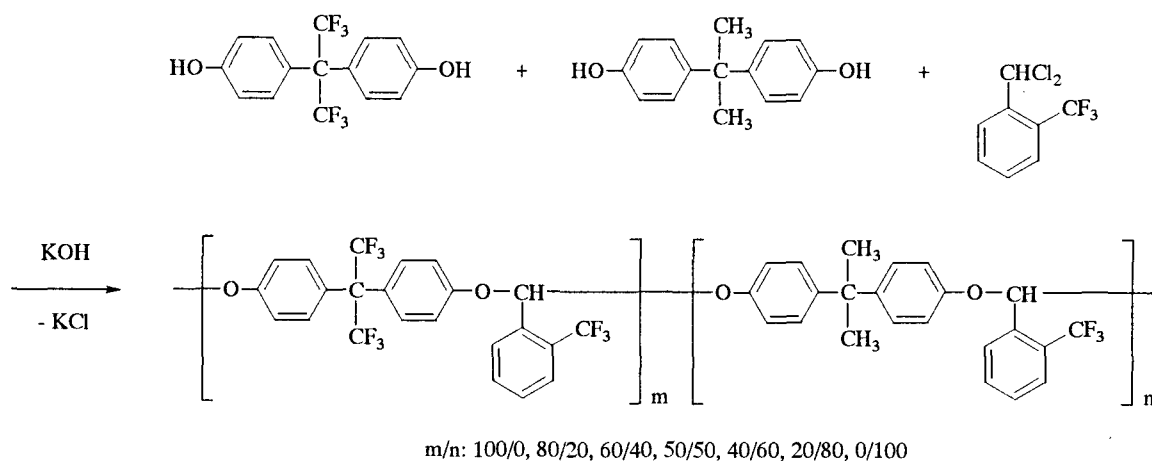
^a Solubility: ++ soluble at room temperature; + partially soluble; - insoluble.

^b Decomposition.

また、PFIP基を導入することによって水に対する平衡接触角が増加したことから、表面エネルギーが低下したことも確認された (Table 2)。ガラス転移温度および空気中での10%重量減少温度は、ビスフェノールAFの組成が増加するに従い著しくしかも単調に増加した (Table 2)。しかも、フィルムの機械的性質にはフッ素を導入したことに基づく影響がほとんど認められず、ビスフェノールAFポリホルマールのフィルムでも引っ張り強度/破断伸び/引っ張り弾性率は38 MPa/3%/1.5 GPaと良好なフィルム性能を示した。ビスフェノールAFポリホルマールの誘電率 (1 MHz、22°C、RH=60%) は2.88と小さな値を示した。

4. 含フッ素ポリアセタール³

有機ポリマーは電子分野で幅広く使用されているが、プリント版やLSI用層間絶縁膜材料には誘電率が小さく、且つ安定な物性値を維持するために吸水率が小さいことが必須である。また、その製造プロセスに於いては、低温加工できることや環境に優しい溶媒の使用が求められ、従来の高沸点溶媒から低沸点溶媒への移行が強く望まれている。同時に、電子回路配線を被覆する際良好な段差被覆性を得るためにはワニスの樹脂濃度が高いことが好ましいので、樹脂自体が溶剤に高い溶解性を示すことも望まれている。低誘電率化の試みとして、脂環式ポリイミドの合成やポリイミド構造中へフッ素を導入することが検討されているが、ポリイミドではその構造上カルボニル基を有するため、十分な低誘電率化を実現できていない。そこでポリマーの主鎖および側鎖から高極性基を排除し、より高いフッ素含量を持ったポリマーを得ることを目的に、活性メチレン化合物に2-(トリフルオロメチル)ベンザルクロリド (OTF) を選び、ビスフェノールAFおよび/またはビスフェノールAとの反応により主鎖、側鎖にトリフルオロメチル基を有する含フッ素ポリアセタールの合成を検討した。



予備実験の結果を参考に、ビスフェノールとOTFの仕込み組成比 (モル比) を3:4と一定にし、水酸化カリウムと18-クラウン 6-エーテル (18-C-6) の共存下、NMP中、100°Cで反応を行い、ビスフェノールAF/ビスフェノールA=100/0、80/20、60/40、50/50、40/60、20/80、0/100の含フッ素ポリアセタールを合成した (Table 4)。

Table 4 Preparation and Thermal Properties of Bisphenol AF- and/or Bisphenol A-Based Homopolyacetals and Copolyacetals^a

Feed ratio: bisphenol AF/ bisphenol A	Yield ^b %	η_{red} ^c dL/g	T_g ^d °C	DTs ^e °C	DT ₁₀ ^f °C	RW ^g %
100/0	86	0.58	131	346	352	58
80/20	87	0.63	131	345	353	57
60/40	88	0.50	127	333	342	57
50/50	88	0.43	131	328	334	58
40/60	89	0.87	131	322	330	60
20/80	88	0.97	127	320	329	60
0/100	91	0.71	127	302	316	66

^a Polymerization was carried out with the bisphenols (7.5 mmol) and OTF (10 mmol) in NMP (5 mL) in the presence of potassium hydroxide (20 mmol) and 18-C-6 (0.75 mmol) at 100°C for 3 h.

^b The yield was calculated on the basis of the theoretical structure.

^c Reduced viscosity was measured at a polymer concentration of 0.5 g/dL in NMP at 30°C.

^d Glass-transition temperature determined by DSC at a scan rate of 10K/min under nitrogen.

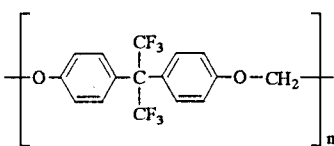
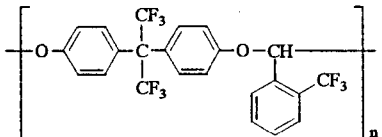
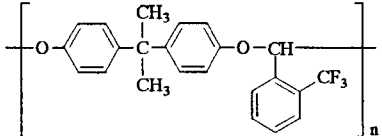
^e A 5% weight-loss temperature observed by TG at a heating rate of 10K/min under nitrogen.

^f A 10% weight-loss temperature.

^g Residual weight at 500°C.

その結果、ビスフェノールの組成に拘わらず還元粘度が0.43-0.97 dL/gといずれも高分子量のポリアセタールが高収率で得られた。これらのポリマーはいずれも非晶性で、非プロトン性極性溶媒、芳香族炭化水素、塩素化炭化水素、酢酸エチル、THFなどの極めて広範な有機溶媒に高濃度で溶解し、無色透明で強靱なフィルムを与えた。ガラス転移温度にはフッ素含量の違いに基づく明確な差は認められなかったが、窒素下での5%および10%重量減少温度はビスフェノールAFの組成が増加するに従い著

Table 5 Dielectric Constant of Bisphenol AF- and Bisphenol A-Based Homopolyacetals and the Reference Bisphenol AF-Based Homopolyformal

Polymer	ϵ'^a
	2.88
	2.43
	2.68

^a Dielectric constant at 1 MHz measured by a bridge method at 22°C.

しくしかも単調に増加した (Table 4)。代表的なポリアセタール (ビスフェノールAF/ビスフェノールA=100/0、50/50、0/100) のフィルムの機械的性質は、その順に35 MPa/2%/2.2 GPa、39 MPa/2%/2.4 GPa、31 MPa/2%/2.2 GPaといずれも優れたフィルム強度を示した。ビスフェノールAFおよびビスフェノールAポリアセタールの誘電率はその順に2.43と2.68であり、先のビスフェノールAポリホルマールの2.88と比べて一層小さな値を持つことが明らかとなった (Table 5)。このことは、主鎖へPFIP基を導入するより側鎖ヘトリフルオロメチル基を導入した方が誘電率の低下に一層有効であることを示唆している。

5. 結論

芳香族縮合系ポリマーにPFIP基を導入すると、次の理由で一般に次の各特性が発現する。

1. 結晶性：フッ素原子は水素原子に比べて嵩高く、分子間凝集力が小さいので、低下する。
2. 溶解性：分極率が低くなり、分子間凝集エネルギーが小さくなるため、向上する。
3. 濡れと撥水性：分子間凝集エネルギーが小さく、空気/ポリマー界面の分子間力が小さく、表面自由エネルギーが小さくなるため、濡れ難くなり、撥水性は増加する。
4. ガラス転移温度：フッ素原子は水素原子に比べて嵩高いので、分子の自由回転が阻害されるものは上がり、その効果の影響を受けないものでは分子間の凝集力が小さくなるので、下がる。両者の兼ね合いで上がったり、下がったりする。
5. 熱安定性：C-F結合の結合エネルギーはC-H結合の結合エネルギーよりも大きい (ブロック効果)、フッ素原子の強い電気陰性度のため (極性効果)、分解機構に依存し、高くなったり、低くなったりする。
6. 屈折率：フッ素原子あるいはC-F結合の分極率が低いため、低くなる。
7. 機械的性質：分子間の凝集エネルギーが小さくなるため、初期弾性率、引っ張り強さは低下する。
8. 誘電率：フッ素原子あるいはC-F結合の分極率が低いため、低下する。

6. おわりに

以上のように、1990年以降当研究室で報告した芳香族縮合系含フッ素ポリマーのうち、ビスフェノールAFから誘導されるポリマーに焦点を絞って紹介してきた。これらの例にも見られるように、フッ素の置換体と非置換体との間には、おおよそそのフッ素含量に依存してかなり異なった物理的・化学的挙動の違いが見られ、成形加工性 (溶解性)、低表面特性、耐熱性、低誘電率の点ではフッ素置換体の方が顕著に勝る。さらに、芳香族縮合系含フッ素ポリマーは、従来のオレフィン系含フッ素ポリマーに見られない透明な膜形成能や優れた機械強度を持つことも分かる。特異な反応性を有するものの、フッ素化学の発達とともに今後多種多様な含フッ素モノマーの入手が一層容易となることが予想される。それらの組合せの自在を考え併せたとき、コストパフォーマンスに見合う新しい高性能を持った縮合系含フッ素ポリマーの出現が期待される。なお、ここで紹介できなかったポリマーについては別稿⁴⁻⁷を参照されたい。

参考

1. Y. Saegusa, M. Kuriki, S. Nakamura, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **28**, 3327 (1990).
2. Y. Saegusa, M. Kuriki, A. Kawai, and S. Nakamura, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **32**, 57 (1994).
3. Y. Saegusa and T. Sakai, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **38**, 1873 (2000).
4. Y. Saegusa, A. Kojima, and S. Nakamura, *Makromol. Chem.*, **194**, 777 (1993).
5. Y. Saegusa, M. Kuriki, and S. Nakamura, *Macromol. Chem. Phys.*, **195**, 1877 (1994).
6. Y. Saegusa, M. Horikiri, and S. Nakamura, *Macromol. Chem. Phys.*, **198**, 619 (1997).
7. Y. Saegusa, M. Horikiri, D. Sakai, and S. Nakamura, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **36**, 429 (1998).