

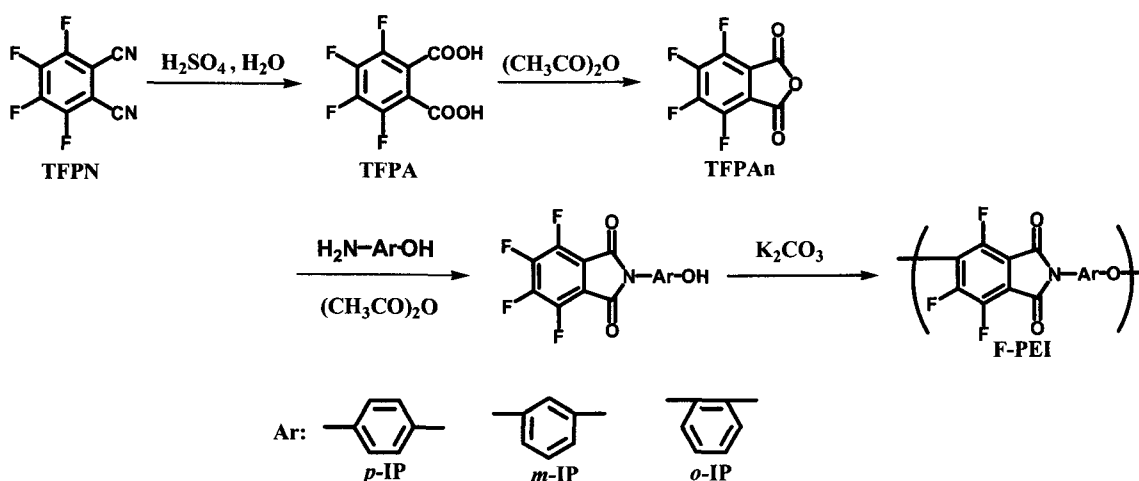
フッ素含有自己縮合型ポリエーテルイミドの合成と特性評価

岡山大学大学院環境学研究科 ○正木俊輔・山崎慎一・木村邦生

ABSTRACT: Novel fluorine-containing poly(arylether imide)s (F-PEIs) were synthesized by nucleophilic aromatic substitution reaction of three self-condensation type monomers derived from 2,3,4,5-tetrafluorophthalonitrile(TFPN). The polymerizations were carried out at 50°C in 1-methyl-2-pyrrolidinone (NMP) to avoid cross-linking. The obtained F-PEIs showed excellent solubility and good thermal stability. The values of Tg of the obtained F-PEIs range from 218 to 239°C. Temperature of 10% weight loss in nitrogen atmosphere ranges from 554 to 607°C. Water contact angle was measured on the surface of the cast polymer made from F-PEI(*p*-IP). The contact angle was 90.8° due to the existence of fluorine atoms.

1. 緒言

剛直性高分子である芳香族ポリイミドは、高い熱的安定性や機械的強靱さなどにより航空宇宙産業やエレクトロニクス分野で幅広く使われてきた¹⁾。しかしながら、芳香族ポリイミドは剛直な主鎖構造ゆえに不溶不融である。そのため、ポリイミドの加工法として、前駆体であるポリアミド酸を経由した二段合成法が代表的である。しかし、この方法は、脱水イミド化に高温での熱処理が必要であること、水の飛散によりフィルムなどの均質性が低下すること、また、ポリアミド酸が溶液状態で保存安定性が悪いことなどが問題点として挙げられる²⁾。この問題を解決するために、溶媒可溶型の芳香族ポリイミドが希求されている。溶媒可溶型芳香族ポリマーを開発するアプローチとして、ポリマー骨格中にフッ素原子を導入する方法が挙げられる。さらにポリマー骨格へのフッ素の導入は、溶解性の向上に加え、熱安定性の向上、透明性の向上、吸水率の低下などをもたらすことが報告されている³⁾。



Scheme Synthesis procedure of F-PEIs

我々はこれまでに、工業的に入手可能な 2,3,4,5,6-pentafluorobenzoic acid を出発原料とし、2,3-5,6-tetrafluoro-1,4-phenylene 骨格を有する新しいフッ素含有ポリエーテルケトン⁴⁾、ポリエーテルアミド⁵⁾、ならびにポリエーテルオキサジアゾール⁶⁾の合成に成功した。これらのポリマーは主鎖にフッ素原子を有するために可溶性を示し、更には透明性、撥水性、耐熱性等の特性が向上した。そこで、ポリイミドにおいてもフッ素原子を導入することで特性の向上に加え可溶性を付与できると考えられる。

本研究では、2,3,4,5-tetrafluorophthalonitrile (TFPN) を出発原料とし、芳香族求核置換反応により、フッ素含有自己縮合型ポリエーテルイミド(F-PEI)を合成し、その特性評価を行った。

2. 実験

(1)モノマー合成：TFPN を濃硫酸中で加熱することで 2,3,4,5-tetrafluorophthalic acid (TFPA) を合成した。その後、無水酢酸を用いて脱水閉環反応を行い、2,3,4,5-tetrafluorophthalic anhydride (TFPAn) を合成した。*p*-aminophenol (1.48g, 13.6mmol) を溶かした DMF 溶液に TFPAn (3.00g, 13.6mmol) を加え、25°C で 2 時間反応させアミド酸を合成した後、無水酢酸 (1.3ml, 13.6mmol) を加えて 120°C で 3 時間反応させた⁷⁾。反応溶液を冷水に投入し、析出した固体をろ別した。その後、メタノールで再結晶を行い *N*-(4-hydroxyphenyl)-2,3,4,5-fluorophthalimide (*p*-IP) を合成した。他のモノマーについても同様に合成した。

(2)ポリマー合成：10ml フラスコに *p*-IP (0.30g, 0.96mmol)、炭酸カリウム(0.067g, 0.48mmol)、*N*-methylpyrrolidinon (NMP) (1.2ml)、ならびにトルエン (3ml) を入れ、120°C で 1 時間共沸脱水を行い、*p*-IP のカリウム塩を合成した。減圧下、室温でトルエンを除去後、50°C のオイルバスにつけ、所定の時間重合した。重合終了後、反応溶液を 5%酢酸水溶液に投入して沈殿したポリマーをろ別、洗浄し、50°C で一晩減圧乾燥を行った。他のポリマーについても同様に合成した。

3. 結果と考察

(1)モノマー合成：TFPAn と 3 種の aminophenol から *p*-IP、*m*-IP ならびに *o*-IP をそれぞれトータル収率 51.8、45.6、ならびに 23.4%で合成した。合成した 3 種のモノマーは、IR、¹H-NMR、¹⁹F-NMR、ならびに元素分析により構造確認を行った。DSC で測定した融点は *p*-IP が 282°C、*m*-IP が 234°C、*o*-IP が 255°C であった。

(2)ポリマー合成：*p*-IP では、フッ素原子と結合した 4 つの炭素が親電子的でありフェノキシドによる芳香族求核置換反応を起こす可能性がある。うち二箇所では反応が進行すると架橋構造が導入され、溶媒に不溶なゲルが生成する。分岐のない直線状高分子を得るには一箇所のみで選択的に反応を進行させる必要がある。立体的要因を考慮するとカルボニル基に対して *meta* 位で優先的に重合反応を進行させる必要がある。そこで、重合温度と重合時間について検討を行った。結果を Table 1 に示す。80°C で重合を行うと、重合開始 15 分後で架橋反応が進行し、生成物は *N,N*-dimethylacetamide (DMAc) に全く不溶となった。架橋反応を抑制するために 50°C で重合した結果、7 時間までは DMAc に可溶性ポリマーが得られた。8 時間後では架橋反応が進行し、DMAc に全く不溶となった。¹⁹F-NMR 測定を行ったところ、-131.5ppm、-133.7ppm および-138.7ppm の三本の

ピーク以外に強度は低い複数のピークがみられた。これは、カルボニル基に対して *meta* 位だけでなく *ortho* 位においても反応が進行し、*meta* 位でつながった一置換直線構造、同様に *ortho* 位でつながった一置換直線構造、*meta* 位と *ortho* 位でつながった二置換分岐構造が混在しているためと考えられる。IR 分析より 1780cm^{-1} および 1730cm^{-1} にイミドカルボニルの伸縮振動と 1395cm^{-1} に C-N 伸縮振動がみられること、また、 1210cm^{-1} にエーテルの伸縮振動がみられることからイミド環が開裂することなく重合が進行していることがわかった。他のモノマーを用いた場合でも同様に 50°C で重合を行ったところ、*m*-IP では低粘度ではあるがポリマーが生成した。これに対して、*o*-IP ではポリマーは得られなかった。*o*-IP の構造が立体的な嵩高さ、ならびにカルボニル酸素とヒドロキシル基との間の分子内水素結合が関与していると推察される。更には、*o*-IP が屈曲した分子形態であり、環状オリゴマーを形成している可能性も考えられる。比較としてフッ素を含有していないポリエーテルイミドである PEI(*p*-IP)の合成もおこなった。最初に F-PEI と同様に 50°C で重合をおこなったが反応は全く進行せず、通常芳香族求核置換反応に必要な 180°C という高温が必要であった。このことから、高度にフッ素で置換された *p*-IP の芳香族求電子置換反応は、カルボニル基に加えて置換フッ素原子の電子求引性効果により、炭素の親電子性が強められており、 50°C という低温で重合が進行することがわかった。

Table 1 Results of polymerization

Polymer code	Polymerization condition		Yield (%)	$\eta_{\text{sp}}/c^{\text{a}}$ (dL/c)
	Temp. ($^\circ\text{C}$)	Time (h)		
F-PEI(<i>p</i> -IP)	80	0.25	gelation	— ^{b)}
	50	7	84.9	1.56
	50	8	gelation	—
F-PEI(<i>m</i> -IP)	50	24	70.7	0.11
F-PEI(<i>o</i> -IP)	50	24	Not polymerized	—
PEI(<i>p</i> -IP)	50	20	Not polymerized	—
	180	20	85.1	0.10^{c}

a) Reduced viscosities were measured in DMAc at a concentration of 0.5g/dL and 25°C . b) Not measured. c) Reduced viscosity was measured in H_2SO_4 at a concentration of 0.5g/dL and 25°C .

(3)特性評価

合成した F-PEI のキャラクタリゼーションを行った。結果を Table 2 に示す。DSC を測定したところ、F-PEI は融点を示さず非晶性高分子であった。また、そのガラス転移点は F-PEI(*p*-IP)で 218°C 、F-PEI(*m*-IP)で 238°C といずれも高い値を示した。TGA で評価した耐熱性は、フッ素を含有していない PEI(*p*-IP)と比べても同等またはそれ以上の値を示しており、芳香族高分子として優れた耐熱性を保持していることが分かった。

フィルム形成能のある F-PEI(*p*-IP)から溶媒キャスト法によりフィルムを作製し、水との接触角を測定した。F-PEI(*p*-IP)フィルムの接触角は 90° 以上の値を示し、良好な撥水性を有していることが分かった。得られたポリマーの溶解性試験をおこなった。結果を Table 3 に示す。フッ素を含有していない PEI(*p*-IP)は濃硫酸にしか溶解しないのに対し、F-PEI は NMP、DMAc などの非プロトン性極性溶媒に加え、揮発性溶媒である THF にも良好な可溶性を示した。

Table 2 Characterization of polymers

Polymer code	T _g ^{a)} (°C)	TGA ^{b)}			Water contact angle (degree)
		5% weight loss (°C)	10% weight loss (°C)	Char yield ^{c)} (%)	
F-PEI(<i>p</i> -IP)	218	526	607	91.1	90.8
F-PEI(<i>m</i> -IP)	239	413	544	82.0	— ^{e)}
PEI(<i>p</i> -IP)	— ^{d)}	490	590	88.7	—

a) T_g was measured by DSC with a heating rate of 20°C/min. b) TGA was performed with heating rate of 20°C/min. c) Char yield at 600°C in N₂. d) Not obtained. e) Not measured.

Table 3 Solubility of polymers^{a)}

Polymer code	Solvent ^{b)}							
	H ₂ SO ₄	NMP	DMAc	DMSO	DMF	THF	CHCl ₃	Toluene
F-PEI(<i>p</i> -IP)	+	+	+	+	+	+	—	—
F-PEI(<i>m</i> -IP)	+	+	+	+	+	+	—	—
PEI(<i>p</i> -IP)	+	—	—	—	—	—	—	—

a) Solubility test was carried out at 25°C. b) +:Soluble —:Insoluble

4. 結論

芳香族求核置換反応により、50°C でフッ素含有自己縮合型ポリエーテルイミド (F-PEI)を合成することができた。合成した F-PEI は優れた溶解性、耐熱性、撥水性を示した。

5. 謝辞

テトラフルオロフタロニトリルは日本触媒株式会社から提供して頂いた。ここに衷心から感謝申し上げます。

6. 参考文献

- 1) Tai-shung Chung, Jiangqing Pan, Song Lin Liu, Sanjoy Mullick and Rohit H. Vora, *Advanced Functional Molecules and Polymers, Chapter 5*, the Gordon and Breach Science Publishers, Langhorne, PA, 2001
- 2) K. L. Mittal, ed. , *Polyimides: Synthesis, Characterization and Applications, Vol. 1*, Plenum, New York, 1984
- 3) G. Hougham, P. E. Cassidy, K. Johns and T. Davidson, eds. , *Fluoropolymers 2: Properties*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 1999
- 4) Kunio Kimura, Yumi Tabuchi, Yuhiko Yamashita, Patrick E. Cassidy, John W. Fitch and Yasunori Okumura, *Polymer for Advanced Technology*, 11, 757-765, 2000
- 5) 木村邦生, 田中健, 佐藤奈津子, 山下祐彦, 第 53 回 高分子学会年次大会 *Polymer Preprints, Japan*, 53(1), 531, 2004
- 6) 木村邦生, 佐藤奈津子, 正木俊輔, 山崎慎一, 第 54 回 高分子学会年次大会 *Polymer Preprints, Japan*, 54(1), 287, 2005
- 7) Hans R. Kricheldorf, Gert Schwarz, Thorsten Adebahr, and David J. Wilson, *Macromolecules* 1993, 26, 6622-6627