

## パーフルオロアルキル基を有する紫外線照射濡れ性制御ポリイミド

久留米高専・久留米高専専攻科 原江希・津田祐輔・松田貴暁

**Abstract:** The novel polyimides having perfluoroalkyl groups were synthesized and the polyimides were capable of film forming. The films of obtained polyimides on glass substrates were prepared and the surface wettability of these films was measured before and after UV light ( $\lambda$  max, 254 nm) irradiation. As a result, the initial contact angles of the novel perfluoroalkyl-containing polyimides increased ( $84^\circ \rightarrow 103^\circ$ ) in comparison with the non fluorine containing polyimide. As expected, the contact angle decreased by UV light irradiation. The change of the contact angle before and after UV irradiation was about  $60^\circ$  ( $40^\circ \rightarrow 60^\circ$ ).

## 1. 緒言

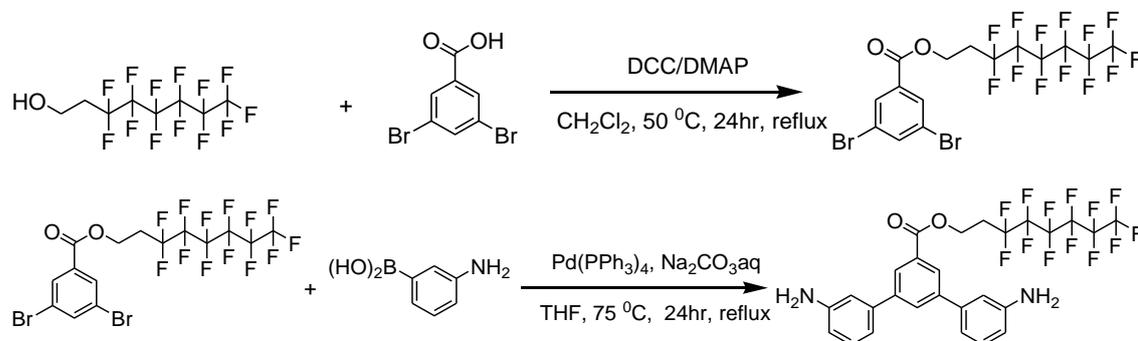
従来, 本研究室では長鎖アルキル基などの疎水性基を有するポリイミドを合成し, ポリイミド表面の紫外線照射による濡れ性制御を検討してきた.<sup>1)</sup> 今回, ポリイミド表面の撥水性をさらに向上させるためにパーフルオロアルキル基を有する2種のジアミンモノマー及びポリイミドを合成し, これらを新規に導入したポリイミドの紫外線照射による濡れ性制御を検討した.

## 2. 実験

## 2.1. ジアミンモノマー合成

## 2.1.1. Fluoro-Terphenyl-DA の合成

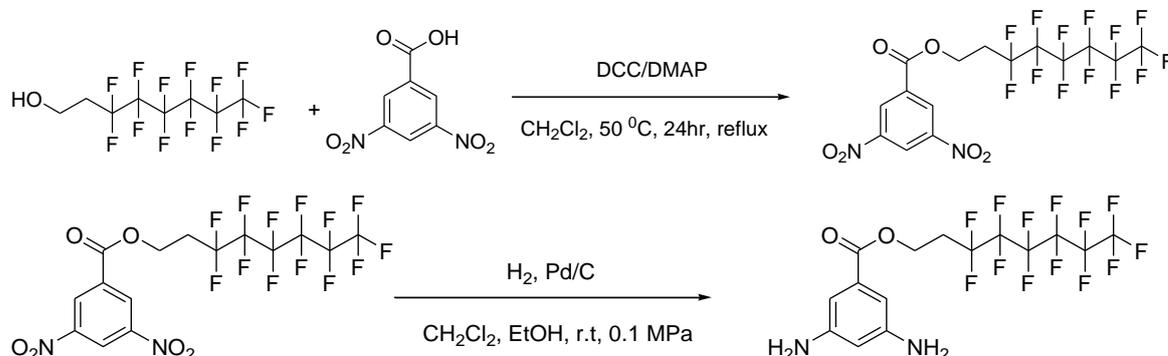
2-(パーフルオロヘキシル)エタノール及び3,5-ジブロモ安息香酸を出発原料としてDCC/DMAPによるエステル化, 鈴木カップリング反応を経て, Fluoro-Terphenyl-DAを合成した(Scheme 1).



Scheme 1. Fluoro-Terphenyl-DA の合成

### 2.1.2. Fluoro-DA の合成

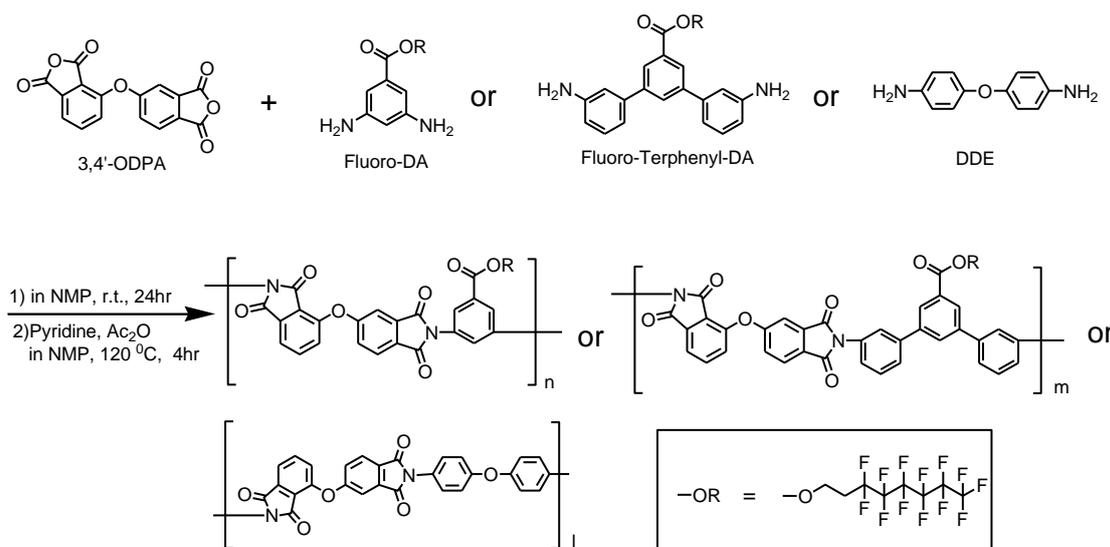
2-(パーフルオロヘキシル)エタノール及び 3,5-ジニトロ安息香酸を出発原料として DCC/DMAP によるエステル化, 水素化還元を経て, Fluoro-DA を合成した(Scheme 2).



Scheme 2. Fluoro-DA の合成

### 2.2. ポリイミド合成

合成した 2 種のジアミンモノマー, 汎用ジアミンである DDE (比較用) をそれぞれ 3,4'-ODPA と重縮合させ, 3 種のポリイミドを合成した(Scheme 3).



Scheme 3. パーフルオロアルキル基を有するポリイミドの合成

得られたポリイミドの基礎物性評価として, 分子量測定 (GPC), 10%重量減少温度測定 (Td<sub>10</sub>, TGA), ガラス転移温度測定 (T<sub>g</sub>, DSC) を行った. また, ドロップキャスト法により平滑なガラス基板上にポリイミドフィルムを作製し, エキシマ製 UV ランプ (λ<sub>max</sub>: 254 nm) を用い, 紫外線 (0, 2, 4, 6, 8 J/cm<sup>2</sup>) を照射した際の接触角変化を測定することで表面濡れ性変化について評価した.

### 3. 結果と考察

Table1 に基礎物性評価の結果を示した。

Table 1 General physical property of polyimides.

Polyimide	Molecular Weight <sup>a</sup>			Td <sub>10</sub> <sup>b</sup>		Tg <sup>c</sup>
	[g/mol]		[-]	[°C]		[°C]
	Mn	Mw	Mw/Mn	Air	N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
Fluoro-PI	2300	6800	3.0	338	340	256
Fluoro-Terphenyl-PI	N.A.	N.A.	N.A.	359	364	202
DDE-PI	37900	71700	1.9	542	520	N.D.

N.A. : Not Available , N.D. : Not Detected

a Determined by SEC in NMP containing 10 mM LiBr calibrated with a series of polystyrenes as a standard.

b 10% Weight loss temperature, measured by TGA at a heating rate of 10 °C/min.

c Measured by DSC at a heating rate of 20 °C /min in N2 on second heating.

Fluoro-PI は分子量が低い、成膜可能で溶解性、耐熱性が良好であった。Fluoro-Terphenyl-PI は分子量測定未達であるが、成膜可能であったため適切な分子量を持つことが推測された。作製したフィルムの紫外線による接触角変化について測定した結果 (Figure 1) , パーフルオロアルキル基含有ポリイミドである Fluoro-PI, Fluoro-Terphenyl-PI の初期接触角はこれまでに本研究室で合成された長鎖アルキル基含有ポリイミドの 12G1-PI (Figure 2) の初期接触角と比較すると、ともに 10° 程高い値となった。単環系の Fluoro-PI と三環系の Fluoro-Terphenyl-PI では Fluoro-PI の方がポリマー1 ユニット当たりのパーフルオロアルキル基の密度が大きいため初期接触角が高くなったと考えられる。紫外線照射前後では、パーフルオロアルキル基含有ポリイミド 2 種は約 50° から 60° の疎水性から親水性への変化があった。Fluoro-Terphenyl-PI と Fluoro-PI の接触角変化を比較すると、Fluoro-Terphenyl-PI のほうが変化量が大きかった。これは、Fluoro-PI に比べ Fluoro-Terphenyl-PI の方が共役系が広く、紫外線のエネルギーをより吸収するためであると考えられる。また、光反応性を有するフェニルエステル結合を持たない DDE-PI についても約 40° の変化があった。このことにより、パーフルオロアルキル基含有ポリイミド 2 種はパーフルオロアルキル基の切断に加え、ポリイミド表面の光酸化 (Figure 3) <sup>1)</sup> が起こっていることが考えられ、DDE-PI はポリイミド表面の光酸化のみが起こっていると考えられる。また、この推測を ATR 測定による表面分析で水酸基の吸収の変化より検証した。

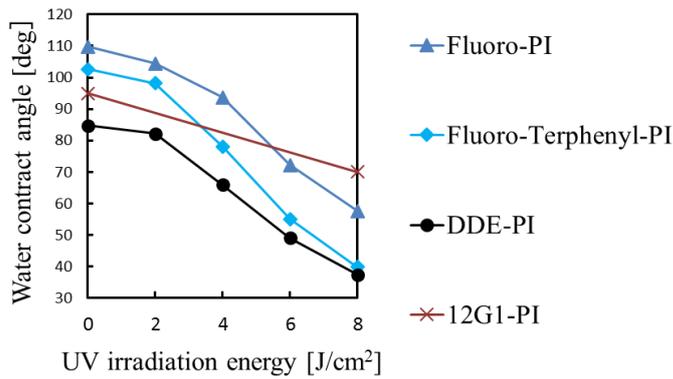


Figure 1. 接触角測定結果

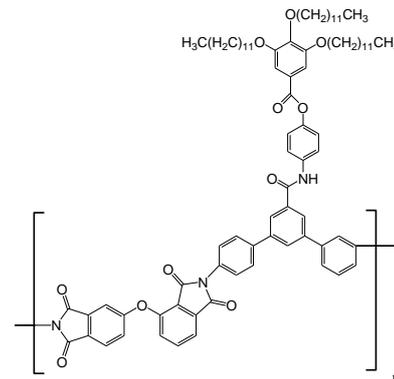


Figure 2. 12G1-PI

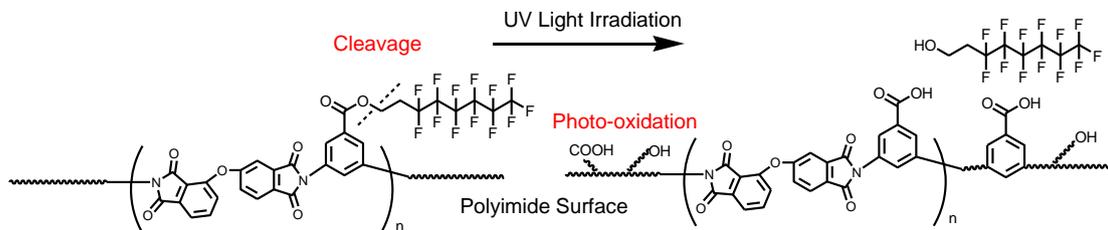


Figure 3. ポリイミド表面の光酸化

#### 4. 結言

パーフルオロアルキル基含有ジアミン及びポリマーの合成に成功した.合成したポリイミドについて物性評価を行ったところ,成膜可能であり十分な耐熱性を有することが判明した.

合成したポリイミドをフィルム化し,紫外線照射による接触角変化を測定したところ,パーフルオロアルキル基の導入により初期接触角の向上が確認でき,紫外線照射前後で疎水性から親水性への大きな変化を確認した. 単環系と三環系では,初期接触角は単環系の方が高く,紫外線照射前後での変化は三環系の方が大きかった. また,ATR 測定による表面分析を行ったところ,紫外線照射によるパーフルオロアルキル基の切断及びポリイミド表面の光酸化が起こっていることが分かり,接触角の変化はこの影響によるものだと結論づけられた.

#### 参考論文

- 1) 津田祐輔,「第5章 第5節 ポリイミドへの光照射による表面濡れ性制御とフレキシブルエレクトロニクスへの応用」, («プリンテッド・エレクトロニクスに向けた材料、プロセス技術の開発と最新事例», 技術情報協会), pp. 204-215, 2017.