

メタルフリーな新規含フッ素 ポリイミド合成法の開発

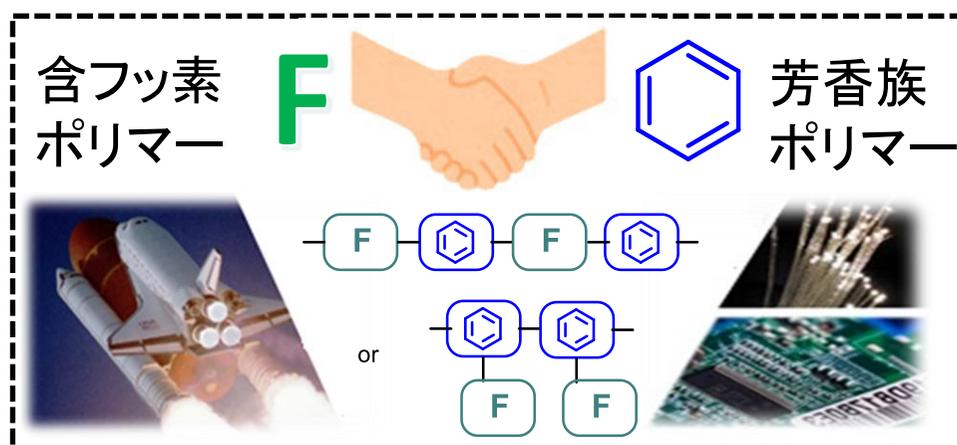
お茶の水女子大学 基幹研究院
教授 矢島 知子

2022年2月25日

背景

フッ素ポリマーと芳香族ポリマーのよさを共に生かした分子デザイン

含フッ素ポリマー
(PTFE, CTFE,
PVDF, FEP etc.)

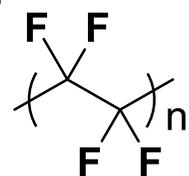


芳香族ポリマー
(PS, PEEK, PI,
PSF, PBI etc)

- 😊 化学安定性
- 😊 耐薬品性
- 😊 撥水・撥油性
- 😊 耐熱性
- 😊 耐候性
- 😊 低誘電率

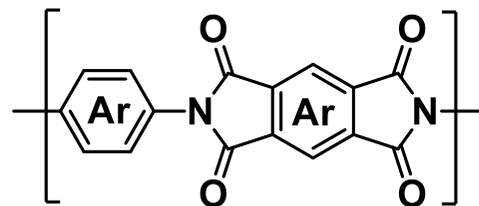
- 😊 物理的強靱性
- 😊 比較的安価
- 😊 耐熱性

今回



PTFE

×



PI (ポリイミド)

- 😞 物理的強靱性
- 😞 高価
- 😞 低溶解性
- 😞 低成形性

- 😞 化学的安定性
- 😞 高誘電率

含フッ素ポリイミド

通常のPI

- ・高い機械的強度
- ・高耐熱性
- ・溶剤不溶性



含フッ素PI

- + 透明性
- + 低誘電率
- + 熱可塑性
- + 可溶性



フルオロアルキルを導入

→ 新しい機能の付与

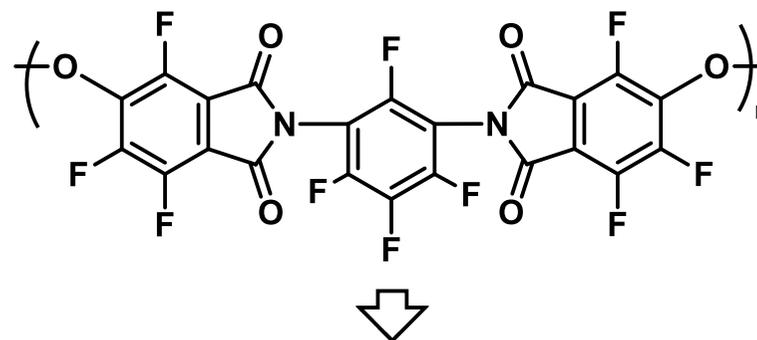
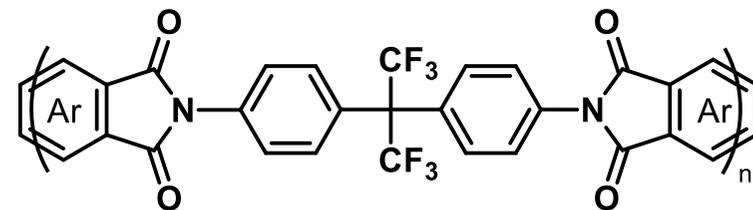
耐熱性 → 宇宙航空関連部材

透明性 → ディスプレイ・光デバイス

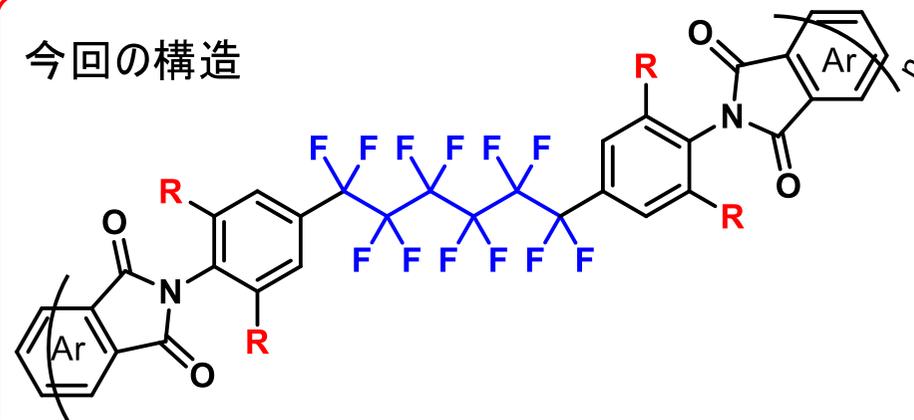
低誘電率 → 半導体用途

他 ガス分離膜・フレキシブル基盤等

これまでの構造



今回の構造



ペルフルオロアルキレン鎖を主鎖に有するポリイミド

従来技術とその問題点

含フッ素ポリイミドは日本を代表する化合物の一つであるが、

☆その構造バリエーションに限りがあり

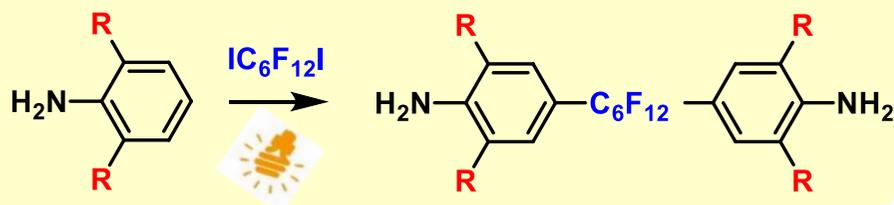
☆モノマーの合成工程から高価になる

等の問題があり、その開発研究は停滞

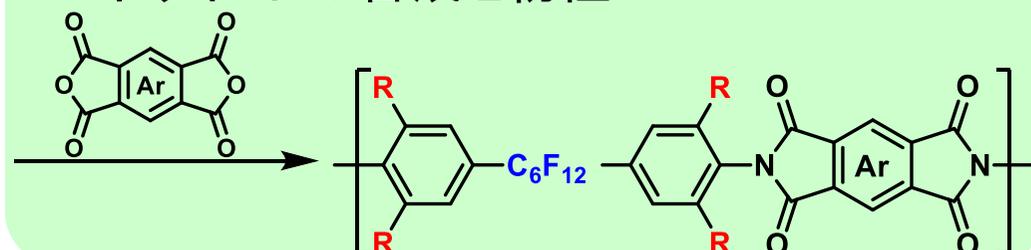
→今回、ペルフルオロアルキレン鎖を有する新しい構造のポリイミドを環境適応型の反応で合成することに成功。

→様々な構造バリエーションが可能に

光反応によるモノマーの合成

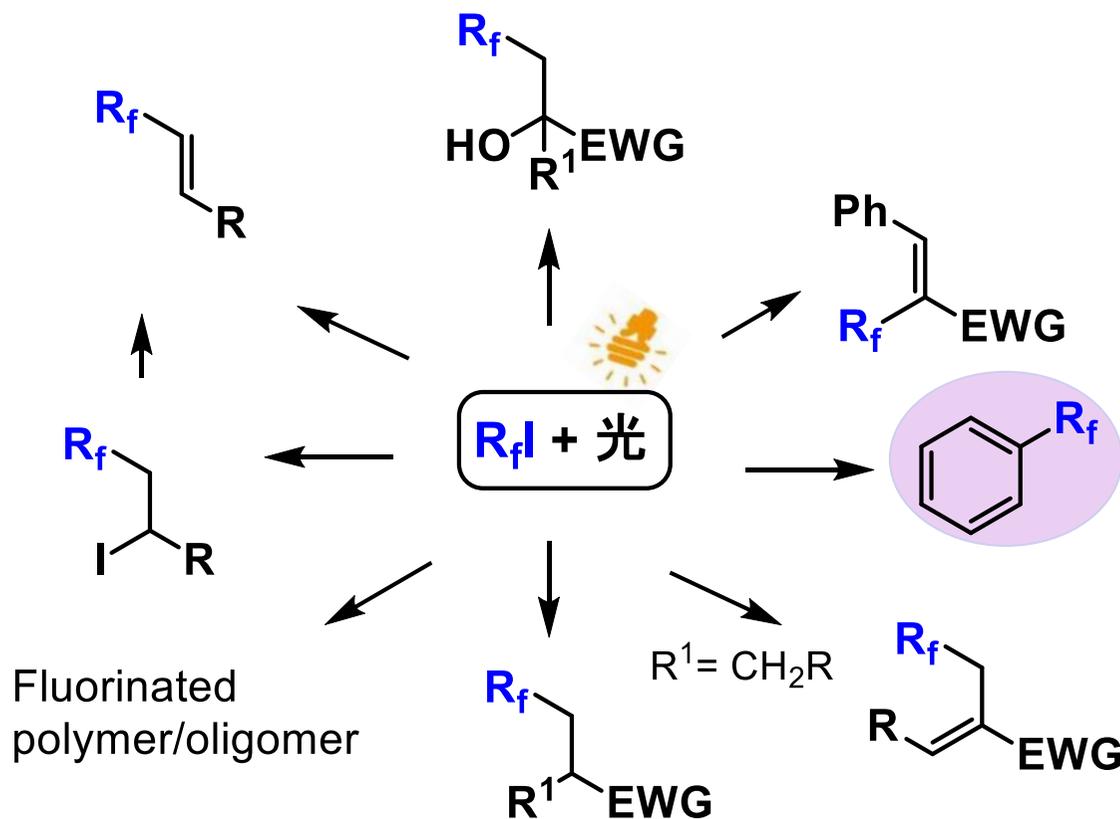


ポリイミドの合成と物性



研究背景

我々の研究室は、光反応を用いた有機化合物へのペルフルオロアルキルの導入反応の開発を行ってきており、これまでに様々な化合物の合成を可能としてきた。



R_f = perfluoroalkyl; EWG = ester, CN, NO_2 , acid, ketone etc.

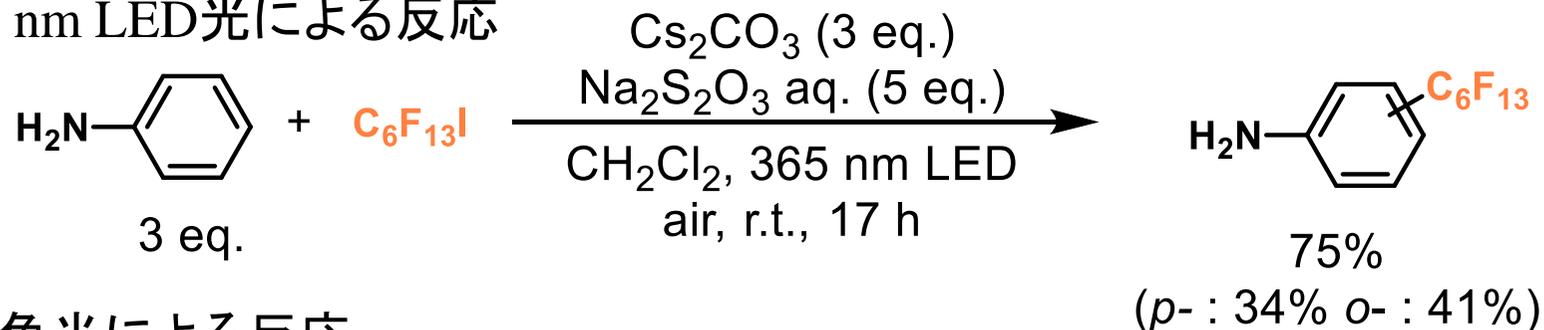
- 温和な光反応
- 遷移金属フリー
- 様々なヨウ化ペルフルオロアルキルに適用

芳香環にも反応
が進行する

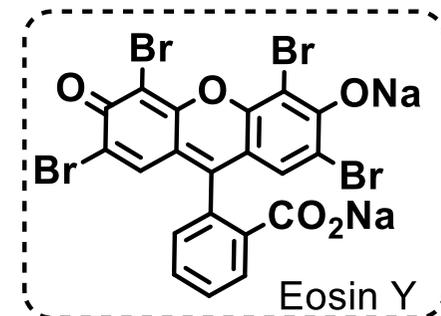
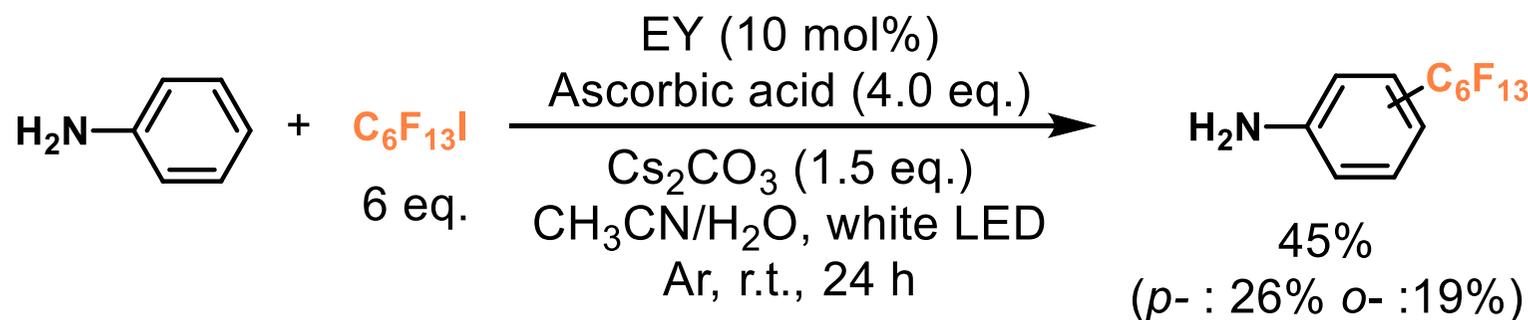
研究背景

☆アニリンへのペルフルオロアルキル化にも有効であることを確認

365 nm LED光による反応



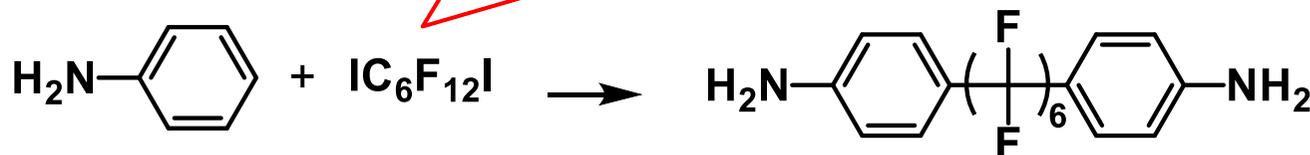
白色光による反応



→この反応を基にジアミンモノマーの合成が可能であると考えた

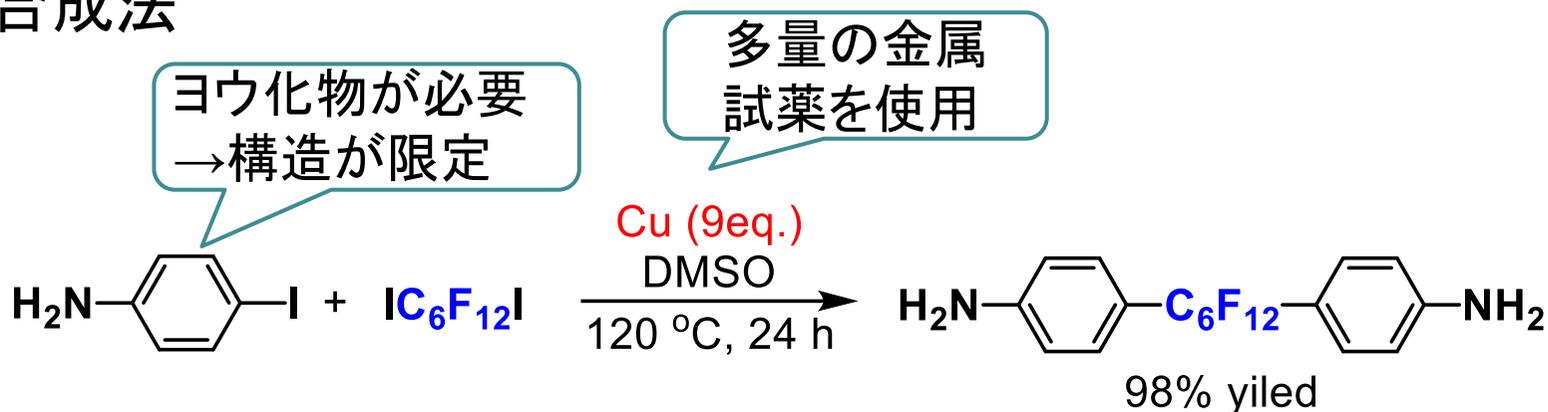
ニヨウ化物を用いることで
2分子のアニリンと反応

TFEとヨウ素から製造する比較的安価なフッ素源



新技術の特徴・従来技術との比較

これまでの合成法

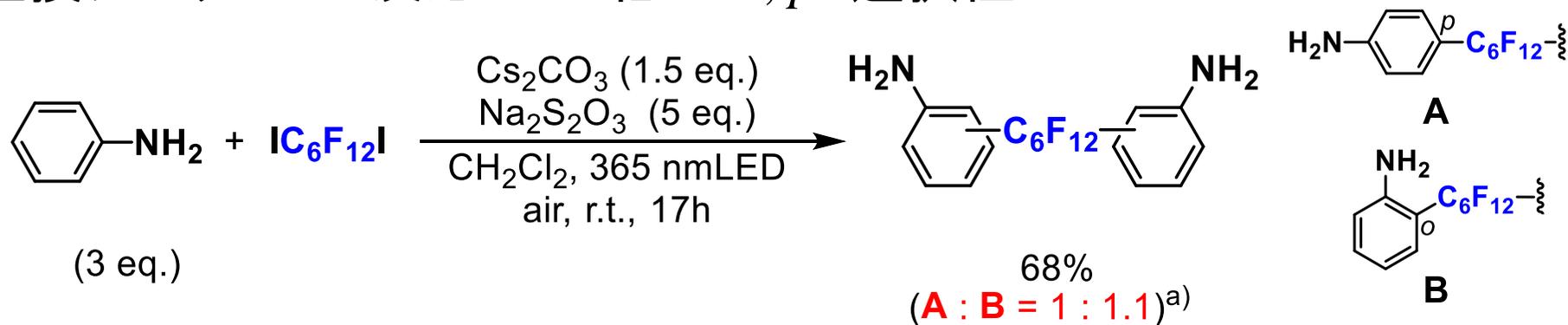


今回の合成法

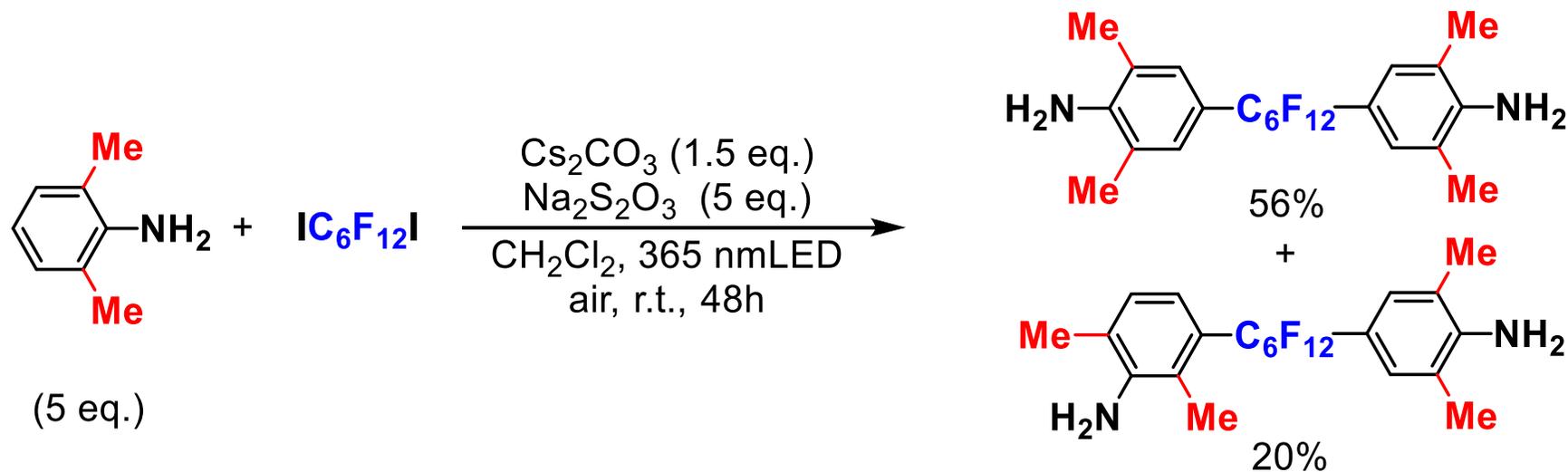


365 nm LED光を用いた反応

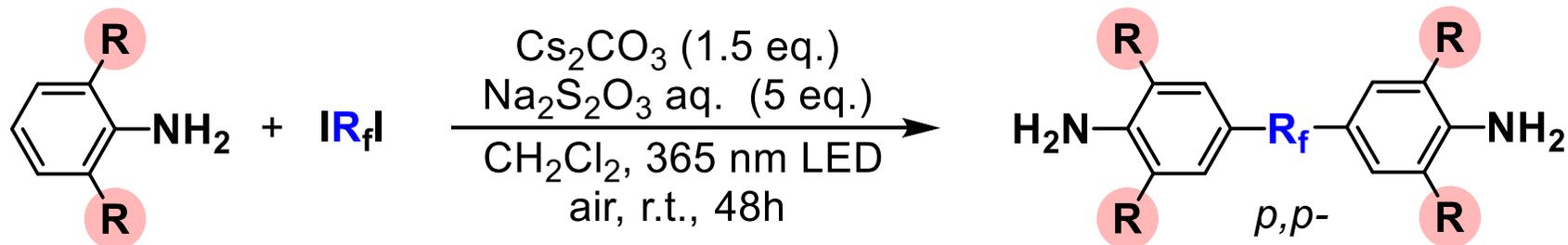
無置換アニリンとの反応 → 低い*o*-, *p*- 選択性



o-位に置換基を導入 → *m*-, *p*- 位に導入されるがカラムで分離可能



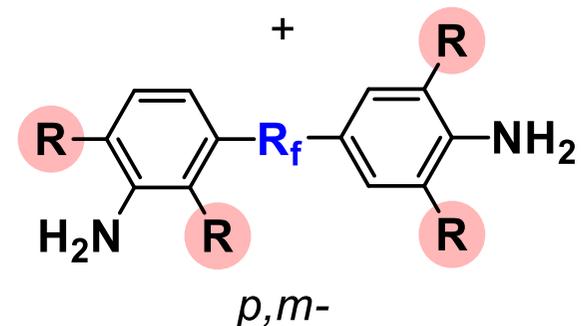
365 nm LED光を用いた反応



(5 eq.)

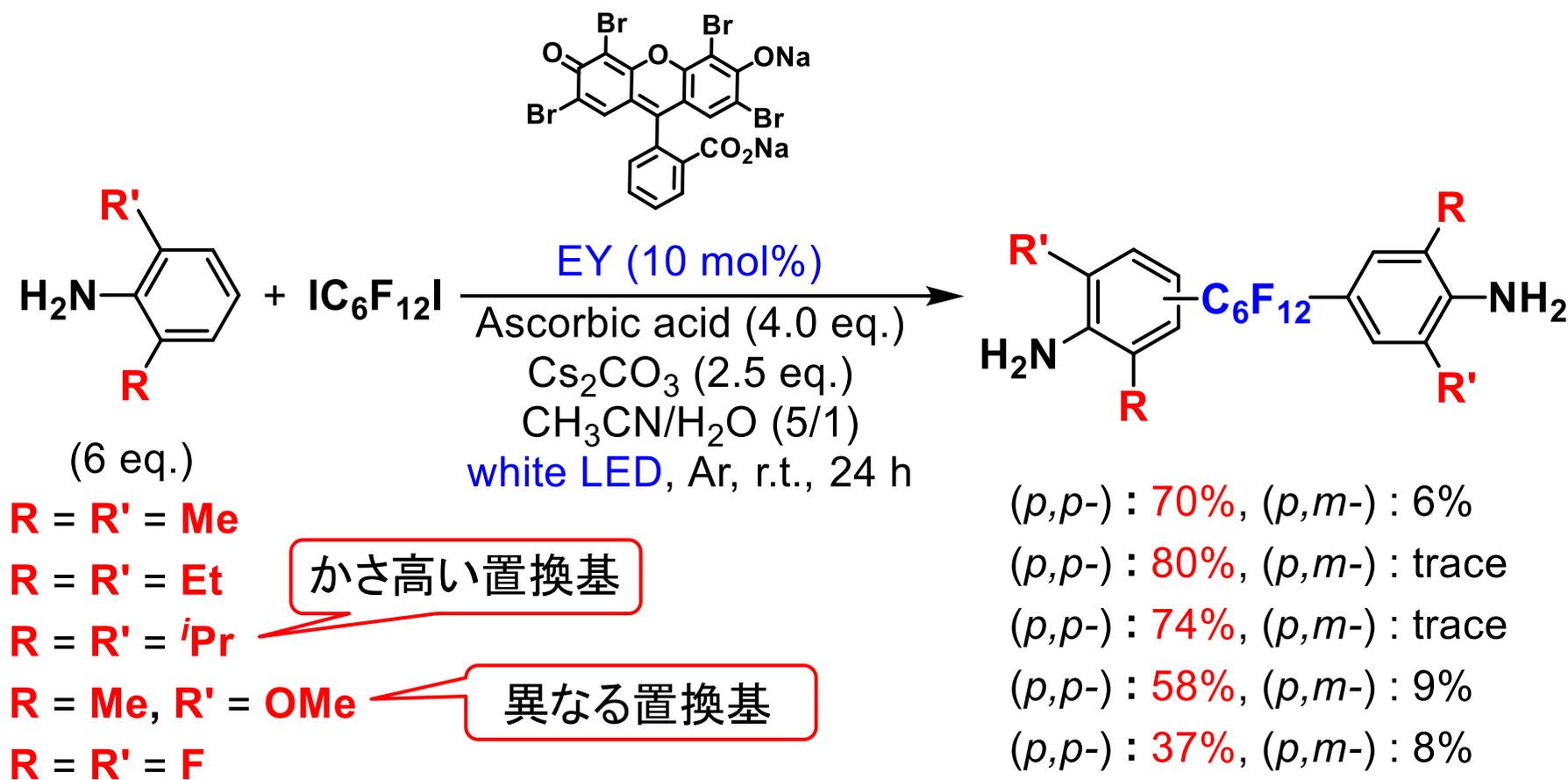
entry	R	IR _f I	yield	
			<i>p,p</i> -	<i>p,m</i> -
1	Me	IC ₆ F ₁₂ I	56%	20%
2	Et	IC ₆ F ₁₂ I	84%	trace
3	F	IC ₆ F ₁₂ I	42%	11%
4	Cl	IC ₆ F ₁₂ I	33%	33%

5	Me	IC ₈ F ₁₆ I	53%	17%
6	Et	IC ₈ F ₁₆ I	71%	5%



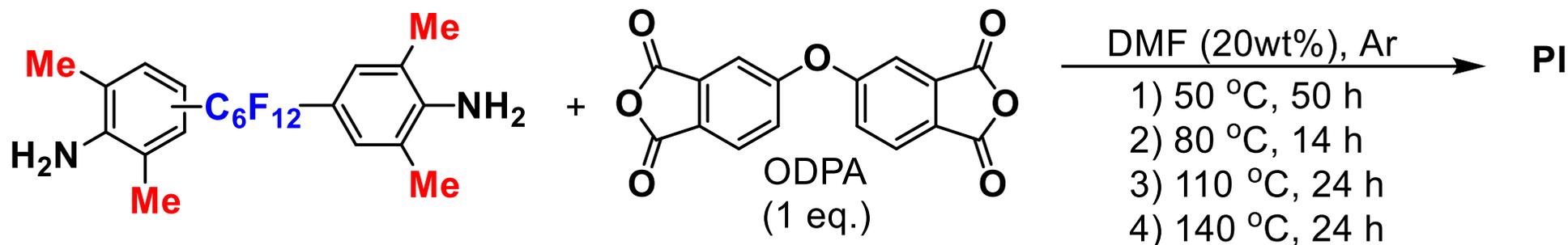
白色光を用いた反応

有機色素を用いた可視光反応 → *p*-位選択性が向上



⇒ フロー合成への適用を検討中

ポリイミドの合成

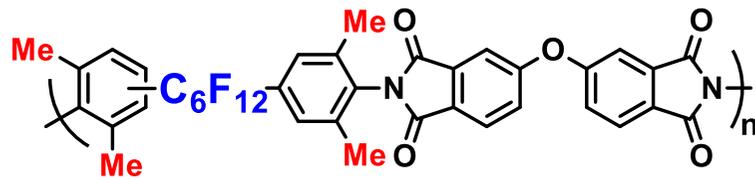


entry	diamine	PI	yield	$M_n^a)$	$M_w / M_n^a)$	$T_{d5}^b)$
1	(<i>p,p</i> -)		78%	1.3×10^4	2.45	461 °C
2	(<i>p,p</i> -: <i>p,m</i> -) =1:1		62%	8.4×10^3	1.93	451 °C
3	(<i>p,m</i> -)		56%	6.4×10^3	1.99	451 °C

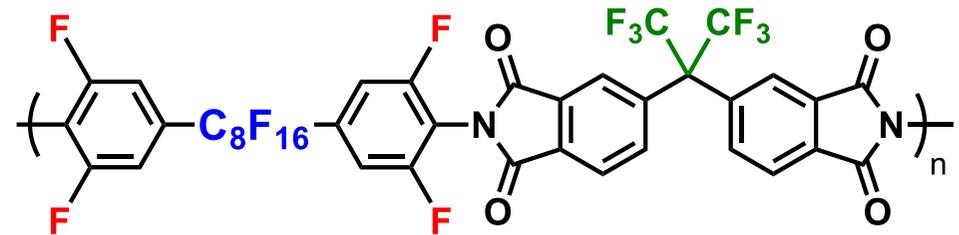
a) GPC in THF using PSt with UV detector. b) 5% weight loss temperatures by TGA in N₂ at a heating rate of 10 °C/min.

ポリイミドの合成

低誘電率に期待

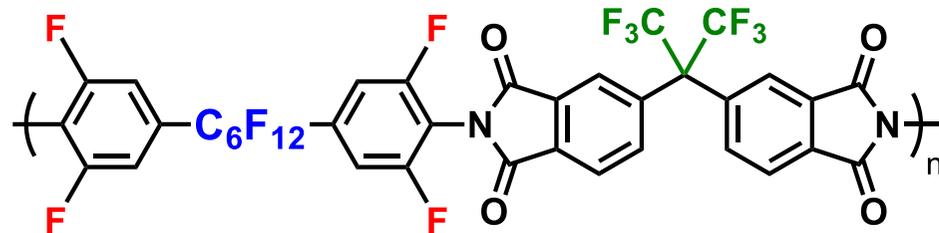


屈折率 1.52

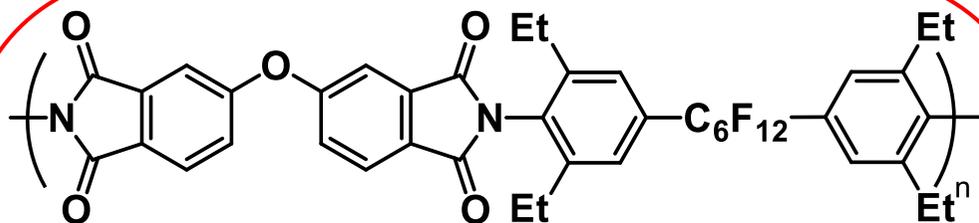


屈折率:測定予定

フッ素系溶媒に可溶

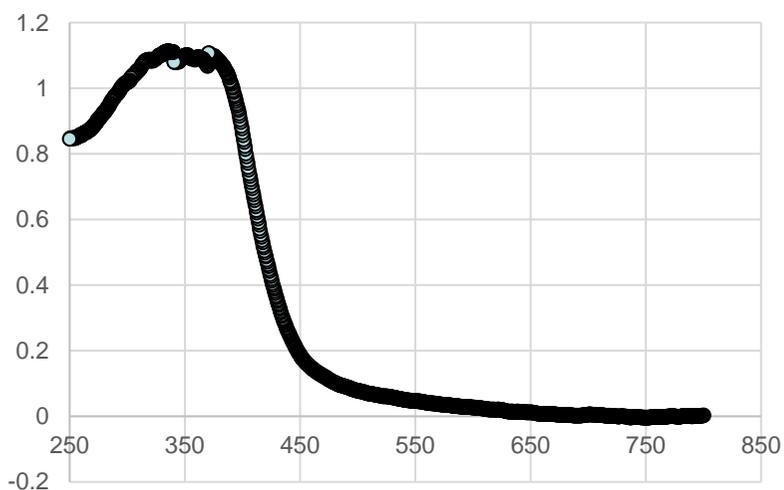


物性測定

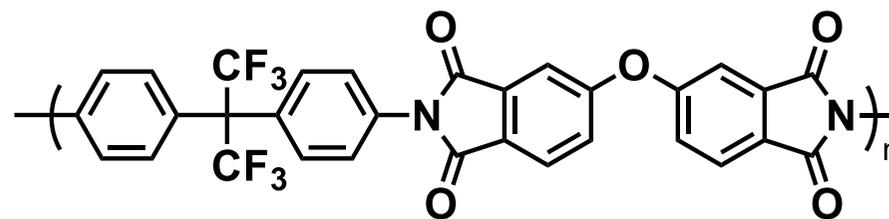


$T_{d5\%}$ 446 °C

屈折率 1.52

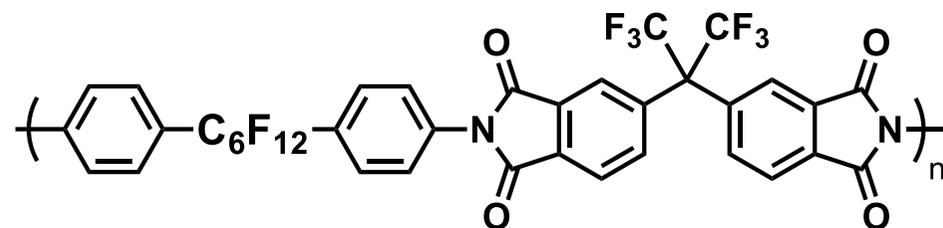


従来品



屈折率 1.56

既知化合物



屈折率 1.53

新技術の特徴・従来技術との比較

- これまでの含フッ素ポリイミドにはない構造のポリイミドが得られ、多様な分子デザインが可能
- 遷移金属を用いない合成法であり、金属残渣の心配がない
- **ペルフルオロアルキル鎖**由来の低屈折性、溶媒可溶性
- **オルト置換基**由来の透明性、溶媒可溶性

想定される用途

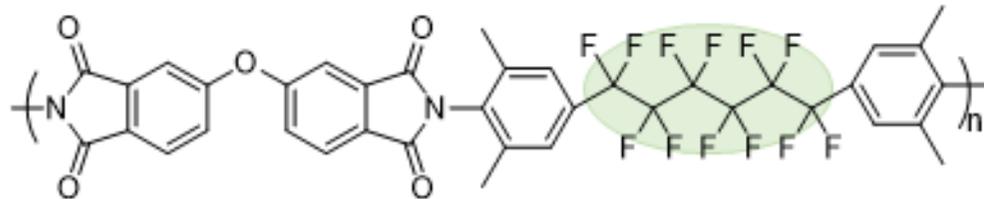
これまでに得られた結果から、次のような分野での用途を想定している。

- 遷移金属フリー → 電子材料、医療用途
- 低屈折率 → 低誘電率 → 通信系材料
- 透明性 → ディスプレイ

実用化に向けた課題

- 現在、モノマー、ポリマーの合成が可能なところまで開発済み。しかし、その物性調査が未達である。酸無水物との組み合わせにより物性のチューニングに必要なデータを取得する。
- モノマー合成に向けては、大量合成を見据えてフロー合成法の開発を行っている。
- ポリマー開発に向けては、フィルム作成法のブラッシュアップと物性測定を行っていく。

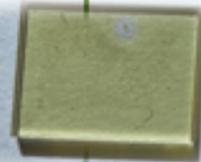
まとめ



重金属を使わないLED光源による環境適用型合成法を採用



☆耐熱性・耐候性
☆光透過性・撥水撥油性
☆低屈折率 → 低誘電率



☆通信情報材料
☆航空宇宙材料
☆医用材料



- メタルフリーな光反応により、温和な条件でペルフルオロアルキレン鎖を有するジアミンモノマーの合成を達成。
- 合成したジアミンモノマーを用いたポリイミドを合成し、透明性、低屈折率を確認。
- 今後、構造バリエーションを増やして、物性調査を行っていく。また、得られた結果から新しい分子をデザインしていく。

企業への期待

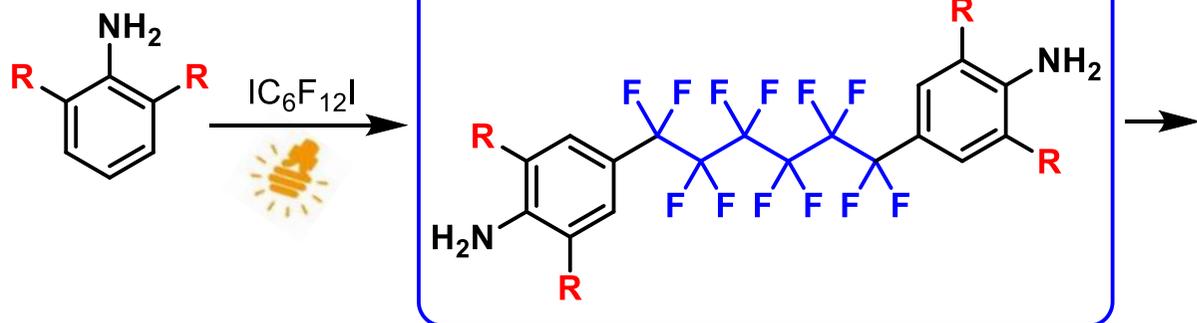
- モノマー合成の観点から、含フッ素ジアミン化合物の製造を可能としたい。
- ポリイミドの用途開発の観点から、実用化に向けた材料開発を行いたい。どのような構造デザインが具体的な用途につながるかを相談しながら進めていきたい。

本技術に関する知的財産権

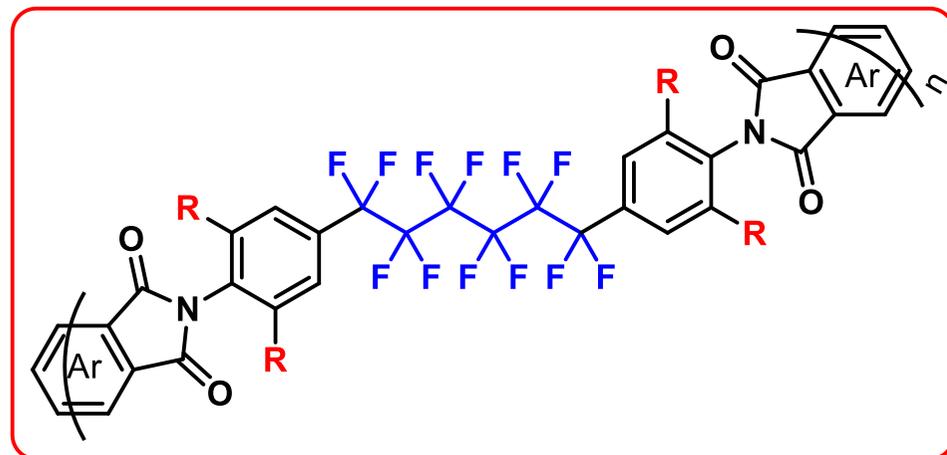
- 発明の名称 : ポリイミド化合物
- 出願番号 : 特願2021-018385
- 出願人 : お茶の水女子大学
- 発明者 : 矢島知子

技術内容

本発明ジアミン化合物



本発明ポリイミド化合物



本発明者の研究室で
開発した光化学的
反応によるモノマー
合成

☆メタルフリー
☆LED光源
→環境適応型反応

- ・主鎖に長鎖 $(\text{CF}_2)_n$
- ・Nの隣接位に置換基 R

- ・低い屈折率
- ・低い低誘電率 (低い伝送損失)
- ・透明性
- ・高い溶剤溶解性
- ・柔軟性
- ・耐熱性

謝辞

東京工業大学 安藤慎治先生
東京工業大学 石毛良平先生

お問い合わせ先

お茶の水女子大学
リエゾン・URAセンター

TEL 03-5978-5518

FAX 03-5978-2732

e-mail chizai@ccocha.ac.jp