

主鎖にイソソルビド骨格を有する新規の半脂環式ポリイミドの合成と 光・熱・誘電物性の解析

東工大物質理工 澤田 梨々花・石毛 亮平・安藤 慎治
本州化学工業 (株) 矢島 和尚・尾崎 充孝

【緒言】ポリイミド(PI)は、優れた耐熱性、電気絶縁性、機械的強度を示すことから、フレキシブル電子基板などに用いられる。一方、近年では、環境負荷の低減や持続可能性の観点から天然物由来の資源利用が重要視されており、高性能高分子であるPIへの導入も検討されている。セルロース誘導体であるイソソルビド(ISS)、イソマンニド(ISM)、イソイジド(ISI)は、かさ高く剛直な脂環構造を有する[1]ことから、この骨格をPI主鎖に導入することにより分子運動性や分子間相互作用が抑制され、屈折率・複屈折や誘電率・誘電損失の低下が期待される。そこで本研究では、主鎖にISSおよびISM骨格を有する新規の半脂環式PI群を合成し、その光・熱・誘電物性の解析を目的とした。

【実験】4種のジアミン(1,4-*trans*-DACH, 1,3-ADM, TFDB, 4,4'-ODA)をDMAcに溶解し、窒素雰囲気下、酸二無水物(ISSDA)を加えて攪拌することにより、前駆体であるホモポリアミド酸溶液を得た。また、TFDBのDMAc溶液に酸二無水物をISMDA, ISSDAの順に加えて攪拌することによりコポリアミド酸溶液を得た。これらの溶液を石英またはSi基板上にスピンコートし、70℃で50min乾燥後、所定の温度(220, 280, 320℃)にて1.5h熱イミド化を行い、PI薄膜ISS-PI, (ISS_x-ISM_y)-PIを得た。

【結果と考察】Fig. 2にISS-PI, (ISS_x-ISM_y)-PIの屈折率(n_{ave})および複屈折(Δn)を示す。いずれも汎用PIと比較して顕著に低い値($n_{ave} < 1.60$, $\Delta n < 0.014$)を示した。Fig. 3(a)にPI薄膜の外観写真とUV-vis光吸収スペクトルを示す。ISS-ODAはジアミンの電子供与性により吸収端が可視域に現れ淡黄色を呈したのに対し、脂環式のISS-DACH, ISS-ADM, 含フッ素のISS-TFDB, (ISS_x-ISM_y)-TFDBは、CT性の抑制により吸収端が紫外域となるため薄膜は無色透明であった。ISSの剛直かつ歪んだ環構造により分子鎖の凝集や配向が抑制されたため、汎用PIと比較して高い光透過性を示したと考えられる[2]。特にコポリマーである(ISS_x-ISM_y)-TFDBは、ISS-TFDBと比較して複屈折がさらに小さく、ISMDAが鋭角に折れ曲がった構造を有しており、分極率異方性が小さいと考えられる。また吸収端がより短波長側に現れたが、これはISMDAの導入によりPI鎖の直線性が低下した結果、自由体積が増加し、分子配向と凝集構造の形成が阻害されたためと考えられる。さらにFig. 3(b)に示したISS-PI薄膜の円二色性スペクトルは、3種のPIとも励起子相互作用による負のCotton効果を示した。励起子キラリティー法に基づき、PI鎖中のISSを挟んだ2つの酸無水物部が、一方を手前に配置した場合に他方が反時計回りにねじれた構造をとると推測される[3]。今後はISSDA, ISMDAの立体構造を詳細に解析し、(ISS_x-ISM_y)-PIの分子運動を効果的に抑制する構造を探索して、誘電物性の向上を目指す予定である。

【参考文献】[1] F. Fenouillot, A. Rousseau, G. Colomines, R. Saint-Loup, J.P. Pascault, *Prog. Polym. Sci.* **35** (2010) 578–622. [2] C.K. Chen, Y.C. Lin, L.C. Hsu, J.C. Ho, M. Ueda, W.C. Chen, *ACS Sustain. Chem. Eng.* **9** (2021) 3278–3288. [3] N. Berova, L. Di Bari, G. Pescitelli, *Chem. Soc. Rev.* **36** (2007) 914–931.

Synthesis and Optical, Thermal and Dielectric Properties of Novel Semi-alicyclic Polyimides Containing Plant-based Structure.

Ririka Sawada¹, Mitsutaka Ozaki², Kazuhisa Yajima², Ryohei Ishige¹, Shinji Ando¹ (¹Dep. Chem. Sci. Eng., Tokyo Institute of Technology, Ookayama 2-12-1-E4-5, Meguro-ku, Tokyo 152-8552, Japan, ²Honshu Chemical Industry Co. Ltd., Kozaika 2-5-115, Wakayama, 641-0007, Japan)

Tel: 03-5734-2889, Fax: 03-5734-2889, E-mail: sawada.r.ae@m.titech.ac.jp

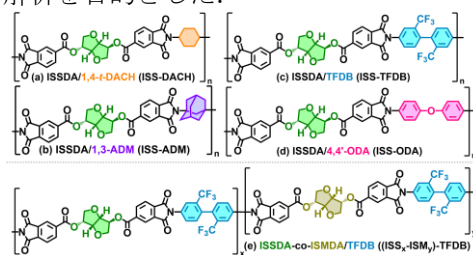


Fig. 1 Chemical Structures of ISS-PIs and (ISS_x-ISM_y)-PIs.

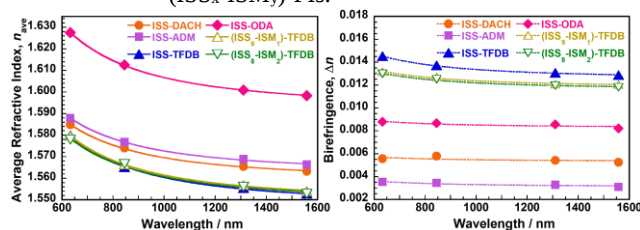


Fig. 2 Wavelength dependence for average refractive indices (n_{ave}) and birefringence (Δn) of ISS-PIs and (ISS_x-ISM_y)-PIs.

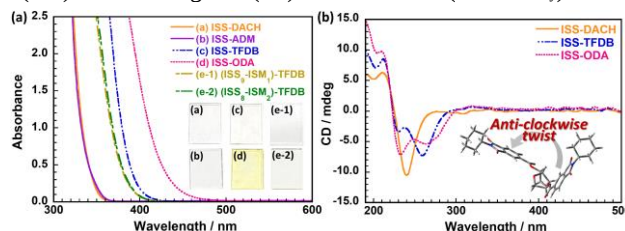


Fig. 3 (a) UV-vis absorption spectra and appearances. (b) CD spectra of ISS-PIs and (ISS_x-ISM_y)-PIs.