

植物由来の原料を用いた高透明・低屈折・低誘電率ポリイミドの合成と物性解析

¹東工大物質理工・²本州化学工業 ○澤田 梨々花¹・石毛 亮平¹・安藤 慎治¹
・矢島 和尚²・尾崎 充孝²

【諸言】ポリイミド(PI)は、優れた耐熱性、化学的安定性、電気絶縁性、機械的強度を有する一方、電荷移動(CT)相互作用による強い着色や高極性のイミド基による高い吸水性のため、光学・誘電特性では課題がある[1]。一方、近年、環境負荷低減のため植物由来の資源利用が重要視されている。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)は、剛直な脂環構造を有する[2]ことから、高機能性高分子であるPIへの応用が期待される。そこで本研究では、ISSまたはISM骨格を有する酸二無水物(それぞれ ISSDA, ISMDA)と各種ジアミンから合成される新規の半脂環式PI群(**Fig. 1**)について、光・誘電・熱物性を測定・解析することを目的とした。さらにISSやISMの特異的な構造の導入による諸物性への影響について、PI鎖の分子間相互作用や自由体積、分子運動性の観点から考察した。

【実験】**Fig. 1**に示す7種のジアミンをDMAcに溶解し、窒素雰囲気下、ISS由来の酸二無水物(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、ポリアミド酸共重合体溶液を得た。これらの溶液を石英またはSi基板上にスピコートし、70℃で50 min 乾燥後、220℃または280℃で1.5 h 熱イミド化を行い、PI薄膜ISS-PI, (ISS_x-ISM_y)-CoPIを得た。

【結果と考察】主鎖にISS骨格を有するPI(ISS-PI)の紫外可視(UV-vis)光吸収スペクトル(**Fig. 2(a)**)より、ISS-PIは汎用PIと比較して高い光透過性を示した。PIの着色は電荷移動(CT)相互作用に起因しており、屈曲性の高い脂環構造やメタ結合、かさ高いトリフルオロメチル基を有するPIは、分子間CT相互作用が効果的に抑制されたことで無色透明の薄膜が得られた。また、**Fig. 2(b)**よりISS-PIは汎用PIと比較して極めて低い屈折率を示した。これはISS骨格のかさ高さやPI鎖の屈曲構造により分子間の凝集が抑制され、単位体積あたりの分極率が低下したためと考えられる[3]。

また、主鎖にISS, ISM骨格をそれぞれ7:3のモル分率で導入したランダム共重合体(ISS₇-ISM₃)-TFDBは、ISS骨格のみ有するISS-TFDBと比較してより高い光透過性と低い屈折率を示した(**Fig. 2**)。これは、ISM骨格の特異的なヘアピン状骨格とのかさ高さ[2]によりPI鎖の自由体積が増大し、分子間の配向や凝集によるCT相互作用、および分子間の密な充填構造がさらに抑制されたためと考えられる。また、高周波域における前者の誘電正接($\tan \delta = 8.15 \times 10^{-3}$)は後者(8.95×10^{-3})に比べ小さいことが判明し、ISM骨格の導入による分子運動の低減効果が判明した(**Fig. 3(a)**)。さらに、**Fig. 3(b)**に示したISS-PI薄膜の円二色性(CD)スペクトルより、いずれもトリメリット基間の励起子相互作用による負のCotton効果を示したことから、薄膜状態においてISS両端のトリメリット基が反時計回りの位置関係で固定化されたコンホメーションをとると推測され[4]、ISS骨格によるPI鎖の剛直性が示された。

【参考文献】[1] S. Ando, T. Matsuura, S. Sasaki, *Polym. J.* **29** (1997) 69–76. [2] F. Fenouillot, A. Rousseau, G. Colomines, R. Saint-Loup, J.P. Pascault, *Prog. Polym. Sci.* **35** (2010) 578–622. [3] 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. [4] N. Berova, L. Di Bari, G. Pescitelli, *Chem. Soc. Rev.* **36** (2007) 914–931.

Synthesis and Physical Properties of Polyimides Derived from Plant-based Materials Exhibiting High Transparency, Low Refractive Indices, and Low Dielectric Constants.

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.ac@m.titech.ac.jp

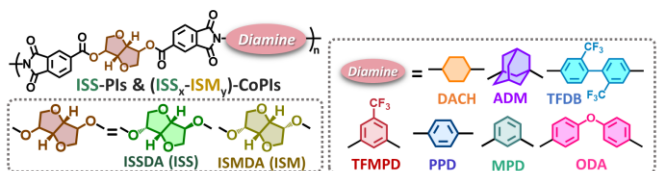


Fig. 1 Chemical structures of ISS-PIs and (ISS_x-ISM_y)-CoPIs (ISS:ISM=x:y=9:1, 8:2, 7:3).

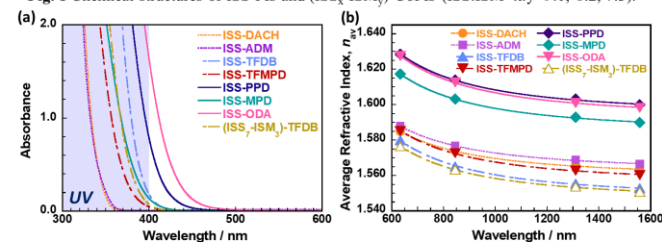


Fig. 2 (a) UV-vis absorption spectra and (b) wavelength dependence of average refractive indices (n_{av}) of ISS-PIs and (ISS_x-ISM_y)-CoPIs.

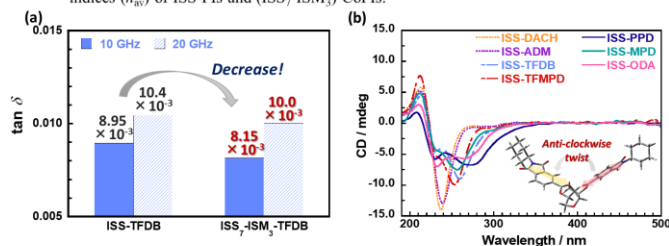


Fig. 3 (a) Comparison of dielectric losses ($\tan \delta$) between homopolymer ISS-TFDB and copolymer (ISS₇-ISM₃)-TFDB. (b) CD spectra of ISS-PI thin films.