

植物由来イソヘキシド骨格を主鎖に有する新規ポリイミドの光学・誘電・熱物性

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ことから、フレキシブル電子基板や絶縁膜などに利用されている。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、その光学・誘電特性には課題がある[1]。また近年、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) およびイソマンニド (ISM) は、2つの含酸素五員環が約 120°で V 字型に連結した、かさ高く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。これまで ISS や ISM を PI 主鎖に導入した合成例が報告されているが[3,4]、いずれも有意な物性研究は行われていないことから、さらなる分子設計の検討および物性向上が期待される。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新規の半脂環式 PI 群 (Fig. 1), およびコポリイミド (CoPI) 群 (Fig. 2) を合成し、それらの光学・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、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、酸二無水物のモル分率を ISSDA : ISMDA = x : y とし、TFDB の DMAc 溶液に ISMDA, ISSDA の順で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 °C で 50 min 乾燥後、220 °C または 280 °C で 1.5 h 熱イミド化を行い、PI 薄膜 (ISS-PI, CoPI(x : y)) を得た。

PI 薄膜の紫外・可視 (UV-vis) 光吸収スペクトル測定には、日本分光製 V-670 型紫外可視分光光度計を用いた。面内/面外の屈折率 n_{TE} , n_{TM} は、メトリコン製 PC-2010 プリズムカプラーを用いて、プリズムカップリング法により測定した。測定光源は、636, 845, 1310, 1558 nm の 4 波長の半導体レーザーを使用し、各波長の n_{TE} , n_{TM} の値から、平均屈折率 (n_{av}) および複屈折 (Δn) を算出した。誘電率 (D_k), 誘電正接 (D_f) は、アンリツ製ベクトルネットワークアナライザ MS46122B に AET 製空洞共振器 (TE モード) を接続し、周波数 10 GHz, 20 GHz で測定した。なお、測定環境の影響を考慮し、調湿簡易チャンバー内に共振器を設置して測定を行った。円偏光二色性 (CD) スペクトル測定には、日本分光製 JASCO J-820 を用い、薄膜の吸光度が 2 以下とするため膜厚を 1 μ m 以下に調整した。また、ISS-PI 繰り返し単位の構造最適化および分極率計算には Gaussian 16 (Rev-C01) を用い、汎関数は CAM-B3LYP, 基底関数は 6-311G(d), 6-311++G(d,p) をそれぞれ用いた。

【結果と考察】主鎖に ISS 骨格を有する ISS-PI の UV-vis 光吸収スペクトル (Fig. 3) より、ISS-PI は高い光透過性を示すことが判明した。PI の着色はジアミン部から酸二無水物部への CT 相互作用に起因し、汎用 PI (Kapton) は高い平面性とジアミンの強い電子供与性により吸収端が可視域に現れ ($\lambda_E > 550$ nm [5]), 黄褐色を呈する。一方 ISS-PI は、主鎖に含まれる ISS 骨格のかさ高さや屈曲構造により、PI 鎖間の凝集や配向に起因する分子間 CT 相互作用が抑制されたため、汎用 PI と比較して吸収端が短波長側に現れ ($\lambda_E < 480$ nm), 高い光透過性を示したと考えられる。

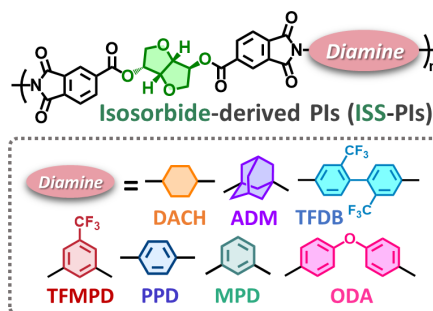


Fig. 1 Chemical structures of ISS-PIs.

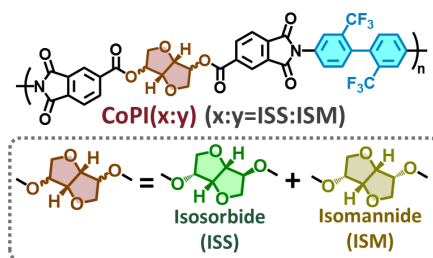


Fig. 2 Chemical structures of CoPIs.

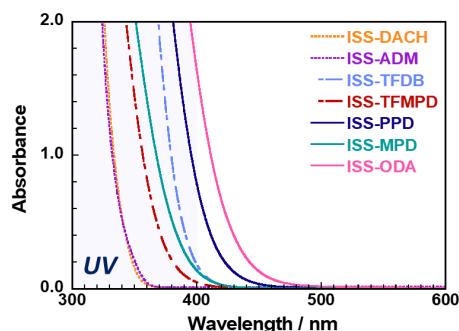


Fig. 3 UV-vis absorption spectra of ISS-PIs.

Optical, Dielectric, and Thermal Properties of Novel Polyimides Containing Plant-Derived Isohexide Skeletons in the Main Chain.

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

また、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 ISS-PI は、分子間 CT 相互作用が効果的に抑制されたことで特に優れた光透過性を示し、無色透明の薄膜が得られた。次に、Fig. 4 より、ISS-PI は汎用 PI と比較して極めて低い屈折率 ($n_{av} < 1.60$) だけでなく、低い誘電率 ($D_k < 3.33$) を示すことが明らかとなった。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、ISS-PI の複屈折は極めて小さく ($\Delta n < 0.02$)、これは ISS 骨格の屈曲性により PI 鎖の配向が抑制されたことに加え、ISS-PI の繰り返し単位分極率異方性が小さいため、PI 鎖の巨視的な異方性が小さくなったことに起因すると考えられる。さらに、Fig. 5 に示した ISS-PI 薄膜の 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分裂した信号を示した。短波長側から正負に分裂した信号は、負のキラリティーに帰属されることから、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る[6]。ISS 骨格の剛直性により、固体 PI 鎖においても特定のコンホメーションが保持されたと考えられる。

主鎖に ISS、ISM 骨格を有する CoPI の UV-vis 光吸収スペクトル (Fig. 6) より、CoPI は ISS 骨格のみ有するホモポリマー ISS-TFDB と比較して吸収端が短波長側に現れ、より高い光透過性を示すことが明らかとなった。また、Fig. 7 より、CoPI の n_{av} は汎用 PI と比較して小さいだけでなく、ISS-TFDB と同程度、あるいはより低い値 ($n_{av} < 1.555$) を示した。これは、ISMDA のへアピン状に屈曲したかさ高い骨格[2]に起因すると考えられる。ISM 骨格は繰り返し単位体積あたりの分極率が小さいため、ISM 骨格の導入により CoPI 主鎖の屈曲性と自由体積が増大し、分子間の配向や凝集に起因する 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と考えられる。特に Δn は、ISM 分率の増大に従って顕著に減少し ($0.009 < \Delta n < 0.012$)、これは ISMDA の異方性が小さいことに起因する。ISMDA はへアピン状に屈曲していることから PI 鎖が等方的な構造を有し、その分極率異方性が極めて小さいため、小さい Δn を示したと考えられる。また、10 GHz で測定した誘電率 (D_k)、誘電正接 (D_f) を Fig. 8 に示す。ISM 分率が 30 mol% の CoPI (7:3) は、ISS-TFDB と比較して十分に小さい D_k 、 D_f を示すことが明らかとなった ($D_k = 2.89$, $D_f = 9.69 \times 10^{-3}$)。CoPI が低い D_k を示したことは、 n_{av} の低下と同様、CoPI 鎖に含まれるへアピン状に屈曲した ISMDA により分子鎖の自由体積と無秩序性が増大し、分子鎖全体として極性が低下したため、双極子分極が抑制されたことに起因すると考えられる。また、CoPI が小さい D_f を示したことから、ISM 骨格は剛直で側鎖の回転障壁が高い構造であるため、10 GHz の測定では ISM 骨格の導入により局所的な分子運動が抑制されることが判明した。

【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] G. Yang, R. Zhang, H. Huang, L. Liu, L. Wang, Y. Chen, *RSC Adv.* **5** (2015) 67574–67582.

[5] J. Wakita, H. Sekino, K. Sakai, Y. Urano, S. Ando, *J. Phys. Chem. B* **113** (2009) 15212–15224.

[6] N. Berova, L. Di Bari, G. Pescitelli, *Chem. Soc. Rev.* **36** (2007) 914–931.

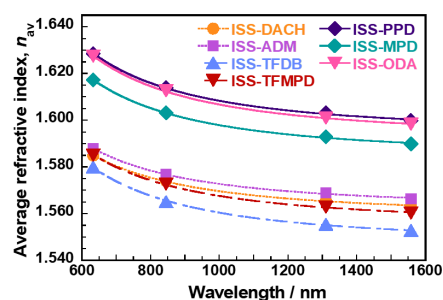


Fig. 4 Wavelength dispersions of average refractive indices (n_{av}) of ISS-PIs.

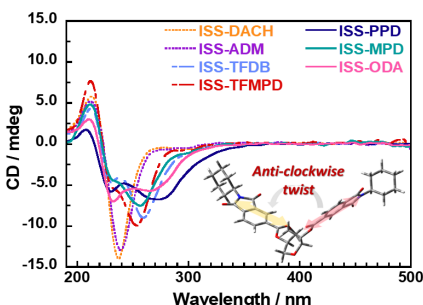


Fig. 5 CD spectra of ISS-PI thin films.

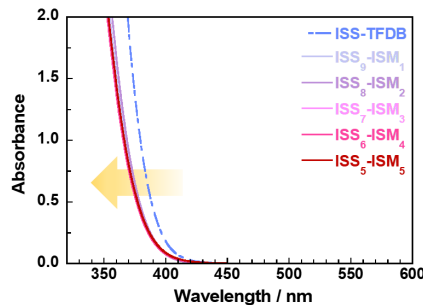


Fig. 6 UV-vis absorption spectra of CoPIs.

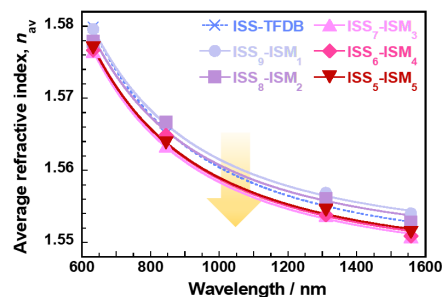


Fig. 7 Wavelength dispersions of average refractive indices (n_{av}) of CoPIs.

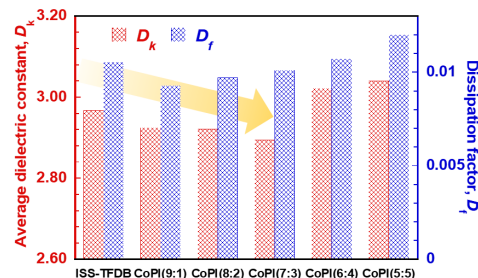


Fig. 8 Dielectric constants (D_k) and losses (D_f) of CoPIs measured at 10 GHz.