

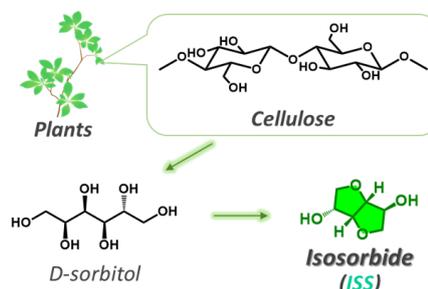
イソソルビド含有ジアミンを用いたバイオベースポリイミドの合成と特性解析

東工大・物質理工 〇津留崎 義元・澤田 梨々花・安藤 慎治

【諸言】ポリイミド (PI) は、優れた耐熱性や機械特性、化学的安定性を有するスーパーエンブレの一種であり、電子・通信デバイスの層間絶縁膜や保護膜 (バッファコート膜) などに用いられている。一方、強い分子間相互作用に起因して黄～褐色の着色および比較的高い屈折率・誘電率を示すことから、光学・誘電特性に課題を有する [1]。また近年、カーボンニュートラルの観点から、植物由来の原料を用いた PI 材料の開発が注目されている。そこで我々は、セルロース誘導体であり、剛直かつ V 字型に屈曲した脂環構造を有するイソソルビド (ISS, Scheme 1) に着目した [2]。これまでに我々は、酸二無水物部に ISS 骨格を導入した PI 群を合成し、かさ高い主鎖骨格による自由体積の増大と分子鎖間凝集の抑制に起因して、光学・誘電特性が向上することを報告した [3]。このことから、ジアミン部に ISS 骨格を導入した PI 群においても、先行研究と同程度、またはそれを超える諸物性の発現が期待される。さらに、酸二無水物部、ジアミン部の両骨格に ISS を導入した新規 PI (ISS-ISSD) は、光学・誘電特性の向上に加え、34.2% と高いバイオベース度 (繰り返し単位中の全質量に対する植物由来の化合物の重量分率) を示すことから、高機能なバイオベース PI としての応用が期待される。そこで本研究では、ISS 骨格を有するジアミン (ISSD) (Fig. 1) と既存の酸二無水物から 6 種の半脂環式 PI 群 (ISSD-PI) を合成し (Fig. 2)、それらの光学・熱・誘電特性を解析した。また、それらの諸物性と PI の一次構造の剛直性や電子状態、および凝集状態との相関を考察した。

【実験】窒素雰囲気下にて、ISSD を DMAc に溶解し、6 種の酸二無水物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。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 (ISSD-PI) を得た (Fig. 1)。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。円偏光二色性 (CD) 測定には、日本分光製 JASCO J-820 を用い、薄膜の吸光度を 2.0 以下とするため、膜厚を 1 μm 以下に調整した。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、温度: 23 °C, 相対湿度 30%RH の環境下、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 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は空洞共振器と試料を出し入れする自動移動台を設置した。また、ISSD-PI の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 6-311++G(d,p) を用いた。

【結果と考察】6 種の PI フィルムの UV-vis 光吸収スペクトル (Fig. 3) より、ISSD-PI は汎用 PI と比較して吸収端が短波長側に現れ、可視域において優れた光透過性を示した。これは、繰り返し単位中に導入されたかさ高く屈曲した ISS 骨格により、分子鎖の凝集が抑制され、分子間の電荷移動相互作用 (CT) が抑制されたためである [3]。特に、ISS 骨格やトリフルオロメチル基 ($-\text{CF}_3$) 等のかさ高く屈曲した構造を有する酸二無水



Scheme. 1 Synthetic scheme of isosorbide (ISS) from D-sorbitol.

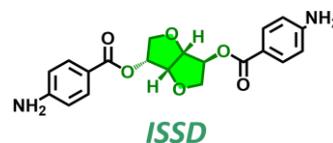


Fig. 1 Chemical structures of ISSD.

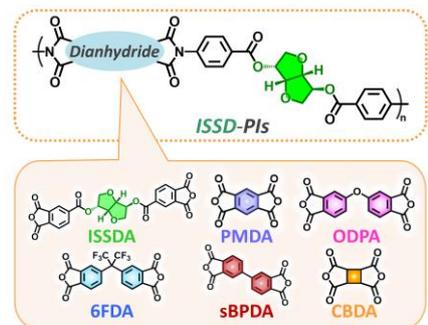


Fig. 2 Chemical structures of ISSD-PIs.

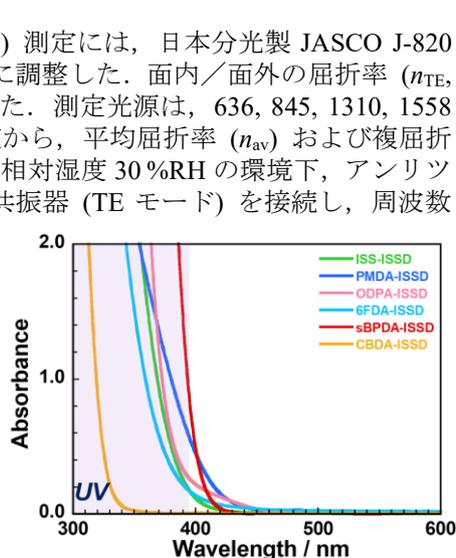


Fig. 3 UV-vis absorption spectra of ISSD-PIs.

Synthesis and characterization of bio-based polyimides using isosorbide-containing diamine.

Yoshiyuki TSURUSAKI, Ririka SAWADA, and Shinji ANDO (Dept. Chem. Sci. Eng., Tokyo Institute of Technology, Ookayama 2-12-1-E4-5, Meguro-ku, Tokyo 152-8552, Japan.)

Tel: +81-3-5734-2889, Fax: +81-3-5734-2889, E-mail: tsurusaki.y.ab@m.titech.ac.jp

物 (ISSDA, 6FDA) や、脂環構造を有する酸二無水物 (CBDA) を用いた ISSD-PI では分子間・分子内の CT 相互作用の抑制に伴い、無色透明な薄膜が得られた。

また、ISSD-PI 薄膜の CD スペクトル (Fig. 4) では、長波長側から正負に分裂した信号が確認され、これはジアミン部における ISS 両端のベンゾエート (-OCOPh) 基間に由来する負のキラリティーを反映する [4]。従って、ISSD-PI は、一方の-OCOPh 基を ISS に対して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有し、ISS の立体配置が PI においても保持されていることを示す。

さらに、ISSD-PI の 1310 nm における n_{av} は 1.554~1.633 であり、汎用 PI の Kapton (PMDA-ODA, $n_{av} = 1.652 @ 1320$ nm) [5] と比べて顕著に低い値を示した (Fig. 5)。これは、ISSD-PI が分極率の小さな脂環式の ISS 骨格を有することに加え、分子鎖の高い屈曲性に起因する自由体積の増加により、体積当たりの分極率が低減したためと考えられる。同様に、酸二無水物部の構造に着目すると、フッ素基や脂環構造を導入した ISSD-PI (6FDA-ISSD, ISS-ISSD, CBDA-ISSD) では、分極率の小さな構造 (フッ素、脂環構造) を導入したことに起因して、極めて低い屈折率を示した。さらに、ISSD-PI の $\Delta n (= 0.0090 \sim 0.0317)$ も汎用 PI ($\Delta n = 0.0759$) [5] と比較して極めて小さく (Fig. 6)、これは ISSD-PI の屈曲した一次構造および柔軟なエステル基により、分子鎖の面内配向が抑制され、巨視的な分極率の異方性が低減したことに起因する。

10 GHz における ISSD-PI および汎用 PI の PMDA-ODA の D_k および D_f の値を Fig. 7 に示す。ISSD-PI における平均の D_k は 3.17 となり、 n_{av} と同様、PMDA-ODA (3.40 @ 10 GHz) と比較して小さな値を示した。PI の D_k には電子分極と双極子分極が寄与し、前者のみを考慮した際の D_k は Maxwell の式により $D_k = n^2$ で表されることから、先述のように、ISSD-PI は汎用 PI と比較して n_{av} が低く、電子分極の寄与が低減したと考えられる。また、ジアミン部への ISS 骨格の導入に伴って繰り返し単位の分子量が増加し、イミド基やエステル基を含む単位体積当たりの極性基の重量分率が低下することで、双極子分極の寄与もあわせて低減する [6] ことから、小さな D_k を示したと考えられる。一方、平均の D_f は 0.0137 であり、汎用 PI と比べて大きな値となった。 D_f は双極子分極における配向緩和運動によるエネルギー損失を反映する値であり、ISSD-PI はかさ高い ISS 骨格の導入したことで分子鎖凝集が阻害されるため、汎用 PI と比較して立体構造の自由度が高く、結果として極性基が高周波電界に敏感に応答するため、より高い D_f を示したと推測される。今後は、極性基の緩和運動の制御とともに PI の吸湿性を抑制することで、光学特性と誘電特性の双方に優れたバイオベースポリイミド群の実現を目指す。

【謝辞】 ISSD をご提供いただいたセイカ(株)、ISSDA をご提供いただいた本州化学工業(株)に感謝いたします。

【参考文献】

- [1] S. Ando, T. Matsuura, S. Sasaki, *Polym. J.* **29** (1997) 69–76.
- [2] D. J. Saxon, A. M. Luke, H. Sajjad, W. B. Tolman, T. M. Reineke, *Prog. Polym. Sci.*, **101** (2020) 101196.
- [3] R. Sawada, S. Ando, *Macromolecules*. **55** (2022) 6787–6800.
- [4] N. Berova, L. D. Bari, G. Pescitelli, *Chem. Soc. Rev.*, **36** (2007) 914–931.
- [5] S. Ando, Y. Watanabe, T. Matsuura, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **41** (2002) 5254–5258.
- [6] Y. Li, G. Sun, Y. Zhou, G. Liu, J. Wang, S. Han, *Prog. Org. Coat.* **172** (2022) 107103.

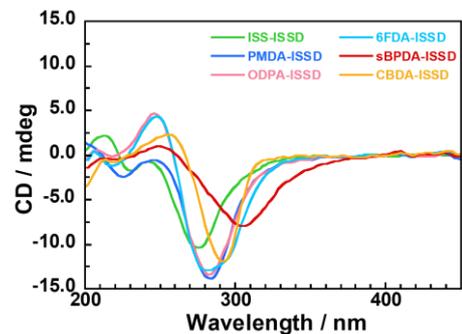


Fig. 4 CD spectra of ISSD-PIs.

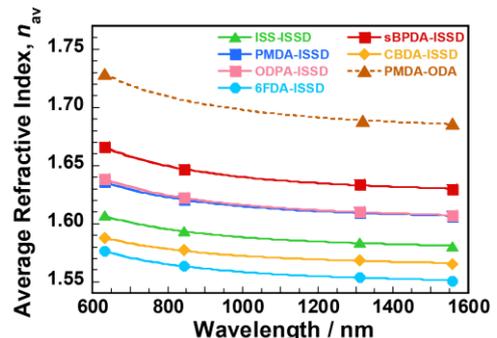


Fig. 5 Wavelength dispersions of average refractive indices of ISSD-PIs.

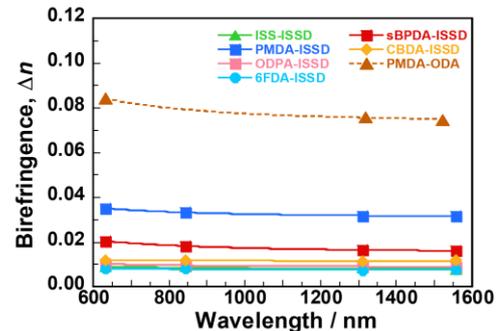


Fig. 6 Wavelength dispersions of birefringence of ISSD-PIs.

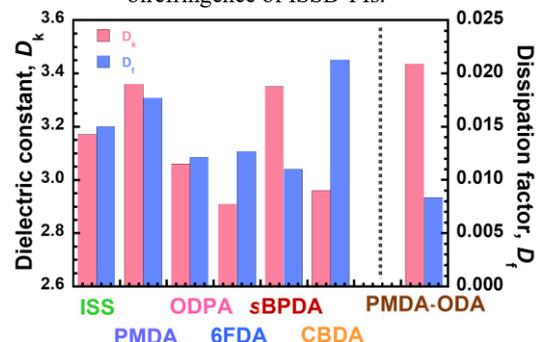


Fig. 7 Dielectric constants (D_k) and Dissipation factors (D_f) of ISSD-PIs and PMDA-ODA measured at 10 GHz.