# 植物由来のイソソルビド骨格を有する

# 無色・低誘電・光学活性な半脂環式ポリイミド

# 澤田梨々花 石毛 亮平 安藤 慎治\*

東京工業大学 物質理工学院 〒152-8552 東京都目黒区大岡山 2-12-1-E4-5

E-mail: ando.s.aa@m.titech.ac.jp

**あらまし** 光学活性を示す植物由来のイソソルビド (ISS) と無水トリメリット酸から誘導されるテトラカルボン酸二無水物を用いて,主鎖に ISS 骨格を組み込んだ 7 種のポリイミド (ISS-PI) を調製した. ISS-PI は全芳香族 PI と比較して,優れた光学的透明性,低屈折率,低誘電率,低複屈折を示した.これは,嵩高い脂環式 ISS 構造と,折れ曲がりかつ柔軟な PI 主鎖により分子間相互作用が低減され,主鎖の面内配向と PI 鎖間の緻密な分子充填が抑制されたためと考えられる. 優れた光学特性を持つ ISS-PI は,さらに 10~20 GHz において低い誘電率 ( $D_k$ ) と中程度の誘電損失 ( $D_f$ ) を示した. ISS-PI とそのモデル化合物は, ISS が本来持っている光学活性により,溶液状態とともに固体状態でも紫外域に明確な円二色性を示し,固体 PI 膜中においても構造不斉が維持されていることが示された.さらに ISS-PI は,ガラス転移温度 ( $T_g$ ) が 240 ℃以上,5 wt%重量減少温度 ( $T_d$ <sup>5</sup>) が約 400 ℃と,ポリイミドとして十分な熱安定性を有していた.本研究により, ISS-PI の優れた光学,誘電,熱特性と立体化学構造および凝集状態の関係が明らかとなった.

キーワード ポリイミド,イソソルビド,光学活性,光透過性,低屈折率,低誘電率

# Colorless, Low-Dielectric, Optically Active Semi-Aliphatic Polyimide with Plant-Derived Isosorbide Backbone

Ririka SAWADA Ryohei ISHIGE and Shinji ANDO<sup>\*</sup>

School of Chemical Sciences and Technology, Tokyo Institute of Technology, Ookayama 2-12-1-E4-5, Meguro-ku, Tokyo, 152-8552 Japan E-mail: ando.s.aa@m.titech.ac.jp

**Abstract** Seven kinds of polyimides (PIs) incorporating an optically active bio-derived isosorbide (ISS) skeleton in the main chain (ISS-PIs) were prepared using a tetracarboxylic dianhydride derived from ISS and trimellitic anhydride. ISS-PIs showed excellent optical transparency, low refractive index, low dielectric constant, and small birefringence compared to conventional fully aromatic PIs. This may be attributed to the reduction of intermolecular interactions due to the bulky alicyclic ISS structure and the bent and flexible PI main chains, which suppressed in-plane orientation of the main chains and dense molecular packing between the PI chains. ISS-PI with excellent optical properties exhibits low dielectric constant ( $D_k$ ) and moderate dissipation factor ( $D_f$ ) at 10-20 GHz, and ISS-PI and its model compounds show clear circular dichroism in the UV region both in solution and in the solid state due to the intrinsic optical activity of the ISS, and the chiral structure is maintained in solid PI films. Furthermore, ISS-PI has sufficient thermal stability, with glass transition temperatures ( $T_g$ ) of about 260°C and 5 wt% weight loss temperatures ( $T_d^5$ ) of about 400°C. The present study clarified the relationships among the excellent optical, dielectric, thermal properties, and the stereochemical structure, and the aggregation state of ISS-PI.

Keywords Polyimide, isosorbide, optically active, high transparency, low refractive index, low dielectric constant

## 1. はじめに

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 は課題もある[1]. 近年,環境負荷低減のため植物由来 の資源利用が注目されている. セルロース誘導体であ るイソソルビド (ISS) 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[2] を有することから,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

Copyright ©2023 by IEICE

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 骨格を有する酸二無水物 (ISSDA, Scheme 1) と各種ジアミンから新規の半脂環式 PI 群 (Scheme 2) を合成し,それらの光学・誘電・熱物性の測定・解析を 目的とした[5].さらに,光学活性で特異的な ISS 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.



Scheme 1. Source materials and synthesis of ISSDA dianhydride



**Scheme 2**. Chemical structures of polyimides (PIs) derived from ISSDA and seven kinds of diamines.

### 2. 実験と測定

Scheme 2 に化学構造を示す 7 種のジアミンを窒素雰 囲気下, DMAc に溶解し, 当量の ISSDA を加えて撹拌 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 基板上にスピンコー 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-PIs) 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.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 なるように膜厚を 1 μm 以下に調整した.面内/面外 の屈折率 n<sub>TE</sub>, n<sub>TM</sub>は、メトリコン製 PC-2010 プリズム カプラを用いて、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<sub>TE</sub>, n<sub>TM</sub> の値から、 平均屈折率 (n<sub>av</sub>) および複屈折 (Δn) を算出した.誘 電率 (D<sub>k</sub>)、誘電正接 (D<sub>f</sub>) 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,調湿が可 能なチャンバー内に共振器を設置して測定を行った. 熱機械分析 (TMA) は島津製作所 TMA-60 を用い,窒 素下,固定荷重 0.05N,加熱速度 10°C/min で実施した.

### 3. 結果と考察

主鎖に ISS 骨格を有する ISS-PI の白色光下の写真と UV-vis 光吸収スペクトル (Fig. 1) 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, Kapton や Upilex などの汎用 PI 群は全芳香族構造とジアミン 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)[6] 黄褐色~赤褐色を呈する.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 抑制されるため, 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.また屈曲性の脂環構造に加え,メタ結合やかさ 高く電子求引性の-CF3 基を有する ISS-PI は, 分子内/ 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.



Fig. 1 Appearance under white light and UV-vis absorption spectra of ISS-PIs.

さらに ISS-PI のモデル化合物 2種(アセトニトリ ル溶液)と ISS-PI 薄膜(石英基板上に製膜)の円 偏光二色性(CD)スペクトル(Fig. 2)より,すべ ての試料がトリメリット構造間の励起子相互作用 により分裂した負の Cotton 効果に相当するスペク トルを示した.短波長側から正負に分裂した微分 型信号は負のキラリティーに帰属されることから, 溶液および薄膜状態において 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[7].特に薄膜 において明確な Cotton 効果が観測されたことから, 固体中でも ISS-PI 主鎖の特定の捩れたコンホメー ションが保持されると考えられる.



**Fig. 2** Circular dichroic (CD) spectra of (a) two model compounds (in MeCN solution) and (b) ISS-PI films formed on silica substrates.

Fig. 3a に示すように, ISS-PI は汎用 PI ( $n_{av} > 1.68$ ) と比較して顕著に低い屈折率 ( $n_{av} < 1.60$ )を示すこと が明らかとなった.これは ISS の脂環式構造により繰 り返し単位の線形分極率が低下するとともに, 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,自由体積の増加とそれに伴う密度低下を 生じたためと考えられる.加えて Fig. 3b に示すよう に,ISS-PI の面内/面外複屈折は,剛直なジアミン(PPD, TFDB)の場合を除くと極めて小さく ( $\Delta n < 0.01$ ),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 の繰り返し単位の分極率異方性が 小さいため, PI 鎖の巨視的な異方性が低下したことに 起因する.これらの特徴は ISS-PI の優れた熱的特性(後 述)と合わせ, ISS-PI が耐熱性光学フィルム用途に適 した優れた特性を有することを示している.

一方,現在の 5G 通信や将来のミリ波通信,車載用 ミリ波レーダーシステムにおいて 6~20 GHz や 28~ 77 GHz 等の高周波利用が検討されていることから、こ れらの帯域でも誘電特性に優れた植物由来の耐熱性樹 脂(スーパーエンプラ)開発が期待されている.そこ で, ISS-PIの高周波域での誘電測定と評価を行った.



Fig. 3 Wavelength dispersion of (a) average refractive indices  $(n_{av})$  and (b) in-plane/out-of-plane birefringence  $(\Delta n)$  of ISS-PIs.

10 GHz と 20 GHz で測定した ISS-PI の誘電率 (D<sub>k</sub>)とイミド基分率の依存性を Fig. 4 に示す.



Fig. 4 Dielectric constants  $(D_k)$  of ISS-PIs at 10 and 20 GHz and their dependence on the imide contents.

ISS-PIは,汎用 PI ( $D_k > 3.3$ ) に比べ低い誘電率 ( $D_k < 3.33$ ) を示したが、これは屈折率と同様、繰り返し 単位の分極率低下とともに、ISS 構造のかさ高さや 屈曲構造により分子間の凝集が抑制されたためと 考えられる. Maxwell の関係式から  $D_k$  と  $n_{av}^2$  の差 分は観測周波数に追随できる電気双極子を持つ PI の官能基の寄与分に相当するが、この値はベンゼン 環 1 つを有するジアミンの PI (ISS-PPD, MPD, TFMPD) で大きく、2 つを有するジアミンの PI (ISS-ODA, TFDB)で小さい. 結果として Fig. 4(b)に見るよ うに  $D_k$  はイミド基分率と相関しており、イミド環 の大きな双極子モーメントが誘電率を上げる主要 因と考えられる.

次いで、10 GHz と 20 GHz で測定した ISS-PI の誘 電損失 ( $D_f$ )とイミド基分率の依存性を Fig. 5 に示す.  $D_f$ 値は汎用 PI 群 ( $D_f \sim 0.01$ ) に比べて同等かやや高 い値を示しているが、これは ISS 構造の両端のエス テル基が回転可能であるため、イミド環やベンゼン 環を含む主鎖骨格の局所的運動性が高い可能性が ある. Fig. 5(b)に見るように  $D_f$ もイミド基分率と相 関しており、イミド環が誘電損失を上げる要因と考 えられる.興味深いことに、すべての ISS-PI で周波 数の増加とともに  $D_k$  は低下するが、 $D_f$  は上昇して いる.前者は一般的な傾向であるが、後者は 20 GHz 周辺に損失ピークを持つ吸着水分の影響とともに、 観測周波数以上 (>100 GHz) にイミド基または ISS に特徴的な局所緩和運動があるためと考えている.



Fig. 5 Dielectric dissipation factors  $(D_f)$  of ISS-PIs at 10 and 20 GHz and their dependence on imide content.

最後に ISS-PI 薄膜の TMA 曲線を Fig. 6 に示す. す べての ISS-PI について, ガラス転移温度 ( $T_g$ ) は 240  $\mathbb{C}$ 以上, また熱重量分析 (TGA) による 5 wt%重量減少温 度 ( $T_d$ <sup>5</sup>) は約 400  $\mathbb{C}$ とポリイミドとして十分な熱安定 性を有していた. なお, 線膨張係数 (CTE) は PI 主鎖 の柔軟性や屈曲性を反映して 35~53 ppm/K と汎用 PI 群と同等かやや大きな値を示した.



Fig. 5 Thermal mechanical analysis curves of ISS-PIs.

## 4.まとめ

光学活性なイソソルビド (ISS) 骨格を主鎖に組み 込んだ7種のポリイミド (ISS-PI) を新たに調製した. ISS-PI は汎用の全芳香族 PI と比較して,優れた光学的 透明性,低屈折率,低誘電率,および小さな複屈折を 示し,かつポリイミドとして十分な耐熱性を示すこと が明らかになった.これは嵩高い脂環式 ISS 構造と, 折れ曲がりかつ柔軟な PI 主鎖により分子間相互作用 が低減され,主鎖の面内配向と PI 鎖間の緻密な分子充 填が抑制されたためと考えられる.本研究により, ISS 構造を有する PI の優れた光学,誘電,熱特性と立体化 学構造および凝集状態の関係が明らかとなった.

**謝辞:**ISSDA 酸無水物をご提供いただいた(株)本州化 学工業の尾崎様、矢島様に感謝いたします.

### 文 献

- [1] G. Rabilloud, High-Performance Polymers: Polyimides in Electronics, Editions Technip, 2000.
- [2] F. Fenouillot, A. Rousseau, G. Colomines, R. Saint-Loup, J.P. Pascault, Prog. Polym. Sci. 35 (2010) 578– 622.
- [3] G. Yang, R. Zhang, H. Huang, L. Liu, L. Wang, Y. Chen, RSC Adv. 5 (2015) 67574–67582.
- [4] 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.
- [5] R. Sawada, S. Ando, Macromolecules 55 (2022) 6787– 6800.
- [6] J. Wakita, H. Sekino, K. Sakai, Y. Urano, S. Ando, J. Phys. Chem. B 113 (2009) 15212–15224.
- [7] N. Berova, L. Di Bari, G. Pescitelli, Chem. Soc. Rev. 36 (2007) 914–931.