

機械学習による液晶性ポリイミドの開発

(東工大物質¹・産総研²・統数研³・総研大⁴・東薬大生命⁵・物材研⁶) ○前田颯¹, 丸井莉花¹, 吉田絵里菜¹, 畠山歆¹, 難波江裕太¹, 中川栞¹, 劉芽久哉², 森川淳子¹, ウステファン^{3, 4}, 野口瑤^{5, 3}, 林慶浩^{3, 4}, 吉田亮^{3, 4, 6}, 早川晃鏡¹

【要旨】

高分子の物性データベース「PoLyInfo」に記載されたデータを活用して、高分子の液晶性を予測する機械学習モデルを作成し、液晶性ポリイミドの分子設計および合成を行った。広角 X 線回折および高速示差走査熱量測定により、合成された全てのポリイミドが液晶性を示した。

【緒言】

近年、機械学習を活用する材料開発技術が注目されており、高分子材料分野においても、機械学習を用いた分子構造設計による高熱伝導性高分子¹、高分子電解質²等の開発例が報告されている。しかし、新規高分子材料の設計、合成、さらに物性評価までの一貫したプロセスを行った研究例は極めて少ない。ポリイミドは高耐熱性や高耐薬品性といった優れた特性を有することで知られ、中でも液晶性ポリイミドは高弾性、高強度、低熱膨張、および高熱伝導性といった特性を示す。しかしながら、液晶性高分子をデータ駆動型アプローチで開発する試みはこれまでに例がない。本研究では、初めに文献調査により作成された高分子の物性データベースの「PoLyInfo」に記載されているデータを活用し、機械学習により液晶性の予測モデルを作成した。続いて、このモデルを基に、新たな液晶性ポリイミドの分子設計、合成、物性評価の一貫した研究を行うことで、機械学習を用いた高分子材料開発の一例を示すことを目的とした(Fig. 1)。

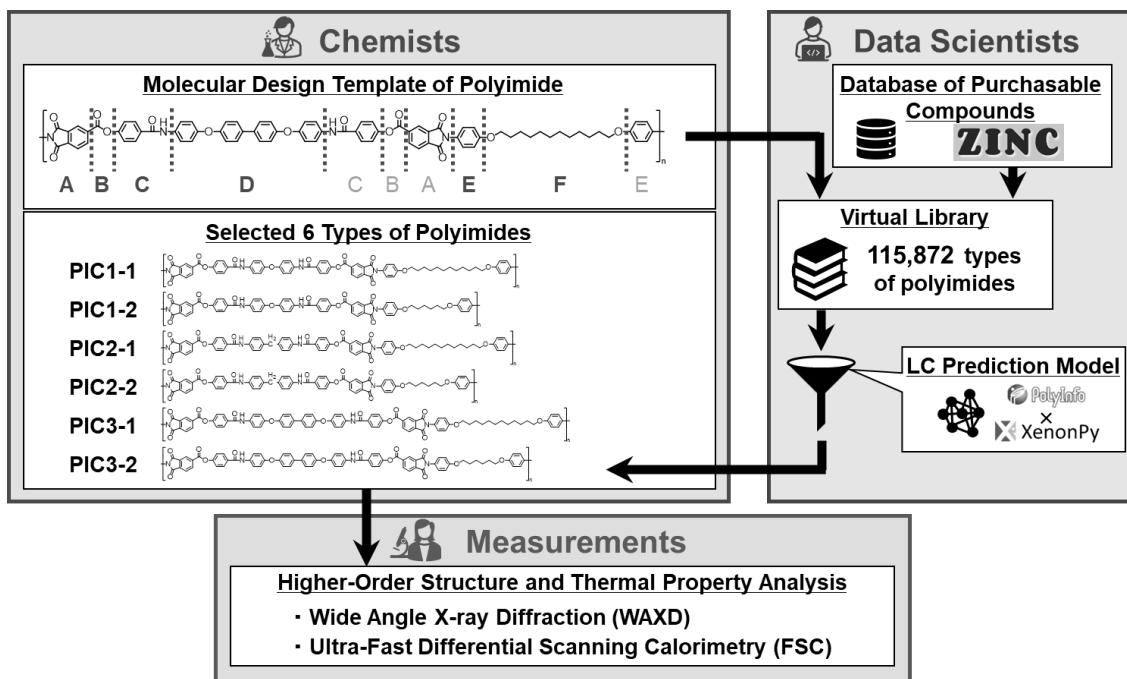


Fig. 1. Overview of this study flow.

【実験】

(1) 液晶性予測モデルの作成とポリイミドの選定

高分子データベース「PoLyInfo」に登録された高分子の中で、引用元の文献に液晶性を示すと記述されているものには「Liquid Crystal Polymer」というラベルが付されている。「Liquid Crystal Polymer」ラベルが付けられた高分子は 951 種類、そのラベルがない高分子は 3,957 種類登録されていた(2022 年 11 月 20 日時点)。これらのデータ(高分子の繰り返し構造の SMILES 情報とラベルの有無)を基に、二値分類を行い、液晶性を高精度に予測できるモデルを作成した。次に、実験的に合成可能な芳香族メソゲンと脂肪族スペーサーを含む主鎖型液晶性高分子の構造からなるポリイミドのテンプレートを設計した(Fig. 2(a))。テンプレートを逆合成の考え方に基づき 6 つのセグメントに分割し、ZINC データベースから適用可能なユニットを各セグメントに割り当て、115,872 種類の仮想的なポリイミドからなるライブラリを作成した。液晶性予測モデルを用いて、ライブラリ内のポリイミドについて液晶性を評価し、液晶性を持つ群に分類されたポリイミドの中から、化学的安定性や原料の入手容易性を考慮し、合成に適した 6 種類のポリイミドを選出した(Fig. 2(b))。

(2) ポリイミドの合成と高次構造解析および熱物性評価

選定した 6 種類のポリイミドは、Fig. 3(a)(b)に示すモノマーから合成される。テトラカルボン酸二無水物(TAC1-3)は、芳香族ジアミンを出発物質として、アミド化反応、脱メチル化反応、エステル化反応の 3 段階により合成した(Fig. 3(c))。ジアミン(DAC1, 2)は、ジブロモアルカンを出発物質として、Williamson エーテル合成および水素添加反応の 2 段階により合成した(Fig. 3(d))。得られた 3 種類のテトラカルボン酸二無水物と 2

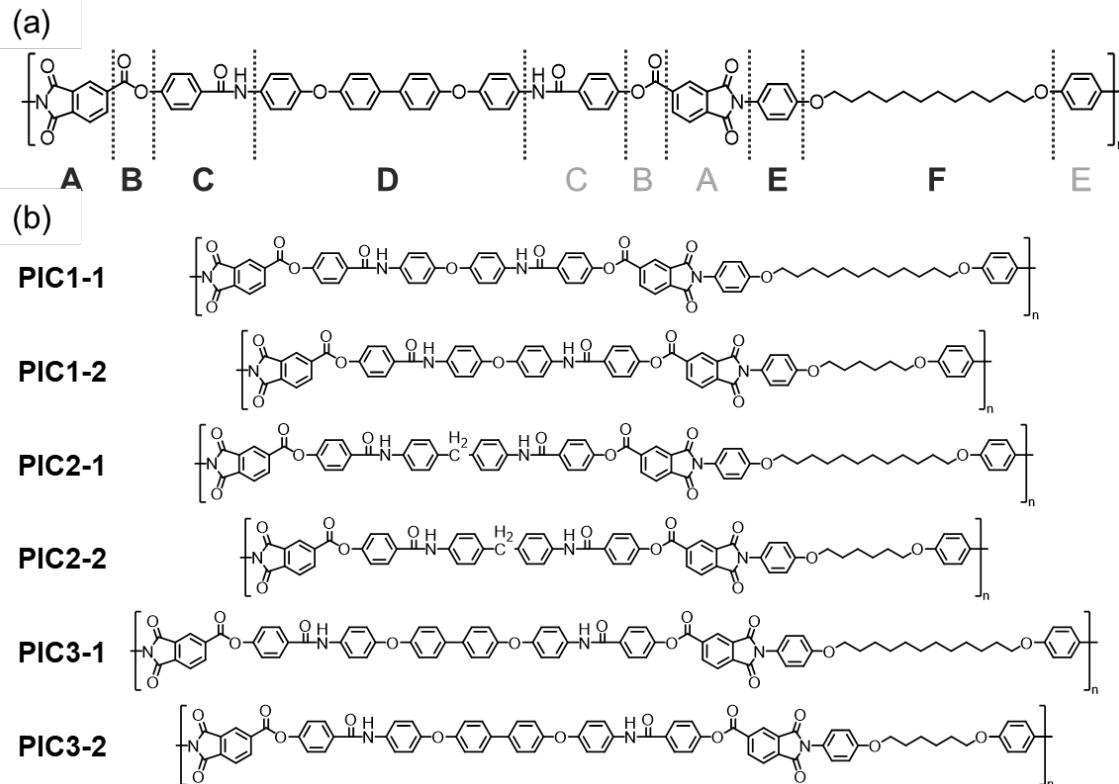
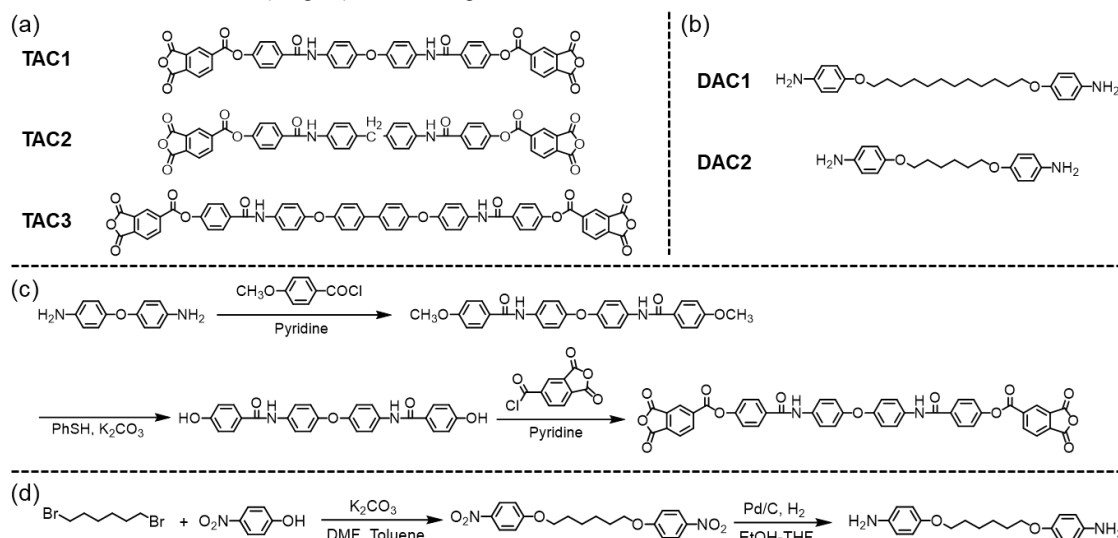


Fig. 2. (a) Polyimide template and (b) polyimide selected for synthesis.

Table 1. Synthesis conditions of the polyimides and inherent viscosity of the poly(amic acid)s.

Label	Tetracarboxylic Dianhydride	Diamine	Polymerization Condition	Inherent Viscosity of PAA ^a [dL/g]
PIC1-1	TAC1	DAC1	r.t., 3 h	0.64
PIC1-2		DAC2		0.57
PIC2-1	TAC2	DAC1		0.53
PIC2-2		DAC2		0.54
PIC3-1	TAC3	DAC1		1.25
PIC3-2		DAC2		1.41

^a Measured in a NMP solution (0.5 g/dL) at 30 °C using an Ostwald viscometer.**Fig. 3.** Chemical structures of (a) tetracarboxylic dianhydrides and (b) diamines. (c) Synthesis example of TAC1 as a representative of tetracarboxylic dianhydrides. (d) Synthesis example of DAC2 as a representative of diamines.

種類のジアミンを全ての組み合わせで等モル量で重合し、6種類のポリアミド酸溶液を調製した。溶液の一部をメタノールに再沈殿し、沈殿物を減圧乾燥させてポリアミド酸サンプルを得た。得られたポリアミド酸サンプルを再度 NMP に溶解 (0.5 g/dL) し、オストワルド粘度計を用いて **Inherent** 粘度を測定した (Table 1)。残りの溶液をそれぞれガラス板上にドロップキャストし、ホットプレート上で 110 °C で 1 時間通風乾燥させた後、真空下 250 °C で 3 時間の加熱処理を施し、6 種類のポリイミドサンプルを得た。得られたポリイミドサンプルについて、広角 X 線回折測定 (SPRing-8 (Beamline: BL40B2, Wave length: 1.0000 Å, Camera length: 140.304 mm) および高速示差走査熱量測定を行った。

【結果と考察】

得られたポリイミドの広角 X 線回折測定の結果、いずれのサンプルにおいても $0^\circ < 2\theta < 6^\circ$ の範囲では、複数の明確なピークが検出され、1 次ピークによって算出された周期長は、計算によって求めたポリイミド分子の伸びきり鎖における繰り返し単位長と良い一致を示した。一方、 $2\theta = 14^\circ$ 付近のピーク形状は、サンプルによって違いが見られた。これらの結果から、PIC1-1, 1-2, 2-1, 2-2 では Smectic B 相に類似した (Smectic B-like) 構造 (Fig. 4(a))、PIC3-1, 3-2 では Smectic E 相に類似した (Smectic E-like) 構造 (Fig. 4(b)) が

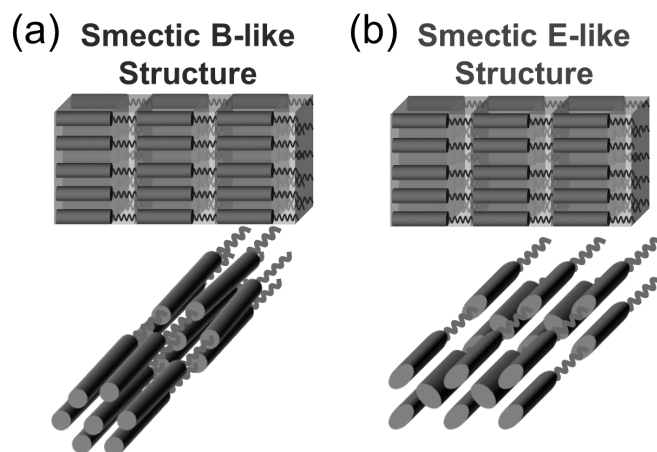


Fig. 4. Estimated higher-order structures of PIC molecules. (a) Shows structures for PIC1-1, PIC1-2, PIC2-1, and PIC2-2. (b) Shows PIC3-1 and PIC3-2.

形成されていることが示唆された。また、得られたポリイミドの高速示差走査熱量測定では、PIC1-1, 1-2, 2-1 の昇温過程において明確な吸熱ピークが 2 回検出され、すべてのサンプルの降温過程において明確な発熱ピークが 2 回検出された。以上の結果より、選定した 6 種類のポリイミドはいずれも液晶性を発現することが明らかになった。これにより、機械学習を用いて分子構造設計を行うことで、新規液晶性ポリイミドの開発に成功した。

【結論】

高分子の物性データベース「PoLyInfo」に記載されたデータを基に、高分子の液晶性を予測する機械学習モデルを作成し、6 種類の新規液晶性ポリイミドの分子設計および合成を行った。広角 X 線回折測定および高速示差走査熱量測定による結果から、合成されたポリイミドはいずれも液晶性を示すことが確認された。これにより、機械学習を活用した新規液晶性高分子の開発が可能であることが示された。

【謝辞】

本研究は、JST-CREST (JPMJCR19I3), JST 科学技術イノベーション創出に向けた大学フェローシップ創設事業 (JPMJFS21I2) および JSPS 科研費 (21K04828) の支援を受けて実施した。

【参考文献】

- [1] S. Wu, Y. Kondo, M. Kakimoto, B. Yang, H. Yamada, I. Kuwajima, G. Lambard, K. Hongo, Y. Xu, J. Shiomi, C. Schick, J. Morikawa, R. Yoshida, *npj Comput. Mater.*, **2019**, 5, 66.
- [2] K. Hatakeyama-Sato, T. Tezuka, Y. Nishikitani, H. Nishide, K. Oyaizu, *Chem. Lett.*, **2018**, 48, 130.