

ポリイミドの屈折率予測と分子鎖の凝集状態

安藤 慎治*

(受付 1993 年 11 月 5 日・審査終了 1994 年 1 月 10 日)

要 旨 半経験的分子軌道法により構造最適化を行ったポリイミドの基本骨格からファンデアワールス体積を、また経験的な加減則から分極率を計算して、ポリイミドの屈折率を評価したところ、実測値と比較的高い相関 ($r^2 = 0.90$) が得られた。しかし、その相関の傾きは 1.0 から大きく外れており、これはポリイミド分子の凝集状態がその分子構造によって変化することを示している。屈折率の実測値から分子の凝集状態を表すパッキング係数を評価したところ、屈折率の大きなポリイミドは凝集状態が密で、分子鎖が秩序をもってパッキングしていると考えられ、一方、屈折率の小さなポリイミドは凝集状態が疎であり、分子鎖がゆるくパッキングしていると考えられる。このことは、屈折率の高いポリイミドで秩序構造の存在が示されていること、一方、屈折率の低いポリイミドはガラス転移点が低く、溶媒溶解性と光透過性が高いことによって裏づけられる。

1 緒 言

我々はこれまで新しい構造のフッ素化ポリイミドを耐熱性の光導波路に適用することを目的として、その光透過性や複屈折性について報告してきた^{1)~3)}。ポリイミドを用いた光導波路を他の光学材料、例えば石英やニオブ酸リチウムのような無機単結晶材料からなる光学部品と組み合わせて使う場合、接続端面でのフレネル反射に起因する損失を低減する必要性から、ポリイミドの屈折率をできるだけ広い範囲で制御できることが好ましい。本報では、19 種のポリイミドフィルムの屈折率を測定するとともに、ポリイミドの化学構造から屈折率を予測する計算手法とその結果について述べ、そこからポリイミド分子鎖の凝集状態に関する知見が得られることを示す。

2 実験方法

一般にポリイミドのフィルムは面内方向と面に垂直な方向で屈折率の異方性 (複屈折性) を有するため、屈折率はそれぞれ n_{TE} と n_{TM} の二値が観測される。これらはアッペ型屈折計 (アタゴ 4T 型) に偏光板を組み合わせるだけで、比較的高精度 (誤差 $\pm 1 \times 10^{-4}$) で測定することができる。ここで n_{TE} と n_{TM} の差 (複屈折) はポリアミド酸を塗布する基板の種類やポリイミドの膜厚によって変動するが、熱処理条件が同じであれば屈折率の平均値 ($\bar{n}$) はほとんど影響を受けない。 $\bar{n}$ は n_{TE} , n_{TM} を使って下式により求められる。

$$\bar{n} = \frac{2 \times n_{TE} + n_{TM}}{3} \quad (1)$$

ポリイミドのフィルム状試料は、ポリアミド酸の N,N -ジメチルアセトアミド溶液を Si ウェハ上に製膜し、最高温度 350°C でイミド化した後、基板から剥離し 10 mm × 10 mm に切り出したものであり、膜厚は 10~20 μm である。測定は試料温度が 23°C となるよう循環水で温度制御を行った。屈折率の測定波長は 589.3 nm である。ポリイミドフィルムと屈折計のプリズム面との接触が悪い場合には、測定用中間液として α -ブロムナフタレンを使用した。

3 計算方法

ポリマーの屈折率は次の Lorentz-Lorentz 式で記述される。

$$\frac{(\bar{n}^2 - 1)M}{(\bar{n}^2 + 2)\rho} = \frac{4\pi}{3} N_A \alpha \quad (2)$$

ここで、 $\bar{n}$ は平均の屈折率、 M はポリマーの 1 モノマーユニットの分子量、 ρ は密度、 N_A はアボガドロ数、 α は 1 モノマーユニットの分極率である。 V_{int} を 1 モノマーユニットの占める体積 (分子容) とすると、 $\rho = M/(V_{int} \cdot N_A)$ の関係から (2) 式は次のように書き換えられる^{4), 5)}。

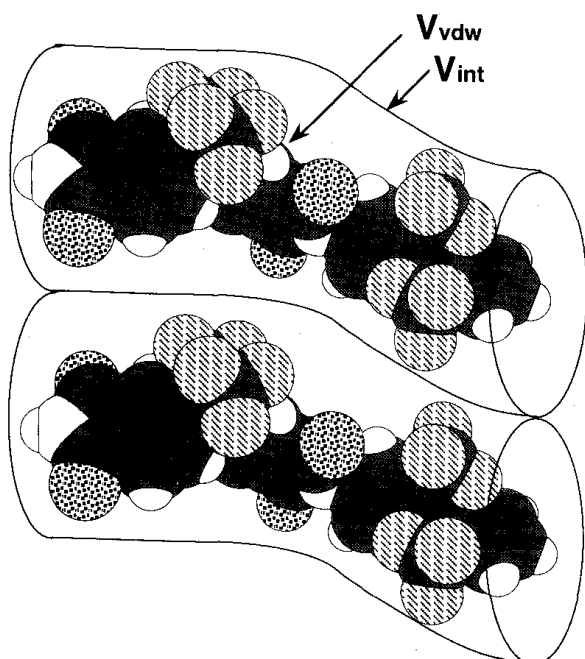
$$\frac{(\bar{n}^2 - 1)}{(\bar{n}^2 + 2)} = \frac{4\pi}{3} \cdot \frac{\alpha}{V_{int}} \equiv \phi \quad (3)$$

Slonimski ら⁶⁾ は、70 種の高分子についてその密度から V_{int} を求め、計算から求めた 1 モノマーユニットのファンデアワールス体積 V_{vdw} と比較することによって両者が比例関係にあることを見いだした。

* NTT 境界領域研究所機能材料研究部 (〒180 武蔵野市緑町 3-9-11)

Table 1. Calculated Van der Waals volumes ($\text{\AA}^3$)

		This work	Gavezzotti ⁸⁾	Bondi ⁹⁾
Methane	CH_4	28.18	28.01	28.42
Ethane	CH_2-CH_2	44.90	44.63	45.38
Propane	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	61.61	61.39	62.37
Ethylene	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	40.28	40.25	39.64
Propene	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_3$	56.78	56.72	56.57
Acetylene	$\text{CH}\equiv\text{CH}$	36.13	36.15	38.35
Diacetylene	$\text{CH}\equiv\text{C}\equiv\text{CH}$	59.72	59.74	64.31
Benzene	C_6H_6	84.86	85.39	80.28
Toluene	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	101.33	101.8	98.79
Biphenyl	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_5$	157.83	157.1	152.2
Fluoroethane	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{F}$	47.53	47.45	49.17
Chloroethane	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$	59.71	59.45	58.96
Bromobenzene	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$	106.26	106.6	100.3
Iodobenzene	$\text{C}_6\text{H}_5\text{I}$	113.33	114.7	108.7
Acetone	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	62.92	62.86	64.81
Methanol	CH_3OH	35.01	34.89	36.04
Acetic acid	CH_3COOH	52.76	51.10	55.10

Fig. 1. Schematic representation of Van der Waals volume (V_{vdw}) and intrinsic volume (V_{int}) of a repeating unit of polyimide.

$$V_{\text{int}} = \frac{V_{\text{vdw}}}{K_p} \quad (4)$$

V_{vdw} と V_{int} を模式的に示したのが Fig. 1 である。ここで、 K_p はポリマーの凝集状態を表しており、この値が大きいほど分子鎖間のパッキングは密であり、また小さいほどパッキングは疎であると考えられる。Slonimski ら⁶⁾ はこの K_p が 0.681 であり、この値は非晶性高分子でも

半結晶性高分子でもほぼ一定であると報告している。また、大塚⁷⁾ はこの方法を用いて 13 種の高分子の V_{int} を計算し、実測値をよく再現することを報告している。

(3) の ϕ を用いてポリイミドの $\bar{n}$ は次のように表される。

$$\bar{n} = \sqrt{\frac{1+2\phi}{1-\phi}} \quad (5)$$

(5) の右辺は ϕ の増加に対して単調に増加する関数なので、 $\bar{n}$ を制御するためには (3) 式よりファンデアワールス体積当りの分極率 (α/V_{vdw}) を変化させればよい。

分子の V_{vdw} は、構成原子のファンデアワールス半径 (R_{vdw})、原子間の結合距離、結合様式 (どの原子とどの原子が結合しているか)、そして回転可能な結合における内部回転角から計算することができる。しかし、それぞれのポリイミドについて、その結合距離および内部回転角を実験から正確に求めることは困難であるので、これらが計算によって評価できることが望まれる。原子 A (ファンデアワールス半径、 R) に原子 A_i (ファンデアワールス半径、 R_i) が結合距離、 d_i で結合しているとき、原子 A が占める体積 ΔV_A は (6) 式で表される⁶⁾。

$$\Delta V_A = \frac{4\pi}{3} \cdot R^3 - \sum_i \frac{1}{3} \pi h_i^2 (3R - h_i) \quad (6)$$

ここで

$$h_i = R - \frac{R^2 + d_i^2 - R_i^2}{2d_i} \quad (7)$$

である。この定式に従って計算した低分子化合物の分子体積の計算値を、文献値^{8),9)} とともに Table 1 に示す。ここで分子の構造パラメーター (結合距離・結合角・二面角) は、半経験的分子軌道法の一つである MNDO-PM3

法^{10)~12)}によって最適化したものを用いた。また、各原子のファンデアワールス半径は、Mirsky ら¹³⁾により報告されたものを用いた。計算から求めた V_{vdw} は、X 線回折より得られた構造パラメーターを用いて計算された文献値⁸⁾と良い一致を見せており、計算によって構造を最適化した場合でも V_{vdw} は十分な計算精度をもつものと考えられる。

ポリイミドは通常、酸無水物とジアミンから前駆体であるポリアミド酸を経て合成され、ポリイミドとなった後も酸無水物-ジアミン骨格の基本的な構造は変化しない。したがって、ポリイミドの合成に伴う分子体積の変化をあらかじめ評価しておけば、ポリイミドの分子体積は酸無水物とジアミンの分子体積から算出できることになる。本研究ではこの計算をさらに簡単化するため、ジ

アミンの体積ではなく、ジアミンの基本骨格をもつ芳香族炭化水素の体積を用いることにした。具体的には Fig. 2(a) に示すように、ピロメリット酸二無水物 (PMDA) とジフェニルエーテルからポリイミド (PMDA/ODA) の体積を計算した。基本となる酸無水物と芳香族炭化水素の構造パラメーターは、低分子の場合と同様、すべて MNDO-PM3 法により構造最適化を行うことにより得た。

酸無水物と芳香族化合物からポリイミドが合成されると仮定して、その分子体積の変化を Fig. 2(b) に示すようなモデル反応から見積った。酸無水物としてピロメリット酸無水物 (PMDA) を使い、これがデニリン 2 分子ではなくベンゼン 2 分子と反応したと仮定すると、合成されるモデル化合物の分子体積は (酸無水物 + ベンゼン) の分子体積よりも約 $13\text{\AA}^3$ 少ない。そこで本研究ではポリイミドの分子体積を (酸無水物の分子体積 + 芳香族化合物の分子体積 - $13\text{\AA}^3$) として算出することにした。Fig. 3, 4 に本研究で測定したポリイミドの酸無水物部分と芳香族化合物部分の構造式とその略称を示す。ここで芳香族化合物の略称として対応するジアミンの略称¹⁴⁾を用いた。

一方、有機化合物の分子分極率 α は、経験的な加和則によって精度よく見積ることが可能である。本報では Miller¹⁵⁾ によって最適化されたパラメーターを用い、ポリイミドの分極率を計算した。Miller は、atomic hybrid component (ahc), atomic hybrid polarizability (ahp), bond polarizability (bp), group polarizability (gp) の四つの方法について、原子の原子価状態に応じたパラメーターを報告しているが、本報では計算が容易でありかつ十分な計算精度 (約 400 種の分子に対して誤差 2.8%) を持つ ahp 法を採用した。

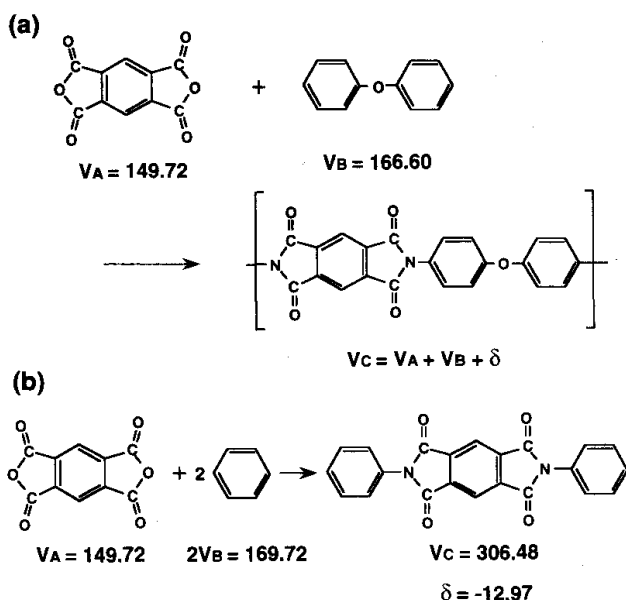


Fig. 2. Model reactions for calculating Van der Waals volume of polyimide.

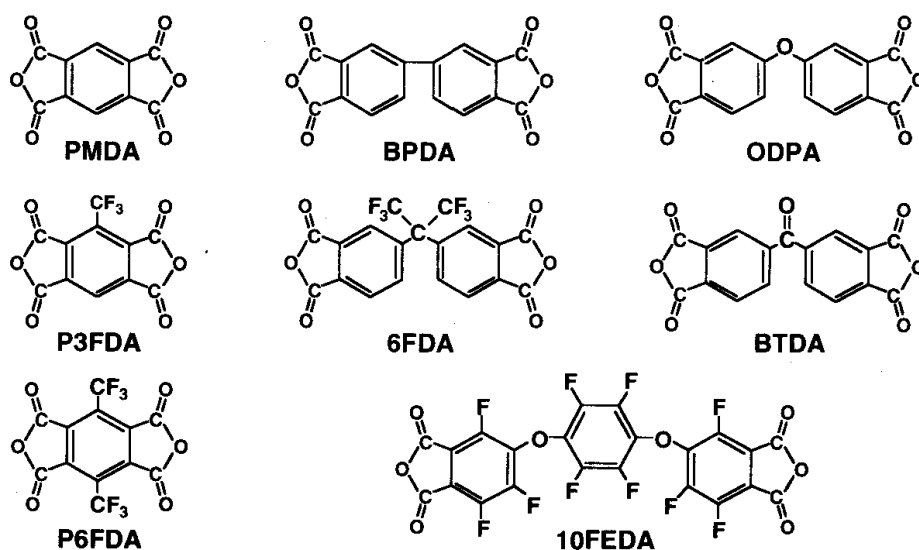


Fig. 3. Structures of dianhydrides.

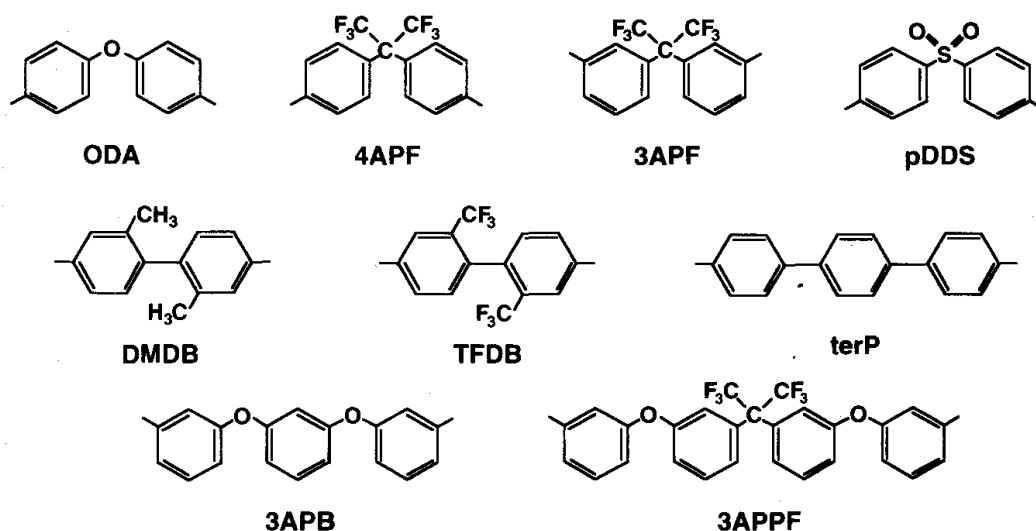


Fig. 4. Structures of diamine moieties of polyimides.

Table 2. Van der Waals volumes ($\text{\AA}^3$), molecular polarizabilities ($\text{\AA}^3$), calculated refractive indices, observed refractive indices, and calculated parameters ϕ_0 of polyimides

Polyimides	V_{vdw}	α	n_{calc}	$\bar{n}$	ϕ_0
P6FDA/TFDB	404.5	45.08	1.571	1.531	0.482
6FDA/3APF	512.3	58.87	1.588	1.536	0.494
6FDA/4APF	512.3	58.87	1.588	1.545	0.494
6FDA/TFDB	494.6	56.58	1.585	1.549	0.492
10FEDA/TFDB	543.7	61.65	1.577	1.569	0.487
P3FDA/TFDB	380.2	43.52	1.596	1.573	0.497
6FDA/3APPF	675.7	79.02	1.591	1.594	0.500
6FDA/ODA	454.9	54.10	1.616	1.598	0.513
6FDA/pDDS	476.4	57.60	1.627	1.601	0.521
6FDA/3APB	546.0	64.40	1.604	1.606	0.506
10FEDA/ODA	504.1	59.17	1.615	1.607	0.505
PMDA/TFDB	356.0	41.96	1.606	1.615	0.513
ODPA/TFDB	437.6	52.26	1.620	1.619	0.516
BTDA/TFDB	447.1	53.54	1.621	1.622	0.517
BPDA/TFDB	428.9	51.62	1.626	1.644	0.520
6FDA/terP	519.1	63.12	1.630	1.650	0.522
ODPA/ODA	397.9	49.78	1.659	1.691	0.542
PMDA/ODA	316.3	39.48	1.665	1.597	0.545
PMDA/DMDb	340.6	42.51	1.662	1.723	0.544

4 結果と考察

フィルムを作製し屈折率を測定した 19 種のポリイミドについて、その 1 モノマーユニットの分子体積と分極率、屈折率 $\bar{n}$ および $K_p=0.681$ を仮定してポリイミドの分子体積と分極率から求めた屈折率計算値 n_{calc} を Table 2 に示す。また、 $\bar{n}$ と n_{calc} の関係を Fig. 5 に示す。図中には直線回帰による回帰式を実線で、 $\bar{n}=n_{\text{calc}}$ を点線で示した。回帰式は以下のように計算された。

$$\bar{n}=1.8473 \times n_{\text{calc}}-1.3708 \quad (8)$$

相関係数は 0.900 と比較的高い値を示しており、この関係式を用いることによって、ポリイミドの屈折率が分子体積と分極率の計算からほぼ予測できるものと考えられる。しかし、(8) 式の傾きは 1.0 から大きく外れており、切片も 0 ではない。これはポリイミド分子の凝集状態が Slonimskii らが評価した高分子とは異なり、そのパッキング係数 K_p が分子構造の変化に対して一定でないことを示している。岡本ら¹⁴⁾は、33 種のポリイミドについてその密度と V_{vdw} から、凍結された分子鎖間隙とゴム状態での自由体積孔の和の体積分率（フリースペース

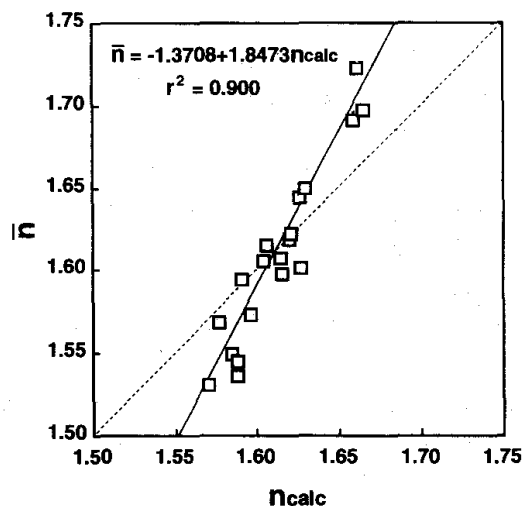


Fig. 5. Observed refractive index versus calculated refractive index of polyimides.

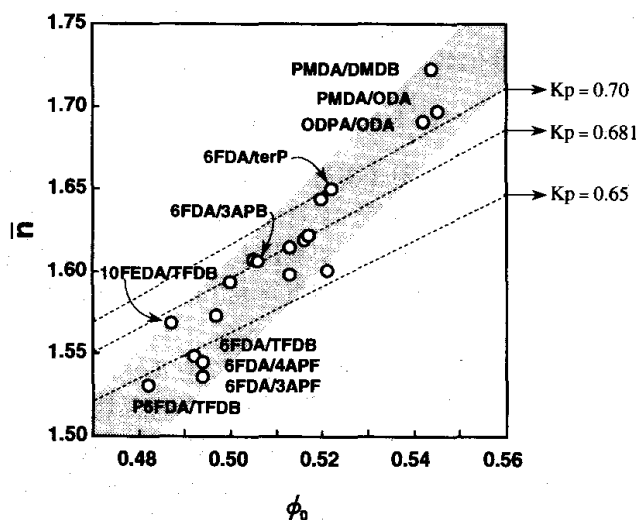


Fig. 6. Observed refractive index versus calculated parameter ϕ_0 .

分率)を求め、その値がポリイミドの分子構造によって系統的に変化することを報告している。本報における K_p は原理的に密度と V_{vdw} からも計算することができ、以下で述べるポリイミド分子鎖の凝集状態に関する議論は、岡本らの議論と符合している。

屈折率の計算に用いた各式において、(8)式に示されるような系統的誤差が引き起こされる要因を調べてみると、(4)式の K_p およびそれを用いて計算可能な V_{int} 以外はすべて非経験的に決定されるパラメーターであることがわかる。ポリイミドの K_p が定数でないとした場合、(3)式における V_{int} の代わりに V_{vdw} を用いて ϕ_0 を以下のように定義すると、

$$\frac{4\pi}{3} \cdot \frac{\alpha}{V_{vdw}} \equiv \phi_0 \quad (9)$$

(3), (4) 式より $K_p \cdot \phi_0 = \phi$ であるので、(5) 式は

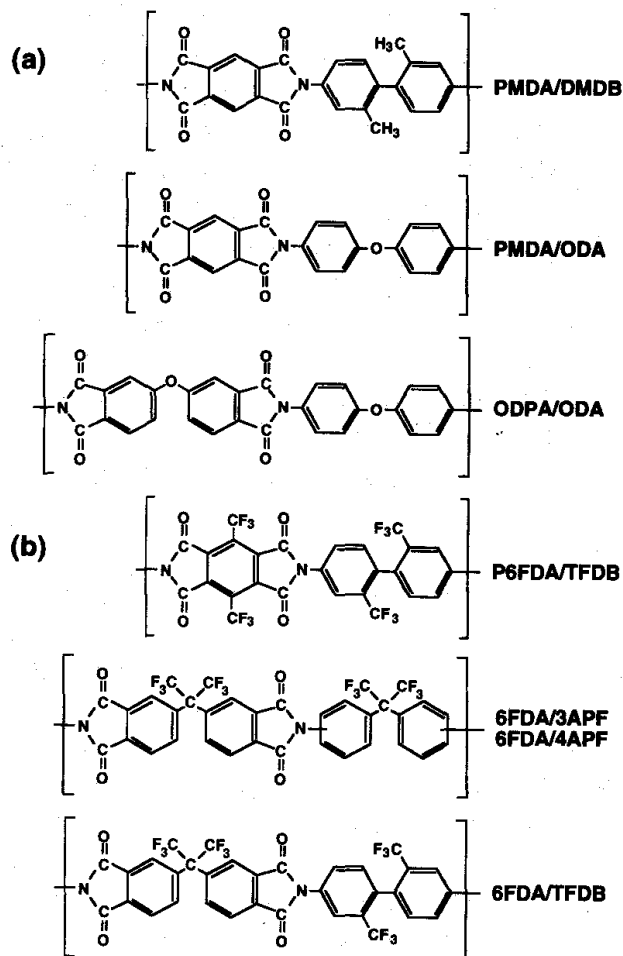


Fig. 7. Polyimides with (a) high and (b) low packing constants.

$$\bar{n} = \sqrt{\frac{1 + 2K_p\phi_0}{1 - K_p\phi_0}} \quad (10)$$

と書き換えられる。 ϕ_0 は V_{vdw} と α から計算可能であるので、 ϕ_0 に対して $\bar{n}$ をプロットすれば、 K_p に関する情報を得ることができる。

屈折率を測定したポリイミドについて、 ϕ_0 の計算結果をTable 2に、また $\bar{n}$ を ϕ_0 に対してプロットした結果をFig. 6に示す。図中には K_p がそれぞれ0.65, 0.681, 0.70であったときの計算曲線を点線で、またポリイミドの実測値の分布をハッチで示した。実測値の直線回帰式は相関係数が0.90であるにも関わらず、その傾きは明らかに K_p が一定の場合とは異なっており、 $\bar{n}$ が大きいポリイミドについては K_p も大きく、 $\bar{n}$ が小さなポリイミドについては K_p も小さいという傾向が見られる。 K_p は高分子鎖の凝集状態を反映しているので、図の右上方に分布しているPMDA/DMDb, PMDA/ODA, ODPA/ODAのような $\bar{n}$ の大きなポリイミドは凝集状態が密であり、分子鎖が秩序をもってパッキングしているのに対し、図の左下方に分布している6FDA/TFDB, 6FDA/4APF, 6FDA/3APF, P6FDA/TFDBのような $\bar{n}$ の小さなポリ

イミドは凝集状態が疎であり、分子鎖がゆるくパッキングしていると考えられる。Fig. 7(a) (b) にこれらのポリイミドの分子構造を示す。

向井¹⁶⁾は、上記のポリイミドの中で最も大きな K_p を示す PMDA/DMDB についてその広角 X 線回折を測定し、80°C 熱処理の時点ですでに高分子鎖の距離に関する秩序化の傾向が現れ、それが 400°C 以上の熱処理でさらに発達することを報告している。また、Isoda ら¹⁷⁾および Russel¹⁸⁾は、2 番目に大きな K_p を示す PMDA/ODA のフィルムについて、基板から剥離した状態では 250°C までの熱処理が無定形構造を与えるのに対し、250°C 以上の熱処理では小角 X 線散乱のプロファイルに分子鎖間秩序に対応する長周期構造が現れ、これが温度の上昇とともにさらに成長することを報告している。これらの事実はこの二つのポリイミドの K_p が他のポリイミドに比して大きいことを支持している。ただし、古知ら¹⁹⁾が示したように、ポリイミドの秩序領域の密度は結晶の密度に比べてかなり小さいことから、ポリイミドの秩序構造が必ずしも結晶のような分子鎖配列をとると考えることはできない。分子鎖のパッキングが密であるポリイミドの構造には PMDA のような平面性の高いものに加え、PMDA/ODA や ODPA/ODA に見られるようにエーテル結合が寄与するようである。これは二つのベンゼン環をつなぐエーテル結合回りの回転ポテンシャルが非常に低く^{20), 21)}、柔軟性に富む構造であるためと考えられる。

一方、分子鎖のパッキングが疎であるポリイミドの構造に、トリフルオロメチル基が大きく寄与することは Fig. 7(b) に示した構造式から明らかである。ポリイミドにトリフルオロメチル基を導入することによって、ポリイミドの特性は大きく変化し、Fig. 6 に示した屈折率の低下に加え、比誘電率の低下、耐水耐湿性の向上、透明性の向上、耐熱性の低下、溶媒溶解性の増大が観察される^{1), 22)~24)}。これらはフッ素原子に固有の分極率の低さに起因する分子鎖間の相互作用の低下に加えて、ヘキサフルオロイソプロピリデン基 ($-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$) や TFDB における二つのトリフルオロメチル基のように、含フッ素基が分子内で立体障害を引き起こし、分子鎖間のパッキングを起しにくいコンホメーションとすることによって考えられる²¹⁾。本報で用いた分子体積の計算法は、ポリイミドのジアミン部分におけるアミノ基の結合位置を考慮しないため、例えば 3APF と 4APF の違いが計算には現れない。しかし、6FDA/3APF と 6FDA/4APF には屈折率の違いが見られ、結果としてアミノ基がメタ位に結合した前者 (*m*-置換体) の K_p がパラ位に結合した後 (*p*-置換体) の K_p よりも小さくなっている。 *p*-置換体を用いた場合に比べて *m*-置換体を用いたポリイミドは誘電率が低く光透過性と溶媒溶解性が高いことから²⁵⁾、 *m*-置換体のジアミンを用いたポリイミドのほうが分子鎖の

パッキングが弱いものと考えられる。

全フッ素化酸無水物である 10FEDA から合成されるポリイミドは、10FEDA/TFDB のようにジアミン部分にトリフルオロメチル基を有していても、 K_p が他のフッ素化ポリイミドに比べて増大している。これはトリフルオロメチル基によるパッキング低下の効果が、10FEDA に含まれる二つのエーテル結合によるパッキング向上の効果によって相殺されるとともに、ポリイミド主鎖のベンゼン環にフッ素が直接結合した構造では、トリフルオロメチル基のような分子鎖のパッキングを低下させる効果が少ないためと考えられる。同様に、酸無水物として 6FDA を用いたポリイミドであっても、6FDA/3APB のようにジアミン部分に二つのエーテル結合が含まれるものは、 K_p が他のフッ素化ポリイミドに比して大きくなっている。6FDA/terP のようにベンゼン環が三つ連なった構造のジアミンからなるポリイミドでは、パッキングがさらに強くなると考えられ、 K_p とともに n も他のフッ素化ポリイミドに比べて高くなっている。

5 ま と め

1. ポリイミドの分子構造からファンデアワールス体積と分子分極率を計算し、それらを用いてポリイミドの屈折率を計算したところ、実測値と比較的高い相関を得た。これよりポリイミドの屈折率が計算からほぼ推定できることが明らかとなった。
2. ポリイミドの屈折率 (実測値) を ϕ_0 に対してプロットしたところ、その直線回帰式は相関係数が約 0.9 であるにもかかわらず、パッキング係数一定の直線から外れていた。これはポリイミドの凝集状態が通常の非晶質ポリマーとは異なり、分子構造に依存して変化することを示している。
3. 屈折率が大きいポリイミドについては、 K_p も大きく分子鎖のパッキングが密であり、一方、屈折率が小さなポリイミドについては、 K_p も小さく分子鎖のパッキングが疎である。
4. 屈折率の大きなポリイミドの構造にはピロメリット酸のような平面性の高いものに加えてエーテル結合 ($-\text{O}-$ 結合) が寄与し、一方、屈折率の小さなポリイミドの構造にはトリフルオロメチル基が寄与している。

謝 辞 ポリイミドフィルムの調製に協力いただきました NTT 境界領域研究所の松浦 徹氏に感謝いたします。

文 献

- 1) T. Matsuura, N. Yamada, S. Nishi, and Y. Hasuda, *Macromolecules*, **26**, 419 (1993).
- 2) 安藤慎治, 平田泰興, 山本二三男, 高分子学会予稿集, **40**, 826 (1991).

- 3) 安藤慎治, 岩沢 晃, 山本二三男, 高分子学会予稿集, **40**, 827 (1991).
- 4) R. B. Beevers, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **12**, 1407 (1974).
- 5) Y. Ohtsuka, T. Senga, and H. Yasuda, *Appl. Phys. Lett.*, **25**, 659 (1974).
- 6) G. Slonimskii, A. Askadskii, and A. Kitaigorodskii, *Polym. Sci. USSR*, **A12**, 556 (1970).
- 7) 大塚保治, 高分子, **33**, 266 (1984).
- 8) A. Gavezzotti, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 5220 (1983).
- 9) A. Bondi, *J. Phys. Chem.*, **68**, 441 (1964).
- 10) J. J. P. Stewart, *J. Composite Chem.*, **10**, 209 (1989).
- 11) J. J. P. Stewart, MOPAC Ver. 6.0, *QCPE Bull.*, **9**, 10 (1989).
- 12) T. Hirano, *JCPE News Letter*, **2**, 26 (1991).
- 13) K. Mirsky "Proceedings of an International Summer School on Crystallographic Computing", Delft University Press, Twente (1978), p. 169.
- 14) 岡本健一, 田中一宏, 高分子, **42**, 682 (1993).
- 15) K. J. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 8533 (1990).
- 16) 向井誠一, "ポリイミド最近の進歩 1992", レイテック社, 東京 (1993), p. 35.
- 17) S. Isoda, H. Shimada, M. Kochi, and H. Kambe, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **19**, 1293 (1981).
- 18) T. Russel, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **22**, 1195 (1984).
- 19) M. Kochi and H. Kambe, *Polym. Eng. Rev.*, **3**, 355 (1983).
- 20) M. Bessonov, M. Koton, Kudravytsev, and L. Laius, "Polyimides", Consultants Bureau, New York (1987), p. 170.
- 21) 安藤慎治, "ポリイミド最近の進歩 1992", レイテック社, 東京 (1993), p. 63.
- 22) A. K. St. Clair and W. S. Slem, *SAMPE J.*, **21**, 28 (1985).
- 23) T. Matsuura, Y. Hasuda, S. Nishi, and N. Yamada, *Macromolecules*, **24**, 5001 (1991).
- 24) T. Matsuura, M. Ishizawa, Y. Hasuda, and S. Nishi, *Macromolecules*, **25**, 3540 (1992).
- 25) T. L. St. Clair, "Polyimides", D. Wilson, H. D. Stezenberger, and P. M. Hergenrother, Ed., Brakie, New York (1990), 第 3 章, p. 58.

Calculation of Refractive Indices of Polyimides and Their Molecular Packing

Shinji ANDO*¹

*¹NTT Interdisciplinary Research Laboratories (Midori-cho 3-9-11, Musashino-shi, Tokyo, Japan 180)

Refractive indices at 589.3 nm of 19 polyimides were measured using an Abbe refractometer and calculated from their Van der Waals volumes and molecular polarizabilities. The calculated refractive index (n_{calc}) when the packing coefficient was assumed to be 0.681 shows a linear relationship with the measured index ($\bar{n}$) with a square correlation coefficient of 0.900. However, the slope considerably deviates from 1.0, which indicates that the molecular packing of polyimides changes according to their molecular structure. Packing coefficients (K_p) of polyimides are estimated by comparing $\bar{n}$ with calculated parameter ϕ_0 . The molecular chains of the polyimides with high $\bar{n}$ are densely packed, and a planar structure of pyromellitic dianhydrides or ether linkages lead to high K_p . In contrast, the molecular chains of polyimides with low $\bar{n}$ are loosely packed, and trifluoromethyl groups cause a decrease of interchain interaction and an intra-chain steric hindrance that inhibits molecular packing.

KEY WORDS Polyimide / Refractive Index / Packing / Polarizability / Molecular Volume / Fluorinated Polyimide / MNDO-PM3 /

(Received November 5, 1993; Accepted January 10, 1994)

[*Kobunshi Ronbunshu*, **51**(4), 251—257 (1994)]