

バイオベース度を高めた新規イソソルビド含有ポリイミドの合成と特性解析

東工大・物質理工 °津留崎 義元、澤田 梨々花、石毛 亮平、安藤 慎治

【緒言】近年、地球環境の持続可能性の観点から、植物由来の原料を用いた高分子材料の開発が活発化している。セルロース誘導体のイソソルビド (ISS) は、かさ高く屈曲した剛直構造を有することから、ポリイミド (PI) 主鎖に ISS を導入した ISS-PI は高透明性、低屈折率、低複屈折、低誘電率等の優れた物性を示すことが報告されている[1-2]。既存の ISS-PI のバイオベース度 ($= (\text{繰り返し単位中のバイオマス由来の質量}) / (\text{全質量}) \times 100, m_B$) は最大で 25.4 % であり、よりバイオベース度の高い機能性 PI の開発が期待されている。そこで本研究では、ジアミンと酸二無水物の双方に ISS 骨格を含む原料物質 (それぞれ ISSD, ISSDA (Fig. 1)) を用いて、 $m_B = 34.2\%$ を有する新規の半脂環式 PI (ISSDA-ISSD) (Fig. 2) を合成し、その光学・誘電・熱物性の測定・解析を行うことを目的とした。

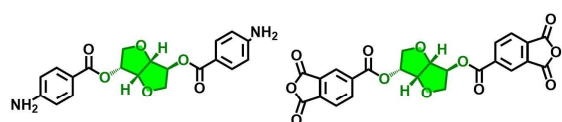


Fig. 1 Chemical structure of diamine and dianhydride containing ISS core (ISSD and ISSDA).

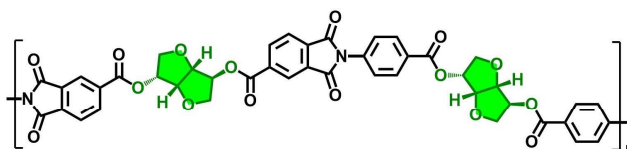


Fig. 2 Chemical structure of ISSDA-ISSD.

【実験】窒素雰囲気下、ISSD を DMAc に溶解し、当量の ISSDA を加えて攪拌することにより、前駆体のポリアミド酸溶液を得た。この溶液を石英/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、ISSDA-ISSD 薄膜を得た。

【結果と考察】Fig 3 に示すとおり、ISSDA-ISSD は ISSDA と芳香族ジアミンから合成された PI 群と比べて低い屈折率と複屈折を示した。低い屈折率は、酸無水物部に加えジアミン部にも ISS を導入したことにより ISS のかさ高さや屈曲性に起因して PI 主鎖の自由体積が増大し、分子間凝集が抑制されたことに起因し、低い複屈折は主鎖の屈曲構造により分子鎖の面内配向が抑制されたためと考えられる。次に、ISS-PI の UV-vis 光吸収スペクトル (Fig 4) より、ISSDA-ISSD は他の ISS-PI と同程度の優れた光透過性を示すことが明らかとなった。これは ISS のかさ高い構造により分子間 CT 相互作用が効果的に抑制されたためである。また、ISSDA-ISSD は他の ISS-PI と同様、20 GHz において比較的低い誘電率 ($D_k = 3.13$) と誘電正接 ($D_f = 0.0174$) を示した。これは屈折率と同様にかさ高く屈曲した ISS の主鎖骨格により自由体積が増大して分子間相互作用が抑制されたことに加え、繰り返し単位中におけるイミド基分率が相対的に低く、単位体積当たりの双極子分極が低減されたことに起因すると考えられる。今後、ISSD と汎用の酸二無水物を組み合わせた各種 PI を合成し、物性測定・解析を行う予定である。

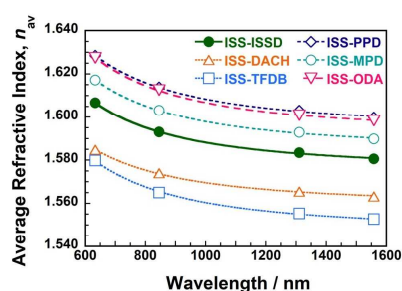


Fig. 3 Wavelength dispersions of average refractive index and birefringence of ISS-PIs.

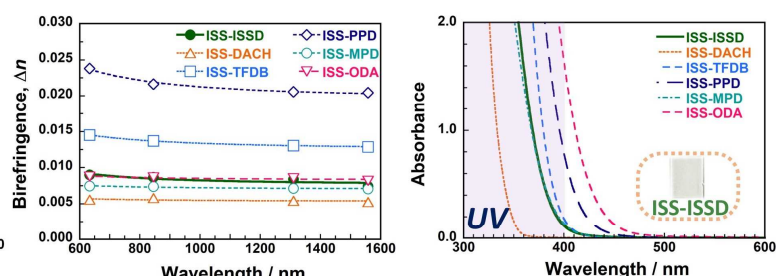


Fig. 4 UV-vis absorption spectra of ISS-PIs.

【参考文献】 [1] X. Ji, Z. Wang, Z. Wang, J. Yan, *Polymers*, **9**, 569 (2017). [2] R. Sawada, S. Ando, *Macromolecules*, **55** 6787-6800 (2022).

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

Synthesis and characterization of new isosorbide-containing polyimide with increased bio-based content

Yoshiyuki Tsurusaki, Ririka Sawada, Ryohei Ishige, Shinji Ando*

Dept. Chem. Sci. Eng., Tokyo Institute of Technology, 2-12-1-E4-5 Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8552, Japan, TEL & FAX: +81-3-5734-2889, E-mail: tsurusaki.y.ab@m.titech.ac.jp