

バイオベース度を高めたイソソルビド含有ポリイミドの光学・誘電・熱物性

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】 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高機能性高分子であり、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 材料の開発が求められている。最近われわれは、セルロース誘導体のイソソルビド (ISS) 骨格を含む酸二無水物 (ISSDA) から新規の半脂環式 PI 群 (ISS-PI) を合成し、ISS のかさ高く屈曲した構造に起因して、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を報告した^[1]。ISS-PI のバイオベース度 ($m_B =$ 繰り返し単位中の (バイオマス由来の質量) / (全質量) $\times 100$) は最大で 25.4 % であり、さらに高い物性と m_B を有する PI の開発が期待される。そこで本研究では、ISS 骨格を有するジアミン (ISSD) と ISSDA を含む種々の酸二無水物から、高い $m_B (= 34.2 \%)$ を示す PI (ISS-ISSD) をはじめとする半脂環式 PI 群 (ISSD-PI, Fig. 1) を合成し、その誘電・光学・熱物性を ISS-PI と比較することにより、ISSD の導入効果を検証した。

【実験】 ISSD を DMAc に溶解し、Fig. 1 に示す酸二無水物を窒素雰囲気下で加え攪拌することにより、前駆体であるポリアミド酸 (PAA) 溶液を得た。PAA 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 熱イミド化を行うことにより PI 薄膜 (ISSD-PI) を得た。

【結果と考察】 Fig. 2 に示すように 10 GHz における ISSD-PI の誘電率 (D_k) の平均値は 3.17 となり、汎用 PI に比べ低い値を示した。これはジアミン部への ISS 骨格の導入に伴い繰り返し単位分子量が増加し、単位体積当たりのイミド基重量分率が低下したことによる^[2]。一方、誘電正接 (D_f) の平均値は 0.0137 となり、汎用 PI に比べ大きな値となった。これはかさ高い ISS 骨格の導入により凝集構造が疎となるため、汎用 PI と比較してイミド基の運動性が高く、高周波電界により敏感に応答するためと考えられる。また、類似した構造の酸二無水物・ジアミン骨格 (PMDA・PPD, ODA・ODA) を有する ISSD-PI と ISS-PI を比較すると、前者でわずかに大きな D_k および D_f が観測された。次に、ISS-PI および ISSD-PI の平均屈折率 (n_{av}) の波長分散 (Fig. 3) から、ISSD-PI は ISS-PI に比べ広い屈折率分布 (1.554 – 1.634 @ 1310 nm) を示した。ジアミン・酸二無水物両骨格に ISS を含む ISS-ISSD が中程度の n_{av} を示す一方、剛直な酸二無水物骨格を有する PMDA-ISSD, ODA-ISSD, sBPDA-ISSD は、剛直なジアミン骨格を有する ISS-PPD, ISS-ODA に比べ高い n_{av} を示した。前者の ISSD-PI が相対的に大きな D_k, D_f, n_{av} を示したことは、繰り返し単位あたりのイミド基分率が高く、かつ密な凝集構造を形成して、体積当たりの分極率が増大したためと考えられる。加えて柔軟な骨格を有する ISS-ISSD, ODA-ISSD のガラス転移温度 (T_g) は約 250 °C であり、剛直な酸二無水物 (PMDA) との組み合わせにより、ISS-PI に比べさらに高い $T_g (> 280 \text{ °C})$ を示した。また 5 % 重量減少温度の平均値も約 5 °C 上昇し、剛直な酸二無水物から成る ISSD-PI において熱安定性が向上した。これは極性の高いイミド基が立体的に配列することで、分子鎖が稠密な凝集構造を形成し、局所的な分子運動性が抑制されたことにも起因する。以上の結果から、ISS 骨格を有する PI の各種物性において、酸二無水物部の剛直性がジアミン部の剛直性に比べ、より強く反映されることが明らかとなった。

【文献】 [1] R. Sawada, S. Ando, *Macromolecules*. **55** 6787-6800 (2022).

[2] Y. Li, G. Sun, Y. Zhou, G. Liu, J. Wang, S. Han, *Prog. Org. Coat.*, **172** 107103 (2022)

【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。

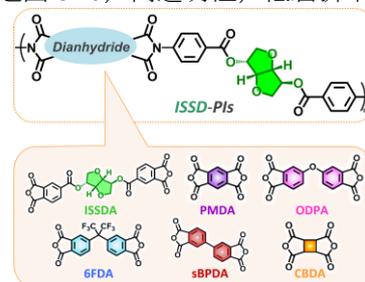


Fig. 1 Chemical structures of ISSD-PIs.

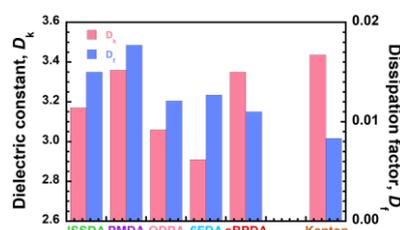


Fig. 2 Dielectric constant (D_k) and dissipation factors (D_f) of ISSD-PIs and Kapton measured at 10 GHz.

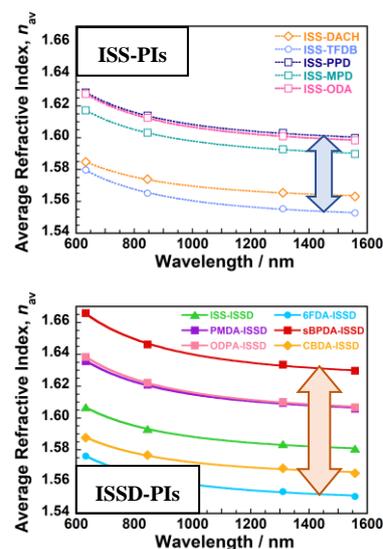


Fig. 3 Wavelength dispersions of refractive indices of ISS-PIs and ISSD-PIs.

Synthesis and Characterizations of Semi-alicyclic Polyimides Using Diamine Containing Isosorbide

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

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