

イソソルビド骨格を有するバイオベースポリイミドへの低分子 PEG の導入効果

東工大・物質理工 ○津留崎 義元・澤田 梨花・安藤 慎治

【諸言】ポリイミド (PI) はその剛直な構造のため、優れた耐熱性や機械的強度、化学的安定性を有するエンジニアリングプラスチックの一種として知られる。また近年は、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。我々はこれまで、植物由来のセルロース誘導体であるイソソルビド (ISS) 骨格を導入したバイオベース PI 群を合成し、汎用 PI と比較して優れた光学・誘電特性を示すことを報告している[1,2]。しかし、ISS 含有 PI はその柔軟な主鎖骨格に起因して比較的高い誘電正接 (D_f) を示し、特にジアミン部に ISS を導入した PI 群 (ISSD-PI, Fig. 1) は、20 GHz で 0.0126 以上の D_f を示した。したがって、構造の剛直化によるさらなる低 D_f 化が求められる。一方我々は、低分子の PEG の添加により全芳香族 PI の分子鎖の凝集が促進され、平均屈折率 (n_{av}) が上昇することを報告している[3]。以上のことから、PEG と ISSD-PI を混合することで、PI 単体と比較して凝集状態の変化や熱イミド化温度の低下を示し、低 D_f 化に寄与することが期待される。そこで本研究では、4 種の ISSD-PI と PEG を混合した複合材料について、熱・光学・誘電特性について調査した。

【実験】窒素雰囲気下でジアミン (ISSD, Fig. 1) と酸二無水物 (sBPDA, ISSDA, 6FDA, ODPDA) を NMP に溶解して攪拌し、前駆体であるポリアミド酸 (PAA) 溶液を得た。得られた PAA 溶液に、PEG ($M_n = 600$) を PAA に対して 10 wt% の重量分率で添加し攪拌した。これらの溶液を Si 基板上に展開し、70 °C で 50 min 乾燥後、320 °C で 1.5 h 熱イミド化を行い、PEG 添加 ISSD-PI を得た。

【結果と考察】Fig. 2 に ISSD-PI および PEG 添加 PI の TGA 曲線を示す。PEG 添加 PI は、ISSD-PI と比較して重量減少量が大きく、PI 薄膜中に PEG が残存していることが示された。これは ISSD-PI の自由体積分率が大きく、かつ ISS 骨格が PEG に対して高い親和性を示すためと推測される。次に、Fig. 3 に示す ISSD-PI および PEG 添加 PI における n_{av} の波長依存性から、PEG の添加により 6FDA-ISSD 以外の PI で n_{av} が低下することが判明した。これは屈折率の小さな PEG ($n = 1.47$) が PI 薄膜中に残存すること、また PEG が PI 薄膜から脱離する際に生じる空隙により、単位体積当たりの分極率が低減したことに起因する。一方 6FDA-ISSD では、ISSD-PI 単体が小さな n_{av} を有すること、主鎖骨格へのフッ素原子の導入により PEG の分散性が向上し、PEG の残存量が低下したことに起因して、 n_{av} の顕著な低下が確認されなかったと考えられる。最後に、PEG 添加 PI では、PEG の添加により D_f が増大した。これは残存した PEG により、その分子運動に伴う損失と PI の吸湿性の増大が生じたためと考えられる。今後は、PEG の添加量・製膜条件を検討し、優れた誘電物性を示す PI の合成と、PEG が誘電物性に及ぼす効果の検証を行う。

【参考文献】 [1] Y. Tsurusaki, R. Sawada, S. Ando, *高分子討論会*, **72**, 3U10 (2023). [2] R. Sawada and S. Ando, *Macromolecules*, **55**, 6787–6800 (2022). [3] S. Uchida, R. Ishige, T. Takeichi, S. Ando, *J. Photopolym. Sci. Tech.*, **30**, 139-146 (2017).

Introducing Effect of Low Molecular-weight PEG into Bio-based Polyimides with an Isosorbide Skeleton

Yoshiyuki Tsurusaki, Ririka Sawada, Shinji Ando (Department of Chemical Science and Engineering, 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

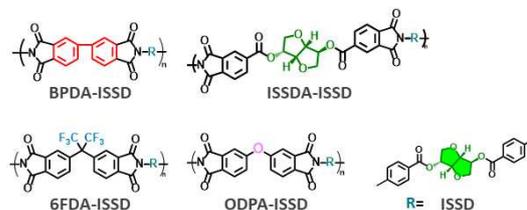


Fig. 1 Chemical structures of ISSD-PIs.

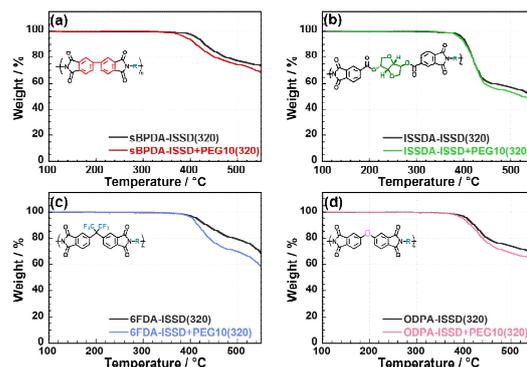
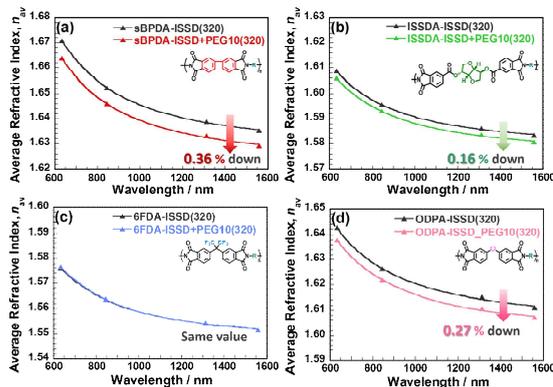


Fig. 2 TGA curves of PIs (a) sBPDA-ISSD, (b) ISSDA-ISSD, (c) 6FDA-ISSD, and (d) ODPDA-ISSD.

Fig. 3 Wavelength dispersions of n_{av} of PIs (a) sBPDA-ISSD, (b) ISSDA-ISSD, (c) 6FDA-ISSD, and (d) ODPDA-ISSD.