

イソソルビド骨格を有するバイオベースポリイミドの諸物性への PEG 添加効果

東工大・物質理工 ○津留崎 義元・澤田 梨々花・劉 浩男・安藤 慎治

【緒言】ポリイミド (PI) はその剛直な構造に起因して、優れた耐熱性や機械的強度、化学的安定性を有する。また近年は、持続可能性の観点から天然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。最近、我々は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た[1,2]。さらに次世代 (5G, 6G) 移動通信技術における伝送損失抑制のため、3.6 GHz 以上の高周波数帯における誘電率 (D_k) および誘電正接 (D_f) のさらなる低減が望まれる。一方、我々は低分子量ポリエチレングリコール (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}) が上昇することが報告している[3]。半脂環式 PI の光学・誘電特性に対する PEG の添加効果の包括的な検討はされていないことから、本研究では ISS 含有ジアミン (ISSD, Fig. 1) を用いた 4 種の PI (ISSD-PI) に対し、PEG の添加が熱・光学・誘電特性に与える影響を調査した。

【実験】窒素雰囲気下 ISSD を NMP に溶解し、酸二無水物 (sBPDA, ISSDA, 6FDA, ODPA) を添加することで、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% の割合で添加した。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、無添加 (ISSD-PI) および PEG 添加 PI (PEG-PI) の薄膜 (膜厚 ~20 μm) を得た。

【結果と考察】Fig. 2 に ISSD-PI および PEG-PI の熱重量分析 (TGA) 曲線を示す。PEG-PI は ISSD-PI と同様、390 °C 以上の高い 5% 重量減少温度 (T_d^5) を示し、優れた熱安定性を示した。また、PEG-PI は、ISSD-PI に比べわずかに低い T_d^5 を示し、かつ重量減少量が多いことから、系内には PEG または PEG に由来する物質の残存が示唆される。これは ISSD-PI の自由体積分率が大きく、かつ PEG が ISS 骨格に対して高い親和性を示すためと推測される。次に、Fig.

3 に示す各 PI における n_{av} の波長依存性から、6FDA-ISSD を除く PI において PEG の添加により n_{av} が低下する効果が判明した。これは PEG が PI 薄膜から脱離する際に分子レベルの空隙が生じ、単位体積当たりの分極率が低減したこと[2]に加え、PI 薄膜中に低屈折率の PEG ($n = 1.47$) または PEG 由来の化合物が残存していることに起因する。一方、6FDA-ISSD は固有の n_{av} が小さいため、PEG 添加による顕著な屈折率低下は確認されなかった。また、PEG の添加により 10 GHz における PI の D_k が低下することが明らかとなった。これは分子間の空隙の増加に伴う屈折率の低減が主たる要因と考えられる。一方、PEG の脱離時に生成した空隙によって主鎖の局所的な運動が活発となり、極性構造 (イミド基・エステル基) の局所運動に伴う損失が増大したため、 D_f の増大が観測された。

【参考文献】[1] Y. Tsurusaki, R. Sawada, S. Ando, *Polymer Preprints*, **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).

【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)に感謝申し上げます。

Effect of PEG addition on various properties of biobased polyimides containing isosorbide moieties

Yoshiyuki TSURUSAKI, Ririka SAWADA, Haonan LIU, 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

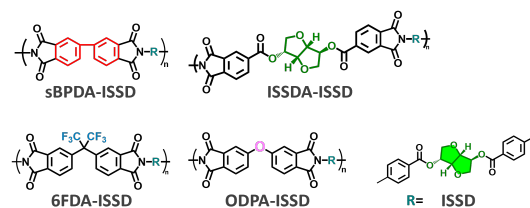


Fig. 1 Chemical structures of ISSD-PIs.

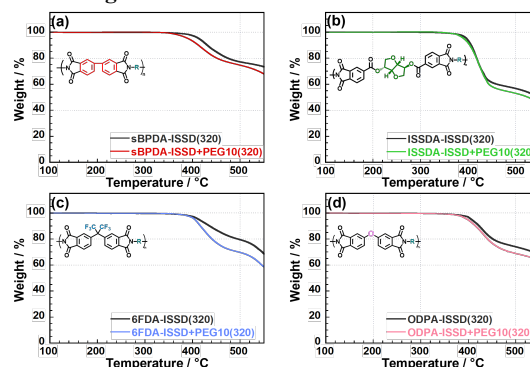


Fig. 2 TGA curves of ISSD-PIs before and after PEG addition.

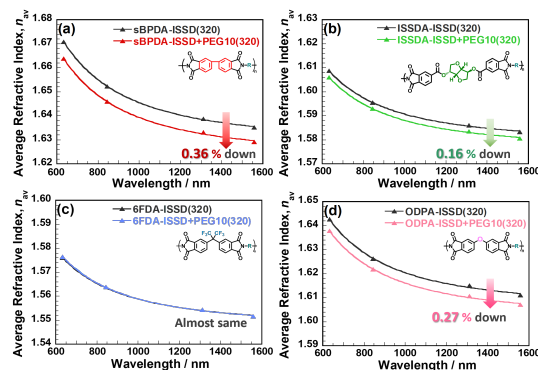


Fig. 3 Wavelength dispersions of n_{av} of ISSD-PIs before and after PEG addition.