

シリコン含有ブロック共重合化ポリイミドが示す特異な低熱膨張特性と昇降温に伴うナノドメイン構造変化の解析

東工大物質理工¹・山形大院有機²・JSR(株)³

○百瀬 敦都¹・松田 直樹²・東原 知哉²・丸山 洋一郎³・藤富 晋太郎³・安藤 慎治¹・石毛 亮平¹

<緒言>

ポリイミド(PI)とポリジメチルシロキサン(PDMS)からなるブロック共重合体は、優れた耐熱性や電気絶縁性、および PDMS 成分が与える柔軟性によりフレキシブル基板への応用が期待できる^[1]。ただし、PDMS の

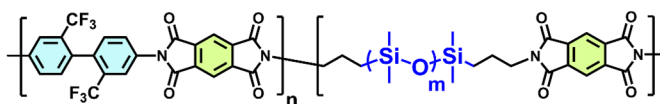


Fig. 1 Chemical structure of PI/PDMS.

極めて大きい熱膨張率により、熱寸法安定性の低下が予想される。一方、我々は含フッ素全芳香族 PI である PMDA-TFDB と PDMS のマルチブロック共重合体(PI/PDMS, Fig. 1)膜が、PMDA-TFDB 単独重合体(Homo-PI)膜と比較して高い靱性と延性のみならず、特異的に低い体積熱膨張率(CVE)を示すことを見出した。本研究では、異なる PDMS 分子量・組成を有する PI/PDMS 膜を比較し、強靱化と低 CVE を両立する最適条件を検討した。さらに放射光 X 線を用いた小角 X 線散乱の解析に基づき、昇降温過程における PDMS ナノドメインの寸法変化を精密評価し、低 CVE の発現機構の解明を目指した。

<実験>

シクロヘキサノンと NMP を等重量混合した溶媒中でポリアミド酸(PAA)と、所定の重量平均分子量(PDMS- M_w)の PDMS を所定の重量分率(W_{PDMS})で共重合化し、PI/PDMS の前駆体溶液を調製した。各前駆体溶液をガラス基板上に塗布、70°C で乾燥後、400°C まで昇温し PI/PDMS 膜を作製した。各 PI/PDMS 膜を短冊状に切り出して引張試験を行い、機械的特性を評価した。各 PI/PDMS 膜の面内、面外の線熱膨張係数(CTE_{||}, CTE_⊥)は、それぞれ TMA 法、近赤外干渉分光法^[2,3]によって評価し、 $CVE \approx 2 CTE_{||} + CTE_{\perp}$ の関係式から CVE を評価した。各 PI/PDMS 膜の密度は浮沈法により測定し、PI 成分の密度が共重合により変化しない仮定のもと、PI/PDMS 中における PDMS の密度(ρ_{PDMS})を計算した。また無染色の PI/PDMS 膜の断面を透過型電子顕微鏡(TEM)で観察した。さらに、温度可変小角 X 線散乱(VT-SAXS)測定で得られた SAXS 強度曲線の解析から PDMS ナノドメインの寸法変化を追跡した。

<結果・考察>

PI/PDMS の破断伸びは、PDMS- M_w の増加と共に上昇(Fig. 2(a)), ある W_{PDMS} で極小を示し、Homo-PI と比較して最大で 2 倍ほど増加した。また、降伏点に着目すると PDMS の添加により弾性変形領域が拡大しており、PDMS の共重合により PI の機械的特性が全面的に向上することが明らかになった。

PI/PDMS の CVE は PDMS- M_w の増加と共に減少(Fig. 2(b)), ある W_{PDMS} で極小を示し、体膨張が極めて大きい PDMS を含むにもかかわらず、大半の PI/PDMS が Homa-PI に比べより低い CVE を示した。密度測定から評価した ρ_{PDMS} は PDMS- M_w の増加と共に減少、ある W_{PDMS} で極小を示し、ほとんどの PI/PDMS において純 PDMS の密度(0.97 g cm⁻³)を下回った。つまり、室温において PI/PDMS 中の PDMS が低密度化していることが判明した。さらに、各 PI/PDMS の CVE と ρ_{PDMS} の間に正の相関が認められた(Fig. 3)。この結果は、半結晶 PI、架橋性 PI、および PI の結晶格子の熱膨張の検討によってこれまでに明らかにされてきた^[4,5]、密度増加とともに CVE が減少する傾向と全く逆であり、非常に特異的である。

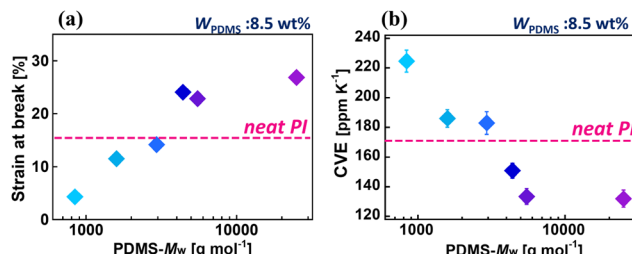


Fig. 2 PDMS- M_w dependence of (a) strain at break, (b) CVE.

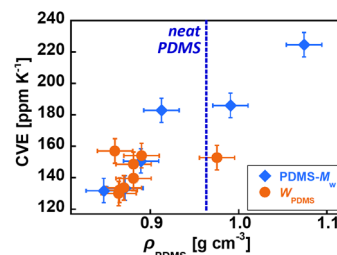


Fig. 3 ρ_{PDMS} vs. CVE of PI/PDMS.

Unique Low Thermal Expansion Properties of Silicone-containing Block Copolymerized Polyimides and Analysis of Nanodomain Structural Change with Heating and Cooling

Atsuto MOMOZE¹, Tomoya HIGASHIHARA², Naoki MATSUDA², Yoichiro MARUYAMA³, Shintaro FUJITOMI³, Shinji ANDO¹, Ryohei ISHIGE¹, (¹Dept. Chem. Sci. Eng. Tokyo Institute of Technology, 2-12-1-E4-5, Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8552, Japan, ²Grad. Sch. Org. Mater. Sci., Yamagata University, 4-3-16 Jonan, Yonezawa, Yamagata 992-8510, Japan, ³JSR Corp. 100 Kawajiri-cho, Yokkaichi-shi, Mie 510-8552, Japan)

TEL & FAX: +81-3-5734-3757, E-mail:momoze.a.aa@m.titech.ac.jp

PDMS- $M_w = 4,380 \text{ g mol}^{-1}$, $W_{\text{PDMS}} = 8.5 \text{ wt\%}$ である PI/PDMS 膜試料 (PI/PDMS_4.4k_8w) 断面の TEM 像 (Fig. 4) には, PDMS が偏析したナノドメイン構造が黒色の斑点として観測された. この結果は $W_{\text{PDMS}} = 8.5 \text{ wt\%}$ であることと矛盾せず, 暗い領域は原子番号が大きく電子線をより散乱しやすい Si 原子を含む PDMS 成分, 明るいマトリクス領域は PI 成分に対応すると考えられる. また, これらの PDMS ドメインは面内 (In-plane) 方向に沿って一定間隔で配列していた. TEM 像から計測した, PI/PDMS_4.4k_8w における配列方向の PDMS ドメイン寸法 (D_{TEM}) は約 13.4 nm, その標準偏差 (σ_{TEM}) は約 2.5 nm であった.

さらに室温下で PI/PDMS_4.4k_8w の表面に対して垂直に X 線を入射して得られる散乱像を円環平均し, SAXS 強度曲線を得た. この SAXS 強度曲線から一次元自己相関関数 $I(x)$ を計算し, Vonk の手法^[6]により配列方向の PDMS ドメイン寸法 (D_{ACF}) を評価した. この方法はパラメータの初期値に依存せずに寸法を評価できる利点がある. ただし, 評価された D_{ACF} は約 7.1 nm であり, D_{TEM} と一致しなかった. Vonk による自己相関関数の解析は, ラメラ晶の幅は無限に大きいことを仮定しているが, 本系では PDMS ドメインの寸法は有限であり, これが両者の D の不一致の原因と考えられた.

そこで, TEM 像, および上記で得た SAXS 強度曲線に基づき, 面内方向に長半径, 面外方向に短半径 (回転軸) をもつ扁平な回転楕円体が一列に並んだ構造モデル (Fig. 5(a)) を用いた解析を試みた. 計算される散乱強度が実測強度に適合するように, 各構造パラメータを最適化した (Fig. 5(b)). 解析の結果, PI/PDMS_4.4k_8w については回転楕円体の長軸 (D_{model}) は 13.2 nm, その標準偏差は 3.0 nm となり, D_{TEM} , σ_{TEM} とよく一致した. さらに, 上記モデルの D_{model} を 11.2–14.0 nm の範囲で変化させて散乱強度を計算し, それらを自己相関関数に変換した (Fig. 6(a)). これらの自己相関関数から Vonk の方法によりドメイン寸法 ($D_{\text{ACF-model}}$) を評価すると, D_{model} と $D_{\text{ACF-model}}$ の間には比例関係が認められた (Fig. 6(b)). この相関を表現する一次式に実測の D_{ACF} を代入して得られるドメイン寸法は 13.6 nm となり, D_{TEM} および D_{model} とよく一致する. すなわち, 実測の自己相関関数から見積られる D_{ACF} は相対値であるものの比例係数はドメイン寸法 (温度) には依存しないため, D_{ACF} に基づいてドメイン寸法の温度変化を追跡できる.

PI/PDMS_4.4k_8w に対する 40–300°C の範囲での VT-SAXS 測定から, 各温度における SAXS 強度曲線および自己相関関数を計算, D_{ACF} を評価した. その後, 上述の方法により D_{ACF} をドメイン寸法に変換し, その温度変化を評価した (Fig. 7). その結果, ドメイン寸法は昇温 / 降温に伴い顕著に減少 / 増加する様子が確認された. つまり, 本来は昇温に伴い著しく増加するはずの PDMS のドメイン寸法が, 少なくともドメインの配列方向については減少する, という結果を得た.

以上の結果を踏まえ, PI/PDMS は, 過度に低密度化した PDMS が昇温に伴い高密度化し, 極めて小さい CVE を示す機構により, PI/PDMS 全体の CVE が低下すると考察した (Fig. 8). また, PI/PDMS の前駆体膜の熱処理過程における VT-SAXS 測定から, PI/PDMS のナノドメイン構造が製膜直後からすでに形成されていることが判明した. このことから, 前駆体の段階から溶媒で膨潤した PDMS ドメインの形状が PAA 界面に記憶され, 溶媒蒸発・熱処理後もその形状が保持されることで, 低密度の PDMS ドメインが形成されていると推察した.

<参考文献>

- [1] 古川信之, シリコン含有ポリイミドの特性と応用 ポリイミド最新の進歩, **1996**, 31–41.
- [2] Z.M. Zhang, G. Lefever-Button, F.R. Powell, *Int J Thermophys* **19**, **1998**, 905–916.
- [3] S. Ando, K. Sekiguchi, M. Mizoroki, T. Okada, R. Ishige, *Macromol Chem Phys* **219**, **2018**, 1700354.
- [4] H.-C. Liou, P.S. Ho, B. Tung, *J Appl Polym Sci* **70**, **1998**, 273–285.
- [5] R. Ishige, T. Masuda, Y. Kozaki, E. Fujiwara, T. Okada, S. Ando, *Macromolecules* **50**, **2017**, 2112–2123.
- [6] C.G. Vonk, *J Appl Crystallogr* **6**, **1973**, 81–86.

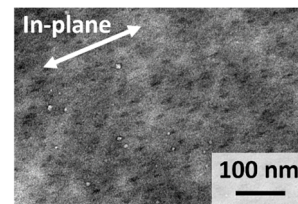


Fig. 4 TEM image of cross section of non-staining PI/PDMS film.

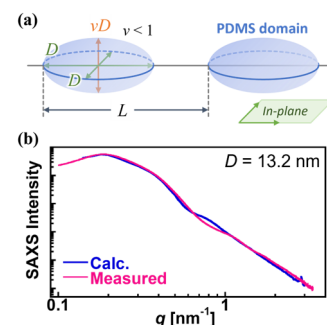


Fig. 5 (a) Schematic of oblate ellipsoid model, (b) SAXS intensity profiles measured and calculated.

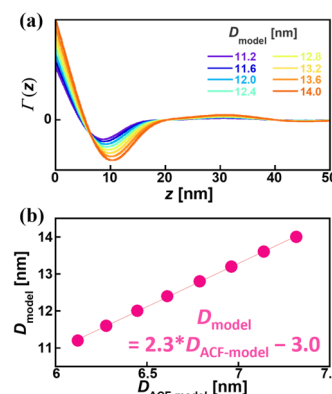


Fig. 6 (a) D_{model} dependence of the calculated 1D autocorrelation function: $I(z)$, (b) relationship between D_{model} and $D_{\text{ACF-model}}$.

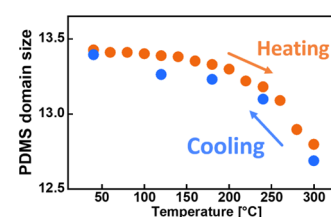


Fig. 7 Temperature dependence of domain size of PDMS.

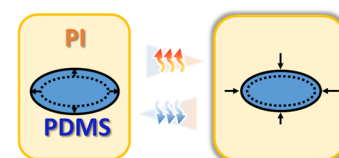


Fig. 8 Schematic of PDMS domain with low density and low CVE.