

ポリイミド-PDMS ブロック共重合体が示す優れた延性・特異な低熱膨張性と その相分離構造の解析

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 成分の柔軟性によりフレキシブル基板への応用が期待できる。しかし、

PDMS の極めて大きい熱膨張率に由来し、熱寸法安定性が低下することが予想される。一方、我々は含フッ素全芳香族 PI である PMDA-TFDB と PDMS からなるブロック共重合体(PI/PDMS, Fig.1)膜が、PMDA-TFDB 単独重合体(Homo-PI)膜と比較して優れた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、PI/PDMS の分子量、組成と機械的・熱的物性の関係を、放射光 X 線を用いた昇降温過程におけるミクロ相分離構造の変化と比較し、PI/PDMS が示す低 CVE の発現機構の解明を試みた。

【実験】 ポリアミド酸(PAA)と PDMS を共重合化した前駆体溶液(PDMS の重量平均分子量/PDMS- M_w :840 – 25,000 g mol⁻¹, PDMS の重量分率/ W_{PDMS} :2 – 32wt%)をガラス基板上にブレードコート後、70°C で乾燥させ、400°C で熱処理し PI/PDMS 膜を作製した(乾燥、熱処理は窒素雰囲気下で実施)。各 PI/PDMS 膜を短冊状に切り出して引張試験を行い、機械的物性を評価した。また、各試料の面内、および面外方向の線熱膨張係数 CTE_{//}および CTE_⊥を、TMA 法および近赤外干渉スペクトル法によりそれぞれ計測し、それらの総和から CVE を評価した。KI 水溶液を用いた浮沈法により各 PI/PDMS 膜の密度を測定し、さらに PI/PDMS 膜と Homo-PI 膜の密度、および W_{PDMS} から、PI/PDMS 中における PDMS の密度(ρ_{PDMS})を計算した。また、無染色 PI/PDMS 膜の断面を透過電子顕微鏡(TEM)で観察した。温度可変小角 X 線散乱(VT-SAXS)測定により、昇降温過程における PI/PDMS 膜のミクロ相分離構造の変化を調査した。

【結果と考察】 PI/PDMS の破断伸びは、PDMS- M_w の増加と共に上昇、組成に対しては特定の W_{PDMS} で極小を示し(Fig. 2), Homo-PI と比較して最大で100%ほど上昇した。また、PI/PDMS の CVE は PDMS- M_w の増加と共に減少、組成に対しては破断伸びと同様に特定の W_{PDMS} で極小を示した(Fig. 3)。浮沈法で評価した ρ_{PDMS} は、ほとんどの PI/PDMS においてニート PDMS の密度(0.97 g cm⁻³)を下回り、さらに各 PI/PDMS における CVE と ρ_{PDMS} が相関することが判明した(Fig. 4)。PI/PDMS 膜断面の TEM 像(Fig. 5)には、明るい灰色の背景(PI 相)の中に暗い島状の領域(PDMS 相)が存在する明確な相分離構造が観測された。この構造について面内(In-plane)方向に沿って PI 相と PDMS 相が交互に配列する二相モデルを適用し、SAXS 測定から得た電子密度の自己相関関数からドメインサイズを評価した。PI/PDMS に対する VT-SAXS 測定から、SAXS 強度およびインバリアント Q が昇温に伴い顕著に減少した(Fig. 6)。 Q は配向に依存しない積分強度に対応し、相分離構造を形成する両相の形状、体積分率 ϕ 、および電子密度差 $\Delta\rho$ に依存する(ラメラ構造の場合 $Q = \Delta\rho^2 \phi(1-\phi)$)。昇温により SAXS 強度曲線はその形状を維持しつつ強度および Q が減少したことから、PI/PDMS は昇温過程で相分離形態を維持しつつ PI, PDMS 両相間の電子密度差が減少することが示唆された。また、PDMS ドメインの周期方向のサイズは昇温に伴い減少した。以上より、PI/PDMS が示した CVE 低下は、PI/PDMS 中の PDMS ドメインが室温において過剰に低密度化しており、PDMS の昇温に伴う膨張が抑制されたことに起因すると考えた。

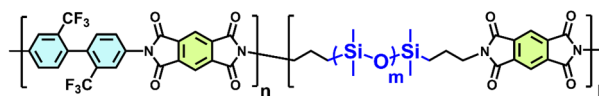


Fig. 1 Chemical structure of PI/PDMS.

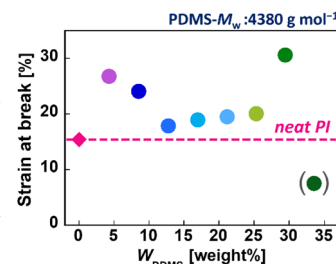


Fig. 2 W_{PDMS} dependence of strain at break of PI/PDMS.

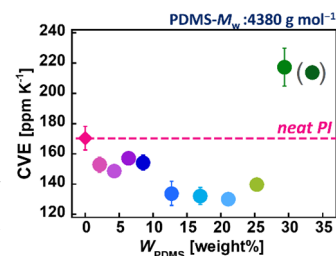


Fig. 3 W_{PDMS} dependence of CVE of PI/PDMS.

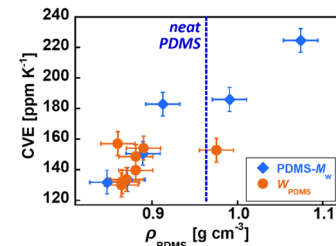


Fig. 4 ρ_{PDMS} vs. CVE of PI/PDMS.

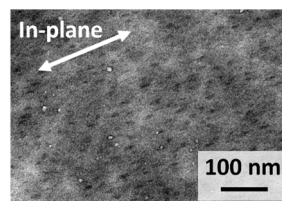


Fig. 5 2D TEM image of cross section of non-staining PI/PDMS film.

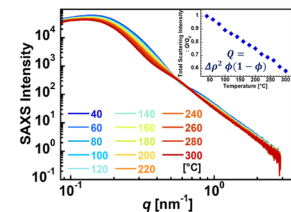


Fig. 6 Temperature dependence of SAXS profile and Q of PI/PDMS.

Superior Ductility and Unique Low Thermal Expansion Exhibited by Polyimide-PDMS Block Copolymers and Analysis of Their Phase-Separated Structures 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 5108552, Japan) TEL & FAX: +81-3-5734-2889, E-mail: momoze.a.aa@m.titech.ac.jp