

特異的な低熱膨張性を示す PDMS/ポリイミドブロック共重合体のナノドメインに対する放射光 SAXS を用いた構造変化解析

科学大物質理工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)はその優れた耐熱性や機械的強度, 電気絶縁性から電子回路の絶縁層に適用され, 近年はフレキシブルデバイスへの需要からより高い靱性も要求されている. 靱性向上には, T_g が低く柔軟なポリジメチルシロキサン(PDMS)との共重合が以前より検討されている. しかし高分子の中でも特に熱膨張率が高い PDMS との共重合は熱寸法安定性の低下につながる. 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)が, PMDA-TFDB 単独重合体(Homo-PI)膜に比べて優れた延性・靱性のみならず, 特異的な低体積熱膨張率(CVE)を示すことを見出した. 本研究では, 小角 X 線散乱(SAXS)法に基づき昇降温過程における PI/PDMS の構造変化を詳細解析し, PI/PDMS が示す低 CVE の発現機構の解明を試みた.

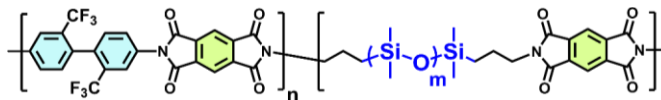


Fig. 1 Chemical structure of PI/PDMS.

【実験】 PDMS を共重合化した PAA 前駆体溶液(PDMS の重量平均分子量/ M_w : 840–25,000 g mol⁻¹, PDMS の重量分率/ W_{PDMS} : 2–32wt%) をガラス基板上にコート後, 70°C で乾燥, 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 膜の応力歪み曲線から機械的物性を評価した. 各 PI/PDMS 膜の面内および面外方向の線熱膨張を個別に計測し, 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})を算出した. 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. 温度可変 SAXS(VT-SAXS)測定により, 昇降温過程における PI/PDMS 膜の偏析構造の変化を追跡した.

【結果と考察】 PI/PDMS の破断伸びは, PDMS- M_w の増加と共に上昇, PDMS- M_w が同一の場合は特定の W_{PDMS} で極小を示し, 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, PDMS- M_w が同一の場合は破断伸びと同様に特定の W_{PDMS} で極小を示した. 得られた ρ_{PDMS} は, ほとんどの PI/PDMS において PDMS 単体の密度を下回り, さらに, 各 PI/PDMS における CVE と ρ_{PDMS} には特異な正の相関を認めた. PI/PDMS 膜断面の TEM 像には, PI 母相中に偏析した PDMS ナノドメインが観測され, PDMS 相が面内(In-plane)方向に沿って一定間隔で配列していることを確認した. 上記の TEM 像を参考に, 室温下で PI/PDMS 膜の表面・断面に対して X 線を垂直入射して得た SAXS 像を用いて, 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を用いた解析を試みた. 計算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. 2). 上記解析により評価した面内・面外方向の PDMS ドメイン寸法およびその標準偏差は, TEM 像から直に評価した値とよく一致した. 40–300°C の各温度で取得した SAXS 強度曲線から, 各方向の PDMS ドメイン寸法および体積の温度変化を算出した. PDMS ナノドメインの体積は可逆に変化し, 200°C 以下の領域では顕著な負熱膨張を示し, 全温度域の平均 CVE も -130 ppm K⁻¹ に達した(Fig. 3(a)). さらに, PDMS ナノドメイン, および PI 母相($\approx$ HOMO-PI 膜)の各温度における CVE の相加平均(PDMS : 12.4vol%)は, PI/PDMS 膜の巨視的な CVE とよく一致した(Fig. 3(b)). 以上より, PI/PDMS は, 過度に低密度化した PDMS が昇温に伴い収縮・高密度化し, 体膨張を抑制する機構により低 CVE が発現すると考察した.

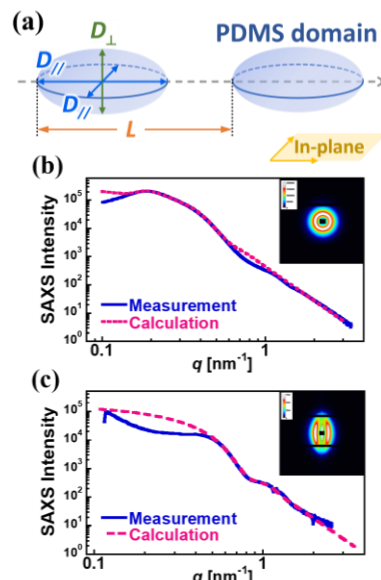


Fig. 2 (a) Schematic model of oblate ellipsoid. (b) Through, (c) Edge SAXS image and measured and calculated intensity profiles.

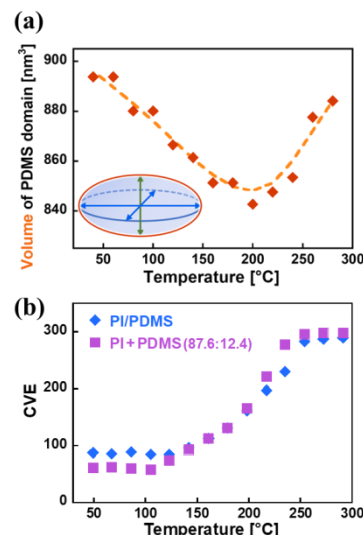


Fig. 3 (a) Temp. evolution in volume of PDMS nano-domain. (b) Temp. dependence of averaged CVE of PDMS nano-domain and PI, and macroscopic CVE of PI/PDMS.