

PDMS 含有ブロック共重合化ポリイミドが示す優れた靱性と特異的な低熱膨張性

東京科学大物質理工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)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、PDMS 成分の柔軟性により優れた延性を示し、フレキシブル基板

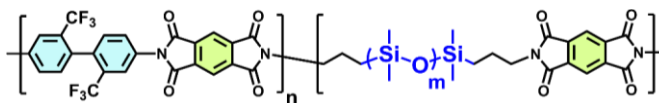


Fig. 1 Chemical structure of PI/PDMS.

への応用が期待できる．しかし高分子の中でも極めて熱膨張率が高い PDMS との共重合化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、PDMS の分子量または重量分率が異なる 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．また、小角 X 線散乱(SAXS)法により、加熱・冷却時の PDMS ナノドメインの寸法変化を解析し、低 CVE の発現機構の解明を目指した．

【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/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．各試料の面内と面外方向の線熱膨張係数は個別に計測し、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、Homo-PI 膜の密度と W_{PDMS} を用いて、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 SAXS(VT-SAXS)測定により、昇降温過程における PI/PDMS 膜のマイクロ相分離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(Fig. 2)．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．計算される散乱強度が実測の強度に適合するように、各構造パラメータを最適化した．上記解析により算出した面内・面外方向の PDMS ドメイン寸法は、TEM 像から直接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)．以上の結果より、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．

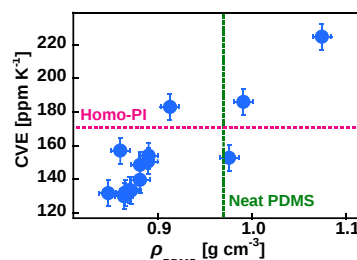
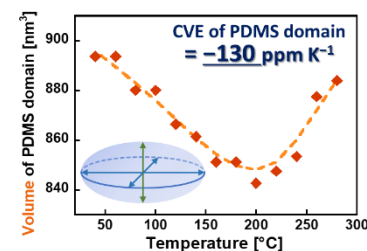
Fig. 2 ρ_{PDMS} vs. CVE of PI/PDMS.

Fig. 3 Temperature evolution in volume of PDMS nanodomain.

Excellent toughness and specific low thermal expansion of PDMS-containing block copolymerized polyimide Atsuto MOMOZE¹, Naoki MATSUDA², Tomoya HIGASHIHARA², Yoichiro MARUYAMA³, Shintaro FUJITOMI³, Shinji ANDO¹, Ryohei ISHIGE¹, (¹Dept. Chem. Sci. Eng. Institute of Science Tokyo, 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, momoze.a.6792@m.isct.ac.jp