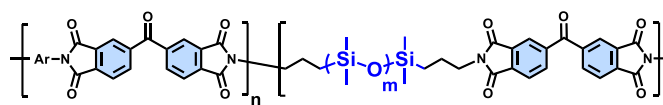


PI-PDMS ブロック共重合体が示す低体熱膨張性とナノドメインの溶媒膨潤度の関係

科学大物質理工¹・山形大院有機²・JSR(株)³○百瀬 敦都¹・安藤 慎治¹・石毛 亮平¹・三浦 大典²・東原 知哉²・丸山 洋一郎³・藤富 晋太郎³

【緒言】 ポリイミド(PI)は優れた耐熱・絶縁性を有するが、次世代フレキシブルデバイスに向けた高靱性化が課題である。我々は、PI に柔軟なポリジメチルシロキサン(PDMS)を共重合させた PI/PDMS が、高い柔軟性と PI 単独重合体より低い特異的な体積熱膨張率(CVE)を両立することを見出した。温度可変小角 X 線散乱(VT-SAXS)解析などから、PI/PDMS 中で PDMS が偏析して過剰に低密度化したナノドメイン (ND) を形成し、この ND が 40–200°C の範囲で可逆な負熱膨張を示すこと、および ND は前駆体溶液の製膜時に形成されることを明らかにした^[1]。以上より、前駆体状態において溶媒で膨潤した ND が PI 母相中に生じ、その後のイミド化過程で溶媒が蒸散しつつ ND の形態が固定化され、低密度の ND が形成されると考えた。本研究では、溶媒膨潤に由来する ND の低密度状態をより高度に保持・固定化するため、紫外線(UV)照射で CH₃ 等と架橋するベンゾフェノン骨格^[2]を導入した新規 PI/PDMS (PI_{bp}/PDMS, Fig. 1)による界面光架橋、および Hansen 溶解度パラメータ(HSP)に基づく高膨潤溶媒の探索を行い、CVE 低減への指針を検討した。

Fig. 1 Chemical structure of PI_{bp}/PDMS structure.

【実験】 PI_{bp}/PDMS の前駆体(PAA_{bp}/PDMS)の溶液をガラス基板上に塗布後、70°C で乾燥、400°C で熱処理し PI_{bp}/PDMS 膜を作製した(乾燥、熱処理は窒素雰囲気下で実施)。面内、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。製膜直後の PAA_{bp}/PDMS 膜に対し、室温、窒素雰囲気下で UV (20 mW cm⁻², 365 nm)を所定の時間(5–60 min)照射した。ATR-FTIR 測定から照射時間毎の面内、面外の IR スペクトルを取得し、配向に依存しない不変量スペクトルを得た。PDMS との HSP 距離および NMP 添加による白濁点評価から、PDMS に対する高親和性溶媒を決定した。また、PDMS シートの重量膨潤度測定、および透過 SAXS 測定により、従来の PDMS 選択溶媒であるシクロヘキサノン(CHX)代替溶媒について検討した。

【結果と考察】 UV 照射した PI_{bp}/PDMS 前駆体膜の不変量 IR スペクトルから架橋反応率を評価した。PDMS 由来 CH₃ のピークの規格化強度、および全スペクトルに対する主成分分析(PCA)から得られる第二主成分のスコア₂は、いずれも照射時間の増加に伴って減少し、約 30 min で飽和した。さらに、室温で長時間放置した未架橋の PAA_{bp}/PDMS 膜の SAXS 像では、ND 由来の散乱が消失した一方、60 min 間 UV 照射した PAA_{bp}/PDMS 膜は放置後も ND 由来の散乱を維持した。以上より、ND は残存溶媒が室温でも徐々に蒸散して無秩序化するが、光架橋した場合は形態を維持することが示された。PI_{bp} 膜、および PI_{bp}/PDMS 膜の CVE は、いずれも架橋前後で大きく変化しなかった(Fig. 2)ことから、ND の膨潤度は温度に依存せず、室温で架橋した場合でも ND の低密度化は限定的であることが示唆された。つまり、製膜・イミド化の時間スケールでは CHX が PAA や PI の母相に浸透せず、ND の膨潤度は室温における溶媒の PDMS への溶解度で決まると推察される。そこで、HSP 距離、および溶解度試験を用いて PDMS への親和性が高い溶媒を探索し、メントン等のケトン系溶媒、およびクロロベンゼン等の塩素系溶媒が CHX よりも高膨潤度を示すことを特定した(Fig. 3)。実際にクロロベンゼンを用いて合成した PAA/PDMS では、SAXS 強度曲線において ND の形状に対応する散乱が小角側へシフトし、長周期を維持したまま ND のサイズ・膨潤度が增大することが確認された(Fig. 4)。

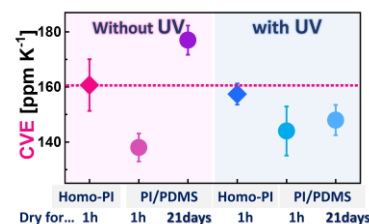
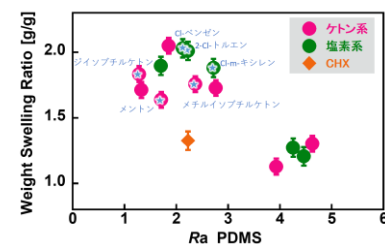
Fig. 2 Comparison of CVE for Homo-PI_{bp} and PI_{bp}/PDMS films without (pink) and with curing (blue).

Fig. 3 Correlation between weight swelling of PDMS sheets and HSP distance from PDMS in chlorinated and ketone solvents, and in CHX.

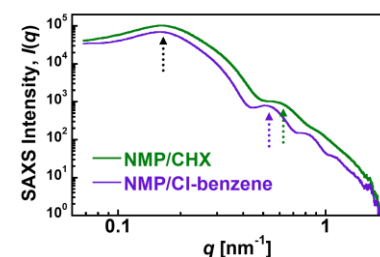


Fig. 4 SAXS intensity profiles of PAA/PDMS synthesized using NMP/CHX and NMP/Cl-benzene.

[1] Momoze et al. *Macromolecules* **2025**, 58, 12, 5979–5989. [2] Higuchi et al. *Chemistry of Materials* **3**, 1991, 188–194.

Relationship between Low Thermal Expansion of PI-PDMS Block Copolymers and Solvent Swelling of Nanodomains

Atsuto MOMOZE¹, Shinji ANDO¹, Ryohei ISHIGE¹, Daisuke MIURA², Tomoya HIGASHIHARA², Yoichiro MARUYAMA³, Shintaro FUJITOMI³ (¹Dept. Chem. Sci. Eng. Institute of Science Tokyo, 2-12-1-E4-6, 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: 03-5734-3757, E-mail: Momoze.a.6792@m.isct.ac.jp