

PI-PDMS ブロック共重合体の熱膨張特性における選択溶媒の影響と X 線異常散乱法による ND 膨潤状態の観察

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・絶縁性を有し、電子機器の絶縁膜や基板材料として広く用いられている。近年、次世代フレキシブルデバイスに向けて、PI には従来の性能に加え、高い柔軟性や靱性が求められている。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、従来 PDMS の選択溶媒として用いてきたシクロヘキサノン(CHX)を、より PDMS 膨潤度の高い溶媒へ代替することを目的とし、Hansen 溶解度パラメータ(HSP)に基づく溶媒探索を行い、PDMS-ND の膨潤・低密度化と CVE 低減への指針を検討した。

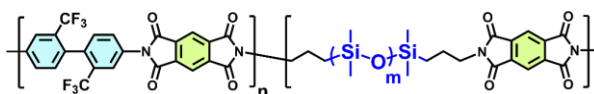


Fig. 1 Chemical structure of PI/PDMS structure.

【実験】 PDMS との HSP 距離および NMP 添加による白濁点評価から、PDMS に対して親和性の高い溶媒を決定した。また、PDMS シートの膨潤度測定、および PI/PDMS のポリアミド酸前駆体(PAA/PDMS)膜への透過 SAXS 測定により、CHX の代替溶媒について検討した。さらに、NMP/クロロベンゼン混合溶媒を用いて調製した PAA/PDMS 膜について、軟 X 線を利用した異常散乱測定を行い、選択溶媒の偏在状態について検討した。

【結果と考察】 一般的な溶媒について、PDMS との HSP 距離を算出した結果、ケトン系および塩素系溶媒の一部が CHX よりも PDMS に近い HSP を有することが判明した。各溶媒に対する PDMS の溶解性を評価したところ、HSP 距離が 3 未満の溶媒では PDMS が溶解した。また、PDMS 溶液への NMP 添加による白濁点評価では、HSP 距離が小さい溶媒ほど多量の NMP 添加後も透明状態を維持した。以上より、クロロベンゼン等の塩素系溶媒、およびメントン、メチルイソブチルケトン(MIBK)等のケトン系溶媒を CHX 代替候補として選定した。次に、PDMS シートを用いた体積膨潤度測定では、HSP 距離が小さい溶媒ほど高い膨潤度を示し、溶解性試験および白濁点評価の結果と良く対応した。この結果は、HSP に基づいて選定した高親和性溶媒が、実際に PDMS をより膨潤させることを示している。実際に、CHX をクロロベンゼンに代替して作製した PAA/PDMS 前駆体について SAXS 測定を行ったところ、ND の長周期に対応する散乱の q 値は大きく変化しなかった一方、ND の形状に由来する散乱は小角側へシフトした。これは、ND 間隔をほぼ維持したまま、PDMS-ND のサイズが増大したことを示している。さらに、クロロベンゼン、メントン、MIBK を用いて調製した PI/PDMS 膜について、CVE および共重合体中の PDMS 密度(ρ_{PDMS})を評価したところ、CHX を用いた試料と比較して CVE と ρ_{PDMS} が低下した。以上より、PDMS 選択溶媒の高膨潤化により PDMS-ND の低密度化を促進し、CVE を低減できることが示された。NMP/クロロベンゼン混合溶媒を用いて調製した PAA/PDMS 前駆体膜について、塩素吸収端近傍で X 線異常散乱測定を行った。その結果、塩素吸収端において散乱強度に顕著な変化が認められた。この結果は、クロロベンゼンが PDMS-ND 内に選択的に偏在していることを支持している。

[1] Momoze et al. *Macromolecules* **2025**, 58, 12, 5979-5989.

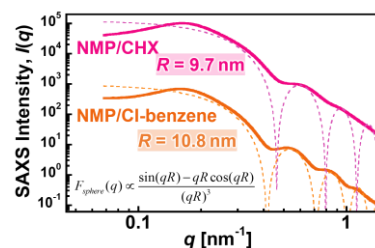


Fig. 2 SAXS intensity profiles of PAA/PDMS synthesized using NMP/CHX and NMP/Cl-benzene.

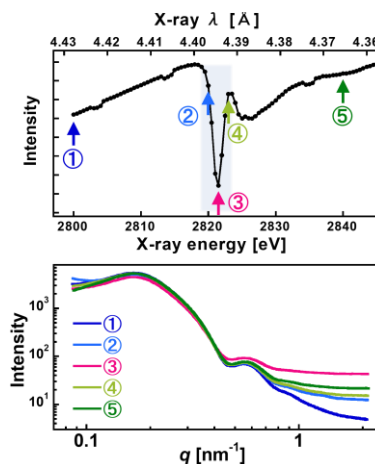


Fig. 3 Energy dependence of scattering intensity and scattering profiles near the chlorine absorption edge (2821 eV).

The Effect of Selective Solvents on the Thermal Expansion Properties of PI-PDMS Block Copolymers and Observation of the ND Swelling State Using Anomalous X-ray Scattering

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