

放射光を用いたシロキサン含有ブロック共重合化ポリイミドの相分離構造と特異的な低熱膨張挙動の解析

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)はその優れた耐熱性や電気絶縁性から、電子回路基板の絶縁層などに利用され、近年のフレキシブルデバイスの発展に伴い、より高い靱性が要求されている。これに有効な手段として、極めて柔軟な高分子であるポリジメチルシロキサン

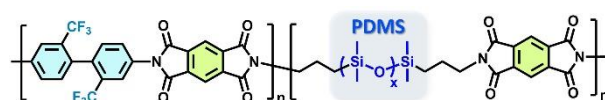


Fig. 1 Chemical structure of PI/PDMS.

(PDMS)との共重合が検討されてきた。しかし高分子の中でもとりわけ熱膨張率が大きい PDMS との共重合化は PI の熱寸法安定性の低下につながる。一方、当研究室のこれまでの検討から、含フッ素全芳香族 PI, 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)の結晶格子に比べてさらに小さい体積熱膨張率(CVE)を示すことを見出している。本研究では, PDMS の共重合による PI の靱性向上を目指すとともに, 放射光 X 線を用いて昇温過程における PI/PDMS の構造変化を解析し, PI/PDMS が示す低 CVE の発現機構の解明を試みた。

【実験】 PDMS と PAA を共重合化した前駆体溶液(PDMS の重量分率/ W_{PDMS} :4, 8, 12, 16, 20, 24, 28, 32wt%, PDMS の M_w は 4400 g mol^{-1} に固定)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)。 W_{PDMS} が 8wt% の PI/PDMS 膜(PI/PDMS 8w)を短冊状に切り出し引張試験を行った。また, 無染色 PI/PDMS 8w の断面を透過型電子顕微鏡(TEM)で観察した。各 PI/PDMS 膜の面内および面外方向の線熱膨張係数 CTE_{\parallel} および CTE_{\perp} を, TMA 法および近赤外干渉分光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。温度可変小角 X 線散乱(VT-SAXS)測定を行い, 昇降温中における PI/PDMS 膜の偏析構造の変化を調査した。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 の密度を算出した。

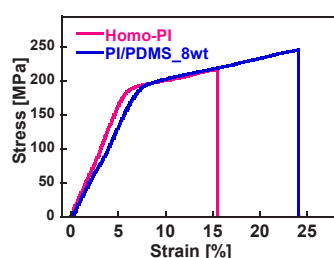


Fig. 2 Mechanical property of Homo-PI and PI/PDMS 8wt film.

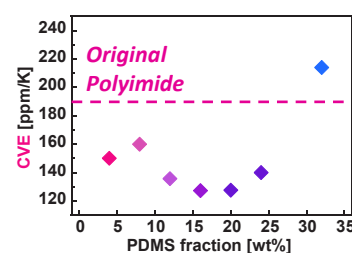


Fig. 3 CVE of PI/PDMS depend on weight fraction of PDMS.

【結果と考察】 PI/PDMS 8wt は HOMO-PI と比較し, 破断強度は約 15%, 破断伸びは約 40%増加したとともに, 同程度のヤング率を示した(Fig. 2)。また, PI/PDMS 膜の CVE は $W_{PDMS} < 20\text{wt}\%$ までは W_{PDMS} の増加と共に低下, それ以上では上昇し, W_{PDMS} が 24wt%以下の膜において HOMO-PI 膜の CVE に比べ有意に小さい値を示した(Fig. 3)。PI/PDMS 8wt 膜断面の TEM 像(Fig. 4)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相分離構造の形成を確認した。PI/PDMS 8wt に対する VT-SAXS 測定によって得られた SAXS 強度曲線, および不変量 Q の温度変化を Fig. 5 に示す。室温において相分離の周期構造に起因する散乱ピークが見られ, その長周期長(約 30 nm)は TEM 観察で評価した寸法と一致した。また, 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, および電子密度差 $\Delta\rho$ の関数である(ラメラ状周期の場合 $Q = \Delta\rho^2\phi(1-\phi)$, ϕ は体積分率)。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 が顕著に減少し, 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。

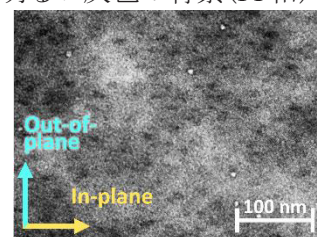


Fig. 4 2D TEM image of cross section PI/PDMS 8wt film observed without staining.

密度測定によって算出した PI/PDMS 中の PDMS 密度は, いずれの試料においても PDMS 単体の密度(0.97)を下回り, W_{PDMS} との相関が W_{PDMS} vs. CVE の傾向とよく一致することが判明した(Fig. 6)。以上のことから, PI/PDMS の低 CVE の発現は, 昇温により PI, PDMS 両相が相分離界面において部分相溶化したこと, もしくは室温において過剰に低密度化した PDMS が昇温により高密度化したことに起因すると考えた。当日は, PDMS 分子量を調製した PI/PDMS についても報告する。

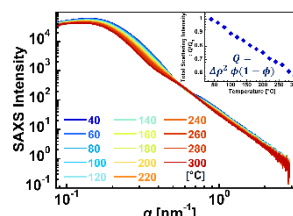


Fig. 5 Temperature dependence of SAXS profile and Q of PI/PDMS.

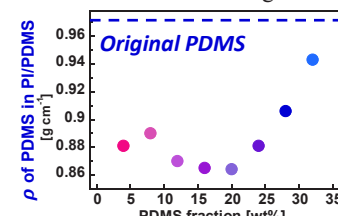


Fig. 6 ρ of PDMS in PI/PDMS depend on fraction of PDMS.

Analysis of Phase-Separated Structure and Unique Low Thermal Expansion Behavior of Siloxane-Containing Block Copolymerized Polyimides Using Synchrotron Radiation 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