



Microstructures and Mechanical Properties of Aromatic Polyimide Composites

小寺, 賢

(Degree)

博士 (工学)

(Date of Degree)

2001-03-31

(Date of Publication)

2008-10-31

(Resource Type)

doctoral thesis

(Report Number)

甲2232

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/D1002232>

※ 当コンテンツは神戸大学の学術成果です。無断複製・不正使用等を禁じます。著作権法で認められている範囲内で、適切にご利用ください。



【250】

氏 名・(本 籍) 小寺 賢 (兵庫県)

博士の専攻分野の名称 博 士 (工 学)

学 位 記 番 号 博い第198号

学位授与の 要 件 学位規則第4条第1項該当

学位授与の 日 付 平成13年3月31日

【学位論文題目】

Microstructures and Mechanical Properties of Aromatic Polyimide Composites

(芳香族ポリイミド系複合材料の微細構造と力学物性)

審 査 委 員

主査 教授 中前 勝彦

教授 大久保 政芳 教授 竹内 寛

教授 団野 源一

作成上の注意

1. A4判とし、横書きとすること。
2. 右上に氏名及びページ数を記入すること。
3. "要旨"及びその草稿を作成するときには、以上の注意事項を記載する必要はない。

近年、材料に対する要求性能が益々多様化・過酷化しているなか、単一素材で構成された材料のみではもはや対応しきれない場合も多く、複数の材料を組み合わせた高性能複合材料、特に軽量かつタフネスを兼ね備えた高分子複合材料の開発が盛んに行われている。高分子複合材料においては、高強度・高弾性率のみならずさまざまな環境下、特に高温での使用を前提に熱機械特性も求められているが、これはマトリックス樹脂の耐熱性に大きく依存している。そのため長年にわたる高分子の耐熱性に関する研究から、1950年代の後半には化学構造中にフェニル環およびイミド環を導入した芳香族ポリイミドが開発された。このように剛直な化学構造を有する芳香族ポリイミドは、優れた耐熱性や電気絶縁性・寸法安定性・化学的安定性を有するため、フレキシブルプリント配線基板や半導体封止剤として情報・エレクトロニクス産業のみならず航空・宇宙産業など先端分野を中心に幅広く利用されている。

しかし、前駆体ポリアミド酸からポリイミドへの成形プロセスにおいては脱水環化を伴うイミド化、溶媒の蒸発、結晶化などのさまざまな現象が競争的に進行するため、最終的に得られるポリイミドの構造ひいては材料物性に影響をおよぼすことが知られているが、複雑な競争的反応のため材料物性の制御は困難である。本研究は、芳香族ポリイミドを用いた高分子複合材料について、前駆体からポリイミドへの環化過程に関する詳細な検討、ポリイミドの微細構造に影響を及ぼす支配因子の解明、さらにはポリイミド複合材料の力学物性の制御・高性能化を目指すことを目的とする。

また、複合材料についてはその界面が材料全体の物性を大きく左右するため、各素材表面の解析が必要となる。高分子表面においてはその特異な性質から、バルク物性とは異なると考えられている。たとえば、高分子表面における分子運動性については、さまざまな手法によりバルクのそれと比較されているが、本研究では原子間力顕微鏡 (AFM) を利用して、素材表面での力学物性と微細構造との関連性について検討し、複合材料界面におけるミクロな観点からの構造制御を目的とする。

上記のように、本論文は二編から構成され、以下にその概略を示す。
第一編では、ポリイミドの微細構造と力学物性の制御を目的とするため、ポ

リイミドへの環化過程の詳細な検討を行うことにより, ポリイミド複合材料の高性能化を検討している。

第1章では, ポリイミド/アルミニウム界面に残留する応力をミクロな観点からX線回折法により測定し, 環化過程の相異に基づくポリイミドの微細構造と力学物性との関係について検討を行った。その結果, ポリイミドへの熱処理条件を変化させることにより, 環化過程での残存溶媒量に依存してポリイミド分子鎖の骨格構造が変化し, ひいては力学物性・残留応力にも影響を及ぼしていることを明らかにした。すなわちポリイミドの残留応力は, 環化途中における残存溶媒量が多い試料ほど低応力化を実現できることを示した。

第2章では, 第1章で得られた結果を基に, 異なる溶媒から作製されたポリイミドの残留応力をX線回折法により測定し, 力学物性に及ぼす溶媒の影響について検討を行った。その結果, 同じ熱処理条件においても, 環化過程において残存溶媒量が多い溶媒系ほど残留応力を低下させることが明らかとなった。第1章の結果と併せて, ポリイミドへの熱処理条件あるいは溶媒の選択という簡便な手法で, ポリイミドの低応力化を可能とし, 最終的なポリイミドの力学物性の制御あるいは複合材料の高性能化を可能とした。

第3章では, 前駆体ポリアミド酸からポリイミドへの環化過程の詳細な検討のために, 熱分析の新技术である温度変調示差走査熱量分析法 (T-MDSC法) を用いることにより, 環化過程の熱分析を行った。環化反応においてはさまざまな現象が重なり合って進行しているため, 通常のDSC法ではこれらの重なりでしか情報を得ることができなかった。しかしT-MDSC法では得られる熱現象を, 熱量的に可逆な成分と不可逆な成分に分離することが可能となる。この新技术をポリアミド酸に適用した結果, 前駆体ポリアミド酸のガラス転移を環化に伴う脱水吸熱反応から分離でき, そのガラス転移温度は107°Cであることを明らかにした。また反応率に伴うガラス転移温度の上昇率から, 環化反応は分子鎖内でランダムに進行していることが明らかとなった。さらに異なる溶媒系における環化反応は, 残存溶媒量に依存してそのプロセスを異にし, たとえばNMP系においては環化反応より溶媒の蒸発が先に進行するが, THF/MeOH混合溶媒系では先に環化反応が起こり剛直なポリイミドとなるため, ガラス転移温度もNMP系より15°C高くなった。これより, T-MDSC法がポリイミドへの環化反応の解析に有用であることを示し, 環化途中における残存溶媒量が環化反応に大きな影響をおよぼしていることを明らかにした。

第4章では, 無溶媒系のポリイミドをマトリックスとし, 高強度・高弾性率かつ耐熱性を兼ね備えるポリ(p-フェニレンベンゾビスオキサゾール) 繊

維を充てんした, 新規耐熱性高分子複合材料を作製し, 繊維-樹脂界面での応力伝達状態およびその温度依存性についてミクロな観点からX線的に評価した。その結果, 複合材料全体に加えられた応力はマトリックス樹脂から充てん繊維に確実に伝達され, 充てん繊維の補強性を確認することができた。また, エポキシ樹脂をマトリックスとした従来の複合材料に比較して, ポリイミドをマトリックスとすることで, 高温時においても高い力学的性質を示すことを明らかにした。

第二編では, AFMに付属した引張り試験器を試作し, 高分子材料表面の変形挙動をミクロな観点から解析した。

第5章では, 市販高分子フィルム(ポリエチレンテレフタレート (PET) およびポリイミド)の表面変形挙動をAFMにより *in situ* 観察を行った。フィルム表面の微細な凹凸パターンをマーカーとし, 応力に伴う凹凸パターンの変形量から, フィルム表面の応力-ひずみ曲線を得ることが可能となった。これより, 表面のミクロンオーダーでの変形がバルク全体の変形に一致するアフィン変形が生じていることを明らかにした。また, 応力方向とそれとは直角方向のひずみの比から, フィルム表面の見かけのポアソン比を求めることができ, たとえばPETフィルムにおいては応力の増加とともに, 応力方向に比較して直角方向のひずみが大きくなっていることが明らかとなった。

第6章では延伸倍率を異にするPETフィルムおよび繊維について, AFMを用いることにより試料作製条件が表面力学物性におよぼす影響について検討を行った。その結果, 延伸倍率の増加とともに表面の見かけのポアソン比はわずかに減少しており, 表面における変形挙動は非晶領域の配向性に依存することを明らかにした。

以上のように, 一連の研究は, X線回折あるいはAFMを用いたミクロな観点からポリイミド系複合材料の力学物性と微細構造の関連性について検討するとともに, 芳香族ポリイミドの環化過程を残存溶媒に注目して詳細な解析を加えたものであり, さまざまな産業分野で求められている高強度・高弾性率かつ耐熱性を兼ね備えた, 先端高分子複合材料の材料設計を行う上で重要な知見を与えるものである。これらを「芳香族ポリイミド系複合材料の微細構造と力学物性」の題目の下に纏め, 本論文において報告する。

氏 名	小 寺 賢		
論文題目	Microstructures and Mechanical Properties of Aromatic Polyimide Composites		
	(芳香族ポリイミド系複合材料の微細構造と力学物性)		
審査委員	区 分	職 名	氏 名
	主 査	教授	中 前 勝 彦
	副 査	教授	大 久 保 政 芳
	副 査	教授	竹 内 寛
	副 査	教授	団 野 源 一
要 旨			
本研究は、優れた耐熱性・力学特性を有する芳香族ポリイミドを用いた高分子複合材料について、その微細構造と材料物性との関連性について研究したものである。 芳香族ポリイミドは、融点を持たずまた溶媒にも溶けないため、一般には前駆体溶液を加熱する事によって成型される。しかしこの際には、イミド化反応のみならず、溶媒の蒸発や結晶化も競争的に進行する。このため、最終的に得られるポリイミドの物性は、イミド化過程の影響を大きく受ける。 本論文は二編六章より構成されているが、第一編では、ポリイミドの微細構造と力学物性の制御を目的とするため、ポリイミド			

への環化過程の詳細な検討を行うことにより、ポリイミド複合材料の高性能化を検討している。

第1章では、ポリイミド/アルミニウム界面に残留する応力をミクロな観点からX線回折法により測定し、環化過程の相異に基づくポリイミドの微細構造と力学物性との関係について検討を行った。その結果、ポリイミドへの熱処理条件を変化させることにより、環化過程での残存溶媒量に依存してポリイミド分子鎖の骨格構造が変化し、ひいては力学物性・残留応力にも影響を及ぼしていることを明らかにした。すなわちポリイミドの残留応力は、環化途中における残存溶媒量が多い試料ほど低応力化を実現できることを示した。

第2章では、第1章で得られた結果を基に、異なる溶媒から作製されたポリイミドの残留応力をX線回折法により測定し、力学物性に及ぼす溶媒の影響について検討を行った。その結果、同じ熱処理条件においても、環化過程において残存溶媒量が多い溶媒系ほど残留応力を低下させることが明らかとなった。第1章の結果と併せて、ポリイミドへの熱処理条件あるいは溶媒の選択という簡便な手法で、ポリイミドの低応力化を可能とし、最終的なポリイミドの力学物性の制御あるいは複合材料の高性能化を可能とした。

第3章では、前駆体ポリアミド酸からポリイミドへの環化過程の詳細な検討のために、熱分析の新手法である温度変調示差走査熱量分析法 (T-MDSC法) を用いることにより、環化過程の熱分析を行った。環化反応においてはさまざまな現象が重なり合って進行しているため、通常のDSC法ではこれらの重なりでしか情報を得ることができなかった。しかしT-MDSC法では得られる熱現象を、熱量的に可逆な成分と不可逆な成分に分離することが

可能となる。この新手法をポリアミド酸に適用した結果、前駆体ポリアミド酸のガラス転移を環化に伴う脱水吸熱反応から分離でき、そのガラス転移温度は107. Cであることを明らかにした。また反応率に伴うガラス転移温度の上昇率から、環化反応は分子鎖内でランダムに進行していることが明らかとなった。さらに異なる溶媒系における環化反応は、残存溶媒量に依存してそのプロセスを異にし、たとえばNMP系においては環化反応より溶媒の蒸発が先に進行するが、THF/MeOH混合溶媒系では先に環化反応が起こり剛直なポリイミドとなるため、ガラス転移温度もNMP系より15. C高くなった。これより、T-MDSC法がポリイミドへの環化反応の解析に有用であることを示し、環化途中における残存溶媒量が環化反応に大きな影響をおよぼしていることを明らかにした。

第4章では、無溶媒系のポリイミドをマトリックスとし、高強度・高弾性率かつ耐熱性を兼ね備えるポリ(p-フェニレンベンゾビスオキサゾール)繊維を充てんした、新規耐熱性高分子複合材料を作製し、繊維-樹脂界面での応力伝達状態およびその温度依存性についてミクロな観点からX線的に評価した。その結果、複合材料全体に加えられた応力はマトリックス樹脂から充てん繊維に確実に伝達され、充てん繊維の補強性を確認することができた。また、エポキシ樹脂をマトリックスとした従来の複合材料と比較して、ポリイミドをマトリックスとすることで、高温時においても高い力学的性質を示すことを明らかにした。

第二編では、AFMに付属した引張り試験器を試作し、高分子材料表面の変形挙動をミクロな観点から解析した。

第5章では、市販高分子フィルム(ポリエチレンテレフタレート(PET)およびポリイミド)の表面変形挙動をAFMにより *in situ*

観察を行った。フィルム表面の微細な凹凸パターンをマーカーとし、応力に伴う凹凸パターンの変形量から、フィルム表面の応力-ひずみ曲線を得ることが可能となった。これより、表面のミクロンオーダーでの変形がバルク全体の変形に一致するアフィン変形が生じていることを明らかにした。また、応力方向とそれとは直角方向のひずみの比から、フィルム表面の見かけのポアソン比を求めることができ、たとえばPETフィルムにおいては応力の増加とともに、応力方向に比較して直角方向のひずみが大きくなっていることが明らかとなった。

第6章では延伸倍率を異にするPETフィルムおよび繊維について、AFMを用いることにより試料作製条件が表面力学物性におよぼす影響について検討を行った。その結果、延伸倍率の増加とともに表面の見かけのポアソン比はわずかに減少しており、表面における変形挙動は非晶領域の配向性に依存することを明らかにした。

以上のように、本研究は、X線回折あるいはAFMを用いたミクロな観点からポリイミド系複合材料の力学物性と微細構造の関連性について検討するとともに、芳香族ポリイミドの環化過程を残存溶媒に注目して詳細な解析を加えたものであり、さまざまな産業分野で求められている高強度・高弾性率かつ耐熱性を兼ね備えた、先端高分子複合材料の材料設計を行う上で重要な知見を得たものとして価値ある集積であると認める。

よって学位申請者小寺 賢は博士(工学)の学位を得る資格があると認める。