



芳香族ポリイミドの熱的構造変化と機能発現に関する研究

三木, 規彦

(Degree)

博士 (工学)

(Date of Degree)

2001-03-09

(Resource Type)

doctoral thesis

(Report Number)

乙2510

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/D2002510>

※ 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。



【287】

氏名・(本籍) 三木 規彦 (京都府)

博士の専攻分野の名称 博士 (工学)

学位記番号 博ろ第222号

学位授与の要件 学位規則第4条第2項該当

学位授与の日付 平成13年3月9日

【学位論文題目】

芳香族ポリイミドの熱的構造変化と機能発現に関する研究

審査委員

主査 教授 中前 勝彦

教授 相菌 泰生 教授 田中 嘉之

教授 薄井 洋基

論文内容の要旨

氏名 三木規彦

学位論文題目

「芳香族ポリイミドの熱的構造変化と機能発現に関する研究」

要旨

芳香族ポリイミドは現在上市されているポリマー中、最高級の耐熱性を備えるばかりでなく、耐クリープ性などを始めとする機械的特性、耐酸性、耐有機溶剤性などの耐薬品性、低熱膨張性などを始めとする寸法安定性、あるいは電気絶縁特性に優れ、先端科学技術の多くの領域において今や不可欠の高分子材料となっている。しかしながらその優れた耐熱性、耐薬品性は、同時に加工性が著しく低い事を意味し、一般に前駆体であるポリアミド酸での成形後に熱的あるいは化学的にイミド転化操作を施さなければポリイミド成形品を得る事は出来ない。このイミド化過程中には、熱イミド化時には 300~400℃もの高温での処理が施される為、前駆体での成形時の微細あるいは巨視的構造は必ずと熱的影響を受け、イミド化過程前とは全く変化してしまう。この構造変化はイミド化時の諸条件に大きく依存し、構造に基づき発現される機能も大きく変化する。即ちポリイミドとしての機能発現には前駆体としての成形状態よりも、むしろイミド化時の熱的構造変化を制御する事が重要となる。

本論文は二部より成るが、第一部では微細構造の変化に着目し、これを得られるポリイミドの結晶弾性率の面から評価した。即ち一軸配向試料中の分子鎖軸方向の結晶弾性率(E_c)を、X線回折法により評価することで、その分子鎖骨格構造が推定出来ることに基づく研究である。第一章では Biphenyl 型ポリイミド試料中には複数の骨格構造をとるポリイミド分子が混在し、熱イミド化条件に依存してそれら骨格構造は変化し、またそれらの示す E_c 値も変化するについて述べた。第二章では Triphenyl 型ポリイミド試料中においても、同じく複数の骨格構造が混在し得ることについて述べた。芳香環、ヘテロ環のみからなる屈曲型ポリイミドにおいては、その化学構造の為に必ずしもエネルギー的に安定な骨格構造を取り得ないことが示唆された。また第三章においてはフレキシブルな骨格構造を有するポリイミド試料中では骨格構造の混在は見られないものの、イミド化条件に依存して各々異なる骨格構造が得られることについて述べた。これは第一章、二章で見られた骨格構造の混在が極めて異例であることを示している。第四章では、熱可塑性ポリイミド試料中では、骨格構造の混在は見られず、微細構造の多様化はイミド化過程と密接な関係が有ることにつ

いて述べた。熱可塑性ポリイミドでは、熱加工性を付与する為に導入された屈曲成分の為に、成形過程で熱的に安定な構造を取り得たために、骨格構造の混在は生じなかったものと考えられる。第五章では剛直鎖型ポリイミドであっても熱的に安定な構造を取る為に、骨格構造はやや短縮したものとなっていることについて述べた。化学構造的には Poly(p-phenylene terephthalamide) を大きく凌ぐ高弾性率を期待したが、加工性付与の為に導入された塩素成分により分子鎖は僅かに短縮し、結晶弾性率も 200GPa を超えるには至らなかった。

第二部では更に実用に近い観点から、ポリイミド/銅界面における銅マイグレーション現象などの熱的拡散、凝集の構造変化に着目した。第一部と比較して、より巨視的な構造変化について研究を行ったものである。第一章から第三章では動的二次イオン質量分析法、第四章では動的示唆走査型熱量計という新たな分析アプローチをその評価の根幹に置いた。第一章では銅のマイグレーション現象の発生要因について検討し、そのメカニズムを推定することで、銅マイグレーションの化学的制御に関して述べた。銅のマイグレーションにはポリイミド前駆体分子中のカルボキシル残基と銅との錯体形成が、また錯体形成したポリイミド前駆体分子のポリマー層中への熱的拡散が不可欠であると推定した。このいずれかの過程を抑制することで、銅マイグレーションは制御できることを示した。第二章では第一章中で推定されたマイグレーションメカニズムについて、実験的証明を行った結果について述べた。銅のマイグレーションは拡散現象によるものであり、これはポリイミド前駆体と錯体形成することによりなされるものであること、そして一旦イミド化の終了により固定化された構造はそれ以上の熱的影響を受けないことについて述べた。第三章では固定化された界面の構造を、二層の剥離面を観察することで検討した結果について述べた。銅マイグレーションの発生したと思われるポリイミド側剥離面は、極めて凹凸の激しい構造をしており、また銅の残留も多く見られたことから、剥離前の界面が銅側から侵食された構造になっていることが推定出来た。また界面のポリマー分子の劣化は、界面における応力伝達状態にも影響を及ぼしている可能性が示唆された。以上の事から、イミド変換反応に伴う熱的構造変化は、最終試料の構造、およびそれより導かれる物性に極めて大きな影響を及ぼす事が明らかとなった。

以上のように、一連の研究は芳香族ポリイミドのイミド化過程における熱的構造変化について、微細あるいは巨視的な観点から検討を行ったものであり、これらの成果について、「芳香族ポリイミドの熱的構造変化と機能発現に関する研究」という題目のもとに総括したものが本学位論文である。

論文審査の結果の要旨

氏名	三木 規彦		
論文題目	芳香族ポリイミドの熱的構造変化と機能発現に関する研究		
審査委員	区分	職名	氏名
	主査	教授	中前 勝彦
	副査	教授	相菌 泰生
	副査	教授	田中 嘉之
	副査	教授	薄井 洋基

要旨

本論文はポリイミド前駆体から芳香族ポリイミドへのイミド転化時の構造変化と、それに基づく機能発現に関するものである。

芳香族ポリイミドは現在上市されているポリマー中、最高級の耐熱性を始めとして、耐薬品性、寸法安定性、あるいは電気絶縁特性に優れ、先端科学技術には不可欠の高分子材料であるが、その優れた諸特性は、同時に加工性が著しく低い事を意味し、一般に前駆体であるポリアミド酸での成形後に熱的あるいは化学的にイミド転化操作を施さなければポリイミド成形品を得る事は出来ない。通常工業的に用いられる熱的イミド化過程中には、前駆体での成形時の微細あるいは巨視的構造は自ずと熱力学的影響を受け、イミド化過程前とは全く変化してしまう。この構造変化はイミド化時の諸条件に大きく依存し、構造に基づき発現される機能も大きく変化す

る。即ちポリイミドとしての機能発現には前駆体としての成形状態よりも、むしろイミド化時の熱力学的構造変化を制御する事が重要となる。

本論文は二部より成るが、第一部ではポリイミド試料中の分子鎖軸方向の結晶弾性率(E)を、X線回折法により評価することで、その分子鎖骨格構造との相関、更には熱イミド化がもたらす微細構造の多様性について検討している。第一章では Biphenyl 型ポリイミド試料中には複数の骨格構造をとるポリイミド分子が混在し、熱イミド化条件に依存してそれら骨格構造は変化し、またそれらの示す E 値も変化することについて述べた。第二章では Triphenyl 型ポリイミド試料中においても同様の現象が見られ、芳香環、ヘテロ環のみからなる剛直型ポリイミドにおいては、その化学構造の為に必ずしもエネルギー的に安定な骨格構造を取り得ないことが示唆された。また第三章においてはフレキシブルな骨格構造を有するポリイミド試料中では骨格構造の混在は見られないものの、イミド化条件に依存して各々異なる骨格構造が得られることについて述べた。第四章では、熱可塑性ポリイミド試料中では、骨格構造の混在は見られず、微細構造の多様化はイミド化過程と密接な関係が有ることについて述べた。第五章では剛直鎖型ポリイミドであっても熱力学的に安定な構造を取る為に、骨格構造はやや短縮したものとなっていることについて述べた。これらの結果から、芳香族ポリイミドの微細構造は、熱イミド化条件に依存して変化し、各々の微細構造からは異なる力学物性が発現される事が明らかとなっている。

第二部では更に実用に近い観点から、ポリイミド/銅界面における銅マイグレーション現象などの熱力学的拡散、凝集の構造変化に着目した。第一部と比較してより巨視的な構造変化について、動的二次イオン質量分析法という新たな分析手法の導入により、従来と異なる評価法を用いている。

第一章では銅のマイグレーション現象の発生要因について検討し、その

メカニズムを推定することで、銅マイグレーションの化学的制御に関して述べた。銅のマイグレーションにはポリイミド前駆体と銅との錯体形成が、また錯体形成したポリイミド前駆体分子の熱的拡散が不可欠であるとの推論を導いた。第二章では第一章中で推定されたマイグレーションメカニズムについて、実験的証明を行った結果について述べている。銅のマイグレーションは拡散現象によるものであり、これはポリイミド前駆体と錯体形成することによりなされるものであること、そして一旦固定化された構造はそれ以上の熱的影響を受けないことについて述べた。第三章では固定化された界面の構造を、二層の剥離面を観察することで検討した結果について述べた。銅マイグレーションの発生したと思われるポリイミド側剥離面は、極めて凹凸の激しい構造をしており、また銅の残留も多く見られたことから、剥離前の界面が銅側から侵食された構造になっていることが推定出来た。また界面のポリマー分子の劣化は、界面における応力伝達状態にも影響を及ぼしている可能性が示唆された。以上の事から、イミド変換反応に伴う熱的構造変化は、最終試料のより巨視的な構造、およびそれより導かれる物性に極めて大きな影響を及ぼす事を明らかにしている。

以上のように、本研究は芳香族ポリイミドの微細あるいは巨視的な構造、および機能性の制御に関して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 三木 規彦 は博士(工学)の学位を得る資格があると認める。

