

氏 名	吉 川 信 之
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	博 甲 第 183 号
学位授与の日付	平成 11 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
研究科・専攻	工芸科学研究科 機能科学専攻
学位論文題目	Thermomechanical, Morphological and Adhesive Properties of Novel Thermoplastic Polyimides Incorporated with Polysiloxane Segments
審 査 委 員	(主査) 教 授 木 村 良 晴 教 授 板 谷 明 教 授 功 刀 滋 助教授 宮 本 真 敏

論 文 内 容 の 要 旨

近年、ポリシロキサン構造をポリイミド鎖に導入して、ポリイミドに密着性や可撓性を付与する試みが行われてきた。この手法により得られるポリイミド素材は、耐熱性だけでなく電気特性にも優れているため、実用材料として期待されている。しかしながら、これらの生成経路、構造-物性相関については十分な理解がなされていなかった。本研究では、2環系テトラカルボン酸無水物、4環系芳香族ジアミンおよびポリジメチルシロキサン構造を有するジアミン化合物をモノマーとして用いる方法によりポリシロキサン-block-ポリイミドを合成する方法を確立するとともに、その熱的・機械的特性、表面特性、モルホロジー、接着特性を明らかにして工業材料としての応用をめざした。また、ポリシロキサン鎖に架橋反応性を有する新規なポリシロキサン-block-ポリイミドを合成し、その反応性および硬化物の特性についても検討を行った。本論文は、研究の位置づけを述べた序章と、5章よりなっている。

第1章では、目的とする熱可塑性のポリシロキサン-block-ポリイミドが、溶液イミド化反応により、one potで合成できることを示し、NMRスペクトルによりその形成過程を追跡した。また、これらのポリイミドが極性非プロトン溶剤に可溶であり、シロキサン成分に起因するガラス転移温度 (T_{g2}) と芳香族成分に起因するガラス転移温度 (T_{g1}) の両方を有すること、後者の T_{g1} がシロキサン含有量の増加に伴い徐々に低下することを見出した。さらに、溶液イミド化に伴う溶液粘度変化を明らかにするとともに、イミド化反応がイミド形成単位の二次反応速度式に従うことから、その反応機構に考察を加えている。

第2章では、ポリシロキサン含有量の異なるコポリイミドを作製し、そのフィルムの破断面分析や表面形状分析を行った。その結果から、この材料がマイクロ相分離構造を有していること、また、ポリシロキサン鎖長が短いほど T_{g1} の低下が大きく、芳香族成分とポリシロキサン成分の相溶性が高くなることを認めた。また、表面の接触角変化、XPS分析結果から、ジメチルシロキサン成分が表面に偏析していることも明らかとなった。さらに、シロキサン構造の導入により、吸湿率は低下するのに対し、透湿率が高くなることより、導入するポリシロキサンによる自由体積増加や相構造変化が影響していると考えた。

第3章では、ポリシロキサン-block-ポリイミドの機械特性(弾性率、熱膨張係数)と残留応力の関係について検討を行った。一般に、残留応力は、基材との熱膨張係数差と基材および樹脂の弾性率で解釈されているが、検討に用いたポリシロキサン-block-ポリイミドの熱膨張係数は、ポリシロキサンセグメントの導入量の増加とともに大きくなるにもかかわらず、残留歪が小さいことが認められた。これは、ポリシロキサン鎖導入による低弾性率化が、応力緩和性向上に寄与していることを示している。

第4章では、ポリシロキサン-block-ポリイミドのフィルム接着材料としての機能を研究する目的で、初

期せん断接着強度および高湿度条件処理後のせん断接着強度について検討を行った。この結果、少量のポリシロキサン (10wt%) を含有するポリイミド接着剤は、良好な初期せん断接着強度のみならず、優れた耐湿耐久性を有していることが明らかとなった。初期せん断接着強度の向上は、良好な樹脂強度を有し、流動特性、応力緩和性が向上することに起因している。また、耐湿耐久性については、この材料の吸湿率および透湿率がともに低く保たれるため、接着剤相 (樹脂) および接着界面 (金属) が高度に安定化され、特性が向上するものと考えられる。

第5章では、ソフトセグメント鎖であるシロキサン鎖に、架橋反応性を有する新規なポリシロキサン-block-ポリイミドを開発し、その反応と反応後の樹脂特性について検討を行った。その結果、架橋反応により、耐薬品性が大幅に向上することが明らかになった。また、ポリシロキサン含有量 30wt% までは、架橋後においても、その機械的特性に大きな変化はみられないのに対して、50wt% においては、弾性率が大きくなる。これは、これらの相構造が異なることに起因しているものと考えられる。

以上の研究結果から、この熱可塑性ポリシロキサン-block-ポリイミドが構造接着剤として、特に優れた特性を有することが明らかとなった。

論文審査の結果の要旨

今日、ポリイミドは、電気・電子産業に於いて、絶縁材料さらにはプリント回路基板用材料や成形材料として利用されている。一方、シリコン系材料は、シリコンオイル、シリコン樹脂あるいはシランカップリング剤や各種樹脂添加剤として、既に様々な分野で利用されている。本研究は、ポリシロキサン構造をポリイミド鎖に導入し、耐熱性と電気特性だけでなく密着性や可撓性に優れたシリコン含有ポリイミド材料の開発に成功した。そして、シロキサン鎖長とその材料の粘弾性的特性、表面特性、モルホロジーおよび接着特性の関係を明らかにするとともに、相分離構造に検討を加え、実用材料として工業化レベルにまで到達させることに成功した。

本論文の内容は、申請者を筆頭著者とする次の8報にまとめられており、1997年6月には日本接着学会論文賞を、1998年6月には日本接着学会技術賞を受賞するに至った。以上の審査結果より、本論文は博士論文として十分な内容を備えていると判定される。

公表論文：

- (1) "Structure Analysis of a Soluble Polysiloxane-block-Polyimide and Kinetic Analysis of the Solution Imidization of the Relevant Polyamic Acid" N. Furukawa, M. Yuasa and Y. Kimura, J. Polym. Sci., Part A, 36, 2237-2245 (1998).
- (2) "Surface and Morphological Characterization of Polysiloxane-block-Polyimides" N. Furukawa, Y. Yamada, M. Furukawa, M. Yuasa and Y. Kimura, J. Polym. Sci., Part A, 35, 2239-2251 (1997).
- (3) "Preparation and Stress Relaxation Properties of Thermoplastic Polysiloxane-block-Polyimides" N. Furukawa, Y. Yamada and Y. Kimura, High Perform. Polym., 8, 617-630 (1996).
- (4) "Lap Shear Bond Strength of Thermoplastic Polyimides and Copolyimides" N. Furukawa, Y. Yamada and Y. Kimura, High Perform. Polym., 9, 17-31 (1997).
- (5) "Effects of Introduction of Siloxane Segments on Single Lap Shear Strength of Thermoplastic Polyimides" N. Furukawa, F. Omori, M. Yuasa, Y. Yamada and Y. Kimura, Nippon Kagaku Kaishi, (5), 310-319 (1998).
- (6) "Synthesis and Properties of Novel Thermosetting Polysiloxane-block-Polyimides with Vinyl Functionality" N. Furukawa, M. Yuasa, Y. Yamada and Y. Kimura, Polymer, 39, 2941-2949 (1998).
- (7) "Reaction of Vinyl Functionalized Novel Polysiloxane-block-Polyimides with Silane Compounds and Properties of Corresponding Reaction Products" N. Furukawa, M. Yuasa, T. Fujiyama, K. Saito, M.

Shinohara and Y. Kimura, Nippon Kagaku Kaishi, (5), 298-309 (1998).

(8) "Characterization of Polysiloxane-block-Polyimides with Silicate Group in the Polysiloxane Segments"

N. Furukawa, M. Yuasa and Y. Kimura, Polymer, 40, 1853-1862 (1999).