

氏名	澤居 隆史
授与した学位	博士
専攻分野の名称	学術
学位授与番号	博甲第5000号
学位授与の日付	平成26年 3月25日
学位授与の要件	環境学研究科 資源循環学専攻 (学位規則第5条第1項該当)
学位論文の題目	Morphology Control of Self-condensed Aromatic Polyimides (自己縮合型芳香族ポリイミドの高次構造制御)
論文審査委員	教授 木村邦生 教授 木村幸敬 准教授 山崎慎一 准教授 高口豊

学位論文内容の要旨

自己縮合型ポリイミドは高性能かつ高機能な材料として期待されるが、合成上の制約に加えて不溶不融性であるために、未だ実用材料として用いられていない。そこで本論文では、問題点を解決するために、重合誘起型オリゴマー相分離を利用した自己縮合型ポリイミドの高次構造形成について検討した。

第一章では、ポリ[4-(1,4-フェニレンオキシ)フタルイミド] (POPI)の高次構造制御について検討した。2-メトキシカルボニル-4-(4'-アミノフェノキシ)安息香酸を芳香族溶媒中で重合することにより、積層した POPI の繊維状結晶が得られた。結晶中の分子鎖は繊維状結晶の長軸と垂直な方向に配向していた。ポリ(4-フタルイミド) (PPI)のモノマーである 2-メトキシカルボニル-4-アミノ安息香酸との共重合では、円錐状の結晶が得られた。分子鎖は円錐状結晶の長軸方向に沿って配向していることが示唆された。異種構造のポリマー結晶核を利用することで、結晶における分子鎖配向方向の制御が可能となった。

第二章では、ナフタレン含有自己縮合型ポリイミドであるポリ(2,6-1H-ベンゾ[f]イソインドール-1,3(2H)-ジオン)の調製と高次構造制御について検討した。アミド酸中間体を經由してイミド結合を形成する 3-エトキシカルボニル-6-アミノ-2-ナフトエ酸(6EAN)と 3-エトキシカルボニル-7-アミノ-2-ナフトエ酸(7EAN)、一段階でイミド結合を形成する 6-アミノ-N-(2-ピリジル)ナフタレン-2,3-ジカルボン酸イミド、及び、6-アセトアミノナフタレン-2,3-ジカルボン酸無水物の 4 種類のモノマーを用いて重合を行った。棒状結晶、板状結晶の凝集体、リボン状結晶、繊維状結晶、ならびに球状微粒子と様々な形態のポリマー結晶が生成した。生成物の形態はオリゴマーのイミド化率や分子量に加えて、末端基同士の相互作用に大きく影響を受けることが明らかとなった。

第三章では、6EAN と 2-エトキシカルボニル-4-アミノ安息香酸(4EAB)、及び 7EAN と 2-エトキシカルボニル-5-アミノ安息香酸(5EAB)との共重合体について検討した。6EAN と 4EAB の共重合ではオリゴマーの凝固点と結晶化能の低下により晶癖が消失したが、7EAN と 5EAB の共重合では明瞭な晶癖を保った結晶が生成することが分かった。未閉環アミド酸由来の水素結合によって強い分子間力が働いたためと推察される。

以上より、本論文は自己縮合型ポリイミドの合成と高次構造制御について新しい方法論を提供するものであり、合目的な高次構造と分子鎖配向を有する高性能・高機能ポリイミド材料の創製が可能となった。

論文審査結果の要旨

芳香族ポリイミドは、機械的強度や耐熱性に優れた代表的なスーパーエンジニアリングプラスチックであり、構造材料や電子部材に止まらず、航空宇宙分野など様々な分野で利用されている。しかし、ポリイミドはその発達した剛直構造から成型加工性に乏しく、合目的な高次構造を創り出すことが困難である。本論文では、上記欠点を克服するために、重合相変化を利用した自己縮合型芳香族ポリイミドの調製と高次構造制御に関する研究を行っている。その結果、エーテル結合を含むポリ[4-(1,4-フェニレンオキシ)フタルイミド]の合成において、2-メトキシカルボニル-4-(4'-アミノフェノキシ)安息香酸を芳香族溶媒中高温下で重合し、目的とするポリイミドの板状晶や繊維状結晶の調製に成功している。さらに、ポリ(4-フタルイミド)の結晶核を鋳型とすることで分子鎖配向の制御にも成功している。また、高性能や高機能が期待されているが、モノマーの化学的不安定性から合成されていないナフタレン環からなるポリ(2,6-1H-ベンゾ[f]イソインドール-1,3-(2H)ジオン)の合成と高次構造形成を検討し、3-エトキシカルボニル-6-アミノ-2-ナフトエ酸とその構造異性体をモノマーとして目的とするナフタレン環ポリイミドを板状晶の球状凝集体や棒状結晶などとして合成している。さらに、6-アセトアミノナフタレン-2,3-ジカルボン酸無水物や6-アミノ-N-(2-ピリジル)ナフタレン-2,3-ジカルボン酸イミドをモノマーとすることで、球状微粒子、繊維状結晶、ならびに針状結晶等の多彩な高次構造を有するナフタレン環ポリイミド結晶の調製に成功し、重合条件に加えてモノマー構造が高次構造形成には重要であることを明らかにした。最後に、ポリ(2,6-1H-ベンゾ[f]イソインドール 1,3-(2H)ジオン-co-4-フタルイミド)共重合体の高次構造形成を検討し、いずれの共重合組成においても結晶性がほとんど低下しない特異的な共重合系であることを明らかにし、ナフタレン環によるクラックシャフト効果による融点効果についても議論をしている。

以上より、重合相変化を用いることで自己縮合型ポリイミドが調製できること、ならびに重合条件によってこれらの高次構造が制御できることを明らかにした。更には、結晶化能が低下する共重合体においても、重合相変化を利用することで微粒子から繊維状結晶まで高次構造を制御できることを明らかにしている。これらのポリイミド生成物は高い耐熱性と結晶性を有しており、新しい高性能・高機能性材料として期待できる。本論文は新しいポリイミド材料を提供するに止まらず、材料物性を左右する高次構造を制御する方法論も提示しており、博士(学術)の学位論文に値するものと認める。