

氏名	庄 錦 煌
授与した学位	博 士
専攻分野の名称	工 学
学位授与番号	博甲第2618号
学位授与の日付	平成15年 9月30日
学位授与の要件	自然科学研究科エネルギー転換科学専攻 (学位規則第4条第1項該当)
学位論文の題目	Morphology Control of Aromatic Polyimides and Poly(azomethine)s during Polymerization (重合過程を利用した芳香族ポリイミドとポリアゾメチンの高次構造制御)
論文審査委員	教授 山下祐彦 教授 島村薫 教授 坪井貞夫 助教授 木村邦生

学 位 論 文 内 容 の 要 旨

芳香族ポリイミドやポリアゾメチンは、高性能材料としてのみならず、電気絶縁性や光学的特性、分離特性などにも優れており、高機能材料としても注目されている。しかし、これらのポリマーは、その剛直主鎖構造ゆえに不溶不融性であることが多く、潜在的な性能や機能を十分に引き出す高次構造の制御が困難である。

本研究は、ポリイミドの中で最も剛直棒状の分子構造を持つポリパラフェニレンピロメリットイミド (PPPI) と、1,4-フェニレン基からなり π 共役系の発達した分子構造を持つ全芳香族ポリアゾメチン (PAZM) を取り上げ、これらポリマーの高次構造制御法を学術的に確立することを目的とした。

PPPI に関しては、前駆体であるポリアミド酸エチルエステル (PAEE) の重合過程で起こるゲル化現象に着目し、ゲル化時での剪断による PAEE 分子鎖の配向誘起と熱イミド化による剪断方向に配向した PPPI 短繊維の調製を検討した。その結果、ゲル化時の剪断印可後に貧溶媒を加えることによって、ゲル中での分子鎖の配向誘起と緩和抑制ができ、目的とする一軸配向した PPPI 構造物を得ることができた。また、無水ピロメリット酸と1,4-フェニレンジアミンとを流動パラフィン (LPF) などを重合溶媒として、静置下 330℃で6時間重合することによって、イミドオリゴマーの相分離により、平均径 1.0 μm の PPPI 球状微粒子や針状結晶が生成することを見出した。

次に、溶液重合におけるオリゴマー結晶化を利用した PAZM の高次構造制御を検討した。4-アミノベンズアルデヒド、あるいは1,4-フェニレンジアミンとテレフタルアルデヒドを LPF 中、静置下 180~200℃で脱水重縮合をすることにより、分子鎖が結晶の長軸方向に配向した針状結晶が生成することを見出した。

以上より、重合過程でのゲル化時における剪断流動場やオリゴマー相分離を利用することによって、PPPI と PAZM の分子鎖配向制御や、これまでにない新しい形態の創製が可能となり、新しい高次構造制御法を提案することができた。

論文審査結果の要旨

芳香族ポリイミドやポリアゾメチンは、剛直な主鎖構造のため不溶・不融性であり、それらの潜在的性能や機能を十分に引き出す高次構造制御法がない。そこで本研究は、これら高分子の溶液重合過程において、生成オリゴマーの重合度増加によるゲル化現象や相分離現象を巧みに利用し、剛直棒状分子の高次構造制御法を確立することを目的とした。

剛直棒状のポリ p -フェニレンピロメリットイミド (PPPI) に関しては、前駆体であるポリアミド酸エチル (PAEE) の重合過程で起こるゲル化現象に着目し、ゲル化時での剪断によるPAEE分子鎖の配向誘起と貧溶媒を加えることによる配向促進効果を見いだした。そして、その後の熱イミド化によって一軸配向したPPPI構造物を得た。また、無水ピロメリット酸と1,4-フェニレンジアミンとを流動パラフィンなどを重合溶媒として静置下330℃で6時間重合することによって、イミドオリゴマーの相分離により、平均径1.0 μm のPPPI球状微粒子や針状結晶の調製に成功した。次に、4-アミノベンズアルデヒド、あるいは1,4-フェニレンジアミンとテレフタルアルデヒドを流動パラフィン中、静置下180-200℃で脱水重縮合し、生成オリゴマーの結晶化を利用することで、分子鎖が結晶長軸方向に配向した針状結晶の調製に成功した。

以上、本研究は、重合過程でのゲル化時における剪断流動場やオリゴマー相分離を利用することによって、芳香族ポリイミドやポリアゾメチンの新しい分子鎖配向制御法や高次構造制御法を提案し、学術的に大きな貢献をなしている。よって、本論文は博士（工学）の学位論文に値するものと認める。