

氏 名	中山 博文		
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	6 8 5 7	号
学位授与の日付	2 0 2 3 年 3 月 2 4 日		
学位授与の要件	環境生命科学研究科 環境科学専攻 (学位規則第4条第1項該当)		
学位論文の題目	Research on Preparation of Aromatic Polyamide Hollow Spheres (芳香族ポリアミド中空微粒子の調製に関する研究)		
論文審査委員	教授 木村 幸敬	教授 木村 邦生	准教授 山崎 慎一
学位論文内容の要旨			
【緒言】微粒子内に空孔を有する高分子中空微粒子は有用物質の輸送担体などの機能性微粒子として注目されている。高分子中空微粒子の調製法は種々開発されているが、その多くは成型加工性に優れる脂肪族系高分子が対象であり、成型加工性に乏しい剛直性芳香族高分子の中空微粒子は殆ど調製されていない。これまでの研究で、高分子の成型加工性に左右されない重合相変化法を用いることで芳香族ポリアミドであるポリ(1,4-フェニレン-5-ヒドロキシイソフタルアミド) (PPHIA) 中空微粒子が生成することを見出した。この微粒子は非常に優れた耐熱性を有し、耐化学安定性も併せ持つ高性能高分子中空微粒子である。しかし、中空微粒子の生成機構など解明できていない点が多く、高性能高分子中空微粒子の調製方法として確立するには至っていない。 【目的】重合相変化法で調製される芳香族ポリアミド PPHIA の中空微粒子の生成機構を解明する。さらに、明らかにした生成機構に基づいて、中空微粒子の微粒子径ならびに空孔率の制御技術を開発し、不溶不融性芳香族高分子の中空微粒子調製法を確立する。 【内容】 第1章 芳香族ポリアミド中空微粒子の生成機構の解明 5-ヒドロキシイソフタル酸と1,4-フェニレンジアミンを芳香族系溶媒中 320℃の高温で重合することで、芳香族ポリアミドである PPHIA の中空微粒子が調製できる。この PPHIA 中空微粒子の生成機構を検討し、微粒子表層に 5-ヒドロキシイソフタル酸構造単位の水酸基がアミド結合と交換反応を起こして生成するエステル結合を介した架橋構造が形成され、この緻密なスキン層が脱離水分子をガスバブルとして効率的に閉じ込めることで、中空構造が形成されることを明らかにした。 第2章 芳香族ポリアミド中空微粒子の粒子径制御 明らかにした PPHIA 中空微粒子の生成機構に基づき、微粒子径の制御について検討した。重合相変化過程における過飽和度が粒子径に与える影響を明らかにし、溶媒とオリゴマーとの相溶性を変えることで微粒子径が可変であることを見出した。さらに、過冷却度を制御できる重合温度ジャンプ法を用いることでも微粒子径が調整できることを見出し、4.2 ミクロンから 0.9 ミクロンの範囲で中空微粒子径が制御できることを示した。 第3章 芳香族ポリアミド中空微粒子の空孔率制御 PPHIA 中空微粒子の調製条件が空孔率に及ぼす影響を検討した。調製条件の中でも重合温度に着目し、重合温度が高いほど空孔率が増加することを明らかにした。また、粒子径と空孔率の関係を詳細に調べ、粒径が大きい微粒子ほど空孔率が高いことを見出し、16%から4%の範囲で空孔率が制御できることを示した。 【結言】重合相変化法を用いることで調製できる PPHIA 中空微粒子の生成機構を検討した結果、重合溶媒と非相溶な脱離小分子ガスバブルが微粒子内で発生し、架橋構造からなるスキン層が効率的にガスバブルを液滴内に留めることで中空構造が形成されることを明らかにした。この中空微粒子生成機構に基づいて重合条件と中空微粒子の粒子径ならびに空孔率との関係を検討し、それらの制御方法を開発した。本論文の成果は、これまでに調製できなかった成型性に乏しい高性能高分子の中空微粒子調製の新しい方法論を提示するとともに、過酷環境下で利用できる新しい高性能高分子中空微粒子を提供するものである。			

論文審査結果の要旨

内部に空孔を有する高分子中空微粒子は、有用物質の輸送担体などの機能性微粒子として注目されている。高分子中空微粒子の調製法は種々開発されているが、成型加工性に乏しい芳香族高分子の中空微粒子は殆ど調製されていない。これまでの研究で、重合相変化法により芳香族ポリアミドであるポリ(1,4-フェニレン-5-ヒドロキシイソフタルアミド)(PPHIA)の中空微粒子の調製に成功した。これは、不溶不融性高分子の中空微粒子として初めての合成例であり、高性能機能性微粒子として注目されている。しかし、この中空微粒子の詳細な生成機構は解明できておらず、高性能高分子中空微粒子の調製法として確立するには至っていない。そこで本研究では、PPHIA 中空微粒子の生成機構を明らかにし、この生成機構に基づいて微粒子径と空孔率の制御技術を開発することを目的としている。

本論文は3章で構成されている。第1章では、PPHIA 中空微粒子の生成機構について詳細に検討し、微粒子生成機構が核生成・成長型であることを明らかにしている。さらには、重縮合反応で副生する水のガスバブルが重合溶媒と非相溶であるために中空構造形成剤として機能すること、2液相分離で生成する液滴表面に架橋反応によって緻密なスキン層が形成され、水のガスバブルが効率的に閉じ込められ中空構造が形成されることを明らかにしている。第2章では、PPHIA 中空微粒子の粒子径制御方法を検討している。その結果、オリゴマーと重合溶媒との相溶性により核形成時の過飽和度が制御でき、貧溶媒化することで粒子径は減少することを見出している。核生成時の過冷却度にも着目し、核形成直前に重合温度を低下させる重合温度ジャンプ法によっても微粒子径が制御できることを見出し、これら両方法を組み合わせることによって、微粒子径が幅広く制御できることを明らかにしている。第3章では、PPHIA 中空微粒子の空孔率制御について検討している。希薄相からのオリゴマーの供給によって粒子径とともにスキン層が厚化すること、ならびに、空孔内にもオリゴマーが供給されることにより微粒子の中空内部に向かってもスキン層が厚化し、空孔率が減少することを明らかにし、重合温度によって空孔率が制御できることを示している。

以上より、PPHIA 中空微粒子の生成機構を解明するとともに、粒子径と空孔率の制御方法を開発している。本論文の成果は、高性能高分子中空微粒子を提供するだけでなく、これまでに調製できなかった成型性に乏しい高性能高分子の中空微粒子調製に関する新規方法論を提示するものである。よって、学位に十分値すると判断できる。