

氏名	宮 瑾
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3763号
学位授与の日付	平成20年 9月30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	RESEARCH ON MORPHOLOGY CONTROL OF POLYBENZIMIDAZOLE BY USING REACTION-INDUCED PHASE SEPARATION (重合誘起型相分離を利用したポリベンズイミダゾールの高次構造制御に関する研究)
論文審査委員	教授 木村 邦生    教授 三宅 通博    准教授 高口 豊 准教授 小野 努

### 学位論文内容の要旨

芳香族複素環状ポリマーであるポリベンズイミダゾール(PBI)は、耐熱性、耐薬品性、耐放射線性、ならびに力学特性に優れており、高性能高分子材料として工業用資材分野での利用が期待されている。しかし、このPBIは、融点を熱分解点以下に有しておらず、かつ汎用の有機溶媒に不溶であるために、その性能とは背反的に成形性に劣る。よって、一般的な物理的加工手法によって材料としてその性能を十分に発揮しうるような高次構造形成が困難である。唯一、硫酸などの強酸にのみ可溶でありリオトロピック液晶性を示すために、液晶紡糸などにより作製した高強度繊維としての利用に限られている。このような成形性の不利を克服するために、共重合や化学修飾などの工夫がなされてきたが、これらの化学的アプローチは、主鎖の剛直性を低下させるために、PBIが本来有している潜在性能も低下するといった犠牲を伴ってしまう。

そこで本研究では、ポリマーの成形性に左右されずに潜在性能を十分に発揮できる高次構造を賦与することを目的とし、重合誘起型オリゴマー相分離法によるPBIの調製を検討した。

第1章では、ポリベンズイミダゾールを中心とした芳香族複素環状ポリマーの特徴とその問題点を合成と構造の観点から整理し、PBIの高次構造形成への指針を立案した。

第2章では、第1章で立案した指針に従い、ベンジジンと芳香族ジカルボン酸及びそのエステル誘導体をモノマーとし、貧溶媒中高温下で重縮合することによってポリ[2,2'-(1,4-フェニレン)-5,5'-ビベンズイミダゾール]の高結晶性ナノファイバーやポリ[2,2'-(1,3-フェニレン)-5,5'-ビベンズイミダゾール]の球状微粒子を調製できることを明らかにした。オリゴマー相分離様式と生成物の形態について検討した結果、ナノファイバーはオリゴマーの結晶化を経由し、また、微粒子は二液相分離を経由して生成することが分かった。いずれの生成物も高分子量体であった。生成機構を詳細に検討し、2量体程度の環化オリゴマーが析出して生成物形態を形成し、その後固相内での後重合によって高分子量化することを明らかにした。

第3章では、第2章で開発した高次構造形成法をポリ[2,6-(1,4-フェニレン)ピベンズイミダゾール]へ展開し、板状結晶の板状面に垂直に針状結晶を有するブラシ状結晶が生成することを見出した。この形態は通常のポリマー結晶化では報告されておらず、重合誘起型相分離法で得られる特異的な形態である。ブラシ状結晶の生成過程も検討し、板状結晶の生成とその表面からの針状結晶の成長からなることを明らかにした。

以上より、重合誘起型相分離を利用することで、これまでない新規かつ多様な高次構造をPBIに賦与することが可能となり、新しい高性能ポリベンズイミダゾール材料を創製することができた。

## 論文審査結果の要旨

芳香族複素環状ポリマーであるポリベンズイミダゾール(PBI)は、耐熱性、耐薬品性、耐放射線性、ならびに力学特性などに優れており、高性能高分子材料として工業用資材として幅広く利用されている。しかし、この PBI は、融点を熱分解点以下に有しておらず、かつ汎用の有機溶媒に不溶であるために、その性能とは背反的に成形性に劣り、通常の物理的成形手段では適用できず、その性能を十分に発揮しうるような高次構造形成が困難である。

そこで本論文では、ポリマーの成形性に左右されずに潜在性能を十分に発揮できる高次構造を賦与することを目的とし、重合誘起型オリゴマー相分離法による PBI の調製を検討している。まず、ベンジジンと芳香族ジカルボン酸及びそのエステル誘導体をモノマーとし、貧溶媒中高温下で重縮合することによってポリ[2,2'-(1,4-フェニレン)-5,5'-ビベンズイミダゾール]の高結晶性ナノファイバーやポリ[2,2'-(1,3-フェニレン)-5,5'-ビベンズイミダゾール]の球状微粒子を調製できることを明らかにした。オリゴマー相分離様式と生成物の形態について検討した結果、ナノファイバーはオリゴマーの結晶化を經由し、また、微粒子は二液相分離を經由して生成することが分かった。いずれの生成物も高分子量体であった。生成機構を詳細に検討し、2 量体程度の環化オリゴマーが析出して生成物形態を形成し、その後、固相内での後重合によって高分子量化することを明らかにした。更には、ポリ[2,6-(1,4-フェニレンビベンズイミダゾール)]に展開し、板状結晶の板状面に垂直に針状結晶を有するブラシ状結晶が生成することを見出した。この形態は通常のポリマー結晶化では報告されておらず、重合誘起型相分離法で得られる特異的な形態である。ブラシ状結晶の生成過程も検討し、板状結晶の生成とその表面からの針状結晶の成長からなることを明らかにした。

以上より、重合誘起型相分離を利用することで、PBI に多様な高次構造を賦与することが可能となり、新しい高性能ポリベンズイミダゾール材料の創製と調製のための方法論を提案している。よって、本論文は博士(学術)の学位論文に値するものと認める。