

氏名	若林 完爾
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3681号
学位授与の日付	平成20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	RESEARCH ON MORPHOLOGY CONTROL OF AROMATIC POLYIMIDE AND PRECISE POLYMERIZATION (芳香族ポリイミドの高次構造制御ならびに精密重合に関する研究)
論文審査委員	教授 木村 邦生 教授 坪井 貞夫 准教授 高口 豊

### 学位論文内容の要旨

高性能高分子材料として幅広い分野で利用されているポリイミドは、高性能であるが成形加工性に乏しいという背反的問題がある。通常は前駆体で腑形した後ポリイミドへ変換する成型方法が用いられるが、分子鎖配向を含めた高次構造を制御することが難しく、分子構造から期待される性能を発揮するまでには至っていない。そこで本論文では、重合誘起型オリゴマー相分離を利用したポリイミドの高次構造形成法、ならびに、得られた知見を基に重合相変化を利用した精密重合法への展開を検討した。

第1章では、重合誘起型オリゴマー相分離を利用し、分子鎖が結晶の長軸方向に配向したポリ(*p*-フェニレンピロメリットイミド)(PPPI)の針状結晶、ならびに球状微粒子のワンポット調製法を開発した。さらには、これら生成物の構造ならびに生成機構を解明した。また、中間体を經由しない重合反応を利用することで、板状結晶が集合した特異的な構造からなるPPPIの結晶性微粒子が調製できることを示した。

第2章では、第1章で開発した高次構造形成法をカプトンの名称で知られているポリイミドなどPPPI以外のポリイミドへも展開し、多様な高次構造の形成とその発現機構を解明した。さらには、自己縮合型ポリイミドであるポリ(4-フタルイミド)の重合時に重合反応誘起型オリゴマー結晶化を利用することでナノスケールのリボン状結晶が調製できることを見出し、得られたリボン状結晶の固体構造を明らかにした。

第3章では、第1章と第2章で得られた高次構造形成に関する知見を基に、モノマー官能基間の等モル性が崩れた状況においても非等モル性の不利を解消して重合が進行する新しい重合法を開発した。この方法は、重縮合において高分子量体を得るための必要条件であった官能基間の等モル性確保の問題に対する根幹的な解決策であり、重合相変化を利用した新しい精密重縮合法への可能性を示すことができた。

以上より、重合誘起型相分離を利用することで、ポリイミドに多様な高次構造を賦与することが可能となり、新しい高性能ポリイミド材料を創製することができた。さらには、重合相変化を利用した不均一系精密重合の可能性を示すことができた。

## 論文審査結果の要旨

高性能高分子材料として幅広い分野で利用されているポリイミドは、高性能であるが成形加工性に乏しいという背反的問題がある。分子鎖配向を含めた高次構造を制御することが難しく、分子構造から期待される性能を発揮するまでには至っていない。

本研究では、重合誘起型オリゴマー相分離を利用したポリイミドの高次構造形成法、ならびに、得られた知見を基に重合相変化を利用した精密重合法への展開を検討した。まず、重合誘起型オリゴマー相分離を利用し、分子鎖が結晶の長軸方向に配向したポリ (*p*-フェニレンピロメリットイミド) の針状結晶、ならびに球状微粒子のワンポット調整法を開発した。また、他種ポリイミドへも展開して多様な高次構造を有する材料を調製し、その固体構造と発現機構を解明した。特に、ポリ (4-フタルイミド) においてはナノスケールのリボン状結晶を調製している。

さらには、得られた高次構造形成に関する知見を基に、モノマー官能基間の等モル性が崩れた状況においても非等モル性の不利を解消して重合が進行する新しい重合法を開発した。この方法は、重縮合において高分子量体を得るための必要条件であった官能基間の等モル性確保の問題に対する根幹的な解決策であり、重合相変化を利用した新しい精密重縮合法への可能性を示すことができた。

以上により、重合誘起型相分離を利用することで、ポリイミドに多様な高次構造を賦与することが可能となり、新しい高性能ポリイミド材料を創製することができた。さらには、重合相変化を利用した新しい不均一系精密重合法を提案している。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。