

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	ポリイミドの立体構造・凝集状態と体積熱膨張挙動の相関解明およびそれに基づく低熱膨張材料の開発
Title(English)	Elucidation of volumetric thermal expansion behaviors of polyimides based on control of steric structure and aggregation structure, and development of smaller volumetric-thermal-expansion materials.
著者(和文)	岡田朋大
Author(English)	Tomohiro Okada
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第10301号, 授与年月日:2016年9月20日, 学位の種別:課程博士, 審査員:安藤 慎治,扇澤 敏明,浅井 茂雄,佐藤 満,戸木田 雅利
Citation(English)	Degree:., Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10301号, Conferred date:2016/9/20, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

(博士課程)

## 論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第	号	学位申請者氏名	岡田 朋大	
論文審査 審査員		氏名	職名	氏名	職名
	主査	安藤 慎治	教授	戸木田 雅利	准教授
	審査員	扇澤 敏明	教授		
		浅井 茂雄	准教授		
佐藤 満		准教授			

### 論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は「ポリイミドの立体構造・凝集状態と体積熱膨張挙動の相関解明およびそれに基づく低熱膨張材料の開発」と題して、以下の7章から構成されている。本論文では、代表的な耐熱性高分子材料であるポリイミド (PI) の薄膜における、分子構造・高次構造と体積熱膨張挙動の関係性を明らかにするとともに、体積熱膨張制御に効果的な新たな分子設計指針の確立を目指して、以下に示す検討を行っている。

第1章「序論」では、高分子材料の CVE を低減することの重要性を示すとともに、高分子材料の熱膨張機構について解説し、本研究の目的について述べている。

第2章「半結晶性ポリイミド薄膜の製膜条件が体積熱膨張挙動へ与える効果」では、剛直で半結晶性を示す PI を異なる条件で製膜した密度の異なる2種の PI 膜の体積熱膨張挙動を解析し、高密度 PI 膜は低密度 PI 膜よりも小さな CVE を示すことを明らかにしている。高密度膜中では秩序だった高次構造が形成されるとともに、複素環間の二面角などの局所的な構造も異なることを、X線回折法と遠赤外分光法を用いて明らかにしている。

第3章「光・熱架橋反応に伴うポリイミド分子鎖間架橋構造と体積熱膨張挙動の相関解析」では、光架橋性フェニルエチル基、光架橋性ベンゾフェノン基を有する PI を調製し、分子間架橋前後で PI の CVE 変化を解析している。ここで、架橋度は赤外分光法と密度汎関数法 (DFT) を用いた解析により定量化している。熱架橋性 PI では架橋反応で疎な凝集状態が形成されるため、自由体積が増大して CVE が変化しなかったのに対し、光架橋性 PI では架橋反応で稠密な凝集状態が形成されるため、CVE が低下することを示している。

第4章「ポリイミドの立体構造が体積熱膨張挙動へ与える効果」では、直線構造を与える 3,4,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸無水物 (sBPDA)、非対称構造の 2,3,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸無水物 (aBPDA) および p-フェニレンジアミン (PPD)、m-フェニレンジアミン (MPD) から4種の PI 薄膜を調製し、高分子鎖の立体構造の違いが体積熱膨張挙動に及ぼす影響を考察している。sBPDA/MPD、aBPDA/PPD、aBPDA/MPD 薄膜はいずれも非晶質であり、主鎖に屈曲構造を有する PI では立体構造が凝集状態および配向状態に及ぼす影響が小さいことを明らかにしている。力学緩和挙動の解析から aBPDA を有する PI では sBPDA を有する PI に比べ主鎖の  $\beta$  緩和が低温から生じること、MPD を有する PI では  $\beta$  緩和に際して  $\pi$ -フリップ運動に由来する緩和が生じないため PPD を有する PI に比べて小さな CVE を示すことを明らかにしている。

第5章「低体積熱膨張係数を示す高透明性ポリイミドの開発」では、第4章で得られた知見を基に、MPD 成分が CVE の低減に有効であり、かつ脂環式イミド構造と組み合わせることで、同時に高透明性を発現できることを実証している。ジアミンに脂環式構造を導入した PI では、イミド基に由来する光吸収が 400 nm 付近に現れ着色を呈するのに対し、脂環式イミド構造と MPD を組み合わせた場合、吸収端は約 300 nm となる、かつ小さな CVE ( $=137$  ppm/K) が達成可能であることを明らかにしている。

第6章「芳香族分子間相互作用の変化が体積熱膨張挙動へ与える効果」では、全芳香族 PI とアリルフルオロイミド構造を有する PI の熱膨張挙動を比較し、分子間相互作用の変化が凝集状態や体積熱膨張係数へ及ぼす効果を評価している。剛直なフルオロアリル構造を有する PI は、全芳香族 PI に比べて密な凝集状態を形成し小さな CVE を示す一方、柔軟な同構造を有する PI は疎な凝集構造を示し、大きな CVE を示すことを明らかにしている。

第7章「総括」では、本研究において得られた成果を総括するとともに、今後の展望を述べている。

以上を要するに、本論文は PI 膜の CVE の特性制御に関する成果を報告しており、工学上ならびに工業上貢献するところが大きい。よって博士 (工学) の学位論文として十分な価値があるものと認められる。

注意: 「論文審査の要旨及び審査員」は、東工大リサーチポジトリ (T2R2) にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。