

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	ポリイミドの超高压印加に伴う光学物性・凝集状態・結晶構造変化の解析
Title(English)	
著者(和文)	藤原瑛右
Author(English)	Eisuke Fujiwara
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11476号, 授与年月日:2020年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:安藤 慎治,扇澤 敏明,中嶋 健,古屋 秀峰,戸木田 雅利
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11476号, Conferred date:2020/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	論文要旨
Type(English)	Summary

論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of, Graduate major in	応用化学 応用化学	系 コース	申請学位 (専攻分野)： Academic Degree Requested	博士 (工学) Doctor of
学生氏名： Student's Name	藤原 瑛右		指導教員 (主)： Academic Supervisor(main)	教授 安藤 慎治
			指導教員 (副)： Academic Supervisor(sub)	

要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

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) における微視的な高分子構造と巨視的な物理的性質の相関に対する理解の深化を目的として、以下の検討を行った。

第1章「序論」では、PI 膜が示す結晶相・秩序相・非晶相から成る階層的な高次構造の解析、及び高圧実験に基づいた高分子の構造・物性解析に関する既往の研究について概説するとともに、本論文の目的と意義を示した。

第2章「半芳香族ポリイミド薄膜の体積圧縮挙動と凝集状態変化の相関解明」では、直線性および屈曲性の一次構造を有する半芳香族 PI (*s*BPDA-PI および *a*BPDA-PI) の等方的な薄膜が、2.0 GPa までの圧力域では分子鎖間の自由体積の減少に伴う顕著な体積圧縮を示し、一方、それ以上の圧力域ではジアミン部の内部自由度に依存する比較的小さな体積圧縮を示すことを明らかにした。また、薄膜における酸二無水物部に局在化した軌道間で生じる電子遷移 (LE ($\pi \rightarrow \pi^*$)) エネルギーは、2.0 GPa までの圧力域では分子鎖間距離の減少に伴う分子間相互作用の増大により顕著に減少する一方、それ以上の圧力域ではその減少幅が初期状態 (0.1 MPa) において分子鎖凝集が密であるほど増加することを明らかにした。さらに、2.0 GPa 以下の圧力域での *s*BPDA-PI 薄膜の加圧に伴う LE ($\pi \leftarrow \pi^*$) 蛍光強度の減少幅は、0.1 MPa での分子鎖凝集が密であるほど大きくなることを明らかにした。

第3章「半芳香族ポリイミド薄膜における分子鎖凝集状態と励起状態分子内プロトン移動蛍光特性の相関解明」では、励起状態分子内プロトン移動 (ESIPT) 蛍光、及び励起された PI 分子鎖から局所的に酸二無水物部が強く凝集した“凝集体”への Förster 型エネルギー移動 (FRET) に起因する蛍光 (凝集体蛍光) を示す半芳香族 PI (3H-PI) 薄膜について、0.1 MPa–4.0 GPa の圧力域で ESIPT と FRET が互いに競合し、圧力の増加に伴う分子鎖間距離の減少に起因して FRET 効率が増加することで、ESIPT に対して FRET がより優位になることを明らかにした。また、3H-PI の側鎖への嵩高いメチル基またはトリフルオロメチル基の導入により分子鎖間距離が増大し、嵩高い側鎖を有さない 3H-PI に比して 1.0 GPa までの圧力域における FRET が抑制されることを明らかにした。

第4章「芳香族ポリイミド膜の高圧下における光・音響特性の面内/面外の異方性評価」では、面内配向性を示す芳香族 PI (PMDA/ODA) 膜の表面および断面に対するブリュアン散乱測定を行い、0.1 MPa–2.0 GPa の圧力域において PMDA/ODA 膜の屈折率および音速が面内/面外で異方的であり、高圧下においても PI 分子鎖の面内配向性が保持されることを明らかにした。また、2.0 GPa の圧力印加による PI 膜の密度増加とともに、膜の平均屈折率 n_{av} が 1.68 から 1.80 まで 7.0 % 上昇することを明らかにした。

第5章「モノマー塩から合成した高結晶性ポリイミドの超高压印加に伴う結晶格子の圧縮と高次構造の相関」では、0.1 MPa–4.0 GPa の圧力域において、剛直棒状 PI (PMDA/PPD) の分子鎖間方向の格子軸 (*a* 軸および *b* 軸) の加圧に伴う歪みが、結晶化度の増加とともに増大することを明らかにした。また、結晶化度が同程度であっても非晶領域で分子間に強固な引力相互作用 (イオン結合や水素結合) が働く場合には、相互作用が働かない場合と比べて非晶領域の加圧に伴う歪みが小さくなり、*a* 軸および *b* 軸の加圧に伴う歪みが増大することが示唆された。一方、PMDA/PPD のようなコンホメーション自由度の低い PI においては、結晶格子に分子鎖末端が取り込まれることで格子の乱れが生じ、格子の乱れの程度の増大とともに、分子鎖軸方向の格子軸 (*c* 軸) の加圧に伴う歪みが大きくなることを明らかにした。

第6章「主鎖にアミド結合を有する高結晶性ポリイミドにおいて水素結合が格子圧縮挙動に及ぼす影響」では、主鎖にアミド結合を有する水素結合性 PI (PMDA/DABA) とその構造類縁体に相当する非水素結合性 PI (PMDA/APAB) の結晶格子の加圧による変形挙動の比較から、PMDA/DABA では分子鎖間方向のより短い格子軸 (*b* 軸) 方向にアミド基間での分子間水素結合が形成され、PMDA/APAB に比して PMDA/DABA では 0.1 MPa–4.0 GPa の圧力域における加圧に伴う *b* 軸の歪みがより小さいことを明らかにした。また、PMDA/DABA では圧力の増加に伴う分子鎖間距離の減少により、アミド基間で形成される水素結合距離が減少することを明らかにした。

第7章「総括」では、本研究を通じて得られた主要な成果を要約するとともに、今後の課題について述べた。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1 copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ (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。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： 応用化学 系
Department of Graduate major in 応用化学 コース
学生氏名： 藤原 瑛右
Student's Name

申請学位 (専攻分野)： 博士 (工学)
Academic Degree Requested Doctor of
指導教員 (主)： 教授 安藤 慎治
Academic Supervisor(main)
指導教員 (副)：
Academic Supervisor(sub)

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

In a series of seven chapters, this thesis describes a comprehensive study on the structure–physical properties relationships in polyimide (PI) materials based on high-pressure experiments of PI films and highly crystalline PI powders.

Chapter I provides background information regarding the higher-order structures in PI films. It also provides literature reviews on high-pressure experiments for polymer materials.

Chapter II focuses on the pressure-induced variations in the molecular aggregation structures and optical properties of amorphous semi-aliphatic PI films. The PI films exhibited a gradual volumetric compression and definite bathochromic shifts of locally excited (LE) absorption bands up to 2 GPa, which was attributed to the compression of interchain free volume and enhanced intermolecular interactions. In contrast, the volumetric compression of the PI films and bathochromic shifts of the LE absorption bands at pressures above 2 GPa are correlated with the deformability of the PI chains.

Chapter III focuses on the excited-state intramolecular proton transfer (ESIPT) fluorescence property of semi-aliphatic PIs (3H-PIs) with/without bulky side groups at high pressures. This study clarified that the ESIPT fluorescence efficiency was effectively enhanced by incorporating $-\text{CH}_3$ and $-\text{CF}_3$ side groups in the PI chain due to suppression of densely aggregated structures of PI chains in the solid films.

Chapter IV reports the pressure-induced variations in refractive indices and acoustic velocities of a spin-coated aromatic PMDA/ODA PI film. Anisotropies in acoustic velocity and refractive indices between the in-plane and out-of-plane directions in the PI film were clearly observed up to 2 GPa based on Brillouin scattering measurements. Additionally, the average refractive index of the PI film increased from 1.68 to 1.80 by pressure application to 2 GPa owing to the densification of PI chains.

Chapter V clarified that the crystalline lattice compression behaviors of rigid-rod PMDA/PPD PI, which are dependent on its higher-ordered structures. The linear compressibility along the a - and b -axes (inter-chain directions) increased with an increase in crystallinity owing to the difference in the strain between crystalline and amorphous regions. Besides, the linear compressibility along the c -axis (main-chain direction) increased with an increase in the degree of lattice disorder induced by the voids between PI chain ends.

Chapter VI focuses on the influence of inter-chain hydrogen bonds on the crystalline lattice compression by comparing aromatic PIs containing amide and ester linkages in the main-chain. The linear compressibility along the b -axis, parallel to the inter-chain hydrogen bond of the PI having amide linkage, was larger than that of a PI having ester linkage below 4 GPa. This result shows that the inter-chain hydrogen bonds effectively decrease in the compressibility along its direction.

Chapter VII summarizes the major findings and conclusions of this study as well as suggestions for future perspectives in this research field.

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1 copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(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。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).