

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)	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	藤原 瑛右		
論文審査 審査員		氏名	職名		氏名	職名
	主査	安藤 慎治	教授	審査員	古屋 秀峰	准教授
	審査員	扇澤 敏明	教授			
		中嶋 健	教授			
戸木田 雅利		准教授				

論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は「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」と題して、以下の7章より構成されている。

第1章「序論」では、ポリイミド (PI) 膜が示す階層的な高次構造の解析、および超高压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記している。

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 (sBPDA-PI および aBPDA-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ている。また、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 までの圧力域ではいずれの薄膜においても分子間相互作用の増大に起因して顕著に減少する一方、それ以上の圧力域ではその減少幅は初期状態 (0.1 MPa) で分子鎖凝集が密であるほど増加することを明らかにしている。加えて、2.0 GPa 以下の圧力域での sBPDA-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ている。

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 enol 体からの Förster 型エネルギー移動 (FRET) を経由して生じる分子鎖の局所的な強い凝集により形成される“凝集体”からの蛍光を示す半芳香族 PI (3H-PI) 薄膜において、0.1 MPa-4.0 GPa の圧力域で ESIPT と FRET が互いに競合し、圧力増加に伴い分子鎖間距離が減少することで FRET 効率が増加し、ESIPT に対して FRET がより優位になることを明らかにしている。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、嵩高い側鎖を有しない 3H-PI に比して 1.0 GPa までの圧力域における FRET 効率が抑制されることを明らかにしている。

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、芳香族 PI (PMDA/ODA) 膜に対するブリルアン散乱測定より、0.1 MPa-2.0 GPa の圧力域で PMDA/ODA 膜の屈折率および音速が面内/面外の異方性を示し、分子鎖の面内配向性が保持されることを明らかにしている。また 2.0 GPa 印加により PMDA/ODA 膜の平均屈折率 n_{av} が密度増加とともに 1.68 から 1.80 まで上昇することを明らかにしている。

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、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) の線圧縮率が結晶化度に依存し、結晶化度が増加し圧縮応力の緩和効果を有する非晶領域の分率が低下することで、結晶領域に作用する実効圧力が上昇し、 a 軸および b 軸の線圧縮率が増加することを明らかにしている。一方、PMDA/PPD の分子鎖軸方向の格子軸 (c 軸) の線圧縮率が分子鎖の重合度と相関し、重合度の低下とともに結晶領域に圧縮されやすい分子鎖末端間の間隙が生じ、 c 軸の線圧縮率が増加することを明らかにしている。

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を比較から、PMDA/DABA において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 b 軸の線圧縮率が減少することを明らかにしている。また、0.1 MPa-4.0 GPa の圧力域において PMDA/DABA の分子間水素結合距離は圧力の増加とともに減少することを明らかにしている。

第7章「総括」では、本研究より得られた成果を総括するとともに、今後の課題について述べている。これを要するに、本論文は PI 材料における高次構造と物理的性質の相関解明に寄与する成果を報告しており、工学上並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。