

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	ブロック共重合体を鋳型とするメソポーラスポリイミド膜の創製
Title(English)	Fabrication of Mesoporous Polyimide Films by Soft-Template Method
著者(和文)	駒村貴裕
Author(English)	Takahiro Komamura
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11948号, 授与年月日:2021年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:早川 晃鏡,扇澤 敏明,松本 英俊,戸木田 雅利,道信 剛志
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11948号, Conferred date:2021/3/26, 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	駒村 貴裕	
論文審査 審査員		氏名	職名	氏名	職名
	主査	早川 晃鏡	教授	道信 剛志	准教授
	審査員	扇澤 敏明	教授		
		松本 英俊	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「ブロック共重合体を鋳型とするメソポーラスポリイミド膜の創製」と題し、以下の7章から構成されている。

第1章「序論」では、ポーラスポリイミドの特徴と課題、および有機鋳型法によるメソポーラスポリイミド膜作製の特徴と課題を論じた上で、本研究の意義と目的を述べている。

第2章「三官能アミンを用いた架橋型ポリアミド酸に基づくメソポーラスポリイミド膜の作製」では、有機鋳型法においてポリイミド含有率の低下を伴わない新たな架橋手法を確立することを目的に、三官能芳香族アミン、1,3,5-トリス(4-アミノフェニルベンゼン)(TAPB)を用いた架橋型ポーラスポリイミド膜を作製し、その細孔構造について評価している。TAPBによる架橋構造の導入は、ポリイミド含有率を低下させることなく複合膜に形成されるマイクロ相分離構造の熱的安定性を向上させることを明らかにしている。また、鋳型高分子の熱分解後において、マイクロ相分離構造に由来する幅約50 nmのスリット状の空隙と約40 nmの連続孔を有するポーラスポリイミド膜を作製することに成功している。

第3章「犠牲的光架橋部位を有するポリアミド酸エステルに基づくメソポーラスポリイミド膜の作製」では、架橋の開始反応を制御可能かつ、ポリイミド含有率の低下を伴わない新たな架橋手法を確立することを目的として、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル(HEMA)を側鎖に有するポリアミド酸エステル(PAAE)を用いてポーラスポリイミド膜を作製し、その細孔構造について評価している。ポリアミド酸(PAA)の塩素化と、その後のエステル化による二段階の高分子反応により、側鎖にHEMAが7.5%導入されたPAAEを合成している。作製されたPAAE/Pluronic F127複合膜には周期長15.0 nmのシリンダー状のマイクロ相分離構造が形成されていることを明らかにしている。複合膜に紫外線を照射しHEMA側鎖のメタクリル基の重合を行った後、熱処理を行うことで作製したポーラスポリイミド膜からは、熱処理前に形成されていたマイクロ相分離構造が消失したことを明らかにしている。

第4章「犠牲的光架橋部位を有するポリアミド酸-アミン塩に基づくメソポーラスポリイミド膜の作製」では、第3章の架橋手法を改善し、メタクリル酸2-(ジメチルアミノ)エチル(DMAEMA)をアミン塩としてポリアミド酸に導入したPAA-DMAEMA塩を調製し、有機鋳型法を用いることでメソポーラスポリイミドを作製している。核磁気共鳴分光法と粘弾性測定の結果から、鋳型ブロック共重合体Pluronic F127の存在下においても、DMAEMAはPAAと塩を形成した上で紫外線による重合反応が進行し、有機鋳型法におけるPAAの架橋手法として利用可能であることを示している。PAA-DMAEMA塩/Pluronic F127複合膜は周期長14.8 nmの体心立方格子状のマイクロ相分離構造を形成していることを明らかにしている。PAA-DMAEMA塩/Pluronic F127複合膜に対して紫外線を照射して架橋を行った後、熱処理を施して作製したメソポーラスポリイミド膜の走査型電子顕微鏡観察(SEM)の結果、直径約100 nmの細孔が形成されていることを明らかにしている。DMAEMA塩による光架橋が有効に働き、熱処理前に形成されていた周期的なマイクロ相分離構造に由来する細孔構造が得られた可能性を示している。

第5章「反応性イオンエッチングを用いたメソポーラスポリイミド膜の作製」では、有機鋳型法によるポーラスポリイミド膜の作製において従来法よりも温和な多孔化手法を確立することを目的に、反応性イオンエッチングを利用してポーラスポリイミド複合膜を作製している。PAA/ポリ(2-ビニルピリジン)-*block*-ポリメタクリル酸メチル(P2VP-*b*-PMMA)複合膜をイミド化した後に表面研磨を行い、反応性イオンエッチングを行うことにより、鋳型ブロック共重合体のPMMA成分を選択的に除去することに成功している。反応性イオンエッチングは常温でポリイミド膜表面を多孔化し、マイクロ相分離構造由来のメソポーラス構造を膜表面に創出することができることを示している。SEM観察により、細孔径は約25 nm、細孔の中心間隔は約50 nmであることを明らかにしている。

第6章「オゾン分解を用いたメソポーラスポリイミド膜の作製」では、有機鋳型法によるポーラスポリイミド膜の作製において、従来法よりも温和かつ膜全体を多孔化できる手法を確立することを目的に、オゾン分解を利用してポーラスポリイミド複合膜を作製している。ヘキサン中におけるPAA/ポリ(1,4-イソプレン)-*block*-ポリ(2-ビニルピリジン)(PI-*b*-P2VP)複合膜のオゾン分解は、マイクロ相分離構造の秩序性を低下させることなく、常温で厚さ150 μm の膜全体に対しメソポーラス構造を創出することが可能であることを明らかにしている。PAA/PI-*b*-P2VP/resol複合膜のオゾン分解後にイミド化を施すことによって、膜全体にマイクロ相分離構造に由来する細孔を有し、かつ折り曲げ可能な柔軟性を保持したメソポーラスポリイミド膜の作製に成功している。SEM観察およびSAXS測定により、細孔径は約20 nm、周期長は28.8 nmであることを明らかにしている。

第7章「総括」では、各章で得られた結論を総括するとともに今後の展望について述べている。

これを要するに、本論文は有機鋳型法を用いたメソポーラスポリイミド膜の作製に関する研究として、工学上ならびに工業上貢献するところが大きい。よって本論文は博士(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。