

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	沈殿重合法によるポリイミドナノ粒子の粒径制御に関する研究
Title(English)	
著者(和文)	樽谷仁志
Author(English)	Satoshi Kuretani
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12719号, 授与年月日:2024年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:難波江 裕太,早川 晃鏡,松本 英俊,相良 剛光,石毛 亮平
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第12719号, Conferred date:2024/3/26, 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	材料 材料	系 コース	申請学位 (専攻分野)： 博士 Academic Degree Requested Doctor of	(工学)
学生氏名： Student's Name	樽谷 仁志		審査員主査： Chief Examiner	難波江 裕太

### 要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters )

本論文は「沈殿重合法によるポリイミドナノ粒子の粒径制御に関する研究」と題し、以下の五章から構成されている。

第 1 章「序論」では、高分子微粒子とポリイミドの有用性を示した後、過去の研究報告例を紹介しながらポリイミド微粒子の調製法や粒径制御の重要性を説明している。また、これまでポリイミド微粒子に対して検討されていなかった小角 X 線散乱 (SAXS)測定法について論じた上で、本研究の意義と目的について述べている。

第 2 章「分散剤を用いた沈殿重合法によるポリイミドナノ粒子の調製」では、ポリイミドナノ粒子において 50 nm 以下の粒径制御が可能となる重合条件の確立を目的とし、分散剤の有無やモノマー構造、モノマー濃度などの合成条件が、ポリイミドナノ粒子の粒径に与える影響を評価している。分散剤存在下における Pyromellitic acid dianhydride (PMDA)と 1,3,5-tris(4-aminophenyl)benzene (TAPB)の沈殿重合において、PMDA 濃度が  $0.005 \text{ mol L}^{-1}$  の条件で調製したポリイミドナノ粒子は、平均粒径が 21 nm かつ標準偏差が 2 nm に制御されることを明らかにしている。また、分散剤の有無によって粒径のモノマー濃度依存性が大きく異なる挙動を示すことを明らかにしている。分散剤を使用せずに調製したポリイミドナノ粒子の粒径は、ポリマーの溶解性や凝集などが影響して PMDA 濃度が  $0.03 \text{ mol L}^{-1}$  付近に極小を示した。一方、分散剤存在下で調製したポリイミドナノ粒子の粒径は、分散剤とモノマーの比率に依存して直線状の傾向を示すことを明らかにしている。さらに、二官能性モノマーの 4,4'-Oxydianiline (ODA)を用いて調製したポリイミドナノ粒子と比較すると、架橋構造を有する三官能性モノマーの TAPB を用いて調製したポリイミドナノ粒子は、生成したポリマーの溶解性が低下することを原因として粒径が小さく制御されることを明らかにしている。

第 3 章「媒体中に分散したポリアミド酸の SAXS 解析」では、分散剤存在下における沈殿重合直後のポリアミド酸懸濁液に対して SAXS 測定を実施し、分散剤がポリアミド酸ナノ粒子の粒径に及ぼす影響を評価している。異なる分散剤濃度で調製した 6 種類のポリアミド酸ナノ粒子において、SAXS 測定および走査型電子顕微鏡 (FE-SEM)観察では、得られた粒径がそれぞれよく一致していることから、分散剤存在下の沈殿重合によって調製されたポリアミド酸における液相中での形態や粒径が、溶媒除去後でも維持されていることを明らかにしている。また、熱イミド化後のポリイミドナノ粒子に関しても形態や粒径が維持されており、熱イミド化や分散剤の分解による変化は観察されていない。さらに、ポリアミド酸ナノ粒子の粒径に関して、ある一定の分散剤濃度まではポリアミド酸の分子量に依存して変化するが、過剰量の分散剤を使用した場合はポリアミド酸粒子同士の凝集などを引き起こすことで、分子量は維持されたまま粒径だけが大きくなることを明らかにしている。

第 4 章「粒子間相互作用の検討によるポリアミド酸懸濁液の評価」では、分散剤が吸着したポリアミド酸ナノ粒子がコアシェル構造を形成していると仮定し、そのコアシェル同士が凝集しているか否かを検討している。SAXS 測定で得られたプロファイルの小角領域に粒子間干渉が観測されているかを検討するために、Percus-Yevick の剛体球モデル、および孤立粒子の散乱モデルを共に考慮したモデル式を用いてフィッティング解析した結果を比較している。また異なるアルキル鎖を有する分散剤を用いて得られたポリアミド酸懸濁液の SAXS プロファイルについて、小角領域を比較することによって、コアシェル同士の凝集を評価している。上記で得られた結果を総合し、分散剤が吸着したポリアミド酸ナノ粒子が懸濁液中で相互作用が生じない距離を保ちながら孤立状態で分散していると結論している。

第 5 章「総括」では、各章で得られた結論を総括するとともに、本論文におけるポリイミドナノ粒子の粒径制御における機序を述べている。また、本論文で得られた知見が、今後様々な応用展開が期待されるポリイミドナノ粒子の設計指針に大きく貢献する内容であることを明記し、ポリイミドナノ粒子の合成法や測定法の更なる拡大が期待できることを述べている。

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 1copy 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).

(博士課程)  
Doctoral Program

## 論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of, Graduate major in	材料 材料	系 コース	申請学位 (専攻分野)： 博士 Academic Degree Requested Doctor of	(工学)
学生氏名： Student's Name	樽谷 仁志		審査員主査： Chief Examiner	難波江 裕太

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words )

This thesis, titled "A Study on Particle Size Control of Polyimide Nanoparticles by Precipitation Polymerization," consists of five chapters.

Chapter 1 explains the usefulness of polymer particles and polyimide. It summarizes the preparation methods and the importance of particle size control for polyimide particles. The chapter discusses the application of Small-Angle X-ray Scattering (SAXS) measurements to polyimide particles, a method previously unapplied in this context, and outlines the significance and objectives of this study.

Chapter 2 explores how to achieve polyimide nanoparticles smaller than 50 nm by adjusting polymerization conditions. In the presence of a dispersant, polyimide nanoparticles prepared by precipitation polymerization of pyromellitic acid dianhydride (PMDA) and 1,3,5-tris(4-aminophenyl)benzene (TAPB) under a PMDA concentration of 0.005 mol L<sup>-1</sup> exhibit controlled particle size with an average diameter of 21 nm and a standard deviation of 2 nm. The chapter also demonstrates that the presence or absence of the dispersant significantly influences the particle size. Furthermore, the comparison between polyimide nanoparticles prepared using different monomers highlights the role of monomer structure in controlling particle size.

Chapter 3 conducts SAXS measurements on suspensions of poly(amic acid) nanoparticles immediately after the precipitation polymerization with a dispersant. The findings suggest that the morphology and particle size in the liquid matrix are maintained even after solvent removal and subsequent thermal imidization. The chapter also discusses how dispersant concentration and the molecular weight of poly(amic acid) influence particle size.

Chapter 4 explores the concept of poly(amic acid) nanoparticles forming core-shell structures due to adsorption of dispersants, and examines their aggregation behavior in suspension. The chapter assesses using SAXS measurement analysis and fitting analysis results. It concludes that poly(amic acid) nanoparticles with adsorbed dispersant remain dispersed without interacting significantly at a certain distance.

Chapter 5 summarizes the study's findings and elucidates the mechanisms involved in controlling the particle size of polyimide nanoparticles. It emphasizes the anticipated contributions of these insights to the design and application of polyimide nanoparticles.

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).