

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)	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	榎谷 仁志	
論文審査 審査員		氏名	職名	氏名	職名
	主査	難波江 裕太	准教授	石毛 亮平	准教授
	審査員	早川 晃鏡	教授		
		松本 英俊	教授		
相良 剛光		准教授			

### 論文審査の要旨 (2000 字程度)

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、日本語で書かれており、以下の5章から構成されている。

第1章「序論」では、本研究の背景を概観し、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5 mmol L<sup>-1</sup>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見出している。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では、ポリマーの溶解性や凝集などによって粒径が変化し、PMDA濃度が30 mmol L<sup>-1</sup>の場合に極小値を示すこと、一方分散剤存在下で調製したポリイミドナノ粒子では、分散剤とモノマーの比率に依存して粒径が変化する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、三官能性モノマーであるTAPBを用いて調製したポリイミドナノ粒子では、生成したポリマーの溶解性が低下することにより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、放射光を用いた小角X線散乱(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測定および電界放射型走査型電子顕微鏡(FE-SEM)観察によって得られた粒径がそれぞれよく一致していることから、沈殿重合によって調製されたポリアミド酸ナノ粒子の懸濁液中での形態が、溶媒除去後も維持されると考察している。また熱イミド化後のポリイミドナノ粒子を観察することにより、熱イミド化や分散剤の分解による形態変化は起きないことを明らかにしている。分散剤がポリアミド酸ナノ粒子の粒径に与える影響については、ある一定の分散剤濃度以下ではポリアミド酸の分子量と粒径が正の相関関係を示すが、過剰量の分散剤を使用した場合は、ポリアミド酸ナノ粒子同士の凝集によって分子量が維持されたまま粒径が大きくなると考察している。

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測定で得られた散乱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用いて散乱プロファイルを解析し、その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、粒子間相互作用の変化が観測されるかを検討している。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は、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、各章で得られた結果について総括すると共に、今後の展望を述べている。

これを要するに、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基礎研究として、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。