

## 審査の結果の要旨

論文提出者氏名 賀 ジュン皓

ポリマーゲルは、溶媒を取り込んで膨潤した三次元網目高分子であるため、マクロに形を保つことができ、反応性試薬や触媒を固定化して反応生成物の分離を容易にする高分子担体として利用されている。また、ゲルに特徴的な体積相転移を生かして、環境認識ゲルや刺激応答材料、薬剤徐放システムなどの機能材料としての応用が注目されている。

これまでよく研究されているゲルはほとんどビニル系ポリマーのゲルであり、主鎖に芳香環をもつ剛直な構造のゲルの研究はわずかにポリアミドゲルの報告があるのみである。ビニル系のポリマーゲルは耐熱性と力学強度は高くないので、100℃以上の高温では使用できない。また、構造材料としてより大きな力学強度をもつゲルに対する期待も広がっており、ゲルの耐熱性と力学強度を向上させることが、ポリマーゲルの研究において重要となってきたいて、複素環構造をもつ種々の分子を設計した、耐熱性高弾性率の高分子ゲルの実現が期待されている。

本論文では、耐熱性と力学性能に優れている剛直な芳香族ポリイミドをゲルの網目鎖構造として導入して、耐熱性高弾性率の高分子ゲルを実現することを目指して、新規なゲル材料としてのポリイミドゲルを設計合成し、その特性解析と力学物性の評価を行っている。目標とするゲルの特性は、それぞれの応用に対応して大きく二つに分かれている。1) 有機溶媒中で大きく膨潤収縮できかつ高強度のポリイミドゲルの場合と2) 溶媒をぬいても収縮しない大きな内部空間をもちかつ高強度のジャングルジムのようなポリイミドゲルの場合である。また、従来の高分子網目の理論とスケーリング則に基づく理論に対応させながら、弾性率と膨潤度との相関性を検討し、ゲルの架橋構造を明らかにしている。用いた架橋法は側鎖架橋と末端架橋の2種類であり、ポリイミド主鎖と架橋剤の剛直さを変えながら、様々なポリイミドゲルを合成し、その分子構造と架橋法がゲルの物性にどう影響するかそれらの相関性について考察している。

第1章では、ポリマーゲル、ポリイミド、架橋ポリイミド、架橋高分子の理論と評価法について過去の研究例をまとめ、本研究の背景と各章の目的について述べている。

第2章は、側鎖架橋法によりポリイミド PI(6FDA/DHBP)のゲルを初めて合成し、そのキャラクターゼーションについてまとめたものである。ポリイミドゲルの具体的な合成法を説明し、架橋剤ヘキサンジイソシアナート HDI の反応率をゲルの NMR 測定から求めている。それらのゲルについて、NMP と水の混合溶媒中での膨潤挙動を観測し、大きな体積変化を示していることを示した。合成直後と平衡膨潤状態におけるゲルの動的粘弾性の測定を行い、0.7MPa の圧縮弾性率と合成直後の体積に対して9倍の膨潤度を同時に達成している。その体積膨潤度と圧縮弾性率の結果から、この側鎖架橋型ポリイミドゲルの架橋構造について、分子内のループが大量に存在し、弾性率に効く有効な架橋の効率は小さいことを明らかにしている。また、架橋結合はウレタンのほか、エステルやエーテルなどを試みて、これらのゲルの熱的・化学的安定性と有効架橋分率を調べた結果、それ以上改善ができないことを見出して

いる。この側鎖架橋型ポリイミドゲルは体積が大きく膨潤収縮するタイプのゲルの設計に向いていると考えている。

第3章では、ポリイミドゲルの有効な架橋密度と弾性率をもっと向上させるために、多アミノ基化合物 pMDA を用いて末端架橋型のポリイミドゲルを合成し、その物性と構造特性について、高分子ネットワーク理論とスケーリング則を用いて解析している。三種類の異なる剛直さをもつ酸無水物 6FDA、ODPA、BPDA のジエステル化合物とジアミン MDA および平均官能性 2.6 の架橋剤 pMDA を共重合架橋させ、イミド結合による末端架橋型のポリイミドゲルの合成に成功している。それらのゲルについて、膨潤度と弾性率や耐熱性を調べ、その中で ODPA/MDA/pMDA 系のゲルは 1.0MPa 以上の圧縮弾性率と 2.0 以上の膨潤度を同時に達成している。その弾性率の値はゴム弾性理論の予想値とよく一致し、affine ネットワークに近い状態であることを示している。また、全てのゲルの弾性率と初期濃度、膨潤度との相関性はスケーリング則の予想とよく合うことから、構造欠陥の少ないゲルが得られていることを明らかにしている。このイミド結合による末端架橋型ポリイミドゲルは膨潤度よりも耐熱性と強度が優先的に要求されるようなゲルの設計に対応している。

第4章は、第2、3章の結果を踏まえて、より剛直な構造をもつポリイミドゲルの設計をめざし、架橋剤として新たな対称型三官能性アミン TAPB を合成し、異なる剛直さと分子量をもつアミド酸オリゴマーを TAPB で架橋させて、制御された構造をもつポリイミドゲルを合成し、その物性を考察している。剛直な構造をもつ PMDA/PDA のオリゴマーを架橋した場合は、ジャングルジムのような溶媒を取り除いても体積変化しないゲルが得られ、70%以上の内部空間率を保持していることを初めて示している。一方、柔軟性のある ODPA/ODA の場合は、第3章で得られた ODPA/MDA/pMDA 系のゲルと同程度の膨潤度と弾性率をもつことが見出されている。主鎖と架橋剤の構造によって、ポリイミドゲルの弾性率と膨潤度が制御できることを明らかにしている。

第5章は、第2章で実験的に得られた大量に分子内ループが存在する系について、簡単なコンピュータシミュレーションプログラムを組み、側鎖架橋反応での分子内ループの形成率を計算している。また、架橋剤の長さや剛直さの影響についても考察し、架橋剤を剛直にすればするほど、分子内のループがある程度抑制されることが見出されている。

以上のように、本論文は、側鎖架橋と末端架橋を行う3種類の架橋剤を用いて、様々な構造のポリイミドを架橋させることにより、世界で初めて耐熱性高強度のポリイミドゲルを合成し、その膨潤度・力学強度を分子構造と関連づけて考察したものである。目標を達成するための方法論を整理することにより、耐熱性高強度の膨潤収縮できるポリイミドゲルと溶媒をぬいても収縮しないジャングルジムポリイミドゲルの合成条件を区別し、それぞれのゲルを実現している。また、ゴム弾性理論とスケーリング則は剛直なポリマーネットワークに対してもある程度は適用可能であることがわかり、剛直なゲルの構造と物性の相関関係についての今後の研究に、貴重な知見を提供している。

よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。