

Title	多孔質構造の導入によるポリベンズイミダゾールフィルムの性能向上
Author(s)	周, 佳貝
Citation	
Issue Date	2025-03
Type	Thesis or Dissertation
Text version	ETD
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10119/19934">http://hdl.handle.net/10119/19934</a>
Rights	
Description	Supervisor: 山口 政之, 先端科学技術研究科, 博士

氏 名	ZHOU Jiabei		
学 位 の 種 類	博士（マテリアルサイエンス）		
学 位 記 番 号	博材第 598 号		
学 位 授 与 年 月 日	令和 7 年 3 月 21 日		
論 文 題 目	Performance Enhancement of Thermoresistant Polybenzimidazole Film by Introducing Porous Structure		
論 文 審 査 委 員	山口 政之	北陸先端科学技術大学院大学	教授
	松見 紀佳	同	教授
	長尾 祐樹	同	教授
	西村 俊	同	准教授
	寺境 光俊	秋田大学	教授
	高田 健司	山形大学	准教授

### 論文の内容の要旨

Polybenzimidazole (PBI) is a high-performance polymer known for its excellent thermal stability, mechanical properties, and chemical resistance, making it a material candidate in demanding environments. In particular, poly(2,5-benzimidazole) (ABPBI) is the simplest chemical structure of PBI, consisting of repeated benzene and imidazole rings. However, several challenges of ABPBI remain such as low sustainability and high-cost availability caused by the commercial time-consuming polycondensation process, heterogeneity and low flexibility of processed film due to the rigid backbones of ABPBI, lack of processability with insolubility in common solvents, and moisture sensitivity which limited their further application as a super engineering plastic.

One of the primary challenges facing the widespread adoption of ABPBI films is the high cost of production. The complex synthesis and processing techniques required to produce ABPBI contribute to its higher price point compared to other polymers. Moreover, scaling up the production of ABPBI films while maintaining their unique properties with crucial uniformity is also required in manufacturing technologies. In Chapter 2, ABPBI was synthesized successfully by using Eaton’s reagent, which is a time-saving polycondensation procedure. Notably, the adopted monomer is bio-derivable, which remarkably improves sustainability and reduces the production cost of ABPBI. The fabricated ABPBI film by solution casting method showed heterogeneous and featured branched patterns of thick brown regions, which may have originated from the surface condensation of ABPBI to form sticky fibrous aggregates. Subsequently, a hard-templating method using silica nanoparticle fillers was employed to homogenize the ABPBI film. The composite ABPBI films had reduced heterogeneity and roughness compared with the original ABPBI film. Herein, a formation mechanism could be attributed to the ABPBI aggregate stuck to the surfaces of the silica nanoparticles, which were well dispersed over the film by ultrasonication. The reduced cost of production and improved uniformity suggest the potential of ABPBI as a material for a broader range of industry uses, e.g., fuel cell separators, leakproof films, and filtration membranes.

Although ABPBI is strong and rigid, it can be relatively brittle as well. Its low elongation at break limits its use in applications where flexibility or toughness is required. In Chapter 3, another bio-derivable monomer was incorporated into the ABPBI backbones named poly(BI-co-A) to develop flexibility. Poly(BI-co-A) was synthesized using viscous poly(phosphoric acid). Moreover, to further enhance the durability, flexibility, and performance of poly(BI-co-A) film, porous structures were constructed via a silica-etching method. The prepared porous poly(BI-co-A) films showed much higher toughness and mechanical stability, which could be expected to play a crucial role in enabling the next generation of durable and resilient electronic devices, including their potential use in high-performance sensors, smart textiles, and flexible batteries. On the other hand, poly(BI-co-A) film has some degree of water absorption, which can affect its mechanical properties over time, especially under humid conditions. This could be problematic in applications where dimensional stability or mechanical strength must be maintained in moist environments. Consequently, dehydration treatment of silica nanocomposite poly(BI-co-A) films in an electric furnace was employed to improve the surface wettability of the poly(BI-co-A) film by decreasing the hydroxy bonds in the films. The fabricated silica nanocomposite poly(BI-co-A) films displayed an enhanced thermal resistance, even comparable to some metals,

implying their replacement of heavyweight metal or inorganic materials. Nevertheless, the improved wettability of poly(BI-co-A) films further ensures their potential candidate for applications in an extreme environment such as fuel cell membranes, barriers, and anti-fouling film, aircraft, and spacecraft.

Regarding the future scope of this work, the successful PBI films with enhanced performance such as low-cost procedure, sustainable resources, high uniformity, improved flexibility, and enhanced toughness, have significant potential in a variety of industries, from energy and aerospace to electronics and environmental protection. Whether through their role in improving fuel cell performance, protecting advanced electronic devices, or enabling cleaner industrial processes, PBI films are set to play a key role in the future of materials science and engineering. The ongoing advancements in manufacturing, sustainability, and application development will further expand the use of PBI films, making them critical materials for the 21st century and beyond.

**Key words:** Heat-resistant polymers, polybenzimidazole, porous structures, homogenization, high toughness

## 論文審査の結果の要旨

スーパーエンジニアリングプラスチックのひとつとして知られているポリベンズイミダゾール（以下、PBI）は、優れた耐熱性と耐薬品性を示すことから広い用途分野で関心を集めている。金属と比して遥かに軽量である PBI はバイオベース手法でも合成可能であり、再生可能資源の有効利用に貢献すると期待されている。ただし、キャスト法で得られる PBI フィルムは不均質であり、低延伸性などの欠点があるために応用範囲が限られている。

本論文は、シリカエッチング法を用いて多孔質構造を導入した PBI フィルムに関する内容である。具体的には、（１）PBI ホモポリマーのフィルムに関して、その不均質性をシリカ分散法により改善し、さらにはシリカ溶出法で延伸性を向上させる研究と、（２）コポリマーのポリベンズイミダゾールアラムド（PBI-co-A）フィルムを用い、シリカエッチング法により力学特性を向上させる研究から構成されている。

まず、PBI ホモポリマーの系では、従来まで行われていたポリリン酸重合法に代わり、より簡易な手法によりバイオ由来モノマーからの重縮合に成功した。シリカナノ粒子の分散により、ホモポリマーフィルムの厚みムラ（表面ラフネス）を低減させ、不均質化が改善できることを明らかにした。さらに、シリカナノ粒子を溶出させることでフィルムに多孔質構造を導入し、延伸性の向上を達成した。特に、得られたポーラスフィルムは高耐熱性を維持しつつ、優れた延伸性だけでなく、高い引張強度と弾性率も示す。すなわち、シリカエッチング法によりフィルムの高靱化を行うという過去に例のない現象を見出した。

コポリマーPBI-co-A の系では、少量のアラムドユニットを導入することで PBI の熱分解温度は上昇することがこれまでに報告されていたが、極限的な高温高湿環境への応用は制限されていた。本研究では、電気炉での熱処理により、コンポジットフィルムの撥水性を向上させた。一方で、シリカエッチング法の汎用性を調べるため、コポリマーフィルムにも多孔質構造を導入した。その結果、孔周辺に剛性が高く、厚みが厚い領域が生成しており、これによって優れた力学特性を示すことが明らかになった。このように、高耐熱フィルムに多孔質構造を導入することにより、力学特性を向上させる報告はこれまでに例がなく、新規な知見である。この知見は他の極性が高い吸水性ポリマーへの応用も期待できる。

以上、省・再生エネルギーの目標や、持続可能な社会の実現が求められる中、バイオ由来 PBI フィルムの性能向上に関する関心は高く、本論文の内容は社会的ニーズに応える研究成果である。また、本論文は、新規な高耐熱樹脂について研究したものであり、学術的に貢献するところも大きい。よって博士（マテリアルサイエンス）の学位論文として十分価値あるものと認めた。