

審査の結果の要旨

論文提出者氏名 李 軍

脂環式ポリイミドは、透明性、可溶性を有するという点で芳香族ポリイミドよりも優れており、今後電子材料、光学材料などの用途への応用が期待されている。一方、脂環式ポリイミドは耐熱性、力学的特性の点では芳香族ポリイミドよりも劣る。脂環式ポリイミドの長所を損なうことなく、耐熱性や力学的特性を向上できればその応用範囲が広がり、工学的見地から意義は大きい。そのためには、脂環式ポリイミドにおける構造と物性の相関を明らかにすることが一つのアプローチとなりうるが、そのような観点からの研究はこれまで行われていない。本論文は、主鎖中に非対称スピロ骨格を有する新規脂環式ポリイミドを中心とした構造-物性相関に関する研究について述べたものであり、5章より構成されている。

第1章は序論であり、本論文の研究の背景と目的および構成について述べている。

第2章では、非対称スピロ骨格を有する新規脂環式二酸無水物である rel-[1R,5S,6R]-3-オキサビシクロ[3.2.1]オクタン-2,4-ジオン-6-スピロ-3'-

(テトラヒドロフラン-2',5'-ジオン) (DAn) の合成と、それをを用いたポリイミド合成ならびに物性評価について述べている。まず、DAn を無水イタコン酸より三段階で合成し、その構造を単結晶 X 線構造解析により決定している。次いで、DAn とアニリンとの反応を行い、適当な条件下では DAn に対する求核攻撃が 2 位、次いで 5' 位のカルボニル炭素に対して高位選択的に進行することを明らかにしている。さらに、DAn と種々のジアミンより、ポリアミド酸を経て固有粘度 0.10 ないし 0.49 のポリイミドを合成している。ガラス転移温度はおおむね 250°C 前後であったが、分解点以下で明確なガラス転移温度を示さないものもあった。化学イミド化法により得られたポリイミドは全て汎用の非プロトン性極性溶媒に易溶であった。いくつかのポリイミドは無色透明で柔軟なフィルムを形成可能であった。

第3章では、主鎖中への非対称スピロ骨格の導入が脂環式ポリイミドの物性に影響を及ぼすことを対照化合物との比較によって明らかにしている。まず、DAn の他に分子式が DAn と同じでスピロ骨格を有しない 2 種の非対称脂環式二酸無水物を用い、それらを共通のジアミンと反応させることにより一連のポリイミドを得て、物性の比較を行っている。その結果、DAn より得られたポリイミドは、ガラス転移温度や分解温度が高い、高温での弾性率が高い、溶媒への溶解性が高い、屈折率が小さいといった特徴があることが分かった。さらに、DAn とスピロ骨格を持たない二酸無水物とをモノマーとしてモノマー比を変えて 4 種類の共重合ポリイミドを合成し、それらの物性を測定したところ、主鎖中の DAn 単位の比率と物性と

の間に相関関係が認められ、先に見られたホモポリイミド間の物性の相違は、用いたモノマーの構造の違いを反映していることを明らかにした。以上の結果につき、DAn由来の非対称スピロ骨格の大きくねじれた構造が高分子鎖のパッキングを妨げるために、大きな溶解性や小さな屈折率を示したものと解釈している。一方、DAnより合成されたポリイミドの主鎖はスピロ骨格を含んでいるために対照化合物よりも剛直であり、これが高い耐熱性を示した理由であると考察している。

第4章では、第2章で見出されたDAnに対する求核付加反応の位置選択性を利用し、単一の非対称モノマーから頭一尾型および頭一頭型の2種の定序性ポリイミドを作り分けることに初めて成功している。DAnを1当量の4-ニトロアニリンと、次いで過剰のメタノールと反応させることで、単一のジカルボン酸モノアミドモノエステルを得、次いで還元、重縮合、脱水環化を経て頭一尾型ポリイミドを合成している。また、DAnを0.5当量のp-フェニレンジアミン(PPD)と反応させて得られる擬鏡面对称の2:1付加物を単離し、これを改めてPPDと反応させることにより、ポリアミド酸を経て頭一頭型ポリイミドを得ている。さらに、DAnの溶液に1当量のPPDの溶液を室温で徐々に加えても頭一頭結合に富んだポリイミドが得られることを見出している。主鎖定序性をもつこれらのポリイミドは、対照化合物であるランダムポリイミドと比較して溶解度や熱的特性に有意な差は見られなかった。これは、用いたジアミンが剛直すぎたために主鎖に定序性を導入した効果が表れにくかったためと考察している。

第5章では、本研究を総括して得られた結果をまとめている。

以上要するに、本論文は、主鎖への非対称スピロ骨格の導入が脂環式ポリイミドの物性の改善につながることを見出すとともに、定序性脂環式ポリイミドの合成に進展をもたらしたものであり、その成果は、高分子化学ならびに高分子材料分野の発展に寄与するところ大である。

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。