

学 位 論 文 題 名

縮合多環多核芳香族（COPNA）樹脂の合成と機能性材料への応用

学位論文内容の要旨

炭素は芳香族六員環構造の縮合した究極的な芳香族高分子であり、したがって、炭素材料は軽量で耐熱性、機械的強度、導電性などに優れている。その反面、炭素は賦形性がなく高温での熱処理をする必要があるので消費する熱エネルギーが大きいという欠点がある。一方、現在、耐熱性、剛直性、あるいは導電性を示す芳香族高分子が合成されているが、使用されている芳香環は、一環ないし二環程度である。この芳香族高分子は、200℃以下の温度で合成できること、賦形が可能であること、置換基の導入などによる構造の多様化が可能であることなどの点で炭素より優れているが、耐熱性をはじめとする諸物性はまだ炭素に及ばない。そこで、二ないし三環以上の縮合多環芳香族環を骨格とする芳香族高分子が有機化学的な手法で合成できれば、炭素と高分子の特徴を兼ね備えた新しい高分子材料となることが期待できる。また、縮合多環芳香族環を骨格とする芳香族高分子は、構造の明確な炭素前駆体として、炭素化機構の解明に役立ち、ひいては構造設計に基づく新しい炭素材料の開発が期待できる。

本研究は、芳香環数が二環以上のナフタレンからピレンにいたる縮合多環芳香族と連結剤との重縮合反応によって縮合多環多核芳香族樹脂（Condensed Polynuclear Aromatic Resin、通称 COPNA 樹脂）と呼ばれる芳香族高分子を合成し、この樹脂が熱硬化性で耐熱性、賦形性に優れており、機能性材料として一般の芳香族高分子と同等かそれ以上の特性を持つものができること、また分子構造の設計によっては有機磁性体としての新規な性質が発現することを明らかにしている。そしてまた、COPNA 樹脂の分子構造と炭素化および黒鉛化挙動との関係についても検討している。本論文は、縮合多環多核芳香族（COPNA）樹脂の合成と機能性材料への応用に関する成果をまとめたものであり、新しい縮合多環芳香族系高分子材料の分野の開拓に貢献しようとするものである。本論文は全 9 章から構成されている。

第 1 章は緒論であり、炭素ならびに芳香族高分子の特徴と問題点を述べ、分子設計の立場から連結剤を用いた縮合多環多核芳香族（COPNA）樹脂の開発の重要性を明らかにするとともに、本研究の目的と意義および本論文の構成について述べている。

論文の前半第2章から第5章まではCOPNA樹脂の合成、炭素化反応性について述べている。

第2章では、ナフタレン、ピレン／フェナントレンなどの縮合多環芳香族化合物と官能基を2つもっている1, 4-ベンゼンジメタノール（通商, PXG）を連結剤とする場合について、成形に適当な軟化点をもつBステージ樹脂を得るための合成条件、樹脂の反応機構と成形物の硬化処理条件および機械的強度について述べている。また、構造解析の結果、合成した樹脂が縮合多環芳香族環を核とする縮合多環多核芳香族樹脂と呼ばれるべき構造をとることを示した。本章の結果は以下の各章で合成したCOPNA樹脂の基幹となることを述べている。

第3章では、PXGのジメチル置換体（DM）を連結剤とした場合、メチル基の存在は樹脂化の反応を速くするが、重合度（架橋密度）が低くなるなどに影響を及ぼしていることを示した。

第4章では、芳香族アルデヒドを連結剤とした場合、PXGと異なりアルデヒド基1個で縮合多環芳香族環を連結してCOPNA樹脂が得られること、アルデヒド基の反応性が低いため反応温度が高くなることを示した。また、構造解析の結果、樹脂はトリアリールメタン型構造からなることを明らかにした。

第5章では、熱重量分析によってCOPNA樹脂が耐熱性に優れており、ビスマレイミドやKevlar繊維と同程度であることと、1000℃以上の炭素化処理にともなう構造解析からPXG系樹脂は難黒鉛化性炭素の挙動を示すが、DM系樹脂はメチル基の影響によって易黒鉛化性炭素の挙動を示すことを明らかにした。

論文の後半第6章から第8章では機能性材料への応用について述べている。

第6章では、 α -メチルナフタレンと2.5倍モル量の過剰のPXGの混合組成物から合成したBステージ樹脂は連続紡糸が可能であること、紡糸した繊維が95%以上の濃硫酸浴中に3分間浸すだけで不溶不融化が達成でき、炭素繊維前駆体の新しい製造法となることを示した。また、この繊維の強度はアクリルやレーヨン程度であることを示した。

第7章では、COPNA樹脂のスルホン化によってアンバーライトに匹敵するイオン交換容量の陽イオン交換樹脂が得られることを示した。

第8章では、芳香族アルデヒド系樹脂が芳香環に対してメタ位に連結されたトリアリールメタン型構造を有する樹脂は、芳香環の連結部であるメチン炭素が結合している水素の脱水素反応によってラジカルサイトとなること、このようにして得られたものは有機物本来の反磁性から強磁性的な性質を発現させることができ、機能性材料への可能性を示した。

第9章は、第2章から第8章にいたる結果を総括しており、本研究の工学的意義について述べている。本研究では、縮合多環芳香族を連結結合した従来にない新しい熱硬化性樹脂を合成し、

これを原料として機能性材料の開発を検討した。その結果、繊維の新しい安定化工程の開発や磁性を示す機能性材料となることを見出した。また、本研究は、耐摩耗性、耐熱性材料としてナフタレン-PXG系樹脂の企業化の端緒となった。

学位論文審査の要旨

主査	教授	真田雄三
副査	教授	稲垣道夫
副査	教授	横田和明
副査	助教授	田畑昌祥

炭素は芳香族六員環構造の縮合した究極的な芳香族高分子であり、炭素材料は軽量で耐熱性、機械的強度、導電性などに優れている。本研究は、二環以上の縮合多環芳香族環を骨格とする芳香族高分子を有機化学的な手法で合成し、炭素と高分子の特徴を兼ね備えた新しい高分子材料の開発を目的としている。

本研究において、芳香環数が二環のナフタレンから四環のピレンにいたる縮合多環芳香族と連結剤との重縮合反応によって、縮合多環多核芳香族樹脂 (Condensed Polynuclear Aromatic Resin, 通称 COPNA 樹脂) と呼ばれる芳香族高分子を合成し、この樹脂が熱硬化性で耐熱性、賦形性に優れており、機能性材料として一般の芳香族高分子と同等以上の特性を持つことができること、また分子構造の設計によっては有機磁性体としての新規な性質が発現することなどを実証している。併せて、COPNA 樹脂の分子構造と炭素化および黒鉛化挙動との関係についても検討している。本論文は全 9 章から構成されている。

第 1 章は緒論であり、炭素ならびに芳香族高分子の特徴と問題点を述べ、分子設計の立場から、多環芳香族化合物を連結剤によって縮合した高分子状の樹脂、すなわち縮合多環多核芳香族 (COPNA) 樹脂の有するであろう特性を予測している。

第 2 章では、ナフタレン、ピレン/フェナントレンなどの縮合多環芳香族化合物と、官能基を 2 つもっている 1, 4-ベンゼンジメタノール (通称, PXG) を連結剤とする場合について、成形に適当な軟化点をもつ B ステージ樹脂を得るための合成条件、樹脂の反応機構と成形物の硬化処理条件および機械的強度について述べている。また、構造解析の結果、合成した樹脂が縮合多環芳香族環を核とする縮合多環多核芳香族樹脂と呼ばれるべき構造をとることを実証してい

る。本章の結果は、以下の各章で合成している COPNA 樹脂合成法の指針となっている。

第 3 章では、多様な COPNA 樹脂を得る目的で PXG のジメチル置換体 (DM) を連結剤とした場合について検討を加えている。メチル基の存在は樹脂化の反応を速くするが、重合度 (架橋密度) が低くなり、樹脂の物性に影響を及ぼすことを示している。

第 4 章では、一個の官能基しか持たない芳香族アルデヒドが連結剤となることを実験的に明らかにしている。芳香族アルデヒド基の反応性は PXG に比して低いため、反応温度が高くなることを示した。また、得られた COPNA 樹脂の構造解析の結果、トリアリールメタン型構造で架橋されていることを明らかにしている。

第 5 章では、COPNA 樹脂はビスマレイミドやケブラー繊維と同じく耐熱性に優れており、炭素化処理にともなう構造解析から PXG 系樹脂は難黒鉛化性炭素の挙動を示すが、DM 系樹脂はメチル基の影響によって易黒鉛化性炭素の挙動を示すことなどを明らかにしている。

第 6 章では、 α -メチルナフタレンの過剰の PXG の混合組成物から合成した B ステージ樹脂は連続紡糸が可能であること、紡糸した繊維が濃硫酸浴中に浸すだけで不溶不融化が達成できることを見出している。これは本樹脂が炭素繊維の新しい製造法となることを意味しており、この成果は高く評価されよう。この繊維の強度はアクリルやレーヨン程度である。

第 7 章では、COPNA 樹脂のスルホン化によってアンバーライトに匹敵するイオン交換容量の陽イオン交換樹脂が得られることを実験的に示した。

第 8 章では、芳香族アルデヒド系樹脂が芳香環に対してメタ位に連結されたトリアリールメタン型構造を有する樹脂は、芳香環の連結部であるメチン炭素が結合している水素の脱水素反応によってラジカルサイトとなること、このようにして得られたものは有機物本来の反磁性ではなく強磁性的な性質を発現することを見出した。

第 9 章は、第 2 章から第 8 章にいたる結果を総括しており、本研究の工学的意義について述べている。

これを要するに、著者は耐熱性、高強度の縮合多環多核芳香族高分子樹脂の合成と機能性有機材料への応用に関して新しい分野を開拓した。これらの成果は材料化学、高分子合成化学の発展に貢献するところ大である。よって著者は、博士 (工学) の学位を授与される資格あるものと認める。