

学 位 論 文 題 名

The Relationship Between Chemical Structure and
Properties of Fluorine-Containing Maleimides

（含フッ素マレイミドの化学構造と物性との関係）

学位論文内容の要旨

ビスマレイミド化合物は優れた耐熱性を持ち、その三次元硬化物は電子材料として広く用いられている。ビスマレイミド化合物は不飽和二重結合によるラジカル重合で架橋硬化物が得られるため、その反応過程で副成物が生じないという利点を有する。これは耐熱性高分子として知られている縮合型のポリイミド材料と異なる点である。このような特徴を生かし、実装材料のプリント板や繊維補強材料（FRP）に広く適用されている。特に含フッ素化合物は電気特性、耐熱性の面から優れた電子材料であることが期待される。含フッ素マレイミド化合物の化学構造と物性との関係を明らかにすることは高分子科学の分野において重要な研究課題である。

第二章では、まずマレイミド樹脂の硬化条件と物性（ガラス転移温度）の関係を調べ、さらにマレイミド二重結合による硬化反応機構を活性化エネルギーの変化と赤外分光法により明らかにした。マレイミド基、アミノ基、エポキシ基を有する樹脂組成物では、硬化主反応が硬化温度によって異なる。比較的低温である180℃以下ではマレイミドの二重結合は主にマイケル付加とよばれるアミノ基の活性化水素と反応であり、比較的低い活性化エネルギーを有する。これに対して180℃以上の反応温度ではマレイミド二重結合のラジカル重合が優先的に起き、硬化反応の活性化エネルギーが大きくなる。この高温での反応はガラス転移温度の高い高架橋物のマレイミド樹脂の生成に重要に関与する。この活性化エネルギーから考察した硬化反応機構は赤外分光法により確認することができた。

マレイミド化合物への含フッ素基の導入は低誘電率特性、高耐熱性、及び優れた難燃性の付与が同時に期待できる。そこで、次に含フッ素化合物の物性、反応性に着目して、化学構造との関係について調べた。

第三章では、モデル構造として、フェニルマレイミド骨格にフッ素基を導入した化合物を合成し、その熱的挙動について示差熱分析 (DSC) により調べた。高含フッ素マレイミド化合物の合成法としては一般的な無水酢酸を用いた化学脱水閉環反応に比べて、酢酸溶媒中での還流反応による熱脱水閉環反応が適していることが分かった。この反応は高温及び長い反応時間を要するが、フェニル基のすべてがフッ素で置換された化合物も比較的高収率で合成可能である。含フッ素マレイミドの融点はフッ素含量の増加にともない高くなる傾向がある。これは分子量の増加により分子間相互作用が大きくなるためと考えられる。しかし、融点は分子の構造の対称性により強く依存し、対称性に優れた化合物は非常に高い融点を有する。同じフッ素含量でも分子の対称性により融点が大きく異なることが分かった。二重結合の反応性はフッ素含量の増加により低下する。これはフッ素の電子求引性の影響と考えられるが、半経験的量子計算 (MNDO) 法による計算結果では二重結合の炭素の電子密度に及ぼすフッ素基の効果は極めて小さい。この重合反応性は、ラジカル活性種の生成の容易度、即ち最高占有軌道 (HOMO) と最低非占有軌道 (LUMO) とのエネルギー差と相関があることが分かった。またこの重合反応性は、分子自身の安定化エネルギー、即ち化合物の生成エネルギーとも良い相関を持つ。安定化エネルギーの大きい化合物は、重合反応における活性化が低く、重合開始温度が高くなる傾向を有する。即ち、含フッ素マレイミドの二重結合の熱重合反応性の低下は置換基の電子求引性の効果ではなく、ラジカル活性種の生成の容易度あるいは化合物の安定性により解釈できることが、モデル化合物の結果から分かった。

第三章での分子構造のエネルギー計算結果、フェニル基の両方のオルト位がフッ素基で置換された高含フッ素化合物は他の低含フッ素化合物と大きく異なった値が得られた。この計算結果の相違は安定な化学構造の違いによると推定される。そこで、第四章では分子構造の安定性についてさらに詳細に調べた。フェニルマレイミド構造は局所的な安定構造として二つの環のねじれ角の違いにより二種類の構造が考えられる。これはフェニル基とマレイミド基が同一平面である構造と 90° ねじれた構造である。この二つの構造を固定条件として、分子の安定化エネルギーについて調べた。その結果、含フッ素フェニルマレイミド化合物は二つのグループに分類できる。フェニル基の両方のオルト

位がフッ素基で置換された高含フッ素化合物はその立体障害のため、ねじれた構造の方が平面構造より安定である。これに対して、低含フッ素化合物では π 電子の非局在化による共鳴効果のため平面構造の方がエネルギー的により安定である。この構造の違いについて光物性測定により確認した。紫外-可視吸収スペクトルと蛍光発光スペクトルについて調べた。溶液中の測定結果であるが、それぞれのスペクトルは化合物の違いにより二つのグループに分類でき、エネルギー計算によるグループの分類結果と一致することが分かった。紫外-可視吸収では $n-\pi^*$ 遷移に起因する吸収挙動がグループによって異なる。また蛍光測定では最大発光強度を示す波長が異なる。高含フッ素化合物ではモノマーによる発光であるのに対して、低含フッ素化合物では平面構造が安定であるためエキシマーに代表されるような何らかの電荷移動が起きており、その結果長波長側に発光挙動が大きくシフトする。蛍光スペクトルの励起エネルギー依存性からもこれらの結果を支持している。

第五章では、第三章のモデル化合物による解析結果をもとに、含フッ素ビスマレイミド化合物の融解挙動及び熱重合反応性について調べた。ビスマレイミドの融点はフッ素基の導入により低くなる。これはモル融解熱及びモルエントロピーの結果から判断して、分子間相互作用の低下によるためと考えられる。重合開始温度はフッ素含量の増加に伴い、高くなる。即ちフッ素基の導入により反応性が低下する。これはモデル化合物の解析結果と同様に、ラジカル活性種の生成容易度及び分子自身の安定性で解釈できる。これらの相関関係はモデル化合物の関係式とよく一致する。またこの熱重合反応は生成物であるラジカル活性種が生長反応の触媒となるため、自己触媒反応として解析することができる。その結果、モル重合熱は通常のビニルモノマーの値とほぼ同じで、反応速度は反応初期段階、即ち反応度0.3-0.4の時最大となることが分かった。含フッ素ビスマレイミド化合物から得られる硬化物は、電気特性及び耐熱性の向上が図れることが分かった。フッ素置換基の導入により、低誘電率、高熱分解温度特性を示す。以上の結果から、含フッ素ビスマレイミド硬化物は電子材料として優れた特性が期待でき、今後広く用途展開が図られていくと考えられる。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 引 地 邦 男

副 査 教 授 戸 倉 清 一

副 査 教 授 山 岸 皓 彦

学 位 論 文 題 名

The Relationship Between Chemical Structure and
Properties of Fluorine-Containing Maleimides
(含フッ素マレイミドの化学構造と物性との関係)

ビスマレイミドの三次元硬化物は優れた耐熱性を持ち、反応過程で揮発性化合物や水などのいかなる副生成物も生じないので、空孔が生せずや吸湿の影響がないため、電子材料として広く用いられている。しかし、マレイミド三次元硬化物の生成過程、構造、物性についての基礎的研究はほとんどされていない。含フッ素マレイミドは、C-F結合の結合エネルギーが高く、ボンド分極率が小さいので、耐熱性、電気特性の面から優れた電子材料であることが期待される。本論文は、その生成過程、構造、物性についての基礎的研究に関するもので、6章からなっている。

第1章は本論文の目的と各章の目的について要約したものである。

第2章では、マレイミド樹脂の硬化条件と物性（ガラス転移温度）の関係について述べている。マレイミド二重結合による硬化反応機構を反応の活性化エネルギーと赤外分光法による構造変化の解析により明らかにした。

ビスマレイミドを可塑性を付加するために加えたジアミンと反応させると、180℃以下ではマレイミドの二重結合部分がマイケル付加機構でアミノ基の活性化水素と反応し、180℃以上でマレイミド二重結合のラジカル重合反応が起こり、4員環、

6員環を含む剛直なネットワーク構造をつくることがわかった。ビスマレイミドは低温域と高温域で2つの異なる反応過程を示し、ガラス転移温度の高いマレイミド3次元硬化物を生成するためには180℃以上の高温で硬化反応を行う必要があることを見いだした。

第3章では、フッ素含量を種々変えられるモデル化合物として、フェニルマレイミドのフェニル基にフッ素を導入した1フッ素置換体から5フッ素置換体までの種々の含フッ素フェニルマレイミド化合物を合成し、熱重合反応を行った結果について述べている。これら含フッ素マレイミドの重合開始温度はフッ素含量の増加と共に高くなった。この理由はフッ素の電子求引性のため二重結合部分の電子密度が低下するためと考えられたが、半経験的分子軌道計算(MNDO)の結果、電子密度はフッ素含量によってほとんど変わらず、最高占有軌道(HOMO)と最低非占有軌道(LUMO)のエネルギー差が大きいほど重合開始温度が高いことがわかった。また、分子力学計算(MM2)からもとめたモノマーの安定化エネルギーが重合開始温度と直線関係にあることを見いだした。

第4章では分子構造の安定性についてさらに詳細に述べている。フェニルマレイミドは安定構造として、フェニル基とマレイミド基が同一平面である構造と90°ねじれた構造が考えられる。この二つの構造を固定条件として、分子の安定構造を調べた。その結果、フェニル基の両方のオルト位がフッ素で置換された高含フッ素化合物はその立体障害のため、ねじれた構造の方が平面構造より安定であることがわかった。これに対して、低含フッ素化合物では π 電子の非局在化による共鳴効果のため平面構造の方がエネルギー的により安定である。この構造の違いを、紫外-可視吸収スペクトルと蛍光発光スペクトルにより確認した。

第5章では、工業的に得られる種々の3フッ化メチルマレイミドについて、モデル化合物と同様な計算を行った結果について述べている。重合開始温度がモデル化合物のデータとともに、HOMO、LUMOのエネルギー差と同じ直線で表され、熱重合の反応性がラジカル活性種の生成の容易さによって決まることが明らかになった。この熱重合反応は生成物であるラジカル活性種が生長反応の触媒となるため、自己触媒反応として解析することができ、モル重合熱は通常のビニルモノマーの値とほぼ同じであることがわかった。得られた含フッ素マレイミド熱硬化物は、比誘電率2.8の低

誘電率、577℃の高い熱分解温度を示した。比誘電率は構成成分のモル分極率、モル体積からクラウジウス-モソッティの式で求めた値と一致した。

第6章は各章で得られた結論をまとめたものである。

本論文は、優れた電子材料を設計する際に、できるだけ小さな誘電率を示し、HOMO、LUMOのエネルギー差の大きな、かつ安定な配座をもつマレイミドを検索する指針を与えた点で高く評価される。参考論文はいずれも本論文に関係したものである。審査員一同は申請者が博士（理学）の学位を得る十分な資格をもつものと認めた。