



Title	重縮合反応による含窒素芳香族高分子化合物の合成に関する研究
Author(s)	巖峨, 基生
Citation	大阪大学, 1967, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/29256
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 ＜a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed >大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

【 6 】

氏名・(本籍)	巖	峨	基	生
	さ	が	もと	お
学位の種類	工	学	博	士
学位記番号	第	1	1	9
学位授与の日付	昭和	42	年	3
学位授与の要件	工学	研究科	応用化学	専攻
	学位規則	第5条	第1項	該当
学位論文題目	重縮合反応による含窒素芳香族高分子化合物の合成に関する研究			
論文審査委員	(主査)	教授 新良宏一郎		
	(副査)	教授 小森 三郎	教授 三川 礼	教授 松田 住雄
		教授 戸倉仁一郎	教授 大河原 六郎	教授 堤 繁
		教授 吉川 彰一	教授 阿河 利男	教授 角戸 正夫
		教授 桜井 洸	教授 守谷 一郎	教授 大竹 伝雄

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は重縮合反応により含窒素芳香環の繰返し構造をもち耐熱性にすぐれた新しい高分子化合物の合成、開発を目的としてその基礎的研究を行なったもので、緒論、本文3編および結論からなっている。

緒論においては有機高分子化合物において耐熱性を具備するに必要な条件を考察すると共に現在までに研究、開発された有機耐熱性高分子化合物の概略を述べ本論文の研究意図を記述している。

第1編においては有機溶媒に可溶性ポリイミドの合成を目的としておこなっている。すなわちピロメリット酸無水物と3種類の ω -アミノ酸との反応でイミド環を含む新しい2塩基酸3種を合成確認すると共にこれらとジアミン類との重縮合反応でポリピロメリットイミド-アミドを合成した。すなわちポリマー主鎖中にイミド環とともにメチレン基およびアミド結合を導入することにより従来のポリイミドの欠点である溶解性をいちじるしく改良している。またO-アシルアミドオキシム結合を有する2塩基酸無水物を新しく合成しこれと芳香族ジアミンとの反応で有機溶媒に可溶性ポリ-O-アシルアミドオキシムアミド酸に誘導しこれの脱水閉環反応により新しい型のポリ(1.2.4-オキサジアゾール)ポリイミドを合成している。

第2編では、ニトリル類から収率よく合成できるイミド酸エステルを重縮合モノマーとして適用する試みをおこなっている。すなわちイミド酸エステルと芳香族ジアミノ酸、2塩基酸ヒドラジドおよびテトラアミンとの重縮合反応を検討してポリキナゾロン、ポリアシルアミドラゾン、ポリベンズイミダゾールなどを従来知られた方法と全く別個の反応を利用して得ることに成功し、イミド酸エステルが高分子モノマーとして有用であることを指摘している。

第3編においてはイミド酸エステルとヒドラジンとの反応でえられるイミド酸ヒドラジドと酸クロリドとの反応を検討している。イミド酸ヒドラジドと酸クロリドとの反応では、アシルアミドラゾン

型の化合物が得られるがこのものは処理条件の差異により、分子内脱アンモニア環化または分子内脱水環化反応を選択的に起しそれぞれ対応する 1.3.4.-オキサジアゾール誘導体または 1.2.4.-トリアゾール誘導体に導きうることを見出している。とくに、シュウ酸ジイミド酸ジヒドラジドと芳香族 2 塩基酸クロリドとの重縮合反応により高分子量のポリアシルアミドラゾンを経てポリ (1.3.4.-オキサジアゾール) を合成している。これはフィルムまたは繊維とすることが可能であり実用化への期待がもてる高分子化合物である。このようなシュウ酸ジイミド酸ジヒドラジドを重縮合反応に利用することは従来全く知られていなかったもので本研究により始めて高分子合成モノマーとして有用であることが見出されている。

結論では本文 3 編より得られた結果を総括している。

論文の審査結果の要旨

本論文は含窒素芳香族系高分子化合物の合成に関するもので、耐熱性にすぐれたポリピロメリットイミドにアミド結合などを導入することにより有機溶媒への可溶化に成功し、また芳香族ジニトリルより誘導されるイミド酸エステルを高分子原料として応用するためにこれと種々の芳香族アミノ酸、酸ヒドラジドおよびテトラアミンとの反応により従来と全く異なった方法によるポリキナゾロン、ポリベンズイミダゾールなどの合成法を開発している。

特に本論文の特徴とする成果はジシアンとヒドラジンとの反応によって得られるシュウ酸ジイミド酸ジヒドラジドを高分子原料として応用することに成功したことで、種々の酸クロリドとの重縮合反応により高分子量のポリアミドラゾンおよびポリ (1.3.4.-オキサジアゾール) を新たに合成している。以上重縮合反応をたくみに利用しすぐれた性質を有する多数の含窒素ポリマーの合成に成功したことは新しい高分子化合物の開発に幾多の指針を与えるものでこの方面の学術ならびに工業の発展に貢献するところが大である。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。