



|              |                                                                                                                                                 |
|--------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Title        | Studies on Synthesis and Applications of Sulfur-Containing Polyesters and Polythioesters                                                        |
| Author(s)    | 平野, 寛                                                                                                                                           |
| Citation     | 大阪大学, 2007, 博士論文                                                                                                                                |
| Version Type |                                                                                                                                                 |
| URL          | <a href="https://hdl.handle.net/11094/48495">https://hdl.handle.net/11094/48495</a>                                                             |
| 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">大阪大学の博士論文について</a>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

|               |                                                                                                                                                       |
|---------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 氏 名           | 平 野 寛                                                                                                                                                 |
| 博士の専攻分野の名称    | 博 士 (工 学)                                                                                                                                             |
| 学 位 記 番 号     | 第 2 1 4 4 6 号                                                                                                                                         |
| 学 位 授 与 年 月 日 | 平成 19 年 3 月 23 日                                                                                                                                      |
| 学 位 授 与 の 要 件 | 学位規則第 4 条第 2 項該当                                                                                                                                      |
| 学 位 論 文 名     | Studies on Synthesis and Applications of Sulfur-Containing Polyesters and Polythioesters<br>(含硫黄ポリエステルおよびポリチオエステルの合成とその応用に関する研究)                      |
| 論 文 審 査 委 員   | (主査)<br>教 授 明 石 満<br><br>(副査)<br>教 授 神 戸 宣 明    教 授 三 浦 雅 博    教 授 馬 場 章 夫<br>教 授 井 上 佳 久    教 授 茶 谷 直 人    教 授 真 嶋 哲 朗<br>教 授 安 蘇 芳 雄    教 授 芝 田 育 也 |

## 論 文 内 容 の 要 旨

本学位論文では、硫黄の持つ金属との強い親和性などの特性を利用し、ポリエステルへの硫黄導入による各種物性（特に接着性）の向上を主な目的とした。また、硫黄の導入効果を生かした他材料の成形性や物性を向上させるための改質剤としての利用についても検討した。

### 第 1 編 含硫黄ポリマーの合成とその性質

主鎖にスルフィド結合を含むポリスルフィドエステルを合成した。柔軟なスルフィド結合の導入により構造中の芳香族濃度を高めたフィルムの作製が可能となる。酸素ガスバリア性を評価した結果、ポリエステルとしてトップレベルの酸素バリア性を有するポリエチレンナフタレートに匹敵する性能を示した。

より硫黄濃度の高いスルフィド結合とチオエステル結合の両方を有するポリスルフィドチオエステルを合成し、その性質をポリスルフィドエステルと比較した。エステル結合に比べて柔軟で極性の低いチオエステル結合の導入による転移温度の低下や強靱化が期待通りに達成されたが、逆に酸素ガスバリア性は低下した。

転移温度の低下と強靱化を目的として液晶ポリチオエステルの合成を試みた。ポリチオエステルとして液晶ポリマーであることを初めて確認し、相当するポリエステルとの比較から転移温度の低下が確認できた。液晶温度範囲の拡大と低粘度のネマチック相の発現を目的として、液晶コポリチオエステルの合成を行った。偶数のアルキル鎖長同士のコポリマーの一部はネマチックとスメクチックの両相を有し、また液晶温度範囲も大きく拡張した。これらの結果は成形性の向上だけでなく、汎用ポリマーの強化も可能にすると期待される。

### 第 2 編 合成した含硫黄ポリマーの応用

合成した含硫黄ポリマーの鋼板や銅板への接着性を評価した結果、硫黄の導入効果が見られ、特に銅に関しては顕著であった。そこで、PET の接着性や結晶速度を改善するために改質剤として含硫黄ポリマーを添加し、その接着性や結晶化速度への影響について検討した。その結果、鋼板への接着性が 2 倍以上に向上し、また結晶化が促進されたことから、PET の高性能化が達成できると考えられる。

エポキシ樹脂の弱点である脆性と銅に対する金属接着性の両方を同時に向上させることを目的として含硫黄ポリマーによる改質を行った。改質剤の添加は、衝撃強度を約2倍に、また銅への接着力を約3倍に高めた。これにより高周波対応のプリント配線板における銅箔との接着性向上や集積回路などのリードフレームの銅への移行などへの対応が期待され、また靱性も同時に高められることから製品の信頼性の向上や小型・軽量化に貢献できると考えられる。

## 論文審査の結果の要旨

本学位論文は、ポリマー主鎖に硫黄を含むポリエステルおよびポリチオエステルを合成し、硫黄の持つ金属との強い親和性などの特異性を利用して、接着性を始めとするポリマー自身の各種物性の向上ならびに他種ポリマーの改質剤としての応用を図ることを目的としたものである。主な結果を要約すると以下のとおりである。

### 1) 含硫黄ポリマーの合成と性質

ポリスルフィドエステルやポリチオエステルの合成条件の最適化を行い、得られたポリマーの性質を詳細に検討した。その結果、硫黄を含有しないポリエステルに比べ、柔軟なスルフィド結合の導入により、フィルム化が容易であり、またフィルムの酸素バリア性が大幅に優れていることを見出した。また、剛直なビフェニル骨格を有するポリチオエステルは液晶性を示すこと、相当するポリエステルに比べ、液晶への転移温度が低いことを明らかにした。さらに、これらの液晶性ポリチオエステルの共重合体は、液晶性を示す温度範囲が広く、成形性に優れ、異種ポリマーとのブレンド・アロイ化が容易であると結論した。

### 2) 合成した含硫黄ポリマーの応用

合成したポリマーは金属との良好な親和性を有する硫黄を含んでいることから、まず、金属との接着性について評価を行った。その結果、硫黄の導入により銅板や銅板との接着性が大きく向上することが明らかとなった。また、液晶性を示すポリチオエステルについても同様な結果が得られたことから、次世代の液晶性ポリマー（LCP）製フレキシブルプリント基板の開発に期待が持たれる。さらに、これらの含硫黄ポリマーをポリエチレンテレフタレート（PET）の改質剤として用いたところ、銅板への接着性の向上、PETの結晶化促進による機械的性質の向上に寄与することが明らかとなった。

次に、電気・電子材料用途において、強靱化や銅との接着性の向上が要望されているエポキシ樹脂の改質剤としての含硫黄ポリマーの評価を行った。その結果、含硫黄ポリマーの添加により、衝撃強度が2倍に、銅への接着力が3倍に向上することを見出した。これにより高周波対応のプリント配線板への応用展開が可能となる。

以上のように、本論文は主鎖中に硫黄を持つポリマーの合成条件、特性を詳細に検討し、それらの特性を巧みに利用することにより、高性能高分子材料への展開に成功しており、高く評価できる。また本研究で得られた知見は学術的にも工業的にも重要であり、多大な貢献をするものである。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。