

氏 名 市森 俊充

授与した学位 博士

専攻分野の名称 学 術

学位授与番号 博甲第4793号

学位授与の日付 平成25年 3月25日

学位授与の要件 環境学研究科 資源循環学専攻

(学位規則第5条第1項該当)

学位論文の題目 Composition Control of Aromatic Copolymers by Using Phase Separation during Polycondensation and Application for Morphology Formation

(重縮合相変化を利用した芳香族共重合体の組成制御と高次構造形成への展開)

論文審査委員 教授 木村邦生 教授 木村幸敬 准教授 山崎慎一 准教授 高口 豊

## 学位論文内容の要旨

高性能・高機能性材料として期待されている芳香族高分子に新たな機能や性能を付与するためには、目的に見合った共重合組成や連鎖配列を制御する必要がある。一般的には、溶液などの均一反応場での重縮合による仕込み組成比や反応性差を利用した合目的共重合体の調製がなされている。重合反応場の設計によって共重合体の組成や連鎖配列などが制御できれば、より簡便に多様な共重合体を調製することができる。そこで、重縮合過程にオリゴマー相分離を組み込んだ不均一重合系での芳香族高分子の共重合組成制御を検討し、得られた知見を高次構造形成へと展開した。

流動パラフィン中静置場で芳香族ポリエステル共重合を行うと、モノマーの反応性差とオリゴマーの相分離挙動差によって仕込み組成比よりも共重合組成に偏りのあるポリエステル共重合体が結晶として選択的に調製できることを見出した。この重合反応場に剪断を印加すると組成選択性が飛躍的に向上し、剪断速度によって共重合組成が制御できることも明らかにした。剪断速度の増大とともに両モノマーの見かけ反応速度は増大し反応性差は減少するが、流動場での共重合オリゴマーの溶解性が向上することによって析出共重合体の組成選択性が向上することが分かった。次に、共重合組成に対する水素結合の影響を調べるために、芳香族ポリ(チオエステル-アミド)の共重合について検討した。両モノマーを等モル量仕込んだ重合系において、静置場では仕込み組成比に相応した共重合体が得られたが、剪断流動場では析出物のアミド成分含有率の高い共重合体が生成することが分かった。剪断印加によってチオエステル成分の見かけ反応速度は増大するが、アミド成分の見かけ反応速度はほとんど変化せず、反応性差は減少する。しかし、剪断印加によってチオエステル成分の溶解性は増大するが、水素結合による相互作用の影響によりアミド成分の溶解性は変化しないことから、剪断印加によってオリゴマーの選択的析出抑制が起こり、共重合組成の偏りが生じることが分かった。

芳香族高分子ナノファイバーネットワーク構造体は、過酷環境下で使用できる高性能不織布として期待されるが、芳香族高分子は不溶不融性であるためにナノファイバーは調製されていない。*p*-ABAに3,5-ジアセトキシ安息香酸を添加して共重合を行うとポリ(*p*-オキシベンゾイル)ナノファイバーネットワーク構造体が調製できることを見出した。ネットワーク構造体の特徴づける構造パラメータには重合濃度依存性があり、三次元ファイバーネットワークの構造制御が可能であることが分かった。

以上より、重縮合相変化を利用した不均一重合により、組成選択的に共重合体を調製することが可能となった。重合場に剪断を印加することによって、組成選択性の向上に加えて剪断速度による共重合組成制御も見出した。この結果は、外力によって共重合組成を制御する新しい精密重縮合法である。また、この成果を高次構造形成に展開することにより、芳香族ポリエステルのナノファイバーネットワーク構造体を調製することができ、新しい非紡糸不織布製造技術の可能性を示した。

## 論文審査結果の要旨

高性能・高機能性材料として期待されている芳香族高分子に新たな機能や性能を付与するためには、目的に見合った共重合組成や連鎖配列を制御する必要がある。重合反応場の設計によって共重合体の組成や連鎖配列などが制御できれば、より簡便に多様な共重合体を調製することができる。

そこで、本研究では、重縮合過程にオリゴマー相分離を組み込んだ不均一重合系での芳香族高分子の共重合組成制御を検討している。まず、芳香族ポリエステル共重合において、モノマーの反応性差とオリゴマーの相分離挙動差によって、共重合組成に偏りのあるポリエステル共重合体が結晶として選択的に調製できることを見出した。この重合反応場に剪断を印加すると組成選択性が飛躍的に向上し、剪断速度によって共重合組成が制御できることも明らかにしている。剪断速度によるモノマーの見かけ反応速度変化と流動場での共重合オリゴマーの溶解性変化が析出共重合体の組成選択性をもたらしていることを解明した。次に、共重合組成に対する水素結合の影響を調べるために、芳香族ポリ(チオエステル-アミド)の共重合についても検討し、剪断流動場では析出物のアミド成分含有率の高い共重合体が生成することが明らかにした。更には、獲得した知見に基づき、芳香族高分子ナノファイバーネットワーク構造体の調製も検討している。芳香族高分子は不溶不融性であるためにナノファイバーは調製されていない。*p*-アセトキシ安息香酸に少量の 3,5-ジアセトキシ安息香酸を添加して共重合を行うとポリ(*p*-オキシベンゾイル)ナノファイバーネットワーク構造体が調製できることを見出した。ネットワークの構造パラメータには重合濃度依存性があり、構造制御が可能であるも明らかにしている。

以上より、重縮合相変化を利用した不均一重合において、剪断を印加することにより組成制御が可能であることを明らかにした。この結果は、外力によって共重合組成を制御する新しい精密重縮合法である。また、この成果を高次構造形成に展開することにより、芳香族ポリエステルのナノファイバーネットワーク構造体を調製しており、新しい非紡糸不織布製造技術の方法論を提案している。よって、本論文は博士(学術)の学位論文に値するものと認める。