

氏名	小 浜 慎一郎
授与した学位	博 士
専攻分野の名称	工 学
学位授与番号	博甲第2750号
学位授与の日付	平成16年 3月25日
学位授与の要件	自然科学研究科エネルギー転換科学専攻 (学位規則第4条第1項該当)
学位論文の題目	NONSTOICHIOMETRIC POLYCONDENSATION THROUGH OLIGOMER PHASE SEPARATION (オリゴマー相分離を介した非等モル性重縮合)
論文審査委員	教授 山下祐彦 教授 島村 薫 教授 坪井貞夫 教授 木村 邦生

学 位 論 文 内 容 の 要 旨

通常、重縮合反応は2種類の官能基間の反応により小分子を脱離しながら逐次的に進行する。そのため、重縮合反応で高分子量体を得るには、反応官能基間の等モル性を厳密に保つ必要がある。本研究では、反応官能基間の等モル性を崩す一官能性化合物をモノマーと共存させた非等モル性重縮合条件下でも、重合を貧溶媒中で行うことで芳香族ポリエステルの高分子量体を得られる重縮合法を開発した。具体的には、*p*-アセトキシ安息香酸 (ABA) にアルキルオキシ安息香酸、または、アルキルオキシフェニルアセテートといった一官能性化合物が共存した非等モル性重縮合条件を選び、流動パラフィン中、高温で重合することにより充分な高分子量体からなる POB 結晶が得られることを見出した。そして、その生成機構を詳細に検討し、非等モル条件下での重縮合が以下の二つの機構で進行することを明らかにした。①末端封鎖オリゴマーが析出し、結晶化と同時にエステル交換反応により重合が起こり、末端封鎖基を液相中に排除しながら重合が進行する。②末端封鎖基の一部は結晶内に取り込まれるが、固相内でのエステル交換反応により末端封鎖基が結晶内から排除され重合が進行する。

次に、この生成機構を基礎に、芳香族酸無水物を縮合剤とした、4-ヒドロキシ安息香酸、4-ヒドロキシ-4-ビフェニルカルボン酸、ならびに 2-ヒドロキシ-6-ナフトエ酸などの芳香族ヒドロキシカルボン酸が直接重縮合できることを見出した。

また、多官能性化合物として 3,5-ジアセトキシ安息香酸が ABA と共存した非等モル性重縮合条件下、流動パラフィン中で重合した場合、オリゴマーの相分離過程を自動的に液-液相分離から結晶化に移行させることができた。その結果、真球状微粒子の表面から放射状に針状結晶を有する毬栗状微粒子を創り出すことに成功した。このように、本研究で提案した非等モル性重縮合法は、重縮合に不利な条件からポリマーを創出できるだけでなく、その新しい概念を利用することで、全く新しい重縮合反応や高次構造を創り出すことができる新しい方法論である。

論文審査結果の要旨

重縮合反応は2種類の官能基間の反応により小分子を脱離しながら逐次的に進行する。そのため、重縮合反応で高分子量体を得るには、反応官能基間の等モル性を厳密に保つ必要がある。本研究は、反応官能基間の等モル性を崩す一官能性化合物をモノマーと共存させた非等モル性重縮合条件下で、芳香族ポリエステルの高分子量体を得る重縮合法の開発を目的とした。

まず、*p*-アセトキシ安息香酸 (ABA) にアルキルオキシ安息香酸、または、アルキルオキシフェニルアセテートといった一官能性化合物が共存した非等モル性重縮合条件を選び、流動パラフィン中、高温で重合結晶化することにより十分な高分子量体からなる POB 結晶が得られることを見出した。そして、オリゴマー収率と重合度増加の様子を経時的に調べることなどから、非等モル条件下での重縮合が以下の二つの機構で進行することを明らかにした。①末端封鎖オリゴマーが析出し、結晶化と同時にエステル交換反応により重合が起こり、末端封鎖基を液相中に排除しながら重合が進行する。②末端封鎖基の一部は結晶内に取り込まれるが、固相内でのエステル交換反応により結晶から排除される。さらに、この生成機構を基に、芳香族酸無水物を縮合剤とした、4-ヒドロキシ安息香酸、4'-ヒドロキシ-4-ビフェニルカルボン酸、ならびに 2-ヒドロキシ-6-ナフトエ酸などの芳香族ヒドロキシカルボン酸の直接重縮合法を開発した。

このように、本研究で提案している非等モル性重縮合法は、重縮合に不利な条件からポリマーを創出できるだけでなく、その新しい概念を利用することで、新しい重縮合反応や高次構造を創り出すことができる新しい方法論である。よって、本論文は博士(工学)の学位論文に値するものと認める。