

氏名	岡林 龍一			
学位の種類	博士 (工学)			
学位記番号	博甲第 246 号			
学位授与の日付	2019 年 9 月 30 日			
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当			
学位論文の題目	A <sub>2</sub> + B <sub>2</sub> 重縮合によって得られる環状高分子の交換反応を利用した 両末端官能基化			
論文審査委員	主査	神奈川大学	教授	横 澤 勉
	副査	神奈川大学	教授	池 原 飛 之
	副査	神奈川大学	教授	岡 本 専太郎
	副査	神奈川大学	教授	亀 山 敦
	副査	神奈川大学	教授	金 仁 華

## 【論文内容の要旨】

### 第一章 緒言

ポリエステル (PEs) は繊維、ペットボトル、フィルム、さらには人工血管などの原料として幅広く利用されている縮合系高分子であり、近年ではポリ乳酸のような生分解性ポリエステルへの注目が高まっている。PEs は、一般的にはラクトンやラクチドの開環重合、または二官能性求核性モノマーと二官能性求電子モノマーの重縮合 (A<sub>2</sub> + B<sub>2</sub> 重縮合) によって合成される。リビング重合様式で進行する開環重合では、分子量及び末端基の制御は可能である。一方、A<sub>2</sub> + B<sub>2</sub> 重縮合ではどちらかのモノマーを小過剰用いる、または A、B どちらかの官能基を一つだけ持つ片末端反応剤を重合系中に加えると、分子量と末端基が制御できると一般的に言われているが、重縮合の全過程において、ポリマーの生長反応と分子内反応による環化反応が競争的に起きる事が明らかになっており、両末端基を制御した鎖状ポリマーだけを環状ポリマーを含まず選択的に合成する事は困難である。そこで、本研究ではこの環状ポリマーを利用し、分子量と両末端官能基の制御された A<sub>2</sub> + B<sub>2</sub> 型の鎖状ポリマーを合成する方法として、環状ポリマーと低分子の交換反応を検討している。

### 第二章 環状ポリエステルと低分子オレフィンとのメタセシス交換反応

第二章では、炭素-炭素二重結合 (C=C) を持つ環状ポリエステル (CPEs) と二官能性の対称形低分子アルケンの交換反応剤 (Exchange reagent; ExR) とのメタセシス交換反応を検討した結果について述べている。まず、炭素数 8 の不飽和ジオールと小過剰のジカルボン酸塩化物をピリジンの存在下で重合する事で、主鎖に C=C を持つ CPEs を選択的に合成した。この CPEs に ExR を CPEs の C=C に対して 5-20 mol% 加えて、Grubbs 触媒を用いて室温でメタセシス交換反応を行うと、両末端に ExR に由来する官能基が導入された鎖状ポリエステル (LPEs) が得られることを見出している。また、生成する LPEs の分子量は、反応前の CPEs の分子量とは関係なく、CPEs の C=C と ExR の比率によって制御できる事を明らかにしている。

### 第三章 ポリエステル-ポリスチレンブロック共重合体の合成

第三章では、PEs の両末端官能基化の応用として、PEs とポリスチレン (PSt) の ABA 型ブロック共重合体の合成を二通りの方法で検討した結果について述べている。まず、PSt 鎖の中心に C=C を持つマクロ ExR を合成し、これと CPEs とのメタセシス交換反応を行うことで、PEs の両末端に PSt 鎖が導入されたブロック共重合体を得た。しかしこの方法では、長い PEs 鎖を持つブロック共重合体を得るために ExR の比率を下げると、CPEs 間でのメタセシス交換反応で生成したと思われる低分子量の CPEs が混入する事を明らかにした。二つ目の方法として、ラジカル重合開始部位を持つ ExR を用いて CPEs とのメタセシス交換反応を行い、PEs の両末端に重合開始部位を導入した。この末端からスチレンの重合を行う事で、種々の組成比のトリブロック共重合体の合成を達成している。さらに、これらのブロック共重合体の C=C を水素化し、その前後で示差走査熱量測定 (DSC) を行った結果、不飽和の PEs 鎖を持つブロック共重合体は結晶性を示さないが、PEs 鎖の比率が 14% 以上のブロック共重合体は、PEs 鎖の C=C を水素化した後に結晶性を示すことを明らかにしている。

### 第四章 環状ポリエステルと低分子ジエステルとのエステル交換反応

第四章では、より一般的な C=C を持たない PEs を同様の手法で末端官能基化するため、CPEs に対称形の低分子ジエステルを ExR として加え、金属アルコキシド触媒を用いて室温でエステル交換反応を検討した結果について述べている。触媒の検討では、カリウム *tert*-ブトキシドを CPEs の繰り返し単位に対して 5 mol% 用いた場合に CPEs の主鎖と ExR の間でエステル交換反応が進行し、両末端に ExR 由来の官能基が導入された LPEs が得られる事を見出した。しかし、生成物の低分子量側には CPEs が混在していた。この反応の経時変化を調べた結果、反応開始から約 1 分で平衡に達しており、低分子量の CPEs と高分子量の LPEs の間に平衡が存在する事を明らかにした。これを踏まえて CPEs と ExR のエステル交換反応の反応条件を検討した結果、従来よりも高濃度の 1.0 mol/L で反応を行う事で、低分子量の CPEs よりも高分子量の LPEs の方がエントロピー的に有利になり、末端官能基化された LPEs の選択的な合成を達成している。

### 第五章 環状ポリ(エーテルスルホン)のエーテル交換反応

第五章では、エンジニアリングプラスチックの一種であるポリ(エーテルスルホン)にこの手法による両末端官能基化を適用するために、環状ポリ(エーテルスルホン) (CPES) とジエーテルスルホン ExR のエーテル交換反応を検討した結果について述べている。CPES にジエーテルスルホン ExR を CPES の繰り返し単位に対して 10-20 mol%、さらに添加剤としてトリメチル(フェノキシ)シランを 5-10 mol% 加え、炭酸カリウムを触媒として 180 °C で反応する事で、ExR に由来する官能基を両末端に持つ鎖状ポリ(エーテルスルホン)を得た。また、この反応の経時変化を調べた結果、この反応は上記のエステル交換反応と比較して遅く、平衡に達するまでに 1 日以上を要する事を明らかにしている。

### 第六章 総括

第六章では本研究において得られた知見をまとめ、今後の展望について述べている。

## 【論文審査の結果の要旨】

分子量と両末端官能基の制御された  $A_2 + B_2$  型の鎖状ポリマーの合成を目的として、環状高分子と低分子との交換反応について研究している。第二章では主鎖に炭素-炭素二重結合を持つ環状ポリエステルと低分子オレフィン交換反応剤との Grubbs 触媒を用いたメタセシス交換反応によって、両末端に低分子オレフィンに由来する官能基が導入された鎖状ポリエステルを合成でき、その分子量は環状ポリエステルの炭素-炭素二重結合と交換反応剤の比率によって制御できることを明らかにしている。第三章では、ポリエステルとポリスチレンの ABA 型トリブロック共重合体の合成を、環状ポリエステルとポリスチレン鎖を持つ交換反応剤のメタセシス交換反応と、両末端にラジカル重合開始部位が導入された鎖状ポリエステルをマクロ開始剤として用いたスチレンの重合の二通りの方法で達成している。また、合成したブロック共重合体の炭素-炭素二重結合を水素化し、その前後で示差走査熱量測定を行った結果、水素化前のブロック共重合体は結晶性を示さないが、ポリエステルセグメントのモル比率が 14% 以上であるブロック共重合体は、水素化後に結晶性を示す事を明らかにしている。第四章では、環状ポリエステルとジエステル交換反応剤のエステル交換反応により、末端官能基化された鎖状ポリエステルを合成しており、この反応において低分子の環状ポリエステルと高分子量の鎖状ポリエステルとの間に平衡が存在する事、及び高濃度で反応を行う事によって鎖状ポリエステルが選択的に得られることを明らかにしている。第五章では、環状ポリ(エーテルスルホン) とジエーテル交換反応剤の高温でのエーテル交換反応により、鎖状ポリ(エーテルスルホン) を合成している。

以上本論文によって得られた知見は縮合系高分子の制御について新たな手法を提供し、今後はポリエステルとポリスチレン以外のブロック共重合体の合成など様々な重合後反応への応用も期待される。よって本論文は博士（工学）の学位論文として十分価値のあるものと認められる。