

博士学位論文審査要旨

氏名	加藤 顕 禎
学位の種類	博士 (工学)
学位記番号	博甲第 287 号
学位授与の日付	2022 年 3 月 31 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	交換反応に基づく重縮合及び高分子反応
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 岡 本 専太郎 副査 神奈川大学 教授 金 仁 華 副査 神奈川大学 教授 亀 山 敦 副査 神奈川大学 教授 小 野 晶

【論文内容の要旨】

第 1 章 緒言

二官能求電子性モノマーと二官能求核性モノマーの重縮合 ($A_2 + B_2$ 重縮合) は等モル下で行うと、一部の例外的な構造をしていない限り、最終生成物として環状物が得られるため、末端は存在しない。一方で、非等モル下 $A_2 + B_2$ 重縮合は過剰に用いたモノマーがポリマーの成長末端を封止するため、分子量は等モル下 $A_2 + B_2$ 重縮合の場合よりも低くなるが、過剰に用いたモノマーが両末端に有するポリマーのみが得られる。これらのことは高分子化学の世界では一般常識になりつつある。しかしながら、近年の解析技術の向上により、一般的な非等モル下重縮合を行っても環状ポリマーが混ざることが判明している。つまり、 $A_2 + B_2$ 重縮合で得られたポリマーの両末端を制御するのは副反応を抑制しなければならず、これを主鎖骨格が普通のポリマーで達成することは困難である。我々はこの問題を解決するため、動的共有結合による交換反応に注目した。等モル下 $A_2 + B_2$ 重縮合を用いて得られた炭素 - 炭素二重結合を導入した環状ポリマーと交換反応剤 (ExR) のメタセシス交換反応を行い、高純度のテレケリックポリマーを合成した。また、エステル-エステル交換反応がエステル-アルコール交換反応よりも平衡に達するのが速いことを発見した。そこで本研究では、エステル-エステル交換反応を用いた可逆的重縮合による末端が制御されたポリエステルの合成を第一の目的とし、エステル-エステル交換反応の適応拡大を第二の目的とした。

第 2 章 エステル-エステル交換反応を用いたジオールエステルとジカルボン酸エステルの重縮合によるポリエステルの合成

第 2 章では、ジオールエステルとジカルボン酸エステルの重縮合を用いたポリエステルの合成を検討した。ドデカンジオールエステルとイソフタル酸ジメチルのエステル-エステル交換反応による重縮合の脱離成分の除去方法、触媒、ジオールエステルの種類、反応溶媒、モノマー濃度の条件を検討した結果、高分子量のポリエステルが得られる条件を見出した。次に、種々のジオールエステル及びジカルボン酸ジメチルを用いてポリエステルを合成した。その中でも、一般的なポリエステルの合成法では用いられない塩基性官能基であるアミノ基やピリジン環を導入することが出

来た。また、エステル-エステル交換反応による重合の重合機構について検討し、反応開始から 4 分でモノマーの転化率が 90% を超えており、99% を超えた時点から環状ポリマーが生成することを明らかにした。最後に、ポリエステル間の交換反応を検討した結果、用いたポリマーは消費され、仕込み比に応じた共重合体が得られた。また、ポリエステル存在下でジオールエステルとジカルボン酸エステルの重縮合を行っても同様にポリエステルが消費され、共重合体が得られた。それぞれの方法で得られた共重合体の ^{13}C NMR 及び DSC は同様なスペクトルが得られたため、どちらの方法でも二成分のポリエステルを含む共重合体が得られことを明らかにした。

第 3 章 非等モル下 $\text{A}_2 + \text{B}_2$ 重縮合を用いたテレケリックポリマーの合成における可逆反応の重要性

第 3 章では、ジオールエステルとジカルボン酸エステルとのエステル-エステル交換反応による非等モル下重縮合において鎖状ポリマーの高純度化について検討した。ジオールエステル過剰下でも、ジカルボン酸エステル過剰下でも、どちらの場合においても過剰に用いたモノマーに由来する末端を持つテレケリックポリマーが得られる条件を見出した。一方、それぞれが過剰下の場合において、同じモル比、同じ濃度でジオールとカルボン酸ジクロリドとの不可逆的非等モル下重縮合を行うと、環状ポリマーが混ざることがわかり、非等モル下重縮合によってテレケリックポリマーだけを合成するには平衡重縮合が有効であることを明らかにした。次に、ジオールエステルとイソフタル酸ジエステルの等モル下平衡重縮合に ExR を添加したテレケリックポリマーの合成を検討した結果、ジオールエステル型 ExR、ジカルボン酸エステル型 ExR とともに両末端に導入されたポリマーが MALDI-TOF MS より観測された。さらに、ポリエチレングリコール (PEG) を有するジカルボン酸エステル macro-ExR では、PEG-*b*-ポリエステル-*b*-PEG トリブロック共重合体を得ることができた。

第 4 章 エステル-エステル交換反応を用いたビニルポリマーとポリエステルのグラフトコポリマーの合成

第 4 章では、ポリ(メチルアクリレート) (PMA) の側鎖と ExR とのエステル-エステル交換反応による PMA の側鎖官能基化について検討した。PMA とギ酸ベンジルのエステル-エステル交換反応による触媒量、ExR の当量を検討した結果、 ^1H NMR スペクトルにより導入率を 100% にする条件を見出した。次に、PMA と種々のギ酸エステルとのエステル-エステル交換反応を行っても高い導入率で側鎖官能基化された。最後に、PMA とポリエステルのポリマー同士の交換反応では、PMA 過剰下でポリエステルと反応させた場合、可溶部から PMA が主たる共重合体が得られた。また、少量の PMA 存在下のジオールエステルとイソフタル酸ジエステルの等モル下重縮合を行った結果、難溶性ゲルが得られたため、ポリマーの成分比を算出することができなかった。一方、ポリエステルの系中発生して PMA とポリマー間交換反応を行った結果、可溶性ポリマーが得られた。つまり、PMA 過剰下及びポリエステル過剰下どちらにおいても過剰に用いたポリマーが主たる成分のグラフトコポリマーが得られた。

第 5 章 ジオールエステルとカーボネートの重縮合によるポリカーボネートの合成及び共重合化

第 5 章では、エステル-エステル交換反応を用いたジオールエステルと炭酸ジアルキルの重縮合によるポリカーボネートの合成を検討した。ジオールエステルと炭酸ジアルキルの重縮合のカーボネートの種類、反応溶媒、モノマー濃度の条件を検討した結果、分子量 2 万を超えるポリカーボネートが得られた。次に、種々のジオールエステルと炭酸ジアルキルの重縮合を行った結果、対応

するポリカーボネートが得られた。最後に、ポリエステル (PEs) とポリカーボネート (PC) という異なる種類のポリマー同士の交換反応を行うため、PEs 存在下ジオールエステルと炭酸ジエチルの重縮合を行った。得られた共重合体の $^1\text{H NMR}$ スペクトルより、この反応の PEs とモノマーの仕込み比に応じた PEs と PC 組成比の共重合体を得られた。また、PEs と PC の組成比に従って結晶化温度が制御できることを見出した。

第 6 章 総括

第 6 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】

エステル-エステル交換反応を用いた可逆的重縮合による、末端が制御されたポリエステルの合成を第一の目的とし、エステル-エステル交換反応の適応拡大を第二の目的として研究を進めている。第二章では、エステル-エステル交換反応を用いたジオールギ酸エステルとカルボン酸ジメチルの重縮合によるポリエステルの合成及び異種ポリエステル同士のエステル交換反応による共重合体の合成を行った。第三章では、非等モル下重縮合によるテレケリックポリマーの合成における可逆反応の重要性を明らかにした。不可逆的非等モル下重縮合によってテレケリックポリマーを合成すると、環状オリゴマーが混入するのに対して、可逆的非等モル下重縮合によってテレケリックポリマーを合成すると高純度のテレケリックポリマーを合成できた。また、過剰量のモノマーを交換反応剤に置き換えた三成分による可逆的非等モル下重縮合では、末端官能基化された鎖状ポリマーが得られ、さらにトリブロック共重合体の合成も達成した。第四章では、エステル-エステル交換反応の適応拡大のため、側鎖にエステル部位を有するポリマーに対して側鎖官能基化を行った。低分子エステルだけではなく、ポリエステルとの交換反応を行い、グラフトコポリマーの合成にも成功した。第五章では、エステル結合だけでなく、類似な性質を示すカーボネート結合を用いた交換反応によるポリカーボネートの合成を検討した。ジオールギ酸エステルと炭酸ジアルキルの重縮合を行い、ポリカーボネートを合成するだけではなく、ポリカーボネートとポリエステルとの共重合体を合成し、さらに、この二つの成分の割合を任意に調整することによって得られた共重合体の結晶化温度も調整できることを明らかにした。

以上本論文によって得られた多くの知見は新規のポリエステルの合成法の開発だけではなく、重縮合によるテレケリックポリマーの合成法の常識を改めさせた。よって、本論文は博士 (工学) の学位論文として十分価値あるものと認められる。