

氏名	木原 正博
授与した学位	博士
専攻分野の名称	環境学
学位授与番号	博甲第5233号
学位授与の日付	平成27年 9月30日
学位授与の要件	環境生命科学研究科 環境科学専攻 (学位規則第5条第1項該当)
学位論文の題目	Study on Synthesis of Aromatic Polyesters by Direct Polycondensation (芳香族ポリエステル直接脱水重合に関する研究)
論文審査委員	教授 木村 邦生 教授 木村 幸敬 准教授 高口 豊 准教授 山崎 慎一

### 学位論文内容の要旨

液晶性プラスチックとして利用されている芳香族ポリエステルは、加水分解性を有するケミカルリサイクル性樹脂として注目されている。芳香族ポリエステルの加水分解により芳香族ヒドロキシカルボン酸が得られるが、重合不活性であることから重合するためにはアセチル誘導體へ化学修飾する必要がある。この修飾により、原子効率の低下に加えて、重合副生物として腐食性である酢酸が発生し、グリーンケミストリーの観点から好ましくない。直接重縮合によって芳香族ポリエステルが調製できれば、上記化学修飾反応が不要となるだけでなく、重合副生物が水となる新しい環境低負荷型重縮合法となる。

第1章では、重合相変化法を利用し、ホウ酸化合物を触媒とした *p*-ヒドロキシ安息香酸 (HBA) の直接脱水重縮合を検討した。その結果、ホウ酸化合物の触媒作用によって直接脱水重縮合反応が進行し、ホウ酸触媒の構造や濃度を変えることによって、ポリ(*p*-オキシベンゾイル) (POB) の針状結晶、球状微粒子、ならびに異形微粒子などを得ることができた。ホウ酸化合物との脱水反応によって生じるカルボン酸-ホウ酸無水物とフェノール性水酸基が求核的に置換反応をすることによってエステル結合が形成されることが分かった。

第2章では、液晶性ポリエステルである HBA と 6-ヒドロキシ-2 ナフトエ酸(HNA)の共重合体の調製を検討し、共重合芳香族ポリエステルが合成できることを明らかにした。

第3章では、モノマー中に反応性不純物が含まれる場合を想定し、官能基の非等モル条件下で HBA の直接脱水重縮合を検討した。その結果、等モル性が著しく崩れても重合が進行し、高分子量 POB が生成することを見出した。

以上より、ホウ酸触媒による芳香族ポリエステルの環境低負荷型直接脱水重縮合法と重合相変化を組み込んだ形態制御法を開発するとともに、非等モル条件下でも高分子量体が生成する特異的な重縮合法も見出し、芳香族ポリエステルの新しいケミカルリサイクル法の可能性を示すことができた。

## 論文審査結果の要旨

液晶性プラスチックとして利用されている芳香族ポリエステルは、加水分解性を有するケミカルリサイクル性樹脂として注目されている。芳香族ポリエステルの加水分解により芳香族ヒドロキシカルボン酸が得られるが、重合不活性であることから重合するためにはアセチル誘導体へ化学修飾する必要がある。この修飾により、原子効率の低下に加えて、重合副生物として腐食性である酢酸が発生し、グリーンケミストリーの観点から好ましくない。直接重縮合によって芳香族ポリエステルが調製できれば、上記化学修飾反応が不要となるだけでなく、重合副生物が水となる新しい環境低負荷型重縮合法となる。

本論文は3章からなり、第1章では、重合相変化法を利用し、ホウ酸化合物を触媒とした *p*-ヒドロキシ安息香酸の直接脱水重縮合を検討し、ホウ酸化合物の触媒作用によって直接脱水重縮合反応が進行し、ホウ酸触媒の構造や濃度を変えることによって、ポリ(*p*-オキシベンゾイル)の高次構造が制御できることを見出している。また、直接脱水重縮合機構を考察し、ホウ酸化合物との脱水反応によって生じるカルボン酸-ホウ酸無水物とフェノール性水酸基が求核的に置換反応をすることによってエステル結合が形成されることを明らかにした。第2章では、液晶性ポリエステルである *p*-ヒドロキシ安息香酸と 6-ヒドロキシ-2ナフトエ酸の共重合体の調製を検討し、共重合芳香族ポリエステルが合成できることを明らかにしている。第3章では、モノマー中に反応性不純物が含まれる重合反応場を想定し、官能基の非等モル条件下で *p*-ヒドロキシ安息香酸ならびに 6-ヒドロキシ-2ナフトエ酸の直接脱水重縮合を検討している。その結果、等モル性が著しく崩れても重合が進行し、高分子量ポリ(*p*-オキシベンゾイル)が生成する特異的な重縮合法を開発している。

以上より本論文は、ホウ酸触媒による芳香族ポリエステルの環境低負荷型直接脱水重縮合法と重合相変化を組み込んだ形態制御法を開発するとともに、非等モル条件下でも高分子量体が生成する特異的な重縮合法も見出しており、芳香族ポリエステルの新しいケミカルリサイクル法の可能性を示している。これらの研究成果は、高分子化学の進歩に大きく貢献するに止まらず、高分子合成における環境負荷低減に関しても新しい展開を示すものであり、学位に十分に値すると判断できる。