

氏名	大西 拓也
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5371号
学位授与の日付	平成28年 3月25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	Preparation of Helical Crystals of Aromatic Poly(ester-imide) by Crystallization during Polymerization (重合結晶化を利用した芳香族ポリエステルイミドのらせん状結晶の調製)
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

芳香族ポリエステルイミドは、耐熱性、耐薬品性、力学強度に優れた高性能高分子として期待されているが、剛直な構造ゆえに成型加工が困難であり、合目的な形態を付与することができていない。自然界ではらせん形態は普遍的な形態の一つであるが、らせん形態を有した芳香族高分子結晶の調製例は報告されていない。剛直構造から成る芳香族高分子の針状結晶やリボン状結晶が調製されている重合結晶化法を用いることで、アキラルな芳香族高分子においてもらせん状結晶の調製が期待できる。

第1章では、重合結晶化法を利用した芳香族ポリエステルイミド結晶の調製を検討した。*N*-(4-カルボキシフェニル)-4-アセトキシフタルイミド (CAP) を芳香族溶媒中、低濃度で重合した結果、芳香族ポリエステルイミドのらせん状結晶が生成することを見出した。析出するオリゴマーの分析により、オリゴマーのベントーコア型形状により誘起されるキラリティーがらせん形態発現の要因であることが示唆された。らせん状結晶は高結晶性であり、分子鎖はらせん状結晶の長軸方向に配向していた。らせんピッチは重合温度によって増大し、制御が可能であることが分かった。また、重合条件を重合途中に変化させて析出するオリゴマーの分子量を変えることにより、らせん形態から非らせん形態に変化させることができることも明らかにした。新しいらせん形態のスイッチング現象と言える。

第2章では、*p*-アセトキシ安息香酸 (ABA) と共重合することにより、芳香族ポリエステルイミド結晶のらせん形態を制御できることを明らかにした。CAP に ABA を僅かに加えて共重合することで、析出するオリゴマーの分子構造が変化し、らせん形態が消失することが分かった。CAP の単独重合途中に ABA を添加することで、らせん-非らせんの形態的ブロック結晶を調製することができた。

第3章では、CAP モノマーの原料である 4-アセトキシフタル酸無水物と 4-アミノ安息香酸からの芳香族ポリエステルイミド結晶のワンポット調製を検討した。その結果、重合条件により析出するオリゴマーの分子構造の均一性が変化し、繊維状結晶やリボン状結晶、棒状結晶が生成することを見出した。

以上より、重合結晶化法を用いることで、アキラルな芳香族ポリエステルイミドのらせん状結晶が生成することを見出すとともに、らせん-非らせんの形態的ブロック結晶が調製できることを示した。

論文審査結果の要旨

芳香族ポリエステルイミドは、耐熱性、耐薬品性、力学強度に優れた高性能高分子として期待されているが、剛直な構造ゆえに成型加工が困難であり、合目的な形態を付与することができていない。自然界ではらせん形態は普遍的な形態の一つであるが、らせん形態を有した芳香族高分子結晶の調製例は報告されていない。十g法過程でのオリゴマー結晶化を利用することで、アキラルな芳香族高分子においてもらせん状結晶の調製が期待できる。そこで本論文では、重合結晶化を利用した芳香族高分子のらせん結晶の調製を検討している。

その結果、第1章では、*N*- (4-カルボキシフェニル) -4-アセトキシフタルイミド (CAP) を芳香族溶媒中、低濃度で重合した結果、芳香族ポリエステルイミドのらせん状結晶が生成することを見出している。更には、析出するオリゴマーの分析により、オリゴマーのベントーコア型形状により誘起されるキラリティーがらせん形態発現の要因であることを明らかにしている。得られたらせん状結晶は高結晶性であり、分子鎖はらせん状結晶の長軸方向に配向していること、ならびに、らせんピッチは重合温度によって増大し、制御が可能であることを示している。また、重合条件を重合途中に変化させて析出するオリゴマーの分子量を変えることにより、らせん形態から非らせん形態に変化させることができることも明らかにした。

第2章では、*p*-アセトキシ安息香酸との共重合することにより、芳香族ポリエステルイミド結晶のらせん形態を制御できることを見出し、CAPの単独重合途中にABAを添加することで、らせん-非らせんの形態的ブロック結晶を調製することに成功している。

第3章では、CAPモノマーの原料である4アセトキシフタル酸無水物と4アミノ安息香酸からの芳香族ポリエステルイミド結晶のワンポット調製を検討し、重合条件により析出するオリゴマーの分子構造の均一性が変化し、繊維状結晶やリボン状結晶、棒状結晶が生成することを見出している。

以上より、重合結晶化法を用いることで、アキラルな芳香族ポリエステルイミドのらせん状結晶が生成することを見出すとともに、らせん-非らせんの形態的ブロック結晶の調製という新しい形態制御技術を開発している。よって、本論文は学位に充分値すると判断した。