

## 京都工芸繊維大学

氏 名	辻 岡 則 夫 つじおか のりお
学位(専攻分野)	博 士 ( 工 学 )
学 位 記 番 号	博 乙 第 1 6 9 号
学 位 授 与 の 日 付	平成 21 年 3 月 25 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第 3 条第 4 項該当
学 位 論 文 題 目	Studies on monolithic epoxy-based porous materials obtained by polymerization induced phase separation (重合誘起相分離で調製されるエポキシ樹脂モノリス多孔体の研究)
審 査 委 員	(主査)教授 田中信男 教授 高橋雅興 教授 宮田貴章 准教授 櫻井伸一 東北大学大学院教授 細矢 憲

### 論文内容の要旨

本論文は、重合誘起相分離法により調製されるエポキシモノリス多孔体について、その詳細な製法、形成メカニズムおよび多孔構造を明らかにするとともに、用途例として高速液体クロマトグラフィー用カラムに使用した場合の特性に関する報告である。すなわち

- (1)エポキシ樹脂、アミン硬化剤およびポリエチレングリコール(PEG)からなる溶液を加熱重合することにより、共連続構造を有するエポキシモノリス多孔体を作製することができること、
  - (2)共連続構造は、エポキシ樹脂とアミン硬化剤の交互共重合で形成されるエポキシアミンコポリマーの溶解度パラメータ(Solubility Parameter, SP 値)とポリエチレングリコールの SP 値との差が一定範囲内である場合に達成されること、
  - (3)エポキシアミンコポリマーは、グリシジル基の開環によって生成する水酸基を分子内に有するので PEG との界面張力を低下させ、その結果スピノーダル分解後期過程での相分離状態が安定化し、パーコレーション構造の固定を可能とすること、
  - (4)重合過程および相分離過程を GPC および光散乱により解析した結果、エポキシモノリス多孔体の三次元網目骨格構造は、重合誘起相分離過程で現れたスピノーダル分解のパーコレーション構造が固定されて得られること、
  - (5)エポキシモノリス多孔体はシャープな孔径分布と 1 ~ 10 m<sup>2</sup>/g の比表面積をもち、高い重合温度が小さな平均孔径と大きな比表面積を与えること、
  - (6)エポキシモノリス多孔体をフューズドシリカキャピラリー管内で調製し、キャピラリー HPLC 用カラム固定相としての特性を検討した結果、カラム調製工程を厳格に管理することにより高い再現性をもつ高性能カラムを作製できること、
- 以上について報告し、三次元網目骨格構造を有するエポキシ多孔体の製法と多孔体形成メカニズムの研究およびクロマトグラフィー用としての用途開発に指針を与えた。

## 論文審査の結果の要旨

申請者は、エポキシ樹脂とアミン硬化剤を低分子量のポリエチレングリコール（PEG）に溶解し加熱重合後PEGを水洗除去することにより、世界で初めて規則的な三次元網目骨格構造（パーコレーション構造）を有し、表面親水性に富むエポキシモノリス多孔体を作製することに成功し、本論文でその形成メカニズムおよび多孔構造を明らかにするとともに、高速液体クロマトグラフィー（HPLC）用のキャピラリーカラムとしての特性を評価した。

従来、低粘度溶剤が使用される系の重合誘起相分離においては臨界組成の溶媒濃度が高くなることに基づいてマクロ相分離がミクロ相分離に優先する結果、ミクロ相分離共連続構造は形成されず、また低粘度溶媒系ではポリマーの凝集エネルギーにより共連続構造の固定が困難であると考えられていた。申請者は、エポキシ・アミン・PEG系では、重合で形成されるポリマーの溶解度パラメータ値（Solubility Parameter, SP値）とPEGのSP値が一定の関係にある場合には、PEGが低粘度高濃度であっても、ポリマー分子に形成される水酸基がPEGとの界面張力を低下させる結果、ミクロ相分離による共連続構造が安定して形成されること、そして架橋反応のタイミングを制御することにより構造の固定が可能であることを明らかにした。得られたエポキシモノリス多孔体は狭い孔径分布を有し、クロマトグラフィー分離媒体として使用した場合、粒子充填カラムよりも高性能かつ高い透過率を示した。

以上のように申請者の研究は、初めてパーコレーション構造を有するエポキシモノリス多孔体の作製法を提案するとともに、その形成過程および多孔体の物性を解明し、かつHPLC用分離媒体としての可能性を示したものであり専門領域に関する工学的研究として高く評価される。また、これらの結果は以下の論文として公表されており、学位授与に関する内規（運用方針）における基準を満たしている。

1. Tsujioka, N.; Ishizuka, N.; Tanaka, N.; Kubo, T.; Hosoya, K. "Well-Controlled 3D Skeletal Epoxy-Based Monoliths Obtained by Polymerization Induced Phase Separation", Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, Vol. 46, pp. 3272-3281 (2008).
2. Hosoya, K.; Sakamoto, M.; Akai, K.; Mori, T.; Kubo, T.; Kaya, K.; Okada, K.; Tsujioka, N.; Tanaka, N. "A Novel Chip Device Based on Wired Capillary Packed with High Performance Polymer-based Monolith for HPLC Reproducibility in Preparation Processes to Obtain Long Columns." Analytical Science, Vol. 24, pp.149 -154 (2008).
3. Tsujioka, N.; Hira, N.; Aoki, S.; Tanaka, N.; Hosoya, K. "A New Preparation Method for Well-Controlled 3D Skeletal Epoxy Resin-Based Polymer Monoliths." Macromolecules, Vol. 38, pp. 9901-9903 (2005).

### 参考報文(レフェリー制学術誌および出願特許)

1. (出願特許) 辻岡則夫、細矢憲、水質保持材及びその製造方法. 2008年1月24日. 特許公開 2008-13625
2. (出願特許) 辻岡則夫、細矢憲、エポキシ樹脂硬化物多孔体と纖維を含んでなる複合材料. 2008年1月24日. 特許公開 2008-13672
3. (出願特許) 辻岡則夫、細矢憲、エポキシ樹脂硬化物多孔体. 2006年7月13日. 国際公開番号 WO2006/073173

4. Matsuyama, H.; Okafuji, H.; Maki, T.; Teramoto, M.; Tsujioka, N. "Membrane Formation via Thermally Induced Phase Separation in Polypropylene/ Polybutene / Diluent System." *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 84, 1701-1708 (2002).
5. Hojo, M.; Matsuda, S.; Ochiai, S.; Tsujioka, N.; Nakanishi, Y.; Maekawa, Z.; Murakami, A. "Mode I Interlaminar Properties under Static and Fatigue Loadings for CF/Epoxy Laminates with Different Fiber-Surface Treatment." *Advanced Composite Materials*, Vol. 10, pp. 237-246 (2001).
6. 辻岡則夫、前川善一郎、濱田泰以、北條正樹: 「炭素繊維表面酸化処理およびサイジング剤処理の界面接着への影響」 *材料*, Vol. 46, pp.163-169 (1997).
7. Tsujioka, N.; Saito, Y.; Tsutsui, S.; Maekawa, Z.; Hamada, H.; Kotaki, M.; Ikuta, N.: "Properties of laminate composites reinforced with glass fabrics treated with sol-gel transition silicate gel." *Composite Interfaces*, Vol.2, pp.105-115 (1994).