



|              |                                                                                                                                                 |
|--------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Title        | Fabrication of Polycarbonate-Based Monoliths via Non-Solvent Induced Phase Separation and Their Applications                                    |
| Author(s)    | 辛, 淵蓉                                                                                                                                           |
| Citation     | 大阪大学, 2013, 博士論文                                                                                                                                |
| Version Type |                                                                                                                                                 |
| URL          | <a href="https://hdl.handle.net/11094/59948">https://hdl.handle.net/11094/59948</a>                                                             |
| rights       |                                                                                                                                                 |
| Note         | 著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、<a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">大阪大学の博士論文について</a>をご参照ください。 |

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

|               |                                                                                                                                                       |
|---------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 氏 名           | 辛 淵 蓉 (Yuanrong Xin)                                                                                                                                  |
| 博士の専攻分野の名称    | 博 士 (工学)                                                                                                                                              |
| 学 位 記 番 号     | 第 2 6 1 6 4 号                                                                                                                                         |
| 学 位 授 与 年 月 日 | 平 成 25 年 3 月 25 日                                                                                                                                     |
| 学 位 授 与 の 要 件 | 学位規則第4条第1項該当<br>工学研究科応用化学専攻                                                                                                                           |
| 学 位 論 文 名     | Fabrication of Polycarbonate-Based Monoliths via Non-Solvent Induced Phase Separation and Their Applications<br>(貧溶媒誘起相分離法を利用したポリカーボナートモノリスの合成と応用)    |
| 論 文 審 査 委 員   | (主査)<br>教 授 宇 山 浩<br>(副査)<br>教 授 平 尾 俊 一 教 授 古 澤 孝 弘 教 授 桑 畑 進<br>教 授 井 上 豪 教 授 大 島 巧 教 授 林 高 史<br>教 授 南 方 聖 司 教 授 今 中 信 人 教 授 町 田 憲 一<br>教 授 安 藤 陽 一 |

## 論 文 内 容 の 要 旨

This thesis deals with the fabrication of polycarbonate-based monoliths by non-solvent induced phase separation (NIPS) method. Through appropriate modification, these materials can be utilized in various fields. The results obtained through this study are summarized as follows.

In chapter 1, the first successful fabrication of polycarbonate (PC) monoliths with open-cellular three-dimensional continuous structure in a single piece *via* NIPS method is demonstrated. The resultant PC monoliths possess relatively large surface area. The morphology of the obtained monoliths can be easily tuned by varying the fabrication parameters. It can be observed that with the increase of polymer concentration, molecular weight, non-solvent ratio, and the decrease of standing temperature, both the mean pore size and the skeleton size of the PC monolith become smaller. In addition, the result of DSC shows that the crystallization of PC is induced during the phase separation of the NIPS method to form the monolith with excellent thermostability.

In chapter 2, a blend monolith consisting of PC and poly(3-hydroxybutyrate-*co*-3-hydroxyhexanoate) (PHBH) with different mixed ratio is fabricated successfully through the NIPS method. The results of SEM and DSC suggest that inside the blend monolith, PC and PHBH phases well disperse into each other. The NIPS method provides a new approach to fabricate blend monoliths by tuning the phase separation conditions. Through aminolysis reaction, the branched polyethylenimine (PEI)-modified PC-PHBH blend monolith is prepared. The resulting monolith has good chelating ability for  $\text{Cu}^{2+}$ . The maximum adsorption is found at pH 4.8. The chelating order of the monolith is  $\text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+}$  and no chelation is found for  $\text{Na}^{+}$  and  $\text{K}^{+}$ . Monoliths have characteristic properties suitable for applications of water treatment

such as large surface area and high mass transfer. Furthermore, the immobilization of functional molecules on the monolith will expand their industrial applications. Therefore, the PEI-modified PC-PHBH blend monolith has large potential for various usages including removal of toxic metal ions in wastewater treatment.

In chapter 3, a novel kind of polycarbonate carrying the allyl group (BM-PC) is synthesized through solution polymerization. The BM-PC monolith with interconnected porous structure is fabricated *via* NIPS method. By graft polymerization of *N*-isopropylacrylamide (NIPAM), a thermo-sensitive monolith is prepared and its reversible on-off switching property is certified by release behaviors of rhodamine B at different temperatures.

In chapter 4, a bio-based PC derived from a renewable terpene derivative is synthesized successfully through melt polymerization of terpene diphenol (TPD) and diphenol carbonate (DPC) without any catalysts. The melt polymerization enables the production of bio-based polycarbonates involving no use of toxic phosgene. By tuning of the feed ratio as well as polymerization temperature and time, the optimum conditions (TPD/DPC=1.14, 230 °C and 3 h) are established. The TPD-based polycarbonate (TPD-PC) exhibits higher  $T_g$  than a conventional bisphenol A-based polycarbonate. A bio-based monolith with interconnected porous structure is fabricated successfully from TPD-PC and PHBH through NIPS method.

## 論文審査の結果の要旨

本論文は貧溶媒誘起相分離法（NIPS）によるポリカーボナート（PC）モノリスの作製に関するものであり、他の樹脂とのブレンドや適切な修飾を通して多様な分野で利用できる材料に関する研究成果をまとめたものであり、その内容を要約すると以下のとおりである。

- 1 三次元の連通孔構造を有するビスフェノール A 型 PC のモノリスを NIPS 法で作製している。クロロホルムを良溶媒に、シクロヘキサンを貧溶媒に用いる相分離条件を構築することで、均一なモノリスの作製条件を明らかにしている。このモノリスは高い比表面積を有し、モルフォロジーはモノリスの作製パラメーターで制御されている。ポリマー濃度、分子量、貧溶媒を増やすことで、また、静置温度を低くすることで孔径と骨格径が小さくなることを見出している。DSC の分析結果から相分離時に結晶化が誘起され、耐熱性に優れたモノリスが形成することを示している。
- 2 PC と微生物産生ポリエステル（3-ヒドロキシブチレートと 3-ヒドロキシヘキサノート共重合体（PHBH））のブレンドモノリスを NIPS 法で作製している。通常、ポリマー種により相分離条件が異なるためにブレンドモノリスの作製は困難であるが、共通する適切な相分離条件を見出すことで興味深いブレンドモノリスを得ている。DSC 分析から PC と PHBH は相溶せず、お互いに良く分散していることを明らかにしている。また、このブレンドモノリスを分岐ポリエチレンイミンで修飾することでモノリス表面にポリアミン鎖を導入している。このポリアミン鎖を利用することで、このモノリスは高効率に重金属を捕捉している。銅イオンを最も効果的に捕捉し、ニッケルイオンやコバルトイオンにも高い親和性を示すことを見出している。
- 3 アリル基を側鎖に有する PC のモノリスを NIPS 法により作製し、これを基点とする温度応答性ポリマー（ポリ（*N*-イソプロピルアクリルアミド））をグラフトすることでモノリスに温度応答機能を付与している。
- 4 再生可能資源であるテルペンジフェノールを用いるバイオベース PC を新たに開発している。テルペンジフェノールとジフェニルカーボナートの仕込みをはじめとする重合条件を適切に設定することで高分子量のバイオベース PC を得ている。また、このバイオベース PC と PHBH のブレンドモノリスを作製している。

以上のように、本論文は貧溶媒誘起相分離を基盤技術としたポリカーボナートモノリスの作製法の開拓と環境用途を中心とする機能材料への応用を検討している。これらの結果は多孔質材料の分野における基礎・応用の両面から重要な知見を与えている。よって、本論文は博士論文として価値あるものと認める。