

報告番号 * 甲第 1622 号

主論文の要旨

題名 三成分ブロック共重合体の合成
並びにその物性

氏名 松下裕秀

主論文の要旨

報告番号

※甲第

号

氏名

松下裕秀

ブロック共重合体は分子中に2種以上の異種高分子鎖を
あるシーケンスとして含む線状高分子であり、成分高分子
の和としては表わし得ない、様々の特徴的で有用な性
質を示すために、産学両面利かねてから注目されている。
例えば工業的にはスチレン-ジエンで代表されるように常温で
硬い成分と軟らかい成分を持つものは熱可塑性弾性体
として重要であるし、高分子の相溶剤や非相溶モノマー
の乳化剤等として広く用いられている。また身近では、エチ
レン-プロピレンブロック共重合体が耐衝撃性、耐熱樹脂として
我々の毎日の生活に役立っている。

学問的観点からはブロック共重合体の基本的性質につ
いて種々の研究がなされてきているが、それらを大別すると、i) 固
体のモルフォロジーに関する研究 ii) 溶液中及び固体中の分
子形態に関する研究 iii) ミクロ相分離構造の形成過程に関
する研究 iv) 濃厚溶液、固体の粘弾性に関する研究 v) 成
分鎖の相溶性に関する研究などが主である。各々の分野につき
主に非極性物質からなるAB型の二元共重合体について多くの
研究があり、いくつかの有用な結果が得られているが、本邦は
その結論も少なくない。これは a) 分子特性の評価充分に
なされた試料を用いていないこと、及び b) 物質の組み合わせが
適当でないこと、に起因している。本研究ではこれらの点に
注目して上記 i) ii) の2点に焦点を合わせた研究を進
めよう。

固体のモルフォロジーについての研究は主に電子顕微鏡等
の観察、X線小角散乱の測定に実行される。多くの

主論文の要旨

報告番号

※甲第

号

氏名

松下裕秀

研究があり、二成分ブロック共重合体についてはモルフォロジーその組成に P. Molau の実験にほぼ一致して変化する事が知られている。これらの研究において二成分ブロック共重合体のモルフォロジー形成の機構、因子については充分に明らかにはされた訳ではないが、二成分についての研究からすればこれ以上詳しい情報を得る事は期待できない。そこで各々の成分と非相溶なもう一つの成分を加えることにより、ブロック共重合体のモルフォロジー形成に関する新しい情報が得られることが期待できる。そこでもう一つの成分として、相溶性をいじめとする性質を考慮に入れ、応用面での発展性を考えれば極性物質を選ぶことが望ましい。極性物質の二成分重合から実験的に試料を得ることは容易ではないが、実現すれば、三成分ブロック共重合体の合成が可能になる。

この三成分ブロック共重合体合成の手法を応用すれば高分子の一部を重水素ラベルした試料を得ることが出来る。これらの試料は中性子散乱による分子形態の研究において注目される。すなわちプロトンと重水素の散乱能の違いからラベル部のみの挙動が明らかになり、殊にホモポリマーの場合には高分子の部分鎖のみを観察することが出来る。

高分子の拡がりについては多くの研究がある。良溶媒中及び固相中では高分子鎖は理想鎖であり、良溶媒中では排除体積効果による拡がり、非ガウス鎖になることが知られる。分子全体の拡がり方についてはその実体がほぼ明らかになりつつあるが、拡がり方の様式については計算機実験により予想があるのみである。

本研究では上記観測より、A) 極性物質を含む三成分

主論文の要旨

報告番号 ※甲第 号 氏名 松下 裕 秀

ブロック共重合体のエルフロジエーに関する知見を導くこと。B)長い分子鎖中の一部分の溶液中でのコンフォメーションを観察し、部分鎖に及ぼす排除体積効果の影響を明らかにすること。この目的に添い、これらの目的に合った試料の合成方法の研究から着手した。本論文は、二種類の試料の調製とそれぞれの物性についての4つの部分から構成されている。

- 1) 極性物質を含む、分子量分布の狭い、三成分ブロック共重合体の調製方法を確立すること
- 2) 単水素ラベルポリスチレン及び単水素ヒスチレン-イソプレンブロック共重合体の調製方法を確立すること。
- 3) 三成分ブロック共重合体のミクロ相分離構造を電子顕微鏡観察により二成分ブロック共重合体の構造との対比において研究すること
- 4) 中性子小角散乱法により高分子鎖の部分鎖の溶液中の挙動を明らかにすること。

以下にこれらの内容を要約する。

- 1) 逐次モノマー添加法によるアニオンリビングブロック共重合でポリマーの不純物なしに目的とする重合体のみを定量的に得るには、各々のモノマーについて単分散試料が得られ、それが同一の重合系であるという条件が必要である。ここで用いたモノマーは単独のアニオン重合についてよく研究された、スチレン(S)、イソプレン(I)に加え第三の成分として、スチレン誘導体でパラ位に強い極性基を持つ、4-ビニルベンジルジメチルアミン

主論文の要旨

報告番号 ※甲第 号 氏名 松下裕秀

(4-VBDMA, A) を用いた。極性基を持つモノマーのラジカル重合は通常、副反応を伴い、易く、分子量分布の狭い試料を得ることは難しいが、上記 4-VBDMA については最近の研究により、ベンゼン中、*sec*-ブチルリチウムを開始剤としてその条件を見出した。三元ブロック共重合に先立つ S, A 及び I, A 二元共重合の結果、4-VBDMA の精製を完全にこなせば A → S の逆反応を避ければ、どんな順番でも、分子量分布、組成分布の狭い ABC 型の三元ブロック共重合体が得られることが明らかになった。本研究では スチレン, 4-VBDMA, イソプレン (SAI) 及び スチレン, イソプレン, 4-VBDMA (SIA) の二つのシリーズの試料を得た。また応用として荷重モダリティを志向して イソプレン, スチレン, イソプレン, 4-VBDMA, イソプレン の順に重合した ISIAI 型の三成分五元ブロック共重合体の合成にも成功した。

2) 前にも述べたように、高分子鎖中の水素原子の一部又は全部を重水素ラベルすれば、熱力学的性質をほとんど変えずに、中性子散乱測定からラベル部の分子形態についての情報が得られる。本研究では a) 溶液中の物性がよく知られているポリスチレンの一部をラベルした試料 b) スチレンをラベルしたスチレン-イソプレンブロック共重合体を合成した。これらのラジカル重合法に前記 1) と同じ重合条件を用いた。いずれの場合もプロトンと重水素を全部置換したスチレン-d₈モノマーを用いた。a) では通常のスチレンモノマーと b) ではイソプレンとのブロック共重合を行った。スチレン-d₈モノマーは多くの不純物を含んでいるため、その精製を注意深く行う必要があるが、種々

主論文の要旨

報告番号 ※甲第

号 氏名 松下裕秀

の方法を用いた結果、通常のステレンモノマーと同程度まで純度を上げる方法を見出した。その結果 a) では鎖の末端及び中心をラベルしたポリステレンを b) では二種類の二元ブロック共重合体を高純度で得た。得られた試料の分子量分布はかなり狭い。

3) 前述のように二成分ブロック共重合体のモルフォロジーについてはよく研究されているが、三成分ブロック共重合体については、二、三の報告例があるのみで、試料の合成、分子キャラクターセンシティブレベルの問題が大きく、結果について定量的評価を与えるに至っていない。

本研究における三成分ブロック共重合体のモルフォロジーの研究は次の三つの項目に分けられる。一つは三元ブロック共重合体のミクロ相分離構造が三相から成り立っているとの確認、二つは三元試料の組成比、キャスト溶媒を変えた場合のモルフォロジーの変化について検討したこと、三つは三元、五元試料のモルフォロジーの類似度、相違点を分子構造の違いと対比して議論したことである。その結果、まず一つに二種類の二元ブロック共重合体のミクロ相分離構造の組み合わせとして理解できる三相構造が明確に観察された。二つは逆に分子キャラクターセンシティブな一部を占める。二つは逆の研究から以下が明らかになった。まず、共通溶媒からキャストした場合、組成の変化により三成分の場合の Molau の条件にはほぼ一致して変化が二成分に対する溶媒を用いた場合二成分の場合に比べて

主論文の要旨

報告番号

※甲第

号

氏名

松下裕秀

規則構造をとりにくいことが判った。また、一つの物質の分率が0.5以下でもその物質を2トリップとしたシリンダー構造をとると、並びは非平衡因子の存在により、三相ラメラ構造はごく限られた場合にしか見られず、いとも判った。またこの研究からSIA三元でIT Iの組成が低く、S、Aが高ければ例外的に三相ラメラ構造をとることが判った。またISIAI型三成分五元ブロック系単合体では、モルフォロジー形成時に分子構造上の制限が大きくISIAのくり返しを持つ三相ラメラ構造をとる易いことが明らかになった。結果的にはSIA, ISIAIが同じくり返しを持つ構造に成り得ることを示された。

4) 高分子鎖は良溶媒希薄溶液中では排除体積効果により膨らむが、その膨張の様式に関する実験的検証は行われていない。

本研究における部分ラベルポリスチレンの良溶媒希薄溶液中での中性子小角散乱測定の結果、長い鎖中の部分鎖はそれに相当する長さの短い鎖全体より膨らんでいるが、非摂動状態と比較した部分鎖の膨張因子は鎖全体のそれに比べて小さいことが判った。これは、高分子鎖の膨張が鎖の長さだけでなく長さに依存しない均一膨張でも説明できず、より後者に近いものであることを示している。これらの結果は摂動理論或いはモンテカルロ計算による部分鎖の膨張の予想と定性的に一致する。