

Title	STRUCTURE AND PROPERTIES OF BISPHENOL-A POLYCARBONATE-POLYOXYETHYLENE MULTIBLOCK COPOLYMERS
Author(s)	Suzuki, Toshitake
Citation	大阪大学, 1983, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/27679">https://hdl.handle.net/11094/27679</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">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</a> をご参照ください。

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

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

Osaka University

氏名・（本籍）	鈴木 利 武
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	第 6 2 3 9 号
学位授与の日付	昭 和 58 年 12 月 13 日
学位授与の要件	理学研究科 高分子学専攻 学位規則第 5 条第 1 項該当
学位論文題目	ビスフェノール-A ポリカーボネート-ポリオキシエチレン マルチブロック共重合体の構造と物理的性質
論文審査委員	(主査) 教授 小高 忠男 (副査) 教授 藤田 博 教授 野桜 俊一 教授 小林 雅通

### 論 文 内 容 の 要 旨

1) 序, マルチブロック共重合体は主に縮合重合法によって合成され,  $-(AB)_n-$ の構造を有している。この共重合体はブロック鎖長が比較的短く, ミクロ相分離が不完全であるという特徴を有し, その為とその物理的性質はミクロ相分離の程度の違いによって大きく変化する。本研究では, 組成, ブロック鎖長の変化に対する物理的性質の依存性を明らかにすることを目的として, ハードで疎水性のビスフェノール-A ポリカーボネート (PC) とソフトで親水性のポリオキシエチレン (POE) から成るマルチブロック共重合体を合成した。そして, その結晶性, 誘電的, 力学的性質, さらに, 吸水挙動を中心にその組成, ブロック鎖長依存性を系統的に検討した。

2) 結晶の性質: PC, POE両ブロック共に, 結晶性であるが, その結晶性には互いのブロックの存在が著しく影響する。すなわち i) PC, POEの結晶成長は, ブロック鎖長の長いものほど容易である。ii) ハードなPCブロックの結晶化速度はソフトなPOEブロックによって速くなる。また, その逆も言える。等が明らかになった。

3) 誘電的, 力学的性質: 組成, ブロック鎖長の違いにより, マルチブロック共重合体の誘電的, 力学的性質は大きく変化する。組成が大きく片よった系では, 組成の大きな成分のホモポリマーに近い性質を示す。また, 中間組成の系では, ブロック鎖長の増大に伴い, ランダム共重合体的な性質から, ブロック共重合体的な性質に変化する。すなわち, ミクロ相分離が進行することが明らかとなった。

4) 吸水挙動: 吸水挙動は等温吸着挙動と拡散挙動に分けられるが, マルチブロック共重合体の吸水挙動は, 組成, ブロック鎖長により3つに分類される。まず, PC組成の大きい系では疎水性でガラス状のポリマーの性質を示し, また, 中間組成や, POE組成の大きい系ではブロック鎖長の増大に伴い, 親

水性でゴム状ポリマーの性質へと変化していく。これはマイクロ相分離の進行に対応した挙動である。また、中間の組成や、ブロック鎖長の試料に大きな平衡吸水量や、拡散定数を示すものがあり、不完全なマイクロ相分離に起因する中間相がこれらの性質に寄与するものと考えられる。

5) 結び：マルチブロック共重合体は、ブロック鎖長の増大により、マイクロ相分離が進行し、その成分ホモポリマーの性質を合わせ持つようになる。しかし、マルチブロック共重合体の性質の中には、本来の成分ホモポリマーにないものもある。これは不完全な相分離や異種セグメントの存在による結晶性の変化に由来している。マルチブロック共重合体による新しい物理的性質の発現には、この不完全な相分離領域の制御が重要であると結論できる。

### 論文の審査結果の要旨

縮重合合法によって合成される $(AB)_n$ 型マルチブロック共重合体は比較的短いブロック鎖長のためにマイクロ相分離が不完全であり、いわゆる、中間混合相が大きい体積分率を占めるという特徴を有し、その物理的性質が中間相の存在によって大きく影響される。

鈴木君はガラス転移温度が高く常温ではガラス状態であり、かつ、疎水性であるビスフェノールA-ポリカーボネート (PC) とガラス転移温度が低く柔軟で、かつ、親水性のポリオキシエチレン (POE) を成分とするマルチブロック共重合体を選び、その組成とブロック鎖長を広範囲に変えた一連の共重合体試料を合成し、その結晶化挙動、誘電的、および、力学的性質の組成・ブロック鎖長依存性を系統的に研究した。その結果、結晶化が進行するために必要なブロック鎖長の範囲を確定し、結晶化速度が相互に影響されて、融点の高いPC結晶の生成は容易になる反面、融点の低いPOE結晶の成長は阻害されることを見出した。また、誘電性、力学的性質においては、組成の片よった系では、それぞれのホモポリマーの性質を示す一方、中間組成の領域では、鎖長を変えることによって、ランダム共重合体的な挙動から典型的にブロック共重合体的な挙動へと転移することを明らかにした。そのような内部構造の相違を反映して、このブロック共重合体はその吸水性においても、組成の片よった領域では親水性無定形高分子の挙動、および、疎水性ガラス状高分子の挙動を示す反面、中間組成領域ではこの両者の特性を合わせ持った性質を示し、平衡収着量が大きく、しかも、拡散速度も大きいという特性を発現させることが出来ることを示した。

本研究はマルチブロック共重合体のマイクロ相構造と物理的性質の関係に新しく、かつ、定量的な知見を与えたのみならず、高分子多成分系多相系の分子設計・構造と物性の関係の解明に重要な貢献をしたもので、理学博士の論文として十分価値あるものと認める。