



Title	ポリ(スチレン- <i>b</i> -ブタジエン- <i>b</i> -4-ビニルピリジン)ABC3元ブロック重合体の合成, キャラクタリゼーション, モルフォロジー及び力学的性質
Author(s)	荒井, 宏一
Citation	大阪大学, 1983, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/33359">https://hdl.handle.net/11094/33359</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・(本籍)	荒井宏一
学位の種類	理学博士
学位記番号	第5963号
学位授与の日付	昭和58年3月25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	ポリ(スチレン- <u>b</u> -ブタジエン- <u>b</u> -4-ビニルピリジン)ABC 3元ブロック重合体の合成, キャラクタリゼーション, モル フォロジー及び力学的性質
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 助教授 蒲池幹治

### 論文内容の要旨

sec-ブチルリチウムを開始剤に用い, ベンゼン溶媒中10°Cにてスチレン, ブタジエン, 4-ビニルピリジンを段階アニオン重合した。クロロホルム中でGPC, UV吸収, 超遠心, 膜浸透圧測定を行なった結果, 生成物(以下SBPと略す)は分枝のない線状ABC型3元ブロック重合体と同定できた。30種類の溶媒に対する溶解性テストの結果, クロロホルムなどのハロゲン化アルキル, ブチルアルデヒド, ピリジン等がSBPの良溶媒であった。

SBPをクロロホルム, n-ブチルアルデヒド/クロロホルム(9/1)から溶媒製膜を行ない, オスミウム酸染色後透過電子顕微鏡観察したところ, 特定のブロック組成, 分子量をもつSBPにおいて, 箱玉構造, 3相ラメラ構造と呼ばれるこれまでにない全く新しいミクロ相分離構造(モルフォロジー)を見出した。動的粘弾性の温度依存性測定結果から, 箱玉構造ではポリブタジエン(PB), ポリスチレン(PS)のガラス転移点のみが, 3相ラメラ構造ではPB, PSに加えてポリ(4-ビニルピリジン)(P4VP)のガラス転移点が観察され, モルフォロジーとよく対応した。応力-歪測定を行なったところ, 前者ではプラスチックゴム転移が起ったのに対し, 後者は強靭かつ皮革状の応力-歪挙動を示した。延伸状態で固定した試料のモルフォロジー観察結果より, 外部応力による内部構造の変化が応力-歪挙動とよく対応することがわかった。なお箱玉構造においては, 延伸収縮後60°Cで14時間熱処理する事により, モルフォロジーに治癒効果が見られた。

モラウの相模型を拡張した考えに基づき, SBPを種々の2成分混合溶媒から製膜しそのモルフォロジー制御を試みた。電顕観察からSBPのモルフォロジーは前述の箱玉構造, ラメラ構造の他に, 明確に定義できない種々の構造に制御できる事がわかった。製膜過程におけるSBPの濃度, 混合溶

媒の成分比の変化より、P4VPの選択溶媒のみが製膜過程初期に消失した場合に箱玉構造が生ずる事、一方各ブロック鎖の良溶媒が一定比に保たれながら製膜が行なわれた時にはラメラ構造が生ずる事を見出した。この結果に基づき両モルフォロジー形成過程を推定した。

製膜されたSBR中のP4VP相はモノハロゲン化アルキルにて容易に四級化されポリカチオンとなる。CH<sub>3</sub>BrでSBRを処理し、電顕観察を行なったところ、箱玉構造、ラメラ構造等のモルフォロジーは四級化後も全く変化しない事を見出した。これはSBRを機能性ポリマーAロイとして応用する場合、極めて有利な特性である。

### 論文の審査結果の要旨

高分子多成分系では系の化学的構造だけでなく、成分高分子の相分離によって形成する高次構造が系の物理的性質を支配する。とくに異種高分子鎖が共有結合で連結されているブロック重合体では、相分離が分子オーダーに限定されるために、特徴的なミクロ相分離構造を形成させることができ、系の化学的な性質と組合せた物理的な性質の制御や新らしい性質の発現が可能である。荒井君は新らしい要素を導入したABC3元ブロック重合体の合成法を確立し、モルフォロジーの制御・物理的性質との関係の解明を行った。とくに、段階リビングアニオン重合法によってスチレン-b-ブダジエン-b-4-ビニルビリジンの合成法を確立し、溶液論的手法によってそれらが分岐のない線状ABC型構造を持つことを同定した。さらに、溶媒キャスト法によってモルフォロジーの制御を試み、特徴的なミクロ相分離構造を発現させることに成功した。かつ、これらの膜の化学的性質と相分離構造の関係を明らかにした。これらの膜はCH<sub>3</sub>Brによる気相反応によって固体の膜構造を保持したまま4-ビニルビリジン単位の四級化を行なわせることができる事を明らかにし、新らしい機能を付与する可能性を見出した。

荒井君の研究は新らしいABC型3元ブロック重合体の合成法の確立、分子特性の解明、ミクロ相分離構造の制御、構造と力学的性質の関係の解明、化学修飾法の確立に至る高分子化学及び物理学の全般にわたる広範かつ独創的な研究で、この論文は理学博士の学位論文として十分価値あるものと認める。