



Title	剛直連鎖ブロックコポリマーの合成と物性に関する研究
Author(s)	曹, 俊奎
Citation	大阪大学, 1997, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/40285">https://hdl.handle.net/11094/40285</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">https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed</a> 大阪大学の博士論文について

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

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

The University of Osaka

氏名	曹俊奎
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第12823号
学位授与年月日	平成9年2月20日
学位授与の要件	学位規則第4条第2項該当
学位論文名	剛直連鎖ブロックコポリマーの合成と物性に関する研究
論文審査委員	(主査) 教授 畠田 耕一 (副査) 教授 村橋 俊一 教授 蒲池 幹治 教授 北山 辰樹

### 論文内容の要旨

Poly(ether ether ketone) (PEEK) は優れた力学物性を有する全芳香族熱可塑性結晶ポリマーであるが、高温での強度、特に弾性率の低下や、高結晶性、高融点による加工性の低さに問題がある。そのため、非晶性の芳香族ポリマー、poly(ether sulfone) (PES) 等とのブレンドによる物性改善の試みがなされているが、これらは部分相溶あるいは非相溶系であり、実用化されるまでに至った例はほとんどない。本論文は、剛直な高分子 PEEK のガラス転移点  $T_g$  の向上、融点  $T_m$  の低下、および高温での力学物性の向上を目的として、構造が異なる三種類の PES 系ポリマーと二種類の PEEK 系ポリマーの共重合で新規な規則的ブロックコポリマーを合成し、その相溶性、熱安定性、結晶化挙動、動的粘弾性挙動を調べたものである。

第一章から第三章では PEEK/PES 共重合体の合成とその結晶化挙動ならびに物性について検討した結果をまとめた。ブロックコポリマーは検討した組成範囲内で相溶性のよい均一系で、PES 含量の増加あるいは PES セグメント長の増大につれ、コポリマーの  $T_g$  が上昇して熱安定性が向上し、融点および結晶化度は低下した。コポリマー中の結晶構造は PEEK の結晶構造と同じであるが、PES 含量および PES 連鎖長はコポリマーの結晶化挙動に大きな影響を与えた。また、PES 含量はコポリマーの熱安定性と動的粘弾性挙動にも大きな影響を与えることを明らかにした。さらに、結晶化挙動を解析することにより、コポリマーの平衡融点(357°C)、Avrami 指数(2)、折り畳み結晶表面自由エネルギー(49 erg/cm<sup>2</sup>)等の結晶化に関する基礎的物性値を得た。また、粘弾性測定より、熱処理による結晶化度の増大がもたらすコポリマーの緩和挙動の変化を明らかにした。

第4章では、PES 類似のポリマーとしてより剛直な biphenyl 構造を含んだ poly(ether biphenyl sulfone) (PEBS) を第二成分として用い、PEEK とのブロックコポリマーを合成し、それらの相溶性、熱的性質、力学特性、結晶構造および結晶化の動力学について検討した。PEEK/PES ブロックコポリマーに比べて  $T_g$  の上昇幅がより大きく、優れた高温力学特性を有することを見いだした。ついで、第5章では、phenolphthalein 構造を有する PES 類似のブロックを第二成分とするブロックコポリマーを合成し、このコポリマーが PEEK に比べてより優れた力学特性(高強度、高弾性率)を有することを見いだした。

第6章では、PEEKのかわりにPoly(ether ether ketone ketone)(PEEKK)を用い、PEEK/PESブロックコポリマーの場合と同様な方法でPEEKK/PESブロックコポリマーを合成し、共重合がPEEKKの物性改質に有効な手段であることを明らかにした。

これらの成果は、結晶性ポリマーと非晶性ポリマーのブロック共重合が結晶性ポリマーの高い力学特性を生かしつつ、熱安定性と高温での力学特性を向上させるのに有効な手法であることを示しており、新しい高性能高分子材料設計の指針を与えるものといえる。

### 論文審査の結果の要旨

本論文は、剛直な高分子Poly(ether ether ketone)(PEEK)の物性の向上を目的として、poly(ether sulfone)(PES)系ポリマーとの共重合で新規な規則的ブロックコポリマーを合成し、その相溶性、熱安定性、結晶化挙動、動的粘弾性挙動などを調べた結果をまとめたものである。

まず、PEEK/PES共重合体の合成とその結晶化挙動ならびに物性について検討した結果を第1章から第3章に述べている。ブロックコポリマーは検討した組成範囲内で相溶性のよい均一系で、PES含量の増加あるいはPESセグメント長の増大につれ、コポリマーのTgが上昇し、融点および結晶化度は低下し、PEEKのもつ力学的特性を損なうことなく、熱安定性と加工性の向上を達成している。コポリマー中の結晶部分の構造はPEEKの結晶構造と同じであるが、PES含量およびPES連鎖長がコポリマーの結晶化挙動ならびに動的粘弾性挙動に大きな影響を与えることを明らかにしている。さらに、コポリマーの平衡融点、Avrami指数、折り畳み結晶表面自由エネルギー(49erg/cm<sup>2</sup>)等の結晶化に関する基礎的物性値を得るとともに、粘弾性測定により、熱処理による結晶化度の増大とコポリマーの緩和挙動との関連を明らかにしている。

第4章、第5章では、PES類似のポリマーとしてより剛直なbiphenyl構造やphenolphthalein構造を含んだブロックを第二成分とするブロックコポリマーを合成し、これらのコポリマーがPEEKに比べてTgの上昇幅がより大きいなど、より優れた力学特性(高強度、高弾性率)を有することを見いだした。第6章では、PEEKのかわりにPoly(ether ether ketone ketone)(PEEKK)を用い、PEEK/PESブロックコポリマーの場合と同様な方法でPEEKK/PESブロックコポリマーを合成し、共重合がPEEKKの物性改質に有効な手段であることを明らかにしている。

従来からのPEEKの物性改善の試みとしてはブレンドによる方法が知られているが、これらは部分相溶あるいは非相溶系であり、実用化されるまでに至った例はほとんどない。本論文の成果は、結晶性ポリマーと非晶性ポリマーのブロック共重合が結晶性ポリマーの高い力学特性を生かしつつ、熱安定性と高温での力学特性を向上させるのに有効な手法であることを示しており、新しい高性能高分子材料設計の指針を与えるものであり、博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。