

氏 名	村 上 豪
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	工 博 第 1964 号
学位授与の日付	平 成 12 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	工 学 研 究 科 高 分 子 化 学 専 攻
学位論文題目	Physically Crosslinked Amphiphilic Elastomers: Network Characteristics and Physical Properties (物理的相互作用による両親媒性エラストマー：ネットワーク系の特性化と物性)

論文調査委員 (主 査) 教 授 鞠 谷 信 三 教 授 宮 本 武 明 教 授 伊 藤 紳 三 郎

論 文 内 容 の 要 旨

物理的相互作用により架橋されたエラストマーの中で、材料として実用化されているのは熱可塑性エラストマー (Thermoplastic Elastomer, TPE) である。TPE は次の4つ特徴を有している。(1) 熱可塑性プラスチック用の成形機械による加工が可能であり、架橋工程を必要としない。(2) ハードセグメントが自己補強作用を示し、補強性フィラーの配合が不要である。(3) 弾性率や硬度などの物性においてプラスチックと架橋ゴムの中間領域をカバーできる。(4) 共有結合による架橋構造を持たないので成形品の再利用が可能である。以上のような優れた特徴の結果として、TPE は、近年急速に応用面を拡大し、今や高分子材料の主役の一つとさえ言われている。TPE となる可能性を有するポリマーの一つに両親媒性ポリマーがある。疎水性のゴム状高分子に親水性のセグメントを導入することにより、得られるゴム材料の構造と性質は大きく変化する。この特徴を利用して、両親媒性エラストマーの高分子材料としての応用の展開が期待されている。

TPE および物理的相互作用によって形成される両親媒性エラストマーの物性は、そのミクロ相分離により形成される高分子集合体構造に依存しているため、それらの物性を制御する上でミクロ相分離構造に関する知見を得ることは重要である。ミクロ相分離構造の解析には、SAXS 法が最も適当かつ有効な方法として広く用いられている。既に、TPE の一つであるアイオノマーに関しては、観察される SAXS プロファイルの説明しようと幾つかの構造モデルが提案されている。しかし、多くの研究で、ゼロ角度近傍の散乱強度の急激な立ち上がり、いわゆる upturn scattering が観察されているにもかかわらず、全散乱ベクトル (q) 領域にわたった定量的な構造解析は十分にはなされていない。

本研究では f 官能性ランダム重縮合の樹木モデルを物理的相互作用による両親媒性エラストマーの構造モデルとして採用し、イオン性エラストマー、非イオン性エラストマー、および微結晶ドメインを含むエラストマーの upturn scattering を含めた全 q 領域の SAXS データの定量的解析を行った。

本論文は、五章から構成されており、第一章では、SAXS 法による構造解析の原理と特徴、および f 官能性ランダム重縮合の樹木モデルに関する説明を述べた。

第二章では、新たに合成した 2,2'-ビピリジニウム単位を含むポリ(テトラメチレンオキシド) (PTMO) アイオネン (DPI) の SAXS プロファイルを f 官能性ランダム重縮合の樹木モデルを基本とする構造モデルを用いて初めて解析し、その高次構造の定量化の結果を示した。

第三章では、既にその合成と2, 3の物性について報告されているポリ(オキシエチレン)ーグラフトーブチルゴム、マルチノラクトン誘導体をペンダントに含むブチルゴム、および PTMO 微結晶領域を有するアイオネンを試料として用い、それらの SAXS プロファイルを第二章で提案したモデルを用いてその有用性を検証した。その結果、いずれの試料の SAXS プロファイルも DPI の解析に用いた同様のモデルにより定量的に構造解析を行うことができ、このモデルが本章の試料に対

しても適用可能であることを明らかにした。

第四章では、アイオネンエラストマーの一次構造と f 官能性ランダム重縮合の樹木モデルによって解明される高次構造との相関を系統的に明らかにするために実験を行った。試料は、イオン点間の PTMO 鎖の分子量が異なる、つまりイオン点濃度を変化させた 3 種類のアイオネンである。PTV の 80°C での SAXS プロファイルは、樹木モデルに Debye-Bueche のランダム二相モデルと剛体球のポテンシャルの効果を導入したモデルを用いて解析した。その結果、このモデルから得られる計算曲線と全ての PTV の実測プロファイルとの間には非常に良い一致が得られ、パラメータの値を比較検討することによりイオン点濃度の違いがもたらす PTV の高次構造の変化を分子レベルで解明することができた。

第五章では、テトラヒドロフランのリビングカチオン重合の停止反応に N, N-ジメチルアミノトリメチルシランを用いることによって一段階で脂肪族アイオネンエラストマーが得られることを明らかにし、その構造と性質を解明した。

論文審査の結果の要旨

本論文は、物理的相互作用によって形成される両親媒性エラストマーのミクロ相分離構造を、小角 X 線散乱 (SAXS) 法を用いて測定し、測定結果をゲル化理論の一つである f 官能性ランダム重縮合の樹木モデルに基づいて解析したものであり、得られた主な成果は以下の通りである。

1. 2,2'-ビピリジニウム単位を含むポリ(テトラメチレンオキシド)(PTMO)アイオネン(DPI)の SAXS プロファイルを、Debye-Bueche の式で修正した f 官能性ランダム重縮合の樹木モデルに、ガウス型の静電反発相互作用の効果を導入したモデルで解析し、DPI の高次構造の同定に成功した。

2. 合成と 2, 3 の物性について既に報告されている 2 種類の両親媒性エラストマー、及び PTMO 微結晶領域を有するイオン性ポリマーであるアイオネンの SAXS プロファイルを、DPI の解析に用いた同様のモデルによって解析し、その有効性を検証した。その結果、このモデルが DPI 以外にこれら 3 種の試料に対しても適用可能であることを明らかにした。

3. PTMO アイオネンの一次構造と、 f 官能性ランダム重縮合の樹木モデルによって解明される高次構造との相関を系統的に明らかにした。試料はイオン点間の PTMO 鎖の分子量が異なる、つまりイオン点濃度を変化させた 3 種類のアイオネンであり、これらの SAXS プロファイルを、樹木モデルに Debye-Bueche のランダム二相モデルさらに剛体球のポテンシャルの効果を導入したモデルによって解析し、PTMO 鎖の分子量の違いがもたらす試料の高次構造変化を分子レベルで明らかにした。

4. テトラヒドロフランのリビングカチオン重合の停止反応に N, N-ジメチルアミノトリメチルシランを用いることによって一段階で脂肪族アイオネンエラストマーが得られることを明らかにし、その特性解析を行った。

以上、本論文は、ゲル化の構造解析に用いられる樹木モデルが、物理的相互作用により形成されるポリマーネットワーク系にも適用できることを明らかにし、高分子集合体が形成する超分子構造の新しい解析法を提案したもので、学術上また実際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 12 年 2 月 21 日、論文内容とそれに関連した試問を行った結果、合格と認めた。