

氏 名	佐 藤 知 広
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	工 博 第 1902 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 分 子 工 学 専 攻
学位論文題目	RHELOGY OF TRIBLOCK COPOLYMERS IN SELECTIVE SOLVENTS (選択性溶媒中におけるトリブロック共重合体のレオロジー)

論文調査委員	(主 査) 教 授 尾 崎 邦 宏	教 授 橋 本 竹 治	教 授 堀 井 文 敬
--------	----------------------	-------------	-------------

論 文 内 容 の 要 旨

スチレン-ブタジエン-スチレン (SBS) トリブロック共重合体等の ABA 型トリブロック共重合体では、マイクロ相分離構造が特性を支配している。高温では S ブロックも B ブロックも軟らかく系は流動する。低温では S ブロックが凝集した球状ドメインはガラス状であり、S ドメイン間を B ブロックの柔軟な鎖が連結した 3 次元網目構造を形成するので、架橋ゴムと同様なゴム弾性を示すとされている。しかしながら、この描像の真偽を含めて、熱可塑性特性発現の機構は精密に解明されていない。本論文はスチレン (S) -イソプレン (I) -スチレン・トリブロック共重合体 (SIS) 溶液の誘電分散と粘弾性の測定により、ABA 型トリブロック共重合体熱可塑性エラストマーの構造と弾性・塑性の発現機構を明らかにした結果をまとめたもので、以下の 10 章より構成されている。

第 1 章は序論であり、上記のような問題の所在、本研究の目的および研究手法が述べられている。特に、単量体がすべて同じ向きにそろったポリイソプレンでは、誘電分散を測定することにより両端間ベクトルの時間変動の様子が評価できることを詳細に記述している。

第 2 章では SIS その他、以下の研究で用いたモデル共重合体の合成および分子特性の決定結果が述べられている。また、レオロジー、誘電分散、熱測定、小角 X 線散乱などの測定手法がまとめられている。

第 3 章では I の良溶媒、S の非溶媒である n-テトラデカン (C 14) に SIS を溶解した溶液の誘電分散測定により、弾性領域 (低温) と塑性領域 (中間温度) では I ブロックの両端が固定されており、液体領域 (高温) では運動していることを明らかにした。更に、液体および塑性領域の誘電分散について、流動の影響がないこと、この結果が I 鎖が 2 個の S ドメインを橋渡ししている構造 (ブリッジ型) とは相容れがたいことから、I 鎖の両端が同一の S ドメイン上にある構造 (ループ型) が存在する可能性を明らかにしている。

第 4 章では I ブロック鎖の双極子が途中で反転したモデル高分子 SIIS と SI ジブロック共重合体の誘電分散挙動の比較によって、C 14 溶媒中 50% 溶液では、ループ 60%、ブリッジ 40% であることを示している。

第 5 章ではクリープ測定により、ゴム領域における弾性率および塑性領域における降伏応力を求めた。これらの量の溶媒による変化、温度変化などの考察から、ブリッジ、ループの支持する力を評価し、両者が同じ大きさの程度であること、ループの弾性・塑性的力が浸透圧的な拘束力によるものであることを明らかにしている。

第 6 章ではスチレン-イソプレン-2-ビニルピリジン (SIP) トリブロック共重合体溶液についてクリープ測定を行った。両端を構成するポリスチレンとポリビニルピリジンは相互に溶解しないので、I 鎖はすべてブリッジ構造になると考えられる。測定結果より、ブリッジによる力が第 5 章で求めたものと一致することを明らかにしている。

第 7 章では種々の濃度の SIIS 溶液についてループとブリッジの比率を求め、濃度が 20% から 50% へ変化すると、ループ分率が 80% から 60% まで減少することを示している。

第 8 章では液体領域から塑性体領域へ移行する点の線形粘弾性および誘電分散を精密に測定し、化学的なゾルーゲル転移

との相違を精密に調べている。SIS 溶液系においては組成揺らぎがあり、これが長時間挙動に影響して、化学架橋系とは著しく異なった挙動が見られることを明らかにしている。

第9章ではブロック共重合体中のI鎖の運動について構造モデルを提案して理論計算を行い、運動モードの広がりや緩和時間の増加が浸透圧的な束縛力の影響を大きく受けていることを明らかにしている。

第10章はまとめであり、論文内容を要約している。

論文審査の結果の要旨

本論文はスチレン(S)－イソプレン(I)－スチレン・トリブロック共重合体(SIS)溶液の誘電分散と粘弾性の測定により、ABA型トリブロック共重合体熱可塑性エラストマーの構造と弾性・塑性の発現機構を明らかにしたもので、得られた成果の概要は次の通りである。

1. 流動場における誘電分散測定により、I鎖は固いSブロックを連結するブリッジ型だけでなく、両端が同一のSブロックにつながったループ型の構造も取っていること、従来考えられていなかったループ型鎖の弾性・塑性応力発現への寄与を見出した。

2. I鎖の中央で双極子が反転したSIISトリブロック共重合体とSIジブロック共重合体の誘電特性の相似性に着目して、トリブロック共重合体中のループ型、ブリッジ型鎖の存在比および弾性応力への寄与の程度を評価し、ループ型鎖の応力への寄与がブリッジ型と同程度に大きいことを明らかにした。

3. ループ型、ブリッジ型鎖の存在比の高分子濃度依存性を調べ、分子鎖の長さやSブロック粒子間距離に基づいて、その配分の原理を明らかにした。

4. ミクロ相分離したブロック共重合体では、ブロック鎖の濃度分布が一様になるという熱力学的な力によって弾性力が発現することを推測し、溶媒種を変えて弾性を測定することにより、実験的に検証した。

以上を要するに、本論文は熱可塑性エラストマー材料の物性発現の機構を解明したものであり、その成果は学術上、実際上貢献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1月21日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。