

## 論文の内容の要旨

**論文題目** *“Control of Morphology and Properties in Multicomponent Polymers Based on Polystyrene-Polyester Block Copolymers”*  
**“ポリスチレン-ポリエステルブロック共重合体による多成分高分子のモルフォロジーと物性制御”**

氏名 大石 浩

### — 要旨 —

異なる高分子鎖が化学的に結合したブロック共重合体は、構成高分子の加性的な物性のみならず、独自のミクロ相分離構造に起因する相乗的な物性をも発現することができる。さらに添加剤として応用すると、高分子材料の表面改質機能や、非相溶な多成分高分子の相溶化機能を発現できる。著者らは、ブロック共重合体のかかる機能に着目し、ポリスチレン-ポリエステル(PS-PAr)ブロック共重合体を研究開発してきた。本論文は、PS-PArブロック共重合体の機能設計から、重合設計、高次構造制御による機能発現、非相溶多成分高分子系への添加剤としての応用提案に至る包括研究に関する。

本論文は、2部構成される。第1部(第2-5章)ではPS-PArブロック共重合体の光学機能を設計し、新規な重合法を提案した。そして本ブロック共重合体の幾何学構造(タイプ、各セグメント長、純度)、モルフォロジーと光学特性および機械特性との相関を解析し、透明で光学異方性が低く、かつ機械特性に優れたPS-PArブロック共重合体の開発に成功した。第2部(第6-8章)ではブロック共重合体の1つのセグメントをリアクティブプロセッシングでの反応基として応用する新規コンセプトを提案した。PS-PArブロック共重合体のPAr鎖を反応基として利用し、複数のエポキシリングプラスチック(EP)プレートの物性改善を試みた。この結果、本ブロック共重合体を少量添加することにより、これらの系の高次構造制御を微細化して物性を改善できることが実証され、産業応用ポテンシャルを有する新規高機能ポリマープレート材料を複数提案した。

### <第1部 PS-PArブロック共重合体の高次構造コントロールによる物性制御研究>

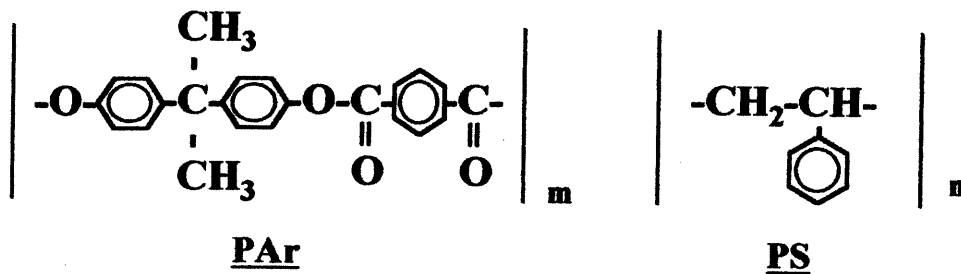
精密光学部品での要求特性(透明かつ低複屈折)に対応するため、図1-1に示すポリスチレン(PS)-ポリアリレート(PAr)ブロック共重合体を設計した。PS(付加重合ポリマー)とPAr(縮重合ポリマー)とは重合機構が異なるため、PSとPArとをブロック共重合化する一般手法は確立していなかった。第2章では、以下の3ステップからなるPS-PArブロック共重合体の新規な合成法を確立し、PS-PArブロック共重合体を高反応率(HO-PS-Oの反応率>70%)で、安定して重合することに成功した。

Step 1 両末端カルボン酸ポリスチレン(HOOC-PS-COOH)の重合、

Step 2 カルボキシル基のフェノール基への変換(HO-PS-OH)、

Step 3 HO-PS-OH と PAr とのブロック共重合化反応。

さらに、本反応系では、Step 1 から Step 3 まで1ポット(中間生成物の単離なく)で PS-PAr ブロック共重合体を重合することも可能で、産業への高い応用ポテンシャルを有する。また、本反応設計コンセプトは、他の付加重合ポリマーと縮重合ポリマーとのブロック共重合化にも一般化できる。



**Fig. 1-1. Molecular design for PS-PAr block copolymer**

PS, PAr ともに透明で、各々側鎖と主鎖にフェニル基を有するため逆符号の配向複屈折を示す。従って PS と PAr とを複合化すると、透明でかつ双方の複屈折を相殺した低複屈折材料が期待できる。しかし、PS と PAr は非相溶なので、透明材料をうるためにはブロック体のように両セグメント間を化学的に結合し、相分離構造をミクロに制御することが必要である。

第3章では、PS-PAr ブロック共重合体の幾何学構造を考察した。付加重合ポリマーと縮重合ポリマーとからなるブロック共重合体では、重合過程が確率に支配されるため、種々の幾何学構造を有するブロック共重合体が生成していると予想される。しかしながら、これらのブロック共重合体を分別精製することは実験上不可能であるため、これらは物性の重要支配因子であるにも関わらず、十分に議論した研究例はなかった。本研究では重合動力学シミュレーションモデルを構築し、PS-PAr ブロック共重合体の幾何学構造を予想した。シミュレーションの結果、PS-PAr ブロック共重合体の PAr セグメントの鎖長は副反応で生成する純 PAr の鎖長にほぼ等しいこと、80wt% 以上がマルチタイプ のブロック共重合体であることが判明した。本結果に基づき、第4章で PS-PAr ブロック共重合体の幾何学構造とモルフォロジーおよび光学特性との相関を明確にした。

第4章では PS-PAr ブロック共重合体の高次構造と光学特性との関係を研究した。PS-PAr ブロック共重合体の透明性は分散相による散乱に支配され、分散相の粒径は PS-PAr ブロック共重合体の純度に依存することを見出した。一方、複屈折は PS/PAr 組成のみならず各々の鎖長、成形条件に依存した。本結果は、PS-PAr ブロック共重合体が相分離構造を形成するため、射出成形時に各セグメントが異なる応力、冷却履歴を受けている故と推論でき、複屈折を低減するためには成形条件に応じて PS/PAr 組成および各々の鎖長を最適化しなければならない

ことが判明した。以上の結果に基づき、重合条件設計によりブロック共重合体純度、セグメント長および組成比を最適域に制御し、透明かつ複屈折を低減した PS-PAr ブロック共重合体の重合に成功した。さらに、従来研究では、非相溶ポリマー系での複屈折挙動は実験的に殆ど検証されていなかったが、本研究によりその挙動が明確になった。

第5章では、PS-PAr ブロック共重合体のセグメント間の相溶性をコントロールして機械強度を制御する新規コンセプトを提案した。セグメント間の相溶性を改善する手法としてランダム共重合体の排斥効果コンセプトが応用され、アクリロニトリル(AN)を PS 鎖に導入した SAN-PAr ブロック共重合体を重合した。SAN/PAr 間の相溶性およびブロック共重合体の機械特性との相関解析の結果、セグメント間の相溶性の増加とともに機械特性が増加すること、相溶性が最大になる S/AN 組成近傍で、破壊メカニズムも脆性破壊から靱性破壊に変化することが実証された。さらに、DMA およびパコーレーションモデルの結果により本変化の理由を考察した結果、界面層体積率の増加によりマトリックスが PS 相(脆性相)から SAN と PAr(靱性相)の共連続相に変化したことに起因する可能性が高いことが判明した。ランダム共重合体の排斥効果コンセプトはブレンド系では数多くの応用例があったが、ブロック共重合体のセグメント間の相溶性制御に応用した例はなかった。本研究により本コンセプトがブロック体の物性改質に有効であることが示された。

## <第2部 PS-PAr ブロック共重合体の応用研究>

第6章では、PS-PAr ブロック共重合体をポリカーボネート(PC)の成形改質剤として応用した。PS-PAr ブロック共重合体とポリカーボネート(PC)とを熔融混練すると、PAr 鎖/PC 間の In-situ でのエステル交換反応が進行し、PS 分子と PC 分子とが化学的に結合した。この結果、PS 分散相径を完全に可視光波長以下に制御でき、PC と同レベルの透明性を発現した。さらに PS 相により熔融粘度および100℃近傍でのヤング率を低減できた。この結果、PS-PAr ブロック共重合体/PC ブレンドは、PC よりも低い熔融・金型温度で射出成形しても低残留複屈折と精密なグルーブ転写が達成できた。本ブレンド系は、より厳密な複屈折制御と加工精度が要求される高記録密度光ディスク基板への応用ポテンシャルを有する。

第7章では、PS-PAr ブロック共重合体を HIPS(High Impact Polystyrene)/PC ブレンドの相溶化剤として応用し、上述の In-situ 反応により有効に当該ブレンドの相溶化剤機能を発現することを実証した。当該ブレンドは流れ方向と垂直断面とで異方的なストリング状の相を形成した。流れ方向にはアスペクト比 36 以上の高度に伸長した相を形成したのに対し、垂直断面では規則正しい共連続相を形成した。当該ブレンドの引張特性を解析した結果、各々の相の並列モデルで説明できることを見出した。一方、衝撃特性は、ストリング状相のサイズに依存し、1 μm 以下に制御したときに PC と同等以上の衝撃強度を達成した。ストリング状相のサイズは、添加する PS-PAr ブロック共重合体の重量比、せん断応力、HIPS 内のゴム粒径により制御でき、PC

と同等以上の衝撃強度を得るための制御条件を見出した（重量比: 3-5wt%, せん断応力: 675/s, コム粒径 $<1\mu\text{m}$ ）。

第 8 章では、SAN-PAr ブロック共重合体をポリマー (PA-6)/ABS (Acrylonitril-Butadiene-Styrene 共重合体) の相溶化剤として応用し、有効に相溶化剤機能を発現することを実証した。3-5wt%の SAN-PAr ブロック共重合体を添加することにより、分散 ABS 相径を  $1\mu\text{m}$  以下のに制御できた。この結果、PA-6/ABS ブレンドの耐衝撃強度は 4 倍以上に増加した。溶媒抽出および低分子とのゲル実験の結果、SAN-PAr ブロック共重合体の PAr 鎖が PA-6 の末端  $\text{NH}_2$  基と混練中に In-situ で交換反応し、SAN-PAr/PA-6 共重合体が生成することが判明した。本結果より、SAN-PAr ブロック共重合体は、SAN 鎖、PAr/PA-6 鎖（元来 PA-6 と PAr とは非相溶であるが）を各々 ABS の SAN マトリックス相および PA-6 相のアンカーとして機能して、PA-6/ABS ブレンドを相溶化していると推定される。

以上、本研究はポリスチレン-ポリエステルブロック共重合体の機能設計から応用研究に至る包括的研究である。本研究を通じて、重合形態の異なるポリマー間の新規な共重合化手法、重合動力学モデルによるブロック共重合体の構造予想、不均一ポリマー系での光学挙動の明確化、セグメント間の相溶性コントロールによるブロック共重合体の物性制御、さらにブロック共重合体の一つのセグメントを反応基として応用する新規なリアクティブロセンシングなどの新規コンセプトを提案した。さらに、本新規コンセプトに基づき、透明で光学異方性の小さく、かつ機械特性に優れた PS-PAr ブロック共重合体や新規高性能ポリマーブレンドが複数開発した。これらの結果は、多成分高分子をはじめとした高分子材料の物性発見メカニズムの解明や新規材料開発研究に応用展開できるものと期待できる。