

## 審査の結果の要旨

論文提出者氏名 大石浩

本論文は、ポリスチレン-ポリアリレートブロック共重体の機能設計から、重合手法の確立、高次構造コントロールによる物性制御、応用研究に至る包括研究に関して報告している。

本論文は9章よりなる。

第1章は緒言であり、多成分高分子の重要性、その中でもブロック共重体の機能面での優位性が述べられ、「ポリスチレン(PS)とポリアリレート(PAr)とをブロック共重合化することにより、透明で光学異方性の小さいポリマーを開発する、さらに本ブロック共重体を非相溶な多成分高分子の反応型相溶化剤に応用し、新規な高性能高分子材料を提示する」という本研究の目的と、全体の構成が述べられている。

第2章では、3ステップからなるPSとPArとの新規なブロック共重合化手法が提案されている。従来のPS-PArブロック共重合化手法では、重合素過程での中間生成物が不安定であり、純度の高いブロック共重体を得る事が困難であった。本重合化では中間生成物が非常に安定であり、かつ比較的マイルドな条件下で重合できる。この結果、中間生成物を単離精製することなくリポットでも純度の高いブロック共重体を重合でき、産業応用にも高いポテンシャルを有する。さらに本法は付加重合型と縮重合型ポリマーからなる他のブロック共重体の重合にも応用展開できる。

第3章では、第2章で重合したブロック共重体の幾何学構造(タイプ、セグメント長、純度)を考察している。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体を分別精製することは実験上不可能であるため、十分に議論した研究例はなかった。本章では、重合動力学シミュレーションモデルを構築し、シミュレーション結果によりPS-PArブロック共重体の幾何学構造を予想している。さらに、本結果に基づき、PS-PArブロック共重体の幾何学構造と光学特性の相関を第4章で考察している。

第4章では、PS-PArブロック共重体の高次構造と光学特性との相関を研究し、透明で光学異方性の低いPS-PArブロック共重体の重合条件を設計している。PS-PArブロック共重体の透明性は分散ドメインによる散乱に支配されること、分散ドメインの粒径はブロック共重体の純度に依存することを見出した。さらにPS-PArブロック共重体の複屈折挙動を解析し、PS-PArブロック共重体のような相分離系では、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こと、この結果、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を見出した。本結果に基づき、当該研究系に対応した鎖長および組成の最適化し、かつ高純度を達成できる重合条件を設計し、透明かつ光学異方性の低いPS-PArブロック共重体の重合することに成功している。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、本研究によりこの挙動が明確になった。

第5章ではPS-PArブロック共重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が提案されている。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体の排斥効果コ

セプトが応用され、アクリロニリル(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を実証した。さらに、著者はこの理由を考察し、相溶性の増加によるマトリクスの変化 (PS 相(脆性相)から SAN と PAr(靱性相)の共連続相に変化) に起因する可能性が高いことを示した。

第 6-8 章では、PS-PAr ブロック共重合体の PAr 鎖を反応基として応用する新規リアクティブブレンディング概念による応用研究が記述されている。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)の成形改質剤に応用している。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 でのイソ交換反応が進行し、PS 分子と PC 分子とが化学的に結合する。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。PS-PAr ブロック共重合体/PC ブレンドの射出成形特性を解析し、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ることを見出した。

第 7 章では、HIPS(High Impact Polystyrene)/PC ブレンドの相溶化剤に応用している。上述の In-situ 反応により、PS-PAr ブロック共重合体が当該ブレンドの相溶化剤として有効であることを実証した。さらに、当該ブレンドの高次構造を解析し、流れ方向に強く配向したストリング状相を形成していること、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ることを示した。次に機械特性との相関を解析し、引張特性はストリング状相のサイズに依存せず、相の並列レベルで挙動を説明できることを示した。一方、衝撃特性はストリング状相のサイズに依存することを見出し、上記条件の最適化により PC と同等以上の衝撃強度を達成した。

第 8 章では、ポリアリド (PA-6)/ABS (Acrylonitril-Butadiene-Styrene 共重合体) の相溶化剤として応用し、少量の添加で当該ブレンドの衝撃特性を大幅に増加できることを実証した。さらに本ブロック共重合体による当該ブレンドの相溶化メカニズムをモデル実験により解明した。

第 9 章は本論文の結言であり、本研究で得られた新規コンセプトと新規高機能ポリマーを総括し、今後の応用展開についての展望が述べられている。

以上を要するに、本研究ではポリスチレン-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物性制御法、さらにブロック共重合体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ブレンディングなどの新規コンセプトが提案されている。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されている。これらの業績は、多成分高分子をはじめとした高分子材料の物性発現メカニズムの解明や新規材料開発研究に貢献でき、物理工学、高分子工学に寄与することが大きいものと評価できる。

よって、本論文は博士 (工学) の学位請求論文として合格と認められる。