

Title	STUDIES ON STRUCTURE-PROPERTY RELATIONSHIPS FOR BLOCK AND ALTERNATING COPOLYMERS( Abstract_要旨 )
Author(s)	NIshioka, Akinori
Citation	Kyoto University (京都大学)
Issue Date	1972-03-23
URL	<a href="http://hdl.handle.net/2433/213877">http://hdl.handle.net/2433/213877</a>
Right	
Type	Thesis or Dissertation
Textversion	none

氏名	西岡明德 にし おか あき のり
学位の種類	工学博士
学位記番号	論工博第497号
学位授与の日付	昭和47年3月23日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
学位論文題目	<b>STUDIES ON STRUCTURE-PROPERTY RELATIONSHIPS FOR BLOCK AND ALTERNATING COPOLYMERS</b> (ブロックおよび交互共重合体の構造と物性の関連性に関する研究)
論文調査委員	(主査) 教授 古川淳二 教授 河合弘廸 教授 小野木重治

### 論文内容の要旨

この論文は前編でスチレン—ブタジエンブロックコポリマーを、後編でアクリロニトリル—ブタジエン交互コポリマーを取り扱っている。この両者は互いに対照的な構造をもつポリマーでその構造と性質との関係をこの論文は明らかにしようとしている。

まず前編でブロックコポリマーについて述べている。第1章ではスチレン(S)—ブタジエン(B)ブロックコポリマーの不均一領域の生成とコポリマーの性質について研究している。いわゆるリビング法でSBS型およびSBSBS型ブロックコポリマーをつくりスチレンが50%より少ないときはポリブタジエンが連続相、ポリスチレンが分散相になっているが、スチレンが50%を越すと逆にポリスチレンが連続相になる。しかし、この連続相は伸長により破壊される。また、溶液より試料をつくる際の溶媒にも関係し、テトラヒドロフラン>トルエン>シクロヘキサン>ヘプタンの順に連続相をつくりやすい。抗張力はブロックコポリマーの両端のスチレンブロックの長さとともに大きくなり、伸びはブタジエン部分の長さとともに増大する。

第2章はメタクリロニトリル—ブタジエンブロックコポリマーに関する研究である。このときもポリメタクリロニトリルの不均一領域(ドメイン)ができるが、分散相の大きさはポリスチレンのときより大きい。動的弾性率と $\tan \delta$ の測定より2つの相のガラス転移点が認められ、それぞれ $-80^{\circ}\text{C}$ と $130^{\circ}\text{C}$ であった。

第3章ではSBSおよびSBSBSブロックコポリマーの切断時の性質について述べている。破壊伸びは温度とともに一般に変化し、それぞれ固有の温度で極大を示すが、それが両端のポリスチレンブロックの大きさとともに上昇することを認めた。破壊伸びは逆に中央のポリブタジエンブロックの長さとともに上昇する。この伸長曲線はいわゆるムーニイ・リブリン曲線となるが、その式の第一項の係数はゼロ、第二項の係数が大きいことが特徴的である。すなわち橋かけはむしろ化学的のものではなく、物理的のものと考えられる。

第4章はブロックコポリマーの応力複屈折の研究である。SB, SBS および SBSBS 型ブロックコポリマーのいずれも最初に複屈折を伴わない変形, すなわち光学的クリープを示し, スチレンブロックの連続相の変形が起る。ついで変形—複屈折比例部分を通り, 最後に複屈折が飽和する部分を通る。これらのブロックコポリマーは加硫してもこれらの物理的加硫現象を示すが温度を上げるとその効果は消える。

第5章はポリイソプレンにポリエチレンをブレンドした系の研究であって, これを特に過酸化物で加硫するとポリエチレンがポリイソプレンと化学的に結合する。このとき, ブロックコポリマーと同様に光学的クリープ現象が見られた。すなわちブロックコポリマーのモデルをブレンドからつくり出すことができた。

つぎに後編ではコポリマーの研究を取り上げている。

第1章ではブタジエン—アクリロニトリル交互コポリマーのガラス転移温度の研究であって, これを調べるため乳化重合でつくられた低交互度のポリマーと塩化バナジウム触媒によりつくられた高交互度のポリマー10種以上をつくった。結局ポリアクリロニトリル, ポリブタジエン, 交互コポリマーの3つの連鎖より成るとして各転移点をそれぞれ  $100^{\circ}$ ,  $-80^{\circ}$  および  $-25^{\circ}\text{C}$  として各連鎖分率をかけた平均値が実験値と適合することを認めた。

第2章では交互コポリマーの機械的性質について述べている。まず, 動的粘弾性であるが, 未加硫物ではランダムコポリマーと本質的には変わらず, 加硫物でもガラス転移点の交互性による低下分だけシフトさせれば交互コポリマーとランダムコポリマーは一致する。すなわち, アクリロニトリル含量50%の交互コポリマーは40%のランダムコポリマーに匹敵することがわかった。

しかし, 切断時の伸び, および強度は交互度の上昇とともに著しく上昇することがわかった。切断時の伸びはある温度で極大に達するが, その温度は交互度の上昇とともに著しく増大し78%交互度のポリマーの  $25^{\circ}\text{C}$  に対して94%交互度では  $70^{\circ}\text{C}$  くらいになる。このことは交互コポリマーの特長は著しく高い強度・伸びおよび耐熱性の合成ゴムを与える点にあることを示している。

### 論文審査の結果の要旨

旧来の共重合体はいわゆるランダムコポリマーであったが近年新しいタイプのものでブロックコポリマーと交互コポリマーが出現してきた。殊に後者のブタジエンアクリロニトリル交互コポリマーは, わが国で始めてつくられた合成ゴムでその性質の詳細な研究は著者により始めて行なわれたものである。

ブロックコポリマーもスチレンとブタジエンの SBS 型のもものが Shell 社で製造販売され, それが熱可塑性でしかも常温では弾性体となる加工容易な合成ゴムとなるため最近のトピックになっている。著者はブロックの大きさとポリマーの性質との関係を明らかにした。すなわち抗張力は SBS 型および SBSBS 型ポリマーでは両端の S-ブロックの長さが大きくなるとともに増し, 伸びはブタジエン部分の長さとともに増大する。伸びが極大値を示す温度の高いほど抗張力が高い合成ゴムになるといわれるが, SBS, SBSBS 型ブロックポリマーでも両端のスチレンブロックが大きくなるとともにその温度が高くなっている。荷重—伸長率曲線を調べたところ, ヒステシスがあり, 応力複屈折の研究からともいわれる光学的クリープを示してスチレンの連続相の変形が初期弾性に関係していることがわかる。

つぎにブロックコポリマーのモデルとしてポリエチレンとポリイソプレンのブレンドをつくったが, こ

れを過酸化物で加硫し、両ポリマーの共加硫を起こさせると、ブロックコポリマーと同じように光学的ク  
リーブを示すことを実証した。

この SBS 型ブロックコポリマーは溶液からフィルムをつくるときにいわゆる不均一領域（ドメイン）  
をつくるが、スチレンの含量に応じてスチレン連続相，スチレン分散相へ変化してゆく。このスチレン連  
続相は用いた溶剤にも関係し溶解性の大きいテトラヒドロフランは連続相をつくりやすいことを電子顕微  
鏡による研究で示している。

メタクリロニトリル—ブタジエンブロックコポリマーもつくったが、このときはポリメタクリロニトリ  
ルが分散相になるときかなり粗い分散相になること、動的粘弾性の研究よりそれぞれの相に相当する2つ  
のガラス転移点を明瞭に認めている。

つぎにブタジエンとアクリロニトリルの交互コポリマーの研究にて交互度 78% から 95% まで種々の交  
互度のコポリマーをつくりその性質を調べた。交互コポリマーのガラス転移点は 12°C くらい低くなり  
-25°C になる。動的弾性率は交互コポリマーではガラス転移点の低下分だけシフトすると低交互度のもの  
と本質的に変わらず、これはアクリロニトリルを40%にした低交互度コポリマーに匹敵するだけであ  
る。しかし、切断時の抗張力および伸びは 1.5~2倍になることを見出した。または切断時の性能を示す極  
大伸びを示す温度が高くなる。低交互度の場合の 25°C に対し高交互度の場合は 70°C くらいにもなり  
天然ゴムのように伸長時配向結晶化しやすいゴムに共通な性能をもつことを明らかにした。

以上要するに本論文はブロックコポリマーの性質をブロックの大きさに関係づけて明らかにし、またブ  
タジエン—アクリロニトリル交互コポリマーについてはその詳細な性能を初めて明らかにしたもので、学  
術上、工業上貢献するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。