

氏 名	きの した ひろ し 木 下 宏 司
学位(専攻分野)	博 士 (学 術)
学 位 記 番 号	博 甲 第 27 号
学位授与の日付	平成 5 年 3 月 25 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	工芸科学研究科機能科学専攻
学 位 論 文 題 目	高分子アゾ開始剤を用いたラジカルブロック共重合体合成法による 高分子の機能化
審 査 委 員	(主査) 教 授 荒 木 長 男 教 授 榊 原 保 正 教 授 田 中 信 男

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、高度な性能と新しい機能をもった高分子材料の工業的合成法としても利用可能なラジカルブロック共重合体の合成法開発の研究結果をまとめたものである。構造の明確なブロック共重合体の合成法として知られているリビングアニオン重合法は工業的には不適當であり、低コストのラジカル重合法を用いてのセミファインな高分子設計が重要である。ラジカル重合法によれば、活性基を有するモノマーに対しても広く適用できる点も利点である。

本論文では、弾力性があり軟質で親水性のポリウレタンセグメントと、硬質で親油性のビニルポリマーセグメントとの性質を合わせ持ち、かつ、相分離を起こさないフィルム材料開発に対して、ポリウレタン型高分子アゾ開始剤を用いてビニルモノマーのラジカルブロック共重合を研究している。

第一章において先ず高分子アゾ開始剤によるラジカルブロック共重合の現在までの研究を要説し、本研究の意義と位置づけを述べている。

第二章においては、本研究で用いた高分子アゾ開始剤の合成とキャラクタリゼーションの研究結果を述べている。この高分子アゾ開始剤は、アゾ基を持つジアルコールと低分子ジオールとジイソシアナートとを低温で三元重付加させて高収率で合成したアゾ基を持つポリウレタンである。ここで低分子ジオールを用いることにより、生成高分子アゾ開始剤の分子量と分子量分布を調節できることを明らかにした。また、この段階でのアゾ基の分解消失は、低温での反応により、ほとんど起こさせないことに成功した。得られた高分子アゾ開始剤中のポリウレタンセグメントの分子量は2,000~6,000の範囲に調節でき、重付加反応としては分子量分布が狭い。このポリウレタン中のアゾ基は加熱により容易に分解してビニルモノマーの重合開始剤として働くことを明らかにした。生成物は高収率であり、ポリウレタンとビニルポリマーとのブロック共重合体と考えてよいと推論した。

第三章においては、本研究で初めて本格的に合成に成功したポリウレタンとビニルポリマーとのブロック共重合体の合成反応と、生成物のキャラクタリゼーションとをより詳細に研究した結果を述べている。第二章で合成した高分子アゾ開始剤を用いてアクリル系モノマーの重合を行い、それぞれ対応するブロック共重合体が見られていることを、可能なかぎりの実験手法を駆使して証明している。さらに、生成コポリマーのフィルム物性が各ホモポリマーのブレンド品では見られない安定な透明性を有し、目的に合ったものであることを明らかにした。また、このコポリマーが、ポリウレタンなどの第二のポリマーに対する良好な相溶化剤としても有用なことを見出した。

第四章においては、解析しやすい化学構造をもつモデル分子系を合成し、ブロック共重合体の精製を行っ

たのち、その構造と物性との相関性について研究した結果を述べている。このモデル系のブロック共重合体中のポリウレタン及びビニルポリマー（ポリスチレン）セグメントの分子量分布がともに予想よりも狭く、均一構成体であることを示した。このようにブロックコポリマーの詳細なキャラクタリゼーションを行った研究はこの分野では例を見ない。高分子アゾ開始剤のラジカル重合開始能力は対応する低分子アゾ開始剤のそれに匹敵している。

第五章においては、第四章でビニルポリマーセグメントのキャラクタリゼーションの際に用いたウレタン結合切断法が、両末端または片末端に水酸基を有するテレケリックポリスチレンの従来法よりも純度のよい合成法として利用できることを述べている。従来は、この種のテレケリックポリスチレン中には水酸基をもたないポリスチレンが約40%以上含まれていることがむしろ当然とされていた。

なお、第二、三章に記載された研究成果は工業規模（数トンベース）の実用に供されており、特にブロック共重合体は建築外装用や自動車のプラスチック部品用の塗料用樹脂としての性能が高く評価されている。

論文審査の結果の要旨

木下宏司君の研究業績の第一は、ポリウレタン型高分子アゾ開始剤を用いる新しい工業的ラジカルブロック共重合法によってポリウレタンとビニルポリマーとから成る新規機能的高分子材料の設計に成功したことに、第二には高分子アゾ開始剤及びブロック共重合体の丁寧なキャラクタリゼーションを達成したことにある。ここで、ポリウレタン型高分子アゾ開始剤の合成にあたり、アゾアルコールと低分子ジオールとを用いて反応制御して高分子アゾ開始剤中のポリウレタンセグメントの分子量と分子量分布を制御することに成功したことが、得られたブロック共重合体の構造及び物性の制御につながったといえる。

本研究は、必要な学理をよく理解した上で、論理の通った実験計画を立て、各局面に最適な実験手法を用いて効果的に作業仮説を逐一実証し、その積重ねにより得られた。つまり、基礎科学的アプローチによって工業規模の生産にまで漕ぎ着けた。高分子アゾ開始剤を用いるブロック共重合体合成法は、その応用範囲の広さと低コストのゆえに、工業的合成法の可能性の一つとして指摘されていたが、木下君が初めてこれを実証し、性能の良い実際の塗料用樹脂の製造に利用するに至った。

本論文において開発されたいくつかの実験手法は、さまざまなタイプの高分子アゾ開始剤を用いるブロック共重合体の合成段階とコポリマーキャラクタリゼーションとのスタンダードな実験方法として、今後の研究の指針となろう。また、本研究で行ったキャラクタリゼーションに用いたブロックコポリマーの化学的分解法から派生した、純度の優れたテレケリックポリマー合成法の発見も、今後高分子業界に貢献する重要なものである。

本論文に関わる公表筆頭著者学術論文数は4編（高分子の権威ある外国誌に3編、国内高分子学会誌に1編）である。なお、第一章は高分子加工誌に総説として掲載されている。