

氏 名	たか はし ひろ し 高 橋 啓 司
学位(専攻分野)	博 士 (学 術)
学 位 記 番 号	博 甲 第 104 号
学位授与の日付	平成 8 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	Studies on Structure Characterization and Crystallization Behavior of End-Linked Poly(tetrahydrofuran) Networks
審 査 委 員	(主査) 教 授 野 村 春 治 教 授 梶 原 莞 爾 教 授 功 刀 滋 助教授 柴 山 充 弘

論 文 内 容 の 要 旨

両末端に官能基を有し、かつ単分散に近いプレポリマーと多官能性架橋剤とを反応させて調製した末端架橋型ポリマーネットワークは、直鎖状高分子にランダムに架橋を導入したネットワークに比べて網目中の欠陥（ぶらさがり鎖、ループなど）が比較的少なく、また、架橋点間分子量が均一であるため、ポリマーネットワークの構造と物性との相関についての研究に有効である。本申請論文では、この末端架橋により調製されたネットワークを用いて、架橋高分子の結晶化ならびにゲルの微視的構造について検討し、架橋高分子の構造と結晶化挙動の分子論的解析を行った研究であり、緒言ならびに結語を除き、以下のよう、5章より成っている。

第一章では、リビングカチオン重合による両末端に官能アリル基を持つポリテトラヒドロフラン(PTHF)の合成およびキャラクタリゼーションについて述べている。リビング重合によって得られたプレポリマーのキャラクタリゼーションは、数平均分子量を蒸気圧浸透圧法、分子量分布をゲル浸透クロマトグラフィー、一分子あたりのアリル基の平均官能基数の定量を化学滴定および¹H-NMR測定によって行った結果、二官能性に近く、分子量分布の狭い($M_w/M_n < 1.2$)プレポリマーが合成されていることが証明された。次いで、得られたアリル末端PTHFに、SH末端基を持つ四官能性架橋剤を化学量論比で反応させて末端架橋型ネットワークを調製した。このネットワークフィルムについて、偏光赤外分光法による延伸に対する分子配向の評価、引っ張り試験およびDSC測定を行った結果、架橋構造を有する状態でも、試料を室温で放置することによって結晶化が進行することが認められた。

第二章では、第一章で得られた末端架橋型PTHFネットワークの結晶化速度を力学試験、赤外分光法(IR)およびDSC測定により追跡した結果について述べている。測定に要する時間は、結晶化に要する時間に比べて十分に短いため、測定中の結晶化は無視し得る。20°Cに於ける結晶化平衡は、ネットワーク試料では数日を要したが、プレポリマーでは30分程度で終了することから、架橋の導入により結晶化速度は著しく低下することが認められた。IRおよびDSC測定による結晶化速度解析より、Avrami指数は、各々、2.2ならびに2.4となり、2つの方法から得られた指数はほぼ一致した。また、プレポリマーと比較して、ネットワーク試料では融点および結晶融解熱量が大きく低下し、架橋の導入により結晶化速度同様に、結晶性が大きく阻害されていることが示された。また、架橋点間の分子鎖長が短いにもかかわらず、ネットワーク試料中に球晶構造が存在していることが偏光顕微鏡観察および小角光散乱測定から確認された。

第三章では、架橋高分子の等温結晶化に於ける架橋密度依存性について述べている。等温結晶化挙動の

追跡には DSC ならびに小角 X 線散乱 (SAXS) 測定、および偏光顕微鏡観察を用いた。DSC および SAXS 測定の結果から、結晶化速度は架橋密度に非常に敏感であり、架橋密度の増加に伴い結晶化速度は大きく低下することが分かった。架橋密度の異なる試料について平衡融点の測定を行ったところ、架橋密度の増加に伴って平衡融点は大きく低下した。この平衡融点の架橋密度依存性が PTHF ネットワークの等温結晶化速度の低下に大きく関係していると考えられる。偏光顕微鏡観察から存在が確認されている球晶半径の成長は時間に比例し、結晶成長が界面律速であり、また、不均一核生成であることも証明されている。不均一核生成、界面律速、三次元成長（球晶）の場合、Avrami 指数は 3 と予想されるが、SAXS プロファイルの時間変化から評価した Avrami 指数は 2-2.5 であった。これは、架橋の存在のために結晶化初期には、疎な球晶形成によることが示されている。

第四章では、重水素化トルエンで膨潤させた末端架橋型 PTHF ネットワークゲル中の微視的構造を小角中性子散乱 (SANS) 測定により解析した結果について述べている。得られた SANS プロファイルを、溶液状ゆらぎと、ゲル中に凍結されたドメインによる固体状ゆらぎとの 2 つの成分の寄与として解析した。固体状ゆらぎの特性長は、溶液状ゆらぎの相関長に比べて、約 1 桁大きい結果を得ている。平衡膨潤時のポリマー体積分率、架橋点間の重合度、およびゲル中の溶液状ゆらぎの相関長は、準希薄溶液の重なり濃度に関するスケーリング則に良く一致する結果が得られた。また、凍結されたドメインの特性長も架橋点間の重合度によってスケールされる結果が得られ、ゲル中の凍結されたドメインはフラクタル的な性質を持つことが証明されている。

第五章では、架橋剤とプレポリマーの末端官能基数のモル比 r を変えて調製したネットワークの平衡膨潤度および SANS 測定について述べている。平衡膨潤時のポリマー体積分率は架橋剤の増加とともに初めは増大（すなわち、膨潤度は低下）するが、さらに架橋剤を加えると、ポリマー体積分率は低下した。これは架橋剤が過剰に存在すると、三官能性架橋点や鎖延長（2 官能性架橋点）などの構造欠陥が多く生成することに起因している。また、平衡膨潤時のポリマー体積分率の最大値を与える r の値は、プレポリマーの分子量の増加に伴って直線的に増加した。これは、プレポリマーの分子量が大きくなるにつれて系の末端基の濃度が減少し、かつ、分子鎖も長くなることから分子鎖の運動性が低下し、プレポリマーと架橋剤の反応が起こりにくいことを示している。SANS プロファイルの解析から得られる微視的構造パラメーターにも r 依存性が見られ、平衡膨潤時のポリマー体積分率とゲル中の微視的構造パラメーターとの関係は化学量論比 ($r=1$) ネットワークと同様のスケーリング則で表される事が示された。

論文審査の結果の要旨

申請論文は、単分散に近いプレポリマーの末端架橋によって架橋点間分子量が均一なポリマーネットワークを調製し、それら架橋高分子系の結晶化挙動ならびにゲルの微視的構造について分子論的に解析した学術的に価値ある論文である。特に、詳細にキャラクター化されたプレポリマーから調製したポリマーネットワークを解析することによって、①プレポリマーと比較して、ネットワーク試料では融点および結晶融解熱量が大きく低下し、架橋の導入により結晶化速度同様に、結晶性が大きく阻害されている ②架橋点間の分子鎖長が短いにもかかわらず、ネットワーク試料中に球晶構造が存在している ③球晶の成長は界面律速であり、また、不均一核生成である ④平衡膨潤時のポリマー体積分率、架橋点間の重合度、およびゲル中の溶液状ゆらぎの相関長は、準希薄溶液の重なり濃度に関するスケーリング則に良く一致する ⑤凍結されたドメインの特性長も架橋点間の重合度によってスケールされる ⑥ゲル中の凍結されたドメインはフラクタル的な性質を持つ 等のポリマーネットワークの結晶化挙動ならびに膨潤ゲルの微視的不均一性の架橋点間分子量依存性に関する学術的に重要な知見を得ている。

本申請論文の内容は、下記の 5 つの報文として学術雑誌に公表されている。

- (1) 高橋啓司、他、高分子論文集、Vol. 49, 907-914 (1992)

- (2) 柴山充弘、他、Polymer, Vol. 35, 2944-2951 (1994)
- (3) 高橋啓司、他、Macromolecules, Vol. 28, 5547-5553 (1995)
- (4) 柴山充弘、他、Macromolecules, Vol. 28, 6860-6864 (1995)
- (5) 高橋啓司、他、Macromolecules, Vol. 28, 8824-8828 (1995)