

氏 名	河原崎 勇
学 位 の 種 類	博士（工学）
学 位 記 番 号	博第1189号
学位授与の日付	2021年3月31日
学位授与の条件	学位規則第4条第1項該当 課程博士
学 位 論 文 題 目	光架橋を用いた機能性高分子材料の創製と物性評価 (Creation and properties of functional polymer materials utilizing photo cross-linking)

論文審査委員	主 査	教授	高須 昭則
		准教授	山本 勝宏
		准教授	信川 省吾
		准教授	三輪 洋平
			(岐阜大学)

論文内容の要旨

本論文は光架橋を用いた新規機能性高分子材料を創製し、光架橋前後の高分子の物性（熱的性質や力学的性質など）や構造を評価することで光架橋の効果を追究した結果についてまとめたものである。各章は以下のように要約される。

第1章では、電気泳動堆積（EPD）法を用いて高分子塗料を金属基板にコーティングし、光架橋によるコーティング膜の剥離強度の向上を試みた。EPD法に用いられる塗料成分はイオン性ポリマーに限られていたが、当研究室では主鎖中にスルホン基を有するポリエステルスルホンが非イオン性であるにも関わらず、EPD法によりコーティング膜を形成させることに成功した。本研究では、主鎖に光架橋性基（二重結合）を有する非イオン性のポリエステルスルホンを非環状ジエンメタセシス（ADMET）重合とオキシソニ酸化により合成した。得られた試料をEPD法により金属基板にコーティングし、そのコーティング膜に対してUV光を照射することで光架橋を施した。クロスカット試験によりコーティング膜の剥離強度を評価した結果、光架橋により膜の剥離強度が向上していることを見出した。

第2章では、光架橋を用いてブロック共重合体から形成されるミクロ相分離構造の熱安定性の向上を試みた。互いに非相溶なブロック共重合体は自己組織化により様々なミクロ相分離構造が形成される。これまでに、配位結合性架橋や熱架橋などの方法により片プロ

ック成分を架橋することでマイクロ相分離構造の熱安定性を向上させることに成功しているが、架橋前後でモルホロジーが変化してしまっていることが問題となっていた。それに対し、光架橋は架橋剤が不要でかつ室温下で架橋が進行可能であるため、架橋前のモルホロジーを保持しながらの架橋の進行が期待できる。そこで、A 鎖の側鎖に光架橋性基を有する ABA トリブロック共重合体を合成し、小角 X 線散乱 (SAXS) 測定を用いてモルホロジーを調査した。その結果、架橋前のモルホロジーを保持した状態で光架橋が進行していることを確認できた。また、光架橋によりマイクロ相分離構造の熱安定性を大幅に向上させることに成功した。

第 3 章では、ABA トリブロック共重合体から形成されるエラストマーにおいて、ガラス状 A ドメイン内の光架橋が物性に与える純粋な影響を調査した。A 鎖に室温でガラス状態の高分子鎖と B 鎖に熔融状態の高分子鎖からなる ABA トリブロック共重合体はエラストマーとして利用されている。光架橋は架橋前のモルホロジーを保持した状態で架橋を進行させることができるため、架橋前後の物性の変化において架橋の効果のみを純粋に評価することが可能である。A 鎖に光架橋性基を有する ABA トリブロック共重合体を調製し、示差走査熱量 (DSC) 測定と動的粘弾性 (DMA) 測定により架橋前後の熱的性質を調査した結果、興味深いことにガラス状 A ドメインの光架橋が熔融 B 鎖のガラス転移挙動に影響を与えていることがわかった。その要因は、両鎖が共存している界面の混合相中の熔融 B 鎖のセグメントの運動性が A 鎖間の光架橋により変化したためであることを見出した。

第 4 章では、ABA トリブロック型エラストマーにおいて B 鎖間を局所的に光架橋することで物性の向上を試みた。これまでに、B 鎖に架橋性基を有する ABA トリブロック共重合体を用いて、B 鎖間を架橋することで強度の向上と残留ひずみを低減させることに成功している。しかし、それと同時に B 鎖の架橋点間分子量が減少するため、伸びが大幅に減少してしまっている。本研究では、ABA トリブロック共重合体に対して、複数の光架橋性基を有するマクロ架橋剤を添加することで B 鎖間を局所的に光架橋した。架橋前後の引張試験の結果を比較すると、架橋後の試料の伸びはほぼ減少しておらず、最大応力は大きく向上していた。また、残留ひずみにおいても架橋後の試料の方が小さい値を示した。したがって、B 鎖間を局所的に光架橋することでエラストマーの力学的性質を向上させることに成功した。

以上のことから、これらの結果は光架橋が様々な物性を向上させる上で有効な手段であることを示しており、光架橋を用いた機能性高分子材料の用途の拡張に貢献できることが期待される。

これらの得られた成果は、第 1 著者として 3 編の有審査論文としてまとめられている。よって、本論文は学位論文として十分価値あるものと認められる。

論文審査結果の要旨

本論文は光架橋を用いた新規機能性高分子材料を創製し、光架橋前後の高分子の物性（熱的性質や力学的性質など）や構造を評価することで光架橋の効果を追究した結果についてまとめたものである。各章は以下のように要約される。

第1章では、電気泳動堆積（EPD）法を用いて高分子塗料を金属基板にコーティングし、光架橋によるコーティング膜の剥離強度の向上を試みた。EPD法に用いられる塗料成分はイオン性ポリマーに限られていたが、当研究室では主鎖中にスルホン基を有するポリエステルスルホンが非イオン性であるにも関わらず、EPD法によりコーティング膜を形成させることに成功した。本研究では、主鎖に光架橋性基（二重結合）を有する非イオン性のポリエステルスルホンを非環状ジエンメタセシス（ADMET）重合とオキシソニ酸化により合成した。得られた試料をEPD法により金属基板にコーティングし、そのコーティング膜に対してUV光を照射することで光架橋を施した。クロスカット試験によりコーティング膜の剥離強度を評価した結果、光架橋により膜の剥離強度が向上していることを見出した。

第2章では、光架橋を用いてブロック共重合体から形成されるマイクロ相分離構造の熱安定性の向上を試みた。互いに非相溶なブロック共重合体は自己組織化により様々なマイクロ相分離構造が形成される。これまでに、配位結合性架橋や熱架橋などの方法により片ブロック成分を架橋することでマイクロ相分離構造の熱安定性を向上させることに成功しているが、架橋前後でモルホロジーが変化してしまっていることが問題となっていた。それに対し、光架橋は架橋剤が不要でかつ室温下で架橋が進行可能であるため、架橋前のモルホロジーを保持しながらの架橋の進行が期待できる。そこで、A鎖の側鎖に光架橋性基を有するABAトリブロック共重合体を合成し、小角X線散乱（SAXS）測定を用いてモルホロジーを調査した。その結果、架橋前のモルホロジーを保持した状態で光架橋が進行していることを確認できた。また、光架橋によりマイクロ相分離構造の熱安定性を大幅に向上させることに成功した。

第3章では、ABAトリブロック共重合体から形成されるエラストマーにおいて、ガラス状Aドメイン内の光架橋が物性に与える純粋な影響を調査した。A鎖に室温でガラス状態の高分子鎖とB鎖に熔融状態の高分子鎖からなるABAトリブロック共重合体はエラストマーとして利用されている。光架橋は架橋前のモルホロジーを保持した状態で架橋を進行させることができるため、架橋前後の物性の変化において架橋の効果のみを純粋に評価することが可能である。A鎖に光架橋性基を有するABAトリブロック共重合体を調製し、示差走査熱量（DSC）測定と動的粘弾性（DMA）測定により架橋前後の熱的性質を調査した結果、興味深いことにガラス状Aドメインの光架橋が熔融B鎖のガラス転移挙動に影響を与えていることがわかった。その要因は、両鎖が共存している界面の混合相中の熔融B鎖のセグメントの運動性がA鎖間の光架橋により変化したためであることを見出した。

第4章では、ABAトリブロック型エラストマーにおいてB鎖間を局所的に光架橋することで物性の向上を試みた。これまでに、B鎖に架橋性基を有するABAトリブロック共重合体を用いて、B鎖間を架橋することで強度の向上と残留ひずみを低減させることに成功している。しかし、それと同時にB鎖の架橋点間分子量が減少するため、伸びが大幅に減少してしまっている。本研究では、ABAトリブロック共重合体に対して、複数の光架橋性基を有するマクロ架橋剤を添加することでB鎖間を局所的に光架橋した。架橋前後の引張試験の結果を比較すると、架橋後の試料の伸びはほぼ減少しておらず、最大応力は大きく向上していた。また、残留ひずみにおいても架橋後の試料の方が小さい値を示した。したがって、B鎖間を局所的に光架橋することでエラストマーの力学的性質を向上させることに成功した。

以上のことから、これらの結果は光架橋が様々な物性を向上させる上で有効な手段であることを示しており、光架橋を用いた機能性高分子材料の用途の拡張に貢献できることが期待される。

これらの得られた成果は、第1著者として3編の有審査論文としてまとめられている。よって、本論文は学位論文として十分価値あるものと認められる。