

氏名	もり けい じ 森 啓 治
学位(専攻分野)	博士(工学)
学位記番号	論工博第3832号
学位授与の日付	平成17年3月23日
学位授与の要件	学位規則第4条第2項該当
学位論文題目	Studies of Order-Disorder Transition of Block Copolymers (ブロック共重合体の秩序—無秩序転移に関する研究)
論文調査委員	(主査) 教授 橋本竹治 教授 伊藤紳三郎 教授 糊谷信三

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、ブロック共重合体の秩序状態、すなわちマイクロ相分離構造が存在する状態と無秩序状態、すなわちマイクロ相分離構造が消滅した状態との間の秩序—無秩序転移と呼ばれる相転移現象に関して、ブロック共重合体の分子論的パラメータ、すなわち重合度、共重合組成、異種セグメント間の相互作用パラメータ $\chi$ との関係を解明する事を目的として、基礎的な知見を実験的に明らかにしたものである。本論文は、以下の8章より構成されている。

第1章は序章であり、ブロック共重合体のマイクロ相分離構造の発現機構、および秩序—無秩序転移に関する過去の研究に関しての総括を行い、本論文の目的、意義について述べている。

ブロック共重合体とは、少なくとも2種類以上の異種高分子の末端が共有結合で結ばれた高分子である。例えば、A-Bジブロック共重合体の場合、Aブロック鎖およびBブロック鎖の重合度をそれぞれ $N_A$ 、 $N_B$ とすると、その分子構造は、全重合度 $N=N_A+N_B$ 、組成 $f_A=N_A/(N_A+N_B)$ および異種セグメント間の相互作用パラメータ $\chi$ により特徴付けられる。A-Bジブロック共重合体を構成するAブロック鎖とBブロック鎖の間の斥力的相互作用が強い場合、それぞれ同種類のブロック鎖同士が凝集し、A相とB相に分かれて相分離構造を形成しようとするが、両ブロック鎖が共有結合で連結されているため、各相のサイズはブロック共重合体分子の拡がり程度に制限され、いわゆるマイクロ相分離構造が形成される(秩序状態)。一方、A、B両ブロック鎖間の斥力的な相互作用が弱くなると、両ブロック鎖は均一に混合し、マイクロ相分離構造は消滅する(無秩序状態)。Hashimotoらは、限られた分子量、組成を有するブロック共重合体を用いた実験研究により、これらのブロック共重合体の秩序状態および無秩序状態における濃度ゆらぎの特性波長 $D$ と温度 $T$ および濃度 $\phi_P$ との間にスケーリング則が成立することを既に示している。また彼らは、秩序—無秩序転移の臨界温度および臨界濃度と重合度との間にもスケーリング則が成立するが、実験結果と理論予測との間には重合度依存性について不一致が存在する事を明らかにしている。

本論文では、種々の分子量、組成のブロック共重合体について、Hashimotoらの見出したスケーリング則の一般性について研究し、再検討するとともに、秩序—無秩序転移近傍におけるブロック共重合体の小角X線散乱関数を詳細に研究し、 $\chi$ パラメータの $T$ 、 $\phi_P$ 、 $N$ 、 $f_A$ 依存性を明らかにすることを目的とした。

第2章では、ポリスチレン—ポリイソプレンジブロック共重合体バルク試料の無秩序状態における濃度ゆらぎを、小角X線散乱を用いて初めて実験的に測定し、この濃度ゆらぎが、乱雑位相近似により数式化したLeiblerの平均場理論によって説明できる事を見出した。

第3章では、ポリスチレン—ポリイソプレンジブロック共重合体バルクの無秩序状態における濃度ゆらぎに関して分子量分布の効果を検討し、より詳細な実験散乱曲線と理論散乱曲線との比較を可能にすることにより、さらに正確な $\chi$ の温度依存性の評価を行った。

第4章では、ジブロック共重合体の濃厚溶液について、溶媒および散乱コントラストに関し、光学的 $\Theta$ 条件および両成分高分子に対する非選択性溶媒条件という特定条件が共に満たされるならば、バルクにおける $\chi$ 、高分子鎖の回転半径およ

び散乱能を、それぞれ濃厚溶液における値に変換する事により、バルクの無秩序状態に関する Leibler の理論が濃厚溶液の無秩序状態にも適用できることを、実験および理論の両面から示した。

第5章では、ジブロック共重合体に対する小角散乱理論を、ブロック共重合体を含む高分子ブレンドに拡張し、それらの一般化された系についても、スピノーダル点がこの理論を用いて予測可能なことを示すとともに、実験による  $\chi$  パラメータの評価をも可能にした。

第6章では、分子量、組成の異なる一連のブロック共重合体を用いた系統的实验を行い、Leibler の理論に基づき相互作用パラメータ  $\chi$  を評価し、 $\chi$  が  $(\phi_p/T)N^{-1/2}F(f_A)$  に依存する事を見出し、 $\chi$  の共重合組成  $f_A$  依存性を与える関数  $F(f_A)$  を明らかにした。

第7章では、秩序状態と無秩序状態の各々における濃度ゆらぎの特性波長  $D$  の重合度  $N$ 、濃度  $\phi_p$ 、温度  $T$  に対する依存性ならびに秩序—無秩序転移温度の  $N$  および  $\phi_p$  に対する依存性を明らかにし、スケーリング則が一般的に成り立つことを証明した。更に第6章で得られた  $\chi$  の重合度依存性を考慮した結果、 $D$  について、無秩序状態では、 $D \sim N^{1/2}(\chi N)^0$  または  $D \sim N^{1/2}(\phi_p/T)^0$ 、秩序状態では、 $D \sim N^{1/2}(\chi N)^{1/3}$  または  $D \sim N^{2/3}(\phi_p/T)^{1/2}$  の関係を得た。また、転移点に関して、臨界値  $(\chi N)_c \sim \text{定数}$ 、または  $(\phi_p/T)_c \sim N^{-1/2}$  の関係が成立することを見出した。 $D$  および転移点に関する各スケーリング則は、Hashimoto らが限られた分子量、組成を有するブロック共重合体について得た結果と同様であるが、その一般性が確認された。さらに、 $\chi$  の重合度依存性を明らかにしたことにより、特異な転移点の挙動、すなわち  $(\phi_p/T)_c \sim N^{-1/2}$  の関係式の説明に成功した。 $(\chi$  の重合度依存性がない場合、理論的には、 $(\phi_p/T)_c \sim N^{-1}$  の関係が予測されており、実験結果と間に不一致が存在した。)

第8章では、スケーリング則が成り立たない温度、濃度領域の存在に対し、その原因が系のガラス化あるいは界面の不連続性等による非平衡構造の固定化にあることを明らかにした。

最終章は結論であり、本論文で得られた成果について要約している。

### 論文審査の結果の要旨

本論文は、ブロック共重合体の秩序状態、すなわちマイクロ相分離構造が存在する状態と、無秩序状態、すなわちマイクロ相分離構造が消滅した状態との間の秩序—無秩序転移と呼ばれる相転移現象に関して、基礎的な知見を実験的に明らかにしたものである。特に、ブロック共重合体の秩序状態と無秩序状態の各々に特徴的な濃度ゆらぎの特性波長を、小角 X 線散乱により解析し、秩序—無秩序転移とブロック共重合体の分子論的パラメータ、すなわち重合度、共重合組成、および異種セグメント間の相互作用パラメータ  $\chi$  との関係を解明したことは高く評価できる。得られた主な研究成果を以下の四項目にまとめることができる。

(1) 小角 X 線散乱法により、ブロック共重合体融液の無秩序状態における濃度ゆらぎの波数依存性を初めて実験的に測定し、異種高分子鎖の連結性に由来するその濃度ゆらぎが、Leibler によって提唱された乱雑位相近似に基づく理論により説明できる事を明らかにしている。また、ブロック共重合体濃厚溶液においても、溶媒と散乱コントラストが特定条件（光学的  $\theta$  条件）を満足する時、この理論が適用できることを、実験および理論の両面から明らかにしている。

(2) 分子量および組成の異なる一連のブロック共重合体を用いた系統的实验を行い、秩序状態と無秩序状態の各々における濃度ゆらぎの特性波長の重合度、濃度、温度依存性ならびに秩序—無秩序転移温度の重合度、濃度依存性を明らかにし、スケーリング則が一般的に成り立つことを証明している。また、Leibler の理論の予測にはない  $\chi$  の重合度依存性を見出し、それにより転移点の不可解な挙動を説明したことは高く評価できる。

(3) 濃度ゆらぎの特性波長に関するスケーリング則が成り立たない領域の存在に対し、その原因が、系のガラス化あるいは界面の不連続性等による非平衡構造の固定化にあることを明らかにした。

(4) ブロック共重合体を含むブレンド系の相転移についても研究対象を広げ、一般化された高分子多成分系の相転移が、小角散乱理論を用いて実測可能なことを示している。

以上、本論文で得られた成果は、ブロック共重合体およびそれを含むブレンド系の秩序—無秩序相転移現象の基礎的な知見を与え、学術的に寄与するのみならず、ブロック共重合体の構造を制御する支配要因を明らかにし、ブロック共重合体の

工業的応用に際し重要な貢献をされると考えられる。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成17年1月24日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。