

氏名	やまぐち だいすけ 山 口 大 輔
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学位記番号	工 博 第 2058 号
学位授与の日付	平 成 13 年 3 月 23 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 学 研 究 科 高 分 子 化 学 専 攻
学位論文題目	Phase Behavior and Morphology in Binary Mixtures of Poly (styrene)- <i>block</i> -Poly(isoprene) Block Copolymers (2種類のポリスチレン-ポリイソプレンブロック共重合体を混合した系の 相挙動およびモルフォロジーに関する研究)
論文調査委員	(主 査) 教 授 橋 本 竹 治 教 授 田 中 文 彦 教 授 伊 藤 紳 三 郎

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、共重合体組成および分子量の異なる2種類のポリスチレン (PS)-ポリイソプレン (PI) ブロック共重合体 (以下では PS-PI と記す) を混合した系を研究対象に用い、混合することにより新たに発現する特性・機能について研究した成果をまとめたものであり、緒論1章と本論6章の計7章で構成されている。

第1章は緒論であり、研究目的と本論文の構成について述べている。また、系の構成要素であるブロック共重合体についてその分子集合構造の統計物理学的特点をまとめている。

第2章では、完全に混ざり合う2種類の PS-PI (以下では $(PS-PI)_\alpha$, $(PS-PI)_\beta$ と記す) を用いて、混合系のモルフォロジーと秩序-無秩序転移温度 (T_{ODT}) の混合組成依存性について研究し、 $(PS-PI)_\alpha$ と $(PS-PI)_\beta$ の共重合組成および分子量を適切に選ぶことにより、混合組成の変化によって T_{ODT} をほぼ一定に保ったままモルフォロジーを変化させたり、逆にモルフォロジーを一定に保ったまま T_{ODT} を変化させることが可能であることを明らかにしている。

第3章では、完全に混ざり合う $(PS-PI)_\alpha$, $(PS-PI)_\beta$ を混合した系において観察されたマイクロ相分離構造のサイズの特異な温度依存性について論じている。通常、PS-PI 単体では温度の低下に伴って、成分高分子間の斥力が増加しマイクロ相分離構造のサイズも増加するが、本章において調べられた $(PS-PI)_\alpha/(PS-PI)_\beta$ 混合系では、温度の低下に伴ってマイクロ相分離構造のサイズが減少する傾向を示している。この特異な現象に対して、試料の一部を重水素化し、小角X線散乱 (SAXS) と小角中性子散乱の測定手法を併用することにより、その原因を追求し、解明している。

第4-第6章では、共にほぼ対称な共重合組成を有し、分子量が異なる $(PS-PI)_\alpha$ と $(PS-PI)_\beta$ を混合した系において見られる様々な現象について論じている。(以下では分子量の大きい方を $(PS-PI)_\alpha$ とし、 $(PS-PI)_\alpha$ と $(PS-PI)_\beta$ の分子量比を r と定義する。)

第4章では、 $(PS-PI)_\alpha$ と $(PS-PI)_\beta$ の常温における相図を r と両者の混合組成を変数として調べている。その結果、 $5 \leq r \leq 7$ の範囲において、 $(PS-PI)_\alpha$ と $(PS-PI)_\beta$ の相溶性が急激に低下し、 $(PS-PI)_\alpha$ と $(PS-PI)_\beta$ の巨視的な相分離が観察される混合組成領域が広がることや、同じく $5 \leq r \leq 7$ の範囲において、PS と PI の体積比がほぼ 1:1 であるにもかかわらず、非対称な共重合組成を有する PS-PI 単体に特有なモルフォロジーである PS シリンダー構造が発現することを明らかにしている。

第5章では、第4章で論じられている $(PS-PI)_\alpha$ と $(PS-PI)_\beta$ の巨視的な相分離構造や PS と PI の体積比がほぼ 1:1 であるにもかかわらず、出現する PS シリンダー構造に対して、平均場理論に基づく予測との比較を行ない、その妥当性を検証している。その結果、実験と理論は比較的良好な一致を示し、第4章において観察された相分離構造の理論的根拠を明らかにしている。

第6章では、第4章で用いた試料のうち r の値が約5である $(PS-PI)_\alpha$ と $(PS-PI)_\beta$ を用いて、温度と両者の混合組成を変数とする相図を調べている。その結果、 $(PS-PI)_\alpha$ と $(PS-PI)_\beta$ を特定の重量比で混合した試料において、 $(PS-PI)_\alpha$ と

(PS-PI) $_{\beta}$ の巨視的な相分離、および、PSとPIのマイクロ相分離が複合的に起こる熱可逆的な相転移現象が観察されたことを明らかにしている。

第7章では、共にほぼ同程度の分子量を有し、共重合組成が相補的に異なる(PS-PI) $_{\alpha}$ と(PS-PI) $_{\beta}$ を混合した系の温度変化による相挙動について論じている。その結果、PSとPI自体は、高温で相溶し、低温で相分離する上限臨界共溶温度型の相図を示すのに対し、本章において調べられた(PS-PI) $_{\alpha}$ /(PS-PI) $_{\beta}$ 混合系では、高温で相分離し、低温で相溶する特異的な挙動を示すことを明らかにするとともに、平均場理論に基づいた統計力学理論によりその理論的根拠を明らかにした。

論文審査の結果の要旨

2種類の高分子ブロック共重合体を混合した系は、複雑液体の一分野として学術上重要な位置を占めるだけでなく、工学的にもマイクロドメイン構造の精密制御に関わる重要な研究課題である。また、本研究は近年注目されているナノメートルスケールの構造を自由に制御することを目指した“ナノ加工の基礎”にも繋がるという特徴を有する。本論文は、2種類のポリスチレン(PS)-ポリイソプレン(PI)ブロック共重合体(PS-PI)を混合した系をモデル系として、ブロック共重合体の混合系の相挙動およびモルフォロジーに関して研究した結果をまとめており、得られた主な成果は次の通りである。

1. 2種類のブロック共重合体が分子レベルで混ざり合い、系全体にわたって均一なマイクロ相分離構造が形成されるような場合において、混合組成を変えることにより、マイクロ相分離構造のモルフォロジーや相転移温度を制御することを試み、混合組成の変化によりモルフォロジーと相転移温度のうちどちらか一方をほぼ一定に保ったまま、他方を変化させることが可能な混合系を見出した。さらに、単体のブロック共重合体にはない特性(例えば、PS-PI単体の場合PSとPIの組成が1:1に近ければ、必ずラメラ構造が現れるのに対し、混合系ではシリンダー構造も現れる等)を有する混合系を見出すことにも成功した。

2. 2種類のブロック共重合体が巨視的に相分離するような場合について、両者の分子量比と混合組成を変数として精密な相図を作成し、2種類のブロック共重合体の分子量比と相溶性の関係を詳細に調べた。その結果、分子量比が5から7に変化する比較的狭い範囲において2種類のブロック共重合体の相溶性が急激に低下し、5以下では相溶し7以上では非相溶であることを明らかにした。

3. 2種類のブロック共重合体が分子レベルで混ざり合った状態から、巨視的に相分離するような状態への温度変化による熱可逆的な相転移現象を実験的に観察することに初めて成功した。

以上、本論文は2種類のブロック共重合体を混合した系の相挙動およびモルフォロジーの全般に関して多くの新しい知見を与えるものであり、学術上、實際上寄与するところが少なくない。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13年2月19日、論文内容とそれに関連した事項について試問した結果、合格と認めた。