

(論文内容の要旨)

本論文は、ブロック共重合体が形成するマイクロ相分離構造や高分子超薄膜のようなナノスケールの制限空間に存在する高分子鎖の分子特性を研究した成果をまとめたもので、序論を含め7章からなっている。

第1章では、本論文で行う研究の背景と研究の目的、ならびにその概要について紹介している。

第1部では拘束空間下におけるホモポリマーのコンホメーション特性を単一分子鎖の視点から研究した成果について述べている。

第2章では、近接場光学顕微鏡(SNOM)を用いて、薄膜下に拘束された poly(methyl methacrylate) (PMMA) のコンホメーション特性を、分子鎖広がり膜厚効果の観察により調べた。二次元平面に射影された個々の PMMA 鎖の広がり, R_{xy} , を評価したところ、超薄膜領域である 1~100 nm の膜厚における R_{xy} とバルクでの R_{xy} とでは有意な差は見られなかった。このことから高分子鎖は膜厚が薄くなるにしたがって隣り合う鎖を排除し、自己で収縮した形態をとることを明らかにした。

第3章では、二次元形態をとっている PMMA 鎖が熱処理により三次元形態へとコンホメーション変化することを、SNOM を用いた実空間観測により明らかにした。極微量の蛍光ラベルされた PMMA をラベルされていない PMMA に分散させた単分子膜を PMMA 厚膜の上に積層した。この試料中の PMMA 鎖の R_{xy} とセグメント分布を、ガラス転移点以上の熱処理前後について調べた。その結果、PMMA 鎖の R_{xy} は熱アニールにより有意な変化を示さなかったが、PMMA 鎖のセグメント分布は熱アニール後にガウス分布に近づくことが分かった。さらに PMMA 膜厚方向の観察を行ったところ、PMMA 鎖が並進拡散と比較して 10—100 倍の速さで深さ方向に広がっており、PMMA 鎖が不安定な二次元形態からより安定な三次元形態へと緩和することが分かった。これらのことから、二次元形態をとっている高分子鎖が三次元形態へと変化するとき、高分子鎖は主に深さ方向へと広がることによって周りの鎖と絡み合いを形成する一方で、平面方向の広がりほとんど変化しないことを明らかにした。

第4章では、ブロック共重合体である polystyrene-*block*-poly(methyl methacrylate) (PS-*b*-PMMA)が形成するラメラマイクロドメイン中に拘束された、PMMA ホモポリマー鎖の位置と配向を SNOM によって調べた。PMMA ホモポリマーの重心位置に関しては、90 %以上の PMMA ホモポリマーが PMMA ドメイン中に分散しており、PS/PMMA 界面よりもドメイン中央部に集まる傾向があった。そして、PMMA ホモポリマーの配向はその PMMA ドメイン内の重心位置に依存していた。ホモポリマー

の重心位置が PS/PMMA 界面近傍に存在するときは界面に垂直な方向に配向し、重心位置がドメイン中央部に存在するときは界面と平行な方向に配向していた。これより、ラメラマイクロドメインを形成する PMMA ブロック鎖の構造により、導入された PMMA ホモポリマー鎖の位置と配向が規制されることを明らかにした。

本論文の第 2 部では、二次元平面に拘束されたブロック共重合体の相分離構造中における高分子鎖のコンホメーション特性について述べている。

第 5 章では、二次元平面に拘束された poly(octadecyl methacrylate)-*block*-poly(isobutyl methacrylate) (PODMA-*b*-PiBMA)が形成するマイクロ相分離構造中における PiBMA ブロック鎖の位置と配向を SNOM により調べた。PiBMA ブロック鎖の重心と配向は PiBMA/PODMA 界面の曲率に依存していた。界面が注目している PiBMA ブロック鎖の方に曲がっているとき、その重心位置は PiBMA ドメイン中心近傍に集まり、ブロック鎖はドメイン界面に対して垂直方向に配向した。そして、その傾向は界面の曲率が大きくなるにしたがいより顕著になった。これは曲率が大きくなるとブロック鎖の間の立体反発が大きくなり、ブロック鎖が比較的自由度の大きいドメイン界面垂直方向へと伸長したためであることが分かった。

第 6 章では、二次元下に拘束された PODMA-*b*-PiBMA ミクロ相分離構造中における PiBMA 鎖末端の分布について議論している。PiBMA ブロック鎖と PiBMA ブロック鎖末端の分布が SNOM により観察され、それらは顕微鏡の point spread function とモデル分布関数とのコンボリューション結果と比較された。二次元に拘束されたマイクロ相分離構造中におけるブロック鎖末端はドメイン中心近傍に集まり、その程度は三次元と比較してはるかに狭い領域に集中していることを明らかにした。

第 7 章では、放射線架橋性高分子と放射線分解性高分子からなるジブロックコポリマー polybutadiene-*block*-poly(methyl methacrylate) (PB-*b*-PMMA)のシリンダー型マイクロ相分離構造を鋳型としたナノ多孔質材料を、 γ 線照射により PB の架橋と PMMA の分解を同時に引き起こすことによって作製した。PMMA の分解効率を PS-*b*-PMMA のそれと比較したところ、PB-*b*-PMMAの方が分解効率が高かった。また、PBとPSの架橋効率では PBの方が高かった。これらのことから、PB-*b*-PMMAはPS-*b*-PMMAと比べ、 γ 線をを用いた多孔質物質の作製に適したジブロックコポリマーであることが明らかとなった。また、PB-*b*-PMMAの相分離構造は γ 線照射によって破壊されることなく、照射前の相分離構造を有する多孔質材料を作製することできた。

結論では、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)

高分子材料の優れた機能の多くが表面・界面のように空間的に制限されたナノ領域で発現することから、そのような微小空間における高分子鎖の分子特性は重要な研究対象となっている。本論文は、超薄膜やマイクロ相分離構造内部の微小な空間に存在する高分子のコンホメーション特性を、主として近接場光学顕微鏡(SNOM)を用いた単一高分子鎖の観察をもとに明らかにした研究の成果をまとめたものである。本論文は、序論を含め7章からなっており、得られた主な成果は以下のように要約される。

- (1) SNOM の高分解能高感度の特長を活かして poly(methyl methacrylate)(PMMA) 単一分子鎖の実像観測に成功した。PMMA フィルム中の分子鎖の二次元平面に射影された広がり、1~100 nm の範囲で膜厚により変化しないことを見出した。この結果から、高分子鎖は膜厚の減少にともなって隣り合う他の鎖を排除し、収縮形態をとることを示した。
- (2) PMMA の単分子膜を表面に配置した PMMA 薄膜を用いて、二次元形態をもつ表面 PMMA 鎖の三次元形態へのコンホメーション変化を実像観測により明らかにした。熱処理により、セグメント分布は膜面方向の広がりを保ったままガウス分布に近づくが、膜厚方向には並進拡散速度と比較して10—100倍の速さで広がることを示した。PMMA 鎖が三次元形態へと緩和するとき、分子鎖は主に深さ方向へと広がることによって周りの鎖と絡み合いを形成することを実証した。
- (3) Polystyrene-PMMA ブロックコポリマー(PS-b-PMMA)が形成するラメラマイクロドメイン中に導入した PMMA ホモポリマー鎖の位置と配向を調べた。ホモポリマー鎖は、PS/PMMA 界面よりも PMMA ドメイン中央部に集まり、界面近傍に存在するときは界面に垂直な方向に、中央部に存在するときは界面と平行な方向に配向する傾向が認められた。これより、ラメラマイクロドメインを形成する PMMA ブロック鎖の構造により、導入された PMMA ホモポリマー鎖の位置と配向が規制されることを明らかにした。
- (4) 二次元平面に拘束された poly(octadecyl methacrylate)-block-poly(isobutyl methacrylate) (PODMA-b-PiBMA)が形成するマイクロ相分離構造中における PiBMA ブロック鎖の位置と配向、末端分布を SNOM により観察した。PiBMA ブロック鎖の重心と配向は、ブロック鎖間の立体反発により PiBMA/PODMA 界面の曲率に依存して伸縮すること、また鎖末端は、ドメイン中央近傍に集まり、その集中度は三次元系と比較して、次元規制のためにより狭い領域に集中することを明らかにした。

以上のように、本論文は、空間的に制限されたナノ領域における高分子鎖の分子特性を、近年開発された近接場光学顕微鏡を用いて基礎的観点から明らかにしたもので、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21年6月19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。