

氏 名	タン ヘンドラ Tan Hendra
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学位記番号	工 博 第 2408 号
学位授与の日付	平成 16 年 5 月 24 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	工学研究科分子工学専攻
学位論文題目	Linear and Nonlinear Rheological Properties of Diblock and Triblock Copolymer Systems (ジブロックおよびトリブロック共重合体系の線形及び非線形レオロジー挙動に関する研究)
論文調査委員	(主 査) 教授 渡 辺 宏 教授 瀧 川 敏 算 教授 金 谷 利 治

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、ジブロックおよびトリブロック共重合体系のレオロジー挙動を、系中のマイクロドメイン構造および分子運動と対比して研究した結果をまとめたものであり、全7章より成る。各章の要旨を以下に述べる。

第1章は序論であり、本研究の背景となるブロック共重合体のマイクロ相分離構造の熱力学的特徴とレオロジー特性についての予備的知見がまとめられ、本論文の目的が述べられている。

第2章では、ブロック共重合体の合成、分子特性決定、レオロジー測定、散乱測定、誘電測定の原理と方法がまとめられ、本論文で使用されたレオメータ、小角 X 線散乱装置、小角中性子線散乱装置、誘電容量ブリッジの性能が述べられている。

第3章では、スチレン-イソプレン (SI) ジブロック共重合体がテトラデカン (C14) とフタル酸ジエチル (DEP) の混合溶媒中で形成するミセルの巨大格子の平衡弾性が調べられている。その結果、I-選択性溶媒である C14 に S-選択性の DEP を少量混合しても、沈澱 S 核を I-コロナブロックが可溶化したミセルの巨大格子構造はほとんど変化しないが、この格子の平衡弾性率は最大で60%増加することが明らかとなった。さらに、この弾性率増加は、I-コロナブロックに対する浸透弾性率の僅かな低下によって I-ブロック間の形態相関が減少したためのものであることを明らかにした。

第4章では、スチレン-ブタジエン (SB) および SI ジブロック共重合体がジエン選択性溶媒であるテトラデカン (C14) 中で形成するミセルの巨大格子の平衡弾性を決定する主因子が調べられている。従来の定説では、この平衡弾性率は体心立方型のミセル格子のセルの数密度で決まるとされていたが、多くの試料系についての散乱測定とレオロジー測定の結果から、平衡弾性率はセル数密度とは直接的な相関を持たないことを明らかにした。さらに、熱力学的考察に基づき、可溶化コロナブロックに対する浸透圧効果がミセル格子の平衡弾性率に大きな影響を与えていることを明らかにし、この効果に由来する形態相関を示すコロナブロック群の数密度で平衡弾性率が決定されていることを実証した。

第5章では、ブタジエン-スチレン-ブタジエン (BSB) トリブロック共重合体が S-選択性溶媒であるフタル酸ジブチル (DBP) 中で形成する凝集網目構造の流動挙動が調べられている。レオロジー測定と小角中性子散乱測定から、沈澱 B-ドメインを可溶化 S-ブロックで連結した形の凝集網目構造が定常流動下で破壊され、その結果、塑性型の非ニュートン性が発現することを明らかにした。また、この網目の破壊は、S-ブロックと B-ブロックの濃度揺らぎの周波数に一致する流動速度において最も激しく起こり、それ以上の高速流動下では流動面が連続化するためにかえって網目の破壊が抑制されることを示した。さらに、流動破壊を受けた網目が静止状態において再形成されるためには熱運動を行っている両ブロックが過渡的に混合する必要があることに着目し、流動後の網目の弾性回復の速さが、流動破壊の程度に依らず、この混合のエンタルピーで決定されることを明らかにした。

第6章では、ラメラ構造を形成する SIS トリブロック共重合体と SIS を中央で切断した形の SI ジブロック共重合体の混合系について、ブリッジ型の形態をとる SIS 鎖の割合が評価されている。SI の I-ブロックは鎖骨格に平行で無反転の電気双極子を有し、SIS の I-ブロックは一度だけ反転した双極子を有するが、いずれの場合も I-ブロックの大規模運動が誘電

測定を通じて検出されている。この測定の結果、SIS/SI 混合系中の SI 含率を40%まで増加させても誘電応答の変化が極めて小さいことを明らかにし、その原因がループ型の形態をとる SIS 鎖とテール型形態の SI 鎖の熱力学的類似性にあることを解明した。すなわち、この類似性のために SIS 鎖と SI 鎖の混合はループ型 SIS 鎖の添加と等価となって SIS 鎖のブリッジ型形態への平衡移動を誘起すること、この平衡移動のために混合系の誘電応答の変化が抑制されることを明らかにした。さらに、このブリッジ型形態への平衡移動の割合を誘電データから評価し、その結果が統計熱力学理論と矛盾しないことを示した。

第7章は、本論文全体のまとめである。

論文審査の結果の要旨

本論文は、ジブロックおよびトリブロック共重合体系のレオロジー挙動を、系中のマイクロドメイン構造および分子運動と対比して研究した結果をまとめたものである。得られた成果の概要は以下の通りである。

(1) スチレン-イソプレン (SI) ジブロック共重合体が I-選択性溶媒中で形成するミセルの巨大格子の平衡弾性に対する浸透圧の効果を検討し、可溶化 I-ブロックに対する浸透弾性率の僅かな低下によって I-ブロック間の形態相関がやや減少し、その結果、ミセル格子の平衡弾性率が増加することを明らかにした。

(2) スチレン-ブタジエン (SB) および SI ジブロック共重合体がジエン選択性溶媒中で形成するミセルの巨大格子の平衡弾性率が、浸透圧効果のために形態相関を示すジエンブロック群の数密度で決定されていることを実証した。

(3) BSB トリブロック共重合体が S-選択性溶媒中で形成する凝集網目構造の流動挙動を検討し、構成ブロックの濃度揺らぎの周波数に一致する流動速度において構造が最も激しく破壊されることを明らかにした。さらに、この構造の再形成過程が構成ブロックの過渡的混合によるブリッジ型の中央 S ブロックの再形成を律速とするため、構造に由来する弾性の回復速度は構造破壊の程度に依存しないことを示した。

(4) ラメラ構造を形成する SIS トリブロック共重合体と SI ジブロック共重合体の混合系について、ブリッジ型形態をとる SIS 鎖の割合を誘電的手法で評価し、ループ型形態をとる SIS 鎖とテール型の SI 鎖の熱力学的類似性のために、SI 鎖の混合比率の増加に伴いブリッジ型形態をとる SIS 鎖の割合が増加することを明らかにした。

以上、要するに、本論文は、ブロック共重合体系のレオロジー挙動を支配する構造的因子と熱力学的因子を解明すると同時に、この材料の成形加工性の制御の指針を与えたものである。本研究によって得られた成果は、学術上、実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16年3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。