

氏名 西川幸宏
 学位(専攻分野) 博士(工学)
 学位記番号 論工博第3488号
 学位授与の日付 平成12年1月24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 Interface Curvatures of Bicontinuous Phase-structures in Two-component Polymeric Systems
 二成分高分子系における共連続相分離構造の界面曲率に関する研究

論文調査委員 (主査) 教授 橋本竹治 教授 鞠谷信三 教授 田中文彦

論文内容の要旨

本論文は、高分子ブロック共重合体のマイクロ相分離及び高分子混合系の相分離に見られる共連続相分離構造を、特に、その界面曲率の観点から、解明したものである。緒論1章と本論6章の計7章で構成されている。本論文では前半の第2, 3章でブロック共重合体の作るナノメートルスケールの共連続構造について、後半の第4~7章で高分子混合系の作るマイクロメートルスケールの共連続構造について論じている。特に、第3, 5, 6章において各種顕微鏡により得られる画像を定量的に解析するために独自に開発した方法論について論じている点に特徴がある。

第1章は緒論であり、共連続構造の普遍性を述べると共に、高分子系に見られる共連続相分離構造の界面曲率の研究の重要性を明らかにしている。構造解析によく用いられる散乱法から界面曲率を測定することが非常に困難であるため、界面曲率の研究手段として、3次元画像の構築と3次元画像解析法の開発を行う必要があることを論じている。

第2章では、高分子ブロック共重合体のラメラマイクロ相分離構造を透過型電子顕微鏡(TEM)法により解析し、そのグレイ境界に共連続相分離構造が現れることを示している。更に、この共連続相分離構造は、微分幾何学に於いて面積を最小とする極小曲面の一つである Scherk 曲面であることを明らかにした。

第3章では、微分幾何学に基づき、極小曲面を界面に持った3次元周期構造をモデルとし、高分子ブロック共重合体の共連続相分離構造を解析するための方法論を提案している。更に本方法を用いて実際のマイクロ相分離構造の同定に成功している。

第4章では、共焦点レーザースキャン顕微鏡(LSCM)を用いて共連続相分離構造を3次元実空間観察する方法について論じている。LSCMにより、世界で初めて臨界組成の高分子混合系のスピノーダル分解において現れる共連続相分離構造の3次元画像を得た。時間依存 Ginzburg-Landau 方程式に基づく計算機シミュレーションにより得られる構造関数と、LSCMによる実験で得られた3次元画像のフーリエ変換により得られた構造関数とが一致することを示し、共連続相分離構造の3次元画像を定量的に観察し、かつ解析できたことを述べている。

第5章では、高分子混合系の相分離過程を理解するために重要な構造パラメータである界面曲率を定量的に測定するための方法を開発し、その適用例と測定精度について論じている。この方法は、界面のいたるところで一定の距離だけ離れた仮想的な曲面(平行曲面)を作り、この平行曲面の面積と、その界面からの距離との関係から、界面曲率の面積平均値を求める方法である。曲率が既知の球、円柱及び、極小曲面の一つである gyroid をモデル画像として用い、測定法の信頼性を評価している。本方法を第4章で得た高分子混合系の共連続相分離構造の界面の3次元画像に対して適用し、混合系の相分離構造界面が、平均的に双曲面であり、安定な界面である極小曲面と同じ微分幾何学的特徴を持つことを明らかにしている。

第6章では、さらに進んだ界面曲率測定法として、界面上の任意の点において界面曲率の測定を行い、界面曲率の確率密度分布を求める方法について述べている。この方法が必要である理由は、第5章で述べられた方法論で求められる面積平均値としての界面曲率が同一でも、局所的な界面形態が異なる場合があるからである。第5章と同様に、曲率が既知のモデル

画像を用いて、この測定法の信頼性の評価を行っている。また、回転楕円体、 $z=xy$ をモデル画像として使用し、界面曲率分布も定量的に測定可能なことを示している。極小曲面の一つである gyroid および高分子混合系の共連続相分離構造に対して界面曲率分布測定を行い、界面曲率の平均値を指標としてみた場合に同じ微分幾何学的特徴をもつ二つの構造が、異なる界面曲率の確率密度分布を持つことを明らかにしている。

第7章では、臨界組成を有する高分子混合系の共連続相分離構造の時間発展を、本論文で新たに開発した界面曲率分布測定法を用いて詳細に検討している。時分割光散乱実験を併用し、従来の研究の結果を再現することで、本論文で取り扱っている系において得られた結果は、他の実験系（低分子混合系、金属合金など）においても普遍的に適用可能であることを示している。共連続相分離構造が、相分離の進行に伴い、時間と共に粗大化する様子を3次元実空間観察により可視化し、界面の曲率分布を時間の関数として観測することで、局所的な構造である界面に対しても自己相似的な成長が起こっていることを見いだしている。さらに、界面曲率測定結果を用いて、構造の粗大化における界面の運動を考察し、(1) 凸あるいは凹の界面が平坦になる、(2) 細長いドメインがくびれて界面が切れる、という二つの運動様式があることを提案している。

論文審査の結果の要旨

共存する二つの相が3次元空間全体に渡ってそれぞれ独立に連続なネットワークを形成するような構造を、共連続構造と呼ぶ。本論文は、高分子ブロック共重合体のマイクロ相分離構造及び、高分子混合系のスピノーダル分解 (SD) 過程で見られる共連続相分離構造を、特にその界面曲率の観点から、研究したものであり、共連続相分離構造を解析するためのいくつかの新しい解析法の開発、及び、それらを用いた解析結果をまとめている。得られた主な成果は以下のとおりである。

(1) 高分子ブロック共重合体のマイクロ相分離構造において、配向の異なるラメラ構造からなるグレインの境界に共連続相分離構造が現れることを、透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察により明らかにした。微分幾何学に基づき、様々な極小曲面を周期的共連続構造の界面のモデルとし、対応する TEM 画像を計算機で予測する方法を開発した。これを用いて、ラメラのグレイン境界での共連続相分離構造が、極小曲面の一つである Scherk 曲面であることを示した。(2) 3次元画像から界面曲率を測定する方法が二つ開発された。一つは簡便に界面曲率の平均値を測定する方法であり、もう一つは界面上の任意の点における界面曲率及び界面曲率の確率密度分布の測定を可能とする方法である。両方法において、曲率が既知であるモデル画像を用いて界面曲率測定の信頼性を評価し、界面曲率の定量的な議論が可能であることを示した。(3) 共焦点レーザー走査顕微鏡を用いて、臨界組成の高分子混合系 SD 過程に見られる共連続相分離構造を、世界で初めて3次元観察することに成功した。さらに、界面曲率を測定し、共連続相分離構造を形成する全界面の中で9割以上の界面が双曲面からなることを、定量的に示した。また、共連続相分離構造が、相分離の進行に伴い、時間と共に粗大化する様子を3次元実空間観察により明らかにし、界面曲率分布を時間の関数として観測することで、局所的な構造である界面に対しても自己相似的な成長が起こっていること、構造の粗大化に伴って起こる界面の運動について二つの特徴的な様式があることを見出した。

以上、本論文は高分子ブロック共重合体および臨界組成の高分子混合物について、界面曲率の観点から新しい解析法の開発及びそれらを用いた解析を行い、共連続相分離構造の界面形状について実験結果に基づいた知見を初めて明らかにしており、学術上、実際上寄与するところが大きい。特に、本論文の中で開発された界面曲率測定法は、共焦点顕微鏡像のみならず、3次元デジタル画像一般に応用することが可能であり、工学分野はもちろん、他分野への波及効果も大きいと考えられる。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 11 年 12 月 20 日、論文内容とそれに関連した事項について諮問した結果、合格と認めた。