

(論文内容の要旨)

本論文は、自己組織化によりナノメートルオーダーの周期的相分離構造（マイクロドメイン構造）を形成するジブロック共重合体において *Fddd* 空間群の対称性を有するマイクロドメイン構造（以下 *Fddd* 構造と略記する）が存在することを発見し、*Fddd* 構造が平衡構造として存在する領域を相図により明確に示すとともに、*Fddd* 構造のモルフォロジーおよび秩序転移における構造形成過程を解析した研究の成果をまとめたものであり、序論 1 章、本論 5 章と結論 1 章からなっている。

第 1 章は序論であり、ジブロック共重合体のマイクロ相分離機構および実験と理論により報告されている相図について説明し、球、シリンダー、ラメラおよびジャイロイド二重網目構造の形状を有する 4 種類のマイクロドメイン構造が平衡構造として存在することを記述している。また、ポリイソブレン、ポリスチレン、ポリエチレンオキシドから成る 3 成分系トリブロック共重合体において初めて報告された *Fddd* 構造について紹介し、その構造が *Fddd* 空間群の対称性を有する斜方晶系単位胞からなる 3 分岐の単網目の共連続構造であることを説明している。ジブロック共重合体においても *Fddd* 構造の存在は理論的に予測されており、実験による相図の再検討が必要であるが、そのためには小角 X 線散乱 (SAXS) 法と電子線トモグラフィ法が有力な構造解析手法であることを説明している。

第 2 章はポリイソブレンの体積分率 f_{PI} が 0.629、数平均分子量が 2.64×10^4 g/mol であるポリスチレン-ポリイソブレンジブロック共重合体 (SI) のマイクロドメイン構造の温度依存性に関する研究において、ラメラ相とジャイロイド相との中間の温度域に新規な構造が出現することを発見し、その構造が *Fddd* 空間群の対称性を有する斜方晶系単位胞からなることを SAXS 法による構造解析により示すとともに、透過型電子顕微鏡 (TEM) による実空間観察から、その構造がポリスチレン相の 3 分岐の単網目からなる共連続構造、すなわち *Fddd* 構造であることを明らかにした。ジブロック共重合体において 3 次元異方性をもつ斜方晶系単位胞から成るマイクロドメイン構造の発見は初めてのことであり、これを利用したナノテクノロジーへの応用において新しい可能性が期待される。

第 3 章は *Fddd* 構造が強い揺らぎの条件下では不安定になるとの理論研究による報告に動機付けられ、*Fddd* 構造の安定性について調べた研究の結果を述べている。第 2 章で用いたものと同じ試料について、*Fddd* 構造が形成される温度域において長時間熱処理したのち SAXS 法および TEM 法により構造解析を行い、*Fddd* 構造が維持されることを確認することにより、*Fddd* 構造の安定性を確認した。さらに、ラメラ相-*Fddd* 相間およびジャイロイド相-*Fddd* 相間における相転移の熱可逆性を示し、*Fddd* 構造は SI において平衡構造として存在することを明らかにした。

第 4 章は *Fddd* 構造が見出された SI と分子量がほぼ等しく f_{PI} が 0.627 から 0.653 の狭い範囲内において異なる 8 種類の SI (S1~S8) をリビングアニオン法により精密に合成し、SAXS 法および TEM 法によりマイクロドメイン構造の温度依

存性を詳細に調べ、SI の相図における *Fddd* 相の領域を明らかにするとともに、理論との比較を行った結果について述べている。まず、 f_{PI} が最も低い SI 試料 S1 ($f_{PI}=0.627$) は、高温で無秩序状態になるまで全温度範囲でラメラ構造を維持し、*Fddd* 構造は示さなかった。逆に、イソプレンの体積分率が最も高い S8 ($f_{PI}=0.653$) では、低温でのラメラ構造から高温でのジャイロイド構造への秩序-秩序相転移 (OOT) が観察されたが、*Fddd* 構造は出現しなかった。両者の中間の組成を持つ S2 から S7 の 6 つの SI 試料については温度の上昇とともにラメラ構造、*Fddd* 構造、さらにジャイロイド構造への OOT が観察された。これらの結果より *Fddd* 相は f_{PI} が $0.629 \leq f_{PI} \leq 0.649$ 、セグメント間相互作用 χ と SI の重合度 N との積である χN が $25 < \chi N < 30$ の範囲内の狭い領域に存在することを明らかにしている。さらに、この *Fddd* 相がラメラ相とジャイロイド相の間の領域にあることを示しているが、このことは理論による相図の予測と一致している。

第 5 章は、OOT の機構を明らかにするため、第 4 章で用いた SI 試料のうち S3 と S8 を用い、それらがラメラ相を示す温度域からジャイロイド相を示す温度域への温度ジャンプによる OOT の過程を時分割 SAXS 法により観察し、ミクロドメイン構造の時間変化を解析した結果について記述している。*Fddd* 構造を平衡構造として持ち、温度の上昇とともにラメラ相-*Fddd* 相-ジャイロイド相への OOT を示す試料 S3 について、ラメラ相から一気にジャイロイド相へと温度ジャンプした場合、ラメラ構造は一旦中間構造としての *Fddd* 構造を経由し、ジャイロイド構造へと変化することを見出している。このようにして形成されたジャイロイド構造は大きなグレインサイズをもつことを、2 次元 SAXS パターンの特徴から証明している。それに対し、ラメラ構造からジャイロイド構造への OOT しか示さない試料 S8 では、ラメラ相からジャイロイド相へと温度ジャンプした場合、ラメラ相中にまずジャイロイド相が形成され、ラメラ構造とジャイロイド構造の共存する中で *Fddd* 構造が現れ、その後に試料全体がジャイロイド相へと転移するが、その時に形成されるジャイロイド構造は小さいグレインサイズをもつことを報告している。これらの結果より、ラメラ構造がジャイロイド構造に転移する場合、中間構造としての *Fddd* 構造を経由することを見出している。

第 6 章は第 2 章で用いた SI 試料 (S2) に形成された *Fddd* 構造を、2 軸傾斜電子線トモグラフィーにより 3 次元実空間観察した結果について示している。まず、*Fddd* 構造が形成される温度域で熱処理した試料の TEM 観察を行い、TEM 画像のフーリエ変換像から *Fddd* 構造の生成を確認したのち、2 軸傾斜電子線トモグラフィーにより 3 次元再構成像を得ている。その 3 次元像を用いて *Fddd* 構造の特徴を明らかにするとともに、理論による構造モデルとの比較を行っている。

第 7 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。

以上、本論文はポリスチレン-ポリイソプレンジブロック共重合体というよく知られたブロック共重合体について、*Fddd* 構造という極めて特殊な共連続構造を発見し、その相図を明らかにするとともにその 3 次元構造をも詳細に明らかにしたものであり、学問的意義は大きい。また、*Fddd* 構造は光学材料やナノテクノロジーへの応用も期待されており、産業的にも意義がある。

氏 名

金 明 任

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、ジブロック共重合体中に $Fddd$ 空間群の対称性を有する単網目からなるマイクロドメイン構造(以下 $Fddd$ 構造と略記する)が存在することを発見し、その構造が平衡構造として存在する領域を相図により明確に示すとともに、 $Fddd$ 構造のモルフォロジーおよび秩序転移における構造形成過程を小角 X 線散乱(SAXS)法、透過型電子顕微鏡(TEM)観察、電子線トモグラフィ法により解析した研究の成果をまとめたものである。得られた主な成果は以下の通りである。

(1) スチレン イソプレンジブロック共重合体 (SI)のマイクロドメイン構造の温度依存性に関する研究において、ラメラ相とジャイロイド相との中間の温度域に新規な構造が出現することを発見し、その構造が $Fddd$ 空間群の対称性を有する斜方晶系単位胞からなることを SAXS 法による構造解析により示すとともに、TEM による実空間観察から、その構造がポリスチレン相の 3 分岐単網目構造から成る共連続構造、すなわち $Fddd$ 構造であることを明らかにした。

(2) $Fddd$ 構造が平衡構造であることを確認するため、SAXS 法および TEM 法により $Fddd$ 構造が形成される温度域における長時間の熱処理による構造の安定性を確認するとともに、ラメラ相- $Fddd$ 相間およびジャイロイド相- $Fddd$ 相間におけるモルフォロジー転移の熱可逆性を示し、 $Fddd$ 構造が平衡構造として安定に存在することを証明した。

(3) $Fddd$ 構造が見出された SI と分子量がほぼ等しく共重合組成が異なる 8 種類の SI ジブロック共重合体を合成し、SAXS 法および TEM 法によりマイクロドメイン構造の温度依存性を詳細に調べ、その相図における $Fddd$ 相の領域を明らかにするとともに、理論との比較をおこなった。その結果、 $Fddd$ 相は組成について $0.629 \leq f_{p1} \leq 0.649$ 、セグメント間相互作用パラメータ χ とスチレン イソプレンジブロック共重合体の重合度 N との積 χN については $25 < \chi N < 30$ の狭い領域に存在することを明らかにした。さらに、この $Fddd$ 相がラメラ相とジャイロイド相の間にあることを見出し、このこと自体は理論により予測された相図と一致することを明らかにした。

(4) ラメラ相の温度域からジャイロイド相の温度域への温度ジャンプによる秩序-秩序転移過程を時分割 SAXS 法により解析した結果、ラメラ相は中間構造としての $Fddd$ 構造を経由してジャイロイド二重網目構造へと変化することを見出した。

(5) $Fddd$ 構造の電子線トモグラフィによる 3 次元実空間観察により、その網目構造の特徴を明らかにするとともに、理論による $Fddd$ 構造モデルとの比較を行い、その特徴が一致することを示した。

以上、本論文はジブロック共重合体における新たに発見された $Fddd$ 相の相図およびその相構造を詳細に明らかにしたものであり、その学問的意義は深い。よって本論文は博士(工学)の学位論文に値するものと認める。また平成 21 年 8 月 26 日、論文内容とそれに関連した事項について口頭試問を行った結果、合格と認めた。