

氏 名	さい じょう けん じ 西 条 賢 次
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	論 工 博 第 3866 号
学位授与の日付	平 成 17 年 5 月 23 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	Formation of Ordered Structure in Block Copolymer under Mechanical Deformation as Studied by Dynamic Small-Angle X-ray Scattering (動的微小角 X 線散乱を用いた力学変形下におけるブロック共重合体の秩序構造形成に関する研究)
論文調査委員	(主 査) 教 授 橋 本 竹 治 教 授 伊 藤 紳 三 郎 教 授 糊 谷 信 三

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、ブロック共重合体の大変形下でのマイクロドメイン構造の変形挙動、配向過程を、時間分解動的微小角 X 散乱法を基盤にした新しい実験方法を用いて調べることににより、ブロック共重合体の秩序構造の制御に関する基礎研究を実施したものであって、序論と本論六章からなっている。

序論では、研究の背景と研究の意義ならびに各章の概要を述べている。

第一章、第二章では、動的実験に先立ってブロック共重合体の静的な変形機構について考察した。試料はポリスチレン (PS) がシリンダー状マイクロドメイン構造をもつ PS-ポリブタジエン (PB)-PS (SBS) トリブロック共重合体である。第一章では、変形挙動および配向機構を微小角 X 線散乱 (SAXS) 測定と力学測定結果をもとにして考察した。微小伸長ひずみから中程度の伸長ひずみの変形領域では、力学挙動はマイクロドメインの形態および配向状態に依存するが、大変形領域ではマイクロドメイン間を連結する分子鎖の存在とその分子配向が力学的性質を決定することを明らかにした。第二章では、延伸し配向した試料の試料長固定の下での熱処理効果を、SAXS および複屈折測定結果をもとにして考察した。PS のガラス転移温度 (T_g) 以下の温度での熱処理では、マイクロドメイン構造の変形・配向挙動は、異なる PS シリンダーに両端を固定された PB 鎖の弾性に支配されるが、 T_g 以上および秩序 - 無秩序転移温度 (T_{ODT}) 以下では PS 鎖が塑性流動して PS シリンダーが伸長方向に配向することがわかった。このように第一章および第二章の実験結果から、マイクロドメイン構造の変形・配向挙動が、それを構成する高分子鎖のエントロピー弾性によるエネルギーの貯蔵と鎖のドメイン内での塑性流動によるエネルギー散逸の均衡により支配されていることを解明した。これらの結果は、ブロック共重合体のマイクロドメインの配向挙動の制御にとって、変形速度が重要であることを示唆するとともに、第三章以降の動的実験の研究指針となった。

第三章では、試料の動的変形挙動をその場で実時間測定するために新規に試作した動的微小角 X 線散乱 (DSAXS) 測定装置の概要が、代表的な実験例とともに述べられている。本装置においては 2 次元 X 線検出器としてイメージングプレートを用い、力学変形と 2 次元 X 線散乱データの収集を同期させることに成功した。この装置の使用によって試料に周期的なひずみを与えたとき、試料内部の秩序構造の変形および配向状態をひずみ位相、ひずみ速度位相、振動回数の関数として解析することが初めて可能となった。以下第四、五、六章では、この装置を用いた実験結果および研究成果について論じている。

第四章では、ハードな PS マトリックス中にソフトなポリエチレンプロピレン (PEP) 球が体心立方格子 (bcc-球) を組んでいる PS-PEP ジブロック共重合体に、大振幅の周期的なせん断ひずみ (LAOS) を印加したときの力学応答および構造応答挙動を位相分割 DSAXS 測定によって調べた。PS のガラス転移温度より少し高い 95°C と十分高い 158°C の 2 つの温度で、マクロなひずみと bcc-球の格子変形および球そのものの変形との関係が、位相およびひずみ振幅について調べられた。両者の温度で、格子および球そのものの変形はマクロなひずみと同一位相で変化した。格子および球に加わる実効ひずみのマクロなひずみに対する割合は 95°C のときの方が 158°C のときよりも大きいことが明らかとなった。また、応力の非線形性は 158°C の方が 95°C のときよりも大きく、非線形性が大きいと格子および球の変形が小さいこと、即ちマクロの

応答の非線形性と微視的構造要素との相関性についての因果律を明らかにした。この非線形性の原因はマイクロドメインの欠陥部あるいはグレインバウンダリーでのスリップによることを示唆した。

第五章、第六章では、PS-ポリイソブレン (PI)-PS (SIS) トリブロック共重合体の変形・配向および転移過程を調べた。この試料は温度上昇に伴いシリンダーから bcc-球への固相相転移 (相転移温度 (T_{OOT}) は 185°C) を示す特徴がある。第五章では、bcc-球が安定な 210°C で、LAOS を印加した。bcc-球の変形・配向過程の位相分割 DSAXS 測定の結果から、bcc-球の格子はマクロなひずみ速度とほぼ同一位相で変化していることが明らかになった。変形過程中の応力はひずみ硬化現象を示し、その非線形項は振動回数とともに増大しリサージュ図形は bow-tie パターンを示した。bcc-球が配向するにつれて、応力は増大し、応力の非線形解析から求められた線形項の損失正接 ($\tan \delta_1$) は減少した。このことは配向に伴い系はより弾性的挙動を示す事を意味するが、これはマイクロドメインの欠陥部、グレインバウンダリーの減少によることを示唆している。また振動停止後の格子変形の緩和過程を時分割 DSAXS によって明らかにした。さらに LAOS 印加によって形成した bcc-球は $\{211\}$ 双晶面がせん断面に対して平行または垂直に配向しており、それらの存在比は 3 : 1 であること、いずれの場合も $\langle 111 \rangle$ 軸がせん断ひずみ軸に平行に配向していることを明らかにした。

第六章では、第五章で 210°C で配向させた bcc-球の試料に、 T_{OOT} 近傍であるが bcc-球の安定な温度 (188°C) で LAOS を印加し、球からシリンダーへの流動誘起固相相転移過程を位相分割 DSAXS 法により初めて解析した。振動回数の増大とともに bcc-球からの回折の消滅と六方充填シリンダー (hex-シリンダー) からの回折の出現を観察した。本実験条件では振動回数 10 サイクルまでの比較的短い時間で球からシリンダーへの転移がほぼ完了していることを明らかにした。 $\{211\}$ 面がせん断面に対して平行な bcc-球は $\{110\}$ 面がせん断面に平行な hex-シリンダー (A-シリンダー) に、 $\{110\}$ 面がせん断面に対して平行な bcc-球は $\{100\}$ 面がせん断面に平行な hex-シリンダー (B-シリンダー) に転移することを見出した。さらにシリンダー軸がせん断面に垂直で、 $\{110\}$ 面がせん断ひずみ軸方向に垂直な hex-シリンダー (C-シリンダー) も形成されることを明らかにするとともに、A, B, C-シリンダーそれぞれの存在比が 100 : 10 : 1 であることを明らかにした。第五章の bcc-球の配向過程と異なり、シリンダーへの転移過程において、応力は転移の進行とともに減少することを発見した。リサージュ図形は、変形の初期では菱形で塑性流動が起こっていることを示しているが、40 サイクル目にはほぼ円形となり、損失正接角 δ_1 も 74° から 83° へと変化し、ますます粘性流体の性質を示してきていることを発見した。これは配向したシリンダー間でのすべりが増大することによるものと結論づけている。

論文審査の結果の要旨

本論文は、ブロック共重合体の大変形下でのマイクロドメイン構造の変形挙動、配向過程を調べることにより、ブロック共重合体の秩序構造の制御に関する一連の基礎研究を実施したものである。主な成果は以下のとおりである。

1. ブロック共重合体のマイクロドメイン構造の変形・配向挙動が、それを構成する高分子鎖のエントロピー弾性によるエネルギーの貯蔵と鎖のドメイン内での塑性流動によるエネルギー散逸の均衡により支配されていることを明らかにした。これらの結果は、ブロック共重合体のマイクロドメインの配向挙動の制御にとり、変形速度が重要であることを示唆し、以下の動的実験の研究指針となった。
2. 試料の動的変形挙動を、その場で実時間測定するために、新規な動的小角 X 線散乱 (DSAXS) 測定装置を試作した。本装置においては 2 次元 X 線検出器としてイメージングプレートを用い、力学変形と 2 次元 X 線散乱データの収集を同期させることに成功した。この装置の使用によって試料に周期的なひずみを与えたとき、試料内部の秩序構造の変形および配向状態をひずみ位相、ひずみ速度位相、振動回数の関数として解析することが初めて可能となった。
3. 体心立方格子 (bcc-球) 構造をもつブロック共重合体に、大振幅の周期的なせん断ひずみを印加し、位相分割 DSAXS 測定することによって、bcc-球の格子変形および球そのものの変形等、ナノ秩序構造の応答とマクロな力学応答との関連を明らかにした。また振動停止後の格子変形の緩和過程を明らかにすると共に、ポリスチレン-ポリイソブレン-ポリスチレン (SIS) トリブロック共重合体の場合、 $\{211\}$ 双晶面がせん断面に対して平行または垂直に配向した bcc-球が形成することを明らかにした。これらのことは、当分野のみならずソフトマター物理学の進展に大いに貢献するものである。

4. SIS トリブロック共重合体を試料として、球からシリンダーへの流動誘起固相相転移過程を位相分割 DSAXS により初めて解析した。比較的短い時間で球からシリンダーへの転移がほぼ完了していることを明らかにし、さらにこのようにして得られたバルク試料中のシリンダー軸は、ひずみ印加方向に平行に、かつその $\{110\}$ 面がせん断面に平行に優先配向することを見出した。

以上、本論文は、位相分割 DSAXS という実験手法を初めて開発したこと、および本方法によりブロック共重合体のミクロドメイン構造の配向制御の基礎を明らかにしたという工学的見地のみならず、固相相転移のダイナミックスの解明に寄与したという統計物理学の見地からも意義深い研究成果を与えたものである。よって本論文は学位論文として価値あるものと認める。また、平成17年3月16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。