

氏 名	はやし まさ き 林 正 樹
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	工 博 第 2239 号
学位授与の日付	平 成 15 年 3 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 高 分 子 化 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	Studies of Time - Evolution of Domain and Domain Interface in Phase-Separation Process of Two-Component Polymer Systems (二成分高分子系の相分離過程におけるドメイン構造及びドメイン界面形成 に関する研究)
論文調査委員	(主 査) 教 授 橋 本 武 治 教 授 吉 崎 武 尚 教 授 田 中 文 彦

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、二成分高分子系の相分離過程におけるドメイン構造とドメイン界面構造の形成過程に関する非線形性を実験的に解明したものであり、序論1章と本論7章の計8章より構成されている。本論文は2部に大別することができ、前半の2～4章で二成分高分子混合系のドメイン構造形成過程の非線形性を論じ、後半の5～8章で非相溶な二成分高分子系の界面構造形成機構及びドメインの成長と界面の運動との相関性を論じている。

第1章は序論であり、本研究に関連するこれまでの知見を紹介すると共に、研究の目的と本論文の構成について述べている。特に、二成分高分子混合系を一相状態から熱力学的に不安定な領域へもたらすことによって誘起される等温スピノーダル分解過程において、相分離構造成長のダイナミクスが非線形時間発展方程式によって良く記述されることを言及している。しかし、実験的に相分離過程の非線形性をより深く理解するためには、相分離構造を形成するドメイン構造と界面構造の形成機構における非線形性をそれぞれ独立に調査することが可能となるような初期状態を系に与え、その後の相分離過程を調査することが必要であることを述べている。

第2章から第4章にかけては、ドメイン構造の成長過程を論じるために、二成分高分子混合系の一相状態からの等温スピノーダル分解によって形成された二相相分離構造を初期状態とし、そこから二回目の温度ジャンプを行い、系を更に熱力学的に不安定な領域へもたらすことによって誘起される二段階相分離過程のダイナミクスを散乱法により調査している。

第2章では、二回目の温度ジャンプ直前に既存のドメインを主ドメイン構造と定義した時に、この主ドメイン構造内部に発現しうる新たな小ドメインの成長過程に着目している。この小ドメインの成長は、一相状態からの等温スピノーダル分解初期過程と同様の線形時間発展方程式に従うが、その成長速度に関与する相互拡散は主ドメインの存在により抑制されることを明らかにしている。これにより、新たな小ドメインの成長には、周囲がドメイン界面で囲まれていることに起因する空間的な拘束の効果が作用するという知見を得ている。

第3章では、主ドメイン構造の成長のダイナミクスを解析している。そのため、二段階目の温度ジャンプに伴う不連続な時空スケールの変化を考慮に入れた動的スケーリング法を新たに提案した。この動的スケーリング法を用いた結果、系の非線形過程には普遍性が存在し、この普遍性を利用して非線形経路の予測が可能であることを示している。

第4章では、主ドメインとその内部に発生した新たな小ドメインの成長過程を散乱測定により追究した。得られた規格化構造因子を用いて比較することにより、両ドメイン構造の特性波長が時間に対して同じべき乗則で、自己相似的に成長する時間領域が存在することを見出し、第2章で発見した拘束の効果が長時間に亘って持続し得ることを明らかにしている。

第5章から7章にかけては、ドメイン構造の形成過程とは独立に界面構造の形成過程そのものを研究するために、非相溶二成分高分子系を用い、各々の単独成分の膜を作成し、ガラス転移温度以下で重ね合わせることで得られる二層膜を初期状態として利用している。そして、この二層膜がガラス転移温度以上での熱処理によって界面厚み極小の状態から平衡状態の界面厚みへと至る際の界面緩和を、中性子反射率法により調査している。

第5章では、化学反応性の末端基を有する二成分高分子系では、末端間反応により二層膜界面でブロック共重合体が形成され、単分子層として界面を被覆すること、各ブロック鎖の立体障害が、成分高分子の界面への拡散に伴うブロック共重合体の更なる生成を阻害することにより、界面張力を特定の平衡値にもたらしめていることを明らかにしている。これにより、界面における高分子の形態が、界面張力ひいては界面拡散に影響を与えるという知見を得ている。

第6章では、二層膜界面厚みの中性子反射率法による解析結果と、同じ組み合わせの高分子からなる混合系のドメイン界面厚みの散乱法による解析結果の比較から、ドメイン構造が成長して界面曲率が小さくなるに伴い、界面におけるキャピラリーウェーブの振幅が増大すること、即ちドメインの形状も界面の厚みに非線形な効果を及ぼすことを明らかにしている。

第7章では、上記二層膜の一方の膜成分を、同種の低分子量成分で希釈することにより、成分高分子間の相溶性と熱処理による分子の運動性を増大させた系の界面挙動を調査している。その結果、低分子量成分のみが界面を通して反対側の層に拡散すること及びこの拡散過程において過渡的な界面の乱れ（界面の波打ち及び界面厚みの増加）が起こることを時間分解中性子反射率法により初めて見出した。これにより、成分高分子間の動的非対称性が、界面構造の形成機構に大きな影響を与えることを明らかにしている。上記の結果は、成分高分子の相溶性・粘度調整等によるポリマーアロイのドメイン構造の制御と高性能化に関して、新たな指針を与えるものである。

第8章では、非相溶二成分高分子混合系をガラス基板上に溶液キャストして調製した薄膜試料の相分離構造の成長過程を調査している。熱処理によって、キャスト時の島成分がガラスに対する濡れ性が大きいことを反映して基板上に薄く広がり、海成分が逆に凝集して空気界面の方向に突き出た形になった結果、相反転現象が観察されたことを示している。この結果に基づき、異種高分子間の相互作用のみならず、高分子と基板間、高分子とフィラー間、高分子と空気間の相互作用が相分離構造の形成過程及び最終的な平衡構造に重大な影響を及ぼすことを言及している。

論文審査の結果の要旨

二成分高分子系の相分離ダイナミクスの研究は、相分離が典型的な非線形現象であるという点と、成分分子が巨大で相分離の時空スケールが大きく追跡が容易であるという点から、非線形現象を理論的且つ実験的に究明する研究の一つとして重要な位置を占めている。また、学術的な側面だけでなく、この研究から得られる基礎的知見は、高性能高分子材料の創製において極めて重要である。本論文では、相分離過程におけるドメイン構造とドメイン界面構造の形成過程に関する非線形性を独立に調査した研究結果と、ドメインの成長と界面の運動との相関性に関する研究結果とをまとめており、主として以下のような成果を挙げている。

1. ドメインの形成過程の研究のために、一相状態から熱力学的に不安定な領域への一段階目の温度ジャンプにより形成されたドメイン構造を初期構造として選択し、この系に二回目の温度ジャンプを行って、系を更に熱力学的に不安定な領域に移し、その際に誘起される相分離過程のダイナミクスを調査した。温度ジャンプに伴う不連続な時空スケールの変化を考慮した動的スケーリング法を新たに提案し、この相分離過程のダイナミクスを解析した結果、系の非線形過程には普遍性が存在し、この普遍性を利用して非線形経路の予測が可能であることを示した。

2. 界面の形成過程の研究のために、非相溶二成分高分子系を用い、各々の単独成分の膜を作成し、これらをガラス転移温度 (T_g) 以下で重ね合わせることで得られる二層膜を利用した。この二層膜が、 T_g 以上での熱処理によって界面厚み極小の状態から平衡状態の界面厚みへと至る際の界面緩和を、中性子反射率法により調査した。その結果、化学反応性の末端基を有する二成分高分子系では、末端間反応により二層膜界面でブロック共重合体が形成され、単分子層として界面を被覆すること、各ブロック鎖の立体障害が、成分高分子の界面への拡散に伴うブロック共重合体の更なる生成を阻害することにより、界面張力が特定の平衡値となることを明らかにした。

3. 混合系のドメイン界面厚みの中性子散乱法による解析結果と、同じ組み合わせの高分子から成る二層膜界面厚みの中性子反射率法による解析結果の比較から、ドメイン構造が成長して界面曲率が小さくなるに伴い、界面におけるキャピラリーウェーブの振幅が増大すること、即ちドメインの形状も界面の厚みに非線形な効果を及ぼすことを発見した。

以上、本論文は、二成分高分子系の相分離過程の非線形性について、新たな知見を数多く示しており、学術上且つ實際上

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15年1月22日、論文内容とそれに関連した事項について試問した結果、合格と認めた。