

氏 名	井 上 隆 いの うえ たかし
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	工 博 第 295 号
学位授与の日付	昭 和 47 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 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	Colloidal and Morphological Behavior of Block Copolymer and Its Bulk Properties (ブロック共重合体の界面化学的ならびに形態学的挙動と固体物性)

(主 査)
論文調査委員 教授 河合弘廸 教授 小野木重治 教授 西島安則

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、主としてスチレン-イソプレン A—B 型ブロック共重合体について、その溶液からの濃縮過比において形成されるマイクロ相分離組織の形成機構を界面化学的ならびに形態学的に論じたもので、相分離組織と二、三の固体物性との関連性に関する研究結果をも含め、全編7章より成っている。

第1章は緒言であって、従来この分野における研究の歴史的発展についてまとめ、本研究の背景および目的について述べている。すなわち、ブロックあるいはグラフト共重合体が例えば選択性溶剤中で極めて安定な“organic lattices”を作るというマイクロ相分離によるミセル形成の概念は、すでに1954年から知られながらこの方面の学術的研究が工業的發展に比較して著しく立ち遅れたのは、純正なブロックあるいはグラフト共重合体の調製が困難であって、常に大量の単独重合体との混合物を研究対象としていた点にあったことを指摘している。一方、1960年代に入って開発されたいわゆるリビング重合の手法が構造および組成の極めて明確なブロック重合体の調製を可能にし、また1965年に開発されたオスミウム酸染色固定法がジエン成分を含む系のマイクロ相分離組織の電子顕微鏡観察を可能にし、これらによってこの方面の学術的研究が急速に進展したことを述べている。またこれらの事情は著者が1966年より本研究を開始するに当り、スチレンおよびイソプレンをブロック共重合体の二成分に選択した最も大きい理由となったことを述べている。

第2章は、本研究に用いられたスチレン-イソプレン A—B 型ブロック共重合および対応する単独重合体のアニオン重合法による重合操作、重合体の特性化について述べたものである。すなわち、高度真空技術を基本とする重合装置の組立ておよび取扱、単量体、重合媒体およびその他基本薬剤の精製法、および共重合操作について詳述している。さらに主として組成比を変化して作製された A—B 型ブロック共重合体の超遠心沈降法、赤外および紫外線吸収スペクトル分析、浸透圧法による特性化の結果を述べ、これらの重合体は組成比がスチレンの重量分率で20~70%の範囲に変化し、分子量が20~100万程度であって、イソプレンに関し主として1,2および3,4付加の純正かつ分子量分布のかなり狭い A—B 型ブロッ

ク共重合体であることを確かめている。

第3章は前章に得られた種々の組成比のブロック共重合体を比較的希薄な非選択性あるいは選択性溶剤の溶液から比較的徐々に濃縮して得られる相分離組織（固態）の観察結果および組織の生成機構を論じたものである。すなわち組織の観察は、一成分がジエン系化合物であることに注目し、加藤により開発されたオスミウム酸染色固定法によって厚さ約 $400 \text{ \AA}$ の生成固体の電子顕微鏡観察用超薄切片を作製し、電子顕微鏡視野において直接透過法によって行なっている。観察結果は、電子線に不透明な異色部分と透明な白色部分よりなる極めて明確なコロイド次元をもつマイクロ相分離組織を示し、オスミウム酸が不飽和基をもつジエン（イソプレン）成分によって金属オスミウムに還元され、電子線に不透明になることを考えれば、得られた白黒二相分離組織はブロック共重合体のスチレンおよびイソプレンセグメントの相分離および同種セグメントの会合によって生じたマイクロ相分離組織に対応することは明白であることを述べている。

非選択性溶剤、例えばトルエン溶液から生成された組織は、共重合体の例えばAブロック組成比の増大と共にA球/B海、A棒/B海、A・B交互層状、B棒/A海、さらにB球/A海の五種の基本組織で代表される構造を示し、また一定の組成比をもつ共重合体に対する溶剤の影響については、例えば非選択性溶剤によって交互層状組織を与えるほぼ等組成共重合体を、A成分に対する良溶剤（B成分に対し貧溶剤）によってB棒/A海あるいはB球/A海に、また逆の選択性溶剤によってA棒/B海あるいはA球/B海にまで変化しうることを示し、さらに生成組織の大きさが対応ブロックの分子量と良好な相関性をもつことを述べている。

第3章後半ではこれらの溶液の濃縮過程において、ほぼ10%程度の濃度において溶液からの反射光が単色に着色するいわゆる *iridescence* 効果を示し、この現象が固体状態にまで維持されることから、石鹸分子がその水溶液の特定濃度においてミセル形成を行なうのと同様、上述五種のマイクロ相分離組織を反映する基本ミセルが10%程度の特定濃度（臨界ミセル濃度）において形成され、以後濃縮過程においてミセル収縮はあっても組織変化はないという仮定のもとに、五種の固体組織の形成機構を臨界ミセル濃度におけるミセル形成の擬平衡論的問題として、その自由エネルギーの試算を行ない、五種の対応ミセル形成に及ぼす共重合体の組成比、分子量、A・Bセグメント間の相互作用性、および溶剤効果などについて定量的に論じ、実験結果を充分に説明しうることを述べている。

第4章はA—B型ブロック共重合体、AおよびB単独重合体の三成分系の主として非選択性溶剤による溶液からの濃縮過程におけるミセル形成およびマイクロ相分離組織形成の問題を実験ならびに理論的に論じたもので、界面化学的には単独重合体の共重合体ミセルへの可溶化および共重合体の単独重合体混合溶液の不均一分散系への乳化作用を示したものと見える。すなわち、単独重合体の分子量が共重合体の対応ブロックの分子量に比較して著しく大きくない限り、共重合体によって形成されるマイクロ相分離組織の対応ドメイン中へ添加単独重合体の可溶化が起き、両者の間にマクロ相分離の起きないこと、またこのような一般性が成立する共重合体分率の限界等について種々の実験例を示している。さらに三成分混合系における上述五種のマイクロ相分離組織の形成条件を三成分相図として一般的に示し、共重合体の組成比のみならず系全体の組成比が組織形態の決定に対して重要な因子であることを示している。また添加単独重合体と

共重合体との間にマクロ相分離の発生条件を溶剤を含む四成分系の相図における双交曲面と系の臨界ミセル濃度との相対性の問題として分子量の影響を含め判理論的に考察している。

第5章は上述第3および4章において確立されたA—B型ブロック共重合体および添加単独重合体によるマイクロ相分離組織形成に関する一般性を利用し、球形ドメインが他成分の媒体中に分散するよう十分に相分離形態の制御された系統的な皮膜状試料を用い、等方性不均質系の光散乱に関する理論ならびに実験的研究の結果を述べたものである。すなわち、1949年 Debye-Bueche によって提出された等方性不均質高分子固体からの光散乱理論におけるいわゆる相関関数のもつ物理的意味を、1) 分散球の体積分率を一定に保ち、球径を変化させた系、2) 分散球の直径を一定に保ち、体積分率を変化させた系、3) 分散球の直径および体積分率を一定に保ち、分散度を変化させた系の三組の系統的試料を用い、各試料からの偏光光散乱強度分布を実験的に求めることにより詳細に検討し、同光散乱理論の進展のみならず、不均質混合系の混合状態を規定する種々のパラメータの誘導、それらの実験的決定法の確立を行なっている。

第6および7章は上述第5章と同様に十分に相分離の制御された球形ドメインの分散した二種の不均質混合系の力定的性質に関する基礎的な研究結果を述べたものである。すなわち第6章においてはさらにスチレン-イソプレン-スチレン A—B—A 型ブロック共重合体を加え、いずれもスチレン球がイソプレン媒体に分散するが、イソプレンブロック末端のスチレン球表面での固定条件と異なる試料、またイソプレン媒体中にイソプレン単独重合体として遊離末端を含むもの等について、それらの微小および大変形領域における弾性および非弾性変形機構の本質を、X線小角散乱、偏光可視光散乱および伸長状態におけるオスミウム酸染色固定法による電子顕微鏡観察等を併用して研究した結果を論じたものである。第7章はイソプレン球がスチレン媒体に分散した系について、分散球の大きさ、体積分率、分散球表面におけるスチレンブロック固定端濃度、スチレン媒体における遊離分子鎖末端濃度等を系統的に変化させ、系の降伏応力および靱性の発現機構、特にゴム分散球界面におけるクレーズ発生機構について実験的に研究した結果を述べたものである。

論文審査の結果の要旨

本論文は主としてスチレン-イソプレン A—B 型ブロック共重合体について、その溶液からの濃縮過程において形成されるマイクロ相分離組織の形成機構を界面化学的ならびに形態学的に論じたもので、相分離組織と二、三の固体物性との関連性に関する研究結果をもあわせ全編7章より成り、得られた主な成果は次の四点にあると考えられる、

1. A—B 型ブロック共重合体のマイクロ相分離機構。異種高分子は一般に非相溶であって、それらの希薄混合溶液を濃縮する際巨視的な二相に分離するのが普通であるが、ブロックあるいはグラフト共重合体は構成異種高分子が化学的に結合されているため、その相分離はマイクロにとどまり、特定のミセル形成を行なうであろうことはすでに1954年 Merrett によって指摘されていた。この方面の研究がそれ以上進展しなかったのは純正な共重合体が単独に得られなかったためである。著者はその後進歩したアニオン重合法を用いて構造および組成が共に明確なスチレン-イソプレン A—B 型ブロック共重合体を作製し、その非選択性および選択性溶剤の溶液から濃縮により形成されるマイクロ相分離組織の系統的な観察をオスミウ

ム酸染色固定法を用いた電子顕微鏡直接透視法により行ない、ブロック組成の変化あるいは溶剤の選択性によって一成分の球状あるいは棒状ドメインが他成分媒体に分散する組織および二成分の交互層状組織の少なくとも五種の基本的なマイクロ相分離組織の形成されることを1967年独立に発表した。また上述五種の組織形成機構を臨界ミセル濃度におけるミセル形成の擬平衡論的問題として、ミセル形成の Gibbs 自由エネルギーをブロック組成比、共重合体の分子量、A—B ブロック間の相互作用性、溶剤の選択効果等の関数として試算することによって説明した。この理論的取扱いは同時代に発表された Meier の理論等に比較して若干精緻さを欠くとしても、溶剤効果等を含めかつ適用性のより広いものといえることができる。

2. A—B 型ブロック共重合体のマイクロ相分離に及ぼすAおよびB単独重合体の影響。界面化学的には共重合体ミセルへの単独重合体の可溶化および共重合体の単独重合体混合溶液の不均一分散系に対する乳化作用を論じたものである。すなわち、単独重合体の分子量が共重合体の対応ブロックの分子量に比較して著しく大きくない限り、共重合体によって形成されるミセルへの単独重合体の可溶化が起き、両者の間にマクロ相分離の起きないこと、またこのような一般性が成立すべき共重合体分率の限界等について詳細な実験的研究を行ない、三成分混合系において上述五種のマイクロ相分離組織の形成条件を三成分相図として一般的に示し、さらに添加される単独重合体と共重合体とのマクロ相分離の発生条件を溶剤を含む四成分系相図における双交曲面と系の臨界ミセル濃度との相対性の問題として分子量の影響を含め半理論的に考察している。これらの結果は A—B 型ブロック共重合体による高分子二成分混合組織の形態および寸法制御の可能性を著しく広めたもので、高分子複合材の開発に寄与するところがきわめて大きい。

3. 等方性不均質高分子混合系の光散乱理論の検討。1949年 Debye-Bueche によって発表された等方性高分子不均質固体からの光散乱に関する理論は今日においてもこの方面の研究の基本となっているが、同理論の実験的検証は永くなされていなかった。その原因は明確な不均質構造をもった適当な試料が得られなかったことにあるが、著者は本研究において確立されたマイクロ相分離組織の制御に関する成果を応用し、相分離構造の明確な数組の系統的な試料皮膜を調製し、その偏光小角光散乱強度分布の実験的研究を詳細に行なっている。その結果 Debye-Bueche の理論におけるいわゆる相関関数の物理的意味を解明することに成功したのみならず、同理論の進展を行ない、不均質混合系の混合状態を規定する種々のパラメータの理論的誘導およびそれらの実験的決定法を確立した。

4. 不均質高分子混合系の力学的性質。前節と同様に高分子二成分混合系のマイクロ相分離組織の制御に関する研究成果を利用し、不均質高分子混合系の混合状態と力学的性質との関連性について基礎的な研究を行なっている。特にゴム球がプラスチック媒体に分散する系およびその逆組織について、球の寸法および体積分率、球表面における他成分ブロック鎖端の固定条件、媒体中における遊離分子鎖末端濃度等を系統的に変化させた試料を調製し、前者については系の靱性、後者については系の高弾性の発現機構を、X線小角散乱、可視光小角散乱、変形試料のオスミウム酸染色固定法による電子顕微鏡観察等の種々の光学的手法を用い検討している。得られた結果は対衝撃性プラスチックおよび熱可塑性高弾性ゴム材料の開発に寄与するところが大きいと考えられる。

以上要するに本論文はブロック共重合体およびその対応単独重合体混合系の溶液からの濃縮過程において形成されるマイクロ相分離組織の形成機構を理論的、実験的に広範に研究し、高分子二成分混合系の不均

質構造の形態および寸法制御の可能性を確立したもので、学術的ならびに技術的に寄与するところきわめて大きい。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。