

氏 名	坂 本 直 紀
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	工 博 第 1771 号
学位授与の日付	平成 10 年 11 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	Static and Dynamic Studies of Order-Disorder Transition in Block Copolymers (高分子ブロック共重合体の秩序—無秩序転移, 及び秩序構造形成に関する研究)
	(主査)
論 文 調 査 委 員	教 授 橋 本 竹 治 教 授 梶 慶 輔 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相転移としての秩序—無秩序転移の性質、および無秩序状態から秩序状態への相転移に伴う秩序構造形成過程を実験的に解明したものであり、緒論 1 章と本論 5 章の計 6 章で構成されている。また、本論では前半の第 2～第 4 章で秩序—無秩序転移の静的な性質を論じ、後半の第 5、第 6 章で秩序構造形成のダイナミクスを論じている。

第 1 章は緒論であり、高分子ブロック共重合体系の相転移（秩序—無秩序転移）の特徴を、高分子混合系の相転移と比較することによって明らかにするとともに、研究目的と本論文の構成について述べている。特に、熱擾乱が相転移に及ぼす影響についての理論的考察を加えることにより、高分子ブロック共重合体の秩序—無秩序転移は、高分子混合系の相転移よりも熱擾乱の影響を大きく受けること、またその結果、対称組成ジブロック共重合体の秩序—無秩序転移は、熱擾乱を無視した平均場理論では二次相転移となるが、これを考慮すると一次相転移となることを予測している。

第 2 章では、対称組成の高分子ブロック共重合体について、系の状態の温度変化を小角 X 線散乱 (SAXS) 測定により精密に測定し、秩序—無秩序転移において散乱プロファイルの形状が不連続に変化することを示している。これにより、この相転移が平均場理論の予測する二次相転移ではなく、熱擾乱により誘起された一次相転移であること、即ち Brazovskii の普遍性クラスに属する相転移であることを明らかにし、第 1 章の予測を裏付けている。

第 3 章では、対称組成の高分子ブロック共重合体の準稀薄溶液においても同様に、秩序—無秩序転移が熱擾乱により誘起された一次相転移であることを明らかにしている。

第 4 章では、成分高分子の体積分率が著しく異なる（非対称組成の）高分子ブロック共重合体について、系の状態の温度変化を SAXS、及び動的粘弾性測定により観測している。その結果、体心立方格子を組む球状マイクロドメイン相は、温度上昇とともに次のように相転移することを明らかにしている。(i) まず格子が乱れ、短距離秩序しかもたない球状マイクロドメイン相に相転移 (Lattice Disorder Transition [LDT]) する。(ii) さらに温度が上昇すると、秩序—無秩序転移が起こり、この球状マイクロドメインも消失する。こうして、従来から知られていた長距離秩序をもつ秩序相（球状マイクロドメインが体心立方格子を形成する秩序相）と無秩序相との間に、新たな秩序相（短距離秩序をもつ球状マイクロドメイン相）が存在することを発見している。この短距離秩序をもつ球状マイクロドメイン相は平均場理論では予測されておらず、熱擾乱により誘起されたものと考えられる。

第 5 章では、第 2 章で用いた試料と同一の、対称組成の高分子ブロック共重合体について、試料の温度を秩序—無秩序転移温度よりも高温側の所定の温度から低温側の所定の温度に急速に変化させること（温度ドロップ）により、無秩序相からラメラ状マイクロドメイン相を生成させ、その秩序化過程を時分割小角 X 線散乱法を用いてその場観測している。さらに、この秩序化の途中の様々な時間において試料を急冷することにより、その瞬間の構造を凍結し、これを透過電子顕微鏡観察す

ることにより、秩序化過程の実空間観察に世界で初めて成功している。その結果、(i) 秩序化は温度ドロップ後直ちに進行するのではなく、誘導期間を経た後進行すること、(ii) 秩序化過程においてラメラ状マイクロドメインを形成する秩序相と無秩序相が共存することを示し、秩序化が核形成・成長により進行することを明らかにしている。さらに、無秩序相と共存しているラメラ状マイクロドメイン相の形状は、等方的ではなく、葉巻型の回転楕円体であることを明らかにしている。

第6章では、第4章で用いた試料と同一の、非対称組成の高分子ブロック共重合体について、短距離秩序をもつ球状マイクロドメイン相から六方充填したシリンダー状マイクロドメイン相、及び体心立方格子を組む球状マイクロドメイン相が形成される過程を温度ドロップにより観察している。その結果、短距離秩序をもつ球状マイクロドメイン相からの秩序化も、第5章で示した秩序—無秩序転移による秩序化と同様に、核形成・成長により進行することを明らかにしている。しかしこの場合、短距離秩序をもつ球状マイクロドメイン相と共存している秩序相の形状は、第5章のラメラ状マイクロドメイン相の場合とは異なり、シリンダー状マイクロドメイン相ではレンズ型の回転楕円体、体心立方格子を組む球状マイクロドメイン相では等方的な球形をしていることを示し、秩序構造形成過程における秩序相の形状は内部のマイクロドメインの形状（ラメラ、シリンダー、球状マイクロドメイン）に強く依存することを明らかにしている。

論文審査の結果の要旨

高分子ブロック共重合体の秩序—無秩序転移（ODT）は、複雑液体の相転移現象の一つとして学術上、重要な位置を占めるだけでなく、工学的にもマイクロドメイン構造の精密制御に関わる重要な研究課題である。また、本研究は近年注目されているナノメートルスケールの構造を自由に制御することを目指した“ナノプロセッシングの基礎”にも繋がるという特徴を有する。本論文は、高分子ブロック共重合体のODTの性質、および無秩序状態から秩序状態への相転移に伴う秩序構造形成過程に関して研究した結果をまとめており、得られた主な成果は次の通りである。

1. 小角X線散乱（SAXS）による実験の結果、成分高分子の体積分率がほぼ等しい高分子ブロック共重合体では、ODTにおいて散乱曲線の形状が不連続に変化することを示し、この相転移が平均場理論の予測する二次相転移ではなく、熱擾乱により誘起された一次相転移であること、即ちBrazovskiiの普遍性クラスに属する相転移であることを明らかにした。

2. 成分高分子の体積分率が著しく異なる高分子ブロック共重合体においては、無秩序相と従来から知られていた長距離秩序をもつ秩序相、即ち球状マイクロドメインが体心立方格子を形成する秩序相との間に、熱擾乱により誘起された新たな秩序相、即ち短距離秩序をもつ球状マイクロドメイン相が存在することを発見した。

3. 秩序度の小さい相（無秩序相、あるいは短距離秩序をもつ球状マイクロドメイン相）から長距離秩序をもつ秩序相への相転移に伴う秩序構造形成過程を時分割SAXS法によりその場観測し、さらに、この秩序化の途中で急冷、凍結した試料を透過電子顕微鏡により観察することにより、秩序化過程の実空間観察に世界で初めて成功した。これにより、(i) 秩序化過程においては、長距離秩序を有する秩序相と秩序度の小さい相が共存し、秩序化は核形成・成長により進行すること、(ii) 秩序度の小さい相と共存する長距離秩序を有する秩序相の形状は、内部のマイクロドメインの形状（ラメラ、シリンダー、球状マイクロドメイン）に強く依存することを明らかにした。

以上、本論文は高分子ブロック共重合体のODTと秩序構造間の相転移、およびそれらに伴う秩序構造形成過程について、実験結果に基づき平均場理論の予測とは異なる新たな知見を与えるものであり、学術上、実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10年9月18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。