

氏 名	うめ だ ひで お 雄
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	博 甲 第 178 号
学位授与の日付	平成 11 年 3 月 25 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	工芸科学研究科 機能科学専攻
学 位 論 文 題 目	Control of Morphology and Kinetics of Morphological Transitions in Block Copolymers
審 査 委 員	(主査) 教 授 野 村 春 治 教 授 高 橋 雅 興 教 授 柴 山 充 弘 助教授 櫻 井 伸 一

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、高分子材料における分子次元の構造を設計することにより、材料特性を制御することを目的としたものである。具体的には、ブロック共重合体のマイクロ相分離構造の設計・制御を検討したものであり、緒言ならびに結語を除き、以下のように、6章より成っている。

第1章では、耐熱性の熱可塑性エラストマーであるポリスチレンーポリエチレンブチレンーポリスチレントリブロック (SEBS) 共重合体のマイクロ相分離構造と力学特性の相関について検討している。

選択溶媒を用いて溶液キャストされた未処理試料（非平衡マイクロ相分離構造）と熱処理試料（平衡マイクロ相分離構造）の力学挙動に大きな変化が見られ、試料内部のマイクロ相分離構造と力学特性に大きな相関があることを証明した。

第2章では、ブロック共重合体におけるマイクロ相分離構造の相転移（シリンダー状からラメラ状）ならびにラメラ状相分離構造の秩序化に関する速度論的解析を行っている。

ポリスチレンーポリブタジエンーポリスチレントリブロック (SBS) 共重合体におけるシリンダー状マイクロ相分離構造からラメラ状構造への時間変化を時分割小角 X 線散乱測定 (T-SAXS) により解析し、シリンダー構造の崩壊とラメラ構造の秩序化はマトリックス成分であるポリスチレンの分子運動に支配されていることを証明した。

第3章では、ブロック共重合体におけるマイクロ相分離構造の相転移（ラメラ状からシリンダー状）ならびにシリンダー状相分離構造の秩序化に関する速度論的解析を行っている。

ポリスチレンーポリエチレンブチレンーポリスチレントリブロック (SEBS) 共重合体のラメラ状マイクロ相分離構造からシリンダー状構造への相転移と秩序化は非平衡ラメラ状構造の配列周期と熱的平衡でのシリンダーの六方格子状配列周期との大小関係に左右されることが認められた。

第4章では、スチレンーイソプレンジブロック (SI) 共重合体2成分ブレンドによるマイクロ相分離構造の制御について解析を行っている。

ほぼ等しい分子量を有し、組成比の異なる2種のSI共重合体をブレンドすると、個々の成分分子鎖サイズの相違によるマクロ相分離をすることなく、単体のSI共重合体と同じマイクロ相分離挙動を示し、平均の組成を制御することによってマイクロ相分離構造のモルホロジー制御が可能であることを発見した。さらに、この手法を用いて精密なブレンド組成を調製することにより、2相共連続な Gyroid 構造の調製に成功した。

第5章では、スチレンーイソプレンジブロック (SI) 共重合体2成分ブレンドにおける昇温過程でのラメラ状マイクロ相分離構造から Gyroid 構造への熱誘起モルホロジー転移について解析している。

120℃から205℃までの昇温過程において、164℃と188℃の温度範囲でラメラ構造と Gyroid 構造の共存を観測した。また、この相転移における両相の規則性構造の周期は温度上昇にともなって減少し、単体の SI 共重合体と同じマイクロ相分離挙動を示すことを証明した。

第6章では、組成比の大きく異なるスチレン-イソプレンジブロック (SI) 共重合体2成分ブレンドのラメラ状マイクロ相分離における、規則性構造の周期の温度変化について考察を行っている。

このブレンド系では、組成比の極端な偏りに起因するマクロ相分離を生じた。このマクロ相分離を抑制し、均一な試料を調製する手法として、溶媒急速蒸発法を提案した。

溶媒急速蒸発法によるブレンド試料で、ラメラ状マイクロ相分離構造のラメラ周期 D が温度 T とともに増加するという異常性を発見した。これは、SI 共重合体単一系で得られる周期 D と温度 T の関係 $D \sim T^{-1/3}$ とは異なっており、組成比が極端に異なるブレンド試料における、同一種分子鎖の大きさの相違に起因することを指摘した。

論文審査の結果の要旨

申請論文は、工業材料としてのブロック共重合体高分子の材料特性を、分子次元のマイクロ相分離構造を制御することにより制御しようとしたものであり、マイクロ相分離構造の相転移と秩序化ならびにマイクロ相分離構造の制御を分子論的ならびに速度論的に解析したものである。これらの解析内容には学術的にも工学的にも価値ある結果が含まれている。特に、①非平衡マイクロ相分離構造から熱的平衡構造への転移を速度論的に解明 ②ブロック共重合体2成分ブレンドによるマイクロ相分離構造制御を確立 ③ブロック共重合体2成分ブレンドにおけるマクロ相分離の制御 ④ブロック共重合体2成分ブレンドにおけるマイクロ相転移の異常性の解明 等が挙げられ、これらの内容には十分な新規性と独創性が認められる。

本論文の内容は、下記の6編の報文として国際学術雑誌に公表済または公表予定であり、そのうち2編が申請者が筆頭著者である。

- (1) "Studies on Morphologies and Mechanical Properties of Polystyrene-*block*-polyethylenebutylene-*block*-polystyrene Triblock Copolymers";
Hideo Umeda, S. Sakurai, Y. Kitagawa, Y. Suda, J. Masamoto and S. Nomura,
Materials Sci. Res. International, Vol.4, 91 (1998)
- (2) "Kinetics of Morphological Transition in Polystyrene-*block*-polybutadiene-*block*-polystyrene Triblock Copolymer Melt";
S. Sakurai, Hideo Umeda, K. Taie and S. Nomura, *J. Chem. Phys.*, Vol.105, 8902 (1996)
- (3) "Kinetics of Morphological Transition from Lamella to Cylinder in Polystyrene-*block*-poly(ethylene-co-but-1-ene)-*block*-polystyrene Triblock Copolymer";
Hideo Umeda, S. Sakurai, S. Nomura, H.H. Lee, and J.K. Kim, *to be submitted*
- (4) "Gyroid Structures and Morphological Control in Binary Blends of Polystyrene-*block*-polyisoprene Diblock Copolymers";
S. Sakurai, H. Irie, Hideo Umeda, S. Nomura, H.H. Lee, and J.K. Kim,
Macromolecules, Vol.31, 336 (1998)
- (5) "Thermally Induced Morphological Transition from Lamella to Gyroid in a Binary Blend of Diblock Copolymers";
S. Sakurai, Hideo Umeda, C. Furukawa, H. Irie, S. Nomura, H.H. Lee, and J.K. Kim,
J. Chem. Phys., Vol.108, 4333 (1998)
- (6) "Anomalous Temperature Behavior of Lamellar Microdomain Structures in Binary Blends of Polystyrene-*block*-polyisoprene Diblock Copolymers";
S. Sakurai, Hideo Umeda, A. Yoshida, and S. Nomura, *Macromolecules*, Vol.30, 7614 (1997)