氏　　名	相田　　栄
学位(専攻分野)	博　　士（工学）
学位記番号	博甲第２５７号
学位授与の日付	平成 14 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規程第３条第３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	Ordering and Orientation of Microdomain Structures Induced by External Field in Block Copolymers (ブロックコポリマーの外場によるミクロ相分離構造の秩序化と配向に関する研究)
審査委員	(主査) 教　授　野村　春治 教　授　高橋　雅興　教　授　伊藤　　孝 助教授　櫻井　伸一

論文内容の要旨

互いに非相溶な異種高分子AとBが共有結合で連結されているブロック共重合体は、それら異種高分子鎖間の斥力的相互作用により分子サイズのミクロ相分離し、AドメインとBドメインが規則正しく配列した秩序構造を形成する。それゆえ、この相分離構造の大きさは数 nm～数十 nm 程度である。また、ミクロ相分離構造のモルホロジーは、2成分の体積分率の変化により、球、シリンダー、ジャイロイド、交互ラメラと変化させることができる。さらに、これらモルホロジーと材料としての物性の間には強い相関があることが知られている。したがって、モルホロジー制御による材料物性の制御ならびに高機能化は学術的にも工学的にも大変重要な課題である。

これまで、ミクロ相分離構造を制御するため、温度を制御因子にした多くの研究がなされてきた。しかし、それらと比較すると外場（流動場、圧力）を付与することによるモルホロジー制御は多様性に富み、特に圧力による構造制御はまだほとんどなされていない。よって、本論文ではモルホロジー制御として、ひずみ誘起による構造変化とドメイン配向、ならびに、圧力印可による構造変化に着目している。

本論文は6章から成り各章の内容は以下の通りである。

第1章では無秩序状態で架橋したスチレン-ブタジエン-スチレントリブロック（SBS）ブロックコポリマーの形成するミクロ相分離構造の架橋度の違いよる力学特性の変化について検討している。その結果、架橋度を制御することによって力学特性を制御できることを見いだしている。また、架橋導入によりポリスチレンのガラス転移温度以上でも試料を延伸することが可能であることを示した。

第2章では無秩序状態で架橋したSBSブロックコポリマーの形成するミクロ相分離構造の一軸伸張による構造の規則性の変化と規則性に及ぼす架橋度、延伸、ならびに熱処理の効果について検討している。その結果、熱処理時間の増大とともにミクロ相分離構造の規則性が向上することを見いだした。また、構造の秩序化に及ぼす延伸率と架橋度の依存性を明らかにした。

第3章では架橋SBSブロックコポリマーを用い、規則性の高い面配向ラメラ状ミクロ相分離構造の一軸伸張によるラメラ配向と配向に及ぼす架橋度と延伸の効果を検討している。ラメラ状ミクロドメインは、延伸軸に対して一軸対称的に配向することを明らかにした。また、ラメラ状ミクロドメインの配向度は、延伸率の増加とともに、また架橋度の増大とともに高くなり、さらに、熱処理時間とともに、ドメイン配向度が増大する

ことを見いだした。

第4章ではガラス状とゴム状の成分からなるラメラ状ミクロ相分離構造をポリスチレン（PS）のガラス転移温度以下の温度で一軸伸張するとガラス状のラメラ構造が破壊されることによって杉折れ縞（綾折れ）模様状のヘリングボーン構造が得られることが知られている。一軸延伸を行った試料を伸張固定状態でガラス状成分の流動できる温度にて熱処理して、ヘリングボーン構造からラメラ構造への回復・秩序化を誘起し、ラメラ構造の高配向化を検討している。その結果、延伸により破壊されていたPSラメラが熱処理によって秩序化し、PSラメラとポリブタジエンラメラの界面が延伸方向と平行になるように高配向化させることに成功している。

第5章ではスチレン-エチレンブチレン-スチレントリブロック（SEBS）ブロックコポリマーの形成する球状ミクロ相分離構造の規則性の相違による力学特性への効果について検討している。その結果、球構造の規則性が高くなると力学特性は向上することを見いだすとともに、球状ミクロ相分離構造の秩序化に成功している。

第6章では規則化した構造に圧力を印可することで相分離構造のさらなる高秩序化について検討している。試料として室温において球がガラス状でマトリックスがゴム状の構造を形成しているSEBSトリブロック共重合体試料を用いている。その結果、試料に付加する圧力を 152.1 MPa 以上にすることにより、BCC球状ミクロ相分離構造の高秩序化に成功している。

論文審査の結果の要旨

本論文は、学術的にも工学的にも大変重要な課題である高分子複合系、特に、ブロック共重合体のモルホロジー制御による材料物性の制御ならびに高機能化について検討したものである。これまで、ミクロ相分離構造を制御するため、温度を制御因子にした多くの研究がなされてきた。しかし、それらと比較すると外場（流動場、圧力）を付与することによるモルホロジー制御は多様性に富み、特に圧力による構造制御はまだほとんどなされていない。

申請論文では、モルホロジー制御として、ひずみ誘起による構造変化とドメイン配向、ならびに、圧力印可による構造変化に着目し、ミクロ相分離構造の相転移と秩序化ならびにミクロ相分離構造の制御について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ブロック共重合体に無秩序状態で化学的に架橋を導入することによる、相分離構造制御と高秩序化への加工性の向上　②高配向・高秩序化ラメラ状相分離構造物の開発と高機能化　③BCC球状ミクロ相分離構造物における相分離構造の秩序性と材料特性との相関解明　④BCC球状ミクロ相分離構造物の圧力印可による高秩序化方法の開発　等が挙げられ、これらの内容には、学術的にも工学的にも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) S. Sakurai, S. Aida, and S. Nomura, ″Mechanical Properties of Polystyrene-block-polybutadiene-block-polystyrene Triblock Copolymers Cross-linked in the Disordered State″, Polymer, 40, 2071 (1999)

(2) S. Aida, S. Sakurai, and S. Nomura, "Strain-Induced Ordering of Microdomain Structures in Polystyrene-block-polybutadiene-block-polystyrene Triblock Copolymers Cross-linked in the Disordered State", Polymer, in press.
(3) S. Sakurai, S. Aida, S. Okamoto, T. Ono, K. Imaizumi, and S. Nomura, "Preferential Orientation of Lamellar Microdomains Induced by Uniaxial Stretching of Cross-linked Polystyrene-block-polybutadiene-block-polystyrene Triblock Copolymer", Macromolecules, 34, 3672 (2001)
(4) S. Sakurai, S. Aida, S. Okamoto, and S. Nomura, "Mechanism of Thermally-Induced Morphological Reorganization and Lamellar Orientation from the Herringbone Structures as Obtained by Uniaxial Stretching of Cross-linked Lamellar Microdomains in Polystyrene-block-polybutadiene-block-polystyrene Triblock Copolymers", To be submitted to Macromolecules.
(5) S. Aida, S. Okamoto, S. Sakurai, J. Masamoto, and S. Nomura, "Improvement of Mechanical and Thermal Properties of Elastomeric Polystyrene-block-poly(ethylene-co-but-1-ene)-block-polystyrene Triblock Copolymer upon Ordering of Spherical Microdomains on BCC Superlattice", Materials Science Research International, 7, 234 (2001).
(6) S. Sakurai, S. Aida, T. Tamura, T. Kohda, S. Okamoto, K. Sakurai, N. Tanaka, S. Kunugi, and S. Nomura, "Some anomalies in pressure induced ordering of glassy spheres in a rubbery matrix of a microphase-separated triblock copolymer", Polymer, in press.