氏　　名	かねこ　　たけし **金　子　武　司**
学位(専攻分野)	博　士（工学）
学位記番号	博甲第　４８１　号
学位授与の日付	平成 20 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 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	Development of Transmission Electron Microtomography and Its Applications to Three-Dimensional Morphologies of Multi Block Copolymers （透過型電子線トモグラフィー法（ＴＥＭＴ）の開発と多元ブロック共重合体が形成する３次元構造へのＴＥＭＴの適用）
審査委員	（主査） 教授　高橋雅興 教授　伊藤　孝 教授　宮田貴章 准教授　陣内浩司

論文内容の要旨

本研究は、２成分および３成分からなるブロック共重合体のミクロ相分離構造に対して、最新の三次元観察法を駆使し、斬新な観点からミクロ相分離構造を詳細に三次元観察・三次元解析したものである。

本論文は５章から構成されており、以下に各章の概要を示す。

第１章では、研究の背景、目的、論文の構成について述べている。

第２章では、高分子材料に適した三次元電子顕微鏡(TEMT)の開発について議論している。重金属によって染色したブロック共重合体から、ミクロトームによる２回切削により角柱状の切片の作成に成功し、従来の板状の超薄切片と比較した３次元観察における優位性を明らかにした。また、最大傾斜角度範囲の制限により三次元像へ与える影響についても明らかにしている。これらにより、TEMT を用いて研究する際の高分子材料に最適な条件を見出した。

第３章では、TEMT により得られた三次元像から新しい粒子解析法を提案している。ジャイロイド構造を形成する poly(2-vinylpyridine-block-isoprene) (P2VP-b-PI)ブロック共重合体の P2VP をヨウ素により染色し、オゾンにより PI を分解した。その後、ナノメートルスケールのパラジウム(Pd)粒子をジャイロイド構造に充填した。この試料からミクロトームにより超薄切片試料を作成し、TEMT により三次元像を得た。三次元像からジャイロイド構造と Pd 粒子を画像処理することで識別した。更に、Pd 粒子の体積あたりの総数・粒径・Pd 粒子とジャイロイド構造の界面との距離を測定する事に初めて成功した。Pd 粒子は P2VP 相に少し埋没し、平均として表面積の 86%が露出していることを見出した。

第４章では、３成分からなる poly(styrene-block-(ethylene-alt-propylene)-block-(methyl methacrylate))(SEPM)ブロック共重合体の三次元形態について議論している。TEMT による三次元観察により、過去に報告があった“knitting pattern”構造の三次元形態を初めて明らかにした。さらにこの SEPM について新規の構造を発見し“ladder pattern”と名付けた。これら２つの構造の体積分率・界面積を三次元像から求めた。またフローリーハギンスの相互作用パラメーターχ

と界面積の関係から、“ladder pattern”は分子鎖の斥力(エンタルピー)が駆動力となった構造である事を初めて明らかにした。すなわち、χの大きいエチレンプロピレン(EP)とメタクリル酸メチル(M) の界面を小さくし、χの小さなスチレン(S)と M の界面は大きくなる形態をとることを示した。

第 5 章では、光学活性をもたない汎用のブロック鎖からなる poly(styrene-block-butadiene-block-(methyl methacrylate))(SBM)ブロック共重合体が形成するらせん構造について議論している。過去に、このらせん構造はコアの polystyrene(PS)のシリンダーに細い４本の polybutadiene(PB)のシリンダーがらせん状に巻き付いた“４重らせん”構造であると報告されている。TEMT による本研究の三次元観察により、４重らせん構造ではなく“２重らせん”構造である事が初めて明らかとなった。三次元像を正確に観察・解析する事でらせんのピッチ・コアシリンダーに対するらせんの傾斜角度・らせんの径を得た。さらにこのらせんは分子鎖のパッキング（エントロピー）から右巻きと左巻きが隣り合うことが多いことを示し、２重らせん構造を形成するメカニズムを明らかにした。

論文審査の結果の要旨

本研究は、最新・最先端の三次元構造観察法である電子線トモグラフィー（TEMT）を高分子材料に適用する際の最適条件を明らかにして、２成分および３成分からなるブロック共重合体のミクロ相分離構造を詳細に観察・解析したものである。電子顕微鏡用の超薄切片作成の手順を同一試料で 2 回繰り返して得た角材状試料を使った高分子ナノ構造の三次元観察は、計算機トモグラフィー（CT）の基本原理に忠実に従っており、三次元顕微鏡像の分解能を飛躍的に向上させるものである。３成分よりなるブロック共重合体について、新規な“ladder pattern”構造を見出したり、シリンダーに巻きついた４重らせん構造と思われていたものが“２重らせん”構造であることを初めて明らかにするなど、TEMT を駆使して世界に先駆けて複雑なブロック共重合体の三次元構造を次々に解明した。

世界初の重要な結果は次のようにまとめられる。

（１）３成分からなるブロック共重合体で発見した“ladder pattern”が、分子鎖の斥力(エンタルピー)が駆動力となった構造である事を、相互作用パラメーターχと界面積の関係から明らかにした。

（２）“２重らせん”構造を示す３成分ブロック共重合体について、らせんのピッチ・シリンダーに対するらせんの傾斜角度・らせんの径を得た。分子鎖のパッキング（エントロピー）から、らせんは右巻きと左巻きが隣り合うことが多いことを示し、２重らせん構造形成のメカニズムを論じた。

（３）パラジウム(Pd)ナノ粒子をジャイロイド構造に充填し、Pd 粒子の体積あたりの総数・粒径・Pd 粒子とジャイロイド構造の界面との距離を測定する事に成功した。

本研究は、TEMT を最大限に活用して高分子のミクロ相分離構造を明らかにする条件や方法を明示した点で評価できる。また、TEMT でしか明らかにできない３成分ブロック共重合体の特異な構造を、駆動力や構造形成のメカニズムに立ち入って議論したことは特筆に価する。さらに、

触媒系のモデルとしてパラジウムの分散や界面との距離を明らかにするなど、ナノテクノロジーへの応用にもつながる研究を行っており、将来の発展が期待できる。

本論文の基礎となっている学術論文は、レフェリー制度の確立した雑誌に４篇が掲載されている。内３篇は申請者が筆頭著者である。他に、本論文には含まれていない共著論文が１１篇ある。

1) T. Kaneko, H. Nishioka, T. Nishi, H. Jinnai,
"Reduction of Anisotropic Image Resolution in Transmission Electron Micrtomotography by use of Quadrangular Prism-Shaped Section", *Journal of Electron Microscopy*, **54**, 437 (2005).

2) T. Kaneko, Y. Nishikawa, H. Nishioka, T. Nishi, H. Jinnai,
"Improvement of 3D Images by Use of Prism-Shaped Section", *KOBUNSHI RONBUNSHU*, **62**, 508 (2005).

3) H. Jinnai, T. Kaneko, H. Nishioka, H. Hasegawa, T. Nishi,
"Spatial Arrangement of Metal Nanopartiles Supported by Porous Polymer Substrates Studied by Transmission Electron Microtomography", *The Chemical Record*, **6**, 267 (2006).

4) T. Kaneko, K. Suda, K. Satoh, M. Kamigaito, T. Kato, T. Ono, E. Nakamura, T. Nishi, H. Jinnai,
"A ladder Morphology in an ABC Triblock Copolymer", *Macromolecular Symposia*, **242**, 80 (2006).