

論文審査の結果の要旨および担当者

報告番号	※ 甲 第 11874 号
------	---------------

氏 名 浅井 裕介

論文題目

Studies on New Self-assembled Structures Created by ABC
Linear Triblock Terpolymers with Composition Distribution
(組成分布を持つ線状ABC 3元ブロック共重合体を作る新規構造
に関する研究)

論文審査担当者

主査	名古屋大学	教授	松下 裕秀
委員	名古屋大学	教授	上垣外 正己
委員	名古屋大学	教授	増淵 雄一
委員	名古屋大学	准教授	高野 敦志

論文審査の結果の要旨

浅井裕介君提出の論文「Studies on New Self-assembled Structures Created by ABC Linear Triblock Terpolymers with Composition Distribution (組成分布を持つ線状ABC 3元ブロック共重合体が作る新規構造に関する研究)」は、複合高分子の一つであるブロック共重合体のうち、3つの成分が線状に繋がった3成分ブロック共重合体が組成分布を持つ場合に作る新しい自己組織化構造の特長を明らかにしたものである。

本論文では、自発的に秩序構造を作るブロック共重合体が、組成によってそのモルフォロジーの転移を起こすことから組成分布に注目し、従来の均一組成を持つ系では達成し得ない新しい構造の構築を目指している。具体的には、総分子量と中央ブロックの鎖長が一定で、両端ブロックの鎖長が異なるABCトリブロック共重合体のブレンドによって組成分布を持たせる手法から、いくつかの新規構造を発見している。さらに再利用可能なポラス材料の作製手法を開発し、新規構造の実用化の可能性を示した。その内容は次の7章よりなっており、その概要は以下の通りである。

第1章では、序論としてブロック共重合体研究の歴史・背景と本論文の位置づけおよび研究の意義について述べ、引き続き第2章では、アニオン重合を用いて分子量分布・組成分布がともに狭いブロック共重合体基本試料の合成と分子特性評価について詳しく記述している。

第3章では、総分子量が一定で、両端鎖IとPの分子量が系統的に異なるPoly(styrene-*b*-isoprene-*b*-2-vinylpyridine) (ISP) トリブロック共重合体5種をブレンドすることにより、組成分布が相分離構造に与える影響を調べている。中央鎖の分率が約0.6 と高い時、一樣な組成の場合には両端成分 A, Cのシリンダーが各々交互に配列した相互正方充填構造を呈するが、組成の分布が大きくなるにつれ、円筒状の柱が四角柱に近づくことを発見した。この構造は、異なる長さを持つ分子の結合点がドメイン界面上で局在化することで作られたものであり、最も極端な組成分布系である二様分布の場合にも同様な構造が出現することも明らかにしている。

第4章では、3章で対象とした四角い柱を発現させる二様分布の系において、ブレンド比を変化させることで、両端成分である I, P ともに大きさと形が異なる二つのマイクロドメインに分かれて存在し、結果として3配位と5配位が組み合わさった新しい柱状ドメインの周期的な充填が実現することを電子顕微鏡像から明確に示した。更にX線小角散乱実験と組み合わせた構造の詳しい解析の結果、組成の偏りが大きくなるにつれ、この新しい構造の結晶学的な単位格子が分子自身の長さをはるかに越えて大きくなっていることを発見している。そのうちの一つは、135nm x 295nm の長方形の単位格子をもち、10回対称準結晶の近似結晶と見なすことができるため、この系の近傍にはまだ高分子系では発見されていない大きな準周期を持つ構造の存在を示唆した成果として注目された。

第5章では、中央鎖Sの分子量は同じで、更に両端鎖の鎖長差が大きく異なるISPトリブロック共重合体二様ブレンドの相分離構造を調べている。大きな鎖長差をもつP鎖に注目すると、短いP鎖の比率の方が高いブレンド比のとき、短鎖と長鎖が混ざった混合ドメインから短い鎖が排除され、周期構造内で大きさと形態が異なるドメインにわかれる配列を採って安定化することを示している。この結果は、前章までで得ていた界面上で2種の分子が局在化して存在するという共通の特徴がモルフォロジー形成に反映されたために発現したものである。

更に第6章では、3~5章から得られた知見を基に、鎖長差をもつISPの二様ブレンドの系から、ブロック共重合体のマイクロ相分離構造としては実現が困難とされるダブルダイヤモンド構造が発現すると予想し、共連続構造領域における構造を調べている。3次元電子顕微鏡像撮影とマイクロビーム小角散乱実験という最先端機器を用いた精度の高い構造解析と構造シミュレーションを駆使し、広い組成領域(ブレンド比)においてねらい通り、ネットワークが規則的な4分岐で成り立つダブルダイヤモンド構造が発現することを実空間、逆空間の両面から明確に示している。7章では、論文全体の成果についてまとめ、今後の展望についても触れている。

以上のように、浅井裕介君の研究は、複合高分子を研究題材として、新しい分子設計法を提案し、従来の手法では得られなかったドメイン形態と集合様式を持つ複合構造を実現したものである。この研究成果は、高分子複合凝集系の構造構築に関する新しい学術的知見を与えたのみでなく、複合材料の設計指針も示したものであり、工学分野の発展にも寄与するところが大きい。よって、本論文提出者である浅井裕介君は、博士(工学)の学位を受けるに十分な資格があると判断した。