

論文の内容の要旨

論文題目 **ブロック共重合体の平衡凝集構造と界面の性質**

氏名 **鈴木 次郎**

現代人の生活に高分子化学が果たす役割は非常に大きいですが、絶え間ない技術の発展により、既存の高分子材料では多様なニーズを満たせなくなりつつある。すなわち、ポリスチレンやポリエチレンなど汎用高分子を単独で用いたのでは高機能高分子材料としては自ずから限界がある。そこで異なった性質を持つ高分子を合金のように組み合わせ合わせた複合高分子が開発されてきている。しかし単に高分子を混合しただけでは、鎖状高分子の性質上ほとんどの場合相分離してしまい、分子レベルで混合し得ないため高機能性が期待できない。そこで分子レベルのミクロな状態で混合するために異なる高分子鎖を共有結合した複合高分子、すなわちブロック共重合体・グラフト共重合体などが開発されてきている。これらの共重合体では、非常に規則的な繰り返し構造を持つミクロ相分離構造を形成することが知られている。そこでは、性質の異なる高分子をつなぐことによって、異なった物性の高分子鎖を界面を介して分子レベルのオーダーで共存させることに成功している。

最も単純な二種の高分子鎖を共有結合した AB 型二元ブロック共重合体は、組成比、各成分間の相互作用の大きさなどがその共重合体の物性を決める要素となっており、これらについては多くのことが調べられている。A の部分の体積分率を ϕ としたとき ϕ が小さければ、A/B の界面は球面になり球状の A ドメインが体心立方に配列しそれ以外の部分を B が占める。 ϕ が大きくなるにつれ円柱が六方状に配列した構造、そして界面が平面で A と B が対等な関

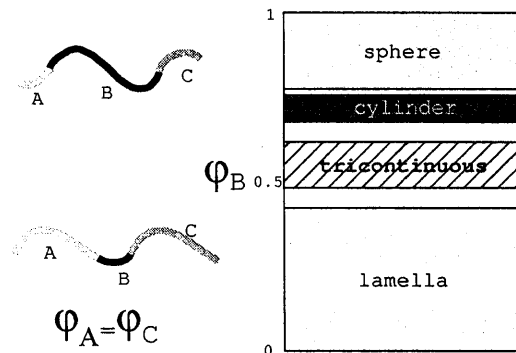


図 1: A=polyisoprene, B=polystyrene, C=2-vinylpyridine としたときの組成比に対するミクロ相分離構造

係になるラメラ構造、Bが円柱状、球状になる相分離構造の組成依存性が調べられている。このうち、円柱とラメラ構造の間の非常に狭い組成領域で共連続構造の存在が明らかになっている。

三成分の組み合わせからなり両端のAとCの体積が等しい対称なABC型三成分ブロック共重合体では中央のBの体積分率を ϕ としたとき、 ϕ の増加にしたがってABCBA..と並ぶラメラ構造、三相共連続構造、A、Cが互いに正方状に並ぶ円柱状、A、CがCsCl型に並んだ球状の相分離構造をとる(図1)。このうち三相共連続構造は二元ブロック共重合体の共連続構造と比較して組成範囲が非常に広いことが分かっていたが、その詳細はわかっていなかった。

このように、AB二元ブロック共重合体とABC三元ブロック共重合体は大きく異なった相図を呈する。本研究の目的はABC型三元ブロック共重合体に見られる三相共連続構造の安定性を評価することである。そこでまず、十分に明らかにされていない三相共連続構造の骨格(空間群)、特徴(グレインの配向、大きさなど)、界面の性質などを透過型電子顕微鏡(TEM)と小角X線散乱法(SAXS)を用いて明らかにする。引き続き、AB二元、ABC三元、ABA三元ブロック共重合体がつくる種々のマイクロ相分離構造形成における自由エネルギー変化を計算し、ブロック鎖の組み合わせ方に対する共連続構造の安定性について三者を比較し議論する。

使用した三元ブロック共重合体は互いに非相溶な3種の高分子鎖からなり重合方法が確立されているpoly(isoprene-styrene-2-vinylpyridine)(以後、ISPと略す)である。試料はCumyl-Kからリビングアニオン重合され、組成比I/S/P=0.26/0.48/0.26、分子量 1.0×10^5 のISP-3、組成比I/S/P=0.22/0.59/0.19、分子量 6.4×10^4 のISP-14、組成比I/S/P=0.20/0.66/0.14、分子量 9.1×10^4 のISP-23の三種であり両端のI、Pの体積分率がほぼ等しい対称な共重合体である。tetrahydrofuranの希薄溶液からのキャスト膜を、OsO₄染色した超薄切片(厚さ40, 80, 160nm)のTEM観察を行い、超薄切片中の三次元構造が二次元に投影された像を得た(図2:80nmの場合)。TEM観察の結果、厚さの異なる三種の切片のいずれからも二次元上で特徴的な三回対称のイメージが得られ、厚さによる像の違いは認められなかった。三回対称が認められることからCubic構造の[111]方向の投影像であること、三相のすべてが三次元的に連続な繰り返り構造(三相共連続構造)を持っていると推定できるので、共連続構造の骨格と三次元周期的極小曲面との関連付けをおこなった。この曲面は曲面上のすべてで平均曲率 H がゼロと定義される一群であって、三次元空間を幾何学的に等しく二分割する。ここでは、二種の界面を持つ対称な共重合体の構造のため中央のS-chainの重心の平均的な位置が極小曲面上にあると考え、I/S、S/Pの界面は極小曲面から常に等しい距離にあるとした(二枚の等しい平行曲面)。この構造に対し、種々の切片の厚さ、観察方向、染色強度、計算範囲を任意に計算できるシミュレーションプログラムを作成した。実験結果と計算結果(図3)の比較を行い、SchoenのGyroidを骨格とした三相共連続構造(tricontinuous Gyroid構造= TG構造 空間群 $I4_132$)と最もよく一致することを明らかにした。TG構造を図4に示す。

TEM観察は三次元のマイクロ相分離構造を二次元に投影した像であるとともに、マイクロ相分離構造の局所構造を観察しているに過ぎないため、バルクの性質としてキャスト膜全体の構造を評価し、その配向性を明らかにするためSAXS測定を行った。実験は高エネルギー加速器研究機構の放射光施設(BL-15A)で行った。キャスト膜の表面に垂直方向と平行方向に対しX線を入射させた。垂直方向(図5)、平行方向ともにスポット状の異なる散乱パターンが観察された。両方で散乱パターンが異なっているため相分離構造は非常に高い配向性を持っていることがわかる。TG構造について、構造因子を計算したところグレインの[110]($=\bar{\alpha}$)

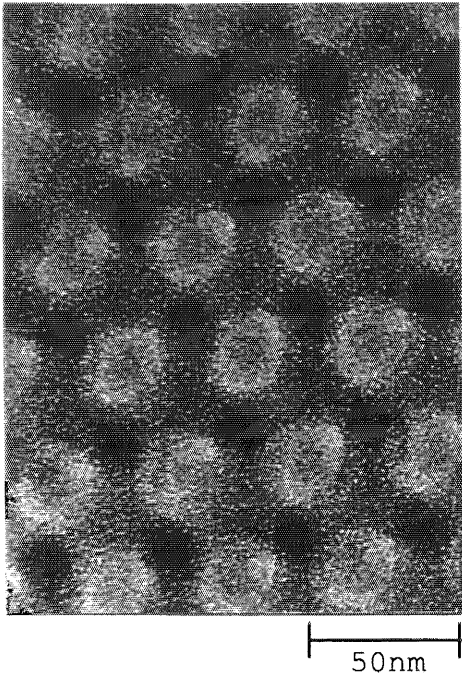


図 2: ISP-3, 切片の厚さ 80nm の TEM イメージ。

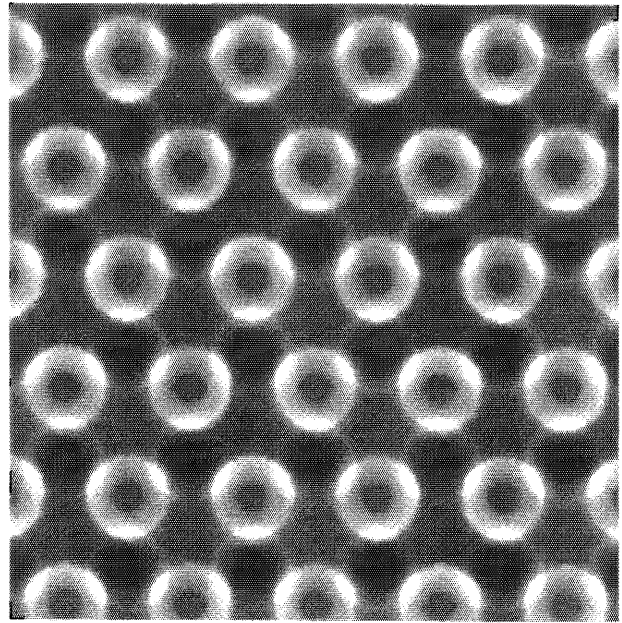


図 3: TEM イメージの計算結果

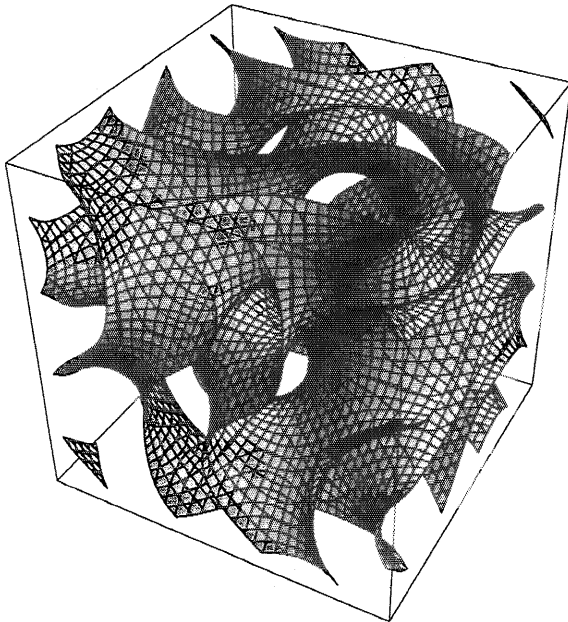


図 4: Tricontinuous Gyroid 構造の界面

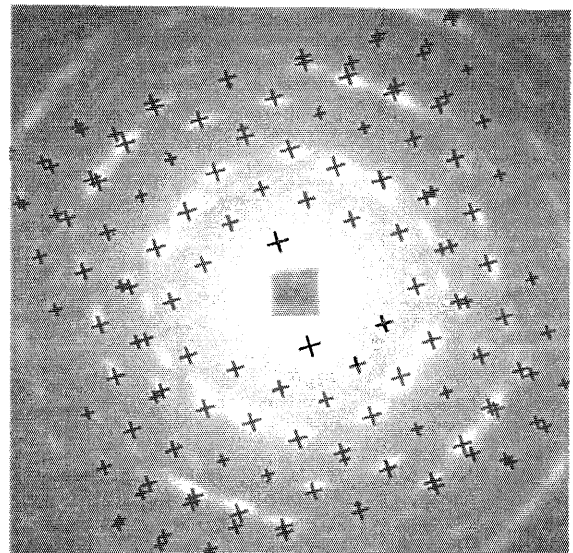


図 5: SAXS 測定結果 through view, マーカーの大きさは計算で得た散乱強度の予測。

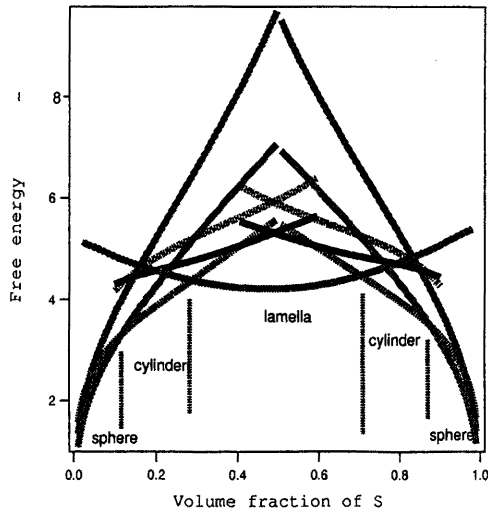


図 6: SP 二元ブロックにおける構造形成の自由エネルギーの組成依存性。

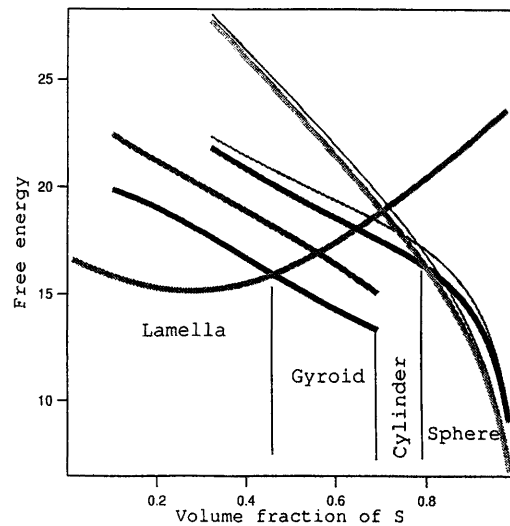


図 7: ISP 三元ブロックにおける構造形成の自由エネルギーの組成依存性。

が膜表面に対して垂直 ($=\vec{\beta}$) に配向していることが分かった。図 5 では、全く同じ散乱パターンで強度の大、小の二つのパターンが円周方向にずれて重なっていることがわかる。更に配向性を評価したところ、 $\vec{\alpha}$ と $\vec{\beta}$ のなす角は 0-10deg の範囲に 87% 含まれ、 $\vec{\alpha}$ は $\vec{\beta}$ を軸とする自由回転が許されていることが分かった。

ISP の共連続構造が TG 構造であることが分かった。そこで、共連続構造として TG 構造が選択される理由について、自由エネルギー計算によって考察した。Gibbs の自由エネルギー ΔG は $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ で表される。エンタルピー項は、共重合体一つあたりの I/S, S/P の界面の面積 A_{IS} , A_{SP} とこれらの界面張力 γ_{SI} , γ_{SP} により、 $\Delta H = A_{SI}\gamma_{SI} + A_{SP}\gamma_{SP}$ と書ける。エントロピー項としては、I, S, P のそれぞれのブロック鎖が、ガウス鎖の状態 (random walk: 球形) からマイクロ相分離構造中で引き伸ばされた形 (回転楕円体) までの形態エントロピーの差を計算すればよい。各ブロック鎖のセグメント長 b_I , b_S , b_P は、0.60, 0.68, 0.68nm, 界面張力 γ_{SI} , γ_{SP} は 4.8×10^{-3} , $6.3 \times 10^{-3} \text{ J m}^{-2}$ とした。SP 二元ブロック共重合体の場合には I に関する項を無視することになる。以上に基づき、ブロック鎖の組成分率 ϕ と格子定数 t の関数として、 $\Delta G(\phi, t)$ をラメラ構造、円柱構造、球状構造、種々の共連続構造について求め、組成分率と界面張力によって決まる最も安定な相分離構造を求めた (図 6, 7)。図 6 では Gyroid 構造の存在を予測していない。この計算では、界面張力の値を決めるにあたり、ブロック共重合体のブロック鎖の連結点が界面に拘束されるエントロピーを考慮していない。これを考慮すると計算結果と実験結果が近づくが、それでも充分な予測になっていない。この結果は、SP 二元ブロック共重合体の実験的相図では共連続領域は非常に狭いか、存在しないこと、すなわち外部因子に影響されやすく共連続構造を発見しにくいことを説明している。一方、ISP の計算結果と実験結果は非常に良く一致した。これは、この共重合体が凝集構造中で、ブリッジ構造しかとらないことから共連続構造が安定化され、 ϕ の広い範囲で γ に拘らず、安定構造となりうるからである。この考察から、ISP 以外の三元ブロック共重合体でも共連続 Gyroid 構造の存在が予測でき、この構造の普遍性が示唆された。