

# 論文審査の結果の要旨

氏名 鈴木 次郎

本論文には、複合高分子の一つである ABC 型三元ブロック共重合体が三相共連続ジャイロイド構造 (Tricontinuous Gyroid Structure, TGS) を呈することを、実空間観察、逆空間観察を通して示した結果について、およびこの構造が熱力学的に安定に存在する理由を考察した結果について述べられている。ブロック共重合体やグラフト共重合体等の複合高分子は、凝集状態で自己秩序化による規則正しいマイクロ相分離構造を形成するため、産学両面から広く研究されてきているが、メゾスコピックな超格子構造の一つとしての TGS 構造の発見は、複合高分子凝集系の分子論確立という学術的な面への貢献ばかりでなく、高機能複合材料の開発という視点からも意義が大きい。この構造をめぐっては、界面活性剤やリン脂質膜等の他のソフトマターが溶媒中で呈するジャイロイド界面を有する構造との類似性、普遍性が盛んに議論されていて、本論文の成果は、広く有機物質、無機物質を含めても初めて実験的に発見されたものとして高く評価される。

本論文は全 6 章で構成され、第 1 章では高分子を混合した場合の相分離の原理およびブロック共重合体のマイクロ相分離構造に関するこれまでの研究結果が纏められ、ABC型三元ブロック共重合体の共連続構造およびその存在理由をあきらかにするという研究の目的が掲げられている。

合成高分子は一般に広い分子量分布を持ち、共重合体となればこれに組成分布も重なる。本論文のような複合高分子の物性研究では、これらの分布が狭い試料をもちいることが、信頼できる成果をあげるために重要である。そこで第 2 章には分子量分布、組成分布の狭い分子の調製方法について簡単に述べている。試料は isoprene-styrene-2-vinylpyridine 三元ブロック共重合体であり、以下 ISP と略す。

第 3 章では、試料の溶媒キャストフィルムを用いて透過型電子顕微鏡 (TEM) 法により実空間から ISP 三元ブロック共重合体のマイクロ相分離構造を観察した結果について述べている。TEM 法では非常に複雑な三次元構造でも、その情報は二次元に投影されて得られる。論文提出者は、微分幾何学で知られる周期的極小曲面の概念を取り入れ、その平行曲面を構築して複雑かつ規則正しい二次元 TEM 像のシミュレーションを行った。その結果、極小曲面の 1 つである Gyroid から派生した 2 枚の平行曲面を内蔵した共連続構造であるとの結論に到った。この構造は、ソフトマターに限らず物質系で初めて発見されたもので、三相共連続ジャイロイド構造と命名された。続いて第 4 章では、X 線小角散乱 (SAXS) 法を用いて逆空間から前章で発見した構造の確認を行うと共に、試料フィルム中のこの構造の配向性について論じた。ここで用いたフォトンファクトリー所有の X 線小角散乱装置が二次元イメージングプレー

トを検出器として有していることを利用し、二次元検出器上の逆空間格子像の詳細な解析から、I と S の体積分率が等しい ISP 三元ブロック共重合体の S の体積分率が 0.48 から 0.68 までの広い範囲で TGS を呈すること、更にこの構造では、試料表面と垂直な方向に立法格子の[110]が優先的に配向していることを示した。

更に第 5 章では、熱力学的な自由エネルギー計算により ABC 型の共重合体において共連続構造が安定に出現する理由を明らかにした。これまで多くの実験家により、AB 型の二成分ブロック共重合体には、共連続構造が安定構造としては存在しないことが指摘されている。論文提出者は AB、ABC について、ミクロ相分離構造形成の自由エネルギー変化を、実験に即した物理量を用いて計算することにより、両者の実験結果にあらわれる明確な違いは、ABC 中の B 鎖の橋渡し構造に起因していることを導いた。第 6 章には全体のまとめが述べられている。

以上、本論文は、規則的であるが同時に難解な三次元周期的連続構造の存在を、実空間観察と逆空間観察の結果を注意深く相補的につき合わせる手法で、実験の立場から初めて示したものであり、ソフトマターのみならず物質科学全般にとっても重要な成果と評価できる。なお本論文は、松下裕秀、関基弘、鳥飼直也、野村真人、高林直己諸氏との共同研究の部分を含むが、上記の主要部分について論文提出者が主体となって実験および解析を行ったもので、論文提出者の寄与が十分であると判断する。

したがって、博士（理学）の学位を授与できると認める。