

氏名	とみた しょうご 富田 翔伍
学位(専攻分野)	博士 (工学)
学位記番号	博甲第840号
学位授与の日付	平成29年3月24日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科・専攻	工芸科学研究科 バイオベースマテリアル学専攻
学位論文題目	Studies on Structural Responses in Sphere-Forming Triblock Copolymers Subjected to Stress Fields (球状マイクロ相分離構造を形成するトリブロック共重合体に応力場を印加した時の構造応答に関する研究)
審査委員	(主査)教授 櫻井伸一 教授 山根秀樹 教授 佐々木園

### 論文内容の要旨

本学位論文では、球状マイクロ相分離構造を形成するトリブロック共重合体に応力場を印加した時の様々な構造応答について述べられている。室温でガラス状の球状マイクロドメイン (A) がゴム状マトリックス (B) 中に分散するような構造を形成するABA型トリブロック共重合体試料は、ガラス状の球状マイクロドメインが物理的架橋点として機能するため、室温では架橋エラストマーとしての特性を発揮し、高温では可塑化して成形可能となるような熱可塑性エラストマーとして利用されている。本学位論文ではトリブロック共重合体試料として、ポリスチレン成分が球状構造を形成するようなスチレン-エチレンブチレン-スチレントリブロック共重合体2種類 (ポリスチレン成分が8%、16%のもの)、ならびにスチレン-イソブチレン-スチレントリブロック共重合体を用いている。主たる構造解析手法としては、2次元小角X線散乱 (2d-SAXS) 測定が行われ、必要に応じてシンクロトロンを用いた2d-SAXS測定、さらには応力ひずみ曲線と2d-SAXSの同時測定も行われ、種々の構造応答について包括的に議論した内容である。本論文は、第1章から第4章まで全4章から構成される。各章の内容は以下の通りである。

第1章では、高温で熱処理することによって合体してシリンダーに転移する能力を有する球状マイクロ相分離構造に対して、一方向に流動場を印加しながら熱処理を行った場合のシリンダーの配向制御を目的とした研究結果がまとめられている。すなわち、応力場として流動場を、構造応答として球-シリンダー転移ならびにシリンダーの配向という観点で議論を展開している。シリンダー軸が流動場印加方向に平行に高配向するばかりでなく、六方格子の最密充填面である $\{10\bar{1}0\}$ 面が基板面と平行に配向するという興味ある結果が得られている。さらには、無配向シリンダー試料に流動場を印加した場合の結果と比較して、非平衡な球状ドメイン同士の合体を用いることの優位性が示された。また、流動場印加を施したあとで、無荷重状態で試料を熱処理するという2段階の工程も検討されており、その結果、2段階目の熱処理工程では流動場を印加しないにもかかわらず、シリンダー軸の配向や最密充填面の配向がさらに進むという興味深い結果が示されている。

第2章では、第1章で用いたものと同じ試料を用いて、試料フィルムを室温にて3倍に一軸延

伸して固定した状態で、これを熱処理することによって球状マイクロ相分離構造の合体を促し、延伸場の作用によって転移後のシリンダーを配向させる試みであったが、目論見通りの配向は全く達成されなかった。その原因として、室温での一軸延伸によって配向が達成された体心立方格子が、その後の熱処理によって緩和してしまったあとで球が合体してシリンダーに転移したためであることが述べられている。しかしながら、この研究を通して、室温での延伸によって、本来硬いはずのガラス状の球状マイクロドメインが変形することを示唆する結果が得られた。そこでこのことに焦点を当てた研究が行われ、その結果が第3章と第4章でまとめられている。

第3章では、シンクロトロンを用いた 2d-SAXS 測定を応力ひずみ曲線の測定と同時に室温にて実施することによって、一軸延伸にともなうガラス状の球状マイクロドメインの変形を捉える研究が行われた。その結果、延伸にともなうガラス球が変形して回転楕円体状になることを強く示唆する 2d-SAXS 結果が得られた。しかしながら、4～5 倍延伸状態から脱延伸していく過程では、逆に回転楕円体から球形に戻ろうとするかのような 2d-SAXS 結果が得られた。これは一見、ガラス状の物体が弾性的に変形を回復していることを示しているように思われるが、そのようなことは考えにくいいため、脱延伸していく過程で、回転楕円体の配向緩和が起こったと仮定して、2d-SAXS 結果のモデル計算が行われた。その結果、後者の解釈も十分可能であることが確認された。この第3章の結論としては、ガラス状の球状マイクロドメインの変形を強く示唆するものではあるが、他の解釈（延伸する前の試料中のガラス状のマイクロ相分離構造が最初から回転楕円体様の形態であり、なおかつそれがランダムな方向を向いていた状態から、一軸延伸されることによって徐々に配向したという解釈）も可能であり、最終的な結論は第4章に持ち越された。一方、物性との相関もこの章で示され、ガラス状のマイクロドメインの変形が強く示唆された試料では、一軸延伸固定状態で、著しい応力緩和が見られ、さらには、試料自体が破断に至ることも明らかにされた。

第4章では、前章の結果を受けて、室温にて試料を5倍延伸して固定した状態のままで、その後の構造変化を捉える目的で、時分割 2d-SAXS 測定を行った。前章で示されたように、著しい応力緩和が起こるため、延伸直後に存在している回転楕円体の配向緩和が起こるはずであるが、2d-SAXS 結果は逆に回転楕円体の更なる変形（伸長）を示すものとなった。応力が緩和するにもかかわらず回転楕円体の更なる伸長を示唆する 2d-SAXS 測定の結果は、「ガラス状の球状マイクロドメインの変形」以外の一切の解釈を受け入れないため、これが最終結論となった。その上で、ガラス状の球状マイクロドメインの変形度合いが顕著な試料とほとんど変形しない試料、そしてその中間的な挙動を示す試料、これら3種類の試料を比較した結果、ポリスチレンのガラス転移温度に差が見られた。しかしながら、ガラス転移温度と変形度合いの間に明確な相関は見られなかった。むしろ、球状マイクロドメインが小さいほど変形しやすい傾向にあることが示唆されたため、球状マイクロドメインの表面におけるゴム状ブロック鎖の本数密度（球状マイクロドメインの表面に何本のブロック鎖が結合しているか、単位表面積あたりの分子鎖の本数）を実験結果から定量的に算定した。その結果、この本数密度が大きい試料ほど変形が激しく、さらには応力緩和も顕著で、なおかつ、試料の破断がすぐに起こることが明らかになった。

## 論文審査の結果の要旨

熱可塑性エラストマーとしてトリブロック共重合体試料が使用できる大前提としては、これまで、ガラス状の球状マイクロドメインが変形しないものと考えられてきたが、本学位論文の一連の研究によって、このようなハードドメインを形成するポリスチレンの分子量が極端に低い(3100、6000) 場合、ガラス状の球状マイクロドメインの変形が起こり得ることが結論され、材料としての力学的挙動の差異、さらには材料としての信頼性に顕著な差異が見られる構造要因を特定できたこと(ガラス状の球状マイクロドメインの変形に原因があること)は、工学的にも学術的にも非常に価値が高いと認められた。したがって、本論文は博士論文として十分な水準を満たしていると判定された。

本論文の基礎となった学術論文4編を以下に示す。うち1編は現在審査中であるが、3編はレフェリー制度の確立した国際的に著名な学術誌に掲載されており、申請者が全て筆頭著者である。

1. Shogo Tomita, Hiroshi Urakawa, Isao Wataoka, Sono Sasaki and Shinichi Sakurai; “Complete and comprehensive orientation of cylindrical microdomains in a block copolymer sheet”, *Polymer Journal*, 2016, 48, 1123-1131.
2. Shogo Tomita, Nobutaka Shimizu, Noriyuki Igarashi, Hideaki Takagi, Sono Sasaki, Shinichi Sakurai; “Coalescence of Non-equilibrium Spheres Through Thermal-Annealing in an SEBS Triblock Copolymer Film Under a Uniaxially Stretched State”, *Polymer Journal*, in press
3. Shogo Tomita, Li Lei, Yoshimasa Urushihara, Shigeo Kuwamoto, Tadashi Matsushita, Naoki Sakamoto, Sono Sasaki, and Shinichi Sakurai; “Strain-Induced Deformation of Glassy Spherical Microdomains in Elastomeric Triblock Copolymer Films: Simultaneous Measurements of a Stress-Strain Curve with 2d-SAXS Patterns”, *Macromolecules*, 2017, 50, 677-686.
4. Shogo Tomita, Isao Wataoka, Noriyuki Igarashi, Nobutaka Shimizu, Hideaki Takagi, Sono Sasaki, Shinichi Sakurai, “Strain-Induced Deformation of Glassy Spherical Microdomains in Elastomeric Triblock Copolymer Films: Time-Resolved 2d-SAXS Measurements Under Stretched State,” submitted to *Macromolecules*