The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	選択性溶媒中に於るスチレン－ブタジエン・ジブロック共重合体のレオロジー
Author(s)	渡邉, 宏
Citation	大阪大学, 1985, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/34734
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

【32】

氏名・（本籍）	渡邊　宏（わたなべ　ひろし）
学位の種類	理　学　博　士
学位記番号	第　6761　号
学位授与の日付	昭和60年3月20日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
学位論文題目	**選択性溶媒中に於るスチレン－ブタジエン・ジブロック共重合体のレオロジー**
論文審査委員	（主査） 教授　小高　忠男 （副査） 教授　藤田　博　教授　小林　雅通　助教授　寺本　明夫

論文内容の要旨

スチレン(S)―ブタジエン(B)・ジブロック共重合体（以下SBと略す）は，どちらか一方のブロックのみを溶解する液体（選択性溶媒）中でミクロ相分離構造を形成する。その様な系の示す塑性，チクソトロピー等のレオロジー挙動は均質ホモポリマー溶液では観察されず，相分離構造に帰因される。

S含量が約30wt%のSB試料は，Bブロックのみを溶解するn―テトラデカン（C14と略す）中では球状S核にBブロックがグラフトされたミセルを形成する。この系の示す塑性は昇温あるいは希釈に依り消失した。小角X線散乱測定に依り，この塑性―粘性転移は，低温高濃度で形成された単純立方格子型のミセル配列（巨大格子と称す）が昇温，希釈に依り乱れる為に起こる事が確認された。この時，各ミセルは保持されていた。即ち，ミセル系の塑性は巨大格子に帰因される。

この巨大格子は，マトリクス相内のブロック鎖のコンフォーメーションに対する束縛を減少し，同時に，その濃度の空間的ゆらぎも減少させる為に形成されたと考えられる。この仮説は以下の実験事実に依り支持された。

1）巨大格子は系の濃度が希薄から準希薄状態への臨界値以上になると形成された。これは，濃度を均一化する熱力学的駆動力が準希薄状態で急激に強くなる事と対応している。

2）系内のC14をホモポリブタジエン（hB）と置き換えると，巨大格子は乱れ，系は塑性を失った。これはhBがマトリクス内のBセグメント濃度を常に均一に保ち，Bブロックのコンフォーメーションに対する束縛を減少させた為である。

これらの知見より，昇温に依る塑性―粘性転移は，ミセル核とマトリクス間の界面相が肥厚化し，ブロック鎖のグラフト端の運動性が向上し，そのコンフォーメーションに大きな変化を生じる事なくマト

リクス内濃度を均一化する為に起こると解釈された。ミセル系の示すレオペクシーの遅速，及び，未降伏時の系の剛性率の濃度依存性も，前述の巨大格子形成の駆動力についての考えで説明出来た。

SB／hB混合系の示した遅い緩和の特性時間τ_pのSB含量C，Bブロック，hBの分子量M_{bB}，M_{hB}に対する依存性は隣接ミセル同士が重なり合うか否かで大きく変化した。充分な重なりがある時は，τ_pはC，M_{bB}に強く依存したがM_{hB}には依存せず，一方，重なりが存在しない時は遅い緩和はM_{hB}がからみ合い点間分子量以上の時のみ観察され，τ_pはCに依存しなかった。管模型に立脚した解析に依り，重なりが存在する時の緩和はBブロックのpath breathingに，存在しない時の緩和はtube renewalに帰因された。

論文の審査結果の要旨

内部に高次構造を持つ系のレオロジーは，系を構成する分子の固有の緩和挙動のみならず，高次構造に由来する緩和機構にも支配される。この分野では，液晶や，エマルジョン・サスペンションなどの分散系に関する研究が古くから知られているが，それ等の持つ高次構造のレオロジー的性質に対する寄与に関しては単に定性的な憶測の域を出ておらず，存在すると言われる高次構造の特定すらなされていない場合が多い。

渡邊君はスチレン－ブタジエン・ジブロック共重合体を，例えば，n-alkaneのような一方のブロック鎖(この場合はポリブタジエンブロック鎖)のみを溶解する選択性溶媒に溶かした系の中では，ブロック共重合体分子がポリスチレン鎖を核（core）とし，ポリブタジエン鎖をふさ（cilia）としたミセルを形成し，さらにそのミセルが三次元的に配列して高次構造を形成していると予想される挙動を示すことに着目して以下のような研究を行なった。まず，分子量・組成の異なる一連のスチレン－ブタジエン・ジブロック共重合体試料を合成し，それ等を選択性溶媒に溶かした系について，そのレオロジー的性質をポリマー濃度および温度の函数として精密に測定し，かつ，X線小角散乱法を用いてその内部構造を同定し，以下の事実を明らかにした。まず，一定温度下で，1）ブロックポリマー濃度を上げて行くと，系は或濃度で極めてシャープ，かつ，可逆的に粘弾性流体から塑性流体へと転移すること，2）それに伴なって系の内部構造はミセルのランダムな分散状態から単純立方格子型の巨大格子構造へ相転移すること，また，臨界濃度以上の一定濃度の系で温度を上げて行くと，3）ある温度領域で塑性流体から(非線形)粘弾性流体へ，さらに高温で，4）線形粘弾性流体へと転移すること，そのようなレオロジー的な転移に対応して，5）まず巨大格子構造が融解し，高温では，6）ミセル自体が融解することを見出した。

渡邊君は，さらに，このようなブロック共重合体ミセル系中に『巨大格子構造』を形成させる駆動力の本性が，ミセルの変位によって起るマトリックス相におけるポリブタジエンブロック鎖の『濃度むら』を補償しようとするosmotic compressibilityと一端をポリスチレン核上に固定されたポリブタジエンブロック鎖の『形態エントロピー変化』の競合によると言うアイデアに基ずいて統計力学理論を展開し，格子構造の持つ弾性率を計算するなど，その分子論的な機構を明らかにした。その結果に基ずいて，系

が示すであろういくつかの特異なレオロジー的および構造的な挙動を予想し，かつ，それを実験的に証明することにも成功した。

渡邊君の研究は未知の分野であった高次構造を持つ液体，特に，ブロック共重合体ミセル系のような特異な相互作用の働く系の構造とレオロジー的挙動の転移現象の本性を解明するとともに，そのレオロジーと構造の関係を分子特性との関連において理解する上で重要な貢献をしたもので，理学博士の論文として十分価値あるものと認める。