

Title	Dynamics of Tethered Chains Confined in Block Copolymer Microdomains
Author(s)	姚, 明龍
Citation	大阪大学, 1991, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/38027">https://hdl.handle.net/11094/38027</a>
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、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</a> をご参照ください。

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

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

Osaka University

氏名	姚明龍
博士の専攻分野 の名称	博士 (理 学)
学位記番号	第 9970 号
学位授与年月日	平成 3 年 12 月 12 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当 理学研究科 高分子学専攻
学位論文名	Dynamics of Tethered Chains Confined in Block Copolymer Microdomains (ブロック共重合体のマイクロドメインに末端固定 されたブロック鎖の分子運動)
論文審査委員	(主査) 教授 小高 忠男 (副査) 教授 蒲池 幹治 教授 寺本 明夫 助教授 足立桂一郎

## 論文内容の要旨

本研究ではブロック共重合体のマイクロドメインに末端固定されたブロック鎖の分子運動を調べるために主鎖に平行な双極子を有するシス-ポリイソプレン (PI) をブロックの一成分として持つステレン (S)-シス-ポリイソプレン (I) ジブロック共重合体 (SI) を用い、誘電測定により PI ブロック鎖の分子運動を調べた。SI ブロック共重合体のバルク及び溶液状態でのユニークな誘電緩和挙動を詳しく研究し、その挙動をブロック共重合体のマイクロドメイン構造による空間的及び熱力学的束縛の概念で解釈した。

バルク系について誘電測定は PI と PS のガラス転移温度の間で行われたため、PS ブロック鎖がガラス状態にあり、PI ブロック鎖が片末端が硬い PS ドメインに固定されしかも自分自身のドメインに束縛されて運動する。誘電測定は PI 鎖だけの運動を見ることになる。PI 鎖の大規模な分子運動を反映する誘電緩和過程 (ノーマルモード過程) はホモ-PI のそれに比べて分布が著しくブロードになっており、また最長緩和時間も著しく延びている。ポリブタジエン (PB) の誘電不活性を利用して SI/SB と PI/PS/SB のブレンド系の PI ブロックと PI (自由) 鎖のノーマルモードの比較から I-ドメイン中のセグメント濃度を一様にしようとする熱力学的因子と I-ブロック鎖のコンフォメーションを安定化させようとする空間的因子が I-ブロック鎖の運動に相乗的に働きかけていることを示唆する。

また SI/PS/PB ブレンド中の PI ブロック鎖の誘電緩和挙動から PI ブロック鎖間の熱力学的な相互作用がホモ-PB 鎖によって或る程度に遮断されていることも推定されている。

SI バルク系中に I-ブロック鎖のみを溶解する n-テトラデカン (14) を加えると、PI ブロック

鎖のノーマルモードの分布がSIの濃度の低下と共にシャープになり、PI/C14系の分布に近付くことが見られた。これはC14溶媒の添加によってI-相の体積分率が増大し、また、I-セグメント濃度の低下に伴いI-ブロック相内のOsmotic Compressibilityが増大する。前者は空間的因子を、後者は熱力学的因子を弱め、I-ブロック鎖の分子運動への束縛が緩むと考えられる。

中間な濃度のSI/C14系では、PIブロック鎖のノーマルモードより遅い新しい誘電緩和が観察された。この誘電緩和はS-ドメインの秩序構造に関連していることが推測されている。

C14の代わりに共通良溶媒トルエン(TL)中でのSIの誘電緩和挙動についても調べた。マイクロ相分離がI-ブロック鎖のノーマルモード緩和過程に大きな影響を与えることが分かった。高濃度或は低温でのマイクロ相分離状態では、I-ブロック鎖は $\epsilon''$ 曲線にブロードなダブルピーク(二つの極大)を示し、それに対して、低濃度或は高温での均一な状態では比較的シャープな単一のピークを示す。

SIバルク系、SI/C14系とは異なりSI/TL系ではマイクロ相分離後もS-相はゴム流動領域にありI-ブロック鎖の片末端は運動性を有する。そのため、SI/TL系ではS-I junctionの運動も誘電分散として観察されて、 $\epsilon''$ 曲線が二つの極大を示すと推定される。一方、マイクロ相分離濃度以下のSI/TL系の $\epsilon''$ 曲線は局所摩擦係数に分布のあるRouse鎖を取り扱ったStockmayer-Kennedy理論で比較的良好的に記述されることも分かった。

## 論文審査の結果の要旨

cis-ポリイソプレンは主鎖に平行に配列した双極子モーメントを持つため誘電スペクトロスコピーに依って分子の末端間ベクトルの揺らぎが観測できる。姚君はこの特性を活かして、cis-ポリイソプレンと典型的なガラス状高分子であるポリスチレンとのブロックポリマーを合成し、それが固体状態および溶液状態で示す一端を固定されかつマイクロドメイン中に拘束されている鎖(tethered chain)のダイナミクスに関する広範な研究を行い、新しい知見を得た。この研究論文は“博士(理学)”の学位論文として十分に価値あるものと認める。