

強偏斥系結晶性－結晶性ブロック共重合体の階層構造形成に関する研究

能島, 士貴

<https://doi.org/10.15017/1806986>

出版情報：九州大学, 2016, 博士（工学）, 課程博士
バージョン：
権利関係：全文ファイル公表済

氏 名 : 能 島 士 貴

論文題名 : 強偏斥系結晶性-結晶性ブロック共重合体の階層構造形成に関する研究

区 分 : 甲

論 文 内 容 の 要 旨

結晶性ブロック共重合体は結晶性高分子を一成分鎖以上含み、マイクロ相分離構造と結晶構造からなる階層構造を形成する。この階層構造をうまく利用すれば、ガスバリア性材料、有機薄膜太陽電池、生分解性、生体適合性材料などの機能性材料の創製につながる可能性がある。これまでに結晶性-非晶性ブロック共重合体を用いて、マイクロ相分離構造内での配向制御が試みられ、また、非晶性成分鎖の分子運動性が結晶性成分鎖の結晶化に及ぼす影響、相分離界面での分子鎖の拘束が結晶化に及ぼす影響、結晶化に伴うマイクロ相分離構造の保持・破壊の因子解明など、基礎的な知見を得る研究が活発に行われてきた。さらに、SPring-8などに代表される放射光施設の利用により構造変化を非破壊で定量的に、秒単位で追跡することが可能になり、結晶性-非晶性ブロック共重合体の結晶化とそれに伴う高次構造形成過程について検討されている。

しかしながら、結晶性高分子を二成分鎖以上含む結晶性-結晶性ブロック共重合体は階層構造形成過程が複雑である。さらに、結晶性-結晶性ブロック共重合体を用いてマイクロ相分離構造と結晶構造からなる階層構造を形成するには両成分鎖の偏斥が強い必要があると報告されているものの、両成分鎖の偏斥が強い結晶性成分鎖の組み合わせは限られており、その構造形成に関する知見が少ないのが現状である。そこで、本論文では、強偏斥系結晶性-結晶性ブロック共重合体を用いて、マイクロ相分離構造と結晶構造からなる階層構造を形成し、その構造および結晶化制御に関する基礎的な知見を得ることを目的とした。

第1章では、本研究の背景、本研究の目的、本論文の構成について解説した。

第2章では、強偏斥系結晶性-結晶性ジブロック共重合体の熔融状態からの結晶化挙動とその階層構造形成過程を示差走査熱量測定および小角 X 線散乱/広角 X 線回折その場同時時分割測定に基づき評価した。マイクロ相分離構造を維持した状態で両成分鎖が結晶化し、マイクロ相分離構造と結晶構造からなる階層構造を形成した。成分鎖の結晶化に伴う体積減少による内部応力により、先に結晶化した成分鎖の結晶構造を破壊する過程を詳細に描写化できた。

第3章では、強偏斥系結晶性-結晶性ジブロック共重合体の熔融状態からの降温過程を調節することで先に結晶化する成分鎖の結晶化度、結晶秩序性を調節し、後から結晶化する成分鎖の結晶化に及ぼす影響を示差走査熱量測定および小角 X 線散乱/広角 X 線回折その場同時時分割測定に基づき評価した。先に結晶化した成分鎖の結晶化度、結晶秩序性は後から結晶化する成分鎖の結晶化度、融点、結晶化速度に影響を及ぼすことが明らかとなった。具体的には、先に結晶化した成分鎖の結晶化度、結晶秩序性が高ければ、後から結晶化する成分鎖の結晶成長を抑制し、結晶化度の低下、結晶サイズの減少をもたらす一方、明瞭な相分離界面の形成とその界面に分子鎖が高密度に集積することにより、結晶化速度は向上した。

第4章では、 R_f 基を有し、体積分率の異なる強偏斥系結晶性-結晶性ジブロック共重合体を用いてマイクロ相分離構造と結晶構造からなる階層構造を形成した薄膜を調製し、その薄膜表面のマイクロ相分離構造の配向制御を試みた。 R_f 基を有する強偏斥系結晶性-結晶性ジブロック共重合体薄膜は空気界面、基板界面、膜厚、 R_f 基の表面濃縮の影響を考慮した階層構造を形成し、 R_f 基を有する成分鎖の体積分率に依存して薄膜表面のマイクロ相分離構造の配向方向が変化する事が明らかとなった。

第5章では、本論文で得られた知見を総括した。