

京都大学	博士 (工学)	氏名	Rattanakawin, Podchara
論文題目	Production of Highly-Ordered Nanocellular Foams by UV-Induced Chemical Foaming with Self-Assembled Block Copolymers (自己組織化ブロック共重合体を用いた紫外線誘起化学発泡による高秩序ナノセルラー発泡体の作製)		
<p>(論文内容の要旨)</p> <p>本論文は、ブロック共重合体の自己組織化構造をテンプレートとした紫外線誘起化学発泡法を開発し、高秩序な空隙構造をもったナノセルラーフォームを作製すること目的として、ブロック共重合体の合成の最適化を行い、得られた共重合体の発泡条件の探索、さらに、作製された発泡体のセル構造とセル秩序性について検討した成果について述べており、5章から構成されている。</p> <p>第1章では、高分子発泡分野、特にナノセルラー発泡体分野の研究の背景と現状について概説しており、本論文で取り組んでいるブロック共重合体の自己組織化をテンプレートとした化学発泡法でナノセルラーフォームを作製する研究の位置づけと新規性を明示している。</p> <p>第2章では、有機テルルを用いたラジカル重合 (TERP) によるポリスチレン-ブロック-ポリ (t-ブチルメタクリレート (PS-b-PtBMA)、およびポリメチルメタクリレート (PMMA-b-PtBA) の合成について述べている。PS-b-PtBMA は均一溶液中での合成を行ったが、重合溶液が高粘度になるため十分に構造を制御できなかった。そこで、粘度の影響を受けない乳化 TERP 重合を用いることで、数平均分子量 (M_n) = 25,500- 233,200 の PMMA-b-PtBA を作製することを成功した。なお、ここで得られたブロック共重合体は、後章の発泡体作成の研究に用いている。</p> <p>第3章では、マイクロ相分離構造の中で円柱状の PtBA 形態を持つ PMMA-b-PtBA を素材として、高秩序なナノセルラーフォームを作製するプロセスに関する検討を行っている。開発した発泡プロセスは主に、(1) 発泡性 PtBA ドメインと PMMA ドメインを含む自己組織化テンプレートの作製と、(2) UV 照射により光酸発生剤 (PAG) から発生した酸による PtBA の tert-ブチルエステル基からのイソブテンの脱離から構成されている。発泡温度を PtBA と PMMA のガラス転移温度の間に設定することで、粘弾性を呈す PtBA ドメインでイソブテンの気泡を生成・成長させ、PMMA ドメインはガラス状態であることを活かし、気泡成長を抑制させ、ナノスケールの空孔構造と高い秩序性を持ったナノセルラーフォームの作製に成功した。また、PAG 濃度、発泡条件、紫外線透過などのプロセスパラメータがセル構造に与える影響についても検討し、成形加工条件の最適化に関する知見を明らかにした。</p> <p>第4章では、ブロックコポリマーの自己組織化形態および分子量が、ナノセルラーフォームのセルサイズ、形状、秩序性および発泡倍率に及ぼす影響について検討し、PtBA ドメインで発生するガス量と PMMA ドメインの剛性により発泡体のセル形状および空隙率を制御できることを明らかにした。また、ブロック共重合体の分子量と各ブロックの体積分率で、自己組織化ピッチとポリマー粘度を変化させ、ナノセルラーフォームのセルサイズと発泡倍率を調整できることも明らかにした。いずれの場合も、ナノメートルオーダーのセル秩序とセルサイズを維持するために、安定な PMMA ドメインの形成が重要であることを示している。</p> <p>第5章では、本論文で紹介した研究成果の総まとめと、ナノセルラーフォームの今後の発展性について見解を述べている。</p> <p>これらの結果は、様々な用途に向けたナノセルラーフォームの設計に指針を与えるものと考えられる。</p>			

氏名	Rattanakawin, Podchara
----	------------------------

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、ブロック共重合体の自己組織化構造をテンプレートとした紫外線誘起化学発泡法にて、ナノメートルオーダーの孔からなる高秩序な空隙構造をもったナノセルラーフォームを作製することを目的として、ブロック共重合体の合成の最適化を行い、得られた共重合体の発泡条件の探索、さらに、作製された発泡体のセル構造とセル秩序性について検討した成果をまとめた論文である。その主な成果は、以下のとおりである。

1. 発泡性のブロックとしてポリ(t-ブチルアクリレート)を有する共重合体の重合研究を行い、有機テルルを用いたラジカル重合(TERP)によるポリスチレン-ブロック-ポリ(t-ブチルメタクリレート(PS-b-PtBMA)、およびポリメチルメタクリレート-ブロック-ポリ(t-ブチルアクリレート)(PMMA-b-PtBA)の合成研究を行った。結果、PS-b-PtBMAについては、均一溶液中での合成はできたが、重合溶液が高粘度になるため十分に構造制御ができなかった。一方で、粘度の影響を受けない乳化TERP重合を用いることで、数平均分子量(M_n) = 25,500-233,200のPMMA-b-PtBAを作製に成功した。
2. ブロック共重合体の自己組織化構造をテンプレートとした化学発泡によるナノセルラーフォームの作成手法として次の手順を提案した。1) 発泡性ドメインをもつ共重合体を重合し、特定の自己組織化構造をもったフィルムを作製する。2) UV照射により光酸発生剤から酸(H^+)を発生させ、その酸により発泡性ドメインからの揮発性物質を脱離させる。3) 加熱により、脱離した揮発性物質を気化させ、特定ドメインを発泡させる。
発泡性ドメインを持ったブロック共重合体にPMMA-b-PtBAを活用し、UV照射により酸を発生させる光酸発生剤としてPAGを利用し、発生させる揮発性物質としてイソブテンを解離させ、発泡剤として用い、ナノセルラーフォームが作成できることの実証実験に成功した。
3. シリンダー、ラメラなどの自己組織化構造が異なるブロック共重合体を、分子量や発泡性樹脂のブロックの体積分率を変えて作成し、自己組織化構造が、ナノセルラーフォームのセルサイズ、形状、秩序性および発泡倍率に及ぼす影響について検討した。その結果、PtBAドメインで発生するガス量とPMMAドメインの剛性により発泡体のセル形状および空隙率を制御できることが明らかになった。また、ブロック共重合体の分子量と各ブロックの体積分率で、自己組織化ピッチとポリマー粘度を変化させ、ナノセルラーフォームのセルサイズと発泡倍率を調整できることも明らかになった。いずれの場合も、ナノメートルオーダーのセル秩序とセルサイズを維持するために、安定なPMMAドメインの形成が重要であることを示した。
4. 本手法で作製できたナノセルラーフォームは、シリンダー構造の自己組織化モルフォロジーをテンプレートとしたもので、気泡直径が16~25 nm、気泡数密度が $7.8 \times 10^{15} \sim 1.9 \times 10^{16}$ cells/cm³で発泡倍率は、1.01~1.10倍のもの、ラメラ構造をテンプレートとしたもので、幅が17~109 nmのチューブ型の空孔構造を有し、発泡倍率が最大で1.48のものを作成に成功した。

以上のように、本論文は、様々な用途に向けたナノセルラーフォームの設計指針のひとつを与えるものとして、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、令和4年3月21日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。