

京都大学	博士（工学）	氏名	出垣大貴
論文題目	Theoretical Study on Pressure-Induced Phase Transition in Block Copolymers （ブロック共重合体の圧力誘起相転移に関する理論的研究）		
（論文内容の要旨） プラスチックなどに代表される高分子材料は、日常生活のあらゆる場面で用いられている。安価で軽量、加工が容易かつ安定的に使用可能であることから、20世紀初頭より、さまざまな用途に適した高分子材料が開発されてきた。高分子鎖一本の長さ程度の周期を持った秩序的なマイクロ相分離構造を形成するブロック共重合体も、その構造に由来する特徴的な物性を活かし、リソグラフィなどで高機能材料として活用されている。しかし近年、廃棄された高分子製品による環境問題が深刻化しており、効率的なリサイクルを主体とする、高分子材料の持続可能な利用に向けた技術革新が強く求められている。 ブロック共重合体の形成する秩序的なマイクロ相分離構造は温度や圧力に応答して変化し、種々の秩序相・無秩序相間の相転移が起こることが知られており、ブロック共重合体の物性はこのような相転移に大きく影響される。従来、ブロック共重合体の温度誘起相転移に関する研究が精力的に行われてきたが、近年圧力誘起相転移に関する研究が進展している。特に、加圧によって室温付近の低温で秩序・無秩序転移を起こし流動を始めるブロック共重合体はバロプラスチックブロック共重合体と呼ばれ、加工時に加熱・冷却を必要とする汎用高分子に比べ、省エネルギーで効率的にリサイクルできる持続可能な高分子材料としての活用が期待されている。こうした中、これまで多くの理論的枠組みで無視されてきた圧力の影響を考慮した、ブロック共重合体の圧力誘起相転移を分子レベルで定量的に記述できる理論・計算科学的枠組みの確立が重要な課題となっている。 本論文は、このような背景を踏まえて行った圧力応答性ブロック共重合体の圧力誘起相転移に関する理論的研究をまとめたものであり、以下に示す6つの章からなっている。 第1章は序論であり、ブロック共重合体の圧力誘起相転移に関してこれまで行われてきた理論および実験的研究の進展を概説し、本研究の意義と位置づけを述べている。また、本論文における研究の基礎となる、ブロック共重合体の相挙動に関する自己無撞着場理論と乱雑位相近似理論について説明している。 第2章では、格子空孔モデルを用いて、加圧下のブロック共重合体の構造を精密に計算できる圧縮性自己無撞着場理論の構築を行っている。この理論では、圧力による系の体積変化を状態方程式に基づいて明示的に考慮することで、ブロック共重合体の圧力誘起相転移の定量的な記述を可能にしている。構築した理論を用いて計算を行い、圧力誘起相転移の分子論的機構について、系の圧縮性を表現する空孔に着目しながら説明するとともに、実験結果を定量的に再現することに成功している。また、ブロック共重合体の構成セグメントに対する圧力媒体気体の吸収率の差が圧力誘起相転移に重要な影響を及ぼしていることを示している。 第3章では、構築した圧縮性自己無撞着場理論を用いて、バロプラスチック挙動を			

京都大学	博士（工学）	氏名	出 垣 大 貴
含むブロック共重合体の多様な圧力応答性相挙動について体系的に検討している。圧縮性自己無撞着場理論を用いた計算を行い、ブロック間の自己相互作用エネルギー差が大きい場合に圧力増加に伴う無秩序化がもたらされ、小さい場合は秩序化がもたらされることを、分子パラメータに着目しながら定量的に示している。また、圧縮性自己無撞着場理論による計算結果が、もう一つの理論的手法である圧縮性乱雑位相近似理論によって計算された実効的な相互作用パラメータの計算結果と一致することを示している。さらに、多成分系に拡張した理論を用いて、圧力媒体気体の吸収が種々の圧力応答性相挙動に及ぼす影響を調べ、特に気体の吸収が圧力に誘起された系の秩序化を促進していることを予測している。 第4章では、ブロック共重合体の圧力誘起相転移のダイナミクスと、その流動特性への影響について述べている。系の時間発展方程式を導入することで動的に拡張した圧縮性自己無撞着場理論を用いて、高圧下で非平衡状態にあるブロック共重合体系の計算を行うことで、加圧直後の異なる高分子セグメント間の空孔の減少量の差に誘起されて、圧力誘起相転移が開始することを明らかにしている。また、圧力誘起相転移が系の変形に必要なエネルギーを低減させることを示している。このような効果は、実験的に観察されている圧力応答性ブロック共重合体系の低温加工性に寄与していると考えられる。さらに本章では、様々な組成のブロック共重合体についても検討を行い、系統的に圧力誘起相転移の動的な物性への影響を考察している。 第5章では、圧力と組成の軸を持った圧力応答性ブロック共重合体の相図について説明している。ブロック共重合体の相転移の理論的研究において、これまで温度・組成相図に関する検討は精力的に行われてきたものの、圧力・組成平面上に明示的に描かれた相図についての検討は限られている。そこで本章では、圧縮性乱雑位相近似理論および圧縮性自己無撞着場理論を用いて、圧力誘起相転移の基礎的な理解に不可欠な圧力・組成相図を計算し、圧縮性の差が大きいと圧力上昇に伴い相溶性が増加し、圧縮性の差が小さいと相溶性が低下する形の相図が得られることを示している。また、圧縮性が大きくやわらかいセグメントを有する高度に非対称なブロック共重合体では、圧縮性ドメインに空孔が優先的に分布することで、秩序相を安定化させ、相境界を歪ませることを明らかにしている。 第6章では、ブロック共重合体とホモポリマーの混合系の圧力・組成相図について述べている。近年の実験的研究において、圧力応答性のブロック共重合体を可塑剤として添加することで、ポリスチレンなどの汎用高分子に圧力加工性を付与できることが報告されているが、このようなブロック共重合体とホモポリマーの混合系の圧力誘起相転移に関する理論的検討はほとんど行われていない。そこで本章では、圧縮性乱雑位相近似理論をブロック共重合体とホモポリマーの混合系に拡張し、相図を計算することで、混合系の分子パラメータと圧力誘起相転移との関係に関して詳細な考察を行い、分子の長さ比・重合度・ブロック比が重要であることを明らかにしている。			