

## 論文内容要旨 (和文)

平成18年度入学 大学院博士後期課程 物質生産 工学専攻 生物有機化学 講座

学生番号 06522209

氏 名 田 宏 燕



論文題目 Preparation and Characterization of Polymer Nanocomposites

(ポリマーナノコンポジットの創製とその評価)

ポリマーと無機材料を組合せた複合材料の研究は古くから行われている。一般に材料は強度、硬度、温度および湿度に対して安定で腐食や変形が生じないことが重要である。その要求に応じて有機-無機ハイブリッド材料は有機材料の持つ高い柔軟性、機能性と無機材料の持つ耐熱性や剛直性などの特性を併せもつコンポジット材料の開発が進められてきた。

本研究ではポリビニルアルコール (PVA) とポリ乳酸に、粘土鉱物として層にプラス電荷を持つ層状複水酸化物 (LDH) や、中性のパーライト (perlite) 及び比較のため層にマイナス電荷をもつモンモリロナイト (MMT) を混合させ、無機-ポリマー複合材料の創製法を確立すると共に、得られた複合体において、無機化合物の添加による複合体の構造、熱安定性、機械的特性などの変化について検討を行った。

本論文ではポリマーナノコンポジットの創製とその評価について以下の7章により構成された。

第一章は緒言である。以下の四つの内容より構成された。

- 1-1 有機-無機複合材料について (研究背景、創製方法、無機フィラーの分散状態)
- 1-2 無機フィラーの種類と特徴 (LDH、パーライト、MMT)
- 1-3 有機ポリマーについてポリ乳酸 (PLA) 及びポリビニルアルコール (PVA)
- 1-4 本研究の概要

第二章は有機修飾化無機フィラーの創製と評価である。

本章ではイオン交換法と再構築法を用いて有機修飾化 MMT (OMMT) と LDH を合成し、得られた OMMT と有機修飾 LDH などの層間距離などの変化を検討した。

第三章は融解成形法における PLA ナノコンポジットの創製とその評価である。

本章では融解成形法による PLA/LDH、PLA/perlite、PLA/MMT 複合材料の表面特性、熱安定性、機械特性について検討を行った。得られた PLA/MMT 複合体、PLA/パーライト複合体と PLA/LDH 複合材料では無機化合物の含有量が増えると共に熱安定性が低下するが、弾性率は PLA より高いことが分かった。さらに PLA/MMT と比べると PLA/perlite の貯蔵弾性率  $E'$  の方が高かったが、損失弾性率  $E''$  は小さいことが分かり、二つのナノコンポジットでは PLA/perlite の硬度が高く、PLA/MMT の柔軟性が良いことが分かった。

第四章は溶媒溶解法における PLA ナノコンポジットの創製とその評価である。

本章では溶媒溶解法を用いて PLA の 1, 4-ジオキサンとクロロホルム溶媒中に所定量の無機粘土鉱物を

添加し、所定時間、所定温度で混合した後、溶媒を蒸発させPLA/LDH、PLA/perliteとPLA/OMMTナノコンポジットの創製を試みた。

TG分析により熱分解性を検討したところ複合材料の方がPLA単独より早い段階で熱分解することが分かった。特に溶媒として1, 4ジオキサンを用いた場合ではクロロホルムを用いた場合よりも低い温度で分解が始まることが分かった。

粘弾性測定の結果では複合材料とPLAはほぼ同じ結果であり、引っ張り実験を行ったところ、PLA/OMMT, PLA/perlite複合材料はPLA単独とほとんど同じであったが、PLA/LDH複合材料の場合ではPLA単独よりも強度係数が増加することが分かった。

第五章はポリビニルアルコールにおける複合材料の創製とその評価である。

溶媒溶解法を用いてPVAの水溶液に所定量の無機粘土鉱物を添加し、所定時間、所定温度で混合した後、水溶媒を蒸発させ、PVA/LDH、PVA/perlite、PVA/OMMTナノコンポジットの創製を試みた。

層にプラス電荷を持つLDHSAと層にマイナス電荷を持つOMMTの両層間にPVAがインターカレーションされることから、PVAとLDH、MMTの間ではイオン間相互作用だけではなく水素結合による相互作用の存在が考えられた。MMT(OMMT) または LDHがPVA中で層剥離した状態(exfoliated)と部分的に層間にPVAをインターカレートした状態(intercalated)が混在していることが分かった。

粘弾性測定によって複合体のガラス転移温度の検討を行ったところ、複合体のガラス転移温度は単独のPVAより高温方向にシフトした。無機層状化合物を添加することによって、複合体の熱安定性が向上することが分かった。

PVA/LDH、PVA/perlite、PVA/OMMTナノコンポジットの機械特性を引っ張り実験で測定した。無機粘土鉱物をPVAマトリックス中に添加することによって、複合体の強度係数が増加することが分かった。さらにPVA/LDH複合体とPVA/perlite複合体の強度はPVA/OMMTよりも強いことが分かった。

PVAの光分解特性について検討したところ、PVA単独の場合は光照射によってC=OとC=C結合官能基が増加したが、複合体の場合にはC=OとC=C官能基が減少する傾向が見られた。無機粘土鉱物を添加することはPVAの光酸化防止効果があることが明らかになった。

第六章はポリマー分解生成物とバイオマスの複合材料の創製とその評価である。

ポリマーの分解により得られたフェノールオリゴマーの有効利用を念頭におき、バイオマスとオリゴマーからなる複合材料の創製を試みた。その結果ではフェノール樹脂が含まれていることが確認された上で、コンポジットの熱安定性、強度及び耐水性が増加したことが明らかになった。

第七章では、結論として、無機フィラーを添加することによって、PLAの機械的特性を向上できたことが明らかになった。PVAナノコンポジットの場合では熱安定性、機械的特性と光安定性ともに向上したことが分かった。一般的によく使われるMMT(OMMT)に対して、パーライトとLDHをポリマーに添加後、MMTと同様な効果か、さらに良い結果が得ることが分かった。以上より、パーライトとLDHが新規なフィラーとしての応用が期待されることが考えられる。

## 論文内容要旨 (英文)

平成18年度入学 大学院博士後期課程 物質生産 工学専攻 生物有機化学 講座

学生番号 06522209

氏名 田 宏燕



論文題目 Preparation and Characterization of Polymer Nanocomposites

This project has 3 main objectives. They're:

To prepare, characterize and analyze PVA composite films by solution casting method and PLA composite film by solution casting method and melt extrusion method.

To study the thermal, mechanical properties of the PLA composites film.

To make clear the effect of thermal and mechanical properties and photo chemical stability of PVA composites by blending the inorganic fillers

As introduction of this research field, the first chapter of the thesis revolves around fundamental concepts; including background, preparation method and dispersion state of the polymer nanocomposites. Subsequently, it was presented the inorganic fillers and polymers used in this study, and touched on the objectives of this project.

In 2nd chapter, the research work focused on synthesis of modified and unmodified inorganic compounds was described.

3rd chapter mainly covered on studies of the preparation and characterization of the PLA composite film by melt extrusion method. Morphological, thermogravimetric and dynamic mechanical characterization of the PLA composite films were explored.

Next in chapter 4, PLA composite films were prepared by solution casting method. And the morphological, thermogravimetric and dynamic mechanical characterization of the PLA composite films were explored.

Subsequently in 5th chapter, the research work based on preparation and characterization of PVA composite films by solution casting method. Then FTIR/PXRD/SEM characterizations are performed to evaluate the effect of the inorganic fillers in the PVA matrix towards its morphology, thermal stability, mechanical and photochemical properties.

In chapter 6, hybrids based on cellulose and phenol resin oligomers were prepared by infiltration method. Thermal and mechanical properties were characterized. Water resist experiment and water suction experiment were performed to explore for the change of the hybrid materials by infiltrated into phenol solution.

Lastly, in chapter 7, summary of all research works and key results are presented.

## 別 紙

専 攻 名	物質生産工学専攻	氏 名	田 宏 燕
学位論文の審査結果の要旨			
<p>有機材料の持つ高い柔軟性・機能性と無機材料の持つ耐熱性や剛直性などの特性を併せもつ有機－無機ハイブリッド材料の開発が進められている。本論文ではプラスチック材料に正あるいは負の電荷を持つ粘土化合物や中性のパーライトを混合させ、複合材料の創製法を確立すると共に、複合体の構造、熱安定性、機械的特性などについて検討を行っている。</p> <p>第1章は緒言であり、研究の背景、有機－無機複合材料の創製方法と無機フィラーの分散状態、無機フィラーの種類と特徴について述べている。</p> <p>第2章は、有機で修飾した無機フィラーの創製と評価について述べている。イオン交換法と再構築法を用いて有機化合物で修飾した粘土化合物を創製し、その特性を明らかにしている。</p> <p>第3章では、融解成形法によるポリ乳酸複合材料の創製とその評価について述べている。融解成形法によって得られた複合材料の表面特性、熱安定性、機械特性について検討を行っており、無機化合物の含有量が増えると共に複合材料の熱安定性が低下するが、弾性率はプラスチック単独よりも高いことが分かった。さらに無機化合物の種類により貯蔵弾性率や損失弾性率が異なる事が分かり、複合体の硬度と柔軟性について得た知見について述べている。</p> <p>第4章は溶媒溶解法におけるポリ乳酸複合材料の創製とその評価である。プラスチックを溶解した1, 4-ジオキサンやクロロホルム溶媒中に所定量の無機粘土鉱物を添加し、所定時間、所定温度で混合した後、溶媒を蒸発させて複合体の創製を試みている。用いた溶媒の種類により熱特性が異なることを明らかにし、さらに複合材料の粘弾性測定を行って得られた強度について述べている。</p> <p>第5章では、溶媒溶解法を用いてポリビニルアルコール複合材料の創製とその評価を行っており、無機化合物の種類とそれらの複合体の結晶性などからプラスチックと無機化合物との相互作用の可能性について述べている。プラスチックの熱安定性が、無機層状化合物を添加することによって向上することを明らかにしており、複合体の機械特性が無機化合物の添加で向上し、その程度が無機化合物の種類に依存することを述べている。さらにプラスチックの光分解反応が無機化合物の添加によって抑制されるなど、無機粘土鉱物の光酸化防止効果を見出した。</p> <p>第6章は、ポリマー分解生成物とバイオマスとの複合材料の創製とその評価について述べており、複合化によって熱安定性、強度及び耐水性が増加することを明らかにしている。</p> <p>第7章は総括で無機フィラーの添加が多様な能力向上に期待できることが述べられている。</p> <p>以上のように、本論文では無機化合物との複合化によるプラスチック材料の特性向上に関する結果が述べられており、学術的に有意義な知見を含み、欧文誌で2件が掲載済み、2件が投稿中であり、口頭発表を含め国際会議の発表も4件ある。以上のことから、本論文は学術的にも工学的にも価値があるものと認め、博士（工学）学位論文として合格と判定した。</p>			
最終試験の結果の要旨			
<p>最終試験は、学位論文を中心とした40分の口頭発表、ならびに関連ある科目も含めて30分の口頭による質疑応答により実施した。その結果、学位論文の内容、ならびに関連科目に関する理解度は十分にあり、博士として必要とされる専門知識および研究能力を十分に備えているものと判断し、合格と判定した。</p>			