

論文内容要旨 (和文)

平成 14 年度入学 大学院博士後期課程
物質生産工学専攻 材料物理工学講座
氏名 フアム ホアイ ナム



論文題目 **Studies on Structure and Properties of PLLA/clay Hybrids**
(PLLA/クレイ複合材料の構造と物性)

高分子/クレイハイブリッドは、従来のフィラー充填型高分子複合化材料（マイクロまたはマクロコンポジット）と比べると、力学物性、熱的特性、光学物性などにおいて著しく向上することが知られ、これまでの高分子利用分野を一層多様化させる可能性がある。一方、ポリ L 乳酸 (PLLA) は、生分解性と生体適合性において優れた性質を持ち、さらに、再生資源からこれを得ることが出来るため、環境保全素材として熱い注目を集めている。

これらを背景として、PLLA/クレイハイブリッド (PLACH) の形成条件を検討し、それらの示す力学的性質の関係を述べた先駆的研究が既に幾つか報告されているが、PLACH の構造学的な特徴、あるいはそれが示す結晶化挙動と固体レオロジーの詳細は今なお明らかにされていない。高機能・高性能の PLACH を開発するためには、PLACH に関する構造学的特徴の把握、結晶化動力学、固体レオロジーとの関係を検討し、それらによって PLACH のナノ構造を制御するため新技術を確立することが必要である。本研究では、PLACH の階層構造及びその構造と結晶化動力学との関係を探究し、さらに、それらのナノ構造パラメーターと力学的な性質の関係を明らかにすることを目的とする。

本論文は 7 章から構成される。第 1 章は緒言で、本研究の意義を述べた。

第 2 章では、PLACH を調製するための熔融混練条件を述べ、さらに実験用サンプル作成条件、主な実験条件を書いた。

第 3 章の第 1 節では、表面処理の異なる PLACH の粒子分散状態について検討した。トリメチルオクタデシルアンモニウム (M1) またはジメチルジオクタデシルアンモニウム (M2) によって有機化したクレイを用いて PLLA に混入するとクレイがナノレベルで一様に分散しているハイブリッドを得たが、メチルビスヒドロキシブチルオクタデシルアンモニウムによって有機化したクレイ (M3) の場合には水素結合によるクレイの端-端の相互作用でクレイのプロキユレーションが起こってしまうので、マトリックス中に大きいサイズのクレイが多く存在している。さらに、有機化していないクレイの場合は PLLA と混和していないので PLLA に混入すると大きな凝集が起こって一様に分散出来ないことが分かった。

第 3 章の第 2 節では 190°C でせん断をかけず熱処理によって PLACH の形成機構を調べた。PLLA と有機化したクレイの複合材料を熱処理すると PLLA 中にクレイが膨潤し、クレイによってその (001) 面間隔 (d_{001}) が数 Å~1.9 nm まで広がったことが確認された。このことはクレイの空間に PLLA 鎖の

挿入ではないかと考えられる。PLACH の形成はクレイの有機化、熔融混練時のせん断力及び PLLA 中にクレイ量に依存すると示唆される。

第 4 章の第 1 節では PLACH の階層構造を検討した。その構造は数 nm のオルガノクレイ層間に挿入した高分子鎖の一次構造から数 10 nm のオーダーを持つラメラ状凝集構造、さらには約 40 μ m サイズの球晶の高次構造まで示した。X 線小角散乱の結果によって PLACH 中の PLLA 結晶体が低い秩序を持っていると考えられる。さらに、PLLA 中に分散しているクレイのサイズと PLLA のラメラサイズから PLACH の inter-fibrillar 構造を提案した。

第 4 章の第 2 節では PLLA 球晶中のクレイ分布を検討した。X 線マイクロ回折の結果から PLLA が結晶化する時 PLLA の球晶中ではクレイの濃度が変化しない、つまりクレイが球晶の端へ動くことはなく、球晶中に一様に分散していることが分かった。

第 5 章では、PLACH 固体の線形粘弾性を検討した。貯蔵弾性率と損失粘弾性共 PLLA 中のクレイ量、周波数が増えると増加した。弾性率向上の理由は PLLA とクレイとの良好な相互作用、さらに PLLA 中にクレイが一様に分散出来る (大きい aspect ratio; クレイの直径/クレイの厚み) と考えられる。このことは Halpin-Tai の理論で討論を試みた。

第 6 章では球晶の成長と全結晶化過程において PLACH での PLLA の結晶化挙動を調べた。天然クレイ (有機化していないもの) を用いると PLLA の核速度はわずかに速くなったが、有機化したクレイの場合は遅くなることが分かった。PLLA に M1 や M3 を加えると、PLACH の球晶成長速度 (G)、全結晶化速度 ($1/t_{1/2}$) は PLLA と比べ遅くなったが、M2 の場合では逆により早い G と $1/t_{1/2}$ を得た。この結果は secondary nucleation の理論で討論した。

第 7 章で、以上の結果を総括した。

論文内容要旨 (英文)

平成 14 年度入学 大学院博士後期課程

物質生産工学専攻 材料物理工学講座

氏名 フアム ホアイ ナム



論文題目 Studies on Structure and Properties of PLLA/clay Hybrids
(PLLA/クレイ複合材料の構造と物性)

This doctoral work was devoted to study on the structure and physical properties of PLLA/clay hybrids (PLACHs) for their innovations in practical material production.

The thesis consists of seven chapters. The content of the first chapter is concerned with the general introduction, which describes the background of this study including the development of polymer/clay hybrids, recent knowledge of PLLA and clay, and some basic theories applied. The previously relevant investigations of synthesis and properties of PLACHs are also briefly commented.

In the chapter 2, the main experiment procedures have been described in details. Those are melt-compounding process for PLACH preparation, the specimen preparation conditions, and detailed experiment conditions with the corresponding physico-chemical methods.

The first part of chapter 3 describes the dispersion behavior of clay particles in the PLLA matrix. The incorporation of montmorillonite modified with trimethyl octadecyl (M1) or dimethyl dioctadecyl (M2) ammonium salt into PLLA resulted in intercalated hybrids where the clay particles dispersed uniformly in PLLA matrix in nanometer scale, while that of montmorillonite with bis(4-hydroxyl butyl) methyl octadecyl ammonium salt (M3) leads to the composite with flocculation of clay particles. The addition of natural clay into PLLA matrix caused strong aggregation of clay particles due to the immiscibility between natural clay and PLLA.

In the remaining part of chapter 3, the formations of PLACHs *via* heat treatment at 190°C without any shear force is examined. The (001) interlayer spacing, d_{001} , of clay increased in a limited level with increasing heat treatment time as revealed by X-ray diffraction and microscopic observations. The proposed formation mechanism for PLACHs is strongly dependent on organic modification of clay, shear force in processing, and clay content in PLLA matrix.

The fourth chapter is also divided into two parts. In its first part, the hierarchical

structures of PLACHs are investigated. Those showed confined PLLA chains in the space of the silicate galleries of several nm width to the crystalline lamellae of about 10 nm thick and the spherulitic texture of 40 μm diameter. PLACHs exhibited the structure of less-ordered and fragmented lamellae as compared with PLLA due to the narrow space surrounded by the dispersed clay particles and the intercalation of PLLA chains between silicate galleries. A model of inter-fibrillar structure contained the fragmented lamellae surrounded by the dispersed clay is proposed.

In the remaining part of chapter 4, the distribution of clay particles in spherulitic texture of PLLA is studied. The results of X-ray microanalysis indicate constant concentration of clay particles along the radial direction of spherulites during crystallization of PLLA, i.e., those clays still kept in stacked state inside the spherulites without any segregation.

In the fifth chapter, the solid-state linear viscoelasticities of PLACHs as functions of temperature and frequencies are examined. Both storage moduli (E') and loss moduli (E'') showed for the PLACHs samples a monotonic increase at all frequencies with increasing silicate content. These strong enhancements are mainly attributed to the fine dispersion of clay particles with high aspect ratio accompanied with the intercalation of PLLA chains between silicate layers. The correlation between mechanical properties and structure is discussed with Halpin-Tai's theory.

In the sixth chapter, the crystallization kinetics of PLACHs is investigated in term of growth rate and bulk crystallization of PLLA crystallites. The nucleation rate of PLLA crystallites was slightly enhanced by natural clay, while reduced by organoclay due to the shielding effect and/or miscibility between surface-surfactant and PLLA chains. The incorporation of small amount of clay M1 and M3 into PLLA matrix showed lower growth rate and the lower overall crystallization rate of PLLA crystallites as compared with those of neat PLLA; on the contrary, that incorporation of clay M2 lead to higher growth rate and higher overall crystallization rate. The crystallization kinetics of PLACHs is discussed with secondary nucleation theory.

Finally, summarized comments and conclusive remarks are described in chapter 7.

学位論文の審査及び最終試験の結果の要旨

平成17年2月4日

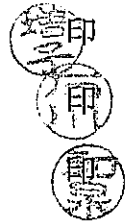
理工学研究科長殿

課程博士論文審査委員会

主査 増子 徹

副査 石川 優

副査 和泉 義信



学位論文の審査及び最終試験の結果を下記のとおり報告します。

記

1. 論文申請者

専攻名 物質生産工学 専攻
氏名 ファム・ホアイ・ナム

2. 論文題目

Studies on the Structures and Properties of PLLA/Clay Hybrids
(PLLA/クレイ複合材料の構造と物性)

3. 学位論文公聴会

開催日 平成17年1月28日(金)
場所 物質生産工学専攻 2号館 2-30-1号室

4. 審査年月日

論文審査 平成17年1月25日—平成17年1月28日
最終試験 平成17年1月28日

5. 学位論文の審査及び最終試験の結果

- (1) 学位論文審査 合格
- (2) 最終試験 合格

6. 学位論文の審査結果の要旨

別紙の通り

7. 最終試験の結果の要旨

別紙の通り

専攻名	物質生産工学	氏名	フアム・ホアイ・ナム
-----	--------	----	------------

学位論文の審査結果の要旨

ベトナム人であるフアム・ホアイ・ナム氏は、本理工学研究科博士後期課程へ入学以来、ポリ(L-乳酸)(PLLA)をメディウムとし、表面処理されたモンモリロナイト(MN)粒子をそれに分散した複合材料の基礎的な研究に従事した。具体的には、分散させるMN粒子の表面処理方法や、粒子体積分率を変えて得られたPLLA/MN複合材料について、その形態学的特徴、結晶化挙動、力学的物性を多彩な構造学的研究手段により検討した。それらを基に、ナム氏は "Studies on the Structures and Properties of PLLA/clay Hybrids" (PLLA/クレイ複合材料の構造と物性) と題して7章から構成された博士論文(英文)を提出した。

第1章の「緒論」では、既往の研究と本論文の目的及びその工学的意義について述べている。

第2章の「主たる実験方法の説明」では、本研究で用いた材料の特徴、ウルトラミクロトームによる薄膜試料の調製方法、X線回折や透過型電子顕微鏡(TEM)による構造評価方法、DSCを用いた相転移と結晶化動力学的評価方法、固体の動的粘弾性評価方法、偏光顕微鏡や走査型電子顕微鏡(SEM)を用いた形態観察などについて詳しく記述している。

第3章の「複合材料形成における表面処理剤の効果」では、3種類のステアリン酸アンモニウム塩表面処理剤を用いたMN粒子(平均粒子径約0.3-0.5 μm; 厚さ約10 nm)が異なる分散性を示すことについて検討した。その結果、表面処理剤に水酸基が存在する場合は、クレイ粒子の凝集を招き、複合材料として不適切であるとした。また剪断力をかけないで高分子とMNを熔融混和した複合材料についても検討を行った。この方法で得られた複合材料においては、MN粒子の面間隔が増大し、剪断力を掛けて得られる複合材料と類似して、MNの面間隔増加傾向即ち分子鎖インターカーレーションを示したが、粒子の凝集状態が著しく、この方法を実用化することが困難と述べている。

第4章の「複合材料における階層構造」では、この複合材料の示す光学顕微鏡オーダーの球晶構造、X線小角散乱領域のラメラ凝集構造と重心間相関距離、TEMによるナノオーダー構造を詳しく調べ、階層的な相互関係について議論を行った。MN一次粒子の積層厚さは、TEMから得た直接観察結果と Scherrer の関係を用いた計算結果において良好な一致を見た。

第5章の「粒子体積分率と複合材料の力学的性質」では、MN粒子体積分率を変えた複合材料において、動的粘弾性を評価した。その際、貯蔵弾性率の温度分散と周波数分散に注目している。室温における弾性率の体積分率依存性は、平板状粒子に関して Halpin-Tai の提案する式には適合せず、アスペクト比の分布のため粒子凝集性が力学的性質に関与する事、また高分子とMN粒子表面の相互作用が複雑である事を想起させる。

第6章の「複合材料の球晶構造と結晶化」では、MN粒子の形状が高分子ラメラ晶に近い事から、PLLAが複合材料内で球晶構造を形成する時、粒子が球晶中に取り込まれて結晶化する事を明らかにしている。それは、球晶構造内にSi原子が均一に分散している事で確認をした。結晶化動力学データの解析により、表面処理剤の存在する系では均一核形成が支配的であると推察した。

第7章の「総括的結論」では、上述の各章において得られた結果を総括して、本論文の結論を示し、併せて今後の課題・展望を述べた。

審査委員会では、ナム氏を発表者とする博士論文の公聴会を2005年1月28日(金)に開催し、約1時間の日本語による研究発表後35分に亘って討論と質疑を行った。発表は明解かつ丁寧に行われ、質疑応答も十分な内容であった。これらを総合勘案し、本論文を博士(工学)学位論文として意義あるものと認め、合格とする。

最終試験の結果の要旨

ナム氏が専門とする複合材料科学についての基礎知識、及び関連する高分子工学の基本概念把握は、一応のレベルまで到達したと判断する。用いた研究手段については、X線回折方法、粒子分散系固体の動的粘弾性測定方法、TEMとSEMによる形態観察方法などに習熟し、それらの教育指導にも充分に関与出来る能力があると認めた。また、外国語学力も学位論文の英語による執筆、英語学術論文の出版、更に数回に亘る海外研究発表を経験しており問題はない。

本人は、在学中に延べ学部卒研究生3名並びに修士学生3名の研究指導に参加し、彼らの卒業論文や修士論文作成に大きく貢献した。それにより培われた指導力と洞察力は、博士(工学)の資格にふさわしいものがある。公開研究論文は2編(全て英語論文)であり、なお2編(英語論文)が審査中である。修士在学期間に発表した複合材料の参考論文数も多く、研究を独自に進める能力は大きい。

以上により最終試験を合格と判定する。