

論文内容要旨 (和文)

平成16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

学生番号 04522217

氏名 二宮直哉



論文題目 ポリ(L-乳酸) ナノハイブリッドフィルムの結晶化と延伸配向特性

複合材料の中でもマトリックス中に均一に分散させることによって形成されるポリマー/クレイハイブリッドは、単一のポリマーでは成し得なかった有用な物性、特性を持たせることが可能であると同時に、本来ポリマーが持っている固有の物性を劇的に向上することが出来る複合材料である。本研究で取り扱うポリ(L-乳酸) (PLLA) ナノハイブリッド (以下 PLANH) は、PLLA の持つ生分解性という有用な特徴に併せ、他の汎用ポリマーに匹敵する程の優れた透明性や機械的強度の更なる向上、または新規な機能性を付与することが可能な高分子複合材料として大変期待される。現在では、PLANH の力学物性の向上は、PLLA 分子鎖がクレイ層間へ挿入することによるクレイの補強効果が主な支配的因子と一般的に報告されている。しかしながら、PLLA 分子鎖が形成する螺旋構造を有した結晶構造であるため、その物性と固体構造とは大きく関係していると考えられるので、PLANH の物性の向上は高次構造の制御によって可能であると思われる。

これらを背景として、本研究では様々な有機処理クレイ含有量の PLANH を熔融混練法によって調製し、クレイが及ぼす PLLA 微細構造の形態及び結晶化挙動の影響について明らかにする。それに加えて、PLANH の延伸に伴う配向特性について詳しく検討することで、微細構造と力学物性の相関関係について詳細に議論する。一方で、熔融混練法によって形成されたクレイ分散構造に対する新規な評価方法として、組織分子膜の手法を用いた複合材料の作製を試み、分子鎖層間挿入構造の可能性について議論する。

本論文は7章より構成される。

第1章の『緒論』では、ポリマーナノハイブリッドの歴史的背景と既往の研究、並びに本論文の目的と意義について述べた。

第2章の『PLLA ナノハイブリッドの調製と主な実験方法』では、熔融混練法によって PLLA ペレットと天然クレイ及び様々な量の有機化クレイを含有した PLLA コンポジット、PLANH の調製方法を示した。そして、GPC 及び Electric furnace を用いた各試料の重量平均分子量、分子量分布及びクレイ濃度の評価方法について述べる。さらに、X線回折、電子顕微鏡、光学顕微鏡、粘弾性測定など各種測定方法について詳しく述べた。

第3章の『PLLA ナノハイブリッドの球晶構造とクレイ粒子分散状態』では、PLLA マトリックス内でのクレイ粒子の分散構造、及び結晶化に伴い形成される球晶内部のクレイ分布状態について EDS 分析によって考察した。天然クレイは PLLA と非相溶な関係であるため、マトリックス内に凝集構造を形

成した。一方で、有機化クレイはマトリックス内に均一に分散することが明らかであった。PLANHの球晶内では、いずれの場所においてもクレイが均一な分散状態で存在することが明らかになったことから、球晶が成長する際にクレイを取り込みながら成長すると結論付けられた。

第4章の『PLLA ナノハイブリッドの結晶化挙動』では、PLANH フィルムの結晶化挙動を議論した。天然クレイは PLLA の結晶化に対して強い核剤効果を持つことが分かった。これらの優先的な核形成は、天然クレイの持つ広い表面積で PLLA 分子鎖が核を作り易いためである。一方で、有機化クレイは PLLA 鎖が核を作るのには不安定なエネルギー状態を引き起こすため、核剤効果は認められなかった。しかしながら、有機化クレイ粒子表面に存在するアルキル鎖が PLLA 分子鎖のセグメント運動をより活性化させる役割を担って PLLA のラメラ形成を助長させるため、球晶成長速度が増加した。比較的低い結晶化温度では Avrami 指数が 4~6 の範囲であった。このことから、核が散発的に発生するため、十分な成長が行われていない sheaf-like 結晶が形成していることが考えられる。

第5章の『PLLA ナノハイブリッドの延伸に伴う微細構造と力学特性変化』では、PLANH 延伸フィルム内の PLLA 微結晶及びクレイ粒子の配向性について構造学的見地から詳細に議論した。さらに、延伸に伴うフィルムの力学物性について調べ、微視的力学モデルを用いてその支配因子について検討した。フィルムの延伸によって、延伸倍率 2.5 倍まで PLLA 微結晶の配向が進行し、それに伴って有機化クレイ粒子も延伸方向へ平行配向することが分かった。さらに、粘弾性測定の結果から、延伸倍率 4 倍以上では指数関数的な弾性率の向上を示した。この理由としては、延伸方向へのクレイ粒子の配向性や aspect 比の増加が大きな要因であった。

第6章の『組織分子膜の手法による PLLA/クレイ二次元ナノハイブリッドの設計とその構造』では、Langmuir-Blodgett 法と水平付着法による組織分子膜の手法により PLLA/クレイ二次元ナノハイブリッドを作製し、X 線回折を用いて層間挿入構造の可能性を検討した。PLANH の形成における WAXD の (00 l) 反射の低角側へのシフトは、アルキル鎖の熱運動による再配列でも十分に可能な層間の広がりであることが示唆された。さらに、水面降下法により、PLLA/organo-clay ハイブリッド単分子混合膜の形成が可能であり、混合比を変化させることにより単分子膜中のクレイ分散状態を制御することができたことから、PLANH の力学物性の向上が層間内への PLLA 分子鎖の挿入によるためだけでなく、クレイ粒子の分散状態にも依存することが推測された。

第7章の『総括的結論』では、各章において得られた結果を総括して本論文での結論を述べた。

論文内容要旨 (英文)

平成16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

学生番号 04522217

氏名 二宮直哉



論文題目 Studies on the crystallization and orientation characteristics
in drawing of PLLA/clay hybrids film

The purpose of this doctoral work is to clarify the crystallization and orientation characteristics in drawing of PLLA/clay hybrids (PLACHs) film in view of their fine structures. The PLACHs film with different organophilic clay (organo-clay) concentrations used in this study were prepared via a melt-compounding process.

In the chapter 3 and 4, the influence of organo-clay particles on the crystallization behavior, such as spherulitic texture and growth rate of PLLA crystallites was investigated. After crystallization of the PLACHs film, the organo-clay particles were found to distribute with almost constant concentration along the radial direction of their spherulites. In addition, the nucleating effect of the organo-clay seemed weaker than the natural clay itself, however, the growth rates of spherulite for PLACHs film increased with an increase in organo-clay concentration.

In the chapter 5, the changes in PLLA crystallites and organo-clay particle orientation in uniaxially drawn PLACHs film were investigated. The orientation function for PLLA crystallites increased steeply with increasing their drawn ratio in the region less than 3 times, although the organo-clay orientation kept unchanged in the initial elongation. At the higher region, the surface of organo-clay particles in the PLACHs began to be parallel to the draw direction. The strong enhancement of mechanical properties with the drawn PLACHs film was dependent on clay concentration, orientation of organo-clay particles and draw ratio.

In the chapter 6, the formation mechanism of the melt intercalation was discussed in terms of the interlayer structure of two-dimensional PLLA/organo-clay film organized by Langmuir-Blodgett method. The swelling of interlayer spacing for organo-clay by the melting process was probably attributed to the rearrangement of alkyl chains between silicate galleries.

Finally, summarized comments and conclusive remarks were 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19年2月20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 二宮直哉

2. 論文題目

ポリ(L-乳酸)ナノハイブリッドフィルムの結晶化と延伸配向特性

3. 学位論文公聴会

開催日 平成19年1月31日(水)
場所 物質生産工学専攻 2号館 2-301号室

4. 審査年月日

論文審査 平成19年1月25日—平成19年2月19日
最終試験 平成19年2月20日

5. 学位論文の審査及び最終試験の結果(「合格」・「不合格」で記入すること)

- (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	二宮直哉
<p>学位論文の審査結果の要旨</p> <p>ポリ(L-乳酸)(PLLA)ナノハイブリッド(以下 PLANH)は、PLLA の持つ生分解性という有用な特徴に併せ、他の汎用ポリマーに匹敵する程の優れた透明性や機械的強度の更なる向上、または新規な機能性を付与することが可能な高分子複合材料として大変期待されている。</p> <p>本研究では、様々な有機処理クレイ含有量の PLANH を溶融混練法によって調製し、ハイブリッドフィルム of 延伸に伴う配向特性について詳しく検討した内容である。同時に、組織分子膜の手法を用いた PLANH 複合材料の薄膜作製を試み、分子鎖層間挿入構造の可能性について議論した。</p> <p>本論文は7章より構成される。</p> <p>第1章の『緒論』では、ポリマーナノハイブリッドの歴史的背景と既往の研究、並びに本論文の目的と意義について述べた。</p> <p>第2章の『PLLA ナノハイブリッドの調製と主な実験方法』では、具体的な PLLA コンポジットの調製方法を示し、X線回折、電子顕微鏡、光学顕微鏡、粘弾性測定など各種測定方法について詳述している。</p> <p>第3章の『PLLA ナノハイブリッドの球晶構造とクレイ粒子分散状態』では、PLLA マトリックス内でのクレイ粒子の分散構造、及び結晶化に伴い形成される球晶内部のクレイ分布状態について EDS 分析結果を議論した。天然クレイは PLLA と非相溶な関係であるため、マトリックス内に凝集構造を形成した。一方で、有機化クレイはマトリックス内に均一に分散することが明らかであった。PLANH の球晶内では、いずれの場所においてもクレイが均一な分散状態で存在することから、球晶が成長する際にクレイを取り込みながら成長すると結論している。</p> <p>第4章の『PLLA ナノハイブリッドの結晶化挙動』では、PLANH フィルムの結晶化挙動を議論した。天然クレイは PLLA の結晶化に対して強い核剤効果を持つことが分かった。一方で、有機化クレイは PLLA 鎖が核を作るのには不安定なエネルギー状態を引き起こすため、核剤効果は認められなかった。しかし、有機化クレイ粒子表面に存在するアルキル鎖が PLLA 分子鎖のセグメント運動をより活性化させる役割を担って PLLA のラメラ形成を助長させるため、球晶成長速度が増加した。</p> <p>第5章の『PLLA ナノハイブリッドの延伸に伴う微細構造と力学特性変化』では、PLANH 延伸フィルム内の PLLA 微結晶及びクレイ粒子の配向性について構造学的見地から詳細に議論した。フィルムの延伸によって、延伸倍率 2.5 倍まで PLLA 微結晶の配向が進行し、それに伴って有機化クレイ粒子も延伸方向へ平行配向することを認めた。さらに、粘弾性測定の結果から、延伸倍率 4 倍以上では指数関数的な弾性率の向上を示した。</p> <p>第6章の『組織分子膜の手法による PLLA/クレイ二次元ナノハイブリッドの設計とその構造』では、Langmuir-Blodgett 法と水平付着法による組織分子膜の手法により PLLA/クレイ二次元ナノハイブリッドを作製し、X線回折を用いて層間挿入構造の可能性を検討した。PLANH の形成における WAXD の(001)反射の低角側へのシフトは、アルキル鎖の熱運動による再配列でも十分に可能な層間の広がりであることが示唆された。さらに、水面降下法により、PLLA/organo-clay ハイブリッド混合膜の形成が可能であることを認めた。</p> <p>第7章の『総括的結論』では、各章において得られた結果を総括して本論文での結論を述べた。</p>			
<p>審査委員会では、二宮氏を発表者とする博士論文の公聴会を2007年1月31日(水)に開催し、約1時間分の研究発表後30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。</p>			
<p>最終試験の結果の要旨</p> <p>二宮直哉氏が専門とする高分子物理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、透過型電子顕微鏡、熱解析、粒子分散系固体試料の動的粘弾性測定、SEM による形態観察などに習熟し、それらの教育指導にも充分に関与出来る能力がある。また、英語学力も英語研究論文執筆、海外研究発表を経験しており問題はない。</p> <p>本人は、在学中延べ学部卒研究生4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。公開研究論文は英語論文7編であり、なお2編が審査中である。</p> <p>以上により最終試験を合格と判定する。</p>			