

論文内容要旨 (和文)

平成29年度入学 大学院博士後期課程

有機材料システム専攻

氏 名 Paritat Muanchan



1. 論文題目 Fundamental Study on Structural Formation of One-dimensional Polymer Nanostructures Fabricated by Thermal Nanoimprint Process

(熱ナノインプリント法を用いた一次元配向高分子ナノ構造体作製の基礎的研究)

ポリスチレン (PS)、ポリエチレン (PE)、ポリプロピレン (PP) は、世界市場で広く使用されているプラスチックである。しかしながら、これらのプラスチックの主な機能は、射出成形、ブロー成形、フレキシブルフィルムおよびシートの製造における包装および自動車用途に依然として焦点を当てている。プラスチック用いた製品の高付加価値化は、新規用途の開拓と特性の改善、プラスチック業界の将来のビジネスモデルと持続可能な発展にとって非常に重要である。例えば、メモリの足の性質に触発された1次元 (1D) ナノ構造は、セルフクリーニング性、乾燥接着剤、抗菌性、熱伝導性材料および電気伝導性材料などの新規用途、ナノセンシング、エネルギー貯蔵など用途が多岐に渡っており、高い注目を集めている。そのため、1D ナノ構造向けの材料および構造の開発が集中的に進められている。

1D ナノ構造の最近の製造方法の多くは、環境問題 (環境に影響を与える化学薬品)、低生産性 (長いアニール時間) および高コスト (洗浄プロセスが必要) な溶媒湿潤法と熱溶融湿潤法に焦点が当てられてきた。これらの問題を解決するために、簡便で低コストであり、生産性および微細性の点でメリットがある最先端の熱ナノインプリント技術が、マイクロ/ナノ構造の製造プロセスとして提案されている。

本論文では、円筒形ナノ細孔を有する陽極酸化アルミニウム (AAO) テンプレート用いた熱ナノインプリントプロセスによって作製した 1D ポリマーナノ構造の主な構造形成について調査した。構造形成は、充填距離 (ナノ構造の長さ) とナノ構造の表面モルフォロジーによって評価した。作製した 1D ナノ構造は、表面濡れ性、表面弾性率および硬度、表面摩擦、熱伝導率などの様々な特性について特徴付けた。これらの内容を含めて第一章から第五章で論文を構成した。その内容について以下に述べる。

第一章では、研究の背景、基本的な理論、1D ナノ構造の構造形成に関する最近の研究事例についてまとめた。

第二章では、熱ナノインプリントプロセスを用いて、非晶性ポリマーである PS と、結晶性ポリマーである PP に対して形成した 1D ナノ構造の主な構造形成について評価した。インプリント条件の基本パラメーター (温度、時間、圧力) と AAO (50~100 nm の細孔サイズ) の特性が、1D ナノ構造の長さおよび影響を明らかにした。形成された 1D ポリマーナノ構造の長さを評価することによって、メルトフローレート (MFR) と溶融ポリマーの濡れ性が AAO 円筒状細孔内におけるナノスケールでの

流動性に及ぼす影響を評価した。その結果、ナノスケールでの流動性は、AAO 表面における熔融ポリマーの濡れ性に強く依存することがわかった。しかしながら、熱ナノインプリントによって誘起される流動性は、残留空気による流動抵抗と、AAO ナノ細孔から飛散した熔融ポリマーによって抑制される場合があることを見出した。インプリント条件の最適化によって、直径 50 nm、最大長 130 μm 、アスペクト比 2,600 を有する PP ナノ構造と、最大長 50 μm 、最大アスペクト比 1,000 を有する PS ナノ構造を形成した。

第三章では、グラフェンナノプレートレット (GNPs) をフィラーとして使用した 1D 複合ナノ構造の製造技術について述べた。PS /GNPs 複合材料の 1D ナノ構造および PS 単体の 1D ナノ構造における流動性と特性の変化を比較し、表面濡れ性、摩擦係数、機械的耐久性、表面硬度および弾性率、熱伝導などの特性を評価した。その結果、GNPs による補強によって高い機械的強度と摩擦係数を得ることが出来た。さらに、ナノスケールでのフィラーの配向制御によって、最大で 1.8 W/m \cdot K の熱伝導率が得られた。また、熱インプリントプロセスは熔融湿潤法と比較して、AAO 細孔への GNPs の充填性が高いことがわかった。

第四章では、物理的封止条件下で、AAO 細孔壁とポリマーブレンド界面における表面誘起ナノスケール相分離によるメソスケール細孔 1D ナノ構造の構造形成について明らかにした。ポリビニルアルコール (PVA) を細孔形成剤として選択し、それぞれ PS および高密度ポリエチレン (HDPE) マトリックスとブレンドした。ナノ分散した PVA 相を得るために、特殊な高せん断混練法を熔融混練で用いた。PS および HDPE ナノ構造の多孔質構造は、水を用いたエッチングによって PVA 相を除去することで得ることが出来た。さらに、Rayleigh 不安定性によって構造転移が生じることを明らかにした。

ポリマーブレンドにおける材料処方、PVA 除去後の細孔形成および Rayleigh 不安定性に起因する 1D (ナノカラム) から 0D (ナノスフェア) への構造転移の制御に重要な役割を果たすことを見出した。インプリントの温度と時間は、ナノスケールでの表面誘起相分離の速度論的挙動を制御する重要なパラメーターであるため、界面におけるポリマーのナノスケール相分離は、AAO 細孔径の縮小とインプリント圧力の増加に伴う強い封止効果によって抑制されることがわかった。

第五章では、メソスケール細孔 1D ナノ構造の形成能力を向上させる目的で、超臨界二酸化炭素 (scCO₂) 流体を用いたアニーリングプロセスの利用について述べた。scCO₂ 条件下において、インプリントによって AAO テンプレート内に封止した PS/PVA ブレンドの静止アニーリングを行った。このプロセスは、グリーンアニーリングプロセスかつ低アニーリング温度であるため、低環境負荷である生分解性プラスチックの使用に適応することを見出した。

第六章では、本研究の成果についてまとめた。

以上

論文内容要旨 (英文)

平成29年度入学 大学院博士後期課程

有機材料システム専攻

氏 名 _____ Paritat Muanchan _____



論 文 題 目 Fundamental Study on Structural Formation of One-dimensional Polymer Nanostructures Fabricated by Thermal Nanoimprint Process

Polystyrene (PS), polyethylene (PE), polypropylene (PP) are the widely used plastics in the global market. However, major function used of these polymers are still focusing on packaging and automotive applications in the production of injection molding, blow molding, flexible films, and sheets. To create the high-value-added products of these plastics, novel application used is important for the future business model and sustainable development of plastics industry.

One-dimensional (1D) nanostructures have attracted considerable attention because of their versatile applications such as self-cleaning, dry adhesive, bacteria killing, nanosensing, energy storage, etc. Recently, fabrication techniques of 1D nanostructures are focusing on solvent and melt wetting methods, which conflicting with environmental issues (harsh chemical used), low productivity (long annealing time), and high-cost (post-cleaning process). For these reasons, thermal nanoimprint has been proposed for micro-/nanostructures fabrication technique with benefits of simple process, low-cost, high-throughput, and high-resolution.

In this thesis, principle structural formation of 1D polymer nanostructures of PS, PE, and PP fabricated by thermal nanoimprint process using cylindrical nanopore of anodic aluminum oxide (AAO) templates has been investigated. This study comprises the following chapters.

Chapter 1 describes the research background, fundamental theories and recent progress in structural formation of 1D nanostructures.

Chapter 2 presents the principle structural formation of 1D nanostructures of PS (amorphous polymer) and PP (semi-crystalline polymer) fabricated by thermal nanoimprint process. Influences of imprinting conditions (temperature, time and pressure) and pore size of AAO (50-100 nm) on the length of fabricated 1D nanostructures were clarified.

Chapter 3 presents the fabrication of 1D PS/graphene nanoplatelets (GNPs) composite nanostructures. The effect of adding GNPs on the change in flowability and properties of PS were clarified. The evaluated properties including surface wettability, friction coefficient, mechanical durability, surface hardness and modulus, and thermal conduction.

Chapter 4 clarifies the structural formation of mesoscale pore 1D nanostructures by surface-induced nanoscale phase separation of polymer blends at the interface with AAO pore wall. In this chapter, pore forming agent is polyvinyl alcohol (PVA) and mixed with PS, and high-density polyethylene (HDPE) matrices, respectively. Porous 1D PS and HDPE nanostructures can be obtained after selective removal of PVA segment.

Chapter 5 presents the green annealing process using supercritical carbon dioxide (scCO₂) fluid to enhance the forming ability of mesoscale pore 1D nanostructures of the imprinted PS/PVA blend.

Finally, general conclusion of this thesis are given in chapter 6.

学位論文の審査及び最終試験の結果の要旨

令和 2年 2月 5日

有機材料システム研究科長 殿

課程博士論文審査委員会

主査 伊藤 浩志

副査 高橋 辰宏

副査 松葉 豪

副査 落合 文吾

副査 杉本 昌隆



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

論文申請者	有機材料システム専攻 氏名 Paritat Muanchan		
論文題目	Fundamental Study on Structural Formation of One-dimensional Polymer Nanostructures Fabricated by Thermal Nanoimprint Process (熱ナノインプリント法を用いた一次元配向高分子ナノ構造体作製の基礎的研究)		
学位論文審査結果	合格	論文審査年月日	令和 2年 1月 23日～ 令和 2年 2月 5日
論文公聴会	令和 2年 2月 5日	場所	工学部 GMAP 4階 406教室
最終試験結果	合格	最終試験年月日	令和 2年 2月 5日

学位論文の審査結果の要旨 (1,000字程度)

本論文では、円筒形ナノ細孔を有する陽極酸化アルミニウム (AAO) テンプレートを用いた熱ナノインプリントプロセスによって作製された one-dimensional (1D; 一次元) ポリマーナノ構造に関して、構造形成メカニズム、ナノ構造の表面モルフォロジーおよび化学的・力学的特性について議論しており、新たな知見を得た内容である。本論文は全6章で構成されている。

第1章では、序論として、本研究の背景と目的および本論文の構成が述べられている。

第2章では、ポリスチレン (PS) およびポリプロピレン (PP) を用いて形成した 1D ナノ構造の構造形成について評価し、ナノスケールでの流動性が AAO 表面における溶融ポリマーの濡れ性に強く依存することを見出した。また、繊維直径 50 nm でアスペクト比 (繊維長/直径) が 2,600 のナノ繊維の作製に成功した。

第3章では、PS/グラフェンナノプレートレット (GNPs) 複合材料および PS 単体の 1D ナノ構造における流動性と工業物性を比較し、GNPs による補強効果について述べた。GNPs フィラーの配向制御によって、最大で 1.8 W/m・K の熱伝導率になることを明らかにした。

第4章では、AAO 細孔壁とポリマーブレンド界面における表面誘起ナノスケール相分離によるメソスケール細孔 1D ナノ構造の構造形成についてまとめている。また、ポリビニルアルコール (PVA) を細孔形成剤とした PS および高密度ポリエチレン (HDPE) の多孔質ナノ構造を形成し、Rayleigh 不安定性による構造転移が生じることを明らかにした。

第5章では、超臨界二酸化炭素 (scCO₂) 流体を用いたアニーリングプロセスを利用することでメソスケール細孔 1D ナノ構造の形成を実現し、scCO₂ 流体により低熱処理温度においてもナノ多孔構造の作製を実現した。

本論文は、AAO テンプレートを用いた熱ナノインプリントによる一次元ポリマーナノ構造における構造形成の基礎的メカニズムについて明らかにし、形成されたポリマーナノ構造が発現する様々な機能についてまとめている。研究の背景および目的が的確に記載されており、論文構成も適切で体裁も整っている。さらに、各章の研究内容について、目的やその取り組み方、結果に対する考察やその記述も論理的になされており、設定した研究テーマに沿った明確な結論が述べられている。研究テーマの新規性と独創性については、査読付きの英文学術誌に4報が掲載済みとなっており、本研究に対して客観的評価が得られている。また、これまでに31件の学会発表を行っている。本学位論文は、学位論文審査基準 (大学院有機材料システム研究科博士後期課程) を満たしており、合格と判定した。

本論文は、研究倫理又は利益相反等に係る学内規則に基づく手続きは必要ありません。

最終試験の結果の要旨

本学の規定に従い、本論文および関連分野に関して口頭により最終試験を行った。最終試験は、学位論文を中心とした60分の口頭発表ならびに30分の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分野に関する理解度は十分にあり、博士の学位を授与するのに十分な知識と能力を有していると判断し、合格と判定した。