

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	パーヒドロポリシラザンを用いた開環重合による有機 - シリカナノ複合体の合成メカニズムと特性
Title(English)	Synthetic mechanism and properties of organic-silica nanocomposites provided from perhydropolysilazane by ring opening polymerization
著者(和文)	李周妍
Author(English)	Jooyeon Lee
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第10773号, 授与年月日:2018年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:斎藤 礼子,高田 十志和,大塚 英幸,戸木田 雅利,小西 玄一
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10773号, Conferred date:2018/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	要約
Type(English)	Outline

論文題目：Synthetic mechanism and properties of organic-silica nanocomposites provided from perhydropolysilazane by ring opening polymerization

(パーヒドロポリシラザンを用いた開環重合による有機-シリカナノ複合体の合成メカニズムと特性)

本論文は、「Synthetic mechanism and properties of organic-silica nanocomposites provided from perhydropolysilazane by ring opening polymerization」と題し、開環重合中に水酸基を発生する環状モノマーとパーヒドロポリシラザン(PHPS)を用い有機-シリカナノ複合体を合成し、その合成メカニズム解明と、反応メカニズムが物性に及ぼす影響を明らかにすることを目的としたものであり、以下の6章で構成されている。

Chapter 1の「Introduction」では、一般的な有機-無機複合体について概説し、無機の種類による異なる特性について述べた。有機-シリカナノ複合体のシリカ成分として用いられている MMT,TEOS,POSSの問題点を挙げ、PHPSの必要性について論じた。さらに、PHPS存在下、ポリマーを複合体の合成の際用いた時の問題点を述べ、重合反応誘起相分離で環状モノマーを用いて開環重合を行う有用性について論じた。

Chapter 2の「Synthesis and formation mechanism of polybenzoxazine-silica nanocomposites」では、二種類のポリベンゾオキサジン(PB-a と PB-hda)を用い、反応温度と PHPS 量を因子とし、それぞれのコンポジットの合成及びその合成メカニズムについて論じている。反応過程が段階的である PB-a 系では、ポリマーからの水酸基の発生速度、PHPS のシリカへの転化速度、ポリマーと PHPS の反応速度が競争的に進行しないため、有機と無機の間には化学結合を形成しないことが明らかとなった。一方、PB-hda 系では、200 °C以上の反応ではポリマーの水酸基の形成により、反応が競争的に起こるため、ポリマーの水酸基と PHPS の SiH 基の間に Si-O-C 結合が形成することを明らかにした。

Chapter 3の「Transparency and water vapor barrier properties of polybenzoxazine-silica nanocomposites」では、PB-hda 系の競争反応メカニズムが透明性や水蒸気バリア性に及ぼす影響について論じた。240 °Cの反応条件で PHPS を加えることによって高い透明性と水蒸気バリア性が向上した。これは Mannich 構造の形成によるダイレクトな水酸基の発生により、PHPS と競争反応が起こり Si-O-C 結合が形成されることによってシリカの分散性が向上したことが原因であることを明らかにした。特に、分子モデルと TGA で求めた複合化度とを用いてシリカ球状ドメインの周りに形成されたポリマー相の厚さ(L)の影響により、シリカ 1wt%で透明性と水蒸気バリア性が最も向上したことを明らかにした。

Chapter 4の「Synthesis and formation mechanism of polyhydroxyurethane-silica nanocomposites」では、PHPS とアミンの存在下で環状カーボネートの開環重合によりポリヒドロキシウレタン-シリカ複合体を一段階で合成し、その合成メカニズムを解明した。PHPS 存在下、PHPS と反応せず、ポリヒドロキシウレタンを形成する最も適するアミンはプロピルアミンであり、PHPS の量の増加に伴い水酸基の形成率が低下する原因は、PHPS とプロピレンカーボネートの相互作用によることであることを明らかにした。

かにした。環状カーボネートの開環重合反応、PHPS のシリカへの転化反応、開環重合によって発生した水酸基と PHPS の SiH 基の3つの反応が競争的に進行すること、および、反応前期は有機-無機間の Si-O-C 結合の形成速度は水酸基の発生に支配されるが、反応後期はシリカの転化が優勢となり、Si-O-C 結合は増加しないことを明らかにした。

Chapter 5 の「Transparency and water vapor barrier properties of polyhydroxyurethane-silica nanocomposites」では、ポリヒドロキシウレタン-シリカ複合体の合成メカニズムが物性に及ぼす影響について論じている。シリカ添加によるポリマー希釈の影響によりポリヒドロキシウレタンの透明性が向上したことを明らかにした。さらに、複合体中反応された水酸基の量からポリヒドロキシウレタンと PHPS の間の Si-O-C 結合率(J)を求め、水蒸気透過係数(Q 値)との関係性を検討することで、Si-O-C 結合の形成により、複合体の水蒸気バリア性が向上することを明らかにした。

Chapter 6 の「Conclusions」では本研究の結果を総括し、今後の展望について述べた。

これを要するに、本論文は開環重合中に水酸基を発生する環状モノマーと PHPS を用いて有機-シリカナノ複合体を合成及びその反応メカニズムを解明し、透明性や水蒸気バリア性を向上することで、工業材料設計の基礎的指針と知見を明らかにした。