T2R2 東京科学大学 リサーチリポジトリ
Science Tokyo Research Repository

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)	論文要旨
Type(English)	Summary

Powered by T2R2 (Science Tokyo Research Repository)

（博士課程）
Doctoral Program

論 文 要 旨

THESIS SUMMARY

専攻： Department of	有機・高分子物質　専攻	申請学位（専攻分野）： Academic Degree Requested	博士 Doctor of　（ 3年 ）
学生氏名： Student's Name	李 周妍	指導教員（主）： Academic Supervisor(main)	**斎藤　礼子**
		指導教員（副）： Academic Supervisor (sub)	

要旨（和文 2000 字程度）
Thesis Summary（approx.2000 Japanese Characters ）

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℃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℃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、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ー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。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、形成されるシリカドメインの増加に伴う水蒸気パスの増加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。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。
Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。
Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

（博士課程）
Doctoral Program

論 文 要 旨

THESIS SUMMARY

専攻： Department of	有機・高分子物質　専攻	申請学位（専攻分野）： Academic Degree Requested	博士 Doctor of　（ 3 年 ）
学生氏名： Student's Name	李 周妍	指導教員（主）： Academic Supervisor(main)	斎藤 礼子
		指導教員（副）： Academic Supervisor(sub)	

要旨（英文 300 語程度）
Thesis Summary（approx.300 English Words ）

In this study, I aimed to synthesize the organic-silica nanocomposites provided from perhydropolysilazane, PHPS, by ring opening polymerization, and to clarify the competitive reaction mechanisms of the nanocomposites and the effect of the nanocomposite mechanism on transparency and water vapor barrier property.

Polybenzoxazine- and polyhydroxyurethane-silica nanocomposites were synthesized with PHPS by ring opening polymerization in one step, and the formation mechanism of the nanocomposites was investigated by using monofunctional monomers. Moreover, the effect of the competitive reactions of the nanocomposites on transparency and water vapor barrier property was investigated.
In the case of polybenzoxazine-silica nanocomposites, it was found that the amount of the formation of Si-O-C bond was controlled by curing temperature of the nanocomposites. Both transparency and water vapor barrier properties of the nanocomposites cured at high curing temperature were improved due to the Si-O-C bond formed by the competitive reactions of the nanocomposites. Especially, 1 wt% of silica nanocomposites showed the highest improvement of these properties owing to the thickness of combined polymer layer around spherical silica domain rather than by the silica content.
In the case of polyhydroxyurethane-silica nanocomposites, it was important to select an appropriate amine, which does not decompose PHPS, to form both urethane and Si-O-C bonds in the nanocomposites. The more Si-O-C bonds were formed at high PHPS content because of the reduced hydroxy group formation of cyclic carbonate, which is attributed to the interaction between cyclic carbonate and PHPS. The water vapor barrier property of nanocomposites was controlled by the formation of the Si-O-C bond, not by the effect of pass length of water vapor. The transparency of composites was improved by the dilution of polymer with silica.

備考 ： 論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。
Note : Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ（T2R2）にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。
Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).