

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)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

## 論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第	号	学位申請者氏名	李 周妍		
論文審査 審査員		氏名	職名		氏名	職名
	主査	斎藤 礼子	准教授		小西 玄一	准教授
	審査員	高田 十志和	教授	審査員		
		大塚 英幸	教授			
		戸木田 雅利	准教授			

## 論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は、"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)"と題し、英語で書かれており、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)を用いた有機-シリカナノ複合体合成のメカニズムと、物性への影響の解明を目的とし、以下の6章で構成されている。

Chapter 1 "Introduction(緒言)"では、本研究の背景を概観し、PHPSと環状モノマーを用いる有用性および、PHPS存在下での複合体合成の問題点を述べ、本研究の意義と目的について述べている。

Chapter 2 "Synthesis and formation mechanism of polybenzoxazine-silica nanocomposites (ポリベンゾオキサジン-シリカナノ複合体の合成と生成メカニズム)"では、二種類のポリベンゾオキサジン (poly[6,6'-(1-methylethylidene)bis(3,4-dihydro-3-2H-1,3-benzoxazine)] と poly[6,6'-(1-methylethylidene)bis(3,4-dihydro-3-2H-1,3-hyexylbenzoxazine)] (PB-hda))を用い、複合体合成、及びその合成メカニズムについて論じている。段階的加熱合成では、ポリベンゾオキサジンからの水酸基の発生よりも、PHPSのシリカへの転化が速く、ポリベンゾオキサジンとシリカ間に化学結合を形成しないこと、200 °C以上の単一温度での合成では、系内でポリベンゾオキサジンからの水酸基の発生、PHPSのシリカへの転化、及び、ポリベンゾオキサジンとPHPSとの反応が競争的に起こるため、ポリベンゾオキサジンとシリカ間にSi-O-C結合が形成されることを明らかにしている。

Chapter 3 "Transparency and water vapor barrier properties of polybenzoxazine-silica nanocomposites (ポリベンゾオキサジン-シリカナノ複合体の透明性と水蒸気バリア性)"では、PB-hda系の競争反応メカニズムの透明性、および、水蒸気バリア性への影響を研究し、Chapter 2の知見を基に、ポリベンゾオキサジンの着色を低減し、膜厚約100 μmのクラックのない自立膜の合成に成功している。200 °C以上での合成により、ポリベンゾオキサジン-シリカナノ複合体の透明性と水蒸気バリア性の向上に成功し、ポリベンゾオキサジン内でのMannich塩基構造の形成により発生した水酸基とPHPS間のSi-O-C結合によるシリカの分散性向上が、物性改善に有用であることを明らかにしている。さらに、ポリベンゾオキサジンシリカとシリカが結合した複合領域でシリカ球状ドメインが被覆されたモデルと熱重量分析より、シリカ球状ドメインの周囲に形成される複合領域の厚みが透明性と水蒸気バリア性を制御する重要な因子であることを見出している。これらの知見を基にシリカ1wt%で、複合領域の厚みを厚くすることで、ナノ複合体の透明性と水蒸気バリア性の改善に成功している。

Chapter 4 "Synthesis and formation mechanism of polyhydroxyurethane-silica nanocomposites (ポリヒドロキシウレタン-シリカナノ複合体の合成と生成メカニズム)"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得られるポリヒドロキシウレタン-シリカ複合体の生成メカニズムを解明している。PHPS量の増加に伴う水酸基の発生量の減少は、PHPSとプロピレンカーボネートとの相互作用が原因であることを明らかにした。系内の速度論的解析より、環状カーボネートの開環重合、PHPSのシリカへの転化、開環重合によって発生した水酸基とPHPSのSiH基の反応の三種類が競争的に進行すること、および、反応初期は有機-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ている。

Chapter 5 "Transparency and water vapor barrier properties of polyhydroxyurethane-silica nanocomposites (ポリヒドロキシウレタン-シリカナノ複合体の透明性と水蒸気バリア性)"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透明性、および、水蒸気バリア性に及ぼす影響を検討し、シリカによってポリマーが希釈されたことにより、複合体の透明性が向上したことを明らかにしている。さらに、複合体中の PHPS と反応した水酸基の量から、ポリヒドロキシウレタンと PHPS の間の Si-O-C 結合率と、水蒸気透過係数との関係より、Si-O-C 結合の形成による複合体の水蒸気バリア性向上の設計指針を明らかにしている。

Chapter 6 "Conclusions(総括)"では各章で得られた結果について総括するとともに、今後の展望を述べている。

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を用いたナノ複合材料合成における反応速度制御による機能の設計指針を明らかにしたものである。したがって、他の樹脂-シリカナノ複合体等の実用化、及び改良への波及効果が期待でき、工学上ならびに工業上貢献するところが大きい。よって本論文は博士(工学)の学位論文として十分な価値があるものと認められる。

注意：「論文審査の要旨及び審査員」は、東工大リサーチポジトリ(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。