

氏名	MUHAMMAD ABDULLAH AL MAMUN
博士の専攻分野の名称	博士（学術）
学位記号番号	博理工甲第 1071 号
学位授与年月日	平成 29 年 9 月 22 日
学位授与の条件	学位規則第 4 条第 1 項該当
学位論文題目	Fabrication of Flexible Transparent Fluorinated Nanohybrids Including Organo-modified Nanoparticles and Its Spherulitic Observation（有機修飾ナノ粒子を含んだフレキシブル透明フッ素系ナノ複合体の創製とその球晶観察）
論文審査委員	委員長 准教授 藤森 厚裕 委員 教授 松岡 浩司 委員 教授 酒井 政道 委員 准教授 神島 謙二 委員 東京工業大学物質理工学院准教授 塩谷 正俊

論文の内容の要旨

Flexible transparent fluorinated nanohybrids were fabricated by incorporation of different types of organo-modified nanoparticles into the polymer matrix via melt-compounding process. Here, fluorinated polymers with a rigid molecular chain are expected to form switchboard type lamellae model and are easily densified by drawing at high temperature indicated high mobility of chain and polymer exhibited transparency.

A novel flexible transparent nanohybrid formation was carried out by using partially fluorinated crystalline ETFE and long-chain phosphonium-modified montmorillonite with high coverage. Moreover, this transparent flexible film with desirable heat resistance and a thermal degradation temperature near 400 °C was achieved. ETFE with switchboard-type lamellar microstructure became transparent as a results of the formation of a high density amorphous state, arising from the high-temperature drawing. Also, the overall crystallinity and crystallite size are improved by nano-hybridization. However, the overall crystallinity of these transparent drawn nanohybrid film are below 40%, except for the amorphous region. Flexibility of the film is an effect attained from these amorphous regions, and this flexibility is maintained even after formation of the nanohybrid. The mechanical properties, thermal degradation temperatures, and gas barrier properties are improved by nanohybridization due to increase in the nucleation density. Therefore, hierarchical structural changes have been induced, from the fine structure at the nanometer scale to the macroscopic scale, as evidenced by improvements in macroscopic properties. In other words, the nanostructures of drawn polymer films have been shown to be hierarchically controlled and new materials produced by this technology exhibit heat-resistant properties, transparency and flexibility.

It is proposed that the use of switchboard lamellae in “crystalline” partially fluorinated polymers could lead to films with novel and improved properties. In order to improve the wettability between the polymer and the nanodiamond, surface-modified NDs were incorporated into P(VDF-TeFE), forming a nanohybrid material that, after high-temperature

drawing, was transparent and heat resistant. The WAXD profiles indicate that the modified NDs are uniformly distributed throughout the fluoropolymer matrix. Here, also the presence of switchboard lamellae in P(VDF-TeFE) leads to a high degree of transparency in the final film owing to the formation of a high-density amorphous phase. Flexibility is a characteristic also determined by the presence of this phase and is retained after nanohybridization. If the matrix polymer is subjected to nanohybridization and high-temperature drawing, the β -form crystal, which has ferroelectric properties, is also retained. The SAXS data indicate that high-temperature drawing contributed to an increase in the amorphous density and that nanohybridization causes thickening of the crystalline part of the lamellae. The increase in the nucleation density leads to an improvement in the mechanical properties and thermal degradation temperature. The nanostructure of drawn polymer films is hierarchical and changes to the nanometer scale structure result in changes in the macroscopic properties. Thus, it is created a new material using this simple method, which can produce materials with improved heat-resistance, transparency and flexibility.

A details analysis of the spherulites morphology of partially fluorinated copolymers of P(VDF-TeFE), ETFE and their nanohybrids were observed by using POM and AFM. It has been established that the crystallites started to orient when crystallization temperature increases. Specially, at crystallization temperature 135 °C, where the most extremely developed spherulites with the largest size existed for both neat P(VDF-TeFE) and P(VDF-TeFE) nanohybrid samples. The size of the neat P(VDF-TeFE) stable spherulite is about 25 μm . The influence of organo-ND and C₁₆-P-MMT nanoparticles on the morphology of P(VDF-TeFE) and ETFE respectively, were observed to be seriously disordered by the nanoparticles, and their nanohybrids only exhibit poor developed spherulites structure. Consequently, nanohybrids exhibit coarser spherulitic textures as the lamellar bundles are arranged in a disordered way and it was difficult to resolve the individual spherulite. The size of the nanohybrid spherulites was retarded by the addition of nanoparticles. Since nanoparticles act as the nucleating agents, a large number of nucleus generated and spherulitic texture was seriously changed in the nanohybrids spherulitic texture. The results from this work will give information universal to the films of other semicrystalline polymers and their nanohybrids.

論文の審査結果の要旨

Muhammad Abdullah Al Mamun 氏は、本課程入学以前にバングラディシュ・ラジシャヒ大学の講師として高分子複合材料の加工に関する研究に携わってきた。その背景を踏まえ、学位論文として、「部分フッ素化結晶性高分子 / 表面修飾無機微粒子 "透明" ナノハイブリッドの創出」研究に取り組んだ。

論文内容のポイントとして以下の3点を示すことが出来る。最初のポイントである、『結晶性フッ素ポリマー』は産業的に「スーパーエンジニアリングプラスチック」にカテゴライズされる、耐熱性・力学特性・寸法安定性・薬液バリア性に長けた高分子で、低摩擦性、撥水・撥油両面の独自特性を有する。単量体であるテトラフルオロエチレン (TFE) が有毒であり、加工時に腐食性ガスが発生しやすい懸念から、大学での学術研究よりも企業での実用化研究が先行していた対象であるが、近年、政治的・経済的理由によりその陰りが見られている。これは、TFE を得るための鉱産資源・蛍石の鉱脈が中国に遍在するものの、中国政府による国策によりその一級品・二級品に対する輸出制限を設けたことから、枯渇化・価格高騰化の状況が訪れたことである。この状況を鑑み、所謂「テフロン」の登録商標で知られる、全フッ素化結晶性高分子に対し、少しでもフッ素成分が削減された部分フッ素化結晶性高分子による代替が急務と考えられている。そこで第二のポイントである『ナノ複合材料化』が浮かび上がる。

高分子材料の高機能化には、ポリマーアロイ・ポリマーブレンド等、複合化による試みがなされるが、1987年の「ポリマー/クレイナノコンポジット」の開発報告以来、無機ナノフィラーを均一分散させて生み出させるナノ複合材料の研究が盛んに行われた。しかし、撥水・撥油の性質をもつフッ素ポリマー中への良分散化は困難であり、無機ナノ粒子表面への「有機鎖修飾」の必要性が回避できない。その上、殆どの溶媒に溶解しないフッ素系ポリマー群には熔融状態でナノ粒子を添加・混練する必要があるが、その高い融解温度に修飾鎖が耐えられず、複合化の達成が困難になっている。従って、Mamun 氏の学位論文では、高融点の部分フッ素化 ETFE 樹脂と耐熱性有機化ナノクレイとのナノハイブリッド化について最初の検討を行い、その成果は国際誌筆頭論文として報告されている。続いて、比較的低融点の部分フッ素化 P(VDF-TeFE) 樹脂と、凝集性の高い機能性無機微粒子であるナノカーボンの有機化修飾体とのハイブリッド形成について検討を行い、更には、両者の高次構造体である「球晶」に関する観察・解析検討を行っている（其々、国際誌筆頭論文として報告）。

最後のポイントは、これら結晶性フッ素樹脂群が、『透明化』可能であるということである。これは所属研究グループ 2008 年の先行研究報告にて、従来（一部例外を除き）不透明化が当然であった結晶性ポリマーのうち、フッ素系ポリマーに関しては、光伝送体になり得るほど高度に透明化可能である加工技術が確立された背景に通じる。Mamun 氏の学位論文では、適用高分子群が透明性を発現することを利して、複合化されたナノ微粒子の凝集サイズを可視光波長以下に抑えることで、「透明のナノ複合材料」を創出することを達成している。即ち、部分フッ素化結晶性ポリマーを用いたナノ複合材創製による機能化が、その高次構造解析も含め、透明材料という付加価値を携えて達成されている。

上記のように以上の研究成果は3報の筆頭論文として国際誌上に報告された。尚、参考論文として連名の国際誌掲載論文が2報、その他本人の学術潜在能力と帰国後の研究環境が示される、本課程就学以前に関与

した連名論文が3報存在する。

このほか、学会発表実績として15件の発表に関与し、うちポスター発表3件、口頭発表1件（2017年高分子学会年次大会 国際セッション）を自らが行った。

以上の研究内容と、関連業績、並びに審査会における本人の発表姿勢と質疑における内容理解度・応答の様子も併せ、当該論文は博士の学位に相当する内容と考え、合格と判断する。