

論文の内容の要旨

生物材料科学専攻
平成22年度博士課程 入学
氏名 遠藤了慶
指導教員名 磯貝 明

論文題目 ナノ材料を複合化したポリビニルアルコールの構造
および特性解析に関する研究

研究の背景、目的

ポリビニルアルコール (PVA) は、結晶状態ではポリエチレン (PE) と同様に平面ジグザグ構造をとることから、その理論弾性率は PE と同等の 250GPa の値をとることが報告されている。また、平衡融点は約 250°C と見積もられており、PE よりも約 100°C も高いため、耐熱性を兼備した高強度、高弾性率素材としての期待が高い。

屈曲性高分子の代表例である PE では、分子設計や紡糸・延伸の最適化により超延伸が可能となり、高強度、高弾性率化が達成された。しかし PVA は、有する水酸基によって、分子間あるいは分子内水素結合による架橋構造により塑性変形性が低く、PE と同等の高強度、高弾性率は達成されていない。従って、PVA の高強度、高弾性率化を達成するには、新しい手法の導入が必要となる。

また、近年の、世界的な環境、資源、エネルギー問題が顕在化する中では、強度や弾性率等の性能だけでなく、偏光特性や導電性、難燃性などの機能を兼備した高分子材料の需要が高まっている。PVA の本来の性能を損なわない上で、特定の機能を付与することができれば、多様化する社会需要に対応可能な新素材の開発に繋がると考えられる。

本研究では、PVA の高強度・高弾性率化、ならびに高機能化に向けた新たな手法として、ナノ材料との複合化技術に着目した。PVA は湿式成型を基本とするので、水を共通媒体とし、PVA 水溶液とナノ材料の水分散液を混合して新規ナノ複合化物を調製することにより、添加したナノ材料を PVA 基材中に均一分散できる可能性が高い。その結果、少量のナノ材料添加で PVA の高強度・高弾性率・高機能化が期待できる。また、PVA 繊維製造過程においてナノ複合化の効果がどのように発現するのかは明らかにされていない。そこで本研究では、水溶液を共通媒体とした PVA のナノ複合化技術により、PVA の高性能・高機能化を検討し、得られた複合化物の構造と物性発現機構について解析することを目的とした。

「TEMPO 酸化セルロースナノファイバー (TOCN) の複合化による PVA 繊維の構造及び物性解析に関する研究」

PVA 水溶液と TOCN の水分散液を混合し、湿式紡糸により PVA/TOCN 複合繊維を得た (TOCN:PVA 重量比率は 1:100 で固定)。得られた繊維の延伸倍率と力学物性について調べたところ、高延伸倍率領域において、PVA 単独繊維に比して高い弾性率を示した (図 1)。PVA/TOCN 複合繊維は、高延伸倍率領域において分子全体の配高度を示す複屈折率が増加しており、その結果、弾性率の向上に寄与していると結論できた。PVA/TOCN 複合繊維の結晶部の分子鎖は PVA 単独繊維とほぼ同程度であったことから、この複屈折率の上昇は PVA の非晶部の配向が寄与している。これは、PVA の非晶部と TOCN の相互作用によるもので、延伸過程において効率的に応力伝達が行われ、結果として非晶部 PVA 分子が引き延ばされる作用によると推測された。

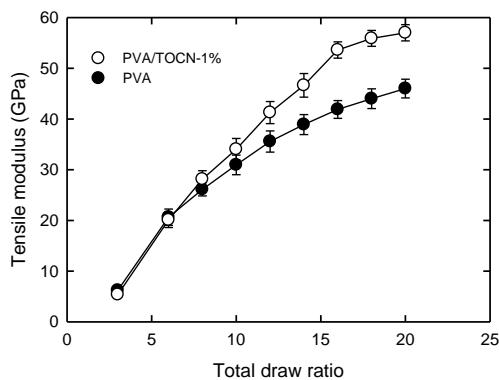


図 1 延伸倍率と弾性率の関係

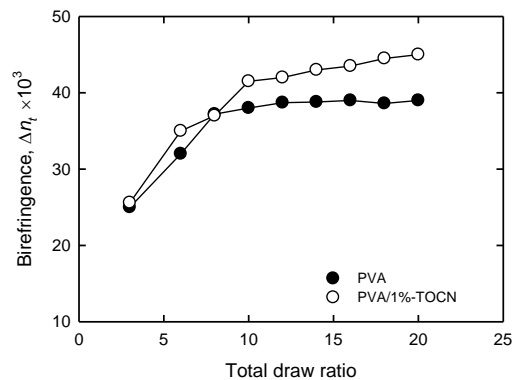


図 2 延伸倍率と複屈折率の関係

「TEMO 酸化セルロースナノファイバー (TOCN) の複合化による PVA フィルムの偏光膜特性変化に関する研究」

PVA/TOCN 複合未延伸フィルムを 100~140℃で熱処理したフィルムの、水中における強度を調べたところ、PVA 単独フィルムに比べて高い値を示した。水中での強度は、主に水を吸収して膨潤する非晶部の特性に支配されることから、TOCN が PVA の非晶部の耐水性を向上していると推測された (図 3)。PVA/TOCN 複合繊維の場合と同様、延伸による非晶部の配向が期待されたため、所定の温度のヨウ素染色溶液中で延伸し、偏光フィルムとしての可能性を検証した。しかし、市販の偏光フィルムの性能範囲に留まることが分かった (図 4)。偏光フィルムを作製する過程においては、PVA とヨウ素分子を同時に配向させる必要があるために、延伸は水中で行われるが、その際に、PVA の非晶部と TOCN との相互作用が弱くなり、PVA/TOCN 複合繊維で見られたような非晶部を引き伸ばすのに必要な応力伝達ができず、分子配向が促進できなかったものと考えられた。

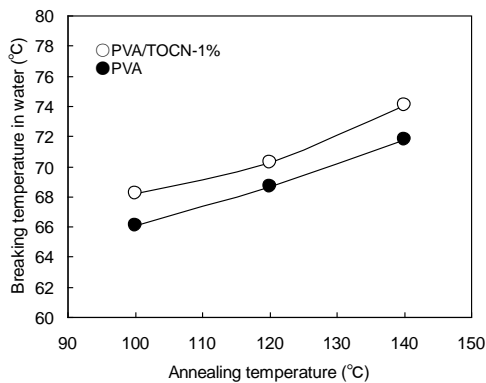


図 3 延伸温度と熱水切断温度の関係

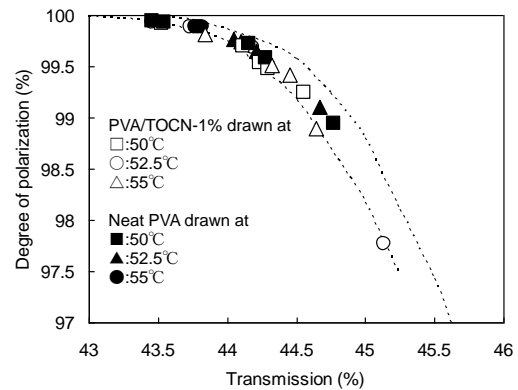


図 4 透過率と偏光度の関係

「モンモリロナイト (MTM) の複合化による PVA 繊維の耐熱・難燃化に関する研究」

PVA 水溶液と MTM の水分散液を混合し、湿式紡糸により繊維化して PVA/MTM 複合繊維を得た (MTM:PVA 重量比率は 12:100 に固定)。PVA/MTM 複合繊維の力学強度は PVA 単独繊維に比べて低下したが、その耐熱性 (高温での弾性率保持率) ならびに難燃性が向上することが明らかになった。PVA/MTM 複合繊維の高次構造解析により、MTM の長軸が繊維軸方向に配向し、ナノ分散状態を維持しているために PVA の結晶が微細化された構造を有していた。MTM に挟まれた PVA 分子は束縛され、温度上昇に伴う分子運動性が抑制され、耐熱性が向上した

ものと推測された。また、PVA 基材中の MTM が、燃焼時の固体内での分解ガスの拡散や輻射熱伝達を抑制する Blocking 層として作用するために、難燃性が向上したと考えられた (図 6)。

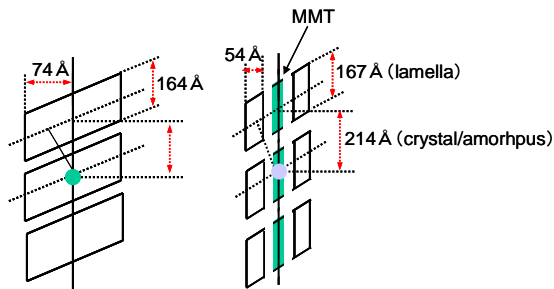


図 5 PVA 及び PVA/MTM 複合繊維の構造モデル

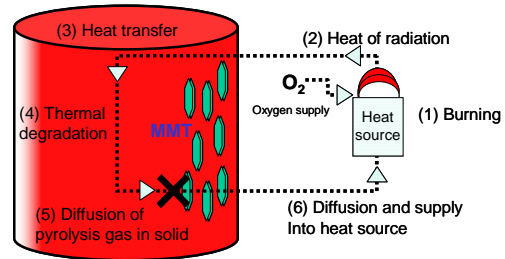


図 6 燃焼時における MTM の分解ガス拡散抑制効果

「ナノ金属微粒子複合化による PVA 繊維の機能化に関する研究」

PVA 分子骨格内の水酸基が種々の金属イオンと錯体を形成することを利用して、繊維内部に導電性を有する硫化銅 (Cu_xS) ナノ微粒子を微細に形成させる検討を行った (図 7)。膨潤状態にある PVA に銅イオン (Cu^{2+}) を付与し、繊維内部にて $[\text{PVA}-\text{OH}\cdots\text{Cu}^{2+}]$ 錯体を形成させ、次いで、硫化物イオン (S^{2-}) で処理することで、繊維内部の銅イオンを Cu_xS として繊維内部に均一に析出させることが出来た。得られた PVA/ Cu_xS 複合繊維は、 Cu_xS のナノサイズ効果もあり、数 μm 程度の Cu_xS 練り込み繊維と比較して、少量の複合量で、高い導電性を示した (図 8)。

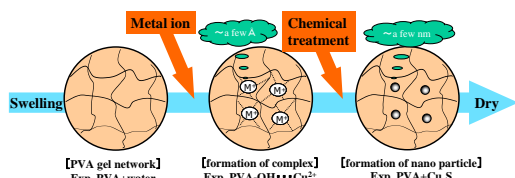


図 7 PVA 繊維中でのナノ微粒子形成方法

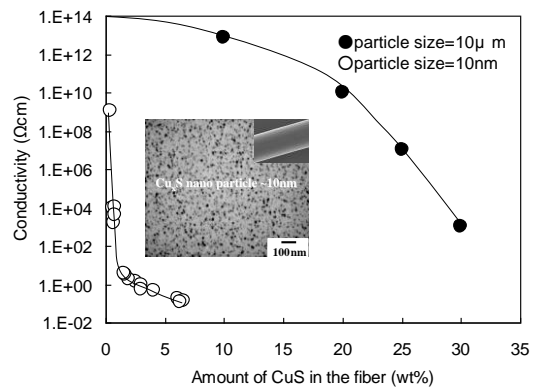


図 8 硫化銅複合量と導電性の関係における粒子のサイズ効果