

氏名	Ashim Kumer Sarker
授与した学位	博士
専攻分野の名称	学術
学位授与番号	博甲第2394号
学位授与の日付	平成14年 3月25日
学位授与の要件	自然科学研究科エネルギー転換科学専攻 (学位規則第4条第1項該当)
学位論文の題目	Fundamental Research on Size Control of Aromatic Polymer Whiskers (芳香族高分子ウィスカーの形状制御に関する基礎的研究)
論文審査委員	教授 山下 祐彦 教授 北村 吉朗 教授 坪井 貞夫

学位論文内容の要旨

著者の研究室では、溶液重合過程を利用して、剛直高分子の性能や機能を十分に発揮できる分子鎖配列と高次構造を持つ、ポリ(p-オキシベンゾイル)(POB)のウィスカーの調製に成功している。この生成機構は、縮合反応により生成するオリゴマーがラメラ晶として析出し、らせん転位によるスパイラル成長で針状に積層化を引き起こし、その後オリゴマー間の後重合で高分子量体からなる高分子ウィスカーになると提案されている。また、このウィスカーは、有機補強材や非線形高分子素子など工業材料への利用が期待されており、その形状が補強性能や素子性能を大きく支配するので、工業化にあたっては形状制御技術の開発が希求されている。そこで本論文は、長さを中心としてこのウィスカーの形状制御を学問的に確立することを目的とした。

まず、ウィスカー成長過程における形状変化を経時的に調べ、ウィスカーの先端角が成長初期では80度と一定であったが、ある時間が経過すると急激に減少することを見出した。この先端角の細化現象とらせん成長の単位ステップ面積当たりのオリゴマー供給量との関係を検討し、オリゴマーの供給量が限界値を下回ると細化が誘起されることを明らかにした。この結果を踏まえ、結晶成長で消費されたオリゴマー量に相当する量のオリゴマーを外部から補給すれば、ウィスカー長が増大することを示した。また、ウィスカーの形状に及ぼす重合溶媒の影響を検討し、オリゴマーと溶媒との相溶性が良いほど核生成時のオリゴマー過飽和度が減少するため、ウィスカー数は減少し、径は増大することが分かった。オリゴマーと溶媒との相溶性の尺度としてモノマーの溶解温度に着目し、ウィスカー形状を予測する経験式を導いた。さらに、重合系にウィスカー初期結晶を添加することにより、ウィスカー長の制御を試みたが、ウィスカー長の増大には至らなかった。これは、オリゴマーの供給量が結晶成長で消費されるオリゴマー量より多く、新しい核生成が誘起されてしまうためであると結論した。最後に、ポリ(2-オキシ-6-ナフトイル)ウィスカーについてもPOBウィスカーと同様に先端角の細化を抑制するように、オリゴマーを添加することでウィスカー長を増大させることに成功した。以上本研究は、提案されていたウィスカー生成機構の妥当性を確認できたとともに、長さを中心にウィスカーの形状制御技術を新たに確立したものである。

論文審査結果の要旨

本研究は、剛直高分子の溶液重合過程で得られるポリ (*p*-オキシベンゾイル) (POB) ウィスカーの形状制御法について検討したものである。このウィスカーは、長い高分子鎖の性能や機能を十分に発揮できる分子鎖配列と高次構造を持つており、有機補強材料などへの工業的利用が期待されている。その際、ウィスカーの形状は補強性能を大きく支配するので、形状制御技術の確立が希求されている。そこで、本論文はこのウィスカーの形状制御法を学術的に確立することを目的としている。

POBウィスカーの生成は、溶媒中での縮重合と生じたオリゴマーの結晶化との2つの過程を含んでいるが、ここではウィスカー生成時の核化過程とその成長過程に注目し、形状制御を検討した。まず、ウィスカーの成長過程を経時的に詳しく調べ、ウィスカーの先端角が成長初期では80度と一定であったが、ある時間が経過すると急激に減少することを見出した。この細化現象と重合で生じるオリゴマー供給量との関係を調べ、供給量が限界値を下まわると、らせん成長によるオリゴマーラメラの定常的積層成長が阻害されることを明らかにした。この結果を踏まえ、結晶成長で消費されたオリゴマー量を外部から補給すれば、ウィスカー長が増大することを示した。次に、オリゴマーとの相溶性が異なる溶媒を用い、ウィスカーの核形成過程でオリゴマーの過飽和度を変化させ、ウィスカー径とウィスカー数をコントロールできることを示した。また、不均一核形成を利用して形状制御を行うため、重合系にウィスカー初期結晶を添加してウィスカー長の制御を試みたが、増大には至らなかった。これは、オリゴマーの供給量が結晶成長で消費されるオリゴマー量より多くなり、新しい核生成が誘起されてしまうためであることを明らかにした。

以上本研究は、ウィスカーの形状制御法を学術的に確立し、不溶・不融性のため成型加工性に乏しい剛直高分子に高次構造を付与する方法論の発展に寄与しているとともに高分子ウィスカーの工業的利用に道を拓いている。よって本論文は、博士(学術)の学位論文に値するものと認める。