

論文審査の結果の要旨

氏名 和泉 篤士

本論文は、フェノール樹脂が有する三次元の架橋ネットワーク構造について、不均一性という観点から精密構造解析を行った研究についてまとめたものであり、6章より構成される。第1章では研究背景と目的、第2章では分子動力学(MD)シミュレーションを用いた理論的な構造物性相関の研究、第3章から第6章では光・中性子・X線散乱を主体とした実験的な構造解析の研究について述べられている。各章の概要は以下のとおりである。

第1章では、序論としてフェノール樹脂に関する歴史的な研究背景、熱硬化性樹脂としての構造解析研究における課題とその要因について考察し、本研究テーマとして取り上げた架橋ネットワーク構造の不均一性把握の重要性について述べられている。

第2章では、全原子MDシミュレーションを用いたフェノール樹脂の架橋構造と弾性率の相関解析について記述されている。不溶不融となった樹脂の架橋ネットワーク構造は実験的に解析が困難であるため、この相関については未だ明らかとなっていない。そこで、実験的制約のないMDシミュレーションを適用した結果、ポアソン比、弾性率、ガラス転移温度などの物性と架橋構造との間に明確な相関が存在し、更に架橋構造によって局所的な分子運動が抑制されるということを明らかとした。

第3章では、動的散乱および小角中性子散乱(SANS)を用いた可溶フェノール樹脂オリゴマーの分子鎖成長過程の構造解析について記述されている。様々な原料仕込み比および反応時間で得たオリゴマーに関して、希薄溶液中における慣性半径および準希薄溶液中における相関長が平均分子量との間に冪乗則の相関関係にあることを見出し、フェノール樹脂の可溶オリゴマーは平均分子量に対して自己相似的な構造を有していることを明らかとした。

第4章では、 ^{13}C -NMR および小角 X 線散乱(SAXS)を用いたフェノール樹脂のゲル化過程の構造解析について記述されている。フェノール樹脂オリゴマーがゲル化する過程について、NMR による反応度変化の解析および SAXS による反応に伴う散乱関数変化の解析を行

なっている。溶媒膨潤法を利用したハイドロゲルの不均一性解析手法を適用した結果、フェノール樹脂の架橋ネットワークにおける不均一性の存在を初めて実験的に明らかとすることに成功し、架橋剤の量によって異なる不均一性の発現および成長メカニズムが存在することを明らかとした。本章の解析手法は、熱硬化性樹脂における不均一性解明のための新しい方法論の提案として非常に興味深いものである。

第 5 章では、第 6 章で詳細に述べるフェノール樹脂硬化物の構造解析に必要となる重水素化フェノール樹脂オリゴマーの合成と特性解析について記述されている。重水素化は高分子の高次構造解析における樹脂のラベル化手法として有効な手法であるが、樹脂の分子量分布やコンフォメーション、反応性などが重水素化の影響を受けないことを示す必要がある。重水素化試薬を用いて合成した重水素化樹脂オリゴマーに関して、化学構造、分子量分布、溶液中のコンフォメーション、および硬化剤(ヘキサメチレンテトラミン(HMTA))との反応性が、非重水素化原料を用いて合成したオリゴマーと同等とみなせることを示している。

第 6 章では、SANS および SAXS を用いた不溶不融のフェノール樹脂硬化物の構造解析について記述している。硬化物の架橋ネットワーク構造における架橋点は、観測領域 3~1600nm においてランダム分散していること、樹脂中には数十~数百 nm オーダーの空孔が存在することを明らかとした。また、これらの結論は中性子および X 線を用いた相補解析によってのみ解明することが可能であるという点で非常に重要な研究結果である。

なお、本論文第 2 章は中尾俊夫、柴山充弘との共同研究、第 3 章は竹内健、中尾俊夫、柴山充弘との共同研究、第 4 章は中尾俊夫、柴山充弘との共同研究、第 5 章は中尾俊夫、柴山充弘との共同研究、第 6 章は中尾俊夫、岩瀬裕希、柴山充弘との共同研究であるが、いずれも論文提出者が主体となって実験および解析を行ったもので、論文提出者の寄与が十分であると判断する。

したがって、博士(科学)の学位を授与できると認める。