

審査の結果の要旨

氏名 首藤 靖幸

本論文は「フェノール樹脂の構造と物性に関する散乱実験とシミュレーションによる研究 (Structure-Property Relationships in Crosslinked Phenolic Resins Investigated by Scattering Experiments and Computer Simulation)」と題し7章より成る。第1章では研究背景と目的、第2章では散乱関数に関する理論解析式の導出、第3章と第4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、第5章から第7章では分子動力学法(MD)シミュレーションを用いた構造物性相関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および熱硬化性樹脂に関する歴史的な研究背景、従来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の構造把握と構造-物性相関解析の重要性について述べられている。

第2章では、散乱実験を用いた構造・ダイナミクス解析で本質的に重要となる静的・動的構造因子関数の導出について述べられている。密度分布関数を原子配置と散乱長密度から定義し、時空間に関するフーリエ変換を経て静的/動的構造因子を得られることを確認した。MDシミュレーションにおいては密度分布関数を粒子のトラジェクトリから得ることが可能であることから、散乱関数を通じてMDシミュレーションと散乱実験の対応付けが可能である点を指摘した。

第3章および第4章では、工業的に最もよく用いられるフェノール樹脂硬化物作成プロセスであるノボラック樹脂/ヘキサメチレンテトラミン(HMTA)反応系における反応途中段階の構造解析を検討した。第3章ではノボラック/HMTA反応生成物のゲル化点以前の成長過程を動的な光散乱で分析した。希薄溶液中における樹脂の慣性半径(R_h)と重量平均分子量(M_w)との対応関係を分析した結果、 R_h は M_w との間に冪乗則の相関関係を示すことが見出され、フェノール-ホルムアルデヒド反応系における反応と類似した自己相似的な構造を形成しながら成長することを明らかとした。

第4章では、溶媒膨潤法と小角/広角X線および中性子散乱法、および ^1H パルスNMRを用い、ノボラック/HMTA反応生成物のゲル化点以降の構造および運動性解析を検討した。 ^1H パルスNMRからは T_2 緩和時間の観点から高架橋密度および低架橋密度ドメイン

が存在することを指摘した。膨潤ゲルの X 線/中性子散乱プロファイルは一般的なゲルの構造解析理論に基づいて整理可能であり、不均一性サイズに相当する相関長は硬化剤量に依らず反応進行とともにおよそ 10 nm から 4 nm へと減少する傾向を示し、反応進行とともにゲルネットワーク内部の架橋密度ゆらぎが減衰していくことを明らかとした。

第 5 章では、MD シミュレーションを用い、フェノール樹脂のネットワークモデルを構築するための手法論について述べた。実際の化学反応を模した疑似架橋反応を導入しフェノールの反応を MD 中に行うことでネットワークを構築し、種々の反応度における化学構造と散乱関数を実験結果と比較することによって、得られた構造モデルが実際の樹脂構造を精度良く再現する構造であることが明らかとなった。

第 6 章では第 5 章で得られたモデル構造を用い、一軸伸長過程におけるフェノール樹脂の応力—ひずみ特性と分子構造の相関を分析した。原子間に作用する相互作用を基にして応力および弾性率を相互作用分解した結果、フェノール樹脂の弾性が原子間の結合相互作用（特に結合の配向変化）に起因して発現するものであり、長距離相互作用や水素結合の影響は小さいということを見出した。また空間分割解析を実施した結果、低架橋密度／高架橋密度箇所への応力集中の影響は低いことが示された。

第 7 章では、中性子準弾性散乱(QENS)と第 5 章で得たモデル構造を用いた MD シミュレーションを用い、フェノール樹脂中に侵入したメタノールのダイナミクス解析を行った。メタノールの運動に関する準弾性散乱を解析した結果、メタノールは跳躍拡散モデルに従い、バルク中より一桁小さい拡散係数で拡散することがわかった。MD シミュレーションにおいても QENS 結果と対応するトラジェクトリを得ることに成功し、QENS 結果から示唆される跳躍拡散に類似した拡散挙動の存在を示すことが明らかとなった。

なお、本論文中第 3～7 章は、下記の方々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。

(敬称、所属略)

第 3 章：和泉篤士、竹内健、中尾俊夫、柴山充弘

第 4 章：和泉篤士、中尾俊夫、柴山充弘

第 5 章：和泉篤士、萩田克美、中尾俊夫、柴山充弘

第 6 章：和泉篤士、萩田克美、中尾俊夫、柴山充弘

第 7 章：和泉篤士、萩田克美、山田武、柴田薫、柴山充弘

したがって、博士（科学）の学位を授与できるものと認める。