



Title	CRYSTALLIZATION OF AROMATIC POLYMERS DURING SOLUTION POLYMERIZATION
Author(s)	木村, 邦生
Citation	大阪大学, 1995, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://doi.org/10.11501/3100708">https://doi.org/10.11501/3100708</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏 名	木 村 邦 生
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	第 1 1 6 8 8 号
学位授与年月日	平成 7 年 2 月 21 日
学位授与の要件	学位規則第4条第2項該当
学 位 論 文 名	CRYSTALLIZATION OF AROMATIC POLYMERS DURING SOLUTION POLYMERIZATION (芳香族ポリマーの溶液重合結晶化に関する研究)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教授 城田 靖彦 教授 柳田 祥三 教授 横山 正明 教授 井上 佳久 教授 平尾 俊一 教授 高椋 節夫 教授 新原 啓一 教授 田中 稔

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、不溶不融性芳香族ポリマーの高次構造を制御し、延伸鎖からなるウィスカーの生成技術を確立することを目的として、縮合系芳香族ポリマーの溶液重合過程における結晶化に関する研究結果をまとめたものであり、序論、本論4章及び結論から構成されている。

序論では、本研究の背景、目的及び意義について述べている。

第1章では、全芳香族ポリエステルであるポリ(p-オキシベンゾイル)(POB)の溶液重合過程における結晶化について述べている。ポリマーに対して貧溶媒であるパラフィンなどを溶媒として用い、低濃度、静置状態下でp-アセトキシ安息香酸(p-ABA)を重合することによってPOB ウィスカーが生成することを見いだし、縮合系ポリマーにおけるウィスカーの生成条件を初めて確立している。さらに、POB ウィスカーが、オリゴマーラメラ晶のスパイラル成長による針状方向への積層結晶化と、トボケミカルな後重合によって生成することを明らかにしている。

第2章では、POB ウィスカーの形状制御技術について述べている。ウィスカーの成長核であるラメラ晶の生成数及びラメラ晶径がオリゴマーの重合溶媒に対する溶解性に依存して変化することを見いだし、それに基づいて、重合溶媒種によるPOB ウィスカーの結晶長及び結晶径の制御技術を確立している。

第3章では、p-ABA に m-アセトキシ安息香酸(m-ABA)を添加した二元系の重合を行ない、POB ウィスカーの生成に及ぼす共重合の影響について調べている。m-ABA の仕込み組成が30mol%以下の場合にのみウィスカーが生成すること、ならびに、生成したウィスカーは共重合成分を微量しか含んでいないことを明らかにしている。m-ABA が共重合すると、生成するオリゴマーは溶解性が高くなり溶液から析出し難いこと、ならびに、析出しても偏析効果により結晶から排除されることが上述の結果を導くことを明らかにするとともに、新しい分子識別重合法の可能性を示している。

第4章では、POB 以外の剛直棒状鎖からなる縮合系芳香族ポリマーの溶液重合結晶化について述べている。ポリ(2-オキシ-6-ナフトイル)及びポリ(4-メルカプトベンゾイル)では、POB ウィスカーと類似した機構でウィスカーが生成することを見いだし、POB 以外の芳香族ポリマーについても溶液重合結晶化が高次構造の制御法として有用で

あることを示している。

結論では、得られた知見をまとめ、溶液重合結晶化の高次構造制御法としての有用性について述べている。

## 論文審査の結果の要旨

剛直棒状鎖からなる芳香族ポリマーの優れた力学特性を材料に充分に反映させるためには、分子鎖を規則正しく一方に向配列させる必要があり、高次構造の形成法が重要となる。しかし、剛直性芳香族ポリマーの多くは不溶不融性である。よって、物理的加工方法による高次構造の形成が困難であり、材料としての利用が著しく制限されている。本論文は、不溶不融性芳香族ポリマーの高次構造を制御し、延伸鎖からなるウィスカーラメラの生成技術を確立することを目的として、縮合系芳香族ポリマーの溶液重合過程における結晶化に関する研究をまとめたものである。主な成果を要約すると次のとおりである。

- (1) 全芳香族ポリエステルであるポリ(p-オキシベンゾイル)(POB)の高温溶液重合における溶媒、濃度、温度及び攪拌状態などの重合結晶化条件と生成するポリマー結晶の形態との関係を明らかにし、縮合系ポリマーとしては初めてウィスカーラメラの合成に成功している。さらに、本ウィスカーラメラは、オリゴマーラメラのスパイラル成長による針状方向への積層結晶化と、トポケミカルな後重合によって生成することを見いだしている。
- (2) ウィスカーラメラの成長核であるラメラの生成数及びラメラ晶径がオリゴマーの重合溶媒に対する溶解性に依存して変化することを見いだし、重合溶媒種によるPOB ウィスカーラメラの結晶長及び結晶径の制御技術を確立している。
- (3) POB ウィスカーラメラの生成に及ぼす共重合の影響を調べ、共重合系においてもウィスカーラメラが生成すること、ならびに、生成したウィスカーラメラは共重合成分を僅かしか含まないことを見いだしている。共重合成分を含むオリゴマーは、溶解性が高くなり溶液から析出し難いこと、ならびに、偏析効果により結晶から排除されることが上述の結果を導くことを明らかにするとともに、新しい分子識別重合法を見いだしている。
- (4) POB 以外の縮合系芳香族ポリマーについて溶液重合結晶化を行ない、POB ウィスカーラメラと類似の機構によりウィスカーラメラが生成することを見いだし、POB 以外の芳香族ポリマーについても溶液重合結晶化が高次構造を制御する有用な手段であることを示している。

以上のように、本論文は、溶液重合結晶化が不溶不融性芳香族ポリマーの高次構造を制御するための有用な手段となることを示すとともに、ウィスカーラメラの生成技術を開発しており、材料工学、高分子化学の発展に貢献するところが大きい。よって、本論文は、博士論文として価値あるものと認める。