

氏名	しょう ぜんぞん 邵 振宗
学位(専攻分野)	博士(学術)
学位記番号	博甲第727号
学位授与の日付	平成26年9月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科・専攻	工芸科学研究科 先端ファイバ科学専攻
学位論文題目	Preparation of Modified p-Aramid Fiber as Reinforcing Material for Polymer (高分子材料強化用改良パラ系アラミドの調製)
審査委員	(主査)准教授 奥林里子 教授 鋤柄佐千子 教授 木村照夫

論文内容の要旨

本論文では、スーパー繊維の一つであるパラ系アラミド繊維のフィブリル構造に着目し、これを用いた繊維強化プラスチック材料の機械強度を向上するための繊維内部でのフィブリル/フィブリル間の接着と、繊維/樹脂マトリックス間の接着の向上を目的として、電子線照射技術や超臨界流体処理技術を利用してパラ系アラミド繊維を改質した。論文は全七章で構成されており、第一章の緒論では、前述のような研究背景と既往の研究を取り纏めている。

第二章では、接着力の評価方法として、特殊な装置を用いて単繊維一本の樹脂との接着力を測定するマイクロドロレット(MD)法に代わり、一般的な引張試験機を用いる「繊維束引抜き(BFPO)法」を新たに検討している。ケブラー繊維束包埋ポリプロピレン(PP)樹脂を調製する際の様々な条件を検討・最適化し、BFPO法では樹脂の含浸/未含浸が大きく影響し、MD法に比べて得られる接着力は低くなるが、接着性の大小の傾向は同じであることを明らかにしている。

第三章では、パラ系アラミド繊維の一つであるポリパラフェニレンテレフタルアミド、ケブラー繊維表面および内部に架橋補助剤であるトリメタリルイソシアヌレートを加熱含浸し、その後の電子線照射によりフィブリル同士が架橋することで、機械的外力が与えられても繊維がフィブリル化し難くなることを見出している。さらに、この低フィブリルケブラー繊維をPP樹脂に包埋し、第二章で検討したBFPO法によりPP樹脂とケブラー繊維の接着性を測定したところ、フィブリル間の架橋度が高いほど、すなわちフィブリル化の程度が低いほど高い接着性を示すことを明らかにしている。また、フィブリル化の定量について、外力を与えることでフィブリルを人工的に誘発させ、その発生したフィブリルを画像分析により定量化するという新しい評価法も、この章で提案している。

第四章、第五章および第六章では、第三章でケブラー繊維のフィブリルを架橋固定したのとは逆に、強力な水素受容体を使用することでフィブリル間の水素結合を弱めたのち、超臨界二酸化炭素を用いて乾燥することで、分割されたナノファイバーが三次元構造を持つエアロゲルを得ている。第四章では、ケブラー繊維を出発原料とし、溶解・ゲル化・溶媒置換・超臨界乾燥の四つの工程において、各々の調製パラメーターとエアロゲルのモルフォロジーおよび圧縮強度との関係を詳細に調べ、水素受容体の添加量すなわちパラ系アラミド分子間の水素結合のコントロール

がもっとも影響が大きく、分子間の水素結合が大きすぎると均一に分割せず、小さすぎると分子間が広がって三次元構造が安定に保たれないことを明らかにしている。また、溶媒置換される溶媒と、する溶媒の溶解度パラメーターが近いほど、ゲルの凝集が抑えられ、最適条件下で 0.016 g/cm^3 の軽量エアロゲルを得ている。

第五章では、原料にケブラー繊維よりも分子間の水素結合が弱いと考えられるコポリパラフェニレン・3,4'オキシジフェニレンテレフタルアミド、テクノーラ繊維を用い、第四章と同様に水素受容体の濃度がエアロゲルのモルフォロジーに与える影響を検討し、最も高い圧縮弾性率を得るのに必要な水素受容体の濃度はケブラーの約半分で、かつその圧縮弾性率は約 10 分の 1 と小さくすなわち柔らかく、安定なエアロゲルが得られなかったことから、分子間の水素結合の程度が、エアロゲルのモルフォロジーに大きく影響することを第四章と同様に証明している。

第六章では、さらに水素結合の強さをコントロールするため、第三章で用いられた電子線照射技術によりポリパラフェニレンテレフタルアミド分子鎖上に別の化学種をグラフトし、分子構造を変えることで水素結合を弱くしたケブラー繊維を調製、水素受容体の濃度とゲルの圧縮弾性、エアロゲルのモルフォロジーの関係を調べ、化学種のグラフト量が増加するほど、すなわち水素結合が弱くなるほど、同量の水素受容体存在下でも圧縮弾性が低下するという第四章、第五章で見出したのと類似の関係をj得ている。さらに、エアロゲルの空孔内部にポリメタクリル酸メチルを充填した複合材料を調製している。

第 7 章では、本研究で得られた知見をまとめ、結論としている。

論文審査の結果の要旨

本論文では、パラ系アラミド繊維が固有に持つフィブリル構造を利用し、フィブリル間を架橋固定することで樹脂との見掛けの接着性を向上すること、逆にフィブリルを分割することでナノファイバーの三次元構造体を得ることを特徴とする、パラ系アラミド繊維の修飾法を確立している。

本論文が独自の価値を有する第一の点は、ナノファイバーの三次元構造体すなわちエアロゲルについて、調製条件とモルフォロジーとの関係を精査し、分子間に働く水素結合の強さがモルフォロジーを最も効果的にコントロールする因子であることを明らかにするとともに、その具体的なコントロール法をも提案している点である。

独自性の第二の点は、昨今の環境問題を踏まえ、パラアラミド系繊維の修飾に電子線照射技術と超臨界流体技術の低負荷環境型の処理技術を利用している点である。

第三の点は、研究を通して、複合材料の新しい接着力測定法と同じく新たなフィブリル化度定量法を提案している点である。

上記の通り、本研究はこの分野において独自性と先進性をもつものであり、学問的意義が高く、博士の学位論文としてふさわしいと結論できる。

本論文の内容は次の 4 報（うち審査付 2 報、審査中 1 報、国際会議論文集 1 報）に報告されており、4 報すべて申請者を筆頭とするものである。

1. Zhenzong Shao, Asami Nakai and Satoko Okubayashi, "A simplified measurement of adhesion between *p*-aramid fiber and polypropylene", *The Journal of The Textile*

Institute, **105**(2), 129-135(2014).

2. Zhenzong Shao, Satoko Okubayashi, “Anti-Fibril Modification of *p*-Aramid Fiber by Electron Beam Irradiation”, *The Journal of The Textile Institute*, submitted.
3. Zhenzong Shao, Satoko Okubayashi, “Preparation of *p*-Aramid Aerogel Using Supercritical Carbon Dioxide”, *Proceeding of The 12th Asian Textile Conference*, G1-OR-22, 96-100(2013).
4. Zhenzong Shao, Satoko Okubayashi, “Preparation of *p*-Aramid Aerogels Using Supercritical CO₂”, *SENI GAKKAISHI*, accepted.

以上の結果より、本論文の内容は十分な新規性と独創性、さらに学術的な意義があり、博士論文として優秀であると審査員全員が認めた。