

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	植物由来の熱硬化性フラン樹脂における硬化反応制御に関する研究
Title(English)	
著者(和文)	渋谷和士
Author(English)	Kazushi Shibutani
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第11959号, 授与年月日:2021年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:久保内 昌敏,大塚 英幸,佐藤 浩太郎,青木 才子,桑田 繁樹
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11959号, Conferred date:2021/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	論文要旨
Type(English)	Summary

論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of, Graduate major in	応用化学 応用化学	系 コース	申請学位 (専攻分野)： 博士 (工学) Academic Degree Requested Doctor of
学生氏名： Student's Name	渋谷 和士		指導教員 (主)： Academic Supervisor(main)
			久保内 昌敏
			指導教員 (副)： Academic Supervisor(sub)

要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

フラン樹脂は、ヘミセルロース由来の多糖類から合成されるフルフリルアルコールをモノマーとする熱硬化性樹脂である。近年の環境問題に対応すべく石油製品の代替を目的に植物を起源とするプラスチックの研究が盛んに行われており、フラン樹脂も環境持続型社会に寄与し得る樹脂としてさらなる活用が見込まれている。フラン樹脂は酸触媒により加熱硬化反応が進行するが、その硬化反応メカニズムの詳細は未だ解明されていない。フラン樹脂は強固な3次元架橋構造を形成することから、耐薬品性、耐熱性、耐候性に優れている反面、靱性に課題があり、さらには硬化反応の制御が難しくその適用は限定されている。そこで本研究では、フラン樹脂の硬化反応における酸素の硬化促進効果に関して多角的分析を行い、その機構とともに硬化物物性の向上手法を探索した。さらに、脂環式エポキシ樹脂の酸補足機能を用いて触媒の活性温度域を調整することを意図して、脂環式エポキシ樹脂とのハイブリッド硬化系を提案し、硬化速度の短縮と硬化物物性の向上を検討した。

第1章「緒論」では、研究の背景として、フラン樹脂が環境持続型社会の構築に貢献できるポテンシャルを秘めた植物由来樹脂であることについて概観した。フラン樹脂は硬化反応制御が難しく、硬く脆い硬化物物性を有するなど、石油由来樹脂の代替として広くその利用を目指す上での課題を示した。特に、硬化促進に酸素の供給が関与する点について、より詳細な酸素の寄与を明らかにする必要性を述べた。さらに、ボイド形成を避けて良い硬化物物性を得るためには長期の硬化時間を要する点を改善する必要性を指摘した。

第2章「フラン樹脂硬化反応における酸素の促進作用の解析」では、酸素によるフラン樹脂硬化反応促進機構について調査した。化学分析を中心にフルフリルアルコール重縮合過程及びその生成物を分析し、フルフリルアルコール重縮合反応が酸素存在下で促進されていることを定性的・定量的に明らかにした。酸素存在下における重縮合反応では、第一段階である鎖伸長反応だけでなく三次元架橋構造の前駆体である直鎖共役系の構築も促進されている可能性が示唆された。実際、過酸化水素水を酸素供給剤として添加したフラン樹脂では、ガラス転移点の向上が見られたことから酸素による三次元架橋反応の促進が推定できる。

第3章「脂環式エポキシ樹脂の酸捕捉機能を利用したフラン樹脂硬化反応制御」では、フラン樹脂が抱える重要課題の一つである硬化反応制御を目指し、脂環式エポキシ樹脂の酸捕捉能を利用しフラン樹脂硬化反応制御を試みた。DSCにより発熱挙動を分析したところ、エポキシシクロヘキサン環を有する脂環式エポキシが、フラン樹脂硬化剤である p-トルエンスルホン酸を捕捉し、フラン樹脂硬化反応の温度域を制御できることが分かった。また、等温 DSC 及び TGA による分析によりフラン樹脂—脂環式エポキシ樹脂ハイブリッド硬化系の硬化条件を設計した。通常の硬化系では、暴走反応や重縮合反応による揮発性副生成物を考慮した結果硬化スケジュールが長期化するが、フラン樹脂—脂環式エポキシ樹脂ハイブリッド硬化系では、反応温度域を調節出来ることが明らかとなり、これを利用することで遥かに短い硬化時間でボイドのない硬化物を作製することに成功した。さらに、フラン樹脂—脂環式エポキシ樹脂ハイブリッド硬化物の硬化物物性を評価したところ、曲げ特性及び耐熱性が大幅に向上した。また、赤外分光分析では、追加のポストキュアを施すことで新たな架橋構造の形成が示唆された。

第4章「植物由来性脂環式エポキシ樹脂によるフラン樹脂硬化反応制御」では、フラン樹脂のサステナビリティ性を落とさずに脂環式エポキシを利用した硬化反応制御を実現する手法として、リモネンオキシドの酸捕捉能を評価検討した。エポキシ基に隣接するメチル基の立体障害が影響したために弱い酸捕捉能を示したものの、硬化反応の反応温度域を調節出来ることが確認された。第3章の石油由来品と同様に短時間での硬化物作製が達成された反面、その硬化物物性は脆性的な特性を示した。そこで、多官能リモネンオキシドを評価している。DSC 解析より多官能リモネンオキシドはどれもリモネンオキシドと類似の硬化反応制御能を有することが判明した。またその曲げ特性はリモネンオキシドよりも優れた値が得られ、特に4官能リモネンオキシドの添加により強靱性が大きく改善された。さらに、これら多官能リモネンオキシドは通常硬化系を上回る Tg を計測した。結論として、フラン樹脂—多官能リモネンオキシドハイブリッド硬化系を用いることで、フラン樹脂のサステナビリティ性を大きく損なうことなく硬化反応制御及び強靱化を達成することができた。

第5章「結論」では、本研究全体を総括し、本研究成果の利用価値及び将来展望について述べた。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).