T2R2 東京科学大学 リサーチリポジトリ
Science Tokyo Research Repository

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)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

Powered by T2R2 (Science Tokyo Research Repository)

（博士課程）

論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第　　号		学位申請者氏名	渋谷　和士	
論文審査 審 査 員		氏　名	職　名	氏　名	職　名
	主査	久保内 昌敏	教　授	青木　才子	准教授
	審査員	大塚　英幸	教　授	桑田　繁樹	准教授
		佐藤 浩太郎	教　授		

論文審査の要旨（2000 字程度）

本論文は、「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」と題し、以下の５章より構成されている。

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ている。フラン樹脂は硬化反応制御が難しく、固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ている。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ている。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ている。

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結果を述べている。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ている。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は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を示唆している。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を推定している。

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の制御を目指し、脂環式エポキシ樹脂の酸捕捉能を利用して、フラン樹脂硬化反応制御を試みている。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を示している。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ている。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を明らかにして、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ている。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性を評価して、曲げ特性及び耐熱性が大幅に向上したことを示している。また、赤外分光分析を行って、追加のポストキュアを施すことで新たな架橋構造が形成されていることを示唆している。

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ている。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すものの、硬化反応の反応温度域を調節出来ることを確認している。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、その硬化物性は脆性的な特性を示す。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を明らかにし、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靭性が大きく改善することを示している。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 を計測したことを示している。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靭化を達成している。

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ている。

これを要するに、本論文は、植物由来のフラン樹脂における硬化制御に着目し、酸素導入による硬化促進効果を明らかにするとともに、脂環式エポキシを酸捕捉剤として利用することで硬化温度を制御することに成功し、これを利用して短時間の硬化システムを提案し、機械的物性や Tg の上昇を得ている。さらにはリモネン由来のエポキシによりサステナビリティを保持した手法を合わせて提案したものであり、工学上、工業上貢献するところが大きい。よって本論文は、博士（工学）の学位論文として十分価値あるものと認められる。

注意：「論文審査の要旨及び審査員」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。