

# 論文内容要旨 (和文)

氏名 鈴木 堅太郎



論文題目 イミン類の反応特性を生かした新規潜在性開始剤の合成と硬化反応への応用

エポキシ樹脂は、接着性、強靱性電気特性、耐薬品性に優れるといった特徴があり、塗料、電気・電子分野、接着剤など様々な用途に使用されている。これらエポキシ樹脂は低分子量の化合物であり、硬化剤と呼ばれる重合開始剤を用いて高分子量化して使用されている。そのため、従来はエポキシ樹脂を使用する直前に開始剤を混合して硬化させる2液型システムが使用されていたが、様々な問題があり1液化が要望されてきた。現在では、自動車や飲料缶用塗料、電子材料用エポキシ樹脂においては熱や光の照射によって重合が開始する1液型が主流となってきている。しかしながら、エポキシ樹脂の主要用途の1つである土木建築用接着剤という用途においては、1液化は進んでおらずいまだ2液型が主流となっている。この原因としては、土木建築用エポキシ樹脂が電気・電子材料や塗料材料として用いられるエポキシ樹脂とは異なり屋外で広面積を塗布するため、均一に外部刺激を与えることが難しく重合が進行しにくいと言う点が挙げられる。

このような背景から土木・建築分野においては、イミンを潜在性開始剤として用いる常温硬化型1液型システムが古くから検討されている。イミンは、1級アミンとケトンを脱水縮合させて得ることができ、汎用的なケトン類から合成されたものが工業製品として広く販売されている。イミンを潜在性開始剤として用いた1液型エポキシ樹脂の重合機構は、空気中の水分によりイミンの加水分解が進行し、生成したアミンがエポキシ樹脂と反応して重合が進行する、という2段階で進行している。このような重合機構を考えた場合、第一段階である加水分解反応は一般的に非常に遅いものであり、硬化反応における律速段階となっている。また、この加水分解反応は酸触媒の添加によって促進されるが、1液型エポキシ樹脂とした場合、貯蔵安定性が低下するため実用性に乏しい。また、第二段階についてもプロトン供与性化合物共存下において、反応性の向上が知られているが、やはり貯蔵安定性が低下するために、硬化速度の向上は非常に困難である。このような背景から、本論文では実用に耐えうる硬化速度をもつ1液型エポキシ樹脂の開発を目的として、加水分解の速いイミンの合成およびイミン-エポキシド反応における促進剤の開発を行った。

第1章で本論文の研究背景と目的、意義について述べた。

第2章では、イミンの加水分解に及ぼす構造の影響について検討した。その結果、イミンのC=N基の炭素原子の電子密度が低く、C=N基近傍に置換基を有しないという条件を持つものが非常に良好な加水分解性を示すことが分かった。特にジエチルケトンから合成されるイミン

が非常に速い加水分解速度を示すことが明らかとなった。

第3章では、イミン-GPE 反応について検討した。本反応の反応速度はイミンの加水分解速度およびイミンのから生成するアミンの求核性に依存することが明らかとなった。

第4章では、第2,3章で得られた知見を元に、1液型エポキシ樹脂の接着性・硬化性について検討した。ジエチルケトンと1,3-BACから合成されたイミンが最も良好な加水分解性と硬化特性・接着性・貯蔵安定性を示した。特に、低温においてこれまでの1液型エポキシよりも格段に優れた接着強度の立ち上がりを示した。

第5章では、単官能五員環環状カーボネート化合物  $\text{DTC}_1$  の添加によるエポキシイミンの反応に及ぼす影響について検討を行った。 $\text{DTC}_1$  を添加することでGPEの反応性は大きく向上した。これは、イミンの加水分解によって生成するアミンが  $\text{DTC}_1$  と反応しチオール化合物を生成し、このチオールがGPEの反応性を向上させていると考えられる。


第6章では、1液型エポキシ樹脂におよぼす二官能性五員環環状ジチオカーボネート化合物  $\text{DTC}_2$  の硬化促進効果について検討した。その結果、 $\text{DTC}_2$  添加により硬化速度は大幅に向上した。また、 $\text{DTC}_2$  の添加量がエポキシ樹脂に対して10 mol%の時、硬化速度の向上はもちろんのこと、接着強度、皮膜物性共に大幅に向上した。これは  $\text{DTC}_2$  が適度にポリマーの架橋密度を低減させ、なおかつポリマー中に強靱性の高いチオウレタン基を導入できるためと考えられる。

第7章では、1液型エポキシ樹脂へのアクリルポリマーの添加効果を検討した。その結果、モノマーにアルコキシシリル基を有するメタクリル酸エステルを共重合させることで、高い透明性と凝集力を持つ1液型エポキシ樹脂を得ることが出来た。また、この1液型エポキシ樹脂は金属やプラスチックに対する良好な接着性を示すことが明らかとなった。

第8章では、本論文を総括し、今後の展望について述べた。

以上、ジエチルケトンから合成されるイミンを用いることで、従来に無い速硬化性を示す1液型エポキシ樹脂を得ることができた。また、五員環環状ジチオカーボネートを用いることで、さらに硬化速度を向上させることができることが明らかとなった。また、アクリルポリマーを配合することにより、高い接着性と強靱さを硬化物に付与することができた。

## 論文内容要旨 (英文)

氏名 鈴木 堅太郎 

論文題目 Synthesis of Novel Latent Initiators Utilizing the Reactivity of Imines, and Their Application to Curing Reaction.

Epoxy resin is widely used in coatings, paintings, and adhesives due to the good mechanical strength and chemical resistance. Epoxy resin is commonly cured by mixing reactive resin and hardeners. It is desirable to develop one-component systems using latent initiators to enhance producibility and ease of handling. However, two-component curing system is still predominantly employed in engineering works, because of wide applied area and difficulty in photo-irradiation and heating.

In the present thesis, the author has developed one-component epoxy resin using imine as a water-stimulated latent hardener, wherein imine is hydrolyzed by atmospheric water to release amine, which cures epoxy resin. Hydrolysis step of imine determines the curing rate, because it is slower than epoxide polymerization. Enhancement of the reaction rate is necessary for practical use. Hydrolysis of imine is accelerated by the addition of acidic and proton-donating compounds, but the storage stability becomes worsened. The author has designed novel imines showing fast hydrolysis rates and promoters of imine-epoxide reaction.

Chapter 1 introduces the research background, and describes the objective of this thesis.

Chapter 2 demonstrates that imines with low electron density on the C=N carbon and small steric hindrance around the C=N group show fast hydrolysis rates.

Chapter 3 demonstrates that the rate of imine-epoxide reaction depends on the hydrolysis rates of imines and basicities of the amines released from the imines.

Chapter 4 demonstrates that an imine synthesized from diethylketone and an aliphatic amine shows good adhesive and curing properties and storage stability.

Chapter 5 demonstrates that the reaction of epoxide is promoted by the addition of a mono-functional cyclic dithiocarbonate ( $\text{DTC}_1$ ). The thiol group produced by the amine- $\text{DTC}_1$  reaction forms hydrogen bonding with epoxide, resulting in acceleration of the reaction rate.

Chapter 6 demonstrates that the curing rate and initial adhesive strength increase as the concentration of a bi-functional cyclic dithiocarbonate ( $\text{DTC}_2$ ). The addition of 10 mol% of  $\text{DTC}_2$  is the most effective to achieve high adhesive strength, mechanical strength and elongation.

Chapter 7 demonstrates that the epoxy resin modified with (meth)acrylate copolymers with alkoxyethyl groups exhibit high adhesive strength and mechanical properties.

Chapter 8 summarizes this thesis and describes the future scope of this research.

学位論文の審査及び学力確認の結果の要旨

平成 17 年 2 月 18 日

理工学研究科長 殿

論文博士論文審査委員会

主査 ..... 遠藤 剛

副査 ..... 長井 勝利

副査 ..... 大場 好弘

副査 ..... 金澤 昭彦

副査 ..... 川口 正剛



学位論文の審査及び学力確認の結果を下記のとおり報告します。

記

1. 論文申請者

氏名 ..... 鈴木 堅太郎

2. 論文題目 (外国語の場合は, その和訳を併記すること。)

..... イミン類の反応特性を生かした新規潜在性開始剤の合成と硬化反応への応用

3. 学位論文公聴会

開催日 ..... 平成17年 1月26日

場所 ..... 工学部2号館 2-301号室

4. 審査年月日

論文審査 ..... 平成17年1月26日 ~ 平成17年2月4日

学力確認 ..... 平成17年2月7日 ~ 平成17年2月8日

5. 学位論文の審査及び学力確認の結果 (「合格」・「不合格」で記入すること。)

(1) 学位論文審査 ..... 合格

(2) 学力確認 ..... 合格

6. 学位論文の審査結果の要旨 (1,200字程度)

別紙のとおり

7. 学力確認の結果の要旨

別紙のとおり

## 別紙

氏名 鈴木 堅太郎

## 学位論文の審査結果の要旨

本論文は空気中の水でエポキシドの重合を開始する潜在性開始剤として期待されるイミン化合物に着目した。すなわち、種々のイミン類を合成し有機化学の観点からそれらの加水分解性を評価し、これまでにない重合速度、機械物性、接着性を持つ常温硬化系 1 液エポキシ樹脂を設計することを目的として検討した。その結果、イミン化合物の加水分解反応はイミノ基の電子密度に大きく影響を受けることが明かとなった。また、ジエチルケトンから合成されるイミン化合物が最も加水分解速度が速いことが明らかとなった。この結果を基にエポキシドの重合速度について検討を行った結果、今回得られた 1 液エポキシ樹脂はイミン化合物の加水分解速度の向上、エポキシ樹脂の重合速度の向上、貯蔵安定性の確保という問題点がすべて解決した。

さらに、エポキシ樹脂の硬化速度のさらなる向上を目的に、潜在性促進剤として五員環環状ジチオカーボナート化合物の添加効果を検討した。その結果、イミン化合物の加水分解によって生成するアミンとジチオカーボナート化合物の反応により生成するチオール基がエポキシドの開環反応を促進することが明かとなった。また、二官能性のジチオカーボナート化合物を添加した結果、エポキシ樹脂の重合を促進するだけでなく、得られる硬化物に柔軟性を付与し硬化物の強靱化および接着性を向上させることが明らかとなった。このように本論文では、通常はチオウレタン化合物の前駆体として用いられるジチオカーボナート化合物がエポキシ樹脂の重合における潜在性促進剤として有効に機能する、という新たな応用例を見いだしている。

次にエポキシ樹脂へのアクリル系ポリマー添加効果を検討した。すなわち、一般のアクリル系ポリマーはエポキシ樹脂に対して相溶性が低く硬化物の物性低下を引き起こす。本論文では、シリル基を持つアクリル系重合体を合成しその添加効果を検討した結果、得られた硬化物は相溶性に優れ、強靱性、接着性においてはこれまでにない優れた性能を示した。

本論文は、これまで常温硬化系 1 液エポキシ樹脂の実用化を妨げてきた重合速度の問題を解決し、実用化への大きなブレイクスルーになったことを述べている。本論文の成果は、一流の海外論文雑誌に 6 報発表されており、さらに特許としても 14 報申請している。また、2005 年春には製品化が予定されており、実用面においても大きな貢献が期待される。

以上の点から、本論文は博士（工学）を授与するに値する論文であると認め、合格と判定した。

## 学力確認の結果の要旨

審査員全員の出席の下で、英文の読解力、有機化学、高分子科学に関する基礎学力について口頭試問の形で学力確認をし、さらに研究に対する姿勢、創造性についても試問した結果、全員一致で合格と判定した。