

論文内容要旨 (和文)

平成17年度入学 大学院博士後期課程 物質生産工学専攻 機能性高分子化学講座

学生番号 05522207

氏名 野村 幸弘



(英文の場合は、その和訳を () を付して併記すること。)

論文題目

Synthesis of moisture-curable polyurethanes having terminal alkoxy silyl groups and effect of curing catalyst on their network formation

(末端にアルコキシシリル基をもつポリウレタンの合成とそのネットワークポリマー形成における硬化触媒の効果)

近年、有機溶剤の環境負荷の観点から、住宅内装用途あるいは電気電子部材用途を中心に、有機溶剤が配合されていない無溶剤型接着剤の市場が増大している。さらに作業性の面から、使用前の混合などの手間が必要ない1液形接着剤が求められている。そのような背景をふまえ、本論文では、無溶剤型弾性接着剤に応用可能な硬化性ポリマーである末端にアルコキシシリル基をもつポリウレタン(以下、シリル化ポリウレタン)の合成について論じる。また、そのシリル化ポリウレタンのネットワークポリマー形成における硬化触媒の効果について論じる。

本論文は、第1章から第8章で構成される。第1章では、本研究の背景、既存の技術などについて述べる。

第2章では、汎用的なアミノシラン化合物である3-アミノプロピルアルコキシシランを用いたシリル化ポリウレタンに関して、その合成方法や接着剤に応用した際の諸性能について述べる。当シリル化ポリウレタンの合成経路は以下の通りである。まず、3-アミノプロピルアルコキシシランとアクリル酸エステル化合物との反応によって、2級アミノ基を有するアルコキシシラン化合物(以下、シリル化剤)を合成する。次に、ポリオール化合物とポリイソシアネート化合物との反応によって、末端にイソシアネート基をもつポリウレタン(以下、ウレタンプレポリマー)を合成する。そして、それぞれ得られたシリル化剤とウレタンプレポリマーとを反応させることで、末端にアルコキシシリル基をもつポリウレタンが合成される。本章では、エステル部位の長さが異なるアクリル酸エステルから誘導したシリル化剤を用いて合成されたシリル化ポリウレタンにおいて、そのエステル部位の違いがどのような影響を与えるかについて論じる。

第3章では、接着剤分野で接着性付与剤として使用される *N*-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルアルコキシシランを用いたシリル化ポリウレタンに関して、その合成方法や主鎖の長さ又は末端シリル基の構造の影響について論じる。当シリル化ウレタンの合成経路は、シリル化剤の原料として *N*-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルアルコキシシランを用いる以外は第2章で述べるものと同様である。本章では、アルコキシシランの構造としてトリメトキシシランタイプ・メチルジメトキシシランタイプを、ポリオールとして分子量4,000~15,000のポリプロピレンオキサイドを用いることで、シリル部位及びポリウレタン主鎖の長さがどのような影響を与えるかについて論じる。

第4章では、シリル化ポリウレタンの硬化触媒としてジブチルスズジメトキシドと三フッ化ホウ素-モノエチルアミン錯体とを選択し、接着剤に応用した際の硬化速度、接着強さ、接着性、熱安定性の違い等について述べる。一般的に、末端にアルコキシシリル基をもつ湿気硬化性ポリマーをベースとした接着剤は、その硬化触媒として有機金属化合物(特に、有機スズ系化合物)を配合する。そのような有機スズ系化合物は、接

着剤に配合される量は0.1~1%程度と少ないものの、化合物のなかには毒性が高いものもあり、有機スズ系化合物に代わる高活性の硬化触媒の開発が望まれていた。そこで本章では、新しい硬化触媒として三フッ化ホウ素-モノエチルアミン錯体を選択し、その効果について論じる。

第5章では、アルコキシ部位の長さが異なるシリル化ポリウレタンを合成し、それらの硬化速度の違いについて述べる。一般的に、アルコキシ部位の長さが長くなるにつれて、その立体障害の大きさから硬化が遅くなる。本章では、硬化触媒として第4章と同様にジブチルスズジメチドと三フッ化ホウ素-モノエチルアミン錯体を選択し、それらが硬化速度にどのような影響を与えるのか、硬化機構の推察も含めて論じる。

第6章では、原料のジイソシアネートが異なるシリル化ポリウレタンを合成し、そのシリル化ポリウレタン硬化物の熱安定性に対する硬化触媒の影響について述べる。通常、ジイソシアネート化合物として、芳香族イソシアネート化合物を用いると熱安定性が悪く、脂肪族イソシアネート化合物を用いると熱安定性が良い。安定性が悪くなる要因の一つに、ポリウレタン主鎖にあるウレタン結合の加水分解がある。そこで本章では、ウレタン結合の加水分解に焦点を当て、硬化触媒としてジブチルスズジメチドと三フッ化ホウ素-モノエチルアミン錯体を用いた際の各シリル化ポリウレタンの熱安定性について論じる。

第7章では、種々の三フッ化ホウ素-アミン錯体を合成し、アミン化合物が硬化特性に与える影響について述べる。各三フッ化ホウ素-アミン錯体は三フッ化ホウ素-ジエチルエーテル錯体とアミン化合物との反応により合成し、それらの性状及び触媒活性について論じる。

第8章は、本論文に関する総括である。







ポリウレタン系接着剤は、一般的に、イソシアネート基末端ポリウレタンが主成分として配合されており、ウレタン結合による高接着性が認められるものの、イソシアネート基の毒性が問題となっている。一方、本論文で研究されているシリル化ポリウレタンは、ウレタン結合を有しているがイソシアネート基は残存しないことから、高接着性かつ毒性が低い硬化性ポリマーとして活用することが期待される。また、従来硬化触媒として使用されている有機スズ系化合物は副生成物として毒性の高い化合物が混入する可能性もあることからその代替品が強く求められていた。それに対して、本論文では、有機スズ系化合物以外の高活性な硬化触媒として、三フッ化ホウ素-アミン錯体が応用できることを示唆している。

学位論文の審査及び最終試験の結果の要旨

平成20年2月20日

理工学研究科長 殿

課程博士論文審査委員会

主査 森 秀晴 
副査 大場 好弘 
副査 金澤 昭彦 
副査 遠藤 剛 
副査 
副査 

学位論文の審査及び最終試験の結果を下記のとおり報告します。

記

1. 論文申請者

専攻名 物質生産工学 専攻
氏名 野村 幸弘

2. 論文題目 (外国語の場合は, その和訳を併記すること。)

Synthesis of Moisture-Curable Polyurethanes Having Terminal Alkoxysilyl Groups
and Effect of Curing Catalyst on Their Network Formation
.....
(末端にアルコキシシリル基をもつポリウレタンの合成とそのネットワークポリマー形成における硬化触媒の効果)

3. 審査年月日

論文審査 平成20年 1月22日 ~ 平成20年 2月 1日
論文公聴会 平成20年 2月 1日
場所 工学部5号館3階 302教室
最終試験 平成20年 2月 1日 ~ 平成20年 2月14日

4. 学位論文の審査及び最終試験の結果 (「合格」・「不合格」で記入すること。)

(1) 学位論文審査 合格
(2) 最終試験 合格

5. 学位論文の審査結果の要旨 (1,200字程度)

別紙のとおり

6. 最終試験の結果の要旨

別紙のとおり

別紙

専攻名	物質生産工学専攻	氏名	野村 幸弘
学位論文の審査結果の要旨			
<p data-bbox="229 309 363 340">[学位論文]</p> <p data-bbox="229 349 1412 542">近年、環境負荷や作業効率向上の観点から、住宅内装用途を中心に、無溶剤型1液弾性接着剤の需要が増大している。本論文では、そのような背景をふまえ、無溶剤型1液弾性接着剤に適用可能な硬化性ポリマーである末端にアルコキシシリル基をもつポリウレタン（以下、シリル化ポリウレタン）の合成について論じている。また、そのシリル化ポリウレタンのネットワークポリマー形成における硬化触媒の効果について論じている。</p> <p data-bbox="229 551 1412 824">第2章及び第3章では、新規なシリル化ポリウレタンの合成と湿気硬化型接着剤への応用について検討されている。その結果、市販の安価なアクリル酸エステル化合物及びアミノシラン化合物を用いることで新規なシリル化剤を合成し、イソシアネート基末端ポリウレタンと反応させることで、湿気硬化型接着剤へ応用可能な低粘度なシリル化ポリウレタンの合成が可能となっている。また、その性状及び性能は、市販の高価なシリル化剤を用いた場合とほぼ同等レベルであることから、本研究により合成されたシリル化ポリウレタンは産業的にも非常に有用であると考えられる。</p> <p data-bbox="229 833 1412 1348">また、第4章～第7章では、シリル化ポリウレタンの硬化触媒として、三フッ化ホウ素系化合物を用いている。従来、硬化触媒としては、有機スズ化合物が一般的であった。しかしながら、それら有機スズ化合物は、毒性の高い化合物が不純物として混入する可能性もあり、市場では代替品が強く求められていた。さらには、有機スズ化合物は、経時あるいは熱暴露時に、シリル化ポリウレタンの劣化を促進してしまうという大きなデメリットがあった。そこで、本研究では、新しい硬化触媒として、三フッ化ホウ素アミン錯体を選択し、種々の検討を行っている。その結果、第4章及び第5章では、三フッ化ホウ素モノエチルアミン錯体の高い触媒活性を見出している。また、第6章では、その三フッ化ホウ素モノエチルアミン錯体が、シリル化ポリウレタンの劣化を促進しないことを見出している。さらには、第7章では、三フッ化ホウ素と錯体を形成するアミン化合物に着目し、アミン化合物と触媒活性の関係を探索することで、より高機能な三フッ化ホウ素アミン錯体を開発するための基礎データを得ている。特に、従来三フッ化ホウ素アミン錯体は常温固形であることが多いが、常温液状でさらに触媒活性の高い三フッ化ホウ素アミン錯体も合成されており、産業上非常に有用な結果であると言える。</p> <p data-bbox="229 1397 1412 1550">本論文に関する研究成果として、すでに学術論文4報（査読あり）が受理されている（うち3報が掲載済み、残り1報は印刷中）。さらに、1報が投稿準備中である。簡易的な反応やごく一般的な化合物を用いることで高い効果を出しているため、応用可能性の高い論文であると言える。</p> <p data-bbox="229 1559 1412 1630">以上のことから、本論文に関する研究及びその成果は、博士論文研究としての水準を満たしているため、「合格」と認定する。</p>			
最終試験の結果の要旨			
<p data-bbox="229 1765 1412 1836">学位論文及び関連する分野に対して、口頭による最終試験を行った。その結果、博士として十分な資質・知識を有すると認められたため、「合格」と判定する。</p>			