

氏名	やまさき ひでき 山崎 秀樹
本籍	静岡県
学位の種類	博士（工学）
学位の番号	乙第13号
学位授与年月日	平成30年 6月23日
学位授与の要件	本学学位規則第23条
学位論文題目	二次元相関分光法を用いたエポキシ樹脂と ポリアミン硬化剤の硬化反応機構の解明に関する 研究
論文審査委員	主査 教授 森田 成昭 副査 教授 川口 雅之 副査 教授 中村 敏浩 副査 佐藤 春実 (神戸大学大学院人間発達環境学研究科教授)

## 論文内容の要旨

ビスフェノールAグリシジルエーテルとアミン硬化剤の硬化反応機構については、多くの研究報告があり、赤外分光法や熱分析法を用いた報告事例は多い。ポリアミンは、最も一般的に用いられている硬化剤であり、エポキシ樹脂との重付加反応に伴う硬化構造の形成も古くから研究されている。硬化構造の形成は、連鎖生長段階と橋掛け段階に分けられるが、連鎖生長段階はさらに2段階に分けられる。最初の段階では、エポキシ樹脂にアミン硬化剤が付加して、第2級アミン化することで、直鎖状に生長していく。この反応は、分光分析法においてエポキシ基が減少し、水酸基が増加することから推定される。次いで、連鎖状生長段階では、生成した第2級アミノ基と水酸基が競争的にエポキシ基に付加し枝分かれ状に生長していく。古くは第2級アミノ基が存在する間は、水酸基との反応は起こらないと考えられていたが、赤外分光法により反応が競合的に進行することが明らかとなっている。なお、ゲル化点に達すると、橋掛け構造が形成され、その後、時間とともに橋掛け密度が高くなり、最終的に反応が停止する。

本研究では、近赤外から中赤外領域波長の分光法を用いて、ビスフェノールAグ

リシジルエーテルとアミン硬化剤における官能基の変化、中でもエーテル結合とアミノ基に着目し、硬化反応挙動を解析した。これらの関係性について、論じた事例はない。近赤外領域では、アミン化合物に関する官能基情報を得られるが、エーテル結合に関する情報は得られない。逆に、中赤外領域ではエーテル結合に関する変化は追跡できるものの、アミン化合物の評価は困難である。中赤外分光分析では、極性基の信号が強く観測されるのに対し、近赤外分光分析では、非調和性の大きなX-H結合の信号が強く観測される。また、中赤外分析では主に基準振動が観測されるのに対し、近赤外分析では主にその倍音や結合音が観測され、信号強度は中赤外分析の1000~10000分の1である。中赤外領域では、OH伸縮、NH<sub>2</sub>伸縮およびNH伸縮がブロードに重なっており、近赤外領域ではこれらの振動数が離れるため、重なったバンドを分離できる可能性がある。この官能基の分離可能性に着目し、一般化二次元相関分光法(2DCOS)を用いて近赤外領域から中赤外領域の情報を同時に解析、従来、個別に議論していた硬化反応機構の検討を行った。また、巨視的変化を取り扱う熱分析法と、微視的変化を評価する赤外分光法についても、摂動相関二次元相関解析(PCMW2DCOS)を用いて同時解析を試みた。二次元相関分光法は、あるバンドとあるバンドの相関性や変化の順番を議論するだけでなく、分解能の向上もその機能としてあり、スペクトルを眺めるだけでは分からない詳細なバンドの変化についても着目し、解析を実施した。

本研究では、これまで主に、合成高分子の構造変化に用いられてきたPCMW2DCOS法を架橋型高分子の硬化反応の追跡に応用し、反応シーケンスの解明を行った。また、IR領域のPCMW2D相関スペクトルとNIR領域のそれを同一摂動に対して並べ、DSCや動的粘弾性計測結果とそれらを直接比較することを試みた。これにより、温度や時間に対してのエポキシ樹脂/ポリアミンの硬化反応に伴う構造変化を詳細に解析することに成功し、これらの報告事例はなく、新規な知見と位置付けられる。このように計測データからは読み取ることが不可能な知見を数学的関連付けにより、従来から知られているエポキシ樹脂/ポリアミンの硬化反応メカニズムを詳細に調べることが本研究の主目的とした。加えて、ケモメトリックスのスペクトル分解(MCR: Multiple Curve resolution)法を検討し、硬化反応中間体のスペクトルの抽出や、一般化二次元相関法とMCR法から得られた結果の比較を行い、新しい帰属法についても研究目的の1つとした。

## 論文審査結果の要旨

本論文は、エポキシ樹脂とポリアミン硬化剤を用いた材料の硬化反応機構について、様々な機器分析による実験結果と、得られたデータのコンピューター解析結果に基づいた考察がまとめられており、先行研究と比較して新規性のある視点が見いだされている。実験手法として、材料レベルのマクロな物性を調べることができる示差走査熱量測定と動的粘弾性測定を行い、それと同条件で、官能基レベルのミクロな構造を調べることができる中赤外分光と近赤外分光を行っている。このとき、中赤外分光と近赤外分光は得られる分子情報が異なるが、それを同条件で測定できるようにし、相補的に解釈した点に新規性がみられる。また、得られた分光スペクトルデータは、過去の研究事例と比較するだけでなく、二次元相関分光法やケモメトリックスといった計算手法を駆使して解析しており、それによって新たな知見が得られている。データ解析は、これまでに報告されている従来法を用いるだけでなく、中赤外スペクトルと近赤外スペクトルのヘテロデータから有用な情報が得られるように、新たな解析手法を考案して適用していることも評価される。以下に各章の評価を記す。

第1章では、エポキシ樹脂産業の現状と課題がまとめられており、先行研究と比較したときの本研究の意義と目的が示されている。第2章では、等温硬化反応を時間追跡し、得られた実験データを一般化二次元相関分光法によって解析した結果が示されており、これまで不明瞭だった近赤外スペクトルの詳細な帰属を明らかにしている。第3章では、昇温過程における硬化反応を追跡し、得られた実験データを摂動相関二次元相関分光法によって解析しながら、示差走査熱量測定の結果と比較した結果がまとめられている。これにより、摂動相関二次元相関分光法がエポキシ樹脂の硬化反応解析に有用であることが示されている。第4章では、等温硬化反応を時間追跡し、得られた実験データをヘテロ二次元相関分光法によって解析した結果が示されている。これにより、物性変化に対応する分子構造変化が明らかにされている。5章では、等温硬化反応における各官能基の変化を摂動相関異次元相関分光法により解析しており、硬化物の組成と架橋構造の関係が議論されている。第6章では、等温硬化反応のデータをケモメトリックスの一種であるMCR法を応用して解析することで、各官能基の濃度変化の情報を得ており、反応温度による硬化反応機構の違いを議論している。第7章は上記議論のまとめである。

本学位論文は、査読付英文論文誌に掲載された5報の原著論文に基づいてまとめられており、国際的にも評価された内容である。審査は、学位論文を精査した上で、2018年2月24日に予備審査を、2018年5月17日に公聴会を開催して口頭試問により行った。これにより、審査委員4名の全員一致で論文審査を合格と判断した。

論文審査委員

主 査 教授 森 田 成 昭

副 査 教授 川 口 雅 之

副 査 教授 中 村 敏 浩

副 査 佐 藤 春 実

(神戸大学大学院人間発達環境学研究科教授)

## 論文審査結果の要旨

最終試験の結果、合格と認める。

論文審査委員	主査	教授	森田成昭
	副査	教授	川口雅之
	副査	教授	中村敏浩
	副査		佐藤春実 (神戸大学大学院人間発達環境学研究科教授)