

|           |                                                   |
|-----------|---------------------------------------------------|
| 氏 名       | おお つか けい こ<br>大 塚 恵 子                             |
| 学位(専攻分野)  | 博 士 (工 学)                                         |
| 学 位 記 番 号 | 博 乙 第 39 号                                        |
| 学位授与の日付   | 平成 7 年 11 月 28 日                                  |
| 学位授与の要件   | 学位規則第 4 条第 2 項該当                                  |
| 学位論文題目    | ヒドロキシメチル基を有するエポキシ樹脂に関する研究                         |
| 審 査 委 員   | (主査)<br>教 授 川 端 成 彬<br>教 授 北 尾 敏 男    教 授 野 村 春 治 |

## 論 文 内 容 の 要 旨

エポキシ樹脂はエポキシ基の開環反応によって生成する高分子で、エピクロロヒドリンと多価フェノールとの反応で得られる高分子が代表的である。硬化剤としてポリアミンや多塩基酸無水物を加え、加熱または室温で放置すると高分子鎖に含まれているエポキシ基と硬化剤との間で橋かけ反応が起こって硬化する。機械的性質、電気絶縁性、接着性、耐熱性、耐薬品性などが優れ、幅広く用いられているが、用途の多様化に伴ってさらに高度な性能が求められている。硬化剤あるいは硬化反応の条件を変えて対処されて来たが、一つの性能を高くすると別の性能が低くなるという結果に終わる場合が多く、十分に満足できる成果は得られていない。最近では原料に異種骨格あるいは異種官能基を導入してエポキシ樹脂の性能を高める試みがなされるようになった。申請者は活性水素を有して化学反応性に富むヒドロキシメチル基に着目し、これを異種官能基として導入することによってエポキシ樹脂の性能を高めることを試みた。

第 1 編ではフェノール樹脂の中間体である p-クレゾールレゾールを出発原料としてヒドロキシメチル基を有するエポキシ樹脂を合成し、硬化反応における挙動と硬化物の物性に与えるヒドロキシメチル基の影響について調べた。第 1 章ではヒドロキシメチル基がジアミンを用いた硬化反応の速度を大きくし、発熱開始温度およびピーク温度を下げることを見いだした。第 2 章ではヒドロキシメチル基がエポキシ樹脂硬化物の耐熱性を向上させることを見いだした。第 3 章ではヒドロキシメチル基を有するエポキシ樹脂の分子量が大きい程硬化物のガラス転移温度が高くなることを見いだした。第 4 章ではヒドロキシメチル基が酸無水物を用いた硬化反応の速度を大きくすることを見いだした。これらの結果よりヒドロキシメチル基がエポキシ基とアミンや酸無水物との反応の触媒として作用して硬化反応を促進し、高温において架橋構造に組み込まれることによって硬化物の耐熱性を向上させるものと思われた。第 2 編ではイソシアナートを加えてヒドロキシメチル基と反応させ、分子内にウレタン結合とヒドロキシメチル基を有するウレタン変性エポキシ樹脂を合成し、アミンを硬化剤とした場合の硬化物の物性について調べた。第 5 章では p-クレゾールレゾールを出発原料として合成したヒドロキシメチル基を有するエポキシ樹脂と 4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナートとを反応させてウレタン変性エポキシ樹脂を合成したところ、ヒドロキシメチル基の影響でアミンを用いた硬化反応が速くなることを見いだした。第 6 章ではヒドロキシメチル基を有するエポキシ樹脂と分子鎖の長いソフトセグメントを有するイソシアナートプレポリマーとの反応によって、ヒドロキシメチル基を有するウレタンエラストマー変性エポキシ樹脂を合成したところ、硬化物の耐衝撃性が改善されることを見いだした。第 7 章ではヒドロキシメチル基を有するウレタンエラストマー変性エポキシ樹脂が優れた接着性を示すことを見いだした。ヒドロキシメチル基とウレタン結合の導入によって接着剤の被着体に対する界面接着力が向上したことによるものと結論された。

## 論文審査の結果の要旨

本論文に書かれている内容は、機械的性質、電気絶縁性、接着性、耐熱性、耐薬品性などが優れ、幅広い分野で使用されているエポキシ樹脂の性能を、最近の用途の多様化に対応してさらに高度化する目的で、活性水素を有して化学反応性に富むヒドロキシメチル基を樹脂に導入して得られた研究の成果である。本研究で得られたヒドロキシメチル基を有するエポキシ樹脂は汎用エポキシ樹脂の改質剤としての有用性も示された。化学反応性に富む官能基を樹脂に導入することによって得られた研究成果は、エポキシ樹脂に止まらず様々な高分子材料の性能を高度化する際の有益な指針を与えるものと期待される。

学位論文公聴会における申請者の説明は論理的で明確であり、審査委員の諮問に対する回答も適切で、申請者が論文内容に関連する分野において十分な学識を有しており、最終試験に合格であると判定した。なお、本論文の内容はすべて以下の通り7編の論文として、論文審査機構を持ち権威のある学術雑誌に既に公開されている。英文で書かれている論文が4編で、和文で書かれている論文が3編である。7編の論文は全て申請者が筆頭著者となっている。

- (1) K. Ohashi, K. Hasegawa, A. Fukuda and K. Uede, Curing Behavior of Epoxy Resin Having Hydroxymethyl Group, J. Appl. Polym. Sci., **44**, 419-423 (1992).
- (2) K. Ohtsuka, K. Hasegawa, A. Fukuda and K. Uede, Curing Behavior of Epoxy Resin Having Hydroxymethyl Group and Different Molecular Weight Distribution, J. Appl. Polym. Sci., **44**, 1543-1546 (1992).
- (3) 大塚恵子, 長谷川喜一, 福田明德, エポキシ樹脂硬化反応に及ぼすヒドロキシメチル基の影響, 日本接着学会誌, **29**, 9-11 (1993).
- (4) K. Ohtsuka, K. Hasegawa and A. Fukuda, Synthesis and Curing Behavior of Urethane-modified Epoxy Resin Having Hydroxymethyl Group, Polym. Internat., **31**, 25-34 (1993).
- (5) K. Ohtsuka, K. Hasegawa and A. Fukuda, Synthesis and Curing Behavior of Urethane Elastomer-modified Epoxy Resin Having Hydroxymethyl Group, Polym. Internat., **33**, 93-102 (1994).
- (6) 大塚恵子, 長谷川喜一, 福田明德, ヒドロキシメチル基を有するウレタンエラストマー変性エポキシ樹脂の接着性と硬化物物性, 日本接着学会誌, **30**, 101-107 (1994).
- (7) 大塚恵子, 長谷川喜一, 福田明德, ヒドロキシメチル基を有するエポキシ化合物/酸無水物硬化系における硬化挙動, 日本接着学会誌, **31**, 84-91 (1995).