

氏 名	木 村 肇
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	博 乙 第 98 号
学位授与の日付	平成13年3月26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	ベンゾオキサジン環の開環反応を利用した新しいタイプのフェノール樹脂に関する研究
審 査 委 員	(主査) 教授 奥 彬 教授 梶原莞爾 教授 濱田泰以 助教授 箕田雅彦

論文内容の要旨

ベンゾオキサジン化合物は加熱することにより開環重合し、フェノール核間に3級アミンを介したノボラック型のフェノール樹脂を生成する。したがって、ベンゾオキサジン化合物は従来のフェノール樹脂とは異なり、硬化反応が開環重合であるため揮発物が発生せず、かつ触媒も必要としないという利点があることから、近年、新規なフェノール樹脂として注目されている。ベンゾオキサジン化合物に関する研究は最近になり活発に行われるようになったが、その詳細な硬化メカニズムや硬化物の構造・諸物性については未だ十分に明らかにされていない。しかも、その研究の多くがベンゾオキサジン化合物単独の硬化反応および硬化物の諸物性に関するものである。学位申請者は、このような観点から、まず、これまで報告されていなかったベンゾオキサジン化合物の硬化メカニズムと硬化物の構造について明らかにすることを目的として研究を開始した。次に、様々な構造のベンゾオキサジン化合物を合成し、その単独開環重合だけでなく、この分野においては稀な共重合反応も利用して耐熱性、耐水性および靱性などが優れた高性能フェノール樹脂を開発し、その諸物性を評価した。本論文は序論、本文9章、および総括とから構成されており、以下に各章の概要を記す。

序論は、本研究の背景と目的および論文の構成と概要について述べたものである。

第1編(第1章)は、ベンゾオキサジン化合物の硬化メカニズムおよび硬化物の構造をモデル化合物を用いて検討したものである。その結果、ベンゾオキサジン化合物の硬化反応を単独重合で行うと、従来から提唱されているフェノール核間に3級アミンを介した構造のフェノール樹脂は得られないことを見出している。そこで、この従来から提唱されている構造のフェノール樹脂を得る方法についても検討し、それを確立した。

第2編(第2章、第3章、第4章)は、第1章で得られた結果をもとにして、フェノール核間に3級アミンを介した構造のフェノール樹脂を得るために、ベンゾオキサジン環が開環して生成するフェノール性水酸基と反応しうるエポキシ樹脂をベンゾオキサジン化合物に添加し、その硬化挙動および硬化物の諸物性について検討している。その結果、硬化反応は触媒無しでも速やかに進行し目的とする構造を持ったフェノール樹脂が得られた。また、ベンゾオキサジン化合物とエポキシ樹脂から得られる硬化物は、一般的なフェノール樹脂とエポキシ樹脂から得られる硬化物よりも耐熱性、電気絶縁性および耐水性が優れていた。特に、ベンゾオキサジン化合物に疎水性かつ剛直なシクロヘキサン環を導入すると、硬化物の耐熱性および耐水性が向上すること、また、多官能性で高分子量のベンゾオキサジン化合物を用いると、硬化に高温かつ長時間を要するというベンゾオキサジン化合物の欠点を克服できることを見出している。

第3編(第5章、第6章、第7章)は、硬化物の靱性の向上を目的として、ベンゾオキサジン環が開環

して生成するフェノール性水酸基と反応しうる化合物として、エポキシ樹脂の代わりにビスオキサゾリンを用い、その硬化挙動および硬化物の諸物性を検討したものである。その結果、硬化反応は定量的に進行して目的とする構造を持ったフェノール樹脂が得られた。また、ビスオキサゾリンを用いた系は、エポキシ樹脂を用いた系に比べて硬化反応がより低温で短時間で進行した。このことから、硬化には高温かつ長時間を要するという従来のベンゾオキサジン化合物の欠点が克服できることが明らかになった。さらに、本編の研究で得られた最も特徴的な結果は、ビスオキサゾリンを用いて得られる硬化物はエポキシ樹脂を用いて得られる硬化物よりも、耐熱性および特に靱性が70%以上も向上することを見出したことである。一方、硬化反応および硬化物の諸物性に与えるベンゾオキサジン化合物の分子量の影響に関しても詳しく議論し解析している。

第4編（第8章、第9章）は、以上の結果をもとにした応用研究への展開として、ベンゾオキサジン化合物をマトリックスとしたガラス繊維強化プラスチック（GFRP）を作製し、その耐熱性および力学特性等について検討している。その結果、ベンゾオキサジン化合物をマトリックスとしたGFRPは、一般的なフェノール樹脂をマトリックスとしたGFRPよりも揮発物が発生しないために成形作業性がよく、また、耐熱性や強度などの諸物性が優れていた。このように本編のベンゾオキサジン化合物をFRPへ応用した研究の成果は、これまで実用化が遅れていたフェノール樹脂型FRPの今後の発展を期待させる内容となっている。

最後の総括は、本論文の総括的な結論を述べている。

論文審査の結果の要旨

以上の論文内容に見られるように、申請者はこれまで報告されていなかったベンゾオキサジン化合物の硬化メカニズムおよび硬化物の構造変化を明らかにするという基礎的な研究から、ベンゾオキサジン化合物の硬化反応および硬化物の諸物性、さらにはその応用展開として開発した複合材料の諸物性に至るまで広範な研究を、5年間という短期間に行っている。特にベンゾオキサジン化合物に関する研究は、これまで単独開環重合を利用した高分子材料開発が多かったが、本研究のように共重合反応を利用した研究は殆どない。さらに、ベンゾオキサジン化合物を用いた複合材料の作製や、その力学特性を詳細に検討した研究も殆ど見当たらない。

以上の結果より本論文の内容は独創性に富み、学術的および工学的価値が高いものであると評価できる。

なお、本論文を構成する研究結果は、レフェリー制度の確立された学術雑誌に下記の10編の学術論文としてまとめられ公表されており、すべての論文で申請者が筆頭著者である。

- (1) H. Kimura, A. Matsumoto, K. Hasegawa, K. Ohtsuka, A. Fukuda, "Epoxy Resin Cured by Bisphenol A-Based Benzoxazine", *J. Appl. Polym. Sci.*, **68**, 1903-1910 (1998).
- (2) H. Kimura, A. Matsumoto, K. Hasegawa, A. Fukuda, "New Thermosetting Resin From Bisphenol A-Based Benzoxazine and Bisoxazoline", *J. Appl. Polym. Sci.*, **72**, 1551-1558 (1999).
- (3) H. Kimura, Y. Murata, A. Matsumoto, K. Hasegawa, K. Ohtsuka, A. Fukuda, "New Thermosetting Resin from Terpenediphenol-Based Benzoxazine and Epoxy Resin", *J. Appl. Polym. Sci.*, **74**, 2266-2273 (1999).
- (4) H. Kimura, A. Matsumoto, H. Sugito, K. Hasegawa, K. Ohtsuka, A. Fukuda, "New Thermosetting Resin from Poly (*p*-vinylphenol) Based Benzoxazine and Epoxy Resin", *J. Appl. Polym. Sci.*, **79**, 555-565 (2001).
- (5) 木村 肇, 田代和久, 松本明博, "フェノールノボラック型ベンゾオキサジンとビスオキサゾリンとの硬化反応および硬化物物性", ネットワークポリマー, **21**, 147-152 (2000).
- (6) 木村 肇, 山形朋子, 松本明博, "ビスフェノールA型ノボラックのベンゾオキサジン化合物とビスオキサゾリンとの硬化反応および硬化物物性", ネットワークポリマー, **21**, 153-159 (2000).

- (7) 木村 肇、田口秀一、松本明博、松田 聡、長谷川喜一、村上 惇、“ベンゾオキサジン環の開環反応を利用した新しいタイプのフェノール樹脂に関する研究（Ⅶ）—ガラス繊維強化複合材料の物性”、日本接着学会誌、**36**, 309-315 (2000).
- (8) 木村 肇、山形朋子、松本明博、“ベンゾオキサジン環の開環反応を利用した高性能フェノール樹脂コンポジット”、ネットワークポリマー、**21**, 164-171 (2000).
- (9) H. Kimura, S. Taguchi, A. Matsumoto, “Studies on New Type of Phenolic Resin (IX)-Curing Reaction of Bisphenol A-Based Benzoxazine with Bisoxazoline and the Properties of the Cured Resin. II. Cure Reactivity of Benzoxazine”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **79**, 2331-2339 (2001).
- (10) 木村 肇、田代和久、松本明博、“ベンゾオキサジン環の開環反応を利用した新しいタイプのフェノール樹脂に関する研究（Ⅹ）—ガラス繊維強化複合材料の物性に及ぼすマトリックスの分子量の影響”、日本接着学会誌、**36**, 442-448 (2000).