

Title	Computational Study on the Formation Mechanism of Thermosetting Polymers
Author(s)	奥本, 佐登志
Citation	大阪大学, 2007, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/47644
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏 名	奥 本 佐 登 志
博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	第 20885 号
学 位 授 与 年 月 日	平成 19 年 3 月 23 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第 4 条第 1 項該当 理学研究科高分子科学専攻
学 位 論 文 名	Computational Study on the Formation Mechanism of Thermosetting Polymers (熱硬化性樹脂の形成反応機構に関する計算化学的研究)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 青 島 貞 人 (副査) 教 授 原 田 明 教 授 山 口 兆 助 教 授 金 岡 鍾 局

論 文 内 容 の 要 旨

本研究は、工業的に重要な熱硬化性樹脂の形成反応について、第 1 原理計算を用いて遷移状態を求め反応経路を解析した結果をまとめたものである。本論文は 2 部で構成される。

Part I では、環形成を主体とする重合における反応を解析した結果を示した。対象はシアネートエステル樹脂と、オキサゾリドン樹脂である。シアネートエステル樹脂 (2 章) では、無触媒の場合、シアネート基 3 分子が協奏的にトリアジン環を形成しようとするが、活性化エネルギーに無理がある。亜鉛触媒を用いると中間体を經由しながらトリアジン環を形成し、その多段階の反応経路が合理的なエネルギー変化となることを示した。オキサゾリドン樹脂系 (3 章) においても同様の 6 員環 (イソシアヌラート) を形成するが、加熱により 5 員環 (オキサゾリドン) に変性するという現象が生じる。この非自明な現象は、従来実験的に調べられていたが、その機構は不明であった。塩基性触媒による多段階の 6 員環形成反応機構について明らかにし、5 員環への変換経路が存在することも示した。以上の解析により律速段階を求め、触媒の作用機構を明らかにし、より効果的な分子構造を提案した。

Part II では、求核付加とプロトンリレーを主体とする重合における反応を解析した結果を示した。対象は、エポキシ樹脂、マレイミド樹脂、及びアルコキシ金属化合物のゾルゲル反応である。これらは基質と求核試薬の 1 対 1 の反応とすれば、有機化学ではありきたりの反応であるが、1 対 1 の反応では遷移状態の分子構造の歪みが大きく、不合理な活性化エネルギーとなる。そこで求核化合物あるいは溶媒が複数からんだモデルで反応経路を検討した。エポキシとアミンの反応 (4 章) においては、アミン 3 量体あるいは 4 量体と水素結合を介したクラスターを形成するモデルを提案し、求核付加とプロトンリレーを伴って反応が進行し、反応場を安定化させることを示した。更にアミンとフェノールの混合系で、反応が促進されるという実験結果も説明できることを示した。マレイミドとアミンの反応 (5 章) も、エポキシ樹脂系と同様のクラスターモデルで説明できた。より速硬化性の樹脂を得るためには、マレイミドのフロンティア軌道 LUMO を低下させるように分子設計すれば良いことが示唆されるため、実際に各種マレイミド化合物を合成し、LUMO と反応速度定数に相関があることを示した。ゾルゲル反応 (6 章) は、セラミックや薄膜等先端機能材料合成の基本となる非常に重要な基本反応であるが、その機構に関する理論研究例は殆どなく詳細に関しては不明であった。アルコキシシランの中性での加水分解機構は、4 章、5 章と同様のクラスターモデルにより、求

核付加とプロトンリレーを伴う反応経路を検討した。速度定数を計算し、実験とほぼ一致することから、本モデルの妥当性を検証した。引続き起こる縮合反応も同様の機構であることを示した。酸性、塩基性条件下でも検討し、反応性促進は各々、カチオンの安定性と hypervalent な中間体によるものと記述できることを示した。さらに中心金属を変えてその反応性が、従来言われていた電荷に依存するのではなく、LUMO 準位と相関があることを示した。

以上、5種類の熱硬化性樹脂の形成反応に関する理論的な解析により、各反応をフロンティア軌道論的に考察し、実験では不明であった現象の解明や反応性制御要因の解明等の知見を得た。

論文審査の結果の要旨

本研究は、学術的にも工業的にも重要な熱硬化性樹脂の形成反応について、第1原理計算を用いて遷移状態を求め反応経路を解析した結果をまとめている。まず、環形成を主体とする重合としては、シアネートエステル樹脂と、オキサゾリドン樹脂を検討した。例えば、シアネートエステル樹脂では、無触媒の場合、シアネート基3分子が協奏的にトリアジン環を形成しようとするが、活性化エネルギーに無理がある。亜鉛触媒を用いると中間体を經由しながらトリアジン環を形成し、その多段階の反応経路が合理的なエネルギー変化となることを示している。また、求核付加とプロトンリレーを主体とする重合として、エポキシ樹脂、マレイミド樹脂、及びアルコキシ金属化合物のゾルゲル反応も検討した。その中でも、アルコキシ金属化合物のゾルゲル反応は、セラミックや薄膜等先端機能材料合成の基本となる非常に重要な基本反応であるが、その機構に関する理論研究例は殆どなく詳細に関しては不明であった。アルコキシシランの中性での加水分解機構として、クラスターモデルにより、求核付加とプロトンリレーを伴う反応経路を検討した。また、速度定数を計算し、実験とほぼ一致することから本モデルの妥当性を検証し、引続き起こる縮合反応も同様の機構であることを示した。酸性、塩基性条件下でも検討し、反応性促進は各々、カチオンの安定性と hypervalent な中間体によるものと記述できることを示している。さらに中心金属を変えてその反応性が、従来言われていた電荷に依存するのではなく、LUMO 準位と相関があることも示した。

以上、5種類の熱硬化性樹脂の形成反応に関する理論的な解析により、各反応をフロンティア軌道論的に考察し、実験では不明であった現象の解明や反応性制御要因の解明等の知見を得ている。これらの結果は、学術的に非常に興味深いだけでなく、今後熱硬化樹脂合成における実用化への新しい道筋を示している。以上のことより、本論文は博士（理学）の学位論文として十分価値があるものと認める。