

学位論文及び審査結果の要旨

氏名 梶原 ゆり

学位の種類 博士(工学)

学位記番号 工府博甲第643号

学位授与年月日 令和5年3月23日

学位授与の根拠 学位規則(昭和28年4月1日文部省令第9号)第4条第1項及び横浜国立大学学位規則第5条第1項

学府・専攻名 工学府・機能発現工学専攻

学位論文題目 アルキルボランを開始剤としたラジカル重合の熱硬化性樹脂への応用

論文審査委員	主査	横浜国立大学	教授	大山 俊幸
		横浜国立大学	教授	跡部 真人
		横浜国立大学	准教授	上野 和英
		横浜国立大学	准教授	生方 俊
		横浜国立大学	准教授	川村 出

論文及び審査結果の要旨

電気機器の小型化・高出力化に伴う熱密度の増大に伴い、機器内で絶縁樹脂として用いられる熱硬化性樹脂には、良好な加工性や強靭性を保ちつつ高耐熱化を実現することが求められている。このような要求を満たす熱硬化性樹脂を開発するための手段としては、最も汎用的な重合反応の一つであるラジカル重合の活用が考えられる。ラジカル重合は、多くのビニルモノマーの重合が可能、水中や高湿度条件での重合が可能、などの多くの利点を有している。しかし通常のラジカル重合を熱硬化性樹脂に適用した場合、酸素存在下での重合阻害や不均一な架橋構造の形成に伴う物性の低下などが起こるため、高性能の樹脂硬化物を得ることが困難である。本論文は、アルキルボランを開始剤としたリビング的なラジカル重合を熱硬化性樹脂に適用することにより、熱硬化性樹脂硬化物の高性能化を達成できることを明らかにしたものである。

アルキルボランは酸素存在下で活性種を生成しラジカル重合を開始するため、重合が空気下でも行える利点がある。本論文では最初に、アルキルボランによるラジカル重合の反応機構について、反応速度論に基づき反応速度定数を算出することによって推定し、リビング

ラジカル重合に類似する特性を有することを明らかにした。続いて、ラジカル重合を素反応として用いた熱硬化性樹脂に対してアルキルボラン開始系を適用した場合に、通常の重合開始剤により得られる硬化物と比較してガラス転移温度および5%熱重量減少温度が向上する原因について、固体 NMR を用いた解析により解明した。さらに、アルキルボランが Lewis 酸性を有していることを活用し、エポキシ樹脂のカチオン重合と改質剤モノマーのラジカル重合を並行して行う *in situ* 重合法に対してアルキルボラン開始系を適用することにより、未改質硬化物や通常のラジカル重合開始剤を用いた硬化物よりも高い耐熱性と靱性を有する改質硬化物が得られることを明らかにした。

以上のように本論文は、アルキルボランを開始剤としたラジカル重合の特徴を明らかにするとともに、アルキルボランを開始剤としたラジカル重合を活用することにより熱硬化性樹脂の高性能化が実現できることを明らかにしたものであり、当該研究分野の発展に大きく貢献するものである。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として十分な価値があるものと認める。