

# 論文内容要旨 (和文)

平成 16 年度入学 大学院博士後期課程

物質生産工学専攻 材料物理工学講座

学生番号 04522206

氏 名 滝口 修



(英文の場合は、その和訳を ( ) を付して併記すること。)

論文題目 エポキシ樹脂のレオロジー特性が発泡成形性に与える影響

プラスチックの成形加工方法の一つに発泡成形がある。熱可塑性樹脂では発泡を制御するためにレオロジー特性と発泡成形性の関係が多く研究されている。しかし、熱硬化性樹脂のレオロジー特性と発泡成形性に関する研究については非常に少ない。それは、熱硬化性樹脂が時間とともに硬化によって状態が変化するという複雑なメカニズムだからである。熱硬化性樹脂の硬化挙動についてはレオロジー測定によって評価が可能であり、多くの研究がされている。そこで本研究では熱硬化性樹脂の硬化挙動をレオロジー測定によって評価するとともに、実際に発泡させてレオロジー特性と発泡成形性の関係の解明を目指す。本研究では熱硬化性樹脂としてエポキシ樹脂を用いた。エポキシ樹脂は液状高分子材料としては体積収縮が小さいため硬化過程でのレオロジー特性を評価しやすい。さらに触媒型の硬化剤を使用することで温度と硬化剤の量で硬化速度を変えることが可能になり、より正確な評価が期待出来る。以上のことを踏まえて、本研究ではエポキシ樹脂のレオロジー特性が発泡成形性に与える影響を調査することを目的とした。以下に本論文の構成を示す。

第 1 章「序論」ではプラスチックにおけるレオロジー特性と発泡成形性の関係について歴史や現在までの研究経過などを述べ、本研究に至った背景、動機、目的を述べた。

第 2 章「エポキシ樹脂の予備硬化が発泡成形性に与える影響」について評価をするために、本研究ではエポキシ樹脂を発泡剤が分解しない低温で予備硬化させ、その後高温で発泡剤を分解させて発泡体を作製するという手法をとった。そして、低温での予備硬化における硬化挙動のレオロジー特性と発泡体の内部構造の関係を調査することで具体的な評価が出来るのではないかと考えた。本研究では予備硬化を行う際に熱硬化性樹脂の硬化過程におけるゲル化に注目した。熱硬化性樹脂は臨界ゲル化点を境に粘弾性液体から粘弾性固体に変化する。粘弾性液体では無限に変形し応力が完全に緩和してしまうため気泡を留めるのが難しい。しかし、粘弾性固体になると応力が完全に緩和せず有限の変形になるため気泡を留めることが可能になるのではないかと考え、臨界ゲル化時間( $t_{gel}$ )以上で予備硬化させてから発泡させた。

第 3 章「エポキシ樹脂の非線形粘弾性」では、第 2 章で得られた結果についてより詳しく追究するために、エポキシ樹脂の非線形粘弾性測定を行った。特に、これまで熱硬化性樹脂についてはほとんど明らかにされていないエポキシ樹脂の硬化過程( $t > t_{gel}$ )における伸長粘度特性を測定することに成功した。そして、エポキシ樹脂の  $t_{gel}$  付近での硬化状態が非線形粘弾性に与える影響について調査した。

第 4 章「総括」では第 2、3 章をまとめ、エポキシ樹脂のレオロジー特性および非線形粘弾性が発泡成形性に与える影響について明らかにした。

エポキシ樹脂の予備硬化が発泡成形性に与える影響について、 $t_{gel}$  以上で予備硬化をさせてから発泡させることで有効かつ確実に発泡体を作製することが可能であることを示した。予備硬化時間が長くなるにつれて気泡径および空隙率が小さくなることが確認された。また、予備硬化時間が非常に短い場合、気泡が不均一になることが確認された。

エポキシ樹脂の非線形粘弾性について、一軸伸長粘度測定の結果からエポキシ樹脂は  $t_{gel}$  以上で硬化すると化学架橋ゴムと同様な性質を示し、ひずみ硬化性が発現することが確認された。そして、硬化時間が長くなるほど伸長粘度の上昇が早くなり、より低ひずみで破断することが確認された。伸長応力のひずみ速度依存性の結果から、エポキシ樹脂はひずみ速度を変えても同じひずみで破断することが確認された。また、硬化時間が  $t_{gel}$  の試料はひずみ速度が早くなるにつれて低ひずみ側での伸長応力が高い値を示した。低ひずみ側での伸長応力のひずみ速度依存性は硬化時間が長くなるにつれて小さくなり、最終的には見られなくなった。

第 2、3 章の結果から、本研究で作製したエポキシ樹脂の発泡体について、 $t_{gel}$  以上の時間で予備硬化させることで発泡体を作製可能になったのは伸長粘度のひずみ硬化性が発現し、気泡を留めることが出来たためであることが分かった。また、予備硬化時間が長くなるにつれて気泡径および空隙率が小さくなることについては、予備硬化時間が長くなるほど低ひずみで高い伸長粘度を示し気泡の成長が妨げられるためであることが分かった。そして、予備硬化時間が非常に短い場合に気泡が不均一になることについて、予備硬化時間が短い( $t \approx t_{gel}$ )ほど試料の伸長応力のひずみ速度依存性が大きいいため、気泡の成長が不安定になり気泡の合一が起こりやすくなるためであることが分かった。

## 論文内容要旨 (英文)

平成 16 年度入学 大学院博士後期課程

物質生産工学専攻 材料物理工学講座

学生番号 04522206

氏 名 滝口 修



論文題目 Effect of Rheology of Epoxy on Foaming

Effect of rheology of epoxy on foaming was investigated in this doctoral thesis. In particular, the relationship between rheology at precuring process and foaming structure was investigated. Furthermore, the measurement of nonlinear viscoelasticity of epoxy at near the critical gelation point was carried out. I produced epoxy foam through two processes in this study. In the first process, epoxy mixed with curing agent and blowing agent was precured at low temperature below the decomposition temperature of chemical blowing agent to obtain the optimum viscosity for foaming. Then this sample was foamed at high temperature.

I found to be able to produce epoxy foams through precuring process before foaming. The average diameter of the bubble and porosity decreased with increasing the precuring time. On the other hand, the size distribution of bubbles represented roughly bimodal when the precuring time was short. And this phenomenon disappeared when the precuring time became long.

Elongational behavior of epoxy cured for various time before elongating were measured. Epoxy, cured over the critical gelation time, showed strain hardening and elongational behavior like a cross-linked rubber. Increase of elongational viscosity became early and sample broke at low strain as curing time became long. The stress-strain curves were measured in various strain rates for epoxy cured near the critical gelation time. For epoxy cured at just critical gelation time, high stress at small strain was represented as strain rate increased. Then stress converged regardless of strain rate as strain increased and samples broke at about the same stress and strain. Strain rate dependence on stress at small strain was small as cure time became longer and finally disappeared.

From the result of this study, I found that epoxy foaming was able to produce since strain hardening appeared by gelation. For the reason why the size distribution of bubbles represented roughly bimodal at short precuring time, I found that growth of bubble was unstable and bubbles coalesced since strain rate dependency of elongational stress was large.

(12pt シングルスペース 300 語程度)

別 紙

専 攻 名	物質生産工学	氏 名	滝口 修
学位論文の審査結果の要旨			
<p>プラスチックを発泡させることで軽量性、断熱性、緩衝性など様々な特性を付加させることができる。熱可塑性樹脂ではレオロジー特性を制御することで発泡を可能にしている。しかし、熱硬化性樹脂では時間とともに硬化が進行し、状態が変化するため熱可塑性樹脂と同様な制御が行われていない。今後、熱硬化性樹脂の高発泡倍率や気泡の微細化など高機能化を目指すためにはレオロジー特性と発泡成形性の関係を明らかにする研究が必要不可欠である。</p> <p>本論文では熱硬化性樹脂としてエポキシ樹脂を用いて、エポキシ樹脂のレオロジー特性と発泡成形性の関係を明らかにすることを目的としている。</p> <p>第1章では上記のことを含め、本学位論文に至った背景、動機、目的を詳しく述べている。</p> <p>第2章ではエポキシ樹脂の発泡体を温度が違う二段階の手順を経て作製している。そして、前半の発泡剤が分解しない低温でのエポキシ樹脂の動的せん断粘弾性と、後半の高温で発泡させた後のエポキシ樹脂発泡体の内部構造の関係について検討している。まず、低温の段階でゲル化時間以上で予備硬化させてから高温で発泡させることによってエポキシ樹脂の発泡体の作製が可能であることを明らかにしている。次に予備硬化時間が長くなるにつれて気泡径と空隙率が小さくなることを報告している。そして、ゲル化時間近傍で予備硬化させた場合は気泡が不均一になり、予備硬化時間が一定時間を越えると気泡が均一になることを発見し、これらの原因はエポキシ樹脂の硬化状態によるものであると動的せん断粘弾性の結果から考察している。</p> <p>第3章ではエポキシ樹脂の硬化過程における伸長レオロジーを測定し、エポキシ樹脂の硬化状態と伸長レオロジーの関係について検討している。エポキシ樹脂はゲル化する前までは液体的であり伸長レオロジーを測定することができないが、ゲル化することで初めて伸長レオロジーが測定可能になりひずみ硬化性を示すことを明らかにしている。そして、エポキシ樹脂の硬化時間が長くなるほど伸長粘度の上昇が早くなり伸びが小さくなるという結果を得ている。また、硬化時間が長くなるにつれて伸長応力のひずみ速度依存性が小さくなることを明らかにしている。これらの結果と動的せん断粘弾性の結果、そしてエポキシ樹脂の硬化構造形成のモルホロジーに関する知見を用いることによって、ゲル化時間近傍で硬化させたときのエポキシ樹脂は部分的にはマクロゲルの架橋によってゲル化を示すが全体的にはマクロゲルがすべて架橋により繋がっておらず、不均一な硬化状態であると考察している。そして、この不均一な硬化状態が発泡の不均一に影響しているとして、第2章の考察を立証している。</p> <p>第4章では総括として、エポキシ樹脂をゲル化時間以上で予備硬化させることでエポキシ樹脂発泡体の作製が可能になるが、気泡が均一か不均一になるかはエポキシ樹脂の硬化状態に起因するという結論を導いている。</p> <p>これらの研究の成果は英語論文2報、国際学会1報、国内学会1報によって報告されている。以上のことから、本論文は学術としてだけでなく工業的にも有用な知見を多く含んでおり、博士論文として十分なものと認め、合格と判断する。</p>			
最終試験の結果の要旨			
<p>本学の規定に従い、本学位論文に対して口頭による最終試験を行った。本学位申請者は研究に対する基礎学力を有しており、未開拓の分野に対しても独自で研究を計画・実行し、結果に対する学術的考察ができる能力を有すると審査員一同が認めた。よって博士(工学)の学位授与に関する最終試験に合格であると判定した。</p>			