

平成 21 年 5 月 29 日現在

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2007～2008

課題番号：19760485

研究課題名（和文） 熱硬化性樹脂を用いた環境低負荷ナノ多孔体の作成

研究課題名（英文） Preparation of the environment low load nano porous resin using the thermosetting resin

研究代表者

杉本 昌隆(SUGIMOTO MASATAKA)

山形大学・大学院理工学研究科・准教授

研究者番号：10361271

研究成果の概要：本研究の目的は熱硬化性樹脂用いた微細多孔体作成時において、粘弾性制御を必要としない発泡体作成方法を確立することである。多孔体作製手順の検討、超音波照射時間の検討、精製水の添加量の検討、硬化剤の添加手法の検討を行うことで、熱硬化性樹脂中に低分子材料を微細に分散させ、低分子材料がコアゲルーションする前にマトリクス材料を硬化させることで、熱硬化性樹脂中に微細な空孔を作製した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	2,500,000	0	2,500,000
2008 年度	800,000	240,000	1,040,000
総計	3,300,000	240,000	3,540,000

研究分野：構造・機能材料

科研費の分科・細目：構造・機能材料

キーワード：熱硬化性樹脂・微細発泡・環境負荷軽減・エポキシ樹脂

1. 研究開始当初の背景

これまで熱可塑性樹脂の微細発泡体作製に取り組んでおり、気泡成長については粘弾性制御の観点から研究を実施してきた。熱硬化性樹脂について、硬化反応時の粘弾性変化は短い時間で粘度が $10^1 \rightarrow 10^6$ Pas の桁に急激に変化する。これに熱可塑性樹脂と同様に化学発泡剤を添加し同様に高温で処理しても、ガス発生の方が早いと気泡は成長できない。そこで、硬化温度よりも低い温度で一定時間予備加熱を加えることでマトリクスの粘度を上げその後化学発泡剤の分解温度以上にして気泡の成長と樹脂の架橋反応を促すことにより気泡を樹脂中に発生させることができることを見出している。

しかし、最小気泡径は発泡剤の粒径(約 $10 \mu\text{m}$)に影響されるため化学発泡剤を用いる以

上限界がある。そこで多官能カーボナートが重合時に脱離する CO_2 に着目し研究を行ってきた。熱硬化性樹脂の気泡成長には、熱可塑性樹脂と同様に適切な粘度範囲が求められる。しかし、上述のいずれの場合も架橋反応を伴うためレオロジー制御は非常に難しいのが現状である。そこで本研究では、発泡体作成時においてレオロジー制御にとらわれることが無い手法について検討を行う。

2. 研究の目的

本研究の目的は熱硬化性樹脂用いた微細空孔体作成時において、粘弾性制御を必要としない発泡体作製法を確立することである。

3. 研究の方法

(1) 使用するサンプルは、ビスフェノール A

型液状エポキシ樹脂と水と界面活性剤を使用した。液状エポキシ樹脂と水は当研究室の予備実験で使用したサンプルであり、平均孔径 $4\mu\text{m}$ を作成が出来ることを確認している。そこに界面活性剤を添加することにより、逆ミセルを形成すれば水の分散性が向上することが予想され、さらに微細な空孔を作成することが予想される。また油中水滴を形成するために親水親油バランス (HLB) が 4 のジイソステアリン酸ポリグリセリル (DISG-2) を使用する。エマルジョン形成に用いる外場エネルギーは超音波ホモジナイザーを使用した。作成したエマルジョンを、その場観察を行い分散状態の評価を行う。

(2) 上述した方法で作成した、エマルジョンに、変性アミン (QC11) を適量加え、各種温度雰囲気下で硬化させる。硬化後のサンプルを真空乾燥、オープンで焼成、オートクレーブで低分子量の抽出等を行うことで、サンプル中から水を抽出し空孔を作成する。

(3) 作成したサンプルの破断面を走査型電子顕微鏡 (SEM) 等を用いて観察し、画像解析ソフトを用いて孔径及び、空孔密度を評価する。

(4) 表 1 にサンプル名と組成比について記載する

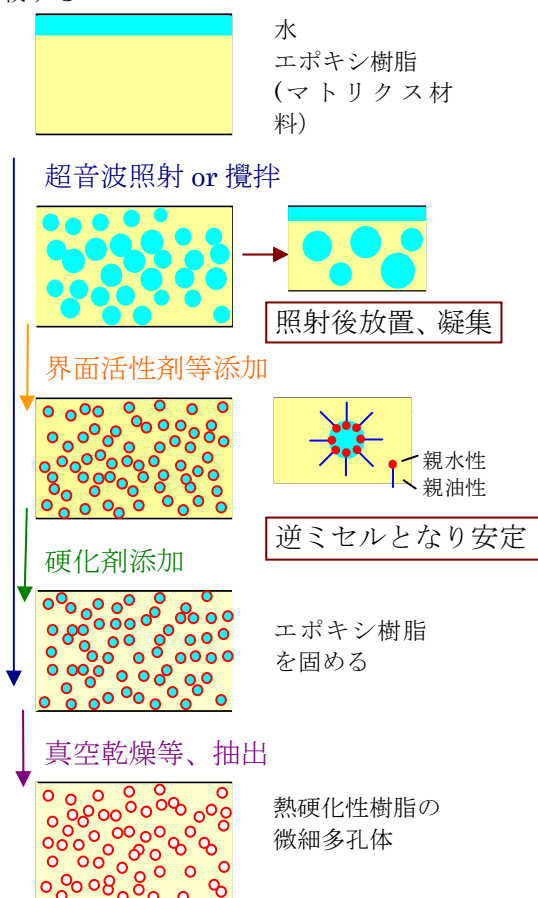


図 1 微細多孔体作製手順

表 1 サンプル名と組成比

Sample name	Epoxy [wt%]	Water [Wt%]	DISG-2 [wt%]	QC-11 [Wt%]
Epoxy/W5	63	5	0	32
Epoxy/W15	57	15	0	28
Epoxy/W25	50	25	0	25
Epoxy/W5/S5	60	5	5	32
Epoxy/W14/S4	55	14	4	27
Epoxy/w24/S4	48	24	4	24

4. 研究成果

(1) 多孔体作製手順を図 1 に示す。ビスフェノール A 型液状エポキシ樹脂と精製水を超音波ホモジナイザー (BRANSON 社製 LS-18) を用い周波数 20kHz、出力 70W で 20 分間攪拌し乳化させる。硬化剤に Qc11 を用いたため、重合熱により樹脂温度が急激に上昇し精製水の沸点を越えてしまうため、反応熱を逃がすために金属製のバットの上で静置した。エポキシ樹脂硬化後に 60°C の真空乾燥機中で 48 時間乾燥させ精製水を蒸発させることで多孔体を作製した。

また、精製水の分散性を向上させるために界面活性剤を加える場合は、エポキシ樹脂と精製水と界面活性剤を同時にホモジナイザーで攪拌を行った。その後の工程は上述と同様に行った。

(2) 超音波照射時間検討

超音波照射時間による精製水の分散性の評価を行う。超音波を用いて分散を行った場合、分散と凝集を繰り返すとされており。最適な超音波照射時間を決定するために、超音波照射時間の検討を行う。用いたサンプルは Epoxy/W15 で、超音波照射時間は 10、20、100、200 分とし、それぞれの超音波照射時間で作製したサンプルを SEM を用いて空孔を観察した。同様に界面活性剤を加えた Epoxy/W15/S5 についても同様に実験を行った。

超音波照射時間の増加にしたがって、得られた孔径は減少していくが、200 分間超音波を照射すると空孔が観察されなくなった。

超音波照射時間が増加すると孔径は減少するが 200 分間超音波を照射する事で、エポキシ樹脂に加えた。精製水が気化してしまい、作製したサンプルに空孔が観察されなかったのではないかと考えられる。

界面活性剤を加えた場合も、超音波照射時間の増加にしたがって、得られる孔径は減少していくことが見て取れる。界面活性剤を加えた場合は 200 分間超音波を照射した場合でも空孔が観察された。この事から界面活性剤を加えることで、精製水の超音波による気化が抑制されたのではないかと考えられる。

孔径の減少が超音波照射時間の影響か、精製水の添加量によって精製水同士のコア

ギュレーションが抑制された影響を明らかにするために次の実験を行った。

(3) 精製水添加量検討

超音波照射時間と精製水の添加量の影響についてどちらが支配的か確認するために、精製水の添加量の影響について検討する。

超音波の照射状態を同一にするために、超音波照射時間が 20 分の精製水が 8 割程度は残っていると考えられる超音波照射時間 20 分間に固定した。

用いたサンプルは Epoxy/W5、Epoxy/W15、Epoxy/W25 の 3 種類で精製水の添加量は 5、15、25wt% で行った。

同様の実験を界面活性剤を加えたサンプル、Epoxy/W5/S5、Epoxy/W14S4、Epoxy/W24/S4 についても行った。

精製水の添加量が 5wt%、15wt% と増加するにつれて空孔数は増加する傾向を示すが、15wt%、25wt% で大きな差は見取れなかった。空孔径については、精製水の添加量が 5wt%、15wt% と増加する急激に減少することがわかる。これは 5wt% で観察された空孔が非常に大きく微細な空孔が無かったからである。精製水が 15wt%、25wt% と増加した場合には大きな違いが見取れないが、1 μm 以下の微細な空孔が観察された。

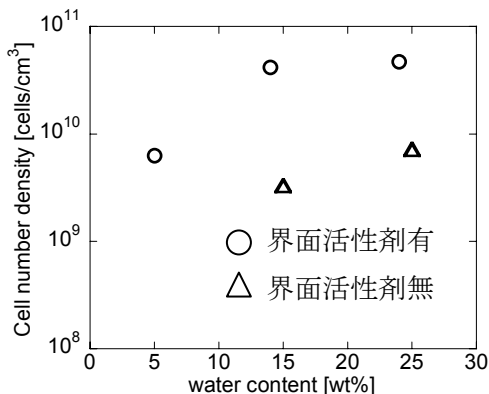


図 2 精製水添加量の空孔数密度に与える影響

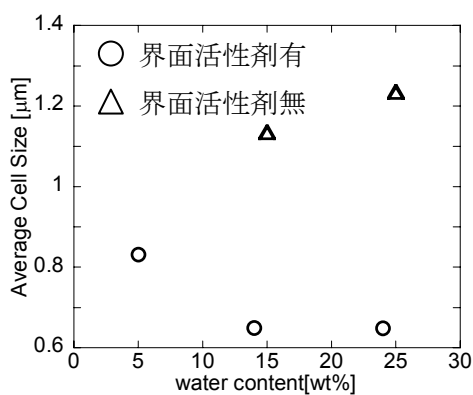


図 3 精製水添加量の空孔径に与える影響

界面活性剤を加えた場合と加えない場合について、精製水の添加量に対する、平均空孔径と空孔密度をグラフにしたものを図 2、図 3 に示す。

これらのことから、精製水の添加量が増えるにつれて、空孔数と空孔数密度は増加するという結果を示した。これは、精製水が増加したことで、精製水同士が樹脂中で衝突確立が増加し、精製水がコアギュレーションしたためだと考えられる。界面活性剤を加え精製水の添加量を増加させると空孔数密度は増加、微細な空孔が増加するために、空孔径は減少する傾向を示した。これは、界面活性剤を加えることによってコアギュレーションが抑制されたためだと考えられる。コアギュレーションを抑制することで 600nm 程度の微細な空孔を作製する事ができた。

(4) 硬化剤添加方法検討

ここでは、界面活性剤を加えることで 600nm 程度の微細な空孔体を作製する事ができたが、さらに平均空孔径を減少させるために、コアギュレーションを抑制することを目的として硬化剤の添加方法について検討を行った。硬化剤のエポキシ樹脂と精製水の乳化液にすばやく硬化剤を均一に分散させるために、硬化剤を予め少量のエポキシ混合し、乳化液に加えることで素早い硬化剤の分散を行った。この硬化剤の混合方法を「混合方法 2」と名づけ、以前の硬化剤の混合方法を「混合方法 1」と名づける。

用いたサンプルは、微細な空孔が作製できた界面活性剤を加えた、Epoxy/W5/S5、Epoxy/W14S4、Epoxy/W24/S4 を用いた。図 4、5 に精製水の添加量に対する、空孔数密度と平均空孔径のグラフを示す。

精製水の添加量にしたがって、空孔数密度は増加し、空孔径は減少することが見て取れる。混合方法 1 に比べて全ての添加量において微細な空孔が増加していることがわかる。これらのことから、少量のエポキシ樹脂に硬化剤を分散させ、乳化液に加えることで、素早く硬化剤が全体に分散し均一に分散した。

これらのことから、混合方法 2 を用いるこ

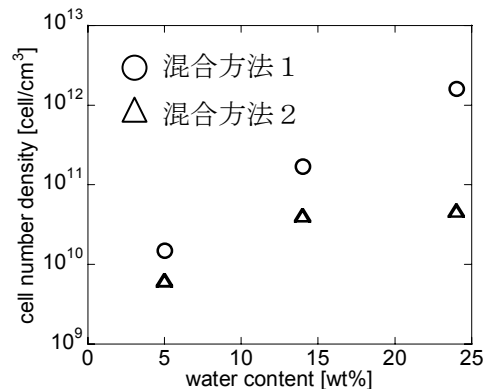


図 4 精製水添加量の空孔数密度に与える影響

とでエポキシ樹脂を素早く硬化することに成功し、コアギュレーションを抑制することで200nm程度の平均空孔を持つ空孔体を作製する事ができた。

(5) 結論

これらの事から、熱硬化性樹脂中に微細な空孔を作製する手法として次に示す手法は有効であると言える。

- ① 熱硬化性樹脂中に低分子材料を微細に分散させる
- ② 低分子材料が凝集・合一する前に、熱硬化性樹脂を反応させる
- ③ 硬化した熱硬化性樹脂中から低分子材料を取り除く

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計2件)

① Osamu Takiguchi、Masataka Sugimoto、Takeshi Taniguti、Kiyohito Koyama、Effect of Rheological Behavior of Epoxy during Curing、Journal of Applied Polymer Science、110、657-662、2008、査読有

② Osamu Takiguchi、Daisaku Ishikawa、Masataka Sugimoto、Takeshi Taniguti、Kiyohito Koyama、Effect of Viscosity of an Epoxy near or over Its Gel Point on Foaming Structures、AIP Conference Proceedings、982、501-503、2008、査読有

〔学会発表〕(計1件)

① 絹村尚広、杉本昌隆、谷口貴志、小山清人、水を用いたエポキシ樹脂微細多孔体の作製、プラスチック成形加工学会、2007年11月21日-22日、山口県教育会館

6. 研究組織

(1) 研究代表者

杉本 昌隆(SUGIMOTO MASATAKA)

山形大学・大学院理工学研究科・准教授

研究者番号：10361271