

化学架橋高分子材料の発泡成形プロセスにおいて
架橋特性が気泡生成と成長に与える影響

伊藤 彰浩

2023

目次

第1章 序論	1
1.1 研究背景	1
1.2 既往の研究	5
1.3 研究の目的と内容	6
参考文献	7
第2章 エポキシ樹脂の物理発泡成形における架橋点間分子量の影響	9
2.1 緒言	9
2.2 実験方法	10
2.2.1 実験材料	12
2.2.2 発泡実験	13
2.2.3 CO ₂ 溶解量測定	14
2.2.4 アセトン膨潤度測定、ゲル分率測定	14
2.2.5 エポキシ樹脂硬化体の架橋点間分子量測定	15
2.3 実験結果及び考察	15
2.3.1 エポキシ樹脂硬化特性	15
2.3.2 エポキシ樹脂に対するCO ₂ 溶解量	18
2.3.3 エポキシ樹脂の発泡体断面とゲル分率の関係について	22
2.3.4 エポキシ樹脂硬化体の架橋点間分子量について	25
2.3.5 架橋点間分子量と気泡構造の関係について	26
2.3.6 主剤分子量の影響について	29
2.4 結言	29
補足 2-1 ゴム弾性の式の導出	30

補足 2-2	Flory-Rehner の式の導出	32
	参考文献	33
第 3 章	エポキシ/ポリエーテルサルホンブレンドの相分離構造を利用した 気泡構造制御手法について	35
3.1	緒言	35
3.2	実験方法	37
3.2.1	材料調製	37
3.2.2	発泡実験	37
3.2.3	相分離構造の観察	38
3.2.4	ゲル分率、アセトン膨潤度の測定	39
3.2.5	発泡体気泡（孔）構造観察	39
3.2.6	発泡体の動的粘弾性測定	39
3.3	実験結果及び考察	40
3.3.1	エポキシ/PES 予備硬化物の相分離構造	40
3.3.2	エポキシ/PES 硬化物発泡体の気泡構造	42
3.3.3	エポキシ/PES 硬化物発泡体の機械的特性	46
3.3.4	エポキシ/PES のゲル分率、架橋点間分子量と気泡構造の関係	48
3.4	結言	49
	参考文献	50
第 4 章	スチレン/ジビニルベンゼン共重合体をモデルに用いた架橋構造が 気泡核生成に及ぼす影響	51
4.1	緒言	51
4.2	実験方法	51
4.2.1	材料	51

4.2.2	サンプル調製	52
4.2.3	動的粘弾性測定	52
4.2.4	ゲル分率、トルエン膨潤度測定	52
4.2.5	接触角測定	53
4.2.6	発泡実験及び断面観察	53
4.2.7	発泡の可視化実験	53
4.3	実験結果及び考察	53
4.3.1	架橋点間分子量の算出	53
4.3.2	表面張力の算出	56
4.3.3	発泡体の気泡構造解析	56
4.3.4	古典的核生成論における臨界気泡径と架橋点間距離の関係	59
4.3.5	数値シミュレーションとの比較	67
4.3.6	M_c と気泡生成可否の関係についてエポキシ樹脂の系との比較	73
4.4	結言	73
補足 4-1	表面張力の推算に関する計算方法及び測定データ	74
補足 4-2	高分子鎖長の計算方法による架橋点間距離の違い	77
補足 4-3	気泡の生成と成長に関する数値シミュレーション方法	78
	参考文献	85
第 5 章	架橋剤種と架橋点間分子量が溶融伸長特性及び気泡成長に及ぼす影響について	87
5.1	緒言	87
5.2	実験方法	90
5.2.1	材料	90
5.2.2	サンプル調製	91

5.2.3	動的粘弾性測定	92
5.2.4	ゲル分率、酢酸エチル膨潤度測定	92
5.2.5	小角 X 線散乱測定 (SAXS)	92
5.2.6	高温引張試験	93
5.2.7	発泡実験及び断面観察	93
5.3	結果及び考察	93
5.3.1	重合体の酢酸エチル浸漬特性と粘弾性	93
5.3.2	重合体の SAXS プロファイルと伸長粘度特性	95
5.3.3	発泡体の発泡倍率と独立気泡率	100
5.3.4	架橋点間分子量と発泡倍率の関係	103
5.3.5	発泡体の気泡構造解析	103
5.3.6	気泡生成と成長のシミュレーションによる考察	108
5.4	結言	114
補足 5-1	発泡体の断面 SEM 画像	114
	参考文献	118
第 6 章	総括	119
	謝辞	122
	本論文に関する著者の論文、発表	

第 1 章

序論

1.1 研究背景

プラスチック発泡体はプラスチックを無数の気泡で膨らませた材料である。気泡の存在により軽量性や断熱性、吸音性、柔軟性などを付与することができる。50 年以上の歴史がある成形方法であるが、近年の環境意識の高まりの中で、省資源、省エネにつながり SDGs 達成に貢献できる材料として再認識されている。プラスチックには大きな分類として熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂がある。熱可塑性樹脂は重合された状態で流通しており、熱が加わると流動性を示し各種成形加工することができ、冷却すると再度固化する。対する熱硬化性樹脂は、流動性を有する原料に熱を加えることにより重合（架橋反応）を進行させ、流動性を失い成形物となる。いったん硬化（架橋）すると分子は 3 次元網目構造を形成し、熱に不融、溶媒に不溶となるため、重合と成形を同時に行う必要がある。プラスチック発泡体にも熱可塑性のものと熱硬化性のものが存在する。

発泡で用いられている熱硬化性樹脂としてはポリウレタン、フェノール樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂などがある。また、化学架橋高分子材料まで範囲を広げると、ゴムや架橋ポリエチレンなども含まれる。それぞれ工業的な製法と主な用途を Table1-1 にまとめる¹⁾。ここで、発泡におけるガス発生技術は大きく 2 通りに分類される。物理発泡と化学発泡である。熱硬化性樹脂の発泡においては、代替フロンや炭化水素系ガスなどの物理発泡剤や、アゾジカルボンアミド (ADCA) やジニトロソペンタメチレンテトラミン (DPT) などの粉末状の化学発泡剤いずれも用いられている。

Table 1-1 Foaming method and application of cross-linked polymer materials.

Resin	Blowing agent type	Application
Rigid polyurethane	Physical	Thermal insulation
Flexible polyurethane	Physical	Cushion
Phenol resin	Physical	Thermal insulation
Meramine resin	Physical	Sponge
Epoxy resin	Chemical	FRP core, Polishing pad
Cross-linked polyethylene	Chemical / Physical	Thick material, Shoes sole
Rubber	Chemical	Car parts, building material

ポリウレタンは一般にはイソシアネートとポリオールを反応させて硬化させた樹脂の総称であるが、両者の種類は多岐にわたり、硬度の違いから化学的性質が異なるものなど多様である。ポリウレタンを発泡させる場合には、炭化水素やフッ素化合物などの揮発性物質と混合し、硬化反応熱により発泡剤を気化させる²⁾。この際、界面活性剤の添加により気泡構造を制御している。硬質ウレタンフォームは架橋構造によるガスバリア性の高さから断熱材として、軟質ウレタンフォームはその柔軟性を活かして自動車内装などのクッション材として用いられている。また、イソシアネートが水と反応して二酸化炭素を発生することから、水を含む配合により化学発泡剤を用いずに発泡体を得ることもできる。これを利用した吹付断熱材はポリウレタンのみで行うことができる施工法である。

エポキシ樹脂は、エポキシ基を有するオリゴマーにアミンや酸無水物などの硬化剤を混合し加熱することによりエポキシ基が開環し 3 次元網目構造を形成し硬化する。この樹脂を発泡させる場合には、化学発泡剤と呼ばれる加熱すると熱分解によりガスを発生する粉末を混合させるのが一般的である。加熱により硬化反応と発泡剤の熱分解反応が同時進行し発泡硬化体が得られる。そのため、良好な発泡体を得るにはエポキシ樹脂の選定や発泡剤の量、加熱プロファイルなどが重要な因子となる。エポキシ樹脂の発泡では、10 倍以下の低倍率発泡を行うことがほとんどで、繊維強化プラスチック (Fiber Reinforced Plastic: FRP) のコア材など構造材料の軽量化に用いられている。

ゴムは、2 重結合 (ジエン) を有する各種ゴムに、硫黄/過酸化物、添加剤とともに化学発泡剤を混練し、加硫/架橋時の加熱で化学発泡剤を分解させ発泡させる。ベースのゴムの種類や充てん剤、添加剤の種類が非常に多岐にわたるため、経験に依存した成形加工が行われている材料である。

上述の樹脂は樹脂特性上、架橋構造を有する樹脂であるが、熱可塑性を有する樹脂に敢えて架橋処理を施す場合もある。これは、架橋により熔融張力を上げ、気泡壁を破れにくくして、孔構造を安定化させ、高い発泡倍率を得ることが主たる目的である。熱可塑性樹脂を架

橋して発泡させる例として、ポリエチレンの発泡体がある。ポリエチレンは低密度のもの（Low density polyethylene: LDPE）は分子内に長鎖分岐を有し熔融粘度が高いため単独で使用しても、押出成形などで発泡体を作成することができるが、肉厚の板材などの場合には過酸化物により架橋を行う場合がある。下図に、架橋ポリエチレンの一例としてプレス発泡成形の例を示す。ロールなどで熔融したポリエチレンに過酸化物、化学発泡剤を混練し、熱プレス内で架橋反応と発泡剤の分解反応を進行させる。適度なところで圧力を解放し発泡体を得る（Fig.1-1 参照）³⁾。

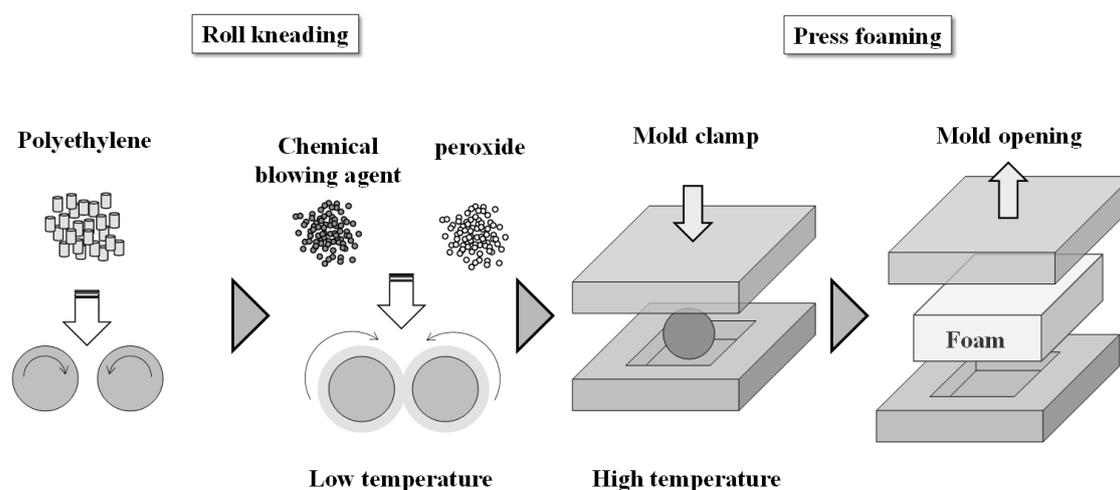


Fig.1-1 Compression foaming of cross-linked polyethylene.

発泡は、樹脂が流動性をもつ間に、樹脂内部に気泡を発生させ、冷却あるいは架橋により流動性を低減し、気泡構造（発泡体の孔構造）を固定化させるのが基本のプロセスである（Fig.1-2）。熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂では固化の方法が異なる。Fig.1-2 にそれぞれの樹脂の発泡の方法の流れを示す。基本のプロセスは同じであるが、発泡成形では、樹脂粘度が大きく孔構造の制御に影響を与える。すなわち、粘度が高い状態で発泡させれば、気泡の成長が抑制され、微細な気泡が得られる。熱可塑性樹脂の場合には、温度により粘度が調整できるため、発泡時に適した粘度にするには温度が操作変数となる。一方、熱硬化樹脂の場合には、一定の温度でも時間とともに硬化反応が進み粘度が変化するため、温度管理だけでは、発泡性（孔構造）を制御しきれない。発泡の時間に適した架橋状態に持っていくこと、すなわち、架橋反応の速度の把握が重要となる。また、気泡固定化の際も熱可塑性樹脂の場合には冷却すれば速やかに増粘し、孔構造が固定化されるのに対して、熱硬化性樹脂の場合には硬化反応で増粘するために、熱可塑性樹脂の冷却による固化の速度よりも、明らかに固化に時間を要し、その固化時間中に気泡の成長合一が促進するため、微細な発泡体を作成することが難しいものとなる。また、熱硬化性樹脂の場合、架橋という樹脂の高次構造の変化が起こるために、必ずしも粘度という物性だけで、孔構造の制御性を理解することはできない。

柔らかくても架橋度合いが高い場合には、塑性変形できず気泡を発生・成長させることができない場合がある。この現象を解析するのが本論文の目的でもある。

熱硬化性樹脂の発泡において所望の気泡（孔）構造を作製するには、硬化反応と発泡剤の分解反応を協奏的に進行させなければならない。硬化反応進行中は粘度が変化するため両反応速度をタイミングよく調整することは簡単ではない。多くの工業的製造方法においては経験や勘に頼っているのが現状である。技術の継承や材料変更を余儀なくされた場合への対応として、この硬化反応の進行度合いと発泡性の関係性を定量化することに大きな意義があると考えられる。それらの関係を明確化することで熱硬化性樹脂の発泡性を適切に予測することができるようになる。

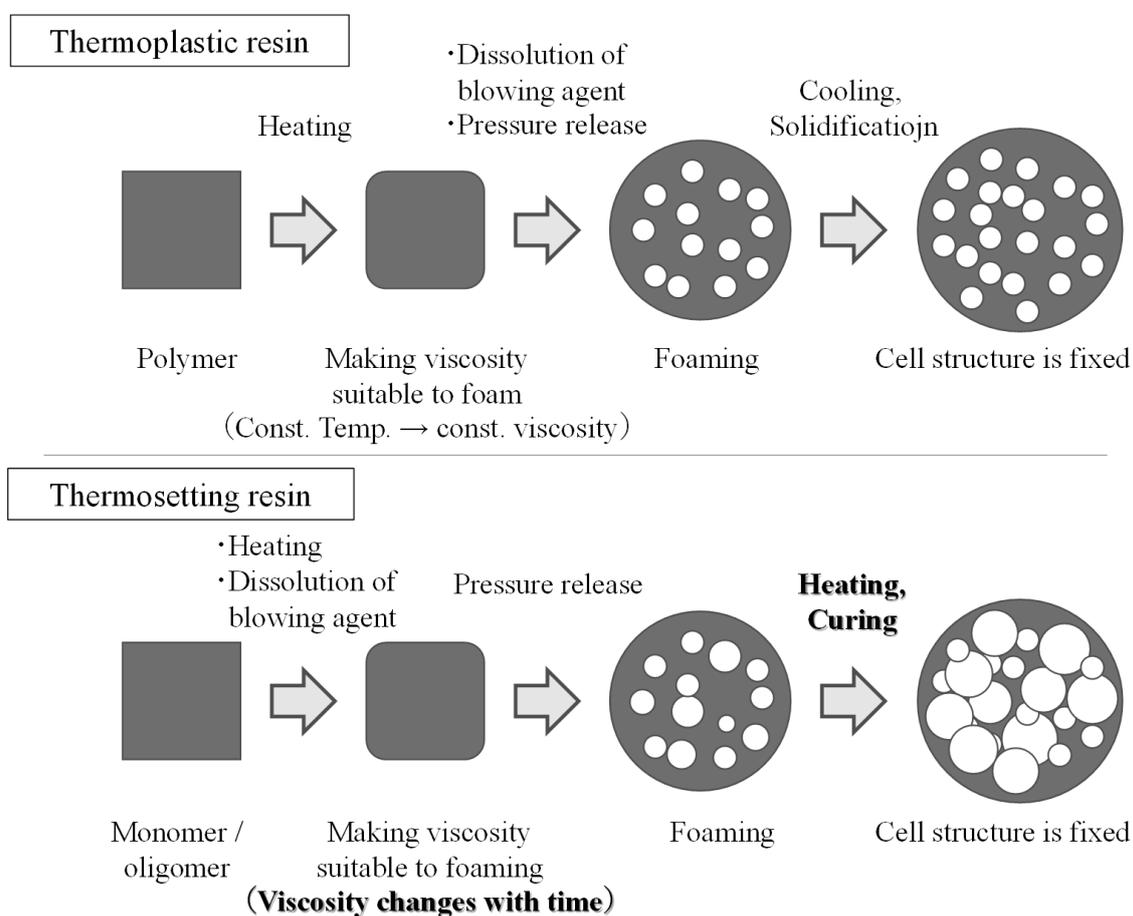


Fig.1-2 Foam methods of thermoplastic and thermoset resins.

30 年前より現在に至るまで、発泡成形の分野では、マイクロセルラーと呼ばれるマイクロオーダの微細孔径を有するプラスチック発泡体が研究開発の主体となっている。マイクロセルラープラスチックは、1980 年代にマサチューセッツ工科大学の Suh 教授らが提案したプラスチック発泡体であり、気泡径 $10\mu\text{m}$ 以下、数密度 10^9 個/ cm^3 以上の気泡を有する発

泡体で、成形品が元来有する欠陥ポイドよりも細かな気泡を有することで強度を低下させることなく軽量化できるというコンセプトのものであった^{4,5)}。検討が進み、気泡径を微細化することにより、機械的強度が改善することを確かめた研究^{6,7)}や、気泡の微細化により光反射性が増す⁸⁾などの新たな機能を見出して商品化したなどの報告がなされてきた。このマイクロセルラープラスチックは、窒素や二酸化炭素などの不活性ガスを高圧下で熱可塑性樹脂に溶解させ、その後圧力を大気圧に戻す、もしくはその後さらに加熱することで溶けきれなくなった不活性ガスを気泡として生成・成長させるという、Fig.1-2 の熱可塑性樹脂の発泡プロセスに従って作られる発泡体である。物理発泡に用いるガスとしては、近年環境負荷の低下のため、従来用いられてきたフロンや炭化水素系のガスに代わり二酸化炭素や窒素の利用が進んでいる。これらガスは、フロンに比べ同一圧力での樹脂への溶解度が低いため、溶解量を増加させるため圧力を上昇させ、結果的に超臨界状態と呼ばれる高圧の条件において発泡成形されることも多い。対象とされる樹脂はこのプロセスで発泡体の得られる熱可塑性樹脂が中心であった。

先に述べたように、熱硬化性樹脂の発泡の場合は、硬化反応と発泡現象の協奏的に進行させねばならず、気泡の微細化が難しいとされてきた。この熱硬化性樹脂の発泡のメカニズムを理解し、気泡生成・成長の制御が可能となれば、熱硬化性樹脂のマイクロセルラーの製造も可能となり、熱硬化性樹脂発泡体のさらなる性能向上、高機能化を図ることが期待できる。

1.2 既往の研究

熱硬化性樹脂、架橋処理を行った熱可塑性樹脂、ゴムなど化学架橋高分子材料の発泡についての研究は多く報告されている。この中で、エポキシについては、ポリウレタンやフェノールとの複合化⁹⁾や、ガラスや炭素繊維による発泡体の強化⁹⁻¹⁶⁾、などの研究開発結果が報告されているが、これらはベース樹脂と異素材の複合化により導電性や機会的特性など新たな機能を付与するための材料開発の研究であり、発泡体の気泡形成メカニズムについて深くは触れていない。また、新規発泡剤の検討^{17,18)}や気泡微細化のためのカーボンナノチューブなどの添加¹⁹⁻²¹⁾、各種操作条件の検討²²⁻²⁵⁾を行った研究もある。架橋特性と発泡性の関係に言及した研究としては多くはないが以下のようなものが挙げられる。

Abe らは直鎖状低密度ポリエチレン (LLDPE) のレオロジー特性と発泡性について検討を行った^{3,26-28)}。短鎖分岐密度の異なる二種の材料での実験から、架橋密度、あるいは結晶化温度の増加により発泡倍率が上昇することを示した。Takiguchi らはエポキシ樹脂をゲル化時間以上に予備硬化させた状態で発泡させることで良好な発泡体を得られることを見出した²⁹⁾。その理由として、架橋密度が上昇するに伴い溶融張力が上がることを上げ、実験で溶融張力を実測し、示している³⁰⁾。Zhai らは架橋ポリプロピレンを作製し物理発泡剤として二酸化炭素を用いた昇温プロセスにより発泡し、架橋構造の導入が気泡合一の抑制に有効であることを示している³¹⁾。また、Zheng はエチレンプロピレンジエンゴム (EPDM) 系に

ついて同様の傾向があることを示している³²⁾。これらの検討から架橋構造の形成が気泡形成に大きな影響を与えていることが示唆されるが、架橋構造やそれに伴い変化する流動・変形特性と発泡体の気泡構造の関係性は十分に明らかになっているとは言えない。

1.3 研究の目的と内容

本論文では、特に化学架橋高分子材料に特徴的なパラメータであるゲル分率や、架橋点間分子量が気泡核生成にどのような影響を与えるか、また、架橋点間分子量に伴い変化する材料の流動・変形特性が気泡の成長や合一に与える影響を明らかにすることを目的とした。

Fig.1-3 にゲル分率と架橋点間分子量の概念を示す。ゲル分率は硬化中の高分子における架橋部分の重量分率である。未硬化原料は溶解し、架橋物は溶解しない溶媒を用いて測定する。一般に硬化初期には粒子状の析出物を形成し、硬化が進むと架橋された連続相を形成する。架橋点間分子量は架橋が連続相を形成した以降の構造を定義する一つのパラメータとなり、架橋点間の分子量（距離）を示す概念である。しかし実際に、その分子量を直接測定することはできず、粘弾性測定や溶媒の膨潤特性から推算することになる。全ての架橋点間の分子量が均一であることはなく、分布を持つものと考えられているが、上記の推算から得られる値を平均的な意味の構造指標として扱う。また、架橋点間分子量は架橋密度と本質的には同じであるが、本論文では、架橋点間の距離と気泡核のサイズとの相関性を議論することもあり、架橋点間分子量を使用している。

本論文の前半では、一般的に用いられており硬化反応も比較的緩やかな熱硬化性樹脂であるエポキシ樹脂について、後半はモデル的な熱硬化性樹脂として架橋構造を導入したポリスチレンについて検討した。

本論文の各章での内容は以下のとおりである。

第2章 エポキシ樹脂の物理発泡成形における架橋点間分子量の影響

熱硬化性樹脂であるエポキシ樹脂を対象に炭酸ガスを発泡剤として用いた物理発泡成形を通して発泡を左右する因子について検討している。

第3章 エポキシ/ポリエーテルサルホンブレンドの相分離構造を利用した気泡構造制御手法について

エポキシ樹脂に熱可塑性樹脂のポリエーテルサルホン（PES）をブレンドし、相分離構造を利用して気泡の制御を制御する手法について検討している。

第4章 スチレン/ジビニルベンゼン共重合体をモデルに用いた架橋構造が気泡核生成に及ぼす影響

非晶樹脂で試薬の混合比で架橋点間分子量を任意に制御できるスチレン/ジビニルベンゼン（DVB）の系で、任意の温度で発泡できる超臨界二酸化炭素を用いて、架橋点間分子量が気泡生成に及ぼす影響について検討している。

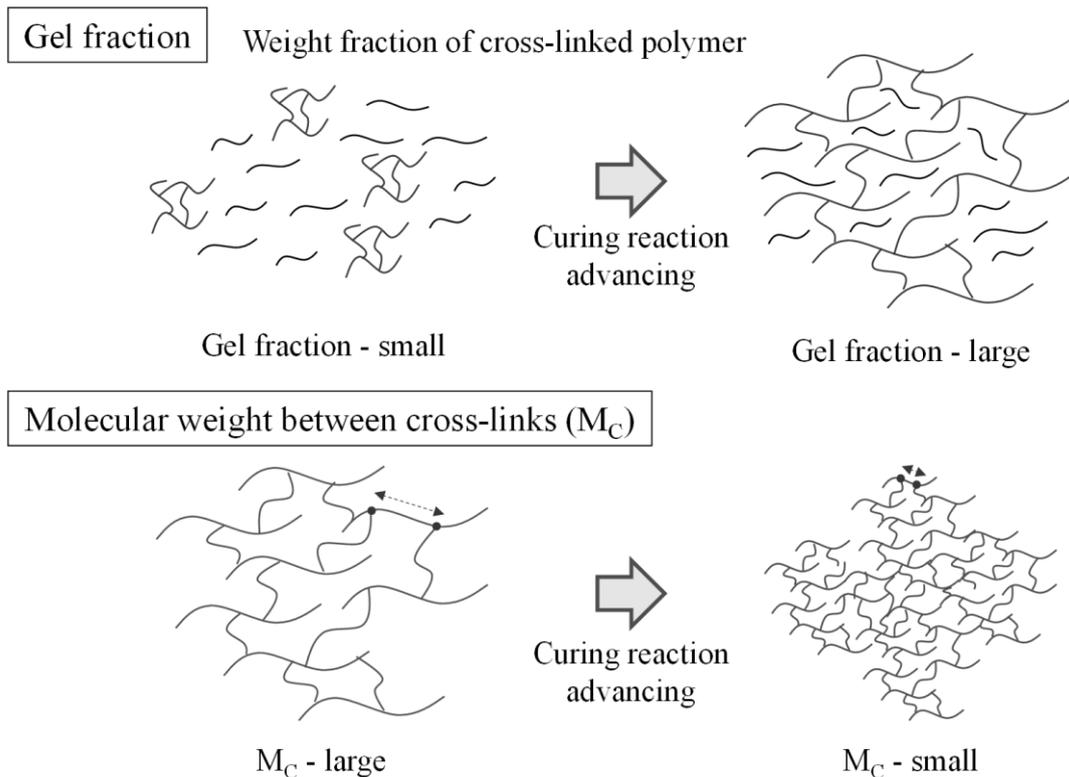


Fig.1-3 Definition of gel fraction and molecular weight between cross-links.

第5章 架橋剤種と架橋点間分子量が熔融伸長特性及び気泡成長に及ぼす影響について

同じくスチレンをベースモノマーにタイプの大きく異なる2種の架橋剤（DVB及び変性ポリロタキサン）を用いて、架橋剤の種類や添加量の違いが発泡体の気泡成長に及ぼす影響について検討している。

第6章 総括

各章での内容をまとめ、化学架橋高分子材料の発泡成形プロセスにおいて架橋構造が気泡生成と成長に与える影響についての結論を述べている。

参考文献

- 1) 辻賢司, 発泡プラスチックの技術と市場, シーエムシー出版 (2019).
- 2) N. Mills, Polymer Foams Handbook, Butterworth Heinemann, Oxford (2007).
- 3) S. Abe and M. Yamaguchi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **79**, 2146 (2001).
- 4) J. Colton and N. P. Suh, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 485 (1987).
- 5) V. Kumar and N. P. Suh, *Polym. Eng. Sci.*, **30**, 1323 (1990).
- 6) 宮田慎吾, 斎藤拓, 成形加工シンポジウム'07 要旨集, E206 (2007).
- 7) 岡本正巳, 工業材料, **57**, 57 (2009).

- 8) 株本昭, 小野聡, 伊藤正康, 吉田尚樹, 岡田光範, 古河電工時報, **106**, 37 (2000).
- 9) Y. Zhang and D. J. Hourston, *Appl. Polym. Sci.*, **69**, 271 (1998).
- 10) A. K. Bledzki, K. Kurek, and J. Gassan, *J. Mater. Sci.*, **33**, 3207 (1998).
- 11) M. V. Alonso, M. L. Auad, U. Sorathia, N. E. Marcovich, and S. R. Nutt, *J. Appl. Polym. Sci.*, **102**, 3266 (2006).
- 12) M. V. Alonso, M. L. Auad, and S. Nutt, *Compos. A*, **37**, 1952 (2006).
- 13) M. L. Auad, L. Zhao, H. Shen, S. R. Nutt, and U. Sorathia, *J. Appl. Polym. Sci.*, **104**, 1399 (2007).
- 14) B. Song, W. Chen, T. Yanagita, and D. Frew, *J. Compos. Struct.*, **67**, 279 (2005).
- 15) N. Gupta and R. Nagorny, *J. Appl. Polym. Sci.*, **102**, 1254 (2006).
- 16) K. A. Devi, B. John, C. P. R. Nair, and K.N. Ninan, *J. Appl. Polym. Sci.*, **105**, 3715 (2007).
- 17) P. M. Stefani, V. Cyras, A. Tejeira Barchi, and A. Vazquez, *J. Appl. Polym. Sci.*, **99**, 2957 (2006).
- 18) Q. Ren and S. Zhu, *ACS Macro Letters*, **4**, 693 (2015).
- 19) Q. Ren, H. Xu, Q. Yu, and S. Zhu, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **54**, 11056 (2015).
- 20) J. Li, G. Zhag, H. Zhang, X. Fan, L. Zhou, Z. Shang, and X. Shi, *Applied Surface Science*, **428**, 7 (2018).
- 21) X. Fan, G. Zhang, Q. Gao, J. Li, Z. Shang, H. Zhang, Yu. Zhang, X. Shi, and J. Qin, *Chem. Eng.*, **372**, 191 (2019).
- 22) X. Fan, G. Zhang, J. Li, Z. Shang, H. Zhang, Q. Gao, J. Qin, X. Shi, *Compos. A*, **121**, 64 (2019).
- 23) P. M. Stefani, A. T. Barchi, J. Sabugal, A. Vazquez, *J. Appl. Polym. Sci.*, **90**, 2992 (2003).
- 24) J. Lyu, T. Liu, Z. Xi, and L. Zhao, *J. Cellular Plast.*, **53**, 181 (2017).
- 25) Y. Chang, Y. Luo, C. Xu, and J. Zhao, *R. Soc. Open. Sci.*, **6**, 182119 (2019).
- 26) M. Yamaguchi and S. Abe, *J. Appl. Polym. Sci.*, **74**, 3153 (1999).
- 27) M. Yamaguchi and S. Abe, *J. Appl. Polym. Sci.*, **74**, 3160 (1999).
- 28) M. Yamaguchi and K. Suzuki, *J. Polym. Sci. B.*, **39**, 2159 (1999).
- 29) O. Takiguchi, D. Ishikawa, M. Sugimoto, T. Taniguchi, and K. Koyama, *J. Appl. Polym. Sci.*, **110**, 657 (2008).
- 30) O. Takiguchi, M. Sugimoto, T. Taniguchi, and K. Koyama, *J. Appl. Polym. Sci.*, **114**, 1018 (2009).
- 31) W. Zhai, H. Wang, J. Yu, J. Dong, and J. He, *Polym. Eng. Sci.*, **48**, 1312 (2008).
- 32) H. Zheng, G. Pan, P. Huang, D. Xu, and W. Zhai, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **59**, 1434 (2020)

第2章

エポキシ樹脂の物理発泡成形における 架橋点間分子量の影響

2.1 緒言

本章では広く用いられており硬化反応も比較的緩やかで解析がしやすい熱硬化性であるエポキシ樹脂を対象として、架橋特性が樹脂発泡性に与える影響を検討する。

エポキシ樹脂は、その絶縁性、耐熱性、耐衝撃性の高さから電子基板材料や注型材料、接着剤などとして利用されている¹⁻³⁾。その発泡体は鋼板補強用材料やFRPコア、高性能なガラス・シリコンウエハ研磨用パッド等として実用化されている他^{4,5)}、近年の通信容量の増大に対応する低誘電率基板としても期待されている。いずれの用途においても、発泡により気泡を含んだ材料では強度が低下する。従って、気泡を微細化することができれば発泡体の強度を改善することができ、機能向上や用途拡大が期待できる。その実現のためには熱硬化性樹脂の発泡メカニズムの理解と気泡径の制御方法の確立が求められる。

硬化性樹脂においては、熱可塑性樹脂と異なり硬化反応の進行に伴い粘度などの物性が時間の経過とともに連続的に変化するため、発泡時点での硬化状態と気泡（孔）構造との因果関係を結びつけることが難しい。非発泡のエポキシ樹脂については弾性率や靱性、緩和時間、ガラス転移温度など硬化進行に伴う架橋構造と各種物性との関係については多くの報告がある⁶⁻¹¹⁾。しかし、エポキシ樹脂の架橋構造とその発泡性、さらには発泡体の孔構造と機械的特性の関係については報告がほとんどない。

本章では、Fig.2-1 に示すよう予備硬化工程と、その後の発泡・後硬化工程とを分けることによって、発泡時点でのゲル分率、粘弾性、架橋点間分子量が、発泡により得られる孔構造にどのような影響を与えるのか、その因果関係を調べ、熱硬化性樹脂の発泡性を決定する

主要因子を見出すことを目的とした。

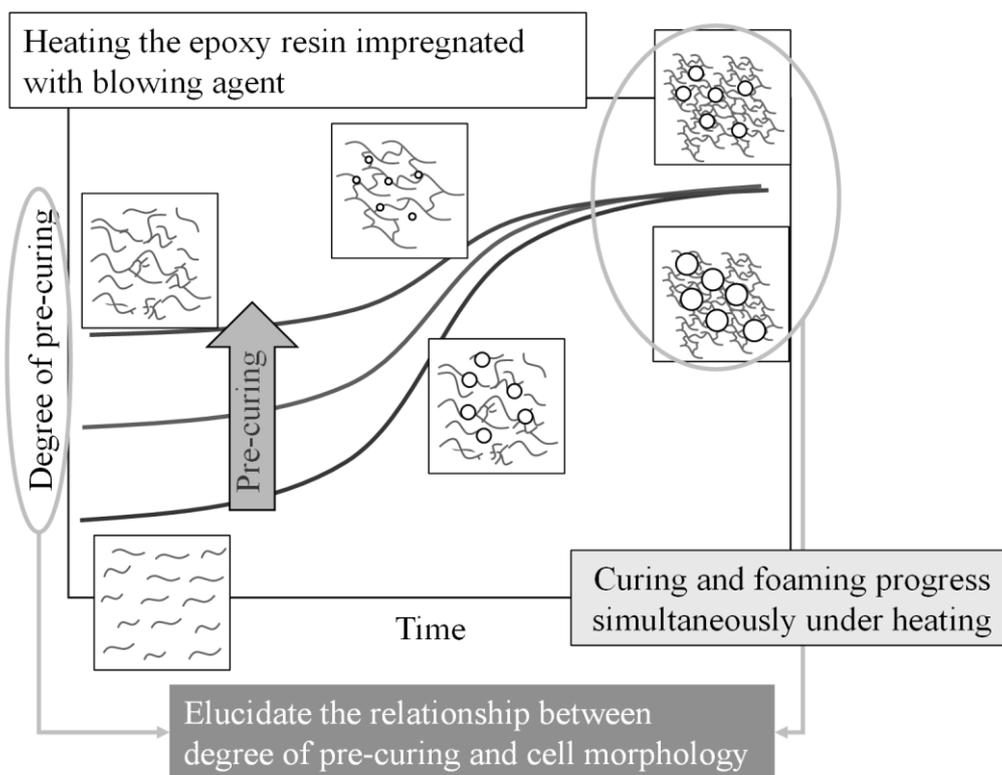


Fig.2-1 Objective of the research in this chapter.

2.2 実験方法

エポキシ樹脂は末端にエポキシ基を有する熱硬化性樹脂の総称であり、代表的なものに、ビスフェノール A 型、ビスフェノール F 型やノボラック型などの種類がある。いずれもベンゼン環や水酸基を有しており、共通の性質として剛直性、耐熱性、接着性、低誘電率を有する¹²⁾。数百～数万の分子量で市場に流通しており、常温常圧では粘稠な液体もしくは固体状となる。単独では実用強度を有しておらず、使用時には、室温あるいは加熱した状態のエポキシ樹脂を硬化剤と混合した上で、鋳型や電子部品に注入し熱を加えることで硬化させる。硬化剤には、エポキシ基を開環し重合させる性質を持つ化合物が用いられ、酸無水物やアミン、フェノール、イミダゾールなど多くの種類がある。多くの硬化剤は重合反応においてエポキシ樹脂の硬化体に組み込まれる。硬化剤の添加量は、基本的にはエポキシ基と硬化剤の官能基の量論比から決まる。そのためエポキシ樹脂の分子量を変えた場合、エポキシ樹脂と硬化剤の比率も変わる事となる。例外的にイミダゾールはエポキシ基に対して触媒的に作用して開環させるため硬化物には組み込まれない。

エポキシ樹脂の硬化反応機構として直鎖成長、分岐形成、網目化の段階を経るというモデルが提案されている¹²⁾。硬化反応のなかで、溶媒などに不溶の固形物が形成され、それがま

た架橋されゲルができる（ゲル化）。エポキシ樹脂の硬化機構の解析として Fig.2-2 に示したように、硬化反応機構の各段階で、適した方法がある。蒸気圧及びゲル浸透クロマトグラフィー（Gel Permeation Chromatography : GPC）による分子量測定は、ゲルが発生するまでの段階において解析可能な方法である。特に GPC 法は、分子量の分布も測定することができるので、詳細の反応機構を議論することができる。しかし、ゲル化後は、溶剤に不溶な成分が出てくるので、ゲル化していない部分の分子量を測定することはできるが、ゲル自体の分析ならびに全体の解析はできなくなる。逆に、ゲル分率や架橋密度（架橋点間分子量）はゲル化以降の段階において意味のある測定値を与える。例えば、粘弾性測定（レオロジー測定）は、硬化の全段階にわたってエポキシ樹脂の粘性と弾性の変化を測定し、高分子鎖の構造や絡み合いを把握することができる。また、滴定法、核磁気共鳴分析（Nuclear Magnetic Resonance: NMR）も硬化の全段階にわたって、高分子鎖の官能基の変化を追跡することができ、硬化過程での、高分子の化学的な変化を議論することができる。ただし、滴定法はゲル化後の段階においては、硬化物を粉末状にして行うことになる。このとき、試薬の粉末内部への拡散の所要時間もあって、ゲル化以降の測定には誤差が大きくなると言われている。

本検討においては適切な発泡を行う段階がゲル化前後であると考えられるため、ゲル分率、架橋点間分子量、動的粘弾性測定を硬化反応中での高分子の高次構造の評価指標として採用する。架橋密度と架橋点間分子量は互いに逆数の関係にあり、基本的には同義であるが、本検討では、主剤分子量をパラメータとして用いていることや、架橋点間の距離と気泡のサイズの相関性を議論しており、架橋点間分子量を評価指標として使用する。

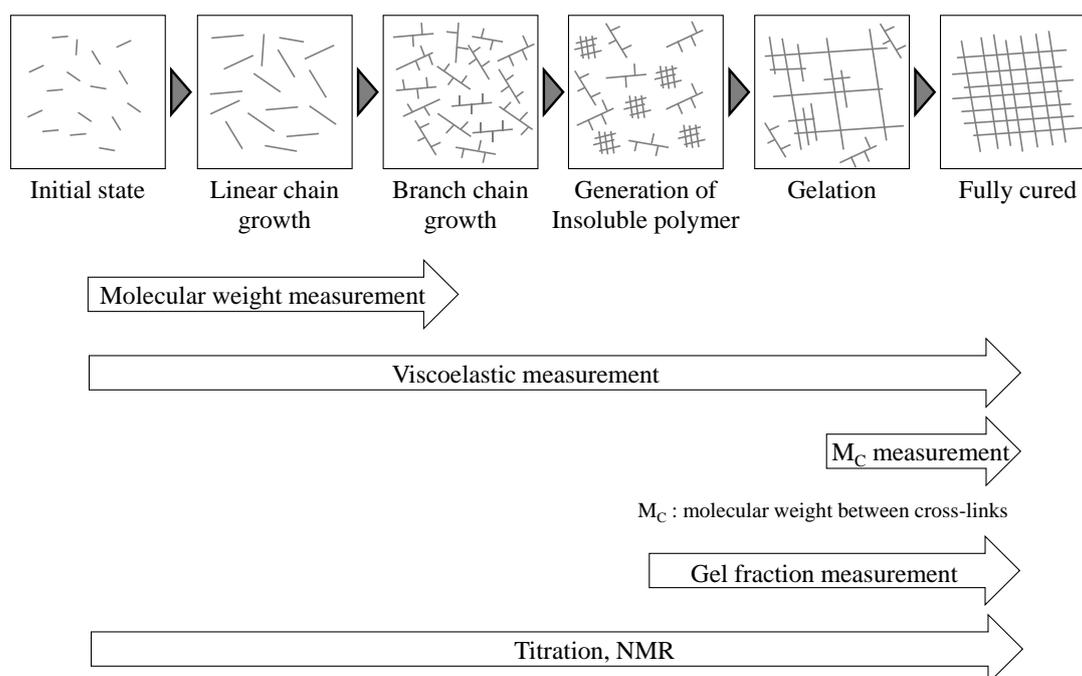
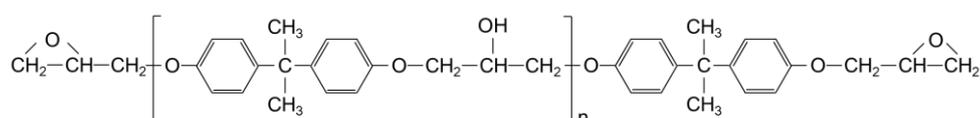


Fig.2-2 Epoxy resin curing process and its analysis methods.

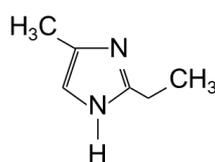
エポキシ樹脂を発泡させる場合、エポキシ樹脂と硬化剤の混合物にさらに発泡剤を混合し加熱する必要がある。発泡剤には、二酸化炭素 (CO₂)、窒素 (N₂) などの物理発泡剤、もしくは化学発泡剤が用いられる。加熱下で時間経過とともに硬化が進行し樹脂の粘度が増加するとともに、溶解ガスと樹脂の気液相分離 (物理発泡プロセス) あるいは化学発泡剤の熱分解 (化学発泡プロセス) により気体が樹脂中で発生し気泡を形成する。さらに時間経過すると、気泡は成長し樹脂はさらに増粘する。最終的に気泡が固定化されるまで硬化が進行し、最終的に発泡体を得られる。

2.2.1 実験材料

主剤には、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂を選び、分子量のみが異なる 3 種のグレード(三菱ケミカル (株) 製、jER828、jER834、jER1001)を用いた。硬化剤には、物理発泡剤として使用する CO₂ と反応せず硬化物に組み込まれないという観点から、触媒型硬化剤の中から 2-エチル-4-メチルイミダゾール (三菱ケミカル (株) 製、EMI24、融点 47~54°C) を選択した。材料の構造を Fig.2-3 に、数平均分子量などのエポキシ主剤の性質を Table 2-1 にそれぞれ示す。ここで n は分子内の繰り返し単位の数を表す。



Bisphenol A type epoxy oligomer



2-Ethyl-4-methylimidazole

Fig.2-3 Chemical structure of materials.

Table 2-1 Properties of three epoxy oligomers.

	jER828	jER834	jER1001
Molecular weight, Mn	370g/mol	470g/mol	900g/mol
average degree of polymerization, n	0.11	0.46	1.97
State of matter (at room temperature)	liquid	liquid/solid	solid

2.2.2 発泡実験

発泡実験は、バッチ式 2 段階物理発泡方式で実施した。この方式は、発泡工程としてオートクレーブを用い物理発泡剤を主剤に溶かし込む溶解・含浸工程、その後の、プレス機による昇温発泡の 2 工程で発泡体を得る手法である。発泡剤には CO₂ の物理的な状態変化（気化）を利用した。発泡実験手順を以下にまとめる（Fig.2-4 参照）。

- 1) 【未硬化体の作製】主剤中に硬化剤を加え、自転公転ミキサー（(株)シンキー製、AR-250）により混合及び脱泡した。jER1001 は室温で固体のため、130°Cで予熱を行った。配合及び混合条件を Table 2-2 にまとめる。表中の phr は「per hundred resin」の略称で樹脂 100 重量部に対する添加重量部を示す。
- 2) 【予備硬化体の作製】混合後、速やかにシリコンゴム型（長 25mm、幅 10mm、厚 0.5mm）に注型し、熱プレス機（(株)神藤金属工業所製、NF-50）により 70°Cもしくは 80°Cで予備硬化を行った（以下、予備硬化体と称す）。
- 3) 予備硬化体をシリコンゴム型から外し、バッチ式オートクレーブ（耐圧硝子工業（株）製）中で CO₂ 含浸を行った（35°C、5MPa、24h / 60h）。
- 4) 【発泡硬化体の作製】CO₂ を溶解した予備硬化体を 90°Cのオイルバスに 10s 間浸漬して発泡させ、その後オープン内で 35°Cから 3°C/min の昇温速度で加熱し、150°Cに予熱したオープン内で 4 時間保持し後硬化を行った（以下、発泡硬化体と称す）¹³⁾。
- 5) 発泡硬化体の断面を Au-Pd スパッタリングを行った上で、走査型電子顕微鏡（日本電子（株）製、JSM-5900LV）を用いて観察した。

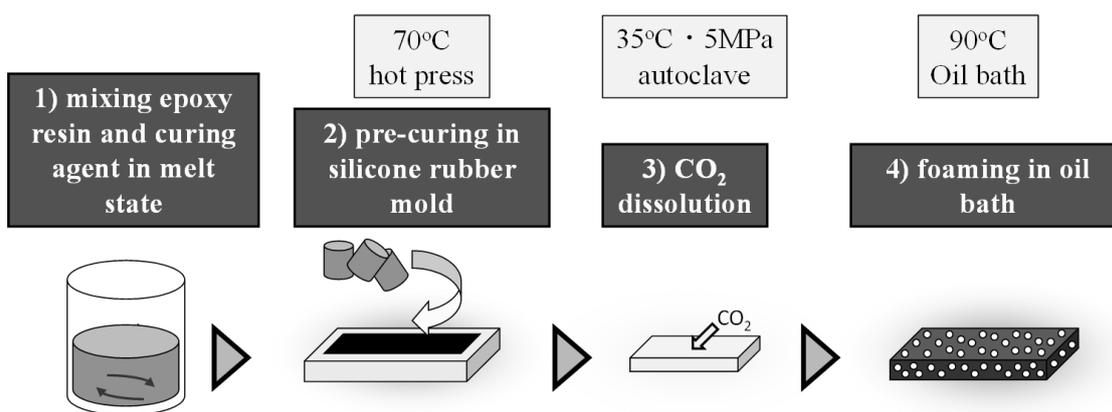


Fig.2-4 image of sample preparation process

Table 2-2 Conditions of epoxy oligomer and cure agent blending.

sample name	M370	M470	M900
epoxy oligmer	jER828	jER834	jER1001
content of 2-ethyl-4-methylimidazole	5phr	5phr	5phr
pre-heating temperature	room temp.	room temp.	130°C
mixing time	2 min	2 min	2 min
degassing time	2 min	2 min	2 min

2.2.3 CO₂ 溶解量測定

予備硬化体に溶解する CO₂ の量を CO₂ 含浸処理前後の重量変化から計算した。処理前の予備硬化体の重量 (W₁) を測定した、CO₂ 含浸処理を行い、オートクレーブから取り出した後の重量 (W₂) を測定した。オートクレーブから予備硬化体を取り出した直後から、CO₂ は予備硬化体から放散されるので、速やかに重量測定を行った。測定した重量を使って、予備硬化体に溶解する CO₂ の量は、(2-1)式により計算した。

$$(\text{CO}_2 \text{ 溶解量}) = \frac{W_2 - W_1}{W_1} \times 100[\text{wt}\%] \quad (2-1)$$

2.2.4 アセトン膨潤度測定およびゲル分率測定

予備硬化体の重量 (W₁) を測った後、23°Cで一週間アセトンに予備硬化体を浸漬した。アセトンで膨潤した不溶残渣を分離し、速やかに不溶残渣重量 (W₃) を測定した。その後、130°Cで不溶残渣中のアセトンを蒸発させ、不溶残渣の乾燥重量 (W₄) を測定した。各重量を使って下記の(2-2)式、(2-3)式により、アセトン膨潤度及びゲル分率を求めた¹⁴⁾。なお、CO₂ 含浸中においても反応が進む可能性があるため、発泡実験に用いたサンプルのゲル分率は CO₂ 含浸後のサンプルをアセトンに浸漬することで測定した。

$$(\text{アセトン膨潤度}) = \frac{W_3}{W_4} \times 100[\text{wt}\%] \quad (2-2)$$

$$(\text{ゲル分率}) = \frac{W_4}{W_1} \times 100[\text{wt}\%] \quad (2-3)$$

粘弾性とゲル分率を同時には測定できないため、以下に示す方法で粘弾性とゲル分率を関係付けた。動的粘弾性測定装置（Rheometric Scientific 製、ARES）でパラレルプレート型の治具（φ8mm）を用いて周波数 1Hz、70°Cの条件で、未硬化体の硬化進行に伴う複素弾性率の絶対値 $|G^*|$ の変化を観測した。所定の $|G^*|$ になった時点で測定を終了し、速やかに試料を急冷しゲル分率を測定した。これを測定終了時点の $|G^*|$ に対応するゲル分率と見なした。

2.2.5 エポキシ樹脂硬化体の架橋点間分子量測定

動的粘弾性測定装置（Rheometric Scientific 製、ARES）でパラレルプレート型(φ8mm)の治具を用いて、35°Cから 200°Cまで 10°C/min の速度で昇温し、周波数 1Hz、ひずみ 0.03%で測定を 2 サイクル行い（1 サイクル目は硬化を進行させるため）、2 サイクル目のデータを記録した。tanδが極大値をとる温度をガラス転移温度 T_g とし、200°Cにおける貯蔵弾性率 G' をゴム状平坦部における弾性率 G_N^0 とみなした。また以下のゴム弾性理論により導かれる(2-4)式を用いて、完全硬化したエポキシ樹脂の架橋点間分子量 M_c を計算した^{15,16)}。ここでゴムのせん断弾性率 G の値として G_N^0 を使用した。本式の導出を章末の補足 2-1 に示す。そして、測定終了後のサンプルについてゲル分率とアセトン膨潤度を測定した。

$$M_c \approx \frac{\rho \mathfrak{R}_g T}{G} \quad (2-4)$$

ρ : 樹脂密度

\mathfrak{R}_g : 気体定数

T : 温度

G : ゴムのせん断弾性率

ここで、 $\rho = 1.17\text{g/cm}^3$ 、 $T = 473.15\text{K}$ として計算を行った。

2.3 実験結果、考察

2.3.1 エポキシ樹脂の硬化特性

Fig.2-5 に、各サンプルの 70°Cでの予備硬化時間に対するゲル分率の変化を示す。各プロットは x 座標の値の時間だけ予備硬化させ、サンプルをプレス機から取り出して、重量測定後アセトンに浸漬して測定して求めたゲル分率を y 座標の値としてプロットしている。分子量が低い M370 (jER828) と M470 (jER834) は、分子量が高い M900 (jER1001) に比べて、ゲル分率の立ち上がり時間は遅いが、上昇速度は大きく、予備硬化時間約 60 min で、ゲル分率の値が逆転し、80min では 90wt%以上に到達している。

エポキシ樹脂の繰り返し単位内に含まれる二級水酸基の存在がエポキシ基の反応に触媒

的に作用していると言われている¹⁷⁾。この二級水酸基は1分子当たりの繰り返し単位の数 n が0の場合は分子内に存在せず、 $n = 1$ 以上の場合に含まれる。二級水酸基当量の値は jER828 (M370) で 0.3eq./kg、jER834 (M470) で 0.8eq./kg、jER1001 (M900) で 2.1eq./kg である。ここで eq./kg はエポキシ樹脂 1kg に含まれる官能基のモル数を表す。jER1001 (M900) の水酸基当量の値と jER834 (M470) の値の差が、jER834 (M470) の値と jER828 (M370) の値との差よりも大きいため、M900 の反応性挙動が顕著に他の2つのサンプルと異なっており、ゲル分率の立ち上がりが早くなっている。一方で M900 の反応の後半には、網目構造が形成され、その中を未反応エポキシ樹脂が拡散して反応していく必要があるが、分子量が高くエポキシ基密度の低い jER1001 においてはゲル分率の増加速度が失速したものと思われる。

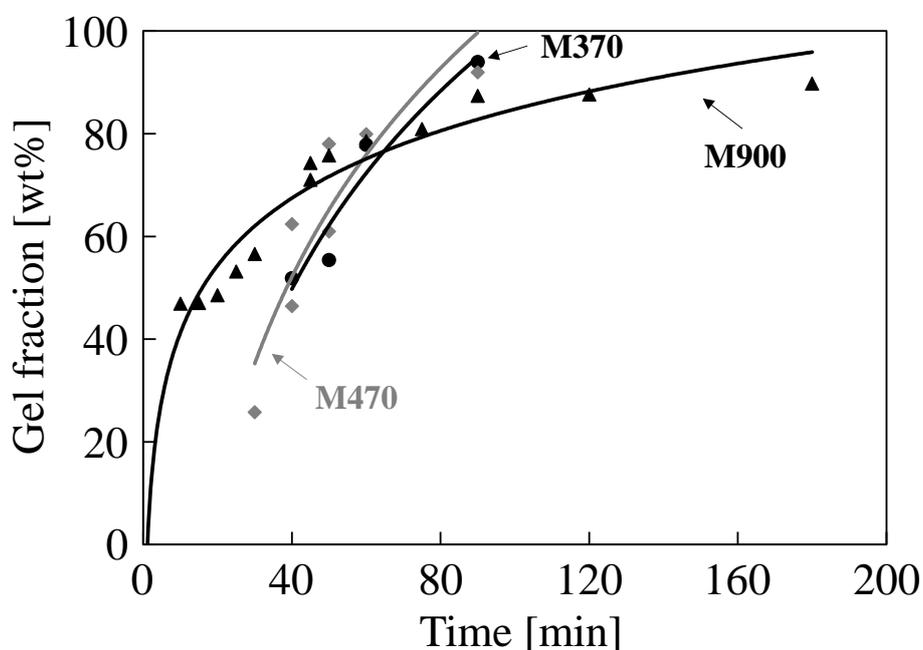


Fig.2-5 Relationship between pre-curing time and gel fraction for M370, M470, and M900 (Temperature 70 °C).

次に動的粘弾性測定の結果を Fig.2-6 に示す。動的粘弾性測定では、上下平行に配置されたディスク状平行プレート間に試料を挟み、一方のプレートを周方向に周期的に正弦波で振動させる。その際、試料がせん断変形し、それに対応して発生する応力と時間的な遅れから複素弾性率の絶対値 $|G^*|$ と位相差 δ を測定している。弾性成分を貯蔵弾性率 $G' = |G^*| \cos \delta$ 、粘性成分を損失弾性率 $G'' = |G^*| \sin \delta$ で表すと材料の粘弾性 G^* は複素数として $G^* = G' + iG''$ と表される。また、粘性と弾性の比 G''/G' で $\tan \delta$ を求めている。

本系では硬化反応の進行に伴い粘弾性液体からゲル化を経て粘弾性固体へと変化する。

ゲル化前には粘性が、ゲル化後には弾性がそれぞれ気泡成長の抑制に主体的に影響を及ぼす。それらの影響を統一して一つの指標で表すため、硬化進行による粘弾性の変化の指標を $|G^*|$ で表すこととする。また、本測定は周波数 1Hz で行っているが、測定周波数によっても G' と G'' の大小関係は変化しうる。特にゲル化後架橋構造が成長すると、 G' は低周波で平坦部を示し、高周波に比べて、 G' と G'' の差が大きくなる。本測定は 70°C という硬化後のエポキシ樹脂のガラス転移温度に対して低温で行っていることから、架橋構造が問題となるような段階ではガラス状態であり、平坦部の影響はない。また、発泡成形との対応においてしばしば 1Hz における粘弾性測定結果が参照されていることから^{18,19)}、妥当な測定条件であると考えられる。硬化進行に伴い $|G^*|$ の値が大きくなることが予想される。M370、M470、M900、3種のサンプルについて、70°Cにおける $|G^*|$ の時間変化を Fig.2-6 に示す。M370 は硬化初期では、柔らかすぎてノイズに対して有意性のある $|G^*|$ の値が測定できていない。40min を超えたあたりで有意な値を示すようになった。M470 も硬化初期は、M370 と同様にノイズの大きいデータであるが、約 30min で立ち上がり、有意な値を示すようになっていく。また、M900 は測定初期からノイズはなく 10^5 Pa から $|G^*|$ が増加した。ノイズ状のデータが得られている時間においても反応自体は進行していると思われるが、粘弾性で検知できるレベルになるまでに時間が必要となる。これら $|G^*|$ の立ち上がりの挙動は若干 M470 の立ち上がりの方が早いものの、ゲル分率の上昇挙動と同傾向である。

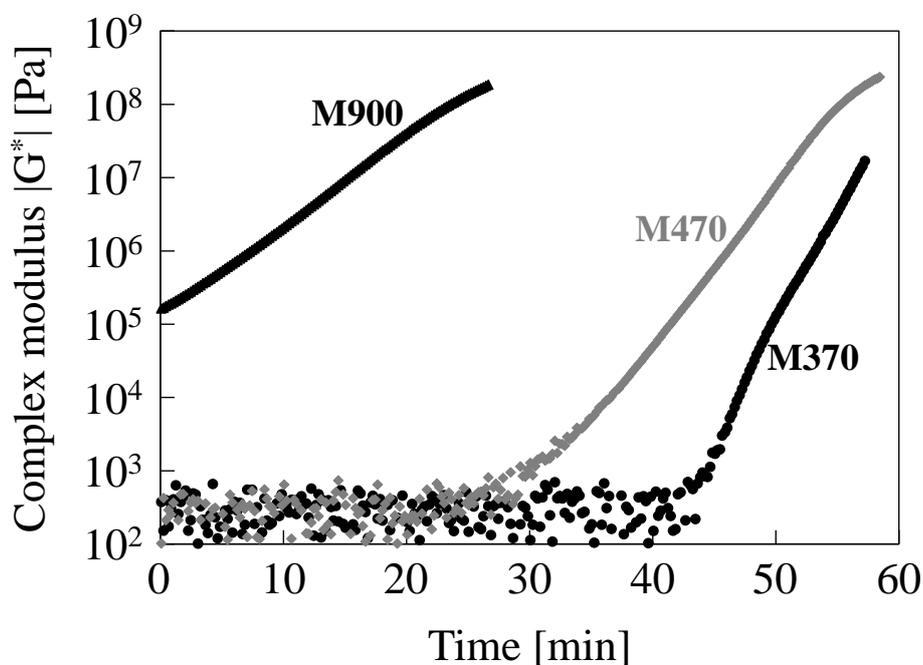


Fig.2-6 Time dependence of complex modulus $|G^*|$ for M370, M470, and M900 (Temperature 70 °C).

また、Fig.2-7に、ゲル分率の異なるサンプルの複素弾性率 $|G^*|$ の値を示す。弾性率の測定は70°Cで行った。測定は、前述した動的粘弾性測定と同様に実施した。すなわち、決められた時刻において弾性率の測定を止め、サンプルをプレートごと装置から取り外し、重量測定後、アセトンに浸漬して前後の重量からそれぞれプレートの重量を差し引いて、ゲル分率を求めた。各プロットはy座標の値が動的粘弾性を中止した時点の $|G^*|$ の値で、x座標の値が求めたゲル分率を示している。硬さと架橋を形成しているゲル分率とを関係づけている。いずれのサンプルでも、ゲル分率が上昇すると $|G^*|$ は増加している。M900においてはゲル分率60wt%以上でゲル分率の増加に伴う $|G^*|$ の増加度が低下している。また、主剤の分子量が大きい程、同一ゲル分率における $|G^*|$ が大きくなった。一般に、エポキシ樹脂の主剤分子量が大きくなると、それだけ分子鎖は長くなる。エポキシ基は両末端にのみ存在するので、主剤分子量が大きいほど硬化物の網目は粗くなり、弾性率は高くなると予想される。しかし実験データは逆の傾向を示しており、主剤分子量の大きいM900の方がM370よりも同じゲル分率における $|G^*|$ が高い値になっている。これは、硬化途中においては、未架橋の樹脂が可塑剤のように架橋部を膨潤させている現象が起こっていると考えられる。すなわち、主剤分子量が高いほど、未架橋樹脂の分子量も高いと予想されるので、架橋部を可塑化させる程度が小さいため高い $|G^*|$ の値になっていると考えられる。

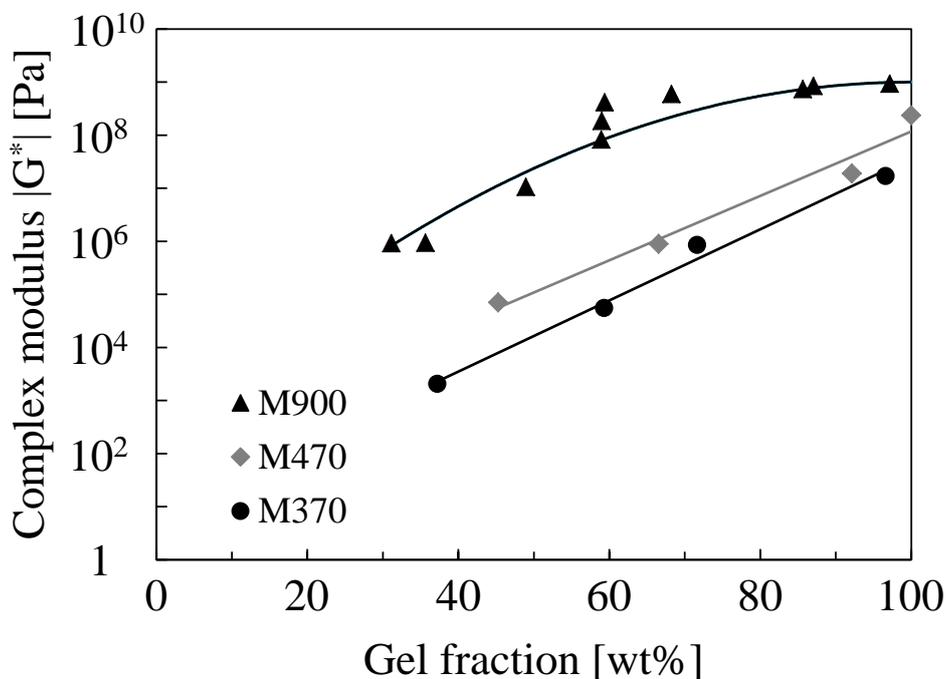


Fig.2-7 Relationship between the gel fraction and $|G^*|$ for M370, M470, and M900 (Frequency 1 Hz, Temperature 70°C, Geometry 8 mmφ parallel plate).

2.3.2 エポキシ樹脂に対する CO₂ 溶解量

Fig.2-8 に M370、M470、M900 についてのゲル分率に対する CO₂ 溶解量を示す。含浸時間は、予備実験結果を踏まえて、実験的に求めた飽和溶解に達する時間以上の時間に設定し、M370、M470 については 24h、M900 は 60h とした。主剤の分子量の低い M828 及び M834 ではゲル分率が低い場合は 7wt%の溶解量であり、M900 では 5wt%程度の溶解量であった。

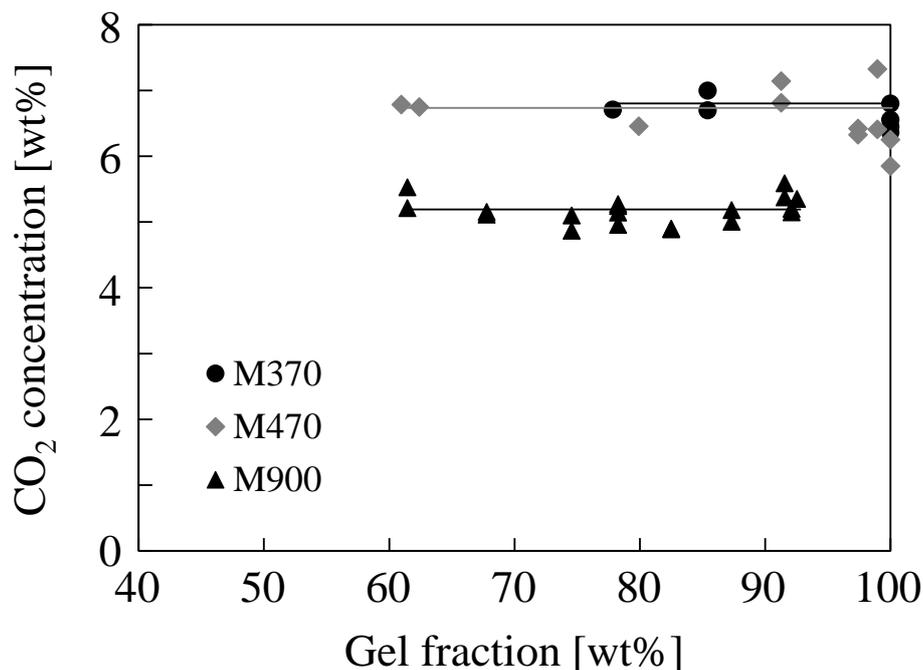


Fig. 2-8 Relationship between the gel fraction and the CO₂ concentration of M370, M470, and M900 (Sorption at 5 MPa CO₂, Temperature 35°C).

主剤分子量と CO₂ 溶解量の関係について、溶解度パラメータによる考察を加えておこう。溶解度パラメータ δ_{SP} は凝集エネルギー密度を表す物性値であり、(2-5)式で定義され物質の分子間力を表す尺度となる²⁰⁾。

$$\delta_{SP} = \left(\frac{\Delta E}{V} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2-5)$$

ΔE : 凝集エネルギー (蒸発エネルギー)

V : モル分子容

溶解度パラメータが近い物質は、混ざりやすい性質を持っており、高分子の溶媒への溶解

性の予測などに利用されている。溶解度パラメータを求める方法は、蒸発潜熱などの物性値から計算する方法と、分子構造から推定する方法がある。ここでは、分子構造から推定する方法の一つで比較的簡便な方法である Fedors 法を利用してエポキシ樹脂の溶解度パラメータを計算した。

Fedors は凝集エネルギー密度とモル分子容の両方が官能基の種類及び数に依存していると考え、(2-6)式と各官能基の定数を提案している²¹⁾。関連する官能基の凝集エネルギー密度とモル分子容を Table 2-3 に示す。

$$\delta_{SP} = \left(\frac{\sum e_i}{\sum v_i} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2-6)$$

e_i : 官能基 i の凝集エネルギー (蒸発エネルギー)

v_i : 官能基 i のモル分子容

Table 2-3 Additive atomic or group contribution for the energy of vaporization e_i and molar volume v_i .

Group	Moler energy of vaporization	Moler volume
	[cal/mol] e_i	[cm ³ /mol] v_i
CH ₂	1180	16.1
CH	820	-1
CH ₃	1125	33.5
C	350	-19.2
Phenylene	7630	52.4
O	800	3.8
OH	7120	10
Ring closure 3 or 4 atoms	750	18
Ring closure 5 or more atoms	250	16

本実験で用いたエポキシ樹脂は、Fig.2-3 に示した化学構造のものである。例えば、繰返し単位 n が 2 の場合、1 分子内に CH₂ は 8 個、CH は 4 個、CH₃ は 6 個、C は 3 個、フェニレンは 6 個、O は 8 個、OH は 2 個あり、3 員環構造は 2 個、5 員環以上 (6 員環) の構造は 6 個ある。溶解度パラメータは Table 2-4 に示すように計算した。ここで、モル分子容は主鎖骨格に応じて補正を行っている。この補正はガラス転移温度が 25°C 以上の高分子に適

用され、繰り返し単位 $n < 3$ の場合、 $4n$ を、 $n \geq 3$ の場合 $2n$ をモル容積に加算するものである。 $n=2$ の場合、8 となる。結果、 $n=2$ の場合溶解度パラメータは $10.79 (\text{cal}/\text{cm}^3)^{0.5}$ となった。 n の値に応じて補正し求めた、溶解度パラメータの値を Fig.2-9 に示す。 n の増加に伴い溶解度パラメータは増加したが傾きは徐々に小さくなった。これは末端基には凝集エネルギーの大きな水酸基が含まれていないことが影響している。 n が小さい場合、末端基の影響が大きい、 n が大きくなるに伴い、その影響が小さくなるためである。図中には CO_2 の溶解度パラメータを示している^{22,23)}。 CO_2 の溶解度パラメータはエポキシ樹脂よりも低い。分子量が大きくなるに伴い、エポキシ樹脂と CO_2 の溶解度パラメータ差が大きくなるため、高分子量の樹脂への CO_2 の溶解量が低くなったと考えられる。また、M370 と M470 への CO_2 の溶解量の差が、M470 と M900 の CO_2 溶解度差よりも小さいのは、M370 と M470 の溶解度パラメータの差が M470 と M900 の差よりも小さいためだと思われる。発泡実験においてはゲル分率の違いによる CO_2 溶解量の差は無視できる。主剤の違いに関して M900 は若干 CO_2 溶解量が低いことを考慮する必要がある。

Table 2-4 Calculation method of solubility parameter, δ_{SP} , of bisphenol A type epoxy resin (degree of polymerization $n = 2$)

Group	Moler energy of vaporization [cal/mol]	n	Subtotal	Moler volume [cm ³ /mol]	n	Subtotal
	e_i			v_i		
CH ₂	1180	8	9440	16.1	8	128.8
CH	820	4	3280	-1	4	-4
CH ₃	1125	6	6750	33.5	6	201
C	350	3	1050	-19.2	3	-57.6
Phenylene	7630	6	45780	52.4	6	314.4
O	800	8	6400	3.8	8	30.4
OH	7120	2	14240	10	2	20
Ring closure 3 or 4 atoms	750	2	1500	18	2	36
Ring closure 5 or more atoms	250	6	1500	16	6	96
correction factor of chain length						8
	$\Sigma e_i (= \Delta E)$		89940	$\Sigma v_i (= V)$		773
				$\delta_{SP} (= (\Delta E/V)^{0.5})$		10.79

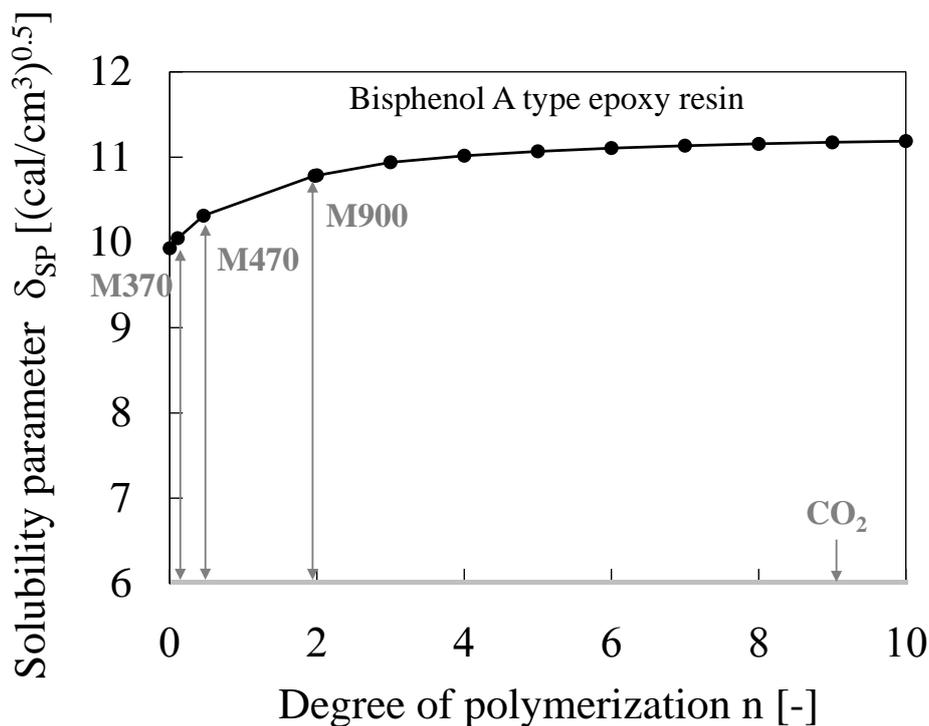


Fig.2-9 Solubility parameter of epoxy resin.

2.3.3 エポキシ樹脂の発泡体断面構造とゲル分率の関係について

発泡体の断面 SEM 写真の一例を Fig.2-10 に示す。発泡実験で得られたサンプルの気泡（孔）構造は、①粗大気泡(気泡径 50 μ m 以上)、②微細気泡(気泡径 50 μ m 未満)、③星形、④亀裂、⑤未発泡の 5 種に分類できる。

発泡サンプルの構造とゲル分率、 $|G^*|$ との関係を Fig.2-11 に示す。点線は Fig.2-4 で示した M370、M470、M900 のゲル分率と $|G^*|$ の近似曲線である。各プロットは x 座標の値のゲル分率を有するサンプルが y 座標の値の $|G^*|$ を示し、予備硬化体を発泡させた場合にどのような孔構造が得られるかを示す。例えば M900 をゲル分率 61.5wt%に予備硬化させたサンプルは 70 $^{\circ}$ Cでは $|G^*| \div 10^8$ Pa 程度の値を示し、発泡させると粗大気泡構造となることを示している。いずれのサンプルでもゲル分率が高くなると①→②→③→④→⑤とより発泡しない方向に移っていく傾向は一致している。しかし、例えばゲル分率約 80wt%において M900 では微細気泡が得られるのに対して、M370 では未発泡の構造が得られることからサンプル間の気泡（孔）構造をゲル分率だけで整理することは難しいことが分かる。また、 $|G^*|$ が 10^8 Pa において、M900 では粗大気泡構造が得られるのに対して、M470 や M370 では未発泡の構造が得られることから、粘弾性だけで整理することも難しいと言える。

各サンプルのゲル分率と発泡体の密度の関係を Fig.2-12 に示す。亀裂か未発泡構造のみである M370 はいずれも未発泡体と同等の密度であるが、M470、M370 についてはゲル分率の上昇とともに発泡体の密度が上昇した。すなわち、発泡しづらくなっている。また、孔構造が

得られた M900 についてはゲル分率と気泡径、気泡数密度の関係を Fig.2-13 に示す。傾向としてはゲル分率の上昇に伴い、気泡径は小さくなり、気泡数密度は増加している。

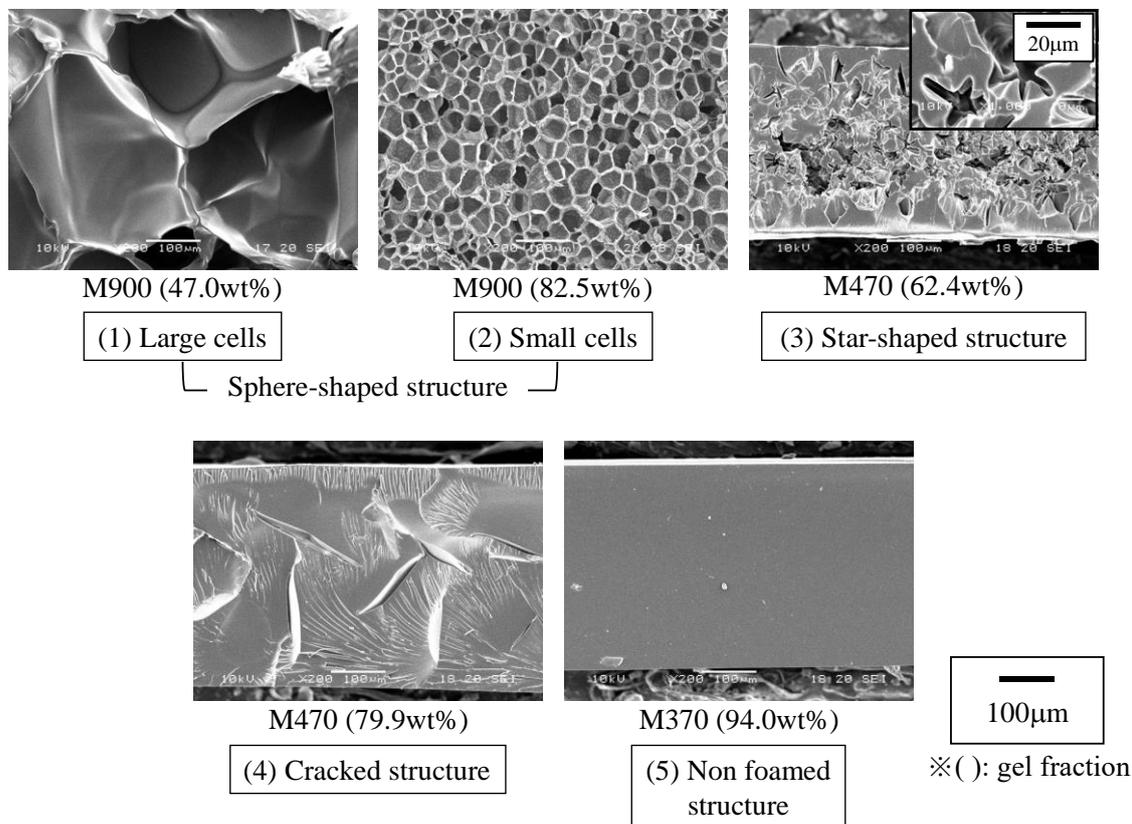


Fig.2-10 SEM micrographs of cell morphologies of foamed and cured epoxy resins.

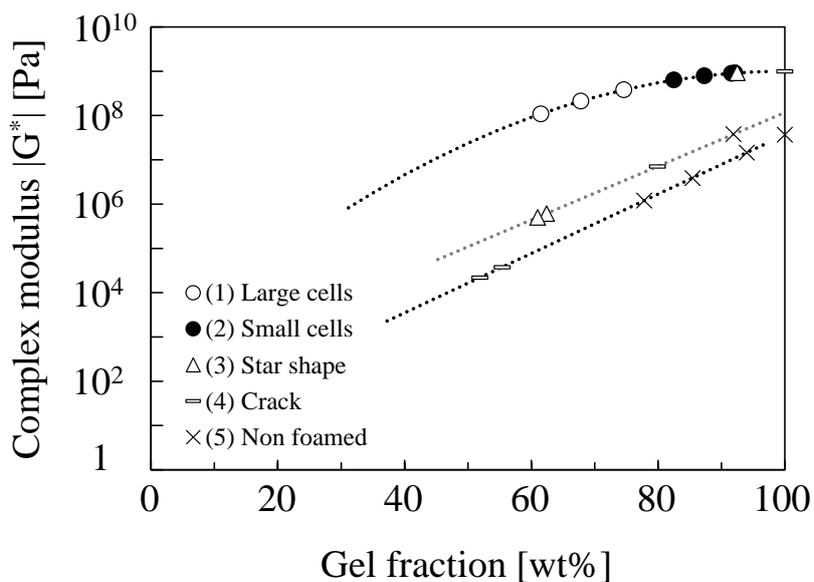


Fig.2-11 Cell morphologies obtained with different gel fraction and complex modulus $|G^*|$.

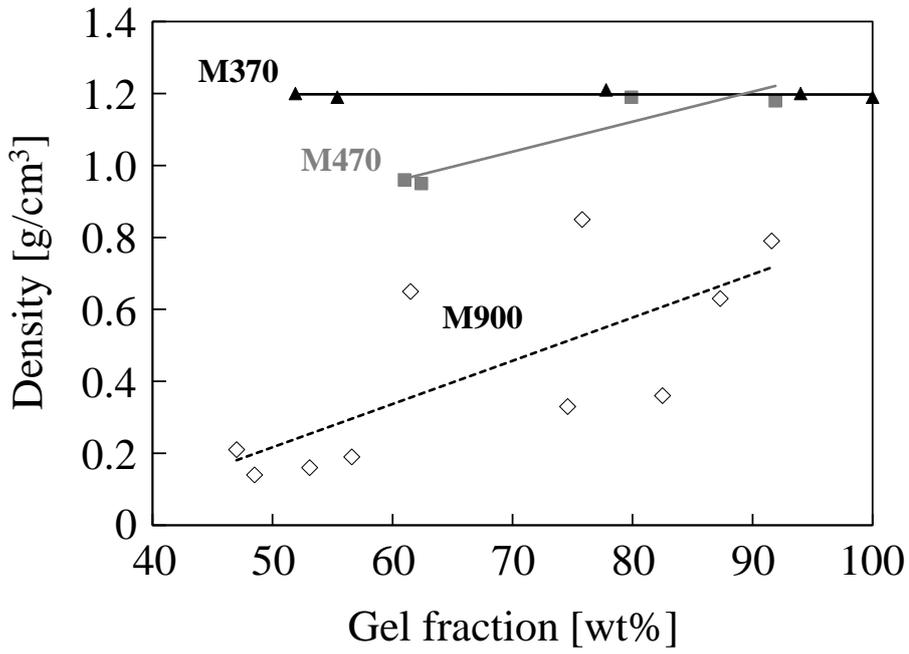


Fig.2-12 Relationship between gel fraction and density of foams for M370, M470, M900.

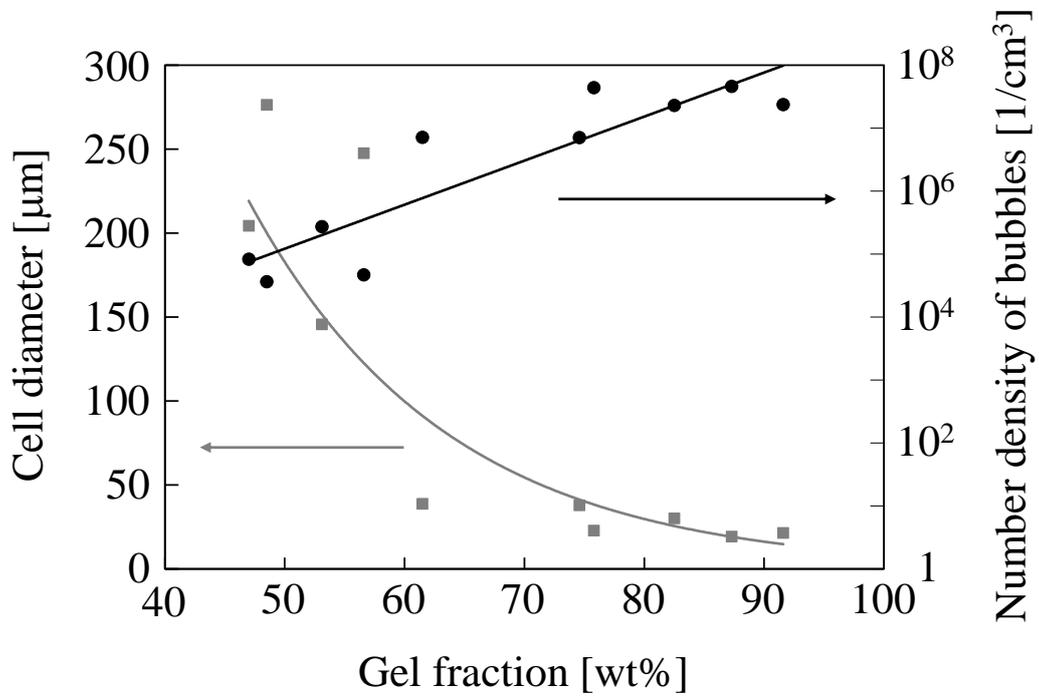


Fig.2-13 Relationship among cell diameter, cell density and gel fraction for M370, M470, M900.

2.3.4 エポキシ樹脂硬化体の架橋点間分子量について

Fig.2-14 に主剤分子量が異なるエポキシ樹脂硬化体の動的粘弾性の温度依存性測定結果を示す。また Table2-5 に、ゲル分率が約 100wt%でのゴム状平坦部における弾性率 G_N^0 （ここでは 200°C における G' とする。）、その値から計算した架橋点間分子量 M_C 、ゲル分率、アセトン膨潤度を示す。主剤の分子量が小さい程、架橋点間分子量及びアセトン膨潤度は減少した。

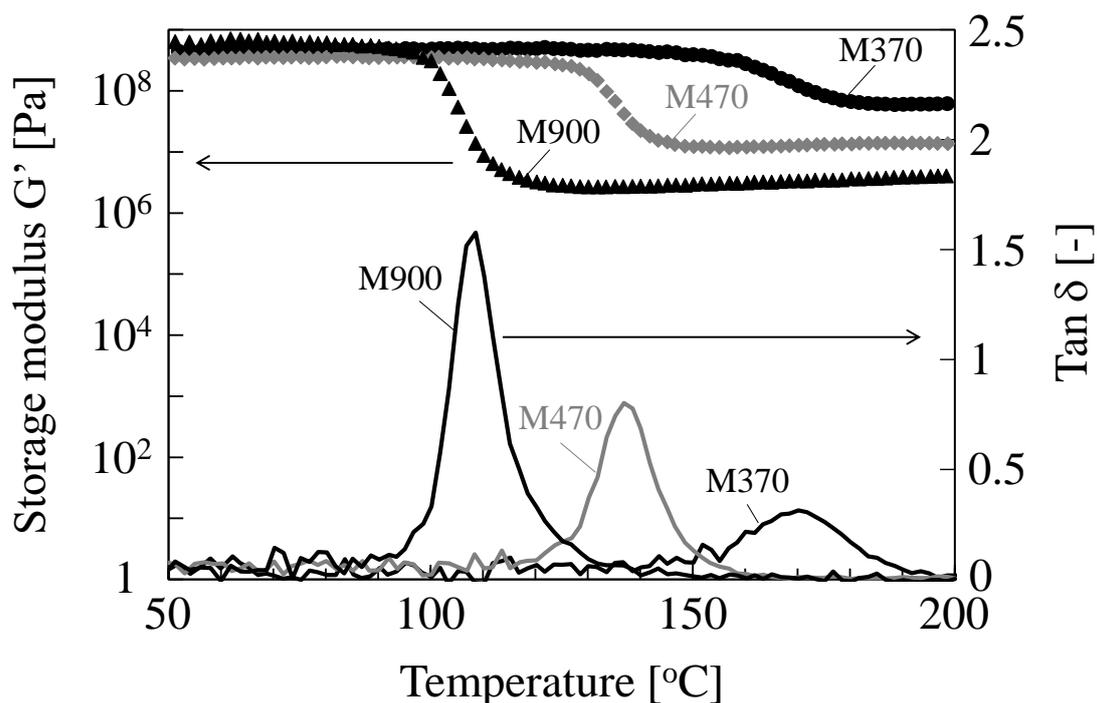


Fig.2-14 Change in G' and $\tan\delta$ for a temperature ramp viscoelastic measurement (Frequency, 1 Hz; heating rate, 10°C/min; geometry, 8 mm ϕ parallel plate).

Table 2-5 Measured and calculated properties of cured epoxy resins.

Sample	G_N^0 (G' at 200°C) [Pa]	M_C [g/mol]	Gel fraction [wt%]	Weight uptake of acetone [wt%]
M370	6.2×10^7	75	99.3	102.3
M470	1.4×10^7	332	100	110.5
M900	4.1×10^6	1131	97.1	124.4

十分に熱を加えて樹脂を硬化させた場合は、初期分子量の高いグレードの方がガラス転移温度は低く、ゴム状領域での弾性率は低くなっている。これは、高い分子量のエポキシ樹

脂の場合、分子鎖が長いことが関連する。すなわち、エポキシ基は両末端にのみ存在するので、主剤分子量が高いほど架橋で形成されるネットワークの網目は粗くなり、弾性率も低くなる。

2.3.5 架橋点間分子量と気泡構造の関係について

上記 2.3.4 の架橋点間分子量測定方法には加熱を伴い、本実験に使用した材料では硬化反応が進行するため、硬化途中の状態での架橋点間分子量を測定することが出来ない。また、一定温度下での周波数応答で得られるプラトー領域から G_N^0 を読み取ることができるが、一定温度下で保ったとしても、硬化反応が進むため、硬化過程での架橋点間分子量を正確に測定できている保証がない。そこで硬化途中の状態でも架橋点間分子量が測定できるアセトン膨潤度から架橋点間分子量を推算する方法を採用した。ただ、推算式中に未知パラメータ（相互作用パラメータ： χ ）が存在するため、このパラメータをゲル分率依存性が無いものとみなし、2.3.4 で測定したエポキシ樹脂硬化体の架橋点間分子量とアセトン膨潤度の関係を用いて計算した上で、硬化途中の状態での架橋点間分子量を推算した。

Fig.2-15 にゲル分率に対するアセトン膨潤度を示す。主剤分子量が大きいほど同一ゲル分率に対するアセトン膨潤度の値が大きく、ゲル分率に対する変化量が大きいたことが分かる。

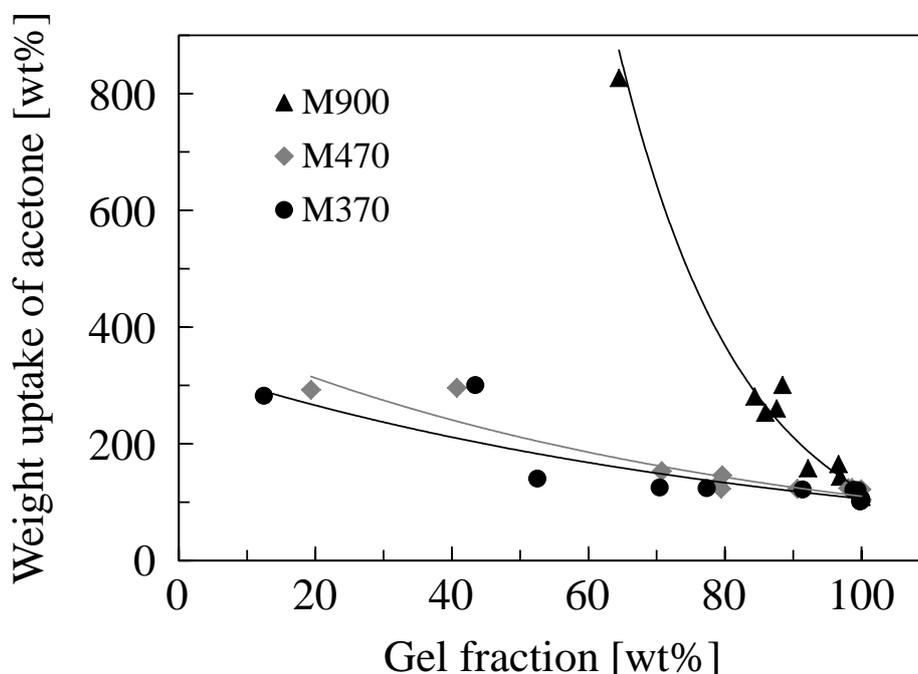


Fig.2-15 Relationship between the gel fraction and the weight uptake of acetone of M370, M470, and M900.

次に、測定したアセトン膨潤度及び Flory-Rehner の式^{12,24)}から導いた(2-7)式を用いて架橋点間分子量を計算した。本式の導出を章末の補足 2-2 に示す。

$$M_c \approx \frac{\rho V_0 \left(v_2^{\frac{1}{3}} - \frac{v_2}{2} \right)}{v_2^2 \left(\frac{1}{2} - \chi \right)} \quad (2-7)$$

V_0 : アセトンのモル体積

v_2 : 膨潤試料中のゲルの体積分率

χ : ゲル-アセトンの相互作用パラメータ

また、 v_2 はアセトン膨潤度により以下の(2-8)式で求まる。

$$v_2 = \frac{\rho_0}{\rho_0 + \rho \left(\frac{W_3}{W_4} - 1 \right)} \quad (2-8)$$

ρ_0 : アセトンの密度

ここで V_0 は $74.0\text{cm}^3/\text{mol}$ 、 ρ_0 は $0.78\text{g}/\text{cm}^3$ とした。また、(2-7)式中の相互作用パラメータ χ は 2.3.4 でエポキシ樹脂硬化体に対して求めた架橋点間分子量とアセトン膨潤度から計算している。例えば、M370 の硬化体では、Table 2-4 より粘弾性測定から推算した M_c は $75\text{g}/\text{mol}$ であり、アセトン膨潤度 ($W_3/W_4 \times 100$) は 102.3%である。これらの値を(2-7)式及び (2-8)式に代入し連立することで $\chi = -0.13$ と求まる。他のサンプルについても同様に計算し、M470 では 0.32、M900 では 0.42 となった。各サンプルに対して計算した架橋点間分子量とゲル分率の関係を Fig.2-16 に片対数グラフでデータをプロットする。ゲル分率の増加に対して架橋点間分子量が直線的に減少した。すなわち、架橋点間分子量はゲル分率に対して指数関数的に変化していることが分かる。また、主剤の分子量の増加に対して架橋点間分子量が増加している。さらに、架橋点間分子量と先の発泡体の気泡構造の関係を Fig.2-17 に示す。このグラフは、あるサンプルの発泡前のゲル分率と M_c の関係と発泡させた場合の気泡構造をプロットのマーカーの違いで表している。ゲル分率は実測値で、 M_c は Fig.2-16 の近似直線を用いて計算している。例えば、ゲル分率 82.5wt% の M900 は M_c が $1.0 \times 10^4 \text{Pa}$ であり、発泡させると微細気泡構造が得られることを示している。図中に点線で区切ったように、架橋点間分子量が、100~数百では未発泡、数百~1000 では亀裂、1000~数千では星形、数千以上で球状気泡(粗大気泡、微細気泡)の構造を持つ発泡体を得られていることがわかる。すなわち、孔構造はゲルの架橋点間分子量に大きく依存することが示唆される。

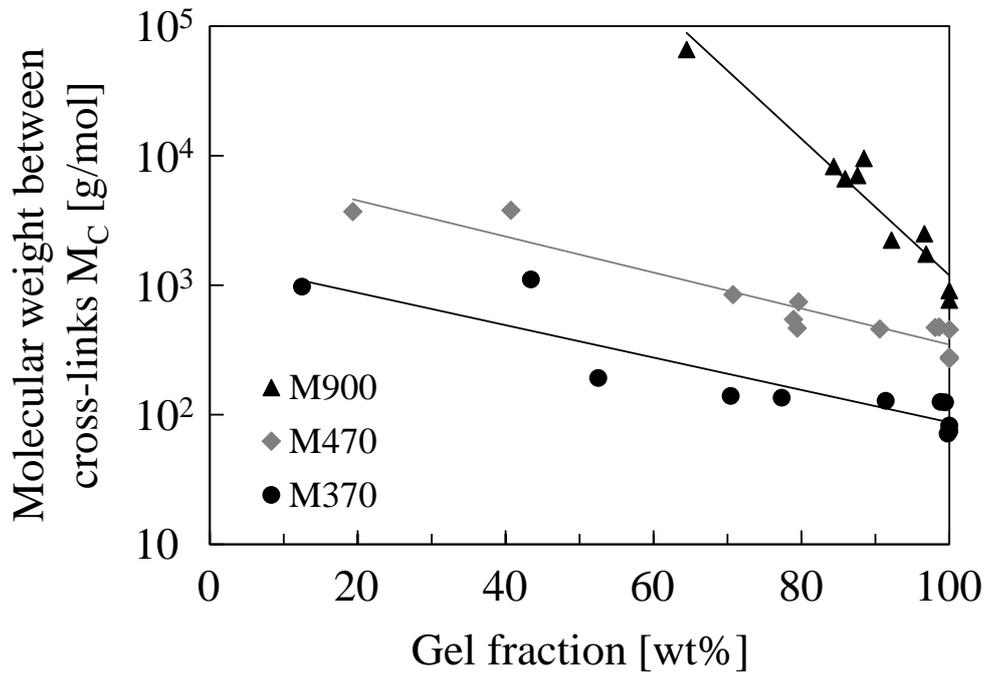


Fig.2-16 Relationship between the gel fraction and M_c for M370, M470, and M900.

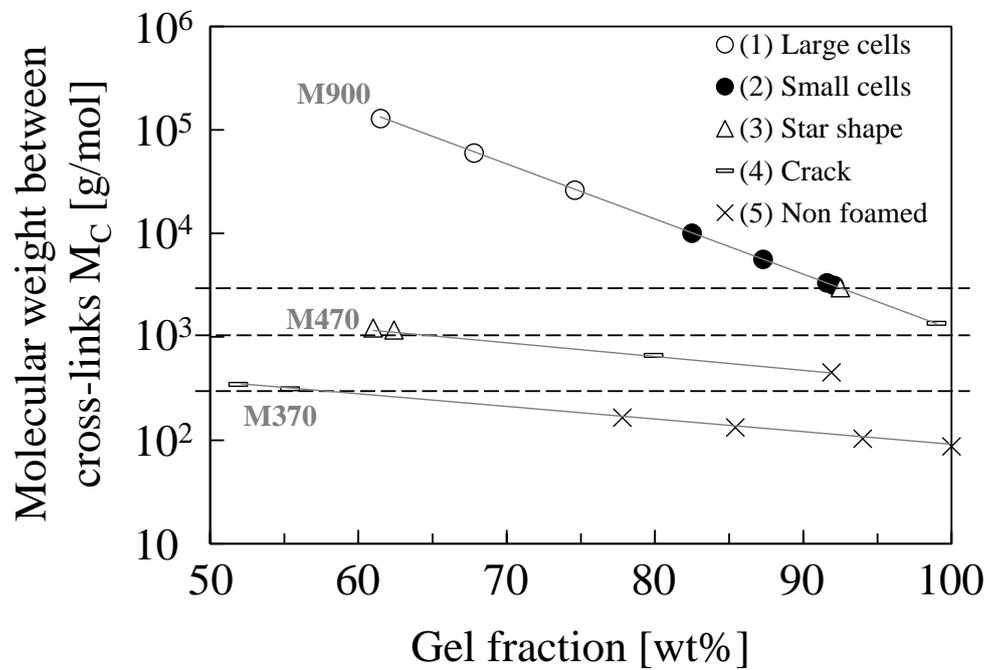


Fig.2-17 Cell morphologies obtained with different molecular weights of the epoxy oligomer, gel fraction, and M_c .

2.3.6 主剤分子量の影響について

発泡時点での架橋点間分子量は、用いるエポキシ樹脂主剤の分子量にも依存し、M900 (900g/mol) を用いることで微細な孔構造を有する発泡体を得ることができた。一方、M370 (370g/mol) は最終的に得られる硬化体の架橋点間分子量が小さく、それに由来し、高い機械的特性、ガラス転移温度 (Fig.2-14 参照) を有するものの、発泡では良好に気泡を形成させることができなかつた。ここで、Fig.2-17 の横軸を Fig.2-4 のゲル分率と複素粘性率 $|G^*|$ の近似曲線を使用して $|G^*|$ に変更し、Fig.2-18 に示す。M370 は M470 や M900 と比べて、同じ M_c での複素弾性率 $|G^*|$ が低い。気泡の生成ができれば成長はしやすいと思われるが、気泡構造が得られていないことから、気泡の生成自体が起こっていないと思われる。

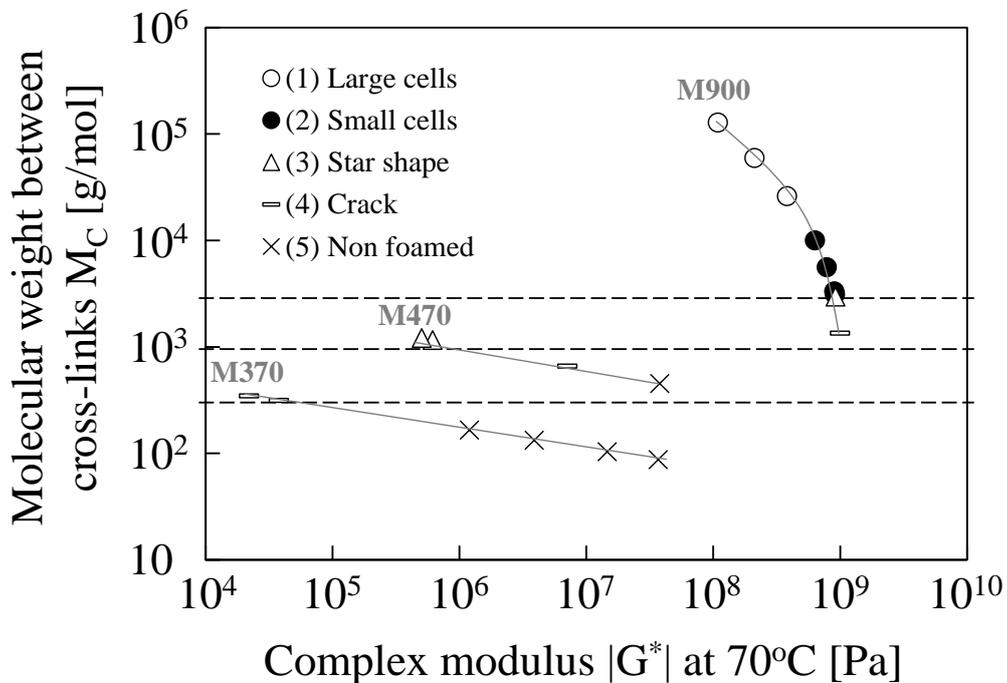


Fig.2-18 Cell morphologies obtained with different molecular weights of the epoxy oligomer, gel fraction, and complex modulus $|G^*|$.

2.4 結言

本章では、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 / 2-エチル-4-メチルイミダゾール系の物理発泡プロセスにおける架橋の影響について検討した。動的粘弾性とアセトン膨潤度の測定を組み合わせた方法により予備硬化を行ったエポキシ樹脂の架橋点間分子量 M_c を推算した。主剤の分子量が低く、予備硬化時間が長い程、 M_c は減少した。 M_c が小さくなるにつれて、孔構造は球状気泡→星形→亀裂→未発泡へと変化することが示され、ゲル分率や複素粘性率など架橋の程度を表す指標が複数ある中、架橋点間分子量が発泡体の孔構造を決める

主要な因子であることが明らかになった。

補足 2-1 ゴム弾性の式(2-4)の導出

一辺が L の立方体の高分子試料の x 軸に垂直な面に張力 f をかけて、 x 軸方向に λ_x 倍に伸長させる場合を考える²⁵⁾。このとき試料は、 y 、 z 軸方向には $\lambda_y = \lambda_z$ 倍になっているとする。また、各部分鎖はガウス鎖であると仮定する。

ガウス鎖の仮定に基づくと、 \mathbf{r}_0 を注目する一つの部分鎖の末端間ベクトルで、2つの隣り合う架橋点を結んでいるとし、 n_p を部分鎖のセグメント数、 a を結合長とすると、部分鎖の2乗平均の末端間距離は、 $\langle r^2 \rangle_0 = n_p a^2$ となる。

変形により末端間ベクトルが \mathbf{r}_0 から \mathbf{r} に変化する場合、

$$vP_0(\mathbf{r}_0)d\mathbf{r}_0 = vP(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2 - A1)$$

となる。ここで、 $P_0(\mathbf{r}_0)$ 、 $P(\mathbf{r})$ はそれぞれ変形前、後の部分鎖の分布、 v は試料中の部分鎖の総数を示す。1本の鎖に蓄えられている自由エネルギーは、

$$\phi(\mathbf{r}) = \frac{3k_B T}{2\langle r^2 \rangle_0} r^2 \quad (2 - A2)$$

で表される。ここで k_B はボルツマン定数、 T は温度である。変形した状態での試料全体の自由エネルギーは

$$G(\hat{\lambda}) = \int \phi(\mathbf{r}) vP(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2 - A3)$$

となる。 $\hat{\lambda}$ は変形テンソルである。アフィン変形を仮定すると

$$\mathbf{r} = \hat{\lambda} \cdot \mathbf{r}_0 \quad (2 - A4)$$

$$\hat{\lambda} \equiv \begin{pmatrix} \lambda_x & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_y & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_z \end{pmatrix} \quad (2 - A5)$$

であるから、

$$\begin{aligned}
G(\hat{\lambda}) &= \frac{3vk_B T}{2\langle r^2 \rangle_0} \int (\hat{\lambda} \cdot \mathbf{r}_0)^2 vP(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\
&= \frac{vk_B T}{2\langle r^2 \rangle_0} (\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2) \langle r^2 \rangle_0
\end{aligned} \tag{2-A6}$$

変形前の $\lambda_x = \lambda_y = \lambda_z = 1$ での自由エネルギーを差し引くと、変形による自由エネルギー変化 $\Delta G(\hat{\lambda})$ は

$$\Delta G(\hat{\lambda}) = G(\hat{\lambda}) - G(1) = \frac{vk_B T}{2} (\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2 - 3) \tag{2-A7}$$

体積変化が無視できるとすると、一軸伸長の場合、 $\lambda_x = \lambda$, $\lambda_y = \lambda_z = 1/\sqrt{\lambda}$ とおくことができる。張力 f は

$$f = \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial (\lambda L)} \right)_T \tag{2-A8}$$

により得られるため、

$$\begin{aligned}
f &= \frac{\partial}{\partial (\lambda L)} \frac{vk_B T}{2} \left(\lambda^2 + \frac{2}{\lambda} - 3 \right) \\
&= \frac{vk_B T}{L} \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right)
\end{aligned} \tag{2-A9}$$

となる。張力を初期断面積 L^2 で割ると、応力 σ となる。

$$\sigma = \frac{vk_B T}{L^3} \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) \tag{2-A10}$$

ここで、高分子の密度を ρ 、アボガドロ数を N_A とすると、架橋点間分子量 M_c は部分鎖の分子量に相当するため、 $M_c = \rho L^3 N_A / v$ となる。またガス定数 $\mathfrak{R}_g = N_A k_B$ であるから

$$\sigma = \frac{\rho \mathfrak{R}_g T}{M_c} \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) \tag{2-A11}$$

となる。引張弾性率 E は応力を微分すると得られる。

$$E = \lambda \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \lambda} \right) = \frac{\rho \mathfrak{R}_g T}{M_c} \left(\lambda + \frac{2}{\lambda^2} \right) \quad (2 - A12)$$

微小伸長では $\lambda = 1$ とにおいて

$$E \approx \frac{3\rho \mathfrak{R}_g T}{M_c} \quad (2 - A13)$$

となる。引張弾性率とせん断弾性率 G の間には $E = 3G$ の関係があり、また、プラスチックのゴム状平坦部の弾性率 G_N^0 に対して本式を適用すると、

$$M_c \approx \frac{\rho \mathfrak{R}_g T}{G_N^0} \quad (2 - 4)$$

となる。

補足 2-2 Flory-Rehner の式 (2-7) の導出

Flory-Huggins の格子モデルに基づいて考える²⁶⁾。 N_1 を成分 1 (溶媒) の数、 N_2 を成分 2 (高分子) の数、 n を成分 2 の重合度とすると $N = N_1 + nN_2$ が成り立つ。 v_1 を成分 1 の体積分率、 v_2 を成分 2 の体積分率とすると、 $v_1 = N_1/N$ 、 $v_2 = nN_2/N$ の関係がある。

高分子を溶媒に溶解 (混合) する際の自由エネルギー変化 ΔG_{mix} は以下で表される。ここで、 k_B はボルツマン定数、 χ は成分 1-成分 2 間の相互作用パラメータである。

$$\begin{aligned} \Delta G_{mix} &= \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix} \\ &= k_B T \chi N_1 v_2 + k_B T (N_1 \ln v_1 + N_2 \ln v_2) \end{aligned} \quad (2 - A14)$$

架橋高分子においては $N_2 \ll N_1$ であるから

$$\Delta G_{mix} \approx k_B T (\chi N_1 v_2 + N_1 \ln v_1) \quad (2 - A15)$$

高分子が一軸方向に伸長される場合の、自由エネルギー変化は(2-A6)式であったが、 x 、 y 、

z 軸方向等方的に λ 倍ずつ伸長され体積が増大する場合には

$$\Delta G_{elong} = \frac{vk_B T}{2}(3\lambda^2 - 3 - \ln \lambda^3) \quad (2 - A16)$$

となる。ここで、 v は部分鎖（架橋鎖）の総数である。架橋高分子が溶媒で平衡膨潤した状態は、架橋高分子と溶媒の混合エネルギーと架橋高分子の弾性エネルギーが釣り合った状態と考えることができる。即ち、以下の混合と弾性を考慮した自由エネルギー ΔG_{swell} が極小になる状態である。

$$\begin{aligned} \Delta G_{swell} &= \Delta G_{mix} + \Delta G_{elong} \\ &= k_B T(N_1 \ln v_1 + \chi N_1 v_2) + \frac{vk_B T}{2} \left(\frac{3}{v_2^{2/3}} - 3 + \ln v_2 \right) \end{aligned} \quad (2 - A17)$$

ΔG_{swell} を N_1 で微分した値が 0 になるとする

$$\frac{\partial}{\partial N_1} \left(\frac{\Delta G_{swell}}{k_B T} \right) = \ln(1 - v_2) + v_2 + \chi v_2^2 + \frac{v}{nN_2} \left(v_2^{1/3} - \frac{v_2}{2} \right) = 0 \quad (2 - A18)$$

$M_C = \rho V_0 \frac{nN_2}{v}$ であるから

$$M_C = - \frac{\rho V_0 \left(v_2^{1/3} - \frac{v_2}{2} \right)}{\ln(1 - v_2) + v_2 + \chi v_2^2} \quad (2 - A19)$$

$\ln(1 - v_2)$ を 2 次までマクローリン展開すると $\ln(1 - v_2) \approx -v_2 - \frac{1}{2}v_2^2$ であるから

$$M_C \approx \frac{\rho V_0 \left(v_2^{1/3} - \frac{v_2}{2} \right)}{v_2^2 \left(\frac{1}{2} - \chi \right)} \quad (2 - 7)$$

となる。

参考文献

- 1) P. E. Cassidy, B. J. Yager, *J. Macromol. Sci. D*, **1**, 1 (1971).
- 2) S. Mostovoy, E. J. Ripling, *J. Appl. Polym. Sci.*, **15**, 641 (1971).
- 3) F. Huang, Y. Liu, X. Zhang, G. Wei, J. Gao, Z. Song, M. Zhang, J. Qiao, *Macromol. Rapid.*

- Commun.*, **23**, 786 (2002).
- 4) 繁田和男, 日東技報, **25**, 23 (1987).
 - 5) 平成 21 年度～24 年度成果報告書「希少金属代替材料開発プロジェクト」精密研磨向けセリウム使用量低減技術開発及び代替材料開発, 20140000000039, NEDO (2013).
 - 6) T. D. Chang, S. H. Carr, J. O. Brittain, *Polym. Eng. Sci.*, **22**, 1213 (1982).
 - 7) G. Levita, S. DePetris, A. Marchetti, A. Lazzeri, *J. Mater. Sci.*, **26**, 2348 (1991).
 - 8) E. Urbaczewski-Espuche, J. Galy, J. F. Gerard, J. P. Pascault, H. Sautereau, *Polym. Eng. Sci.*, **31**, 1572 (1991).
 - 9) M. Ogata, N. Kinjo, T. Kawata, *J. Appl. Polym. Sci.*, **48**, 583 (1993).
 - 10) E. Urbaczewski-Espuche, J. Galy, J. F. Gerard, J. P. Pascault, H. Sautereau, *Macromol. Symp.*, **93**, **107** (1995).
 - 11) S. Montserrat, *Polymer*, **36**, 435 (1995).
 - 12) 新保正樹, エポキシ樹脂ハンドブック, 日刊工業新聞社, p.246 (1987).
 - 13) P. F. Bruins, *Epoxy Resin Technology*, Interscience Publishers, New York, p.77 (1968).
 - 14) A. S. Kenyon and L. E. Nielsen, *Macromol. Sci. Chem.*, **A3**, 275 (1969).
 - 15) L. E. Nielsen, S. Onogi, 高分子の力学的性質, 化学同人発行 (1965).
 - 16) L. E. Nielsen, *Mechanical Property of Polymer*, Reinhold Publishing, New York (1962).
 - 17) J. Berger and F. Lohse, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 531 (1985).
 - 18) M. Shimbo, D. F. Baldwin, and N. P. Suh, *Polym. Eng. Sci.*, **35**, 1387 (1995).
 - 19) J. Li, G. Zhang, X. Fan, X. Fan, L. Zhou, J. Li, X. Shi, and H. Zhang, *J. Cellular Plast.*, **53**, 663 (2017).
 - 20) 上田伸一, 山田共男, 杉島正見, 塗料の研究, **152**, 41 (2010).
 - 21) R. F. Fedors, *Polym. Eng. Sci.*, **14**, 147 (1974).
 - 22) 福里隆一, 古田覚士, 今西信之, 資源処理技術, **34**, 153 (1987).
 - 23) A. F. M. Barton, *Chemical Reviews*, **75**, 731 (1975).
 - 24) L. H. Sperling, *Introduction to Physical Polymer Science*, 4th ed., Wiley, New York (2006).
 - 25) 田中文彦, 高分子の物理学, 裳華房, p.105 (1994).
 - 26) 日本ゴム協会誌編集委員会, 日本ゴム協会誌, **82**, 527 (2009).

第3章

エポキシ/ポリエーテルサルホンブレンドの 相分離構造を利用した気泡構造制御手法について

3.1 緒言

前章において、エポキシ樹脂発泡体の気泡(孔)構造は発泡時点での架橋点間分子量(M_c)に大きく依存することを明らかにした。 M_c を小さくすると気泡は微細化することが分かったが、 M_c が約 1000g/mol 未満になると孔構造が得られなくなるため、得られる気泡径の細かさには限度があった(直径 20 μ m 程度)。

また、2.3.6 での考察から、低分子量の主剤 jER828 (370g/mol) を用いて得られるエポキシ樹脂硬化物は高い機械的特性、ガラス転移温度を有するものの、複素弾性率 $|G^*|$ が孔構造が得られている他のサンプルより低くても M_c が 1000g/mol 未満であり、良好に発泡させることができなかった。高い機械的特性や耐熱性を必要とする用途においては低分子量主剤を用いた材料で発泡させることが求められる。

一方、エポキシ樹脂は高弾性率である反面脆く、種々の熱可塑性樹脂やゴムの添加による改善が検討されている¹⁻⁴⁾。ゴムやエラストマーなどの改質剤が樹脂と相容したまま硬化すると強度や耐熱性が大幅に損なわれる⁵⁾。そのため、これら改質剤には基本的には硬化前のエポキシ樹脂には均一に相溶しているが、硬化反応の進行とともに相分離が始まり最終的にはエポキシ樹脂マトリックス中に改質剤微粒子が分散した海島型のマイクロ相分離構造を形成するタイプのものを選定する⁶⁾。実際に使用される改質剤としては末端や側鎖にエポキシ樹脂と反応可能な官能基を有するブタジエン-アクリロニトリルコポリマーやアクリルゴム、シリコーンゴムなどがある。強靱性ととも高い耐熱性、弾性率が求められる場合にはエラストマーの代わりに非晶性エンジニアリングプラスチックが改質剤として使用される

こともある⁷⁾。中でもポリエーテルサルホン（PES）は、エポキシ樹脂より大幅に大きな耐衝撃特性と同等の曲げ弾性率・強度を兼ね備えていることに加えて、未硬化のエポキシ樹脂とは相容し、硬化反応の進行とともに相分離して特異な相分離構造を形成する特徴を有することから多数の検討例がある¹⁰⁻¹⁴⁾。Fig.3-1 にエポキシ/PES（15wt%）の反射電子像を示す¹²⁾。淡色部が PES リッチ相、濃色部がエポキシリッチ相を示す¹²⁾。PES リッチ相内でエポキシリッチ相がサラミ構造を形成するため少ない PES 添加量でエポキシと PES が共連続構造を形成することができる。これらの樹脂物性の一例を Table 3-1 に示す^{8,9)}。曲げ弾性率はエポキシ樹脂の方が高いものの、曲げ強度や引張伸び率、アイゾット衝撃値、ガラス転移温度（ T_g ）は PES の方が高く、エポキシ樹脂に PES を複合化することでエポキシ樹脂の機械的、熱的特性を落とさずに靱性を上昇させることが出来る。

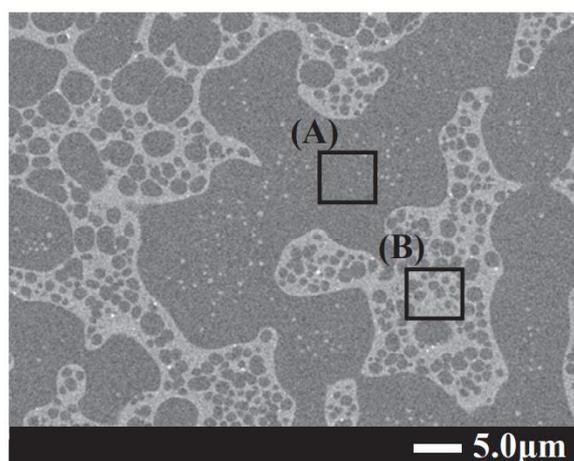


Fig.3-1 Phase separation morphology of epoxy / PES 15wt%
(Light domain: PES rich, dark domain: epoxy rich)¹²⁾

Table 3-1 Physical properties of Epoxy resin and PES^{8,9)}

Property	Epoxy resin (Bisphenol A type / DDM* series)	PES
Flexural modulus [GPa]	3.0	2.6
Flexural stress [MPa]	121	129
Tensile elongation at break	4	40 ~ 80
Izod impact energy (with notch) [J/m]	16 ~ 26	85
Glass transition temp. [°C]	About 170	About 230

*DDM: DiaminodiPhenylMethane (curing agent)

他方、熱可塑性樹脂の発泡においてはポリマーブレンドの相分離構造やフィラーとの相界面での増核効果を気泡制御に利用するという研究がこれまでに多数報告されている¹⁵⁻¹⁸⁾。相分離構造利用のコンセプトの多くは、2種のポリマーの海島構造において、連続相は発泡せず分散相のみが発泡するような材料及び発泡条件を選択することで、分散相のサイズに対応した大きさの気泡が得られるというものである。しかし、熱硬化性樹脂の発泡においては、ポリマーブレンドの相分離構造を気泡制御に利用した研究例は見当たらない。

前章のゲル分率や架橋点間分子量による気泡制御に加えて、ポリマーブレンドの相分離構造は、相界面での増核効果や、気泡成長の抑制など、さらに広範囲に気泡径や気泡構造を制御するための操作因子となることが期待できる。本章では低分子量の主剤 jER828 (370g/mol) を用いたエポキシ/PES のブレンド系について、相分離構造を利用して孔構造を形成させることを目的とした。PES は T_g が高く、また少量の添加でも連続相を形成することができる。PES 相が発泡せずにエポキシ相のみが発泡できる条件で樹脂を発泡させることにより、エポキシ単体ではできなかった気泡（孔）構造の形成を可能にし、さらに、気泡を微細化する可能性について検討を行った。

3.2 実験方法

3.2.1 材料調製

以下の手順で材料の調製を行った (Fig.3-2 参照)。

- ① エポキシ主剤 (三菱化学 (株) 製エポキシ樹脂 jER828) に PES 粉末 (住友化学 (株) 製 スミカエクスル 5003PS) を最終組成の 10、15 および 18wt%になるよう添加し、150°C で透明かつ均一になるまで約 3h 攪拌した。
- ② ①での作製物に硬化剤として DDM (東京化成工業 (株) 製 4,4'-ジアミノジフェニルメタン) をエポキシ基と活性水素が当量になるよう添加し 80°C で 10min 攪拌を行った。
- ③ ②での作製物を 120°C に加熱した真空乾燥機中で 10min 減圧脱泡した。
- ④ ③での処理物を (80°C、100°C および 120°C) に加熱した熱プレス機により様々な時間で予備硬化を行うと同時にスペーサーにより厚さ 0.3mm に成形した (以下、予備硬化物と称す)。

3.2.2 発泡実験

発泡実験は、物理発泡剤として CO₂ を用いた昇温発泡法により行った (Fig.3-3 参照)。3.2.1 で作製した予備硬化物に圧力容器中で CO₂ を含浸(35°C・5MPa・24h)させた後、大気開放する。この時点ではまだ発泡していない。続いて熱プレス機により 0.3mm の厚みのスペーサーを用いて 120°C で 30min 加熱することで発泡・硬化させた(以下、硬化物発泡体と称す)。得られた発泡物硬化体の密度はアルキメデス法により測定した。

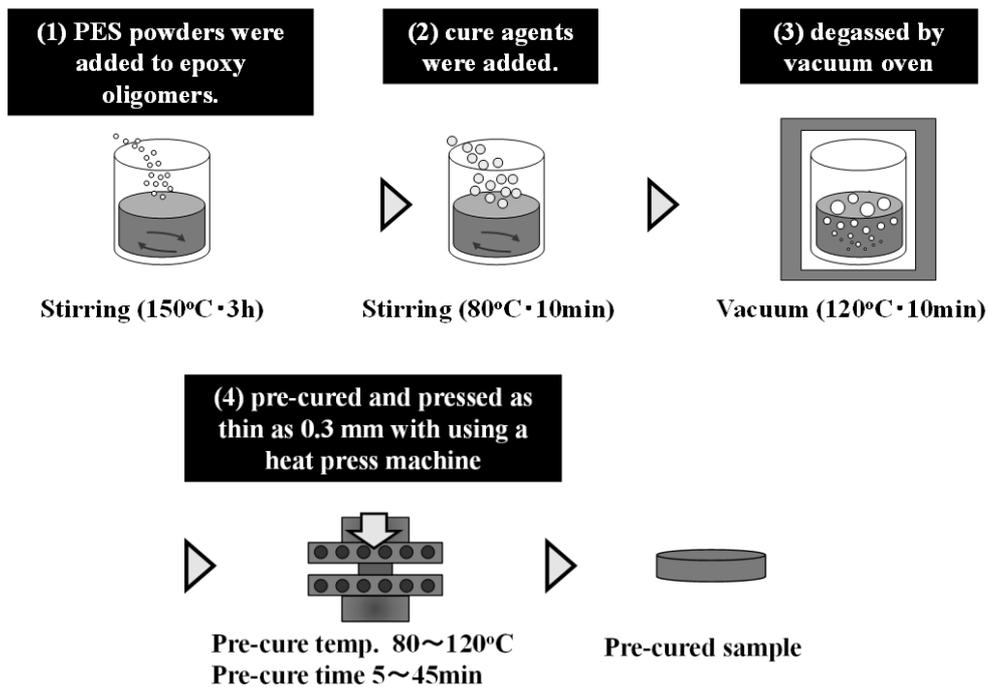


Fig.3-2 Process flow and operating conditions of pre-curing process.

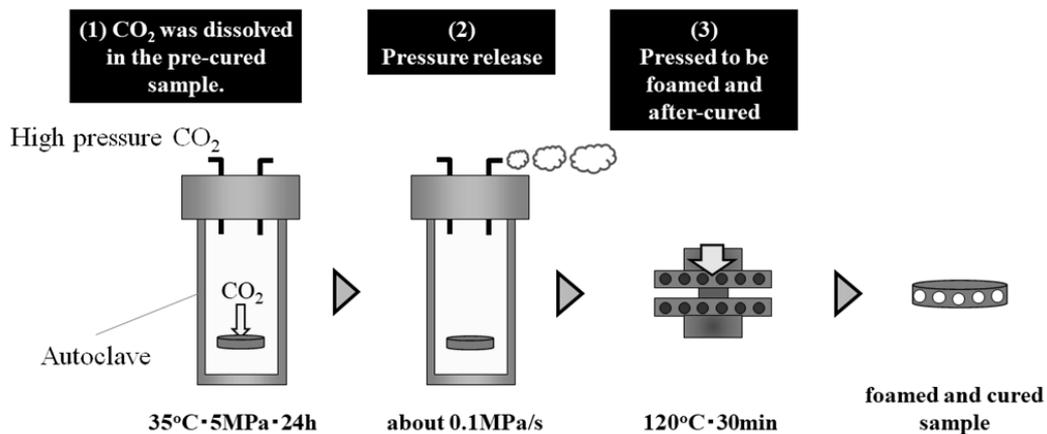


Fig.3-3 Process flow and operating conditions of foaming process.

3.2.3 相分離構造の観察

予備硬化物をエポキシ樹脂に包埋した後、サンドペーパー研磨、ダイヤモンドスラリーを用いたバフ研磨を行い平滑な樹脂断面を露出させた。次いで Au/Pd 蒸着を行い電界放射型走査電子顕微鏡 (FE-SEM、日本電子 (株) 製、JSM-6700F) を用いて樹脂断面の反射電子像を撮影した。

3.2.4 ゲル分率・アセトン膨潤度の測定

予備硬化体を 23°C で一週間アセトンに浸漬した後、アセトンで膨潤した不溶残渣を分離し、不溶残渣重量を測定後、130°C で不溶残渣中のアセトンを蒸発させ、不溶残渣の乾燥重量を測定した。各重量から、(3-1)式によりゲル分率を、(3-2)式によりアセトン膨潤度を計算した。アセトンに、エポキシ樹脂の未硬化物は溶解するが、エポキシ樹脂の硬化物及び PES は溶解しない。また、PES はアセトンで膨潤しないものとして計算している。

$$(\text{ゲル分率}) = \frac{W_E - W_0 \frac{(\text{PES含有率})}{100}}{W_0 - W_0 \frac{(\text{PES含有率})}{100}} \times 100[\text{wt}\%] \quad (3-1)$$

$$(\text{アセトン膨潤度}) = \frac{W_S - W_0 \frac{(\text{PES含有率})}{100}}{W_E - W_0 \frac{(\text{PES含有率})}{100}} \times 100[\text{wt}\%] \quad (3-2)$$

W_0 : 浸漬前の予備硬化体の重量

W_S : 浸漬後の不溶残渣のアセトンで膨潤した状態での重量

W_E : 浸漬後の不溶残渣の乾燥重量

3.2.5 発泡体気泡（孔）構造観察

硬化物発泡体及び未発泡体（予備硬化物に対して CO₂ 含浸を行わず熱プレスしたもの）を液体窒素に浸漬した後、破断し、Au/Pd 蒸着を行った後、走査型電子顕微鏡（SEM、日本電子（株）製、JSM-5900LV）を用いて破断面の観察を行った。

3.2.6 発泡体の動的粘弾性測定

発泡体の室温～ T_g 以上での機械的特性を把握するため、動的粘弾性測定装置（DMA、TA instruments 社製、Q800）を用いて貯蔵弾性率 E' 、損失弾性率 E'' 、損失係数 $\tan\delta$ ($=E''/E'$) の温度依存性を評価した。試験片は、硬化物発泡体もしくは未発泡体を 150°C で 30min、200°C で 30min、230°C で 60min 前処理した後、短冊状（チャック間 10mm、幅 6mm、厚さ約 0.3mm）に切り出し用意した。試験モードは、引張モードで、周波数は 1Hz、振幅は 10 μm 、昇温速度 5°C/min で、室温から 250°C まで温度を変化させ測定を行った。

3.3 実験結果及び考察

3.3.1 エポキシ/PES 予備硬化物の相分離構造

Fig.3-4 に 100°Cで予備硬化時間を変化させて作製したエポキシ/PES (15 wt%) 予備硬化物 (発泡前) の研磨した断面の反射電子組成像をゲル分率とともに示す。炭素と比較して重元素である硫黄を含む PES 相はエポキシ樹脂相よりも白色を示す。いずれもサブミクロンオーダーの PES 相とエポキシ樹脂相の共連続相構造が確認できる。予備硬化時間 15min から 45min の間でエポキシ相での硬化反応が進行しゲル分率は上昇しているが、この間、相分離構造に大きな変化は見られなかった。したがって、この相分離構造は予備硬化時間 15min 以前に形成されたと考えられる。それ以降は相構造を維持したまま、エポキシ相内で硬化反応が進行するものと考えられる。

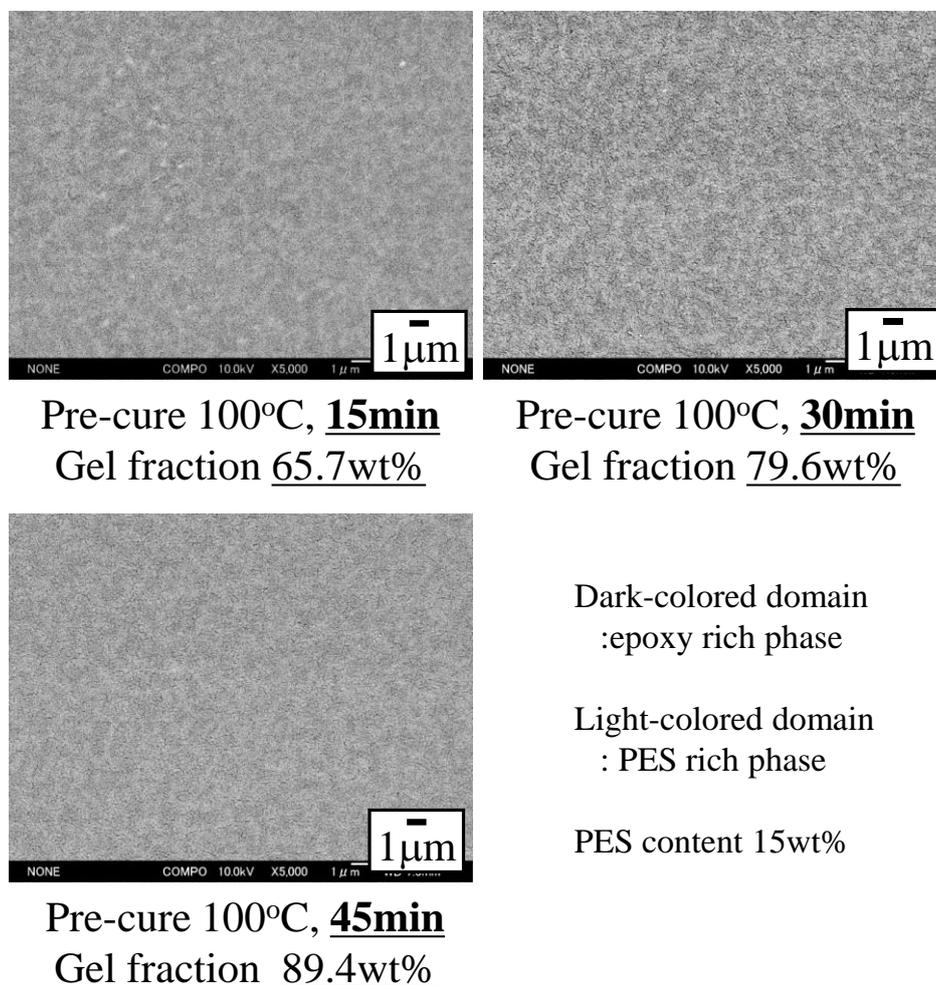


Fig.3-4 The effect of pre-curing time on phase separation morphology of pre-cured epoxy / PES (PES content 15wt%).

Fig.3-5 に PES 含有率が 15wt%で、予備硬化温度を変えて作製したエポキシ/PES 予備硬化物の相分離構造を示す。80°Cでは相分離構造は観察されず、100°Cではサブミクロンの相分離構造が確認できた。さらに、120°Cではドメインサイズが数 μm に増加することが分かった。予備硬化温度が高いと相分離開始時点でのエポキシ樹脂相の粘度が低いため、分離した PES 相が合一して大きくなったものと思われる。

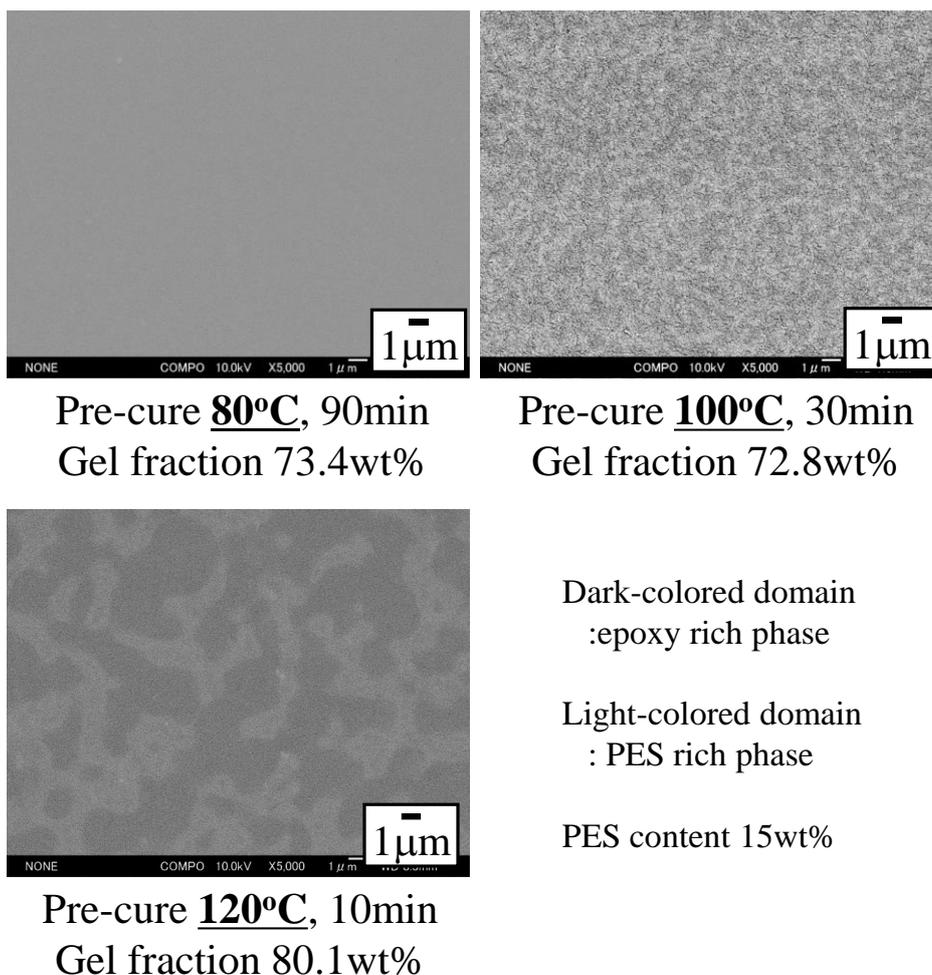


Fig.3-5 The effect of pre-curing temperature on phase separation morphology of pre-cured epoxy / PES (PES content 15wt%).

Fig.3-6 に PES 含有率を変えて作製したエポキシ/PES 予備硬化物の相構造を示す。PES が 10wt%では、直径 1 μm 程度の球状 PES 相ドメインが観察された。また、PES が 15wt%の場合には、エポキシ相と PES 相の共連続相構造が観察された。さらに、PES が 18wt%の場合には、PES 相の面積が増加し、PES 相、エポキシ相ともに微細化した共連続構造構造が観察された。

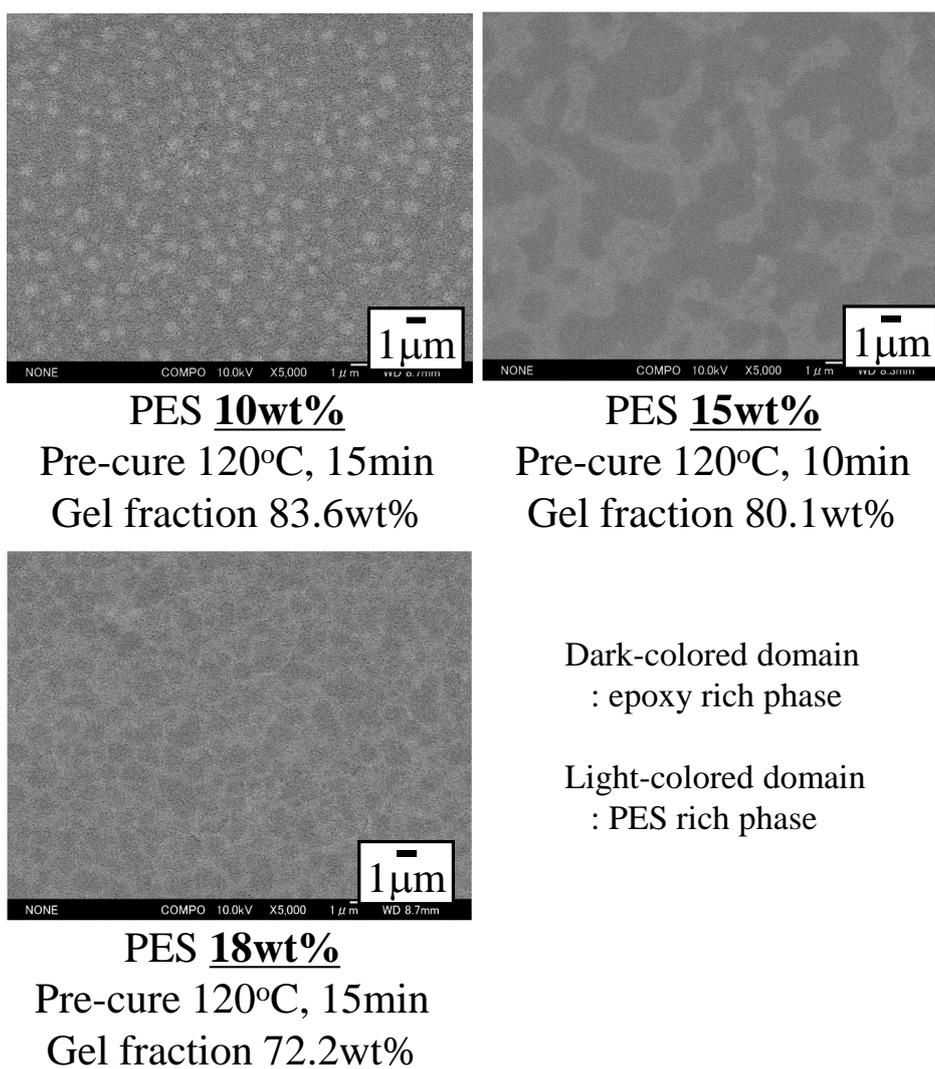
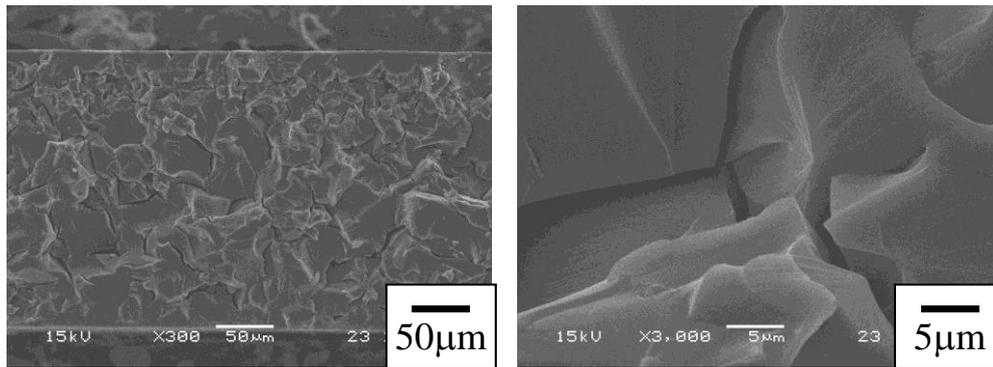


Fig.3-6 The effect of PES content on phase separation morphology of pre-cured epoxy / PES

3.3.2 エポキシ/PES 硬化物の気泡構造

100°C で 30min 予備硬化させたエポキシ樹脂単体を発泡処理させたサンプルの厚み方向の断面 SEM 写真を Fig.3-7 に示す。左図に示すように孔構造は得られておらず、粗大な亀裂状の空洞が厚み方向全域に発生した。右図はそれを拡大したもので幅数 μm の亀裂が明確に確認できる。前章とは硬化剤が違うものの、低分子量の主剤 jER828 (370g/mol) を用いた場合には、架橋点間分子量が低すぎて、孔構造を形成することができなかったと思われる。



Pre-cure 100°C, 30min
 Gel fraction (after pre-curing) 80.9wt%
 Density 1.09g/cm³

Fig.3-7 Cell morphology of cured epoxy foam (PES content 0wt%)

一方、PES 含有率が 15wt%の予備硬化物において、予備硬化時間を変えて作製した硬化物発泡体の断面 SEM 画像を発泡体密度、平均気泡径と共に Fig.3-8 に示す。予備硬化時間 15min については直径数十µm の気泡が得られた。予備硬化時間を 30min に延ばすと、気泡径は数µm と小さくなった。同じ硬化条件で同等のゲル分率を有するエポキシ樹脂単体では Fig.3-7 でみたように気泡（孔）構造を得ることができなかったが、PES を複合化することで気泡（孔）構造が得られるようになったことが分かる。PES は 230°C 程度の高い T_g を有し、単体では本実験での発泡条件（120°C、5MPa）において発泡しないことを確かめているので、エポキシ相が発泡していると考えられる。気泡壁中には凹凸が観察されたがこれが PES リッチ相を示すと思われる。また、気泡径は第 2 章におけるエポキシ樹脂単体で得られた発泡体の最小の気泡径約 20µm よりも微細化している。予備硬化時間 45min では、平均的にはサブミクロン径の気泡が得られた。このように、予備硬化時間の増加と共に気泡径は減少し発泡体密度は上昇することが分かった。Fig.3-4 の通り、予備硬化時間の違いで相分離構造は変わっていないことから、気泡径の変化は、エポキシ樹脂の硬化状態（ゲル分率、架橋点間分子量）の影響によるものと考えられる。

エポキシ/PES（15wt%）において、予備硬化温度を変化させ相分離のドメインサイズを変えて発泡させた発泡体の断面画像を Fig.3-9 に示す。発泡体の密度（発泡倍率）は、いずれも同程度であるが、予備硬化温度の上昇とともに気泡は粗大化している。PES 相では発泡しないとすると、気泡はエポキシリッチ相、あるいはエポキシリッチ相/PES リッチ相の界面で生成する。相界面では不均質核生成によりエポキシ相内部よりも気泡が生成しやすくなると考えられる。相構造と孔構造との相関性を踏まえると、予備硬化温度が低い場合、PES のドメインサイズが小さいためエポキシ樹脂と PES の相界面積が増加する。そのため生成

気泡数が増加したと考えられる。一方、予備硬化温度が高い場合は、エポキシ樹脂と PES の相界面積が減少するため、生成気泡数が減少したと考えられる。ゲル分率はいずれも同程度であるため気泡成長は同程度に進行し、孔構造には生成気泡数の差が反映され予備硬化温度が高い程気泡が大きくなったと考えられる。また、気泡内の凹凸は PES ドメインのサイズ増加に伴い大きくなっている。

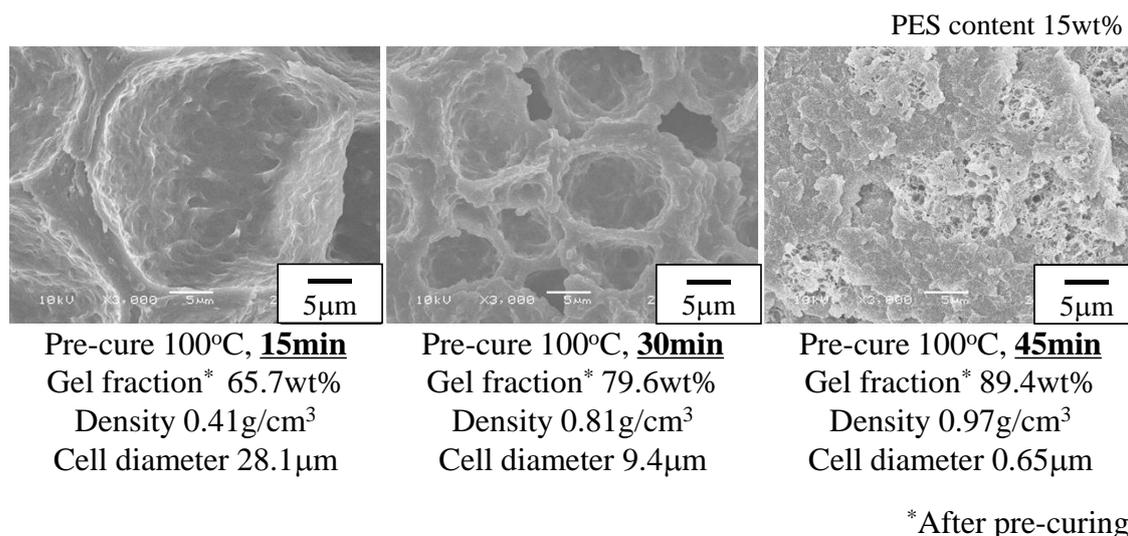


Fig.3-8 The effect of pre-curing time on cell morphology of cured epoxy / PES foam (PES content 15wt%).

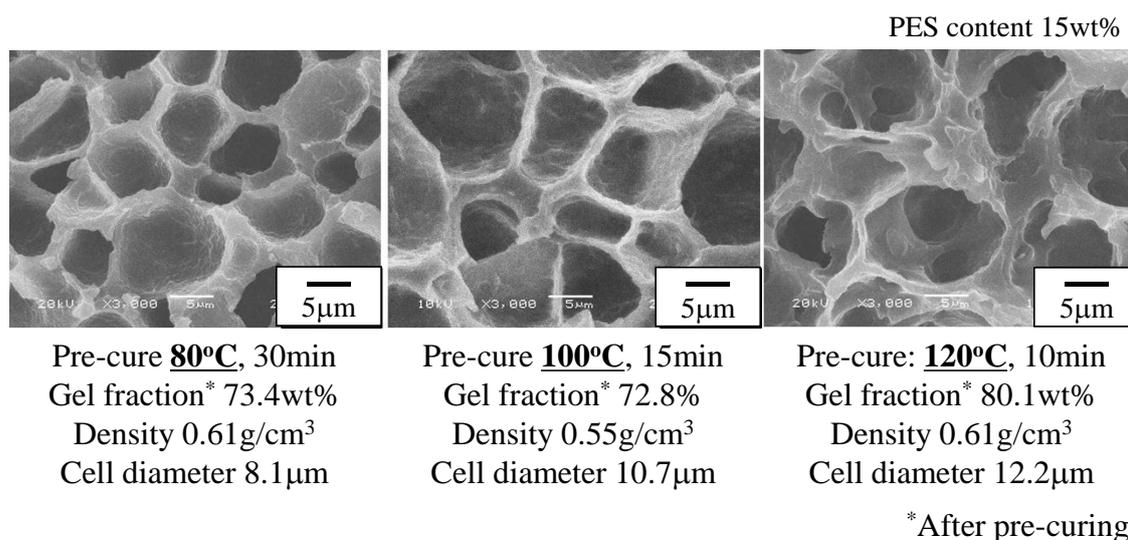


Fig.3-9 The effect of pre-curing temperature on cell morphology of cured epoxy / PES foam (PES content 15wt%).

PES 含有率を 10、15、18wt%と変えて作製した発泡硬化体の断面画像を Fig.3-10 に示す。気泡径の大きさは、PES15wt%>PES10wt%>PES18wt%の順に若干減少している。一方、相構造は Fig.3-6 に示した通り、海島構造化から共連続構造へと大きく変化している。相界面積に着目すると、定性的ではあるが、PES15wt%<PES10wt%<PES18wt%と判断でき、気泡径の順序と一致している。すなわち、相界面積が小さい場合には、生成気泡数が減少し、気泡径が大きくなったものと考えられる。また、気泡壁表面を観察すると、エポキシ/PES (10wt%) においては 1 μ m 程度の球状のくぼみがゴルフボールのように観察されているのに対して、エポキシ/PES (15wt%) では数 μ m 程度の凹凸が、エポキシ/PES (18wt%) では 1 μ m 程度の凹凸がそれぞれ観察されている。これらは、PES 相のスケールと対応していることから、PES 相は発泡せず気泡壁表面に相分離構造を反映したのと考えられる。

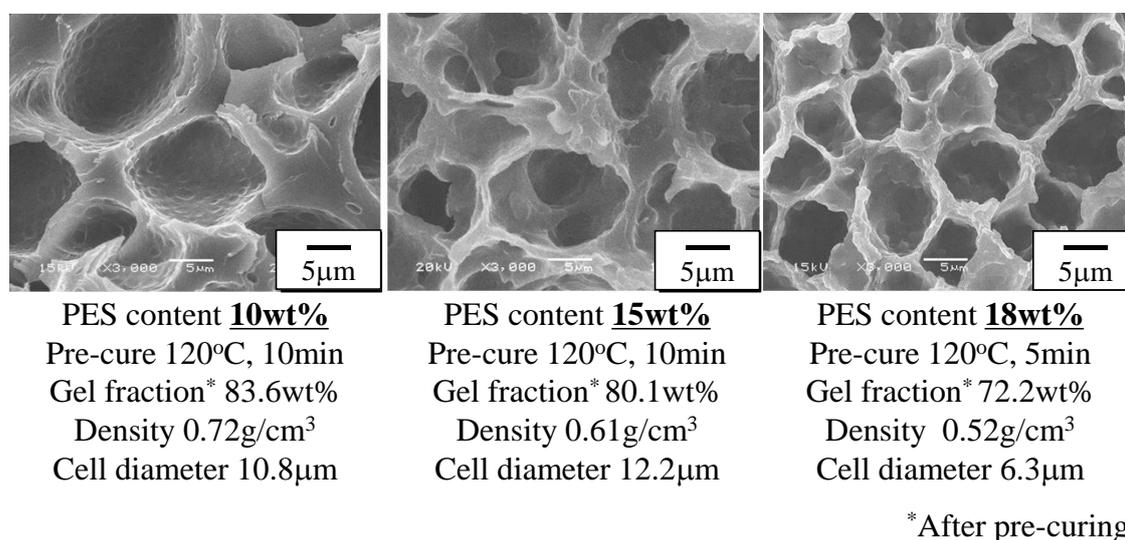


Fig.3-10 The effect of PES content in cell morphology of cured epoxy / PES foam.

Fig.3-11 にエポキシ/PES の検討において得られた発泡体の密度と気泡直径をゲル分率に対してプロットする。また密度の各プロットには対応する相分離構造の画像を示している。全体的な傾向としては、ゲル分率が上昇すると密度は増加し、気泡直径は低下した。サブミクロンサイズの共連続構造を有するサンプルの気泡径に対して、海島構造を示す PES10wt%やミクロンオーダーの共連続構造のように相界面積が小さいサンプルの気泡径は若干大きく、逆に PES18%など微細な相分離構造を示し相界面積の大きなサンプルの気泡径は若干小さくなっている。このように PES の相分離構造を利用することによりエポキシ樹脂単体での架橋点間分子量による気泡制御に加えて、幅広く気泡径を調整することが分かった。特にエポキシ/PES の相界面積が大きい場合に気泡径が小さくなる傾向があり、不均一核生成による影響であることを示唆している。

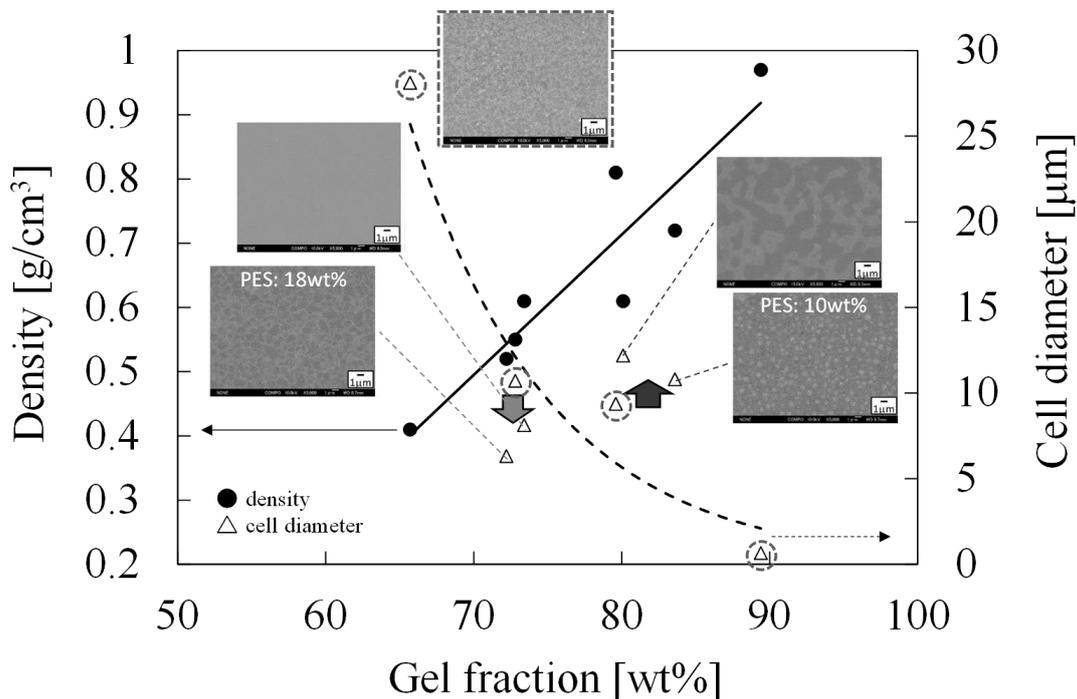


Fig.3-11 The effect of gel fraction and phase separation morphology on density and cell diameter of epoxy / PES foam.

3.3.3 エポキシ/PES 硬化物発泡体の機械的特性

PES 含有率の異なるエポキシ/PES 硬化物の未発泡体及び発泡体の動的粘弾性を測定した。得られた貯蔵弾性率 E' 及び $\tan\delta$ の温度依存性を Fig.3-12 に示す。また、Fig.3-12 のデータから読み取られる 50°C 及び 200°C での E' 、ガラス転移温度 T_g ($\tan\delta$ のピーク温度を T_g とみなす) の値をサンプルの作製条件とともに Table 3-2 にまとめる。Fig.3-12 中の曲線を指した番号は Table 3-2 のサンプル NO. に対応しており、①、②がエポキシ樹脂、③、④がエポキシ/PES (15wt%)、⑤、⑥がエポキシ/PES (18wt%) を示す。実線は未発泡体、点線は発泡体を表している。

Fig.3-12 において、いずれのサンプルも発泡により E' は低下したが $\tan\delta$ の挙動は発泡の有無でほとんど変わらなかった。エポキシ樹脂 (①、②) の T_g は約 194°C であった。これに対して PES の T_g が約 230°C であることを考慮すると、エポキシ/PES の低温側のピークはエポキシ由来の T_g 、高温側のピークは PES 由来の T_g であると考えられる。2 種類の高分子のブレンドの場合、相容性に応じて T_g がシフトすることが知られている¹⁹⁾。非相溶の場合には単独の場合とほぼ同じ温度にピークが発生し、相容性が上がるにつれて、 T_g が近づいていき、完全相溶の場合には一つの T_g になると言われる。エポキシ/PES(15wt%) (③、④) の低温側 T_g は約 200°C であるのに対して、エポキシ/PES(18wt%) (⑤、⑥) の低温側 T_g は約 196°C であり、エポキシ/PES(15wt%)の方が大きくシフトしている。また、高温側の T_g はエポキシ

/PES(18wt%)では約 216°Cに明確に表れているが、エポキシ/PES(15wt%) (③、④) では低温側にシフトしショルダー状になっている。これはエポキシ/PES(18wt%) (⑤、⑥) が 120°Cで予備硬化を行ったため、100°Cで処理を行ったエポキシ/PES(15wt%)よりもドメインが大きく、相分離が進んだことに対応していると考えられる。

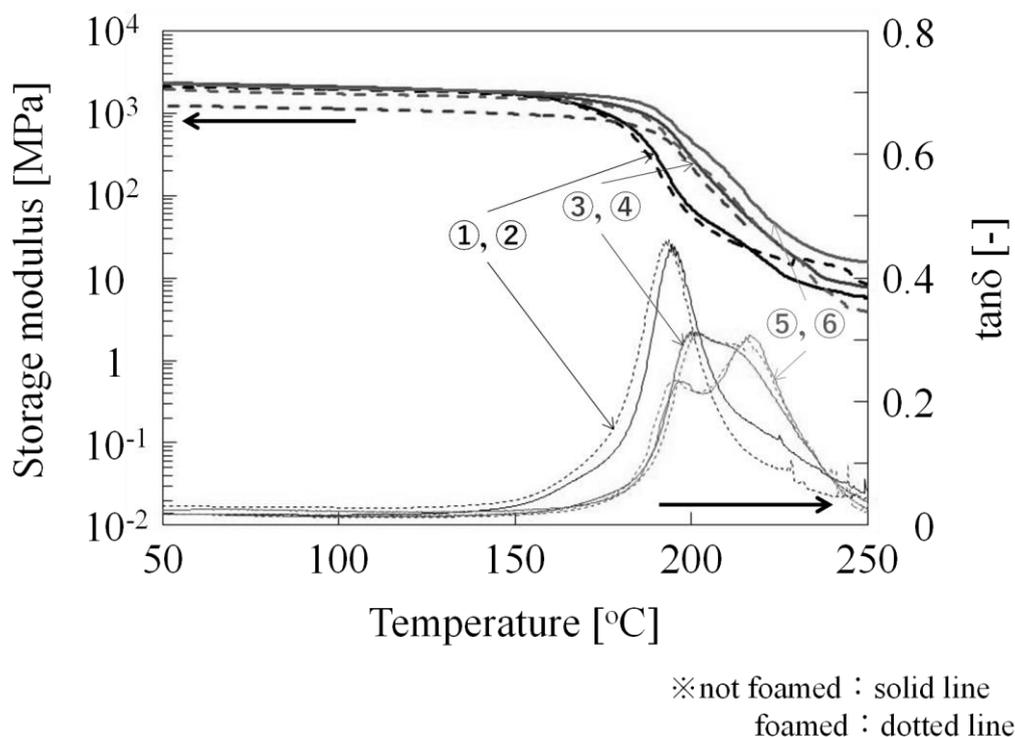


Fig.3-12 Temperature dependence of Storage modulus E' and $\tan\delta$
(frequency, 1Hz; amplitude, 10 μ m; heating rate, 5°C/min).

Table 3-2 Storage modulus and T_g obtained from viscoelastic measurement.

NO.	PES content [wt%]	Pre-cure temp. [°C]	Pre-cure time [min]	solid or foam	density [g/cm ³]	E' (50°C) [MPa]	E' (200°C) [MPa]	T_g (epoxy) [°C]	T_g (PES) [°C]
①	0	100	30	solid	1.20	2258	70	194.3	-
②	0	100	30	foam	1.09	2100	57	193.6	-
③	15	100	30	solid	1.20	2331	287	200.3	-
④	15	100	30	foam	0.81	1238	220	201.7	-
⑤	18	120	15	solid	1.20	2307	464	196.8	216.5
⑥	18	120	15	foam	1.08	1944	279	196.3	215.4

Table 3-2 を見ると、未発泡体については、PES を添加しても 50°Cでの E'はほとんど変化しなかった。これは、今回使用した PES とエポキシ樹脂の 50°C付近での弾性率が同程度であることによるものと考えられる。一方、200°Cでの E'は PES 含有率の増加とともに増加した。これは、PES 添加によりエポキシ由来の T_gが数°C増加したことと PES は 200°Cでは T_g以下のガラス状態であることが影響していると考えられる。さらに、エポキシ/PES 硬化物発泡体の 50°Cにおける貯蔵弾性率 E'と比重の関係を Fig.3-13 にまとめる。これを見ると、PES 含有量の影響はなく、比重と E'はほぼ比例関係となることが分かる。以上より、PES を添加しても機械的、熱的特性を損なわずに微細な気泡を形成できることが分かった。

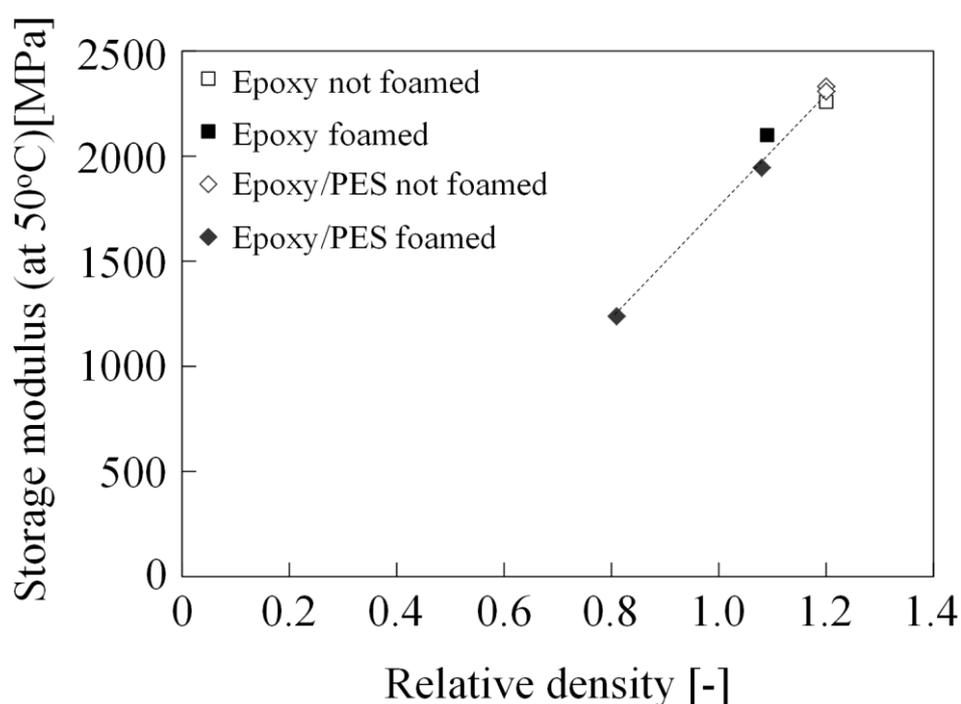


Fig.3-13 Relationship between relative density and storage modulus.

3.3.4 エポキシ/PES のゲル分率、架橋点間分子量と気泡構造の関係

本章での検討は、第 2 章とは硬化剤の種類や予備硬化温度など異なるが、ゲル分率と架橋点間分子量の関係が M370 と同様であると仮定して、(2-7) 式、(2-8) 式、M370 に対する相互作用パラメータ χ の値、及びエポキシ/PES に対するアセトン膨潤度の実測値を用いて架橋点間分子量を計算した。得られた M_c の値を得られた気泡構造のタイプとともに 2.3.5 の Fig.2-17 上にプロットし Fig.3-14 に示す。本章のデータは点線で囲んだプロットである。同じ主剤を用いている M370 のプロットに比べて、エポキシ/PES のプロットは同じゲル分率に対する M_c の値が若干上方にシフトしている。しかし依然として亀裂や未発泡構造が得られている M470 よりも低い架橋点間分子量であった。エポキシ樹脂単体では気泡が得られな

かった架橋点間分子量の値で微細な気泡が形成されたことに関しては、3.3.2 でも述べたように、エポキシ/PES の界面で不均一核生成により気泡が生成した可能性が示唆される。不均一核生成はエポキシ樹脂中で起こる均一核生成よりも気泡生成に要するエネルギー障壁が低くなるため、エポキシ樹脂単体では気泡が得られなかった条件においても気泡が生成した可能性がある。Fig.2-17 でのマッピングは、あくまでもエポキシ樹脂単体において成り立つものと認識する必要がある。

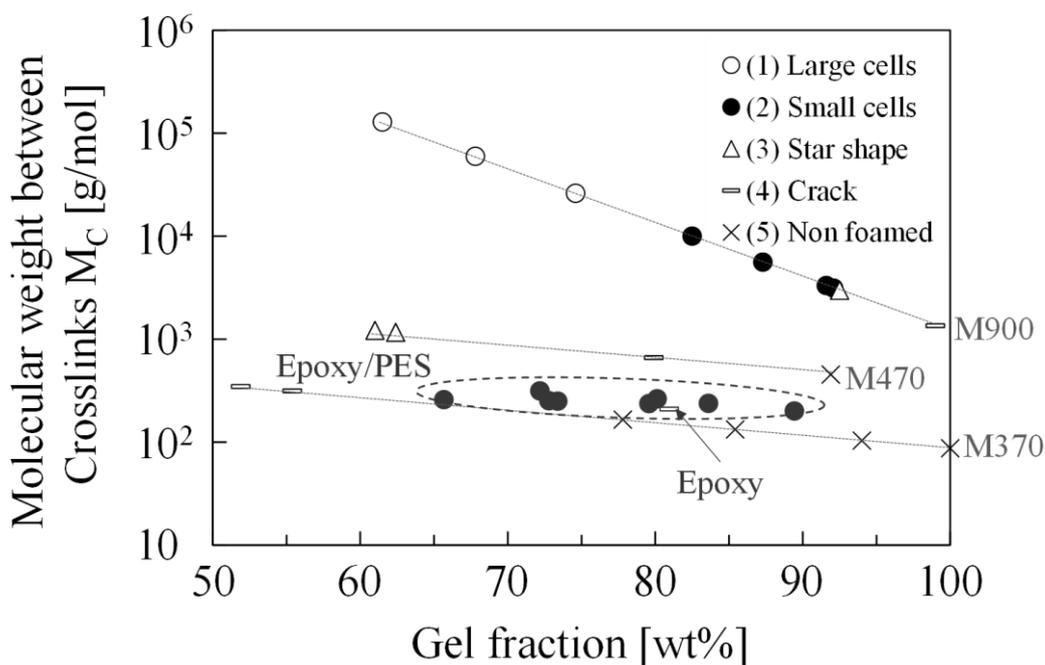


Fig.3-13 Cell morphologies obtained with different gel fraction and M_C of epoxy resin or epoxy/PES.

3.4 結言

本章ではエポキシ樹脂発泡体の気泡微細化を目指し、特異な相分離構造が得られるエポキシ/PES のブレンド系について相分離構造と気泡構造の関係、及び発泡体の機械的物性の検討を行った。

相分離構造及び気泡構造の観察から、エポキシ/PES 系はエポキシ樹脂単体の場合では得られなかった微細な気泡構造が得られることが分かった。PES 含有率 10wt%では PES は島構造を形成し、PES 含有率が 15wt%以上でエポキシ/PES は共連続構造を形成した。さらに予備硬化温度の低下により相分離構造が微細化した。また、PES の含有率の増加により、エポキシリッチ相を取り囲む PES リッチ相の量が増加した。PES リッチ相が島構造、共連続構造いずれであっても、エポキシリッチ相と PES リッチ相との界面積の増加に伴い、気泡

が微細化していることから相界面における不均一核生成による生成気泡数の増加が主たる原因であると考えられる。

動的粘弾性測定結果から、PES の添加は硬化物の 150°C以下での弾性率には影響を与えず、 T_g 付近での弾性率を上昇させる効果があることが明らかになった。また、発泡体の弾性率は PES 含有率によらずほぼ比重に比例することが分かった。

以上より PES の添加は、単体では発泡させることができなかった高機械的、熱的特性グレードのエポキシ樹脂を微細発泡させるのに有効な手段であることが明らかになった。

参考文献

- 1) T. Inoue, *Prog. Polym. Sci.*, **20**, 119 (1995).
- 2) R. A. Pearson and A. F. Yee, *J. Mater. Sci.*, **24**, 2571 (1989).
- 3) T. Iijima, N. Arai, W. Fukuda, and M. Tomoi, *Eur. Polym. J.*, **31**, 275 (1995).
- 4) 岸肇, ネットワークポリマー論文集, **39**, 84-90 (2018).
- 5) 友井正男, 回路実装学会誌, **11**, 53 (1996).
- 6) T. Inoue, *Prog. Polym. Sci.*, **20**, 119 (1995).
- 7) T. Pascal and B. Sillon, *Adv. Interpenet. Polym. Networks*, **4**, 141 (1994).
- 8) 新保正樹編, エポキシ樹脂ハンドブック, 日刊工業新聞社, p.149 (1987).
- 9) 住友化学株式会社製スミカエクセルカタログ
- 10) C. B. Bucknall and I. K. Partridge, *Polymer*, **24**, 639 (1983).
- 11) R. S. Raghava, *J. Polym. Sci.; Part B, Polym. Phys.*, **25**, 1017 (1987).
- 12) 田中沙苗他, ネットワークポリマー, **33**, 140 (2012).
- 13) Y. Liu, X. Zhong, and, Y. Yu, *Colloid Polym. Sci.*, **288**, 1561 (2010).
- 14) Y. Yu, M. Wang, D. Foix, and S. Li, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **47**, 9361 (2008).
- 15) T. Otsuka, K. Taki, M. Ohshima, *Macromol. Mater. Eng.*, **293**, 78 (2008).
- 16) T. Nemoto, J. Takagi, M. Ohshima, *Macromol. Mater. Eng.*, **293**, 991 (2008).
- 17) Y. Fujimoto, S. S. Ray, M. Okamoto, A. Ogami, K. Yamada, and K. Ueda, *Macromol. Rapid Commun.*, **24**, 457 (2003).
- 18) L. Li, H. Yokoyama, T. Nemoto, K. Sugiyama, *Adv. Mater.*, **16**, 1226 (2004).
- 19) 鄭先玲, 吉田博之, 熱測定, **34**, 223 (2007)

第4章

スチレン/ジビニルベンゼン共重合体をモデルに用いた 架橋構造が気泡核生成に及ぼす影響

4.1 緒言

前章までの検討で、エポキシ樹脂単体においては、架橋点間分子量 (M_c) によって得られる気泡 (孔) 構造を分類できることを明らかにした。しかし、予備硬化、 CO_2 の含浸、加熱による発泡という工程を経る、その系においては、予備硬化後に加熱によって発泡させるため、発泡と同時に硬化反応も進行し、実際の発泡時の M_c は測定時より小さくなっていることが予想される。また、粘弾性を測定したサンプルのゲル分率・アセトン膨潤度を測る際、粘弾性測定を停止後、サンプルを冷却してからアセトンに浸漬しているが、サンプルの冷却中も硬化が進行してしまう。以上より、その系では、 M_c と気泡構造の関係、及びゲル分率と粘弾性 ($|G^*|$) の間に誤差を含んでいる可能性がある。

そこで本章では、 M_c が気泡生成に与える影響について、より正確に評価するために、非晶性で結晶の影響が無く、モノマーからの重合で容易に反応完結時の M_c を変えることが出来るスチレン/ジビニルベンゼン (DVB) 共重合体を熱硬化性樹脂のモデル材料に設定した。また、発泡プロセスとして化学反応や材料の流動を伴わない二酸化炭素を用いたバッチ式物理発泡成形を選定した。

4.2 実験方法

4.2.1 材料

モノマーとしてスチレン (和光純薬工業 (株) 製)、架橋剤に DVB (和光純薬工業 (株) 製)、重合開始剤に 1,1,3,3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート (日油

(株) 製パーオクタ O) を用いた。

4.2.2 サンプル調製

Table 4-1 に示した重量比の試薬を試験管に秤量し、1 分間超音波により攪拌した後、80 °C のウォーターバスで 5 時間加熱重合することによりポリスチレン (PS) 及びスチレン/DVB 共重合体を作製した。以降サンプル名は Table 4-1 に示した名称を用いる。その後、サンプルを試験管から取り出し、200 °C で 1 時間アニールした。各種試験片への加工は、PS は熱可塑性があるため 180 °C でプレスした。一方、スチレン/DVB 共重合体は、熱可塑性がないためサンドペーパーを用いて研磨機により削り出したのち、表面を 1 μ m アルミナ粒子スラリーで研磨処理して試験に供した。

Table4-1 Concentration of reagents.

Sample	Styrene [wt%]	DVB [wt%]	initiator [wt%]
PS	100	0	0.5
DVB1	99	1	0.5
DVB2	98	2	0.5
DVB3	97	3	0.5
DVB5	95	5	0.5
DVB10	90	10	0.5
DVB15	85	15	0.5
DVB20	80	20	0.5

4.2.3 動的粘弾性測定

作製したサンプルの動的粘弾性を、レオメータ (TA instruments, Inc. 製、AR-G2) を用いて 1 Hz、5 °C/min での昇温モードで測定した。PS は 8 mm ϕ パラレルプレートジオメトリを用いてひずみ 0.01 % で測定を行った。また、スチレン/DVB 共重合体はトーシオンジオメトリにて、40 mm \times 5 mm \times 2 mm の短冊形に加工したサンプルをチャック間 30 mm、ひずみ 0.05 % で測定した。

4.2.4 ゲル分率・トルエン膨潤度測定

1 mm 厚に加工したサンプルを重量測定した後、23 °C でトルエンに浸漬した。1 週間静置後、不溶残渣を取り出しトルエンで膨潤した状態の重量を測定した。続いて 130 °C で不溶残渣中のトルエンを蒸発させ、その乾燥重量を測定した。各重量を使って、(4-1)式、(4-2)式から、ゲル分率およびトルエン膨潤度とした。

$$(\text{ゲル分率}) = \frac{(\text{不溶残渣の乾燥重量})}{(\text{浸漬前のサンプル重量})} \times 100 [\text{wt}\%] \quad (4-1)$$

$$(\text{トルエン膨潤度}) = \frac{(\text{膨潤した不溶残渣の重量})}{(\text{不溶残渣の乾燥重量})} \times 100 [\text{wt}\%] \quad (4-2)$$

4.2.5 接触角測定

80, 100 及び 130 °Cにおけるスチレン/DVB 共重合体の表面張力 (γ_{sv}) を Owens、Wendt、Rabel 及び Kraebel らによる方法 (OWRK 法) により推算するため、各温度に加熱した測定セルの中で 10 mm × 10 mm × 2 mm に加工したサンプルにグリセリン、エチレングリコール (EG)、及びテトラデカン (いずれも和光純薬工業 (株) 製) を滴下し、各サンプルに対する接触角を測定した。測定には Kruss GmbH 製 DSA100-MkII を使用した。また、 γ_{sv} の計算に必要なそれぞれの液体の各温度における表面張力 (γ_{lv}) は同装置を用いて pendant drop 法により測定した。 γ_{lv} の算出に必要な各温度における液体の密度は体積膨張率を使用して 25 °C の値から推算した^{1,2)}。

4.2.6 発泡実験及び断面観察

1 mm 厚に加工したサンプルをオートクレーブに入れ、CO₂ を物理発泡剤としたバッチ式発泡成形を実施した。温度 (80、100、130 °C)、圧力 (8、10、20 MPa) の 3 水準ずつの計 9 条件とし、CO₂ 含浸時間は 5 時間とした。得られた発泡体はアルキメデス法により密度測定を行った。また液体窒素に浸漬後のサンプルを破断し、断面を走査型電子顕微鏡 (日本電子 (株) 製、SEM5900LV) により観察した。

4.2.7 発泡の可視化実験

樹脂中での気泡の生成、成長の様子を観察するため、バッチ式発泡現象の可視化実験を行った³⁾。3mm × 2mm × 0.5mm 厚に加工した 2 種のサンプル (DVB1、DVB10) を用意し、石英ガラス窓を有する可視化観察用高压セルに設置し DVB1 は 80°C、DVB10 は 130°C において、CO₂ 10MPa で 6 時間含浸を行った。その後、圧力解放を行い、圧力低下に伴い気泡が生成、成長する様子を顕微鏡に接続した高速度カメラ ((株) ディテクト製、HAS-U2) により観察・録画を行った。減圧速度は約 10 MPa/s とした。

4.3 実験結果及び考察

4.3.1 架橋点間分子量の算出

温度に対する貯蔵弾性率 (G') 及び $\tan\delta$ を Fig.4-1 に示す。

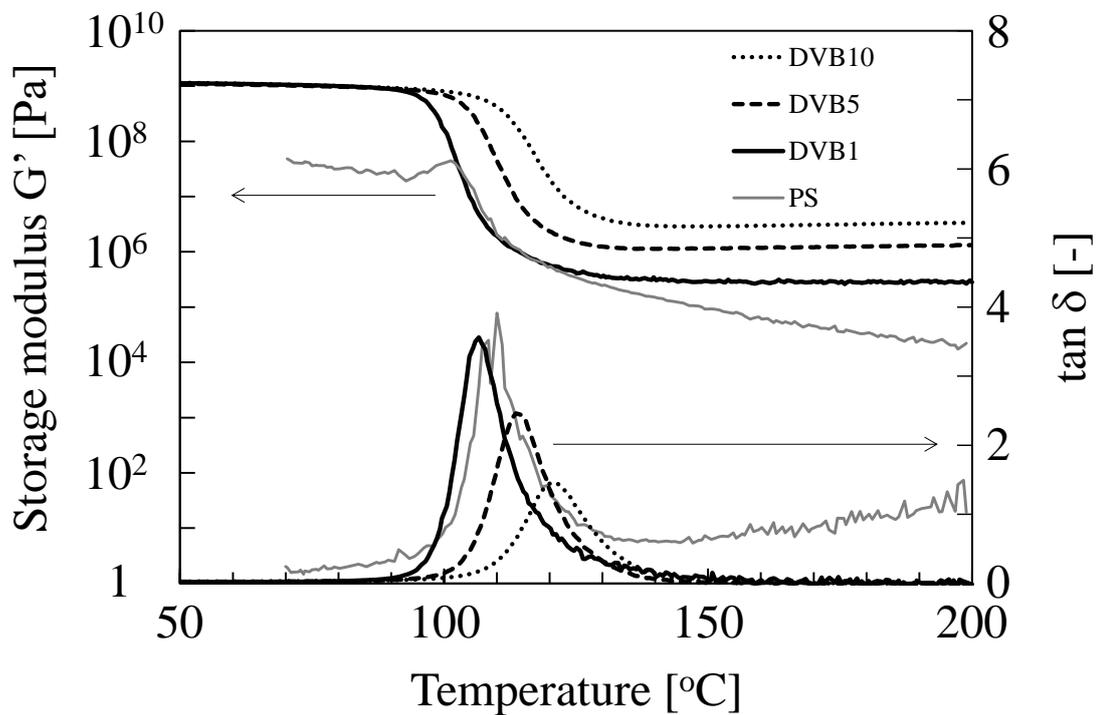
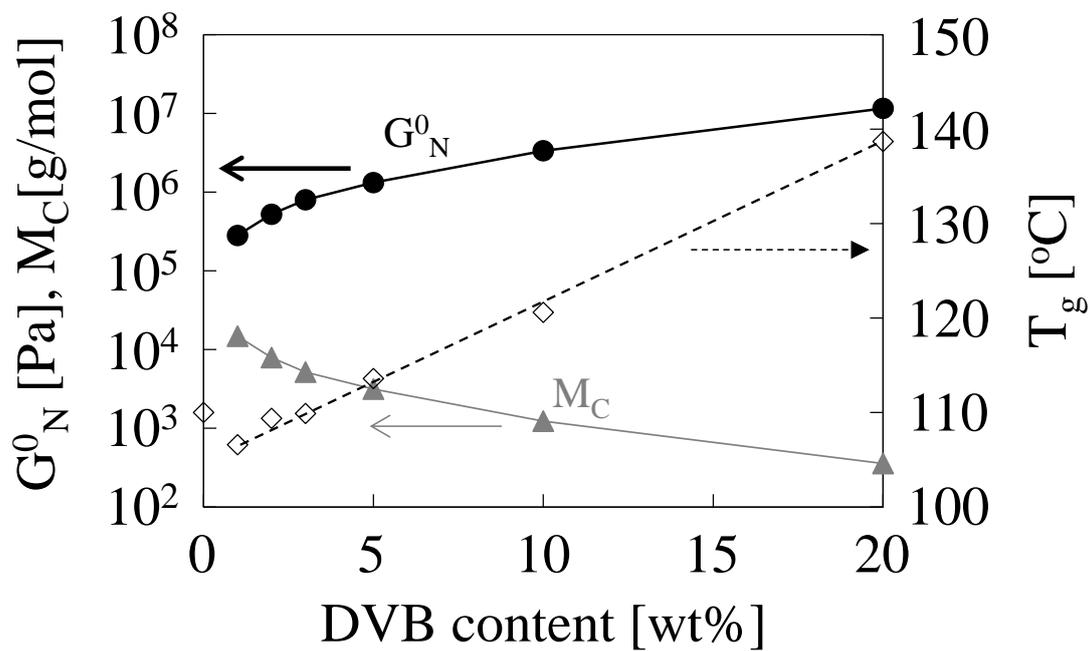


Fig.4-1 Temperature dependency of G' and $\tan \delta$ obtained from viscoelastic measurements.

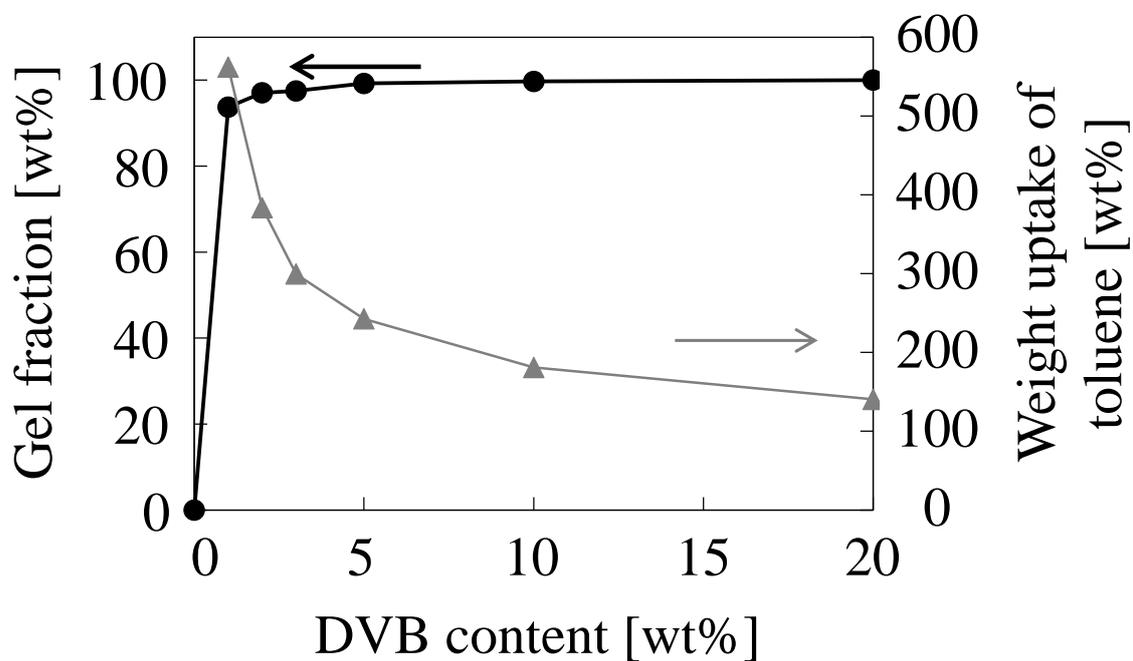
スチレン/DVB 共重合体に関しては、DVB 添加率が増加するとガラス転移温度(T_g)に対応する $\tan \delta$ のピーク温度は高温側にシフトした。非架橋の PS では T_g 以上の温度でも G' が減少し続けるのに対して、DVB を 1 wt%でも添加した系ではほぼ一定値を示しており、架橋構造を形成していることが分かる。さらに、DVB 添加率の増加とともにその値は上昇した。スチレン/DVB 共重合体と同様に架橋構造を有するゴムの運動学的理論によれば、 M_c は近似的に(4-3)式のように書き表される^{4,5)}。ここで、 ρ は密度、 \mathcal{R}_g は気体定数、 G はゴムのせん断弾性率を表す。 G の値はゴム状平坦部の（ここでは 200°Cの）貯蔵弾性率の値 G_N^0 を使用した。

$$M_c \approx \frac{\rho \mathcal{R}_g T}{G} \quad (4-3)$$

作製したサンプルの各種特性として、動的粘弾性測定より得られた T_g 、 G_N^0 、 M_c 、及びトルエン浸漬試験から得られたゲル分率、及びトルエン膨潤度を Fig.4-2 に示す。PS を除きゲル分率は 90 wt%を超えており、重量の大部分が架橋構造を形成しているといえる。また、DVB 添加率の増加に伴いトルエン膨潤度及び M_c は減少した。これは架橋構造が緻密化していることを意味する。



(a)



(b)

Fig.4-2 (a) G_N^0 , M_C , and T_g against DVB content; (b) Gel fraction and weight uptake of toluene against DVB content.

4.3.2 表面張力の算出

測定した接触角から OWRK 法により γ_{sv} を算出した。詳細の測定データ、計算方法は章末の補足 4-1 にまとめる^{6,7)}。Fig.4-3 に 80、100 及び 130 °C におけるスチレン/DVB 共重合体の γ_{sv} の DVB 添加率依存性を示す。 γ_{sv} の値は DVB 添加率の上昇に対して若干増加、あるいはほとんど変化しなかった。また、温度の上昇とともに同じ DVB 添加率における γ_{sv} の値は減少した。

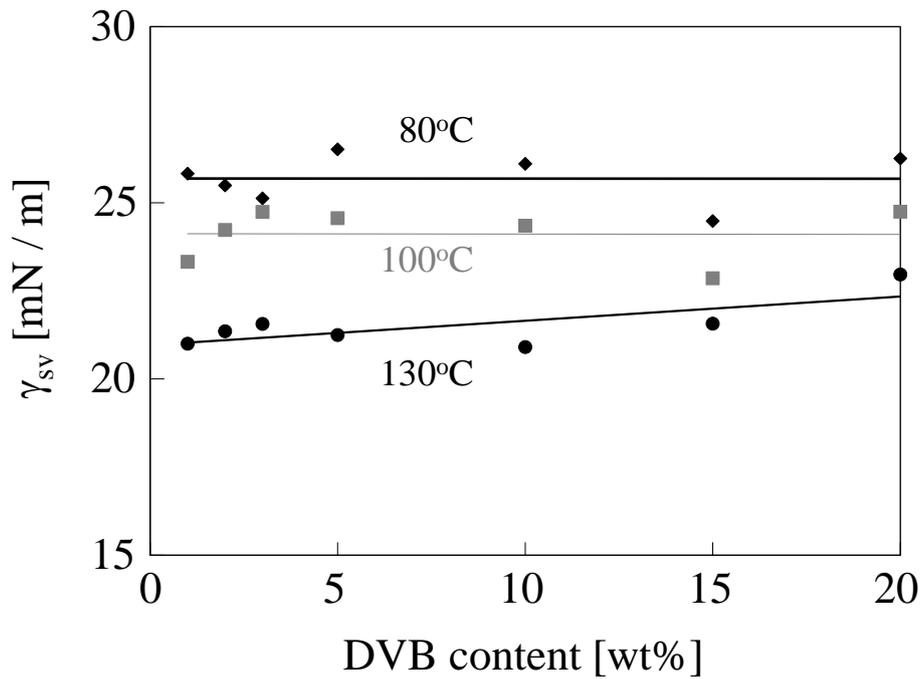


Fig.4-3 Surface tensions of the styrene/DVB copolymer.

4.3.3 発泡体の気泡構造解析

Fig.4-4 に含浸圧力 20 MPa で作製した発泡体の断面 SEM 画像を示す。() 内には発泡体の密度を記す。また、発泡体の断面画像から画像解析して得られた気泡径及び気泡数密度の DVB 添加率依存性を Fig.4-5 に示す。ここで気泡径、気泡数密度は、(4-4)式、(4-5)式により求めた。

$$(\text{気泡径}) = 2 \sqrt{\frac{(\text{気泡面積})}{\pi}} \quad (4-4)$$

$$(\text{気泡数密度}) = \left\{ \frac{((\text{SEM画像中の気泡数}))^{\frac{3}{2}}}{(\text{SEM画像の面積})} \right\} \quad (4-5)$$

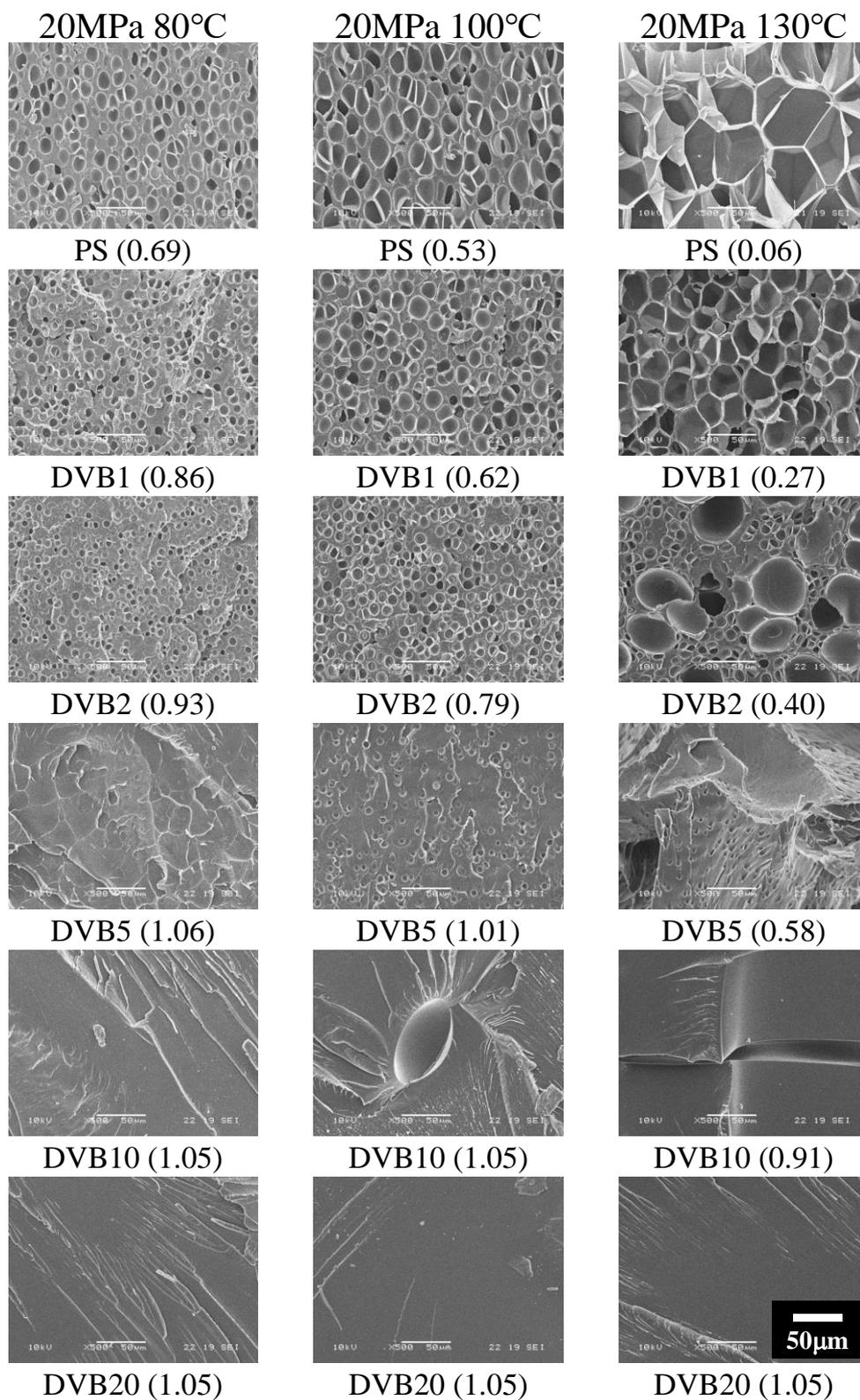
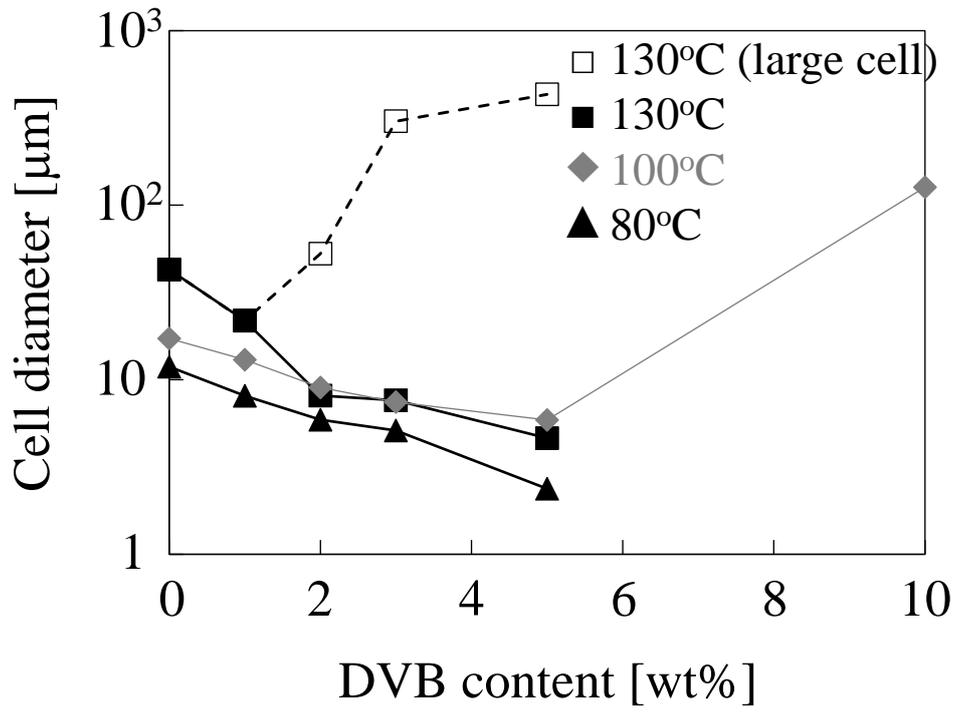
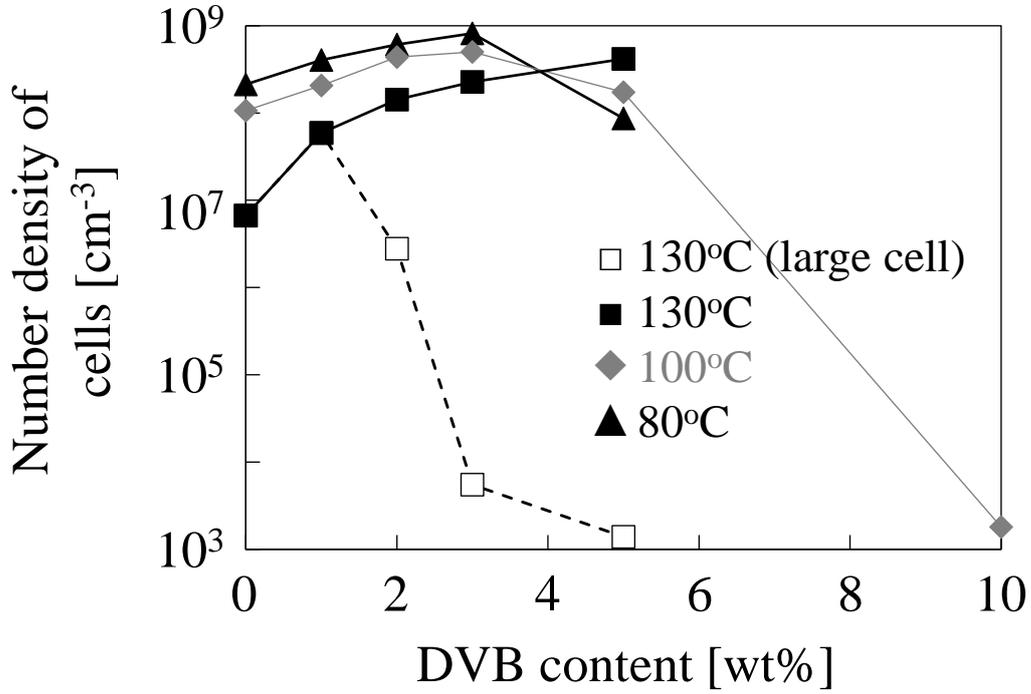


Fig.4-4 Cell morphologies and densities of foamed samples.



(a)



(b)

Fig.4-5 (a) Cell diameter of foamed samples; (b) Number density of cells in foamed samples obtained at 20 MPa CO₂ dissolution.

Fig.4-4 をみると、いずれの発泡温度においても、DVB 添加率が 5 wt%を超えると亀裂状の気泡の形成、さらには全く気泡が形成されないなど、均質な多孔構造を得ることができなかった。Fig.4-5(a)の DVB 添加率 0 ~ 5 wt%では、気泡径は基本的には DVB 添加率の増加とともに減少した。130 °Cのみ、DVB2 wt%以上において、粗大気泡を伴う不均一な気泡(孔)構造が観察された。Fig.4-5(b)において気泡数密度は、均質な多孔構造が得られた 80、100 °Cでは DVB 添加率 3 wt%が、気泡構造が不均一な 130 °Cでは、5 wt%が最大となった。粗大気泡は架橋点間分子量が空間的に均一ではなく、分布を持つことから生じていると推察される。また、同じサンプルでも低温で発泡させた場合にはこの不均一な構造は得られていない。局所的に架橋点間分子量が小さいところでは弾性が強くなり破断伸びが小さくなるが、高温において高倍率に発泡された場合に樹脂が破断し、気泡膜が破壊され粗大な気泡になったと考えられる。

4.3.4 古典的核生成論における臨界気泡径と架橋点間距離の関係

古典的核生成論 (CNT) に基づくと、圧力解放により気泡核が均一核生成する際の自由エネルギー変化 ΔG_{bubble} は、気泡半径を R 、気泡内外の差圧を ΔP とすると (4-6)式で表される^{8,9)}。 ΔP は近似的に発泡実験の含浸圧力と考えることができる。また、 R に対して $\Delta G_{bubble}(R)$ を描くと Fig.4-6 のようになる。

$$\Delta G_{bubble}(R) = -\frac{4}{3}\pi R^3 \Delta P + 4\pi R^2 \gamma_{sv} \quad (4-6)$$

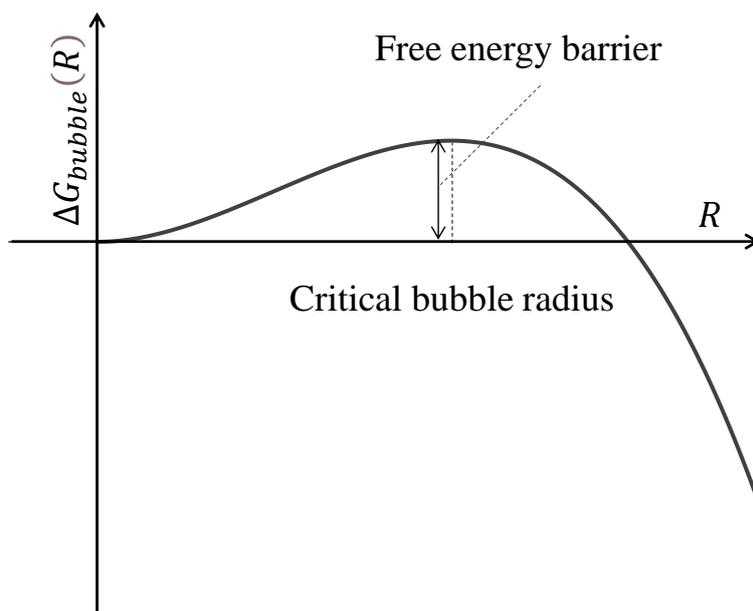


Fig.4-6 Relationship between free energy change of bubble nucleation and radius of bubble nuclei.

自発的には ΔG_{bubble} は減少する方向に進む。(4-6)式より生成した気泡核がある径よりも大きい場合には成長し、小さい場合には消滅することが分かる。この径を臨界気泡径 (R_{cr}) と呼び、 ΔG_{bubble} の極値条件から(4-7)式で計算できる。また、その時の ΔG_{bubble} の値は(4-8)式で表される。この値は核生成にかかるエネルギー障壁の大きさを意味する。

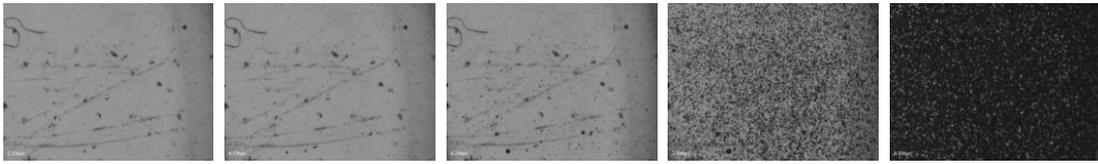
$$R_{cr} = \frac{2\gamma_{sv}}{\Delta P} \quad (4-7)$$

$$\Delta G_{bubble}(R_{cr}) = \frac{16\pi\gamma_{sv}^3}{3\Delta P^2} \quad (4-8)$$

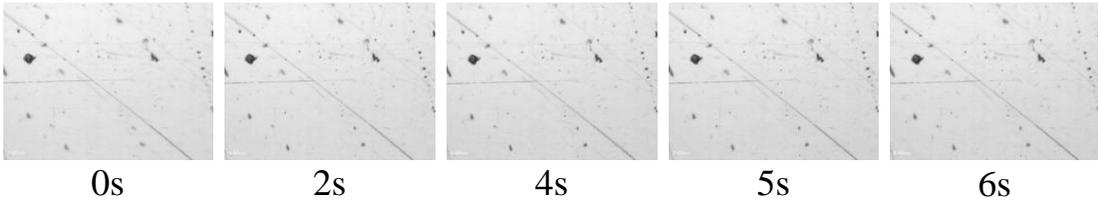
(4-7)式、(4-8)式によると、 γ_{sv} が高いほど R_{cr} が大きく、その時の ΔG_{bubble} の値も大きくなる。すなわち、 γ_{sv} が大きいほどエネルギー障壁が高く、気泡が生成しにくくなると言える。Fig.4-4 に示したように、含浸圧力 20MPa の発泡実験では、いずれの温度においても DVB 量が 5wt%を超えると均質な多孔構造が得られなかった。例えば、80 °Cの DVB1 では気泡が観察されたが、130 °Cの DVB10 では観察されなかった。両者の発泡結果の違いを考察するために Fig.4-3 をみると、80°Cにおける DVB1 の γ_{sv} は 130°Cの DVB10 よりも高いことが分かる。また Fig.4-1 からは、G'の値は 80°Cの DVB1 の方が 130°Cの DVB10 よりも 2 桁以上高い。気泡生成が古典的核生成論 (CNT) に従うとすると、80°Cの DVB1 の方が、 γ_{sv} や G'が高く、130 °Cの DVB10 よりも発泡しにくいと考えられる。しかしながら実験結果は反対の傾向を示し、130 °Cの DVB10 は発泡せず、80°Cの DVB1 が発泡している。

発泡可視化実験でも同様な結果が得られている。Fig.4-7 に CO₂ 含浸圧力 10 MPa で実施した 80 °Cの DVB1 と 130 °Cの DVB10 の実験画像を示す。減圧開始からの経過時間に対する樹脂中での発泡の様子が確認できる。画像中で、黒い点が気泡である。80 °Cの DVB1 においては減圧開始後約 2 s に気泡が生成したが、130 °Cの DVB10 については、気泡は確認できなかった。

DVB1 80°C



DVB10 130°C



0s

2s

4s

5s

6s

Fig.4-7 Visual observation images of foaming (10 MPa CO₂).

M_Cと発泡温度における G'、及び含浸圧力 20MPa にて得られる気泡構造の関係を Fig.4-8 にまとめる。各プロットは、その M_C (X 座標) と G' (Y 座標) を有するサンプルを発泡した際に形成される発泡 (孔) 構造を凡例を変えて表している。例えば、DVB1 は M_C が 1.5×10⁴ g/mol で、80°Cにおいて 1.0×10⁹ Pa の G'を有し、発泡させると均質で球状に近い多孔構造 (○) が得られることを示す。一方、DVB10 は M_C が 1.2×10³ g/mol で、130°Cにおいて 4.0×10⁶ Pa の G'を有し、発泡体を得られないこと (▲) を表す。本図から、発泡の可否は発泡温度での G'ではなく M_C の値によって左右され、M_C が、1.2×10³ g/mol 未満の場合には気泡が生成できないことが分かる。

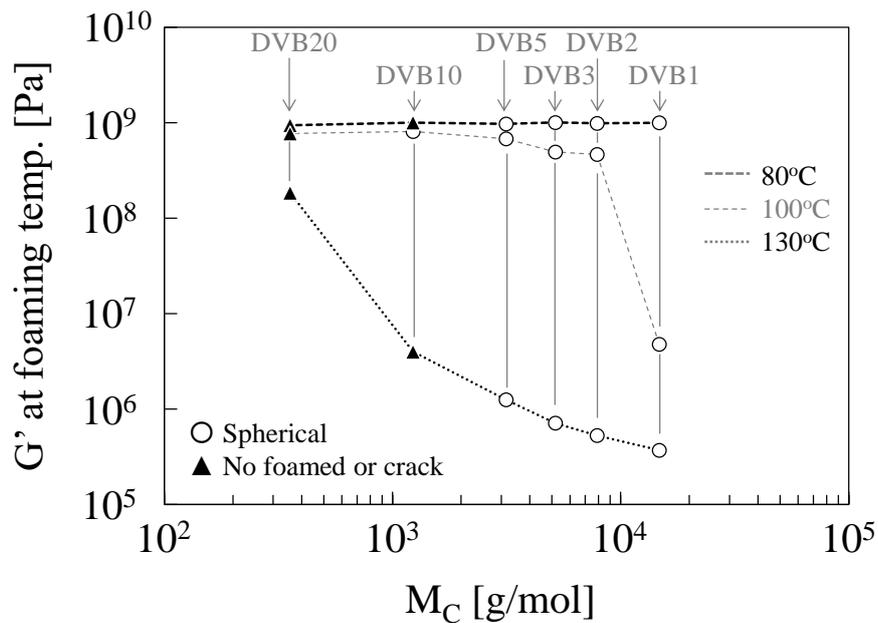
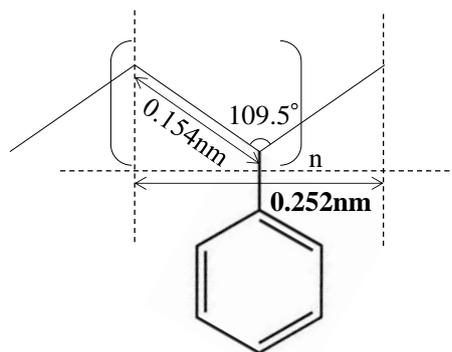


Fig.4-8 Relationship between G' and M_C as well as the cell structure of the foams.

ここで、架橋点間距離と古典的核生成論 (CNT) から求められる臨界気泡径 R_{cr} に着目する。架橋点間をスチレンの骨格とみなすと、Fig.4-9 のようにその繰返し単位 (分子量: 104 g/mol) に相当する長さは C-C 結合長 (0.154 nm) から 0.252nm となる。これにより M_c から架橋点間距離を計算することが出来る。ここでは架橋点間の高分子鎖をスチレンのトランスジグザグ配座と仮定したが、鎖長の計算方法の違いによる影響を章末の補足 4-2 に示す。



Molecular weight of repeating unit 104g/mol

Fig.4-9 Illustration of estimating the length between cross-links.

架橋点間距離と臨界気泡直径 ($2R_{cr}$) の大きさを比較するため、Fig.4-10 に(4-7)式から計算した $2R_{cr}$ の値と発泡の可否ならびに架橋点間距離との関係をまとめる。図中に灰色の実線で示す架橋点間距離は DVB 添加率の増加とともに減少している。また、白抜き丸 (○) 及び黒塗り潰し三角 (▲) のプロットは、その DVB 添加率 (X 軸) のサンプルを Y 軸の $2R_{cr}$ となる温度・圧力で発泡した際に形成される気泡 (孔) 構造を示す。例えば DVB1 は 20MPa・80°C の発泡条件では $2R_{cr} = 5.2 \text{ nm}$ となり、その架橋点間距離 35.8 nm よりも小さく、球状気泡構造が得られることを示す (ex.1)。一方、DVB10 は 20MPa・130°C の発泡条件では $2R_{cr} = 4.2 \text{ nm}$ となり、その架橋点間距離 3.0 nm よりも大きく、発泡しないことを表す (ex.2)。これらのプロットから気泡生成の可否は一定の $2R_{cr}$ もしくは DVB 添加率の値ではなく、両者のバランスで決められることが分かる。さらに、これらプロットが作る発泡可否の境界は架橋点間距離と相関を持つように見受けられる。すなわち、気泡が生成するためには $2R_{cr}$ は架橋点間距離よりも小さい必要があることがわかる。本実験で、架橋点間の空間的制約が気泡核の形成に影響を及ぼしていることが示された。

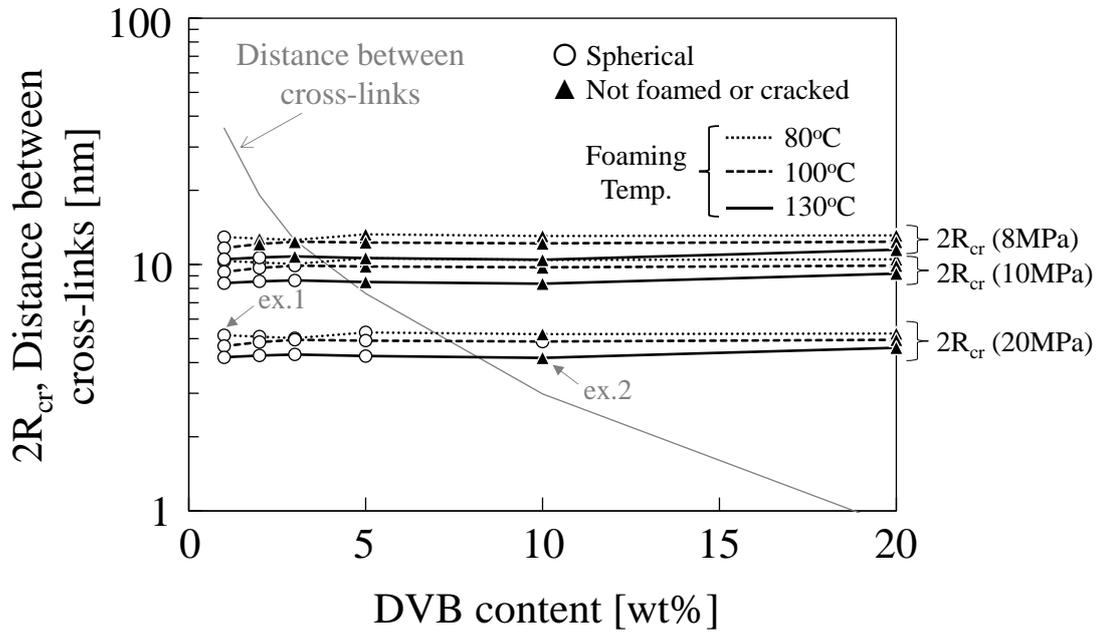


Fig.4-10 Summaries of the distance between crosslinking points, critical diameter of bubbles ($2R_{cr}$), and the possibility of bubble formation with respect to the DVB content.

さらに、架橋点間分子量の影響を盛り込んだ核生成の式について検討する。Gong らは従来の古典的核生成論における気泡生成の自由エネルギー変化 ΔG_{bubble} として従来の新たな表面を作るためのエネルギー $\Delta G_{surface}$ と気泡を膨らますことで減少するエネルギー ΔG_{volume} に加えて、弾性高分子を変形させることで蓄えられるひずみエネルギー ΔG_{strain} を考慮して(4-9)式で表している¹⁰⁾。

$$\begin{aligned}
 \Delta G_{bubble} &= \Delta G_{surface} + \Delta G_{strain} + \Delta G_{volume} \\
 &= 4\pi r^2 \gamma_{sv} + 8\pi E_{elastic} R^2 \xi - \frac{4}{3} \pi R^3 \Delta P \\
 &= (4\pi \gamma_{sv} + 8\pi E_{elastic} \xi) R^2 - \frac{4}{3} \pi R^3 \Delta P
 \end{aligned} \tag{4-9}$$

ここで、 R は気泡の半径、 γ_{sv} は高分子と CO_2 の間の表面張力、 ΔP は気泡内圧と雰囲気圧の差圧、 $E_{elastic}$ は高分子のせん断弾性率を示す。 ξ は高分子中で発泡剤が動き回る初期空間の半径であり、これは高分子の自由体積の半径あるいは絡み合い点間距離の半分とみなすことができる。架橋した高分子においては、ひずみを与えられた際、高分子鎖が緩和することはないため、 ΔG_{strain} の項の導入は妥当であると考えられる。計算においては $E_{elastic}$ の値に

はゴム状平坦弾性率を用いる。これにより核生成の式に架橋点間分子量の影響を組み込むことができる。すなわち架橋点間分子量が小さくなることで気泡生成が起こりにくくなる。この場合の臨界気泡径 R_{cr} は(4-9)式の極値条件から(4-10)式で表される。これは従来の古典的核生成論による R_{cr} よりも $4E_{elastic}\xi/\Delta P$ 大きい値となっている。すなわち架橋点間分子量が低い程、 $E_{elastic}$ が大きく R_{cr} の値が大きくなるため、エネルギー障壁が(4-11)式のようにひずみエネルギーを考慮しない場合に比べて大きくなり、核生成しにくくなること示す。核生成するためにはより温度を上げて表面張力を下げるか、圧力差を大きくする必要がある。これは、Fig.4-9 にまとめた発泡可否の閾値の温度、圧力に対する変化と定性的に一致する傾向である。

$$R_{cr} = \frac{2\gamma_{sv} + 4E_{elastic}\xi}{\Delta P} \quad (4-10)$$

$$\Delta G_{bubble}(R_{cr}) = \frac{16\pi(\gamma_{sv} + 2E_{elastic}\xi)^3}{3\Delta P^2} \quad (4-11)$$

核生成速度 J は、古典的核生成論に基づいて(4-12)式で表される。

$$J = \left(\frac{2\gamma_{sv}}{\pi m}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{\Delta G_{bubble}(R_{cr})}{k_B T}\right) N \quad (4-12)$$

上述の核生成速度式による計算では現実的な値が得られないため、実験値との整合性をとるためにシミュレーション計算では、しばしば2つのフィッティングパラメータ f_0 、 F が使われ^{11,12}、ここでも(4-13)式のように核生成速度が補正するパラメータを導入した。

$$J = f_0 \left(\frac{2\gamma_{sv}}{\pi m}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{\Delta G_{bubble}(R_{cr})F}{k_B T}\right) N \quad (4-13)$$

ここで、 m は粒子一個当たりの質量、 k_B はボルツマン定数、 T は温度、 N は単位体積当たりの粒子数を示す。 $\Delta G_{bubble}(R_{cr})$ としてひずみエネルギーを考慮した(4-11)式を用いると(4-14)式になる。

$$J = f_0 \left(\frac{2\gamma_{sv}}{\pi m}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{16\pi(\gamma_{sv} + 2E_{elastic}\xi)^3 F}{3k_B T \Delta P^2}\right) N \quad (4-14)$$

Fig.4-10 に示したデータの実験条件に関して、それぞれ核生成速度 J を計算した。 γ_{sv} には 4.3.2 で測定した 80°C、100°C、130°C における DVB1、DVB2、DVB3、DVB5、DVB10、DVB20 に関する実測値を、CO₂ 粒子 1 個の質量 m には $m = 7.33 \text{ kg} = 7.48 \text{ N} \cdot \text{s}^2/\text{m}$ を、 $E_{elastic}$ には Fig.4-3(a) の動的粘弾性測定により得られたスチレン-DVB 共重合体のゴム状平坦弾性率 G_N^0 を、 T には発泡温度 80°C、100°C、130°C を、 ΔP には含浸圧力 8MPa、10MPa、20MPa と大気圧 0.1MPa の差をそれぞれ使用した。また ξ は高分子中で発泡剤が動き回る初期空間の半径であり、ポリスチレンの自由体積^{13, 14)}から計算するか、絡み合い点間分子量¹⁵⁾から計算するかで大きな開きがあるが、中間的な値として 10 nm^3 の球相当半径 1.34nm を使用した。 J は必ず正の値として計算されるが、実際に核生成したとみなすかどうかの閾値 $J_{threshold}$ を既往の研究を参考に $9.8 \times 10^6 \text{ 1}/(\text{s} \cdot \text{m}^3)$ と設定した¹¹⁾。また、 f_0 、 F は、フィッティングパラメータとして、一連の条件における気泡生成の可否の計算結果ができるだけ実験値と合うように $f_0 = 1 \times 10^{-26}$ 、 $F = 0.02$ とした。計算結果の一例として発泡温度 130°C、含浸圧力 10MPa で計算した結果を Fig.4-11 に示す。DVB 添加量の増加に伴い J は減少した。また、DVB1、DVB2、DVB3、DVB5 については閾値以上の核生成速度となったため核生成したとみなし、DVB10、DVB20 については閾値未満の値となったため核生成しなかったと見なした。他の温度、含浸圧力についても同じフィッティングパラメータ値 ($f_0 = 1 \times 10^{-26}$ 、 $F = 0.02$) を用いて同様に気泡核生成速度を計算した。結果を Fig.4-12 の下部に示す。上部にはバッチ発泡実験により得られた発泡体の解析結果を並べる。計算はある含浸圧力、温度における J が $J_{threshold}$ よりも大きければ○を、小さければ▲をプロットしている。

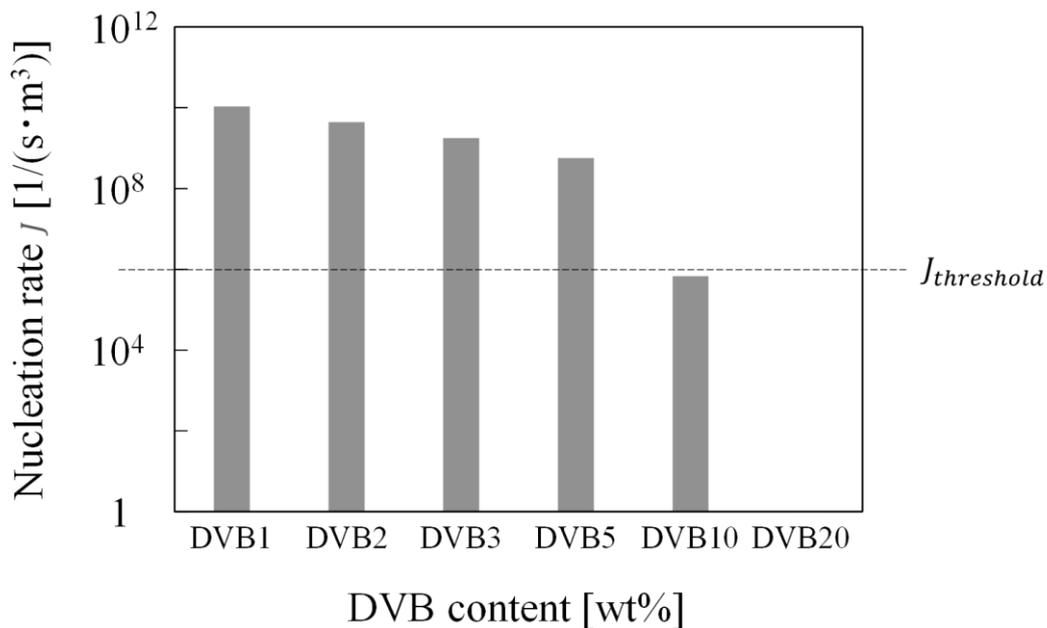


Fig.4-11 Calculated nucleation rate J of CO₂ bubble in St.-DVB copolymer.
(130°C, 10MPa)

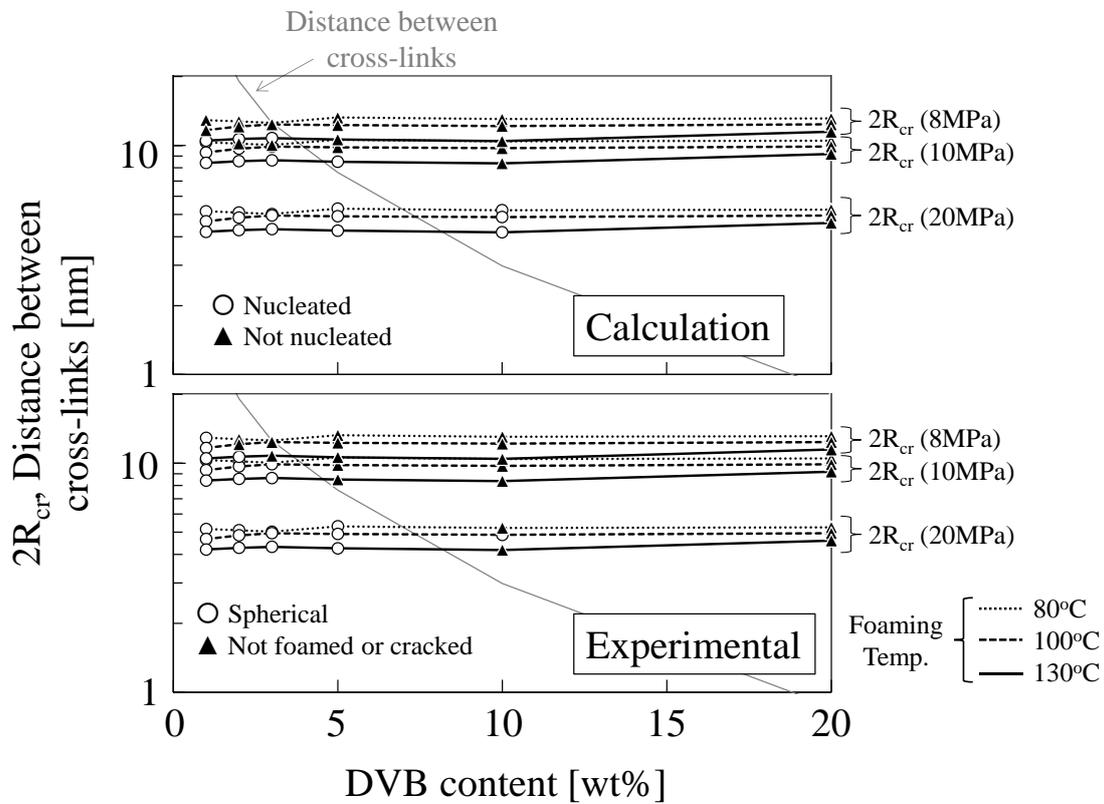


Fig.4-12 Calculation and experiment results about possibility of bubble nucleation.

発泡温度を低温にする、あるいは含浸圧力を低圧にすることにより核生成可能かどうかの境となる DVB 添加量が減少する挙動については致している。一方で、例えば含浸圧力 20MPa、発泡温度 80°C、130°C の条件における DVB10 は、実験では気泡が得られなかった (▲プロット) のに対して、計算では核生成可能と計算されている (○プロット) など、計算結果と実験結果に若干のずれがみられる。この一因として、圧力を大気開放する際、実際には含浸圧力が高い程、雰囲気圧との差が大きくなり高分子の外へ拡散する CO₂ の量が多いが、計算上はその影響が考慮されておらず、過飽和度が高めに見積もられているため、含浸圧力変化に対して、ずれがみられたと考えられる。

4.3.5 数値シミュレーションとの比較

前節において、架橋点間距離が臨界気泡径よりも小さくなると気泡が生成しなくなる可能性について実験的に示した。また、その影響を古典的核生成論の核生成速度の式で表現できるようにするため架橋点間分子量に相当する弾性率に基づくひずみエネルギーの項を導入した。本節では、気泡生成と成長を考慮した数値計算を行い、得られた発泡体の気泡構造との比較を行うことにより、ひずみエネルギーの項の有無の影響について検討する。数値計算は、加圧により高分子中に溶解した発泡剤が、大気開放による雰囲気圧力の低下に伴い過飽和状態になって、気泡として核生成し、成長する状況をシミュレートした。計算方法については Taki らの手法を参考に実施しているが詳細については章末の補足 4-3 に示す^{11,12)}。

条件

含浸圧力 20MPa、温度 130°C の条件について計算を行った。核生成の自由エネルギー変化の式としてひずみエネルギーを考慮しない場合とする場合の 2 通りを実施した。考慮する場合は補足 4-3 の(4-A16)式の代わりに(4-14)式を使用した。サンプル毎のパラメータとして Table 4-2 の条件を使用し計算を行った。これ以外のパラメータについては補足 4-3 と同じ値を使用している。

ここで、粘度 η には動的粘弾性測定における 130°Cでの η^* の値を用いている。 γ_{sv} については Fig.4-3 に示す 130°C、大気下での実測値の近似直線データを使用している。 $E_{elastic}$ には Fig.4-2 (a)に示す動的粘弾性測定により得られたスチレン-DVB 共重合体のゴム状平坦弾性率 G_N^0 を使用している。

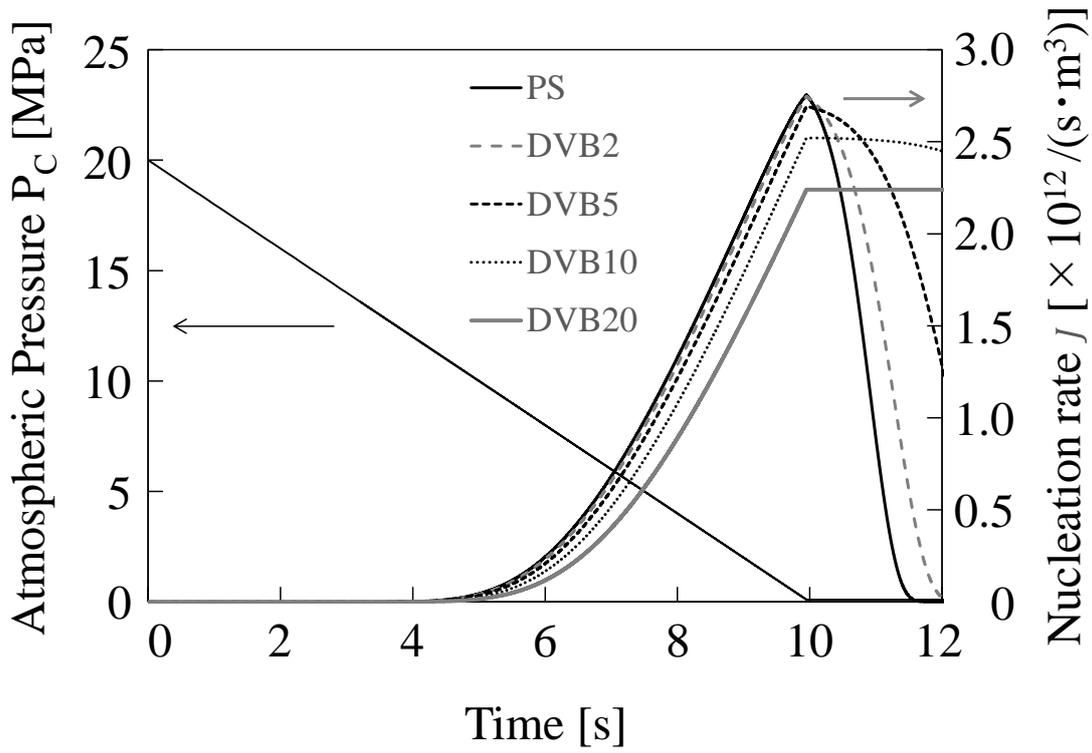
Table 4-2 Simulation condition.

	DVB content [wt%]	η [Pa·s]	γ_{sv} [mN/m]	$E_{elastic}$ [Pa]
PS	0	4.84×10^4	21.0	0
DVB1	1	6.17×10^4	21.0	2.82×10^5
DVB2	2	8.85×10^4	21.1	5.23×10^5
DVB3	3	1.16×10^5	21.2	7.97×10^5
DVB5	5	2.09×10^5	21.3	1.32×10^6
DVB10	10	7.36×10^5	21.7	3.35×10^6
DVB20	20	3.16×10^7	22.3	1.16×10^7

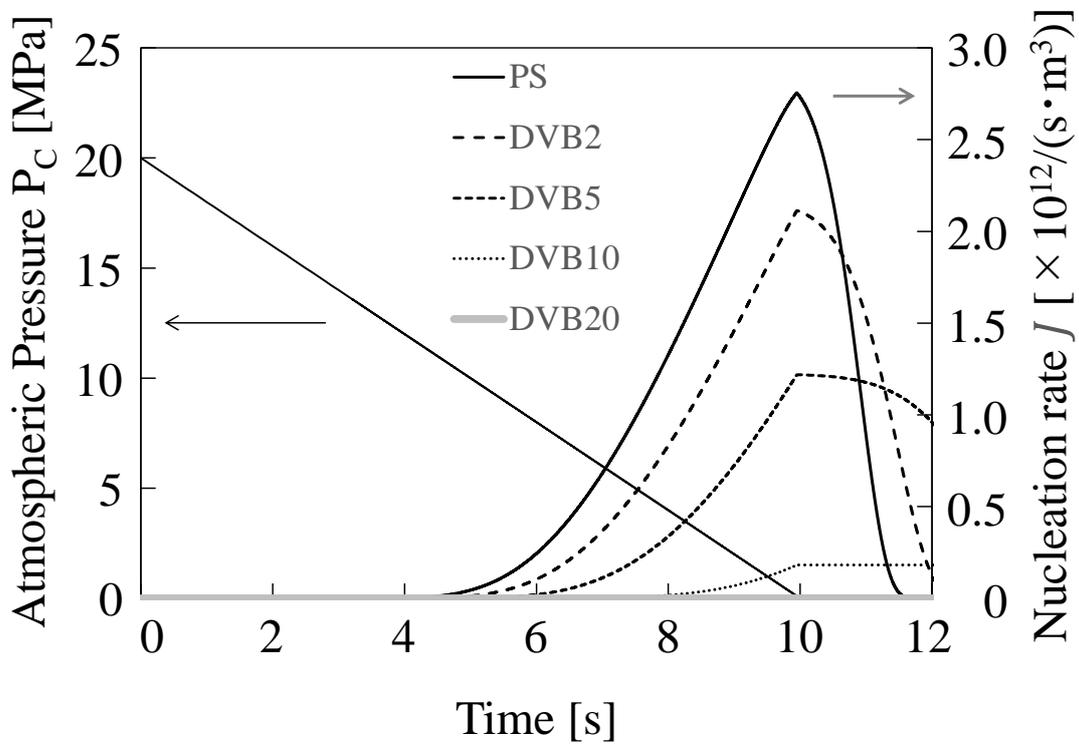
計算結果

Fig.4-13 にサンプル毎の核生成速度の時間変化を示す。ひずみエネルギーを考慮していない(a)のグラフについては、いずれのサンプルも雰囲気気圧 P_c の低下に伴い気泡内圧と雰囲気気圧力の差 ΔP が上昇することにより、5s を超えたあたりから核生成速度 J が急上昇した。DVB 添加量が増加するにつれて若干表面張力の値が増加するので、上昇のタイミングは遅くなっている。その後、気泡生成と成長による高分子中の発泡剤濃度の低下、あるいは雰囲気気圧力の大気圧への到達により J はピークを迎え減少に転じた。DVB 添加量の少ないサンプルは表面張力の値が低いため、 J の立ち上がりの時間が早く急勾配であるが、粘度が低いため気泡成長に多くの発泡剤が消費され早い時刻に J が低下している。一方、DVB 添加量の多いサンプルは J の立ち上がりは鈍いが粘度が高いため気泡成長に時間がかかり発泡剤濃度が高く保たれるため J の減少は緩やかになっている。DVB 添加量 1~5wt%についてはピーク直後に J の大小関係が逆転している。また、DVB10 や DVB20 では顕著に気泡成長速度が低く、 J がピークを迎えた後もしばらくその値を維持している。

ひずみエネルギーを考慮した(b)のグラフについては、5s あたりで核生成速度 J が上昇している PS に対して、DVB 添加量が増加するにつれてひずみエネルギーの項の影響が大きくなるため、(a)に比べて J の上昇タイミングは遅くピーク値は徐々に低くなっていく。DVB 添加量の多いサンプルは粘度が高いため気泡成長に時間がかかり、 J の減少が緩やかになる点は(a)と同じであるが、ピーク値の差が大きいため、 J の大小関係が逆転するのは、ピークを過ぎてしばらく時間が経過してからになっている。DVB20 では J が閾値以下の値となっている。

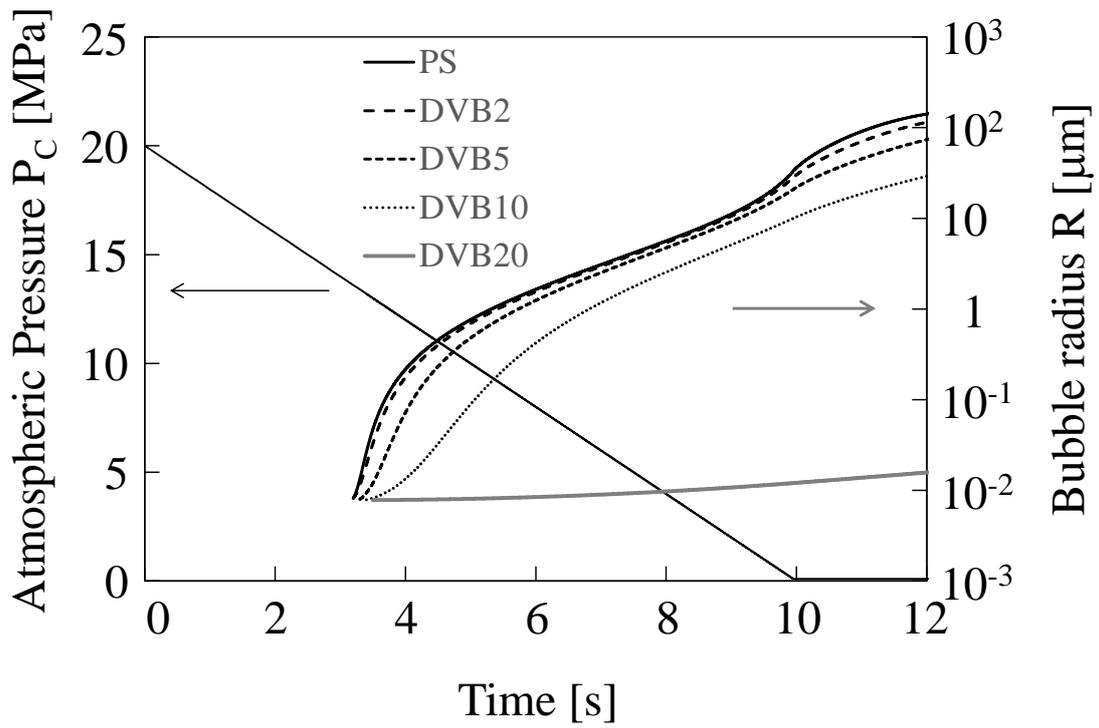


(a) not consider ΔG_{strain}

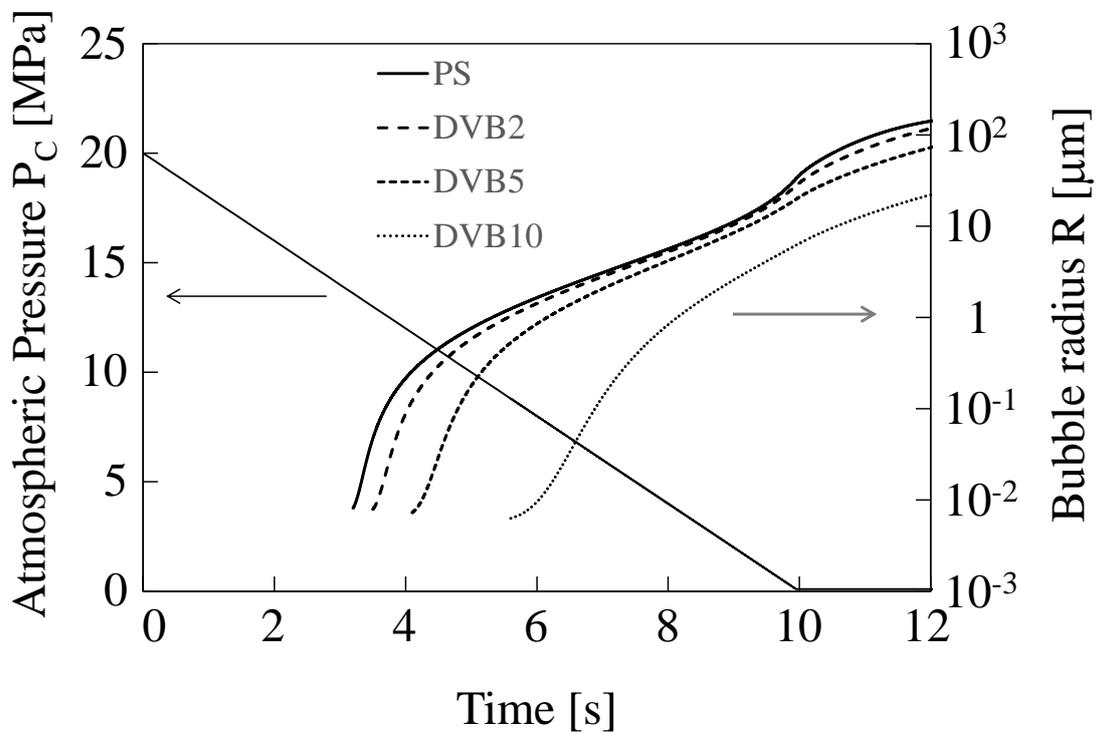


(b) consider ΔG_{strain}

Fig.4-13 Time dependence of nucleation rate (simulation, 20MPa, 130°C).



(a) not consider ΔG_{strain}



(b) consider ΔG_{strain}

Fig.4-14 Time dependence of bubble radius (simulation).

次に Fig.4-14 には、各サンプルで最も早い時刻に核生成した気泡の半径の時間変化の計算結果を示す。ひずみエネルギーを考慮していない(a)のグラフについては、いずれもほぼ同時刻（約 3s）に気泡が生成しているが、粘度の違いに応じて成長速度に差が生じて、DVB 添加量が多い程同時刻における気泡径は小さくなっている。特に DVB20 の気泡成長速度は顕著に遅く高分子中の CO₂ 濃度が下がらないため、これにより Fig.4-13 (a)の J がピークを迎えた後もしばらくその値を維持していることにつながっている。

ひずみエネルギーを考慮した Fig.4-14 (b)のグラフについては、ひずみエネルギー項の導入に伴い(a)とは異なり、気泡核生成のタイミングは約 3s から 5.5s までに広がっている。それぞれの気泡の成長プロファイルに関しては(a)のケースと同様に、粘度の違いに基づき、DVB 添加量が多い程同時刻における気泡径は小さくなっている。DVB20 については核生成速度が閾値に到達しなかったため核生成しない扱いとしている。

雰囲気圧力が大気圧に到達した（10s）後も計算を続けると、気泡生成は核生成速度が閾値を下回るまで継続し、気泡成長は高分子相の CO₂ 濃度が 0 になるまで続く。実際の発泡実験では減圧に伴うジュールトムソン効果により樹脂温度が低下して増粘し、気泡は成長を停止し、固定化される。計算では発泡剤の物質移動や気泡成長は完了していないが、仮に大気圧に到達後 1s 後の 11s に気泡が固定化されるとして、11s 時点での気泡数密度や気泡径の計算結果を発泡体の解析結果と比較する。Fig.4-15 に各サンプル、11s までに生成した気泡の平均気泡径の計算結果を実験結果とともに示す。実験データは、バッチ発泡実験により得られた発泡体の解析結果である Fig.4-5(a)において粗大気泡を除外したデータをプロットしている。

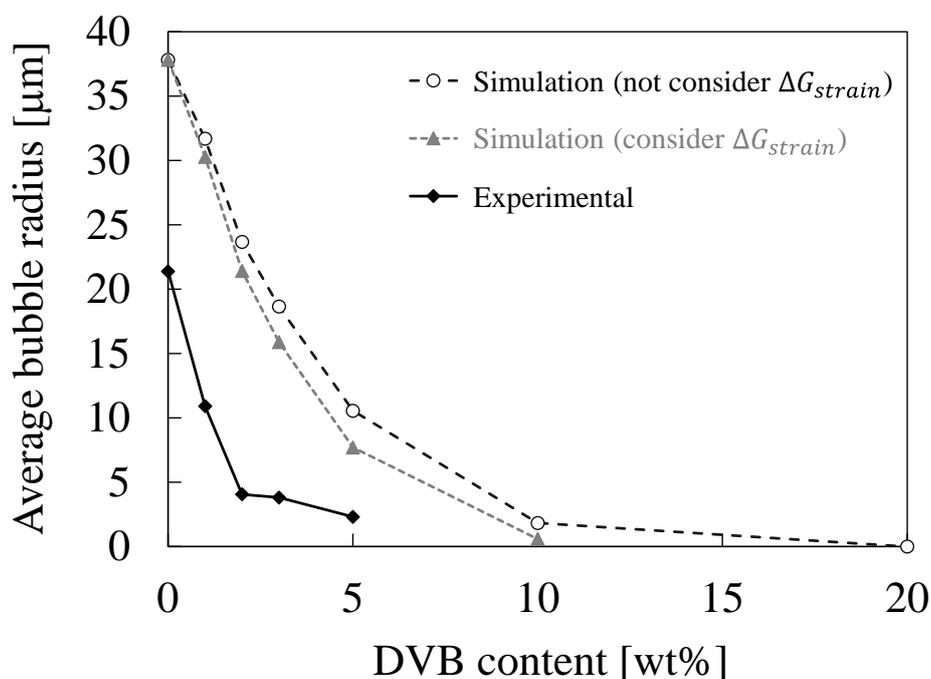


Fig.4-15 Relationship between DVB content and average bubble radius.

ΔG_{strain} の有無にかかわらず、いずれの場合も DVB 添加量が 0 から 5 wt%に上昇すると気泡半径は約 35 μm から 10 μm 程度に減少している。一方、実験値は DVB 添加量が 0 から 5 wt%に上昇すると気泡直径は約 20 μm から 2.5 μm に減少している。様々な仮定を含んでいるので計算結果と実験値は絶対値までは合わないが、減少傾向はおおむね一致していると言える。また、実験結果では DVB 添加量 10 wt%以上では気泡が観察されなかったが、計算結果ではひずみエネルギーを考慮した場合の DVB20 において気泡が発生していない。

次に Fig.4-16 に各サンプル、11s までに生成した合計気泡数の計算結果を実験データとともに示す。実験結果は、Fig.4-5 (b)130°Cのデータにおいて粗大気泡を除外したデータをプロットしている。

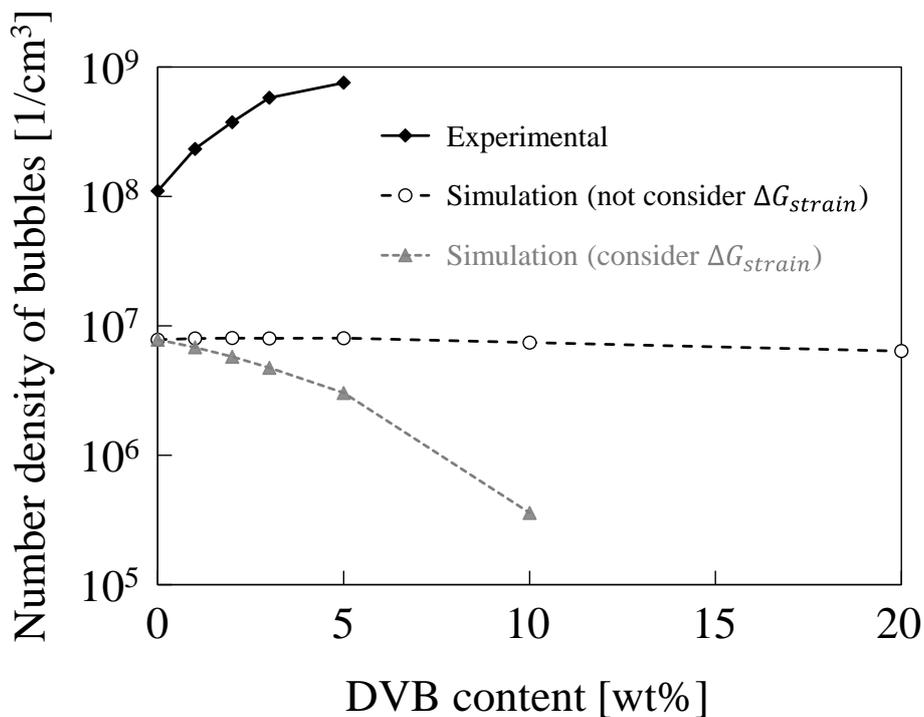


Fig.4-16 Relationship between DVB content and number density of bubbles.

生成気泡数についても様々な仮定を含んでいるので計算結果と実験値は定量的には合致しないが、定性的に、DVB 添加量の変化に対する気泡数密度の挙動について考察する。ひずみエネルギーを考慮していない計算結果のプロットについては DVB 添加量 0 から 20wt% までほぼ横ばいの気泡数が生成している。一方、ひずみエネルギーを考慮した計算のプロットについては、DVB 添加量の増加に対して単調に減少しており、DVB 添加量 20wt% では生成していない。実験結果である発泡体の SEM 観察においては DVB 添加量 0 から 5wt% まで

気泡数が増加し、10、20wt%では気泡が観察されなかった。いずれの計算方法も実験結果の挙動を再現できているとはいいがたいが、DVB 添加量を増加すると気泡が生成しなくなるという傾向に関しては、ひずみエネルギーを考慮することにより表現できている。以上より、気泡生成と成長を考慮した数値計算において核生成の式にひずみエネルギーを導入することで、従来の式では表現できなかった架橋点間分子量の影響を盛り込むことができる可能性を示した。

4.3.6 M_C と気泡生成可否の関係についてエポキシ樹脂の系との比較

発泡体において球状の気泡が得られるかどうかの境となる M_C の値について本章のスチレン-DVB 共重合体と 2 章のエポキシ樹脂の系を比較する。Fig.4-17 に Fig.2-17 と Fig.4-8 を気泡生成の閾値を点線で囲んで再掲する。本章でのデータは温度や圧力などの発泡条件によって境界となる M_C は変化しているが、例えば含浸圧力 20MPa では DVB 添加量 5wt% 以上、すなわち点線で囲んだ M_C が $1 \times 10^3 \text{g/mol} \sim 3 \times 10^3 \text{g/mol}$ 以上において気泡が得られていない。一方、エポキシ樹脂についても、 M_C が $1 \times 10^3 \text{g/mol} \sim 3 \times 10^3 \text{g/mol}$ あたりが境界であり両系での閾値はほぼ一致している。4.3.4 で検討したように、条件によっても気泡生成の可否の境界となる架橋点間分子量は変化しているので一概には言えないが、両者同じオーダーであるということは、架橋点間分子量が気泡生成の有無を左右していることを支持するデータであると言える。

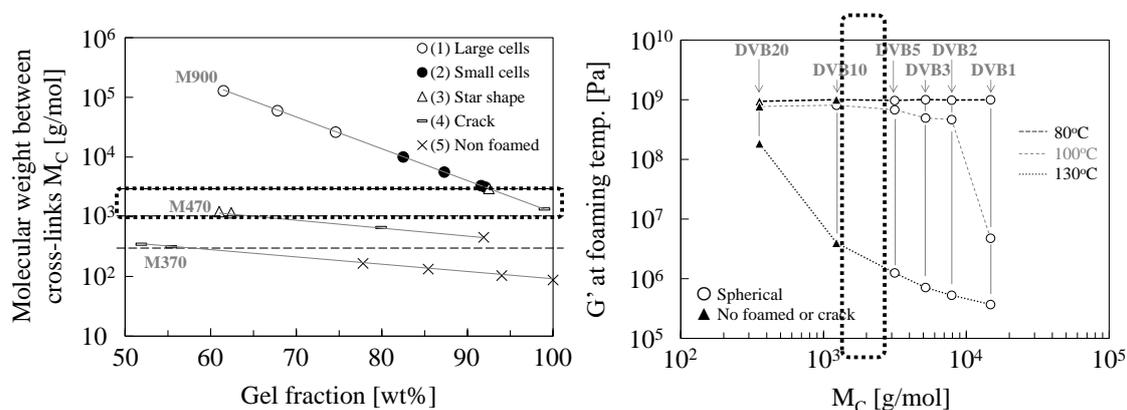


Fig.4-17 Comparison between Styrene-DVB system and epoxy system in terms of the M_C value whether bubble form or not.

4.4 結言

本章では、熱硬化性樹脂の架橋特性が気泡生成に与える影響について定量的に評価するため、様々な M_C を有するスチレン/DVB 共重合体を調製し、動的粘弾性測定、接触角測定を行うことにより、 M_C 及び γ_{sv} を算出した。また、超臨界二酸化炭素を物理発泡剤として使

用したバッチ発泡法を実施し、得られた発泡体の断面気泡構造を評価した。解析の結果、熱硬化性樹脂の発泡においては、気泡生成の可否は材料の G' や γ_{sv} でなく、 M_c によって決められることが明らかになった。さらに、気泡核生成するためには $2R_{cr}$ は架橋点間距離よりも小さい必要があることが示された。加えて、古典的核生成論における気泡核生成の自由エネルギー変化の式にひずみエネルギーの項を導入することで、架橋点間分子量が気泡生成に及ぼす影響を数値シミュレーションに組み込むことができる可能性を示した。

補足 4-1 表面張力の推算に関する計算方法及び測定データ

4.3.2 で行った未知の固体の表面張力を 3 種以上の溶媒の接触角の実測データから推算する OWRK 法について説明する^{6,7)}。

固体表面に液体を滴下し濡れ広がりが見え平衡状態に達すると次の(4-A1)式 (Young の式) が成り立つ。

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cos \theta \quad (4 - A1)$$

ここで、 γ は界面張力、添字 s, l, v は固体、液体、気体を表し θ は接触角を表す。通常 γ_{sl} は実測することができないため、 θ を測定するだけでは γ_{sv} を求めることはできない。そこで、幾何平均法により求められた次の(4-A2)式 (Owens-Wendt の式) を用いる。

$$\gamma_{sl} = \gamma_{lv} + \gamma_{sv} - 2\sqrt{\gamma_{lv}^d \gamma_{sv}^d} - 2\sqrt{\gamma_{lv}^p \gamma_{sv}^p} \quad (4 - A2)$$

ここで、各界面張力における添字の d は界面張力の分散成分 (分子振動により誘起される双極子による効果)、p は極性成分 (永久双極子による効果) を表す。(4-A1)式及び (4-A2)式を組み合わせることで (4-A3)式が得られる。

$$\sqrt{\gamma_{sv}^p} \times \sqrt{\frac{\gamma_{lv}^p}{\gamma_{lv}^d}} + \sqrt{\gamma_{sv}^d} = \frac{(1 + \cos \theta) \gamma_{lv}}{2\sqrt{\gamma_{lv}^d}} \quad (4 - A3)$$

γ_{sv}^p は(4-A3)式を $aX + B = Y$ の一次式とみなし、 $X-Y$ 直線の傾きを 2 乗することで得られる。そして γ_{sv}^d はその切片を 2 乗することにより得られる。(4-A3)式を回帰式とし、各溶媒の γ_{lv}^p 、 γ_{lv}^d 及び測定した接触角 θ を代入して、最小二乗法により $\sqrt{\gamma_{sv}^p}$ 及び $\sqrt{\gamma_{sv}^d}$ を決定する。

(4-A4)式により各温度における空気中での γ_{sv} を算出することができる。 γ_{sv}^p と γ_{sv}^d の和がポリマーの総表面張力値となる。

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sv}^p + \gamma_{sv}^d \quad (4 - A4)$$

γ_{sv} の推算に関連する測定データを示す。3種の溶媒の80, 100, 130℃における密度の推算値及び γ_{lv} の測定値をTable 4-A1に示す。ここでは各溶媒の γ_{lv} の極性成分(γ_{lv}^p)と分散成分(γ_{lv}^d)の比は温度では変わらないことを利用している⁶⁾。

Table4-A1 Parameters of the solvents used in contact angle measurement.

	Temperature [°C]	Density [g/cm ³]	γ_{lv} [mN/m]	γ_{lv}^d [mN/m]	γ_{lv}^p [mN/m]
Glycerine	80	1.23	57.9	28.6	29.3
	100	1.22	55.6	27.5	28.1
	130	1.20	53.7	26.6	27.2
Ethylene glycol	80	1.08	43.1	26.1	17.0
	100	1.06	40.6	24.6	16.0
	130	1.04	37.0	22.4	14.6
n-Tetradecane	80	0.73	20.2	20.2	0
	100	0.72	18.6	18.6	0
	130	0.70	17.1	17.1	0

一例として100℃における γ_{sv} の計算手順を示す。各DVB添加量のサンプルに対する3種類の溶媒の接触角 θ の値をTable4-A2に示す。溶剤の極性低下とともに接触角が小さくなることがわかる。これらの値とTable 4-A1の溶媒の物性を(4-A3)式に代入し、X軸に $\sqrt{\frac{\gamma_{lv}^p}{\gamma_{lv}^d}}$ 、Y軸に $\frac{(1+\cos\theta)\gamma_{lv}}{2\sqrt{\gamma_{lv}^d}}$ の値をプロットするとFig.4-A1のようになる。サンプル毎のプロットの近似直線の傾きと切片から γ_{sv}^p 、 γ_{sv}^d を計算し、(4-A4)式の関係により各温度における γ_{sv} を推算した。80℃及び130℃についても同様に計算した。

Table4-A2 Contact angles of the Styrene/DVB copolymer at 100°C.

	Contact angle [°]		
	Glycerine	Ethylene glycol	n-Tetradecane
DVB1	77	54	2
DVB2	75	59	3
DVB3	74	57	2
DVB5	72	57	1
DVB10	76	55	2
DVB15	79	60	4
DVB20	76	54	3

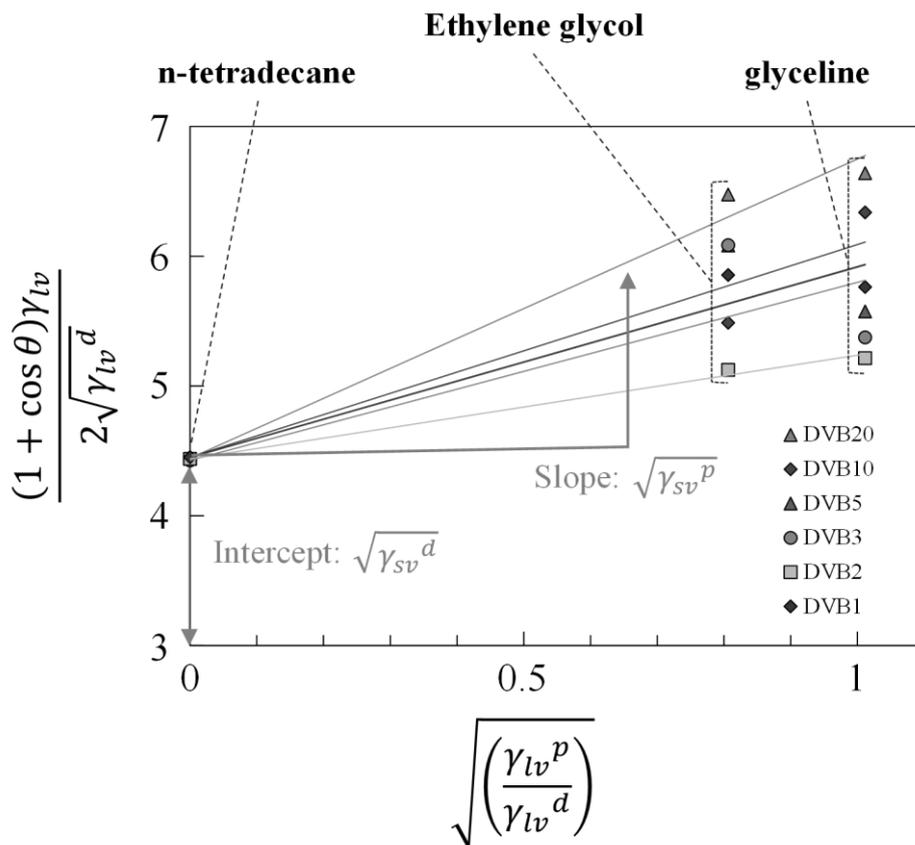


Fig.4-A1 Calculation γ_{sv}^p and γ_{sv}^d from contact angle.

補足 4-2 高分子鎖長の計算方法による架橋点間距離の違い

4.3.4 では架橋点間の高分子鎖をスチレンのトランスジグザグ配座と仮定しその距離を見積もった。ここでは、高分子鎖を伸び切り鎖とした場合と、ガウス鎖とした場合の架橋点間距離の計算値及び臨界気泡径との関係を示す。Fig.4-A2 に架橋点の高分子鎖長の計算方法のイメージを示す。伸び切り鎖とした場合には、主鎖が直線的につながった状態で結合の経路長に相当する。トランスジグザグ配座は平面的に C-C 結合がその結合角でつながった状態である。ガウス鎖はランダム・フライト・モデルに基づいて多様な形態をとり、その形態の分布が正規分布を持つ。この場合の末端間距離（架橋点間距離）は重合度 n と結合長 a 、特性比 C_n を用いて $|\sqrt{C_n n a^2}|$ で表される。特性比は、側鎖などの影響による高分子鎖の曲がりにくさを示す定数であり、ポリスチレンの場合には 10.2 となる¹⁶⁾。

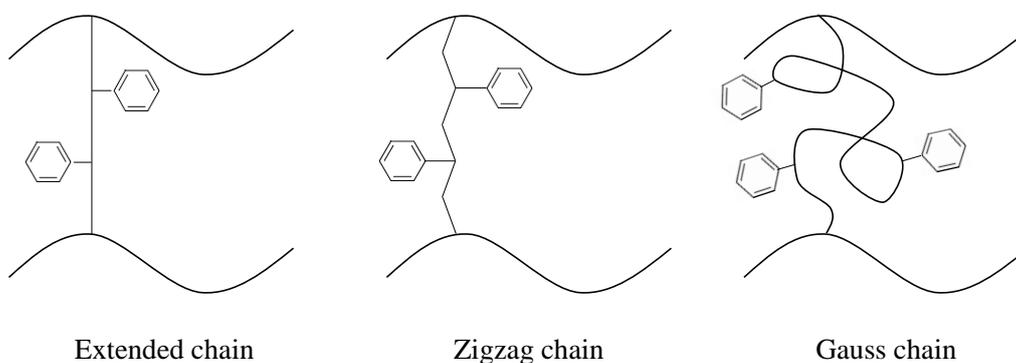


Fig.4-A2 Several chain types on estimating the length between cross-links .

それぞれの方法で計算した架橋点間距離を Fig.4-10 に追記し、改めて Fig.4-A3 として示す。同じ DVB 添加量（架橋点間分子量）に対する架橋点間距離は、伸び切り鎖 > トランスジグザグ配座 > ガウス鎖の順となった。発泡可否の境界と最も相関性が高いのはジグザグ配置の場合であった。トランスジグザグ配座の場合とガウス鎖の場合とで、本検討での計算範囲においては架橋点間距離に最大 6 倍程度の開きがあり、DVB 添加量が 1~5wt% の条件においては、ガウス鎖として見積もった架橋点間距離の 3~6 倍程度の臨界気泡径を有する気泡核が生成していることとなる。

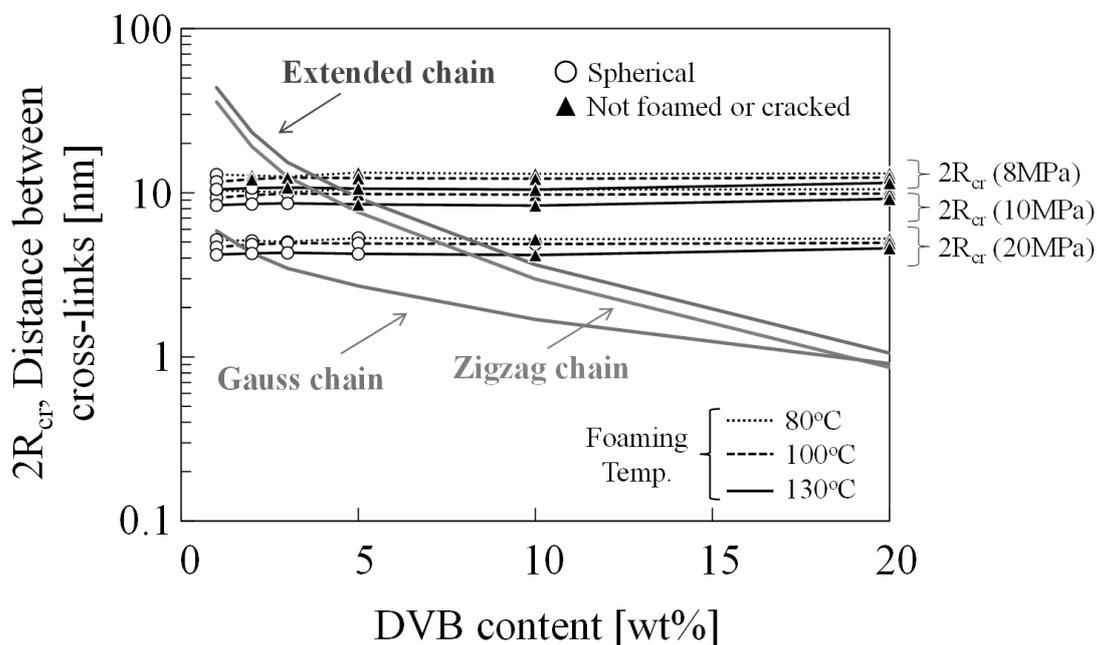


Fig.4-A3 Summaries of the distance between crosslinking points, critical diameter of bubbles ($2R_{cr}$), and the possibility of bubble formation with respect to the chain types between cross-links.

補足 4-3 気泡の生成と成長に関する数値シミュレーション方法

4.3.5 で実施した気泡生成と成長のシミュレーションについて数式や条件、解法について示す。古典的核生成論に基づいた核生成速度により気泡核は生成し、雰囲気圧力の低下及び発泡剤の高分子からの拡散により気泡は成長する。逐次生成する気泡とそれぞれの気泡が成長する様子をシミュレートする。

関連する計算式

・気泡核生成

古典的核生成論に基づくと、高分子中での気泡の核生成速度 J はボルツマン因子と、自由エネルギー変化を考慮して

$$J = \left(\frac{2\gamma_{sv}}{\pi m} \right)^{1/2} \exp \left(- \frac{16\pi\gamma_{sv}^3}{3k_B T (P_D - P_C)^2} \right) N \quad (4 - A5)$$

で表される^{8,9)}。ここで、 γ_{sv} は高分子の表面張力、 m は粒子一個当たりの質量、 k_B はボルツマン定数、 T は温度、 P_D は気泡内圧力、 P_C は雰囲気圧力、 N は単位体積当たりの粒子数をそれぞれ示す。

・気泡成長

気泡界面が外側に移動することによる運動量の輸送

$$\frac{dR}{dt} = \frac{R}{4\eta} \left(P_D - P_C - \frac{2\gamma_{sv}}{R} \right) \quad (4 - A6)$$

ここで R は気泡半径、 η は高分子の粘度を示す。

高分子中に溶解していた発泡剤が気泡の中に拡散することによる物質移動

発泡剤である CO_2 や N_2 が気泡と高分子の界面を通して気泡内に拡散するときの物質収支に関して気泡と高分子の界面に境膜が存在すると考え以下の式で定式化する。

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{4\pi R^3}{3} \frac{P_D}{\mathfrak{R}_g T} \right) = 4\pi R^2 k (P^* - P_D) \quad (4 - A7)$$

ここで、 \mathfrak{R}_g は気体定数、 k は物質移動係数、 P^* は高分子中の発泡剤濃度に平衡な圧力を示す。

計算方法

仮定

- ・気泡は球形状を仮定し、気泡半径のみで記述できる。
- ・系内に存在する物質は高分子と発泡剤のみとし、計算中全物質量は保存される。発泡剤は高分子中か気泡内に存在し系外への放散は考えない。
- ・気泡内の発泡剤は理想気体として扱う。
- ・気泡内の発泡剤の濃度分布は考えない。
- ・発泡剤濃度と圧力の間にはヘンリー則が成り立つとする。
- ・温度一定とする。
- ・高分子はニュートン流体を仮定し、その流動特性は η のみで記述できるとする。
- ・表面張力 γ_{sv} 、粘度 η 、物質移動係数 k の発泡剤濃度依存性は考えない。

また、本計算では高分子内での発泡剤の濃度分布は考えず、平均濃度が高ければ高分子相内の場所によらず気泡が生成するとした。高分子中の発泡剤の平均濃度は以下のように定義する。

$$\bar{c}(t) = c_0 - \int_0^t \left(\frac{4\pi R(t', t-t')^3}{3} \frac{P_D(t', t-t')}{\mathfrak{R}_g T} \right) J(t) dt' \quad (4 - A8)$$

実際の計算では、核生成が起こるタイミングを有限の時間 Δt で区切るため、以下のように計算した。

$$\bar{c}(t) = c_0 - \sum_{t'=0}^t \frac{4\pi R(t', t-t')^3 P_D(t', t-t')}{3 \mathfrak{R}_g T} J(t) \Delta t' \quad (4-A9)$$

ここで、 $R(t', t-t')$ と $P_D(t', t-t')$ は、それぞれ時刻0に計算を開始し、時刻 t' において生成した気泡が時刻 t になった時の気泡の半径と内圧を示す。気泡が生成した時の気泡の内圧は平均濃度 $\bar{c}(t)$ に平衡な圧力であるとする。また、その時の気泡径はLaplace式を満たすとす。すると各々の気泡の成長に関する初期条件は $t=t'$ のとき、

$$P_D(t', 0) = \frac{\bar{c}(t)}{k_H} \quad (4-A10)$$

$$R(t', 0) = \frac{2\gamma_{sv}}{P_D(t', 0) - P_c(t)} = \frac{2\gamma_{sv}}{\bar{c}(t)/k_H - P_c(t)} \quad (4-A11)$$

となる。また、 $t < t'$ の場合気泡は存在しないため

$$P_D(t', t-t') = 0 \quad (4-A12)$$

$$R(t', t-t') = 0 \quad (4-A13)$$

となる。(4-A5)式、(4-A6)式、(4-A7)式は最終的に以下の形で計算に用いた。

・気泡成長

$$\frac{dR(t', t-t')}{dt} = \frac{R(t', t-t')}{4\eta} \left(P_D(t', t-t') - P_c - \frac{2\gamma_{sv}}{R(t', t-t')} \right) \quad (4-A14)$$

$$\frac{dP_D(t', t-t')}{dt} = 3\mathfrak{R}_g T k \frac{\bar{c}(t)/k_H - P_D(t', t-t')}{R(t', t-t')} - \frac{3P_D(t', t-t')}{R(t', t-t')} \frac{dR(t', t-t')}{dt} \quad (4-A15)$$

・気泡核生成

$$J = f_0 \left(\frac{2\gamma_{sv}}{\pi m} \right)^{\frac{1}{2}} \exp \left(- \frac{16\pi\gamma_{sv}^3 F}{3k_B T (\bar{c}(t)/k_H - P_c(t))^2} \right) \bar{c}(t) N_A \quad (4-A16)$$

ここで、 F と f_0 はフィッティングパラメータ、 N_A はアボガドロ数である。

Fig.4-A4 のフローチャートに従って計算を行った。はじめに時間の刻み幅や計算時間、含浸圧力、減圧速度などの計算条件を読み込む。その後時刻を Δt_G 進めて、含浸圧力と減圧速度から雰囲気圧力 $P_c(t)$ を、(4-A9)式から平均濃度 $\bar{c}(t)$ を、(4-A16)式から核生成速度 $J(t)$ をそれぞれ計算する。前回の気泡生成可否の判断から Δt_N 経過している場合、気泡生成速度 $J(t)$ が閾値 $J_{threshold}$ 以上であれば、時刻 $t' = t$ に生成した気泡の初期値を設定する。次に $t' = 0$ から現時刻までに生成した気泡に対して、気泡径 $R(t', t - t')$ 、気泡内圧 $P_D(t', t - t')$ を Δt_G だけ前の時刻の値と(4-A14)式、(4-A15)式を用いて Runge-Kutta 法により計算する。計算時間があらかじめ設定した値 t_{end} よりも小さい場合は、初めに戻り時間を Δt_G 進める。

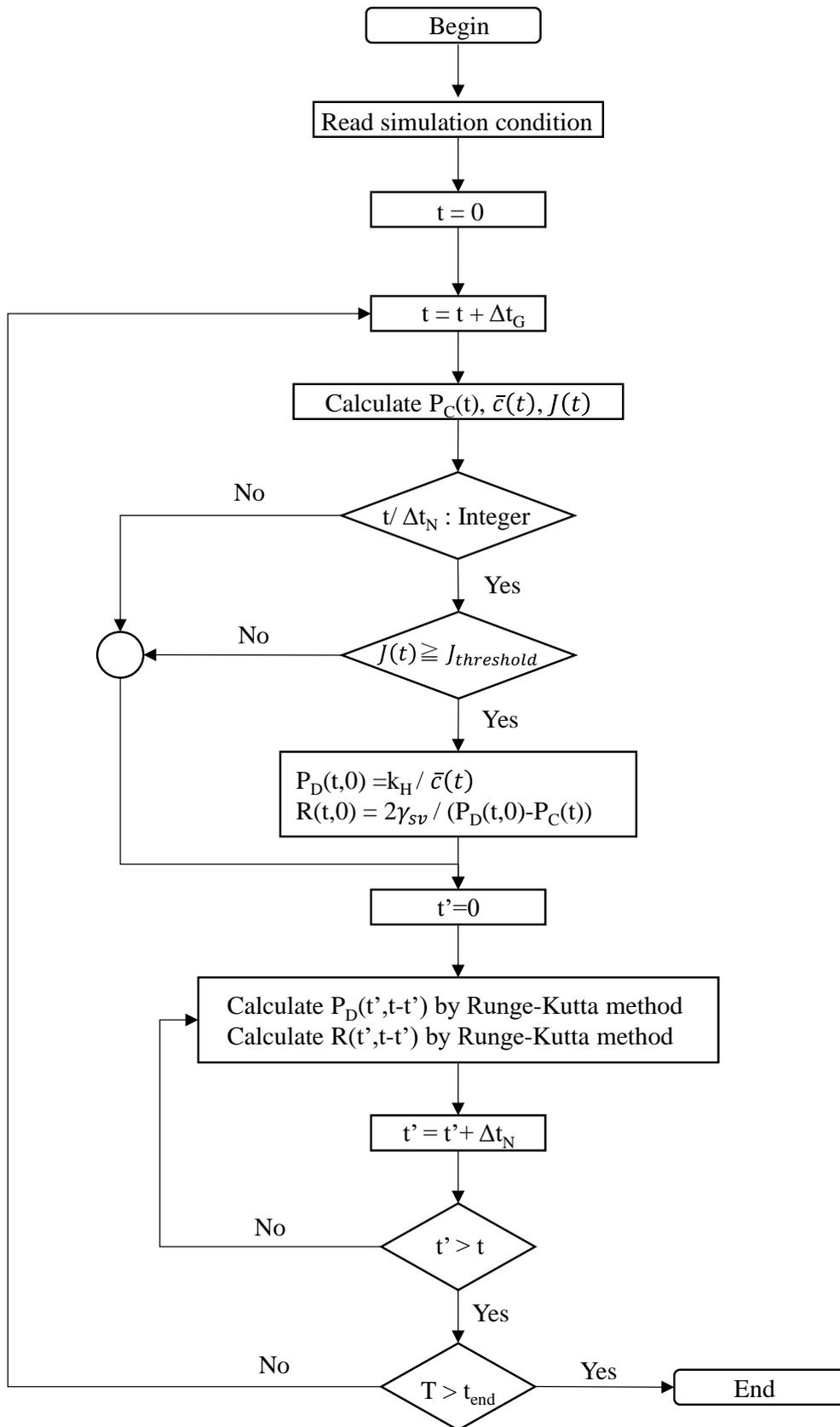


Fig.4-A4 Flow chart of bubble nucleation and growth simulation.

計算条件

温度 170°C、含浸圧力 20MPa で PS を想定した計算例を示す。計算に使用した各パラメータの値を Table 4-A3 に示す。ヘンリー定数と表面張力は PS の文献値を¹⁾、フィッティングパラメータは 4.3.4 で決定した値を使用した。

Table 4-A3 simulation conditions

Name	Symbol	Value	Unit
Henry's constant	k_H	7.32×10^{-5}	[mol/m ³ /Pa]
Surface tension	γ_{sv}	18	[mN/m]
Viscosity	η	13230	[Pa·s]
Fitting parameter	F	0.02	[-]
Fitting parameter	f_0	1×10^{-26}	[-]
Time step for bubble nucleation	Δt_N	0.1	[s]
Time step for bubble growth	Δt_G	0.001	[s]
Initial Pressure	P_{C0}	2×10^7	[Pa]
Pressure releasing rate		2×10^6	[Pa/s]
Threshold of nucleation rate	$J_{\text{threshold}}$	9.8×10^6	[1/s/m ³]
Gas constant	\mathfrak{R}_g	8.314	[J/mol/K]
Boltzmann constant	k_B	1.4×10^{-23}	[J/K]
Mass transfer coefficient	k	2×10^{-10}	[mol/m ² /Pa]
Foaming temperature	T	443.15	[K]

計算結果

計算結果として、核生成速度 $J(t)$ 、平均濃度 $\bar{c}(t)$ 、気泡径 R 、気泡内圧 P_D の時間変化をそれぞれ Fig.4-A5～4-A8 に示す。Fig.4-A7、4-A8 においては、初めて生成した時刻 (t') から 1s 置きに生成した気泡について、気泡径及び気泡内圧をプロットしている。

核生成速度は雰囲気気圧 P_C の低下に伴い、2s あたりから立ち上がっている。それに伴い 2.4s (= t') に初めての気泡が生成した。生成直後には主に気泡内圧と雰囲気気圧の差により気泡が膨張する。ここでの気泡成長速度には粘度が大きく影響する。またこの段階では比較的気泡内圧が高く、拡散により気泡内に拡散する発泡剤の量が少ない。次第に気泡内圧と雰囲気気圧の差がなくなり、気泡内に拡散する発泡剤がそのまま気泡径の増加に使われる状態になり成長速度は一定値に近づく。この段階では物質移動係数が気泡成長速度を支配する。雰囲気気圧が大気圧に近づくと気泡内に拡散する発泡剤の量が増加し、気泡内圧と雰囲気気圧の差が開いてきて再び気泡内圧と雰囲気気圧の差により気泡が膨張する。この段階では再び粘度が成長速度に影響を及ぼす。10s で雰囲気気圧が大気圧に到達し変化がなくなると、気泡内

圧及び成長速度は減少していく。また、気泡が大きく成長してくる 8s 過ぎから、高分子中の平均濃度が低下をはじめ気泡成長速度も 9s 過ぎにピークを迎えている。気泡成長速度が閾値を下回った 10.8s に気泡生成が停止し、その後気泡成長は継続するが、高分子中の発泡剤濃度が 0 に近くなる 12s 頃には気泡径はほぼ一定値に落ち着く。

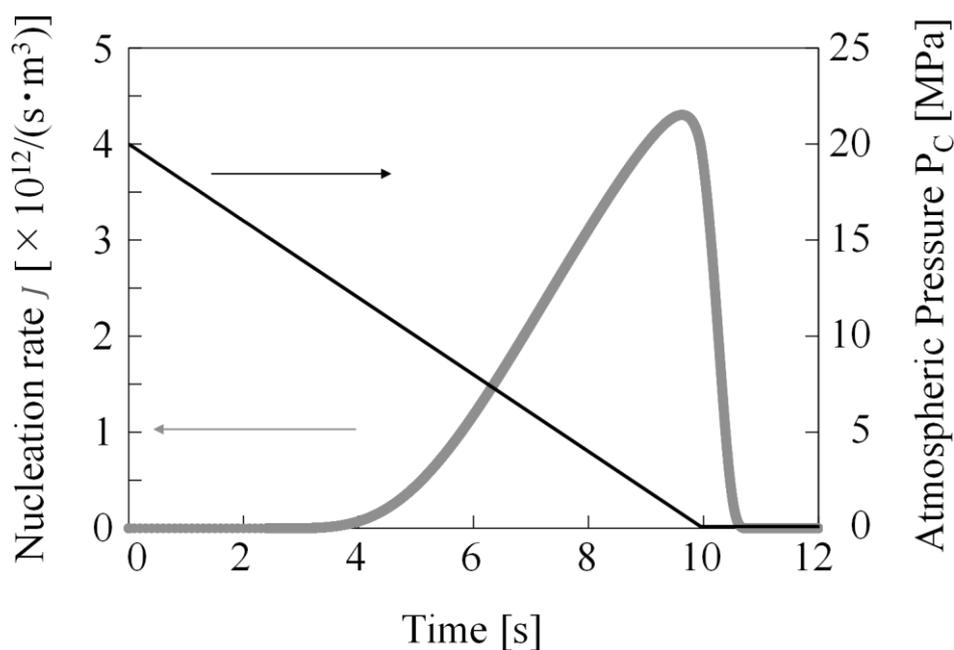


Fig.4-A5 Time dependence of nucleation rate $J(t)$.

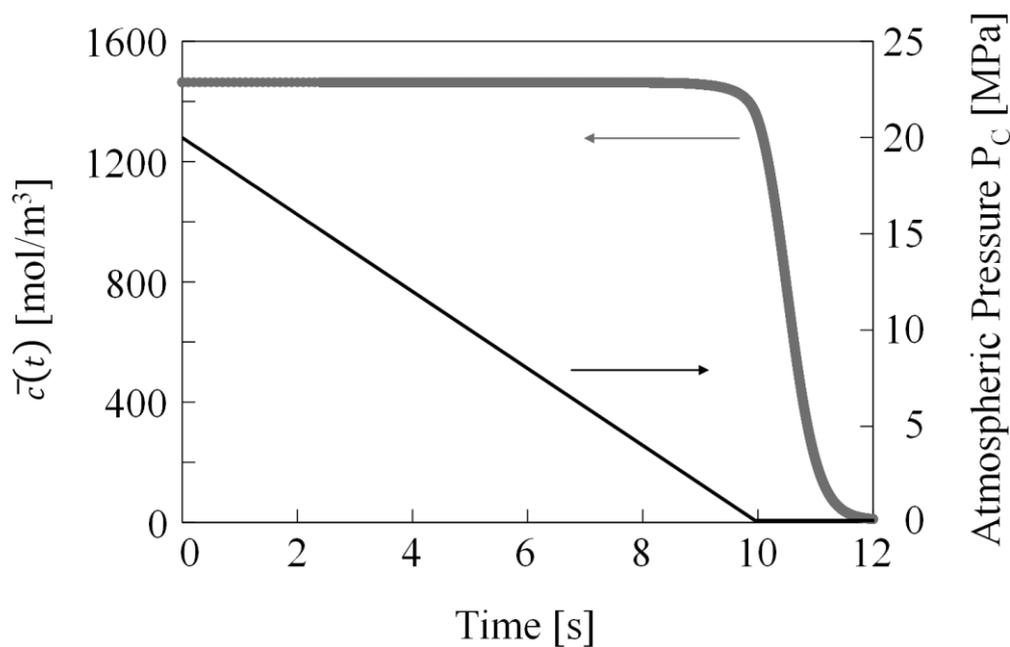


Fig.4-A6 Time dependence of average blowing agent density $\bar{c}(t)$.

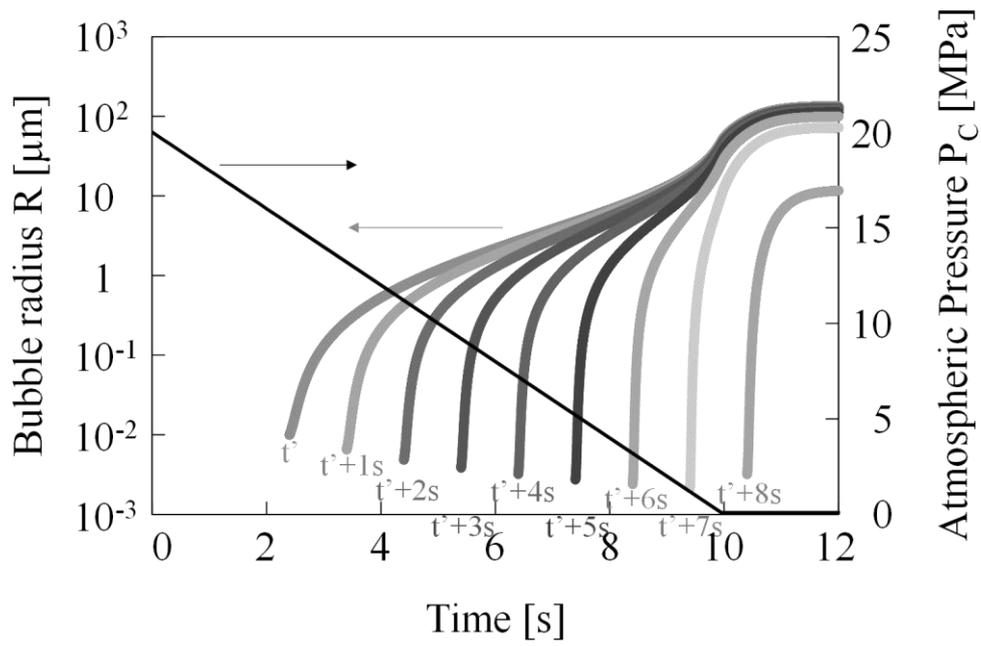


Fig.4-A7 Time dependence of bubble radius R.

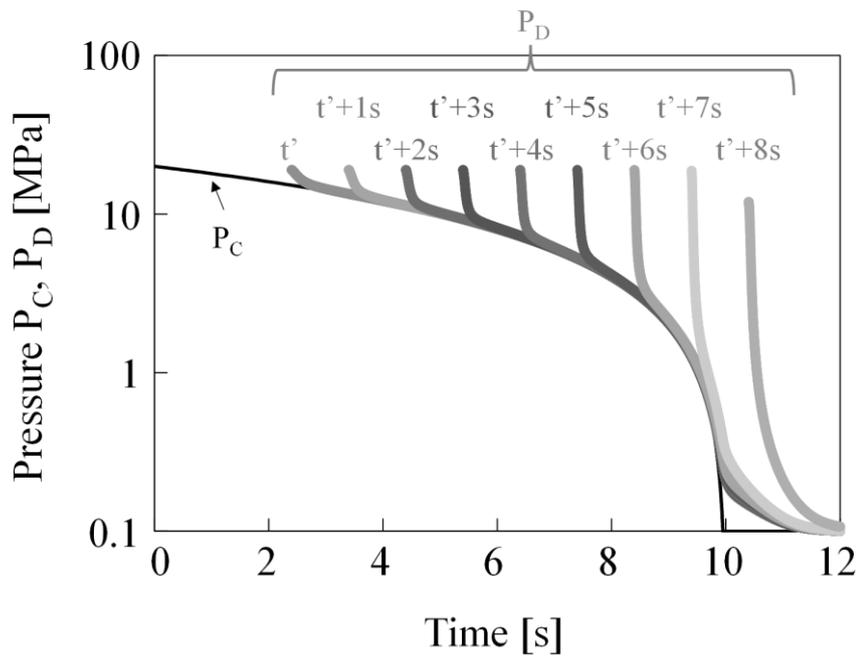


Fig.4-A8 Time dependence of pressure inside bubble P_D

参考文献

- 1) 日本化学会, 化学便覧基礎編 II, 丸善出版, p.687 (1975).
- 2) 日本物理学会, 物理データ事典, 朝倉出版, p.16 (2006).

- 3) K. Taki, K. T. Nakayama, T. Yatsuzuka, M. Ohshima, *J. Cell. Plast.*, **39**, 155 (2003).
- 4) L. E. Nielsen, 小野木重治, 高分子の力学的性質, 化学同人発行, p.80 (1965).
- 5) 五十野善信, 日本ゴム協会誌, **74**, 212 (2001).
- 6) T. Semba, K. Kitagawa, M. Nakagawa, U. S. Ishiaku, H. Hamada, *J. Appl. Polym. Sci.*, **98**, 500 (2005).
- 7) D. K. Owens and R.C. Wendt, *J. Appl. Polym. Sci.*, **13**, 1741 (1969).
- 8) J. S. Colton and N. P. Suh, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 485 (1987).
- 9) J. S. Colton, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 493 (1987).
- 10) P. Gong, T. Taniguchi, M. Ohshima, *Journal of Material Science*, **249**, 2605 (2014).
- 11) 瀧健太郎, 博士論文 (2005).
- 12) K. Taki, *Chem. Eng. Sci.*, **63**, 3643 (2008).
- 13) 李洪玲, 氏平祐輔, 七沢淳, 高分子論文集, **53**, 358 (1996).
- 14) H. H. Song and R.J. Roe, *Macromolecules*, **20**, 2723 (1987).
- 15) 五十野善信, 高分子, **48**, 136 (1999).
- 16) 田中文彦, 高分子の物理学, 裳華房, p.35 (1994).

第 5 章

架橋剤種と架橋点間分子量が 溶融伸長特性及び気泡成長に及ぼす影響について

5.1 緒言

前章では、熱硬化性樹脂のモデル材料としてスチレン/ジビニルベンゼン（DVB）共重合体を用いて、架橋点間分子量が気泡生成の可否の主要な因子となること、また、気泡が生成するには、架橋点間距離が古典的核生成から求めた臨界気泡径よりも大きい必要があることを示した。本章では気泡が生成できる架橋点間分子량範囲内において、架橋剤の種類や架橋点間分子量が気泡の成長に与える影響を明らかにすることを目的とした。

架橋の種類は Table 5-1 のように分類することができる。

Table 5-1 Classification of cross-link type.

Cross-link type	Structure of cross-linking point	Bond type	Hot melt	Examples
Multi functional monomer	Amine, ether, etc.	Covalent bond	×	Epoxy, Phenol resin, etc.
Vinyl cross-linking	Benzene ring, etc.	Covalent bond	×	Divinylbenzene Triallyl isocyanurate
Sulfur vulcanization	S atom	Covalent bond	×	Rubber
Silane cross-linking	Siloxane bond	Covalent bond	×	Silane cross-linking polyethylene
Polyrotaxane cross-linking	PEG-cyclodextrine	Slide-ring	×	Methacrylic acid modified polyrotaxane
Ionomer	Carboxylate-metal ion	Ion bod	○	Ethylene-acrylic acid type ionomer
Thermoplastic elastomer	Polymer crystalline, etc.	Intermolecular force	○	α -olefin copolymer elastomer, TPU, etc.

多官能モノマーは、多くの熱硬化性樹脂が該当するもので、例えば2、3章で使用したエポキシ樹脂であれば分子内に2つ以上のエポキシ基を有し、これがアミンなどの硬化剤、あるいはイミダゾールなどの硬化触媒により開環する。開環により分岐が生じるため重合が進行すると架橋体が得られる。樹脂や硬化剤の種類により架橋点の構造は変化する。

ビニル架橋は4章で取り上げたものである。分子内に一つのビニル基を有するモノマーであれば、重合した場合には直鎖状のポリマーができるが、分子内に2つ以上のビニル基を持つモノマーが共重合されると、分岐が生じて架橋構造が得られる。このような架橋性のビニルモノマーは反応性や重合物の機械的特性や耐熱性への影響に応じて多くの種類があり、一例としてDVBやトリアリルイソシアヌレート(TAIC)がある。架橋剤の構造と架橋構造のイメージをFig.5-1に示す。

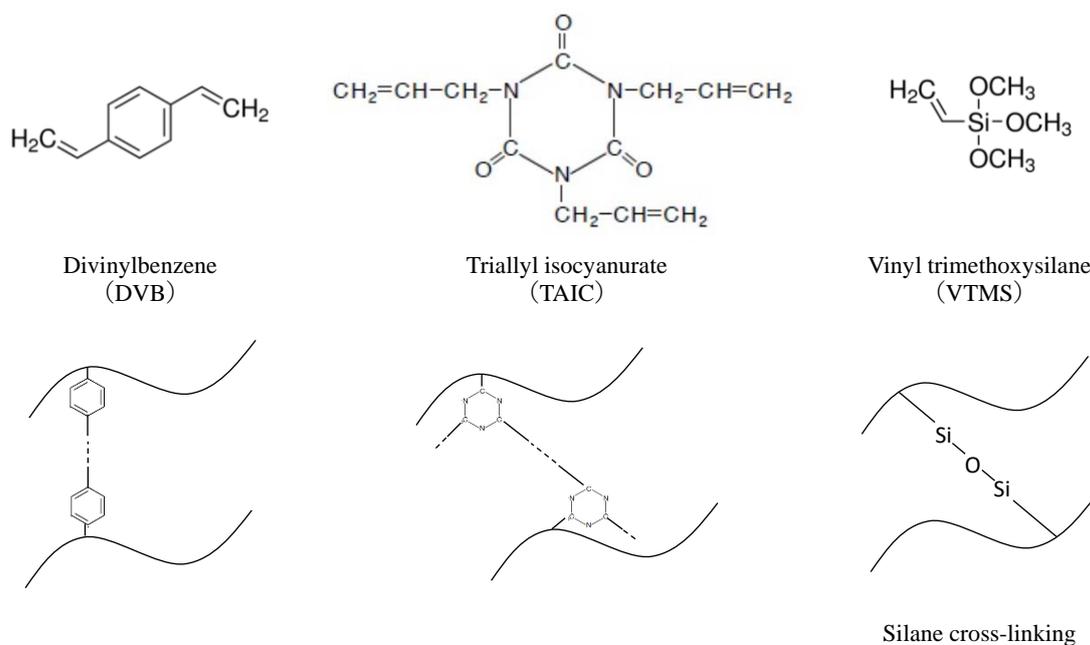


Fig.5-1 Chemical structure and cross-linking structure of various crosslinking agents.

DVBの場合、架橋点はベンゼン環となるが、主鎖の大部分はビニルモノマーを用いた場合にはアルキル基となる²⁾。TAICの場合には架橋点はトリアジン環となり、また多官能の架橋剤となるため、架橋点でさらなる分岐が起こり、添加量に対する反応性や架橋密度が高い³⁾。

硫黄加硫は主に天然ゴムや合成ゴムの製造で用いられるもので分子内に2重結合をもつポリマー(ポリジエン系)原料の架橋に対して行われている。主鎖間にS-Sの共有結合が形成される⁴⁾。

シラン架橋は例えばFig.5-1に示すビニルトリメトキシシランをビニルモノマーと共重合

するか、高分子にグラフトすることにより、高分子側鎖にシランが導入される。その後触媒の存在下、水分に接触させることにより、メトキシ基が縮合しシロキサン結合 (-O-Si-O-) が形成され架橋構造となる⁹⁾。シロキサン結合は高い耐久性を有する。

ポリロタキサンはシクロデキストリンのリングにポリエチレングリコール (PEG) の直鎖を通しその両端をアダマンタンで封止した構造を有する超分子の一種で、シクロデキストリンが PEG の分子鎖上をその分子長の範囲でスライド (環動) することができる特徴を有する⁹⁾。シクロデキストリン同士、あるいはシクロデキストリンと別の高分子を結合することで得られる架橋体 (Fig.5-2 参照) は、伸長時に架橋点が環動することで高い柔軟性を有することや、均一な網目構造が得られやすいことなど、通常の架橋構造では得られない特性を有する。シクロデキストリンにアクリル基やメタクリル基を有する高分子がグラフトされたポリロタキサンは市販されており、他のビニルモノマーと共重合し、その構造を組み込むことが可能である。

以上は、架橋に関する結合が共有結合で形成されているため、ベースとなる高分子の融点以上に加熱しても結合は解離せず、基本的には熱可塑性が得られないものであったが、アイオノマーや熱可塑性エラストマーは可逆的な結合により架橋が形成されているため、熱溶解し、冷却時のみ架橋体としての特性を有する。アイオノマーはアクリル酸などの極性基を有するモノマーを共重合した高分子において、Fig.5-2 に示すよう 2 つのカルボキシラート基間を金属イオンで結合させることで架橋構造を形成する⁷⁾。また、熱可塑性エラストマーは多くの種類があるが、例えば α -オレフィンコポリマーは 1-オクテンなどの α -オレフィンとエチレンの共重合により得られた低い結晶性の高分子であり、室温下では結晶相が架橋点のように働きゴム弾性を有する⁸⁾。熱可塑性ポリウレタンエラストマー (TPU) はハードセグメントとしてポリウレタン、ソフトセグメントとしてポリエーテルやポリエステルをブロック共重合させた高分子である。そのマイクロ相分離構造においてハードセグメントが架橋点のように振舞い、ゴム弾性を示すことでエラストマーとしての性質を示す^{9,10)}。

本検討において架橋剤を選定するにあたり、発泡成形を行う温度で架橋構造が解離してしまうアイオノマーや熱可塑性エラストマーは候補から除外した。また、多官能モノマー (熱硬化性樹脂) は第 2 章で検討したように硬化時の架橋点間分子量を自由に制御することができないため、加硫はその使用がほぼゴムに限定されるためそれぞれ除外している。前章と同じく非晶性で架橋点間分子量を試薬の配合量で自由に制御できる系として、スチレンをベースモノマーに、タイプが大きく異なる架橋剤として DVB 及びポリロタキサン架橋剤の 2 種を選定した。気泡成長が支配的となる高倍率の発泡体を得られるような条件において、得られる発泡体の発泡倍率、独立気泡率、気泡構造と重合体の架橋点間分子量、熔融伸長特性の関係性について検討した。

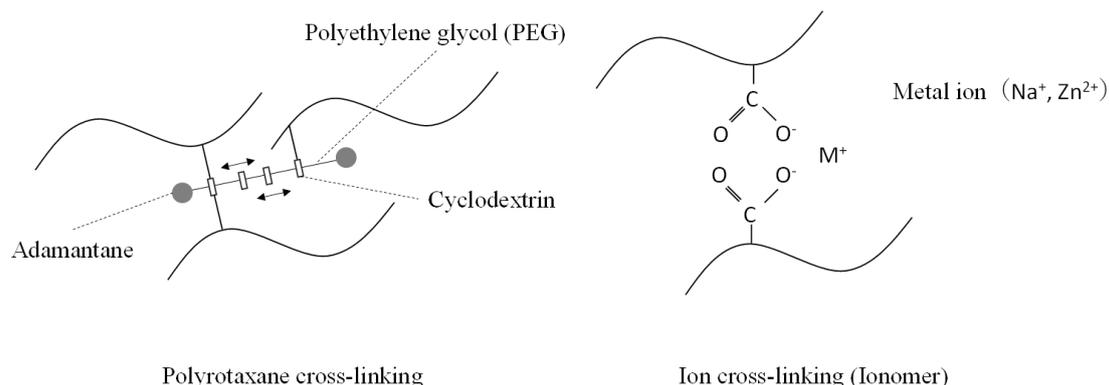


Fig.5-2 Cross-linking structure of polyrotaxane cross-linking and ionomer.

5.2 実験方法

5.2.1 材料

モノマーとしてスチレン（和光純薬工業（株）製）、重合開始剤に 1,1,3,3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート（日油（株）製パーオクタ O）を用いた。架橋剤として DVB（和光純薬工業（株）製）、及び側鎖にメタクリル基を導入したポリロタキサン（（株）ASM 製セルム スーパーポリマーSM2400P/MMA 50wt%）を使用した。両架橋剤の相違点を Table 5-2 に、SM2400P の構造式を Fig.5-3 に示す。両架橋剤は分子量、ビニル基当量、1 分子当たりの官能基数の点で大きく異なっており、SM2400P には反応性希釈溶媒としてメタクリル酸メチル（MMA）が同量混合されている。また、ポリロタキサンにおいては PEG の軸上をシクロデキストリンのリングがスライドすることで、柔軟性の向上や架橋密度の均一化などが期待される⁶⁾。

Table5-2 Properties of cross-linking agents.

Property		SM2400P/MMA 50wt%	DVB
Molecular weight	[g/mol]	400,000	130.2
Vinyl group equivalent	[g/eq.]	4,000	65.1
Nubmer of functional group	[1/molecule]	100	2
Structure of cross-linking point		Slide-ring	Covalent bond
Dilution		MMA	-

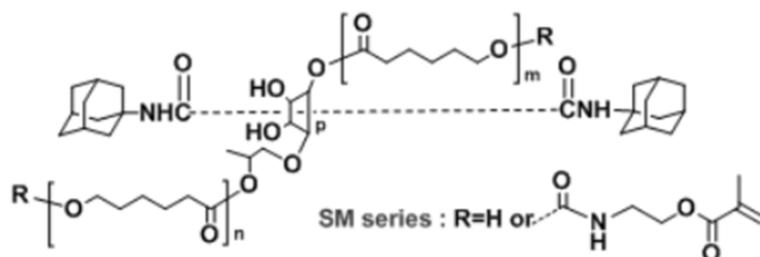


Fig.5-3 Chemical structure of SM2400P.

5.2.2 サンプル調製

Table 5-3 に示した重量比の試薬を試験管に採取し、スパチュラで攪拌の上、1 分間窒素でバブリングを行った後、栓をしてウォーターバスで 60°C・72 時間、次いで 80°C・24 時間加熱重合することによりポリスチレン (PS) 及びスチレン/架橋剤共重合体を作製した。架橋剤添加量の少ない重合体はクラックが入りやすいため前章よりも低い温度から重合を行っている¹⁾。以降サンプル名は Table 5-3 に示した名称を用いる。得られた棒状の重合体を研磨機により幅 8mm、厚さ 4mm の直方体に加工して、以下の実験に供した。

Table 5-3 Concentration of reagents.

Sample	Styrene [wt%]	Cross-linking agent [wt%]		Initiator [wt%]
		DVB	SM2400P/MMA	
PS	100	0	0	0.5
DVB0.025	99.975	0.025		0.5
DVB0.05	99.95	0.05		0.5
DVB0.1	99.875	0.125		0.5
DVB0.25	99.75	0.25		0.5
DVB0.5	99.5	0.5		0.5
DVB1	99	1		0.5
SM1	98		2	0.5
SM2.5	95		5	0.5
SM5	90		10	0.5
SM10	80		20	0.5
SM20	60		40	0.5

5.2.3 動的粘弾性測定

重合体の粘弾性特性を評価するため、レオメータ (TA instruments, Inc.製、AR-G2) を用いて昇温測定を行った。トーション (ねじり) ジオメトリにて、20mm × 8 mm × 4 mm の短冊形に加工したサンプルをチャック間 10 mm、周波数 1Hz、ひずみ 0.05 %、引張法線応力 0.3N の条件下、50°C から 200°C まで 5 °C / min で測定した。測定中、法線応力の負荷によりサンプルが初期長さの 20% 以上伸びた場合は、その時点で測定を停止した。

5.2.4 ゲル分率、酢酸エチル膨潤度測定

8mm × 4mm × 2mm に加工した重合体の処理前重量 W_1 を測定した後、23 °C で酢酸エチルに浸漬した。スチレン、DVB、ポリロタキサンの良溶媒として酢酸エチルを選択している。1 週間静置してから、酢酸エチルを交換しさらに 1 週間後不溶残渣を取り出し、速やかに酢酸エチルで膨潤した状態の重量 W_2 を測定した。続いて室温にて 24 時間以上静置した後、180 °C で真空乾燥を行い不溶残渣中の酢酸エチルを蒸発させた。常圧に戻したのち不溶残渣の乾燥重量 W_3 を測定した。各重量を以下の(5-1)式、(5-2)式に代入して計算しそれぞれゲル分率、酢酸エチル膨潤度とした。

$$(\text{ゲル分率}) = \frac{W_3}{W_1} \times 100[\text{wt}\%] \quad (5-1)$$

$$(\text{酢酸エチル膨潤度}) = \frac{W_2}{W_3} \times 100[\text{wt}\%] \quad (5-2)$$

5.2.5 小角 X 線散乱測定 (SAXS)

重合体の架橋構造の大きさや密度、不均一性を把握するため、小角 X 線測定 (SAXS) による評価を行った。酢酸エチルで平衡膨潤させた試料を 2mm 厚にカットし、上下面を 5 μ m 厚 PP フィルムでふさいだ枠型セルに封入して測定を行った。装置は全自動多目的 X 線回折装置 (SmartLab、(株) リガク製) を使用した。X 線の波長は 0.158nm、散乱角度 2θ を -0.1° から 3° まで 0.02° 刻みで 0.2°/min にて散乱強度の測定を行った。散乱強度はブランクとして行った 5 μ m 厚 PP のデータを差し引いた。(5-3)式から散乱ベクトル q 値を計算し、散乱強度とともに両対数軸上にプロットした¹²⁾。

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{2\theta}{2} \quad (5-3)$$

5.2.6 高温引張試験

重合体の伸長特性を評価するため、 T_g 以上の高温で引張試験を行った。試験片は $20\text{mm} \times 8\text{mm} \times 2\text{mm}$ の短冊形、温度は 170°C 、チャック間距離 10mm 、引張速度は、 $50\text{mm}/\text{min}$ （ひずみ速度 0.083s^{-1} ）で試験を実施した。

5.2.7 発泡実験及び断面観察

オートクレーブに $8\text{mm} \times 4\text{mm} \times 2\text{mm}$ に加工した重合体を入れ、 CO_2 を物理発泡剤としたバッチ式発泡成形を実施した。温度は $160 / 170 / 180 / 190^\circ\text{C}$ 、圧力は 20MPa 、 CO_2 含浸時間は 5h とした。含浸後、約 $10\text{MPa}/\text{s}$ で圧力解放を行い、オートクレーブ内で重合体を発泡させた。得られた発泡体はアルキメデス法により密度測定を行った。また、発泡体を2分割し、乾式密度計（ガスピクノメータ アキュピックII 1340 100cc モデル、(株) 島津製作所）により外部に連通した気泡を除外した体積を測定し、独立気泡率を計算した。さらに液体窒素に浸漬後のサンプルを破断し、断面を走査型電子顕微鏡（日本電子(株) 製、SEM5900LV）により観察した。得られた画像から (5-4) 式により発泡倍率で補正した架橋数密度を計算した。これにより同一発泡前材料体積基準の気泡数を比較した。

$$(\text{気泡数密度}[\text{cm}^{-3}]) = \left\{ \frac{(\text{画像内気泡数}[-])}{(\text{画像面積}[\text{cm}^2])} \right\}^{\frac{3}{2}} \times (\text{発泡倍率}[-]) \quad (5-4)$$

5.3 結果及び考察

5.3.1 重合体の酢酸エチル浸漬特性と粘弾性

作製した重合体のゲル分率、及び酢酸エチル膨潤度を Table 5-4 に示す。各架橋剤とも濃度の上昇とともにゲル分率は上昇し、酢酸エチル膨潤度は減少した。また、酢酸エチル膨潤度の値は SM10 と DVB0.5、あるいは SM20 と DVB1 がほぼ同じ値であった。さらに、ゲル分率と酢酸エチル膨潤度の関係を見ると (Fig.5-4)、同じ酢酸エチル膨潤度でのゲル分率は架橋剤に SM2400P/MMA を用いた場合の方が低い。つまり同じ架橋密度でも SM2400P/MMA を用いた場合の方が未架橋部位が多く、比較的可塑性が残っていることが示唆される。

Table 5-4 Gel fraction and weight uptake of ethyl acetate of polymerized samples.

Sample	Gel fraction	Weight uptake of ethylacetate
PS	0	-
DVB0.025	0	-
DVB0.05	35	5020
DVB0.1	69	969
DVB0.25	90	468
DVB0.5	94	366
DVB1	96	317
SM0.5	12	16854
SM1	23	4340
SM2.5	45	1276
SM5	77	615
SM10	94	372
SM20	95	307

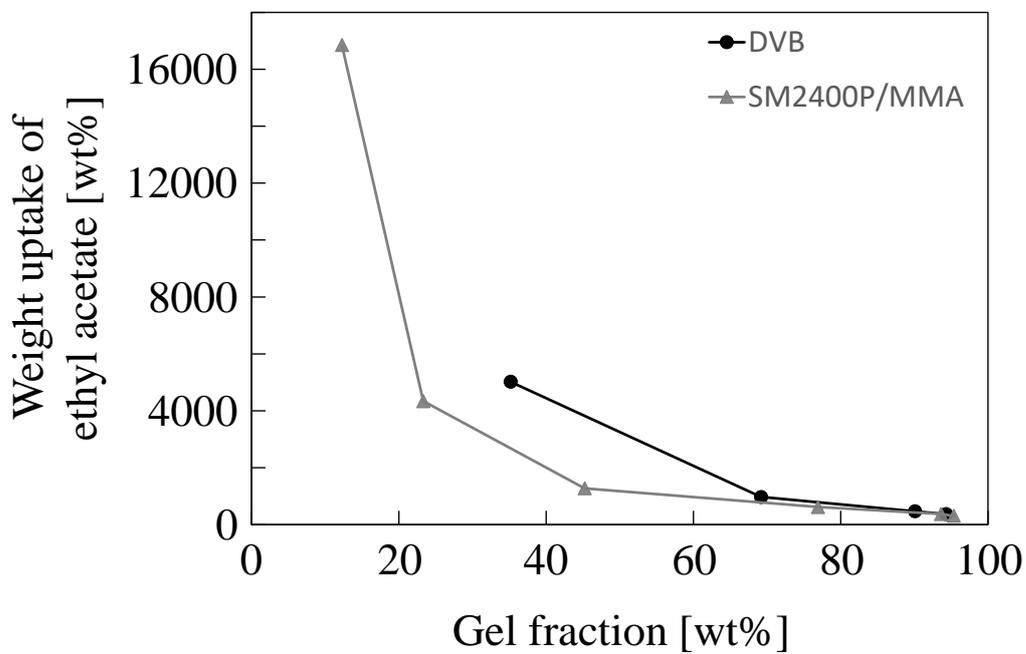
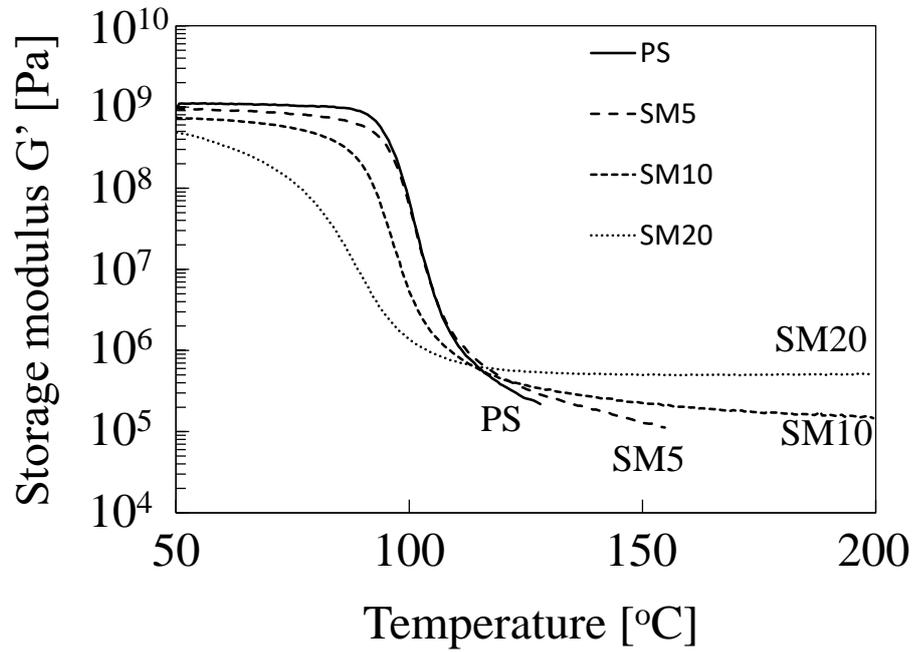


Fig.5-4 Relationship between gel fraction and weight uptake of ethyl acetate.

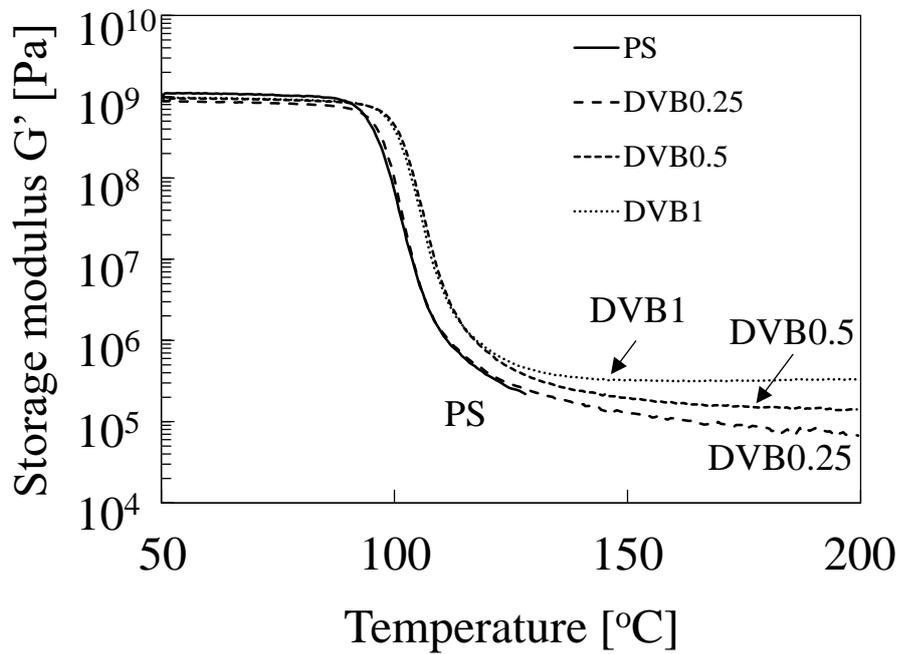
動的粘弾性の測定結果を Fig.5-5 に示す。架橋剤を使用していない PS は約 100°C でガラス転移温度 (T_g) に達し、弾性率が 3 桁以上低下した。架橋剤添加量の増加に対しては、SM2400P/MMA の場合には T_g が低下し、DVB の場合には T_g が上昇した。また、いずれの架橋剤の場合にも添加量の増加に伴い、 T_g 以上での弾性率は上昇し、SM20、DVB1 において温度に対してほぼ横ばいで同程度の値のゴム状平坦領域が観測された。これは酢酸エチル膨潤度の値と同様の傾向であり、架橋剤添加量としては 20 倍の開きがある。両架橋剤のビニル基当量は SM2400P では 4000g/eq.、DVB では約 65g/eq. であり約 60 倍の開きがある。すなわち SM2400P はビニル基当量から見積もられる量の約 1/3 の添加量で DVB と同等の架橋点間分子量となる。これは、SM2400P は分子量から判断すると、1 分子内に 100 個程度のビニル基を含有する多官能構造となっているため、ビニル基当量からの計算よりも少ない添加量で架橋点間分子量になったと思われる。

5.3.2 重合体の SAXS プロファイルと伸長粘度特性

Fig.5-6 に SAXS 測定で得られた q 値と散乱強度の関係を示す。いずれの架橋剤についても架橋剤濃度の上昇とともに $q = 0.1 \sim 10 \text{nm}^{-1}$ 程度の領域での散乱強度が上昇した。この領域は実空間スケールでは 6~60 nm に対応する。SM2400P では特に 0.1nm^{-1} 付近での上昇が顕著であった。これは Gotoh らによる 2-(2-methoxyethoxy) ethyl methacrylate / ビニル基修飾ポリロタキサンの系での測定結果と考察を踏まえると、コイル状のポリロタキサンの存在によるものであると考えられる^{13, 14)}。さらに架橋剤添加量の増加に伴い散乱強度が上昇していることから、ポリロタキサンが局在化することなく、分散した状態で架橋構造に組み込まれていることが示唆される。また、SM10、DVB0.25 で散乱強度は頭打ちとなった。これは架橋点が増加し重なり合っていることを示唆している。

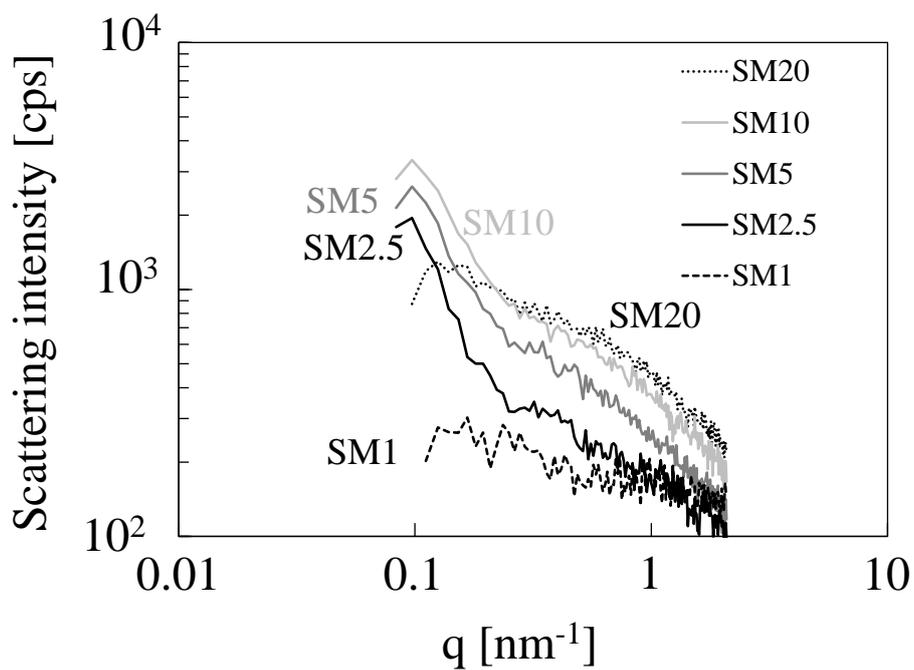


(a) Styrene - SM2400P/MMA

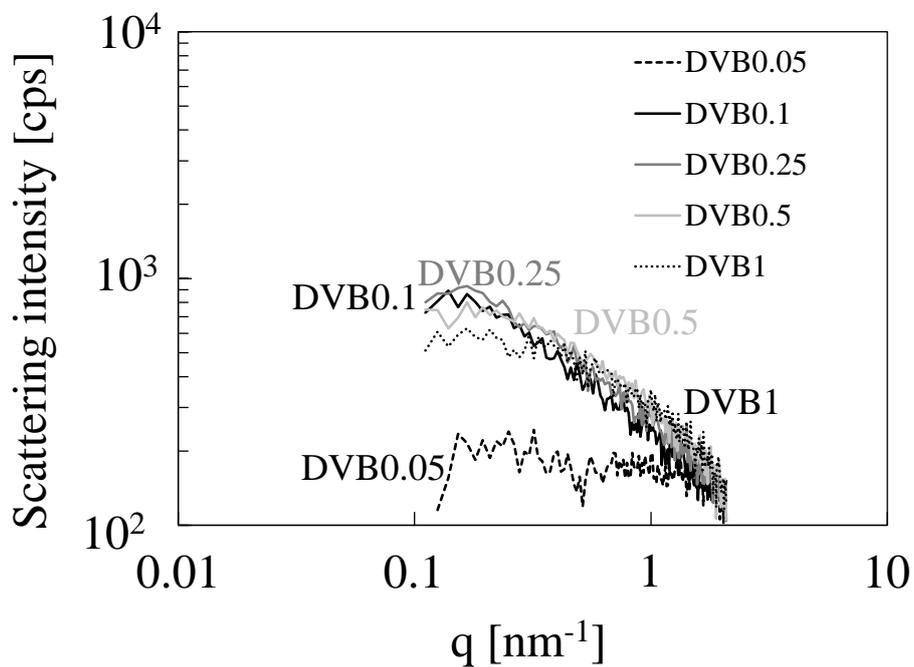


(b) Styrene - DVB

Fig.5-5 Temperature dependence of storage modulus G' .
(frequency 1Hz, strain 0.05%, temperature ramp rate 5°C/min)



(a) Styrene - SM2400P/MMA

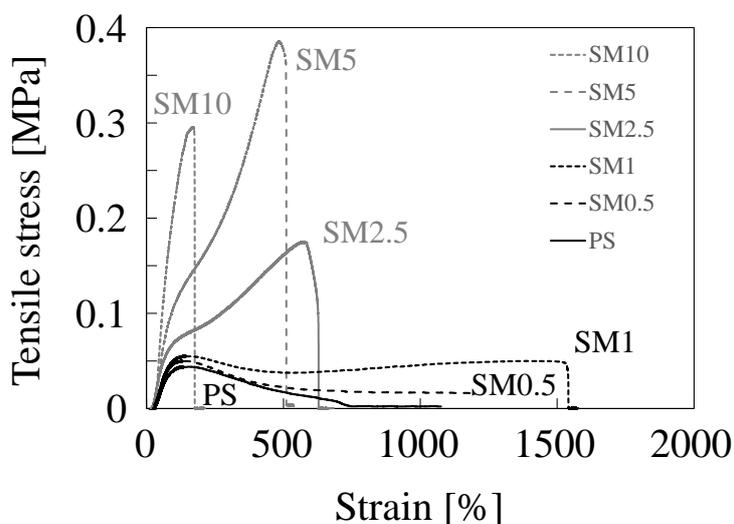


(b) Styrene - DVB

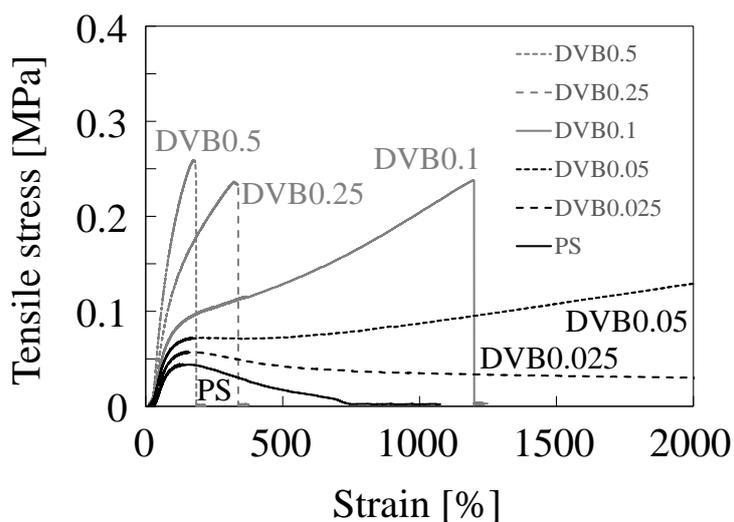
Fig.5-6 SAXS profile

次に 170°Cでの引張試験の結果を Fig.5-7 に示す。PS では降伏点を迎えた後引張応力は徐々に低下していくが、いずれの架橋剤も少量添加により降伏点後の応力が上昇した

(SM0.5、SM1、DVB0.025、DVB0.05)。添加量を増やすと降伏点に変曲点に変わり、破断応力は増加、破断ひずみは減少した (SM2.5、SM5、DVB0.1)。それ以上の添加量では変曲点を迎える前に破断した (SM10、DVB0.25、DVB0.5)。また、破断時の挙動が DVB の場合には荷重が鋭く落ちているのに対して、SM2400P の場合は若干なだらかに落ちて行っており、環動による効果が現れていると考えられる。また、この変曲点なくなる架橋剤添加量は、SAXS においておよそ散乱強度が頭打ちする添加量に対応する。すなわち、架橋点が重なり合うことにより破断ひずみ、柔軟性は低下すると考えられる。



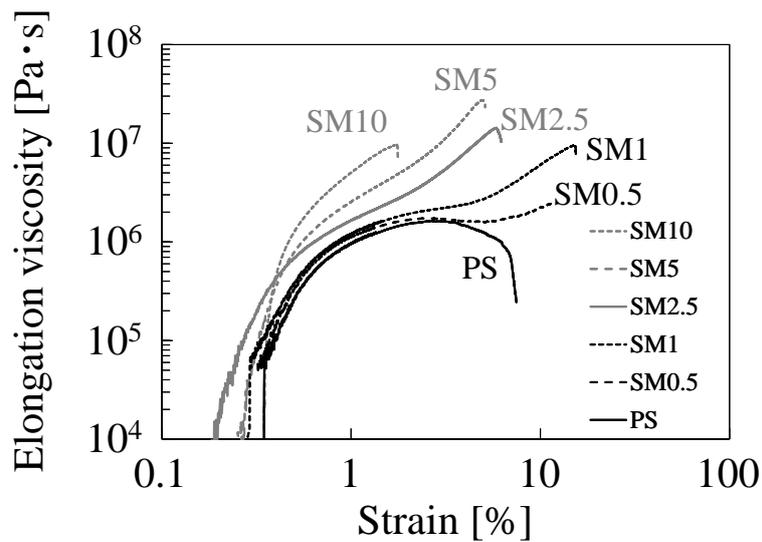
(a) Styrene - SM2400P/MMA



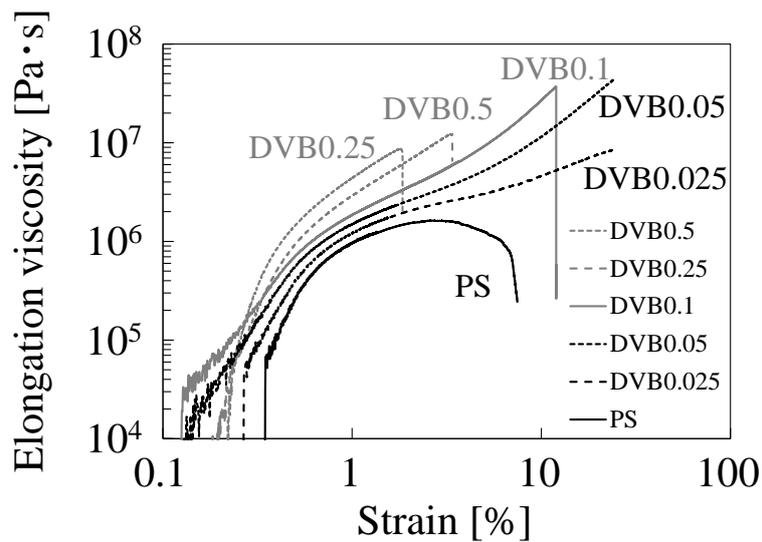
(b) Styrene - DVB

Fig.5-7 Stress-strain curve of tensile test
(temperature 170°C, cross head speed 50mm/min).

引張試験の結果をひずみと伸長粘度の関係に変えたものを Fig.5-8 に示す。SM0.5～SM5、DVB0.025～DVB0.1 の範囲において伸長粘度のひずみに対する傾きが一旦低下した後、再び上昇する現象（ひずみ硬化性）が発現している。ひずみ硬化性を有すると、材料の伸長に対して膜厚が均一化されるため、ブロー成形や発泡成形に適していると言われており発泡体の独立気泡化、発泡倍率の増加が期待される。



(a) Styrene - SM2400P/MMA

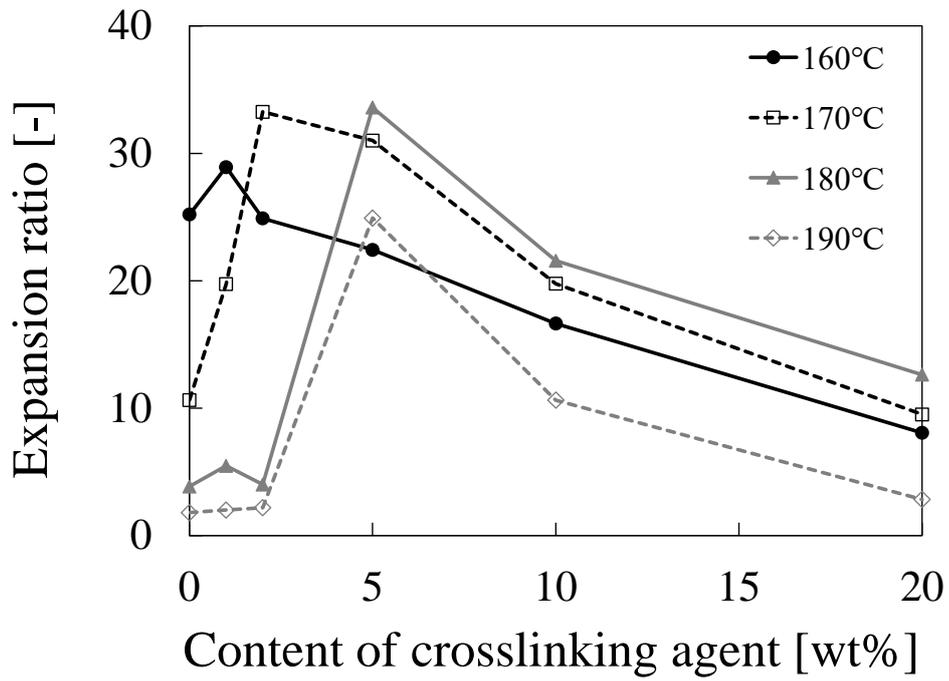


(b) Styrene - DVB

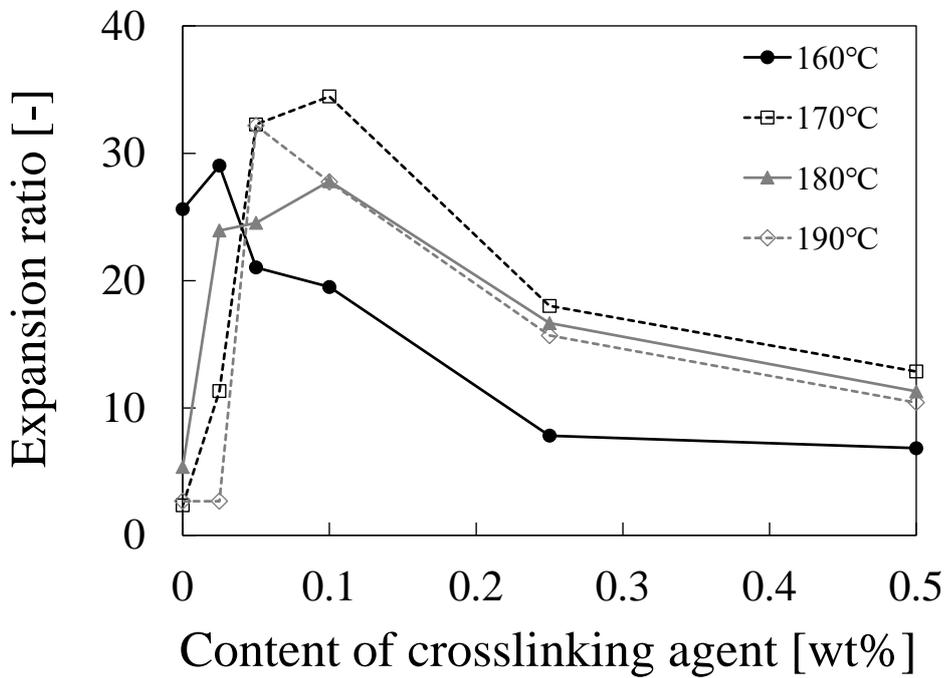
Fig.5-8 Transient response of elongation viscosity
(from tensile test, temperature 170°C, strain rate 0.083s⁻¹).

5.3.3 発泡体の発泡倍率と独立気泡率

160°C、170°C、180°C、190°C各発泡温度における発泡倍率及び独立気泡率の架橋剤添加量依存性を Fig.5-9 及び Fig.5-10 に示す。Fig.5-9 (a) SM2400P の系での発泡倍率については、いずれの発泡温度においても発泡倍率が極大となる架橋剤添加量が 1~5wt%の間に存在した。これらの発泡倍率はいずれも同温度で発泡した PS よりも高い値となっている。それ以上の添加量では発泡倍率は徐々に低下した。この挙動は架橋剤添加量を増やした場合の、破泡の抑制による発泡倍率の増加と気泡成長抑制による発泡倍率の減少のバランスによるものと考えられる。元来非架橋の PS は架橋したものに比べて表面張力と粘度が低いため、多くの気泡を生成し、成長に対する抵抗も少ない。しかし低い粘度のために破泡の頻度も高く発泡体外に発泡剤が抜けることにより独立気泡率が低下し、発泡倍率も下がる。架橋剤を添加することで独立気泡率が増加するが、同時に気泡成長も抑制されるため、架橋剤を添加しすぎると発泡倍率が低下する。Fig.5-10 (a) を見ると独立気泡率は架橋剤添加量 5wt%までの範囲で特に増加しており発泡倍率がピークとなる範囲、あるいは Fig.5-18 におけるひずみ硬化性が得られる領域と一致している。また、温度を増加させると PS の粘度は低下するため、独立気泡を維持できる架橋剤添加量が増加し、発泡倍率がピークとなる DVB 添加量も高濃度側にシフトしている。Fig.5-9 (b)、Fig.5-10 (b) の DVB 系についても、架橋剤添加量に対する発泡倍率の傾向は SM2400P の場合とおおむね同じで架橋剤添加量 0.025 ~ 0.1wt%に極大値をもつ。

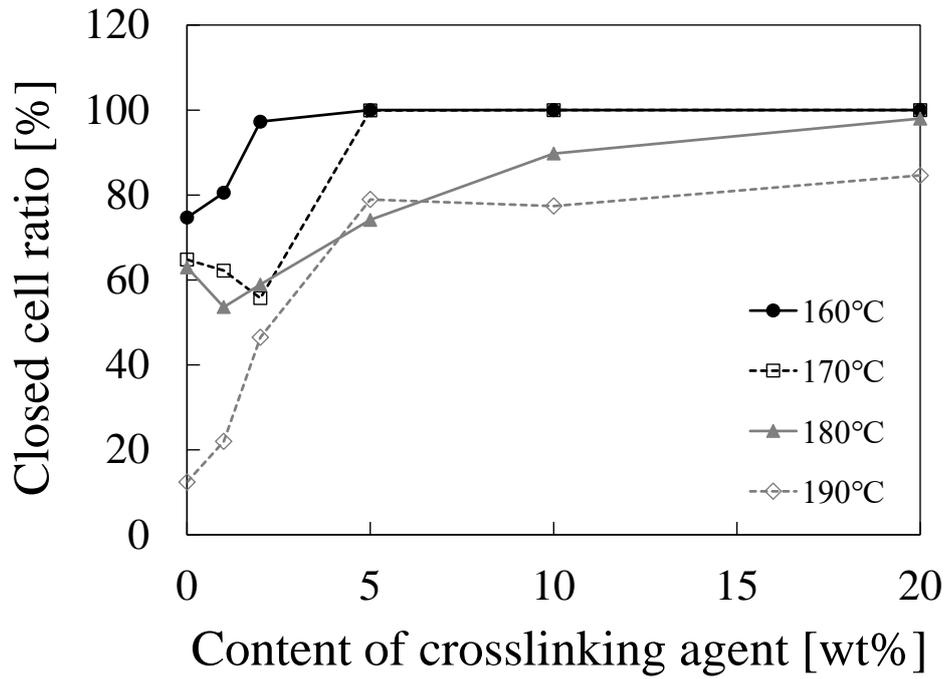


(a) SM2400P

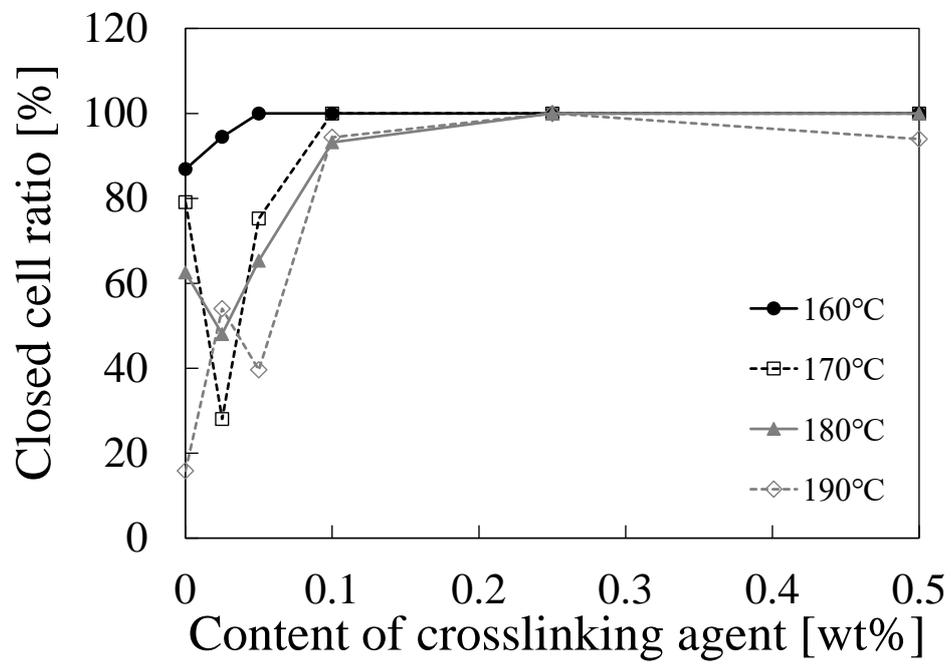


(b) DVB

Fig.5-9 Expansion ratio against content of crosslinking agent.



(a) SM2400P



(b) DVB

Fig.5-10 Closed cell ratio against content of crosslinking agent.

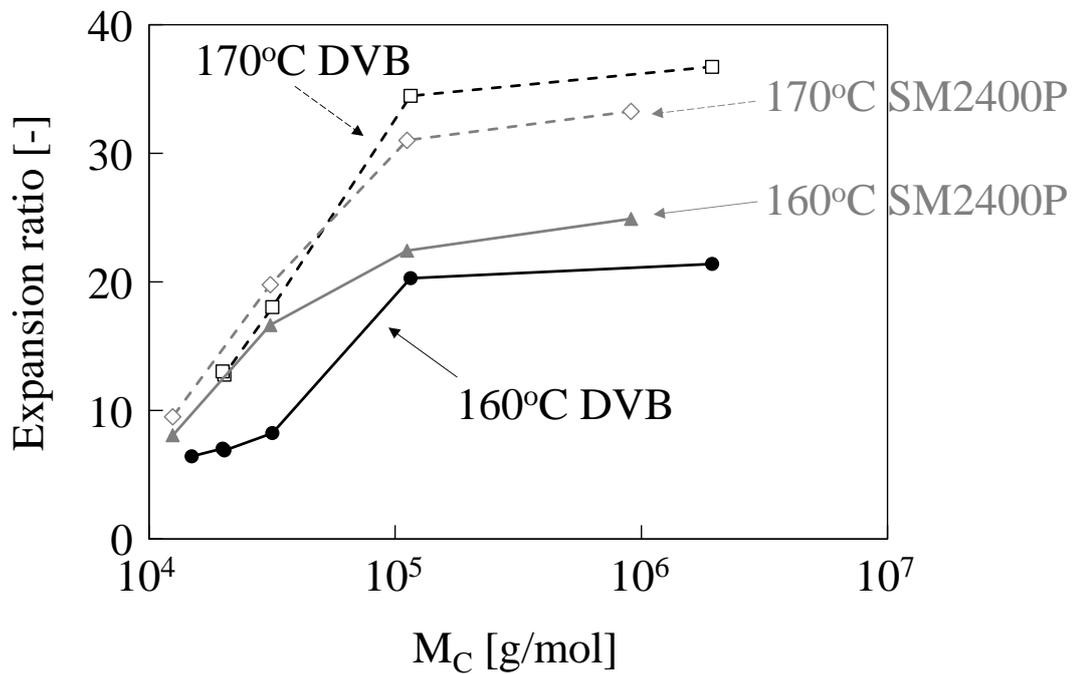
5.3.4 架橋点間分子量と発泡倍率の関係

各サンプルの架橋点間分子量 M_c の計算について、架橋剤添加量が少ないもの（例えば SM5、DVB0.25）は Fig.5-5 の G' の温度依存性測定にみられるようにゴム状平坦領域を持たず温度の上昇とともに G' が減少しており、ゴム弾性の式(4-3)式では M_c が計算できない。そのため2章と同様に、まず、ゴム状平坦領域を有するサンプル（SM20、DVB1）について(4-3)式から M_c を計算し、酢酸エチル膨潤度とともに Flory-Rehner による(2-7)式、(2-8)式に代入することで、相互作用パラメータ χ を求めた。ゴム状領域を持たないサンプルについては、得られた χ を代入した(2-7)式、(2-8)式に酢酸エチル膨潤度を入力することで M_c を計算した。ここで酢酸エチルの物性として密度 $\rho = 1.05\text{g/cm}^3$ 、モル体積 $V_0 = 84.0\text{mL/mol}$ を使用し、求められた χ は SM2400P の場合 0.47、DVB の場合 0.45 であった。

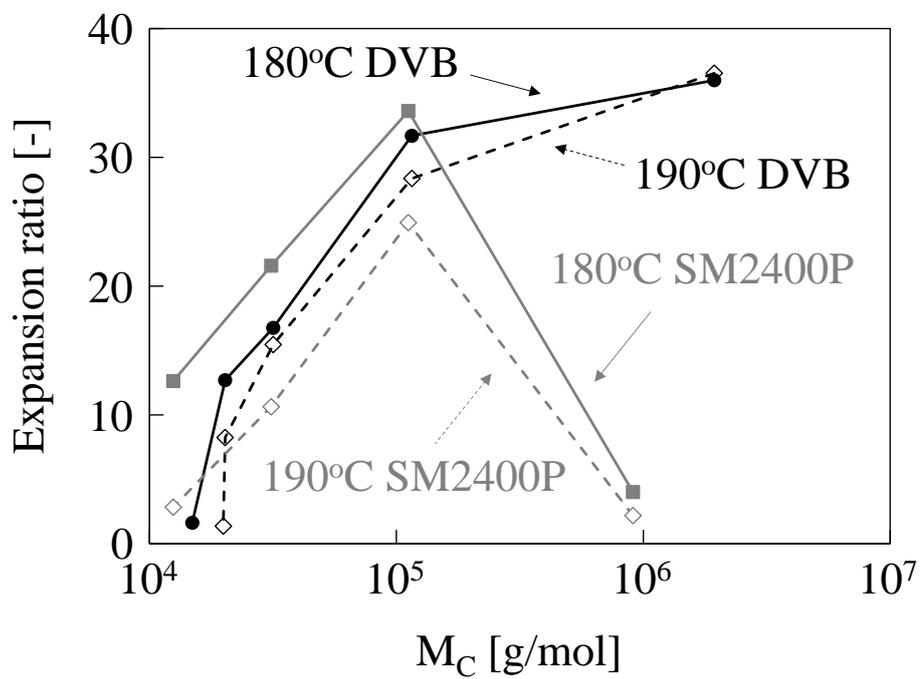
Fig.5-11 に発泡倍率を架橋点間分子量に対してプロットしている。架橋剤が DVB の場合と、SM2400P の場合を重ね書きしている。(a) に 160、170°C、(b) には 180、190°C の結果を示す。高温条件（180°C、190°C）における M_c が大きい領域（ 10^5g/mol 以上）では、SM2400P と DVB の場合で発泡倍率が大きく異なるが、それ以外の温度、 M_c においては発泡倍率と架橋点間分子量の関係は比較的よい一致を示す。 M_c が大きい領域ではゲル分率が低く（DVB の場合 35wt%、SM2400P の場合 23wt%）非架橋部の影響が大きい異なる挙動になったと推察される。以上より、大きくタイプ（分子量、ビニル基当量、官能基数、架橋点状態、希釈モノマーの有無）の異なる架橋剤を用いても、発泡倍率は架橋点間分子量に大きく依存していると言える。ポリロタキサンを使用しても大きな差がなかった理由として、環動は比較的緩やかな変形速度の場合にその効果が表れる点が影響している可能性がある。発泡成形という比較的高速の変形に対してはその効果が現れなかったと考えられる¹⁵⁾。

5.3.5 発泡体の気泡構造解析

得られた発泡構造の一例として Fig.5-12 に 190°C、CO₂ 含浸圧力 20 MPa で作製した St-SM2400P/MMA 共重合体の発泡体の断面 SEM 画像を示す。() 内は発泡倍率である。PS、SM0.5、SM1 においては、明らかに細かな気泡が得られた。SM2.5 においては均質なセル構造、SM5、SM10 においては不均質なセル構造が得られた。他の条件の画像については章末の補足 5-1 にまとめて示す。



(a) 160°C, 170°C



(b) 180°C, 190°C

Fig. 5-11 Relationship between M_c and expansion ratio.

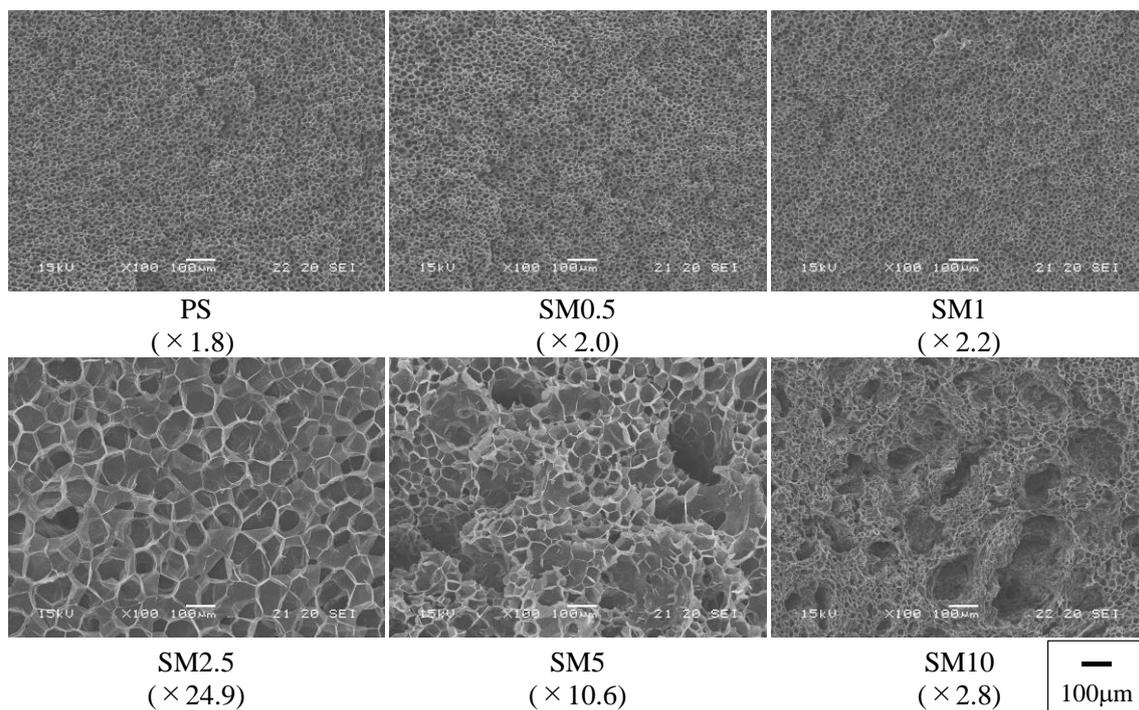
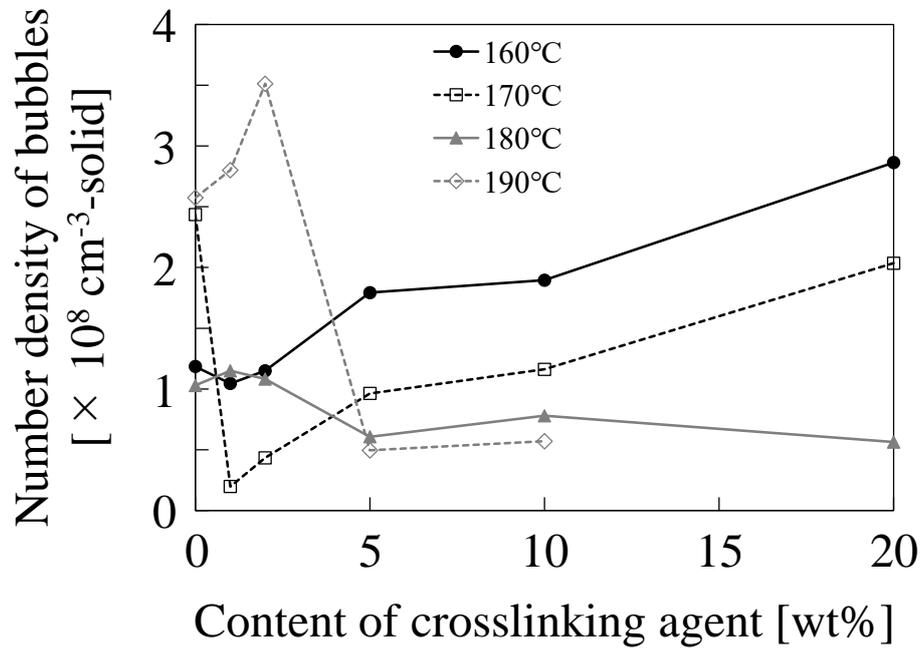
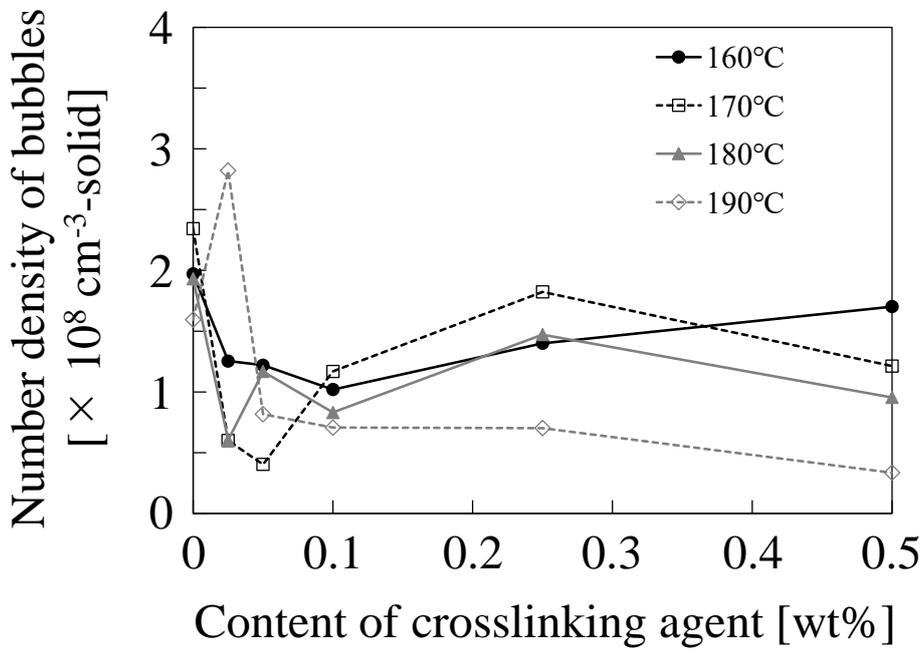


Fig.5-12 SEM image and expansion ratio of foamed samples (SM2400P, 190°C).

SEM 画像を解析して得られた気泡数密度を Fig.5-13 に示す。発泡倍率や独立気泡率に大きな変化のあった SM2400P/MMA 0~5wt%、DVB 0~0.1wt%ではプロットが入り乱れているが、それ以上の添加量では大まかな傾向として、発泡温度が高い程気泡数密度が低くなった。また、特に 190°C・PS、SM0.5、SM1 のような発泡倍率 10 倍以下のサンプルにおいて、高い気泡数密度を示している。気泡成長の過程において、気泡同士が接触した際に、気泡膜は破れるが、合一することがないまま固化することにより微細で数密度の高い気泡が保たれたと予想される。その際、余剰のガスは連通した気泡を通り抜けて発泡体外へ抜けたものと思われる。Fig.5-12 の SM5、SM10 における不均一な気泡構造は、重合体の架橋点間分子量の不均一性を反映したものと思われる。伸長粘度のデータでみたように適度な架橋点間分子量の場合にはひずみ硬化性が発現し気泡を安定化させるが、それ以下の架橋点間分子量では、脆性的に破断する。重合体の中に架橋点間分子量の粗密が存在し、かつ大きく膨張するような高温での発泡条件で発泡した場合には、架橋点間分子量が過度に低い部分で破泡が起こり不均一な気泡構造となる。同一材料でも低い温度で発泡した際に均一な気泡構造が得られているのは、低温では高温ほど高い発泡倍率が得られていないためだと思われる。また、同様に SEM 画像から解析して得られた気泡径の架橋剤添加量依存性を Fig.5-14 に示す。SM2400P/MMA の場合には 0~5wt%、DVB の場合には 0~0.1wt%で気泡径が最大値を示している。発泡倍率と似た挙動であるが、それ以上の添加量においては、温度に対する大小関係が若干異なっており高温条件において気泡が大きくなっている。

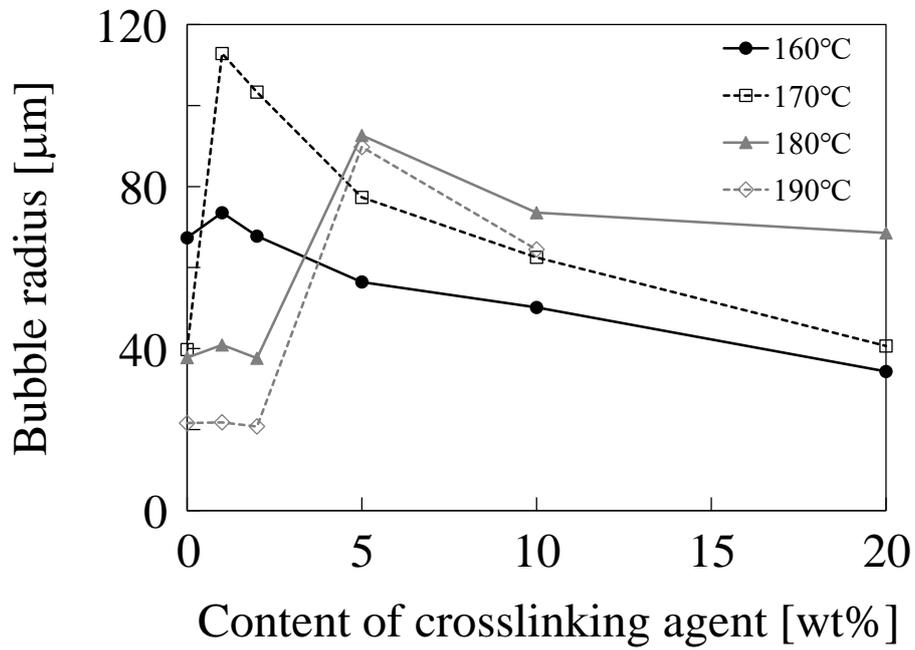


(a) Styrene - SM2400P/MMA

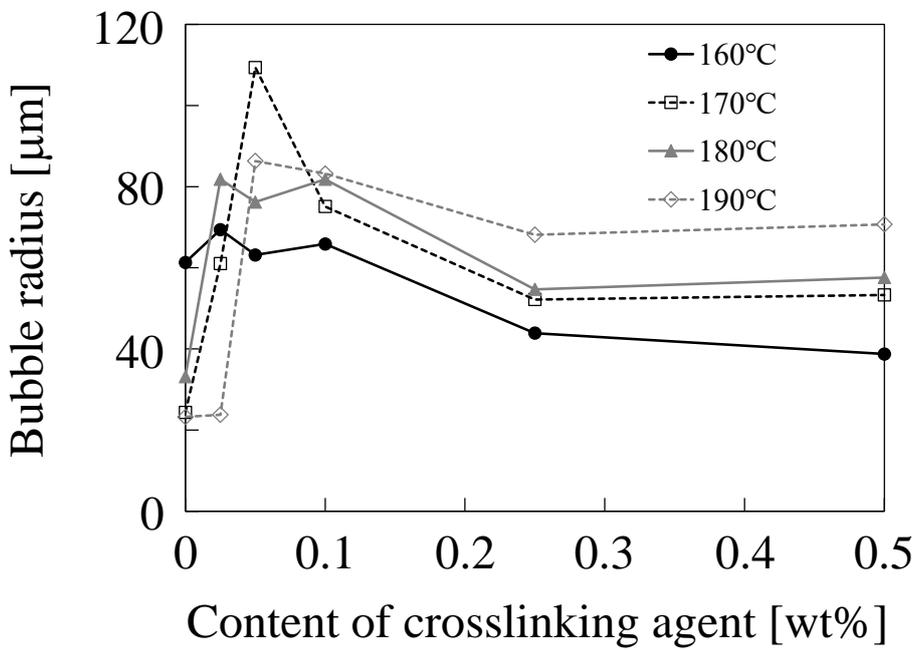


(b) Styrene - DVB

Fig.5-13 Number density of bubbles on different temperature and content of crosslinking agent.



(a) Styrene - SM2400P/MMA



(b) Styrene - DVB

Fig.5-14 Bubble radius on different temperature and content of crosslinking agent.

5.3.6 気泡生成と成長のシミュレーションによる考察

5.3.5 での 170°Cにおける DVB 添加量に対する気泡数密度の結果について、気泡生成と成長のシミュレーションによる考察を行う。計算については 4 章でひずみエネルギーを考慮した自由エネルギーを用いた場合と同様の方法で行った¹⁶⁻²⁰⁾。

条件

St/DVB 共重合体のサンプルについて、Table 5-5 の条件を使用し計算を行った。これ以外のパラメータについては補足 4-3 の Table 4-A3 と同じ値を使用している。

Table5-5 simulation condition

	DVB content [wt%]	η [Pa·s]	γ_{sv} [mN/m]	$E_{elastic}$ [Pa]
PS	0	1.32×10^4	18.00	0
DVB0.025	0.025	1.51×10^4	18.00	0
DVB0.05	0.05	1.58×10^4	18.00	2.13×10^3
DVB0.1	0.1	1.99×10^4	18.01	3.58×10^4
DVB0.25	0.25	2.81×10^4	18.02	1.30×10^5
DVB0.5	0.5	3.66×10^4	18.03	2.04×10^5

粘度 η は動的粘弾性測定における 170°Cでの η^* の値を用いた。 γ_{sv} は PS については文献値 (200°C・11MPa・CO₂) を使用した¹⁶⁾。St/DVB 共重合体に関しては、Fig.4-3 の 130°Cにおける γ_{sv} 値の DVB 添加量に対する近似曲線の傾きを用いて、PS の値に対して増加した値を設定している。

計算結果

Fig.5-15 に各サンプルの核生成速度 J の時間変化を示す。いずれのサンプルも雰囲気圧力 P_c の低下に伴い高分子中の平均発泡剤濃度に平衡な圧力 $\bar{c}(t)/k_H$ との差が増加し、4s を超えたあたりから J が急上昇した。その後、気泡生成と成長による $\bar{c}(t)$ の低下により J はピークを迎え減少に転じた。DVB 添加量の少ないサンプルは $E_{elastic}$ の値が小さいため、 J の立ち上がりの時間が早く急勾配であるが、 η が低いため気泡成長に多くの発泡剤が消費され早い時刻にピークを迎えた。一方、DVB 添加量の多いサンプルは J の立ち上がりは鈍いが η が高いため気泡成長に時間がかかる。結果、発泡剤濃度が高く保たれるためより長い時間 J の増加が継続している。

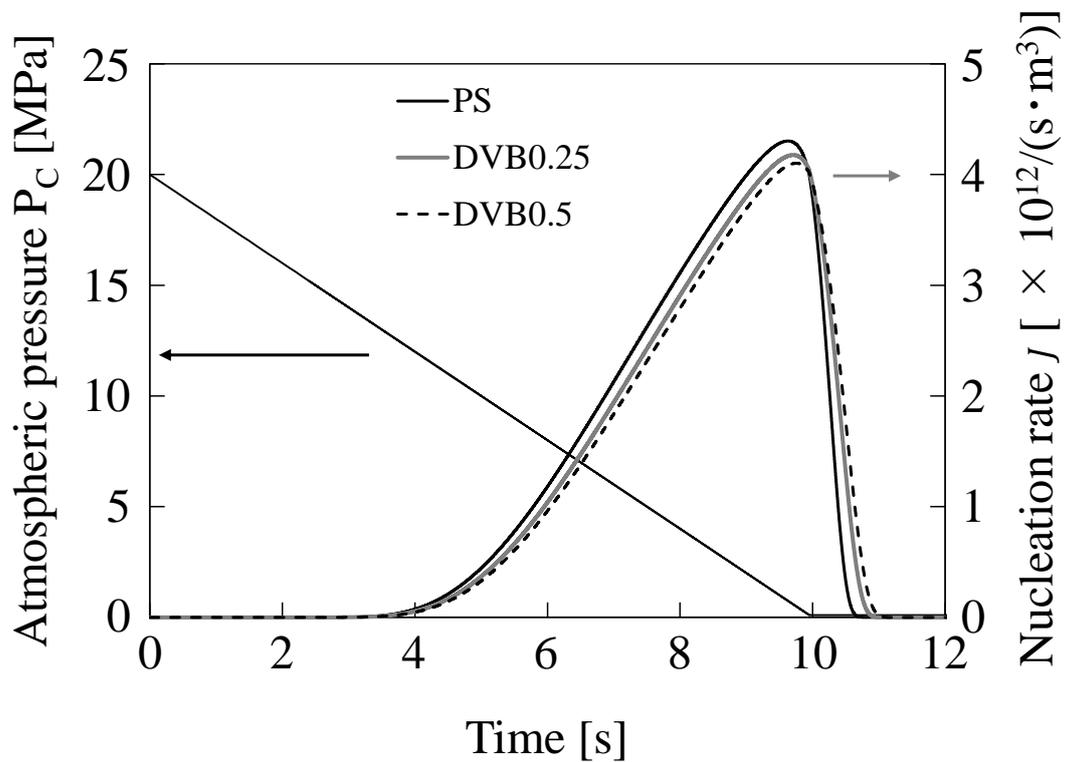
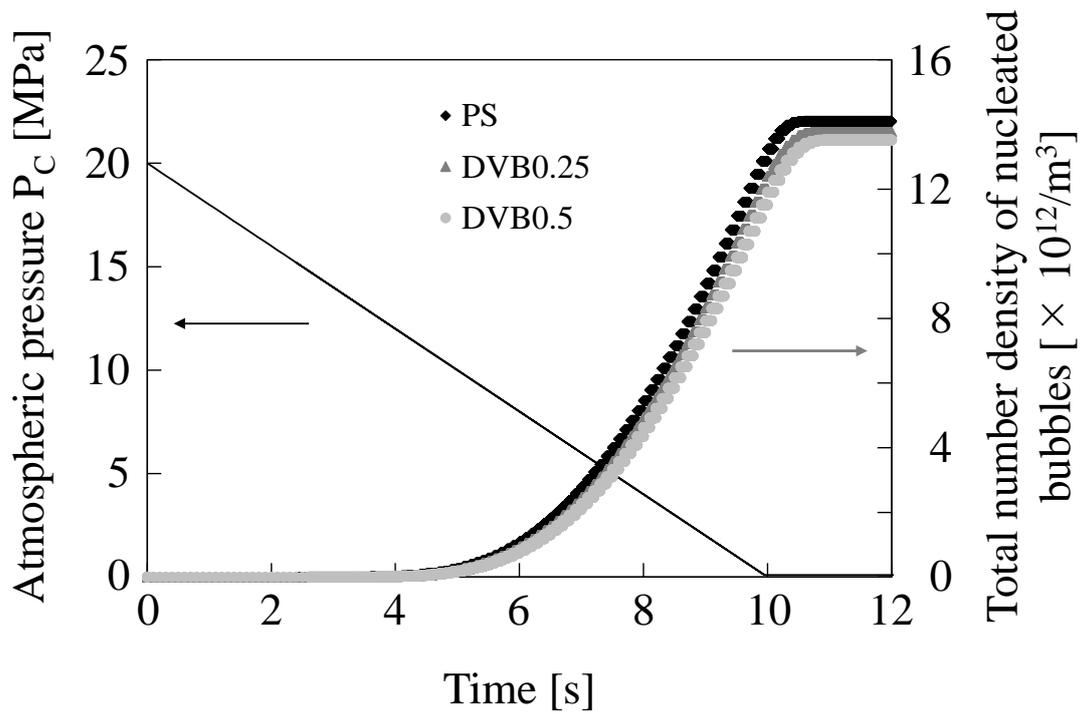
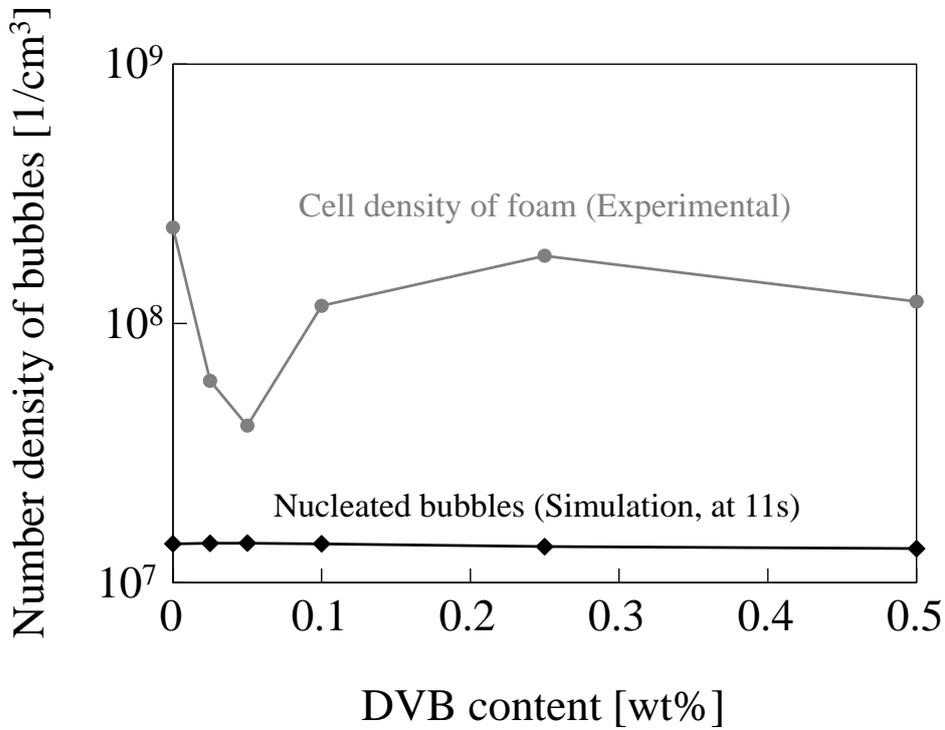


Fig.5-15 Time dependence of nucleation rate $J(t)$ (simulation).

総生成気泡数の計算値を時間に対してプロットしたものを Fig.5-16 (a) に示す。新規核生成の計算は $\Delta t_N (=0.1s)$ ごとに計算を行っているため離散的なプロットとなっている。DVB 添加量の増加に伴う前半の核生成速度の低下と後半の核生成速度の上昇が競合し、気泡生成の総数は DVB 量に対してほぼ横ばいとなった。現状の計算手法では、生成気泡数など絶対値を正確に予測することは難しいが、Fig.5-16 (b) に 11s 時点での総生成気泡数の計算値と、Fig.5-13 (b) の発泡体の気泡数密度データを並べて DVB 添加量に対する傾向を比較する。実験結果では発泡倍率の低い PS の気泡数密度が最も高かった。計算結果のように生成気泡数が DVB 添加量によって変わらないとすると、計算では合一を考慮していないので、高い気泡数密度を示した PS は最も合一の影響が少なかったと考えることができる。すなわち気泡成長の過程において気泡同士が接触した際に、粘度が低いため気泡膜が破れて、合一することなく、固化することにより微細で数密度の高い気泡が保たれたと予想される。実験結果において気泡数密度が低かった DVB 添加量 0.025、0.05wt%については気泡合一の影響によるものと考えられる。

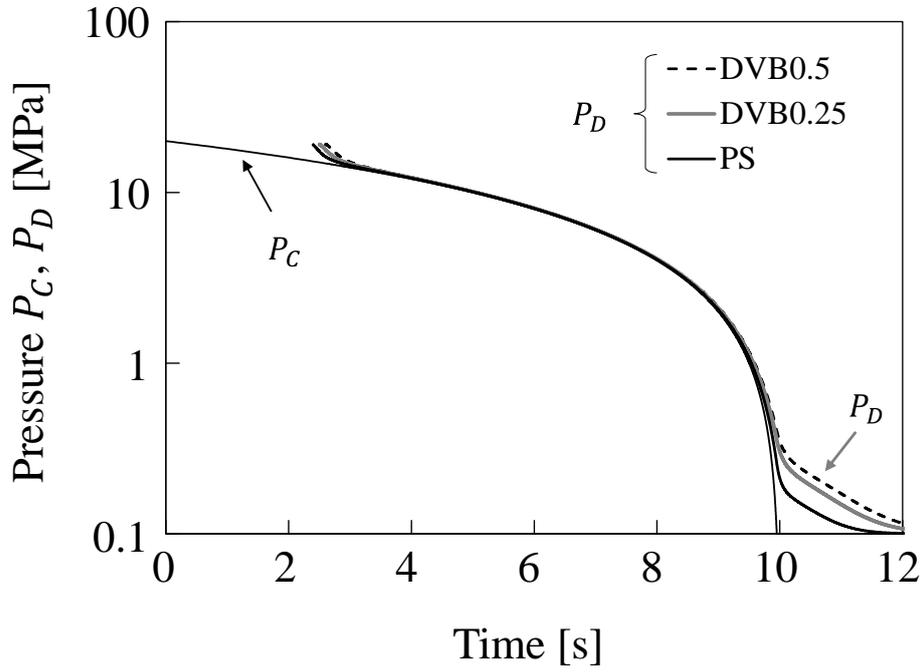


(a) Time dependence (simulation)

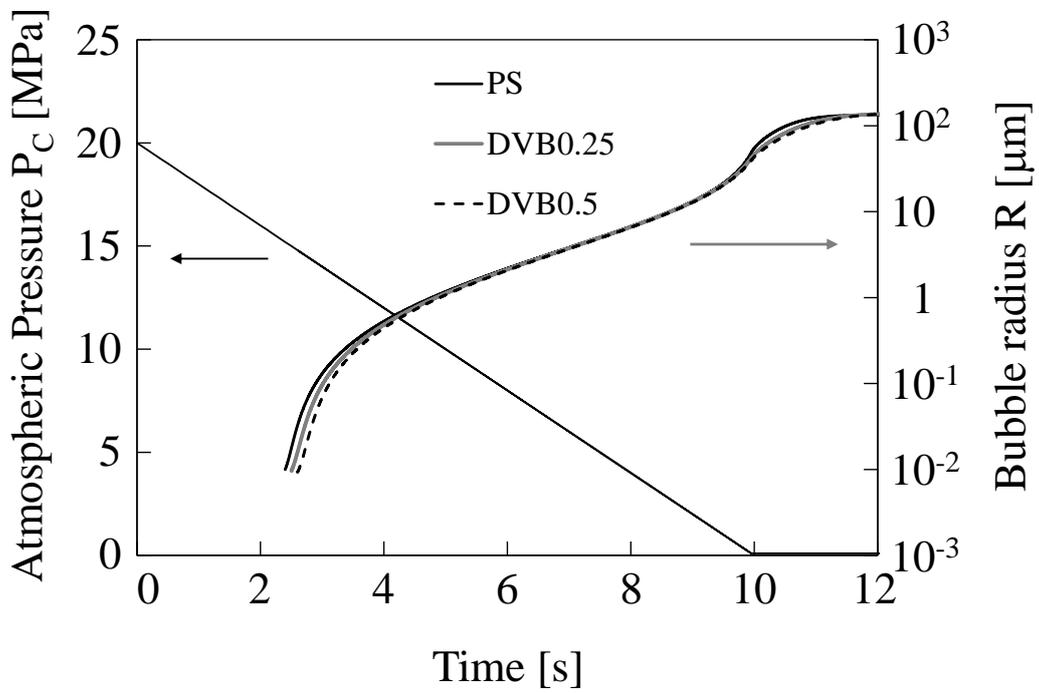


(b) Comparison between simulation and experiment

Fig.5-16 Relationship between DVB content and total number density of nucleated bubbles (170°C, 20MPa).



(a) Pressure inside bubble



(b) Bubble radius

Fig.5-17 Time dependence of properties about the bubble nucleated at the earliest time (simulation, 170°C, 20MPa).

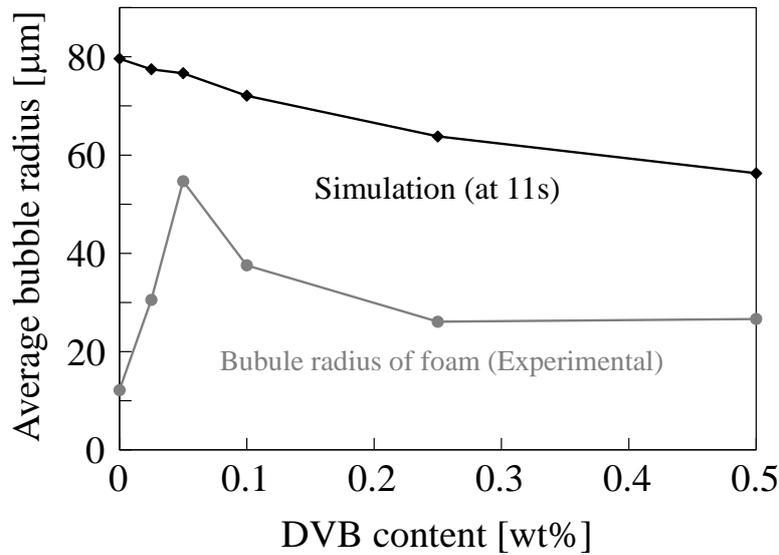


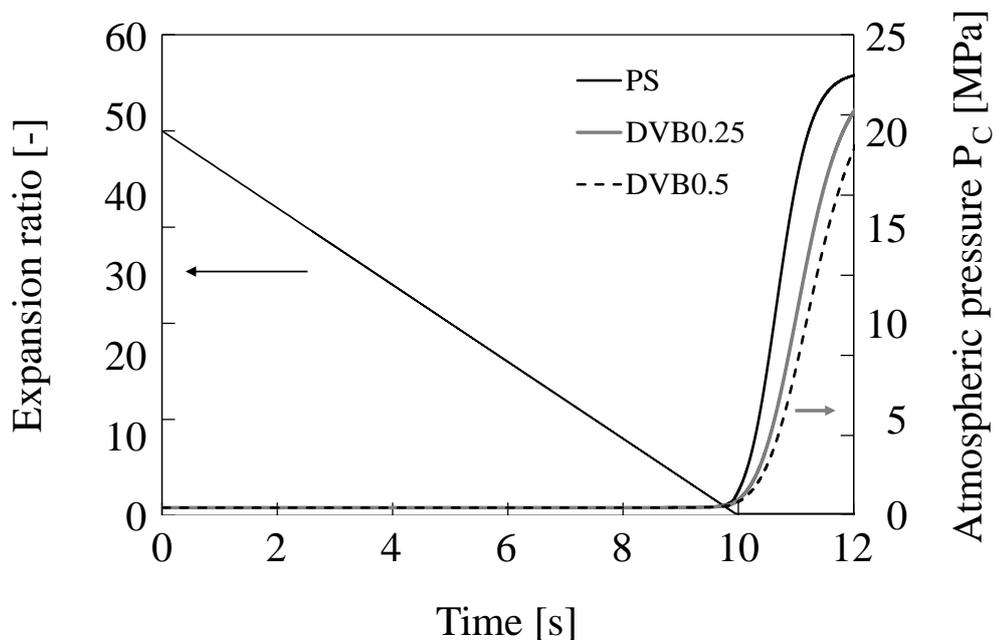
Fig.5-18 Relationship between DVB content and average bubble radius (170°C, 20MPa).

次に各サンプルの計算結果として、最も早い時刻に核生成した気泡についての気泡内圧の時間変化を Fig.5-17 (a) に、気泡半径の時間変化を Fig.5-17 (b) にそれぞれ示す。生成初期には主に気泡内圧と雰囲気圧の差により気泡が膨張するため、粘度差が成長速度に影響し、低粘度である PS の成長が速い。5~8s あたりでは比較的気泡内圧が高く、拡散により気泡内に拡散する発泡剤の量が少ない。気泡内圧と雰囲気圧の差がほとんどなくなり、気泡内に拡散する発泡剤がそのまま気泡径の増加に使われるためサンプル間の成長速度の差は小さい。9s 以降、雰囲気圧が大気圧に近づくと気泡内に拡散する発泡剤の量が増加し、気泡内圧と雰囲気圧の差が開いてきて再び粘度差が成長速度に影響するようになる。10s で雰囲気圧が大気圧に到達し変化がなくなると、気泡内圧及び気泡径は同等の値に近づいていく。

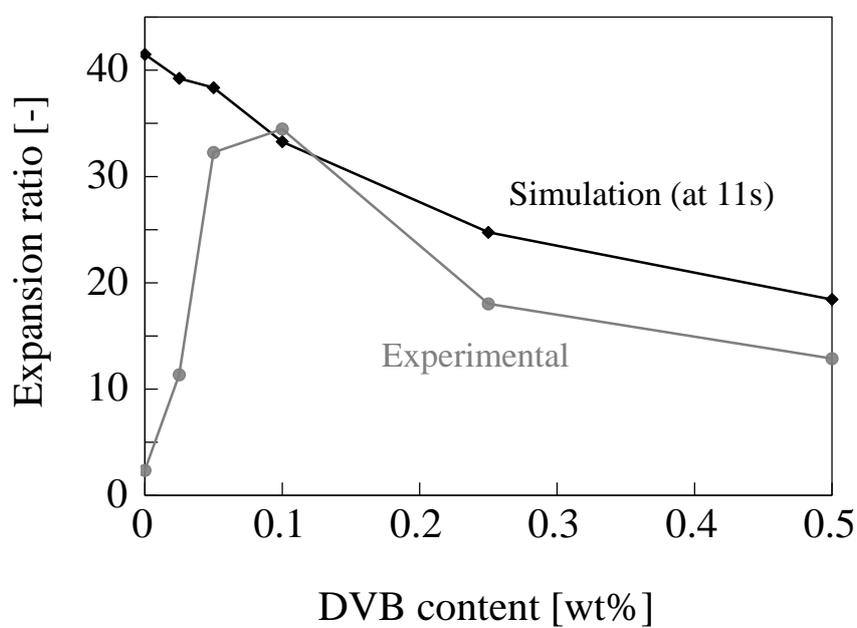
Fig.5-18 に 11s 時点での平均気泡径の計算値を DVB 添加量に対してプロットしたものを Fig.5-14 (b) 170°C の実験値とともに示す。平均気泡径の計算値はその時点で生成しているすべての気泡の半径を平均したものである。平均気泡径の計算値は DVB 量に対して単調に減少した。実験結果は PS、DVB0.05 を除いて減少している。シミュレーションは気泡の合一を考慮していないためであると思われる。

続いて発泡倍率の計算値を時間に対してプロットしたものを Fig.5-19 (a) に、11s 時点での発泡倍率の計算値を実験値とともに DVB 添加量に対してプロットしたものを Fig.5-19 (b) にそれぞれ示す。実験結果は Fig.5-9 (b) 170°C のデータで、DVB0.1wt% に極大値をとる。実験と計算では DVB 添加量 0.1wt% 以下の発泡倍率が大きく異なる。これは、計算では破泡による発泡剤の発泡体外への脱離を考慮していないためであると思われる。発泡剤の脱離は粘度の最も低い PS で最も顕著で DVB 量の増加とともに低減している。以上、

気泡数密度、気泡径、発泡倍率の DVB 添加量に対する挙動は、気泡の合一の影響の小さい独立気泡率が 100% 近くになるような DVB 添加量範囲においては実験と計算で比較的良好一致を見せた。



(a) Time dependence (simulation)



(b) Comparison between simulation and experiment

Fig.5-19 Relationship between DVB content and expansion ratio (170°C, 20MPa).

5.4 結言

本章では、熱硬化性樹脂の架橋特性が気泡成長に与える影響について評価するため、タイプの大きく異なる2種類の架橋剤としてDVB及び変性ポリロタキサンを用いて、添加量の異なるスチレンとの共重合体を重合し、架橋特性、伸長特性、発泡特性を評価した。結果、いずれの架橋剤を用いた場合も適度な架橋剤添加量において、伸長変形時にひずみ硬化性が発現し、発泡時に独立気泡率が上昇することで、高い発泡倍率が得られることが分かった。さらにいずれの架橋剤においてもその発泡倍率は架橋点間分子量で整理できることが分かった。また、同等の架橋点間分子量の条件においては、変性ポリロタキサンを用いた場合の方が低いゲル分率を有しており、比較的可塑性を残していることが示唆される。また、スチレン-DVB共重合体の発泡体の解析結果に関して、気泡の生成と成長を組み込んだ計算シミュレーションとの比較を行った。気泡数密度、気泡径、発泡倍率のDVB添加量に対する挙動は、気泡の合一の影響の小さい、独立気泡率が100%近くになるようなDVB添加量範囲においては実験と計算で比較的良い一致を見せた。

補足 5-1 発泡体の断面 SEM 画像

本章の実験で得られた発泡体の断面 SEM 画像を Fig.5-A1~Fig.5-A7 に示す。

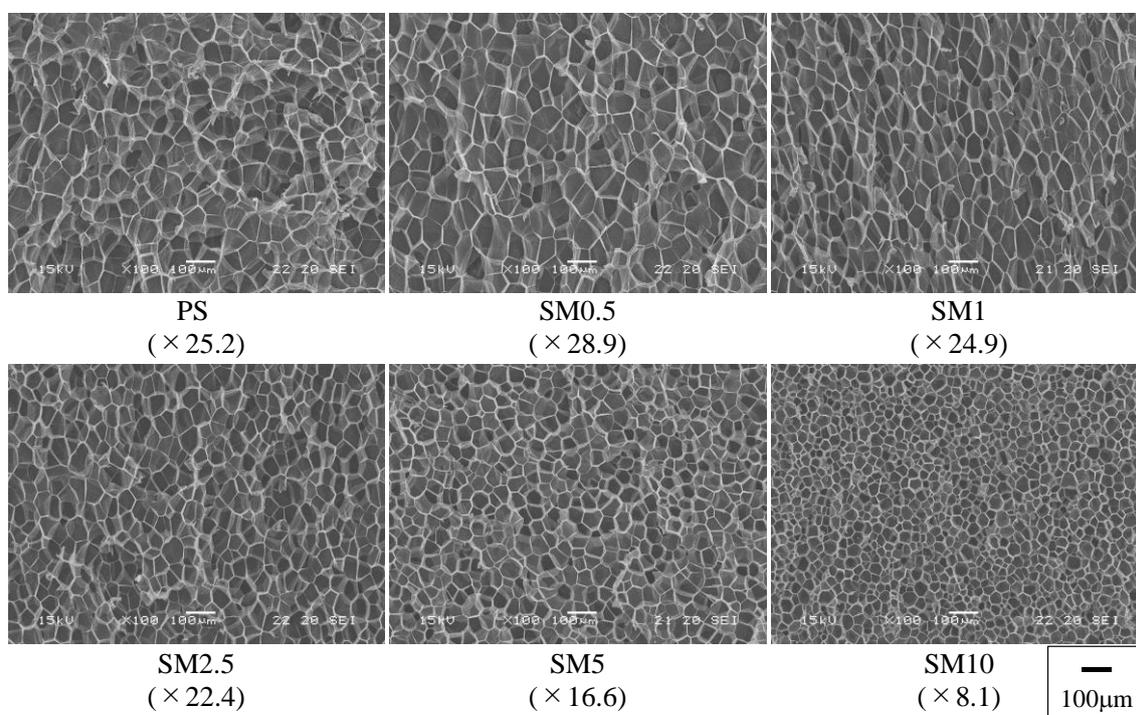


Fig.5-A1 SEM image and expansion ratio of foamed samples (SM2400P, 160°C).

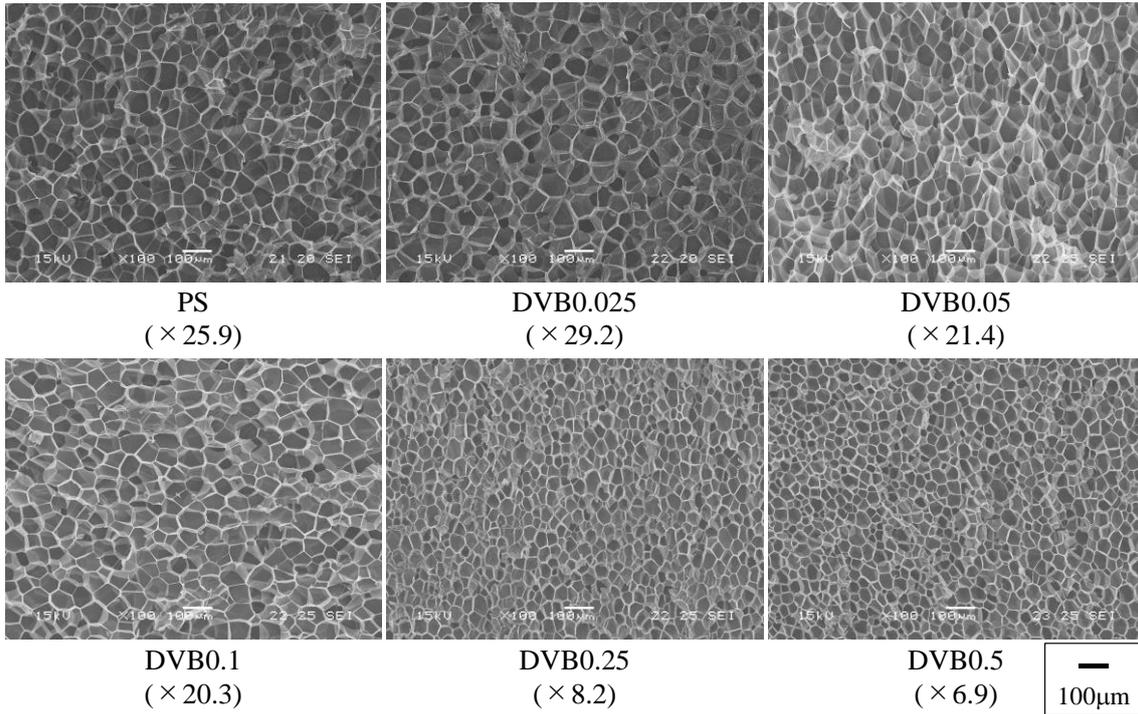


Fig.5-A2 SEM image and expansion ratio of foamed samples (DVB, 160°C).

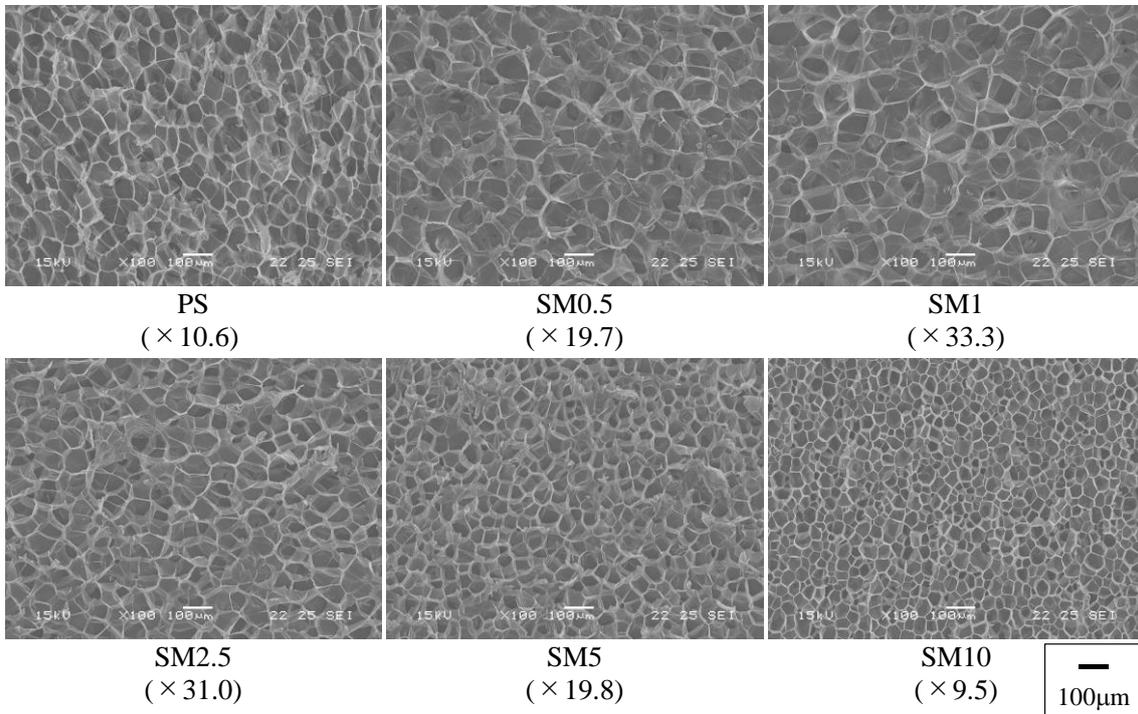


Fig.5-A3 SEM image and expansion ratio of foamed samples (SM2400P, 170°C).

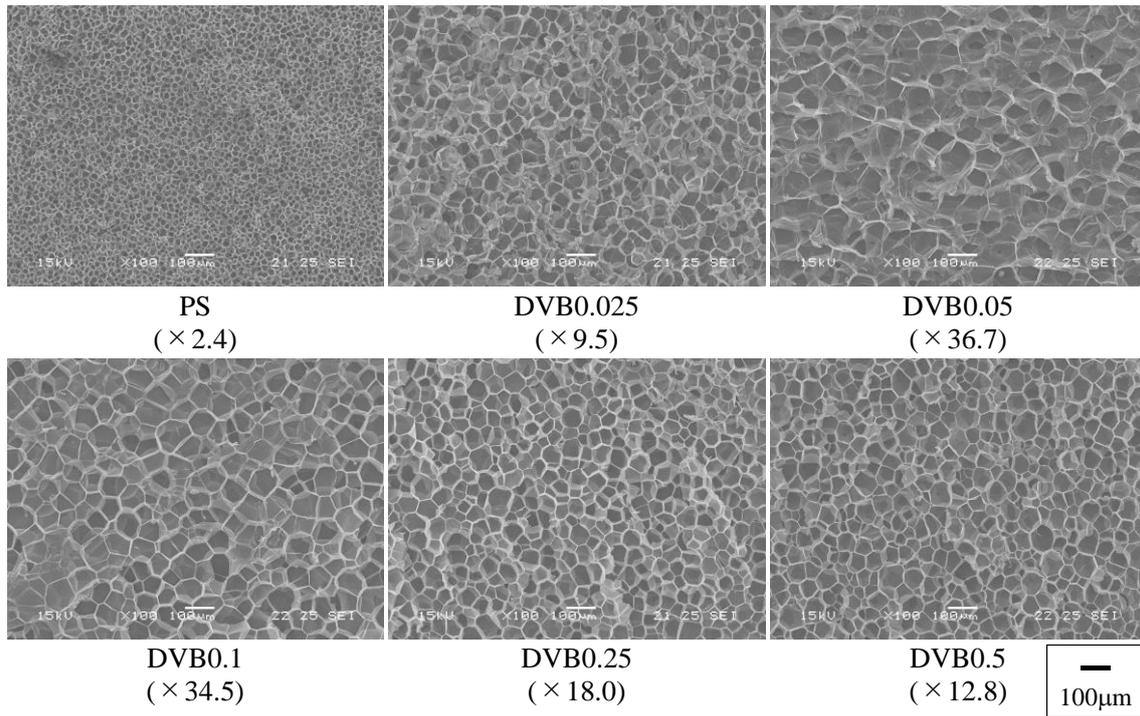


Fig.5-A4 SEM image and expansion ratio of foamed samples (DVB, 170°C).

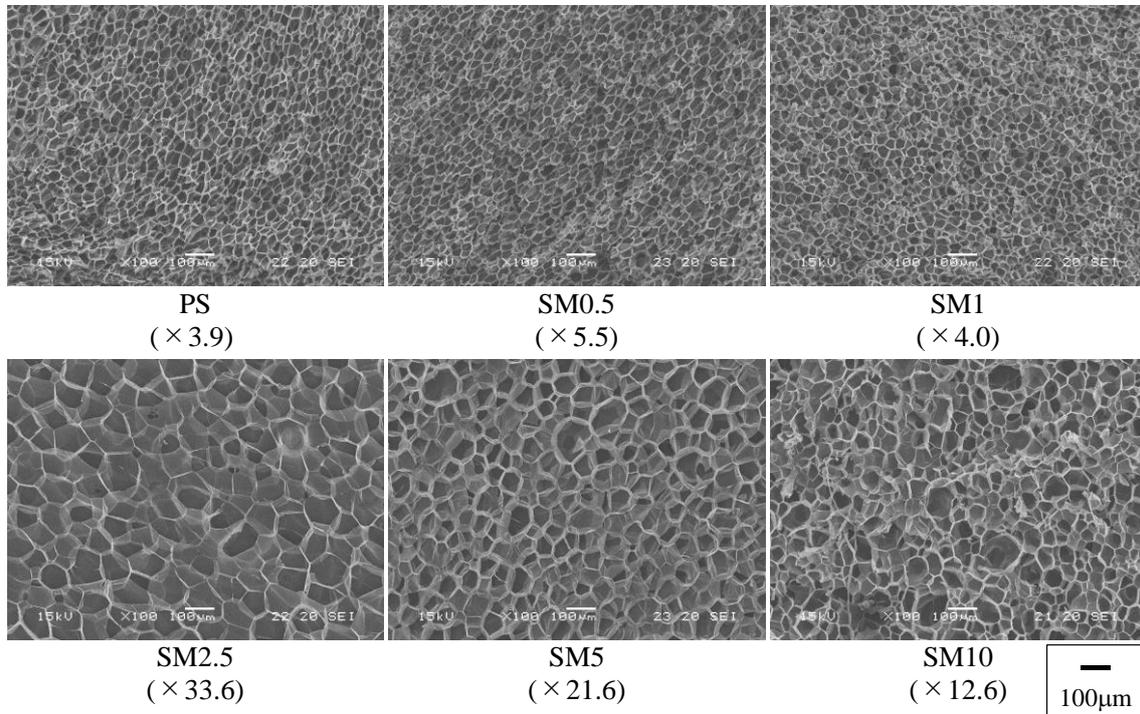


Fig.5-A5 SEM image and expansion ratio of foamed samples (SM2400P, 180°C).

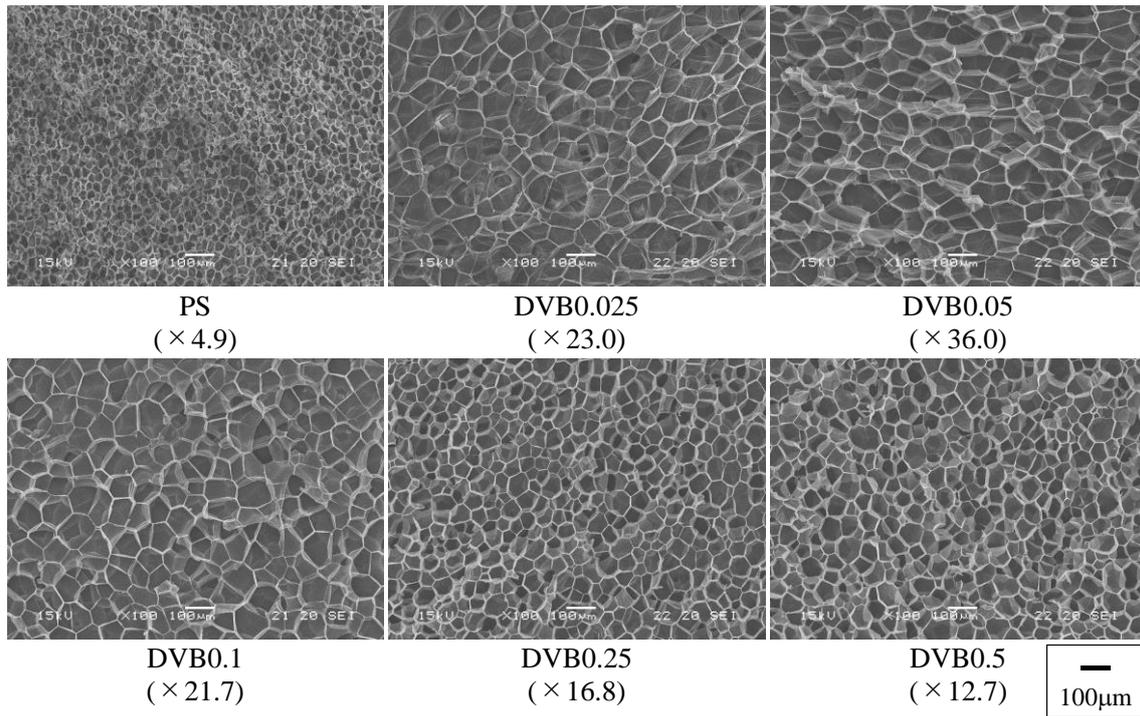


Fig.5-A6 SEM image and expansion ratio of foamed samples (DVB, 180°C).

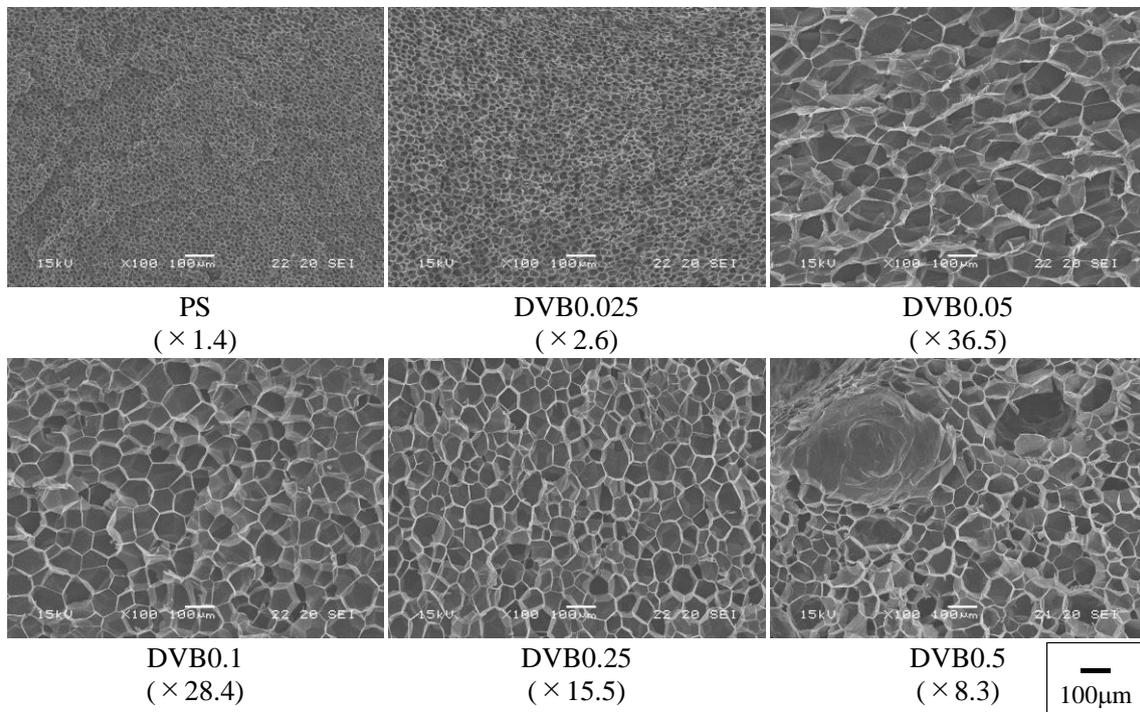


Fig.5-A7 SEM image and expansion ratio of foamed samples (DVB, 190°C).

参考文献

- 1) 新保正樹, エポキシ樹脂ハンドブック, 日刊工業新聞社 (1987)
- 2) 柴山恭一, 鈴木康弘, 高分子化学, **23**, 24 (1966).
- 3) 松本昭, 取溜博之, ネットワークポリマー, **29** 229 (2008).
- 4) 山下晋三, 日本ゴム協会誌, **45**, 157 (1972).
- 5) 芦原新吾, 青山貴, 日立金属技法, **33**, 8 (2017).
- 6) K. Koyanagi, Y. Takashima, H. Yamaguchi, and A. Harada, *Macromolecules*, **50**, 5695 (2017).
- 7) 栗田清, 有機合成化学, **24**, 229 (1966).
- 8) 水本邦彦, 成形加工, **12**, 755 (2000).
- 9) 垣沼幸則, 日本ゴム協会誌, **78**, 85 (2005).
- 10) 伊藤七之助, 日本ゴム協会誌, **57**, 704 (1984).
- 11) L. C. Rubens, *J. Cellular Plast.*, **1**, 311-320 (1965).
- 12) 和泉篤士, 中尾俊夫, 柴山充弘, ネットワークポリマー, **34**, 330 (2013).
- 13) H. Gotoh, C. Liu, A. B. Imran, M. Hara, T. Seki, K. Mayumi, K. Ito, and Y. Takeoka, *Sci. Adv.*, **4**, 7629 (2018).
- 14) K. Mayumi, C. Liu, and K. Ito, 日本レオロジー学会誌, **47**, 43 (2019).
- 15) 加藤和明, 伊藤耕三, ネットワークポリマー, **37**, 21 (2016).
- 16) 瀧健太郎, 博士論文 (2005).
- 17) K. Taki, *Chem. Eng. Sci.*, **63**, 3643 (2008).
- 18) M. Blander and J. Katz, *AIChE J.*, **21**, 833 (1975).
- 19) M. Blander, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **10**, 1 (1979).
- 20) P. Gong, T. Taniguchi, M. Ohshima, *Journal of Material Science*, **49**, 2605 (2014).

第 6 章

総括

本研究は熱硬化性樹脂をはじめとする化学架橋高分子材料の発泡成形において、架橋構造が気泡構造や発泡倍率に及ぼす影響について検討した。各章で得られた成果を以下にまとめる。

第 2 章では熱硬化性樹脂として一般的なエポキシ樹脂を対象に、炭酸ガスを発泡剤として用いた物理発泡成形を通して、架橋状態を表すパラメータ（ゲル分率、架橋点間分子量、粘弾性）と気泡構造の関係性を検討した。エポキシ樹脂の予備硬化、CO₂ の含浸、加熱による発泡という工程を経ることにより、可能な限り硬化工程と発泡工程を分離し、各パラメータの気泡構造への影響を確認し易くした。結論として、得られる気泡構造は発泡直前の架橋点間分子量により決定されることが明らかになった。特にマイクロセルラーと呼ばれる微細な気泡を持つ各種特性に優れた発泡体を作るには、架橋点間分子量が $2 \times 10^3 \sim 10^4$ g/mol 程度の状態で発泡する必要があることが分かった。さらに、この状態を達成するには比較的分子量の大きな主剤を使用する必要があることが分かった。一方で、エポキシ樹脂硬化物の物性を見ると強度や耐熱性は架橋点間分子量に反比例する傾向があり、そのため分子量の大きな主剤を用いた場合には、強度や耐熱性が低くなる。高い強度や耐熱性が必要な場合には、分子量の低い主剤を用いて良好な発泡性を得る方法が求められる。

そこで、第 3 章では低分子量の主剤を用いたエポキシ樹脂に熱可塑性樹脂のポリエーテルサルホン（PES）をブレンドし、気泡を制御する方法を試みた。PES はエポキシ樹脂の低い靱性を改良できるブレンド材料として実績がある。PES はエポキシ樹脂のプレポリマーには溶解するが、重合が進行すると不溶になるという特性により、反応誘起相分離を引き起

こす。各種条件により変化する相構造が気泡構造に与える影響を検討した。PES の添加量や予備硬化温度、時間を変化させることで相構造（海島/共連続）や相のサイズが変化した。予備硬化後のエポキシ/PES を発泡させると、単体では得られなかった微細な孔構造が得られた。相構造によらずエポキシリッチ相/PES リッチ相の界面積が大きくなる条件で気泡が微細化したことにより、相界面での不均一核生成による気泡生成の促進が気泡微細化の主因であると考えられる。また予備硬化状態（架橋点間分子量）の調整と組み合わせることでさらに微細な気泡を得ることが出来た。PES の有する高いガラス転移温度に由来して発泡体の耐熱性も向上した。

ここまでの検討で用いたエポキシ樹脂は予備硬化後に加熱によって発泡させるため、発泡と同時に硬化反応も進行し、実際の発泡時の架橋点間分子量は測定時より若干小さくなっていることが予想された。また、粘弾性を測定したサンプルのゲル分率・アセトン膨潤度を測定する際、粘弾性測定を停止後、サンプルを冷却してからアセトンに浸漬しているが、冷却中も若干硬化が進行してしまう。すなわち、架橋点間分子量と気泡構造の関係、及びゲル分率と粘弾性 (G^*) の関係には誤差を含んでいるという課題があった。そこで、第4章では非晶性樹脂で試薬の配合で架橋点間分子量を任意に制御できるスチレン/ジビニルベンゼン (DVB) の系でかつ、任意の温度で発泡できる物理発泡剤 (CO_2) を用いて、架橋点間分子量が気泡生成に及ぼす影響について詳細に検討した。結果としては、本系においても架橋点間分子量が気泡核生成の可否を決定する因子であることが明らかになり、エポキシ樹脂の系と良い一致を見せた。さらに、架橋点間分子量から推算した架橋点間距離は古典的核生成論から導いた気泡生成可否の境となる臨界気泡直径と相関が得られた。すなわち気泡生成には架橋点間分子量が臨界気泡直径よりも大きい値である必要性が示唆される。また、古典的核生成論における気泡核生成の自由エネルギー変化の式にひずみエネルギーの項を導入することで、架橋点間分子量が気泡生成に及ぼす影響を数値シミュレーションに組み込むことができる可能性を示した。

一方、気泡の形成には気泡核生成に加えて気泡成長が重要な要素となる。第5章では同じくスチレンをベースモノマーに使用し、DVB と側鎖にメタクリル基を修飾したポリロタキサンというタイプ（分子量やビニル基当量、官能基数、架橋結合様式、希釈剤の有無）の大きく異なる2種の架橋剤を用いて、高倍率の発泡体を得られる条件下において、架橋剤種の違いや組成が重合体の架橋特性や伸長特性、発泡体の発泡倍率や独立気泡率、気泡構造に及ぼす影響について検討した。結果、いずれの架橋剤を用いた場合も適度な架橋剤添加量において、伸長変形時にひずみ硬化性が発現し、発泡時に独立気泡率が上昇することにより、高い発泡倍率が得られることが分かった。さらに、大きくタイプの異なる2種の架橋剤においても、架橋点間分子量が同じであれば、同等の発泡性を示すことが分かった。また、スチレン/DVB 共重合体の発泡体の解析結果に関して、前章に続き、気泡の生成と成長を組み込んだ計算シミュレーションとの比較を行った。気泡数密度、気泡径、発泡倍率の DVB 添加量

に対する挙動は、気泡の合一の影響の小さい、独立気泡率が 100%近くになるような DVB 添加量範囲においては実験と計算で比較的良い一致を見せた。

以上より、本研究を通して化学架橋高分子の発泡成形においては架橋点間分子量が発泡性（気泡核生成の起こり易さ、気泡成長時の伸長特性）を左右する重要な因子であることが明らかになった。さらにポリマーブレンドなどの材料技術を組み合わせることで気泡構造制御の幅を広げられる可能性も示唆される。得られた知見が架橋高分子材料発泡体の高性能化や新製品の開発に活用されることが期待される。また、発泡製品においてしばしば成形不良として問題となるピンホール（粗大気泡）について、架橋点間分子量の分布が一因となる知見が得られており、技術・工程の改善、品質管理などにつながる可能性がある。

本研究で明らかになった更なる課題としては、架橋高分子材料の発泡成形における数値シミュレーションと可視化実験との比較、気泡生成の可否における不均一核生成の影響、架橋点間分子量の分布の影響が挙げられる。また、本研究で得られた知見を踏まえて、化学発泡剤を使用した発泡や、アイオノマーや熱可塑性エラストマーと言った疑似架橋、物理架橋を用いた系への展開が期待される。

謝辞

本研究は、著者が地方独立法人京都市産業技術研究所及び2020年に社会人博士課程の学生として編入学した京都大学大学院工学研究科化学工学専攻材料プロセス工学研究室において行った研究をまとめたものです。

大学学部生、修士学生時代から、就職後に渡ってお世話になり、そして博士後期課程において、終始あたたかいご指導とご激励を賜りました京都大学工学研究科化学工学専攻大嶋正裕教授に心より感謝申し上げます。研究の進め方や考え方、論文の書き方等を懇切丁寧にご指導いただきました。深く感謝いたします。本論文をまとめるにあたり、的確なご助言を賜りました京都大学工学研究科化学工学専攻 佐野紀彰教授、山本量一教授に厚くお礼申し上げます。研究室のゼミなどで大変お世話になりました大嶋研究室 長嶺信輔准教授、引間悠太助教に厚く感謝いたします。大嶋研究室在校生の皆様からはゼミでの発表にて勉学へのエネルギーを分けていただきました。ありがとうございました。

大学学部生、修士学生時代、研究の楽しさと難しさを教えていただき、また本論文の検討を進めるにあたりご協力いただきました大嶋研究室の先輩であり現金沢大学の瀧健太郎教授に心より御礼申し上げます。

京都市産業技術研究所に入所直後から現在まで、研究の進め方や悩みについて親身になって相談に乗っていただいた北川和男氏、仙波健氏に心より御礼申し上げます。また社会人博士課程に編入学するにあたり業務をご負担いただきました野口広貴氏に深く感謝いたします。研究の進捗を気にかけてくださいました京都市産業技術研究所の諸先輩方に厚く感謝の意を表します。

最後に、これまで私を温かく応援してくれた両親と、妻 由佳、長男 蓮、長女 凜に心から感謝いたします。

2023年3月
伊藤 彰浩

本論文に関する著者の論文、発表

学術雑誌(査読あり)

- 1) A. Ito, T. Semba, K. Taki, and M. Ohshima, “Effect of the Molecular Weight between Crosslinks of Thermally Cured Epoxy Resins on the CO₂-Bubble Nucleation in a Batch Physical Foaming Process”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **131**, 40407 (2014). 第2章に相当
- 2) A. Ito, T. Semba, and M. Ohshima, “Effect of Crosslinking Points on Bubble Nucleation in the Microcellular Foaming of Thermosets”, *Polymer*, **216**, 123414 (2021). 第4章に相当
- 3) A. Ito, T. Semba, T. Kato, and M. Ohshima, “Effect of Molecular Weight Between Crosslinks on Elongation property and Bubble Growth in the Foaming of Thermosets” 第5章に相当 【準備中】

技術報告(査読なし)

- 1) 伊藤彰浩, 仙波健, 西岡聡史, 安藤信幸, “エポキシ樹脂/ポリエーテルサルホン系の発泡成形における気泡構造制御”, 京都市産業技術研究所研究報告, **5**, 1-6 (2015). 第3章に相当

国際会議

- 1) A. Ito and T. Semba, “Controlling Cell Morphologies in the Physical Foaming Process of Epoxy Resin / Polyethersulfone blends.”, FOAMS2015, Sep. 10-11, 2015, Kyoto, Japan.
- 2) A. Ito, T. Semba, and M. Ohshima, “Effect of the Molecular Weight between Crosslinks on Bubble Nucleation in Physical Foaming of Thermosets”, 36th Annual Meeting of the Polymer Processing society, Sep. 26-29, 2021, Montreal, Canada.

国内発表

- 1) 伊藤彰浩, 仙波健, 島村哲朗, 北川和男, 瀧健太郎, 大嶋正裕, “エポキシ樹脂の物理発泡における樹脂硬化特性の影響について”, 成形加工シンポジウム’10, Nov.12-13, 2010, 神戸 p.253-254.
- 2) 伊藤彰浩, 仙波健, 瀧健太郎, 大嶋正裕, “二酸化炭素を用いたエポキシ樹脂の物理発泡におけるゲル構造の影響について”, 成形加工シンポジウム’11, Oct. 14-15, 2011, 秋田.
- 3) 伊藤彰浩, 仙波健, “エポキシ樹脂の物理発泡成形における架橋点間分子量の影響”, 第 63 回ネットワークポリマー講演討論会, Oct. 21-23, 2013, 千葉 p.120.
- 4) 伊藤彰浩, 仙波健, “ポリスチレンの物理発泡成形における架橋構造の影響について”, 成形加工シンポジウム’13, Nov.7-8 2013, 倉敷 p.83-84.
- 5) 伊藤彰浩, 仙波健, “エポキシ樹脂/ポリエーテルサルホン系ブレンドの発泡成形における気泡構造制御”, 第 64 回ネットワークポリマー講演討論会, Oct. 22-24, 2014, 大阪 p.131.
- 6) 伊藤彰浩, 仙波健, “エポキシ樹脂系ブレンドポリマーの発泡成形における気泡制御”, 成形加工シンポジウム’14, Nov.14-15, 2014, 新潟.
- 7) 伊藤彰浩, 仙波健, 加藤隆之, 大嶋正裕, “架橋剤としてポリロタキサンを導入したポリスチレンの発泡性について”, 第 71 回ネットワークポリマー講演討論会, Oct.19-21, 2022, 米沢.