

京都大学	博士（工学）	氏名	伊藤 彰浩
論文題目	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		
<p>本論文は、代表的な熱硬化性樹脂であるエポキシ樹脂と、非晶性で配合により架橋密度を様々に制御できる架橋ポリスチレンを対象系にして、二酸化炭素（CO₂）を物理発泡剤としたバッチ式発泡成形手法を行い、化学架橋高分子の架橋構造が発泡性に与える影響について研究し、その成果をまとめたものである。</p> <p>今まで、高分子発泡成形過程の高分子中での気泡発生（発泡）機構は、気液系での古典的核生成・成長理論の枠組みで、界面張力・粘度・温度・過飽和度の因子を使って議論されており、高分子のもつ弾性や架橋などの構造を反映したものではなかった。本論文では、化学架橋高分子の発泡においては、架橋点間距離などの構造が発泡性の可否を決定する重要な因子であることを、架橋反応が進行して、気泡核生成理論に基づき計算される臨界径より架橋点間距離が短くなると、気泡が発生できないこと（発泡不可となること）を基礎的実験から明らかにしている。また、架橋点間距離が臨界径より短い発泡不可のエポキシ樹脂系を発泡させるために、架橋構造を持たない樹脂をブレンドすることにより、架橋密度に空間的不均質性を作り出すことにより発泡を可能する手法についても提案している。これらの内容を、以下のような章の構成でまとめている。</p> <p>第1章では、研究の背景と動機を述べ、研究対象である化学架橋高分子と発泡成形法について概説している。さらに、架橋特性と発泡性の因果関係について、既往の研究で明らかにされている点と課題について述べている。</p> <p>第2章では、3種類の初期分子量を有するエポキシ樹脂を選び、予備硬化により架橋度を変え、二酸化炭素を発泡剤として発泡実験を行い、得られる気泡構造が、粘度とは無相関に、架橋点間分子量の大きさにより変わること、架橋点間分子量に気泡発生の可否を決める閾値が存在することを明らかにしている。</p> <p>第3章では、発泡不可領域にある架橋点間分子量を有するエポキシ樹脂に対して、ポリエーテルサルフォン（PES）をブレンドし、硬化反応誘起により生じる相分離構造を利用して、架橋密度に空間的な不均質を作り出すことにより、エポキシ相とPES相の界面で気泡を発生させる手法を提案している。PESの添加量や反応温度、時間を変化させることで相構造（海島/共連続）やドメインサイズが変化し、架橋特性と組み合わせることで、気泡構造を制御できることを明らかにしている。</p> <p>第4章では、第2章の架橋点間距離と発泡性の関係をより精緻に検討するために、スチレン/ジビニルベンゼン（DVB）共重合体を対象に、架橋剤であるDVBの添加量で、架橋度を細かく調整し、発泡性と架橋構造との関係について調べている。第2章と同様に、架橋点間距離が発泡核生成の可否を決定する重要因子であることを明らかにしている。</p> <p>第5章では、スチレンをベースモノマーに使用し、タイプが大きく異なる2種の架橋剤（DVB、変性ポリロタキサン）を用いて、架橋剤種や架橋特性の違いが、伸長特性、発泡体の気泡構造に及ぼす影響について調べている。DVBは化学結合による架橋構造を作り出し、変性ポリロタキサンは、架橋点がせん断力によりスライドする動的な架橋構造を作り出すものであるが、いずれの架橋剤を用いた場合も架橋点間分子量が同じであれば、同等の発泡性が表れることを示した。発泡時に起こる樹脂の形状変形の速度が、動的に架橋点が動く変形速度よりも早いために、動的架橋構造の特長が十分に表れなかったと推察している。</p> <p>第6章は得られた研究成果の総括及び今後の成果利用の可能性について述べている。</p>			

氏名	伊藤 彰浩
----	-------

(論文審査の結果の要旨)

従来から高分子発泡成形過程で起こる高分子中の気泡発生・成長（発泡）現象は、気液系の相分離での古典的核生成・成長理論の枠組みで、界面張力・粘度・温度・過飽和度の因子を使って議論されてきており、架橋高分子特有の架橋度やゲル分率などを気泡核生成理論に反映したものではなかった。

本論文は、代表的な熱硬化性樹脂であるエポキシ樹脂と架橋密度を様々に制御できる架橋ポリスチレンを対象系にして、二酸化炭素 (CO₂) を物理発泡剤として用いたバッチ式発泡成形実験を行い、化学架橋高分子の架橋構造ならびに架橋点間距離が気泡核生成・成長機構に与える影響について検討したものである。その主な成果は、以下のとおりである。

1. 架橋エポキシ樹脂の物理発泡で得られる発泡性は、発泡直前の架橋分子量との相関性が高いことを明らかにしている。特に、マイクロセルラーと呼ばれる数十マイクロメートルの微細な径の孔構造を有する発泡体を作るには、架橋点間分子量が $2 \times 10^3 \sim 10^4 \text{g/mol}$ を閾値として作成の可否が決まることを明らかにしている。

2. 試薬の配合で架橋点間分子量が任意の値に調整できるスチレン/ジビニルベンゼン (DVB) 共重合体を対象に、上記のエポキシ樹脂の発泡で得られた架橋点間分子量と発泡性の因果関係の普遍性を検討し、架橋点間距離と気泡臨界核の大小関係が、気泡核生成の可否を決定する重要因子であることを明らかにしている。すなわち、架橋点間距離が気泡臨界核よりも小さい架橋状態下では気泡生成が起こらないことを、実験データをもとに論じている。

3. 古典的気泡核生成理論式の気泡生成の自由エネルギー変化の式に歪みエネルギーの項を導入し、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で表現している。

4. 発泡のために架橋点間分子量を大きくすると、強度や耐熱性は架橋点間分子量に反比例する傾向があるため、発泡体の強度や耐熱性が減ることになる。その欠点を解決する一案として、低分子量の主剤から作られるエポキシ樹脂に、靱性を向上させるための熱可塑性樹脂をブレンドし、反応誘起の相分離構造を活用して、2種の樹脂相の界面を発泡起点として発泡させる方法を提案し、エポキシ/ポリエーテルサルホンのブレンド体を使った発泡実験で実証している。

以上のように、本論文は、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やすさ、気泡が成長するときの伸長特性）を左右する重要な因子であることを明らかにしている。また、ポリマーのブレンドにより、架橋高分子の発泡体での気泡構造の制御性を上げることができることを明らかにしているなど、学術上、実際上も寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、令和5年2月13日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。

