

氏 名	ひ び の けん いち 日 比 野 健 一
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	博 甲 第 233 号
学位授与の日付	平成 13 年 3 月 26 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
研究科・専攻	工芸科学研究科 機能科学専攻
学位論文題目	New preparation and application of polymer particles of epoxy and related resins
審 査 委 員	(主査) 教 授 木 村 良 晴 教 授 堤 直 人 教 授 吉 川 正 和

論 文 内 容 の 要 旨

近年、高分子微粒子は、塗料、接着剤のみならず、電気・電子関連、情報関連等、広い分野で利用されている。これらの微粒子においては、耐熱性、耐薬品性等の物理的、化学的性質の他、粒径の制御が重要である。本研究は、このような高分子微粒子の新しい合成法とその応用について検討を行ったものである。特に(1)高い耐熱性を有する微粒子として有望なエポキシ樹脂の架橋微粒子を、種々の媒体(ポリエーテル、有機溶剤、水)中で合成する方法、ならびに、(2)ポリ塩化ビニルの微粒子を用いた新規な熱硬化型樹脂の製造法について検討した。論文は、研究の位置づけを述べた序章と次の4章からなる。

第1章：ポリエーテル媒体中でのエポキシ微粒子の合成

エポキシ樹脂とアミン硬化剤をポリエーテル媒体中に均一に溶解し、静置した状態で反応させることにより、均一な粒径を有するエポキシ微粒子が生成することを初めて見い出した。生成したエポキシ微粒子の粒径は、使用したアミン硬化剤の種類と、媒体として使用するポリエーテルの分子量および組成によって決定される。この方法で作製した架橋エポキシ微粒子は、サブミクロンの粒径と狭い粒度分布を有し、一般の熱可塑性樹脂から得られる微粒子に比べ耐熱性、耐薬品性に優れたものである。エポキシ樹脂とアミン硬化剤をポリエーテル媒体中に溶解した状態では透明な液体状態を保つが、静置下で反応が進むにつれて微粒子が生成し、それとともに不透明になる。この静置状態で均一な粒径を有する微粒子を生成する過程はスピノーダル分解によるものと推測した。

第2章：有機媒体中でのエポキシ微粒子の合成

非極性有機溶媒中にマレイン酸あるいはマレイミドで変性したポリオレフィン型の分散剤を添加して硬化剤であるポリアミンを溶解する。この溶液にビスフェノールA型エポキシ樹脂を滴下して硬化させることによりエポキシ微粒子が得られる。粒径をコントロールする因子として、反応溶媒の選択が最も重要であり、トルエン、キシレン、アルキル基を置換基に有する芳香族系溶剤あるいはこれらの混合溶剤が効果的に用いられる。つまり、溶剤の種類によって溶解度パラメーターが変化するが、それに応じてエポキシ樹脂の溶解性に変化を生じ、粒径に違いが生じてくると考えられる。粒径をコントロールする他の因子としては、分散剤の種類および反応温度があった。この方法で作製したエポキシ樹脂微粒子は溶剤の除去が簡単なため、大スケールで工業的に製造するのに適している。

第3章：水媒体中でのエポキシ微粒子の合成

ビスフェノールA型エポキシ樹脂を特定の乳化剤を用いて乳化させ、そこに、アミン系硬化剤を加えて

乳化粒子を硬化させることにより目的の微粒子が作製できることを見出した。この場合、生成するエポキシ微粒子の粒径と粒度分布は、硬化前の乳化物の粒径、粒度分布とほぼ一致するため、乳化物の粒径を制御することにより粒径の制御ができることが判った。その制御因子は、乳化剤の量と、乳化時の温度であること、すなわち、乳化剤の量が多いほど、また、乳化時の温度が低いほど粒子径は小さくなる。この方法は有機溶剤を必要としないため、溶剤による環境汚染等の問題を引き起こさないという利点を有している。現在、エポキシ微粒子の製造法として工業化されている。

第4章：ポリ塩化ビニルの微粒子を用いた新規な熱硬化型樹脂の研究

ポリ塩化ビニルの微粒子（粉体）を用いたプラスチゾルを応用した研究である。ポリ塩化ビニルと多官能アクリルモノマーを混合すると、通常可塑性剤を用いて得られるのと同じく、液状のプラスチゾルが形成される。このプラスチゾルは80~100℃に加熱すると流動性を失う（B-ステージ化）。従って、あらかじめ100℃以上でラジカルを発生するラジカル重合開始剤を配合しておくこと、B-ステージ化の後、加熱により多官能アクリルモノマーのラジカル重合を進行させることが可能となり、強固な熱硬化樹脂を得ることができる。そして、この状態変化（液状から、Bステージ化を経て、熱硬化する）を応用することで、シートモールディングコンパウンド（SMC）を作ること成功した。すなわち、プラスチゾルの状態でガラス繊維（チョップストランド）に含浸させた後、Bステージ化させてSMCを作製し、これを、通常使用されている加圧成型機等を用いて成型、硬化することにより繊維強化プラスチック（FRP）とすることができた。

論文審査の結果の要旨

本論文は、エポキシ樹脂を主とする高分子微粒子の新規合成法とその応用について検討を行ったものである。エポキシ微粒子を、ポリエーテル媒体、有機溶媒、水媒体中で簡便に合成する方法を確立するとともに、その硬化特性、粒径制御に影響を及ぼす諸因子を詳細に検討し、均一な粒径を有する微粒子の作製に成功した。特に、ポリエーテル媒体中で静置反応させることにより、均一な粒子径を有するエポキシ微粒子が形成されるという事実は極めて興味深い発見であるといえる。また、有機溶媒中で得られたエポキシ微粒子の電子顕微鏡写真は投稿論文誌のfeature photographとして採用され、表紙に掲載され、高い評価を受けた。さらに、水媒体中でのエポキシ微粒子の製造は実際に工業化され、ICの製造に利用されるようになった。高分子微粒子の新しい応用についても優れた工夫をしており、高く評価される。いずれの研究も、実用材料として種々の応用を図るレベルにまで到達している。

本論文の内容は、申請者を筆頭著者とする次の4報にまとめられている。以上の審査結果より、本論文は博士論文として十分な内容を備えていると判定される。

公表論文：

- (1) Kenichi Hibino and Yoshiharu Kimura, Epoxy Resin Particles (I). Spontaneous Particle Formation by the Polymerization Reaction of Epoxy Resin in Stationary System Using Polyether as Organic Medium, Colloid and Polymer Science, 278, 565-570 (2000)
- (2) Kenichi Hibino and Yoshiharu Kimura, Epoxy Particles (II), An Efficient Synthetic Method of Epoxy Resin Particles in Organic Solvent by the Aid of Modified Polyolefins as Dispersant, Macromolecular Materials and Engineering, 283, 62-67 (2000)
- (3) Kenichi Hibino and Yoshiharu Kimura, Epoxy Resin Particles (III). Particle Formation of Epoxy Resin in Aqueous Emulsion State, Macromolecular Materials and Engineering, in print
- (4) Kenichi Hibino and Yoshiharu Kimura, Preparation of Novel Reactive Plastics Based on Polyvinyl Chloride and Multifunctional Acryl Esters, Journal of Applied Polymer Science, 77, 1794-1801 (2000)