



Title	シリカ粒子充填エポキシ樹脂の物性と充填粒子の表面性状に関する研究
Author(s)	田中, 裕子
Citation	大阪大学, 1992, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/38448">https://hdl.handle.net/11094/38448</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</a> をご参照ください。

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏 名 田 中 裕 子

博士の専攻分野の名称 博 士 (工 学)

学 位 記 番 号 第 1 0 4 5 2 号

学 位 授 与 年 月 日 平 成 4 年 11 月 27 日

学 位 授 与 の 要 件 学 位 規 則 第 4 条 第 2 項 該 当

学 位 論 文 名 シリカ粒子充填エポキシ樹脂の物性と充填粒子の表面性状に関する研究

論 文 審 査 委 員 (主査)  
教 授 竹 本 喜 一

教 授 松 田 治 和 教 授 園 田 昇 教 授 黒 澤 英 夫

教 授 村 井 眞 二 教 授 大 城 芳 樹 教 授 坂 田 祥 光

## 論 文 内 容 の 要 旨

多孔質シリカ粒子充填エポキシ樹脂複合体の力学的物性に与える充填粒子の表面性状（比表面積，多孔性，化学的性質）を解明し，その影響を明らかにした。

第1章では，エポキシ樹脂のアミン硬化剤との初期硬化反応過程をNMRで解明し，さらに硬化剤の分子構造とエポキシ樹脂の硬化物性との関係を明らかにした。第2章では，充填粒子として合成した多孔質シリカ粒子と有機修飾シリカ粒子の表面構造を調べた結果を述べた。多孔質シリカ粒子は多孔質の壁面を持つ球状中空粒子で粒度分布は狭く，壁面の細孔半径は，合成条件によって異なり，細孔半径分布のピークは，2nm～7nmにあった。未熱処理の試料は，合成時の沈澱剤も多少含むが，500℃及び800℃で熱処理すると消失し，加熱減量成分はほとんど吸着水であった。有機修飾シリカ粒子は，球状でその直径は約1μmの均一な粒子で，BET比表面積は小さく，表面は滑らかで緻密であると推定した。第3章では，多孔質シリカ粒子を充填したエポキシ樹脂複合体の動力学的性質，熱的性質を調べ，充填粒子の比表面積，細孔径の大きさ，表面の化学的性質との関係を検討した。貯蔵弾性率やガラス転移点(Tg)はBET比表面積より水銀圧入法比表面積に依存した。この結果より半径3.75nm以上の細孔がマトリックスとの界面の相互作用に関与していると推定された。粒子表面の吸着水は，アミン系硬化剤には硬化促進剤的作用をしたが，酸無水物系硬化剤とは反応して硬化能力を低下させた。また，アミン硬化剤は複合体合成時に多孔質シリカ粒子内部へ優先的に吸収され，硬化剤の損失を生じ物性を低下させた。シリカ粒子のシランカップリング剤処理はアミン硬化複合体の物性を向上させた。これはシランカップリング剤処理による界面の相互作用の増加よりも処理による表面の性質（はっ水性）の変化によりアミン硬化剤の優先吸収が妨げられた結果と推定した。第4章では，表面をエポキシ基やアミノ基で修飾したシリカ微粒子を，エポキシ樹脂に充填した複合体の動力学的性質，熱的性質を調べ，有機修飾が界面の相互作用に及ぼす効果について検討した結果を述べた。エポキシ樹脂複合体のゴム状領域の弾性率及びTgは低充填率では低下したが充填率が増加すると増加した。従来の無機粒子充填高分子にはない現象で，低充填率における有機修飾粒子の可塑剤的作用と推定した。

## 論文審査の結果の要旨

近年高分子系複合材料として、特に微粒子を充填した複合材料が物性面で注目されるようになった。このような複合材料の諸性質は充填粒子の形状や形態、そして樹脂との間の界面の性質によって決定される。しかしながら、充填粒子の表面構造の樹脂複合体に及ぼす効果を科学的に解明しようとする試みはほとんどなされていないのが現状である。本論文は樹脂として汎用エポキシ樹脂、充填粒子としてシリカ粒子を選び、あわせて無機粒子と有機高分子の界面現象を研究する目的で行われたものであって、その成果を要約するとつぎの通りである。

(1) 複合材料の成分として重要で、汎用されているエポキシ樹脂の硬化特性の解明のため、ポリアミンによる硬化過程を研究し、また種々のアミンで硬化したエポキシ樹脂の物性と分子構造の関係を詳細に調べている。

また硬化剤の分子構造が制振性能にも影響することをも見い出している。

(2) 充填粒子として合成した多孔質シリカ粒子と有機修飾したシリカ粒子について、それらの表面構造を研究している。その結果前者では多孔性の壁面を持つ球状の中空粒子で粒度分布は狭く、壁面の細孔半径は合成条件によって変えられること、また後者は球状で表面は滑らかで、かつ緻密であることが結論されている。

(3) 多孔質シリカ粒子を充填したエポキシ樹脂複合体の動力学および熱的性質を調べ、充填粒子の比表面積、細孔径の大きさ、表面の化学的性質との関係を明かにしている。

(4) 有機修飾シリカ粒子の諸性質を調べ、有機修飾が界面の相互作用に及ぼす効果についての考え方を確立している。

以上のように本論文は、シリカ粒子を充填したエポキシ樹脂の物性と、充填粒子の表面性状の関連を明かにし、複合体の工学および技術に大きな指針を与えたもので高分子化学ならびに機能材料化学の発展に寄与するところが大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。