

[29]

氏名	山本久尚
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	理工博第28号
学位授与の日付	平成27年3月31日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
学位論文題目	Synthesis and Characterization of Novel Liquid Crystalline Epoxy Resin with Low Melting Point
論文審査委員	主査教授 越智光一 副査教授 三田文雄 副査教授 田實佳郎 副査教授 岸肇 (兵庫県立大学)

論文内容の要旨

エポキシ樹脂は優れた機械的、電気的特性を示すことから、電気電子、塗料、各種コンポジットのマトリックス樹脂など工業的に広く利用されている。しかしながら、その用途の拡大に伴ってエポキシ樹脂に対しては常により高い特性が求められ続けている。特にエポキシ樹脂は比較的脆いことが欠点とされており、強靱性の改良は強く望まれている特性の一つである。

このような背景のもとで、近年、液晶性エポキシ樹脂 (LCE) がその網目鎖の配列構造に起因して優れた熱的・力学的特性を発現することが報告され、注目を集めている。即ち、液晶性をエポキシ樹脂硬化物に導入することによって秩序性の高い三次元網目構造を形成させ、高い強靱性や新しい機能を備えた硬化物を得ようとするものである。その実用化に大きな期待が寄せられている。しかしながら、現在報告されている液晶性エポキシ樹脂は室温で結晶性を示し、その融点は 200℃ 近い高い値を示すものが多い。この高い融点が液晶性エポキシ樹脂実用化の大きな障壁となっている。

本研究では、融点の低い液晶性エポキシ樹脂を設計して強靱性の高い硬化物を創出し、その強靱化メカニズムを解明すると共に、これまでとは異なる新しい機能の発現の可能性を見出すことを目的に研究が行われている。

本論文は、緒論および結論を別にして、研究内容を2部に分けて記述している。第一部は4章、第二部は2章から構成され、全体は6章から成り立っている。

第1章では、低融点の液晶性エポキシ樹脂の合成とそのキャラクタリゼーションの結果が示されている。メソゲン基として比較的低温領域で液晶性を示すことが報告されている α -メチルスチルベンを選択し、その両側に炭素数2のスペーサーを導入することにより、72℃という液晶性エポキシ樹脂としては非常に低い融点のエポキシ樹脂モノマー (DGE(C2-MS-C2)) を合成している。スペーサーを導入していない樹脂モノマー

(DGEDHMS) の融点は 128℃であり、スペーサーの導入により 56℃の低融点化を実現している。樹脂モノマーの融点が低いことにより、DGE(C2-MS-C2)は温和な硬化条件で硬化することができる。このため、従来の液晶性エポキシ樹脂では反応性が高すぎて用いることができなかつた脂肪族アミン系硬化剤をも硬化剤として使用できることを示し、スメクチック液晶層を持つ均一な硬化物を得ることができることを示している。

第2章では、スペーサー導入した DGE(C2-MS-C2)および導入していない DGEDHMS は共に、低温で硬化することにより液晶性 (LC) 硬化物を、高温で硬化することにより等方性 (Iso) 硬化物を形成することを示している。また、それぞれの LC 硬化物が Iso 硬化物よりも高い強靱性を示すことを明らかにし、その強靱化メカニズムを網目鎖の配向構造から議論している。まず、スペーサーの有無にかかわらず LC 硬化物はネマティック状の配向組織とより秩序性の高い層状構造物であるスメクティック状組織の混合体であることを示している。この2つの配向構造の存在により、LC 硬化物では破壊時の応力集中が硬化物全体に分散されるため、LC 硬化物は Iso 硬化物よりも高い強靱性を示すと提案されている。さらにスペーサーを導入した硬化系では、その潜在的な可動性が配列構造周辺での応力集中によって顕在化するため、40%近い特異な破断歪みを示したものと考えられている。本章では、DGE(C2-MS-C2)の LC 硬化物が非常に大きな破断歪みと強靱性を示すことの強靱化メカニズムが、分子鎖の配向構造の存在に起因することが明らかにされている。

第3章では、DGE(C2-MS-C2)の LC および Iso 硬化物の加熱時のネットワーク分子鎖の挙動について述べている。加熱 XRD 解析の結果、LC 硬化物中に形成された秩序性の高い層状構造は 250℃付近まで維持されることを示し、この配向構造の熱的安定性がかなり高いことを示している。一方、動的粘弾性 (DMA) の周波数依存性を評価した結果に基づいて、LC 硬化物および Iso 硬化物は T_g よりわずかに高い温度域でメチルスチルベン骨格が局所運動を生じるといった特異的現象を見いだしている。

第4章では、スペーサーを導入した DGE(C2-MS-C2)系、導入していない DGEDHMS 系のそれぞれの LC 硬化物、Iso 硬化物 (合計4硬化物) の接着特性を評価している。メソゲンエポキシ樹脂の接着性は、せん断接着試験と T 型剥離試験の両試験を用いて評価されている。いずれの試験結果においても、スペーサーの有無に関わらず Iso 硬化物が LC 硬化物よりも高い接着強度を示すことを明らかにしている。これは接着試験では、破壊荷重が接着部の端部に集中するため、引っ張り試験に見られたような応力集中の接着部全体への分散が起こり得ないことがその1つの原因であることを明らかにしている。さらに接着界面に発生する内部応力を測定し、可撓性のスペーサーを導入した Iso 硬化物ではその可撓性鎖の運動による応力緩和により、内部応力の小さくなることを明らかにしている。この応力の接着端部への集中と内部応力の低下が、DGE(C2-MS-C2)の Iso 硬化物の非常に高い接着強度の原因であることを明らかにしている。

第5章では、種々のスペーサー構造 (炭素数0、炭素数2、炭素数3 (直鎖)、および炭素数3 (分岐)) を持つメソゲンエポキシ樹脂モノマーを合成し、スペーサー構造と樹脂モノマーおよび硬化物の関係を検討している。スペーサー長が長いほど樹脂モノマーの融点は低下し、分岐スペーサー構造は直鎖構造よりも効率的に融点を低下させることを明らかにした。しかし、分岐スペーサーの導入は、網目鎖の配列性も低下させることが確認されている。エポキシ樹脂モノマーの融点が低いほど低温で硬化することが可能となり、液晶

相を形成するスペーサー構造が炭素数0、炭素数2、炭素数3（直鎖）の3種のエポキシ樹脂モノマー（DGEDHMS, DGE(C2-MS-C2), DGE(C3-MS-C3)）に関しては低温で硬化できるエポキシ樹脂モノマーほどより規則性の高い層状構造が形成されることが明らかにされた。

引張試験における破壊強度はスペーサー長が炭素数2のエポキシ樹脂モノマー（DGE(C2-MS-C2)）が最も高いことが明らかにされた。引張試験中のWAX時分割測定を行ったところ、DGE(C2-MS-C2)中が塑性変形領域において最も大きな配向挙動を示し、DGE(C2-MS-C2)中のメソゲン基の応力方向への配向がこの硬化系の大きな破壊エネルギーの理由であることが示唆されている。

第6章では、炭素数0、炭素数2、炭素数3（直鎖）の3種のエポキシ樹脂モノマーのLC硬化物に観察される規則性の高い層状構造（スメクティック状組織）の引張試験中の挙動解析をSAX時分割測定によって行っている。その結果、各系内に形成された層状構造体の規則性が引っ張り過程で壊れていく様子が観察され、特にDGE(C2-MS-C2)硬化物中の層構造の規則性が大きく壊滅されることを確認し、この硬化系の高い破壊エネルギーとの関連性が議論されている。

本論文は、メソゲン骨格部に可撓性のスペーサーを導入することがエポキシ樹脂モノマーの融点の低下に有効であることを示して、室温近傍で液状のメソゲン骨格エポキシ樹脂を世界で初めて報告している。さらに、このような低融点メソゲン骨格エポキシ樹脂が高い強靱性をもつことを明らかにし、その強靱化機構が網目鎖の配列構造破壊過程での構造変化に起因することを明らかにしている。

論文審査結果の要旨

エポキシ樹脂は代表的なネットワークポリマーの一つであり、60年以上の長い歴史を持つ。しかし、現在でも高性能高分子材料の一つとしての地位を保っており、電気・電子、塗料、各種コンポジットのマトリックス樹脂など工業的に広く利用されている。しかしながら、その応用技術の急速な発展に伴い、エポキシ樹脂に対しては常により高い特性が求められ続けている。このため、現在でも、新規の高機能性・高性能性エポキシ樹脂の開発が盛んに行われている。そのような新規エポキシ樹脂の一つとして液晶性エポキシ樹脂（LCE）が報告され、その優れた熱的・力学的特性が注目を集めている。即ち、液晶性をエポキシ樹脂硬化物に導入することによって秩序性の高い三次元網目構造を形成させ、網目鎖の集合体としての構造を制御することによってこれまでに無い高い性能や新しい機能をエポキシ樹脂硬化物に付与しようとするものである。しかしながら、現在報告されている液晶性エポキシ樹脂は樹脂モノマーの融点が高い傾向にあり、この高い融点が実用化の大きな障壁となっている。

以上のような背景のもとに、本論文では、融点の低い液晶性エポキシ樹脂を設計して強靱性の高い硬化物を創出しその発現メカニズムを解明すると共に、これまでとは異なる新しい機能の発現の可能性を見出すことを目的とした研究を行っている。特に、従来のエポキシ樹脂硬化物の欠点とされてきた強靱性の改善とその改善メカニズムの解明を検討した

がら、熱伝導率などのこれまであまり検討されていなかった新しい機能についても評価し、新規の高機能・高性能エポキシ樹脂の創製を試みている。

第一部（第1、第2、第3、第4章）では、低融点液晶性エポキシ樹脂の合成とそのキャラクター化が示されている。メソゲン基として比較的低温領域で液晶性を示すことが報告されている α -メチルスチルベンを選択し、その両側に炭素数2のスペーサーを導入することにより、72°Cという低い融点の液晶性エポキシ樹脂モノマー

(DGE(C2-MS-C2))を高い純度、比較的高い収率で合成している。また、この低融点メソゲン骨格エポキシ樹脂は温和な硬化条件で硬化することができるため、規則性の高いスメクチック液晶層を持つ均一な硬化物を様々な硬化条件と硬化剤の組み合わせで得ることができることを示している。

スペーサー導入したDGE(C2-MS-C2)および導入していないDGEDHMSは共に、低温で硬化することにより液晶性(LC)硬化物を、高温で硬化することにより等方性(Iso)硬化物を形成することを示し、それぞれのLC硬化物がIso硬化物よりも高い強靱性を示すことを報告している。これは、LC硬化物での配向構造の存在により破壊時の応力集中が硬化物全体に分散されるため、LC硬化物は分子運動性の低い配列構造を持つにもかかわらず、Iso硬化物より高い強靱性を示すと提案されている。さらにスペーサーを導入したLC硬化物の40%近い特異な破断歪みは、配列構造周辺への応力集中の分散に伴ってスペーサーの持つ可撓性が顕在化するためであることを提案している。可撓性スペーサーを導入したLC硬化物が示す、非常に大きな破断歪みと強靱性の発現機構が、その分子鎖配向構造の存在に起因することが明らかにされている。

さらに、低融点メソゲン骨格エポキシ樹脂の接着特性をせん断接着試験とT型剥離試験の両試験を用いて評価している。いずれの試験結果においても、スペーサーの有無に関わらずIso硬化物がLC硬化物よりも高い接着強度を示すことを明らかにしている。これは接着試験では、①破壊荷重が接着部の端部に集中するため、引っ張り試験に見られたような応力集中の接着部全体への分散が起こり得ないことと、②接着界面に発生する内部応力を、可撓性のスペーサーを導入したIso硬化物ではその可撓性鎖の運動により効果的に緩和することに起因することを明らかにしている。

上記のように、第1部では低融点の液晶性エポキシ樹脂の合成が可能であることを示し、そのエポキシ樹脂硬化物が高い強靱性と接着性を持つことを示し、工業的な応用の高い可能性を明らかにしている。

第二部（第5、第6章）では、種々のスペーサー構造（炭素数0、炭素数2、炭素数3（直鎖）、および炭素数3（分岐））を持つメソゲンエポキシ樹脂モノマーを合成し、スペーサー構造と樹脂モノマーおよび硬化物の関係を検討している。スペーサー長が長いほど樹脂モノマーの融点は低下し、分岐スペーサー構造は直鎖構造よりも効率的に融点を低下させるが、網目鎖の配列性も低下させることを明らかにしている。エポキシ樹脂モノマーの融点が低いほど低温での硬化が可能となり、炭素数0、2、3（直鎖）の3種のエポキシ樹脂モノマー（DGEDHMS, DGE(C2-MS-C2), DGE(C3-MS-C3))では低温で硬化できるエポキシ樹脂モノマーほどより規則性の高い層状構造が形成されることが明らかにされた。また、引張試験における破壊強度は炭素数2のスペーサーを導入したエポキシ樹脂

モノマー(DGE(C2-MS-C2))が最も高いことを示し、引張試験中のWAX時分割測定から、この現象が塑性変形領域におけるメソゲン基の応力方向への配向に起因することを示している。

以上のように、本論文ではメソゲン骨格部に可撓性のスペーサーを導入することがエポキシ樹脂モノマーの融点の低下に有効であり、室温近傍で液状の液晶性エポキシ樹脂の合成が可能であることを世界で初めて明らかにしている。さらに、このような低融点メソゲン骨格エポキシ樹脂が高い強靭性をもつことを明らかにし、その強靭化機構が網目鎖の破壊過程での配列構造の変化に起因することを明らかにしている。本研究は、広範囲な工業的応用が期待できる低融点の高性能・高機能性液晶性エポキシ樹脂硬化物の開発に新たな可能性を提案した研究といえる。

したがって、本論文は学問的にも工業的にも関連する工学分野に寄与するところ大であり、博士論文として価値あるものと認める。