

論文内容要旨 (和文)

平成31年度入学 大学院博士後期課程

有機材料システム専攻 氏名 高須賀 聖五



論文題目 全芳香族液晶ポリマーの低融点化およびポリプロピレンとのブレンドに関する研究

液晶ポリマー (LCP) は、優れた機械特性や流動性を示し、高い熱安定性を有するスーパーエンジニアリングプラスチックである。LCPは主にp-ヒドロキシ安息香酸 (HBA) や6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸 (HNA) 等の、芳香族モノマーを主構成要素として重合されており、現在市販されているほとんどのLCPが280°C以上の融点を有している。LCPは他にも高ガスバリア性や低誘電正接等、多岐にわたる優れた特徴を有しており、耐熱用途以外の分野への展開も期待される。しかし、市販品では必要以上に融点が高く加工性に乏しいため、低融点化が求められる。さらに、LCPの低融点化は加工性の向上だけでなく、有機フィラーとしての応用も考えられる。これまで、PET, Nylon 66およびPP等、様々な樹脂とのブレンドが検討されており、中でもPPとのブレンド検討が数多くなされてきた。PPとLCPは融点の差が大きく、PPの熱劣化を抑制するにはLCPの融点を低下させる必要があることが分かっている。また、PPとLCPの分子構造は大きく異なっており、LCPの融点を下げただけではPP-LCP界面を緩和させることは困難である。そのため、相容化剤の検討がなされてきた。

これまでの研究では、LCPの低融点化について議論されてきたが、低融点化されたLCPの機械強度やそれを用いたPPLCPブレンドについての報告は少ない。相容化剤について、無水マレイン酸変性PP以外に化学結合によるPP-LCP界面強度を向上させるアプローチがほとんどなされていないのが現状である。本研究では、機械特性に優れたPP/LCPブレンド材料研究を目的とした。まず機械特性に優れた低融点の全芳香族LCPを合成し、次にそれを用いてPPとブレンドし機械特性や熱的特性について検討を行った。その際、反応性に優れたオキサゾリン基が導入された相容化剤を用い、諸物性やモルフォロジーに与える影響について評価を行った。本論文は五章構成で、その内容について以下に述べる。

第一章では、LCPの低融点化およびPPとの複合化における課題や目的について説明し、本研究を行う上での背景とした。

第二章では、HBA、HNA、ビスフェノール、テレフタル酸およびイソフタル酸 (IPA) を用いて、溶融重合法により全芳香族コポリエステルを合成した。モノマー組成 (特に、キック構造を有するIPAの含有量) がLCPの諸物性に与える影響を、熱的特性、高次構造解析、偏光顕微鏡観察および機械特性試験によって明らかにした。IPA量が増えるに従い融点の低下が見られ、8 mol%を超えると融点が消失した。融点の低下とともに結晶性が低下したが、全てのサンプルでネマチック液晶相を形成する能力は維持されていた。IPA含有量が10 mol%のコポリマーでは、成形温度200°Cという低温で成形することができ、HBA/HNAコポリエステル以上の弾性率を示した。結晶化度が低下したにも関わらず弾性率が向上した理由は、配向度が向上したためだと示唆された。IPAをモノマーとして用いることで、弾性率が向上しつつ融点が低下することが明らかになった。

第三章では、オキサゾリン基系相容化剤および無水マレイン酸変性PP (PP-g-MAH) が、PP/LCPブレンドの分光、熱的、モルフォロジー、引張特性に及ぼす影響を調べた。PPと相容化剤の熱分解を防ぐため、低融点全芳香族LCP "AL-7000" を使用した。PPとLCPを単独にブレンドしただけでは、ニートPPと比較して引張特性の低下が見られた。

しかし、オキサゾリン基系相容化剤とPP-g-MAHを添加することで、PPマトリックス中でのLCPの分散性が飛躍的に向上し、熱的および機械的特性が改善された。特に、オキサゾリン基系相容化剤として2,2'-ビス(2-オキサゾリン) (Bis-ox)を用いた場合、破断時の引張伸びが大幅に増加し、LCPの凝集破壊 (PP/LCP界面ではなくLCPマトリックス内での破断) が観察された。オキサゾリン基含有ポリマーを相容化剤として用いることで、引張強度および降伏伸びが向上することが明らかになった。

第四章では、Bis-oxの添加量がPP/LCP/PP-g-MAHブレンドの分光特性、熱的、形態的、引張特性に及ぼす影響を調べた。Bis-oxの添加量が増加するに従い、LCPの分散性が向上し、引張特性が改善されたが、過剰に入れると機能の低下が確認された。Bis-oxを0.5または1.0 wt%添加した際、LCPの凝集破壊が確認された。LCPが最も細かく分散したのはBis-ox添加量が1.0 wt%のときであったが、引張強度および弾性率が最も向上したのはBis-ox添加量が0.5 wt%のときであった。PP/LCPブレンドの引張特性を向上させるには、PP-LCP界面の接着強度を向上させるだけでなく、LCPサイズをある程度の大きさに保つ必要があることが示唆された。

第五章では、本研究で得られた知見と成果について総括した。

以上、本学位論文の内容要旨を記した。

論文内容要旨 (英文)

平成31年度入学 大学院博士後期課程

有機材料システム専攻 氏 名 高須賀 聖五



論文題目 Research on methods for lowering the melting point of wholly aromatic liquid crystalline polymer and their blends with polypropylene

Liquid crystal polymers (LCPs) are super engineering plastics that exhibit excellent mechanical properties, flowability, and high thermal stability. By reducing the melting point of LCP, it is expected to improve the processability and to be applied as an organic filler. In previous studies, method for lowering the melting point of LCP has been discussed, but there are few reports on the mechanical strength of it and polypropylene (PP)/LCP blends using it. As for compatibilizers, there are few reports of chemical bonding approaches other than maleic anhydride grafted PP.

In this study, we aimed to investigate PP/LCP blend materials with excellent mechanical properties. We synthesized wholly aromatic LCP with a low melting point and blended it with PP to investigate the mechanical properties.

Chapter 1 introduced the background of this study by explaining the issues and objectives of the method for lowering the melting point of LCP and compositing LCP with PP.

Chapter 2 presents an investigation of the effect of isophthalic acid (IPA) with kinked structure on the properties of LCP, where the use of IPA as a monomer decreased the melting point while increasing the modulus.

Chapter 3 investigated the effect of oxazoline group compatibilizer and maleic anhydride grafted PP on PP/LCP blends. The use of the above compatibilizers improved not only the tensile strength but also the yield elongation.

Chapter 4 investigated the effect of the amount of oxazoline group compatibilizer added to PP/LCP blends. The tensile properties changed with the amount of oxazoline group compatibilizer added. It was found that in order to improve the tensile properties of PP/LCP blends, it was necessary to increase the adhesive strength of the PP-LCP interface and keep the LCP size at a certain size.

Finally, the overall conclusions of the thesis present in Chapter 5.

学位論文の審査及び最終試験の結果の要旨

令和 4年 2月 9日

有機材料システム研究科長 殿

課程博士論文審査委員会

主査 高橋 辰宏 印
 副査 伊藤 浩志 印
 副査 前山 勝也 印
 副査 印
 副査 印

学位論文の審査及び最終試験の結果を下記のとおり報告します。

記

論文申請者	有機材料システム専攻 氏名 高須賀 聖五		
論文題目	全芳香族液晶ポリマーの低融点化およびポリプロピレンとのブレンドに関する研究		
学位論文審査結果	合格	論文審査年月日	令和 4年 2月 1日～ 令和 4年 2月 8日
論文公聴会	令和 4年 2月 8日	場 所	工学部 11号館未来ホール (11-201)
最終試験結果	合格	最終試験年月日	令和 4年 2月 8日

学位論文の審査結果の要旨 (1,000字程度)

本論文は、全芳香族液晶ポリマー(LCP)の低融点化のメカニズムおよび、ポリプロピレン(PP)/LCPブレンドにおけるオキサゾリン系相容化剤の効果について明らかにしたものであり、計5章から構成されている。その概要と審査結果について下記に示す。

第1章では、研究背景と本論文の目的・構成を記載している。全芳香族 LCP の低融点化および PP との複合化について、学術的背景や概要を述べ、課題そして本論文の研究目的について述べられている。

第2章では、イソフタル酸を用いて全芳香族 LCP の低融点化を行なっている。機械特性および液晶性を維持したまま融点を低下させることに成功している。

第3章では、PP/低融点全芳香族 LCP ブレンド材料において、オキサゾリン系相容化剤の添加がモルフォロジーおよび機械特性に及ぼす効果について評価している。

第4章では、オキサゾリン系相容化剤の添加量が PP/低融点全芳香族 LCP ブレンド材料に与える影響について記載している。PP/LCP ブレンド材料の引張特性を向上させるには、PP-LCP 界面の接着強度を向上させるだけでなく、LCP サイズをある程度の大きさに保つ必要があることを見出している。

第5章では、第2章から第4章までの研究内容を総括し、本研究が LCP および PP との複合化における新たな学術領域を切り開く可能性について言及することで、本論文をまとめている。

研究テーマには新規性・独自性があり、自ら研究を計画・遂行するための専門的知識を基に、研究背景・目的が正しく述べられていた。学位論文の構成は適切で、体裁も整っており、記述が論理的で、設定した研究テーマに沿った明確な結論が述べられていた。以上から、本論文は工学における学術的探究と実用への貢献という観点から、博士(工学)の学位を授与するに十分であると判断された。また、本研究成果は学術論文(1報掲載済み、2報受理済み)によってまとめられており、当該専攻の審査基準も満たしている。以上を総合的に判定し、研究成果および研究内容ともに工学的貢献が十分に認められたため合格と判定した。なお本論文は、利益相反等に係る学内規則に基づく手続きは必要ありません。

最終試験の結果の要旨

最終試験は、45分の学位論文内容の口頭発表および40分の質疑応答により実施した。発表では、研究の背景・目的について述べ、その後具体的な全芳香族 LCP の低融点化方法や PP と複合化した際に界面強度を向上するためのアプローチについて説明した。イソフタル酸が LCP の諸物性に与える影響やメカニズム、およびオキサゾリン系相容化剤が PP-LCP 界面に及ぼす効果や機構についての的確に説明がなされた。質疑応答では、作製した材料の特徴や用途、今後の展望について質問があった。これに対し申請者は適切かつ具体的に回答できた。その結果、博士(工学)として必要とされる専門知識および研究遂行能力を十分に備えているものと判断し、最終試験を合格とした。