

博士（工 学）吉田 啓二

学位論文題名

液晶基を導入した新規塗膜設計と塗装鋼板への応用

学位論文内容の要旨

家電、建材分野では、予め塗装された塗装鋼板が使用されており、環境調和の点からもその適用拡大が期待されている。塗装鋼板は、成形加工後に最終製品となるため、加工時に傷や亀裂（クラック）の無い、高品質の外観が求められる。しかしながら、塗装鋼板において、塗膜硬度と加工性は相反する特性であり、これらを高度に両立させることは、従来の技術では困難であった。申請者は、液晶化合物の特性に着目し、これを塗膜成分として導入した独自の塗膜設計を行うことにより、本課題の解決が可能であると考え、研究に着手した。

本研究では、塗膜成分として導入可能な液晶化合物を合成し、その特性を検討するとともに、本成分を導入した新たな塗膜設計を行い、その基本特性について評価した。この結果、従来の塗装鋼板の限界を超えた、優れた塗膜硬度と曲げ加工性が得られることを初めて見出した。また、本塗膜が動的粘弾性挙動においても、従来の塗膜とは異なる特異な挙動を示すことを明らかにした。

本論文は 6 章から構成されている。

第 1 章では、塗装鋼板の現状と課題および液晶技術について述べるとともに、本論文の構成を示した。

第 2 章では、アクリル骨格にスペーサーを介してメソジエンを結合させた側鎖型液晶ポリマーを紫外線照射によって形成させ、その塗膜の相転移などの熱的特性および塗装鋼板としての基本特性を評価した。この結果、液晶基を導入した塗膜では、優れた曲げ加工性と硬度のバランスが得られることを明らかにした。

第 3 章では、熱硬化可能な樹脂系を選択し、液晶基の塗膜への導入効果について検討した。本章では、水酸基末端を有する液晶性化合物を合成しこれらを塗装鋼板の硬化剤として代表的なメラミン樹脂硬化剤と反応させることで新たな硬化剤（液晶基含有メラミン樹脂硬化剤）を合成した。合成した硬化剤はポリエステルポリオールとの反応で塗膜を形成させ、その挙動および塗装鋼板としての基本特性を評価した結果、本研究においても、液晶基の導入により、塗膜硬度と曲げ加工性の性能バランスが向上することを見出した。

第4章では、液晶基の効果を工業的に適用可能な型で実現するための研究について述べた。本研究では、ナフタレンジカルボン酸骨格をメゾジエンとし、これにジオール化合物を組み合わせたオリゴマーを合成した。液晶性を示すこれらのオリゴマーをポリエステル樹脂塗膜に導入し、その特性を評価した結果、現在、実用化されている塗装鋼板の限界を超えた、優れた加工性と塗膜硬度のバランスを有する塗膜を工業化可能な製造プロセスで得ることに成功した。本研究の成果は、液晶塗膜を有する家電用塗装鋼板として、1997年に世界で初めて商品化された。

第5章では、振動リード法による動的粘弾性測定において、液晶性オリゴマーを含有した塗膜は貯蔵弾性率 E' とともに損失弾性率 E'' も増加するという、従来の有機樹脂塗膜とは異なる挙動を示すことを見出した。偏光赤外分光分析では液晶性オリゴマーを含有した塗膜からは配向性を示唆する結果は得られなかった。これらの結果より、液晶基含有塗膜では、液晶基が配向したドメインが塗膜中にミクロに分散した形で存在し、配向した液晶基の補強効果と配向効果により、塗膜の強靭化と応力緩和が同時に達成されるという機構を提案した。

第6章では、耐食性優位なめっき鋼板として建材分野を使用が増加している55%アルミ・亜鉛合金めっき鋼板の重要課題である曲げ加工性について、めっき皮膜・塗膜両面から解決を図った研究に関し、塗膜技術を中心に述べた。本研究における塗膜の技術課題は曲げ加工性と素地との密着性であり、高延性のポリエステル樹脂末端にエポキシを反応させた樹脂を適用することで上記課題を解決した。本研究の成果は、加工性、加工部耐食性に優れた建材用塗装鋼板として、2001年に実用化された。

学位論文審査の要旨

主査 教授 覚知 豊次
副査 教授 山崎 巍
副査 教授 市川 恒樹
副査 教授 宮浦 憲夫

学位論文題名

液晶基を導入した新規塗膜設計と塗装鋼板への応用

あらかじめ鋼板上に塗装して使用される塗装鋼板は経済性や環境調和の観点から、家電や建材分野でその使用拡大が期待されている。塗装鋼板は成形加工後、そのまま最終製品となるため、加工時の傷や亀裂の無い高品質の外観の保持が求められる。しかし、塗装鋼板において、塗膜硬度と加工性は相反する特性であり、これらを高度に両立させることは従来の技術では困難であった。そこで、本研究は液晶化合物の特性に着目し、これを塗膜成分として導入した独自の塗膜設計を行うことにより本課題の解決を目指した。本論文は塗膜成分として導入可能な液晶化合物を合成し、その特性を検討するとともに、本成分を導入した新たな塗膜設計を行い、その基本特性について評価を試み、その結果をまとめたものである。その主な結果は次の点に要約される

- 1) 紫外線照射によりアクリル骨格にスペーサーを介してメソジエンを結合させた側鎖型液晶ポリマーを鋼板上に形成させ、その塗膜の相転移などの熱特性および塗装鋼板としての基本特性を評価した。その結果、液晶基を導入した塗膜では、優れた曲げ加工性と硬度のバランスが得られることを明らかにした。
- 2) 液晶基の塗膜への導入効果について、熱硬化可能な樹脂系を用いて検討した。具体的には、水酸基末端を有する液晶性化合物を調製し、これを塗装鋼板の硬化剤として代表的なメラミン樹脂硬化剤と反応させることで新たな硬化剤（液晶基含有メラミン樹脂硬化剤）を合成した。得られた硬化剤とポリエステルポリオールとの反応により生成した塗膜成分の液晶挙動および塗装鋼板としての基本特性を評価した結果、この塗膜系においても、液晶基の導入により塗膜硬度と曲げ加工性の性能バランスが向上することを明らかにした。
- 3) 工業的な応用の観点から、液晶基を有する塗料および塗膜の研究と開発を行った。

具体的には、ナフタレンジカルボン酸骨格をメゾジエンとし、これにジオール化合物を組み合わせたオリゴマーを合成した。この液晶基を有するオリゴマーをポリエステル樹脂塗膜に導入し、その特性を評価した結果、現在、実用化されている塗装鋼板の性能より優れた加工性と塗膜硬度のバランスを有する塗膜は、工業的な製造プロセスでの生産が可能であることが示唆された。この知見をもとに、液晶塗膜を有する家電用塗装鋼板が世界で初めて実用化され、本研究の有効性が実証された。

4) 振動リード法を用いた動的粘弾性測定により、液晶オリゴマーをポリエステル樹脂に導入した塗膜が従来の塗膜と異なる粘弾性挙動を示し、応力緩和作用を有していることを明らかにした。また、液晶オリゴマーの塗膜中での配向挙動についても考察した。

5) 55%アルミ・亜鉛合金めっき鋼板は、建材分野において耐食性に優れためっき鋼板としての使用が増加している。その重要課題である曲げ加工性について、めっき皮膜・塗膜両面からの解決を塗膜技術の観点から行った。本研究における塗膜の技術課題は曲げ加工性と素地との密着性であり、高延性のポリエステル樹脂末端にエポキシを反応させた樹脂を適用することで本課題を解決した。この成果をもとに、加工性、加工部耐食性に優れた建材用塗装鋼板が実用化され、本研究の有効性が実証された。

これを要するに、著者は液晶基を有する紫外線硬化型塗膜、液晶基を導入したメラミン系熱硬化型塗膜、および液晶性オリゴマーを導入した塗膜を設計し、得られた塗膜の動的粘弾性などの物性を明らかにし、加工性と耐食性に優れた建材用塗膜鋼板への応用を展開しており、高分子化学および塗装工学に寄与すること大なるものがある。よって著者は、北海道大学博士(工学)の学位を授与される資格あるものと認める。