

Title	ゴム分散系非晶性高分子の光学特性制御
Author(s)	高橋, 修司
Citation	
Issue Date	2016-06
Type	Thesis or Dissertation
Text version	ETD
URL	http://hdl.handle.net/10119/13724
Rights	
Description	Supervisor: 山口 政之, マテリアルサイエンス研究科, 博士

氏 名	高 橋 修 司		
学 位 の 種 類	博士(マテリアルサイエンス)		
学 位 記 番 号	博材第 405 号		
学 位 授 与 年 月 日	平成 28 年 6 月 24 日		
論 文 題 目	ゴム分散系非晶性高分子の光学特性制御		
論 文 審 査 委 員	主査	山口 政之	北陸先端科学技術大学院大学 教授
		篠原 健一	同 准教授
		谷池 俊明	同 准教授
		松村 和明	同 准教授
		岡本 茂	名古屋工業大学大学院工学研究科 准教授

論文の内容の要旨

<研究背景・目的>

高分子材料は自動車産業にとって必要不可欠な材料であり、特に軽量化技術を初めとして、今後ますます要求や期待が高くなることが予想される。自動車内外装の加飾用樹脂部品はその多くが塗装されており、塗料に含まれる揮発性有機化合物（VOC）が人体や環境へ影響を及ぼす。このような背景から、VOC 削減のひとつとして、予め着色剤や光輝剤等を混練した着色樹脂材料を成形し、塗装を廃止することが試みられている。ポリメチルメタクリレート（PMMA）は、透明性、耐候（光）性、耐傷付き性に優れた材料であるため、上記を満たす好適な材料であるが、一方で耐衝撃性に劣るため使用箇所が限定される。

ガラス状高分子材料の耐衝撃性を向上させるには、ゴム粒子を微分散させるゴム強化技術が知られている。ただし、多くのゴムは PMMA と屈折率が異なるため、そのブレンドは光散乱を生じ、透明性が損なわれる。ポリマーブレンドの透明性を制御するには、一般的に、成分間の屈折率差を低減し、ゴムの分散粒子径を小さくすることが必要となる。さらに、ポリマーブレンドの透明性は、温度により変化する。この現象は、屈折率の温度依存性が線膨張係数に依存し、ゴムの線膨張係数が PMMA よりも大きいことに起因する。つまり、室温で屈折率差が小さくブレンドが透明であっても、温度の上昇に伴いブレンドの透明性が低下することが発生する。このことから、ゴム強化ポリマーブレンドの透明性とその温度依存性を制御することが課題となっている。

本研究では、PMMA とゴムで構成されるゴム強化ポリマーブレンドの光学特性を評価した。そして、課題となる透明性とその温度依存性について、可塑剤を添加することで解決することを試みた。可塑剤が両成分の屈折率だけでなく、熱膨張の振る舞いにも影響を及ぼすことを狙って、ポリマーブレンドの光学特性の制御を試みた。

<実験結果・考察>

1. PMMA/EVA によるポリマーブレンドの光学特性制御

エチレン-酢酸ビニル共重合体（EVA）は、PMMA と屈折率が近いため、透明性を損なわず耐衝撃性を強化するゴム成分として有用である。

Fig.1 に酢酸ビニル含有量の異なる PMMA/EVA ブレンドの透光度の温度依存性を示す。室温において、EVA25 の屈折率は PMMA に近いことから 20 °C でブレンド試料は透明であったが、温度上昇と共に透光度が低下した。一方で、PMMA/EVA14 は 20 °C で不透明にも関わらず、高温領域で透光度の

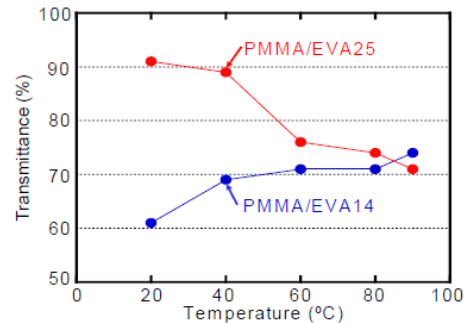


Fig.1 PMMA/EVA の透光度の温度依存性

向上が見られた。室温における透光度は、SEM 観察により、いずれのブレンド試料も EVA の分散粒子径に違いが見られないことから、PMMA と EVA の屈折率差がブレンド試料の透明性に重要な役割を果たしていることが判明した。透明性の温度依存性は、以下の

Lorentz-Lorenz 式で示されるように、屈折率の温度依存性 $\frac{\partial n}{\partial T}$ が起因している。

$$\frac{\partial n}{\partial T} = (n-1) \left[\frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial T} + \frac{1}{[R]} \frac{\partial [R]}{\partial T} \right] \quad \frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial T} = -3\beta$$

ここで、 ρ は密度、 $[R]$ は分子屈折、 β は線膨張係数である。屈折率の温度依存性は、熱膨張と分子屈折の 2 つの因子で決定し、分子屈折は温度によりほとんど影響を受けないことから、PMMA と EVA の線膨張係数の違いが大きく影響する。一般的に、ゴム成分の線膨張係数はガラス状高分子のそれよりも大きいため、ゴム分散系非晶性高分子の透明性は温度依存性を示す。

両成分の熱膨張が同一になれば、幅広い温度範囲で透明性を一定に保つことができると考え、可塑剤を添加することで、ブレンド試料の光学特性制御を試みた。Fig.2 に可塑剤（TCP）を添加した PMMA/EVA14 ブレンドの透光度の温度依存性を示す。PMMA/EVA14 は、TCP を添加することで 20 °C における透過光度が改善した。これは、TCP が PMMA や EVA よりも高い屈折率を有しており、両成分相の屈折率差が減少したためである。さらに注目すべきは、PMMA/EVA14/TCP が 20 °C から 90 °C と幅広い温度範囲で、80 % 以上の高い透光度を示してい

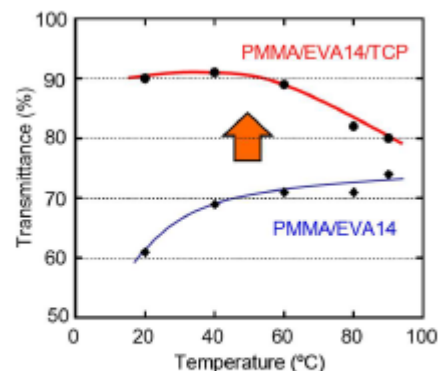


Fig.2 PMMA/EVA14/TCP の透光度の温度依存性

る点である。つまり、可塑剤の添加により、ポリマーブレンドの透明性の温度依存性が改善されたことを示している。

可塑剤の添加がガラス状高分子の熱膨張への振る舞いに与える影響を調査した。Fig.3にPMMA/TCPの線膨張係数を測定した結果を示す。TCPの添加により、PMMAの線膨張係数が増加していることが明らかである。さらに、線膨張係数の測定値から Lorentz-Lorenz 式を用いて算出した屈折率の計算値は、温調機付きアッペ屈折率計で測定した実測値とほぼ一致した。以上から、TCPの添加がPMMAの熱膨張係数を増加させ、PMMA相とEVA相の屈折率差が

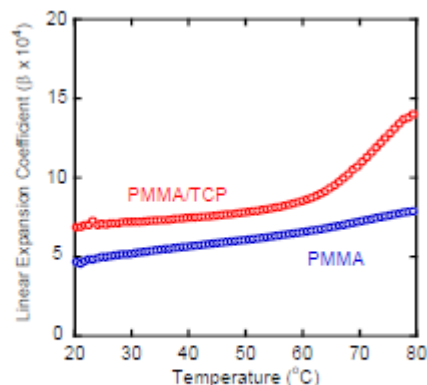


Fig.3 PMMA/TCPの線膨張係数

幅広い温度領域で小さくなったことにより、ブレンド試料の透明性の温度依存性が弱くなったと推察する。

2. コアシェル型ラテックスゴム強化PMMAの光学特性制御

可塑剤がゴム強化PMMAの透明性の温度依存性に与えるメカニズムを明らかにするため、非晶性であるコアシェル型ラテックスゴム（CSL）をゴム成分として、光学特性への効果を調査した。Fig.4に可塑剤（TCP）を添加したPMMA/CSLブレンドの光透過度の温度依存性を示す。TCPの添加により室温付近（20℃）における透明性が改善しただけでなく、可塑剤添加量が15 phr以上で20℃から80℃の幅広い温度範囲で光透過度が90%以上を達成し、透明性の温度依存性が弱くなる結果となった。

Fig.5に線膨張係数の測定結果から、Lorentz-Lorenz式を用いて算出したPMMA相（赤線）とCSL相（青線）の屈折率と、それらの屈折率差（緑線）を示す。PMMAはTCP添加による線膨張係数の増加が大きいため、屈折率低下の傾きが可塑剤添加量の増加に伴い大きくなる。一方で、CSLはTCP添加により線膨張係数に変化し

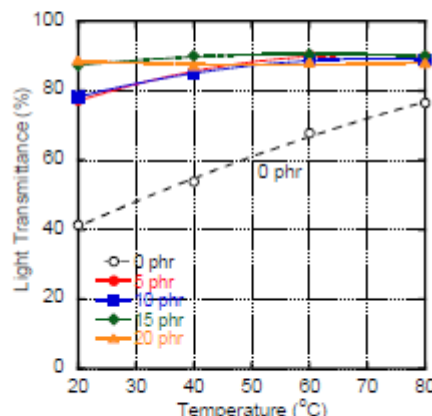


Fig.4 PMMA/CSL/TCPの光透過度の温度依存性

ないため、屈折率低下の傾きに変化は見られない。以上から、各成分相の屈折率差は、TCP 添加量の増加に伴い小さくなった。つまり、PMMA/CSL ブレンドは可塑剤添加量の増加に伴い、その透明性の温度依存性が弱くなる結果を示した。

Fig.6 に可塑剤添加による PMMA 相と CSL 相の屈折率を模式的に示す。PMMA/CSL は、CSL の屈折率が PMMA よりも高いため、室温において不透明であるが、CSL の線膨張係数が PMMA よりも大きいため、温度上昇と共に透明性が向上する。可塑剤を添加した PMMA/CSL/TCP では、TCP が PMMA に溶解しやすいため、各成分相の屈折率差が小さくなった。さらに、PMMA の線膨張係数の増加度合いが CSL よりも大きいため、各成分相の屈折率の温度依存性が同程度となった。以上から、各成分相の屈折率差が幅広い温度範囲で均一に小さくなった結果、ブレンド試料の透明性とその温度依存性が改善したと考察する。

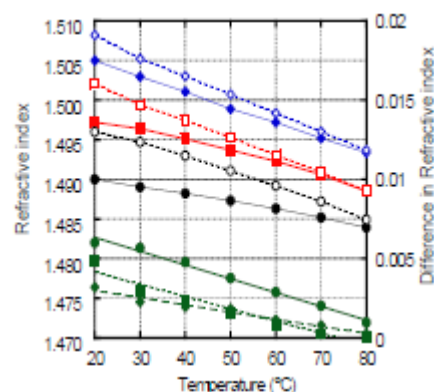


Fig.5 PMMA 相と CSL 相の屈折率算出値と両成分相の屈折率差

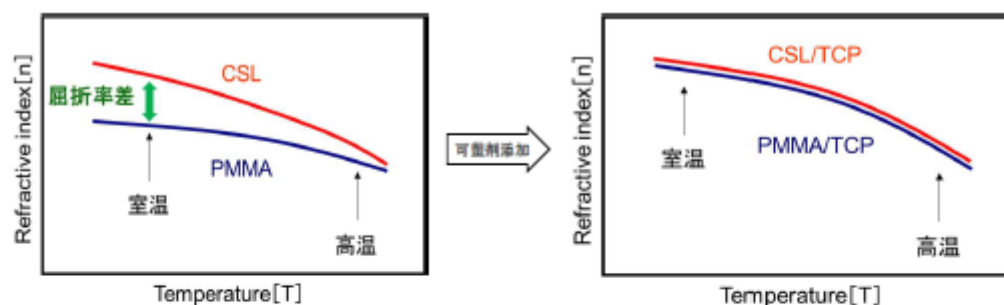


Fig.6 PMMA 相と CSL 相の屈折率模式図

<総括>

PMMA とゴム成分で構成されるゴム分散系非晶性高分子に可塑剤を添加することで、ポリマーブレンドの透明性とその温度依存性が改善した。ブレンド試料の透明性は、両成分相の屈折率差が重要な役割を担っており、且つ、透明性の温度依存性は両成分相の線膨張係数差を減少させることで弱くなる。可塑剤は両成分の屈折率差ばかりでなく、線膨張係数差も制御できることが判明した。本研究成果は、特徴となる透明性を維持しながら耐衝撃性を向上させるゴム強化ポリマーブレンドの新しい材料設計の指針となると期待する。

業績

1. S. Takahashi, H. Okada, S. Nobukawa and M. Yamaguchi
Mechanical and optical properties of polycarbonate containing *p*-terphenyl.
Eur. Polym. J., 2012, 48(5), 974-980.
2. S. Takahashi, S. Nobukawa and M. Yamaguchi
Thermal expansion behavior of antiplasticized polycarbonate.
J. Appl. Polym. Sci., 2014, 131(18), 9332-9340.

キーワード：ゴム強化ポリマーブレンド、透明性、温度依存性、屈折率、線膨張係数

論文審査の結果の要旨

異種高分子対の多くは熱力学的に非相溶であり、そのほとんどは相分離構造を形成することが知られている。高分子材料の分野では、特に、硬質プラスチックの脆性的な性質を改質するために、ゴムの添加が盛んに行われているが、これらの高分子ブレンドは、そのほぼすべてが相分離構造を形成する。一般的には、硬質プラスチックとゴムとの屈折率は異なるために光散乱を生じて不透明な材料となるが、両成分の屈折率を一致させることで透明な材料を設計することも可能である。しかしながら、室温で屈折率が一致していても、プラスチックとゴムとでは屈折率の温度依存性が異なるために、高温条件では不透明になるという問題が生じていた。透明性の変化はその樹脂を着色した際の外観にも影響を及ぼす。すなわち、室温では優れた発色性を示しても温度上昇とともに濁った色彩となってしまう。この問題の改良は、自動車内装材などを始めとした多くの用途で求められている。

本研究では、プラスチックに低分子液体を少量添加することにより、屈折率の温度依存性がゴムの値に近づくことを初めて明らかにしている。これは低分子液体化合物の添加により自由体積分率が増加し、熱膨張が顕在化したために生じる。その結果、プラスチックとゴムとの屈折率差は温度が変わっても変化せず、広い温度領域で透明性および発色性に優れたゴム改質プラスチック材料を設計することが可能になる。本研究では、実際に自動車内装材として用いられているポリメチルメタクリレートに屈折率が同じ程度のゴムと、さらに低分子液体として可塑剤を少量添加することで、室温から 80℃程度までの幅広い温度範囲で透明性に優れる材料を設計するに至っている。さらに、混合条件とゴム粒子の分散状態との関係を考察するとともにそれを光散乱と関係づけて検討を進めており、得られた結果より材料組成のみならず最適な混合および成形加工条件を提案している。本材料は実用化も視野に入ることから、基礎研究が工業材料の開発にとって極めて重要であることを示す一例となっている。

以上、本論文では、ゴム粒子によって力学特性を改質したガラス状透明プラスチックの光散乱特性について調べるとともに、ゴム分散系プラスチックでありながら幅広い温度範囲で優れた透

明性を示す初めての材料を提案している。また、これらのメカニズムを明らかにしたことから学術的にも貢献するところが大きい。よって博士（マテリアルサイエンス）の学位論文として十分な価値あるものと認めた。