

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

博士論文

ゴム分散系非晶性高分子の光学特性制御

高橋 修司

指導教員 山口 政之

北陸先端科学技術大学院大学

マテリアルサイエンス研究科

平成 28 年 6 月

指導教員 山口 政之 教授
北陸先端科学技術大学院大学 マテリアルサイエンス研究科

審査委員主査 山口 政之 教授

審査委員 篠原 健一 准教授
北陸先端科学技術大学院大学 マテリアルサイエンス研究科

松村 和明 准教授
北陸先端科学技術大学院大学 マテリアルサイエンス研究科

谷池 俊明 准教授
北陸先端科学技術大学院大学 マテリアルサイエンス研究科

岡本 茂 准教授
名古屋工業大学大学院 工学研究科

Control of optical properties for rubber-toughened polymer blends

Shuji Takahashi

Transparent polymers have been widely used in various fields such as industrial, medical, and household applications. Because most decorating plastics in an automobile interior are painted, intense attention has been focused on the reduction of volatile organic compounds. In particular, the demand for paintless products is rapidly increasing these days to reduce the risk of our health and environmental problems. In the field of automobile parts, transparent glassy polymers are greatly investigated to be used instead of painted products, because they can provide good quality of colors by the addition of various pigments. One of the most famous candidates among transparent polymers is poly(methyl methacrylate) (PMMA) because of its remarkable optical properties and good weatherability. However, the improvement of mechanical toughness of PMMA is inevitable to widen the applications especially for automobiles.

After commercialization of high-impact polystyrene, the rubber-toughened technology was studied to improve the toughness of plastics. However, it is significantly difficult for rubber-toughened polymer blends to reduce light scattering owing to the refractive index difference between two phases. In general, both minimizing the refractive index difference and reducing the size of dispersed particles are required to provide transparency. Moreover, the transparency of a rubber-toughened polymer blend depends on the ambient temperature. This phenomenon is attributed to the difference in the temperature dependence of the refractive index, because the thermal expansion coefficient of a rubbery material is usually larger than that of a glassy polymer. In this study, a modification method of optical properties by adding a plasticizer to binary blends for PMMA and rubber is investigated.

In the case of immiscible binary polymer blends composed of PMMA and rubber, the transparency and its temperature dependence are found to be the most important factor. However, the transparency of the binary blend depends on the ambient temperature to a great extent. The addition of the plasticizer is found to enhance the transparency because it reduces the refractive index difference between PMMA and rubber phases. Moreover, uneven distribution of a plasticizer can be responsible for the excellent transparency. The plasticizer addition improves the transparency not only at room temperature but also in the wide temperature range, even though a simple binary blend of PMMA and rubber shows the strong temperature dependence of transparency owing to the difference in the temperature dependence of refractive index between both phases, which is greatly affected by the difference in the thermal expansion behavior. A plasticizer addition increases the linear expansion coefficient of PMMA, whereas it barely affects the thermal expansion of rubber. As a result, the difference in the refractive index between both phases becomes small, leading to weak temperature dependence of transparency.

In this thesis, a new material design of a transparent rubber-toughened polymer blend is demonstrated using PMMA and rubber. Although the thermal and mechanical properties such as heat deflection temperature, toughness, and yield stress should be checked in detail prior to application, this will be used for industrial applications, including automobile parts.

Keywords: rubber-toughened technology; transparency; plasticizer; refractive index; linear coefficient of thermal expansion

序文

昨今の CO₂ 排出量低減に対する要求は、自動車だけでなくあらゆる産業にとって緊急の課題であり、高分子材料の高性能化により、種々の問題解決が達成できるのではないかという観点から、求められる期待は非常に高い。特に、自動車用高分子材料においては、軽量化への期待が非常に大きく、鋼板パネルの樹脂化、低比重材料への置換、成形品の薄肉化など、近年、最も注目度が高い研究開発対象となっている。

本論文では、ポリメチルメタクリレート (PMMA) のガラス状高分子とゴム成分のポリマーブレンドに、可塑剤を添加することで光学特性の制御を試みた研究である。ガラス状高分子の耐衝撃性を向上させながら、一般的にトレードオフとされている光学特性を制御する高分子材料の高性能化を目的とした。近年、軽量化を目的としたガラス代替として期待される樹脂グレイジングや、レ衝突被害軽減ブレーキやヘッドアップディスプレイなどの安全装備など、透明高分子材料が自動車分野で活躍する場が増えており、本論文が少しでもそれらの研究開発に役に立つようなことになれば幸いである。

高橋 修司

Yamaguchi Laboratory

School of Materials Science

Japan Advanced Institute of Science and Technology

目次

1 章 序論

1-1 緒言	1
1-1-1 自動車用高分子材料	1
1-1-2 透明高分子材料	6
1-2 光の性質	10
1-2-1 光の伝播	10
1-2-2 光の屈折	11
1-2-3 光の散乱	13
1-2-4 光の吸収	16
1-2-5 光の反射	18
1-3 高分子材料の光学特性	19
1-3-1 高分子材料の透明性	19
1-3-2 高分子材料の透明性の温度依存性	24
1-4 高分子材料の衝撃特性	28
1-5 本研究の目的	31
Reference	33

2 章 ポリメチルメタクリレート/エチレン-酢酸ビニル共重合体によるポリマーブレンドの光学特性制御

2-1 緒言	36
2-2 実験	40

2-2-1	試料	40
2-2-2	混練	42
2-2-3	成形	42
2-2-4	測定	43
2-3	結果・考察	45
2-3-1	PMMA/EVA の二成分ブレンド	45
2-3-1-1	EVA の熱特性	45
2-3-1-2	PMMA、EVA の屈折率	48
2-3-1-3	PMMA/EVA ブレンドの相構造	49
2-3-1-4	PMMA、EVA の単体およびブレンドの力学特性	51
2-3-1-5	PMMA/EVA ブレンドの光学特性	56
2-3-2	PMMA/EVA/可塑剤の三成分ブレンド	58
2-3-2-1	PMMA/EVA/TCP ブレンドの光学特性	58
2-3-2-2	PMMA、PMMA/TCP ブレンドの熱機械特性	64
2-3-2-3	PMMA/TCP、EVA/TCP ブレンドの力学特性	67
2-3-2-4	PMMA/EVA/TCP ブレンドの相構造	69
2-4	結論	70
	Reference	71

3 章 射出成形におけるポリメチルメタクリレート/エチレン-酢酸ビニル共重合体の光学特性

3-1	緒言	74
3-2	実験	77

3-2-1 試料	77
3-2-2 混練	77
3-2-3 成形	77
3-2-4 測定	78
3-3 結果・考察	81
3-3-1 射出成形で調製した PMMA/EVA ブレンドの特性	81
3-3-1-1 透明性	81
3-3-1-2 相構造	82
3-3-1-3 毛管流動特性	84
3-3-1-4 衝撃特性	86
3-3-1-5 考察	88
3-3-2 射出成形で調製した PMMA/EVA/TCP ブレンドの特性	90
3-3-2-1 透明性	90
3-3-2-2 熱特性	91
3-3-2-3 力学特性	93
3-3-2-4 熱機械特性	96
3-3-2-5 考察	97
3-4 結論	100
Reference	102

4 章 ポリメチルメタクリレート/コア-シェル型ラテックスゴムによるポリマ ーブレンドの光学特性制御

4-1 緒言	104
--------	-----

4-2 実験	108
4-2-1 試料	108
4-2-2 混練	110
4-2-3 成形	110
4-2-4 測定	111
4-3 結果・考察	114
4-3-1 PMMA/CSL/可塑剤ブレンドの室温における透明性	114
4-3-2 PMMA/CSL/可塑剤ブレンドの動力学特性	116
4-3-3 PMMA/CSL/可塑剤ブレンドの相構造	124
4-3-4 PMMA/CSL/可塑剤ブレンドの透明性の温度依存性	128
4-3-5 PMMA/CSL/可塑剤ブレンドの衝撃特性	136
4-4 結論	137
Reference	139
5 章 総括	142
主要な成果	145
謝辞	148
Minor research theme	149

第1章 序論

1-1 緒言

1-1-1 自動車用高分子材料

現代社会において高分子科学の果たしている役割は非常に大きく、プラスチック、ゴム、繊維などに代表される高分子材料は、自動車、家電、医療、生活雑貨など多岐に渡って使用され、私たちの生活を支える必要不可欠な材料となっている。その中でも特に、自動車に使用される高分子材料は、バンパ、インパネ、内装トリム類、エンジン艤装類、電子・光学類など様々な部位に適用され、その使用量は車両構成重量で約10%を占めている。

昨今の地球環境問題の深刻化に伴い、1997年に採択された京都議定書では、地球温暖化の原因となる一種である温室効果ガスの二酸化炭素（CO₂）について、先進国における削減率を1990年の基準で各国別に規定し、期間内に目標値を達成することを定められており、自動車のCO₂排出量の削減は重要な社会的ミッションとして認識されている。例えば、欧州では車両走行時のCO₂排出量の規制値を2020年までに95g/kmと規定し、それを達成できない市販車に反則金を設定することが決められている¹⁾。また、日本でも5年毎に車両重量毎の燃費基準を制定し、その燃費基準に対し、+10%、+20%を達成した市販車について、税制上の優遇処置制度を敷いており、国として燃費向上によるCO₂排出量の削減を促している。

自動車の燃費向上は、主に3つの手法で取り組みが見られる。ひとつは、従来の内燃機関、すなわち、エンジンシステムの熱効率向上であり、現在、35～40%の熱効率を達成したエンジンを搭載した自動車が市販されている。もうひ

とつは、ハイブリット車 (HEV)、電気自動車 (EV)、水素燃料電池車 (FCV) などの車両電動化が挙げられ、特に EV や FCV は車両走行時に CO₂ を排出しないゼロエミッションな未来の車として注目されている。最後は車両軽量化が挙げられる。CO₂ 排出量と車両重量はほぼ比例関係にあり、100kg の軽量化は約 20g/km の CO₂ 排出量削減に資すると言われている²⁾。

車両の軽量化技術は、軟鋼板が主に使用されているボディ骨格などの構造部材に、より高強度の高張力鋼板 (ハイテン、ウルトラハイテン) を採用することで、同等の強度・剛性を保ちながら部品板厚の減少により軽量化を図る、いわゆる「鉄を使い切る技術」が主流となっている。ただし、高張力鋼板は軟鋼板に比べ、成形性や溶接性に劣り、且つ、更なる燃費向上の要望に対してスチールだけの軽量化では限界が見えてきている。このため、より軽量の新材料を、スチールの代替として車両に適用する取り組みが始まっている。例えば、アルミ合金³⁾やマグネシウム合金⁴⁾などのより軽量の金属材料や、プラスチックならびに炭素繊維強化プラスチック (CFRP) などの高分子材料がこの候補となる。さらに、これらの材料を複合的に使用し各部材にあった最適な材料を選択し車両トータルとして軽量化を図る、いわゆる「マルチマテリアル化」が今後の自動車用材料の鍵になると言われている^{5,6)}。

中でも特に、高分子材料に対する車両軽量化への期待が年々、大きくなっている。例えば、ダイハツ工業社は、軽自動車のフェンダー、フード、バックドアの蓋物と呼ばれるボディ部品を従来の軟鋼板から樹脂に材料置換することで約 10kg の軽量化を果たしている⁷⁾。この事例では、軽量化した重量分を単に燃費向上に計上するだけでなく、乗り心地や NVH (Noise, Vibration and Harshness) 性能など商品性向上にも計上しており、樹脂化には「軽量化+α」のメリットも求められている。また、サンルーフ、バックドア、クォーターピ

ラーなどのガラスについても、ポリカーボネート（PC）で樹脂化した車両の採用が増えてきている⁸⁾。更に、近年ではCFRPをボディ骨格などに約100kg/台も採用する事例が出ている^{9,10)}。これら軽量化技術に加え、近年では将来の化石資源の枯渇を見据え、再生可能なバイオマス資源を原料とした部材の活用も見られ、自動車の環境技術への高分子材料の寄与はますます高まっている¹¹⁻¹³⁾。

自動車が高分子材料に求める要求は軽量化だけではなく、Fig. 1-1に示すように実に様々である。例えば、先進安全技術に関しては、事故を未然に防ぐ予防安全技術と事故が発生した際に人体への被害を軽減する事故軽減技術が挙げられる。予防安全技術については、レーザーやカメラで車両や人を検知し事故が発生する前に自動でブレーキが掛かる衝突被害軽減ブレーキや、車両周囲の危険情報を運転者の視野（フロントガラスやインパネ上面）に映し出すことで情報をわかりやすく的確に伝えるヘッドアップディスプレイがある。これらの予防安全技術にも、高分子材料が多く使用されているだけではなく、その光学特性の知見が活用され、自動車社会の安全に貢献している。また、事故軽減技術については、エアバックや乗員拘束装置（シートベルト）などの装備類の革新だけでなく、衝突時に部品が破壊しその部材端部がシャープエッジとなって乗員を傷つけたりせず、且つ、乗員の頭部、胸部、腹部、脚部の衝突障害値が内突法規を満足するため衝撃吸収エネルギーに優れた材料が求められている。自動車内装は、ほぼ高分子材料で構成されており、上述してきた軽量化を達成する目的で部品の薄肉化が進んでいるのに背反して、同等性能以上の衝撃性能を確保するため、更なる耐衝撃性に優れた高分子材料が求められているのが現状である。

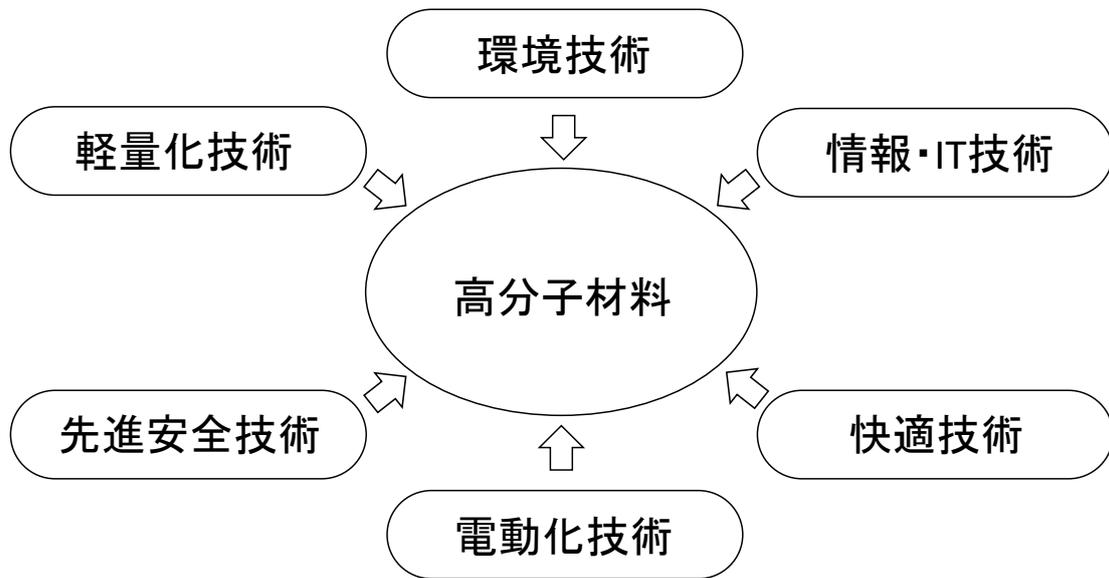
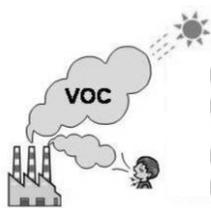


Figure 1-1 Demands of polymer materials for automobile.

その中でも特に、快適技術に関しては、デザインや質感・触感の面で高分子材料が大きく貢献しており、色彩が鮮明で高い意匠性を有する高分子材料の加飾部品が生活に彩りを与え、人々の生活を豊かにしている。しかし、自動車内外装の加飾部品は、そのほとんどがスチールや高分子材料の成形品に塗装を施して製造したものであり、これらは塗料に含まれる揮発性有機化合物（VOC、Volatile Organic Compound）を大気中へ放出および発散する。このため、製造時の作業員および製造後の乗員に対しその人体へ影響を及ぼすことや、大気において光化学オキシダントや浮遊粒子状物質の前駆物質となることが懸念される。このような背景から、VOC削減のひとつの方法として、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。これまでもバンパ、インパネ、内装トリム類で無塗装の樹脂部品は数多く採用されてきたが、現在では、更に高外観な意匠が要求される加飾部品にも無

塗装化が求められている。また、Fig. 1-2 に示すように、この方法は VOC 削減だけでなく、塗装工程廃止による省エネルギーおよびコストダウンや塗膜除去が不要となるためリサイクル性も向上する。また、高分子材料の種類により、異なる色味や質感を表現することができ、塗装と同等あるいは塗装では表現できない優美な質感を有した加飾部品を得ることができる技術である。



VOC削減



省エネルギー



リサイクル性向上

Figure 1-2 Advantages of paintless process by moulding resin with various pigments.

これまで自動車内装用の加飾部品に対する無塗装化の試みは、ベースとなる高分子材料にポリプロピレン (PP)¹⁴⁾、アクリロニトリル・エチレン・プロピレン・ジエン・スチレン共重合体 (AES)¹⁵⁾、ポリメチルメタクリレート (PMMA)¹⁶⁾を使用した例が見られる。また、近年では、糖や澱粉から誘導されるイソソルバイドを主原料に、ジフェニルカルボネートとブロック共重合したバイオマス系プラスチックに分類される非晶性高分子材料を使用した例も報告されており、出発原料から最終製品に至るまで一貫して環境負荷物質を低減しようとする試みが見られる^{17,18)}。

ベースとなる高分子材料は、自動車内装に求められる材料性能およびデザイン意匠性を満足するため、以下に示す材料特性を有していることが望ましいと考えられている。

- (1) 塗装同等以上の発色性および光沢を達成するための高い透明性
- (2) 部品として内突法規を満足する耐衝撃性
- (3) 平均 10 年間の使用期間内で経年劣化しない耐光性
- (4) 高い光沢を実現するため鏡面仕上げでも傷が付きにくい耐傷付き性

以上から、近年では、透明性の高い非晶性高分子材料を中心に開発が進められている。

1-1-2 透明高分子材料

透明高分子材料は、液晶ディスプレイ (LCD)、タッチパネル、光ファイバー、光学レンズなど様々な光学部材に用いられ、我々の生活を豊かにする重要な役割を担っている¹⁹⁾。代表的なも例として、PMMA、ポリスチレン (PS)、ポリカーボネート (PC) が挙げられ、その化学構造を Fig. 1-3 に示す。その他にも、ポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリ塩化ビニリデン (PVDC)、硬質ポリ塩化ビニル (PVC)、アクリロニトリル・スチレン共重合体 (AS) などがあり、結晶性高分子であっても透明性を示す物質も存在する²⁰⁾。ただし、結晶性高分子は、結晶領域による不均一構造を持つため、それが散乱体となり高透明化には一般的には不向きであるとされている²¹⁾。

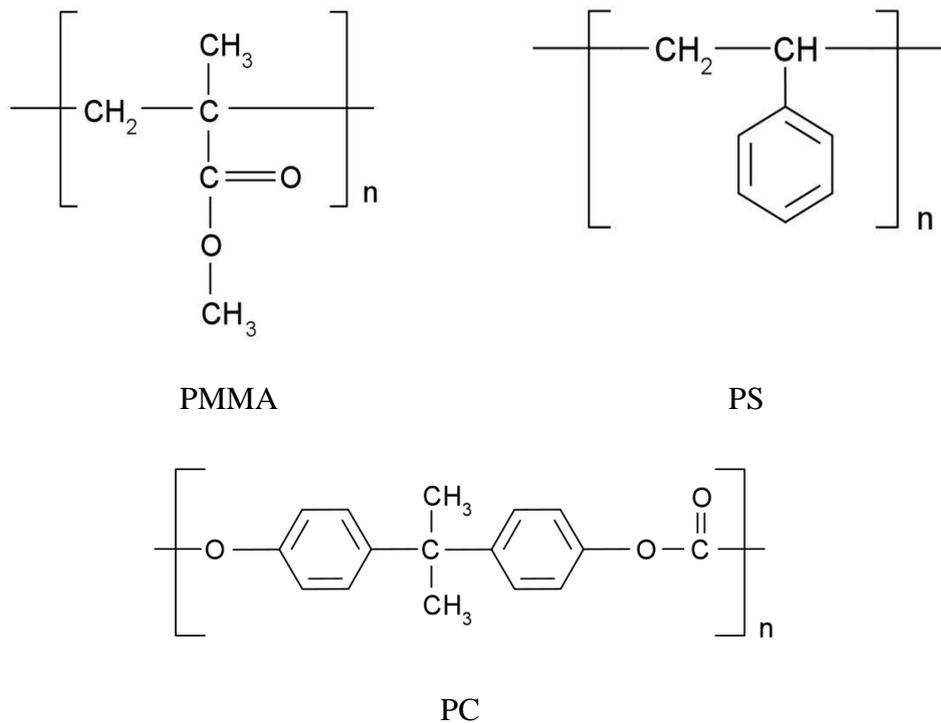


Figure 1-3 Chemical structure of PMMA, PS and PC.

透明高分子材料の中でも特に **PMMA** は、プラスチックの中でも抜群の透明性、耐候（光）性、表面硬度、低複屈折率を有する材料であり、その優美な外観特性から「プラスチックの女王」と呼ばれている。特に、透明性は、420~750 nm の可視光線領域において、光線透過率で 92~93 % を示し、プラスチックの中で最も高い値である²²⁾。成形材料では、液晶ディスプレイ（LCD）、タッチパネル、光ファイバー、光学レンズなどオプトエレクトロニクス関連が中心であり、シート材料では屋外看板、ディスプレイ、カーポート・エクステリアなどがある²³⁾。また、自動車用途では、ボディやバンパなどの塗料用樹脂や、リアコンビランプやスピードメータのレンズなどの光学分野を中心に展開

されており、近年では加飾用フィルムまで応用分野を拡大している。代表的な透明高分子材料と PMMA の材料特性の比較を Tab.1-1 に示す。

Table 1-1 Physical properties of transparency polymers.

	PMMA	PS	PC
透明性	●		
耐候（光）性	●		
表面硬度	●		
耐衝撃性			●
耐熱性			●

PMMA の最大の欠点は耐衝撃性であり、その耐衝撃性の改良が最大の技術課題として検討が進められてきた。脆性的な破壊挙動を示す高分子材料の破壊特性を向上させるには、延性的な高分子材料を複合化させたポリマーアロイが開発され、実用化されている。代表的なポリマーアロイとしては、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体(ABS)と高耐衝撃ポリスチレン(HIPS)であり、これらは脆性的なスチレン系ポリマーに微細なゴム粒子を分散させたゴム変性樹脂である²⁴⁾。ゴム変性の概念は、PMMA にも応用されており、耐衝撃性を改良した PMMA が自動販売機の前面版などに使用されている。

耐衝撃性を向上させるためにゴム粒子を添加すると、均質なポリマー中に屈折率が不均一な領域が生じてしまうため、その透明性に影響を与えてしまう。そのため、透明性を制御しながらいかに耐衝撃性を改善するかが透明性高分子

材料の課題となる。次頁以降では、物質中での光の振る舞いを詳細に説明し、どのように光学特性を制御するかについて考察する。

1-2 光の性質

1-2-1 光の伝播

一般に波長 380~800nm、周波数 790~380THz の電磁波を可視光と呼び、短波長側から長波長側に掛けて、紫、藍、青、緑、黄、橙、赤の色を呈する。また、これらを全て加え合わせた光が白色となる。

光と高分子材料の関係は、光の電場と高分子材料の電子との相互作用に端を発する。高分子材料の原子に光が入射すると、数百 THz オーダーの高速周期で振動する電場により、原子核の周りの電子が揺り動かされ、電子が偏ることにより分極する。大きさの等しい正負の電荷 q が対となり存在する状態を電気双極子と呼び、その電気双極子モーメント p は以下の式で定義される。

$$p = qd \quad \text{Eq. 1-1}$$

ここで d は正負電荷間の距離である。よって、電場 E に対して生じる電気双極子モーメントは以下の式で与えられる。

$$p = \alpha E \quad \text{Eq. 1-2}$$

ここで α は分極率である。入射した光の電場により揺り動かされた電気双極子は、同じ周波数の電磁波を放出し入射光の電場に重ね合わされ影響を与えるため、入射光の速度を遅らせる作用を生じる²⁵⁻²⁷⁾。つまり、種々の媒質中に光が入射した際に、光の電場とその媒質を構成する物質の電子との間に相互作用が

発生し、誘起された電気双極子により光の速度が遅くなるのが、屈折率の原理となる。よって、屈折率 n は以下の式で定義される。

$$n = \frac{c}{v} \quad \text{Eq. 1-3}$$

ここで c は真空中の光速であり、 v は媒質中の光速となる。以上から、電場と相互作用しやすい分極率の高い物質ほど、屈折率が大きくなる。この屈折率が、後述する光の屈折、散乱、反射、吸収といった媒体中での特徴的な振る舞いに強く影響を及ぼす。

1-2-2 光の屈折

空気中から媒体に斜めに光が入射すると、その界面で屈折することは広く知られている。本現象も媒体の屈折率に依って光の速度が遅くなることから説明される。屈折率 n_1 から n_2 の媒体へ入射角 θ_1 ので入射した光は、屈折角 θ_2 でそれらの界面で屈折するが、これは以下のスネルの法則で一般化された式で表される。

$$n_1 \sin \theta_1 = n_2 \sin \theta_2 \quad \text{Eq. 1-4}$$

蜃気楼のように屈折率が連続的に変化する媒体中において、光線は屈折率の高い方へ曲げられる。

また、屈折率については、Lorentz-Lorenz 式により化学構造と関係づけられている²⁸⁻³⁰⁾。これによれば、ポリマーの屈折率 n と分子構造の関係は、以下の式で表される。

$$n = \sqrt{\left(2 \frac{[R]}{V} + 1\right) / \left(1 - \frac{[R]}{V}\right)} \quad \text{Eq. 1-5}$$

ここで、 $[R]$ は繰り返し単位の分子屈折、 V は分子体積である。Eq. 1-5 が示すように、分子屈折と分子体積の比 $[R]/V$ が大きいほど、屈折率は高くなる。

分子屈折 $[R]$ は、物質の屈折率における電子密度の寄与を表すパラメーターであり、以下の式で表される。

$$[R] = \frac{4}{3} \pi \cdot N_A \cdot \alpha \quad \text{Eq. 1-6}$$

ここで、 N_A はアボガドロ数、 α は分極率である。分子屈折 $[R]$ は、一定波長において物質に固有な定数であり原子屈折の合計で表される。なお、主な原子の原子屈折は求められている³¹⁾。

分子体積 V は実験値と計算値の両方から求めることができる。実験では、以下の式が表すように、ポリマーの繰り返し単位の分子量 M_0 および密度 ρ から求められる。

$$V = \frac{M_0}{\rho} \quad \text{Eq. 1-7}$$

また、計算では、構成される原子の原子半径（van der Waals 半径）および結合距離より求めることができる。ただし、ここで求まるのはポリマーの固有の分子体積（占有体積） V_{int} はであり、実際のポリマーの分子体積 V は以下の式で求められる。

$$V = \frac{V_{\text{int}}}{K} \quad \text{Eq. 1-8}$$

ここで K はパッキング係数であり、1に近いほど、分子のパッキングが密であることを示す。非晶性ポリマーの分子鎖パッキング状態はポリマーの種類に依らず一様であるという実験結果が得られており、パッキング係数 K は0.68となる³²⁾。

以上のように、ポリマーの繰り返し単位の化学構造を把握することで、その屈折率を計算により予測することができる。

1-2-3 光の散乱

光散乱理論は、電磁説と揺動説の2つに分けられる。電磁説に代表されるのは、空気中の散乱現象を説明したレイリー散乱理論である。これは、ある原子に光が入射すると、光の電場により誘起された電気双極子が振動することで、同じ周波数の電磁波が球面波状に放出されるプロセスである。レイリー散乱理

論によると、散乱点から距離 r 、角度 θ の点における単位面積当たりの散乱光強度 I_θ は以下の式で表される³³⁾。

$$I_\theta = \frac{9\pi^2}{2} I_e \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right)^2 \frac{V_s^2}{r^2 \lambda^4} (1 + \cos^2 \theta) \quad \text{Eq. 1-9}$$

ここで、 I_e は励起光強度、 m は相対屈折率、 V_s は散乱子の体積、 λ は波長である。相対屈折率 m は周囲の屈折率 n_m に対する散乱子の屈折率 n_s の比である。Eq. 1-9 を励起光に依存しない散乱効率に相当するものに変形したのが、次式に示すレイリー比 R_θ となる。

$$R_\theta = \frac{r^2 I_\theta}{I_0} = \frac{9\pi^2}{2} \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right)^2 \frac{V_s^2}{\lambda^4} (1 + \cos^2 \theta) \quad \text{Eq. 1-10}$$

レイリー比 R_θ が波長の4乗に反比例することから、励起光の波長が長いほど散乱しにくく、また、散乱子の体積の2乗に比例することから、体積が大きいほど散乱しやすいことがわかる。ただし、レイリー散乱理論は独立した散乱子からの散乱現象を仮定しているため、液体や固体の散乱子が十分に接近しており散乱光の干渉が無視できない場合には当てはまらない。

レイリー散乱理論は、散乱子が光の波長の10分の1以下と小さい場合でなければ適用できないのに対し、光の波長以上の大きさの球形散乱子による光の散乱現象を説明したのがミー散乱理論である。真球状の粒子1個による光散乱

を電磁気学的に導いたミー散乱の式により定義される散乱光強度の角度分布

$I(\alpha_s, \theta_s)$ を以下の式に示す³⁴⁾。

$$I(\alpha_s, \theta_s) = \frac{\lambda^2 (i_1 + i_2)}{8\pi^2} \quad \text{Eq. 1-11}$$

ここで、 α_s は散乱子の光学的大きさを示すサイズパラメーター、 θ_s は散乱角である。その他のパラメーターおよび導入式についてここでは割愛する。重要なのは、サイズパラメーターが大きくなる、つまり散乱子の粒径が大きくなるほど、前方に散乱される光強度が大きくなる点である。また、散乱効率を散乱断面積で表すと、散乱子の粒径が大きくなるほど入射光が散乱される確率が高くなることが示され、粒径が光の波長以下となると散乱効率が1以下となり、粒径が波長以上のミクロンオーダーとなると散乱効率が1以上となる。ミー散乱理論に依れば、散乱子の粒径が増加するほど散乱効率が2に収束することが知られている³⁵⁾。

揺動説は、その代表的なものがアインシュタインの揺動説理論であり、主に不均一領域を持たない純液体構造に適用されるが、固体や液体の光散乱現象を上手に説明している³⁶⁾。垂直偏光して入射した光が垂直偏光で等方性散乱した場合の光散乱強度 V_V^{iso} は以下の式で与えられる。

$$V_V^{iso} = \frac{\pi^2}{9n^4 \lambda^4} (n^2 - 1)^2 (n^2 + 2)^2 kT\beta \quad \text{Eq. 1-12}$$

ここで、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度、 β は等温圧縮係数である。注目すべきは、光散乱強度 V_V^{iso} が物質の揺らぎ易さを表す等温圧縮係数 β に比例する点である。これは、外部応力により圧縮しない場合には、光散乱を生じないことを前提としている。また、揺動説理論から低散乱損失な媒体は低屈折率、且つ、等温圧縮率の低いことを示している。

1-2-4 光の吸収

物質に光が照射されると、そのエネルギーを分子が吸収し、分子の回転、原子間の結合の振動、共鳴あるいは電子の運動が起こる。これが光の吸収であり、ポリマーでは光の波長により2つのタイプに大別できる。ひとつは主に紫外線領域の短波長側で増大する電子遷移吸収、もうひとつは主に赤外線領域での長波長側で周期的に現れる原子振動吸収である。

電子遷移吸収は、主にエステル基に基づく $n \rightarrow \pi^*$ 遷移と、ベンゼン環やカルボニル基などの $\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移により生じる。電子遷移吸収 α_e は Urbach 則に従い、以下の式で表される^{37,38)}。

$$\alpha_e = A \exp\left(\frac{B}{\lambda}\right) \quad \text{Eq. 1-13}$$

ここで、 A と B は定数、 λ は光の波長である。電子遷移吸収 α_e は波長 λ と反比例となるため、波長が短くなるほど電子遷移吸収が大きくなる。ただし、短波長側の光の損失は、光散乱の方が支配的であるため、電子遷移吸収は無視できるほど小さい。

原子振動吸収は、物質に光を照射すると、ある原子間の結合の伸縮振動や変角振動と共鳴振動することにより生じる。質量 m_1 、 m_2 の原子が、力の定数 k_r のばねに対して振動する場合について、基本振動 ν_0 は以下の式で示される³⁹⁾。

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k_r}{m_r}} \quad \text{Eq. 1-14}$$

ここで c は光速、 m_r は換算重量であり、以下の式で表される。

$$m_r = \frac{m_1 \times m_2}{m_1 + m_2} \quad \text{Eq. 1-15}$$

これらの式から、質量が軽い原子ほど振動数は大きくなり、低波長で吸収が起こってしまうことがわかる。ポリマーの場合には、炭素-水素の伸縮振動を最も考慮する必要がある。この伸縮振動は波長 3400nm に現れるが、振動には倍音も関与する。次数が大きくなるほどその強度は小さくなるものの、無視できない値となる。

1-2-5 光の反射

光の反射については媒体の垂直表面反射率 R_s が次式で表される。

$$R_s = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2} \quad \text{Eq. 1-16}$$

ここで、 n は媒体の屈折率を示している。この式から明らかなように、屈折率が高い高分子材料ほど、反射率が高くなり、光の透過量は減少する。PMMA の屈折率は 1.49 前後なので、その反射率は媒体の表裏合わせて約 8% 程度になる。PMMA の全光線透過率が 92~93% であるため、本材料の光損失は、表面反射の寄与が大きく、吸収および散乱の内部損失が少ないことが言える⁴⁰⁾。また、異なる材質では、同じ着色処方でも色彩や深みが異なる理由として、屈折率による表面反射の違いが大きく影響すると考えられている⁴¹⁾。

1-3 高分子材料の光学特性

1-3-1 高分子材料の透明性

光の透過性を最大限に引き出すには、材料が光を通すことが重要である。しかも、その透過波長は人間の目で識別できる可視光域だけでなく、近赤外域に至るかなり広い波長域にわたって求められる用途が多い。光が媒体に当たると、表面で反射し、続いて内部で吸収、散乱が発生し、光の強さが次第に減少する。つまり、光の透過性を向上させるためには、空気中と媒体の表面での反射や媒体中での光の吸収および散乱、これらの損失を低減させることを考慮する必要がある¹⁾。特に、ゴム分散系非晶性高分子材料の透明性においては、均質なポリマー系にゴム粒子が不均一構造として存在するため、光の散乱損失を低減させることが重要な課題となる。

ゴム分散系非晶性高分子材料の光散乱は、均質と思われていた PMMA 固体中の過剰散乱を招く屈折率不均一構造を解析した知見が参考となる⁴²⁻⁴⁶⁾。強度 I_0 の光をポリマーに入射し、距離 y を透過したのち、光の強度が散乱により I_1 に減衰した際の濁度 τ_T は以下の 2 式で定義される。

$$\frac{I_1}{I_0} = \exp(-\tau_T y) \quad \text{Eq. 1-17}$$

$$\tau_T = \pi \int_0^\pi \left\{ (1 + \cos^2 \theta_s) V_v + (2 + \sin^2 \theta_s) H_v \right\} \sin \theta d\theta \quad \text{Eq. 1-18}$$

ここで、 θ_s は散乱角、 V_v と H_v はそれぞれ垂直偏光で光が入射した際の垂直偏光で散乱する等方性の散乱強度と水平偏光で散乱する異方性の散乱強度であ

る。つまり、濁度 τ_T は V_V と H_V の関数として表されるため、垂直偏光で入射した際の光散乱を測定すれば、その損失を求めることができる。

ポリマー固体内に、ある大きさの屈折率不均一領域が存在する場合には、 V_V 散乱強度は散乱光の干渉効果により角度依存性を示すことから、 V_V は以下の式で定義される。

$$V_V = V_{V1}^{iso} + V_{V2}^{iso} + \frac{4}{3}H_V \quad \text{Eq. 1-19}$$

ここで、 V_{V1}^{iso} は角度依存性のない等方性散乱強度、 V_{V2}^{iso} は屈折率不均一領域から生じる角度依存性を示す等方性散乱強度である。 V_V 散乱の角度依存性を模式的に示したのが Fig. 1-4 となる。

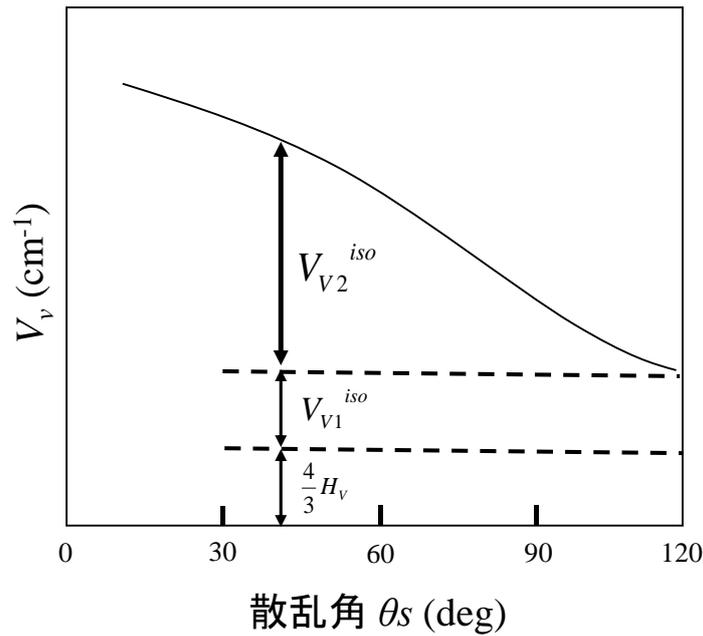


Figure 1-4 Vv scattering profile. ³⁹⁾

V_{V2}^{iso} の角度依存性は、ひとつの不均一領域にいくつかの電気双極子が誘起され、それらからの散乱光同士が干渉することで生じる。よって、 V_{V2}^{iso} の散乱角度依存性を測定することで、その不均一構造の大きさや屈折率の揺らぎを求めることができる。 V_{V2}^{iso} は近傍の2点から θ_s 方向へ散乱する光の干渉効果を考慮した Debye の式により、以下に定義される ⁴⁷⁾。

$$V_{V2}^{iso} = \frac{8\pi^3 \langle \eta^2 \rangle a^3}{\lambda_0^4 (1 + v^2 s^2 a^2)^2} \tag{Eq. 1-20}$$

$$v = \frac{2\pi n}{\lambda_0} \tag{Eq. 1-21}$$

$$s = 2 \sin\left(\frac{\theta_s}{2}\right) \quad \text{Eq. 1-22}$$

ここで、 $\langle \eta^2 \rangle$ は誘電率ゆらぎの二乗平均、 a は相関距離、 λ_0 は真空中での光線波長、 n はサンプルの屈折率である。重要なのは、等方性散乱強度 $V_{V_2}^{iso}$ が誘電率ゆらぎ $\langle \eta^2 \rangle$ と相関距離 a に対し、比例関係にある点である。

誘電率ゆらぎ $\langle \eta^2 \rangle$ と相関距離 a を解釈するために、Fig. 1-5 に示すようなゴム分散系非晶性高分子材料の不均一構造のモデルを考える。ここで A 相をゴム分散相、B 相を非晶性高分子のマトリックス相とする。相関距離 a は以下の式で与えられる。

$$a = \frac{4V}{S_a} V_A V_B \quad \text{Eq. 1-23}$$

ここで、 V は固体の全体積、 V_A と V_B はそれぞれ A 相と B 相の体積分率、 S_a は A 相と B 相の境界面積の総和である。A 相を半径 R_A の球が N 個で構成されているとした場合、Eq. 1-24 は以下の式で表すことができる。

$$a = \frac{4}{3} R_A (1 - V_A) \quad \text{Eq. 1-24}$$

相関距離 a は A 相の半径 R_A に比例しており、このことからゴム分散相の粒子径が小さいほど、相関距離および等方性散乱強度 $V_{V_2}^{iso}$ が小さくなることが明らかである。次に、誘電率ゆらぎ $\langle \eta^2 \rangle$ は以下の式で表すことができる⁴⁸⁾。

$$\langle \eta^2 \rangle = (n_A^2 - n^2)V_A + (n_B^2 - n^2)V_B \quad \text{Eq. 1-25}$$

ここで、 n は系全体の平均の屈折率、 n_A と n_B はそれぞれ A 相と B 相の屈折率である。誘電率ゆらぎ $\langle \eta^2 \rangle$ は n_A および n_B と n が小さい、つまりは A 相と B 相の屈折率差が小さいほど、誘電率ゆらぎおよび等方性散乱強度 $V_{V_2}^{iso}$ が小さくなることが明らかである。

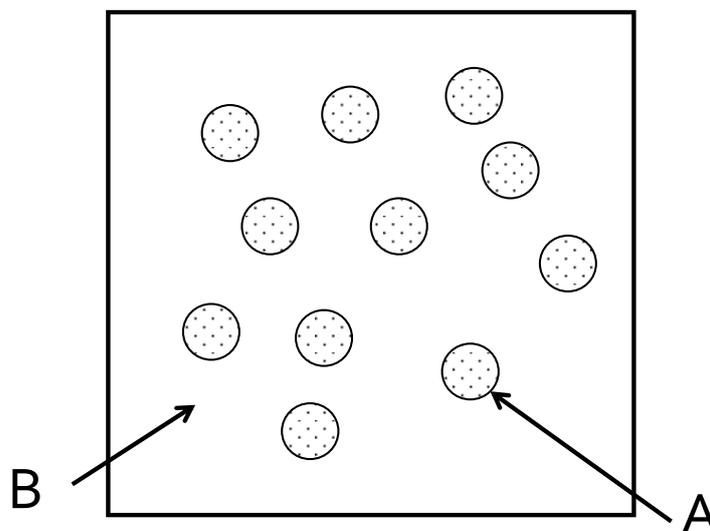


Figure 1-5 Heterogeneous structure model of glassy polymer with rubber particle.

以上より、ゴム分散系非晶性高分子材料は、以下の事項によりその透明性を向上できると総括する。

- (1) ゴム成分の分散相の粒子径を小さくする。
- (2) 非晶性高分子のマトリックス相とゴム成分の分散相の屈折率差を小さくする。

1-3-2 高分子材料の透明性の温度依存性

ゴム分散系高分子材料は、上述したようにゴム成分の屈折率および分散粒子径を制御することで、非晶性高分子の透明性を維持したまま耐衝撃性を向上させることが可能であるが、透明性の温度依存性までも制御することは困難であると考えられている。その理由は、屈折率が温度依存性を示すことに他ならない。屈折率 n の温度依存性 $\frac{\partial n}{\partial T}$ は、Eq. 1-5 の Lorentz-Lorenz 式から、以下の式で表される⁴⁹⁾。

$$\frac{\partial n}{\partial T} = (n-1) \left[\frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial T} + \frac{1}{[R]} \frac{\partial [R]}{\partial T} \right] \cong (n-1) \frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial T} \quad \text{Eq.1-26}$$

$$\frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial T} = -3\beta_L \quad \text{Eq.1-27}$$

ここで、 ρ は密度、 $[R]$ は分子屈折、 β_L は線膨張係数である。屈折率の温度依存性は Eq. 1-27 より、前項に示す密度の温度変化 $\frac{\partial \rho}{\partial T}$ と後項に示す分子屈折の温

度変化 $\frac{\partial[R]}{\partial T}$ に分けられる。共有結合が主体となる高分子材料では、分子屈折の温度変化が極めて小さいため、密度の温度変化が屈折率の温度依存性に支配的な影響を及ぼす。等方性材料では、体膨張係数は線膨張係数の約 3 倍となるため、線膨張係数を測定することで、屈折率の温度依存性を算出することができる。

熱膨張は、分子間力や分子の自由度に依存し、温度が上昇すると分子運動が増加することで体積が膨張するのが一般的な解釈である。熱膨張の原理では、非調和の振動により膨張する、つまりポテンシャルエネルギーの非調和性が原因であると言われている。レナード・ジョーンズ型の原子間の相互作用ポテンシャルエネルギーを、以下の式に示す⁴⁹⁾。

$$\varepsilon(r) = \varepsilon_0 \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right] \quad \text{Eq. 1-28}$$

ここで、 r は原子間距離、 ε_0 はフィッティングパラメーターでありポテンシャルエネルギーの深さを表す。Fig. 1-6 は、ポテンシャルエネルギーを原子間距離に対して表した図である。Fig. 1-6(a) の非調和型では、原子間に振動が起こると、平均値である r_1 により原子間距離が決まる。温度が上がると振動が激しくなりエネルギーが上昇するため、平均値が長距離側 r_2 にシフトする。つまり、非調和の振動により熱膨張する。

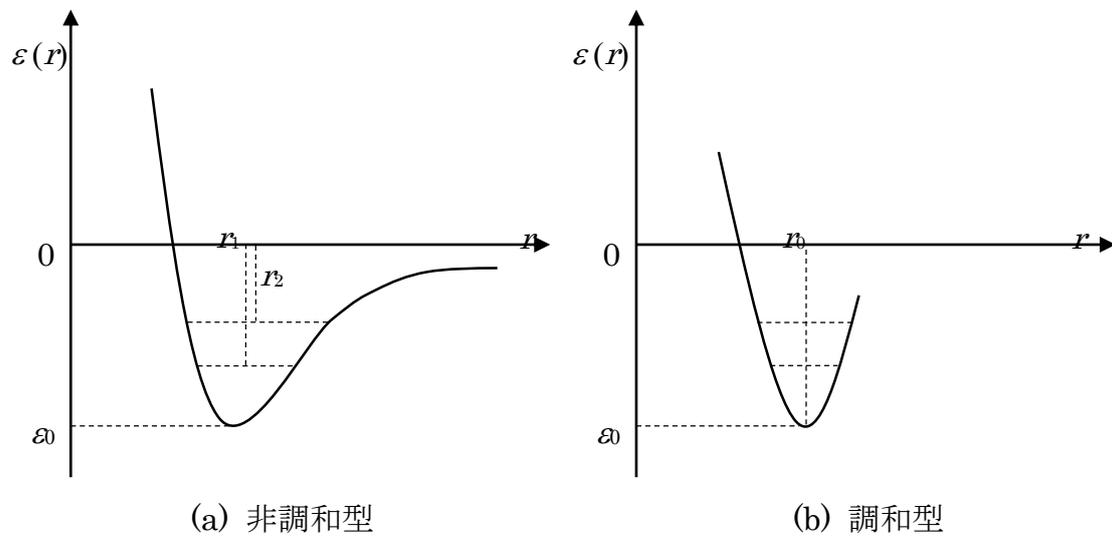


Figure 1-6 Potential energy and atomic distance of Lennard-Jones model.

多くのゴム成分は非晶性高分子材料と線膨張係数が異なるため、Fig.1-7 の模式図に示すように、例え室温で屈折率を合わせたとしても、室温から高温領域まで幅広い範囲で屈折率差を維持することが難しく、そのポリマーブレンドは光散乱を生じ、透明性が損なわれる。

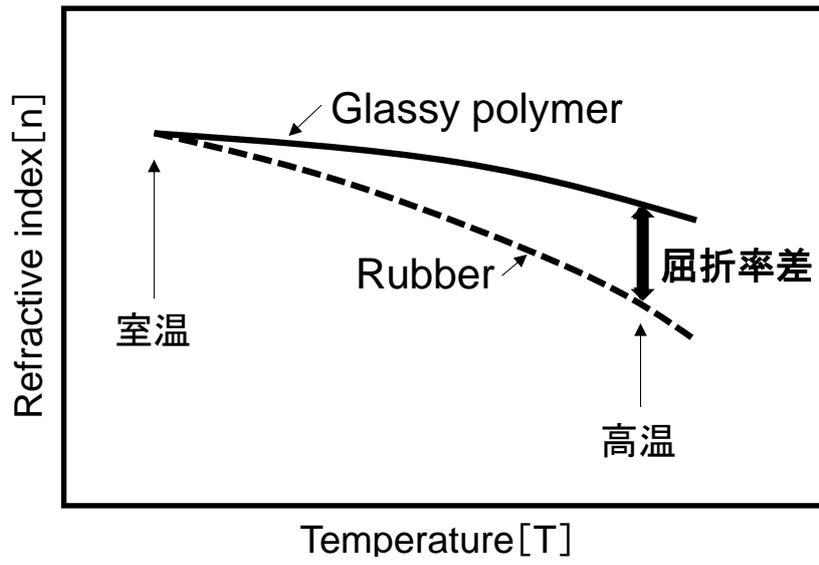


Figure 1-7 Temperature dependence of refractive index for glassy polymer and rubber.

1-4 高分子材料の衝撃特性

ガラス状高分子に限らず高分子材料には、巨視的な破壊の前駆状態としてクレーズの発生があり、降伏と破壊の中間的な様相を示す特有な現象である。クレーズは、ボイドと引張方向に伸びた分子束（フィブリル）から構成される構造であり、クラックから破壊する場合には、外からの弾性エネルギーを消費し、クラック先端の応力集中を緩和する働きがある⁵⁰⁾。

応力集中は、高分子成形体に応力を加え続けた際に、歪みの拘束によりポワソン収縮が阻害されると生じ、高分子材料を脆性破壊へ導く要因となる。高分子材料の破壊機構について、Fig.1-8 にその模式図を示す。高分子成形体に応力集中が生じると、内部に膨張応力が発生しクレーズの生成を誘発する。クレーズに更なる応力が加わると、フィブリルを形成する高分子鎖が引き抜かれ、クラックが発生し、脆性破壊に至る⁵¹⁾。このように材料内部に発生するクレーズは、耐衝撃性ポリマーブレンドなどの材料設計において、重要な力学条件を示唆することになる。

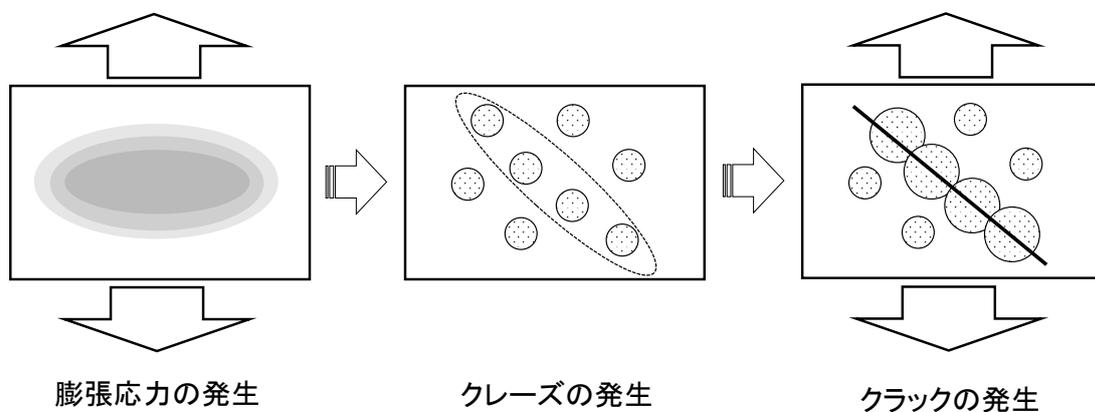


Figure 1-8 Fracture mechanism of glassy polymer.

高分子材料の衝撃特性を向上させるには、衝撃エネルギーの材料への吸収機構に基づいた材料設計が必要となる。つまり、破壊の場所を広範囲で発生させることにより、より大きな衝撃エネルギーを吸収させることが重要となる。脆性的な破壊挙動を示すガラス状高分子の破壊特性を向上させるには、延性的な高分子、すなわちゴムを複合化したゴム強化技術が開発され、PMMAにも応用されている。歴史的にも耐衝撃性の改善がアロイ化の最も大きな目的であり、ポリマーアロイの第一世代であるHIPS、ABSに始まり、第二世代であるPC/ABS、第三世代であるPPE/PA、PC/PBTなど全てこの目的に当てはまる。にゴムがガラス状高分子の衝撃特性向上に与える効果について、以下のように考察されている⁵²⁾。

- (1) 強度が低いところに応力が集中するため、ガラス状高分子より弾性率が低いゴムには、その周りに不均一な応力分布が生じる。ゴム粒子の周りには、多数のクレーズあるいはマイクロなせん断降伏が発生する。
- (2) ゴムが周りのマトリックスとなるガラス状高分子の亀裂の進展を食い止めることで、広範囲で応力集中が発生しやすくなる。
- (3) ゴムとガラス状高分子の界面の破壊エネルギーも、界面接着強度が良好である場合において、衝撃特性に寄与する。
- (4) 応力集中の効果はゴムの分散粒子径に依存する。分散粒子径が小さくなると、応力集中の領域が小さくなる。
- (5) ゴムの分散粒子径が大きくなると破壊機構が変化し、クレーズよりもクラック発生が容易に起こりやすくなる。

これにより、衝撃特性の向上には、ゴムの構成成分やマイクロ構造ばかりでなく、ゴムの分散粒子径、ゴム粒子の壁間距離、ゴムとガラス状高分子の界面接着強度が重要となる。

1-5 本研究の目的

色彩が鮮明で高い意匠性を有する高分子材料製品は、そのほとんどが成形品に塗装を施したものであり、これらは塗料に含まれる揮発性有機化合物(VOC)を大気中へ放出・発散するため、人体の健康ばかりでなく自然環境にも影響を及ぼす。そのような背景から、予め着色剤や光機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で試みが見られる。ただし、一般的に耐衝撃性や耐候（光）性が必須となる樹脂材料はほぼ不透明であるため、発色性に優れず塗装同等の外観品質が達成できない課題がある。そこで、透明性と耐候

（光）性に優れるポリメチルメタクリレート（PMMA）に着目し、その唯一の欠点となる耐衝撃性を改善することで、力学的性質に優れた透明プラスチック複合材料を創製することが本研究の目的である。PMMAなどの非晶性高分子の耐衝撃性を向上させ、且つ、その光学特性を維持するためには、一般的に非晶性高分子材料と屈折率の近いゴム成分を微分散させることが必要となる。

本論文の構成は以下の通りである。まず第2章では、成分組成により屈折率を可変することができるエチレン-酢酸ビニル共重合体(EVA)をPMMAとポリマーブレンドし、光学特性を評価した。ポリマーブレンドの相構造および屈折率差と透明性の関係を調査することで、ポリマーブレンドの透明性発現のメカニズムを明らかにした。さらに、屈折率は温度に依存し、非晶性高分子とゴムでは、温度増加に伴う屈折率の低下度合いが異なることから、ポリマーブレンドの透明性が温度に依存して、室温で透明であっても高温で不透明になる課題がある。そのため、PMMA/EVAブレンドの透明性の温度依存性を評価するだけでなく、可塑剤を添加することで光学特性の制御を試みた。

第3章では、PMMA/EVAブレンドについて射出成形と圧縮成形で作成したサンプルの光学特性を評価し、成形方法の違いがポリマーブレンドの透明性お

よびその温度依存性に与える影響を評価した。射出成形は、圧縮成形と比較して成形時のせん断速度が大きくや冷却速度も速いため、分散相となる EVA の分散状態や結晶状態が異なるブレンド試料が得られることが期待できる。本研究の主用途が射出成形品を想定しているのも勿論であるが、EVA 相の状態が異なるブレンド試料の光学特性を評価することで、ゴム分散系非晶性高分子材料の光学特性や可塑剤の光学特性に与える効果を詳細に評価し、材料設計指針を確立することがその狙いである。

第4章では、ゴム成分にコア-シェル型のラテックスゴム (CSL) を選定した。可塑剤には、PMMA と CSL に対し、両成分よりも屈折率の高い可塑剤と屈折率の低い可塑剤の2種類を用いた。ゴム成分と可塑剤を変えることで、PMMA/CSL ブレンドの光学特性の評価ならびに制御を試みた。Latex は、粒子径サイズが EVA や可視光よりも小さい。マトリックスとなる PMMA と混和性に優れる材料を用いて、市販のゴム変性 PMMA と類似した相分離構成とすることで、工業的な応用を強く意識した。さらに、屈折率が異なる2種類の可塑剤を用いることで、可塑剤がゴム分散系非晶性高分子の透明性およびその温度依存性に与える影響とメカニズムの理解を試みた。

いずれも工業的な応用が可能な検討内容であることから、本研究で得られた成果は、様々な用途展開において有用な知見となることが期待される。特に、自動車分野においては、高分子材料に更なる高衝撃化の要望や先進安全技術およびインフォテックメントに対応した光学部品への展開が求められていることから、本知見は今後ますます有用であると考えられる。

Refernce

- (1) Official Journal of the European Union 2009.
- (2) 石川隆司. 自動車技術 2014, 68(11), 4.
- (3) 内堀佳, 橋本学, 池田敬, 山内一樹. マツダ技報 2015, 32, 145.
- (4) 生出理子. SUBARU TECHNICAL REVIEW 2014, 41, 114.
- (5) 佐藤千明. 成形加工 2015, 27(11), 452.
- (6) 千葉晃司, 斎藤康裕, 田代政己. NISSAN TECHNICAL REVIEW 2010, 66, 9.
- (7) 出口基則, 株田淳史. ダイハツ AXIS. 2013, 122, 19.
- (8) 今泉洋行. 工業材料 2013, 61(1), 41.
- (9) 池田聡, 加藤航, 長沢勇, 向中野侑哉, 塩崎竜二. SUBARU TECHNICAL REVIEW. 2014, 41, 114.
- (10) 宮本嗣久, 稲田貴裕, 遠藤端之, 久常晃裕, 鶴長真里絵. マツダ技報 2015, 32, 145.
- (11) 猪俣勲. 高分子 2015, 64(12), 760.
- (12) 高山晃史, 駒林健太郎, 伊藤晶文, 三宅裕一. TOYOTA TECHNICAL REVIEW. 2009, 225, 91.
- (13) 稲生隆嗣, 三宅裕一, 加藤亨. TOYOTA TECHNICAL REVIEW. 2011, 227, 88.
- (14) 長島洋明, 菊地香代. 自動車技術論文集 2012, 43(2), 549.
- (15) 長島洋明, 高橋修司, 深見優之助, 植林久茂. 自動車技術 2009, 63(4), 35.
- (16) 深見優之助, 横原忠, 福田智子, 高橋修司, 鈴木紀充. SUZUKI TECHNICAL REVIEW 2013, 39, 44.

-
- (17)佐々木一雄. 成形加工 2012, 24(8), 464.
- (18)福田智子, 野末将之, 小林章, 鈴木淳夫. 自動車技術 2015, 69(4), 32.
- (19)谷尾宣久. 透明ポリマーの材料開発と高性能化. 2015, シーエムシー出版.
- (20)GF Harding. Optical Properties of Polymers, 1986, Elsevier Applied Science Publishers, London.
- (21)高分子学会. 高性能透明ポリマー材料. 2012, エヌ・ティー・エス.
- (22)井出文雄. 光時代における透明性樹脂. 2004, シーエムシー出版.
- (23)プラスチック成形加工学会. プラスチック成形材料. 2006, 工業調査会.
- (24)O Olabisi, LM Robeson. Polymer-Polymer Miscibility, 1979, Academic Press Inc, New York.
- (25)RP Feynman, RB Leighton, ML Sands. ファイマン物理学Ⅱ. 1968, 岩波書店.
- (26)RP Feynman, RB Leighton, ML Sands. ファイマン物理学Ⅳ. 1971, 岩波書店.
- (27)E Hecht. ヘクト光学Ⅰ ー基礎と幾何光学ー. 2002, 丸善.
- (28)HA Lorentz. Ann der Phys 1880, 9, 641.
- (29)LV Lorenz. Ann der Phys 1880, 11, 70.
- (30)高分子学会. 新高分子実験学 9巻 ー高分子の物性 [2] ー. 1994, 共立出版.
- (31)日本化学会. 化学便覧基礎編改訂4版. 1993, 丸善.
- (32)谷尾宣久. 高分子論文集 2009, 66, 24.
- (33)小池康博, 多加谷明広. フォトニクスポリマー. 2004, 共立出版.
- (34)RP Feynman, RB Leighton, ML Sands. ファイマン物理学Ⅱ. 1968, 岩波書店.
- (35)鶴田匡夫. 応用化学Ⅰ. 1990, 培風館.
- (36)A Einstein. Ann der Phys 1910, 33, 1275.
- (37)F Urbach. Phys Rev 1953, 92, 1324.
- (38)DA Pinnow, TC Rich, FW Ostermayer, MD Domenico. Appl Phys Lett 1973, 22, 527.

-
- (39)小池康博. 高分子サイエンス **One Point 10** –高分子の光物性–. 1994, 共立出版.
- (40)井出文雄. オプトエレクトロニクスと高分子材料.1995, 共立出版.
- (41)日本化学会. 透明ポリマーの屈折率制御.1988, 学会出版センター.
- (42)井出文雄. 実用高分子材料. 2002, 工業調査会.
- (43)M Dettenmaier, EW Fischer, ZZ Kolloid. Polymer 1973, 251, 922.
- (44)RE Judd, B Crist. J Polym Sci 1980, 18, 717.
- (45)Y Koike, N Tanio, Y Ohtsuka. Macromolecules 1989, 22, 1367.
- (46)N Tanio, Y Koike, Y Ohtsuka. Polym J 1989, 21, 119.
- (47)P Debye, HR Anderson, H Brumberger. J Appl Phys 1957, 28, 679.
- (48)大塚保治. オプトテクノロジーと高機能材料. 1985, シーエムシー出版.
- (49)高分子学会. 透明プラスチックの最前線. 2006, 丸善.
- (50)成澤郁夫. プラスチックの破壊靱性. 2003, シグマ出版.
- (51)成澤郁夫. 高分子材料強度のすべて. 2012, S&T 出版.
- (52)扇澤敏明. 高分子基礎科学 **One Point 7** –構造 I : ポリマーアロイ–. 2014, 共立出版.

第2章 ポリメチルメタクリレート/エチレン-酢酸ビニル 共重合体によるポリマーブレンドの光学特性制御

2-1 緒言

透明高分子材料は、自動車、家電、情報通信、医療、雑貨など様々な分野に幅広く使用されており、人々の生活を支え欠かすことのできない材料となっている。その中でも特に、ポリメチルメタクリレート (PMMA) は、他の透明高分子と比較して、高い透明性、良好な耐候 (光) 性、低屈折率や低複屈折の優れた光学特性など特筆すべき材料性能を示すため、最も市場展開の期待が大きい材料のひとつである。しかしながら、自動車用内装部品などの高い耐衝撃性が求められる応用分野においては、その特有の脆弱性のため適用領域が限られてきた。そのため、PMMA が本来有する抜群の透明性や耐候 (光) 性を保持しながら、欠点となる耐衝撃性を改善する試みとして、1970 年よりゴム強化技術が提案され、研究開発が進められてきた¹⁻⁵⁾。

高分子産業の成長と共に、ポリマーブレンドによる材料の高性能化及び新しい機能の発現を図る研究開発が活発に行われている。このような手法で開発される材料の一般的特徴は、不均質な相構造を形成していることであり、その相構造に応じて材料物性は大きく異なる。透明高分子を用いたゴム強化プラスチックの場合には、その透明性を保持することが特に難しい。第1章の1-3-1項でも示したように、ブレンドを構成する2つの成分が異なる屈折率の場合、その界面で光散乱が生じるからである^{6,7)}。このため、構成される両相の屈折率を調整して、光散乱を減少させる必要がある⁸⁻¹⁰⁾。

エチレン-酢酸ビニル共重合体 (EVA, poly(ethylene-co-vinylacetate)) は、エチレンと酢酸ビニルを高圧法で共重合させたランダムポリマーである。常温ではエチレンの結晶が物理架橋を形成し、ゴムのような振る舞いをする熱可塑性エラストマーとして使用されている。また、この EVA は、PMMA と屈折率が近いこと、透明性を損なわずに耐衝撃性を強化する良い候補となる。さらに、酢酸ビニル含有量 (VAc 含有量) を変化させることで、EVA の屈折率を制御することができる^{11,12)}。EVA は、この VAc 含有量により様々な物性を示す。VAc 含有量の少ないグレードは高密度ポリエチレン (HDPE) に近い用途で使用される場合が多く、一方で VAc 含有量の増加に伴いゴムやホットメルト接着剤として使用される。

工業的に用いられるポリマーブレンドの多くは、二軸押出機などを使用して調製している熔融混練法と重合段階で混合する手法で製造されている。現在まで、PMMA/EVA ブレンドに関しても、透明性を損なわず衝撃特性を改善する研究が、重合法¹³⁻¹⁵⁾や熔融混練法^{16,17)}で実施した例などを中心に数多く報告されている。PMMA と EVA は共に分子構造にカルボニル基を有しているが、極性の違いから相溶性に乏しく、単純なブレンドでは相分離構造を形成する。Cheng や Chen は、in situ 重合で調製した PMMA と EVA のグラフト共重合体において、EVA の分散粒子が PMMA のマトリックス中で微分散すると報告している¹⁴⁾。Poolmalai らは、熔融混練法で調製した PMMA/EVA ブレンドは EVA の添加量が増加するに伴い、耐衝撃性の目安となるシャルピー衝撃強さが 19 J/m から 32 J/m に増加することを報告している¹⁷⁾。Bernini らは、PMMA/EVA ブレンドを用いて、透明性の温度依存性を評価し、PMMA/EVA ブレンドが約 50 °C で透明-不透明の転移を示すことを明らかにした^{18,19)}。さらに、Errico らは、EVA-g-PMMA のグラフト共重合体と PMMA のブレンドが室温で透明

であるにも関わらず、高温になると不透明になることを報告した。彼らは、この現象がグラフト共重合体と PMMA の屈折率の温度依存性が異なることが寄与していると結論付けている²⁰⁾。屈折率の温度依存性 $\frac{\partial n}{\partial T}$ は、熱膨張係数が大きいゴム成分の方がガラス状高分子よりも一般的に大きい²¹⁾。従って、PMMA/EVA ブレンドの屈折率差は温度によって変化する。さらに、EVA の結晶性は屈折率に影響を与え、その結果、ブレンドの透明性に重要な役割を担う。EVA の結晶化度は VAc 含有量が増加するに伴って減少する¹¹⁾。これは、VAc 含有量の増加に伴いエチレン量が減少し、結晶化が可能であるエチレン連鎖が少なくなるためである。

屈折率の温度依存性は、古典的な Lorentz-Lorenz 式から、以下のとおりに定義される²²⁾。

$$\frac{\partial n}{\partial T} = (n - 1) \left[\frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial T} + \frac{1}{[R]} \frac{\partial [R]}{\partial T} \right] \quad \text{Eq.2-1}$$

$$\frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial T} = -3\beta \quad \text{Eq.2-2}$$

ここで、 ρ は密度、 $[R]$ は分子屈折、 β は線膨張係数である。この Lorentz-Lorenz 式では、屈折率の温度依存性が化学構造や決定される分子屈折とモル体積に依存することが示されている。

本章では、ポリマーブレンドの透明性およびその温度依存性を制御する方法として、PMMA/EVA ブレンドに可塑剤を添加した研究成果を報告する。可塑剤には、リン酸トリクレシル (TCP) を選定した。TCP は PMMA と EVA よりも屈折率が高く、両成分に対し可塑化能を示す。本研究は、幅広い温度範囲に

において高い透明性を達成する目的で、PMMA/EVA ブレンドに TCP を添加した際の光学特性を評価したものである。さらに、PMMA/EVA ブレンドについて、その透明性と屈折率差の関係を把握することで、二成分ブレンドにおける透明性の温度依存性を調査した。

2-2 実験

2-2-1 試料

本章で用いた試料は、市販の poly(methyl methacrylate) (PMMA) (住友化学製 スミペックス LG-21)である。PMMA の数平均分子量および分子量分布は、 $M_n = 4.4 \times 10^4$ 、 $M_w/M_n = 1.89$ である。

ethylene-vinyl acetate copolymer (EVA)は VAc 含有量が 14 wt%から 32 wt%と異なる 4 種類を用いた。本章では、VAc 含有量が 14 wt%の EVA を EVA14 と称す。EVA の物性値を Tab. 2-1 に示す。EVA14 と EVA25 はそれぞれ三井デュポンケミカル製のエバフレックス EV550 と EV360 であり、EVA20 と EVA32 はそれぞれ東ソー製のウルトラセン 637 と 750 であり、いずれも市販品である。なお、分子量の測定は、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC) (東ソー製、HLC-8020)を用いて行った。1.0 mg/ml の 1,2,4-トリクロロベンゼン溶液を試料とし、ポリスチレン換算より値を求めた。カラムには、TSK-GEL[®]GMHXL を用いた。また、測定温度は 40 °C、サンプル流速は 1.0 ml/min、ブランク流速は 0.5 ml/min とした。測定から得られた EVA の分子量を Tab. 4-2 に示す。

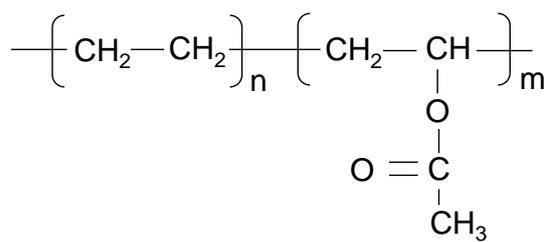
可塑剤には、tricresyl phosphate (TCP) (大八化学製)を用いた。室温での屈折率は、1.557 となる。以上、本章で用いた試料の化学構造を、Fig. 2-1 に示す。

Table 2-1 Characteristics of EVA samples.

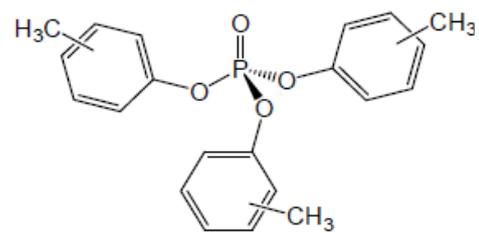
Sample Code	VAc content (wt%)	MFR (g/10min)
EVA14	14	15
EVA20	20	20
EVA25	25	2
EVA32	32	30

Table 2-2 Characteristics of EVA samples.

Sample Code	Mn	Mw	Mw/Mn
EVA14	4.4×10^4	22.2×10^4	5.0
EVA20	3.4×10^4	16.3×10^4	4.9
EVA25	6.3×10^4	25.2×10^4	4.0
EVA32	2.9×10^4	15.7×10^4	5.4



EVA



TCP

Figure 2-1 Chemical structure of EVA and TCP.

2-2-2 混練

熔融混練中の加水分解を避けるため、80 °C (EVA32 においては 60 °C) で3時間真空乾燥した試料を用いた。乾燥した PMMA と EVA を内容量 60 cc の小型インターナルミキサー (東洋精機製作所製、Labo-plastmil) により熔融混合した。混合比率は重量比で、二成分ブレンドを PMMA/EVA = 80/20、三成分ブレンドを PMMA/EVA/TCP = 72/18/10 とした。サンプル投入量は 60 g とし、Fig. 2-2 に示すような二種の酸化防止剤 (長瀬産業製、Irgafos 168、Irganox 1010) を各 0.3 g ずつ加えた。混合温度は 200 °C、混合時間は 10 分、ブレード回転数は 40 rpm とした。

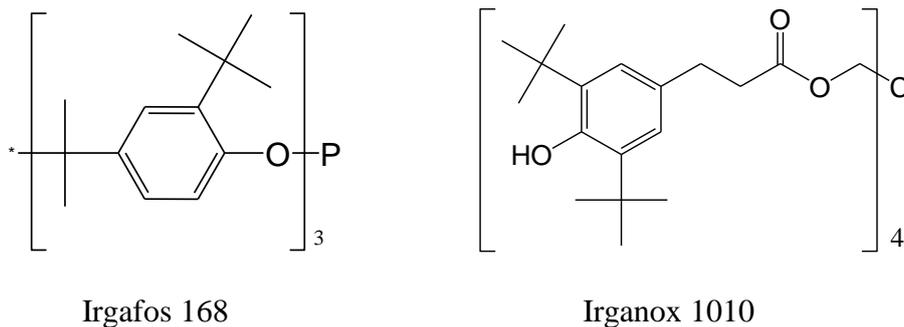


Figure 2-2 Phosphorous thermal stabilizer and phenolic thermal stabilizer.

2-2-3 成形

混練して得られたサンプルを、圧縮成形機 (テスター産業製、卓上プレス SA-303-I-S) にて厚さ 0.2 mm のシート状に成形し、さらに短冊状に切り出してフィルム試験片とした。圧縮成形は、200 °C にて 10 分間予熱した後、10 MPa で 1 分間加圧した。その後、20 °C に設定した冷却機を用いて 5 分間冷却を行った。

2-2-4 測定

2-2-4-1 示差走査熱量測定

示差走査熱量測定装置 (DSC) (METTLER 製、DSC822^o) を用いて、EVA の熱分析を行った。アルミニウム製のパンに約 10 mg の試料を挿填し、-80 °C から 120 °C まで昇温速度 2 °C/min で昇温して、融点を測定した。また、120 °C で 3 分間放置後、-80 °C まで降温速度 10 °C/min で降温して、結晶化温度を測定した。なお、測定は窒素雰囲気中で実施した。

2-2-4-2 屈折率測定

アッペ屈折率計 (アタゴ製、NAR-1T) を用いて、屈折率の測定を行った。試験片を 2.5 mm × 25 mm の大きさに切り出し、20 °C と 70 °C で測定した。Tab. 2-1 に示す EVA 試料の他にも、VAc 含有量が 0 wt% と 100 wt% の EVA として、それぞれ低密度ポリエチレン (LDPE、三井化学製 16P) とポリ酢酸ビニル (PVAc、Aldrich 製) の値を測定した。なお、接触液にはヨウ化メチレン (CH₂I₂) を用いた。

2-2-4-3 固体粘弾性測定

0.2 mm 厚の試験片を 4 mm × 25 mm の大きさに切り出し、引張式レオメータ (UBM 製、DVE E4000) にて、動的引張弾性率の温度依存性を測定した。測定温度は-80~150 °C、昇温速度は 2 °C/min、測定周波数は 10 Hz とした。

2-2-4-4 透光度測定

ポリマーブレンドの透明性およびその温度依存性を評価するため、ホットステージ (Mettlre 製、FP90) と検出器として光電子増倍管を備えた透過型電子顕

微鏡（ライカ マイクロシステム製、DMLP）を用いた。透光度 T は以下の式によって求めた。

$$T(\%) = I_1 / I_0 \times 100 \quad \text{Eq.2-3}$$

ここで、 I_1 は透過光強度、 I_0 は入射光強度である。測定温度範囲は20～90℃とした。

2-2-4-5 走査電子顕微鏡観察

走査電子顕微鏡（日立製、S-4100）を用いて、ブレンド試料の分散相形状を観察した。圧縮成形して得られた試験片を液体窒素中で破断したのち、イオンスパッタリング装置（日立製、E-1030）を用いて減圧下において破断面表面に白金パラジウムで放電蒸着を行い試験片とした。

2-2-4-6 線膨張係数測定

0.2 mm 厚の圧縮成形シートを5 mm × 5 mm の大きさに切り出し、熱機械分析装置（TMA）（Brucker 製、TMA4000SA）を用いて、線膨張係数を測定した。測定温度は20～80℃、昇温速度は2℃/minとした。

2-3 結果・考察

2-3-1 PMMA/EVA の二成分ブレンド

2-3-1-1 EVA の熱特性

EVA の熱特性を把握するために、示差走査熱量測定を行った。Fig. 2-3(a)-(d) に VAc 含有量の異なる EVA の DSC 曲線を示す。また、本測定の結果から読み取れる EVA 試料のガラス転移温度 (T_g)、結晶化温度 (T_c)、融点 (T_m) を Tab. 2-2 に示す。Fig. 2-3 から明らかなように、 T_g 付近における熱流束の変化は、VAc 含有量が多いほど顕著である。VAc 含有量の多い EVA は、エチレン結晶が少なく非晶部分が多いため、 T_g における比熱変化が大きくなる。Tab. 2-3 に示したように、すべての EVA 試料の T_g は VAc 含有量に依らず $-26\text{ }^\circ\text{C}$ となった。ポリ酢酸ビニル (PVAc) の T_g が約 $-30\text{ }^\circ\text{C}$ であることから、Fox の式より VAc 含有量の増加に伴い EVA の T_g が高くなることが予想されたが、本結果とは異なった。この原因は、EVA の結晶量により説明される。結晶性高分子では結晶化度の増加に伴い、結晶層により高分子鎖の運動が制限される。そのため、VAc 含有量の増加に伴い結晶化度の低下することで高分子鎖の束縛から解放されるため、VAc 含有量の増加に見合った T_g の変化が見られなかったと推測する。そして、本結果は、非領域において VAc 含有量がほぼ同じことを示唆している。

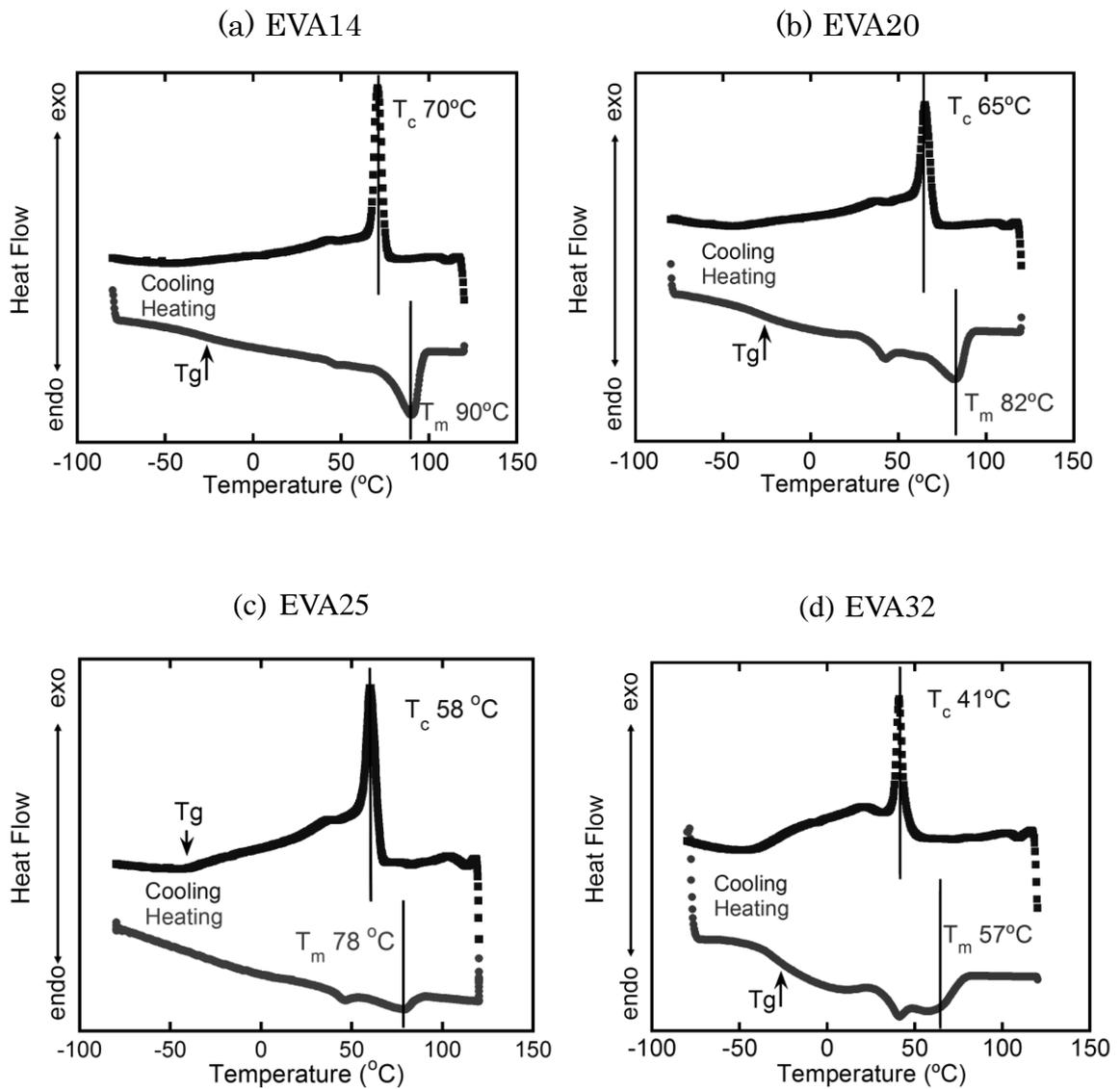


Figure 2-3 DSC curves for EVA samples: (a) EVA14, (b) EVA20, (c) EVA25, and (d) EVA32.

Table 2-3 Thermal properties of EVA samples.

Sample Code	Tg (°C)	Tc (°C)	Tm (°C)
EVA14	-26	70	90
EVA20	-26	65	82
EVA25	-26	58	78
EVA32	-26	41	57

さらに、Fig. 2-4 には Tc と Tm を VAc 含有量に対してプロットした。Slayer
らが最初に報告したように、エチレン成分が減少するため、Tc と Tm は VAc 含
有量の増加と共に低下した¹¹⁾。なお、同様に DSC の降温曲線から測定した
PMMA の Tg は 105 °C である。

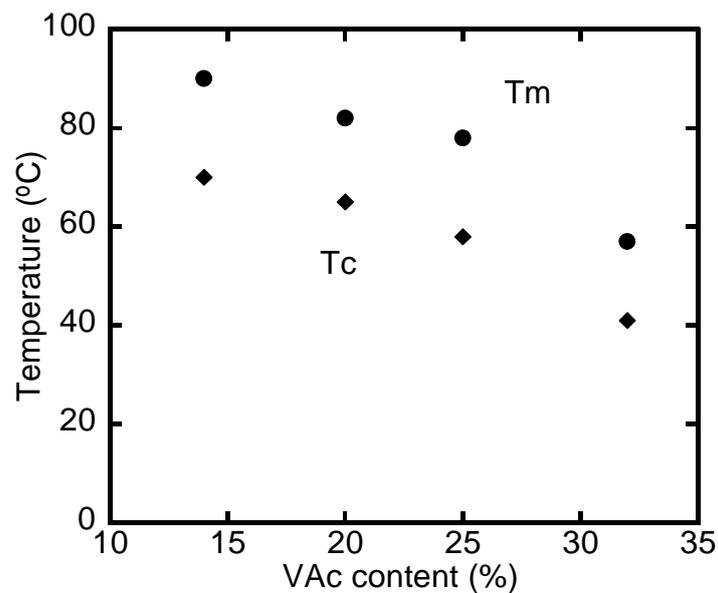


Figure 2-4 Melting point Tm and crystallization temperature Tc plotted against VAc
content in EVA; (circles) Tm and (diamonds) Tc.

2-3-1-2 PMMA、EVAの屈折率

PMMA/EVAブレンドの光学特性を確かめるために、PMMA、EVAの20℃における屈折率をアッペ屈折率計で測定した。Fig. 2-5にEVAの屈折率をVAc含有量に対してプロットした。ここでは、LDPE ($n = 1.5150$)をVAc含有量が0 wt%の試料とした。さらに、PMMA ($n = 1.4900$)の屈折率を直線で表した。Fig. 2-5が示すように、EVAの屈折率はVAc含有量の増加に伴って顕著に低下した。これは、VAc含有量の増加に伴い、結晶化度が低くなるためである。なお、VAc含有量が多い領域、つまり40 wt%では、ほぼ非晶となるため、屈折率はVAc含有量に比例して、直線的に減少することが予想される。なお、PVAcの屈折率は1.4699であり、これがVAc含有量の100 wt%の試料とみなすことができる。図よりわかるように、EVA25はPMMAとほぼ同じ屈折率を示す。よって、PMMA/EVA25ブレンドがそのモルフォロジーに関わらず、最も透明になることが予想できる。

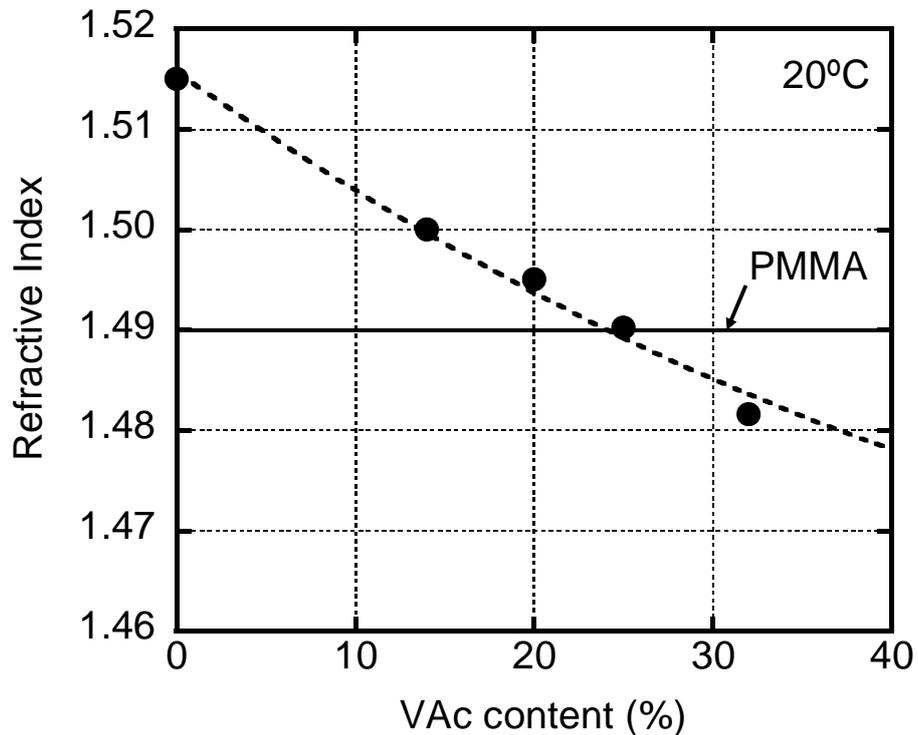
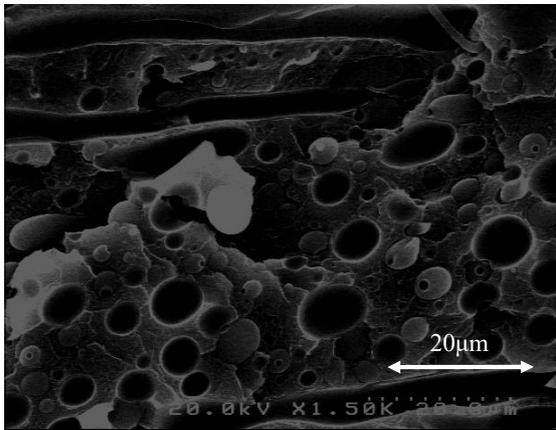


Figure 2-5 Refractive index of EVA as a function of VAc content. The bold line represents the refractive index of PMMA.

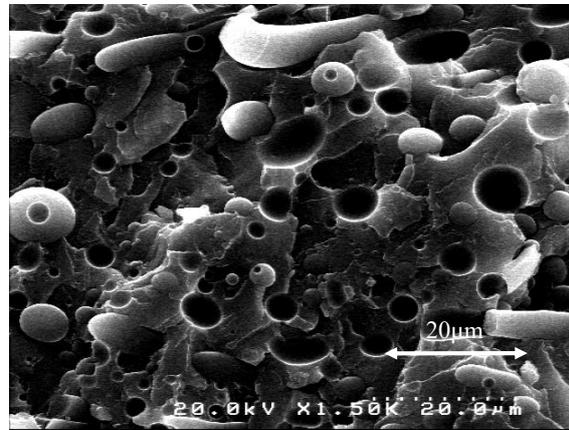
2-3-1-3 PMMA/EVA ブレンドの相構造

走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて、PMMA/EVA ブレンドの分散相形状を観察した。Fig. 2-6(a)-(d) の二成分ブレンドにおける冷凍破断面の SEM 像が示すように、VAc 含有量にかかわらず、PMMA の連続相に EVA の球状相が分散した海-島型の相分離構造が観察された。また、いずれの試料も分散相である EVA の粒子径は $1\ \mu\text{m}$ から $10\ \mu\text{m}$ の範囲内であり、偏り無く一様に分散している。

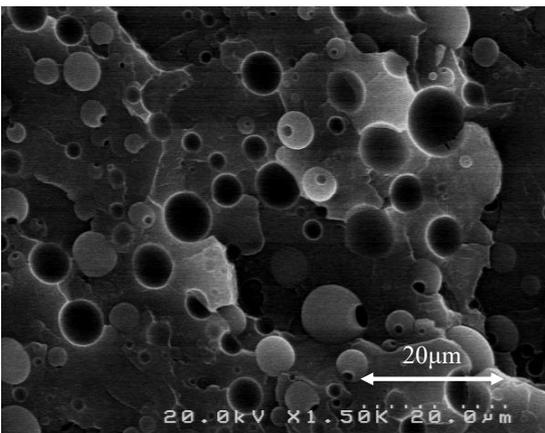
(a) PMMA/EVA14



(b) PMMA/EVA20



(c) PMMA/EVA25



(d) PMMA/EVA32

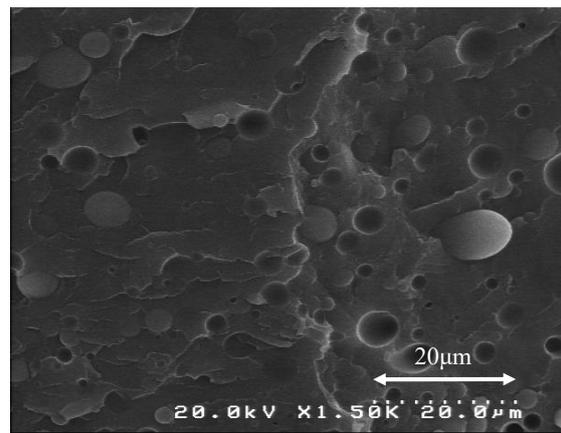


Figure 2-6 Scanning electron micrographs of PMMA/EVA (80/20) blends; (a) PMMA/EVA14, (b) PMMA/EVA20, (c) PMMA/EVA25 and (d) PMMA/EVA32.

2-3-1-4 PMMA、EVA の単体およびブレンドの力学特性

Fig. 2-7 に圧縮成形により得られた PMMA の動力学的性質の温度依存性を示す。ここで、 E' は弾性の指標となる貯蔵弾性率、 E'' は粘性の指標となる損失弾性率を示す。Fig. 2-7 に示すように、PMMA の貯蔵弾性率 E' はガラス転移温度 (T_g) である 105°C を超えると急激に低下し、その挙動から典型的な非晶性高分子であることがわかる。また、損失弾性率 E'' には 2 つのピークが確認できる。 30°C 前後の緩やかなピークは β 緩和と呼ばれ、分子鎖の局所運動に起因しており²³⁾、 110°C 前後の鋭いピークは前述のガラス転移に起因する。

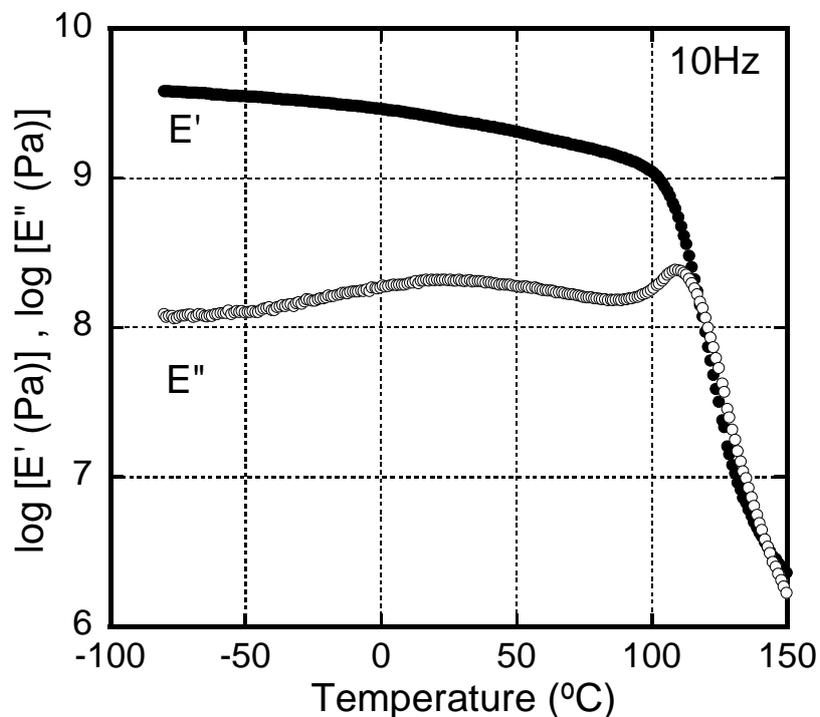
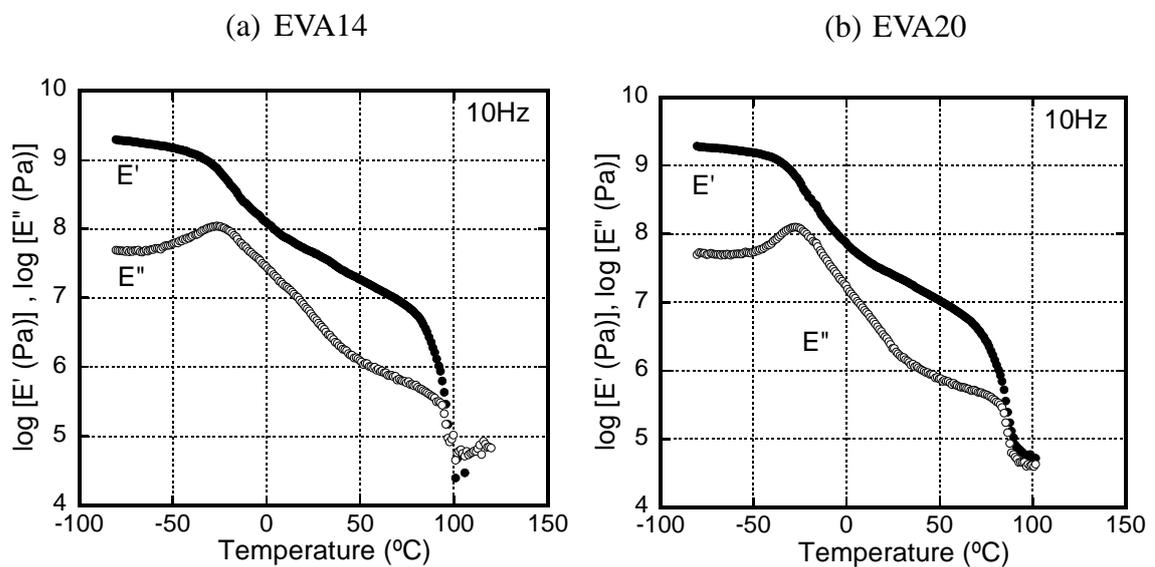


Figure 2-7 Temperature dependence of oscillatory tensile moduli such as storage modulus E' (●) and loss modulus E'' (○) at 10 Hz for PMMA.

Fig. 2-8(a)-(d) に圧縮成形により得られた EVA の動力的性質の温度依存性を示す。図に示すように、EVA は典型的な結晶性高分子の粘弾性挙動を示す。すべての EVA は、 T_g である $-26\text{ }^\circ\text{C}$ を超えると共通して E' が低下し、それぞれの融点付近を超えるとエチレン結晶の融解により大きく低下している。 T_g を超えてから融点までの温度範囲では、革状からゴム状領域に特徴的な弾性率を示す。また、VAc 含有量が増加するに伴い、エチレン連鎖が短くなるため結晶性は低下する。その結果、融点 (T_m) が低下すると共に、室温における E' が低下する。さらに、VAc 含有量の増加に伴い T_g に起因する E'' が大きくかつ狭くなる。面積が広がるのは非晶領域の増加に対応しており、半値幅が狭くなる現象は結晶に拘束された非晶の分子鎖の数が減るためである²⁴⁾。



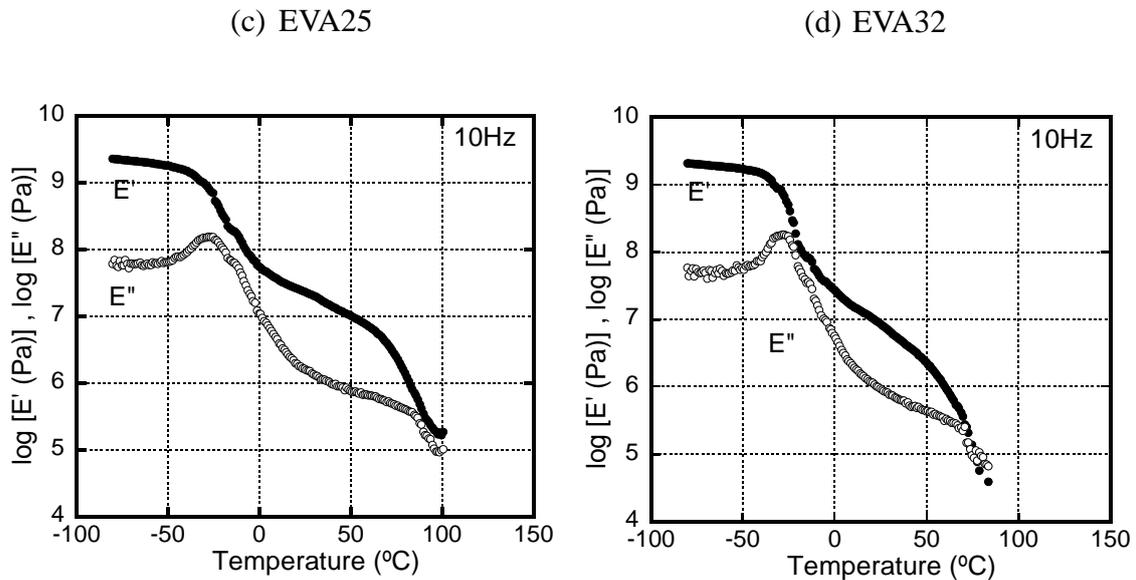
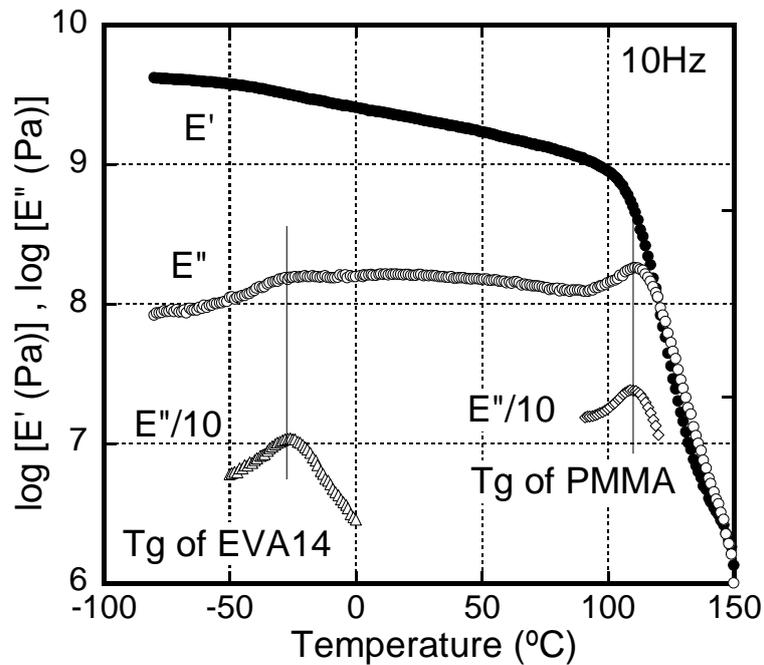


Figure 2-8 Temperature dependence of oscillatory tensile moduli such as storage modulus E' (●) and loss modulus E'' (○) at 10 Hz for EVA samples; (a) EVA14, (b) EVA20, (c) EVA25 and (d) EVA32.

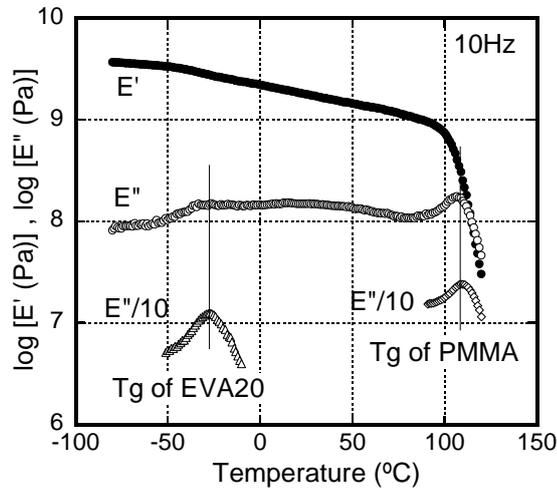
Fig. 2-9(a)-(d) に PMMA/EVA ブレンドの動的粘弾性の温度依存性を示す。なお、比較のために、構成成分の単体となる PMMA と EVA のガラス転移温度付近における損失弾性率 E'' も併せて示す。Fig. 2-9(a) の PMMA/EVA14 ブレンドを例に説明する。貯蔵弾性率 E' は、 -40°C 付近でわずかに低下するが、これは EVA 相のガラスーゴム転移に基づく。さらに E' は、 100°C 付近で PMMA 相のガラス転移温度のために急激に低下する。また、損失弾性率 E'' の測定曲線からは 2 つのピークが確認できるが、これはブレンド試料が相分離していることを示唆している。さらに、ブレンド試料の E'' のピーク温度位置が、それぞれ構成する単体成分の E'' のピーク温度位置と同一であることがわかる。なお、VAc 含有量が異なる EVA のブレンド試料においても、同様の傾向が確認される。

以上から、EVAを構成するモノマーのひとつである成分であるVAcの単独重合体であるPVAcがPMMAと相溶であるにも関わらず²⁵⁾、本研究で使用したEVAの分子鎖はPMMA中に溶解しないことが判明した。これは、EVAがランダム共重合体であるため、コア相にPE、シェル相にPVAcとする構造が形成されにくいことも要因のひとつであると考察する。

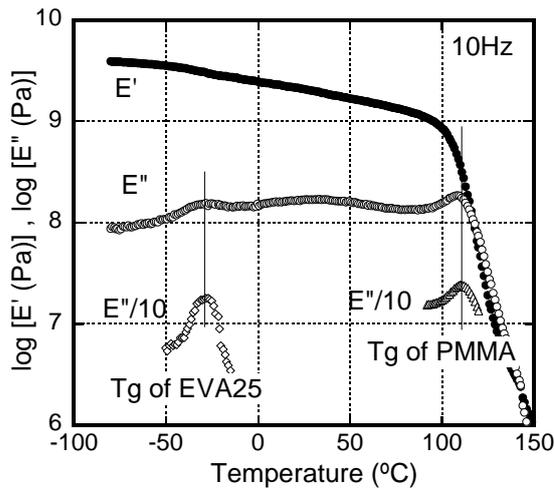
(a) PMMA/EVA14



(b) PMMA/EVA20



(c) PMMA/EVA25



(d) PMMA/EVA32

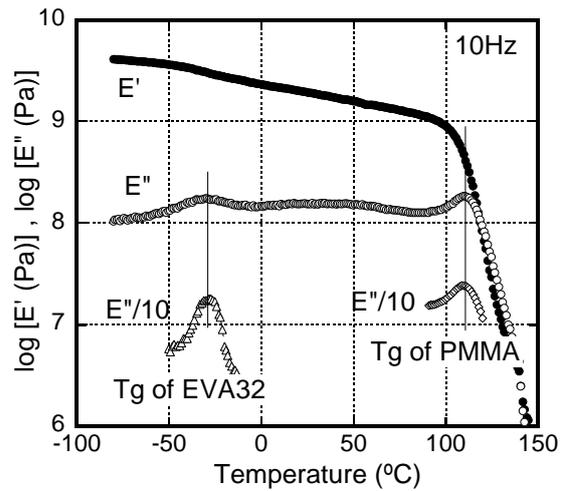


Figure 2-9 Temperature dependence of storage modulus E' (●) and loss modulus E'' (○) at 10 Hz for PMMA/EVA samples; (a) PMMA/EVA14, (b) PMMA/EVA20, (c) PMMA/EVA25 and (d) PMMA/EVA32. In the figure, E'' curves around Tg of EVA (Δ) and PMMA (◇) are also shown with vertical shift.

2-3-1-5 PMMA/EVA ブレンドの光学特性

Fig. 2-10 に PMMA/EVA ブレンドの透光度の温度依存性を示す。測定温度範囲は 20~90 °C である。20 °C、つまり室温付近では、PMMA/EVA25 が最も透明であった。これは EVA25 の屈折率が、20 °C において 1.4902 であり、PMMA ($n = 1.4900$) の屈折率に最も近いことから、理にかなった結果である。しかしながら、PMMA/EVA25 では、温度の上昇と共に透光度が低下する現象が観察される。一方で、PMMA/EVA14 は、20 °C で不透明にも関わらず、高温領域において透光度が向上することがわかる。この現象は、Lorentz-Lorenz 式から導出される PMMA と EVA の熱膨張係数の違い、すなわち、両成分の屈折率の温度依存性の違いに起因している。Lorentz-Lorenz 式 (Eq. 2-1) が示すように、屈折率の温度依存性 $\frac{\partial n}{\partial T}$ は、熱膨張と分子屈折の 2 つの因子で決定するが、分子屈折は温度によりほとんど影響を受けない²⁶⁾。また、ゴム成分の熱膨張は、一般的に非晶性高分子よりも大きい。実際に、屈折率の温度係数は、測定波長 $\lambda = 514 \text{ nm}$ と測定温度 $T = 20 \text{ °C}$ において、それぞれ PMMA で $-1.2 \times 10^{-4} \text{ °C}^{-1}$ 、EVA で $-5.0 \times 10^{-4} \text{ °C}^{-1}$ である²⁷⁾。つまり EVA の屈折率は、温度の上昇と共に、PMMA よりも急激に低下する。

高温環境下、ここでは 70 °C における屈折率について、ホットステージを備えたアッペ屈折率計で測定した。EVA14 の屈折率は 70 °C で 1.4857 であり、同温度での PMMA の屈折率 ($n = 1.4853$) とほぼ近い値を示した。また、ブレンド試料が不透明となった 20 °C における屈折率は、EVA が 1.5001 であり、PMMA の屈折率 ($n = 1.4900$) よりもかなり高い値であった。結果として、PMMA/EVA14 の透光度は、温度の増加と上昇する。

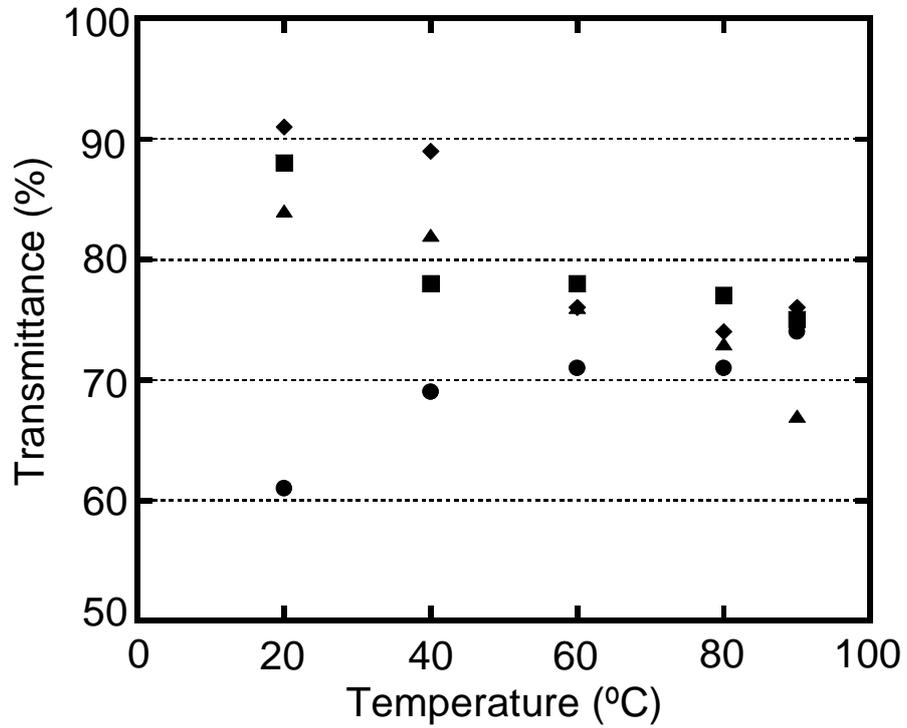


Figure 2-10 Temperature dependence of light transmittance for binary blends containing 20 wt% of EVA; (circles) PMMA/EVA14, (squares) PMMA/EVA20, (diamonds) PMMA/EVA25 and (triangles) PMMA/EVA32.

2-3-2 PMMA/EVA/可塑剤の三成分ブレンド

2-3-2-1 PMMA/EVA/TCP ブレンドの光学特性

PMMA/EVA の二成分ブレンドでは、PMMA/EVA25 のように室温付近(20 °C)で透明であったにも関わらず、温度の上昇に伴い透明性が低下するタイプや、一方で、PMMA/EVA14 のように 20 °C で不透明であったにも関わらず温度の上昇に伴い透明性が向上するタイプが見られた。つまり、単純な非晶性高分子とゴムのポリマーブレンドでは、特定の温度での透明性のみならず、その温度依存性を制御することは困難であることがわかった。

屈折率の温度依存性は、Lorentz-Lorenz 式より熱膨張に大きく依存するため、温度依存性を制御するには PMMA と EVA 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はずである。そこで、可塑剤を添加することで、ブレンド試料の光学特性の制御を試みた。

可塑剤とは、その名称が示すように、高分子材料を可塑化させる低分子(分子量が 500 以下)の添加剤である^{28,29)}。一般的には、T_g の高い高分子材料に添加し、樹脂の軟化、T_g の低下、粘度の低下をその目的として用いられる。つまり、可塑剤を添加することで、高分子材料の成形加工性や生産性を向上させ、製品の使用範囲を広げることを可能にする補助剤の役割を果たしている。また、可塑剤は移行現象が重要なトピックスとして挙げられる。例えば、合成皮革として使用される軟質塩化ビニル (PVC) 製の部品が、隣り合う塗装部品の塗膜を侵す事例が報告されている。これは PVC に添加されている可塑剤が表面に析出し、隣接する部品へ移行していること示している。

Fig. 2-11 に PMMA/EVA14 に可塑剤 (TCP) を添加したブレンド試料の透光度の温度依存性を測定した結果を示す。PMMA/EVA14 は、TCP を添加することで、PMMA/EVA ブレンドの中で最も低かった 20 °C における透光度が改善し

た。TCP の屈折率は 1.5570 であり、PMMA や EVA14 の屈折率よりも高いことから、この結果は、PMMA と EVA の二相の屈折率差が減少したために生じたと説明できる。

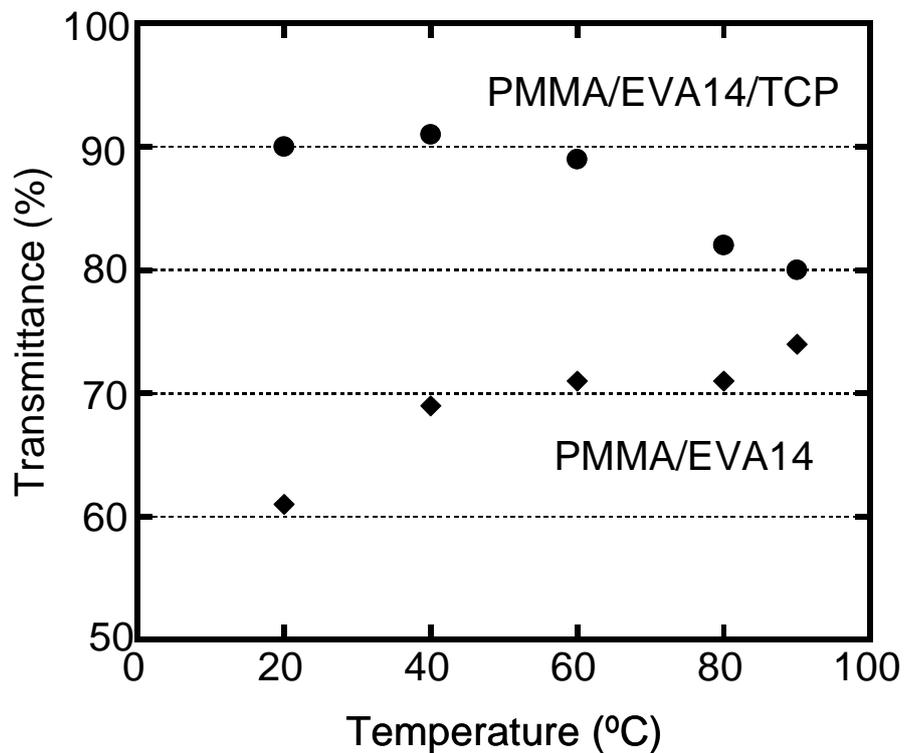


Figure 2-11 Temperature dependence of light transmittance for (circles)

PMMA/EVA14/TCP and (diamonds) PMMA/EVA14.

特に注目すべきは、EVA14 と PMMA では Fig. 2-5 に示したように、20 °C において大きな屈折率差を示したにも関わらず、可塑剤を添加した三成分ブレンドが、幅広い温度範囲で高い透光度を示している点である。TCP の添加により

(PMMA/EVA14/TCP)、20 °C でほぼ 90 %の透光度を示す。これは同じ温度における PMMA/EVA25 とほぼ同等の数値であった。さらに、90 °C の高温領域でも、80 %以上の透光度を示している。結果的に、PMMA/EVA14/TCP の透光度は、20 °C から 90 °C の幅広い温度領域で 80 %を超えている。

ブレンド試料の透明性およびその温度依存性に対する可塑剤の効果を確認するために、それぞれ構成する高分子成分に可塑剤を加えた試料の室温あるいは高温における屈折率を測定した。Fig. 2-12 は、TCP 添加量を 0 wt%から 15 wt%とした PMMA/TCP と EVA14/TCP の 20 °C および 70 °C における屈折率を示している。なお、測定中にいわゆる「ブリードアウト」と工業的に呼ばれる可塑剤のサンプル表面への析出は、可塑剤添加量や測定温度に限らず、本研究の測定範囲では発生していない。

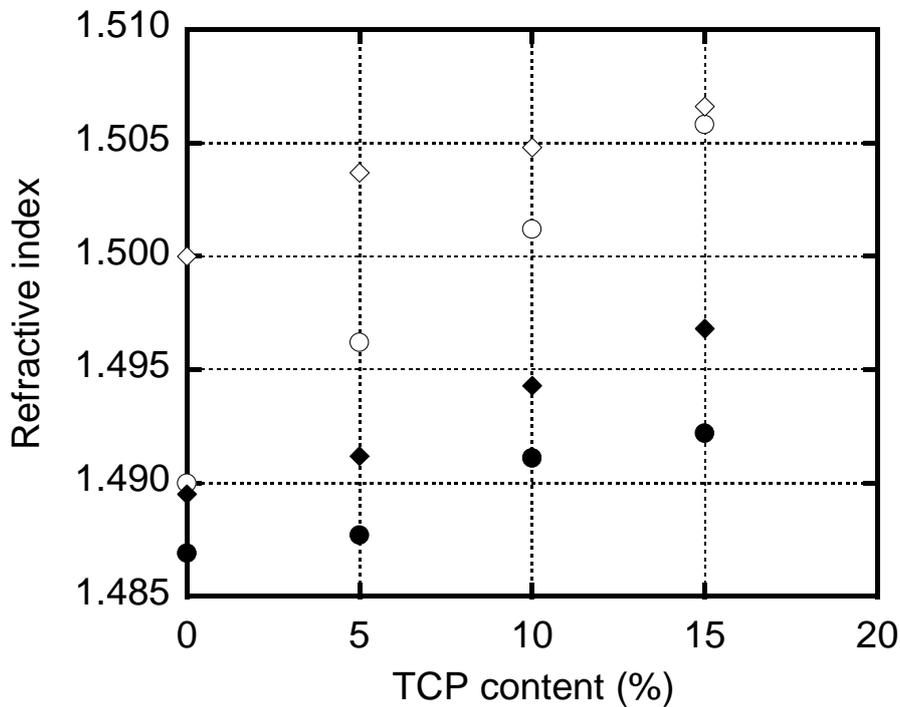


Figure 2-12 Refractive index plotted against the TCP content; (circles) PMMA/TCP and (diamonds) EVA14/TCP at (open symbols) 20 °C and (closed symbols) 70 °C.

図より明らかなように、TCPはPMMAやEVAよりも屈折率が高いため、TCP添加量の増加に伴い、PMMA/TCPとEVA14/TCPの屈折率は単調に増加している。しかしながら、屈折率増加の傾きは、それぞれの構成成分や温度に強く依存していることがわかる。PMMA/TCPとEVA14/TCPの20 °Cにおける屈折率差は、可塑剤添加量の増加に伴い、減少している。実際に、それぞれの二成分ブレンドの直線の傾きは、PMMA/TCPで 10.5×10^{-2} 、EVA14/TCPで 4.2×10^{-2} であり、PMMA/TCPの方が大きい。次に、PMMA/TCPとEVA14/TCPの70 °Cにおける屈折率差は、可塑剤添加量に依らず一定であり、直線の傾きは

PMMA/TCP で 3.9×10^{-2} 、EVA14/TCP で 4.9×10^{-2} である。この現象は、幅広い温度範囲で PMMA/TCP と EVA14/TCP の二相間の屈折率が小さいことを示唆する。

上述の現象に対する正確な理由は不明であるが、分子鎖の充填状態を考察することが、屈折率の温度依存性、つまり、熱膨張の振る舞いを説明するために、解釈可能なメカニズムになり得る。まず、PMMA の場合には、熔融状態から急速に冷却されるため、ガラス状態において分子鎖が緩やかに充填しており、言い換えれば、比容積が低い状態にある。そのため、多量の自由体積により、熱膨張が増加する傾向にある。TCP 添加量が増加するに伴い、冷却過程における圧縮成形機の設定温度 (20 °C) と T_g との温度差が、 T_g の低下に伴い小さくなり、徐冷される状態になる。結果的に、PMMA の比容積つまり自由体積が TCP 添加量の増加に伴って、減少する傾向にあると考える。しかしながら、本結果は後述する線膨張係数の測定結果が示しているように、冷却温度と T_g の温度差による冷却過程の状態はむしろ重要ではなく、可塑剤添加が分子鎖の充填状態を緩やかな状態にする効果が大きいと考えられる。現在まで、熱膨張に対する可塑剤添加の効果は、2つの研究グループによって報告され、本現象の解釈に役立っている。Mohanty らは、可塑剤はセルロースアセテートの熱膨張を高める効果があることを見出した³⁰⁾。Borek らは、ポリ塩化ビニル(PVC)の自由体積が可塑剤の添加量と共に増加することを明らかにした³¹⁾。

一方で、EVA の比容積は、図の 20 °C と 70 °C の直線の傾きからわかるように、可塑剤添加の効果を観測れない。TCP の分子が必ず存在する EVA の非晶領域において³²⁾、その T_g が TCP 無添加でも 20 °C より低いからである。つまり、 T_g より高い温度領域では、その比容積が可塑剤添加によって影響を受けることは無いと考えられる。

炭素と炭素が共有結合している高分子の熱膨張は、一定の応力に対し、赤外とラマン分光における振動周波数のシフトにより検出されるポテンシャルエネルギーの非調和性が発生原理として解釈されている^{33,34)}。熱膨張、言い換えれば、温度の上昇に伴う分子間距離の増加が、ポテンシャルエネルギーの非対称性により発生する。物質は、低い弾性率領域において強い非調和性を示すときに、その熱膨張は顕著に大きくなる³³⁻³⁹⁾。つまり、TCP 添加により弾性率が小さくなるため、熱膨張の更なる増加が予想される。

2-3-2-2 PMMA、PMMA/TCP ブレンドの熱機械特性

熱膨張の振る舞いを調査するために、PMMA と PMMA/TCP (90/10) の線膨張係数を 20 °C から 80 °C の温度範囲で測定した結果を、Fig. 2-13 に示す。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。

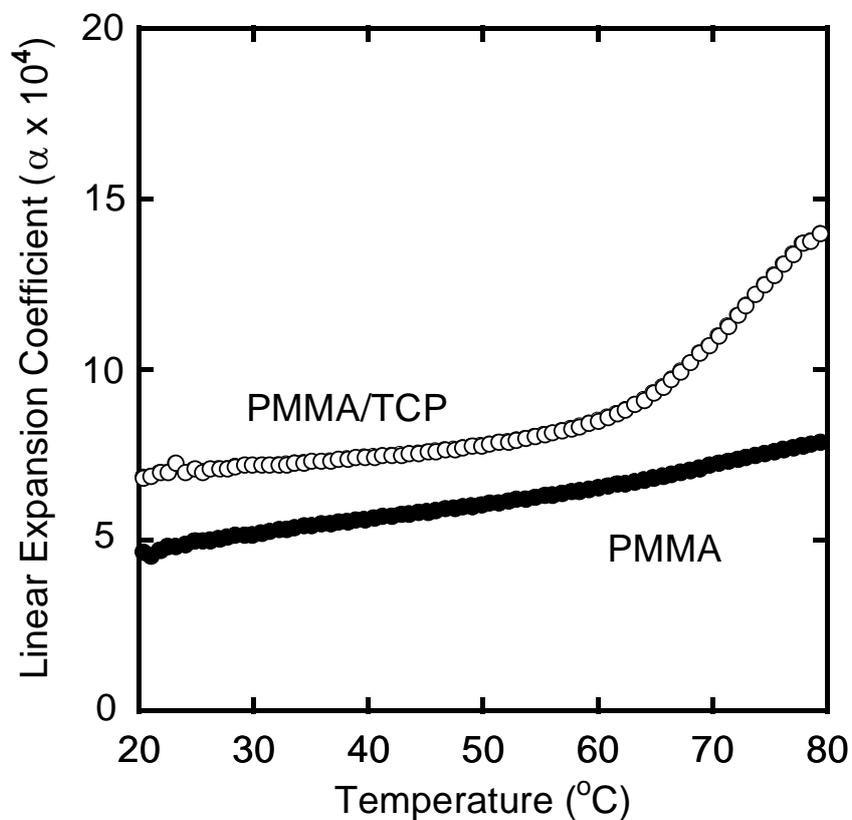


Figure 2-13 Linear expansion coefficients of (closed circles) PMMA and (open circles) PMMA/TCP (90/10).

さらに、Lorentz-Lorenz 式 (Eq. 2-1) より、Fig. 2-13 の線膨張係数のデータを用いて算出した PMMA と PMMA/TCP (90/10) の屈折率を Fig. 2-14 に示す。屈折率の計算値、つまりは予測値によると、70 °C における PMMA/TCP (90/10) の屈折率は 1.494 であり、これは Fig. 2-12 で示した実測値 (1.492) とほぼ一致する。

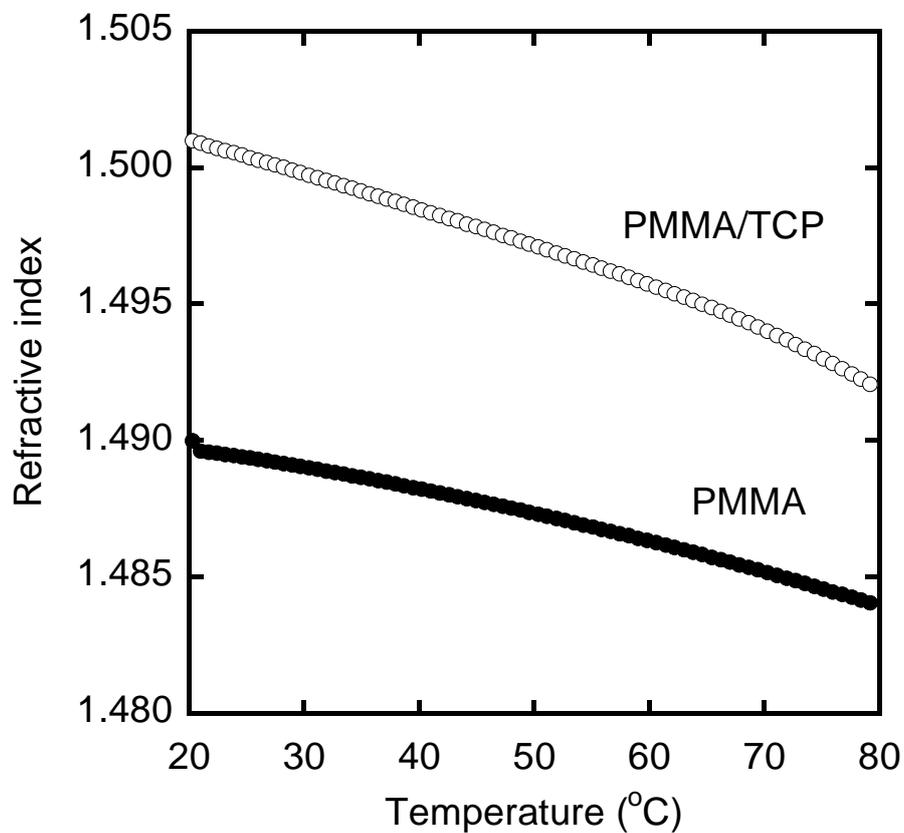


Figure 2-14 Predicted linear expansion coefficients using the Lorentz and Lorentz equation for (closed circles) PMMA and (open circles) PMMA/TCP (90/10).

2-3-2-3 PMMA/TCP、EVA/TCP ブレンドの力学特性

PMMA/TCP と EVA14/TCP について、ガラスーゴム転移に由来する DMA 曲線のピーク位置から、TCP 添加量によるそれぞれのポリマー成分の T_g を Fig. 2-15 に示す。本研究の測定範囲において、PMMA と EVA14 の T_g はいずれも TCP 添加量の増加に伴い、単調に低下した。さらに、図に示すように、 T_g が減少する直線の傾きは、PMMA が EVA よりもわずかに大きい。

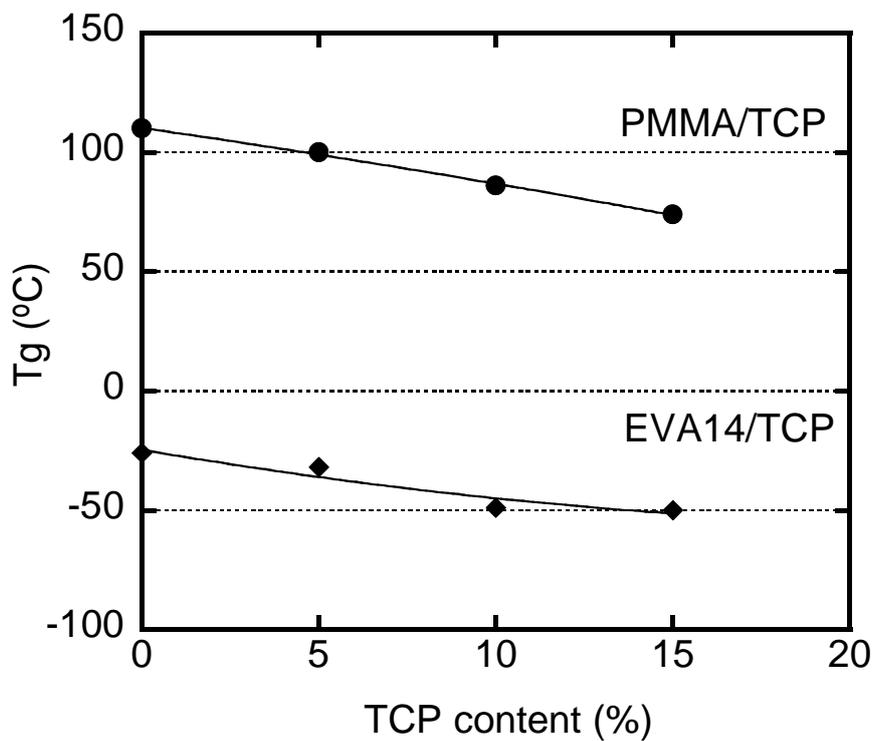


Figure 2-15 Relation between T_g and TCP content; (circles) PMMA/TCP and (diamonds) EVA14/TCP.

Fig. 2-16 に PMMA/EVA14/TCP ブレンドの動的弾性率の温度依存性を示す。貯蔵弾性率 E' は低温領域において徐々に低下し、75 °C 付近で急激に低下する。TCP 無添加の PMMA/EVA14 ブレンドと比較すると、 E' はより低い温度から低下する。また、損失弾性率 E'' には PMMA と EVA14 の T_g に由来する二つの極大が確認されるが、いずれも PMMA/EVA14 ブレンドよりもピーク位置が低温側にシフトしている。-32 °C に確認される EVA14 相の T_g は、Fig. 2-15 に示す EVA14 に TCP を 5 wt% 添加したブレンド試料の T_g とほとんど同一となる。この結果は、三成分ブレンドの EVA 相が EVA の T_g 以下の温度領域で約 5 wt% の TCP を含んでいることを示唆している。また、EVA 相における TCP の含有量から、PMMA 相の TCP 含有量は計算で 11.2 wt% 算出される。これらの TCP 含有量から各相の屈折率を計算すると、PMMA 相の屈折率が $n_{PMMA/TCP} = 1.502$ 、EVA 相の屈折率が $n_{EVA14/TCP} = 1.503$ となる。結果的に、PMMA/EVA14/TCP ブレンドは、各相の屈折率差が小さくなるため、EVA の T_g 以下で高い透光度を達成する。一方で、より高温側の 84 °C で確認される E'' のピークは、PMMA 相の T_g に由来するものであり、TCP を 10.8 wt% 添加した PMMA/TCP の T_g とほとんど同一となる。Min らが PMMA/PVC/可塑剤ブレンドで示唆したように⁴⁰⁾、TCP が PMMA 相から他のポリマー相へ移行した可能性があるが、本結果は PMMA 相の TCP 含有量がほとんど変化していないことを示している。結果として、両相の屈折率差は PMMA の T_g 付近においても小さく、良好な透明性を保持することを示唆している。

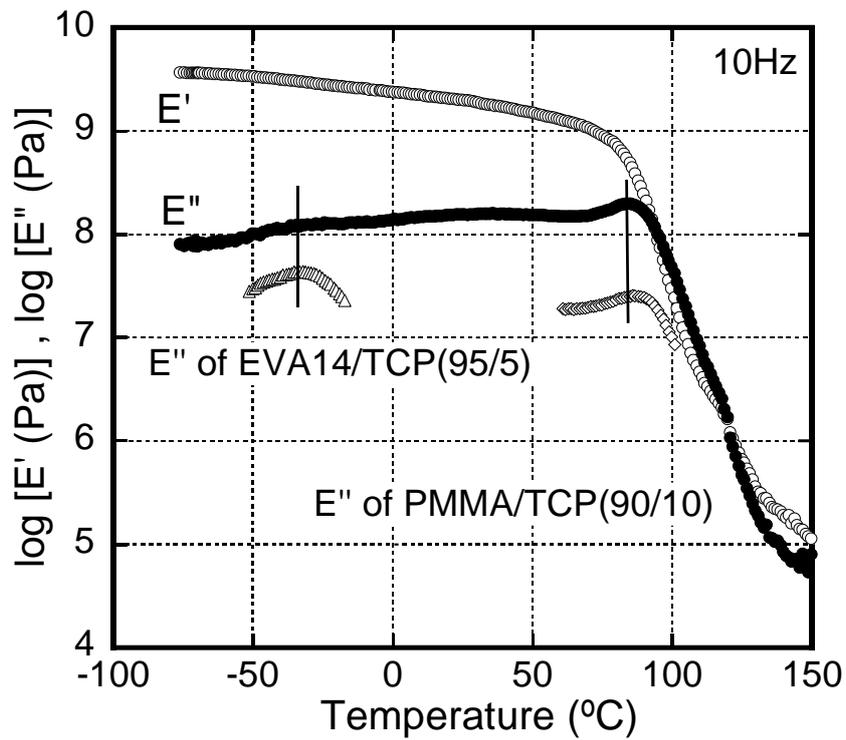


Figure 2-16 Temperature dependence of (open circles) tensile storage modulus E' and (closed circles) loss modulus E'' at 10 Hz for PMMA/EVA14/TCP. In the figure, E'' curves around T_g of (triangles) EVA14/TCP (95/5) and (diamonds) PMMA/TCP (90/10) are also shown with a vertical shift.

2-3-2-4 PMMA/EVA/TCP ブレンドの相構造

ブレンド試料の透明性には屈折率および分散相粒子径が大きな影響を及ぼす。可塑剤添加により EVA の分散相粒子径に変化が無いかを確認するため、SEM により PMMA/EVA14/TCP の分散相形状を観察した。Fig. 2-17 に示すように、TCP を添加しても、PMMA の連続相に球状の EVA が分散している。さらに、EVA の分散粒子径は、TCP 添加に関わらず、Fig. 2-6(a)の PMMA/EVA14 とほぼ同一であった。

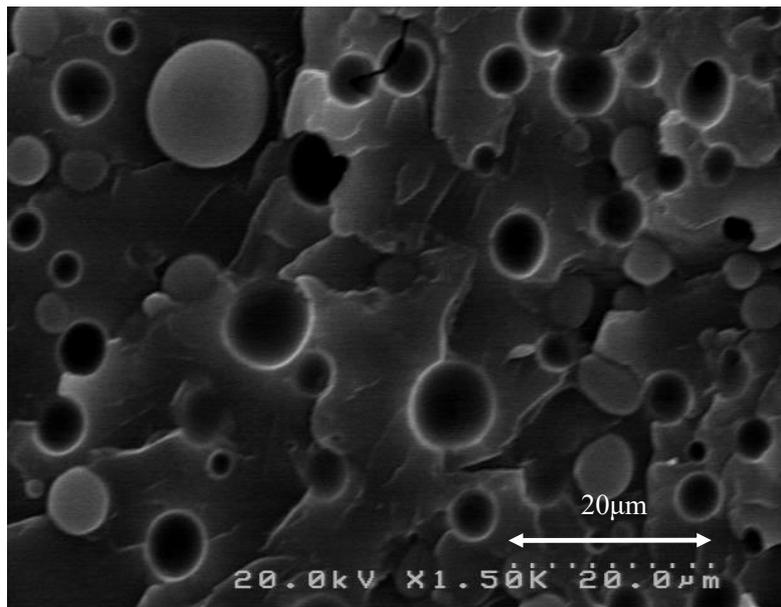


Figure 2-17 Scanning electron micrograph of PMMA/EVA14/TCP.

2-4 結論

PMMA と EVA で構成される非相溶なポリマーブレンドの透明性とその温度依存性を調査した。その結果、PMMA と EVA の両相の屈折率差が二成分ブレンドの透明性に最も重要な役割を果たしていることが判明した。しかしながら、二成分ブレンドの透明性は、温度に大きく依存する。これは、EVA の屈折率の温度依存性が PMMA よりも顕著であることが原因である。

PMMA/EVA ブレンドに可塑剤として知られる TCP 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された。この現象は、以下の2つの理由により説明できる。

- (1) TCP が PMMA や EVA よりも高い屈折率であるため、PMMA 相と EVA 相の屈折率差が TCP の添加で減少する。
- (2) TCP の添加は PMMA の熱膨張係数を増加させる。

本研究では、相分離構造を有する透明なゴム強化のポリマーブレンドについて、新たな材料設計の指針を示した。本研究で得られた知見により、例えば、透明性を維持するためにこれまで選択できなかったゴム成分について、耐衝撃性向上により効果的なゴム成分や分散粒子径を利用し、可塑剤で透明性を確保する応用が考えられる。しかしながら、熱劣化温度、剛性、降伏応力など熱的あるいは機械的な特性について、可塑剤はマイナスな影響を及ぼすことが多いが、応用に先駆けるような詳細な検討ができていない。さらに、工業的な応用を目指し少量の添加量で十分な屈折率制御を達成するためには、高い屈折率と良好な溶解度パラメーターを有した新しい可塑剤が求められる。

Refernce

- (1) DS Ayre, CB Bucknall. *Polymer* 1998, 39, 4785.
- (2) JM Gloaguen, P Steer, P Gaillard, C Wrotecki, JM Lefebvre. *Polym Eng Sci* 1993, 33, 748.
- (3) AP Smith, H Ade, CM Balik, CC Koch, SD Smith, RG Spontak. *Macromolecules* 2000, 33, 2595.
- (4) P Poomalai, TO Varghese, J Siddramaiah. *J Appl Polym Sci* 2008, 109, 3511.
- (5) 井出文雄. *プラスチックスエージ* 1979, 77, 232.
- (6) LT Huges, GE Britt. *J Appl Polym Sci* 1961, 5, 337.
- (7) TR Roxton. *J Appl Polym Sci* 1963, 7, 1499.
- (8) JY Song, JW Kim, KD Suh. *J Appl Polym Sci* 1999, 71, 1607.
- (9) JY Park, JY Kim, KD Suh. *J Appl Polym Sci* 1998, 69, 2291.
- (10) J Feng, MA Winnik, RR Shivers, B Clubb. *Macromolecules* 1995, 28, 7671.
- (11) IO Salyer, AS Kenyon. *J Polym Sci Part A* 1971, 9, 3083.
- (12) A Arsac, C Carrot, J Guillet. *J Appl Polym Sci* 1999, 74, 2625.
- (13) P Laurienzo, M Malinconico, E Matruscelli, G Ragosta, MG Volpe. *J Appl Polym Sci* 1992, 44, 1883.
- (14) SK Cheng, CY Chen. *J Appl Polym Sci* 2003, 90, 1001.
- (15) SK Cheng, CY Chen. *Eur Polym J* 2004, 40, 1239.
- (16) P Poomalai, B Ramaraj, Siddramaiah. *J Appl Polym Sci* 2007, 104, 3145.
- (17) P Poomalai, B Ramaraj, Siddramaiah. *J Appl Polym Sci* 2007, 106, 684.

- (18) U Bernini, G Carbonara, M Malinconico, P Mormile, P Russo, MG Volpe. *Appl Opt* 1992, 31, 5794.
- (19) U Bernini, M Malinconico, E Matruscelli, P Mormile, A Novellino, P Russo, MG Volpe. *J Mater Process Technol* 1995, 55, 224.
- (20) ME Errico, R Greco, P Laurienzo, M Malinconico, D Viscardo. *J Appl Polym Sci* 2006, 99, 2926.
- (21) P Zoller, DJ Walsh. *Technomic Lancaster PA* 1995, 147, 91.
- (22) JH Choi, C Eichele, YC Lin, FG Shi, R Carlson, S Sciamanna. *Scripta Materialia* 2008, 58, 413.
- (23) 高分子学会. *高分子科学の基礎 第二版* 1994, 東京化学同人.
- (24) 日本レオロジー学会. *講座レオロジー* 1992, 高分子刊行会.
- (25) M Song, F Long. *Eur Polym J* 1991, 27, 983.
- (26) U Bernini, LD Stefano, M Feo, P Mormile, P Russo. *Appl Phys B* 1996, 63, 155.
- (27) U Bernini, M Malinconico, E Matruscelli, P Mormile, P Russo, MG Volpe. *J Mater Sci* 1993, 28, 6399.
- (28) 日本化学会, 高分子学会. *高分子添加剤の新展開 —ポリオレフィンの機能化を中心に—* 1998, 日刊工業新聞社.
- (29) 春名徹. *高分子添加剤ハンドブック* 2010, シーエムシー出版.
- (30) AK Mohanty, A Wibowo, M Misra, LT Drzal. *Polym Eng Sci* 2003, 43, 1151.
- (31) J Borek, W Osoba. *J Polym Sci Polym Phys* 1998, 36, 1839.
- (32) JW Qian, QF An, GH Zhou. *Eur Polym J* 2003, 39, 375.
- (33) K Nitta, M Yamaguchi. *J Mater Sci* 1998, 33, 1015.
- (34) M Yamaguchi, K Nitta, A Tanaka, M Kitamura. *J Polym Sci Polym Phys* 1999, 37, 1513.

- (35)O Yamamoto. Polym J 1971, 2, 501.
- (36)T Kijima, K Koga, K Imada, M Takayanagi. Polym J 1975, 7, 14.
- (37)RM Barron, THK Barron, PM Mummery, M Sharkey. Can J Chem 1988, 66, 718.
- (38)J Jarzynski, E Balizer, J Fedderyl, G Lee. Acoustic Properties, in Properties and Behavior of Polymers, Vol.1, Seidel A. Ed., Wiley, New York, 2011.
- (39)G Hartwig. Cryogenic Properties, in Properties and Behavior of Polymers, Vol.1, Seidel A. Ed., Wiley, New York, 2011.
- (40)KE Min, JC Lim, WY Seo, HK Kwon. J Appl Polym Sci 1994, 51, 1521.

第3章 射出成形におけるポリメチルメタクリレート/エチレン-酢酸ビニル共重合体の光学特性

3-1 緒言

自動車内装の樹脂部品には法規制やユーザーのニーズに対応するため、力学的な強度・剛性を満足するだけでなく、揮発性有機化合物（VOC）の発生量低減やデザイン性（意匠性）が求められている。その要求を満足するには、部品設計でカバーできる範囲に限られるため、高機能化や高性能化を高分子材料に頼るところが大きい。特に、VOC 低減に関しては、予め着色剤や光輝剤等を高分子材料に混練し射出成形時に製品に着色する、いわゆる「材料着色樹脂成形技術」により、塗装工程を廃止する工法が知られている。上記を満たす好適な高分子材料には、透明性、光学特性、耐候（光）性、耐傷付き性に優れたポリメチルメタクリレート（PMMA）があるが、耐衝撃性に劣る点が自動車内装の用途拡大には課題となる。

ポリマーの耐衝撃性を向上させるためには、ゴム微粒子を添加するゴム強化技術が行われている。分散したゴム粒子により、ポリマーマトリックス中の応力場が不均一となり、粒子周辺で局所的な変形を生じる。これにより、グレイズ変形またはせん断降伏変形が分散粒子の周りに多数発生することで、衝撃時のエネルギーが吸収される。しかしながら、ゴム粒子を添加することで、強度・剛性といった力学特性ばかりではなく、光学特性も変化する。第2章では、ゴム成分をエチレン・酢酸ビニル共重合体（EVA）としたゴム強化 PMMA に可塑剤を添加することで、ブレンド試料の透明性とその温度依存性を制御す

ることができた。ただし、可塑剤が PMMA/EVA ブレンドの光学特性を制御するメカニズムには不明な部分が多い。

ポリマーブレンドが光学材料に実際に用いられている例は少ない。これはポリマーブレンドの多くが相分離し、光学ポリマーに要求される透明性を維持することができないためである²⁾。一方、相溶性ポリマーブレンドは光学用途へも使われている。例えば、複屈折を制御する技術は有名である³⁾。また、近年では、高分子材料の高屈折率化を目的に無機酸化物などのナノフィラーを混合して、透明な高分子材料を創製する研究が盛んに行われている⁴⁻⁶⁾。非相溶なポリマーブレンドを透明化するには、①両成分ポリマーの屈折率を一致させる、②分散相の粒子サイズを小さくする、という2つの因子が重要となる⁷⁾。第2章において、両成分間の屈折率差がブレンド試料の透明性に最も重要であると述べたが、ゴム成分の分散粒子径に関しては、光学特性に対する影響を把握できていない。

射出成形では、分散粒子にせん断応力が加わるため、分散粒子径のサイズが圧縮成形とは異なる考えられる^{8,9)}。粒子分散系では分散粒子の特性、形状、分散状態が成形加工性や力学特性に影響を与えるため、特に重要である¹⁰⁾。サラミ型構造を有する高衝撃ポリスチレン (HIPS) では、分散する粒子の径が2~3 μm の直径で最も耐衝撃性向上に効果的であるといわれている^{11,12)}。EVA をゴム成分として用いることでポリマーブレンドの耐衝撃性を改善した研究例は数多い¹³⁻¹⁸⁾。Gupta らは、ポリプロピレン (PP) と EVA のブレンドについて、EVA の VAc 含有量と衝撃特性の関係を明らかにした¹⁸⁾。VAc 含有量が多いほどアイゾット衝撃値が高くなる一方で、EVA の分散粒子径が大きくなることを報告している。

また、射出成形と圧縮成形では冷却速度が異なるため、結晶性高分子の結晶化挙動が異なると考えられる。ポリマーブレンド中における EVA の結晶状態は、そのブレンド試料の特性に影響を与える¹⁹⁻²³⁾。Naらは、高密度ポリエチレン (HDPE) と EVA の射出圧縮成形で調製したブレンド試料について、ブレンド中の EVA の結晶状態を明らかにしている²⁴⁻²⁶⁾。EVA の VAc 連鎖が HDPE のラメラの非晶領域に局在化することで、HDPE の長周期が増大し引張伸びが増加することを報告している。EVA は酢酸ビニル (VAc) 含有量が一定量以下で結晶性を示すため、射出成形と圧縮成形ではブレンド試料の光学特性が異なることが予想される。自動車内装の樹脂部品はほぼ射出成形で量産されていることから、その把握は工業的に重要である。

本章では、射出成形に着目し、透明性を維持し耐衝撃性に優れたゴム強化 PMMA の材料設計指針を確立する。特に、可塑剤添加が透明性とその温度依存性に与える影響を、PMMA/EVA/可塑剤ブレンドを用いて調べる。

3-2 実験

3-2-1 試料

本章で用いた試料は、第2章で用いた試料と同じである。

3-2-2 混練

熔融混練中の加水分解を避けるため、60 °C で3時間真空乾燥した試料を用いた。乾燥した PMMA と EVA は熔融状態で可塑剤を添加し機械的にブレンドした。混合比率は重量比で、二成分ブレンドを PMMA/EVA = 80/20、三成分ブレンドを PMMA/EVA/TCP = 72/18/10 とした。第2章と同じ二種の酸化防止剤（長瀬産業製、Irgafos 168、Irganox 1010）を合計で 0.5 wt% 加えた。

熔融混合は、異方向回転二軸スクリュウ押出機（神戸製鋼製、KTX-30）を用いた。L/D は 44 である。スクリュウ回転数は 40 rpm、バレルとダイの温度は 200 °C に設定した。

3-2-3 成形

混練して得られたペレットを用い、射出成形と圧縮成形により試験片を得た。射出成形は、射出成形機（FAUNC 製、ROBOSHOT S100iA）で、厚さ 2.0 mm の平板状（幅 60 mm × 長さ 60 mm）に成形した。バレル温度は 200 °C、射出速度は 100 mm/sec、20 °C にて 30 秒間冷却を行った。

一方で、圧縮成形は、厚さ 2.0 mm のシート状に成形した。200 °C にて 10 分間予熱した後、10 MPa で 1 分間加圧した。その後、20 °C に設定した冷却機を用いて 5 分間冷却を行った。

3-2-4 測定

3-2-4-1 透明性測定

平板状試験片の透明性は、ヘーズメータ（スガ試験機製、HZ-2）を用いて評価した。ヘーズ値は入射光が試験体を通過して後方に 2.5° から 90° の範囲で散乱した透過光の百分率であり、以下の式で定義される。

$$Haze(\%) = T_d / T_t \times 100 \quad \text{Eq.3-1}$$

ここで、 T_d は拡散透過率、 T_t は全光線透過率である。つまり、透明な材料は低いヘーズ値を示す。

透明性の温度依存性を評価するために、光透過度は温度調整機を備えた紫外光-可視分光光度計（PerkinElmer 製、Lamba25）を用いて、様々な温度で測定した。光透過度 T_t は以下の式で決定される。

$$T_t(\%) = T_1 / T_0 \times 100 \quad \text{Eq.3-2}$$

ここで、 T_1 は透過光強度、つまり $T_t - T_d$ を示し、 T_0 は入射光強度である。光透過度 T_t が高い値であるほど、その試料は透明であることを示す。

3-2-4-2 走査電子顕微鏡観察

ブレンド試料のモルフォロジーは、電界放射型走査電子顕微鏡（FE-SEM）（JEOL 製、JSM-7100F）を用いて観察した。モルフォロジー観察に先駆けて、

成形して得られた試験片を液体窒素中で破断したのち、イオンスパッタリング装置（日立製、E-1030）を用いて減圧下において、破断面表面に白金パラジウムで放電蒸着を行い試験片とした。

3-2-4-3 毛管流動特性

毛管粘度計（東洋精機製、CAPILOGRAPH10）を用いて、PMMA と EVA の定常状態のせん断粘度を測定した。試料量は 8 g、加熱温度は 200 °C とした。長さ 40 mm、直径 1.0 mm、流入角 180° の円筒ダイを使用した。また、ダイ流出部における圧力損失が高くないため、Bagley 補正は行っていない。さらに、非ニュートン性が強くないため、Rabinowitsch 補正も行っていない。

3-2-4-4 示差走査熱量測定

示差走査熱量測定装置（DSC）（島津製作所製、DSC-60）を用いて、EVA の熱分析を行った。アルミニウム製のパンに約 10 mg の試料を挿填し、25 °C から 120 °C まで昇温速度 2 °C/min で昇温して、結晶化度を測定した。なお、測定は窒素雰囲気中で実施した。

3-2-4-5 固体粘弾性測定

2.0 mm 厚の試験片を 4 mm × 25 mm の大きさに切り出し、引張式レオメータ（UBM 製、DVE E4000）にて、貯蔵弾性率 E' および損失弾性率 E'' の動的引張弾性率の温度依存性を測定した。測定温度は -80 ~ 150 °C、昇温速度は 2 °C/min、測定周波数は 10 Hz とした。

3-2-4-6 線膨張係数測定

射出成形試験片は TD 方向に 5 mm × 5 mm × 2 mm の大きさを切り出し、熱機械分析装置 (TMA) (Brucker 製、TMA4000SA) を用いて、線膨張係数を測定した。測定温度は 20～80 °C、昇温速度は 2 °C/min とした。測定モードは、50 mN の一定荷重を与え続ける圧縮モードで測定した。

3-2-4-7 耐衝撃性測定

対象試験片を両持ちばりの状態で固定し、ハンマーの打撃によって試験片を破断させる際に要するエネルギーを測定することで、耐衝撃性を評価するシャルピー衝撃試験を実施した。試験片は 80 mm × 10 mm × 4 mm の大きさに射出成形で角柱状の試験片を作製し、深さ 2mm の 45 度 V 字溝となる切り欠き加工を入れたノッチ付とした。装置は、デジタルタイプの振り子式衝撃試験機となるシャルピー衝撃試験機 (安田精機製作所製、No.258-D) を用いた。試験温度は 23 °C、衝撃速度は 2.9 mm/sec、ハンマー容量は 2 J とした。

3-3 結果・考察

3-3-1 射出成形で調製した PMMA/EVA ブレンドの特性

3-3-1-1 透明性

成形方法がブレンド試料の透明性に与える影響を評価するために、VAc 含有量の異なる PMMA/EVA を用いて、射出成形と圧縮成形で調製した試験片を調製した。これらの 20 °C におけるヘーズ値を測定した結果を Fig. 3-1 に示す。

射出成形では、圧縮成形よりもヘーズ値が低い、つまり透明性が高かった。また、VAc 含有量により透明性が大きく変化し、PMMA/EVA25 が最も透明であった。これは、第2章で示したように、EVA25 ($n = 1.4902$) の屈折率が PMMA ($n = 1.4900$) の屈折率に最も近いことから、予想できる結果である。一方、圧縮成形による透明性は評価できない程、不透明であった。いずれのブレンド試料もヘーズ値で 90 %以上となる。

第2章の圧縮成形試験片の透光度と比較して、本実験における圧縮成形試験片のヘーズ値は顕著に高かった。この理由は、以下の Lambert-Beer の式から定義される試験片の厚み t の材料の透過率 $I(t)$ により説明する²⁷⁾。

$$I(t) = I_0 \exp(-\alpha_E t) \quad \text{Eq. 3-3}$$

ここで、 α_E は消衰係数である。第2章の試験片は厚み 0.2 mm であり、本章は厚み 2.0 mm となる。Eq. 3-3 が示すように、この厚み差が透明性に大きく影響していると考えられる。

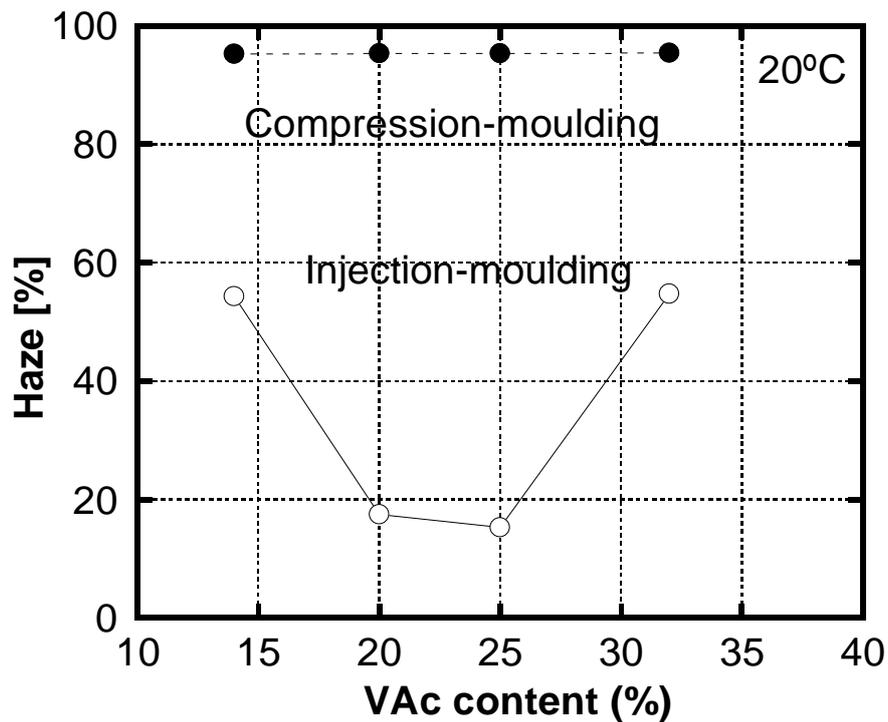


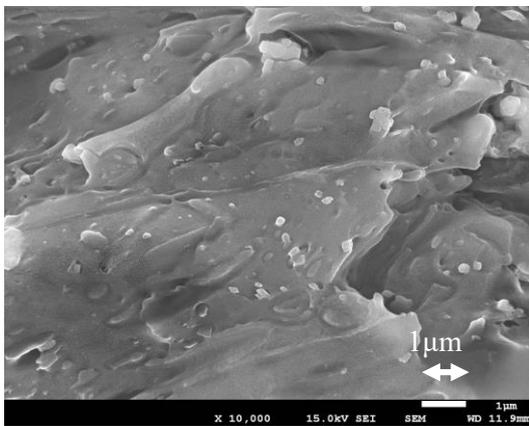
Figure 3-1 Haze values at 20 °C for PMMA/EVA (80/20) blends moulded by (open circles) injection-moulding and (closed circles) compression-moulding.

3-3-1-2 相構造

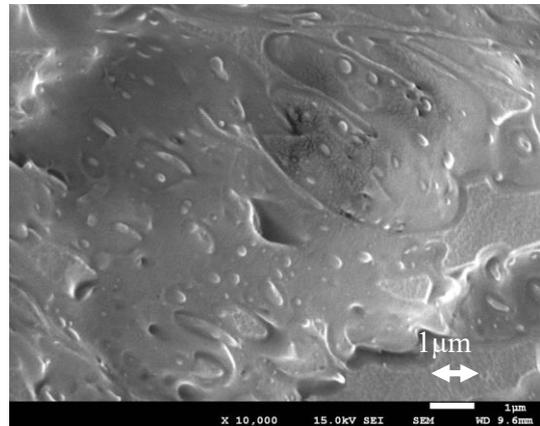
ポリマーブレンドの透明性は、分散粒子径と成分間の屈折率に大きく依存する。成形方法の違いにより、屈折率が大きく変化することは考えにくいいため、相構造を評価した。電界放射型走査型電子顕微鏡 (FE-SEM) を用いて、射出成形で調製した PMMA/EVA ブレンドのコア層における分散相形状を観察した。Fig. 3-2(a)-(d) の射出成形の SEM 像が示すように、いずれの試料も PMMA の連続相に EVA の球状相が分散した海-島型の相分離構造が観察された。さらに、特筆すべきは分散相である EVA の粒子径が 200 nm から 500 nm の範囲内であった。前述のとおり、圧縮成形の分散粒子径は 1~10 μm であったことか

ら、射出成形の分散粒子径が大幅に小さくなったことが判明した。すなわち、射出成形試験片では、分散粒子径のサイズが小さいため、室温における透明性が高い。

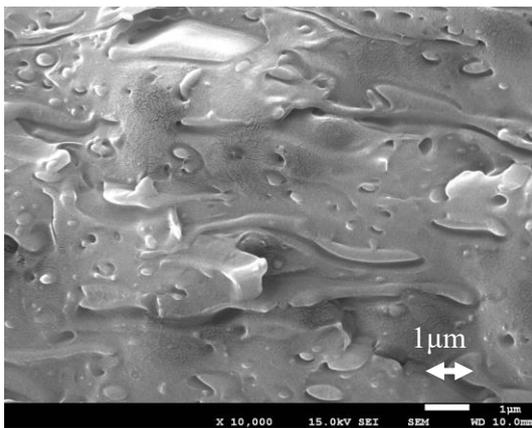
(a) PMMA/EVA14



(b) PMMA/EVA20



(c) PMMA/EVA25



(d) PMMA/EVA32

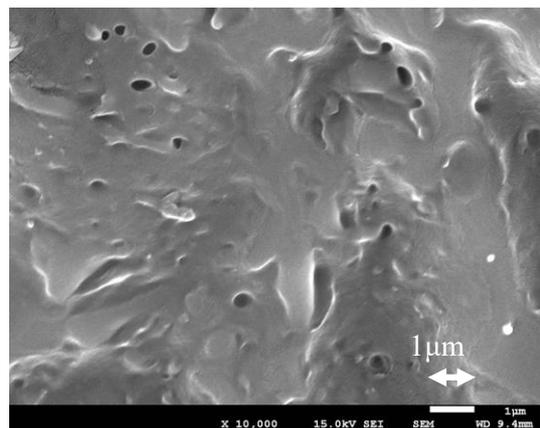


Figure 3-2 Scanning electron micrographs of injection-moulded PMMA/EVA (80/20) blends; (a) PMMA/EVA14, (b) PMMA/EVA20, (c) PMMA/EVA25 and (d) PMMA/EVA32.

3-3-1-3 毛管流動特性

Fig. 3-3 に、せん断粘度のせん断速度依存性を示す。なお、Bagley および Rabinowitsch 補正は行っていない。PMMA と EVA は共に、粘度がひずみ速度と共に低下する。本現象は、各試料が測定条件において非ニュートン流体であることを示している。

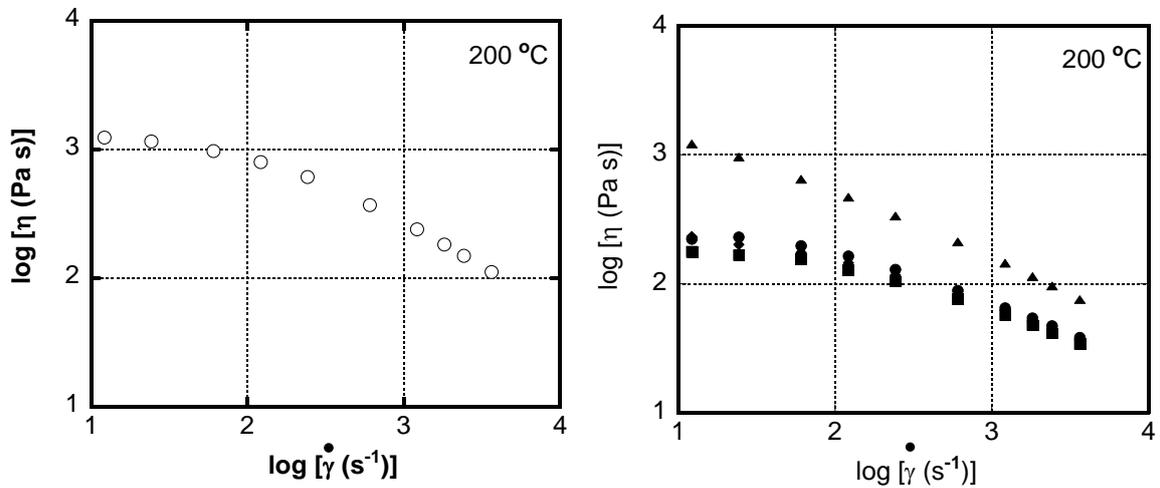


Figure 3-3 Shear rate dependence of steady-state shear viscosity at 200 °C for (opened circles) PMMA, (closed circles) EVA14, (closed diamonds) EVA20, (closed triangles) EVA25 and (closed squares) EVA32.

分散粒子径 D は、以下に示す Taylor の式で良く説明される²⁸⁾。

$$D = [C\sigma/\eta_0 \times \dot{\gamma}] \times f(\eta_0/\eta) \quad \text{Eq.3-4}$$

ここで、 C は定数、 σ は界面張力、 η_0 は連続相（マトリックス相）の粘度、 η は分散相の粘度、 $\dot{\gamma}$ はせん断速度である。Wu は、実際のポリマーブレンドにおいて、マトリックス相と分散相の粘度比と数平均粒径との関係を調査し、以下の式を提案している²⁹⁾。

$$\frac{\dot{\gamma} D \eta_m}{\sigma} = 4 \left(\frac{\eta_d}{\eta_m} \right)^{0.84} \quad \left(\frac{\eta_d}{\eta_m} > 1 \text{ の場合} \right) \quad \text{Eq.3-5}$$

$$\frac{\dot{\gamma} D \eta_m}{\sigma} = 4 \left(\frac{\eta_d}{\eta_m} \right)^{-0.84} \quad \left(\frac{\eta_d}{\eta_m} < 1 \text{ の場合} \right) \quad \text{Eq.3-6}$$

ここで、 η_d はマトリックス相の粘度、 η_d は分散相の粘度である。この式より、粘度比が1に近づくほど、分散粒子径が小さくなるがわかる。

Fig. 3-3 の測定結果に基づき、PMMA と EVA の定常せん断粘度の比を求めた。Fig. 3-4 に示すように、測定したせん断速度の範囲内において、いずれのEVA 試料を用いた場合も、PMMA とのせん断粘度比はせん断速度に依らず、ほぼ一定であった。よって、Taylor や Wu の式から、射出成形と圧縮成形で分散粒子径が大きく異なる原因は、成形時のせん断速度の差であると示唆される。つまり、成形方法によるせん断速度の違いが、EVA の分散粒子径に影響を与えている。

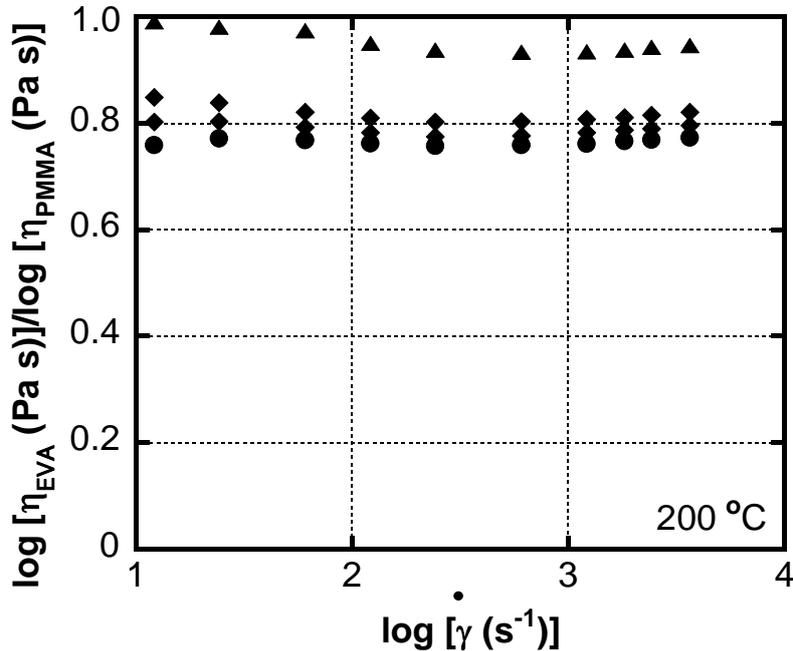


Figure 3-4 Ratio of steady-state shear viscosity at 200 °C between PMMA and EVA phases for (closed circles) PMMA/EVA14, (closed diamonds) PMMA/EVA20, (closed triangles) PMMA/EVA25 and (closed squares) PMMA/EVA32.

3-3-1-4 衝撃特性

Fig. 3-5 に PMMA/EVA ブレンドの射出成形試験片の耐衝撃性をシャルピー衝撃試験で評価した結果を示す。EVA の添加量は重量比で 0, 10, 20, 30 wt% とした。VAc 含有量が異なる EVA のいずれのブレンド試料においても、PMMA 単体と比較してシャルピー衝撃強さが上昇し、耐衝撃性の向上が見られた。しかしながら、EVA の添加量が 30 wt% としても、シャルピー衝撃強さは 2 kJ/m² であった。市販のゴム強化 PMMA は、ゴムをおおよそ 30 wt% ほど含有しており、そのシャルピー衝撃強さが約 10 kJ/m² であるのと比較すると、EVA の耐衝

撃性の向上効果は著しく低い結果となった。また、VAc含有量の違いによる耐衝撃性の向上効果についても、その差異が確認できないほどであった。以上の結果から、EVAはPMMAの耐衝撃性向上に特に有効なゴム成分ではないことが判明した。

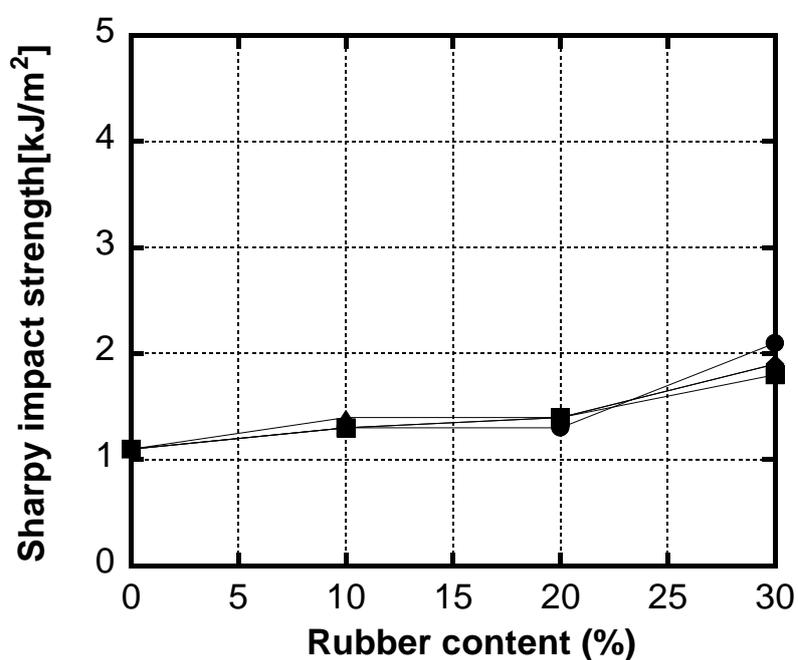


Figure 3-5 Sharpy impact strength for binary blends containing various amount of EVA;

(circles) PMMA/EVA14, (squares) PMMA/EVA20, (diamonds)

PMMA/EVA25 and (triangles) PMMA/EVA32.

3-3-1-5 考察

ポリマーの光散乱は、第1章で示したように、局所的な不均一構造に起因して散乱角度依存性を示さない散乱 V_{v1} と、巨視的な不均一構造に起因して散乱角度依存性を示す散乱 V_{v2} と、モノマー単位およびその秩序性に起因した光学異方性による散乱 H_v の3つの因子から生じる³⁰⁾。相分離構造を有するポリマーブレンドでは、他の散乱因子に比べて、光散乱強度に対する V_{v2} の寄与が大きいことが知られている³¹⁾。 V_{v2} の光散乱強度 $I_{V_{v2}}$ は以下の式で表される。

$$I_{V_{v2}} \propto \frac{\langle \eta^2 \rangle a^3}{(1 + v^2 q^2 a^2)^2} \quad \text{Eq.3-7}$$

$$v = \frac{2\pi}{\lambda} \quad \text{Eq.3-8}$$

$$q = \frac{4\pi}{\lambda \sin \theta} \quad \text{Eq.3-9}$$

ここで、 $\langle \eta^2 \rangle$ は屈折率の揺らぎの二乗平均、 a は相関長、 λ は光の波長、 q は散乱ベクトルである。屈折率の揺らぎは相間の屈折率差を示し、相関長は相分離構造の大きさの尺度である。Eq. 3-7 から、相分離構造が大きくなる、つまり分散粒子径が大きくなると、光散乱強度がその3乗に比例して急激に増加する³²⁾。

PMMA/EVA25 のブレンド試料は、射出成形と圧縮成形で室温における透明性に大きな差が生じた。PMMA と EVA25 は室温における屈折率差が小さく、射出成形と圧縮成形では分散粒子径に差が観察された。Eq. 3-7 の光散乱強度が

示すように、透明性の違いは分散粒子径の影響である。つまり、本系においては、成分間の屈折率差よりもゴムの分散粒子径が透明性に与える影響の方が大きいと考察する。

3-3-2 射出成形で調製した PMMA/EVA/TCP ブレンドの特性

3-3-2-1 透明性

第2章で示したように、圧縮成形で作製した PMMA/EVA14 は、室温付近 (20 °C) で不透明であったにも関わらず、可塑剤である TCP を添加することで、室温付近だけでなく幅広い温度領域で透明性を向上させた。ただし、可塑剤が非晶性ポリマーブレンドの光学特性に与えた影響について、その詳細なメカニズムは不明である。本章では、圧縮成形とは EVA の分散状態や結晶状態の異なる射出成形で光学特性および熱特性を評価することで、可塑剤の効果を明確にすることを目的とする。

Fig. 3-6 に射出成形で調製した PMMA/EVA14 および PMMA/EVA14/TCP ブレンドの光透過度の温度依存性を示す。PMMA/EVA14 は、圧縮成形と同様に TCP を添加することで、20 °C における光透過度が向上した。しかしながら、PMMA/EVA14/TCP の光透過度は温度上昇と共に、40 °C で 80 % と最大となった後、急激に低下した。つまり、射出成形で調製した PMMA/EVA14 ブレンドは、可塑剤の添加により優れた透明性を示すものの、透明性の温度依存性はより強くなった。さらに、PMMA/EVA14 も同様の傾向を示し、圧縮成形とは異なる透明性の温度依存性を示した。

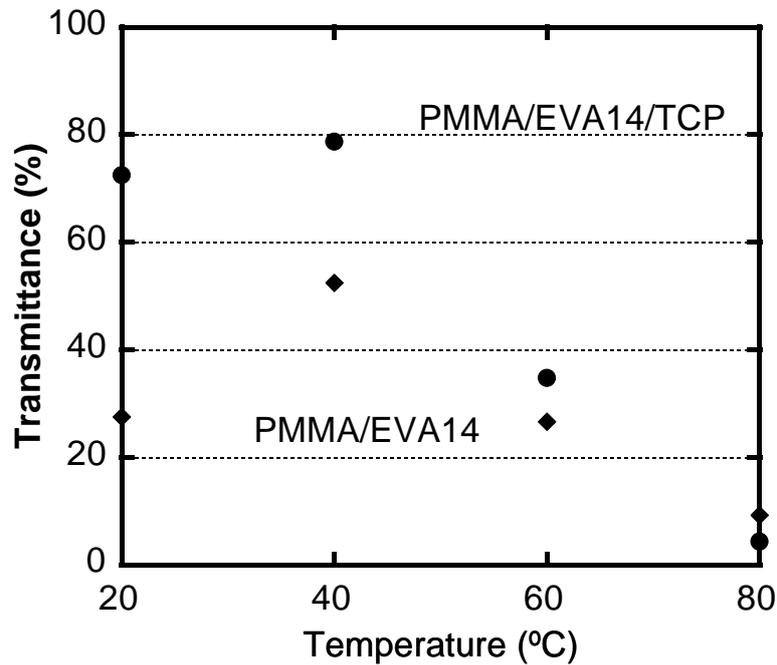


Figure 3-6 Temperature dependence of light transmittance for injection-moulded (circles) PMMA/EVA14/TCP and (diamonds) PMMA/EVA14.

3-3-2-2 熱特性

成形方法の違いが EVA の結晶状態に与える影響を評価するために、示差走査熱量測定を行った。Fig. 3-7 に射出成形と圧縮成形で得られた EVA の DSC 昇温曲線を示す。90 °C 付近に EVA の結晶の融解に伴う吸熱ピークが現れる。射出成形の吸熱ピークは、圧縮成形の吸熱ピークよりも面積が減少していることがわかる。そして、それぞれの EVA の融解熱量 $\Delta h(\text{measured})$ は、射出成形で 22.7 kJ/mol、圧縮成形で 28.0 kJ/mol であった。つまり、射出成形では、EVA 分散相の結晶化度が低下していると示唆される。

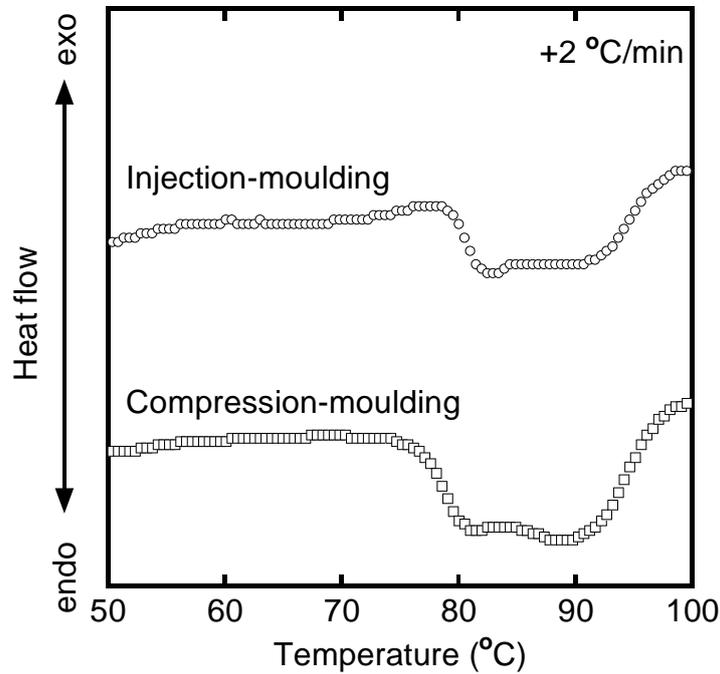


Figure 3-7 DSC heating curves of EVA14 samples moulded by (open circles) injection-moulding and (open squares) compression-moulding at a heating rate of 2 °C/min.

Fig. 3-8 に EVA の吸熱ピーク (Fig. 3-7) から求めた結晶化度を示す。結晶化度はポリエチレンの完全結晶の融解熱量 $\Delta h(100\%)$ を 86.5 kJ/mol とし³³⁾、次式を用いて計算した³⁴⁾。

$$\chi_w(\%) = \frac{\Delta h_{Endo}(measured)}{\phi_{PE} \times \Delta h(100\%)} \times 100 \quad \text{Eq. 3-10}$$

ここで、 $\Delta h(\text{measured})$ は EVA の融解熱量、 ϕ_{PE} は EVA におけるエチレン成分の重量分率を示している。射出成形では、VAc 含有量に関わらず、圧縮成形よりも結晶化度が低いことがわかる。これは、射出成形が圧縮成形よりも急冷であり、十分に結晶化しなかったためであると考えられる。

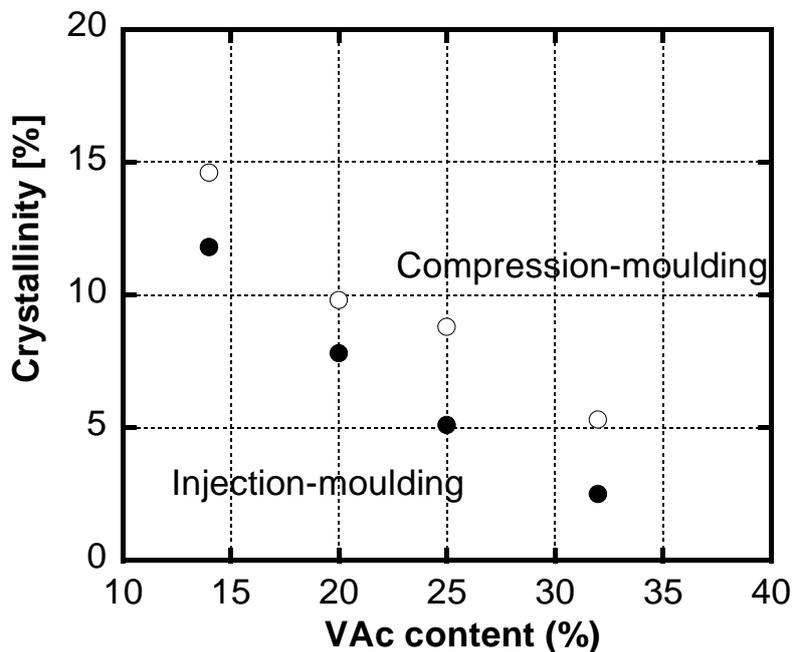


Figure 3-8 Degree of crystallization for EVA samples moulded by (closed circles) injection-moulding and (open circles) compression-moulding.

3-3-2-3 力学特性

射出成形で調製した PMMA/EVA14 と PMMA/EVA14/TCP のブレンド試料の動的粘弾性を Fig. 3-9 に示す。PMMA/EVA14 ブレンドの E' は、PMMA 相のガラス転移温度のために 100 °C 付近で急激に低下する。一方で、PMMA/EVA14/TCP ブレンドの E' は、可塑剤の添加効果により、低温側から低

下しているのがわかる。同様に、損失弾性率 E'' からは低温側から EVA 相と PMMA 相の T_g に由来する 2 つのピークが確認できるが、いずれのピークも可塑剤添加により低温側にシフトしている。

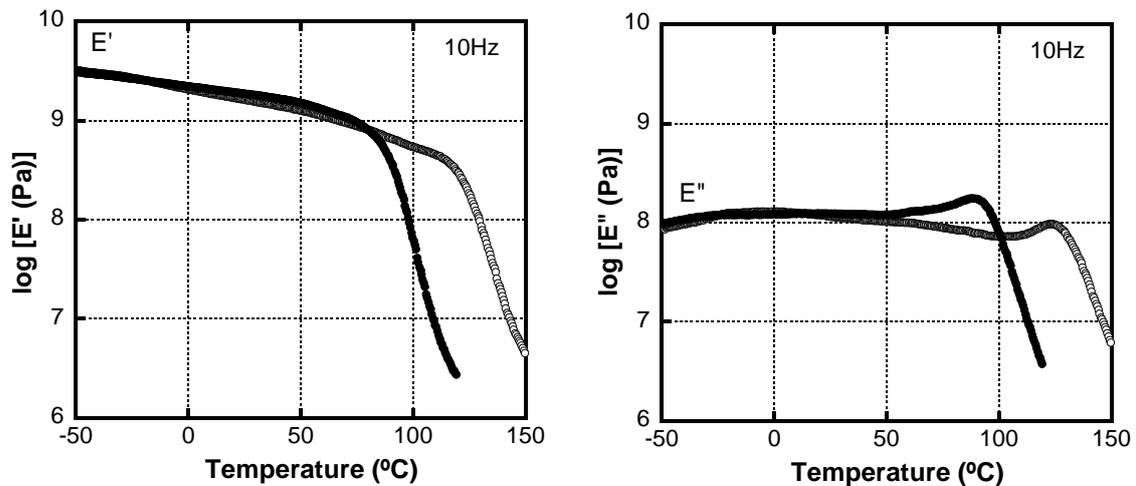
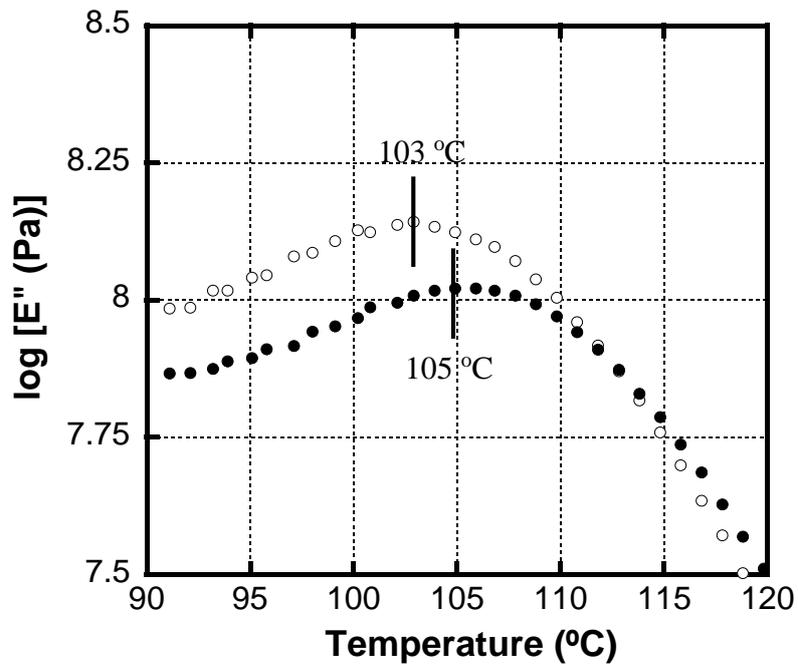


Figure 3-9 Temperature dependence of oscillatory tensile moduli such as (a) storage modulus E' and (b) loss modulus E'' at 10 Hz for injection-moulded (open circles) PMMA/EVA14 and (closed circles) PMMA/EVA14/TCP.

射出成形と圧縮成形で調製した PMMA/TCP と PMMA/EVA14/TCP について、PMMA 相に由来する T_g 付近の損失弾性率 E'' を Fig. 3-10 に示す。Fig. 3-10(b)が示すように、PMMA/EVA14/TCP ではいずれの成形試験片も可塑剤の添加効果により、PMMA 相の T_g が低温側にシフトしていることを示している。注目すべきは、射出成形のピーク位置の温度が 89 °C であり、圧縮成形が 84 °C である。すなわち、射出成形で得られた試験片は圧縮成形よりも PMMA 相の

T_g が高い。一方で、PMMA/EVA14 ではピーク位置の温度差が 2 °C となり、可塑剤添加よりも差が小さい。これは、射出成形の方が PMMA 相の可塑剤含有量が少ないことを示唆している。よって、PMMA の屈折率の温度依存性は、射出成形の方が圧縮成形よりも弱いことが予想される。

(a) PMMA/EVA14



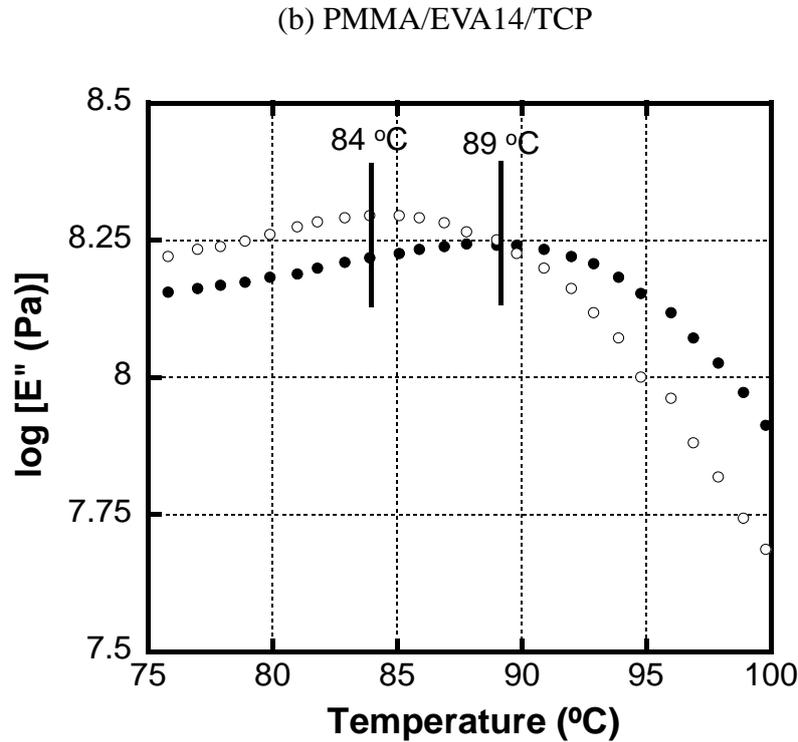


Figure 3-10 Temperature dependence of tensile loss modulus E'' at 10 Hz for (a) PMMA/EVA14 and (b) PMMA/EVA14/TCP prepared by (closed circles) injection-moulded and (open circles) compression-moulded.

3-3-2-4 熱機械特性

射出成形と圧縮成形で透明性の温度依存性の傾向が異なる原因を調査するため、EVA14 と EVA14/TCP (90/10)の線膨張係数を 20 °C から 80 °C の温度範囲で測定した。得られた結果を、Fig. 3-11 に示す。EVA14 の線膨張係数は、TCP の添加有無に限らず、射出成形の方が圧縮成形よりも大きいことが明らかである。また、TCP の添加により、いずれの成形方法で調製しても EVA の線膨張係数が増加していることが明らかである。線膨張係数の測定結果と Lorentz-

Lorenz 式より、EVA の屈折率の温度依存性は、射出成形の方が圧縮成形よりも強いことが予想される。

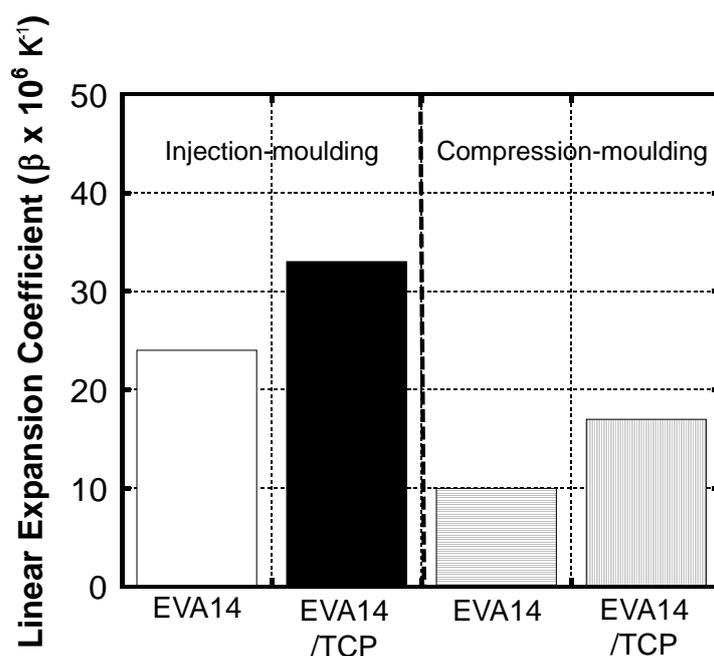


Figure 3-11 Linear coefficient of thermal expansion for EVA14 and EVA14/TCP (90/10) prepared by injection-moulding and compression-moulding.

3-3-2-5 考察

PMMA/EVA14 ブレンドでは射出成形体の透明性の温度依存性が、Fig. 2-11 に示す圧縮成形体とは異なる傾向を示した。Fig. 3-12 に射出成形で得られた試験片中の各相の屈折率を模式的に示した。室温では、Fig. 2-15 の 20 °C における屈折率の測定結果が示すように、EVA14 は PMMA よりも屈折率が高い。

EVA14 の屈折率の温度依存性は PMMA のそれよりも強いため、PMMA 相と EVA14 相の屈折率差は温度上昇と共に減少し、ブレンド試料は透明となる。しかしながら、射出成形においては、EVA14 の線膨張係数が圧縮成形よりもさらに大きいため、必然的に屈折率の温度依存性もより強くなる。よって、温度上昇と共に、EVA14 の屈折率低下はより顕著となり PMMA の屈折率を下回るため、両相の屈折率差が高温領域で大きくなり不透明となる。

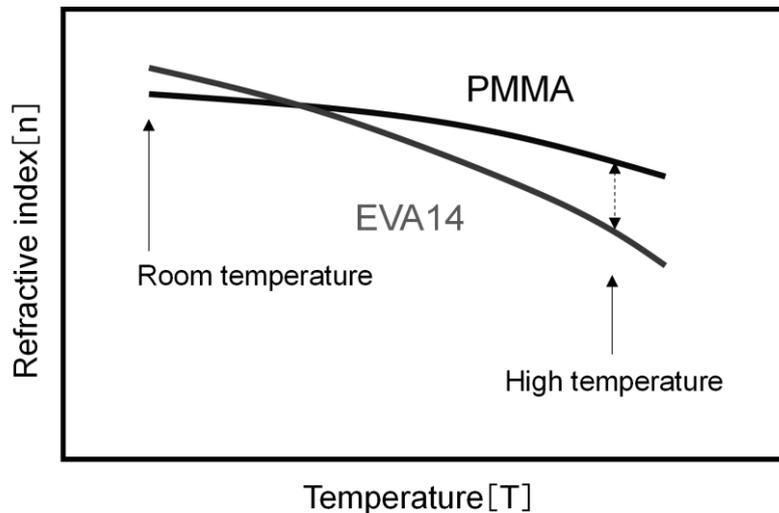


Figure 3-12 Temperature dependence of refractive index for injection-moulded PMMA/EVA blend.

可塑剤を添加した射出成形試験片では、透明性の温度依存性が更に強くなる。溶解度パラメーターからわかるように、TCP は PMMA 相中に多く偏在するので、PMMA 相と EVA14 相の屈折率差は減少し、室温における透明性は向上する。ただし、射出成形試験片においては EVA 中の TCP 量が圧縮成形より

も多い。すなわち、EVA14の線膨張係数は、圧縮成形よりも更に大きな値となる。一方、PMMA相では、屈折率の温度依存性が小さくなる。その結果、可塑剤を添加した射出成形体では、透明性の温度依存性が強くなったと推察する。

上述した射出成形における PMMA/EVA ブレンドの透明性およびその温度依存性は、EVAの結晶化度が大きく影響していると考えられる。熱特性の測定結果より、EVAの結晶化度はVAc含有量によらず、射出成形が圧縮成形よりも低い。このため、射出成形で調製されたEVAは、非晶領域が圧縮成形試験片よりも多く、そのために線膨張係数が大きくなる。可塑剤を添加した場合においても、結晶領域の少ない射出成形試験片に、可塑剤がEVA相に存在しやすい。このように、成形方法の違いによりEVAの結晶状態が異なるため、PMMA/EVAブレンドの透明性とその温度依存性が異なっていたと考えられる。

3-4 結論

本章では非晶性高分子である PMMA と結晶性高分子である EVA で構成される非相溶なゴム強化ポリマーブレンドを用いて、射出成形におけるブレンド試料の透明性とその温度依存性を調査した。さらに、第2章の圧縮成形におけるブレンド試料の調査結果と比較検討した。射出成形における PMMA/EVA14 ブレンドは、圧縮成形よりも室温における透明性が高かった。EVA の分散粒子径を比較すると、射出成形は 200~500 nm であり、圧縮成形の 1~10 μm より大幅に小さいことが判明した。これは、Taylor の式より、成形方法によるせん断速度の違いが影響していると示唆される。さらに、室温における透明性は、酢酸ビニル (VAc) 含有量により大きく変化し、PMMA/EVA25 が最も透明であった。この結果は、圧縮成形と同様に、PMMA 相と EVA 相の屈折率が近いほど透明であることを裏付けている。

第2章と同様にして、射出成形における PMMA/EVA ブレンドに透明性とその温度依存性を改善する目的で、可塑剤 TCP を添加した。すると、可塑剤添加系の射出成形では、室温で透明性が改善されるが、40 $^{\circ}\text{C}$ で最も透明となり、高温になると不透明となった。射出成形は、可塑剤添加有無に依らず、圧縮成形と異なる透明性の温度依存性を示した。この現象は、以下の2つの実験結果により、原因を推測される。

- (1) PMMA の可塑剤含有量は、動的粘弾性の測定結果から、圧縮成形よりも射出成形の方がその含有量が少ない。よって、射出成形における PMMA 相の線膨張係数は圧縮成形のそれよりも小さくなる。
- (2) EVA の線膨張係数は、圧縮成形よりも射出成形の方が大きい。

これらの結果より、射出成形では PMMA 相と EVA 相の線膨張係数差が圧縮成形よりも大きくなる。つまり、両相の屈折率の温度依存性がより強くなるため、結果的に、PMMA/EVA/TCP ブレンドの透明性の温度依存性は強くなる。そして、この現象は、射出成形により EVA の結晶化度が低下した、つまり、成形方法の違いによる EVA の結晶状態が PMMA/EVA ブレンドの透明性の温度依存性に影響していると考察されるが、詳細は不明である。

本研究では、射出成形と圧縮成形による異なる成形方法により非晶性高分子とゴム成分の結晶性高分子で構成されたゴム強化のポリマーブレンドについて比較検討することで、可塑剤がポリマーブレンドの透明性に与える影響とそのメカニズムについて現象把握が進む結果が得られた。本ブレンド系の透明性とその温度依存性を制御するには、両成分の屈折率を制御するだけでなく、線膨張係数も制御する必要がある。本章では、透明性の温度依存性を制御は適わなかったが、例えば、結晶状態を利用したり、溶解度パラメーターを利用したりするなどして、より低い線膨張係数の成分に選択的に可塑剤を移行させることで制御できるのではないかと考えている。

Refernce

- (1) 成澤郁夫. 高分子材料強度のすべて. 2012, S&T 出版.
- (2) 高分子学会. 高分子基礎化学 One Point 7 ー構造 I : ポリマーアロイ. 2014, 共立出版.
- (3) BR Hahn, JH Wendorff. *Polymer* 1985, 26, 1619.
- (4) H Huang, GL Wilkes. *Macromolecules* 1987, 20, 1322.
- (5) L Mascia, A Kioul. *Polymer* 1995, 36, 3649.
- (6) ZH Huang, KY Qiu. *Polymer* 1997, 38, 521.
- (7) 井出文雄. 光時代における透明性樹脂. 2004, シーエムシー出版.
- (8) 本間精一. 材料特性を活かした射出成形技術. 2000, シグマ出版.
- (9) S Wu. *Polymer* 1985, 26, 1855.
- (10) N Toki, I Pliskin. *Rub Chem Technol* 1973, 46, 1166.
- (11) G Cigna, S Matarrese, GF Biglione. *J Appl Polym Sci* 1976, 20, 2285.
- (12) TA Grocela, EB Nauman. *Polymer* 1993, 34, 2315.
- (13) U Sundaraj, CW Macosko. *Macromolecules* 1995, 28, 2647.
- (14) LW Tang, KC Tam, CY Yue, X Hu, YC Lam, L Li. *J Appl Polym Sci* 2004, 94, 2071.
- (15) JL Pan, ZM Li. *J Appl Polym Sci* 2008, 108, 287.
- (16) P Ma, DG Hristova-Bogaerds, JGP Goosens, AB Spoelstra, Y Zhang, PJ Lemstra. *Eur Polym J* 2012, 48, 146.
- (17) L Meszaros, T Tabi, JG Kovacs, T Barany. *Polym Eng Sci* 2008, 48, 868.
- (18) AK Gupta, BK Ratnam, KR Srinivasan. *J Appl Polym Sci* 1992, 45, 1303.

- (19)ER Vargas, DN Rodriguez, FJM Rodriguez, BMH Martinez, JS Lin. Polym Eng Sci 2000, 40, 2241.
- (20)MD Mihaylova, TE Nedkov, VP Kretev, MN Kreteva. Eur Polym J 2001, 37, 2177.
- (21)Y Li, L Liu, Y Shi, F Xiang, T Huang, Y Wang, Z Zhou. J Appl Polym Sci 2011, 121, 2688.
- (22)Y Wang, L Zhang, S Zhou, D Huang, S Gao, M Gong, Y Li. Polym Eng Sci 2011, 43, 341.
- (23)A Lannaccone, S Amitrano, R Pantani. J Appl Polym Sci 2013, 127, 1157.
- (24)B Na, Q Zhang, Y Wang, R Du, Q Fu. Polymer 2003, 44, 5737.
- (25)B Na, Y Wang, R Du, Q Fu, Y Men. J Polym Sci Part B 2004, 42, 1831.
- (26)B Na, Q Zhang, Y Wang, Q Fu. Polym Int 2004, 53, 1078.
- (27)CF Bohren, DR Human. Absorption and Scattering of Light by Small Particles, 1983, John Wiley & Sons, New York.
- (28)G Taylor. Proc Royal Soc London A138, 1932, 41.
- (29)S Wu. Polym Eng Sci 1987, 27, 335.
- (30)谷尾宣久. ナノポリマーアロイの相溶化と混練条件の最適化. 2011, 技術情報協会.
- (31)小池康博, 多加谷明広. フォトニックポリマー. 2004, 共立出版.
- (32)井出文雄. ディスプレイ用光学フィルムの開発動向. 2008, シーエムシー出版.
- (33)B Na, Q Zhang, Q Fu, G Zhang, K Shen. Polymer 2002, 43, 7367.
- (34)高分子学会. 高分子基礎化学 One Point 8 ー構造II : 高分子の結晶化. 2012, 共立出版.

第4章 ポリメチルメタクリレート/コアシェル型ラテックスゴムによるポリマーブレンドの光学特性制御

4-1 緒言

自動車の内装に使用されている加飾用のプラスチック部品のほとんどが塗装されており、その塗料に含まれる揮発性有機化合物（VOC）を削減することが大きな注目を集めている。このような車両製造時における環境負荷物質の低減も自動車製造業界に課せられた使命のひとつと言える。特に、私たちの健康や環境問題へのリスクを低減するために、無塗装部品に対する期待や要求が、近年、急速に高まってきている。自動車部品の分野において、透明な非晶性高分子材料は、塗装部品の代替として適用可能であることから、活発な研究開発が進められている。その理由は、透明な高分子材料が顔料や染料など数種類の着色剤を添加することにより、塗装部品と同等以上の良好な発色性を示すと共に、塗装部品とは異なる質感、いわゆる「素材感」を演出することが現在のデザイントレンドにマッチしているからである。透明高分子の中で最も有名で馴染み深い材料のひとつであるポリメチルメタクリレート（PMMA）は、特筆すべき光学的透明性と良好な耐候（光）性を有している。しかしながら、PMMAは特に自動車分野や歯科材料など更なる応用展開を拓げるために、高強度および高透明性を維持しつつ、その機械的靱性を改善することが必須となる¹⁾。

高耐衝撃ポリスチレン（HIPS）が商用化されたのち、ゴム強化技術がプラスチックの靱性を改善するキーテクノロジーとして研究されてきた²⁻⁹⁾。しかしながら、ゴム強化したポリマーブレンドは、ベース成分とゴム成分の二相間の屈折率差により光散乱が生じ、透明性の制御が特に難しい。一般的に、ポリマー

ブレンドの透明性は、二相間の屈折率差を最小限にし、且つ、分散粒子径のサイズを小さくすることが要求される¹⁰⁻¹⁶⁾。近年、特定のコア-シェル型のラテックスゴム粒子 (CSL, Core-Shell Latex-rubber particle) が開発され、透明性を損なうことなく PMMA の耐衝撃性を改善する補強剤として商業的に利用されている。CSL のコア相は架橋されたエステルアクリレートの共重合体で構成されており、PMMA と同じ屈折率を有するゴム成分として振る舞う¹⁷⁾。一方で、CSL のシェル相は、ベースとなるマトリックス中でよく分散するために、PMMA で構成される¹⁸⁾。また、CSL のサイズは、エマルジョン重合において、重合開始剤の濃度により制御することができる¹⁹⁾。

現在まで、コア-シェル型ゴムがポリマーブレンドの耐衝撃性に与える影響を調査するため、PMMA/CSL ブレンドに関して、数多くの研究成果が報告されている。主に、コア相の成分²⁰⁾、コア相とシェル相の体積分率²¹⁾、粒子サイズ^{22,23)}、相の構成数^{24,25)}などが研究例として挙げられる。Wrotecki らは、PMMA の靱性を改善するのに最適となる CSL のサイズは 200 nm から 250 nm の範囲であると報告している²²⁾。Lovell らは、多層のコア-シェル型ゴムがブレンド試料の靱性に与える影響を調査し、3層あるいは4層で構成されたゴム粒子が最も PMMA の耐衝撃性を向上させるのに効果的であることを示した²⁴⁾。さらに、近年では CSL ブレンドによる耐衝撃性の強化技術として、新しい概念が提案されている。それは、剛直なプラスチックをコア相として、その周りのシェル相をゴムのように軟質な物質で取り囲む構造を有した CSL を用いたゴム強化技術である。剛直な成分をコア相に導入することは、ある応力下において CSL 空孔内でボイドが開口したのちに、応力と垂直方向に生じる収縮を妨げる役割を果たす²⁶⁻³⁰⁾。つまり、キャビテーションの安定化により膨張応力を効率的に

低減する。結果的に、多大なエネルギー散逸が剛直な成分で構成されるマトリックス相におけるせん断降伏により生じる。

しかしながら、機械的靱性の改善に様々な研究が展開されているのに対し、PMMA/CSL ブレンドの透明性に関する研究は数少ない。Park らはポリウレタンアクリレート (PUA) と PMMA で構成されるコアシェル型のゴム粒子を添加したゴム強化 PMMA の力学特性および光学特性を評価した³¹⁾。彼らは、PUA つまりコア相の屈折率を調整することで、透明性を損なうことなく靱性を改善させた。さらに、Song らは高い屈折率を有するジビニルベンゼンによりゴム成分を架橋することで、その屈折率を高めて PMMA と同等とすることにより透明なブレンド試料を得たことを報告している³²⁾。

ゴム強化ポリマーブレンドの透明性は、一般的に、温度によって変化する。この現象は、構成成分間の屈折率の温度依存性が異なることに起因している。つまり、ゴムの熱膨張係数が非晶性高分子の熱膨張係数よりもほとんどの場合で大きいことが原因となる³³⁻³⁶⁾。

本章では、PMMA と CSL で構成されるポリマーブレンドの光学的透明性に対して、可塑剤の効果を調査した。特に、幅広い温度領域で透明性を維持するには、熱膨張の評価が本研究に欠かせない要素となる。可塑剤として、リン酸トリクレシル (TCP) とジエチルヘキシルアジペート (DOA) の2種類を使用した。前者は、ブレンド試料の高分子成分、つまり、PMMA や CSL よりも屈折率の高い可塑剤であり、一方で、後者は、高分子成分よりも屈折率の低い可塑剤である。いずれも、市販されている可塑剤の中では屈折率の最も高い (低い) 可塑剤となる。第2章では、PMMA/EVA ブレンドに可塑剤を添加することで、ブレンド試料の透明性とその温度依存性が改善されたが、可塑剤の効果がポリマーブレンドに対してどのような効果を果たしているのか、そのメカニ

ズムが不明であった。本研究ではその点を明らかにし、さらに、光学特性を保持し耐衝撃性を向上させたゴム分散系非晶性高分子の材料設計の指針を確立することが目的となる。

4-2 実験

4-2-1 試料

PMMA は第2章で用いた試料と同じである。また、CSL (Core-Shell Latex-rubber particle) として、エマルジョン重合で製造されたアイカ工業 (旧ガンツ化成) 製のスタフィロイド IM-701 を用いた。シェル層となる PMMA の重量構成比は 30 wt% である。一方で、コア層となるゴム成分は、架橋されたスチレン・エチルアクリレート共重合体 (poly(styrene-co-ethylacrylate)) で構成される。光散乱法で測定された粒径はおおよそ 170 nm である。CSL の概要図を Fig. 4-1 に示す。

本章で用いた可塑剤は、tricresyl phosphate (TCP) と di(2-ethylhexyl) adipate (DOA) であり、いずれも大八化学工業製の市販品である。2種類の可塑剤および PMMA と CSL のキャラクターゼーションを Tab. 4-1 にまとめた。室温における屈折率は、TCP が 1.557、DOA が 1.445 である。また、Fig. 4-2 にそれぞれの化学構造を示す。

TCP は、代表的なリン酸エステル系可塑剤であり、難燃性や耐候 (光) 性を特徴とする。その長所を活かして、主に軟質 PVC や農業用フィルムとして使用される³⁷⁾。DOA は、脂肪族二塩基酸エステルの代表的な可塑剤である。可塑化効率が良好で、耐寒性に優れるため、耐寒性可塑剤としてホースやチューブなどゴム材料に使用される³⁸⁾。

Table 4-1 Characteristics of EVA samples.

Sample Code	Density (kg/m ³) ^a	Refractive index ^b
PMMA	1190	1.490
CSL	1170	1.496
TCP	1170	1.557
DOA	927	1.445

^a Reported by suppliers.

^b Measured by Abbe refract meter.

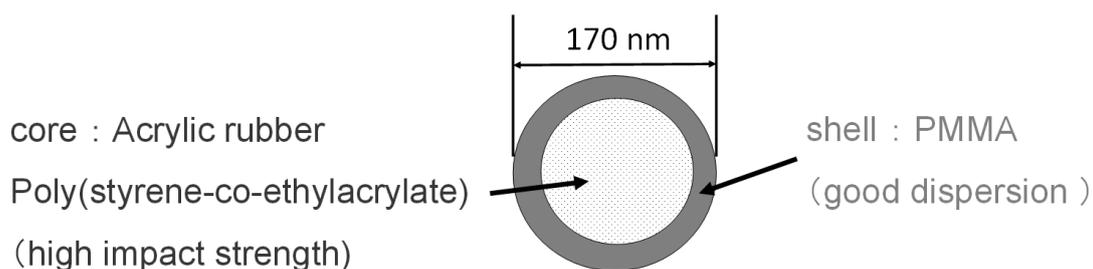


Figure 4-1 Model of CSL.

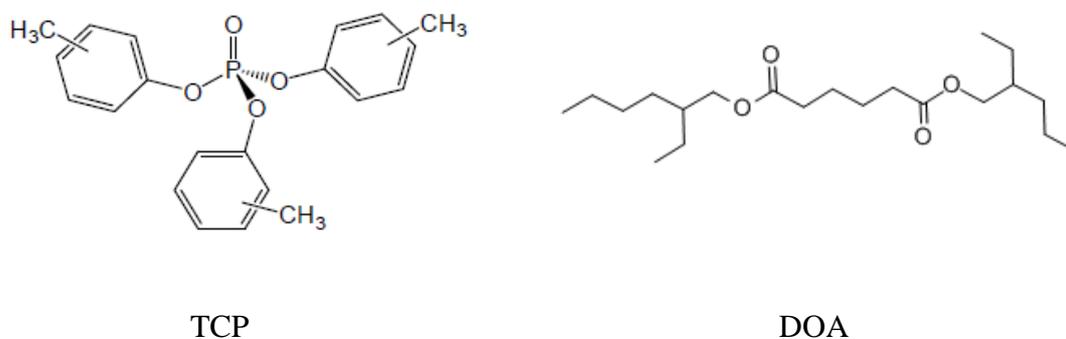


Figure 4-2 Chemical structure of plasticizers.

4-2-2 混練

熔融混練中の加水分解を避けるため、60 °C で3時間真空乾燥した試料を用いた。乾燥した PMMA と CSL は熔融状態で可塑剤を添加し機械的にブレンドした。混合比率は重量比で PMMA/CSL/可塑剤 = 80/20/0, 5, 10, 20 である。すなわち、PMMA/CSL の比率を固定して、可塑剤をポリマー成分に対して 0 から 20 重量部の範囲で添加した。本章で用いた CSL は熱安定性に優れる性能を有しているが、念のために CSL のコア層の熱劣化を防ぐ目的で、第2章で用いたものと同じ二種の酸化防止剤（長瀬産業製、Irgafos 168、Irganox 1010）を合計で 0.5 wt% 加えた。

熔融混合は、異方向回転二軸スクリュウ押出機（神戸製鋼製、KTX-30）を用いて行った。スクリュウ回転数は 40 rpm、バレルとダイの温度は 200 °C に設定した。さらに、PMMA/可塑剤と CSL/可塑剤についても様々なブレンド比にて同じ方法で調製した。本章では、試料コードの数字は「phr」で表示する。例えば、PMMA/CSL/TCP20 は TCP を 20 phr 含んだブレンド試料、つまり PLA/CSL/TCP = 80/20/20 を示す。

4-2-3 成形

混練して得られたペレットは、圧縮成形機（テスター産業製、卓上プレス SA-303-I-S）で、厚さ 2.0 mm のシート状に成形した。200 °C にて 10 分間予熱した後、10 MPa で 1 分間加圧した。その後、20 °C に設定した冷却機を用いて 5 分間冷却を行った。

4-2-4 測定

4-2-4-1 屈折率測定

屈折率はアッペ屈折率計（アタゴ製、NAR-1T）を用いて、光源の波長を 589 nm、温度を 20 °C で測定した。なお、接触液にはヨウ化メチレン（CH₂I₂）を用いた。

4-2-4-2 透明性測定

シート試験片の透明性は、ヘーズメータ（スガ試験機製、HZ-2）を用いて評価した。ヘーズ値は入射光が試験体を通過して後方に 2.5 °から 90 °の範囲で散乱した透過光の百分率であり、以下の式で定義される³⁹⁾。

$$Haze(\%) = T_d / T_t \times 100 \quad \text{Eq.4-1}$$

ここで、 T_d は拡散透過率、 T_t は全光線透過率である。つまり、透明な材料は低いヘーズ値を示す。

透明性の温度依存性を評価するために、光透過度は温度調整機を備えた紫外光-可視分光光度計（PerkinElmer 製、Lamba25）を用いて、様々な温度で測定した。光透過度 T_l は以下の式で決定される。

$$T_l(\%) = T_1 / T_0 \times 100 \quad \text{Eq.4-2}$$

ここで、 T_t は透過光強度、つまり $T_t - T_d$ を示し、 T_0 は入射光強度である。光透過度 T_t が高い値であるほど、その試料は透明であることを示す。

4-2-4-3 走査電子顕微鏡観察

ブレンド試料のモルフォロジーは、電界放射型走査電子顕微鏡 (FE-SEM) (JEOL 製、JSM-7100F) を用いて観察した。モルフォロジー観察に先駆けて、圧縮成形して得られた試験片を液体窒素中で破断したのち、イオンスパッタリング装置 (日立製、E-1030) を用いて減圧下において、破断面表面に白金パラジウムで放電蒸着を行い試験片とした。

4-2-4-4 固体粘弾性測定

2.0 mm 厚の圧縮成形したシート状試験片を 4 mm × 25 mm の大きさに切り出し、引張式レオメータ (UBM 製、DVE E4000) にて、貯蔵弾性率 E' および損失弾性率 E'' の動的引張弾性率の温度依存性を測定した。測定温度は -80 ~ 150 °C、昇温速度は 2 °C/min、測定周波数は 10 Hz とした。

4-2-4-5 線膨張係数測定

圧縮成形シートを 5 mm × 5 mm × 2 mm の大きさに切り出し、熱機械分析装置 (TMA) (Brucker 製、TMA4000SA) を用いて、線膨張係数を測定した。測定温度は 20 ~ 80 °C、昇温速度は 2 °C/min とした。測定モードは、50 mN の一定荷重を与え続ける圧縮モードで測定した。

4-2-4-6 耐衝撃性測定

耐衝撃性は第3章と同様にシャルピー衝撃試験で評価した。試験片は 80 mm × 10 mm × 4 mm の大きさに射出成形で角柱状の試験片を作製し、深さ 2mm の 45 度 V 字溝となる切り欠き加工を入れたノッチ付とした。試験温度は 23 °C、衝撃速度は 2.9 mm/sec、ハンマー容量は 2 J とした。

4-3 結果・考察

4-3-1 PMMA/CSL/可塑剤ブレンドの室温における透明性

可塑剤量の異なるブレンド試料を用いて、20℃におけるヘーズ値を測定した結果を Fig. 4-3 に示す。試験片の厚みは 2.0 mm である。ヘーズ値は、産業用途においてフィルムやシートなどの曇り度を評価する目的でよく利用される。Willmouth によって詳細に説明されているように光散乱理論を基にした透明性の目安となる¹³⁾。Khanarian は非相溶系ポリマーブレンドにおいて、生じる光散乱を理論より導き出し、その値からヘーズ値を計算すると共に、実測値と良く一致することを確認している¹⁵⁾。

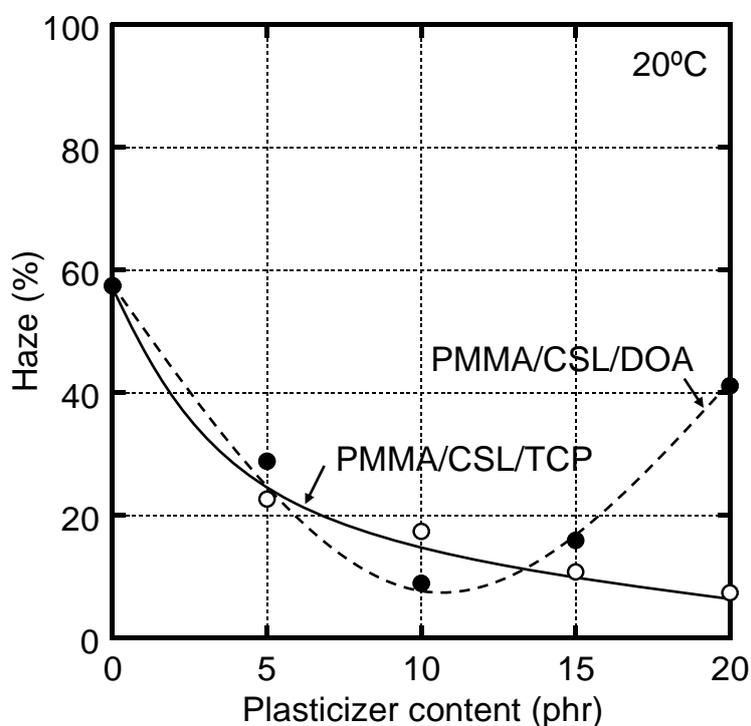


Figure 4-3 Haze values at 20 °C for PMMA/CSL (80/20) blends containing various amounts of (open circles) TCP and (closed circles) DOA.

可塑剤を含まない二成分ブレンド、つまり PMMA/CSL (80/20) は、PMMA($n = 1.490$)と CSL($n = 1.496$)の屈折率差に由来する光散乱により、ヘーズ値が高い値を示す。ただし、CSL の屈折率はコア層とシェル層 (PMMA) の平均値であるため、マトリックス相の PMMA と CSL のコア層のゴム成分では、実際の屈折率差がより大きくなる。コア層とシェル層の体積分率を考慮すると、CSL のコア層の屈折率は、以下の Gladstone-Dale の関係式^{40,41)}を用いて、1.4986 と計算で導き出せる。

$$n = \sum_i \phi_i n_i \quad \text{Eq.4-3}$$

ここで、 ϕ_i は i 成分の体積分率、 n_i は i 成分の屈折率である。

Fig. 4-3 は、可塑剤の添加によりポリマーブレンドの透明性が変化していることを示唆している。特に、10 phr 以下の可塑剤添加量で良好な透明性を示している。これは、後で詳細に説明するが、両成分間の屈折率差が低減しているためである。注目すべきは、TCP を添加したブレンド試料は、本章の実験範囲において添加量の増加に伴い、単調に光透過度が増加していることである。それとは対照的に、DOA を添加したブレンド試料では、10 phr において光透過度が極小値を示している。すなわち、添加する可塑剤の種類により、ブレンド試料の光透過度の可塑剤濃度依存性は変化する。

4-3-2 PMMA/CSL/可塑剤ブレンドの動力学的特性

Fig. 4-4(a)、(b)に圧縮成形により得た単体の PMMA と CSL の動力学的性質の温度依存性を示す。ここで、 E' は貯蔵弾性率、 E'' は損失弾性率を示す。なお、第2章では PMMA の試験片厚みが 0.2 mm であり、ここでは 2.0 mm の厚みの試験片を用いている。どちらの DMA 曲線もほぼ同じ値を示すことから、試験片厚みの影響はない。また、Fig. 4-4(b)に示すように、CSL の E' はゴム成分で構成されるコア層のガラス転移温度 T_g (-5°C) で、一旦低下し、さらに PMMA の T_g に由来する 105°C を超えると急激に低下する。なお、コア層はスチレン・エチルアクリレート共重合体で構成されている。ポリスチレン (PS) の T_g を 100°C 、ポリエチルアクリレート (PEA) の T_g を -23°C とし、共重合体の T_g は構成成分の重量比による加和則が成り立つと仮定すると、おおよその成分重量比が PS/PEA = 15/85 と推測できる。

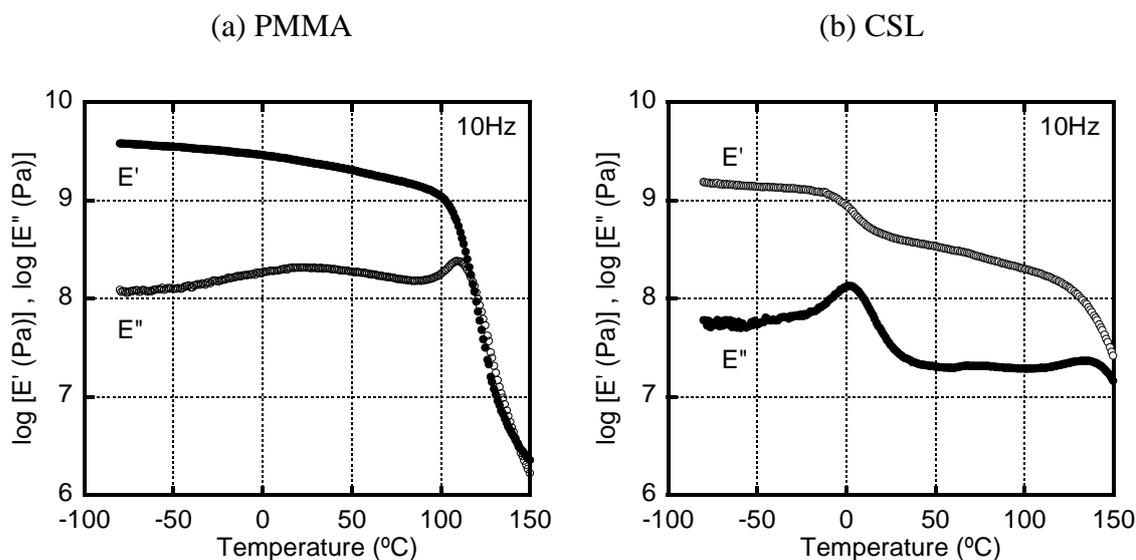


Figure 4-4 Temperature dependence of oscillatory tensile moduli such as storage modulus E' (○) and loss modulus E'' (●) at 10 Hz for (a) PMMA and (b) CSL.

Fig. 4-5 に PMMA/CSL (80/20) の二成分ブレンドの動的粘弾性の温度依存性を示す。ブレンド試料の E' は、CSL のコア層の T_g である 0°C 付近でわずかに低下する。その後、マトリックス相となる PMMA の T_g に由来する 100°C 付近において E' は急激に低下する。さらに、 E'' の曲線には 2 つの極大が観察されることから、ブレンド試料は相分離していることがわかる。また、 E'' のピーク位置の温度は、それぞれ構成している単体成分の E'' のピーク位置の温度とほぼ同一であることから本ブレンドは相互溶解が全く生じない非相溶系であると言える。

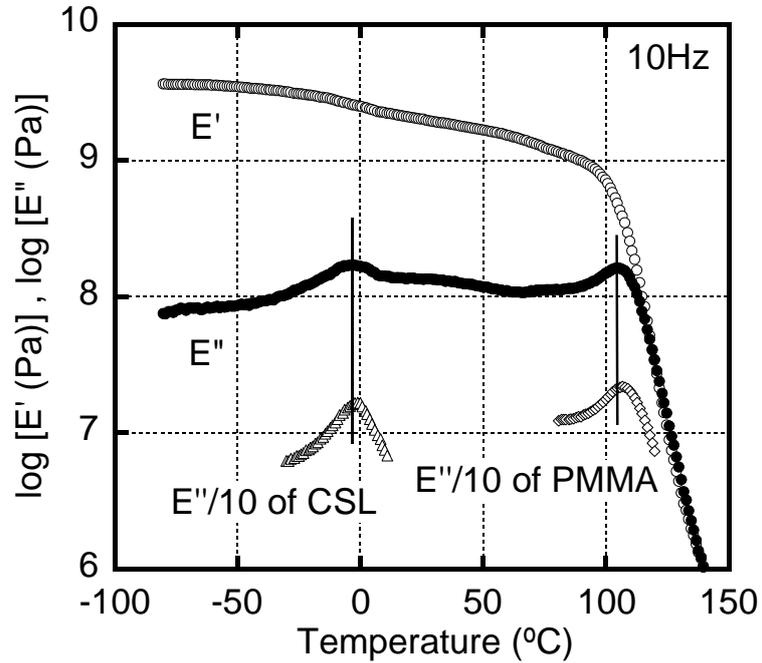


Figure 4-5 Temperature dependence of (open circles) tensile storage modulus E' and (closed circles) loss modulus E'' at 10 Hz for PMMA/CSL (80/20). In the figure, E'' curves around T_g for (triangles) pure CSL and (diamonds) pure PMMA are also shown with a vertical shift.

可塑剤を様々な添加量で混合した PMMA/可塑剤ブレンドについて、ブレンド試料の T_g に由来する E'' のピーク位置の温度を Fig. 4-6 に示す。図中の直線は、Fox の式 (Eq. 4-4) を用いて計算した数値を表れている。

$$\frac{1}{T_{g,blend}} = \frac{w_A}{T_{g,A}} + \frac{w_B}{T_{g,B}} \quad \text{Eq.4-4}$$

ここで、 $T_{g,i}$ は*i*成分のガラス転移温度、 w_i は*i*成分の重量分率である。ブレンド試料の T_g は、本実験の範囲内において可塑剤添加量の増加に伴い低下しており、Fox の式を用いて計算した予想値と一致している。さらに、PMMA/DOA ブレンドの直線の傾きは、PMMA/TCP ブレンドのそれよりも大きいことがわかる。DOA の固化温度は $-65\text{ }^\circ\text{C}$ であり、TCP の固化温度である $-35\text{ }^\circ\text{C}$ よりも低いことから合理的な結果である。PMMA/CSL/可塑剤の三成分ブレンドにおいて、PMMA 相が含有する可塑剤量は、この図の直線から簡単に予測することができる。

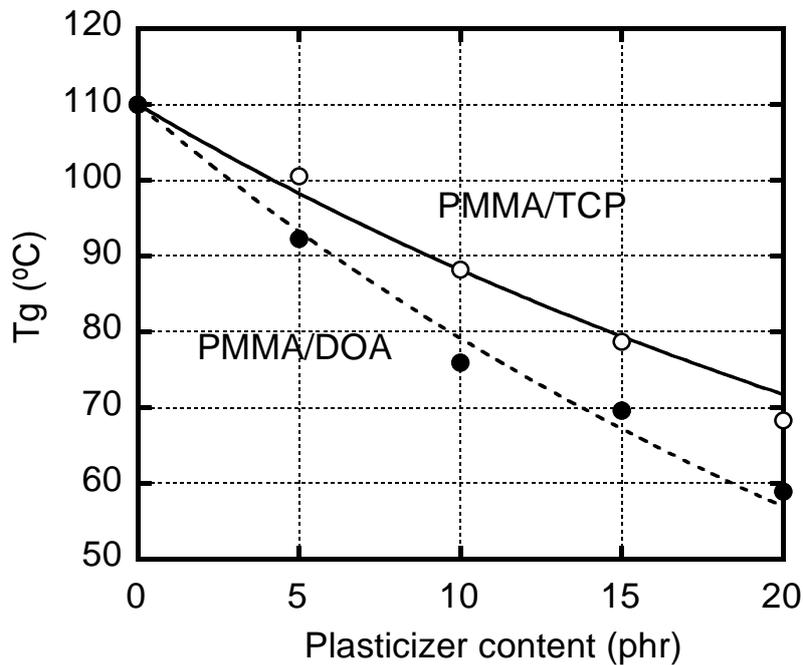


Figure 4-6 Effect of the plasticizer content on T_g for the binary blends: (open circles) PMMA/TCP and (closed circles) PMMA/DOA. The lines represent the values calculated from the Fox equation.

Fig. 4-7 に PMMA/CSL/可塑剤の三成分ブレンドにおける PMMA 相の T_g を示す。Fig. 4-6 と同様に、PMMA 相の T_g は可塑剤添加量の増加に伴い単調に低下した。また、Fig. 4-6 に示す二成分ブレンドの結果とは異なり、三成分ブレンドの傾きは可塑剤の種類に依らずほとんど同一となった。Hansen の溶解度パラメーターはそれぞれ、PMMA で $18.6 \text{ MPa}^{1/2}$ 、TCP で $19.0 \text{ MPa}^{1/2}$ 、DOA で $17.6 \text{ MPa}^{1/2}$ であり、TCP は DOA よりも PMMA に溶解しやすいことを示している³³⁾。さらに、CSL の主要成分である PEA の溶解度パラメーターは $17.6 \text{ MPa}^{1/2}$ であり、DOA は CSL 内に留まりやすいことを示している。つまり、三成分ブレンドでは、可塑剤の溶解分布に偏りが生じている。

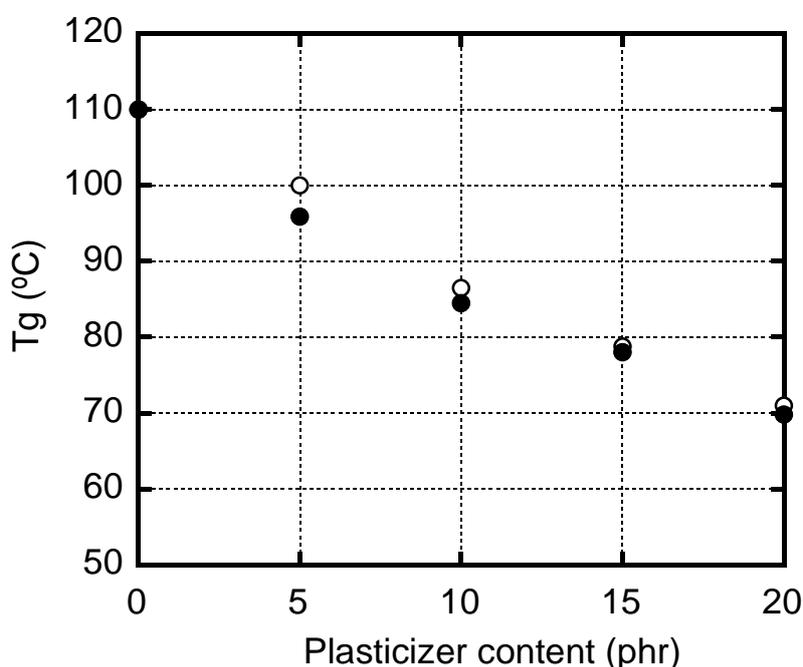


Figure 4-7 Effect of the plasticizer content on T_g of PMMA phase for the ternary blends:

(open circles) PMMA/CSL/TCP and (closed circles) PMMA/CSL/DOA.

固体粘弾性測定から算出した PMMA 相の可塑剤含有量を Tab. 4-2 に示す。ブレンド試料への可塑剤添加量はわかっているので、必然的に CSL のコア層の可塑剤含有量も計算できる。各相の可塑剤含有量を用いて、Eq. 4-3 により PMMA と CSL のコア層の屈折率を計算した結果を Tab. 4-2 に併せて示す。

Fig. 4-8 は、Tab. 4-2 に示す PMMA 相と CSL のコア層それぞれの可塑剤含有量（計算値）を可塑剤混合量に対してプロットした図となる。DOA は CSL のコア層により多く存在し、一方で、TCP は PMMA 相により多く存在していることが確認される。

Table 4-2 Plasticizer content and refractive index of PMMA and CSL core phases.

Sample Code	PMMA phase		CSL core phase	
	Plasticizer content ^a	Refractive index ^b	Plasticizer content ^a	Refractive index ^b
PMMA/CSL	0	1.4900	0	1.4986
PMMA/CSL/TCP5	4.52	1.4943	0.38	1.5011
PMMA/CSL/TCP10	9.29	1.4985	0.71	1.5028
PMMA/CSL/TCP15	13.88	1.5021	1.12	1.5048
PMMA/CSL/TCP20	18.49	1.5054	1.51	1.5066
PMMA/CSL/DOA5	4.12	1.4879	0.88	1.4958
PMMA/CSL/DOA10	7.40	1.4864	2.51	1.4908
PMMA/CSL/DOA15	12.88	1.4845	3.12	1.4892
PMMA/CSL/DOA20	15.73	1.4843	4.27	1.4864

^a Estimated by the peak temperature of E'' .

^b Calculated by the Gladstone-Dale relation.

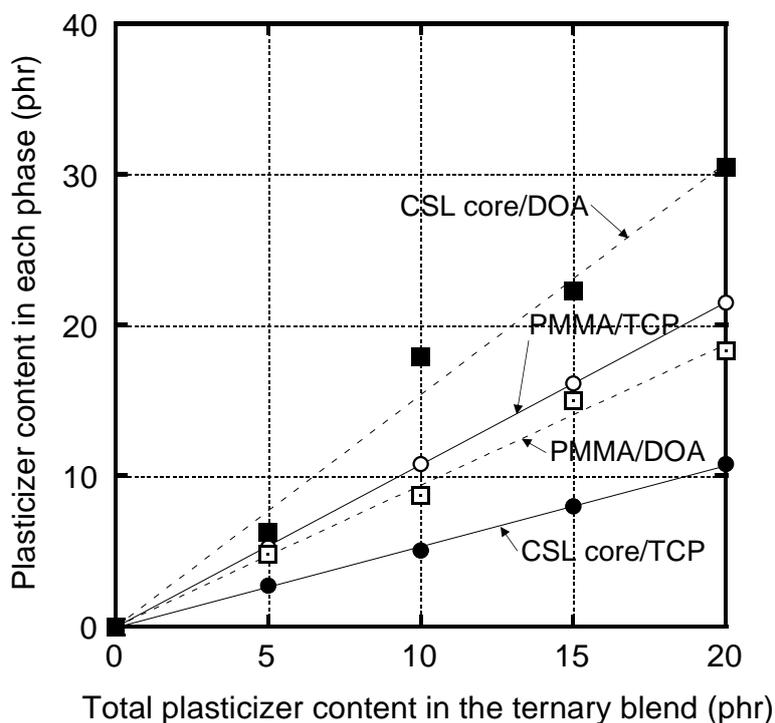


Figure 4-8 Effect of the plasticizer content on T_g of PMMA phase for the ternary blends:
(open circles) PMMA/CSL/TCP and (closed circles) PMMA/CSL/DOA.

PMMA/CSL/可塑剤ブレンド中における PMMA 相と CSL のコア層について、計算した屈折率を、両相の屈折率差と共にプロットしたのが Fig. 4-9 となる。PMMA/CSL/TCP ブレンドでは、TCP($n = 1.557$)の高い屈折率に起因して、両相の屈折率は TCP 混合量の増加と共に、直線的に増加する。同様に、PMMA/CSL/DOA ブレンドでは、DOA($n = 1.445$)の屈折率が低いため、両相の屈折率は DOA 混合量の増加と共に、直線的に低下する。結果的に、可塑剤の種類に依らず、PMMA 相と CSL のコア層の屈折率差は可塑剤添加量の増加と共に小さくなる。これは、可塑剤添加により透明性が改善した裏付けとして理に適ったデータとなっている。

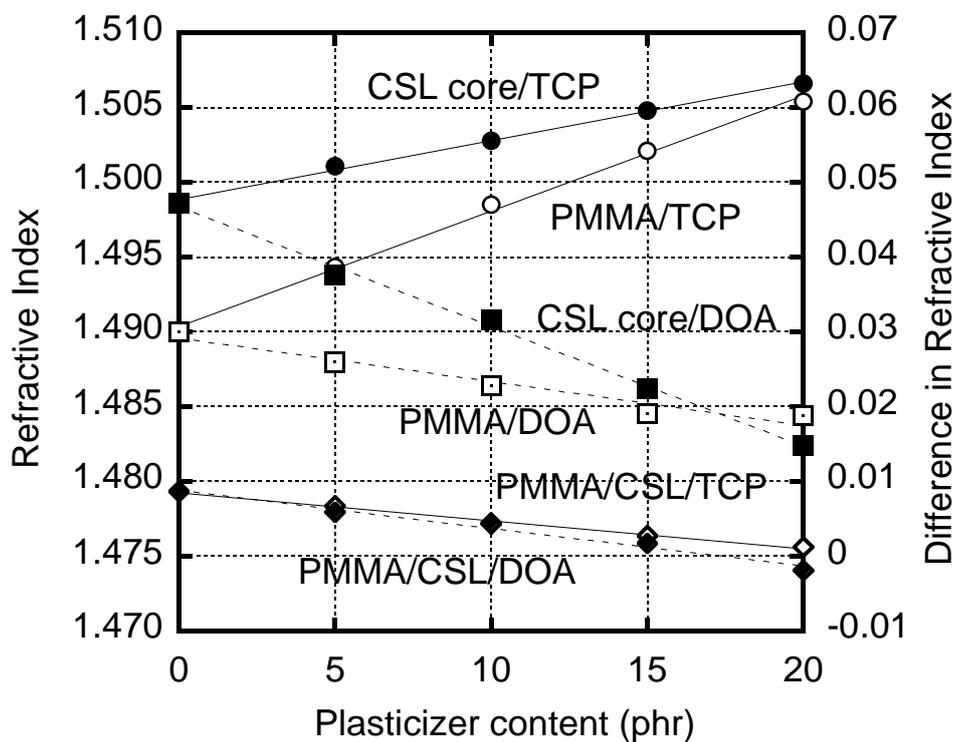


Figure 4-9 Relation between total amount of the plasticizer in the ternary blend and the refractive indices in (open symbols) PMMA phase and (closed symbols) CSL core phase, calculated by the Gladstone-Dale relation: (circles) TCP and (squares) DOA. Further, the difference in the refractive index between PMMA and CSL core phases for (open diamonds) PMMA/CSL/TCP and (closed diamonds) PMMA/CSL/DOA.

4-3-3 PMMA/CSL/可塑剤ブレンドの相構造

圧縮成形して得られた PMMA/CSL の二成分ブレンドのシートを冷凍破断したその破断面を、電界放射型走査電子顕微鏡 (FE-SEM) にて観察した (Fig. 4-10)。PMMA の連続した相に CSL の球状の粒子が均一に分散し、固体粘弾性の結果でも示唆しているように相分離構造がはっきりと確認された。また、分散粒子の直径は 100 nm から 200 nm の範囲内であり、これは溶融混練前の CSL の粒子サイズとほぼ同一である。

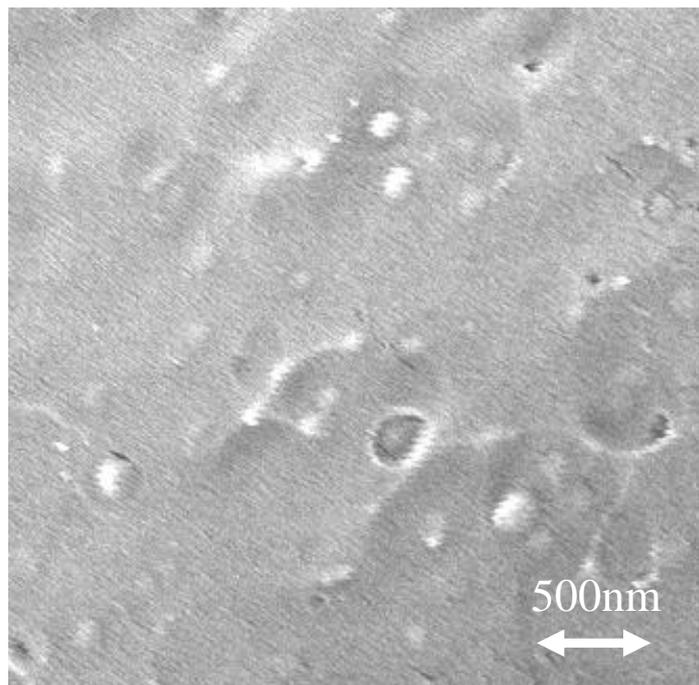


Figure 4-10 Field-emission scanning electron microscopy image of PMMA/CSL (80/20) blend.

10 phr および 20 phr の可塑剤を混合した PMMA/CSL/可塑剤ブレンドの SEM 写真を Fig. 4-11 に示す。PMMA/CSL/DOA20 を除き、多くの三成分ブレンドで Fig.4-10 や Fig. 4-11(a)-(c) のようなモルフォロジーが観察された。しかしながら、PMMA/CSL/DOA20 (Fig. 4-11(d)) の場合には、分散粒子の直径が 200 nm から 500 nm と CSL の一次粒子径よりも明らかに大きくなっており、粒子の凝集が発生している可能性を示唆している。すなわち、ブレンド試料が十分に混練できていない可能性がある。PMMA と DOA の溶解度パラメーターの差が大きいため、熔融混練中に DOA が押出機の壁面に移行し、スリップ現象を引き起こしたことが原因と考察される。この考察は、Fig. 4-12 に示すように、各ブレンド試料について押出機のトルクを測定した結果からも裏付けられる。

PMMA/CSL/DOA20 の熔融混練時のトルクは、PMMA/CSL や PMMA/CSL/TCP20 と比較して明らかに低いことがわかる。その結果、粒子の凝集力に勝るほど十分なせん断応力が与えられず、分散不良を生じたと考えられる。また、スリップにより分散混合能力が不足していたと言い換えることもできる。

大きくなった CSL の分散粒子は、結果として以下の式に示すような過剰な光散乱を引き起こすため、ブレンド試料の光透過度 T_t を低下させる原因となる¹⁴⁾。

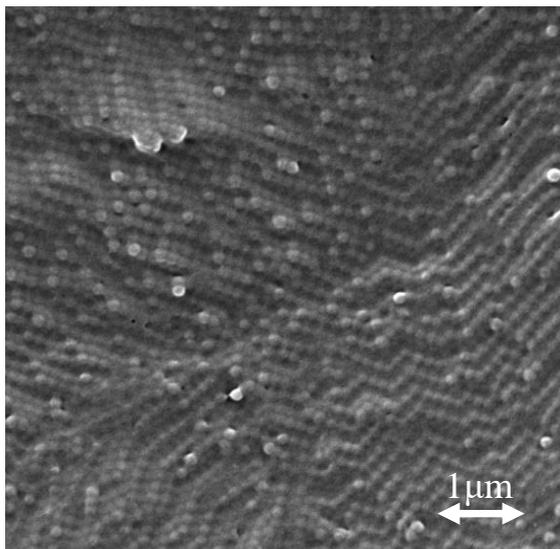
$$T_t = \exp(-dNC_{ext}) \times 100 \quad \text{Eq.4-5}$$

ここで、 d は試験片の厚さ、 N はユニット体積あたりの散乱因子の数、 C_{ext} は吸光係数である。吸光係数は Mie 散乱理論や、例えば Rayleigh 散乱理論、

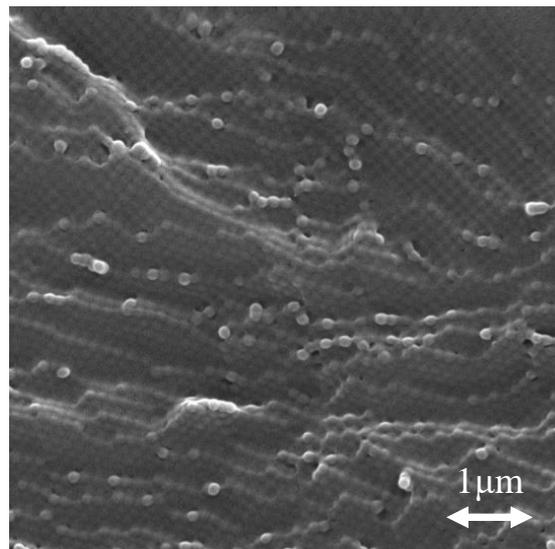
Rayleigh-Gans-Debye 近似、変則的な散乱理論など数多くの近似理論で与えられている。それらの理論や近似式に依れば、吸光係数は基本的に屈折率差と粒子の直径で決定される。つまり、非相溶系ポリマーブレンドの光散乱を理解する鍵となるのは、構成成分間の屈折率差と分散粒子の大きさである。

PMMA/CSL/DOA20 の光散乱は、PMMA 相と CSL のコア層の屈折率差が DOA 混合量の増加に伴い小さくなることから、分散粒子のサイズによる影響を受けていることは明白である。

(a) PMMA/CSL/TCP10



(b) PMMA/CSL/TCP20



(c) PMMA/CSL/DOA10

(d) PMMA/CSL/DOA20

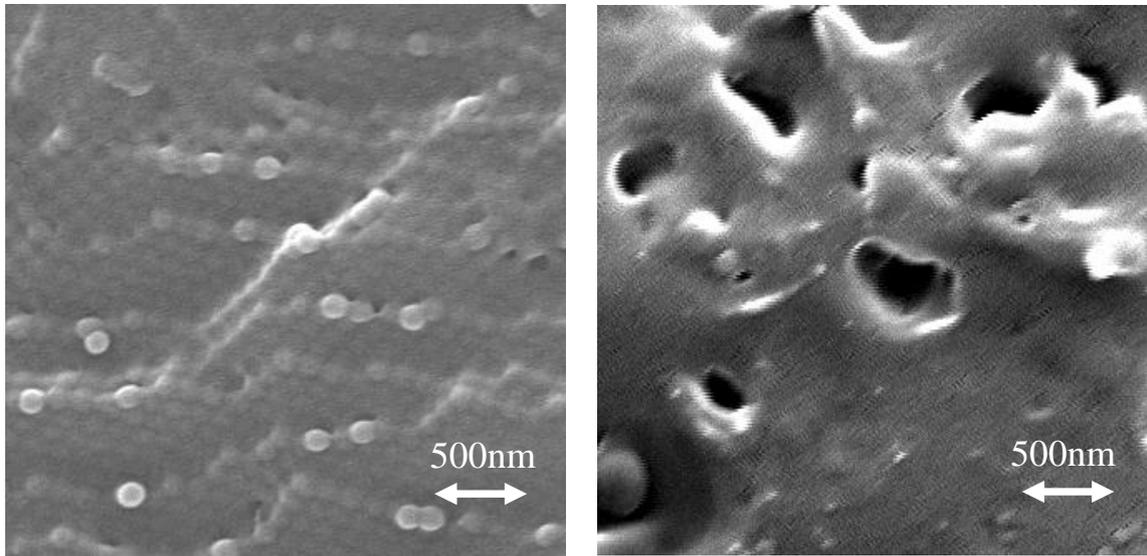


Figure 4-11 Field-emission scanning electron microscopy images of the ternary blends:

(a) PMMA/CSL/TCP10, (b) PMMA/CSL/TCP20, (c) PMMA/CSL/DOA10 and (d) PMMA/CSL/DOA20.

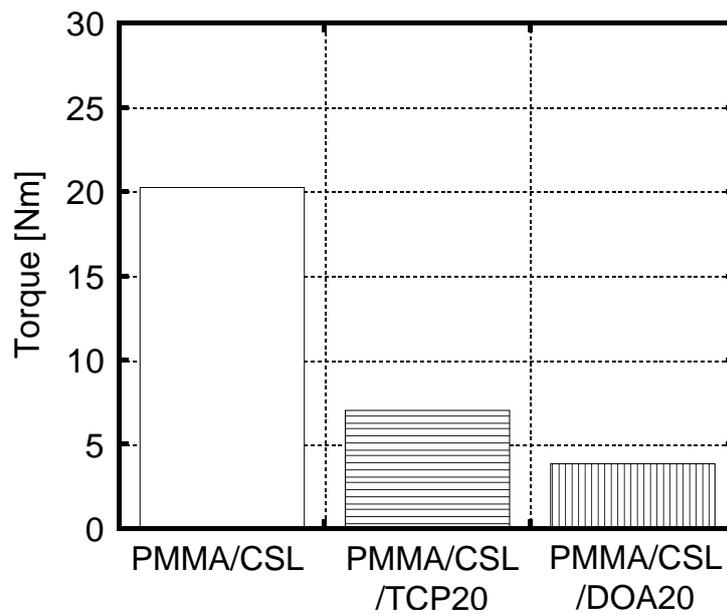
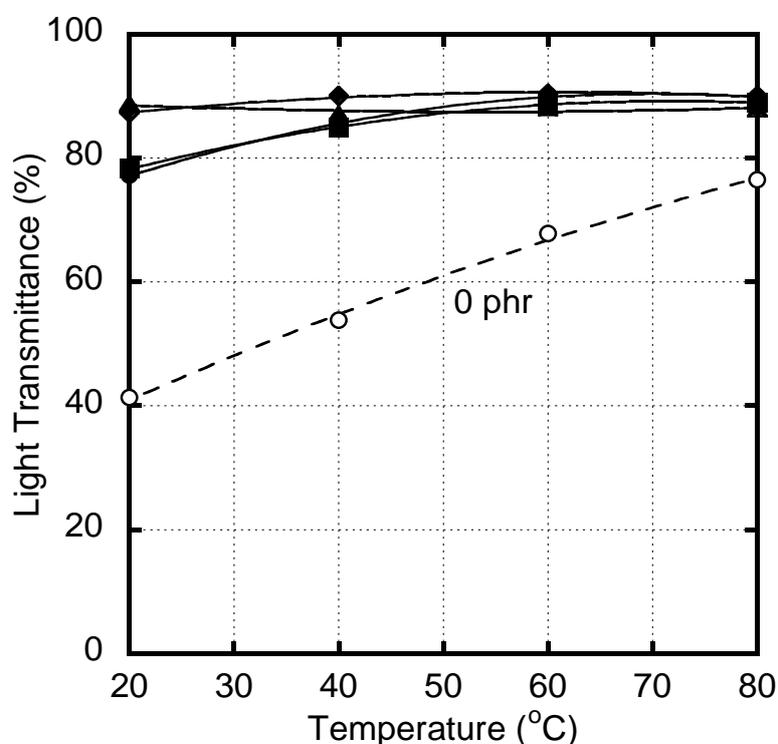


Figure 4-12 Mixing torque in the extruder for various samples.

4-3-4 PMMA/CSL/可塑剤ブレンドの透明性の温度依存性

可塑剤を様々な添加量で含有したブレンド試料の光透過度の温度依存性を Fig. 4-13 に示す。ブレンド試料の透明性は、Fig 4-13(a)に示すように TCP の添加により、特に改善された。さらに特筆すべきは、PMMA/CSL の二成分ブレンドの光透過度が 20 °C で 41 %、80 °C で 77 % と強い温度依存性を示すのに対し、TCP を含有したブレンド試料が幅広い温度範囲で高い光透過度を示す。一方で、DOA を 15 phr 以上含んだ三成分ブレンド試料は、Fig.4-13(b)に示すように高温領域において透明性が損なわれる。この結果は、高温において PMMA 相と CSL のコア層の屈折率が大きくなっていることを示唆している。

(a) PMMA/CSL/TCP



(b) PMMA/CSL/DOA

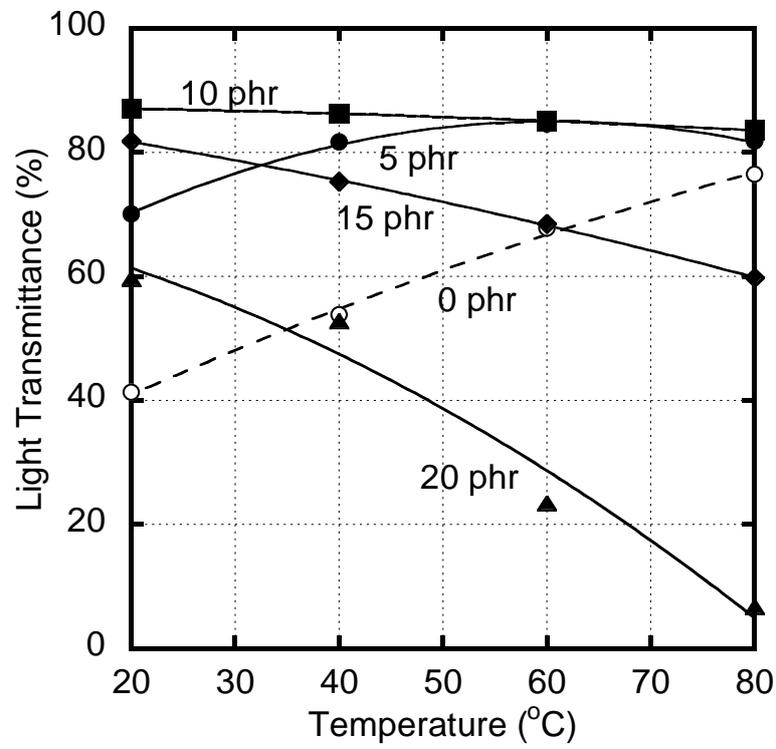


Figure 4-13 Temperature dependence of light transmittance for the ternary blends containing various amounts of (a) TCP and (b) DOA: (open circles) 0 phr, (closed circles) 5 phr, (closed squares) 10 phr, (closed diamonds) 15 phr and (closed triangles) 20 phr.

屈折率の温度依存性は、以下の Lorentz-Lorenz 式で表現される⁴³⁾。

$$\frac{\partial n}{\partial T} = (n-1) \left[\frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial T} + \frac{1}{[R]} \frac{\partial [R]}{\partial T} \right] \cong (n-1) \frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial T} \quad \text{Eq.4-6}$$

$$\frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial T} = -3\beta \quad \text{Eq.4-7}$$

ここで、 ρ は密度、 $[R]$ は分子屈折、 β は線膨張係数である。この式からわかるように、屈折率の温度依存性は熱膨張に強く影響される。つまり、熱膨張は、非相溶系ポリマーブレンドの光透過度の温度依存性を理解するうえで避けられない情報である。よって、それぞれの高分子成分について、可塑剤を無添加および添加したブレンド試料を作製し、線膨張係数を 20 °C から 80 °C の温度範囲で測定した。得られた結果を Fig.4-14 に示す。

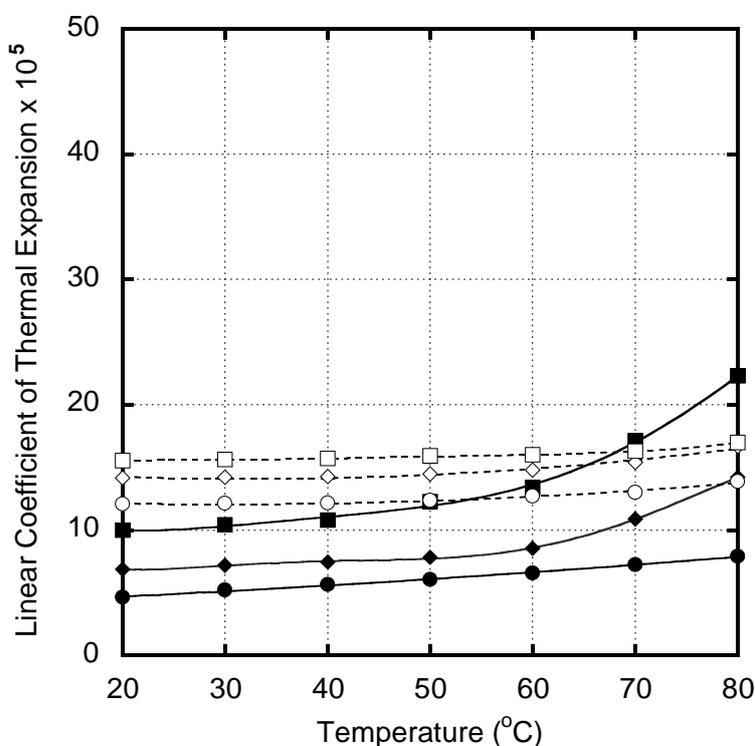
PMMA 単体の線膨張係数は文献値 ($5 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$) と一致する⁴⁴⁾。CSL 単体の場合には、その線膨張係数は、CSL が PMMA のシェル層と架橋されたゴムのコア層で構成されるため、典型的なプラスチック ($4-10 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$) とゴム ($20-25 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$) の中間となる³⁶⁾。ゴムの大きな熱膨張係数は自由体積分率が高いことに起因しており、それは WLF (Williams, Landel, and Ferry) 式でよく説明されている⁴⁵⁻⁴⁷⁾。

PMMA と CSL の線膨張係数は可塑剤添加量の増加に伴い、増加する。特に、Fig. 4-14 に示すように、可塑化された PMMA の熱膨張は、高温領域において増加度合いが著しいことがわかる。その理由のひとつは、 T_g が低温側にシフトしていることによると推察される。もうひとつは、緩和時間分布がブロードになることにより、 T_g 付近の熱膨張が高められていることが考えられる。し

かしながら、2つの理由は、可塑化された PMMA の線膨張係数がゴムの線膨張係数よりも大きくなることの原因を説明できていない。可塑化された PMMA が高温で大きな熱膨張を示す詳細なメカニズムは現時点で判明していないが、熱膨張の起源となる内部ポテンシャルエネルギーの非調和性が可塑剤の添加により高められていると考えられる。

PMMA への DOA 添加は、Fig. 4-14(b)に示すように、マトリックス相に少量しか可塑剤を含んでいないにも関わらず、高温での熱膨張が TCP 添加系と比較しても非常に大きい。一方で、CSL への可塑剤添加は、線膨張係数がほとんど増加しない。

(a) PMMA/TCP and CSL/TCP



(b) PMMA/DOA and CSL/DOA

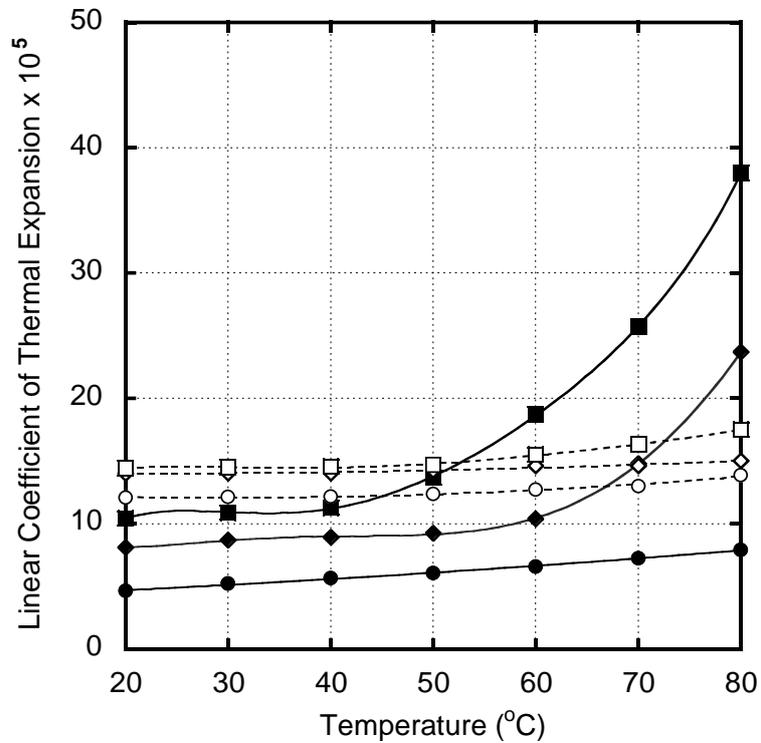
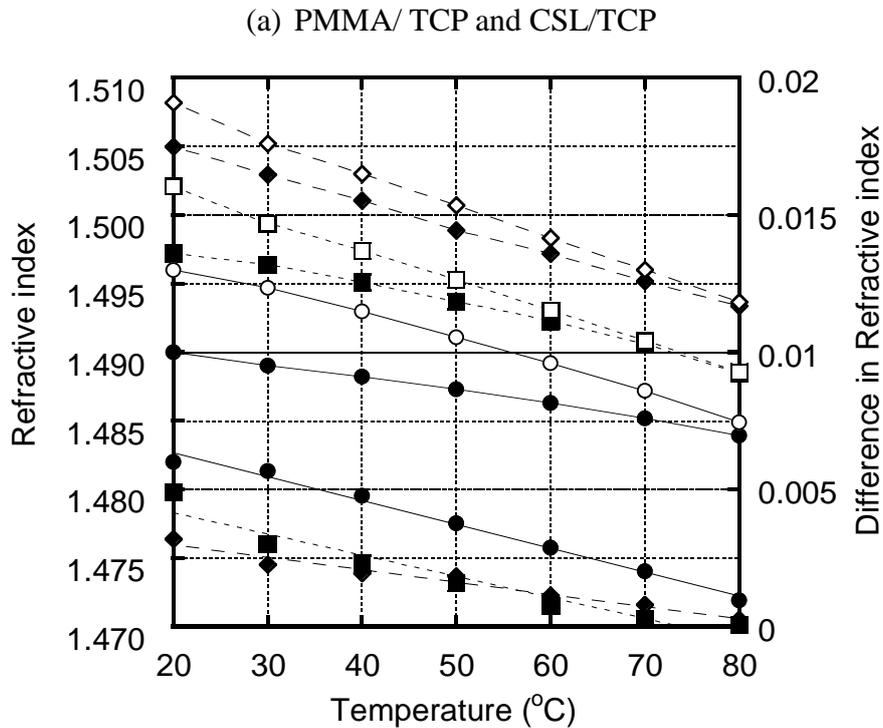


Figure 4-14 Linear coefficient of thermal expansion for (closed symbols) PMMA and (open symbols) CSL containing various amounts of (a) TCP and (b) DOA: (circles) 0 phr, (diamonds) 10 phr and (squares) 20 phr.

Lorentz-Lorenz 式より計算した PMMA 相と CSL 相の屈折率と、それらの屈折率差を Fig. 4-15 に示す。可塑剤が無添加の二成分ブレンドでは、PMMA 相と CSL 相の屈折率差は、CSL の線膨張係数が PMMA のそれよりも大きくなるため、温度の上昇と共に小さくなる。Fig. 4-13 に示すように、PMMA/CSL ブレンドの光透過度は 20 °C よりも 80 °C の方が高くなる。

PMMA/CSL/TCP ブレンドでは、Fig. 4-15(a)に示すように、PMMA 相と CSL 相の屈折率差が、TCP 無添加のブレンド試料、つまりは PMMA/CSL よりも小さい。これは、屈折率の温度依存性 $\frac{\partial n}{\partial T}$ が増加することに起因している。実際に、PMMA/TCP20 の近似曲線の傾きは、CSL/TCP (phr = 0, 10, 20) の傾きとほぼ同一である。よって、PMMA/CSL/TCP ブレンドの透明性は、Fig. 4-13(a)に示すように、温度によりほとんど影響を受けない。



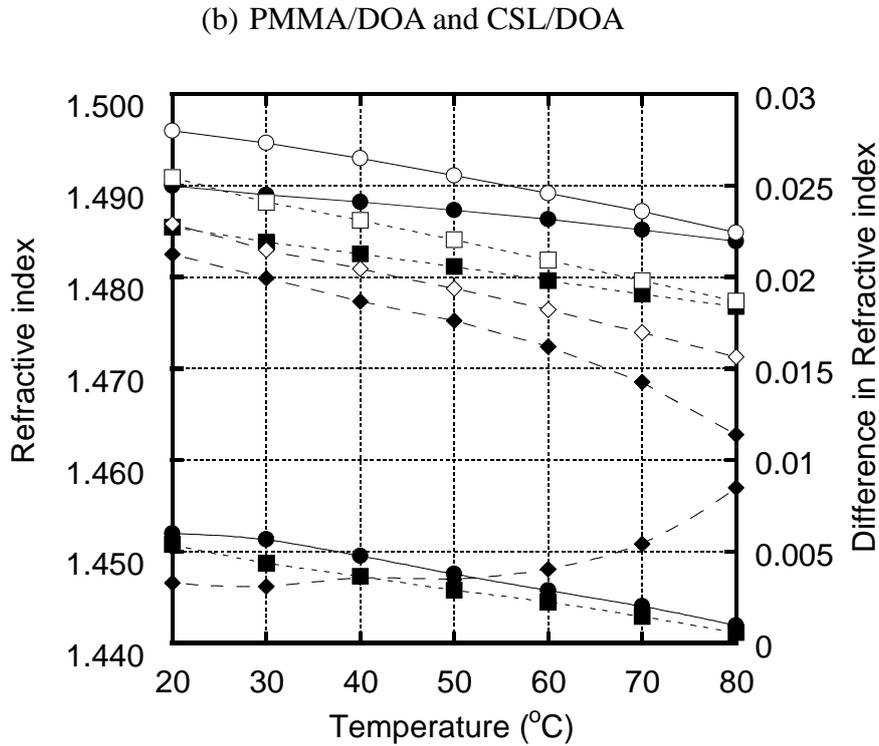


Figure 4-15 Refractive indices predicted by the Lorentz-Lorenz equation for (closed symbols) PMMA and (open symbols) CSL containing various amounts of (a) TCP and (b) DOA: (circles) 0 phr, (diamonds) 10 phr and (squares) 20 phr. Further, the difference in the refractive index between PMMA and CSL core phases for (closed circles) PMMA/CSL, (closed diamonds) PMMA/CSL/plasticizer10 and (closed squares) PMMA/CSL/plasticizer20.

一方で、近似曲線の傾きに対する DOA 添加の効果は、Fig. 4-15(a)に示すように、TCP 添加と比較して特に影響が強くなる。たった 10 phr の DOA 添加でも、CSL と CSL/DOA の近似曲線の傾きが同一となる。さらに、PMMA/DOA20 の傾きは CSL や CSL/DOA よりも急である。PMMA/DOA20 の室温における屈折率は CSL/DOA20 よりも高いため、両相の屈折率差は高温において増加す

る。この結果は、Fig. 4-13 で示したように、PMMA/CSL/DOA ブレンドの透明性の温度依存性が DOA の混合量が 15 phr 以上において、急激に変化していることと一致する。

4-3-5 PMMA/CSL/可塑剤ブレンドの衝撃特性

可塑剤量の異なるブレンド試料を用いて、射出成形試験片の耐衝撃性をシャルピー衝撃試験で評価した結果を Fig. 4-16 に示す。可塑剤無添加の PMMA/CSL ブレンドのシャルピー衝撃強さは 1.2 kJ/m^2 であり、これは PMMA 単体の衝撃値である 1.1 kJ/m^2 とほとんど差が見られなかった。さらに、いずれの可塑剤についても、可塑剤添加量の増加に伴い、シャルピー衝撃強さが低下した。以上の結果から、CSL は PMMA の耐衝撃性向上に特に有効なゴム成分ではないと共に、可塑剤の添加により耐衝撃性が低下することが判明した。

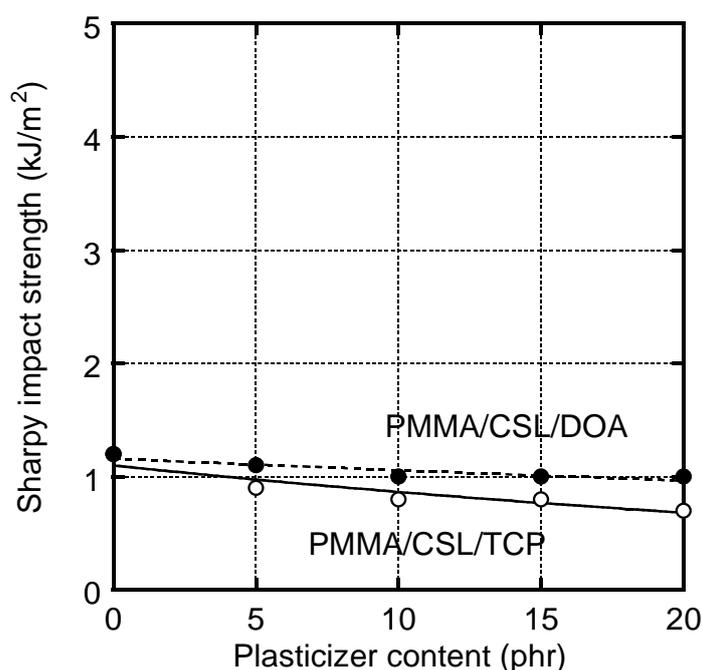


Figure 4-16 Charpy impact strength for PMMA/CSL (80/20) blends containing various amounts of (open circles) TCP and (closed circles) DOA.

4-4 結論

PMMA とコアシェル型ラテックスゴム (CSL) で構成されたゴム強化ポリマーブレンドの透明性とその温度依存性について、可塑剤添加の影響を、2種類の可塑剤、リン酸トクレシル (TCP) とアジピン酸ジオクチル (DOA) を用いて調査した。前者の可塑剤は PMMA や CSL よりも屈折率が高く、後者は両成分よりも屈折率が低い。可塑剤を添加することは、PMMA 相と CSL のコア層の屈折率差を減少させるため、ブレンド試料の透明性を高めることが判明した。さらに、可塑剤がブレンド中で偏在し、そのためにいずれの可塑剤を添加しても良好な透明性を示す。しかしながら、多量の DOA を添加したブレンド試料では、CSL 粒子の凝集が発生し、それが過剰な光散乱の起源となってしまった。相溶性が良好でない DOA は一定量以上を添加すると混練装置の壁面に移行しやすくなり、それによりスリップが発生し、分散不良を招くと推測される。

可塑剤の添加は室温における透明性だけではなく、幅広い温度範囲での透明性についても改善する。例えば、TCP を 15 -20 phr 混合した PMMA/CSL/TCP や DOA を 10 phr 混合した PMMA/CSL/DOA は、20 °C から 80 °C の幅広い温度範囲で、おおよそ 90 % の光透過度となり良好な透明性を示した。一方で、PMMA/CSL の単純な二成分ブレンドは、光透過度の強い温度依存性を示した。これは、ガラス状の PMMA 相とゴム状の CSL のコア層について、両成分の屈折率の温度依存性が異なる、つまり、両成分の熱膨張の振る舞いが異なることによる。可塑剤の添加は PMMA の線膨張係数を増加させるが、一方で、CSL の線膨張係数はほとんど変化しない。結果として、両成分相の屈折率差が小さくなるため、透明性の温度依存性が弱くなることに通じる。

本章では、PMMA と CSL を用いて透明なゴム強化ポリマーブレンドの新しい材料設計の指針を示している。線膨張係数、つまり屈折率の温度依存性が構成成分で異なるにもかかわらず、可塑剤を添加するだけで幅広い温度範囲で透明性を維持することは理解しがたいことではあるが、結果的に、この手法は透明性の温度依存性を制御しながら耐衝撃性を向上させることを可能にしている。工業的な応用、特に自動車部品への展開が期待できる。

Refernce

- (1) 大松一喜, 杉本英樹, 中西英二, 赤坂哲司, 猪俣克弘. 繊維学会誌 2007, 63(11), 247.
- (2) LA Utracki. Polymer Alloys and Blends; Carl Hanser Verlag: Munich, **1989**.
- (3) A Yanagase, M Ito, N Yamamoto, M Ishikasa. J Appl Polym Sci 1996, 60, 87.
- (4) K Cho, J Yang, CE Park. Polymer 1998, 39, 3073.
- (5) AC Steenbrink, VM Litvinov, RJ Gaymans. Polymer 1998, 39, 4817.
- (6) CB Bucknall. J Microscopy 2000, 201, 221.
- (7) V Macho, M Kralik, M Micka, L Komora, I Srokova. J Appl Polym Sci 2002, 83, 2355.
- (8) M Pan, L Zhang. J Appl Polym Sci 2003, 90, 643.
- (9) C Wu, J Zhao, H Shi, H Zhang. Eur Polym J 2004, 40, 2451.
- (10) TR Roxton. J Appl Polym Sci 1963, 7, 1499.
- (11) M Kerker. The Scattering of Light and Other Electromagnetic Radiation. Academic Press; San Diego, CA, **1969**.
- (12) CF Bohren, DR Huffman. Absorption and Scattering of Light by Small Particles.; Wiley; Weinheim, **1983**.
- (13) FM Willmouth. In Optical Properties of Polymers; Meeten, G. H., Ed.; Elsevier Applied Science: London, 1986; Chapter 5.
- (14) Y Koike, S Matuoka. HE Bair. Macromolecules 1992, 25, 4807.
- (15) G Khanarian. Polym. Eng. Sci 2000, 40, 2590.

- (16)RS Stein, J Powers. Topics in Polymer Physics. Imperial College Press; London, **2006**.
- (17)CB Bucknall, IK Partridge, MV Ward. J Mater Sci 1984, 19, 2064.
- (18)J Feng, MA Winnik, RR Shivers, B Clubb. Macromolecules 1995, 28, 7671.
- (19)C Wrotecki, P Heim, P Gaillard. Polym Eng Sci 1991, 31, 213.
- (20)CB Bucknall, RR Smith. Polymer 1965, 6, 437.
- (21)NJ Shah. Mater Sci 1988, 23, 3623.
- (22)C Wrotecki, P Heim, P Gaillard. Polym. Eng. Sci. 1991, 31, 218.
- (23)JM Gloaguen, P Heim, P Gaillard, JM Lefebvre. Polymer 1992, 33, 4741.
- (24)PA Lovell, J Macdonald, DE Saunders, RJ Young. Polymer 1993, 34, 61.
- (25)V Nelliappan, MS Elaasser, A Klein, ES Daniels, JE Roberts, RAJ Pearson. Appl Polym Sci 1997, 65, 581.
- (26)GH Michler. J Macromol Sci Phys 1999, B38, 787.
- (27)R Baghri, RA Pearson. Polymer 2000, 41, 269.
- (28)SL Bai, GT Wang, JM Hiver, C G'Sell. Polymer 2004, 45, 3063.
- (29)C G'Sell, SL Bai, JM Hiver. Polymer 2004, 45, 5785.
- (30)GH Michler, HK von Schmeling. Polymer 2013, 54, 3131.
- (31)JG Park, JY Kim, KD Suh. J Appl Polym Sci 1998, 69, 2291.
- (32)JY Song, JW Kim, KD Suh. J Appl Polym Sci 1999, 71, 1607.
- (33)U Bernini, G Carbonara, M Malinconico, P Mormile, P Russo, MG Volpe. Appl Opt 1992, 31, 5794.
- (34)U Bernini, M Malinconico, E Matruscelli, P Mormile, A Novellino, P Russo, MG Volpe. J Mater Process Technol 1995, 55, 224.
- (35)ME Errico, R Greco, P Laurienzo, M Malinconico, D Viscardo. J Appl Polym Sci

2006, 99, 2926.

(36)DW van Krevelen, K te Nijenhuis. *Properties of Polymers*, 4th ed.; Elsevier; Amsterdam, **2009**, Chapter 4, pp 89-108.

(37)春名徹. *高分子添加剤ハンドブック* 2010, シーエムシー出版.

(38)日本ゴム協会. *ゴム用語辞典* 第三版 2013, 丸善出版.

(39)JIS K 7136; *プラスチック-透明材料のヘーズの求め方*

(40)JC Seferis, RJ Samnells. *Polym Eng Sci* 1979, 19, 975.

(41)AR Wedgewood, JC Seferis. *Polym Eng Sci* 1984, 24, 328.

(42)J Brandrup, EH Immergut. *Polymer Handbook*, 3rd ed.; Wiley-Interscience: New York, **1989**.

(43)JH Choi, C Eichele, YC Lin, FG Shi, R Carlson, S Sciamanna. *Scripta Materialia* 2008, 58, 413.

(44)P Riha, J Hadac, P Slobodian, P Saha, RW Rychwalski, J Kubat. *Polymer* 2007, 48, 7356.

(45)JD Ferry. *Viscoelastic Properties of Polymers*, 3rd ed.; Wiley; New York, **1980**.

(46)ML Williams, RF Landel, JD Ferry. *J Am Chem Soc* 1955, 77, 3701.

(47)ML Williams. *J Rhys Chem* 1955, 59, 95.

第5章 総括、結言

本論文では、ゴム分散系非晶性高分子の光学特性を制御する新しい方法について述べた。以下、本研究で得られた知見をまとめる。

第1章では、自動車用高分子材料の現状および今後求められる性能に関して述べた。自動車の高分子材料に対する期待は非常に大きく、特に、軽量化、先進安全、環境に関する技術の注目度が高い。環境技術の中でも、特に近年、塗料に含まれる揮発性有機化合物(VOC)の削減が求められており、その解決方法として着色樹脂材料を成形し塗装工程を廃止する試みが行われている。着色樹脂材料は、透明性や耐候（光）性に優れるポリメチルメタクリレート

(PMMA)が最適であるが、その欠点である耐衝撃性のため、自動車用途では使用範囲が限定されていた。ゴムの混合により、靱性を向上させることで本欠点を改善できるが、非相溶ポリマーブレンドでは光学特性の制御が困難となる。そこでまずは、光の性質および高分子材料の光学特性に関して説明したのち、ガラス状高分子とゴム成分のポリマーブレンドにおける透明性とその温度依存性に関して詳細に述べた。ポリマーブレンドの透明性は、異種高分子間の光散乱に大きく左右される。数々の著名な光散乱理論が示すように、成分間の屈折率差と不均一構造の大きさが重要な因子となる。また、透明性の温度依存性は、Lorentz-Lorenz式からわかるように、両成分の線膨張係数が重要な鍵を握る。本研究では、ゴム分散系非晶性高分子の光学特性を把握しそのメカニズムを明確にすることで、透明性だけでなくその温度依存性を制御することを目的とした。

第2章では、PMMAとゴム成分を熱可塑性エラストマーであるエチレン・酢酸ビニル共重合体(EVA)で構成される非相溶なポリマーブレンドの光学特性

を把握した。透明性は PMMA と EVA の両相の屈折率差に依存し、温度により変化することが判明した。これは、EVA の屈折率の温度依存性が PMMA よりも大きいことが原因である。Lorentz-Lorenz 式より、屈折率の温度依存性は線膨張係数に比例することが示されているので、両成分間の線膨張係数を制御できれば、ブレンドの透明性の温度依存性が制御できると考えた。

PMMA/EVA ブレンドに可塑剤であるリン酸トリクレシル (TCP) を添加することで、ブレンドの透明性とその温度依存性が改善された。この現象は、TCP の添加により①PMMA 相と EVA 相の屈折率差が減少、②PMMA の線膨張係数が増加、することで室温から高温領域まで屈折率差が減少したと示唆される。この結果から、PMMA/EVA ブレンドは可塑剤添加により、20 °C から 90 °C の幅広い温度領域で透光度 80 % 以上を達成し、高い透明性を示した。

第3章では、PMMA/EVA ブレンドを射出成形で調製し、光学特性を調べた。第2章で行った圧縮成形の実験結果と比較検討することで、成形方法の違いにより EVA の分散状態や結晶状態が異なることが判明した。特に射出成形試料は、圧縮成形試料よりも透明性に優れた。これは、射出成形における EVA の分散粒子径が圧縮成形よりも小さいためであり、成形方法によるせん断速度の違いが起因していると示唆される。

また、可塑剤が PMMA/EVA ブレンドの光学特性についても与える影響やそのメカニズムを明確にする目的で、透明性の温度依存性についても評価したところ、射出成形と圧縮成形でその傾向が異なった。射出成形は TCP 添加により強い温度依存性を示し、高温で不透明となった。本結果は、射出成形で得られた試験片では EVA の線膨張係数が圧縮成形品よりも大きいこと、さらには PMMA 中の TCP 含有量が少ないことに起因すると示唆される。射出成形で

は、EVA の結晶化度が圧縮成形よりも低くなるためにこのような現象が生じる。

第4章では、PMMA とコアシェル型ラテックスゴム (CSL) をポリマー成分に、2種類の可塑剤、TCP とアジピン酸ジオクチル (DOA) を用いて、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調査した。CSL は EVA と異なり非晶性なゴム成分であり、市販されているゴム強化 PMMA に近い成分や構造を有している。どちらの可塑剤も、その屈折率が大きく異なるにも関わらず、PMMA 相と CSL 相の屈折率差を減少させるため、ブレンド試料の室温における透明性を高めることが判明した。これは、可塑剤がブレンド中で偏在したことが原因であると示唆される。また、DOA を添加したブレンド試料では、添加量が多くなると CSL の分散不良が発生し、透明性が低下した。

可塑剤の添加は、PMMA/CSL ブレンドの透明性の温度依存性も改善した。どちらの可塑剤も、一定量を添加することで、20 °C から 80 °C の幅広い温度範囲で、光透過度が 90 %以上となり、良好な透明性を示した。一方で、可塑剤無添加の二成分ブレンドでは、透明性の温度依存性が強い。これは、ガラス状の PMMA 相とゴム状の CSL のコア層が異なる屈折率の温度依存性を示す、つまり熱膨張の振る舞いが異なることに由来する。可塑剤の添加は、PMMA の線膨張係数を増加させるが、CSL の線膨張係数にはほとんど影響しないため、結果的に、PMMA 相と CSL 相の線膨張係数差が小さくなり、透明性の温度依存性が弱くなると示唆される。

近年、自動車技術の進歩は目覚ましく、それに対応するため高分子材料にも更なる高機能化が求められる。例えば、一部の軽自動車の自動車用ガラスには、紫外線だけでなく、赤外線をカットする目的で中間膜フィルムが備えつけられているが、同時に事故の被害を軽減する自動ブレーキは車室内から赤外線

レーザーを照射しガラスを透過して車両や人で反射することで検知をしている。つまり、高分子材料の光学特性を制御する技術が、身近な場面で数多く応用され、私たちの生活に役立っている。

2020年にはいよいよ自動運転機能を搭載した自動車が市販されると予測されている。自動運転ではレーザーやカメラで人、車両、車線、標識などを認識するため、高分子材料の光学特性に関する知見や技術がますます必要になると考えられている。本研究で得られた知見は、耐衝撃性を改善した透明性高分子複合材料の材料設計指針を示しただけでなく、高分子材料の光学特性制御に重要な要素を抽出できたという意味でも意義は大きい。また、自動車用途だけでなく、家電、IT、雑貨など幅広い業種への応用も期待できる。

主要な成果

Publications

Original Articles

第 2 章

Optical properties of polymer blends composed of Poly(methyl methacrylate) and Ethylene-vinyl acetate copolymer.

S. Takahashi, H. Okada, S. Nobukawa, M. Yamaguchi
Eur. Polym. J., **48 (5)**, 974-980 (2012).

第 3 章

Optical properties of injection-moulded immiscible polymer blends of Poly(methyl methacrylate) and Ethylene-vinyl acetate polymer. in preparation.

第 4 章

Transparency of Rubber-Toughened Polymer Blend Containing Plasticizer.

S. Takahashi, S. Nobukawa, M. Yamaguchi
J. Appl. Polym. Sci., **131 (18)**, 9332-9340 (2014).

Others

Formation of undulated lamellar structure from ABC block terpolymer blends with different chain lengths.

Y. Matsushita, J. Suzuki, Y. Izumi, K. Matsuoka, **S. Takahashi**, Y. Aoyama, T. Mihira,
A. Takano
J. Chem. Phys., **133**, 194901-194905 (2010).

Presentation

International Conference

7th International Symposium on Advanced Materials in Asia-Pacific

「Optical properties of polymer blends composed of Poly(methyl methacrylate) and Ethylene-vinyl acetate copolymer」

S. Takahashi, H. Okada, T. Yokohara, M. Yamaguchi

Ishikawa, Japan 2010年9月

Bio-Based Polymers and Composites 2012

「Reduction of volatile organic compounds (VOCs) for paint-less parts composed of poly(methyl methacrylate) and ethylene-vinyl acetate copolymer」

S. Takahashi, T. Yokohara, S. Nobukawa, M. Yamaguchi

Lake Balaton, Hungary 2012年5月

Bio-Based Polymers and Composites 2012

「Reduction of volatile organic compounds (VOCs) for paint-less parts composed of poly(methyl methacrylate) and acrylate core-shell latex」

S. Takahashi, T. Yokohara, S. Nobukawa, M. Yamaguchi

Lake Balaton, Hungary 2012年5月

Annual Meeting of Society of Plastic Engineering, ANTEC 2014

「Optical properties of injection-moulded immiscible polymer blends of Poly(methyl methacrylate) and Ethylene-vinyl acetate polymer」

S. Takahashi, S. Nobukawa, M. Yamaguchi

Las Vegas, USA 2014年4月

Domestic Conference

高分子学会 第19回ポリマー材料フォーラム

「ゴム分散系ガラス状高分子の光学特性制御」

高橋 修司、岡田 浩亮、横原 忠、宮崎 浩、山口 政之

名古屋 2010年12月

プラスチック成形加工学会 第 19 回プラスチック成形加工学会秋季大会

「ゴム分散系ガラス状高分子の光学特性制御」

高橋 修司、横原 忠、宮崎 浩、信川 省吾、山口 政之

秋田 2011 年 10 月

日本ポリオレフィン総合研究会 第 2 回ポリオレフィン若手研究会

「ゴム分散系非晶性高分子の光学特性制御」

高橋 修司、信川 省吾、山口 政之

石川 2012 年 1 月

高分子学会 第 62 回高分子討論会

「射出成形におけるゴム強化ポリメチルメタクリレートの光学特性」

高橋 修司、信川 省吾、山口 政之

石川 2013 年 9 月

謝辞

本研究は、当初、北陸先端科学技術大学院大学とスズキ株式会社の産学連携の共同研究から開始しました。その中で学術的な要素を抽出し、小生の博士後期課程のテーマとして、ポリマーサイエンスが基礎から学ぶことができ、且つ、今後の企業での研究開発に役立つよう、懇切丁寧な御指導、御助言を頂いた、北陸先端科学技術大学院大学マテリアルサイエンス研究科 山口 政之教授に厚く御礼申し上げますとともに深く感謝の意を表します。また、研究活動において、貴重な御助言を頂きました信川 省吾助教（現：名古屋工業大学）や、自身の博士前期課程のテーマとして共同研究を推進して頂きました岡田 浩亮氏（現：トヨタ自動車株式会社）に感謝の意を表します。

本研究を遂行するにあたり適切なご助言を頂き、博士論文及び発表の審査をして下さいました、マテリアルサイエンス研究科 篠原 健一准教授、松村 和明准教授、谷池 俊明准教授、名古屋工業大学 岡本 茂准教授に心から感謝の意を表します。

小生の博士後期課程の進学にあたり、貴重なアドバイスや研究のサポートをして頂きましたスズキ株式会社 植林 久茂氏、黒田 明浩氏、宮崎 浩氏、鈴木 淳夫氏、高橋 正志博士、河村 恭博氏、鈴木 猛介氏、横原 忠氏に心から感謝の意を表すると共に、今後も環境に優しく、お客様に喜ばれる魅力的な車作りを共に邁進させて頂く所存でございます。

7年間（2009年7月～2016年6月）と非常に長い期間、研究のみならず学生生活でも御世話になりました山口研究室のOB・OGや在校生の皆様に深い感謝の意を表すると共に、今後のますますの御健闘、御活躍を心からお祈り申し上げます。

平成 28 年 6 月 吉日

北陸先端科学技術大学院大学
マテリアルサイエンス研究科
マテリアルサイエンス専攻
山口研究室
高橋 修司

小角 X 線散乱 (SAXS) による

エチレン-酢酸ビニル共重合体 (EVA) の結晶状態評価

1. 緒言

プラスチック、ゴム、繊維などに代表される高分子材料は、自動車、家電、医療、生活雑貨など多岐に渡って使用され、我々の生活を支える必要不可欠な材料となっている。自動車向けの加飾部品は、その多くが塗装を施されており、塗料から発生する揮発性有機化合物 (VOC) が人体に影響を与えることが懸念されている。その対策のひとつとして、透明な高分子材料に顔料・染料を添加して成形品を着色することで、質感を同等に保ちつつ塗装工程を省略する工法が開発されている¹⁾。

ポリメチルメタクリレート (PMMA) は、透明性をはじめとした光学特性に優れるだけでなく、耐候性や耐傷付き性なども良好であり、塗装代替を可能にする最適な材料のひとつである。ただし、PMMAは脆い材料であるため耐衝撃性が要求される箇所には適用が難しく、自動車での用途はラジエーターグリルやスピードメータの透明カバーなど一部に限定されている。

PMMAなどのガラス状高分子の耐衝撃性を向上する手法として、1970年代にPMMAのマトリックス中に可視光線の波長 (200~700nm) 以下のゴム粒子を微分散させるゴム強化技術が提案された。しかしながら、一般的にPMMAとゴムの屈折率が異なることから、異種高分子間の界面で光散乱が生じ、透明性を維持するのが困難な技術であった²⁾。

高橋らは、ゴム成分を結晶性高分子材料であるエチレン-酢酸ビニル共重合体 (EVA) としたゴム強化PMMAに可塑剤を添加することで、圧縮成形試験片で

は分散相となるEVAの分散粒子径が1~10 μm と可視光線の波長以上のサイズであるにも関わらず、透明性を向上させるだけではなく、その温度依存性も制御できることを見出した³⁾。この光学特性向上は、可塑剤添加により、PMMAとゴム成分の屈折率および線膨張係数の差が減少したことが原因であると考えられる。しかしながら、その詳細なメカニズムは明らかにされていない。

そこで、本研究では、可塑剤が非晶性高分子ブレンドの光学特性に与える効果を明確にする目的で、可塑剤を添加した際のEVAの結晶状態をX線回折法により評価した。また、圧縮成形と射出成形ではEVAの結晶状態が異なる可能性があるため、両者で得た試料の結晶性を比較することで、透明性を維持し耐衝撃性に優れたゴム強化PMMAの材料設計指針を得ることを目的とする。

2. 実験

2-1 試料

本研究では、市販のエチレン-酢酸ビニル共重合体 (EVA) を試料として用いた。EVAは、表1に示すように酢酸ビニル (VAc) 含有量が異なる4種類を用いた。また、それぞれのEVA試料は、VAcの含有量が14wt%のものをEVA14として称する。なお、MFRの測定条件は190°Cの2.16kgfとなる。

また、可塑剤には大八化学製のジエチルヘキシルフタレート(DOP)およびジエチルヘキシルアジペート(DOA)の2種類用いた。詳細については表2に示す。

Table 1 Characteristics of EVA samples

Sample Code	VAc content (wt%)	MFR(g/10min)	Grade name	Supplier
EVA14	14	15	EV550	Du pont-Mitsui
EVA20	20	20	633	Tosoh
EVA25	25	2	EV360	Du pont-Mitsui
EVA32	32	30	750	Tosoh

Table 2 Characteristics of plasticizers

Sample Code	Specific gravity (g/cm ³)	Solubility parameter (cal/cm ³) ^{1/2}
DOP	0.986	8.9
DOA	0.927	8.5

2-2 試料作成

2-2-1 混練

吸水による発泡、加水分解等を避けるために、EVAを80 °C（EVA32は60°C）で3時間以上真空乾燥させて試料として用いた。EVAと可塑剤を二軸押出機（神戸製鋼製、KTX-30）により熔融混合し、ストランドを水浴中で冷却した後にペレット状に成形した。混合比率は重量比でEVA/可塑剤 = 100/0, 90/10, 80/20 とした。それぞれのブレンド試料は、EVA14/DOP=90/10で混練したものをEVA14/DOP10と称する。混練温度は200 °C、スクリー回転数は200 rpm、吐出量は2 kg/hrとした。

2-2-2 成形

混練して得られたペレットサンプルを、圧縮成形機（テスター産業製、卓上プレスSA-303-IS）にて、2 mm厚さのシート状に成形した。圧縮成形は、200 °Cにて10分予熱後、10 MPaで1分間加圧して行った。その後、冷却機を用い20°Cで5分間冷却した。併せて、ペレットサンプルを射出成形機（FAUNC製、ROBOSHOT S100iA）にて2 mm厚の平板試験片（幅60 mm×長さ60 mm）に成形した。バレル温度は200 °C、射出速度は100 mm/sec、20 °Cもしくは60 °Cにて30秒間冷却を行った。得られた成形試験片は、圧縮成形試験片をEVA14-Cと称し、射出成形試験片を20 °Cで冷却したものをEVA14-IL、60 °Cで冷却したものをEVA14-IHと称する。

2-3 測定方法

2-3 小角X線散乱測定

結晶性高分子材料では全体としての配向の有無によらず、分子鎖方向に結晶相と非晶相が交互に現れ、いわゆる長周期構造を示す⁴⁾。長周期 L （結晶相と非晶相の厚みの和）は、次に示すBraggの式を用い、小角X線散乱（SAXS）における散乱ピーク角 θ から求めることができる⁵⁾。

$$2L \sin(2\theta/2) = n\lambda \quad \text{Eq. 1}$$

ここで λ はX線の波長、 n は反射次数を表す。また、散乱ベクトル q は次の式2に示すように定義される。

$$q = 4\pi \sin \theta / \lambda \quad \text{Eq. 2}$$

つまり、次の式3に示すように散乱ベクトルを測定することで長周期を求めることができる。

$$L = 2\pi / q \quad \text{Eq. 3}$$

圧縮成形と射出成形で得られた2 mm厚の平板試験片を10 mm×5 mmの大きさに切り出し、小角X線散乱装置（SAXS）（リガク製、R-AXIS IV）を用いて、各試料の散乱強度と長周期を測定した。本装置の構成をFig.1に示す。X線源は、管電圧50 kV、管電流108 mAを定格出力としている。また、光学系は、カメラ長約740 mm、ビーム径0.3 mm×0.3 mm、ビームストップ径2.0 mm、イメージングプレートサイズ127 mm×127 mmとした。

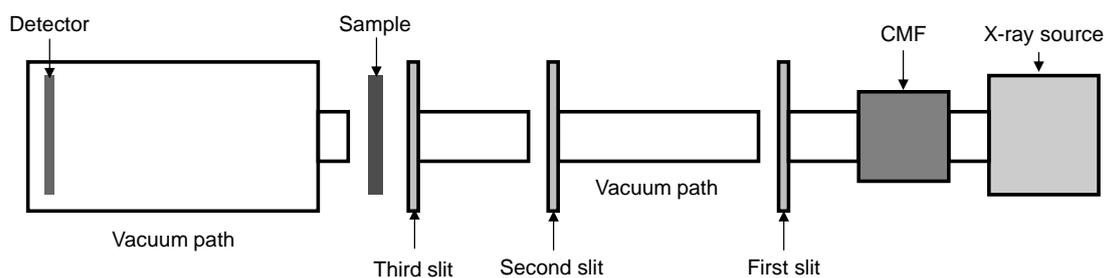


Figure 1 Schematic illustration of small angle X-ray scattering apparatus.

2-3-2 熱分析

EVAの結晶状態を評価するため、示差走査熱量測定からEVAのエチレン成分の結晶化度を算出した。結晶化度は次式より算出した。なお、式中に用いられている完全結晶の融解熱量 $\Delta H_{100\%}$ は、HDPEの293 kJ/molである⁶⁾。

$$\chi(\%) = \frac{\Delta H(\text{measured})}{w \times \Delta H_{100\%}} \times 100 \quad \text{Eq. 4}$$

ここで、 $\chi(\%)$ は結晶化度、 w はEVAのエチレン成分の重量分率、 ΔH は試料の融解熱量である。

約5~10 mg の試料をアルミニウムパンに挿てんして、示差走査型熱量計 (DSC) (Mettler 製、DSC820) により窒素雰囲気下で熱分析を行った。なお、昇温速度は、10 °C/min とし、25 °Cから200 °Cの範囲で加熱した。

3. 結果と考察

Fig. 2に圧縮成形と射出成形で得られたVAc含有量の異なる4種類のEVA試料のSAXSパターンを示す。いずれの試料も、長周期に起因する散乱ピークが $q=0.6$ 付近に生じていることが確認できる。さらに、試験片の成形方法および金型温度の違いにより、1次ピーク位置が異なる傾向が確認された。なお、 $q=0.2$ 付近に生じる散乱ピークは、試料と試験治具の間に挟んだカプトンフィルムに含まれるフィラーに由来するものである。

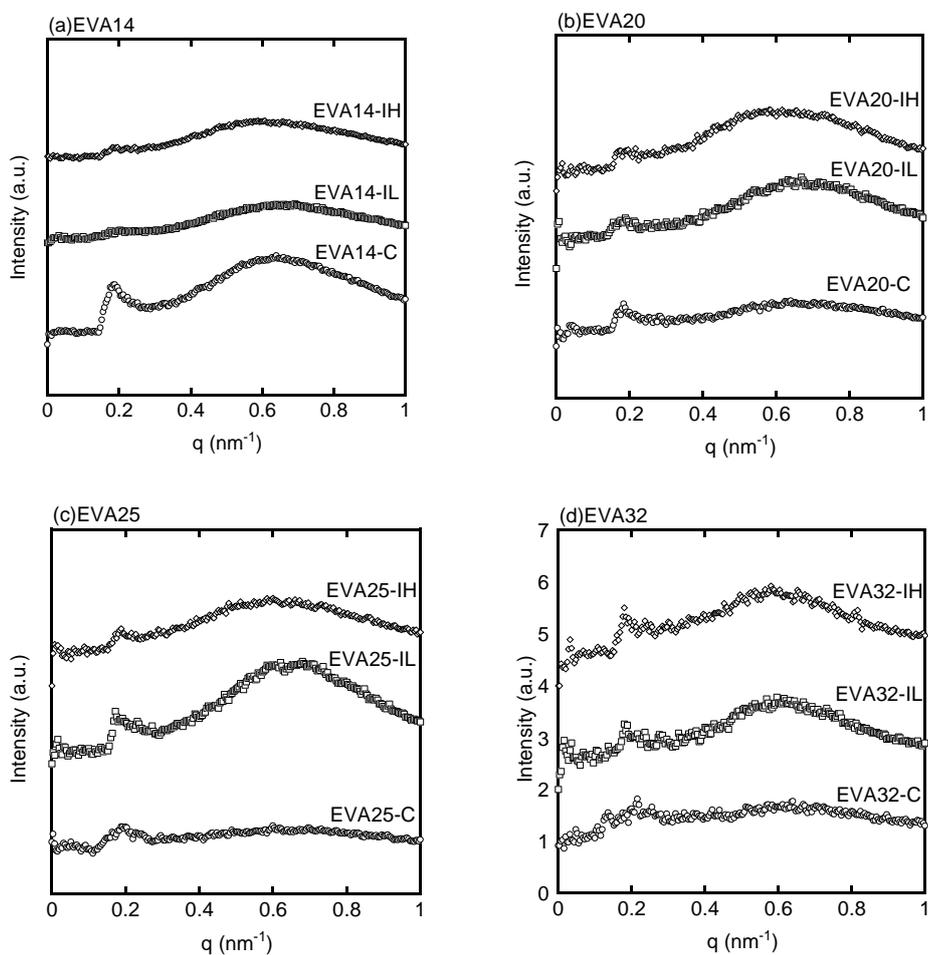


Figure 2 SAXS patterns for the plaque of EVA samples moulded by compression molding or injection molding: (a)EVA14, (b)EVA20, (c)EVA25 and (d)EVA32.

Fig. 3にSAXパターンの1次ピーク位置から算出したEVA試料の長周期を示す。この実験範囲では、VAc含有量が変化しても、長周期に増減の傾向に顕著な違いは確認されない。金型温度を60 °Cと高くした射出成形試験片EVA-IHは、他の成形方法および条件と比較して、長周期が最も長くなった。すなわち、金型温度が高いほど長周期が長くなる傾向にある。

一方、圧縮成形試験片EVA-Cは、VAc含有量に限らず、射出成形試験片の金型温度が高いEVA-IHよりも長周期が短く、金型温度が低いEVA-ILよりも長い。EVA-Cは、EVA-ILと金型温度が20°Cで同一にも関わらず、長周期が大きかった。この原因として、成形方法による冷却状態の違いが考えられる。すなわち、射出成形の方が急冷状態であるため、結晶サイズが大きくなったと考察する。

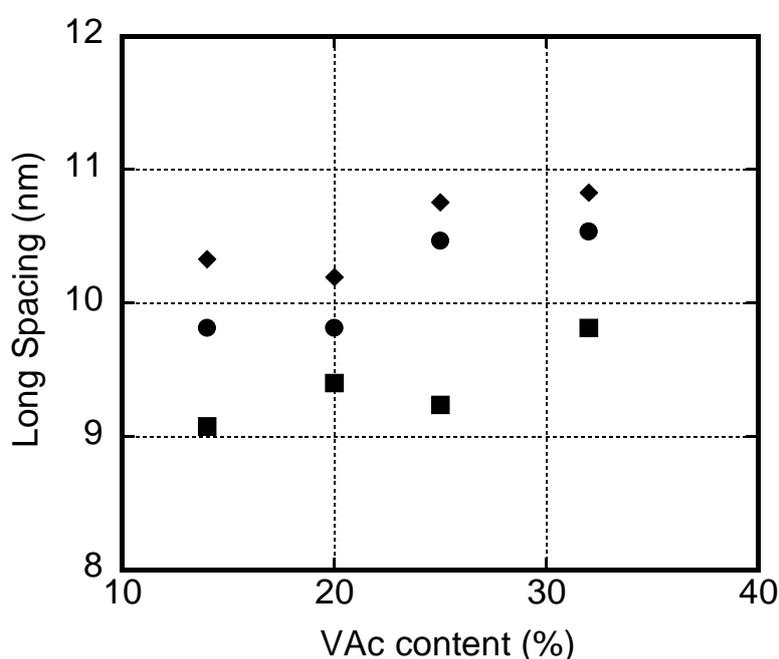


Figure 3 Long spacing of EVA samples with various vinyl acetate contents: (closed circles) Compression, (closed squares) Injection at low mold temperature and (closed diamonds) Injection at high mold temperature.

Fig. 4に2種類の可塑剤をそれぞれ0、10、20wt%添加したEVA14の射出成形試験片のSAXSパターンを示す。射出成形試験片の金型温度は20 °Cである。いずれの試料も、Fig.2と同様に長周期に起因する散乱ピークが $q = 0.6$ 付近に生じていることが確認できた。EVA/DOPは可塑剤を添加しても1次ピーク位置はほぼ一定であったのに対し、EVA/DOAは可塑剤の添加により、添加量が増加に伴い1次ピーク位置が低角側にシフトした。

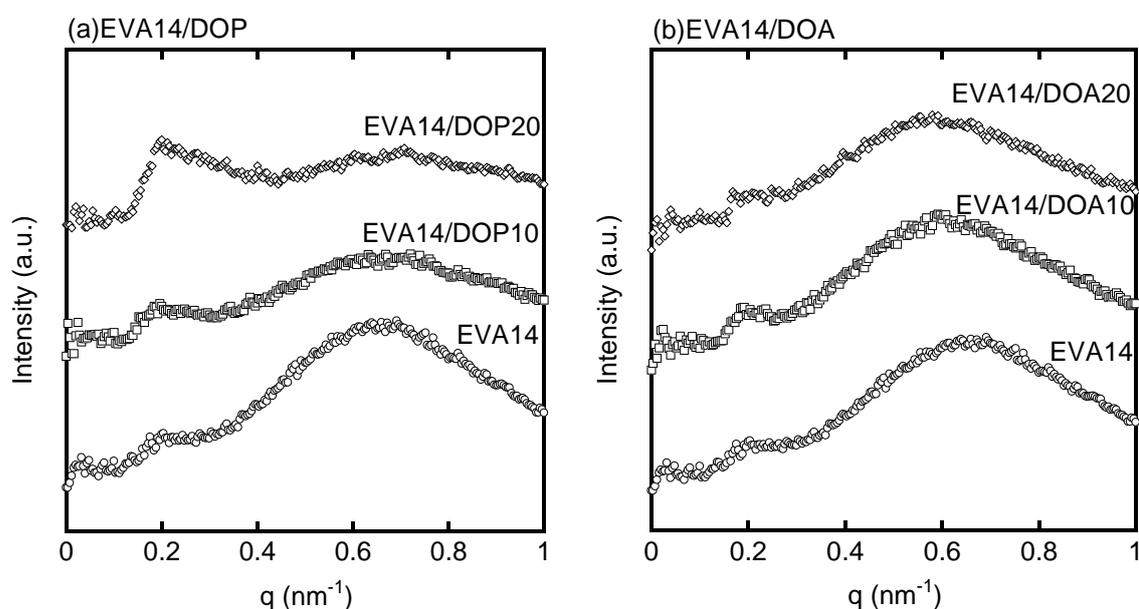


Figure 4 SAXS patterns for the plaque of EVA/plasticizer moulded by injection molding at low mould temperature (20 °C): (a)DOP and (b)DOA.

Fig. 5にSAXSパターンの1次ピーク位置から算出した可塑剤を添加したEVA14の射出成形試料の長周期を示す。DOPを添加するとEVAの長周期はほぼ一定であったのに対し、DOAを添加することで、EVAの長周期が長くなった。以上か

ら、可塑剤の種類によりはEVAの長周期を長くする効果があることが判明した。

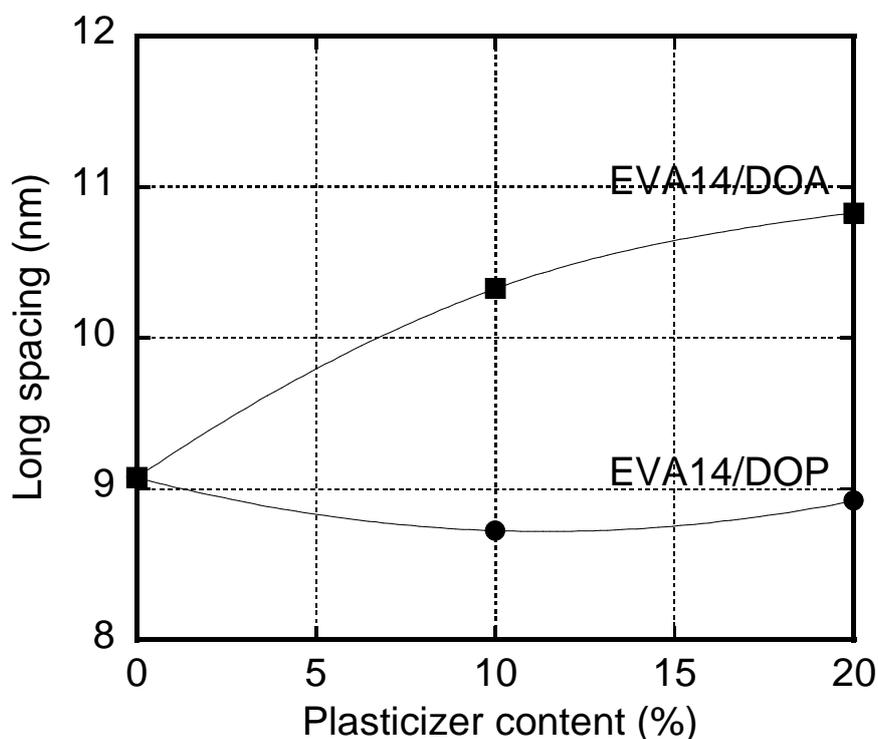


Figure 5 Long spacing of EVA14 samples with various types of plasticizer: (closed circles) EVA14/DOP and (closed squares) EVA14/DOA.

Fig. 6に示差走査熱量測定(DSC)から算出した可塑剤を添加したEVA14の射出成形試料の結晶化度を示す。DOPを添加してもEVAの結晶化度に変化が見られなかったのに対し、DOAを添加することでEVAの結晶化度が減少した。一般的に、結晶部内では分子鎖が厚み方向に配列している一方で、非晶部内では分子差がランダムに配向しているため、結晶部と比較して密度が低くなる。Fig.5の結果と併せて考察すると、DOAの添加により長周期が増加した理由は、可塑剤の添

加により結晶化度が低下し、非晶部の厚みが増加したためと考える。これらの可塑剤の溶解度パラメーターをEVAと比較すると、EVAを構成するエチレン成分とDOAの溶解度差は、エチレン成分^{注)}とDOPとの溶解度差よりも小さい⁷⁾。つまり、DOAはDOPよりもEVAのエチレン成分に溶解しやすいことが明らかである。

注) ポリエチレンの溶解度パラメーターは $7.9 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$

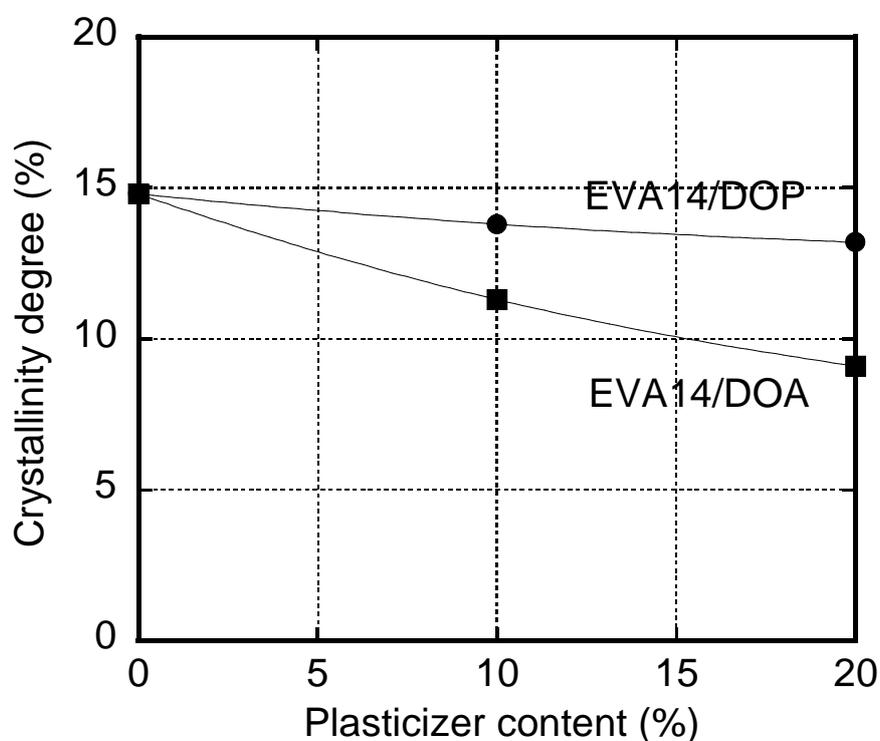


Figure 6 Crystallinity degrees as a function of the plasticizers content: (closed circles) EVA14/TCP, (closed squares) EVA14/DOP and (closed diamonds) EVA14/DOA.

4. 結論

本研究では、成形手法および成形条件が異なるエチレン-酢酸ビニル共重合体 (EVA) の結晶状態を小角X散乱測定 (SAXS) により解析した。また、可塑剤を添加したEVA射出成型試験片を作製し、同様の解析を行った。

EVAの長周期は、酢酸ビニル (VAc) 含有量によらずほぼ一定であったが、成形手法および成形条件により大きく傾向が異なった。射出成形品の長周期は圧縮成形品よりも長く、特に金型温度が高いほど長周期が長い傾向を示した。本結果は、成形時の冷却条件の違いがEVA分子鎖に影響を与えていることが示唆される。

可塑剤を添加したEVAの射出成形品は、可塑剤の種類によって長周期の増加傾向が異なることが明らかとなった。示差走査熱量測定 (DSC) の結果と併せて考察すると、可塑剤の種類によってEVAの結晶化度が低下するものがあり、その影響で非晶部の割合が増加して長周期が大きくなったと推測する。長周期を増加させる作用を及ぼした可塑剤の溶解度パラメーターをEVAと比較すると、EVAを構成するエチレン成分と溶解度差が小さい。以上から、可塑剤がEVAのエチレン鎖に入り込みEVAの結晶化を阻害したため、EVAの結晶化度が低下し長周期が長くなったことが推察される。

5. 謝辞

副テーマの研究にあたり、ご指導・ご鞭撻を頂きました名古屋大学 大学院工学研究科 化学・生物工学専攻 応用化学分野の松下裕秀教授、野呂篤史助教には厚く御礼申し上げます。また、SAXS 測定におきまして測定方法をご指導頂きました名古屋大学 超強力 X 線回折実験室の日影達男技術職員に心から感謝の意を表します。

Reference

- (1) Fukami Y, Yokohara T, Fukuda T, Takahashi S. *Suzuki Technical Review*. **2013**, 39, 44-47.
- (2) Roxton TR. *J Appl Polym Sci*. **1963**, 7, 1499-1508.
- (3) Takahashi S, Okada H, Nobukawa S, Yamaguchi M. *Eur Polym J*. **2012**, 48, 974-980.
- (4) 高分子の構造と物性. **2013**, KS 化学専門書.
- (5) プラチック成形加工学会. 成形加工におけるプラスチック材料. **2011**, 森北出版.
- (6) Na B, Zhang Q, Fu Q, Zhang G, Shen K. *Polymer*. **2002**, 43, 7367-7376.
- (7) Brandrup, J.; Immergut, E. H., *Polymer Handbook*, 3rd ed.; Wiley-Interscience: New York, **1989**.