

| | |
|--------------|---|
| Title | 異種物質の添加と構造制御による透明プラスチック材料の物性向上 |
| Author(s) | 佐光, 巧 |
| Citation | |
| Issue Date | 2019-03 |
| Type | Thesis or Dissertation |
| Text version | ETD |
| URL | http://hdl.handle.net/10119/15797 |
| Rights | |
| Description | Supervisor:山口 政之, 先端科学技術研究科, 博士 |

博士論文

異種物質の添加と構造制御による
透明プラスチック材料の物性向上

佐光 巧

主指導教員 山口 政之

北陸先端科学技術大学院大学

先端科学技術研究科 [マテリアルサイエンス]

平成 31 年 3 月

Improvement of mechanical properties for transparent polymer materials by additives

Takumi Sako

Glassy amorphous polymer materials such as polycarbonate (PC), poly(methyl methacrylate) (PMMA) and polystyrene (PS) are widely employed in industrial fields due to their good transparency and mechanical properties. In particular, PC is expected as a substitution of inorganic glasses because of its excellent mechanical toughness and heat resistance property. However, its modulus and surface hardness in the solid state and flowability in the molten state, i.e., processability, are not good enough to widen its application.

In this study, the disadvantages of PC are improved by the addition of different materials without losing its transparency. The thesis is composed of the following chapters.

Chapter 1 General introduction

Chapter 2 Miscibility and segregation behavior under temperature gradient of PC/PMMA blends

A new method to produce concentration gradient in the miscible PC blend was demonstrated. The blend of PC and low-molecular-weight PMMA, which are found to be miscible, was used in this study. After annealing the PC/PMMA blend in a temperature gradient, PMMA localized on the high temperature side. This phenomenon is notable because it is applicable to enhance the anti-scratch properties of PC.

Chapter 3 Surface segregation of PMMA during injection-molding of PC/PMMA blends

The distribution of the constituent polymers in an injection-molded product comprising a miscible blend of PC and low-molecular-weight PMMA was studied. It was found that PMMA is localized at the surface without affecting the transparency of the product. As a result, the surface hardness was effectively enhanced by a small amount of PMMA. This technique can be used to produce an ideal plastic glass that has high transparency, mechanical toughness, and high surface hardness.

Chapter 4 Modulus enhancement of PC by addition of lithium perchlorate

The mechanical properties of PC containing lithium perchlorate (LiClO_4), which is found to ionize in PC, were examined. The modulus of PC was greatly enhanced by the addition of LiClO_4 because of the electrostatic interaction between the lithium cation and the carbonyl group in PC molecules. The addition of LiClO_4 does not sacrifice the advantages of PC, such as heat resistance, transparency, and mechanical toughness.

Chapter 5 Flowability enhancement of PC by addition of PS

The shear viscosity of binary blends comprising PC and low-molecular-weight PS (L-PS) was examined. It was found that the viscosity of PC significantly decreases by the addition of L-PS. Although the dynamic mechanical properties indicated that L-PS is immiscible with PC, the morphology observation of the extruded strand clarified that shear-induced phase-mixing occurs. Furthermore, the viscosity decrease was found to be pronounced in the high shear stress condition. The addition of L-PS can improve the flowability at injection-molding of PC greatly.

Chapter 6 General conclusion

Key words

Polycarbonate, Polymer blend, Miscibility, Segregation, Flowability

目次

| | |
|--|----|
| 第1章 序論 | 6 |
| 1-1 透明プラスチック材料 | 6 |
| 1-2 プラスチック成形加工 | 8 |
| 1-3 副資材による物性改質 | 10 |
| 1-4 成形工程におけるブレンド材料の構造形成 | 13 |
| 1-5 研究目的 | 18 |
| 1-6 本論文の構成 | 18 |
| 参考文献 | 19 |
| 第2章 ポリカーボネート/ポリメタクリル酸メチルブレンドの物性と温度勾配下 における濃度分布の生成 | 22 |
| 2-1 はじめに | 22 |
| 2-1-1 PC/PMMA ブレンドの相溶性 | 22 |
| 2-1-2 温度勾配下での物質移動現象 | 22 |
| 2-2 実験 | 23 |
| 2-2-1 試料作製 | 23 |
| 2-2-2 測定 | 25 |
| 2-3 結果と考察 | 27 |
| 2-3-1 動的粘弾性と相溶性 | 27 |
| 2-3-2 透明性と成形温度の関係 | 29 |
| 2-3-3 引張伸長特性 | 31 |
| 2-3-4 温度勾配下における表面偏析 | 32 |
| 2-4 まとめ | 38 |
| 参考文献 | 39 |
| 第3章 流動場における低分子量ポリメタクリル酸メチルの偏析と物性改質 | 41 |
| 3-1 はじめに | 41 |

| | |
|------------------------------|----|
| 3-1-1 高分子ブレンドの流動場での構造形成と射出成形 | 41 |
| 3-1-2 流動場における濃度分布の形成 | 43 |
| 3-2 実験 | 44 |
| 3-2-1 試料作製 | 44 |
| 3-2-2 測定 | 44 |
| 3-3 結果と考察 | 45 |
| 3-3-1 溶融粘弾性 | 45 |
| 3-3-2 射出成形体の外観 | 47 |
| 3-3-3 射出成形による L-PMMA の表面偏析 | 49 |
| 3-3-4 分子量 | 51 |
| 3-3-5 表面硬度 | 52 |
| 3-4 まとめ | 53 |
| 参考文献 | 53 |
| | |
| 第4章 金属塩の添加によるポリカーボネートの弾性率向上 | 55 |
| 4-1 はじめに | 55 |
| 4-1-1 高分子に用いられる添加剤 | 55 |
| 4-1-2 逆可塑化剤 | 55 |
| 4-1-3 高分子への金属塩の添加 | 56 |
| 4-2 実験 | 57 |
| 4-2-1 試料作製 | 57 |
| 4-2-2 測定 | 58 |
| 4-3 結果と考察 | 59 |
| 4-3-1 試料外観と加熱の影響 | 59 |
| 4-3-2 動力学特性 | 61 |
| 4-3-3 引張伸長特性 | 63 |
| 4-3-4 PC 分子鎖とイオンの相互作用 | 65 |
| 4-3-5 吸水性と力学特性への影響 | 67 |
| 4-4 まとめ | 68 |

| | |
|---|-----|
| 参考文献 | 68 |
| 第5章 ポリカーボネート/ポリスチレンブレンドの流動場における構造形成と 成形性向上 | 70 |
| 5-1 はじめに | 70 |
| 5-1-1 ポリカーボネート/ポリスチレンブレンド | 70 |
| 5-1-2 流動場における相溶性の変化 | 71 |
| 5-1-3 管内流れと流速分布 | 72 |
| 5-2 実験 | 73 |
| 5-2-1 試料作製 | 73 |
| 5-2-2 測定 | 74 |
| 5-3 結果と考察 | 76 |
| 5-3-1 試料外観と透明性 | 76 |
| 5-3-2 線形粘弾性 | 77 |
| 5-3-3 熔融粘度 | 80 |
| 5-3-4 L-PS の表面偏析 | 89 |
| 5-3-5 相分離構造 | 90 |
| 5-4 まとめ | 96 |
| 参考文献 | 96 |
| 第6章 総括 | 98 |
| 業績 | 102 |
| 謝辞 | 106 |

第 1 章 序論

1-1 透明プラスチック材料

高分子は構成単位であるモノマーユニットが繰り返し結合した重合体 (ポリマー) である。この高分子の概念が認識されておよそ 100 年と金属等の他の工業材料と比べて歴史は浅いが、軽量、安価であり、加工性に優れることから工業的に広く用いられており、近年においても使用量は増加傾向にある。

この中でも特に優れた透明性を示す硬質材料はプラスチックガラスと呼ばれ、ポリカーボネート (PC)、ポリメタクリル酸メチル (PMMA)、ポリスチレン (PS) 等の透明プラスチック材料が挙げられる。Table 1.1 に PC、PMMA、PS の主要な物性値を記す¹⁾。

Table 1.1 代表的な透明プラスチック材料の主要物性¹⁾

| | PC | PMMA | PS |
|--------------------------------|-----------|-----------|-----------|
| 引張強度 [MPa] | 56~66 | 65~80 | 35~84 |
| 引張弾性率 [MPa] | 2100~2400 | 3000~3500 | 2800~4200 |
| 引張伸度 [%] | 100~130 | 4~5 | 1~3 |
| アイゾット衝撃強度 [kJ/m ²] | 60~97 | 1.6~2.7 | 1.2~21 |
| 光線透過率 [%] | 87 | 93 | 89 |
| 屈折率 [-] | 1.59 | 1.49 | 1.59 |

これらの透明プラスチック材料は、これまで無機ガラスが用いられてきた光学レンズや窓材としての応用が拡大しつつある。無機ガラスを代替するメリットとして、軽量化、耐衝撃性の向上、優れた成形性を生かしたデザイン性の向上等が挙げられる。一方で、剛性や耐傷性に劣ること、耐熱性が低いことなどのデメリットがある。すなわち、これらの欠点を改善することで、今後更なる利用拡大が見込まれる。以下に代表的な透明プラスチック材料 3 種について、その特性や用途を記す。

1-1-1 ポリカーボネート

ポリカーボネート (PC) は、Figure 1.1 に示すようなビスフェノール A 骨格がカーボネ

ート結合した構造を有する高分子である。

PC は一般的な成形条件では結晶性を示さない非晶性高分子であり透明性に優れている。ガラス転移温度 (T_g) は 150°C 以上と高く、非晶性高分子でありながら耐熱性にも優れる。また、数あるエンジニアリングプラスチック材料の中でも特に高い耐衝撃性を示すことが知られている。

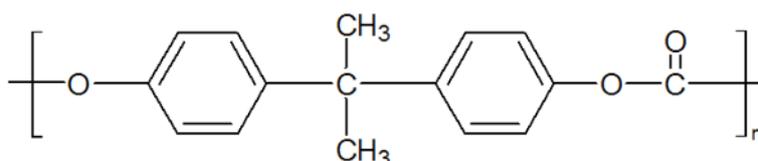


Figure 1.1 ポリカーボネートの化学構造

上記のような優れた特性から、CD や DVD 等の光ディスクの基材、電子機器の外装材、自動車のライトや方向指示器のカバー等、様々な工業製品に利用されている。また、今後、無機ガラス代替材料として、自動車等の窓材として利用することが期待されている。PC は、無機ガラスと比較して密度が低く軽量であるために、自動車の大幅な軽量化を実現可能である。近年の自動車業界では、環境負荷低減のために燃費向上が大きな課題となっているが、無機ガラス代替による軽量化はこれに貢献することが期待される。

1-1-2 ポリメタクリル酸メチル

ポリメタクリル酸メチル (PMMA) は、メタクリル酸メチル (MMA) を原料として重合される高分子であり、その化学構造は Figure 1.2 にで表される。PMMA は側鎖の配列様式によって立体規則性を生じる。側鎖が全て同じ向きに並ぶアイソタクチック構造、交互に並ぶシンジオタクチック構造、そして、ランダムに並ぶアタクチック構造が挙げられる。市販されているアタクチック構造の PMMA も非晶性高分子であり、最も代表的な透明プラスチック材料である。硬く、耐候性に優れ、特に透明性は汎用的に使われている樹脂の中で最も高い。また、無機ガラスに比べて強靱で、加工しやすく、着色もしやすいことから、自動車など車輛用途から光学材料、雑貨まで広く使用されている。一方で、破断ひずみが小さく、衝撃強度が低い脆性材料であるという弱点がある。

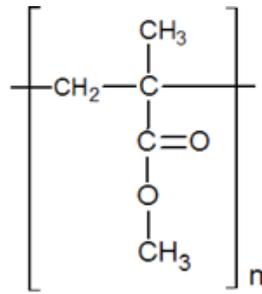


Figure 1.2 ポリメタクリル酸メチルの化学構造

1-1-3 ポリスチレン

ポリスチレンは、Figure 1.3 に示すスチレンを重合して得られる高分子であり、最も汎用的な透明プラスチック材料である。アタクチック構造の PS も非晶性高分子である。

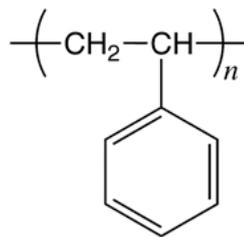


Figure 1.3 ポリスチレンの化学構造

優れた透明性を有する他、安価であり成形時の流動性にも優れる。一方で欠点として、脆く耐衝撃性に劣ること、耐熱性に乏しいことが挙げられる。このため、構造材料として用いられることは稀で、CD ケースや食器等の日用品に用いられている。また、発泡成形品が食品トレーとして広く利用されている。

1-2 プラスチック成形加工

プラスチック成形加工の基本工程は、(1) 流す、(2) 形にする、(3) 固める、の3つである。すなわち、高分子を加熱、熔融し流動させたのち、ダイや金型を用いて所定の形状に賦形し、最後に冷却固化させることで目的の形状の成形体を得るというプロセスである。以下に代表的な成形方法である押出成形、射出成形について記す。

1-2-1 押出成形

押出成形は、ホッパーからシリンダへ供給された原料を溶融、流動させ、ダイを通して所定の形状に連続成形する成形法である。押出成形機は、主にスクリー軸の本数によって分類されており、軸が一本の単軸押出機、軸が複数ある多軸押出機に分けられる。混練を主目的とする場合には装置能力の高い多軸押出機が、賦形を主目的にする場合は取り扱いが容易で安価な単軸押出機が用いられる。

フィルムやシートといった連続形状を有する製品の直接成形にも用いられる一方で、フィラーや添加剤、異種ポリマー等の副資材を原材料に混練する際に広く用いられる。より優れた混練能力を得るために、スクリーエレメントの形状や成形条件に関する研究が活発に行われている。実機で様々な条件で実験を行うことは、多大な時間と費用を要するため、CAE が広く活用されている²⁾。

1-2-2 射出成形

射出成形とは、溶融させたポリマー材料を高圧の下、金型内に注入し、冷却、固化させることによって成形を行う方法である。Figure 1.4 に射出成形機の外観図³⁾を示す。

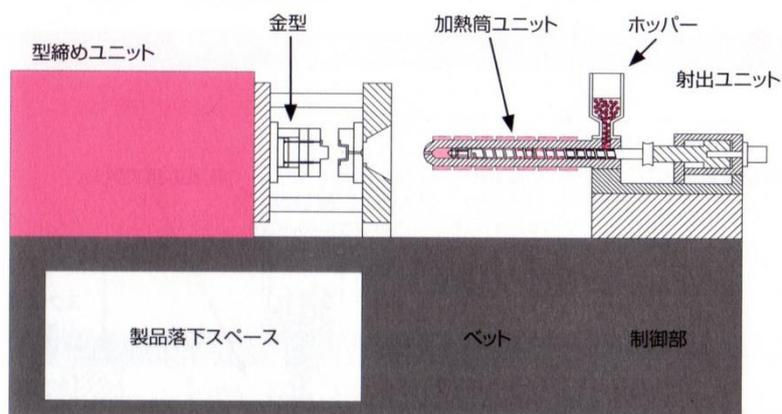


Figure 1.4 射出成形機の概略³⁾

図中左側に配置された金型内に、右側のシリンダ内で加熱された樹脂を射出することで成形が行われる。成形手順としては、(1) 型締め、(2) 射出、(3) 保圧、(4) 冷却、(5) 型開き、(6) 成形品の取り出しの各工程に分けられる。(1) の型締めでは、前成形時に成形品を取り出した際に開けた金型を閉じて、射出の準備を行う。射出時の圧力で金型が開くこと

がないよう、金型は高圧で締め付けられる。(2) の射出では、ノズルを金型に接し、シリンダ内で溶融させた樹脂を金型内に充填する。溶融した樹脂が冷却される際に収縮するため、射出充填後、樹脂に圧力を加えながら冷却させる。この工程を (3) 保圧という。(4) の冷却は、ノズルを金型から離し、射出された樹脂を金型内で一定時間冷却し固化させる工程である。また、本行程中にシリンダでは、次に成形する樹脂を計量し、加熱、可塑化を行う。十分冷却されて固化した成形品を取り出すために金型を開く動作を (5) 型開きという。(6) 成形品の取り出しでは、突き出しピンを動作させ、成形品を金型から取り外す。

射出成形は、プラスチック成形加工の最も代表的な手法の一つであり、立体的な形状の製品を高い生産性で製造できることから、工業的に広く用いられている。

1-3 副資材による物性改質

近年、プラスチックの用途が多様化している一方で、新しい一次構造を有する高分子を開発することは困難となってきた。そこで、低分子添加剤や無機フィラー、異種高分子といった副資材をブレンドすることで、市場のニーズに合致する材料を設計することが試みられている。

1-3-1 無機フィラーによる改質

一般に、ポリマーに無機フィラーを充填することにより、剛性、耐熱性、耐クリープ性、硬度、寸法精度などが向上することが知られている⁴⁾。特殊なフィラーを用いることで、導電性、熱伝導性、難燃性、耐摩耗性等の機能を付与することも可能である。また、安価なフィラーを添加することで、高価なポリマーの使用量を減らしコストダウンすることができる。一方で、これらの無機フィラーの添加により透明性は損なわれてしまうため、透明プラスチック材料の物性改質法としては用いることが出来ない。

無機フィラー添加系複合材料では、マトリックスとフィラーの分離が困難であるため、一般にリサイクルが難しいという欠点がある。また、自然界に破棄された場合、ポリマー自体は劣化、分解が進むものの、フィラーは分解されずに残ってしまう。このため、竹や麻等の天然繊維を利用する手法も提案されている⁵⁻⁸⁾。また、近年では、木材繊維を微細化したセルロースナノファイバー (CNF) が注目されている⁹⁾。CNF は微細であることから

光散乱を抑えることが出来る。実際に PMMA とのコンポジットで透明な試料が作製されている^{10,11)}。今後、透明プラスチック材料の改質法として研究が進むことが期待される。

1-3-2 低分子添加剤による改質

工業的には、純粋な高分子単体が用いられることは少なく、求められる機能を満たすために様々な添加剤が配合される。代表的な添加剤として、成形中の分解を抑制する酸化防止剤、熔融粘度を低下させ成形加工を容易とする可塑剤、結晶性高分子の結晶化を促進する結晶核剤等が挙げられる¹²⁾。中でも可塑剤は、成形性に弱点のあるポリマーを容易に成形可能とすることが出来るため、広く用いられている。一方で、 T_g の低下や弾性率の低下など、成形品の物性は損なわれてしまう。

また、成形体の力学特性を向上する低分子添加剤も見出されている。例えば、特定の有機化合物の添加により、非晶性高分子の弾性率が上昇することが報告されている^{13,14)}。一般的な可塑化現象とは異なり、低分子化合物の添加により固体状態での弾性率が向上するこの現象を逆可塑化と呼ぶ。これらの物質は、Figure 1.5 に示すように高分子鎖間の自由体積を埋めることで分子運動を抑制し、弾性率を向上させると考えられている。本手法は、透明性を損なうことなく剛性を向上する数少ない手法として有力であるが、ガラス転移温度が低下すること、脆性的な破壊挙動を示すことが問題点となっている¹⁵⁾。

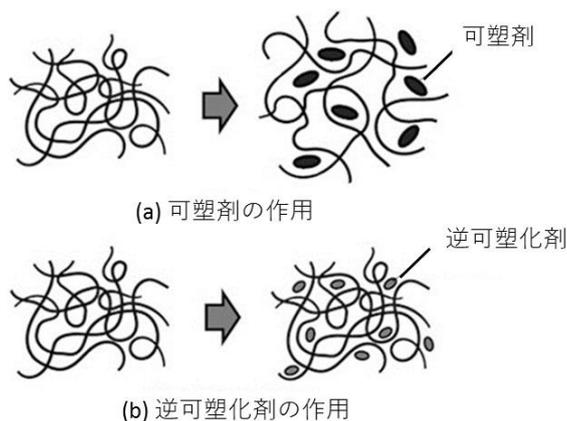


Figure 1.5 可塑剤と逆可塑化剤の作用¹⁶⁾

1-3-3 ポリマーブレンド

ポリマーブレンド (ポリマーアロイ) とは、物性向上を目的として、2 種類以上のポリマーを混ぜ合わせた材料である。ポリマーブレンドのメリットには、(1) 低コストのポリマーをブレンドすることで材料全体のコストを下げる、(2) 構成成分の優れた特性を組み合わせる、(3) 単一ポリマーで得られない物性を出す、(4) 使いたいポリマーの弱点を克服する、等がある^{17,18)}。

ポリマーブレンドには、それぞれの構成ポリマーが分子レベルで混ざり合っている相溶系ブレンドと、相分離構造を形成する非相溶系ブレンドの 2 種類に分けられる。高分子の相溶性は以下の Flory-Huggins 式¹⁹⁾で表される。

$$\frac{\Delta G_M}{RT(V/V_r)} = \frac{\phi_1}{r_1} \ln \phi_1 + \frac{\phi_2}{r_2} \ln \phi_2 + \phi_1 \phi_2 \chi_{12} \quad (1.1)$$

ここで、 ΔG_M は混合の自由エネルギー、 R は気体定数、 T は温度、 V は系の体積、 V_r はセグメントのモル体積、 ϕ_i は成分 i の体積分率、 r_i は高分子鎖あたりのセグメントの数である。ポリマーブレンドにおいては r_1 、 r_2 が大きいために右辺第 1 項、第 2 項がほとんど 0 になり、 ΔG_M の符号が χ_{12} によって左右される。すなわち、ポリマーブレンドが相溶するためには、 χ パラメータが小さな正の値もしくは負の値となる必要がある。例えば、異種分子間に引力的な相互作用が働く系では χ パラメータが負になることが多い。一方、このような相互作用がない場合、 χ パラメータが正、すなわち ΔG_M が正となることが多いため、多くのポリマーブレンドは非相溶となる。

ポリマーブレンドの相図には、Figure 1.6 に示すような高温側で相溶となる上限臨界共溶温度 (USCT) 型と、Figure 1.7 に示すような低温側で相溶となる下限臨界共溶温度 (LCST) 型、また、両者を組み合わせた相図などが存在する。LCST 型の相図を有するポリマーブレンドの場合、高温下で相分離を生じるため、加熱成形によって相溶なブレンドを得ることが難しい。本研究で扱う PC と PMMA のブレンドに関しては、LCST 型の相図を示すことがこれまでの研究²⁰⁾で明らかとなっている。

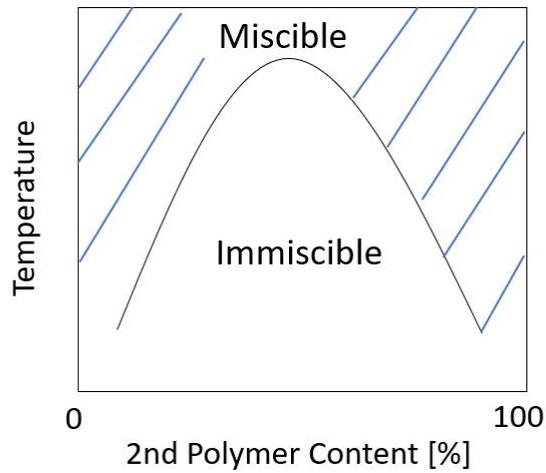


Figure 1.6 上限臨界共溶温度 (UCST) 型の相図

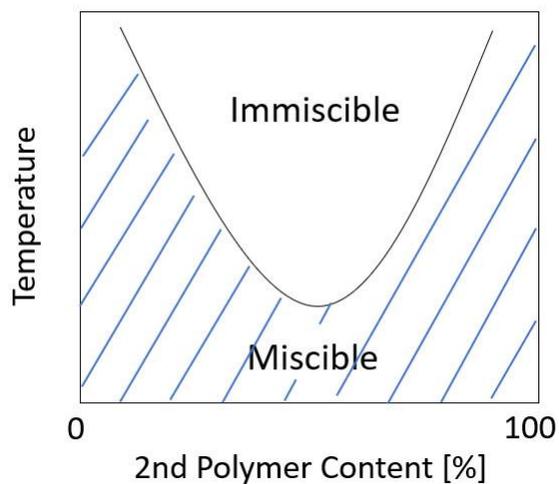


Figure 1.7 下限臨界共溶温度 (LCST) 型の相図

1-4 成形工程におけるブレンド材料の構造形成

ポリマーブレンド中のそれぞれの構成成分は、相分離のドメインサイズ以上の巨視的なスケールで観察すると、均等に混ざり合っており試料中のどこを観察しても同じ構造であることが自然である。しかしながら、実際の成形加工工程のような流動を伴う静的でない条件の下では、成形体中の場所によって異なる構造 (相分離構造、濃度分布) を形成する

場合がある。以下に研究例を示す。

1-4-1 溶液キャスト工程における構造形成

実験室レベルでポリマーブレンドを作製する場合、両ポリマーを良溶媒に溶解させた後に乾燥させることでブレンド品を得る溶液ブレンド法が用いられる場合がある。Ton-That²¹⁾ら、Kajiyama²²⁾らは、PS と PMMA をクロロホルムに溶解させキャスト成形し、フィルム状の試料を作製すると、PMMA が空気表面側に局在化することを報告している。Figure 1.8 に X 線光電子分光 (XPS) によって調べた、PS/PMMA ブレンドフィルム表面の PMMA 濃度を示す²¹⁾。バルクの PMMA 濃度が 10% であるブレンド試料においても、表面では約 60% という高い PMMA 濃度を有しており、強い偏析を生じていることが示されている。

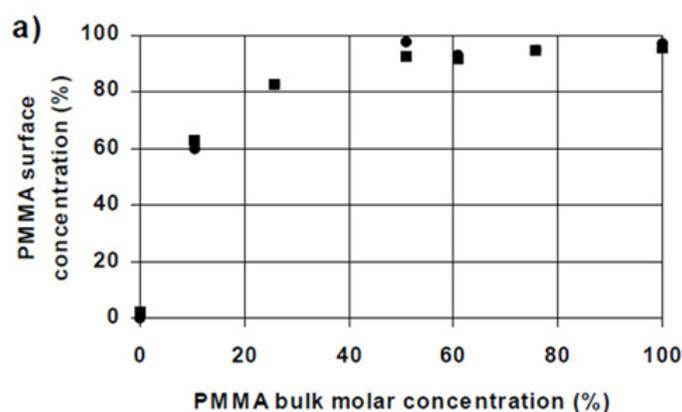


Figure 1.8 PS/PMMA キャストフィルム表面の PMMA 濃度²¹⁾

この現象の発生機構としては以下の 2 つが提案されている。一つは、溶媒との相溶性の差により、相溶性に劣る PMMA が先に析出することで、表面に局在化するというメカニズムである。もう一つは、両ポリマーの表面自由エネルギーの差により、表面自由エネルギーの低い PMMA が、空気との界面エネルギーを小さくするために局在化するというメカニズムである。

上記のような溶液キャスト法によるポリマーブレンドの局在化は、本研究で対象とする PC/PMMA ブレンドにおいても生じることが Lohest らによって報告されている²³⁾。

1-4-2 温度勾配下における構造形成

成形加工工程中、ポリマーは加熱、冷却される。加熱、冷却は金型表面から行われる一方で、ポリマーの熱伝導率が低いために瞬時に所定温度にはならず成形体内には温度勾配が生じる。

混合流体を温度の異なる二つの熱源に接して安定な温度勾配を維持すると、流体中に濃度勾配が生成する。これは Soret 効果と呼ばれている²⁴⁾。この現象は、水とエタノールの混合物といった単純な混合溶媒²⁵⁾から、炭化水素鎖の溶液²⁶⁾や高分子溶液^{27,28)}まで様々な混合溶液について発生することが報告されている。2 成分の混合流体を温度勾配下に置いたときに成分 1 に生じる流速 J_1 は式 (1.2) で表される。

$$J_1 = -\rho D \Delta c_1 - \rho c_1 (1 - c_1) D_T \Delta T \quad (1.2)$$

ここで ρ は溶液の密度、 c_1 は質量分率、 D と D_T はそれぞれ相互拡散係数と熱拡散係数、 ΔT は温度差である。通常の拡散と温度勾配による移動の差で表され、温度勾配がない場合には右辺第 2 項は 0 となり、Fick の法則となる。Soret 効果による物質移動の方向と強度は Soret 係数 S_T で表され、正の値であれば高温側から低温側に、負の値であれば低温側から高温側に移動する。成分 1 の Soret 係数 $S_{T,1}$ は、式 (1.3) で表される。

$$S_{T,1} = \frac{D_T}{D} = -\frac{1}{c_1(1-c_1)} \frac{\Delta c_1}{\Delta T} \quad (1.3)$$

Soret 係数を実験的に求める研究²⁸⁾はこれまで数多く行われているものの、物質の構造と Soret 係数の普遍的な関係は未だ解明されていない。

一方で、本現象は多くの溶液系について生じることが確認されており、中には高分子溶液についての報告例^{27,28)}もある。そのため、粘度が比較的高いポリマーブレンド溶融体においても十分な時間を費やせば、温度勾配下において濃度分布が生成する可能性がある。本現象がポリマーブレンドに適用可能ならば、成形体を温度勾配下で熱処理にすることによって、試料中に濃度勾配を有する成形体を作製することができる。

また、高分子溶融体に関して、温度勾配下に静置することで分子量分別が生じることが Siriprumponthum ら²⁹⁾、服部ら³⁰⁾によって報告されている。Siriprumponthum らは、Figure 1.9 に示すように、広い分子量分布を有するポリエチレン (PE) を温度勾配下で熱処理することで、低分子量成分が高温側に局在化することを示している²⁹⁾。温度勾配下で熱処理した PE の両表面の平均分子量を Figure 1.10 に示す。本現象は、大きな自由体積を必要とする低分子量成分が高温側表面を好むために生じると考えられている。

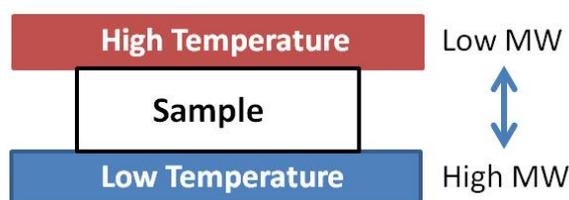


Figure 1.9 温度勾配下での熱処理

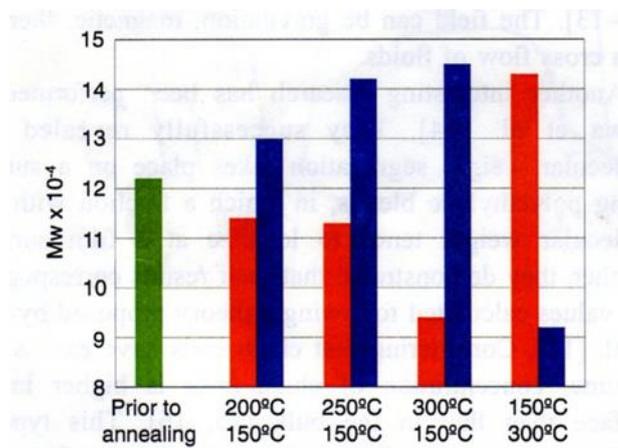


Figure 1.10 温度勾配下で熱処理した PE の分子量分布²⁹⁾

1-4-3 流動場における構造形成

射出成形では、溶融した樹脂が高速、高圧で金型に充填された後、冷却される。成形時に溶融樹脂が受けるせん断応力は一定ではなく、金型近傍において特に強いせん断応力を受ける。そのため、相分離ポリマーブレンドでは、Figure 1.11 に示すように分散相の形状がスキン層とコア層で異なる場合が数多く報告されている^{31,32)}。スキン層では、強いせん断応力を受けると共に急冷されるために、分散相が流動方向に引き伸ばされた形状になる。

一方、コア層ではせん断力が低く、かつ、スキン層の存在が断熱材の役割を果たすために徐冷となり、その結果、分散相は界面張力が最も小さくなる球状となりやすい。また、結晶性ポリマーの場合、せん断応力や冷却速度の違いにより、場所により異なる結晶化度や結晶構造を有する^{33,34)}。このように、射出成形体は一般的に不均質な構造を形成する。

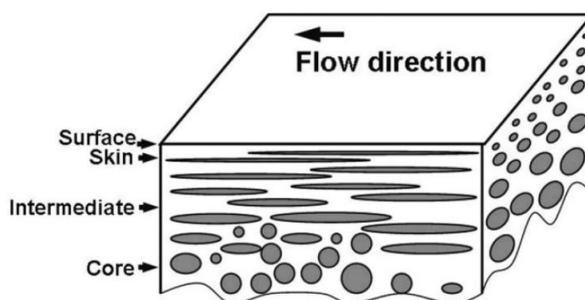


Figure 1.11 射出成形体において生じるスキン-コア構造³²⁾

また、一部のポリマーブレンド系で流動場において相溶性に変化が生じることが報告されている。Yanase³⁵⁾ら、Kume³⁶⁾らはDOPにPSを溶解させた高分子溶液系について、光学系を付加したレオメータにより流動中の透過光強度を測定したところ、流動開始に伴い透過光強度が低下することを示している。本現象は流動誘起相分離と呼ばれ、高分子溶液系で報告例が多い。流動により高分子鎖が引き伸ばされるが、それに要する弾性エネルギーが両ポリマー間で大きく異なる場合、相溶した状態で同じだけ引き伸ばされる場合よりも、相分離して簡単に引き伸ばされやすいポリマーのみを大きく引き伸ばした方がエネルギー的に有利となる。つまり、粘弾性的な性質の差異が相構造の変化をもたらすと推察されている³⁷⁾。一方で、流動場で相図の相溶領域が拡大する流動誘起相混合もPMMA/SANブレンド等で報告されている³⁸⁾。相混合を生じさせる要因として、せん断流動が濃度ゆらぎの増大を抑えることが考えられる。

また、成形加工時の流動によって生じる局在化も報告されている。Pisciottiらは、可塑剤としてパラフィンを含む高流動グレードのポリスチレン(PS)を用い、射出成形品の表面と断面を、飛行時間型二次イオン質量分析法(TOF-SIMS)により調べている。その結果、低分子添加剤であるパラフィンが表面に局在化していることを明らかにした³⁹⁾。流動抵抗を小さくするために、せん断応力が最大となる金型近傍に粘度の低い低分子量成分が局在化したと考えられる。

これらの現象を積極的に利用することで、通常の均質なブレンドよりも優れた成形品を、成形加工工程を利用して得ることができる可能性がある。例えば、耐傷性などの表面特性に優れた副資材を少量添加し表面偏析させることができれば、効率的な表面改質が実現できる。また、流動誘起相混合を利用することで、流動時は相溶し可塑剤として働くが、流動停止とともに相分離し、成形体の物性をほとんど損なわない添加剤の設計が可能となる。

1-5 研究目的

近年、自動車等の輸送機器において、構造部材の軽量化が求められている。特に透明プラスチック材料による無機ガラスの代替は、軽量化効果が大きいだけでなく、安全性やデザイン性の向上にも寄与できるため、産業界からの要望が大きい。しかしながら、高分子材料と無機ガラスを比較すると、剛性や耐傷性において高分子材料は大きく劣っており、これらの弱点の改良が求められている。

本研究では、PC をベース材料とし、さらに力学特性を向上した機能性透明プラスチック材料の開発を目指した。PC は耐熱性、耐衝撃性に優れることから無機ガラス代替材料としての利用が期待されているが、弾性率が低く剛性、耐傷性に劣ること、ガラス転移温度 (T_g) が高いため射出成形における流動性が悪いことなどの弱点がある。さらなる利用拡大のために、これらの改良が望まれている。そこで本研究では、異種高分子や無機添加剤等の異種物質を添加するとともに、前述した成形加工行程中に生じる諸現象の理解に基づきブレンドの構造を制御することで、本課題の解決を試みた。

1-6 本論文の構成

本論文は以下の章から構成されている。各章の概要を以下に簡単にまとめる。

第 1 章 序論

第 2 章 ポリカーボネート/ポリメタクリル酸メチルブレンドの物性と温度勾配下における濃度分布の生成

PC と背反する力学特性を有する PMMA を添加することで、PC の特性改質を試みた。低分子量 PMMA を用いることで成形温度においても相溶なブレンドを作製することができた。さらに、ブレンド試料を温度勾配下で熱処理すると、低分子量成分である PMMA が高

温側に偏析することが明らかとなった。本現象により、表面近傍の PMMA 濃度を高めることができ、耐傷性を効率的に向上することができる。

第 3 章 流動場における低分子量ポリメタクリル酸メチルの偏析と物性改質

第 2 章と同じ PC/PMMA ブレンドに関して、射出成形時に PMMA が成形体表面に偏析することを確認した。一般的な成形方法である射出成形の工程中に偏析が生じるため、実用性がより高い。

第 4 章 金属塩の添加による透明プラスチック材料の弾性率向上

T_g を低下させることなく剛性を向上する方法として、金属塩の添加を提案した。PC に対して過塩素酸リチウム (LiClO_4) を添加すると、弾性率が上昇することが確認された。本手法により、透明性、耐熱性を犠牲にすることなく PC の剛性を向上することができる。

第 5 章 ポリカーボネート/ポリスチレンブレンドの流動場における構造形成と成形性向上

PC の流動性を飛躍的に高める手法としてポリスチレン (PS) の添加を提案した。流動時の相構造の変化 (流動誘起相溶化) により粘度低下が生じたと考えられる。本系は通常の可塑剤系と異なり、成形体中では相分離構造を形成するため、 T_g を低下させない。すなわち耐熱性を損なうことがない。また、PC と PS の屈折率がほぼ同じであるために、相分離構造を形成するにも関わらず、PC の透明性を損なうこともない。

第 6 章 結論

参考文献

- 1) プラスチック成形加工学会編, 「図解 プラスチック成形材料」, 工業調査会 (2006)
- 2) 尾原正俊, 成形加工 **30**, 401 (2018)
- 3) 杉山昭, 宮田陽一, 「現場で役立つ 射出成形の基本と仕組み」, 秀和システム (2014)
- 4) フィラー研究会編, 「複合材料とフィラー」, シーエムシー出版 (2004)
- 5) H. Isamil, M. R. Edyham, and B. Wirjosentono, *Polym. Test.* **21**, 139 (2002)
- 6) M. M. Thwe and K. Liao, *Compos. Appl. Sci. Manuf.* **33**, 43 (2002)
- 7) S. H. Lee and S. Wang, *Compos. Appl. Sci. Manuf.* **37**, 80 (2006)

- 8) K. Okubo, T. Fujii, and T. Thostenson, *Compos. Appl. Sci. Manuf.* **40**, 469 (2009)
- 9) 榊原圭太, 成形加工 **30**, 424 (2018)
- 10) H. Liu, D. Liu, F. Yao, and Q. Wu, *Bioresource Tech.* **101**, 5685 (2010)
- 11) E. E. Kiziltas, A. Kiziltas, S. C. Bollin, and D. J. Gardner, *Carbohydrate Polym.* **127** 381 (2015)
- 12) 春名徹, 「高分子添加剤ハンドブック」, シーエムシー出版 (2010)
- 13) W. J. Jackson and J. R. Caldwell, *J. Appl. Polym. Sci.* **11**, 211 (1967)
- 14) L. A. Belifore, P. M. Henrichs, and S. L. Cooper, *Polymer* **25**, 452 (1984)
- 15) M. Ueda, *Polym. Eng. Sci.* **44**, 1877 (2004)
- 16) 宮川あずさ, 博士論文, 北陸先端科学技術大学院大学 (2016)
- 17) 扇澤敏明, 「高分子基礎化学 one point7 構造I : ポリマーアロイ」, 共立出版 (2014)
- 18) 秋山三郎, 「エッセンシャル ポリマーアロイ」, シーエムシー出版 (2012)
- 19) P. J. Flory, *J. Chem. Phys.* **10**, 51 (1942)
- 20) M. Nishimoto, H. Keskkula, and D. R. Paul, *Polymer* **32**, 272 (1991)
- 21) C. Ton-That, A. G. Shard, D. O. H. Teare, and R. H. Bradley, *Polymer* **42**, 1121 (2001)
- 22) T. Kajiyama, K. Tanaka, and A. Takahara, *Macromolecules* **31**, 3746 (1998)
- 23) J. B. Lhoest, P. Bertrand, and J. L. Dewez, *Macromolecules* **28**, 4631 (1995)
- 24) C. Soret, *Compte-Rendu de l'Academie des Sciences* **91**, 289 (1880)
- 25) C. G. Jiang, T. J. Jaber, H. Bataller, and M. Z. Saghir, *Int. J. Therm. Sci.* **47**, 126 (2008)
- 26) P. Polyakov, E. Rossinsky, and S. Wiegand, *J. Phys. Chem. B* **113**, 13308 (2009)
- 27) B. J. Gans, R. Kita, S. Wiegand, and J. Luettmer-Strathmann, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 24501 (2003)
- 28) R. Kita, P. Polyakov, and S. Wiegand, *Macromolecules* **40**, 1638 (2007)
- 29) 服部高明, 杉本昌隆, 小山清人, 成形加工 **25**, 438 (2013)
- 30) M. Siriprumpoonthum, N. Mieda, S. Nobukawa, and M. Yamaguchi, *J. Polym. Res.* **18**, 438 (2013)
- 31) B. Nysten, A. Ghanem, J. L. Costa, and R. Legras, *Polym. Int.* **48**, 224 (1999)
- 32) G. J. Zhong and Z. M. Li, *Polym. Eng. Sci.* **45**, 1655 (2005)
- 33) Y. Ulcer, M. Cakmak, J. Miao, and C. M. Hsiung, *J. Appl. Polym. Sci.* **60**, 669 (1996)
- 34) Y. D. Wang and M. Cakmak, *J. Appl. Polym. Sci.* **68**, 909 (1996)
- 35) H. Yanase, P. Moldenaers, J. Mewis, V. Abetz, J. V. Egmond, and G. G. Fuller, *Rheol. Acta* **30**,

89 (1991)

36) T. Kume, T. Hattori, and T. Hashimoto, *Macromolecules* **30**, 427 (1997)

37) A. Onuki, *Intern. J. Thermophys.* **16**, 381 (1995)

38) 扇澤敏明, 繊維学会誌 **55**, 43 (1999)

39) F. Pisciotti, J. Lausmaa, A. Boldizar, and A. Rigdahl, *Polym. Eng. Sci.* **43**, 1289 (2003)

第 2 章 ポリカーボネート/ポリメタクリル酸メチルブレンドの物性と温度勾配下における濃度分布の生成

2-1 はじめに

ポリカーボネート (PC) は高い透明性と耐衝撃性を併せ持つ材料であり現在でも広く利用されているものの、弾性率が低く剛性や表面硬度 (耐傷性) に劣るという弱点がある。一方で、PC と同様に広く用いられている透明プラスチック材料であるポリメタクリル酸メチル (PMMA) は弾性率が高いものの脆いという PC と背反する力学特性を有する。このため、PC/PMMA ブレンドは、これらの力学特性を併せ持つ透明プラスチック材料として期待される。本章ではまず、PC/PMMA ブレンドの相溶性に関して、動力学特性や透明性の面から考察する。また、均一な PC/PMMA ブレンドではなく、PMMA が外表面に偏析した構造を作製することが出来れば、少ない添加量で効果的に表面硬度 (耐傷性) を向上することが出来る。そこで、コーティングや積層といった従来法ではなく、成形加工工程に近い、温度勾配下での熱処理により PMMA を偏析させる手法について検討した。

2-1-1 PC/PMMA ブレンドの相溶性

PC/PMMA ブレンドの相溶性に関してはこれまでにいくつかの研究例¹⁻⁴⁾があり、下限臨界相溶温度 (LCST) 型の相図を示すことが知られている。Kyu ら¹⁾、Chiou ら²⁾、Kambour ら³⁾の研究によって得られた PC/PMMA ブレンドの相図を Figure 2.1 に示す⁴⁾。曲線は、試料が加熱により白濁する温度を示しており、曲線の下側で相溶状態、上側では相分離構造を形成する。それぞれの研究により加熱条件や PC、PMMA の分子量が異なり、相分離温度は異なるものの、どの例においても LCST 型の相図であり、200 °C から 300 °C 程度の高分子材料の成形加工温度に近い温度域で相分離温度を生じることが確認できる。このため、PC の成形温度で PC/PMMA を成形すると、相分離を生じる可能性が高いと予想される。

2-1-2 温度勾配下での物質移動現象

第 1 章にて示した通り、温度勾配下に置かれた混合物は濃度勾配を生じる。本現象は当初混合溶媒で見出され Soret 効果と呼ばれており、多くの報告例がある⁵⁻⁹⁾。近年では高分子溶液系においても同様に生じることが確認されている^{8,9)}。また、高分子溶融体に関して

も、低分子量成分が高温側に偏析する、つまり分子量分別を生じることが報告されている^{10,11)}。Siriprumpoonthum らは、圧縮成形機を用いて、広い分子量分布を有する溶融 PE を温度勾配下で熱処理することで、低分子量成分が高温側表面に局在化することを報告している¹⁰⁾。局在化は温度勾配が大きいほど顕著である。また、服部らは、回転型レオメータを用いて温度勾配下における PE 溶融体が示す局在化を観測し、同様の現象を報告している¹¹⁾。低分子量成分の高温側表面局在化は、大きな自由体積を必要とする低分子量成分が高温側表面を好むために生じると考えられている。

本現象を相溶系高分子ブレンドに拡張した報告例は現在のところないが、同様に濃度分布 (分子量分布) を生じることが期待される。本章において扱う PC/低分子量 PMMA ブレンドの場合、高温側に低分子量 PMMA が偏析すると予想される。

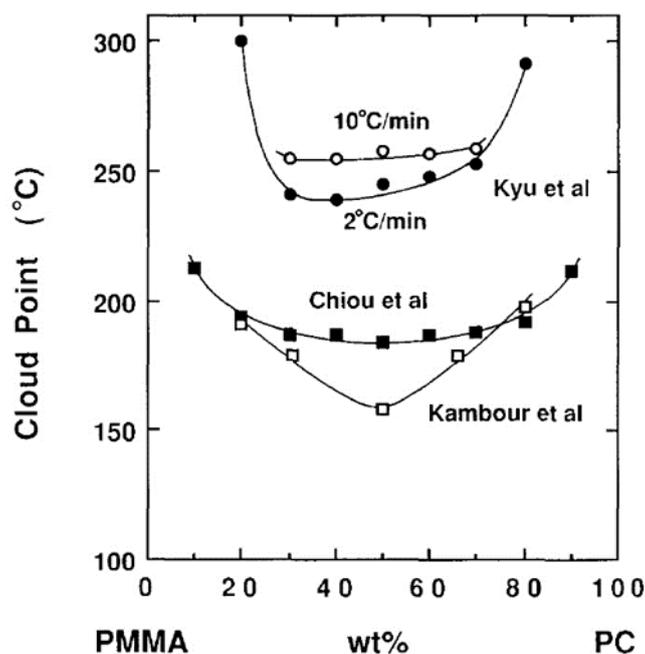


Figure 2.1 PC/PMMA ブレンドの相図⁴⁾

2-2 実験

2-2-1 試料作製

本章では、PC と PMMA の相溶性と、相溶性に与える PMMA の分子量の影響を確認す

るため、市販の PC (帝人、パンライト L-1225Y) と、分子量の異なる 2 種類の PMMA を用いた。PC の数平均分子量 (M_n) は 28,000、重量平均分子量 (M_w) は 46,000 である。また、高分子量 PMMA (三菱レイヨン、アクリペット V、以下、H-PMMA と略す) の分子量は、 $M_n = 58,000$ 、 $M_w = 120,000$ である。低分子量 PMMA (以下、L-PMMA と略す) の分子量は、 $M_n = 8,900$ 、 $M_w = 15,000$ であり、三菱ケミカルより試作品として入手した。それぞれの分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィー (東ソー、HLC-8020) により測定した標準ポリスチレン換算の値である。

予め 80 °C で 240 分間、真空乾燥を行った各試料 (PC、H-PMMA、L-PMMA) をインターナルミキサー (東洋精機製作所、ラボプラスミル) を用いて熔融混練し、PC に対して PMMA を 20% (重量比) 添加したブレンド試料を作製した。また、PC/L-PMMA に関しては、80/20 に加えて、90/10、95/5 のブレンドも作製した。混練温度は 240 °C、ブレード回転数は 30 rpm として 3 分間混練を行った。また、PC、PMMA 単独についても、同様の条件で混練した試料を使用した。

次に、ブレンド試料を圧縮成形機 (テスター産業、SA303IS) を用いて圧縮成形し、シート状の試料を得た。フィルム厚み 300 μm を保持し、3 分間、10 MPa の圧力で成形した。成形温度は 200 °C、250 °C、300 °C とし、成形後、恒温水槽 (東京硝子器械、FCW-10) に接続されたプレス機により 25 °C で 3 分間冷却し、試料を固化させた。本シート状試料を後述する動的粘弾性測定、光線透過率測定に用いた。

続いて、得られたシート状試料を温度勾配下で熱処理した。Figure 2.2 に示すように成形時と同じ圧縮試験機を用い、上面と下面の温度を異なる温度に設定し、金属製のスペーサーにより厚さ 3 mm を維持した状態で所定の時間保持した。熱処理条件を Table 2.1 に示す。その後、熔融状態の濃度分布を固定するために冷却プレス機により 10 °C で急冷した。

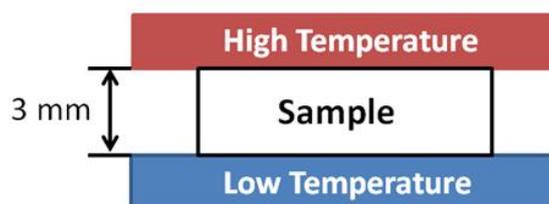


Figure 2.2 温度勾配下での熱処理

また、所定の温度で 60 分間熱処理を行った後の、圧縮成形機上下面の温度の実測値を Table 2.2 に示す。熱処理後においても設定温度に近い温度を保っていることから、試料に対して所定の温度勾配が与えられていることが確認できる。

Table 2.1 熱処理条件

| No. | Top plate | Bottom plate | Annealing time [min] |
|-----|-----------|--------------|-------------------------|
| | [°C] | [°C] | |
| 1 | 250 | 200 | 15, 30, 60 |
| 2 | 300 | 200 | 60 |

Table 2.2 60 分間熱処理後の成形機実測温度

| No. | Set temperature [°C] | | Actual temperature [°C] | |
|-----|----------------------|--------------|-------------------------|--------------|
| | Top plate | Bottom plate | Top plate | Bottom plate |
| 1 | 250 | 200 | 251 | 205 |
| 2 | 300 | 200 | 286 | 209 |

2-2-2 測定

(1) 動的粘弾性測定

PMMA の分子量やブレンド比率、シート成形温度が PC/PMMA ブレンドに与える影響を調べるために、動的粘弾性の温度依存性を測定した。固体粘弾性測定装置 (UBM、Rheogel E-4000) に引張型治具を取り付け、長さ 10 mm (測定部分)、幅 5 mm、厚さ 300 μm の試験片を温度範囲 30 - 200 °C、周波数 10 Hz、昇温速度 2 °C/min の条件で測定を行った。

(2) 光線透過率測定

PC/PMMA ブレンドの相溶性を試料の透明性の観点から明らかにするために、可視紫外分光装置 (Perkin-Elmer、Lambda 25) を用いて、可視光領域における光線透過率の波長依存性を 400 nm から 700 nm の範囲で測定した。250 °C で成形した、ブレンドの重量分率が 80/20 の PC/H-PMMA、PC/L-PMMA と Pure PC、Pure H-PMMA に関して測定を行った。また、PC/L-PMMA については、200 °C、250 °C、300 °C の 3 種類の成形温度で圧縮成形を行った試料を比較した。各試料の厚みは約 300 μm とした。

(3) 引張試験

ブレンド試料の力学特性について確認するため、引張試験機（東京試験機、リトルセンスター LSC-05）を用いて引張試験を実施した。250 °Cで成形した厚さ 300 μm のシート状試料を、3 mm \times 10 mm の平坦部を有するダンベル型に切断して使用した。実験は室温で行い、延伸速度は 0.15 mm/s とした。

(4) 全反射赤外分光測定

フーリエ変換赤外分光 (FT-IR) 装置 (Perkin-Elmer、Spectrum 100) を用いて全反射測定 (ATR) 法により試料表面の赤外吸収スペクトルを測定した。ATR 法では赤外光を、ATR 結晶板を通して試料に照射し、全反射した反射光を検出する。そのため、試料表面近傍の組成を反映したスペクトルを得ることが出来る。全反射時の赤外光の潜り込み深さ d_p は式 (2.1) で表される。

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi\sqrt{\sin^2\theta - (n_2 - n_1)^2}} \quad (2.1)$$

ここで、 θ は赤外光の入射角、 λ は波長、 n_1 、 n_2 はそれぞれ試料、ATR 結晶板の屈折率である。

本実験では ATR 結晶板として、屈折率の異なる KRS-5 ($n = 2.4$) と ゲルマニウム (Ge) ($n = 4.0$) の 2 種類を用いることで、異なる潜り込み深さでの測定を行い、表層付近の厚み方向における L-PMMA 濃度分布を明らかにした。KRS-5 使用時の潜り込み深さは、試料の屈折率 n_1 を PC の屈折率である 1.58、入射角 θ を 45°、波長 λ を 5.88 μm (1700 cm^{-1}) と仮定し、式 (2.1) を用いて計算すると、1.4 μm となる。同様に、Ge 使用時の潜り込み深さは 0.39 μm となる。すなわち、Ge 使用時はより表層の領域を観測していることとなる。

測定は温度勾配下で熱処理した PC/L-PMMA ブレンド試料の高温側、低温側の両表面について実施した。また、比較のため、上下のプレート温度を 250 °C に設定して圧縮成形を行った PC、L-PMMA 単体のシート、PC/L-PMMA シートについても測定を行った。各測定における積算回数は 16 回とした。

L-PMMA 濃度の定量分析のため、上下のプレート温度を 250 °C に設定して圧縮成形を行ったブレンド比率 95/5、90/10、80/20、50/50 の PC/L-PMMA の赤外スペクトルを測定し、

PC と PMMA のそれぞれに由来するピークの強度比をもとに、検量線を作成した。この検量線を用いて、熱処理後の PC/L-PMMA 試料両表面の L-PMMA 濃度を算出した。

2-3 結果と考察

2-3-1 動的粘弾性と相溶性

PC、H-PMMA、L-PMMA の貯蔵弾性率 (E')、損失弾性率 (E'') の温度依存性を Figure 2.3 に示す。また、損失弾性率のピーク温度から求めた各試料のガラス転移温度 (T_g) を Table 2.3 に示す。PC は T_g が 162 °C と高く、また、室温付近から T_g 近傍まで E' 、 E'' の変化がほとんどないため、耐熱性に優れることが動的粘弾性からも確認できる。一方で H-PMMA は、 T_g が 115 °C と PC に比べて低いが、室温付近での弾性率が高く、実用的な使用温度における剛性に優れていることが確認される。L-PMMA に関しては、分子量が狭いために T_g が H-PMMA よりも低いが、同様の粘弾性曲線を描いていることから、室温における弾性率は H-PMMA と同等と考えられる。なお、L-PMMA の測定温度範囲が狭いのは、 T_g が低く高温域では流動領域となり、また、低温域では試料が脆く、測定が困難になるためである。

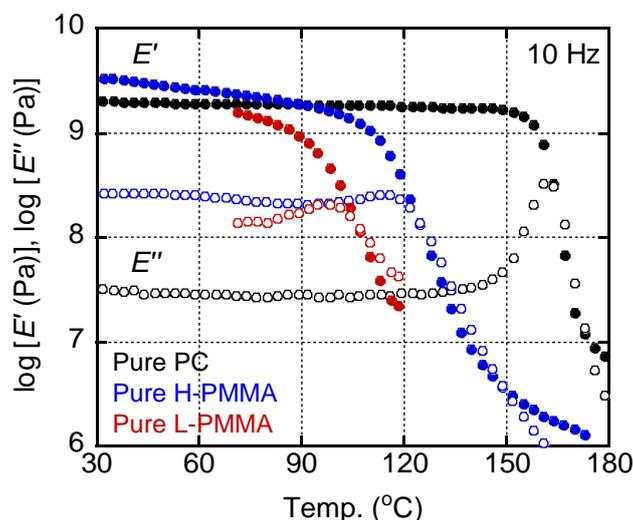


Figure 2.3 PC、H-PMMA、L-PMMA の貯蔵弾性率 (E') と損失弾性率 (E'') の温度依存性

Table 2.3 各試料のガラス転移温度

| Sample code | Measured T_g [°C] |
|-------------|---------------------|
| PC | 162 |
| H-PMMA | 115 |
| L-PMMA | 97 |

Figure 2.4 に PMMA 添加量が 20% の PC/H-PMMA、PC/L-PMMA の E' 、 E'' の温度依存性を示す。PC/H-PMMA ブレンドに関しては、 E'' に PC、PMMA それぞれのガラス転移温度に由来する 2 つのピークが確認される。このことから、本試料は相分離構造を有していると考えられる。一方で、PC/L-PMMA ブレンドにおいては、PC、PMMA それぞれの T_g の中間の温度に単一のピークが観察された。この結果は、PC/L-PMMA が相溶な状態であることを示している。

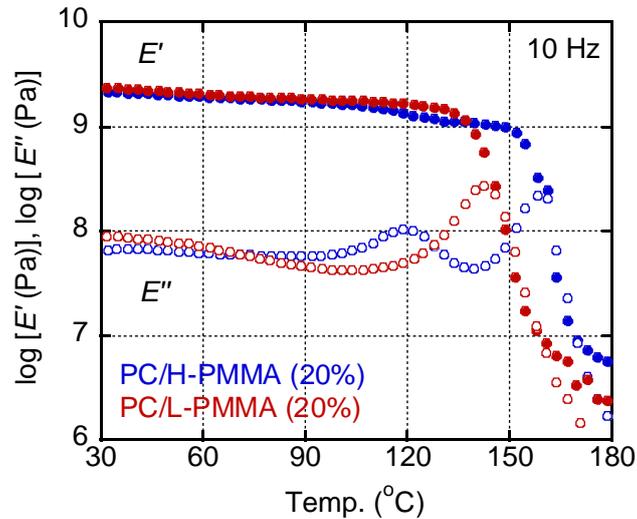


Figure 2.4 PC/H-PMMA (20%)、PC/L-PMMA (20%) の貯蔵弾性率 (E') と損失弾性率 (E'') の温度依存性

ブレンドの T_g は式 (2.2) に示す Fox 式により予測できる¹²⁾。Table 2.4 に E'' のピーク温度より決定した両ブレンド試料の T_g と、Fox 式 (式 (2.2)) により計算した T_g を示す。

$$\frac{1}{T_{\text{blend}}} = \frac{w_1}{T_{g_1}} + \frac{w_2}{T_{g_2}} \quad (2.2)$$

T_{g_1}, T_{g_2} はブレンドの構成成分それぞれのガラス転移温度、 w_1, w_2 は重量分率である。PC/L-PMMA ブレンドに関しては、PCに対して T_g が低いPMMA が分子レベルで相溶した結果、ブレンドの T_g は Pure PC と比較して低下している。また、Fox 式による計算結果とも良好に一致する。一方で、PC/H-PMMA ブレンドにおいては、両者が相分離構造を形成しているために、2つの T_g が観測されたと考えられる。

Table 2.4 各ブレンド試料の E'' ピーク温度から求めたガラス転移温度と Fox 式による計算値

| Sample code | Measured T_g [°C] | Calculated T_g [°C] |
|-----------------|---------------------|-----------------------|
| PC/H-PMMA (20%) | 161 | 150 |
| PC/L-PMMA (20%) | 144 | 143 |

2-3-2 透明性と成形温度の関係

Figure 2.5 に、250 °C で圧縮成形を行った厚さ 300 μm の PC、H-PMMA、PC/L-PMMA (20%)、PC/H-PMMA (20%) フィルム試料の外観を示す。また、可視紫外分光装置によって測定した、各試料の光線透過率の波長依存性を Figure 2.6 に示す。まず、単体試料について、PC は約 85%、H-PMMA は約 90% と、可視光領域において高い光線透過率を示すことが確認できる。光線透過率は表面反射や吸収、散乱によって低下することが知られている。この中で表面反射率は式 (2.3) で与えられる。

$$R_{ref} = \left(\frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \right)^2 \quad (2.3)$$

ここで、空気の屈折率を $n_1=1.00$ 、PMMA の屈折率を $n_2=1.49$ ¹⁴⁾ とすると、表裏各面での反射の合計は約 8% となる。即ち、90% の光線透過率は、ほとんど散乱や吸収が生じないことを意味する。

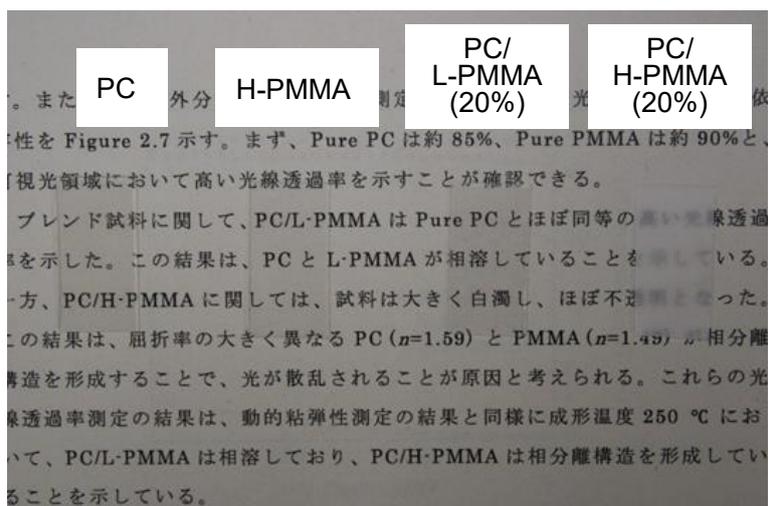


Figure 2.5 PC、H-PMMA、PC/L-PMMA (20%)、PC/H-PMMA (20%) 試料 (厚さ 300 μ m) の外観

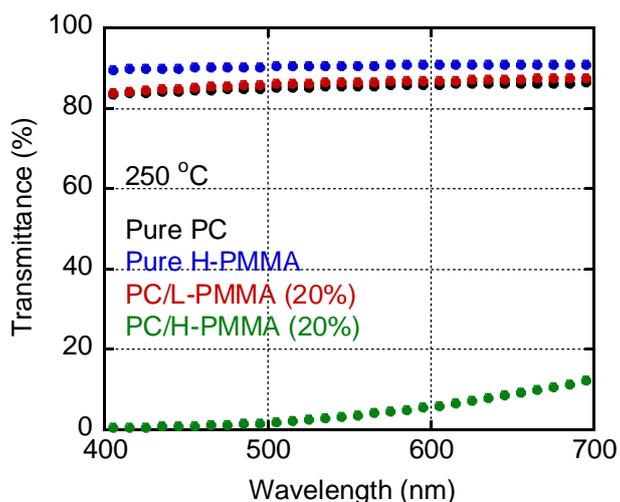


Figure 2.6 PC、H-PMMA、PC/L-PMMA (20%)、PC/H-PMMA (20%) の光線透過率の波長依存性

ブレンド試料に関して、PC/L-PMMA は PC 単体とほぼ同等の高い光線透過率を示した。この結果は、PC と L-PMMA が相溶していることを示している。一方、PC/H-PMMA に関しては、試料は大きく白濁しほぼ不透明となった。この結果は、屈折率の大きく異なる PC ($n=1.59$) と PMMA ($n=1.49$) が相分離構造を形成して生じる光散乱が原因と考えられる。これらの光線透過率測定の結果より、250 $^{\circ}$ Cにおいて PC/L-PMMA は相溶しており、PC/H-PMMA は相分離構造を形成していることを示された。これは動的粘弾性測定の結果と対応

する。

次に、良好な透明性を示すことが確認された PC/L-PMMA ブレンドについて、成形温度と透明性の関係を詳しく調査した。Figure 2.7 に 200 °C、250 °C、300 °C の 3 種類の温度で圧縮成形した PC/L-PMMA ブレンドの光線透過率の波長依存性を示す。200 °C、250 °C で成形した試料は 80% 以上の高い透明性を示した一方、300 °C で成形した試料に関しては、光線透過率が大きく低下した。この結果から、本試料の相分離温度は 250 °C から 300 °C の間に存在すると考えられる。本結果から、低分子量 PMMA を用い、成形温度を 250 °C 以下とすることで、高い透明性を維持した PC/PMMA ブレンドを作製可能であることが示された。

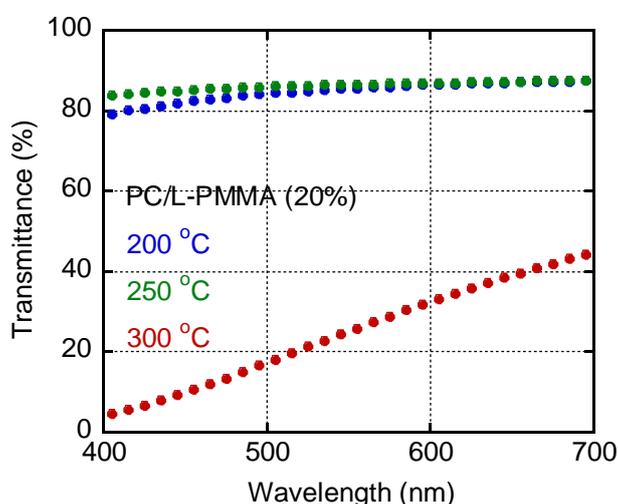


Figure 2.7 様々な温度で成形した PC/L-PMMA (20%) の光線透過率の波長依存性

2-3-3 引張伸長特性

PC、H-PMMA ならびに PC/L-PMMA ブレンド (5%、10%、20%) の応力-ひずみ曲線 (S-S 曲線) を Figure 2.8 に示す。また、各試料のヤング率、降伏応力、破断ひずみを Table 2.5 にまとめた。

まず、PC、PMMA 単体に着目すると、PC は高い延性を示す一方、PMMA は PC と比べ初期弾性率、最大応力ともに高いものの、破断ひずみが著しく低く、脆性的であることが確認出来る。次に、PC/PMMA ブレンドに関しては、PMMA の添加量が多くなるほど、ヤング率、降伏応力が高くなった。また、PMMA 添加量 20% までの範囲では、破断ひずみはそれほど大きく低下しなかった。このことから、PC に対して PMMA を添加することで強度、剛性は向上することが確認された。また、20% 程度の添加量であれば、PC の延性を大

大きく損なうことはない。

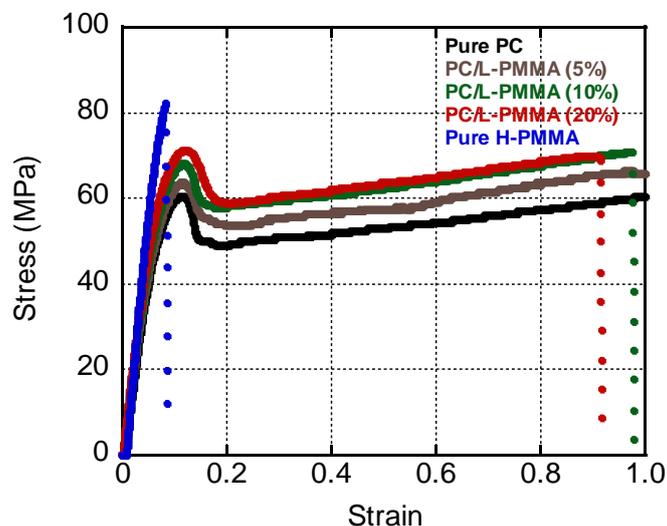


Figure 2.8 PC、H-PMMA、PC/L-PMMA の応力-ひずみ線図

Table 2.5 各試料のヤング率、降伏応力、破断ひずみ

| Sample | Young's modulus [MPa] | Yield stress [MPa] | Strain at break |
|-----------------|-----------------------|--------------------|-----------------|
| Pure PC | 860 | 60 | 1.2 |
| PC/L-PMMA (5%) | 860 | 64 | 1.9 |
| PC/L-PMMA (10%) | 900 | 68 | 0.98 |
| PC/L-PMMA (20%) | 960 | 71 | 0.91 |
| Pure H-PMMA | 1300 | 82 | 0.083 |

2-3-4 温度勾配下における表面偏析

成形温度においても相溶であることが確認された PC/L-PMMA ブレンドを温度勾配下で熱処理し、試料表面の組成を ATR-FTIR により測定することで、偏析現象について考察する。

まず、ATR 法により測定した PC および L-PMMA 単体の赤外吸収スペクトルを Figure 2.9 に示す。また、圧縮成形のみを行った PC/L-PMMA (20%) の赤外吸収スペクトルを Figure 2.10 に示す。ブレンド試料の組成について検討するためには、それぞれの構成ポリマーのみに由来する独立したピークが必要である。本実験では、PC、PMMA それぞれに由来する吸収が比較的明瞭に確認できる 1700 cm^{-1} 付近のカルボニル基の伸縮振動に着目し

た。PMMA では 1730 cm^{-1} 、PC では 1770 cm^{-1} 吸収ピークが観測されることから、それらの強度比を用いて解析を行った。

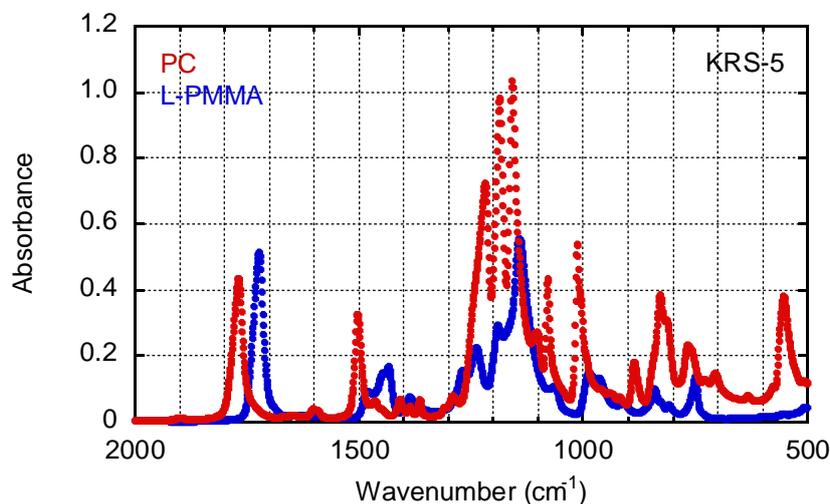


Figure 2.9 PC、L-PMMA の赤外吸収スペクトル

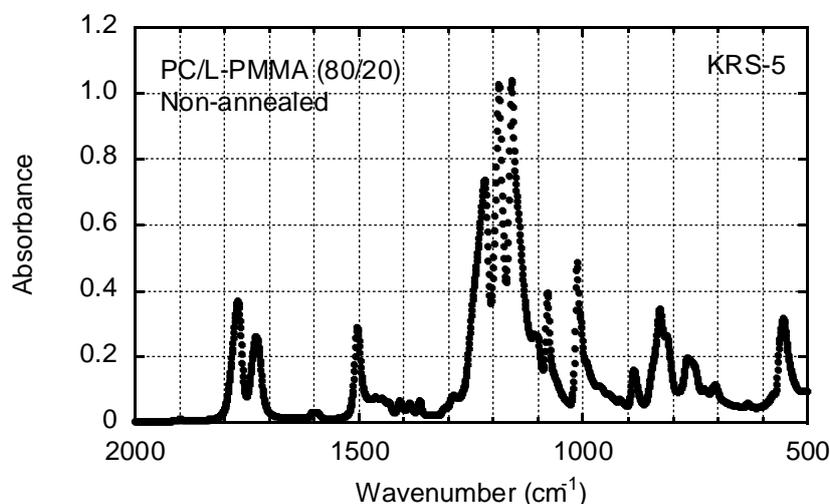


Figure 2.10 PC/L-PMMA (20%) の赤外吸収スペクトル

熱処理を施したブレンド試料について考察する。高温側 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、低温側 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ の温度勾配下で 60 分間熱処理を施した PC/L-PMMA (20%) 試料両表面の赤外吸収スペクトルを Figure 2.11 に示す。KRS-5 を ATR 結晶板に使用した。また、同様に Ge を ATR 結晶板に使用して測定した赤外吸収スペクトルを Figure 2.12 に示す。どちらの図においても、高温側表面において、PMMA 由来の 1730 cm^{-1} のピーク強度が低温側と比べて強く、PC 由来の

1770 cm^{-1} のピーク強度が低温側と比べて弱くなっていることが確認できる。この結果は、低温側表面と比べて高温側表面での L-PMMA 濃度が高いことを示している。また、Ge 使用時の方がスペクトルの差が顕著である。すなわち、より表層の領域での L-PMMA 濃度が高く、高温側表面近傍に大きな濃度勾配が生成されていることが示唆される。

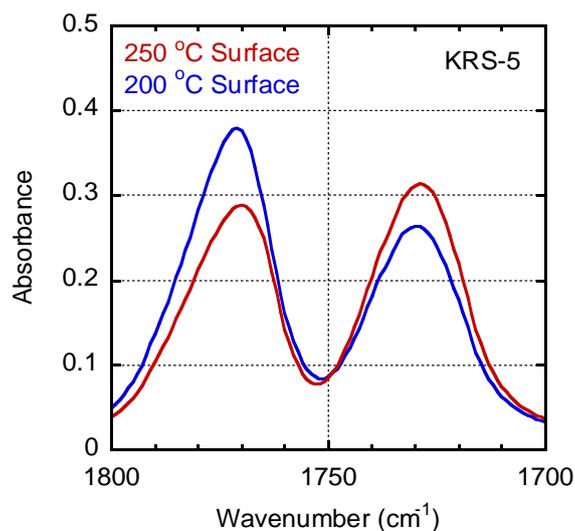


Figure 2.11 上面 250 °C、下面 200 °C の温度勾配下で 60 分間熱処理した PC/L-PMMA (20%) 両表面の赤外吸収スペクトル (KRS-5)

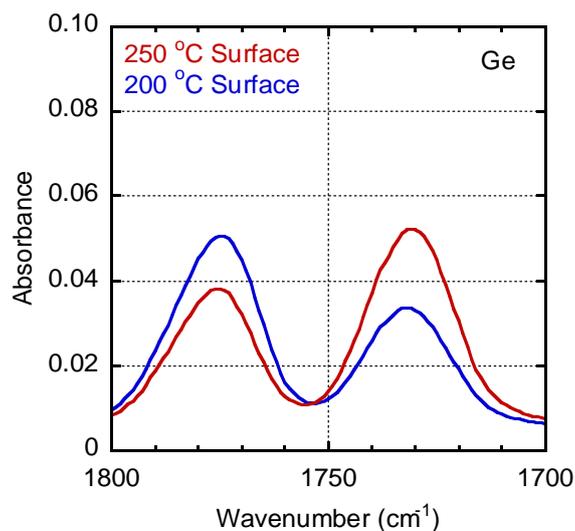


Figure 2.12 上面 250 °C、下面 200 °C の温度勾配下で 60 分間熱処理した PC/L-PMMA (20%) 両表面の赤外吸収スペクトル (Ge)

高温側 300 °C、低温側 200 °Cの温度勾配下で熱処理を施した PC/L-PMMA (20%) 試料表面の赤外吸収スペクトルを調べた。KRS-5 を ATR 結晶板に用いた結果を Figure 2.13 に、Ge を用いた結果を Figure 2.14 に示す。

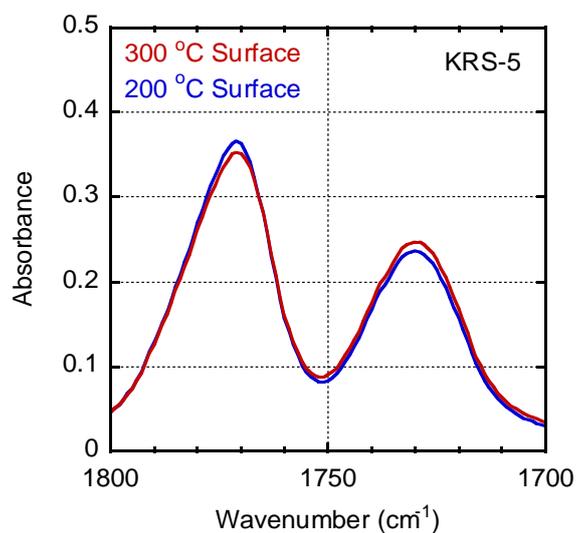


Figure 2.13 上面 300 °C、下面 200 °Cの温度勾配下で 60 分間熱処理した PC/L-PMMA (20%) 両表面の赤外吸収スペクトル (KRS-5)

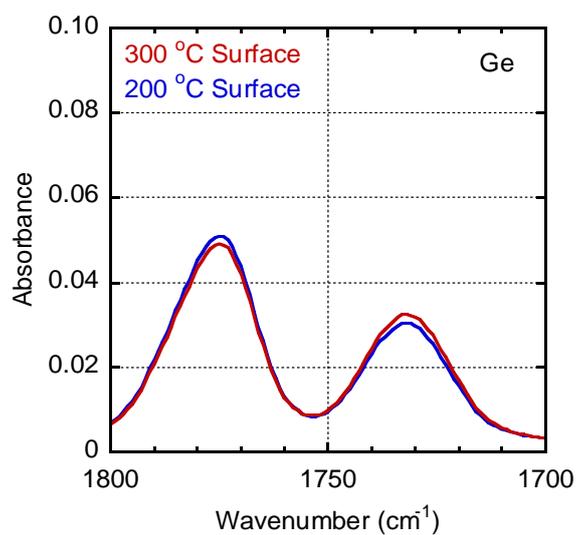


Figure 2.14 上面 300 °C、下面 200 °Cの温度勾配下で 60 分間熱処理した PC/L-PMMA (20%) 両表面の赤外吸収スペクトル (Ge)

本条件では、温度差が 100 °Cであり試験片厚みは同じであるため、2 倍の温度勾配が生じている。そのため、より大きな濃度勾配が生じると予想されたが、高温側、低温側のスペクトルに明確な差は確認できなかった。本条件で熱処理を行うと試料が白濁したため、相分離構造を形成すると考えられる。すなわち、相分離を生じる温度条件下では L-PMMA の局在化はほとんど発生せず、相溶性を示す温度範囲でのみ偏析は生じる。相分離構造を形成している場合、相図における構成成分の移動はほとんど生じないと考えられることから、妥当な結果である。

高温側 250 °C、低温側 200 °Cの温度勾配下で熱処理を施した PC/L-PMMA (20%) について、高温側表面の L-PMMA 濃度を算出する。この系は高温側表面への L-PMMA の局在化が確認されている。まず、偏析を生じていないと考えられる熱処理を施していない L-PMMA 分率が 0%、5%、10%、20%、50%、100%の PC/L-PMMA ブレンド試料の赤外吸収スペクトルを Figure 2.15 に示す。これらのスペクトルを用いて、ベースライン補正を施した後、PMMA 由来の 1730 cm^{-1} と PC 由来の 1770 cm^{-1} のピーク強度の比 ($A_{\text{PMMA}}/A_{\text{PC}}$) を計算した。得られた $A_{\text{PMMA}}/A_{\text{PC}}$ と L-PMMA 濃度の関係より Figure 2.16 に示す近似曲線を作成した。この曲線を検量線として用いて熱処理後の試料表面における $A_{\text{PMMA}}/A_{\text{PC}}$ から L-PMMA 濃度を算出した。

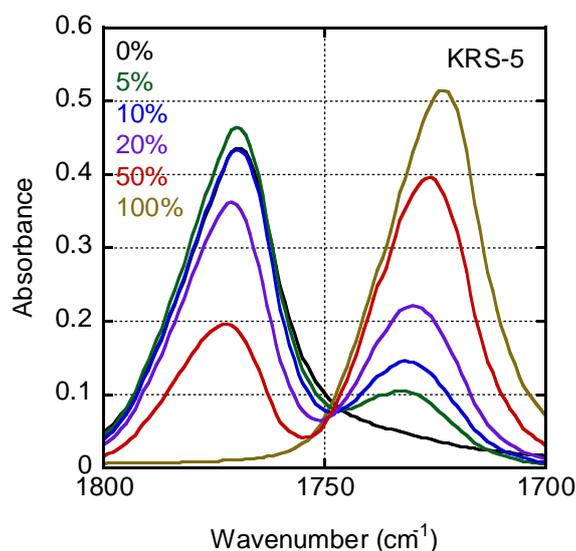


Figure 2.15 ブレンド比率の異なる PC/L-PMMA ブレンドの赤外吸収スペクトル

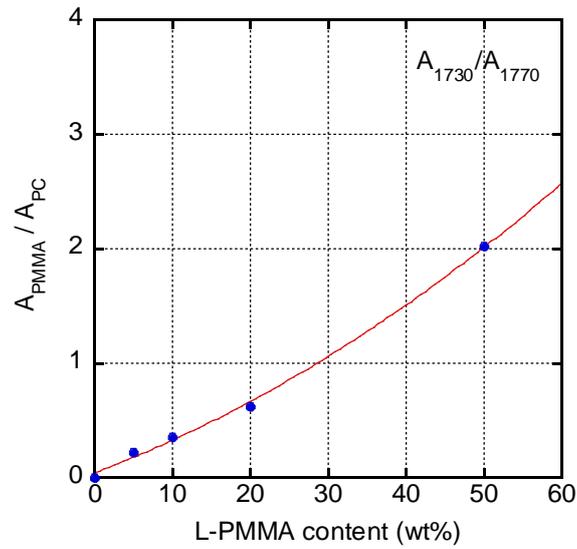


Figure 2.16 L-PMMA 濃度とピーク強度比 (A_{PMMA}/A_{PC}) の関係

Figure 2.17 に高温側 250 °C、低温側 200 °C の条件で熱処理した試料の高温側表面における PMMA 濃度を示す。熱処理前の L-PMMA 濃度はブレンド比率と同じ 20%であるが、60 分間熱処理した試料の高温側表面の L-PMMA 濃度は約 32%であり、熱処理により高温側表面の L-PMMA 濃度が約 10%増加したことが確認できる。

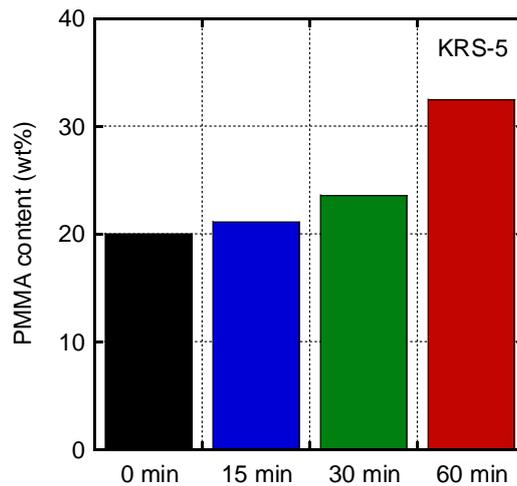


Figure 2.17 高温側 250 °C、低温側 200 °C の温度勾配下で熱処理した PC/L-PMMA (20%) の高温側表面における L-PMMA 濃度の熱処理時間依存性

Figure 2.18 には、60 分間熱処理した試料に対して、KRS-5 と Ge それぞれを用いた際の L-PMMA 濃度を比較する。KRS-5 使用時の 32% に対して、Ge 使用時は 38% と L-PMMA 濃度が高くなっている。この結果から、表層に近い程 L-PMMA 濃度が高くなっていることが確認できる。また、ATR 法による測定範囲より薄い領域では、さらに L-PMMA 濃度が高くなっている可能性がある。

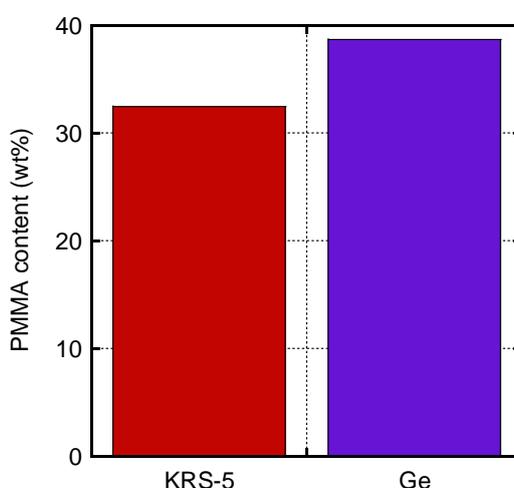


Figure 2.18 KRS-5 と Ge それぞれを用いた場合の L-PMMA 濃度の比較

2-4 まとめ

本章では PC/PMMA ブレンドに関して、その相溶性と、温度勾配下で示す偏析現象について検討を行った。

まず、相溶性に関しては、低分子量 PMMA を用いることで成形温度においても相溶なブレンドを作製することが出来た。動的粘弾性測定の結果から、PC/H-PMMA の場合には、PC 相、PMMA 相それぞれに独立したガラス-ゴム転移が観測され、相分離構造を有していることが明らかとなった。一方で PC/L-PMMA は、単一のガラス-ゴム転移のみ観測されるとともに、 T_g が PC 単体と比べて低下した。本結果から、低分子量 PMMA は PC に相溶することが確認された。ブレンドの相構造は試料の透明性に大きく影響するため、PC/H-

PMMA は大きく白濁し、ほぼ不透明となった一方で、PC/L-PMMA は可視光領域において 80%以上という、PC 単体とほぼ同等の高い光線透過率を示した。

PC/L-PMMA ブレンドを相溶な範囲の温度勾配下で熱処理すると、濃度分布を生じ高温側表面に PMMA が偏析することを見出した。高温側 250 °C、低温側 200 °C の温度勾配下で熱処理した PC/L-PMMA (20%) ブレンドの両表面の赤外吸収スペクトルを ATR 法により測定したところ、高温側表面に L-PMMA の局在化が確認された。60 分間熱処理を行った試料の高温側表面での L-PMMA 濃度は、ATR 結晶板に KRS-5 を用いた場合 ($d_p = 1.4 \mu\text{m}$) 約 32%、Ge を用いた場合 ($d_p = 0.39 \mu\text{m}$) 約 38%と算出され、元々のブレンド比率である 20%に比べ、10~20%増加したことが確認できた。

本手法は、温度制御のみによってポリマーブレンド中に連続的な濃度勾配を生成することが可能であるという、他の表面改質法にはない特徴を有している。他の相溶系ポリマーブレンドにも適用可能と考えられ、同手法は高分子材料の新たな表面改質法としての応用が期待される。

参考文献

- 1) T. Kyu and J. M. Saldanha, *Polym. Prepr.* **28**, 124 (1987)
- 2) J. S. Chiou, J. W. Barlow, and D. R. J. Paul, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **29**, 1459 (1987)
- 3) R. P. Kambour, P. E. Gundlach, I. C. W. Wang, D. M. White, and G. W. Yeager, *Polym. Prepr.* **28**, 140 (1987)
- 4) M. Nishimoto, H. Keskkula, and D. R. Paul, *Polymer* **32**, 272 (1991)
- 5) C. Soret, *Compte-Rendu de l'Academie des Sciences* **91**, 289 (1880)
- 6) C. G. Jiang, T. J. Jaber, H. Bataller, and M. Z. Saghir, *Int. J. Therm. Sci.* **47**, 126 (2008)
- 7) P. Polyakov, E. Rossinsky, and S. Wiegand, *J. Phys. Chem. B* **113**, 13308 (2009)
- 8) B. J. Gans, R. Kita, S. Wiegand, and J. Luettmmer-Strathmann, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 24501 (2003)
- 9) R. Kita, P. Polyakov, and S. Wiegand, *Macromolecules* **40**, 1638 (2007)
- 10) M. Siriprumpoonthum, N. Mieda, S. Nobukawa, and M. Yamaguchi, *J. Polym. Res.* **18**, 438 (2013)

11) 服部高明, 杉本昌隆, 小山清人, 成形加工 **25**, 438 (2013)

12) T. G. Fox, *Bull. Am. Phys. Soc.* **1**, 123 (1956)

第3章 流動場における低分子量ポリメタクリル酸メチルの偏析と物性改質

3-1 はじめに

前章において、加熱成形においても相溶なポリカーボネート (PC) /低分子量ポリメタクリル酸メチル (L-PMMA) ブレンドを作製し、さらに温度勾配下において熱処理することで高温側表面に選択的に L-PMMA を偏析させることが出来た。ラミネートやコーティングといった後加工を要せず、連続的な濃度勾配を生成出来るといった利点を有するものの、偏析に時間がかかるという欠点があり、実際の成形加工工程に組み込むことは難しいと考えられる。そこで本章では、高分子ブレンド成形体中に濃度勾配を生成するもう一つの手法として、成形加工工程での流動場を利用することを検討した。

運動量、熱、物質の移動を扱う学問として移動現象論がある^{1,2)}。この学問領域で取り扱われる移動現象はそれぞれが類似の法則に従う。前章においては、温度勾配を与える (熱の移動) ことにより濃度勾配が生じる (物質の移動) ことを示した。この現象は溶液系の Soret 効果としても知られている。本章においては、流動 (運動量の移動) による濃度勾配の生成 (物質の移動) について検討する。これにより、成形加工時の流動場を用いて機能成分を表面偏析させる手法の確立を目指す。

3-1-1 高分子ブレンドの流動場での構造形成と射出成形

高分子材料の成形加工では、熔融樹脂を流動させることで賦形を行う。このため、得られた成形体は、静置場とは異なる構造を形成する。特に相分離系ブレンドの場合、分散相の形状が成形品の力学特性に与える影響が大きいため、流動場における相分離構造の形成については古くから多くの検討が行われてきた³⁻⁶⁾。

静置場では、分散相は界面張力を小さくするために球形となる。しかしながら、流動場においては、分散相を流動方向に変形させる力が作用する。相分離系ブレンドの流動場での構造形成は、式 (3.1) に示すキャピラリー数 Ca と式 (3.2) に示す粘度比 λ により見積もることができる³⁾。

$$Ca = \frac{\eta_m \dot{\gamma} d_n}{2\Gamma_{12}} \quad (3.1)$$

$$\lambda = \frac{\eta_d}{\eta_m} \quad (3.2)$$

η_m 、 η_d はそれぞれ連続相、分散相となる高分子の粘度、 $\dot{\gamma}$ はひずみ速度、 d_n は分散相の直径、 Γ_{12} は両高分子間の界面張力である。Ca は分散相を引き延ばす力と界面張力により球形に戻ろうとする力の比である。Ca が臨界値 Ca_{crit} を超えると液滴が分裂する。Figure 3.1 に Ca_{crit} と λ の関係を示す⁴⁾。図中の曲線で液滴は分裂を生じる。図に示す通りせん断流動と伸長流動で異なる挙動を示し、 λ が大きい場合、単純せん断流動では液滴は分裂しないことが分かる。なお、繊維状に変形した液滴は、流動停止後に小さな液滴に分裂する場合がある。この現象は Rayleigh disturbance と呼ばれ、界面での熱揺らぎによって生じる。

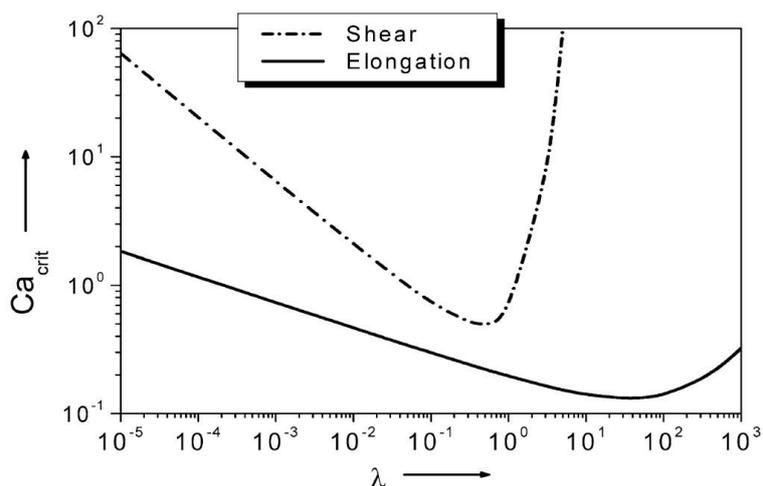


Figure 3.1 臨界キャピラリー数と粘度比の関係⁴⁾

代表的な成形法である射出成形では、熔融した樹脂が高速、高圧で金型に充填された後、冷却される。成形時に熔融樹脂が受けるせん断応力は一定ではなく、金型近傍において特に強いせん断応力を受ける。そのため、相分離系ポリマーブレンドでは、Figure 3.2 に示すような、分散相の形状がスキン層とコア層で異なる場合が数多く報告されている^{7,8)}。スキン層では、高いせん断応力を受けると共に急冷されるために、分散相が流動方向に引き伸ばされた形状になる。一方、コア層ではせん断応力が低く、かつ、スキン層の存在が断熱材の役割を果たすために徐冷となり、その結果、分散相は界面張力が最も小さくなる球状となりやすい。また、結晶性ポリマーの場合、せん断応力や冷却速度の違いが原因となり、

場所により異なる結晶化度や結晶構造を有する^{9,10}。非晶性高分子の場合でも、せん断応力の分布と冷却の影響で、配向分布（複屈折分布）を生じる^{11,12}。このように、射出成形体は一般的に不均質な構造を形成する。

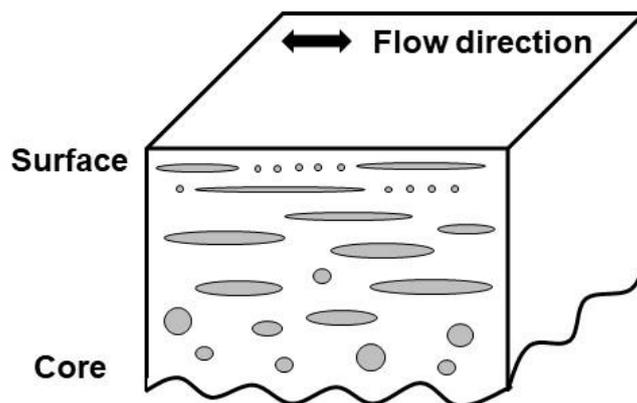


Figure 3.2 相分離系ポリマーブレンド射出成形体のモルフォロジー

3-1-2 流動場における濃度分布の形成

前節において示した通り、相分離系ブレンド成形体の構造形成については古くから多くの検討が為されている。一方で、相溶系ブレンドの構造形成に関してはこれまであまり注目されていなかった。しかしながら、射出成形体内に濃度分布が生じる例も過去に報告されている。Pisciotti らは、可塑剤としてパラフィンを含む高流動グレードのポリスチレン (PS) を用い、射出成形品の表面と断面を、飛行時間型二次イオン質量分析法 (TOF-SIMS) により調べている。その結果、低分子添加剤であるパラフィンが表面に局在化していることを明らかにした¹³。流動抵抗を小さくするために、せん断応力が最大となる金型近傍に粘度の低い低分子量成分が局在化したと考えられる。可塑剤等の低分子量成分の表面偏析は工業的によく知られており、表面物性を悪化させることから、避けたい現象として捉えられている。そのため、偏析を示しにくい可塑剤について研究がなされている¹⁴。一方で、低分子量の表面機能成分を添加する場合、表面偏析により成形加工工程中に表面改質を行うことができる。本現象は、ポリマーと添加剤のブレンドについて生じたものであるが、ポリマー同士の相溶系ブレンドにおいても分子量差 (粘度差) が大きい場合には同様に生じることが予想される。本章では、PC/L-PMMA 系に本現象を応用し、表面硬度に優れる PMMA を成形体表面に偏析させることを検討する。

3-2 実験

3-2-1 試料作製

前章と同じ PC (帝人、パンライト L-1225Y、 $M_n=28,000$ 、 $M_w=46,000$), L-PMMA (三菱ケミカル社試作品、 $M_n=8,900$ 、 $M_w=15,000$) を用いた。ブレンド作製には二軸押出機 (テクノベル、ULT15TW) を用いた。予め $80\text{ }^\circ\text{C}$ で 240 分間、真空乾燥を行った PC と L-PMMA を重量比 95/5 の割合でドライブレンドにて混合した後、二軸押出機に投入し、熔融混練を行った。押出機のスクリー回転数は 30 rpm、バレル温度は $260\text{ }^\circ\text{C}$ とした。丸ダイから押し出されたストランドを水槽中にて冷却固化した後、ペレタイザーにより細かくペレット状に切断した。付着した水を除去するために、得られたペレットを $80\text{ }^\circ\text{C}$ にて 120 分間、真空乾燥を行った。PC 単体についても同様に混練し、同じ熱履歴を与えた試料を作製した。

まず、熔融粘弾性の測定用として、PC、L-PMMA それぞれを圧縮成形機 (テスター産業、SA303IS) により圧縮成形し、 $20\text{ mm} \times 20\text{ mm} \times 1.5\text{ mm}$ のシート状試料を作製した。成形温度は $250\text{ }^\circ\text{C}$ とし、3 分間、 10 MPa の圧力で成形した。成形後、恒温水槽 (東京硝子器械、低温恒温水槽 FCW-10) を接続したプレス機により $25\text{ }^\circ\text{C}$ で 3 分間冷却し、試料を固化させた。

次に、射出成形機 (日精樹脂工業、HM7) により射出成形を行った。金型キャビティ部の形状は、 $70\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ 、厚さ 2 mm の長方形形状である。ランナー部は、 $2\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ の正方形断面、ゲート部は $1.5\text{ mm} \times 1.5\text{ mm}$ の正方形断面となっている。バレル、ノズル温度 $280\text{ }^\circ\text{C}$ 、金型温度 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 、射出圧力 12.3 MPa にて成形を行った。

3-2-2 測定

(1) 熔融粘弾性測定

各試料の熔融粘弾性を回転型レオメータ (TA Instrument, AR2000ex) により測定した。直径 25 mm 、角度 4° のコーン・プレートを用い、 0.01 rad/s から 100 rad/s の周波数範囲で測定した。測定温度は、 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $280\text{ }^\circ\text{C}$ とした。

(2) 全反射赤外分光測定

前章と同様に、フーリエ変換赤外分光 (FT-IR) 装置 (Perkin-Elmer, Spectrum 100) を用いて全反射測定 (ATR) 法により試料表面の赤外吸収スペクトルを測定した。ATR 結晶板と

して、屈折率の異なる KRS-5 ($n=2.4$) と Ge ($n=4.0$) の 2 種類を用いることで、異なる潜り込み深さでの測定を行い、表層付近の厚み方向における L-PMMA 濃度分布を明らかにした。測定は成形体中央部の測定点 1 と末端部の測定点 2 の 2 か所で行った。

(3) 分子量測定

射出成形体のスキン層、コア層それぞれにおける分子量分布を明らかにするために、ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) 装置 (東ソー、HLC-8020) を用いて分子量の測定を行った。成形品のスキン層、コア層それぞれから試料を採取し、クロロホルムに溶解させ測定した。なお、スキン層に関しては、成形体表面からおよそ $50\ \mu\text{m}$ を削り出し切削粉を試料としたため、測定結果はこの範囲の平均値である。ポリスチレン標準試料を同時に測定することで検量線を作成し、溶出曲線から分子量を算出した。

(4) 硬さ測定

PMMA の添加、表面偏析によるサンプルの表面硬度の変化を調べるために、D 型デュロメータ (高分子計器、定荷重デュロメータ CL-150) を用いて硬度測定を行った。デュロメータでは規定形状の押針をスプリングにより試料表面に押し付け、試料の抵抗力とスプリングの力が平衡状態に達した時の押針の試料への押し込み深さが硬さとして表される。試験は JIS K 7215 に準拠して実施した。PC/L-PMMA 射出成形体の他、比較のため PC 単体、PC/L-PMMA 圧縮成形体の測定を行った。

3-3 結果と考察

3-3-1 熔融粘弾性

試料の熔融粘弾性について確認するため、回転型レオメータによって各試料の G' 、 G'' の周波数依存性を測定した。Figure 3.3 に $250\ ^\circ\text{C}$ 、Figure 3.4 に $280\ ^\circ\text{C}$ での測定結果を示す。PMMA は PC と比べて約 $50\ ^\circ\text{C}$ 、 T_g が低く、更に低分子量 PMMA を用いていることから、同温度で比較すると粘度が著しく低いことが予想される。実際に L-PMMA は PC と比べて明らかに低い G'' の値を示した。また、式 (3.3) で表されるゼロせん断粘度 (η_0) の計算結果を Table 3.1 に示す。同じ温度で比較すると L-PMMA は PC に比べて 3 桁程低い粘度で

あり、前述の高分子/可塑剤系と同様に低粘度成分が表面偏析すると考えると、PC/L-PMMAを射出成形した場合には、L-PMMAが成形体表面に偏析すると予想される。

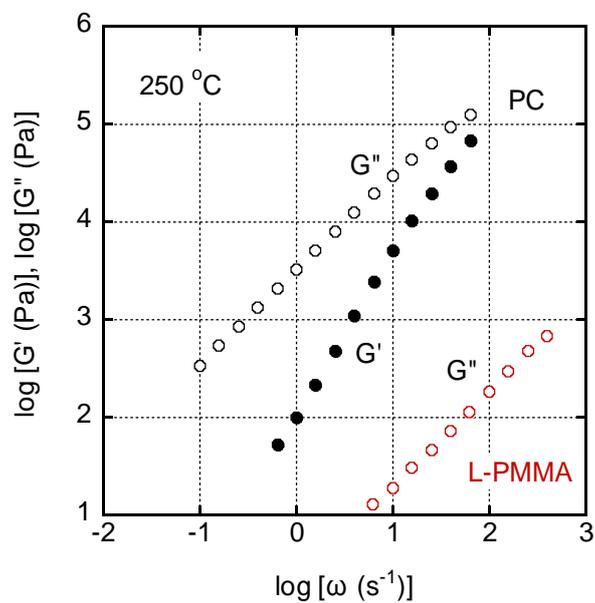


Figure 3.3 250 °Cにおける PC、L-PMMA 単体の貯蔵弾性率 (G')、損失弾性率 (G'')の周波数依存性

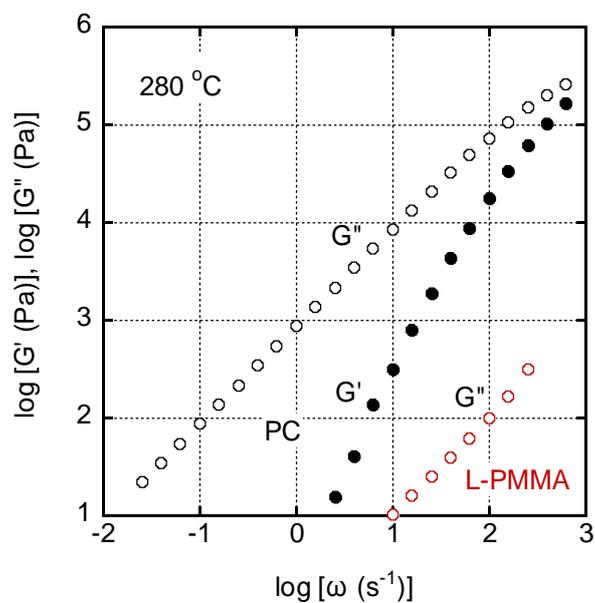


Figure 3.4 280 °Cにおける PC、L-PMMA 単体の貯蔵弾性率 (G')、損失弾性率 (G'')の周波数依存性

$$\eta_0 = \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{G''}{\omega} \quad (3.3)$$

Table 3.1 PC、L-PMMA 単体のゼロせん断粘度 (η_0)

| | η_0 [Pa s] | |
|--------|-----------------|--------|
| | 250 °C | 280 °C |
| PC | 3300 | 870 |
| L-PMMA | 1.9 | 1.0 |

PC/L-PMMA ブレンドの測定結果を Figure 3.5 に示す。低粘度の L-PMMA が添加されたことにより、 G'' の値が僅かに低下したものの、曲線の概形は PC 単体とほぼ同じであり、相分離ブレンドに典型的な長時間緩和は観測されなかった。この結果から、PC/L-PMMA (5%) は成形加工温度においても相溶していると考えられる。

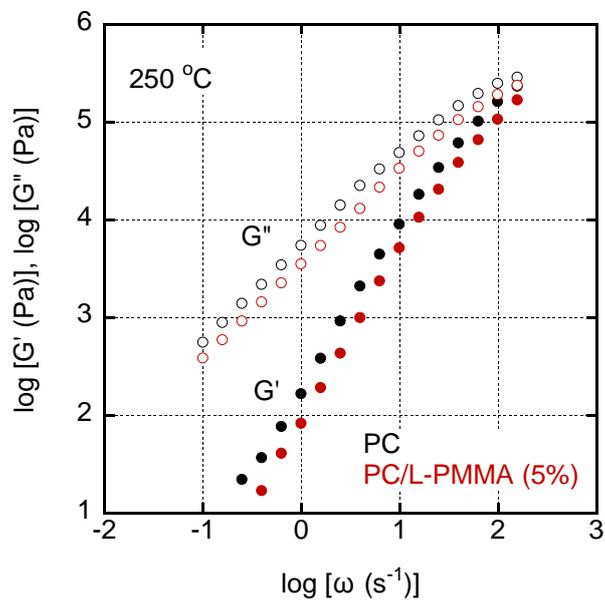


Figure 3.5 250 °Cにおける PC、PC/L-PMMA (5%) の貯蔵弾性率 (G')、損失弾性率 (G'') の周波数依存性

3-3-2 射出成形体の外観

PC、PC/L-PMMA (5%) それぞれの射出成形体の外観を Figure 3.6 に示す。両者の外観に

はほとんど差はなく、ブレンド試料に関しても単体試料と同等の高い透明性を示した。このため、前章の結果からも示唆される通り、射出成形の条件下においても PC/L-PMMA ブレンドは相溶状態であると考えられる。



Figure 3.6 PC (左)、PC/L-PMMA (5%) (右) 射出成形体の外観

同じ射出成形体をクロスニコルに配置した偏光板に挟んで撮影した写真を Figure 3.7 に示す。複屈折がない場合、2枚の偏光板により光が遮られ、図中の試料のない部分の様に黒く見える。一方で、試料が複屈折を示す場合には、位相差に応じて着色して見える。射出時に溶融樹脂は複雑な流動を示すことが知られている^{15,16}が、本実験においても、成形体内の場所によって複屈折の度合い、即ち配向の程度が異なっていることが確認出来た。厚みのある射出成形体を直接観察していることから、位相差が大きく複屈折を定量的に議論することは出来ないが、位相差が大きく低減していることが確認出来る。L-PMMA 添加により溶融粘度が大きく低下すると共に、 T_g 低下により固化までの時間が長くなることが原因である。

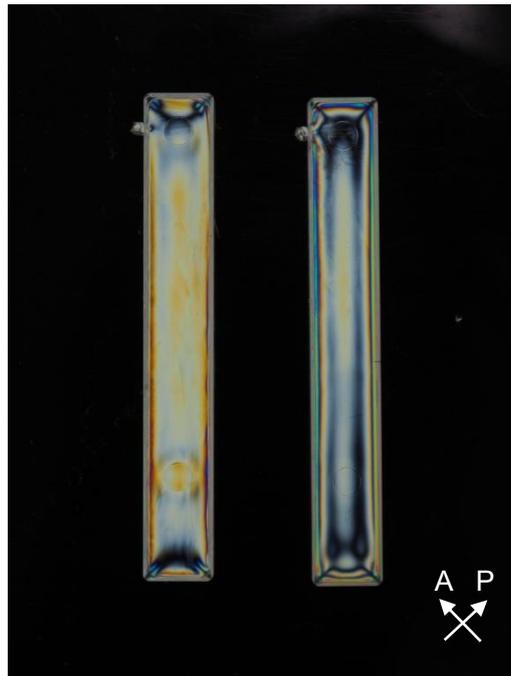


Figure 3.7 PC、PC/L-PMMA (5%) 射出成形体の偏光写真

3-3-3 射出成形による L-PMMA の表面偏析

Figure 3.8 に PC、L-PMMA、PC/L-PMMA (5%) 圧縮成形体の赤外吸収スペクトルを示す。本章では、PMMA の側鎖メチル基の C-H 変角振動に由来する 1436 cm^{-1} のピークと、PC のカルボニル基の伸縮振動に由来する 1770 cm^{-1} のピークの強度比 ($A_{\text{PMMA}}/A_{\text{PC}}$) により PMMA 濃度の解析を行った。前章で検量線作成に用いた 6 種類の PC/PMMA (0%、5%、10%、20%、50%、100%) の赤外スペクトルから、PMMA 濃度とピーク強度比の関係を表す検量線を作成し、PMMA 濃度の算出に使用した。Figure 3.9 に解析に用いた検量線を示す。

Figure 3.10 に PC/L-PMMA (5%) 射出成形体表面の PMMA 濃度を示す。KRS-5 による測定時 ($d_p=1.4\text{ }\mu\text{m}$) にはおよそ 5%であり、元のブレンド比率とほとんど変わらない。一方で、Ge を用いた測定時 ($d_p=0.39\text{ }\mu\text{m}$) には約 12%と元のブレンド比率の 2 倍以上の値となった。この結果から、射出成形工程において L-PMMA が成形体表面に偏析していることが確認できた。また、試料全体に連続的な濃度勾配が存在するのではなく、せん断応力が高い表面近傍においてのみ PMMA は局在化していることが示唆される。

測定点 1 と測定点 2 の間に有意な差がないことから、成形体表面内での場所による濃度分布はないと考えられる。また、成形体の表裏 (コア型/キャビティ型) の差も有意なもの

ではなかった。

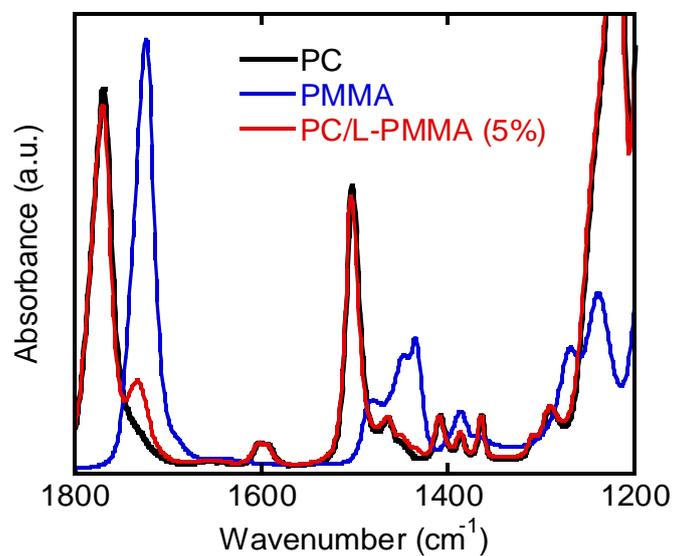


Figure 3.8 PC、PMMA、PC/L-PMMA (5%) 圧縮成形体の赤外吸収スペクトル

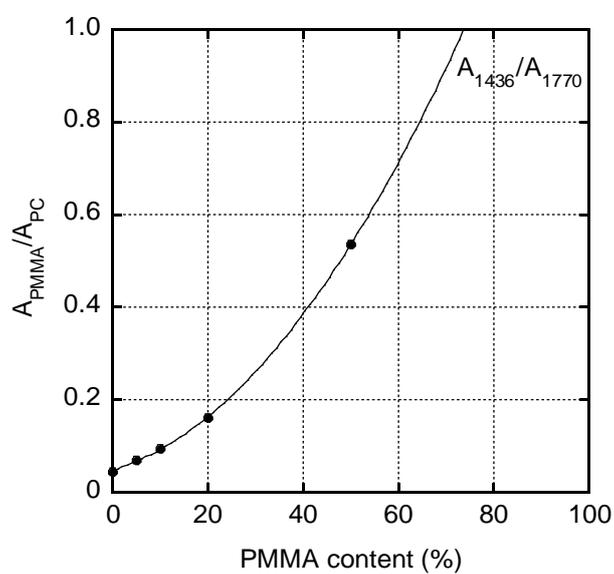


Figure 3.9 L-PMMA 濃度とピーク強度比 ($A_{\text{PMMA}}/A_{\text{PC}}$) の関係

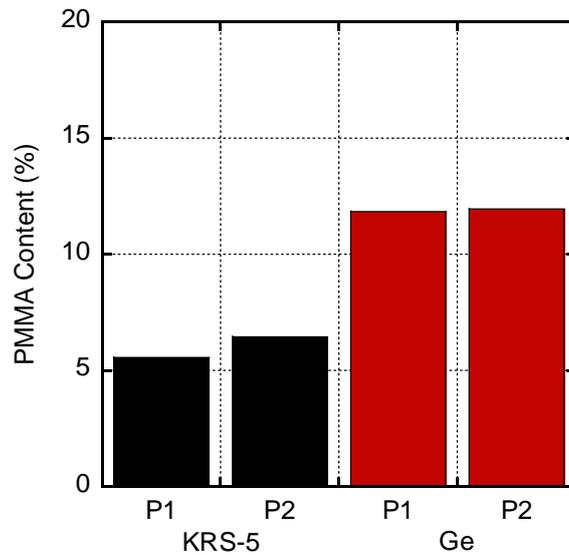


Figure 3.10 PC/L-PMMA (5%) 射出成形体表面の L-PMMA 濃度

3-3-4 分子量

Figure 3.11 に GPC 測定により得られた、PC/L-PMMA (5%) 射出成形体のスキン層、コア層それぞれの分子量分布曲線を示す。スキン層の分子量分布はコア層と比較して低分子量側にシフトしていることが確認できる。平均分子量を計算すると、スキン層が $M_n = 15,000$ 、 $M_w = 36,000$ 、コア層が $M_n = 19,000$ 、 $M_w = 50,000$ であった。

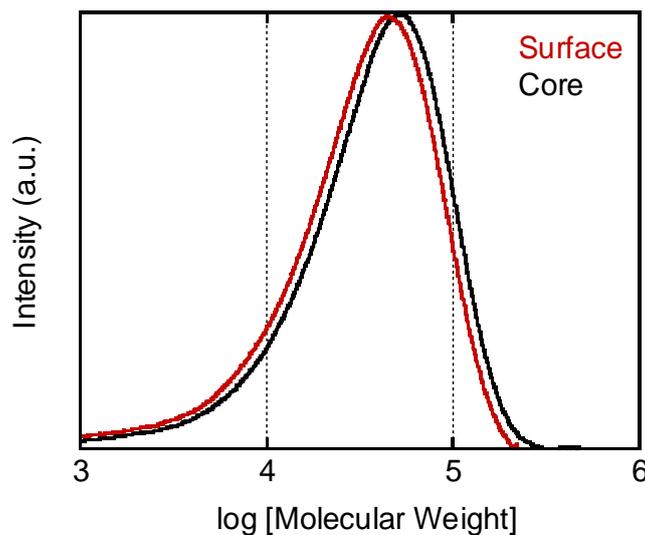


Figure 3.11 PC/L-PMMA (5%) 射出成形体のスキン層、コア層の分子量分布

本結果は、成形体内部と比較して表面に低分子量成分が多いことを示している。PC に比べて L-PMMA の分子量が十分小さいことから、L-PMMA の表面偏析を示す結果であり、赤外スペクトルと一致する。また、上述の分子量は表面から 50 μm の平均であり、ATR 法の潜り込み深さと比較すると深い領域を観察していることになる。このため、表層の数 μm の領域では、さらに低い分子量となっていることが示唆される。

また、PC 単体、PMMA 単体の射出成形体に関して同様の解析を行ったところ、ブレンド試料と同様にスキン層の分子量が低く、コア層の分子量が高い傾向が確認された。少なくとも本実験の範囲では、流動場における低分子量成分の偏析現象は分子種に関係なく生じ、粘度の低い低分子量成分が表面に偏析する。

3-3-5 表面硬度

Figure 3.12 に D 型デュロメータにより測定した PC、PC/L-PMMA (圧縮成形体)、PC/L-PMMA (射出成形体) の表面硬度を示す。まず、PMMA の添加により硬度が上昇することが確認出来た。さらに、同組成の PC/L-PMMA の、圧縮成形体と射出成形体を比較すると、射出成形体の方が高い硬度を示すことが明らかとなった。本結果は、前述した PMMA の表面偏析により、PC の表面特性を効果的に改質出来ていることを示す。

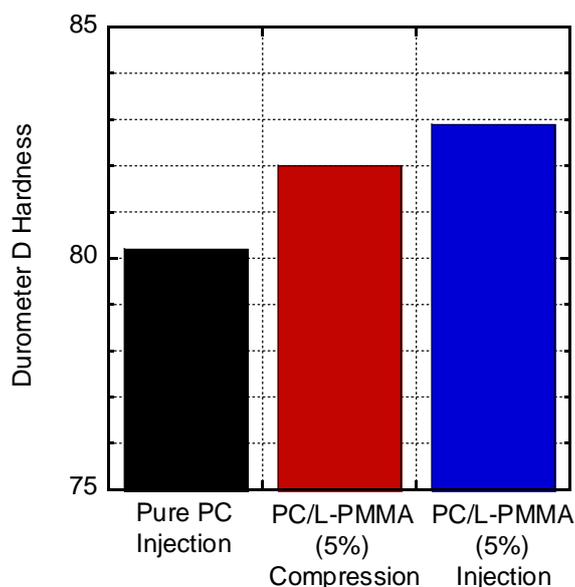


Figure 3.12 PC、PC/L-PMMA (5%) の表面硬度

3-4 まとめ

本章では、前章と同様の PC/L-PMMA ブレンドに関して、流動場における L-PMMA の表面偏析について検討した。

PC/L-PMMA (5%) ブレンドを射出成形し、成形体表面近傍の組成を ATR-FTIR により調べたところ、低分子量成分である L-PMMA が表面に偏析していることが確認された。ATR 結晶板として KRS-5 ($d_p=1.4\mu\text{m}$)、Ge ($d_p=0.39\mu\text{m}$) の二種を用いて測定したところ、せん断応力が特に高い金型近傍のごく薄い領域にのみ濃度勾配が存在していることが明らかとなった。また本偏析現象は、スキン層とコア層の分子量測定からも確認された。さらに、L-PMMA の表面偏析により、PC の表面硬度が改質されていることも確認出来た。

低分子量成分の表面偏析は可塑剤のブリードアウト等、従来は問題として捉えられていたが、本現象を積極的に利用することで、表面改質手法として利用可能であることを示すことが出来た。本手法は、前章の温度勾配下での偏析のように長時間の処理を必要とせず、成形加工工程中に表面改質が可能であることから、工業的な利用価値が高いと期待される。

参考文献

- 1) 吉川史郎, 「ベーシック移動現象論」, 化学同人 (2015)
- 2) J. Janca, “Microthermal Field-Flow Fractionation”, HNB Publishing (2008)
- 3) G. I. Taylor, *Proc. R. Soc. London A* **146**, 501 (1934)
- 4) J. H. Han, C. Choi-Feng, D. J. Li, and C. D. Han, *Polymer* **36**, 2451 (1995)
- 5) M. Heindl, M. K. Sommer, and H. Münstedt, *Rheol. Acta* **44**, 55 (2004)
- 6) F. Oosterlinck, I. Vinckier, M. Mours, H. M. Laun, and P. Moldenaers, *Rheol. Acta* **44**, 631 (2005)
- 7) B. Nysten, A. Ghanem, J. L. Costa, and R. Legras, *Polym. Int.* **48**, 224 (1999)
- 8) G. J. Zhong and Z. M. Li, *Polym. Eng. Sci.* **45**, 1655 (2005)
- 9) Y. Ulcer, M. Cakmak, J. Miao, and C. M. Hsiung, *J. Appl. Polym. Sci.* **60**, 669 (1996)
- 10) Y. D. Wang and M. Cakmak, *J. Appl. Polym. Sci.* **68**, 909 (1996)
- 11) 竹島幹夫, 船越宣博, 高分子論文集 **42**, 191 (1985)
- 12) Y. D. Wang and M. Cakmak, *J. Appl. Polym. Sci.* **68**, 909 (1998)
- 13) F. Pisciotto, J. Lausmaa, A. Boldizar, and A. Rigdahl, *Polym. Eng. Sci.* **43**, 1289 (2003)

- 14) A. Lindstrom, M. Hakkarainen, *J. Appl. Polym. Sci.* **104**, 2458 (2007)
- 15) R. Pantani, I. Coccorullo, V. Speranza, and G. Titomanlio, *Prog. Polym. Sci.* **30**, 1185 (2005)
- 16) 横井秀俊, 成形加工 **29**, 176 (2017)

第4章 金属塩の添加によるポリカーボネートの弾性率向上

4-1 はじめに

前章まで、ポリカーボネート (PC) に対して、異種高分子である低分子量ポリメタクリル酸メチル (PMMA) を添加し、更に表面に偏析させることで主として表面物性の改質を目指した。一方で、試料全体の剛性を向上したい場合には、低分子添加剤の添加による弾性率の向上も有力な手法として挙げられる。本章では、PC を始めとする非晶性高分子材料の力学特性向上の新しい手法として、金属塩の添加による弾性率の向上を提案する。

4-1-1 高分子に用いられる添加剤

工業的には純粋な高分子単体が用いられることは少なく、求められる機能を満たすために様々な添加剤が配合される。代表的な添加剤として、成形時の熱分解を抑制する酸化防止剤、熔融粘度を低下させ成形加工を容易とする可塑剤、結晶性高分子の結晶化を促進する結晶核剤等が挙げられる。中でも可塑剤は、成形性に弱点のあるポリマーを容易に成形可能とすることが出来るため、広く用いられている。一方で、 T_g の低下や弾性率の低下など、成形品の物性は損なわれてしまう。

4-1-2 逆可塑化剤

可塑剤とは逆に、高分子材料の弾性率を上昇させる低分子化合物を逆可塑化剤と呼ぶ。PC の逆可塑化剤は Jackson ら²⁾の発見以降、種々の化合物が見出されている。その中でも、アビエチン酸メチル³⁾、ターフェニル化合物⁴⁾等がよく知られている。逆可塑化剤は Figure 4.1⁵⁾に示すように、分子鎖中の自由体積を低減すると考えられている。その結果、排除体積効果がポテンシャル関数に大きな影響を及ぼし、Figure 4.2 に示すようにポテンシャル関数が急峻になる。このため、ポテンシャル関数の二次微分として与えられる弾性率が増加する。また、存在が直接、高分子鎖の運動を阻害することも、弾性率の上昇に寄与している。自由体積の低減に関しては、陽電子消滅法により確認されている⁵⁾。また、ポテンシャル関数が急峻になるために、熱膨張の程度は抑制される⁶⁾。

なお、上記の逆可塑化剤は PC 分子に相溶するため、透明性を低下させることなく弾性率を増加させることができる。これらの逆可塑化剤は熔融状態においては可塑剤として働

き、流動性を向上させる。一方、Jackson らによる研究が行われた当初より、逆可塑化剤の添加により T_g が低下し、また、力学的に脆化することが知られており、構造材料としての応用が進まなかった⁴⁾。このため、耐熱性や耐衝撃性をそれほど重視しない光学用途を中心に応用が模索されている⁷⁾。

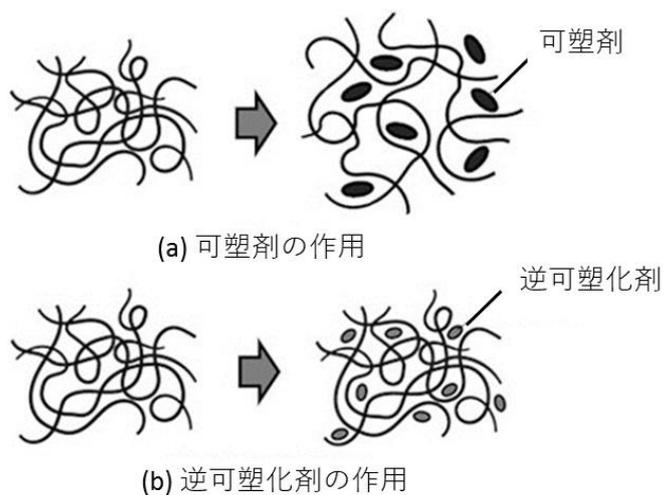


Figure 4.1 可塑剤と逆可塑化剤の作用⁵⁾

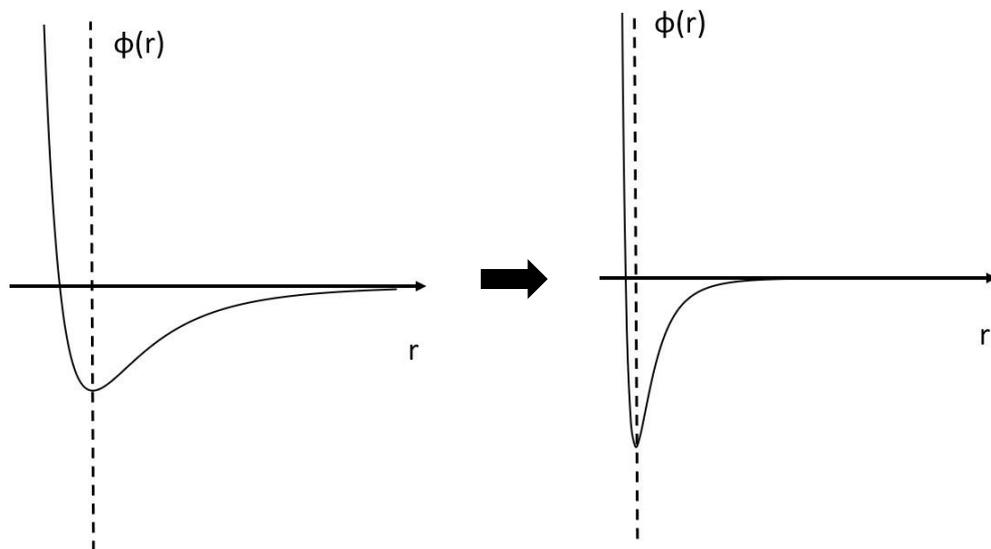


Figure 4.2 逆可塑化によるポテンシャル関数の変化

4-1-3 高分子への金属塩の添加

本章では、高分子材料の弾性率を上昇させる新しいタイプの添加剤として、金属塩の利

用を検討する。金属イオンを導入した高分子としてアイオノマー⁷⁾が知られている。アイオノマーは高分子鎖に少量のイオン基を導入したイオン性高分子である。イオン基の導入により、イオンと分子鎖の静電相互作用による新しい機能の発現が期待されている。

さらに一般的に知られているアイオノマーと異なり、酸、塩基が分子鎖中に存在していない汎用的な極性高分子に金属塩を添加し、高分子中に電離したイオンが存在する状態を調製する試みが行われている。本手法は高分子電解質の分野で研究が進んでおり、ポリエチレンオキシド (PEO)⁸⁻¹⁰⁾、ポリプロピレンオキシド (PPO)^{11,12)}に金属塩を溶解させることで、イオン伝導性を有する固体高分子電解質が作製できることが報告されている。高分子電解質の場合、イオンの拡散係数を下げるために低 T_g 化、分子運動の活性化が求められ研究されているが、力学特性には大きな関心が集まっていない。一方、 T_g の高い極性高分子中に塩が溶解する場合、力学特性や熱特性も大きく変化すると考えられる。高分子中で金属塩が電離しイオンとなると、イオンと分子鎖の静電相互作用により分子運動が制限されるためである。しかしながら、金属塩を含む高分子材料の力学特性に着目した研究はこれまでほとんど為されていない。そこで本研究では、金属塩を添加した高分子材料の力学特性に着目し検討を行った。

4-2 実験

4-2-1 試料作製

前章までと同じ PC を用いた。平均分子量は、 $M_n=28,000$ 、 $M_w=46,000$ である。添加する金属塩は PEO、PPO 中で電離することが確認されており⁸⁻¹²⁾、極性高分子との親和性が高いと考えられる過塩素酸リチウム (LiClO_4) とした。水和物の状態 ($\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) で購入し、乾燥は行わずそのまま使用した。なお、 LiClO_4 は水和していない状態では爆発の危険性がある物質である。また、有機系の逆可塑化剤として報告されている *m*-ターフェニル (*m*-tPh)⁴⁾ を比較のため使用した。

本章においては溶液ブレンド法にてブレンド試料を作製した。試料作製手順の概要を Figure 4.3 に示す。テトラヒドロフラン (THF) に PC を溶解させた後、添加剤を加え室温で 1 時間攪拌し、混合溶液とした。添加剤の分量は 0%、2.5%、5%、10% (重量比) とした。

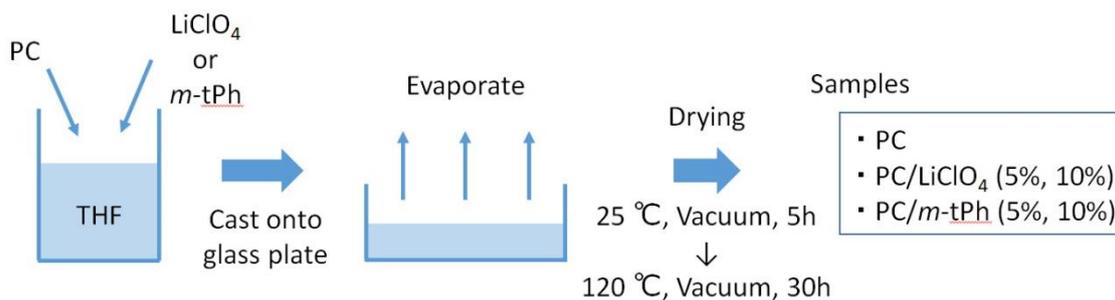


Figure 4.3 試料作製手順

LiClO₄は水和物のまま計量し添加したため、ブレンド試料中の実際のLiClO₄分率はそれぞれ0%、1.30%、2.59%、5.18%となる。以下の実験結果においてLiClO₄分率は、水和物の状態の分率(2.5%、5%、10%)で示す。溶液をガラスシャーレに流し込み乾燥させることで、厚さ約50 μmのフィルム状の試料を得た。乾燥条件は、室温、真空で5時間、その後120 °C、真空で30時間とした。得られた溶液キャストフィルムを各種測定に使用した。

また、加熱による構造変化の有無を確認するために、圧縮成形機(テスター産業、SA303IS)を用いて加熱成形を行った。加熱温度は240 °C、冷却温度は25 °Cとした。最後に、吸湿による影響を確認するために、フィルムを純水中に48時間浸漬し吸水させた試料を作製し、乾燥試料との比較を行った。

4-2-2 測定

(1) X線回折測定

フィルム中に電離せずに残留しているLiClO₄を確認するため、X線回折測定を行った。X線回折装置(リガク、SmartLab)を使用し、管電圧40 kV、管電流20 mA、測定範囲 $2\theta = 10^\circ - 40^\circ$ 、スキャン速度 $2^\circ/\text{min}$ の条件で測定を実施した。

(2) 動的粘弾性測定

金属塩、逆可塑化剤の添加による弾性率や T_g の変化を確認するために、動的粘弾性の温度依存性を測定した。固体粘弾性測定装置(UBM、Rheogel E-4000)に引張型治具を取り付け、長さ10 mm(測定部)、幅5 mm、厚さ50 μmの試験片を温度範囲-150 - 200 °C、周波数10 Hz、昇温速度 $2^\circ/\text{min}$ の条件で測定を行った。

(3) 引張試験

ブレンド試料の力学特性を確認するため、引張試験機 (UBM、S-1000DVE) を用いて引張試験を実施した。キャストフィルムをゲージ部の長さ 8 mm、幅 3 mm のダンベル型に切り出して試験片とした。応力-ひずみ曲線よりヤング率、破断ひずみ、破壊エネルギーを求めた。試験は 10 回ずつ実施し、平均値を算出した。

(4) 赤外分光測定

高分子中でのイオンと分子鎖の相互作用について考察するため、フーリエ変換赤外分光 (FT-IR) 装置 (Perkin-Elmer、Spectrum 100) を用いて全反射測定 (ATR) 法により赤外スペクトルを測定した。ATR 結晶板には KRS-5 を使用した。

(5) 水分量測定

LiClO₄ 添加系に関して吸湿の影響を検討するために、カールフィッシャー水分量測定装置 (Metrohm、860 KF Thermoprep) により、試料中の水分量の測定を行った。乾燥試料と、48 時間純水中に浸漬した試料の両者を測定し比較を行った。

4-3 結果と考察

4-3-1 試料外観と加熱の影響

作製した試料の外観を Figure 4.4 に示す。キャストフィルムの状態においては、各試料とも高い PC の透明性を維持しており、LiClO₄、*m*-tPh 共に PC に相溶している可能性が高い。

LiClO₄ 添加試料 (5%) 添加系に関して加熱の影響、すなわち熱成形性を確認するために、圧縮成形機により 240 °C で加熱成形を行った。加熱前後の試料外観を Figure 4.5 に示す。図中右側に示す加熱成形を行った試料は白濁し、透明性が大きく低下した。これは、高分子中に溶解していた LiClO₄ が結晶化し析出したことによる光散乱が原因である。高温下ではイオン-PC 間の相互作用よりも、アニオン-カチオン間の相互作用の方が強くなると共に、分子運動が許されるために、結晶化が生じやすくなると考えられる。

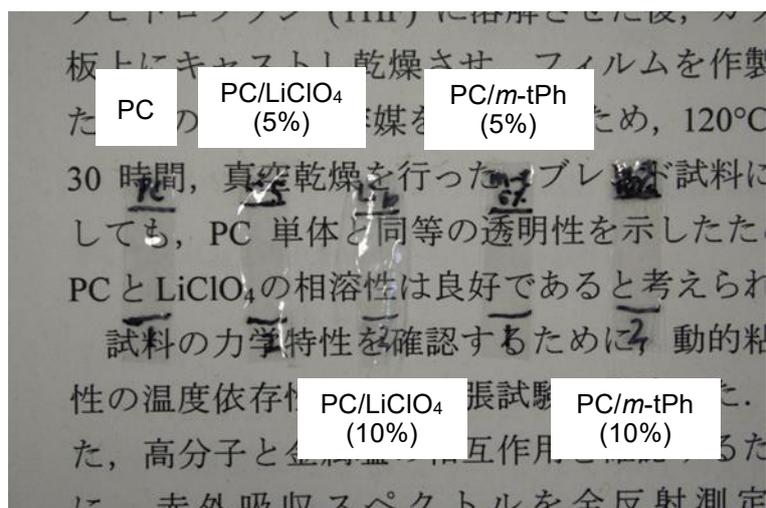


Figure 4.4 各試料の外観



Figure 4.5 加熱成形前後の PC/LiClO₄ (5%) の試料外観

さらに、LiClO₄結晶の析出を確認するために、X線回折測定を行った。Figure 4.6にPC単体、PC/LiClO₄ (5%) 溶液キャストフィルム、PC/LiClO₄ (5%) 加熱成形フィルムの回折プロファイルを示す。PCは非晶性高分子であるため、結晶由来の回折ピークは存在せず、ブロードなハローのみが観測される。しかしながら、加熱成形を行った PC/LiClO₄ では、結晶由来のシャープなピークが確認される。このピークは LiClO₄ 結晶に由来する。上記の結果から、PC/LiClO₄ は高温下において金属塩が結晶化し相分離を生じるため、加熱成形には適用できない。以後の測定は溶液キャストフィルムを用いて行う。

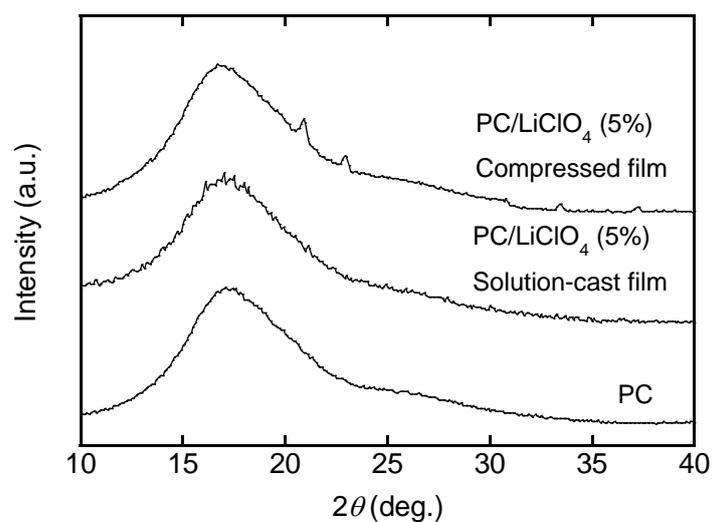


Figure 4.6 溶液キャストおよび加熱成形を行った PC、PC/LiClO₄ (5%) の X 線回折プロファイル

4-3-2 動力学特性

PC、PC/LiClO₄ (5%)、PC/LiClO₄ (10%) の貯蔵弾性率 (E')、損失弾性率 (E'') の温度依存性を Figure 4.7 に示す。非晶性高分子に典型的な温度依存性曲線を示しており、150 °C 付近の T_g で E' が急激に低下すると共に、 E'' がピークを示す。

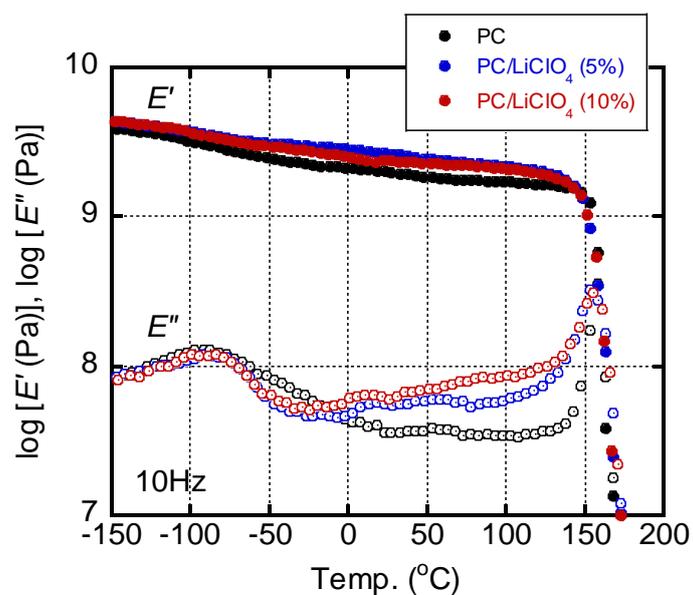


Figure 4.7 PC、PC/LiClO₄ (5%)、PC/LiClO₄ (10%) の貯蔵弾性率 (E')、損失弾性率 (E'') の温度依存性

また、 -80°C 付近に分子鎖の局所運動に由来する β 分散のピークが確認できる。まず、 E' に注目すると、 T_g 以下の温度での E' の値は LiClO_4 添加によって明確に上昇している。この結果から、 LiClO_4 添加が PC の弾性率を増加させることが確認出来た。Figure 4.8 に 25°C における E' の値と LiClO_4 添加量との関係を示す。PC 単体で 2.0 GPa であった E' は 5% の LiClO_4 添加により 2.7 GPa まで上昇した。しかしながら、 10% 添加してもそれ以上の上昇は確認できなかった。弾性率の増加に有効な添加量は 5% 程度と考えられる。 E'' に着目すると、添加によっても T_g のピーク温度に変化がないことが確認できる。つまり、従来の逆可塑化剤とは異なり、耐熱性を損なうことなく弾性率を向上することが出来る。また、 β 分散のピーク強度は、高温側でわずかに低下した。顕著な変化ではないものの、金属塩の添加が PC の分子運動に影響を与えていることが示唆される。

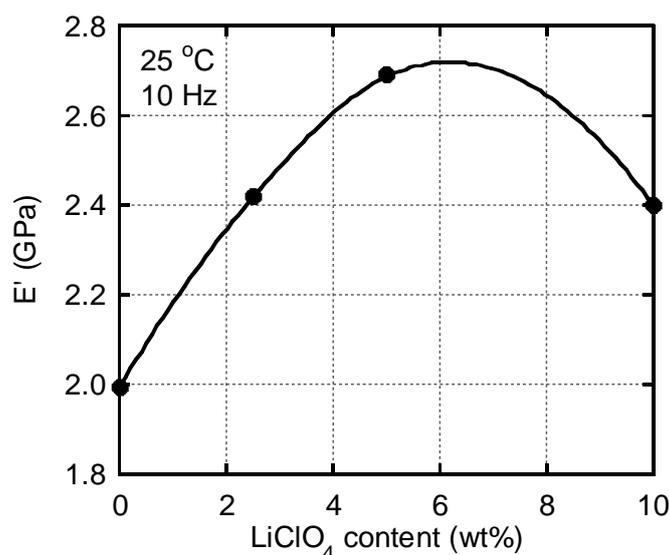


Figure 4.8 LiClO_4 添加量と室温における貯蔵弾性率 (E') との関係

PC、PC/*m*-tPh (5%)、PC/*m*-tPh (10%) の E' 、 E'' の温度依存性を Figure 4.9 に示す。これまでに逆可塑化剤として報告されている通り、*m*-tPh 添加系においても室温における E' が上昇した。一方で E'' のピーク温度は、PC 単体の 158°C に対して PC/*m*-tPh (5%) で 124°C 、PC/*m*-tPh (10%) で 109°C と大きく低下した。*m*-tPh の場合においても、他の有機系逆可塑化剤系と同様に、高温域では可塑剤として作用し T_g を低下させたと考えられる。また、 β 分散のピーク強度が大きく低下した。この挙動は、逆可塑化系において典型的であり、分子鎖のセグメント運動が抑制されることにより生じたと考えられる。

以上の結果から、 LiClO_4 が耐熱性を低下させることなく弾性率、剛性を向上する添加剤として有用であることが確認出来た。また、 T_g や β 分散の挙動が異なることから、従来の逆可塑化剤と異なるメカニズムで弾性率上昇が生じていることが示唆される。

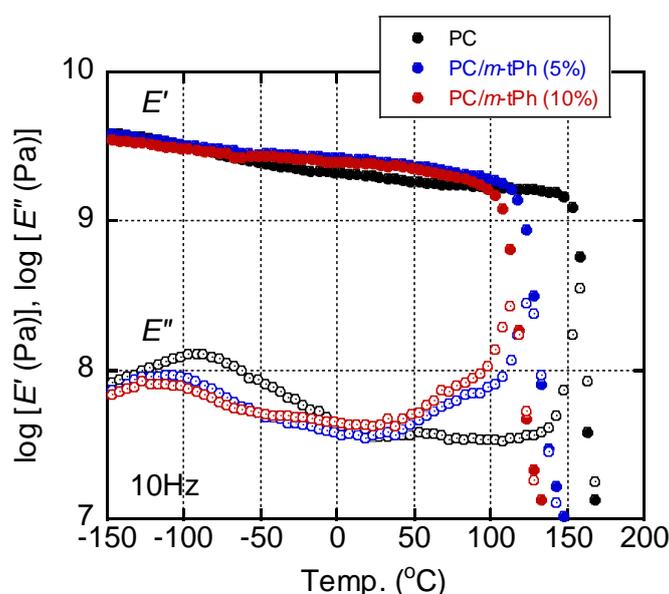


Figure 4.9 PC、PC/m-tPh (5%)、PC/m-tPh (10%) の貯蔵弾性率 (E')、損失弾性率 (E'') の温度依存性

4-3-3 引張伸長特性

次に、 LiClO_4 、 m -tPh の添加が PC の力学特性に与える影響を検討するために、引張試験を実施した。Figure 4.10 に PC/ LiClO_4 系の、Figure 4.11 に PC/ m -tPh 系の応力ひずみ線図を示す。また、Figure 4.12 にヤング率、破断ひずみ、破壊エネルギーそれぞれの平均値をまとめる。

PC は延性的な性質を示すことが知られており、本実験においても延性的な応力-ひずみ曲線が観測された。 LiClO_4 、 m -tPh 共に添加によりヤング率、降伏応力が上昇した。この結果は動力学測定の結果とも一致する。ただし、 m -tPh 系では添加量の増加に伴い破断ひずみが大きく低下し試料の脆化が顕著であった一方で、 LiClO_4 添加系では破断ひずみはほとんど変化しなかった。ヤング率、降伏応力が上昇し、破断ひずみが低下しなかったということは、応力-ひずみ線図の面積で表される破壊靱性値 (破壊に要するエネルギー) は増加したということになる。これは、 m -tPh 等の有機逆可塑剤系と対照的であり、作用機構が全

く異なることを示唆している。以上の結果より、 LiClO_4 は PC の延性的な性質を損なうことなく、弾性率を向上出来ることが明らかとなった。

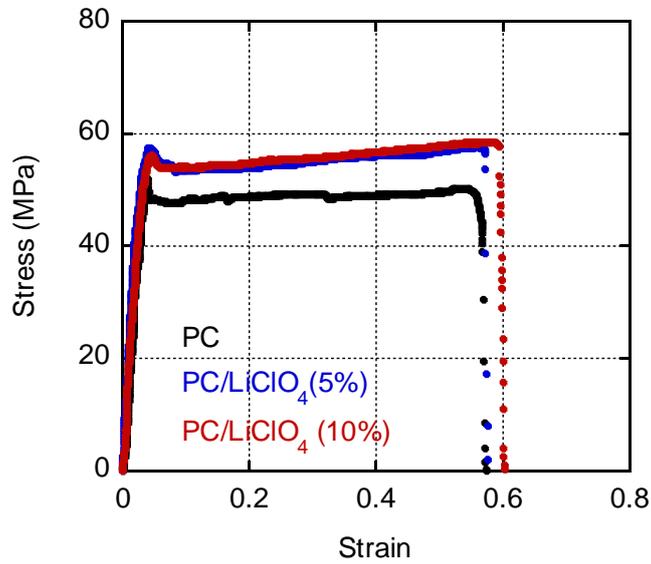


Figure 4.10 PC、PC/LiClO₄ (5%)、PC/LiClO₄ (10%) の応力-ひずみ線図

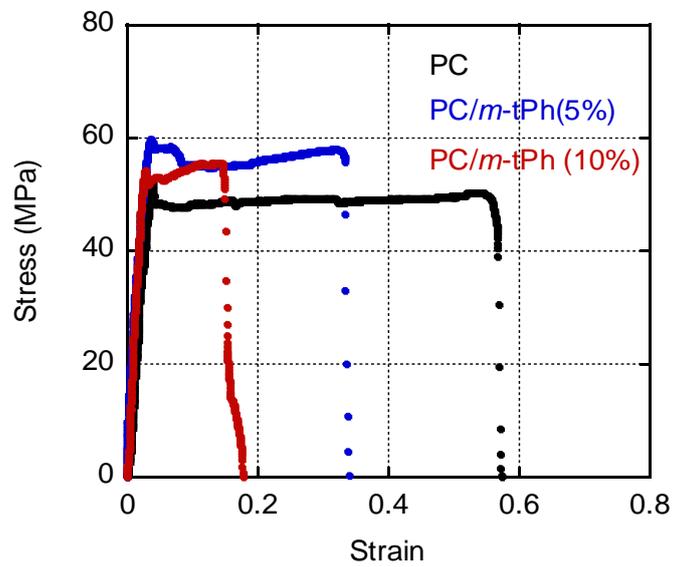
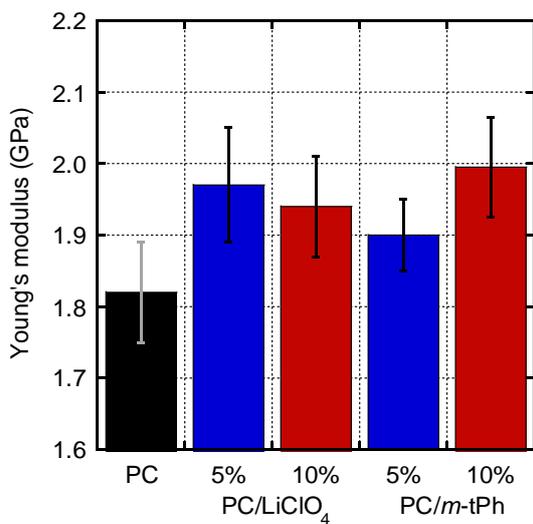
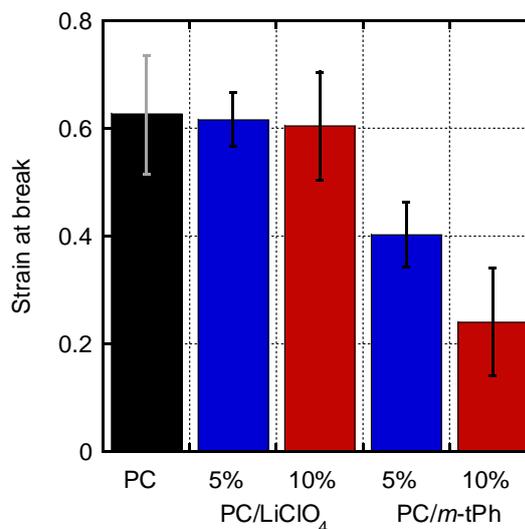


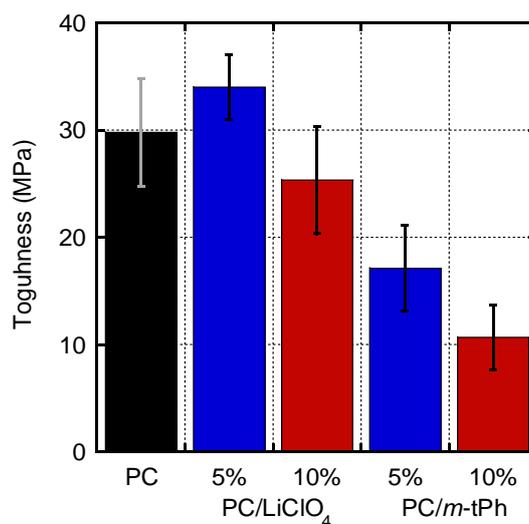
Figure 4.11 PC、PC/m-tPh (5%)、PC/m-tPh (10%) の応力-ひずみ線図



(a) ヤング率



(b) 破断ひずみ



(c) 破壊エネルギー

Figure 4.12 PC、PC/LiClO₄ (5%)、PC/LiClO₄ (10%)、PC/m-tPh (5%)、PC/m-tPh (10%)

のヤング率、破断ひずみ、破壊エネルギーの平均値

4-3-4 PC 分子鎖とイオンの相互作用

PC 分子中での LiClO₄ の電離状態と分子鎖との相互作用について確認するために、赤外吸収スペクトルの測定を行った。Figure 4.13 に 630 cm⁻¹ 付近の PC、PC/LiClO₄ (5%)、PC/LiClO₄ (10%) の赤外吸収スペクトルを示す。Figure 4.14 に 1770 cm⁻¹ 付近のスペクトル

を示す。

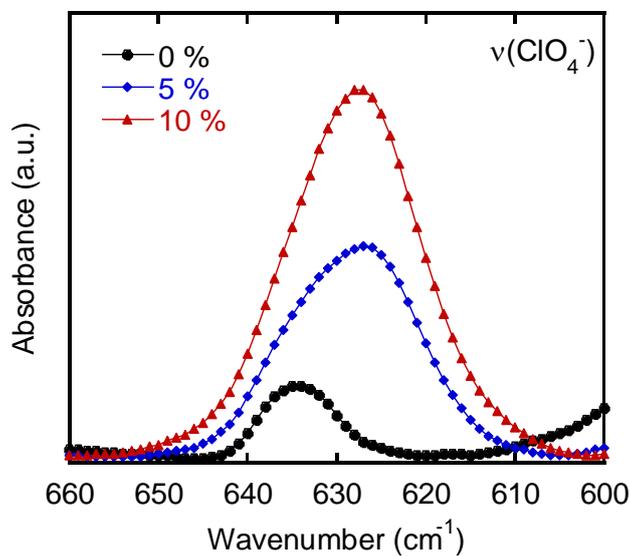


Figure 4.13 PC、PC/LiClO₄ (5%)、PC/LiClO₄ (10%) の赤外吸収スペクトル (630 cm⁻¹ 付近)

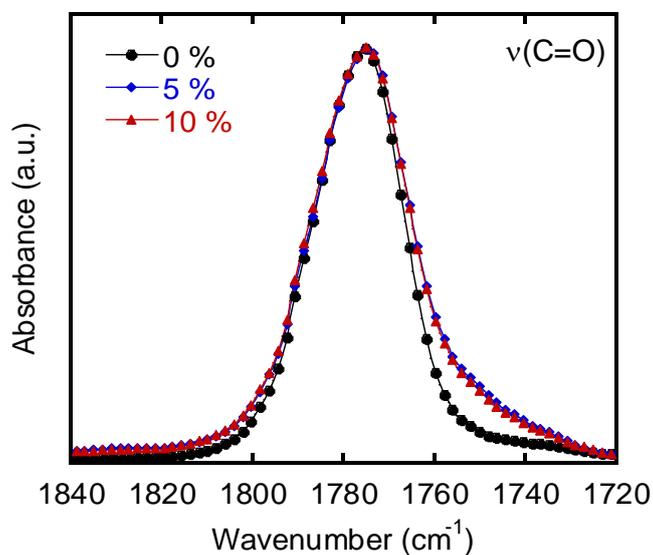


Figure 4.14 PC、PC/LiClO₄ (5%)、PC/LiClO₄ (10%) の赤外吸収スペクトル (1770 cm⁻¹ 付近)

Salomon らの報告⁸⁾によると、電離した ClO₄⁻の吸収ピークは 624 cm⁻¹に現れる。本実験においても、PC/LiClO₄ の場合には 624cm⁻¹ 付近にピークが観測された。この結果から、PC 中において LiClO₄ は電離し、イオンの状態で存在していることが示唆される。

1770 cm⁻¹ のピークは PC 分子鎖中のカルボニル基の伸縮振動に帰属される。LiClO₄ 添加

試料に関しては、低波数側にショルダーピークが観測された。この結果は、PC のカルボニル基と Li^+ の相互作用を示唆している。他の PC 由来のピークには明瞭な変化は観測されなかったため、 Li^+ は PC のカルボニル基に選択的に配位し相互作用していると考えられる。Venugopal らも PEO や PMMA に対してトリフルオロメタンスルホン酸リチウムを添加した際に同様の吸収ピークの変化があったことを報告している¹³⁾。

これらの結果から、 LiClO_4 は PC 中で電離した状態で存在しており、分子鎖中の特定の部分と静電相互作用を生じることによって、弾性率が上昇したと考えられる。

4-3-5 吸水性と力学特性への影響

これまでの実験から PC/ LiClO_4 が優れた力学特性を示すことが確認された。しかしながら、 LiClO_4 は吸水性の高い塩であり、高分子に添加することで吸水性が増し、その結果可塑化する恐れがある。そこで、水への浸漬試験を行うと共に、浸漬前後の水分量と力学特性の変化を比較した。Table 4.2 にカールフィッシャー法によって測定した PC、PC/ LiClO_4 (5%)、PC/ LiClO_4 (10%) の浸漬前後における水分量を示す。PC 単体の標準的な吸水率は 0.2 ~ 0.3% 程度とされている¹⁴⁾が、本実験では約 1% となった。これは空気中の水分や標準試験法よりも薄い試験片を用いたためと考えられる。表より、乾燥時 (真空乾燥機から取り出した直後に測定) と浸漬後の差がほとんどないことから、PC 単体の場合には、吸水はそれほど顕著でない。一方で、PC/ LiClO_4 の場合には浸漬によって水分量が明確に増加した。 LiClO_4 の添加により吸水性が上昇することが明らかとなった。

Table 4.2 PC、PC/ LiClO_4 (5%)、PC/ LiClO_4 (10%) の浸漬前後における水分量

| | Water content [%] | |
|----------------------------|-------------------|----------|
| | Dried | Immersed |
| Pure PC | 1.13 | 1.11 |
| PC/ LiClO_4 (5%) | 1.74 | 4.64 |
| PC/ LiClO_4 (10%) | 1.45 | 8.06 |

Figure 4.15 に乾燥時と浸漬後の PC/ LiClO_4 (5%) の動的粘弾性の温度依存性を示す。 T_g に関しては大きな差はないものの、 E' は吸水により低下した。この結果から、PC/ LiClO_4 は吸水とともに可塑化し、弾性率の向上効果が失われることが明らかとなった。

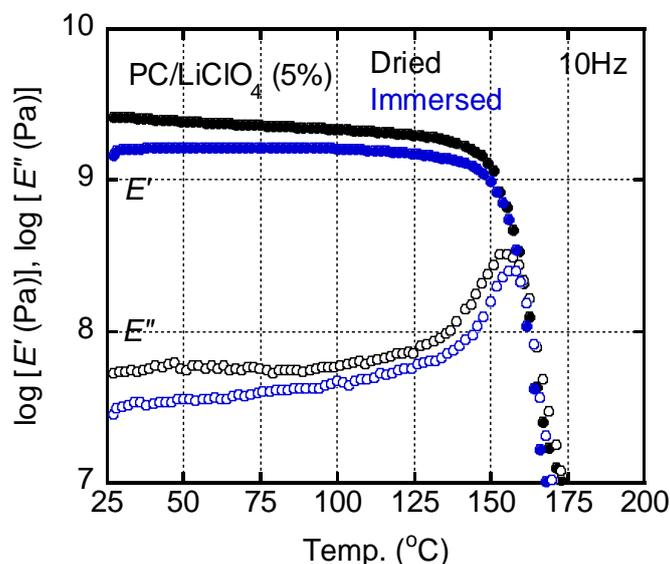


Figure 4.15 PC/LiClO₄ (5%) の浸漬前後における動的粘弾性の温度依存性

4-4 まとめ

本章では、PCの弾性率を上昇させる新しい手法として、金属塩の添加を検討した。動的粘弾性測定、引張試験の結果から、PCにLiClO₄を添加することで弾性率が上昇することが確認された。従来の有機逆可塑性化剤の場合には、 T_g の低下、試料の脆化といった問題があった一方で、LiClO₄の場合には耐熱性や延性を失うことなく、弾性率を上昇させることが可能であった。赤外分光測定の結果から、LiClO₄はPC中で電離しており、PC分子鎖中のカルボニル基と相互作用していることが示唆された。イオンと分子鎖の静電相互作用により、弾性率が上昇したと考えられる。

高温下では塩が結晶化し透明性を失うため加熱成形が出来ない。また、吸湿すると弾性率が低下する等の問題点があるものの、本手法はPCのみならず他の高分子材料にも適用可能と考えられることから、新しいタイプの改質法として今後の応用が期待される。

参考文献

- 1) 春名徹, 「高分子添加剤ハンドブック」, 2010, シーエムシー出版

- 2) W. J. Jackson and J. R. Caldwell, *J. Appl. Polym. Sci.* **11**, 211 (1967)
- 3) L. A. Belfiore, P. M. Henrichs, and S. L. Cooper, *Polymer* **25**, 452 (1984)
- 4) M. Ueda, *Polym. Eng. Sci.* **44**, 1877 (2004)
- 5) 宮川あずさ, 博士論文, 北陸先端科学技術大学院大学 (2016)
- 6) R. E. Cais, M. Nozomi, M. Kawai, and A. Miyake, *Macromolecules* **25**, 4588 (1992)
- 7) A. Miyagawa, S. Korkiatithaweetchai, S. Nobukawa, and M. Yamaguchi, *Ind. Eng. Chem. Res.* **52**, 5048 (2013)
- 8) M. Salomon, M. Xu, E. M. Eyring, and J. Petrucci, *J. Phys. Chem.* **98**, 8234 (1994)
- 9) S. K. Fullerton-Shirey and J. K. Maranas, *J. Phys. Chem. C* **114**, 9196 (2010)
- 10) K. Yoshida, H. Manabe, Y. Takahashi, and T. Furukawa, *Electrochim. Acta* **57**, 139 (2011)
- 11) M. Watanabe, K. Sanui, N. Ogata, T. Kobayashi, and Z. Ohtaki, *J. Appl. Phys.* **57**, 123 (1985)
- 12) T. Furukawa, Y. Mukasa, T. Suzuki, and K. Kano, *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.* **40**, 613 (2002)
- 13) G. Venugopal, S. Krause, and G. E. Wnek, *Polymer* **34**, 3241 (1993)
- 14) 本間精一, 「プラスチック材料大全」, 2015, 日刊工業新聞社

第 5 章 ポリカーボネート/ポリスチレンブレンドの流動場における構造形成と成形性向上

5-1 はじめに

前章まで、表面硬度や剛性などの成形品の物性向上を目的として、異種物質の添加とブレンドの構造制御を検討した。一方で、実際に製品を作製する上では、成形加工性、すなわち熔融状態の力学特性も固体状態の特性と同様に重要となる。ポリカーボネート (PC) はその高いガラス転移温度 (T_g) の影響で、金型内ですぐに固化してしまうために、射出成形時の流動性が十分ではない。これは大型成形品を作製する際に特に問題となる。流動性を向上する手法としては可塑剤の添加が一般的であるが、力学特性や耐熱性の低下といった弱点がある。

本章では、異種高分子の添加による PC の流動性向上について検討し、特に汎用的な透明プラスチック材料であるポリスチレン (PS) の添加に注目した。PC の流動性が大幅に向上するという、学術的にも工業的にも重要な知見が得られている。

5-1-1 ポリカーボネート/ポリスチレンブレンド

PC/PS ブレンドの相溶性に関する研究はこれまで多く報告されており、一般的に相分離構造を形成することが知られている¹⁻⁶⁾。一方で、PC、PS の一部が相混合することで両者の T_g が若干変化する例も報告されており⁴⁾、相溶性はそれほど悪くはないと考えられる。しかしながら、PC/PS の成形性 (流動性) や非線形領域のレオロジー特性はこれまで十分に検討されていなかった。

また、スチレン系の共重合体と PC のブレンドは、既に工業的に利用されている。特に、スチレン-アクリロニトリル共重合体 (SAN) は PC に対して優れた相溶性を示すことが知られている^{7,8)}。PC とアクリロニトリル-ブタジエン-スチレン (ABS) 樹脂のブレンドは両者の特性を併せ持ち、優れた耐衝撃性と成形性を示すことから電子機器や内装部材として多く使われている^{9,10)}。しかしこれらの材料は、相分離構造を形成し、ブレンド構成成分の屈折率に大きな違いがあることから不透明な外観となる。このため、透明性を必要とする用途への利用は難しい。

一方で PS の屈折率は PC とほぼ同じ約 1.58 であり、PC/PS は相分離構造を形成しても

透明性がそれほど低下しないという特徴がある。そこで本研究では、PC/PS ブレンドに着目し、その熔融粘弾性や成形時における構造形成について、詳細に検討した。

5-1-2 流動場における相溶性の変化

ポリマーブレンドの相溶性に関する検討は、一般的には十分な時間の熱処理を行うなど静置場で行われることが多い。しかしながら、流動場において相溶性が変化する事例が報告されている。Yanase ら¹¹⁾、Kume ら¹²⁾は、ジオクチルフタレート (DOP) に PS を溶解した高分子溶液系について、光学系を組み込んだレオメータを用いてせん断速度と透明性の関係を調べた。その結果、高せん断速度では相分離が生じて透明性が低下することを報告している。Onuki は、相溶な状態に変形するよりも、相分離して低粘度成分だけが変形する方がエネルギー的に有利であるために流動誘起相分離が生じると考察している¹³⁾。実際に本現象は、粘度差の大きいブレンド、主に高分子溶液系にて報告されている。一方で、流動場で相溶領域が拡大する流動誘起相溶化も生じる場合がある。Lyngaae-Jorgensen ら¹⁴⁾、Madbouly ら¹⁵⁾は、ポリメタクリル酸メチル (PMMA) とスチレン-アクリロニトリル共重合体 (SAN) のブレンドにおいて、せん断速度の上昇に従って下限臨界共溶温度 (LCST) が高温側にシフト、すなわち相溶領域が拡大することを報告している。また、PS/ポリビニルメチルエーテル (PVME) においても同様の現象が報告されている¹⁶⁾。Figure 5.1 に異なるせん断速度下における PMMA/SAN ブレンドの相図¹⁴⁾を示す。流動誘起相溶化は、流動により濃度揺らぎの発生が抑制されることで生じていると考えられる¹⁶⁾。

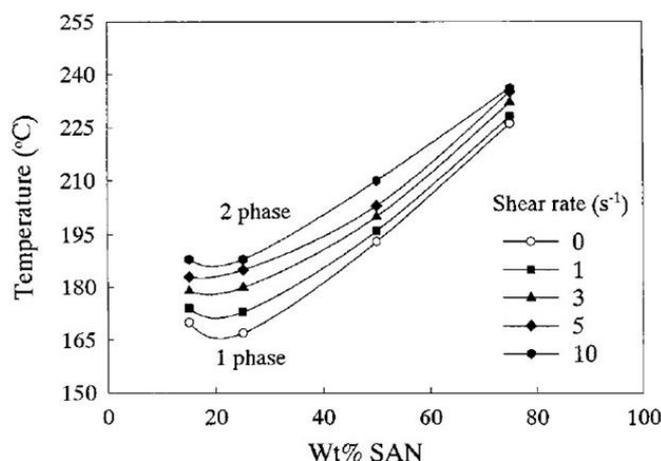


Figure 5.1 せん断流動下における PMMA/SAN ブレンドの相図¹⁴⁾

5-1-3 管内流れと流速分布

毛管粘度計や押出機のダイ内での熔融樹脂の流動は、流体の管内流れと考えることが出来る。せん断流動時に流体に作用するせん断応力 σ は式 (5.1) に示すニュートンの粘性法則で表される。高分子熔融体は実際には粘弾性体であるが、ここではニュートン流体として扱う。

$$\sigma = \eta \frac{dx}{dr} \quad (5.1)$$

η は粘度、 dx/dr は流速勾配である。粘度 η のニュートン流体が半径 R の円管内を流れる際の、中心からの距離 r における速度 v は式 (5.2) で与えられる。

$$v = \frac{R^2}{4\eta} \left(-\frac{dp}{dx} \right) \left\{ 1 - \left(\frac{r}{R} \right)^2 \right\} \quad (5.2)$$

ここで dp/dx は圧力勾配である。本式を用いて速度分布を描くと、Figure 5.2 に示すようになり、管中心で流速が最大となり、スリップが生じないとすれば管壁は速度 0 となる。一方で、式 (5.1) で与えられるせん断応力は速度勾配に比例するため、管壁で最大、管中心で 0 となる。

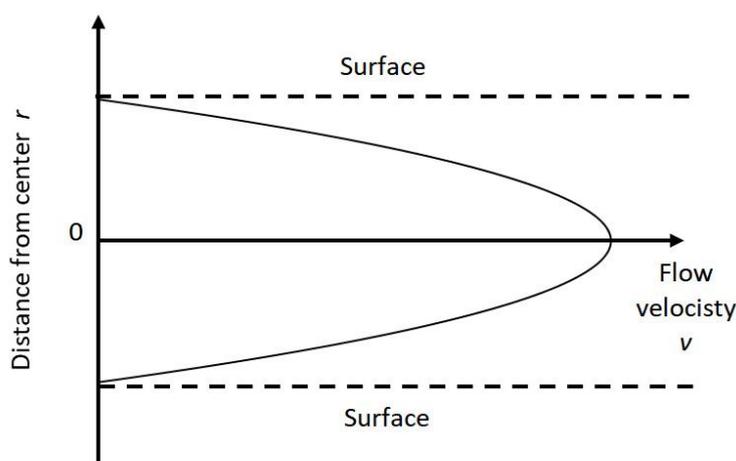


Figure 5.2 円管内流れの速度分布

成形加工時の流動場では、上記のような応力分布に従って、成形体内の場所によって分子配向の程度や分散相の形状が異なる不均一な構造が形成される。本章で扱う PC/PS 系の様な低粘度の分散相を有する相分離系ブレンドの場合、第 3 章 1 節において示した通り、分散相の形状はキャピラリー数 Ca と粘度比 λ によって予測出来る。本系においても Figure 3.2 に示したような表面付近で強く配向した分散相や、流動停止後に Rayleigh disturbance によって分裂して出来る直線状に並んだ球形の分散相が観察されると推察される。

5-2 実験

5-2-1 試料作製

本章においては、ベース材料として市販品の PC (三菱エンジニアリングプラスチック、ユーピロン S-2000、以下 PC)、流動性向上のための改質剤として低分子量 PS (三菱ケミカル社試作品、以下 L-PS)、低分子量 PC (三菱エンジニアリングプラスチック、ユーピロン AL-071、以下、L-PC)、低分子量 PMMA (三菱ケミカル社試作品、以下、L-PMMA) の 3 種類を用いた。GPC (東ソー、HLC-8020) 測定により求めた各試料の平均分子量 (PS 換算値)、DSC (Perkin-Elmer、DSC8500) 測定により求めた T_g 、レオメータ (TA Instruments、AR2000ex) での動的測定により求めた 250 °Cにおけるゼロせん断粘度 (η_0) を Table 5.1 に示す。

Table 5.1 PC、L-PS、L-PC、L-PMMA の平均分子量、ガラス転移温度、ゼロせん断粘度

| | M_n | M_w | T_g (°C) | η_0 at 250 °C (Pa s) |
|--------|--------|--------|------------|------------------------------|
| PC | 18,000 | 45,000 | 151 | 2,800 |
| L-PS | 25,000 | 51,000 | 106 | 11 |
| L-PC | 3,100 | 7,300 | 119 | 2.7 |
| L-PMMA | 11,000 | 20,000 | 114 | 12 |

二軸押出機にて溶融混練を行うことでブレンド試料を作製した。予め 80 °Cで 240 分間真空乾燥を行った試料を二軸押出機に投入し、シリンダ温度 260 °C、スクリュウ回転数 50

rpm の条件で混練を行った。丸ダイから試料を吐出した後、水槽で急冷し、ペレタイザーで切断することでペレット状の試料とした。得られたペレットを再び真空乾燥することで、付着した水分を除去した。ブレンド比率 (重量分率) は、L-PS 系が 2.5%、5%、7.5%、10%、L-PC 系、L-PMMA 系は 10%とした。また、単体試料に関しても同条件で混練を行った。

ブレンド試料の透明性の確認用として、得られたペレットを射出成形 (日精樹脂工業、HM7、シリンダ温度 280°C、金型温度 80°C) し厚さ 2mm の板状の試験片を作製した。毛管粘度測定用としては、得られたペレットをそのまま使用した。粘弾性測定用としては圧縮成形機 (テスター産業、SA303IS) を用いてプレート状に成形した試料を用いた。固体粘弾性測定用は厚さ 0.3 mm、熔融粘弾性測定用は厚さ 1.5 mm とし、加熱温度 250 °C、冷却温度 25 °Cで成形を行った。

5-2-2 測定

(1) 光線透過率測定

ブレンド試料の透明性について確認するために、可視紫外分光装置 (Perkin-Elmer, Lambda 25) を用いて光線透過率の測定を実施した。厚さ 2mm の射出成形体を使用し、300 ~ 700 nm の範囲で測定を行った。

(2) 動的粘弾性測定

固体状態におけるブレンドの相溶性について検討するために、動的粘弾性の温度依存性測定を行った。固体粘弾性測定装置 (UBM、Rheogel E-4000) に引張型治具を取り付け、長さ 10 mm (測定部)、幅 5 mm、厚さ 0.3 mm の試験片を温度範囲 30 - 200 °C、周波数 10 Hz、昇温速度 2 °C/min の条件で測定を行った。

また、熔融状態でのブレンドの構造を調べるために、各試料の熔融粘弾性を回転型レオメータ (TA Instruments, AR2000ex) により測定した。直径 25 mm、角度 4°のコーン・プレートを用い、0.1 rad/s から 630 rad/s の周波数範囲で測定した。測定温度は 230 °C、250 °C、280 °Cとした。

(3) 熔融粘度測定

流動特性について、毛管粘度計 (安田精機製作所、140SAS) を用いて測定を行った。直径 (D)、長さ (L) の異なる 4 種類のダイを用いた ($L/D = 3/1$ 、 $10/1$ 、 $20/1$ 、 $20/2$ [mm])。ダ

イへの流入角は 180°である。測定温度は 230 °C、250 °C、280 °Cとし、 36 s^{-1} から 1000 s^{-1} までの 6 種類のせん断速度で測定を行った。測定によって得られる押出ストランドを採取し、後述する構造観察に用いた。室温での空冷と、氷水を満たした水槽を用いた水冷の 2 種類の冷却条件とした。

また、円錐-円板レオメータによる粘度測定でも検討を行った。動的測定と同じジオメトリーを用い、一定せん断速度 (0.1 s^{-1} 、 2.3 s^{-1}) で流動開始から 100 秒間の測定を行った。データの取り込み間隔は 1 秒毎とした。また、測定温度は 250 °Cとした。また、プレート間からの熔融樹脂の流出がないことを確かめるために、定常流測定の前後で動的測定を実施した。

(4) 赤外分光測定

3 章に記した流動による低分子量成分の偏析が PC/L-PS 系においても生じるか確認するために、押出ストランドの赤外分光測定を行った。毛管流動測定によって得られたストランドをマイクロトーム (大和光機、RX-860) を用いて、Figure 5.3 に示すように流動方向と平行な方向に切断し、厚さ約 $10 \mu\text{m}$ の薄片とした。

顕微 IR 装置 (Perkin-Elmer、Spotlight 200) を用いて、この薄片の表面から中心に向けて等間隔で場所を変えながら繰り返し赤外スペクトルを測定するラインスキャン測定を行った。透過法により、ビーム径 $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ 、測定間隔 $2 \mu\text{m}$ の条件で測定を実施した。また、別途ストランド表面についても全反射測定 (ATR) 法により赤外スペクトルの測定を行った。ATR 結晶板にはダイヤモンド ($n=2.5$) を使用した。

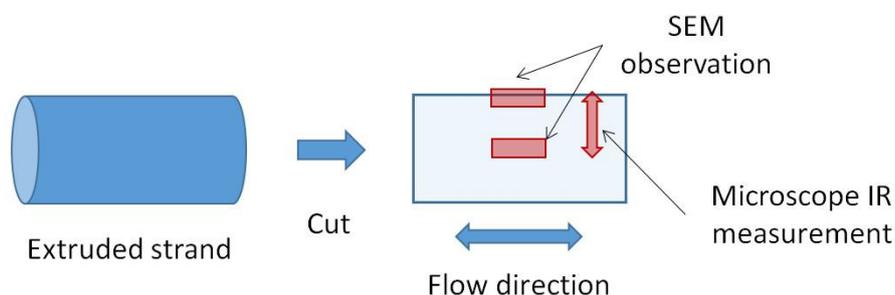


Figure 5.3 構造観察用サンプルの作製

(5) 電子顕微鏡観察

PC/L-PS 押出ストランドの相分離構造を確認するために、走査型電子顕微鏡 (SEM) (日立、S-4100) を用いて観察を行った。上述した薄片を用いたストランド断面の観察と、ストランド表面の観察をそれぞれ行った。断面の観察については、表面付近と中心付近の2か所で画像を取得した。観察前に試料をシクロヘキサンに12時間浸漬することでPS相を溶出させ、相分離構造の観察を容易にした。また、観察中の帯電を防ぐために、イオンスパッタを用いて白金-パラジウムをコーティングした。

5-3 結果と考察

5-3-1 試料外観と透明性

Figure 5.4 にPC、PC/L-PS (5%、10%) 射出成形体 (厚さ約2mm) の外観を示す。また、各成形体の光線透過率を測定した結果をFigure 5.5に示す。L-PSの添加により光線透過率は若干低下するものの、10%程度の添加量であれば十分な透明性を維持していることが確認された。



Figure 5.4 PC、PC/L-PS (5%、10%) 射出成形体 (厚さ2mm) の外観

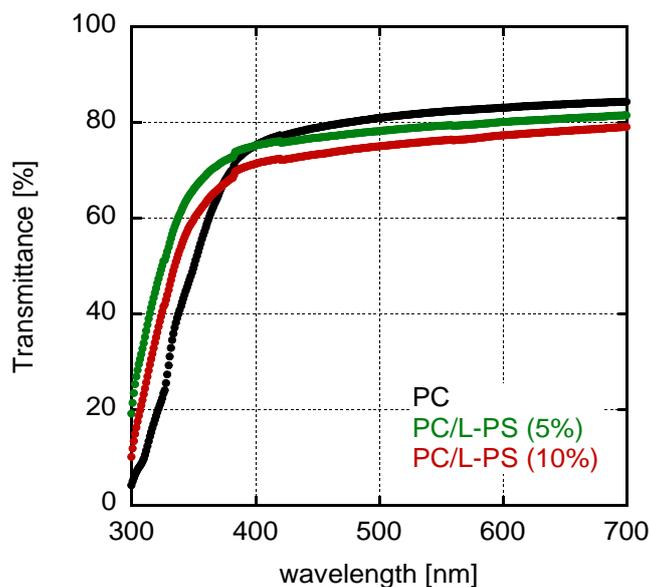


Figure 5.5 PC、PC/L-PS (5%、10%) 射出成形体の光線透過率

5-3-2 線形粘弾性

Figure 5.6 に PC/L-PS (0%、2.5%、5%、7.5%、10%) 圧縮成形シートの貯蔵弾性率 (E')、損失弾性率 (E'') の温度依存性測定の結果を示す。ブレンド試料に関しては、 E'' に PC、PS それぞれのガラス-ゴム転移に由来するピークが確認出来た。また、 E' は階段状の低下を示した。この結果から、本系は少なくとも固体状態においては明瞭な相分離構造を示す。また、 E'' のピーク温度はそれぞれ、PC 相 158 °C、PS 相 112 °C であり、ブレンド比率による変化はほとんどない。それぞれの T_g に変化がないため、相互溶解はほとんど生じていないと考えられる。連続相となる PC 相の T_g に変化がないことから、ブレンド試料も PC 単体と同等の耐熱性を示すと考えられる。

Figure 5.7 に PC、PC/L-PC (10%)、PC/L-PMMA (10%) 圧縮成形シートの測定結果を示す。PC/L-PC (10%)、PC/L-PMMA (10%) は相溶であり、単一の T_g を示した。 T_g の低い低分子量成分が添加されたことによって、PC/L-PC (10%) の T_g は 150 °C、PC/L-PMMA (10%) の T_g は 153 °C と、PC 単体の 158 °C に比べて若干低下した。

L-PC、L-PMMA 添加系は低分子量成分が PC に対して相溶しているため、粘度低下、流動性の向上が期待される。一方で L-PS 添加系は相分離構造を示すために、耐熱性の低下はないものの、可塑剤として働くとは考えられない。

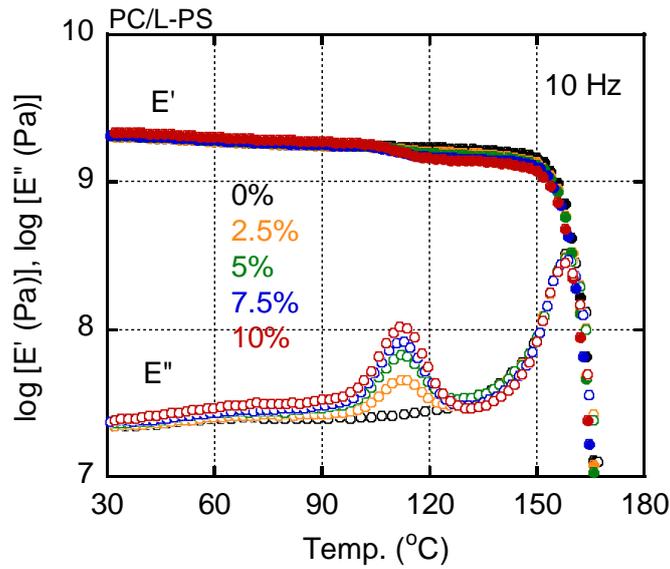


Figure 5.6 PC/L-PS (0%、2.5%、5%、7.5%、10%) 圧縮成形シートの貯蔵弾性率 (E')、損失弾性率 (E'') の温度依存性

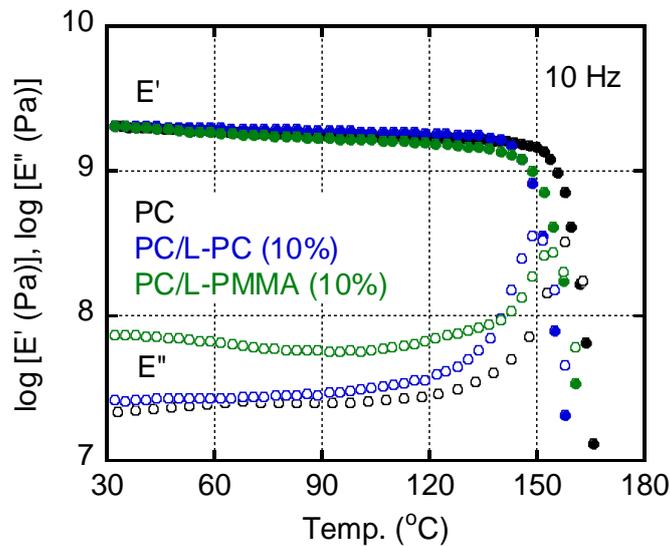


Figure 5.7 PC、PC/L-PC (10%)、PC/L-PMMA (10%) 圧縮成形シートの貯蔵弾性率 (E')、損失弾性率 (E'') の温度依存性

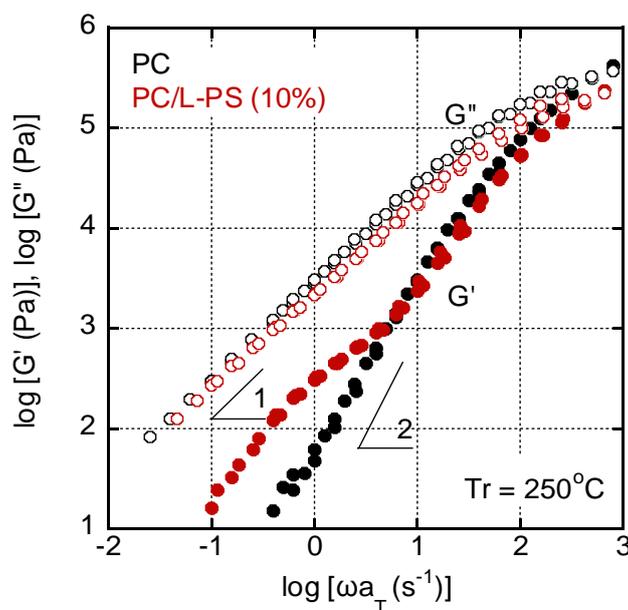
溶融状態の相構造について確認する。Figure 5.8 に溶融状態における動的弾性率の合成曲線を示す。230 °C、250 °C、280 °Cで測定を行った結果を、基準温度 250 °Cとして時間-温度換算則に基づき横軸をシフトすることで合成曲線を作成した。

まず、ブレンド試料においても重ね合わせが可能であったことから、本測定温度領域で

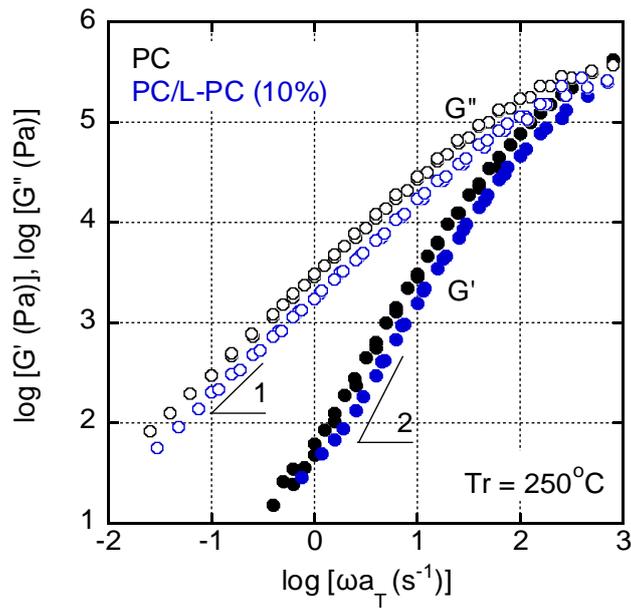
の大きな構造変化、すなわち相溶化や相分離は生じていない。また、シフトファクターがほぼ同じであったため、活性化エネルギーにも差はない。PC、PC/L-PC (10%)、PC/L-PMMA (10%) に関しては、低周波数領域での G' は傾き 2、 G'' は傾き 1 で減少しており、レオロジーの終端領域が観測された。一方で、PC/L-PS (10%) に関しては、低周波数領域での G' の傾きが 2 にならず、ショルダーが観測された。低弾性率成分が分散相となった相分離ブレンドで観測される本現象は、界面張力の寄与に起因しており、エマルジョンモデルで説明される¹⁷⁾。

G'' に関しては、L-PC や L-PMMA の添加により若干低下したものの、L-PS 添加系に関しては顕著な差は確認出来なかった。本測定結果から式 (5.3) により求めたゼロせん断粘度 (η_0) は PC が 2800 Pa s、PC/L-PS (10%) が 2500 Pa s、PC/L-PC (10%) が 1800 Pa s、PC/L-PMMA (10%) が 1800 Pa s である。線形粘弾性からは、L-PC、L-PMMA は一般的な可塑剤とみなされる。一方、L-PS は熔融状態においても相分離を生じるため可塑化効果はほとんどないと考えられる。

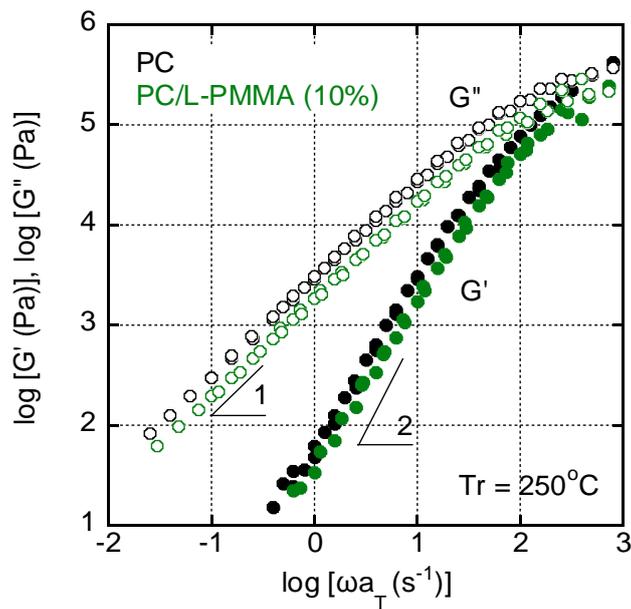
$$\eta_0 = \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{G''}{\omega} \quad (5.3)$$



(a) PC/L-PS



(b) PC/L-PC



(c) PC/L-PMMA

Figure 5.8 PC、PC/L-PS (10%)、PC/L-PC (10%) の貯蔵弾性率 (G')、損失弾性率 (G'') の合成曲線

5-3-3 熔融粘度

線形粘弾性においては明確な可塑化効果を確認できなかった L-PS であるが、毛管粘度

計による粘度測定では顕著な粘度低下をもたらす。Figure 5.9 に 250 °C で測定した PC/L-PS (0%、2.5%、5%、7.5%、10%) の流動曲線を示す。L-PS の添加量増加に伴い、粘度が大きく低下した。また、高せん断速度時の粘度低下が特に顕著であった。Figure 5.10 に 280 °C で測定した流動曲線を示すが、280 °C においても同様の傾向が得られた。

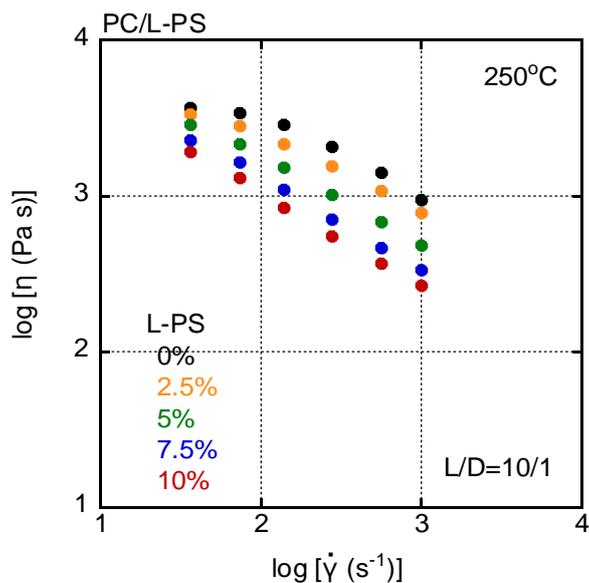


Figure 5.9 PC/L-PS (0%、2.5%、5%、7.5%、10%) の 250 °C における流動曲線

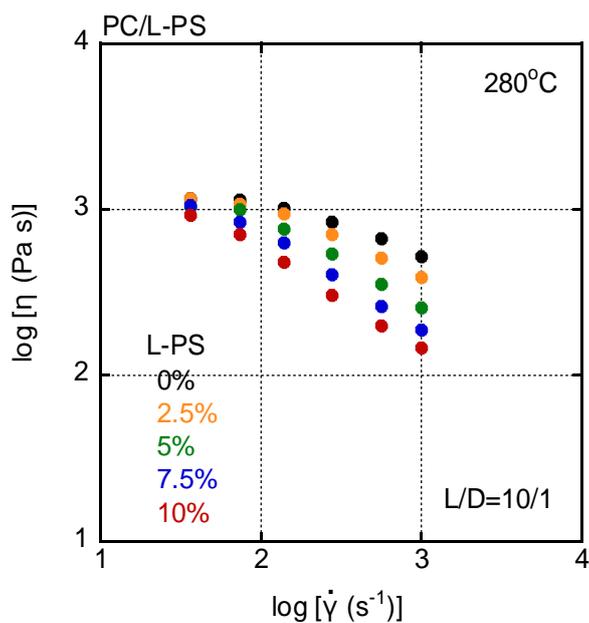


Figure 5.10 PC/L-PS (0%、2.5%、5%、7.5%、10%) の 280 °C における流動曲線

Figure 5.11 に PC/L-PS と PC/L-PC、PC/L-PMMA の粘度低下挙動の比較を示す。PC/L-PC、PC/L-PMMA はゼロせん断粘度が低下したことからも推察される通り、低せん断速度域の粘度が主に低下している。この挙動は可塑剤添加系において一般的に観察される¹⁸⁾。また、粘度低下の度合いは L-PS 添加系と比べると顕著ではない。一方で PC/L-PS は高せん断速度域での粘度低下が特に顕著であり、このような挙動は一般的ではない。流動に伴い何らかの構造変化が生じ、結果として粘度低下を生じていることが示唆される。また、L-PS が他の PC に対して相溶する低分子量ポリマーと比べても特に強い可塑化効果を有することが確認された。

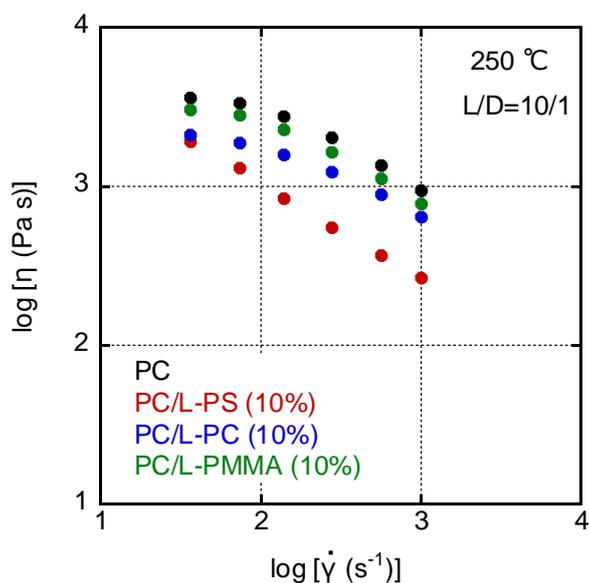


Figure 5.11 PC、PC/L-PS (10%)、PC/L-PC (10%)、PC/L-PMMA (10%) の 250 °Cにおける流動曲線

また、Figure 5.12 に基準温度 T_r を 250 °C とした流動曲線の合成曲線を示す。230 °C、250 °C、280 °C での毛管流動測定の結果を動的測定と同じシフトファクターを用いて重ね合わせている。低せん断速度域では PC と PC/L-PS (10%) の曲線は重なっており粘度低下は生じていない。また、10 s⁻¹ 以上では粘度低下が生じている。一方で PC/L-PC (10%) は低せん断速度域から粘度低下を示すものの、高せん断速度域では PC 単体との差が小さくなる。

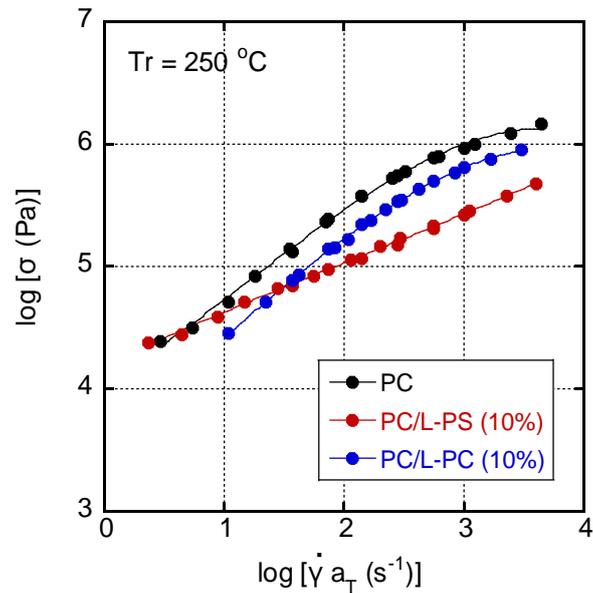


Figure 5.12 PC、PC/L-PS (10%)、PC/L-PC (10%) のせん断応力の合成曲線

PC/L-PS 系で観察されたような高せん断速度域での粘度低下は、ダイ壁面でのスリップによって生じる場合がある。スリップの有無を確認する方法として、長さの異なるダイを用いて測定を行う方法が知られている^{19,20}。ダイの長さ L と直径 D の比 L/D が同じで長さ L が異なるダイ (例えば、 $L/D=10/1$ と $L/D=20/2$ など) を用いて測定を行うと、スリップがない場合には流動曲線が重なるが、スリップが生じている場合は直径 D が小さいダイほど管壁の影響を強く受けるために、見かけのせん断応力が低下し、結果として曲線が重ならなくなる。Figure 5.13 に PC と PC/L-PS (10%) に関して本手法を適用した流動曲線を示す。PC、PC/L-PS (10%) 共に、 $L/D=10/1$ と $L/D=20/2$ の流動曲線は概ね重なった。このため、本系においてスリップは生じていないと考えられる。すなわち、L-PS 添加による粘度低下の原因は、スリップによるものではない。

なお、どの試料、条件においても得られたストランドは平滑な外観を有しており、メルトフラクチャーやシャークスキンといった不安定流動は生じていない。

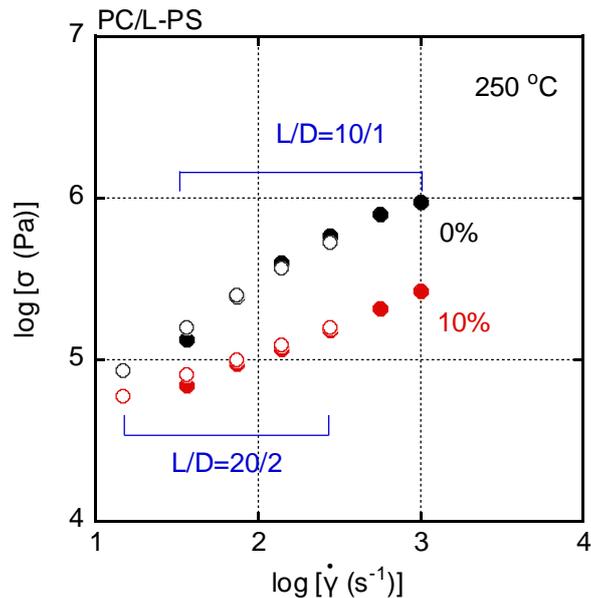


Figure 5.13 PC、PC/L-PS (10%) の $L/D=10/1$ 、 $L/D=20/2$ のダイで得られたせん断応力の比較

ここまで示した流動曲線、すなわちひずみ速度と粘度もしくはせん断応力の関係は、毛管粘度計のピストン荷重が全て毛管内での圧損であると仮定して得られた値である。しかしながら、リザーバーからダイに流入する際やダイ末端から流出する際に圧力損失が生じるため、毛管内での圧力勾配を正確に求めるためには、これらの圧力損失を差し引く必要がある。ダイへの入口、出口における圧力損失を補正する手法としてバークレ補正が知られている²¹⁾。本手法では、直径 D が等しく、長さ L が異なる数種類のダイを用いて L/D と圧力の関係をプロットし、各せん断速度において $L/D=0$ の点に外挿した圧力から末端圧損 P_e が求められる。本実験においては、 $L/D=3/1$ 、 $10/1$ 、 $20/1$ のダイでの測定結果を用い各せん断速度における圧力をプロットした。

Figure 5.14 に PC 単体試料について得られたバークレプロットを示す。各せん断速度における圧力を結んだ直線の $L/D=0$ での値はほぼ 0 となった。この結果から、本系においては末端圧損の影響は無く、バークレ補正の必要はない。このような結果は、低粘度のポリマーでは頻りに観測される。

末端圧損の値は、高粘度の試料や弾性に富む材料の場合に大きくなることが知られている。そのため、PC 単体に比べて粘度が低い PC/L-PS 系の場合にも圧損は 0 となることが予想される。Figure 5.15 に PC/L-PS (5%、10%) のバークレプロットを示す。PC/L-PS 系

ではPC単体と比べて粘度が低く、圧力勾配自体が小さいにも関わらず、 P_e の値が大きくなった。本結果は後述する円錐-円板レオメータによる粘度測定の結果と合わせて考察する。

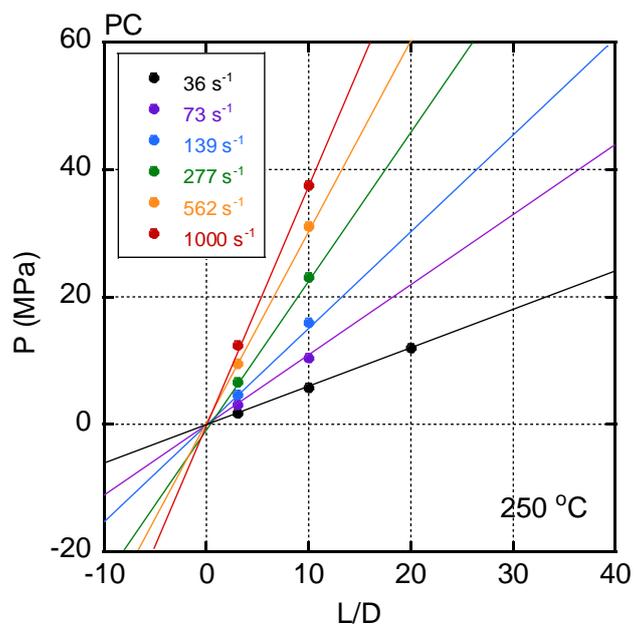
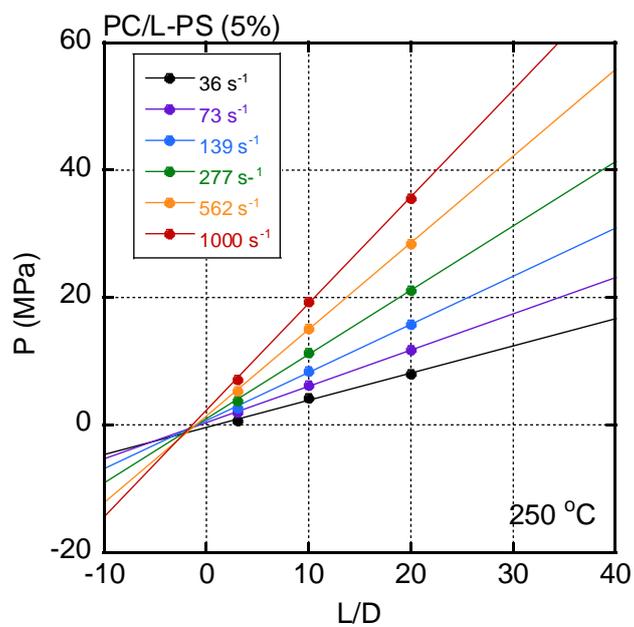
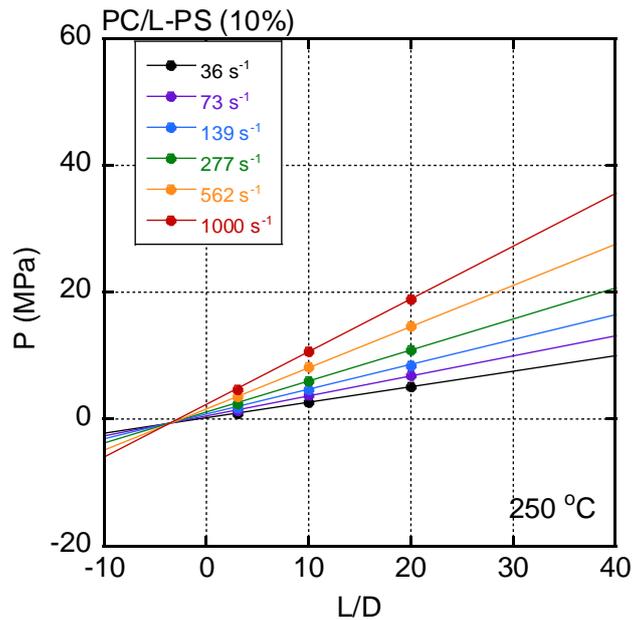


Figure 5.14 PC のバーグレプロット



(a) 5%



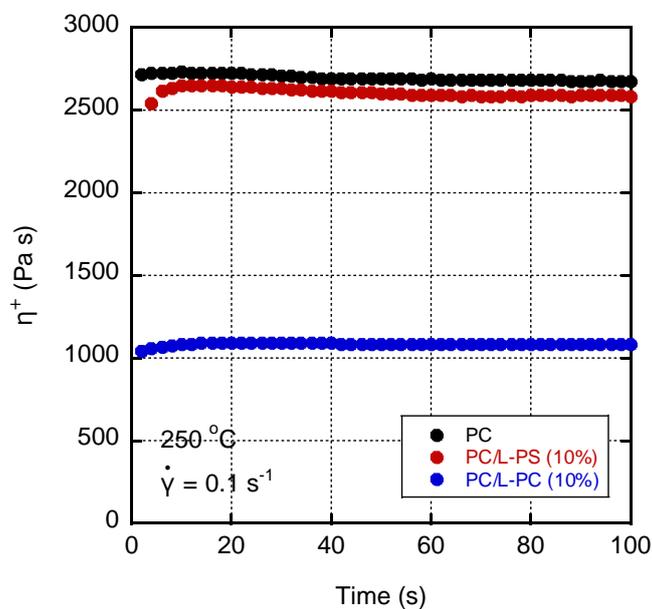
(b) 10%

Figure 5.15 PC/L-PS のバークレプロット

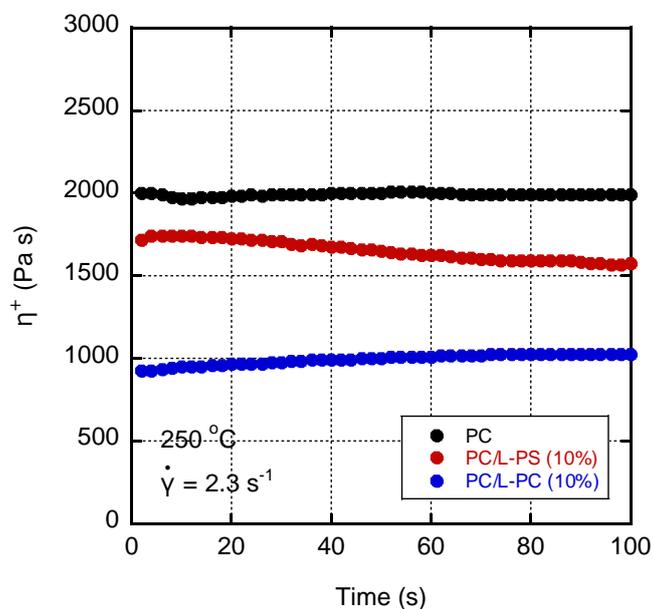
流動特性についてさらに検討を行うため、円錐-円板レオメータによる粘度測定を行った。一定の温度、せん断速度で 100 秒間の測定を行い、せん断粘度の成長曲線を得た。Figure 5.16 に PC、PC/L-PS (10%)、PC/L-PC (10%) のせん断粘度の時間依存性を示す。ひずみ速度 0.1 s^{-1} においては、L-PC の可塑化効果が顕著である一方で、PC/L-PS の粘度は PC とほぼ同じであった。十分遅いせん断速度であれば、流動を伴う測定であっても L-PS による粘度低下は生じなかった。一方で、 2.3 s^{-1} では、PC/L-PS が PC に比べて低い粘度を示すと共に、時間経過に従って徐々に粘度が低下する挙動を示した。L-PS 添加による粘度低下は、毛管流動のような圧力流だけでなく、レオメータでの粘度測定のような牽引流によっても生じることが確認された。円錐-円板レオメータでの測定では、毛管流動の様な速度勾配は存在せず、試料全体には一定のせん断速度が作用する。このため、スリップ等の速度勾配に起因する要因ではなく、単純に試料にせん断応力が作用することで何らかの構造変化が生じ、粘度が低下していることが示唆される。

また、時間経過とともに粘度が低下していくことから、粘度低下にある程度の時間が必要となることが示唆される。すなわち、流動に伴って構造変化が徐々に進み、その結果、粘度低下が生じると考えられる。粘度低下に時間を要するとすれば、Figure 5.15 のバークレプロットでの P_0 の上昇を説明することができる。ダイが長くなるとそれに比例して滞留

時間が長くなるため、粘度低下がより進み、圧力も低下する。このため直線の傾きが小さくなり、結果として P_0 が大きい値を示したと考えられる。



(a) 0.1 s^{-1}



(b) 2.3 s^{-1}

Figure 5.16 PC、PC/L-PS (10%)、PC/L-PC (10%) のせん断粘度の成長曲線

毛管粘度計による 250 °Cでの測定の場合、粘度低下が生じは始めるのは 10 s⁻¹ 付近であったが、円錐-円板レオメータによる測定ではさらに遅い 2.3 s⁻¹ でも粘度低下が生じた。この違いは滞留時間の差によるものと考えることが出来る。ダイ内での滞留時間は、ニュートン流体を仮定すると、式 (5.2) で与えられる速度でダイの長さを割れば算出できる。

Figure 5.17 に PC/L-PS (10%) を 250 °C、73 s⁻¹ (壁面における見かけのせん断速度)、L/D=10/1 のダイで押し出した際の、ダイ内での流速分布、滞留時間の計算値を示す。また、Figure 5.18 に 250 °C、562 s⁻¹、L/D=10/1 で押し出した時の計算値を示す。管壁では速度が 0 となるため滞留時間は無限大となるが、全体としては数秒以内であり、定常流測定の測定時間と比較すると短い。毛管粘度計による測定と円錐-円板レオメータによる測定を同じせん断速度で行うことが難しいため単純に比較は出来ないものの、毛管流動測定においては、粘度低下が完全には進行していない非平衡状態であると推察される。

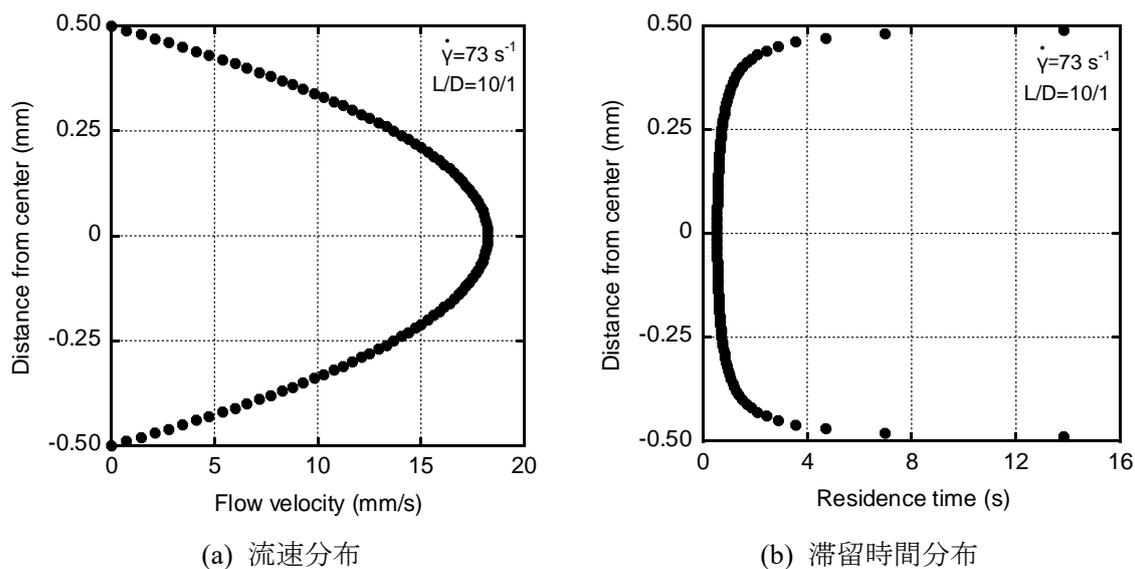


Figure 5.17 PC/L-PS (10%) の毛管流動測定時 (250 °C、73 s⁻¹、L/D=10/1) のダイ内での流速分布と滞留時間分布

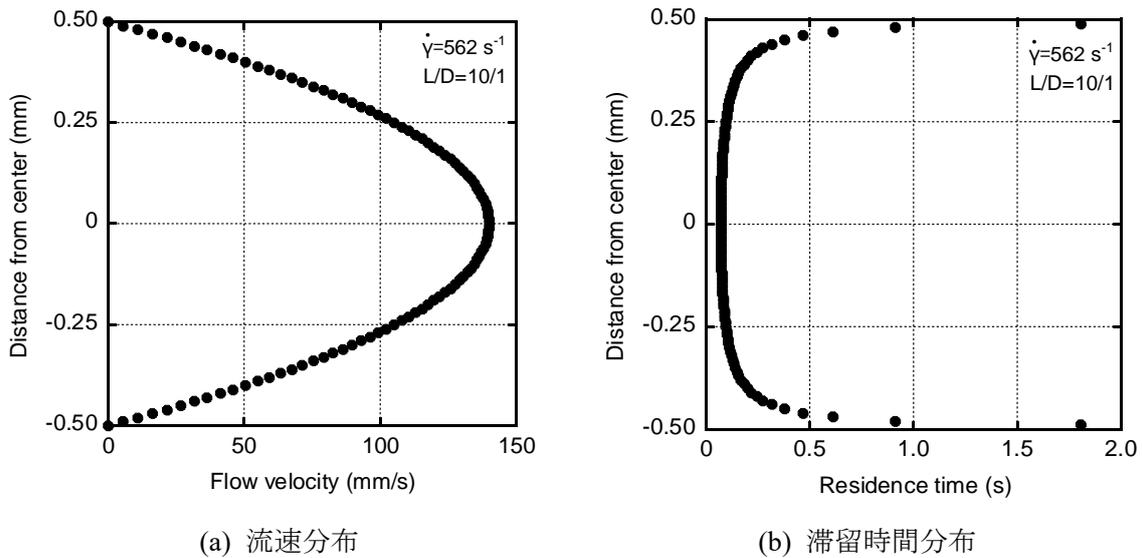


Figure 5.18 PC/L-PS (10%) の毛管流動測定時 (250 °C、562 s⁻¹、L/D=10/1) のダイ内での流速分布と滞留時間分布

5-3-4 L-PS の表面偏析

L-PS による粘度低下の要因を解明するために、押出ストランドの構造解析を行った。第 3 章で示したような低分子量成分の偏析が生じれば、見かけの粘度が著しく低下すると考えられる。そこで、PC/L-PS 押出ストランド中の L-PS の濃度分布について、顕微 IR を用いて調査した。

PC/L-PS の濃度分析には、PS のベンゼン環の C-H 面外振動に由来する 698 cm⁻¹ のピークと PC のエステル結合の伸縮振動に由来する 887 cm⁻¹ のピークの強度比を用いた。予め、組成が均一と考えられる L-PS 分率が 0%、5%、10%、20%、50% の PC/L-PS 圧縮成形片のスペクトルを測定し、Figure 5.19 に示す検量線を作成した。

Figure 5.20 に、PC/L-PS (10%) の 250 °C、562 s⁻¹、L/D=10/1 でのストランドをスライスして作製した薄片 (ストランド断面) を表面から中心に向けてラインスキャンした結果を示す。x 軸の 0 μm は表面を、500 μm は中心 (ストランド直径は 1 mm) を表す。図より明らかにおり、PS 濃度は場所によらずほぼ一定であり、ストランド断面中に明確な濃度分布 (表面偏析) は存在しなかった。別途ストランド表面の PS 濃度を全反射測定 (ATR) 法により測定した赤外スペクトルから計算した結果もほぼ 10% であった。これらの結果から、毛管流動時に L-PS の表面偏析は生じておらず、低分子量成分の偏析は粘度低下の要因ではないと考えられる。

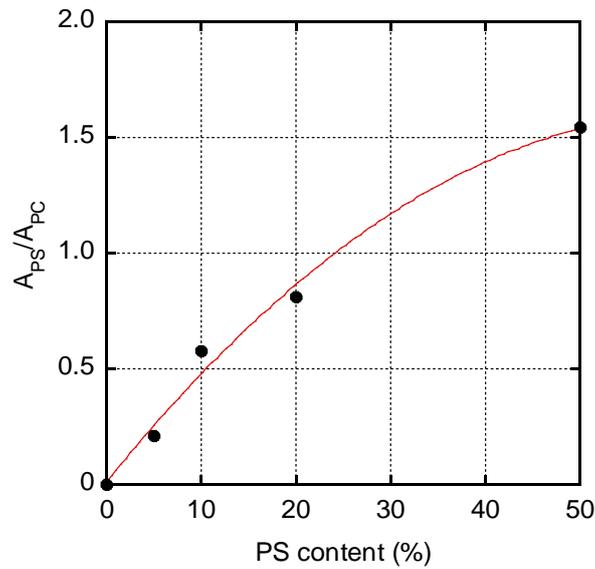


Figure 5.19 赤外ピーク強度比 (A_{PS}/A_{PC}) と PS 濃度との関係

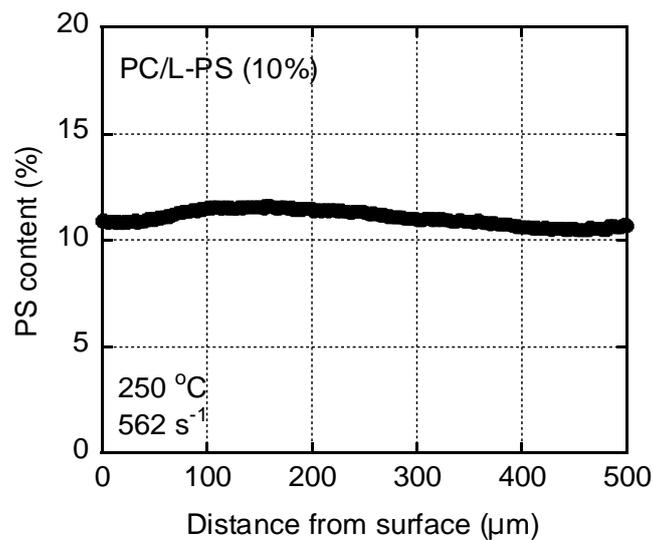
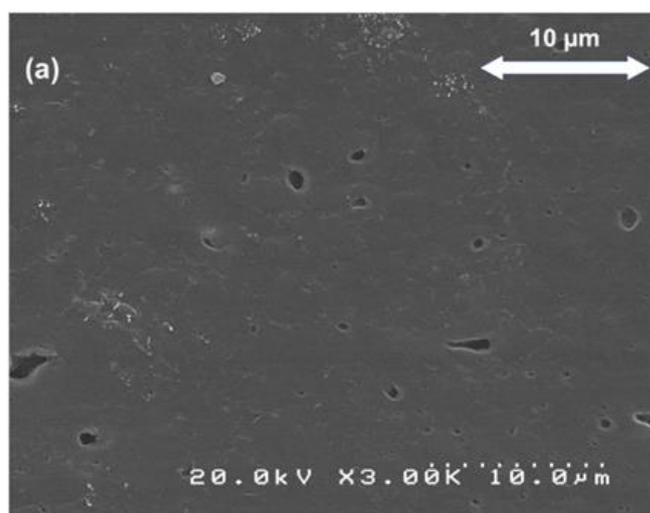


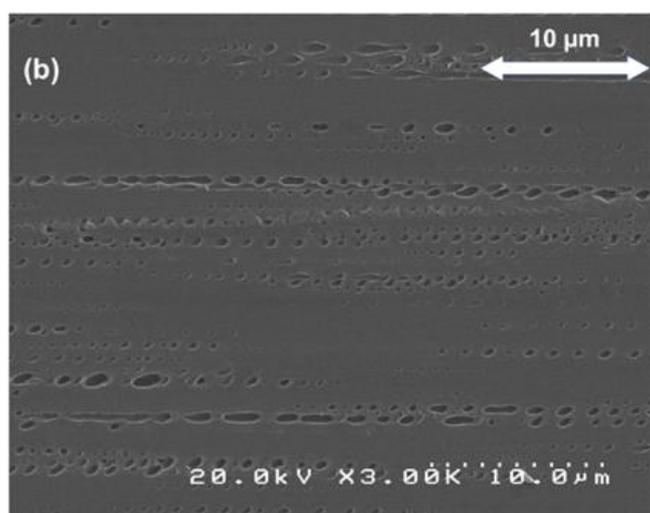
Figure 5.20 PC/L-PS (10%) 押出ストランド (250 °C、562 s^{-1} 、10/1) 断面上での PS 濃度

5-3-5 相分離構造

PC/L-PS 押出ストランドの相分離構造について SEM 観察を行った。まずは IR 測定と同様に、マイクロームで切削した薄片 (ストランド断面) を観察した。溶媒処理により PS 相を溶出させたため、図中の穴のように見える部分が PS 相である。また、図の横方向が流動方向である。Figure 5.21 に PC/L-PS (5%) 押出ストランド (250 °C、562 s^{-1} 、10/1) の表面近傍 (a) と中心近傍 (b) での SEM 写真を示す。



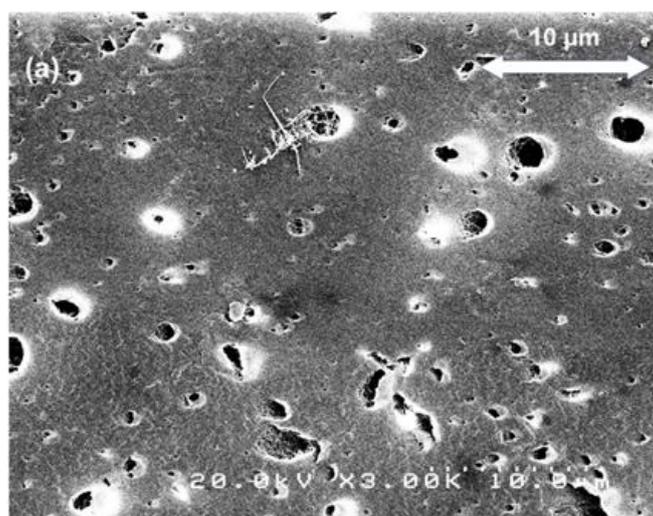
(a) Surface



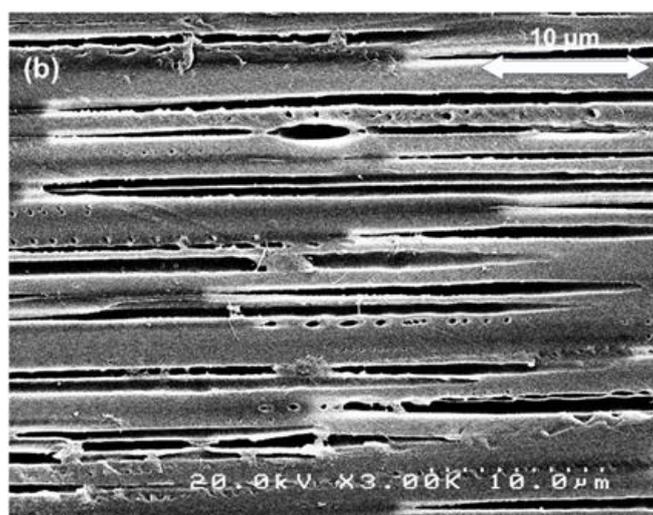
(b) Core

Figure 5.21 PC/L-PS (5%) 押出ストランド (250 °C、562 s⁻¹、10/1) の SEM 写真

コアでは流動方向に強く配向したフィブリル状の分散相や、それが界面張力の寄与によって分裂する Rayleigh disturbance²²⁾によって生じた直線状に並んだ球状の分散相が観察された。表面では、作用するせん断応力が大きいことや、より急冷となることから、さらに強く配向した分散相が予想される。しかしながら実際には、球状の分散相がランダムに観察された。Figure 5.22 に示す、同条件で成形した PC/L-PS (10%) の場合でも同様の傾向であった。



(a) Surface

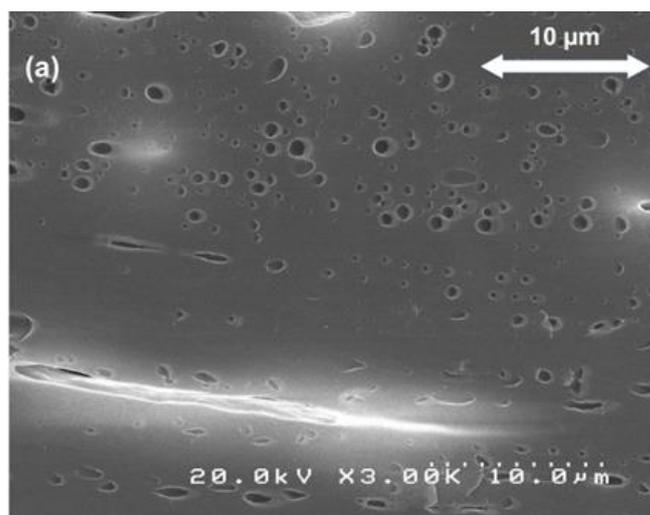


(b) Core

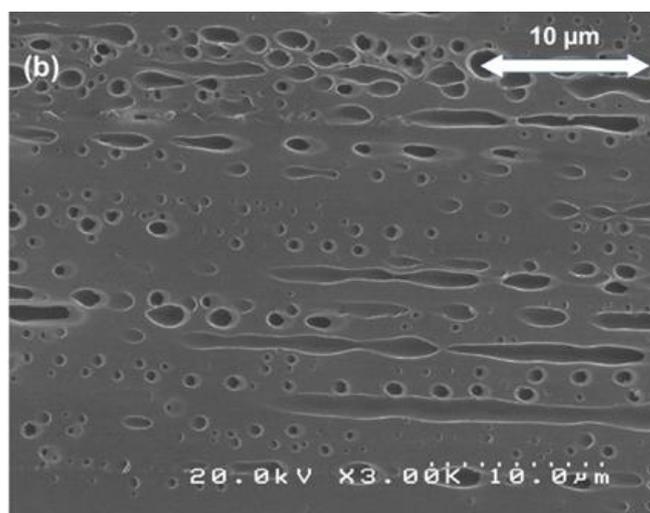
Figure 5.22 PC/L-PS (10%) 押出ストランド (250 °C、562 s⁻¹、10/1) の SEM 写真

これまでの粘度測定とモルフォロジー観察の結果から、流動誘起相溶化の発生が推測される。流動時においては、ブレンドの相溶性が変化することが知られている。流動誘起相溶化はこれまで、PS/ポリビニルメチルエーテル (PVME)、PMMA/SAN 等の系で報告されている。PC/PS に関しては、私が知る限り報告例はないが、本研究では低分子量 PS を用いたことから比較的相溶性は良いと考えられ、可能性は十分にあると考えられる。すなわち、ストランド中心部 (コア) では流動時でも相分離しているため配向した分散相となり、表面付近では大きいせん断応力が作用することで流動誘起相溶化が生じ、流動中に相溶状態

となり、吐出後の冷却過程で相分離したために、ランダムな球形の分散相となったと考えられる。低せん断速度で得られたストランドの SEM 写真を Figure 5.23 に示す。低いせん断速度の場合、表面とコアの構造の差はそれほど明確ではない。低せん断速度域での粘度低下がそれほど顕著でないことから推察されるように、流動誘起相溶化は十分に進行していないと考えられる。



(a) Surface



(b) Core

Figure 5.23 PC/L-PS (10%) 押出ストランド (250 °C、73 s⁻¹、10/1) の SEM 写真

これまで、ダイから吐出された熔融樹脂を室温で空冷して得たストランドを観察してき

たが、急冷により相溶な構造を固定出来ると考え、吐出後すぐに氷水で急冷したストランドを作製した。Figure 5.22 に示したストランドと同じ成形条件 (250 °C、562 s⁻¹、10/1) でさらに急冷を行ったストランドの表面付近の SEM 写真を Figure 5.24 に示す。Figure 5.22 (a)と比べて分散相の割合が少なくなり、表面付近には分散相がほとんど観測されない領域が現れた。急冷により流動時の相溶な構造が保持されたと考えられる。

Figure 5.25 に、同条件のストランドの表面 (断面ではない) を直接観察した SEM 写真を示す。これまでと同様に溶媒処理を行ったにも関わらず、表面には分散相が確認されなかった。この結果からも相溶な PC/L-PS の形成が示唆される。

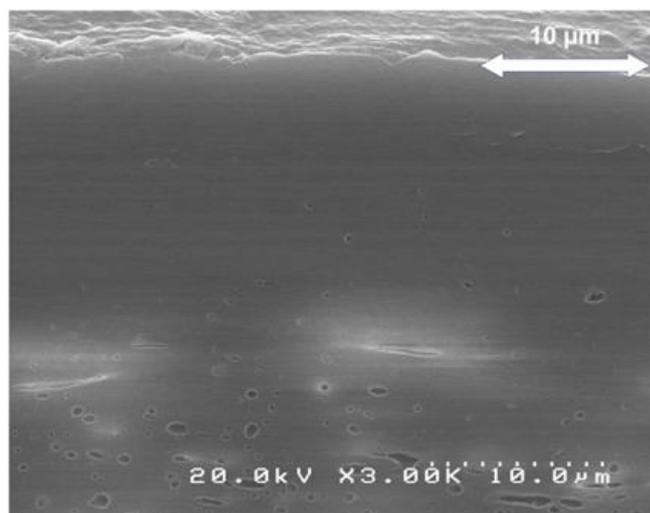


Figure 5.24 急冷した PC/L-PS (10%) 押出ストランド (250 °C、562 s⁻¹、10/1) の SEM 写真

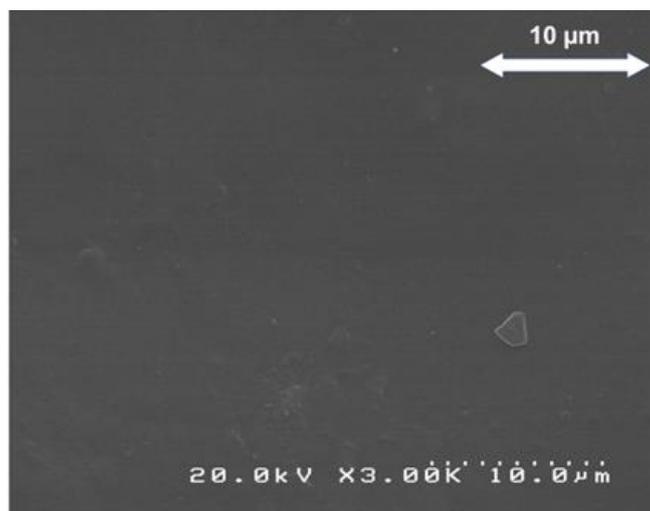


Figure 5.25 PC/L-PS (10%) 押出ストランド (250 °C、562 s⁻¹、10/1) 表面の SEM 写真

押出ストランドの構造観察から、流動誘起相溶化の発生が確認された。しかしながら、高せん断速度の場合でも PC/L-PS は完全に相溶してはいなかった。それにも関わらず、L-PS は単体の粘度がより低く PC に完全相溶する L-PC よりも大きな粘度低下を示した。すなわち、L-PS が PC に対して非常に強い可塑化効果を有する。この要因として配向による PS の摩擦係数低下、PC-PS 相間でのスリップの発生の 2 点が考えられる。

可塑化系のゼロせん断粘度は、体積分率の 3.6 乗と分子構造によって決まる単量体摩擦係数に比例することが知られている²³⁾。

$$\eta_0 \propto \zeta \phi^{3.6} \quad (5.3)$$

ζ は単量体摩擦係数、 ϕ は可塑剤の体積分率である。相溶な可塑化系である PC/L-PC 系に当てはめて計算すると η_0 は 1900 Pa s となり、測定値 (1800 Pa s) と近い値となる。PC/L-PS 系の場合、実際には低せん断速度域では相溶していないため粘度低下が生じず、本式を当てはめることは出来ない。しかしながら、完全に相溶していないにも関わらず顕著な粘度低下を示すことから、摩擦係数が低くなっている可能性がある。また、近年のレオロジー研究において、PS は流動 (配向) 時にはこの単量体摩擦係数が大きく低下するということが報告されている²⁴⁻²⁶⁾。これらの報告は PS 熔融体や溶液系に関するものであるが、相溶系ブレンドにおいても同様の現象が生じる可能性が高い。すなわち、PC/PS 系においては、まず流動誘起相溶化によって PC と PS が相溶化し、さらに配向によって分子間の摩擦係数の低下が生じることで、顕著な粘度低下が生じていると考えることが出来る。

もう一つの要因としては、PS 相での選択的なせん断変形や PC、PS 相間でのスリップの発生が考えられる。低粘度の分散層は流動に伴い層状に引き伸ばされる。その結果、PC 相と PS 相が層状に重なった構造を形成する。この状態で流動すると、粘度が低い PS 相が選択的に変形することで、見かけの粘度が低下すると考えられる。また、PC と PS の相間でスリップが生じる可能性もある。これらの機構では、PC、PS が相分離していても粘度低下が生じると考えられる。

5-4 まとめ

本章では、PCの流動性向上を目的として低分子量ポリマーを添加し、ブレンド試料の流動特性や流動下での構造形成に着目して検討を行ったところ、低分子量PS (L-PS) を添加することでPCのせん断粘度が大きく低下することを見出した。

動的測定の結果からは、PC/L-PSブレンドは動的測定の結果からは固体状態、熔融状態共に相分離しており、一般的な可塑剤として働くとは考えられない。しかしながら、毛管粘度計、円錐-円板レオメータによる流動測定を行うと、大きな粘度低下を示した。さらに、高せん断速度域で特に粘度低下が顕著になるという、一般的な可塑化系と異なる挙動を示した。

押出ストランドを採取しSEM観察を行うと、中心部では強く配向した分散相 (PS相)、表面近傍では球状の分散相が観察されるという特異なモルフォロジーを示すことが判明した。この構造は、流動誘起相溶化により、特に大きなせん断応力が作用する管壁近傍が相溶化し、吐出後の冷却時に相分離することで生じたと考えられる。押出ストランドを急冷固化させることで、表面付近の相溶な構造を保持することが可能であった。粘度低下の詳細なメカニズムは現時点では不明であるが、PSはPCに対し非常に強い可塑化効果を示すことが確認された。

PSの屈折率がPCとほぼ同じであるため、ブレンド試料は相分離構造を示すにも関わらず、透明性にほとんど影響を及ぼさない。このため、透明性が必要な部材にも適用可能である。粘度低下が高せん断速度側で顕著となることから射出成形時の流動性向上に適すると考えられ、PCの生産性向上に有効な手法として今後の応用が期待される。

参考文献

- 1) C. Wisniewski, G. Marin, and Ph. Monge, *Eur. Polym. J.* **21**, 479 (1985)
- 2) D. J. Bye and I. S. Miles, *Eur. Polym. J.* **22**, 185 (1986)
- 3) C. Z. Chuai, K. Almdal, I. Johannsen, and J. Lyngaae-Jorgensen, *Polymer* **42**, 8217 (2001)
- 4) C. Z. Chuai, K. Almdal, I. Johannsen, and J. Lyngaae-Jorgensen, *Polym. Eng. Sci.* **42**, 961 (2002)
- 5) W. N. Kim and C. M. Burns, *J. Appl. Polym. Sci.* **34**, 945 (1987)
- 6) X. Lu and R. A. Weiss, *Macromolecules* **29**, 1216 (1996)

- 7) D. Quintens, G. Groeninckx, M. Guest, and L. Aerts, *Polym. Eng. Sci.* **30**, 1474 (1990)
- 8) G. M. Hanafy, S. A. Madbouly, T. Ougizawa, and T. Inoue, *Polymer* **45**, 6879 (2004)
- 9) B. I. Chaudhry, E. Hage, and L. A. Pessan, *J. Appl. Polym. Sci.* **67**, 1605 (1998)
- 10) 村松繁, 高分子 **54**, 763 (2005)
- 11) H. Yanase, P. Moldenaers, J. Mewis, V. Abetz, J. V. Egmond, and G. G. Fuller, *Rheol. Acta* **30**, 89 (1991)
- 12) T. Kume, T. Hattori, and T. Hashimoto, *Macromolecules* **30**, 427 (1997)
- 13) A. Onuki, *Int. J. Thermophys.* **16**, 381 (1995)
- 14) J. Lyngaae-Jørgensen and K. Søndergaard, *Polym. Eng. Sci.* **27**, 351 (1987)
- 15) S. A. Madbouly, T. Ougizawa, and T. Inoue, *Macromolecules* **32**, 5631 (1999)
- 16) S. Madbouly, M. Ohmomo, T. Ougizawa, and T. Inoue, *Polymer* **40**, 1465 (1999)
- 17) D. Graebing, R. Muller, and J. F. Paliarne, *Macromolecules* **26**, 320 (1993)
- 18) J. R. Royer, Y. J. Gay, J. M. Desimone, and S. A. Khan, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* **38**, 3168 (2000)
- 19) S. G. Hatzikiriakos and J. M. Dealy, *J. Rheology* **36**, 703 (1992)
- 20) E. E. Rosenbaum and S. G. Hatzikiriakos, *AIChE J.* **43**, 598 (1997)
- 21) E. B. Bagley, *J. Appl. Polym. Phys.* **28**, 624 (1957)
- 22) F. Oosterlinck, I. Vinckier, M. Mours, H. M. Laun, and P. Moldenaers, *Rheol. Acta.* **44**, 631 (2005)
- 23) G. C. Berry and T. G. Fox, *Adv. Polym. Sci.* **5** 262 (1968)
- 24) T. Yaoita, T. Isaki, Y. Masubuchi, H. Watanabe, G. Ianniruberto, and G. Marrucci, *Macromolecules* **45**, 2773 (2012)
- 25) G. Ianniruberto, *Macromolecules* **48**, 6306 (2015)
- 26) G. W. Park and G. Ianniruberto, *Macromolecules* **50**, 4787 (2017)

第6章 総括

本論文では、代表的な透明プラスチック材料であるポリカーボネート (PC) に着目し、その力学特性を異種物質の添加と構造制御により向上する手法を提案した。特にポリカーボネート (PC)/ポリメタクリル酸メチル (PMMA)、PC/ポリスチレン (PS) といった高分子ブレンドの成形加工工程中における構造形成について詳しく考察し、以下に示す新しい材料設計の指針を得た。

(1) 温度勾配下で相溶系ブレンドに生じる偏析現象 (第2章)

第2章では、PC/PMMA ブレンドに関して、その相溶性と、温度勾配下で示す偏析現象について検討を行った。PC/PMMA ブレンドは LCST 型の相図を示すことから一般的に成形温度下では相分離を示すが、本研究では、低分子量 PMMA (L-PMMA) を用いることで成形温度においても相溶なブレンドを得ることが出来た。

更に、相溶な PC/L-PMMA ブレンドを高温側 250 °C、低温側 200 °C の温度勾配下で熱処理し、得られた試験片の両表面の組成を全反射赤外分光測定 (ATR-FTIR) により測定したところ、高温側表面への L-PMMA の偏析が確認された。60 分間熱処理を行った試料の高温側表面での L-PMMA 濃度は、ATR 結晶板に KRS-5 を用いた場合 (赤外光の潜り込み深さ $d_p=1.4 \mu\text{m}$) 約 32%、ゲルマニウム (Ge) を用いた場合 ($d_p=0.39 \mu\text{m}$) 約 38% と算出され、元々のブレンド比率である 20% に比べ、10~20% 増加したことが確認できた。

本手法は、温度制御のみによってポリマーブレンド中に連続的な濃度勾配を生成することが可能であるという、他の表面改質法にはない特徴を有している。他の相溶系ポリマーブレンドにも適用可能と考えられ、同手法は高分子材料の新たな表面改質法としての応用が期待される。

(2) 流動場で相溶系ブレンドに生じる偏析現象 (第3章)

第3章では、前章と同じく相溶な PC/L-PMMA ブレンドに関して、流動場における L-PMMA の表面偏析について検討した。PC/L-PMMA (95/5) ブレンドを射出成形し、成形体表面近傍の組成を ATR-FTIR により調べたところ、低分子量成分である L-PMMA が表面に偏析していることが確認された。ATR 結晶板を KRS-5 ($d_p=1.4 \mu\text{m}$)、Ge ($d_p=0.39 \mu\text{m}$) と交換して測定を行い、異なる潜り込み深さの領域で組成を確認したところ、せん断応力が特

に大きくなる金型近傍のごく薄い領域にのみ濃度分布が存在していることが明らかとなった。表面硬度に優れる PMMA を表面に偏析させることで、PC の表面硬度を効果的に改質することが出来た。

低分子量成分の表面偏析は可塑剤のブリードアウト等、従来は問題として捉えられていたが、本現象を積極的に利用することで、表面改質手法として利用可能であることを示すことが出来た。本手法は、前章の温度勾配下での偏析のように長時間の処理を必要とせず、成形加工行程中に表面改質が可能であることから、工業的な利用価値が高いと期待される。

(3) 金属塩の添加による弾性率の向上 (第 4 章)

第 4 章では、PC の弾性率を上昇させる新しい手法として、金属塩の添加を検討した。過塩素酸リチウム (LiClO_4) を添加した PC を動的粘弾性測定、引張試験により測定したところ、弾性率の上昇が確認された。PC の弾性率を上昇させる添加剤としてターフェニル化合物等の有機逆可塑化剤が古くから知られているが、弾性率は上昇するものの T_g の低下や脆化といった問題があった。一方で LiClO_4 の場合には、 T_g の低下、試料の脆化共になく、PC の耐熱性や延性を損なうことなく剛性を向上出来ることが示された。赤外分光測定の結果から、 LiClO_4 は PC 中で電離しており、PC 分子鎖中のカルボニル基と相互作用していることが示唆された。イオンと分子鎖の静電相互作用により、弾性率が上昇したと考えられる。

本系は、高温下では塩が結晶化し相分離を生じ加熱成形に適用できない、吸湿すると弾性率が低下するといった問題がある。しかしながら、金属塩の添加はポリアミドやアクリル樹脂等他の極性高分子の改質にも有効な手法と考えられ、今後の更なる展開が期待される。

(4) 流動誘起相溶化と粘度低下 (第 5 章)

第 5 章においては、PC/PS ブレンドに関して、PS 添加による粘度低下挙動と流動時における構造形成に関して検討を行った。PS は静置場では PC と相溶せず相分離構造を形成するため、一般的な可塑剤としては作用せず動的測定では粘度低下を示さない。一方で、毛管粘度計や円錐-円盤レオメータを用いて流動測定を行うと、特に高せん断速度域で顕著な粘度低下が観測された。

毛管粘度計での測定時に得られた押出ストランドを採取し SEM 観察を行ったところ、中心部では強く配向した分散相 (PS 相)、表面近傍では球状の分散相が観察されるという

特異なモルフォロジーを示すことが判明した。この構造は、流動誘起相溶化により、特に大きなせん断応力が作用する管壁近傍が相溶化し、吐出後の冷却時に相分離することで生じたと考えられる。

高いせん断速度での流動時においても PS は PC に対して完全には相溶していない。しかしながら、PC に完全に相溶し、かつ今回用いた PS よりも粘度の低い低分子量 PC を添加した場合よりも、PC/PS は低い粘度を示した。この結果の原因は不明であるが、単量体摩擦係数の低下や PS 相での選択的なせん断変形が関係している可能性がある。流動による相溶化と上記の機構が複合的に発生することで、顕著な粘度低下が生じたと推察される。

PS の屈折率が PC とほぼ同じであるため、ブレンド試料は相分離構造を示すにも関わらず、透明性にほとんど影響を及ぼさない。このため、透明性が必要な部材にも適用可能である。粘度低下が高せん断速度側で顕著となることから射出成形時の流動性向上に適すると考えられ、PC の生産性向上に有効な手法として今後の応用が期待される。

今後の展望

相溶系ブレンドにおける偏析の発生はこれまで十分に注目されていなかったものの、成形品表面における組成は製品の特性に大きな影響を与えることから、本研究で得られた知見は工業的にも有用であると考えられる。本研究では PC の弱点である表面硬度の向上を目的としたが、高分子や添加剤の組み合わせにより摩擦特性や導電性、自己修復性等、他の表面特性の向上への応用も期待される。メカニズムの面では、これまで溶液系で議論されてきた Soret 効果等の移動現象を高分子熔融体に適用した場合の知見を得ることが出来た。単一高分子や他の高分子ブレンド系にも対象を広げることで、分子量や表面張力、拡散係数の違いと関連付けて考察することで、詳細なメカニズムの解明を目指したい。

金属塩の添加に関しては、当研究室において PMMA やポリアミドの耐熱性や剛性の向上にも有効であることが見出されつつある。結晶性高分子に添加した場合、イオンと高分子の間の静電相互作用が結晶形成にも影響を与えられ、高分子成形体の高次構造を制御する添加剤としても応用が期待される。

PC/PS ブレンドが示す粘度低下の要因に関しては、未だ十分に研究が進んでおらず、不明な部分が多い。今後、分子量の異なる PS を用い、完全に相溶又は非相溶な PC/PS ブレンドを作製し実験を行うことで、粘度低下の要因の特定を図りたい。また、本研究の結果に基づき、他の相溶系ブレンドに関しても流動特性のデータを蓄積していくことで、高

分子ブレンドの粘度の決定因子を解明することが期待される。

本研究では PC を主な対象とし、異種物質の添加と、ブレンドの相溶性や濃度勾配等の構造形成を制御することで、成形品の力学特性や成形加工性の向上を試みた。最後に、本研究で得られた成果が、高分子材料の新しい材料設計や成形加工技術の向上に寄与し、実際の工業製品の開発、製造に役立てば幸いである。

業績

原著論文

1. T. Sako, S. Nobukawa, and M. Yamaguchi
“Surface localization of poly(methyl methacrylate) in the miscible blend with polycarbonate”
Polymer Journal **47** (8), 576-579, 2015
2. T. Sako, A. Miyagawa, and M. Yamaguchi
“Modulus enhancement of polycarbonate by addition of lithium perchlorate”
Journal of Applied Polymer Science **134** (22), 44882 (5 pages), 2017
3. T. Sako, A. Ito, and M. Yamaguchi
“Surface segregation during injection molding of polycarbonate/poly(methyl methacrylate) blend”
Journal of Polymer Research **24** (6), 89 (5 pages), 2017
4. T. Sako, J. Date, M. Hagi, T. Hiraoka, S. Matsuoka, and M. Yamaguchi
“Anomalous viscosity drop of polycarbonate by addition of polystyrene”
Submitted

共著論文

5. R. Osato, T. Sako, J. Seemork, S. Arayachukiat, S. Nobukawa, and M. Yamaguchi
“Self-healing properties of poly(ethylene-co-vinyl acetate)”
Colloid and Polymer Science **294** (3), 537, 2016
6. J. Seemork, T. Sako, B. M. A. Mohd Amran, and M. Yamaguchi
“Rheological response under nonisothermal stretching for immiscible blends of isotactic polypropylene and acrylate Polymer”
Journal of Rheology **61** (1), 1, 2017
7. R. Watanabe, T. Sako, S. Korkiatithaweechai, and M. Yamaguchi
“Autonomic healing of thermoplastic elastomer composed of triblock copolymer”
Journal of Materials Science **52** (2), 1214, 2017
8. J. Seemork, T. Itoh, T. Sako, R. Wiwattananukul, S. Nobukawa, H. Sasaki, Y. Satoh, and M. Yamaguchi

“Impact of mixing method on rheological instability for binary mixture of linear low-density polyethylene”

Advances in Polymer Technology **37** (4), 1153, 2018

学会発表

国際学会口頭発表

9. T. Sako and M. Yamaguchi

“Modulus enhancement of polycarbonate by additives”

33rd Annual Meeting of Polymer Processing Society (PPS-33), S15-41, Cancun, Mexico, Dec. 2017

10. T. Sako, J. Date, M. Hagi, T. Hiraoka, S. Matsuoka, and M. Yamaguchi

“Improvement of flowability for polycarbonate by addition of low-molecular-weight polystyrene”

34th Annual Meeting of Polymer Processing Society (PPS-34), G05-117, Taipei, Taiwan, May 2018

国際学会ポスター発表

11. T. Sako, S. Nobukawa, and M. Yamaguchi

“Surface modification of polycarbonate by addition of poly(methyl methacrylate)”

31st Annual Meeting of Polymer Processing Society (PPS-31), S04-117, Jeju, Korea, Jun. 2015

12. T. Sako, S. Nobukawa, and M. Yamaguchi

“Surface localization of poly(methyl methacrylate) in a blend with polycarbonate”

Asian Workshop on Polymer Processing (AWPP2015), P05, Singapore, Dec. 2015

13. T. Sako and M. Yamaguchi

“Surface localization behavior in injection-molded plate of polycarbonate/poly(methyl methacrylate) blend”

32nd Annual Meeting of Polymer Processing Society (PPS-32), S04-149, Lyon, France, Jul. 2016

14. T. Sako, A. Miyagawa, and M. Yamaguchi

“Modulus Enhancement of Polycarbonate without Losing Mechanical Toughness and Transparency”

The XVIIth International Congress on Rheology (ICR2016), P101, Kyoto, Japan, Aug. 2016

15. T. Sako, A. Miyagawa, and M. Yamaguchi

“Modulus enhancement of polycarbonate by addition of metal salt”

Asian Workshop on Polymer Processing (AWPP2016), PP013, Melbourne, Australia, Nov. 2016

16. T. Sako and M. Yamaguchi

“Viscosity drop and segregation behavior of polycarbonate/poly(methyl methacrylate) blend”

Annual European Rheology Conference 2018 (AERC2018), PO171, Sorrento, Italy, Apr. 2018

国内学会口頭発表

17. 佐光巧, 信川省吾, 山口政之

相溶系ブレンドにおける温度勾配下の構造形成

第 64 回高分子学会北陸支部研究発表会, B-05, 能美, 2015 年 11 月

18. 佐光巧, 山口政之

高分子ブレンド射出成形体における表面偏析を利用した特性改質

成形加工シンポジウム'17, A208, 大阪, 2017 年 11 月

国内学会ポスター発表

19. 佐光巧, 信川省吾, 山口政之

ポリメタクリル酸メチルによるポリカーボネートの特性改質

平成 26 年度北陸地区高分子若手研究会, 富山, 2014 年 11 月

20. 佐光巧, 信川省吾, 山口政之

ポリメタクリル酸メチルの表面局在化を利用したポリカーボネートの表面特性改質

第 5 回 CSJ 化学フェスタ, P7-104, 東京, 2015 年 10 月

21. 佐光巧, 信川省吾, 山口政之

ポリメタクリル酸メチルの添加と表面局在化によるポリカーボネートの表面特性改質

成形加工シンポジウム'15, P-062, 福岡, 2015 年 11 月

22. 佐光巧, 宮川あずさ, 山口政之

低分子添加剤の添加によるポリカーボネートの弾性率向上

成形加工シンポジウム'16, P-79, 仙台, 2016 年 10 月

受賞等

23. 成形加工シンポジウム'15 ベストポスター賞 (平成 27 年 11 月)

24. 吉田科学技術財団 国際研究集会派遣研究者助成 採択 (平成 27 年 12 月)

25. 北陸先端科学技術大学院大学 Doctoral Research Fellow 特別採用 (平成 28-29 年度)

26. 成形加工シンポジウム'16 ベストポスター賞 (平成 28 年 10 月)
27. 日本学術振興会 特別研究員 DC2 採用 (平成 30 年度)

謝辞

本研究の遂行にあたり、研究の心構えから論文の執筆、発表の方法に至るまで丁寧にご指導、ご助言を頂いた指導教員である本学先端科学技術研究科物質化学領域、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、お忙しい中、本博士論文の審査を行っていただき有益な助言を頂きました、本学先端科学技術研究科、松見紀佳教授、松村和明准教授、ホ アン ヴァン准教授、長崎大学大学院工学研究科、村上裕人准教授に心から感謝いたします。

本研究の遂行にあたり、三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社より試料の提供を頂きました。また、ポリカーボネートの流動性向上に関して共同研究を行いました三菱ケミカル株式会社に感謝するとともに、今後の研究のさらなる発展と実用化を心より祈念しております。

博士後期課程 1、2 年次には北陸先端科学技術大学院大学の **Doctoral Reserch Fellow** に採用頂きました。また、3 年次においては日本学術振興会 特別研究員 DC2 に採用頂き、研究奨励金並びに科学研究費（特別研究員奨励費）の助成を頂きました。これらの支援に関して心から感謝の意を表します。

最後に、共に研究を行い公私ともにお世話になりました山口研究室の皆様、私の長きに渡る学生生活を支援していただいた家族、友人に感謝するとともに、皆様の今後のさらなるご活躍を心からお祈りいたします。

北陸先端科学技術大学院大学
先端科学技術研究科 先端科学技術専攻
山口政之研究室
博士後期課程 3 年

佐光 巧