

Title	低分子添加剤を用いた非晶性高分子の改質
Author(s)	宮川, あずさ
Citation	
Issue Date	2016-03
Type	Thesis or Dissertation
Text version	ETD
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10119/13533">http://hdl.handle.net/10119/13533</a>
Rights	
Description	Supervisor: 山口 政之, マテリアルサイエンス研究科, 博士

氏 名	宮 川 あずさ		
学 位 の 種 類	博士(マテリアルサイエンス)		
学 位 記 番 号	博材第 397 号		
学 位 授 与 年 月 日	平成 28 年 3 月 24 日		
論 文 題 目	低分子添加剤を用いた非晶性高分子の改質		
論 文 審 査 委 員	主査 山口 政之	北陸先端科学技術大学院大学	教授
	松見 紀佳	同	教授
	金子 達雄	同	准教授
	谷池 俊明	同	准教授
	竹下 宏樹	滋賀県立大学	准教授

## 論文の内容の要旨

Polycarbonate (PC) is widely employed in optical applications such as plastic glasses, optical disks, and optical films because of its excellent transparency, mechanical toughness, and good cost-performance. In the field of optical films, one of the most important applications for PC is a retardation film. It is well known that a retardation film is indispensable to improve the color contrast and viewing angle of liquid crystal display (LCD) and is needed for electro-luminescence display to prevent the reflection of ambient light. Recent target for retardation films is to reduce their thickness to prepare a thin display. Since the retardation is determined by the product of the thickness and orientation birefringence, it is necessary to enhance the orientation birefringence. Furthermore, it is also required to increase the Young's modulus to keep the rigidity of the film. Another serious requirement is to reduce the photoelastic birefringence in the glassy state. As well known, thermal expansion of a film, leading to stress generation in a display, is responsible for the unnecessary birefringence which should be minimized. Therefore, thermal expansion coefficient and stress-optical coefficient are required to decrease. One of the methods to enhance the modulus without losing the transparency is to add an antiplasticizer. Some compounds are known to enhance the modulus by the reduction of the free volume, which is so called the antiplasticization. Moreover, the free volume filling effect is expected to reduce the thermal expansion coefficient. In this study, mechanical, optical, and thermal properties are investigated for the blends of PC with *p*-terphenyl (*p*-tPh).

A small addition of *p*-tPh enhances the modulus in the glassy state, demonstrating that it acts as an antiplasticizer for PC. The modulus increases monotonically with increasing *p*-tPh and seems to reach a plateau value beyond 10 wt%. The result indicates that the filling effect of free volume is saturated around 10 wt% of *p*-tPh. The orientation birefringence is greatly enhanced by the *p*-tPh addition, even the stretching is performed at the same stress level, i.e., the same degree of PC orientation. This is attributed to the orientation of *p*-tPh molecules due to the intermolecular orientation correlation, known as the

nematic interaction. It is also found that stress-optical coefficient in the glassy state for PC is reduced by the addition of *p*-tPh. This seems to be owing to the modulus enhancement. Thermal expansion in the glassy state is found to be reduced by the *p*-tPh addition. This result is attributed to the low level of free volume fraction. It is interesting to note that the thermal expansion coefficient of the blend with 10 wt% of *p*-tPh is almost identical to that of PC/*p*-tPh (5 wt%), i.e., a similar trend to the enhancement of the modulus at room temperature.

Because the blend with *p*-tPh shows high level of orientation birefringence as well as high modulus at room temperature, it can be used to reduce the thickness of a retardation film for LCD. Moreover, the reduced thermal expansion coefficient and stress-optical coefficient of PC/*p*-tPh indicate that the unnecessary birefringence decreases even at high temperature.

Keywords: amorphous polymer; antiplasticization; mechanical properties; optical properties; thermal properties

## 論文審査の結果の要旨

ガラス状高分子に分子レベルで混合する低分子化合物を添加すると、多くの場合、弾性率は低下しガラス転移温度も低下することが知られている。本論文では、弾性率を増加させる特殊な低分子添加剤に着目し、その新しい応用例を提案すると共に、ガラス転移温度を高める新しい系について研究している。

ターフェニル化合物はポリカーボネートに相溶し、かつ、ポリカーボネートの自由体積分率が低減して弾性率を高める。これは逆可塑化と呼ばれる現象であり、この材料を利用して光学フィルム設計を行った。まず、光学異方性が強いパラターフェニルをポリカーボネートに少量混合し熔融延伸を行ったところ、複屈折は大きくなることが判明した。パラターフェニルがマトリクス高分子に追随して配向したためである。パラターフェニルの添加により弾性率も高くなることから、ディスプレイなどに用いられる位相差フィルムの薄膜化が可能となる。さらに、本系ではガラス状態で応力が加わった際に生じる不必要な複屈折が小さくなることもわかった。なお、本研究過程において、これまで応力に比例すると考えられていたガラス状高分子の複屈折が、応力ではなくひずみに比例することも明らかにした。さらに、ポリマー中の自由体積分率が低減することから、熱膨張も抑制できることが判明した。

上記の逆可塑化の例を含め、低分子化合物の添加はガラス転移温度を下げてしまうことが大きな問題であった。ところが本研究では、特殊な塩を添加した系ではポリカーボネートのガラス転移温度がほとんど変化しないことを見出した。さらには、ポリメタクリル酸メチルに過塩素酸リチウムなどの塩を添加すると、透明性を保ったままガラス転移温度が高くなることが初めて明らかになった。10%程度の添加で 15・20℃程度高くなることから、ポリメタクリル酸メチルの大きな欠点であり市場ニーズが極めて強い耐熱性の向上を、添加剤処方で改良できる新技術となり得

る。本系の赤外吸収スペクトルを測定したところ、ポリマーのカルボニル基と電離したリチウムイオンとの静電相互作用が分子運動を抑制し、ガラス転移温度を高めていることが判明した。また、この静電相互作用は高温下では弱まり、汎用的な加工機によって熔融成形が可能となる。低分子化合物によるガラス状プラスチックの耐熱性向上はこれまで例がなく、今後の工業的な応用が期待できる。

以上、本論文は、ポリカーボネートやポリメタクリル酸メチルなどの非晶性高分子を用いて、その剛性や耐熱性を向上する新しい手法について提案すると共に、光学異方性フィルムの薄膜化など利用価値の高い応用例も示した。また、これらのメカニズムを明らかにしたことから学術的にも貢献するところが大きい。よって博士（マテリアルサイエンス）の学位論文として十分価値あるものと認めた。