JAIST Repository
https://dspace.jaist.ac.jp/

| | |
|---|---|
| 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 | http://hdl.handle.net/10119/13533 |
| Rights | |
| Description | Supervisor:山口　政之，マテリアルサイエンス研究科，博士 |

JAIST
JAPAN
ADVANCED INSTITUTE OF
SCIENCE AND TECHNOLOGY

Japan Advanced Institute of Science and Technology

# 低分子逆可塑化剤を用いた非晶性高分子の改質

北陸先端科学技術大学院大学

宮川あずさ

博士論文

# 低分子逆可塑化剤を用いた非晶性高分子の改質

宮川　あずさ

指導教員　山口　政之

北陸先端科学技術大学院大学

マテリアルサイエンス研究科

平成 28 年 3 月

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

審査委員主査　山口　政之　教授

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

金子　達雄　准教授
北陸先端科学技術大学院大学　マテリアルサイエンス研究科

谷池　俊明　准教授
北陸先端科学技術大学院大学　マテリアルサイエンス研究科

竹下　宏樹　准教授
滋賀県立大学　工学部

# Modification of amorphous polymers by the addition of antipalsticizers

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 thrmal 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

# 目次


第 1 章　序論　1

1-1 非晶性ポリマーとその課題　1

1-1-1　非晶性ポリマー　1

1-1-2　機能性の付与　2

1-1-3　機能性付与における課題　3

1-2 逆可塑化現象　3

1-3 研究目的　5

1-4 本論文の構成　5

第 1 章　参考文献　8

第 2 章　逆可塑化ポリカーボネートの力学特性　11

2-1　はじめに　11

2-1-1　緒言　11

2-1-2　動的粘弾性測定の原理　12

2-1-3　ポリマー固体の緩和機構　12

2-1-4　目的　13

2-2　実験方法　14

2-2-1　試料　14

2-2-2　試料調製　15

2-2-3　測定　15

2-3　結果と考察　17

2-3-1　ターフェニル化合物の構造の違いが逆可塑化に与える影響　17

2-3-2　力学特性に対する逆可塑化剤の分子構造の影響　28

2-3-3　調製方法の影響　36

2-4　まとめ　40

第 2 章　参考文献　41

第3章　逆可塑化ポリカーボネートの複屈折制御 43
3-1　はじめに 43
3-1-1　緒言 43
3-1-2　複屈折 43
3-1-3　配向複屈折 45
3-1-4　光弾性複屈折 47
3-1-5　位相差フィルム 47
3-1-6　目的 50
3-2　実験方法 51
3-2-1　試料 51
3-2-2　試料調製 51
3-2-3　測定 52
3-3　結果と考察 54
3-3-1　加熱延伸フィルムの配向複屈折 54
3-3-2　ガラス状態における応力光学係数 59
3-4　まとめ 64
第 3 章　参考文献 65

第 4 章　逆可塑化ポリカーボネートの熱膨張 67
4-1　はじめに 67
4-1-1　緒言 67
4-1-2　自由体積理論と熱膨張機構 67
4-1-3　目的 70
4-2　実験方法 71
4-2-1　試料 71
4-2-2　試料調製 71
4-2-3　測定 71
4-3　結果と考察 73
4-3-1　ガラス - ゴム転移点近傍における動力学特性 73
4-3-2　ガラス状態における線膨張係数 77

4-4　まとめ　79
第 4 章　参考文献　80

第 5 章　塩によるポリカーボネートの逆可塑化　81
5-1　はじめに　81
5-1-1　緒言　81
5-1-2　溶媒中における塩の溶解性　82
5-1-3　イオン - 双極子相互作用　84
5-1-4　目的　85
5-2　実験方法　86
5-2-1　試料　86
5-2-2　試料調製　87
5-2-3　測定　87
5-3　結果と考察　89
5-3-1　過塩素酸リチウム添加系の成形加工性　89
5-3-2　過塩素酸塩の相溶性　90
5-3-3　塩基性基の配位位置　91
5-3-4　過塩素酸塩添加系の動的粘弾性　93
5-3-5　高分子中における塩の解離度　96
5-3-6　過塩素酸リチウム添加系の光学特性　98
5-4　まとめ　100
第 5 章　参考文献　101

第 6 章　塩によるポリメタクリル酸メチルの逆可塑化　103
6-1　はじめに　103
6-1-1　緒言　103
6-1-2　ポリメタクリル酸メチル　103
6-1-3　目的　104
6-2　実験方法　105
6-2-1　試料　105
6-2-2　試料調製　106
6-2-3　測定　107
6-3　結果と考察　109

6-3-1　トリフルオロメタンスルホン酸リチウム添加系の力学および熱特性　109
6-3-2　リチウム塩ブレンドの力学および熱特性に対するアニオンの影響　124
6-3-3　過塩素酸塩ブレンドの力学および熱特性に対するカチオンの影響　130
6-4　まとめ　133
第 6 章　参考文献　134

第 7 章　総括　137

主要な成果　141

謝辞　147

# 第 1 章　序論

## 1-1　非晶性ポリマーとその課題

### 1-1-1　非晶性ポリマー

ポリマーは結晶化可能な結晶性ポリマーとどのような条件でも結晶化しない非晶性ポリマーに分けられる。一般的に結晶性ポリマーは光散乱のために不透明であり、非晶性ポリマーは透明な場合が多い。また、本来、結晶化するポリマーであっても、溶融状態からガラス転移温度（$T_g$）以下に急速に冷却されると結晶化することができず、非晶状態で存在することがある。立体規則性の高いポリメタクリル酸メチル（PMMA）やポリスチレン（PS)、さらにポリカーボネート（PC）は結晶性であるが、比較的容易に非晶状態の固体を得ることができる。本研究では、このような本来結晶性を示すポリマーであっても非晶のまま $T_g$ 以下に冷却された材料も非晶性ポリマーとして取り扱う。

非晶状態とは、溶融状態、過冷却状態、ガラス状態を指す。非晶状態では結晶のような長距離秩序はないが短距離秩序は存在する。隣接原子・分子間には規則的な構造が存在するものの、数分子を隔てると無秩序とみなせ、平均的には均一な構造として観測される。そのため、可視光の波長スケール（数百 nm）では透明となる。また、非晶性ポリマーではガラス - ゴム転移が明瞭に観測される。高温の液体状態ではポリマー鎖全体の熱運動に起因するレプテーション運動を含め、多くの運動モードが励起されている。この高温状態から冷却を行うと、大きなスケールの運動から順に凍結される。さらに降温していくと、ある温度で急激に粘度が増大して流動性を失い、固体となる。これがガラス - ゴム転移である。かつては熱力学的二次相転移と考えられていたが、現在ではセグメント運動の凍結および解放に起因した動的な転移と理解されている。

室温で非晶かつガラス状態であるポリマーは、透明性が要求される工業分野において非常に需要が強い。代表的な高透明ポリマーとして、PC、PMMA、PS、ポリエチレンテレフタレート、脂肪族環状ポリオレフィンなどが挙げられる。近年での非晶性ポリマーの主な用途は、その透明性を活かした光学フィルムや無機ガラスからの代替である。

1-1-2　機能性の付与

近年、プラスチックの用途が多様化していることから、単一のポリマーでは市場のニーズを満たす材料を設計することが困難になっている。コストを抑えつつこの問題を解決するために、無機材料とのコンポジットや異種ポリマーとのブレンドが行われている。

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[1]。特殊なフィラーでは導電性、熱伝導性、難燃性、耐摩耗性など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ポリマーの使用量を減らせ、コストダウンが可能である。ポリマー用のフィラーは組成別、形状別、用途別に分類することができる。組成は酸化物、水酸化物、炭酸塩、窒化物、有機物などが挙げられる。繊維状、針状、板状、球状などの形状に分類でき、増量用、補強用、特殊機能付与用などの用途がある。

また、物理的に複数の異種ポリマーを加熱して混合するポリマーブレンドも、コストパフォーマンスの観点より古くから研究されている[2]。ポリマーブレンドではブレンドするポリマーの組み合わせ次第で、単一のポリマーでは発現できない多様な特性を発現させることができる。また、相溶系と非相溶系に大別でき、相構造もそれに応じて大きく異なる。相溶系ブレンドでは、異種のポリマー分子鎖が分子レベルで相互溶解し、熱力学的に一つの相を形成する。相溶性ポリマーブレンドとして、PMMA/ポリフッ化ビニリデン（PVDF）[3-5]、PS/ポリフェニレンエーテル[6-8]などが知られている。相溶性ポリマーブレンドには光散乱を生じる構造が存在せず、透明であるために光学用途へも応用もされている。一方、非相溶系は構成成分のポリマーが相互溶解せずに相分離して存在する。各相の屈折率を合わせることで透明なブレンドを得ることも可能であるが[9]、一般的には透明性が必要とされる用途には使用されない。一方の成分が他方の成分よりも混合比率が高い場合、海 - 島型相分離構造を形成することが多い。分散相は界面張力を小さくするために球状となるが、流動場では変形し、急冷固化することで繊維状の分散相とすることも可能である。Li らは高密度ポリエチレン中にポリプロピレンを分散させることで力学的性質の向上を確認している[10]。また、ポリエチレンにポリブチレンテレフタレート（PBT）を分散させたブレンドでは PBT 繊維のアスペクト比が増加するほど耐溶剤性が改善されることが知られている[11]。さらに、横原らはポリブチレンサクシネートや PBT 繊維の存在によりポリ乳酸の耐熱性や成形加工性を改良できることを報

告している[12, 13]。

### 1-1-3　機能性付与における課題

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。また、自然界に破棄した場合、連続相を構成するポリマーは劣化もしくは分解するものの、フィラーは分解されず土壌中に保持される。そのため、麻や竹などの植物繊維を無機フィラーの代替として使用する方法も提案されている[14-17]。しかし、無機繊維を添加した複合材料と比べ耐熱性に劣ることや、強い衝撃を受けた場合に繊維がポリマーから剥離するため、耐衝撃性に劣ることが報告されている。さらに、無機フィラーは溶融混練中もしくは成形時に凝集が生じやすいため、マトリックスの透明性を大きく低下させる場合が多い。また、ポリマーブレンド法においても、相溶系ブレンドの数は少なく、非相溶系では透明性が損なわれる。

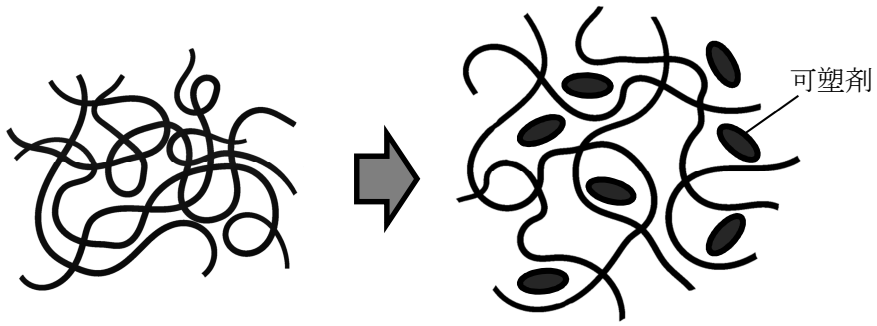
非晶性ポリマーの改質においては透明性の維持が重要である。ポリマーの透明性を低下させずに物性を改善する方法として、可塑剤添加法が挙げられる。ポリマー自体を改良するよりも少量の低分子化合物を添加する方が効果的かつ経済的である。そのため、現在も多くの可塑剤が用いられている。例えば、光学フィルムに用いられるセルロースアセテートプロピオネートやセルローストリアセテートには一般的に可塑剤が添加されている。また、最近では特殊な可塑剤を添加することで、複屈折の波長分散性を大きく変える技術が報告されている[18-21]。このように、可塑剤はポリマーの機能性を改善できる一方で、ポリマーの $T_g$ と弾性率を低下してしまうという欠点を持つ。

## 1-2　逆可塑化現象

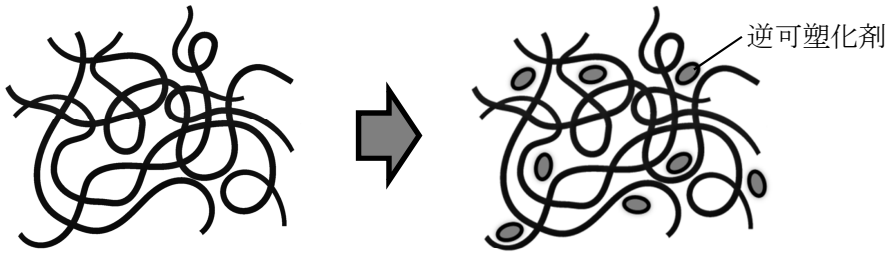
一般的な可塑化現象とは異なり、低分子化合物の添加によりガラス状態での弾性率が向上する現象を逆可塑化という[22-26]。1965年、JacksonとCaldwellは、PCやその他のポリマーに特定の物質を添加することによって弾性率が向上する現象を見出し、逆可塑化（antiplasticization）と名付けた[22-24]。また、そのような特徴を付与する物質を逆可塑化剤と名づけた。このガラス状態における弾性率の増加に対しては2種類のメカニズムが提唱されている。1つはハロゲン、窒素、酸素などの極性基を有する逆可塑化剤とポリマー間に働く相互作用、もう1つは逆可塑化剤によるポリマーの自由体積の減少である。

この場合、自由体積が埋まることで逆可塑化効果が生じるため、逆可塑化剤は極性基を必要としない。以下では自由体積の減少によるポリマーの高剛性化に着目する。

物質の体積の中で、実際に原子が占める占有体積以外の領域は自由体積とよばれ、熱膨張挙動をはじめとして、気体透過性、粘度、力学特性などの材料物性と関連付けられることが知られている。自由体積の大きさなどに関しては、陽電子消滅法[27-29]、核磁気共鳴を用いた手法[30, 31]などにより、古くから多くの研究が行われてきた。ガラス - ゴム転移温度付近の動的粘弾性挙動から自由体積分率はポリマーの種類によらず、ガラス転移温度以下では2.5%程度といわれている。また、一般的な可塑剤添加系ポリマーでは、ポリマーの分子間相互作用が弱まりセグメント運動の自由度が増大し、自由体積分率は増加する（Fig.1-1(a)）[27-30]。




(a)　可塑剤の作用




(b) 逆可塑化剤の作用

Fig.1-1　可塑剤と逆可塑化剤の作用

逆可塑化剤は一般的な可塑剤とは異なり自由体積に入り込み、その分率を減少させる（Fig.1-1 (b)）。その結果、ポリマーのガラス状態での弾性率が増加する。ただし、逆可塑化剤は可塑剤と同様に$T_g$、ゴム状平坦部の弾性率、溶融粘度を低下する。これは逆

可塑化剤はガラス - ゴム転移点温度以上では可塑剤として働くことを意味する。逆可塑化剤を添加することで、ポリマーの局所運動に起因する分散（非晶性ポリマーの場合、β分散という）の緩和強度が低減することが知られている[25, 26]。非晶性ポリマーの場合、可塑化や結晶化[32, 33]、高密度化[34, 35]ではβ分散のピーク強度に影響を与えることはできず、この現象は特異的であるといえる。

なお、逆可塑化の発見は 1965 年と比較的古いが、その機構はいまだ十分には解明されていない。Ngai、Xiao、Rizos らはカップリングモデルを用いて [36-38]、Riggleman らは逆可塑化系のフラジリティを調べることで逆可塑化機構の解明を試みた [39-41] が、いずれも未解決である。

## 1-3　研究目的

逆可塑化では自由体積分率を低減することで弾性率が向上するが、靭性は低下するという欠点がある。しかし、逆に機能を持たせることもできる。例えば、線膨張係数が低減する可能性がある。また、靭性が需要でない分野、例えば光学用途には問題なく用いることができる。

本研究では逆可塑化現象を利用し、多くの光学用途に用いられる非晶性ポリマーに要求されている力学特性、寸法安定性、光学特性のさらなる向上を試みる。逆可塑化剤は相溶性が高いため、マトリックスの透明性を損なわずにこれらの特性を高められる。また、逆可塑化はこれまでの無機フィラー添加法やポリマーブレンド法とは異なり、混練方法に特別な工夫を施さなくても十分に均一な材料が得られることから汎用性は高い。さらに、これまでは有機低分子化合物のみ逆可塑化が報告されてきたが、本研究では新たに塩でも逆可塑化が生じることを見出した。塩は結晶としてポリマー中に存在せず、分子レベルで相溶する。

## 1-4　本論文の構成

本論文の構成を Fig.1-2 に示す。第 2 - 4 章では有機低分子化合物による逆可塑化 PC、第 5、6 章ではそれぞれ塩により逆可塑化した PC と PMMA を扱い、第 7 章で総括する。第 2 章では逆可塑化 PC の主に力学特性について述べる。第 3 章では位相差フィルムへ

の応用を目指した配向複屈折の制御、および逆可塑化によるガラス状態における応力光学係数への影響を調べた。第 4 章では逆可塑化 PC のガラス状態とガラス - ゴム転移付近の熱膨張挙動についてまとめた。有機低分子逆可塑化剤の欠点を克服するために第 5 章では塩による逆可塑化を試み、力学特性、熱特性、光学特性を検討した。第 6 章では PC よりも塩と相溶しやすいと考えられる PMMA に様々な種類の塩を添加し、熱特性、光学特性、レオロジー特性を調べた。

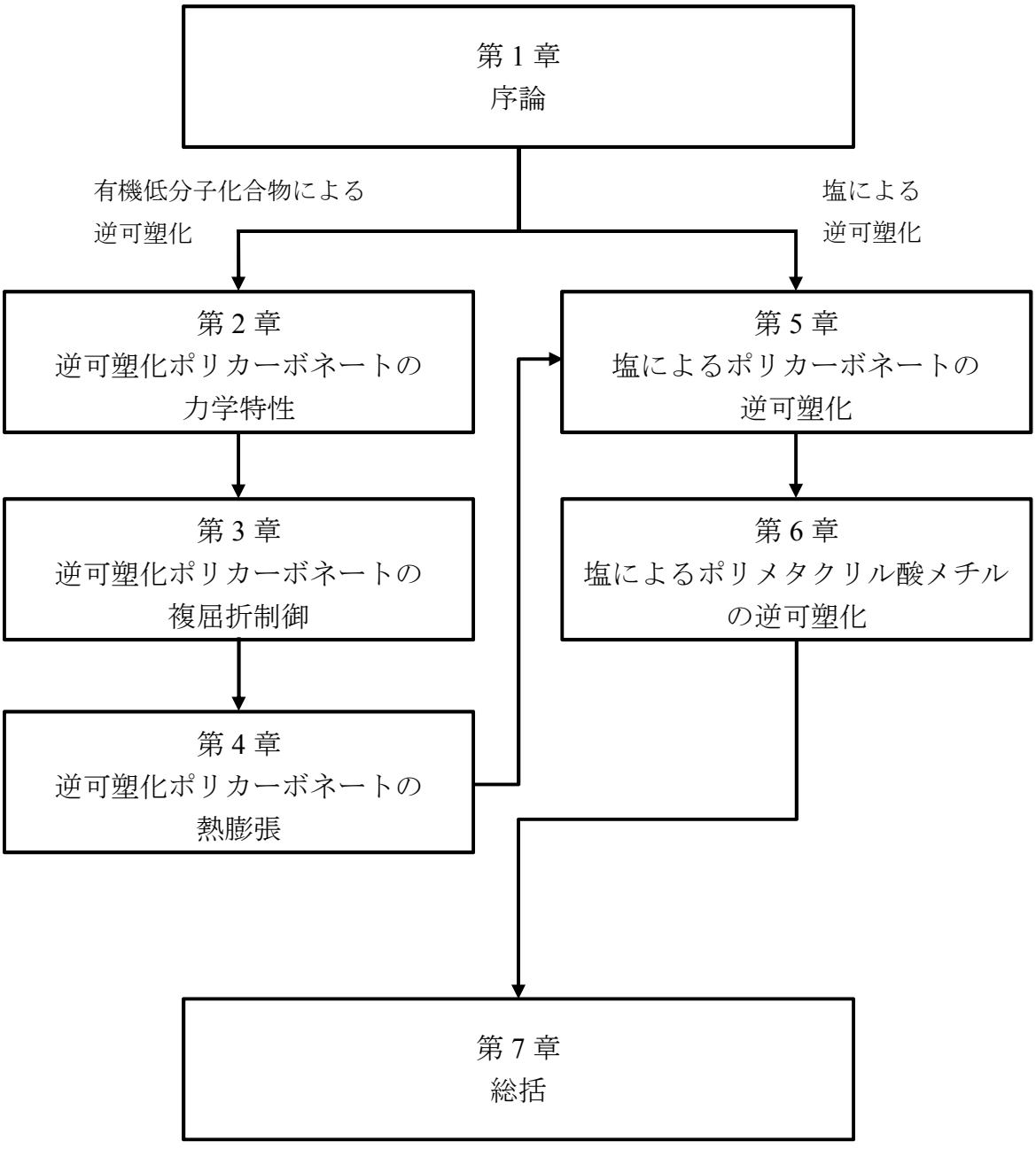



Fig.1-2　本論文の構成

第 1 章　参考文献


1. フィラー研究会、複合材料とフィラー、シーエムシー出版　(2004)

2. 秋山三郎、井上隆、西敏夫、ポリマーブレンドー相溶性と界面ー、シーエムシー出版　(1981)

3. S. Rajendran, O. Mahendran and T. Mahalingam, *Eur. Polym. J.*, 2002, **38**, 49-55.

4. I. S. Elashmawi and N. A. Hakeem, *Polym. Eng. Sci.*, 2008, **48**, 895-901.

5. S. J. Kang, Y. J. Park, I. Bae, K. J. Kim, H.-C. Kim, S. Bauer, E. L. Thomas and C. Park, *Adv. Funct. Mater.*, 2009, **19**, 2812-2818.

6. V. Everaert, L. Aerts and G. Groeninckx, *Polymer*, 1999, **40**, 6627-6644.

7. V. Everaert, G. Groeninckx, J. Pionteck, B. D. Favis, L. Aerts, P. Moldenaers and J. Mewis, *Polymer*, 2000, **41**, 1011-1025.

8. V. Everaert, G. Groeninckx, M. H. J. Koch and H. Reynaers, *Polymer*, 2003, **44**, 3491-3508.

9. S. Takahashi, H. Okada, S. Nobukawa and M. Yamaguchi, *Eur. Polym. J.*, 2012, **48**, 974-980.

10. J.-X. Li, J. Wu and C.-M. Chan, *Polymer*, 2000, **41**, 6935-6937.

11. A. Monticciolo, P. Cassagnau and A. Michel, *Polym. Eng. Sci.*, 1998, **38**, 1882-1889.

12. T. Yokohara and M. Yamaguchi, *Eur. Polym. J.*, 2008, **44**, 677-685.

13. T. Yokohara, K. Okamoto and M. Yamaguchi, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2010, **117**, 2226-2232.

14. H. Ismail, M. R. Edyham and B. Wirjosentono, *Polym. Test.*, 2002, **21**, 139-144.

15. M. M. Thwe and K. Liao, *Compos. Appl. Sci. Manuf.*, 2002, **33**, 43-52.

16. S.-H. Lee and S. Wang, *Compos. Appl. Sci. Manuf.*, 2006, **37**, 80-91.

17. K. Okubo, T. Fujii and E. T. Thostenson, *Compos. Appl. Sci. Manuf.*, 2009, **40**, 469-475.

18. M. Yamaguchi, K. Okada, M. E. A. Manaf, Y. Shiroyama, T. Iwasaki and K. Okamoto, *Macromolecules*, 2009, **42**, 9034-9040.

19. M. E. Abd Manaf, M. Tsuji, Y. Shiroyama and M. Yamaguchi, *Macromolecules*, 2011, **44**, 3942-3949.

20. M. Yamaguchi, M. Manaf, K. Songsurang and S. Nobukawa, *Cellulose*, 2012, **19**, 601-613.

21. K. Songsurang, A. Miyagawa, M. Manaf, P. Phulkerd, S. Nobukawa and M. Yamaguchi, *Cellulose*, 2013, **20**, 83-96.

22. W. J. Jackson and J. R. Caldwell, *Adv. Polym. Sci*., 1965, **48**, 185-196.

23. W. J. Jackson and J. R. Caldwell, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1967, **11**, 211-226.

24. W. J. Jackson and J. R. Caldwell, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1967, **11**, 227-244.

25. E. W. Fischer, G. P. Hellmann, H. W. Spiess, F. J. Hörth, U. Ecarius and M. Wehrle, *Die Makromol. Chem.*, 1985, **12**, 189-214.

26. R. E. Cais, M. Nozomi, M. Kawai and A. Miyake, *Macromolecules*, 1992, **25**, 4588-4596.

27. J. Borek and W. Osoba, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 1996, **34**, 1903-1906.

28. J. Borek and W. Osoba, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 1998, **36**, 1839-1845.

29. G. Dlubek, V. Bondarenko, J. Pionteck, M. Supej, A. Wutzler and R. Krause-Rehberg, *Polymer*, 2003, **44**, 1921-1926.

30. Y. Liu, A. K. Roy, A. A. Jones, P. T. Inglefield and P. Ogden, *Macromolecules*, 1990, **23**, 968-977.

31. H. Itagaki, A. Ochiai and T. Nakamori, *Eur. Polym. J.*, 2006, **42**, 1939-1952.

32. K. Neki and P. H. Geil, *J. Macromole. Sci., Part B*, 1973, **8**, 295-341.

33. J. L. Kalwak, D. J. van Dijk and J. H. Gisolf, *Colloid. Polym. Sci.*, 1977, **255**, 428-432.

34. H. W. Bree, J. Heijboer, L. C. E. Struik and A. G. M. Tak, *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.*, 1974, **12**, 1857-1864.

35. J. Heijboer, *J. Polym. Mater. Polym. Biomater.*, 1977, **6**, 11-37.

36. K. L. Ngai, R. W. Rendell, A. F. Yee and D. J. Plazek, *Macromolecules*, 1991, **24**, 61-67.

37. C. Xiao, J. Wu, L. Yang, A. F. Yee, L. Xie, D. Gidley, K. L. Ngai and A. K. Rizos, *Macromolecules*, 1999, **32**, 7913-7920.

38. A. K. Rizos, L. Petihakis, K. L. Ngai, J. Wu and A. F. Yee, *Macromolecules*, 1999, **32**, 7921-7924.

39. R. A. Riggleman, K. Yoshimoto, J. F. Douglas and J. J. de Pablo, *Phys. Rev. Lett.*, 2006, **97**, 045502.

40. R. A. Riggleman, J. F. Douglas and J. J. de Pablo, *J. Chem. Phys.*, 2007, **126**, 234903.

41. R. A. Riggleman, J. F. Douglas and J. J. de Pablo, *Soft Matter*, 2010, **6**, 292-304.

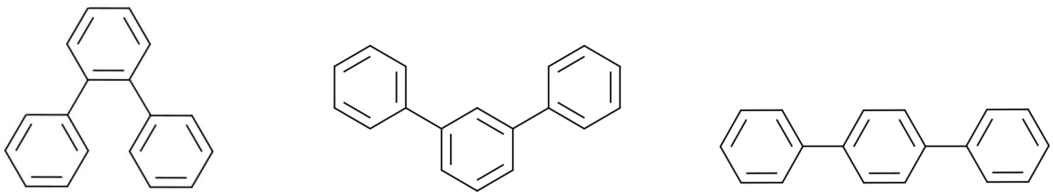
# 第 2 章　逆可塑化ポリカーボネートの力学特性

## 2-1　はじめに

### 2-1-1　緒言

逆可塑化現象は PC[1-6] やポリ塩化ビニル（PVC）[7-9]、PMMA[3, 10, 11]、セルロースエステル [3] の他、さまざまなポリマーで観測される。PC の逆可塑化剤としては、*m*-terpheny（*m*-tPh）[2]、methylabietate[4]、tetrachlorodiane[5]、dimethylnaphthalene tetramer[6] などが知られている。本研究の目的の 1 つは PC の光学特性の向上であるので、この中でも強い光学異方性を示すと考えられる *m*-tPh に着目した。*m*-tPh の異性体である *p*-terphenyl（*p*-tPh）はさらに強い光学異方性を示すと考えられることから、*o*-terphenyl（*o*-tPh）を合わせたこの 3 種類のターフェニル化合物（tPh）を逆可塑化剤として採用する。なお、*o*-tPh と *m*-tPh は PC の逆可塑化剤としてすでに知られているが [2]、*p*-tPh についてはこれまで報告されていない。

Tab.2-1 に tPh 化合物のガラス転移温度（$T_g$）および融点（$T_m$）を示す [12]。*o*-tPh のみ $T_g$ が報告されており、-30 ºC 以下でガラス化する。



(a) *o*-tPh　　(b) *m*-tPh　　(c) *p*-tPh

Fig.2-1　ターフェニル化合物

Tab.2-1　ターフェニル化合物の $T_g$ および $T_m$

| | *o*-tPh | *m*-tPh | *p*-tPh |
|---|---|---|---|
| $T_g$ (ºC) | -30 | - | - |
| $T_m$ (ºC) | 58 | 86 | 211 |

2-1-2　動的粘弾性測定の原理

ポリマーの最大の特徴は、粘弾性体であり力学挙動が温度と時間に依存することである。そのため、時間（または周波数）を変えた測定がしばしば行われる。ここで、ある周波数での粘弾性的特徴を知りたいときに役立つのが、動的粘弾性測定である。

動的粘弾性測定では、正弦ひずみ（または応力）を与えた際の応力（またはひずみ）を測定する。弾性体ではひずみと同位相、粘性体ではひずみよりも位相が$\pi/2$進んだ応力振動が観測されるが、粘弾性体ではその中間の位相$\delta$を持つ応力振動が現れる。このときの応力$\sigma$とひずみ$\gamma$の関係は次式で表わされる。

$$\sigma = E^*(\omega)\gamma = \left[E'(\omega) + iE''(\omega)\right]\gamma \tag{2-1}$$

$E^*(\omega)$は複素弾性率、$E'(\omega)$は貯蔵弾性率、$E''(\omega)$は損失弾性率である。なお、$E''$は振動の 1 周期の間に熱として散逸されるエネルギーに比例する。また、与えたひずみと応力の間の位相差$\delta$は次式で表わされる。

$$\tan\delta = \frac{E''}{E'} \tag{2-2}$$

tan $\delta$は損失正接とよばれ、弾性応答を基準にした際の粘性応答の割合を意味する。したがって、ある周波数で振動実験を行うと、その周波数での弾性と粘性の比に関する情報が得られる。また、緩和機構が存在してエネルギー損失が高くなる際には、$E''$あるいは tan $\delta$曲線にピークが現れる。したがって、一定の周波数で$E''$あるいは tan $\delta$の温度依存性を調べれば、ガラス転移温度や結晶緩和温度なども明らかになる。振動実験は伸張変形でもせん断変形でも行うことが可能であるが、伸張変形では引張貯蔵弾性率$E'(\omega)$、引張損失弾性率$E''(\omega)$、せん断変形ではせん断貯蔵弾性率$G'(\omega)$、せん断損失弾性率$G''(\omega)$とよばれる。

2-1-3　ポリマー固体の緩和機構

ポリマー固体の構造には、大別して一次構造と呼ばれる分子鎖自体の化学構造と、それが凝集して構成する二次構造と呼ばれる高次構造がある。ポリマー鎖の力学緩和現象には、分子鎖の局所的コンホメーション変化に伴う分散あるいは、$E''$の吸収が極低温

域に表れる。これが分子の一次構造による効果である。分子鎖の熱運動の規模と緩和時間の増加に伴い、高温側では二次構造の効果が支配的になる。力学緩和特性とは分子運動の力学スペクトルであり、同時に構造の相違を反映する重要な特性である。これらは動的粘弾性測定により観測でき、Tab.2-2 にまとめた緩和機構が観測される。

Tab.2-2　ポリマー固体の緩和機構 [13]

| 緩和の名称 | 温度域 | 緩和機構 | 活性化エネルギー（kJ/mol） |
|---|---|---|---|
| 結晶緩和 | (0.8-0.9)$T_m$ | 結晶相内の分子鎖の熱振動により非調和項が増加し、結晶が粘弾性的に応答する | 170 - 340 |
| 結晶粒界 | $T_{ac}$ 近傍 | ラメラ表面や内部における結晶粒界のすべり | 85 - 170 |
| 主分散 ($\alpha$分散) | $T_g$ 近傍 | 非晶領域の分子鎖のミクロブラウン運動 | 170 - 840 |
| 副分散 (β分散) | $T_g$ 以下 | 結晶および非晶域における主鎖の局所的ねじれ運動<br>側鎖全体の熱運動 | 40 - 85<br>40 - 125 |
| 立体異性緩和 | $T_g$ 以下 | シクロヘキサンの異性体転移など | 40 - 80 |
| 原子団の緩和 | $T<<T_g$ | メチル基の回転緩和など | -20 |

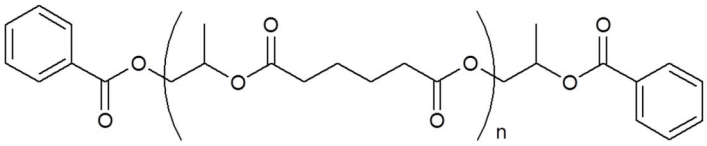
2-1-4　目的

本章では *o*-tPh、*m*-tPh、*p*-tPh（Fig.2-1）が PC の力学特性に与える影響の違いについて、主に動的粘弾性測定により検討する。さらに、逆可塑化剤の化学構造が逆可塑化に及ぼす影響を調べるためにイソプロピルブチレート（*i*PrBA）とイソプロピルフタレート（*i*PrPA）（Fig.2-2）を用いる。また、試料の調製方法が逆可塑化へ及ぼす影響を調べるため、溶融混練法と溶液キャスト法を用いてそれぞれの試料を作製し、動的粘弾性測定などにより力学特性を評価する。

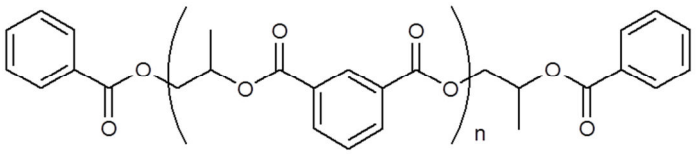
## 2-2 実験方法

### 2-2-1 試料

本章では、ビスフェノール A タイプ PC（帝人化成、パンライト L-1225Y、数平均分子量 Mn = 19,000、重量平均分子量 Mw = 97,000）、逆可塑化剤として *o*-tPh 、*m*-tPh、*p*-tPh（いずれも東京化成工業）を用いた。分子量の測定は、ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）（東ソー、HLC-8020）を用いて行った。1 mg/ml のクロロホルム溶液を試料とし、ポリスチレン換算より値を求めた。純度はそれぞれ 99 %、98 %、99 %である。さらに、大きく弾性率を向上させる逆可塑化剤として DIC（株）によって調製された試料（*i*PrBA、*i*PrPA）を用いた。なお、いずれもオリゴマーであり、*n* の値は小さい。また、分子量の影響を調べるために（ここでは *i*PrBA のみであるが）、Fig.2-3 における *n* = 0 の試料をそれぞれ *i*PrBA-C、*i*PrPA-C とし、*n* = 0 以外の分子量を含んだ試料をそれぞれ *i*PrBA-B、*i*PrPA-B として用いた。また、すべての混合物を *i*PrBA-A、*i*PrPA-A とした。すなわち *i*PrBA-C、*i*PrPA-C は同じ組成である。



(a) *i*PrBA



(b) *i*PrPA

Fig.2-2　(a) *i*PrBA と(b) *i*PrPA の分子構造

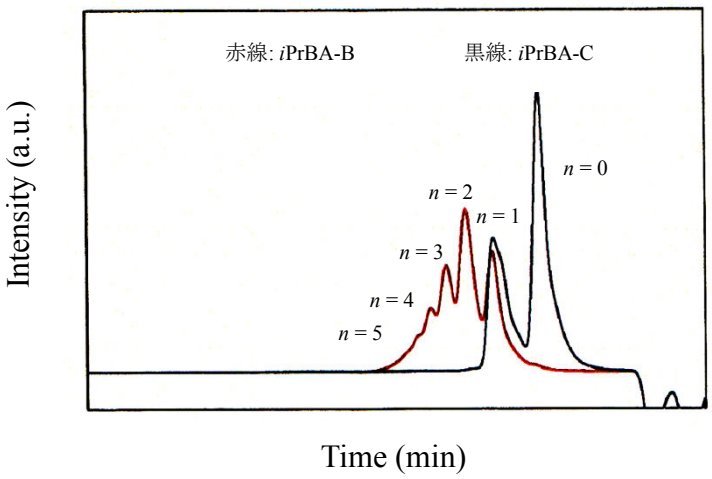



Fig.2-3　GPC 測定における *i*PrBA の溶出時間

2-2-2　試料調製

(1)　溶融成形法

80 ºC で 120 分間乾燥させた PC と逆可塑化剤を、内容積 60 cc のインターナルミキサー（東洋精機製作所、ラボプラストミル）に投入し、溶融混合した。可塑剤の添加量は 0 - 20 wt%、混練温度は 240 ºC、ブレード回転数は 30 rpm として 3 分間混合を行った。溶融混練により得られたブレンドを圧縮成形機（テスター産業、Table-type-test-press SA-303-I-S）を用いてフィルム状に成形した。荷重を与えず 240 ºC で 1.5 分間加熱した後、10 MPa にて 1.5 分間加圧した。その後、25 ºC に設定した別の圧縮成形機にて 1 MPa の圧力下、3 分間冷却し、厚み約 300 μm のフィルムを得た。

(2)　溶液キャスト法

PC と逆可塑化剤をジクロロメタンに溶解し 2 時間撹拌した後、得られた溶液をガラスシャーレに流し込み、室温にて 30 分真空乾燥し厚み 30 - 50 μm の透明なフィルムを調製した。残留溶媒を揮発させるために 80 ºC で 10 時間乾燥した。

2-2-3　測定

(1)　固体フィルムの動的粘弾性測定

強制振動型固体粘弾性測定装置（UBM、Rheogel-E4000）に引張型治具を取り付け、

温度範囲-150‐180 ºC、周波数 10 Hz、昇温速度 2 ºC /min の条件で動的引張弾性率の温度依存性を測定した。

(2)　溶融体の動的粘弾性測定

円錐-円板型レオメーター（TA Instruments、AR2000ex）により、動的せん断弾性率の周波数依存性を 250 ºC にて測定した。コーンの直径$\phi$は 25 mm、コーン角は 4º である。

(3)　引張試験

圧縮成形したサンプルを Fig.2-4 に示す ASTM D-1822-L ダンベル状試験片に打抜き、引張試験を行った。厚みは 400 μm 程度である。使用した装置は小型引張試験機（東京試験機、リトルセンスターLSC-05/300）である。試験回数は 5 回とした。初期チャック間距離を 53.5 mm として、引張速度 10 mm/min（初期引張ひずみ速度 0.05 $s^{-1}$）の条件室温にて引張試験を行った。

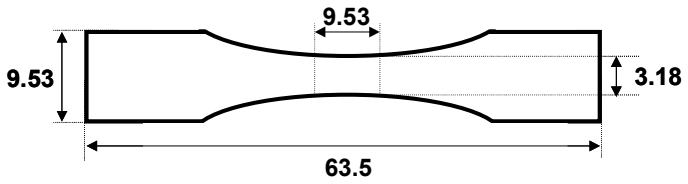



Fig.2-4　引張試験片

(4)　硬さ試験

デュロメータ D 硬度計（ポリマー計器、アスカーゴム硬度計 CL-150）を用いて PC とそのブレンドの硬さ試験を行った。デュロメータでは決められた押針をスプリングにより試料の表面に変形を与え、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指示される。荷重 4000 g を与えてから 45 秒間保持し、硬さを読み取った。試料の厚みは 2 mm である。なお、押針を試料に押し込んだ際に生じるくぼみの観察には光学顕微鏡（Leica、DMLP）を用いた。

## 2-3　結果と考察

### 2-3-1　ターフェニル化合物の構造の違いが逆可塑化に与える影響

#### (1)　PC と *p*-tPh の相溶性

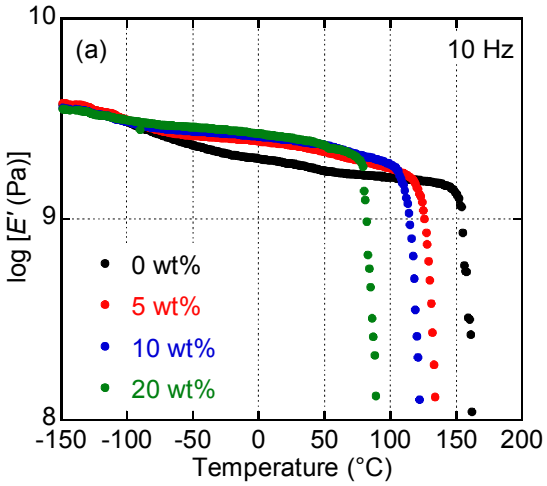
PC に *p*-tPh を 0 - 20 wt%添加し、圧縮成形を行ったところ、いずれも透明を示した。しかし、この圧縮成形したフィルムを $T_g$+15 ºC で熱処理すると、20 wt%添加したフィルムのみ白濁することが分かった（Fig.2-5）。添加量が 15 wt%以下では白濁しないことから、PC と完全に相溶する *p*-tPh の添加量は 15 wt%までといえる。

Fig.2-5　熱処理した PC/*p*-tPh フィルムの透明性（厚み 300 μm）

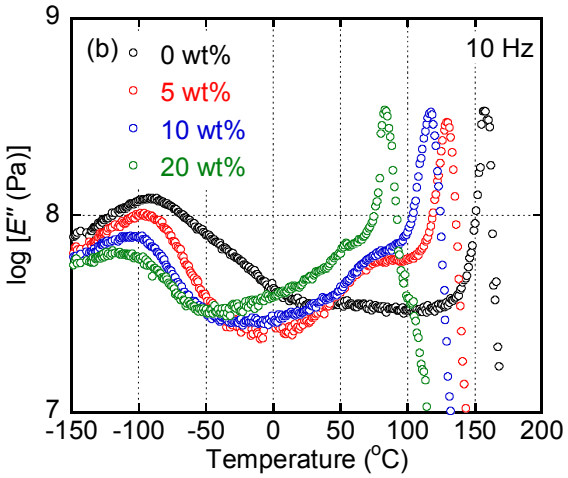
#### (2)　PC/tPh の動的粘弾性

Fig.2-6 に添加量の異なる PC/tPh の動的粘弾性の温度依存性を示す。Fig.2-6(a)、(b)の PC/*p*-tPh を例として説明する。ガラス状態において *p*-tPh 添加系の *E'*が向上し、*p*-tPh の逆可塑化効果が確認できた。-100 ºC 付近で PC の *E'*がわずかに低下し、これに対応するように *E"*は-100 ºC において緩やかなピークを示す。このピークはβ分散とよばれ、主鎖の局所的な運動に起因する。-100 ºC から $T_g$ まで、*E'*の値はほぼ一定となり、$T_g$ において急激に低下する。これは典型的な非晶性ポリマーの動的粘弾性スペクトルである。*p*-tPh 添加系ではβ分散の強度が低下する。この現象は PC の自由体積が *p*-tPh によって減少した結果、主鎖の運動が制限されるために生じると考えられる。PC のβ分散は PC

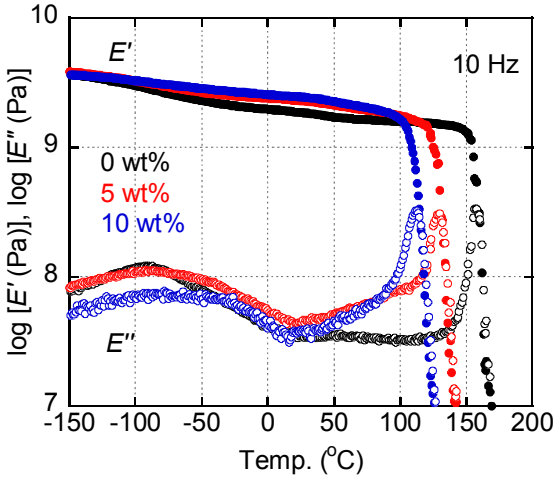
の優れた耐衝撃性などの機械的性質と深く関連しているとされ、様々な方法で古くから調べられているが、いまだにその起源は判明していない。Alegria らは誘電緩和測定からカルボニル基とフェニレン基の複合的な運動としている[14, 15]。Inoue らは動的複屈折測定を行い、複屈折にはβ分散は観測されないことから、β分散は極めて微小な配向緩和か並進運動など光学的異方性を変化させない緩和機構によって生じるとしている[16]。また、80 ºC 付近に観測される *E"*のピークはβ'分散とよばれ[4]、PC の繰り返し単位の運動と考えられている。*p*-tPh の添加により繰り返し単位の運動が活性化したと考えられる。PC の $T_g$（α 分散のピーク温度）は 160 ºC、*p*-tPh を 5 wt%添加すると 130 ºC、10 wt%添加すると 115 ºC となり、添加量とともに $T_g$ は低下する。α 分散領域では、*E"*のピーク半値幅と高さは *p*-tPh の添加にほとんど影響を受けていない。すなわち、PC に *p*-tPh を添加しても緩和時間分布はほぼ変わらないといえる。多くの可塑剤添加系でポリマーの緩和時間分布が広がることを考えると、*p*-tPh は PC に対して相溶性が高いといえる。なお、*p*-tPh の分散性は高いので、*p*-tPh の結晶化による相分離は生じにくいと考えられる。さらに *o*-tPh と *m*-tPh を添加しても同様に PC の逆可塑化剤として働くことを確認した。*o*-、*m*-、*p*-tPh それぞれのブレンドについてα分散にほとんど違いは観測されないが、β分散は異なる。本現象については（4）節にて述べる。



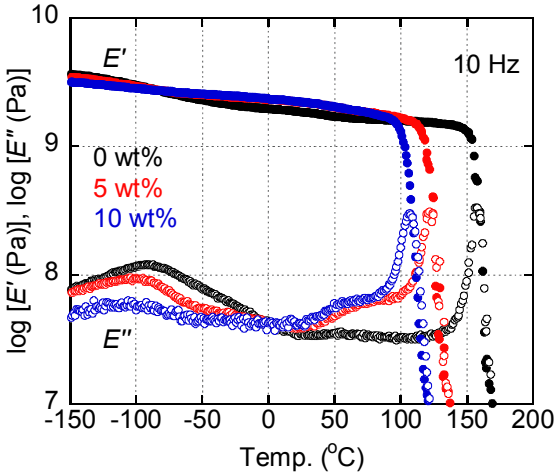

(a) PC/*p*-tPh の引張貯蔵弾性率 *E'*




(b) PC/*p*-tPh の引張損失弾性率 *E"*




(c) PC/*o*-tPh の *E'*と *E"*




(d) PC/*m*-tPh の *E'*と *E"*

Fig.2-6　PC/tPh の動的粘弾性の温度依存性

(3)　PC/tPh の引張貯蔵弾性率

Fig.2-7 に PC/tPh の室温での引張貯蔵弾性率と tPh 添加量との関係を示す。*E'*は *p*-tPh の添加量が 10 wt%までは単調に増加するが、15 wt%を超えるとほぼ一定となる。この結果は自由体積を埋める効果が 15 wt%で飽和することを意味し、(1) 節とも対応する。ガラス状態における自由体積はポリマーの種類によらず 2.5 vol%とされている。自由体積からあふれた *p*-tPh は可塑剤として働き、これ以上添加量が増えると *E'*は低下すると考えられる。異性体の中では *p*-tPh と *m*-tPh が引張貯蔵弾性率を最も向上させ、*o*-tPh は

その効果が最も低いことが分かった。

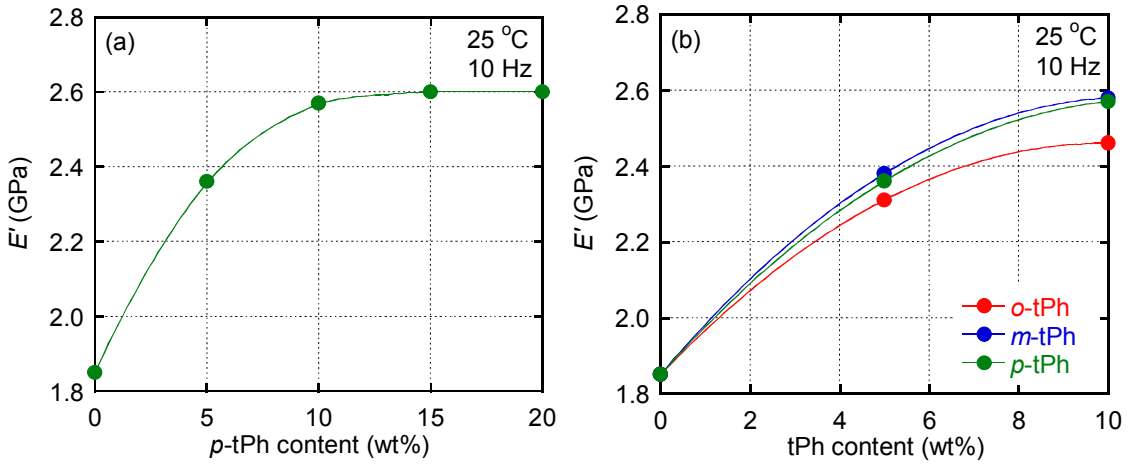



Fig.2-7　PC/tPh の引張貯蔵弾性率と tPh 添加量との関係

(a) *p*-tPh のみ、(b)ターフェニル化合物

(4)　PC/tPh のβ分散

第 1 章でも述べたように、逆可塑化はポリマーの自由体積の減少により主鎖の局所的な運動が抑えられた場合に観測される。また、弾性率は主鎖の運動を示すβ分散と密接に関係していることから、β分散を調べることで添加剤による弾性率の違いを考察することができる。Fig.2-8 に PC/tPh (95/5)のβ分散領域である-150 - 0 ºC の *E"*を示す。異性体によってβ分散のピークの形状は異なり、*o*-tPh はピーク位置を変えず強度を下げ、*m*-tPh と *p*-tPh はピーク位置を低温側にシフトさせて強度を下げている。Fig.2-8 から PC/*o*-tPh のピーク強度はそのほかと比べると低下しておらず、このことから PC/*o*-tPh の弾性率が最も低くなったと考えられる。

Fig.2-9 に添加量を変えた PC/tPh に関して、そのβ分散領域である-150 - 0 ºC の *E"*を示す。すべてのブレンドで tPh 化合物の添加量の増加と共にβ分散のピーク強度は低下していることから、弾性率とβ分散のピーク強度が対応していることがわかる。

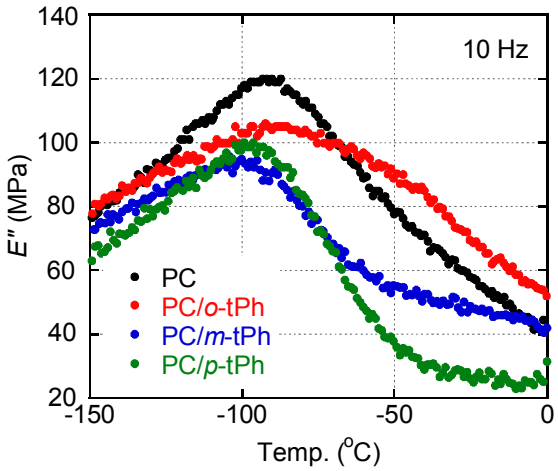



Fig.2-8　PC/tPh (95/5)のβ分散周辺における *E''*の温度依存性

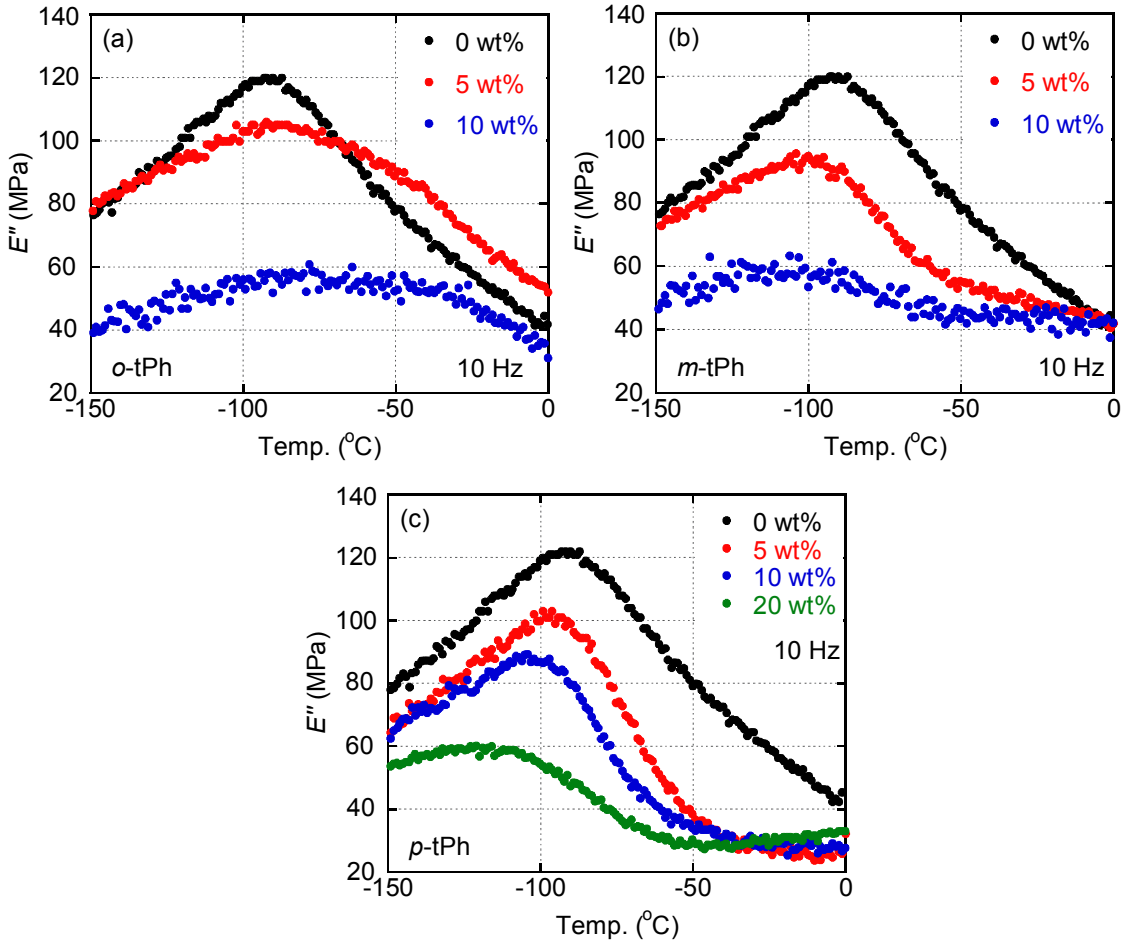



Fig.2-9　PC/tPh のβ分散周辺における *E''*の温度依存性

(a)PC/*o*-tPh、(b)PC/*m*-tPh、(c)PC/*p*-tPh

(5)　PC/tPh のガラス転移温度

Fig.2-10 に（a）$T_g$ と *p*-tPh の添加量の関係、（b）$T_g$ とターフェニル化合物の添加量の関係を示す。ここで $T_g$ は動的粘弾性におけるα分散のピーク温度とする。フィッティングカーブは Gordon-Taylor 式によって計算した値である [17]。

$$T_g = \frac{w_{PC}T_{g-PC} + kw_{tPh}T_{g-tPh}}{w_{PC} + kw_{tPh}} \tag{2-3}$$

$w_i$ と $T_{gi}$ はそれぞれ $i$ 成分の重量分率と $T_g$ である。$k$ は実験によって決められる定数である。*p*-tPh の $T_g$ を-28 ºC として計算した。なお *o*-tPh の $T_g$ は-30 ºC であり近い値である。フィッティングカーブは *p*-tPh の添加量が 10 wt%を越えると実測値よりも低い値を示す。これはマトリックスから *p*-tPh が分離していることを示している。このように逆可塑化によりガラス状態での $E'$ は上昇するが、$T_g$ は Gordon-Taylor 式に従い、可塑化系のように低下することがわかる。すなわち、逆可塑化 PC の $T_g$ は逆可塑化剤の $T_g$ で決まる。

Fig.2-10（2）において、いずれの系でも tPh の添加量の増加とともに $T_g$ が低下している。*o*-tPh > *p*-tPh > *m*-tPh の順に PC の $T_g$ を低下させるが、おそらくこの順に tPh 化合物の $T_g$ が高いと考えられる。

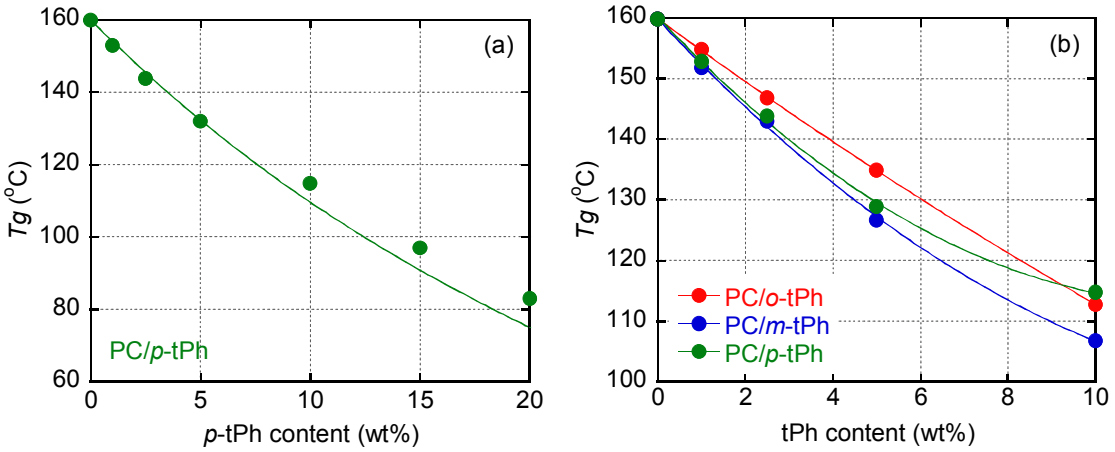



Fig.2-10　(a) PC/*p*-tPh の $T_g$、(b) PC/tPh の $T_g$

(6)　PC/tPh の引張試験

Fig.2-11 に PC/*p*-tPh の応力-ひずみ曲線を示す。逆可塑化剤の添加量が増加すると脆性破壊を示すことが知られているが [1-3, 6]、*p*-tPh を 10 wt%添加しても延性的な破壊現象を示した。これは本実験で用いた PC の分子量が高いためであると考えられる。いずれのサンプルも降伏後にネッキングが生じ、また白化することはなかった。さらに、降伏応力や初期弾性率は *p*-tPh を添加することで向上した。なお、本実験条件では 10 wt%添加することで降伏ひずみと破断ひずみが小さくなることがわかった。これからも *p*-tPh の添加による弾性率の向上が確認できる。Tab.2-3 にそれぞれの引張特性値を示す。

Fig.2-12 に PC/tPh (90/10)の引張試験結果の引張特性を示す。本実験条件では化合物による違いは観測されなかった。引張試験では与えるひずみ量が大きいために、動的粘弾性測定で観測されたわずかな差異は検出できないと考えられる。引張特性を Tab.2-4 に示す。

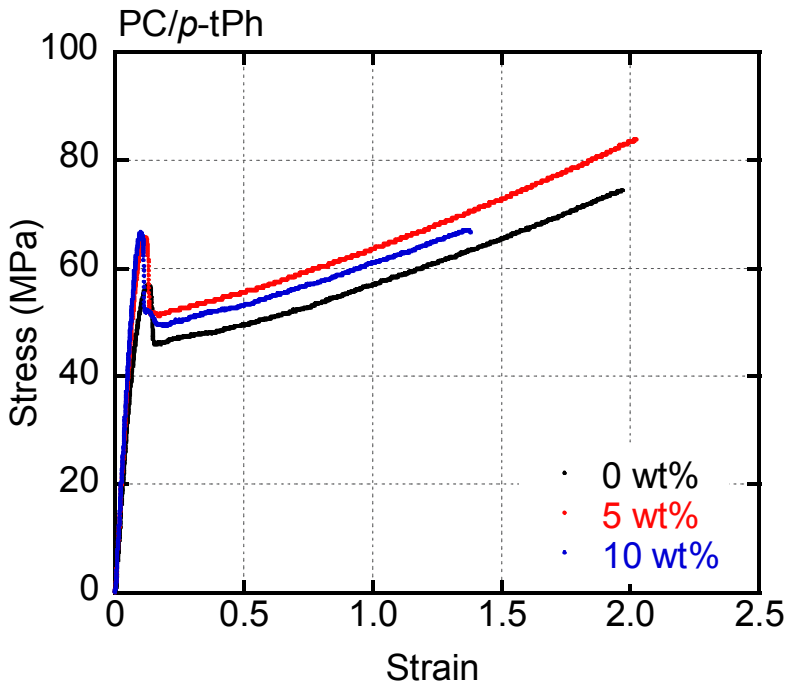



Fig.2-11　PC/*p*-tPh の応力-ひずみ曲線

Tab.2-3　PC/*p*-tPh の引張特性

| Content of *p*-tPh (wt%) | 降伏応力　$\sigma_Y$ (MPa) | 破断応力　$\sigma_F$ (MPa) | 降伏ひずみ$\varepsilon_Y$ (%) | 破断ひずみ $\varepsilon_F$(%) |
|---|---|---|---|---|
| 0 | 57.0 | 77.4 | 12.3 | 197-217 |
| 5 | 65.6 | 83.2 | 11.4 | 182-211 |
| 10 | 65.9 | 70.8 | 9.5 | 139-216 |

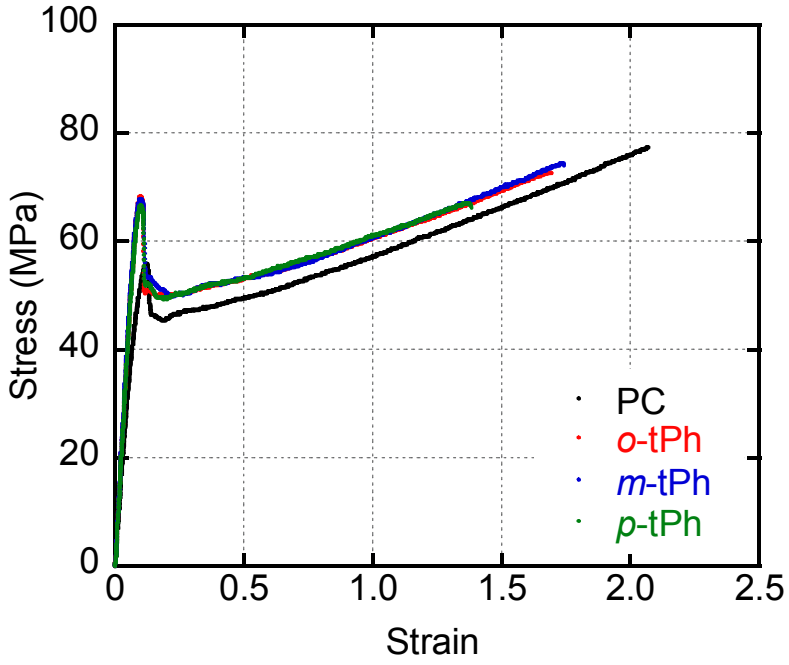



Fig.2-12　PC/tPh (90/10)の応力-ひずみ曲線

Tab.2-4　PC/tPh (90/10)の引張特性

| Additives | 降伏応力　$\sigma_Y$ (MPa) | 破断応力　$\sigma_F$ (MPa) | 降伏ひずみ $\varepsilon_Y$ (%) | 破断ひずみ $\varepsilon_F$ (%) |
|---|---|---|---|---|
| - | 57.0 | 77.4 | 12.3 | 197-217 |
| *o*-tPh | 67.9 | 71.8 | 9.8 | 127-193 |
| *m*-tPh | 67.4 | 76.8 | 9.5 | 159-217 |
| *p*-tPh | 65.9 | 70.8 | 9.5 | 139-216 |

(7)　PC/*p*-tPh の溶融特性

PC/*p*-tPh の溶融状態（250 ºC）における動的せん断弾性率を Fig.2-13 に示す。*G'*、*G"* ともに *p*-tPh の添加量の増加とともに低下しており、溶融状態における tPh 化合物の可塑化効果を確認した。*o*-tPh、*m*-tPh 添加系についても同様の傾向が確認できた。

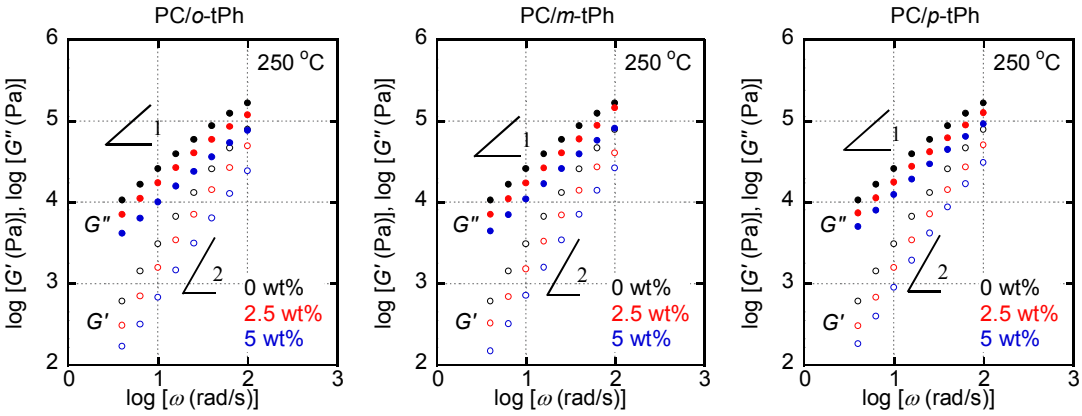



Fig.2-13　250 ºC における PC/tPh の動的せん断弾性率

一般に単純で均質な溶融ポリマーの流動域では以下の関係が成立する [13]。

$$G'\propto\omega^2\ 、\ G''\propto\omega \tag{2-4}$$

Fig.2-13 より低周波数領域で *G'*の傾きが 2、*G"*の傾きが 1 であり、PC/*p*-tPh は式(2-4)を満たしている。ゼロせん断粘度 $\eta_0$、定常状態コンプライアンス $J_e^0$、重量平均緩和時間 $\tau_w$ は以下の式により求められる。

$$\eta_0 \equiv \lim_{\omega\to 0}\frac{G''(\omega)}{\omega} \tag{2-5}$$

$$J_e^{\ 0} \equiv \lim_{\omega\to 0}\frac{G'(\omega)}{G''(\omega)^2} \tag{2-6}$$

$$\tau_w\left(\equiv\frac{\int H(\tau)\ \tau^2 d\ln\tau}{\int H(\tau)d\ln\tau}\right)=J_e^0\eta_0 \tag{2-7}$$

式(2-5)‐(2-7)より求めた PC/*o*-tPh、PC/*m*-tPh、PC/*p*-tPh の $\eta_0$、$J_e^0$、$\tau_w$ をそれぞれ Tab.2-5、Tab.2-6、Tab.2-7 に示す。それぞれの構造の違いは溶融特性に影響を与えないことがわ

かる。

Tab.2-5　PC/*o*-tPh のレオロジーパラメータ　(250 ºC)

| *o*-tPh content (wt%) | $\eta_0$ ($10^3$ Pa.s) | $J_e^0$ ($10^{-6}$ $Pa^{-1}$) | $\tau_w$ ($10^{-3}$ s) |
|---|---|---|---|
| 0 | 2.7 | 3.4 | 9.2 |
| 2.5 | 1.6 | 3.8 | 6.1 |
| 5 | 1.2 | 4.3 | 5.2 |

Tab.2-6　PC/*m*-tPh のレオロジーパラメータ　(250 ºC)

| *m*-tPh content (wt%) | $\eta_0$ ($10^3$ Pa.s) | $J_e^0$ ($10^{-6}$ $Pa^{-1}$) | $\tau_w$ ($10^{-3}$ s) |
|---|---|---|---|
| 0 | 2.7 | 3.4 | 9.2 |
| 2.5 | 1.8 | 4.0 | 7.2 |
| 5 | 1.3 | 4.2 | 5.5 |

Tab.2-7　PC/*p*-tPh のレオロジーパラメータ　(250 ºC)

| *p*-tPh content (wt%) | $\eta_0$ ($10^3$ Pa.s) | $J_e^0$ ($10^{-6}$ $Pa^{-1}$) | $\tau_w$ ($10^{-3}$ s) |
|---|---|---|---|
| 0 | 2.7 | 3.4 | 9.2 |
| 2.5 | 1.9 | 3.8 | 7.2 |
| 5 | 1.3 | 4.4 | 5.7 |

2-3-2　力学特性に対する逆可塑化剤の分子構造の影響

(1)　PC/*i*PrBA、*i*PrPA の動的粘弾性

分子量の異なる *i*PrBA および *i*PrPA を PC に添加し、力学特性に与える影響を調べた。Fig.2-14 に PC に *i*PrBA、*i*PrPA および *p*-tPh をそれぞれ 5 wt%添加したブレンドの *E'*と *E"*の温度依存性を示す。これらの分子量の高い逆可塑化剤であっても、これまでのターフェニル化合物と同様な動的粘弾性を示すことがわかる。今回評価したすべての添加剤ではブレンドすることによりガラス状態の *E'*は向上することが判明した。分子量の高い添加剤 B であっても逆可塑化剤として働くことが判明した。ターフェニル化合物添加系と同じく、*E'*、*E"*はともに系統的な変化を示している。-100 ℃付近で PC の *E'* がわずかに低下し、これに対応し *E"*は-100 ℃から 0 ℃付近までβ分散を示す。-100 ℃から $T_g$ まで、*E'*の値はほぼ一定となり、$T_g$ において急激に低下する。PC の $T_g$ は低下していることがわかる。また、実験の温度範囲において新しい分散は観測されていないことから、ポリマーと逆可塑化剤は相溶していると考えられる。*i*PrBA-C、*i*PrPA-C はいずれも、*E"*において 0 から 100 ℃にかけて *E"*がブロードな極大を示し、何らかの緩和現象が現れていることがわかる。これは、逆可塑化剤が低分子量になるほど、PC の局所的な運動を活性化させるためであると考えられる。ただし、この局所運動は、ガラス転移に関係した数 nm のセグメントよりも小さなスケールで生じているはずである。

Fig.2-15 には添加剤ごとにブレンドの動的粘弾性の温度依存性を示している。ガラス状態では添加剤濃度が高くなるほど *E'*は増加する。*E"*では添加剤濃度が高くなるほどβ分散が抑制され、α分散のショルダーピークが強くなっている。

Fig.2-16 に室温における *E'*を示す。高い分子量を持つ添加剤 B であっても *E'*は *p*-tPh 添加系と同等であった。*i*PrBA と *i*PrPA とで逆可塑化への影響の違いが観測されないことがわかった。繰り返し単位におけるベンゼン環の有無は逆可塑化に影響しないといえる。

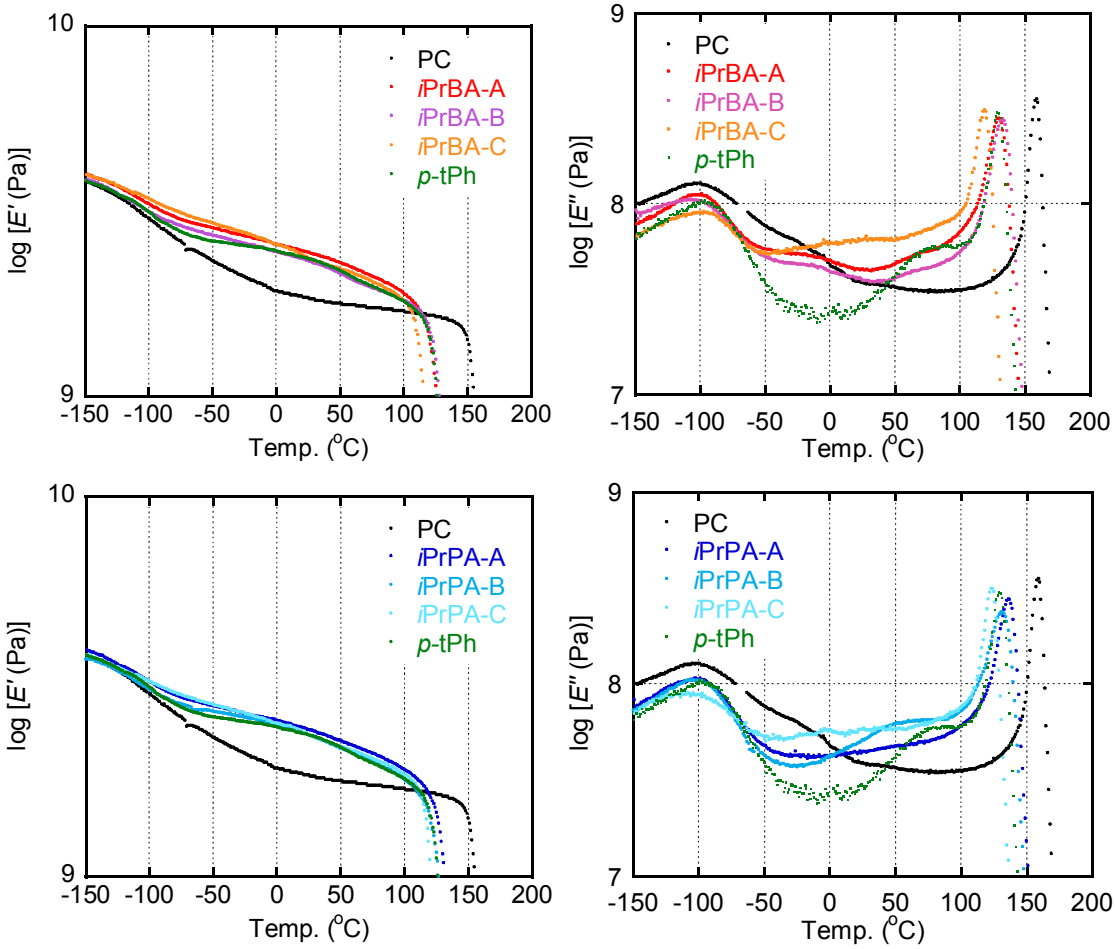



Fig.2-14　PC/*i*PrBA、*i*PrPA の動的粘弾性の温度依存性

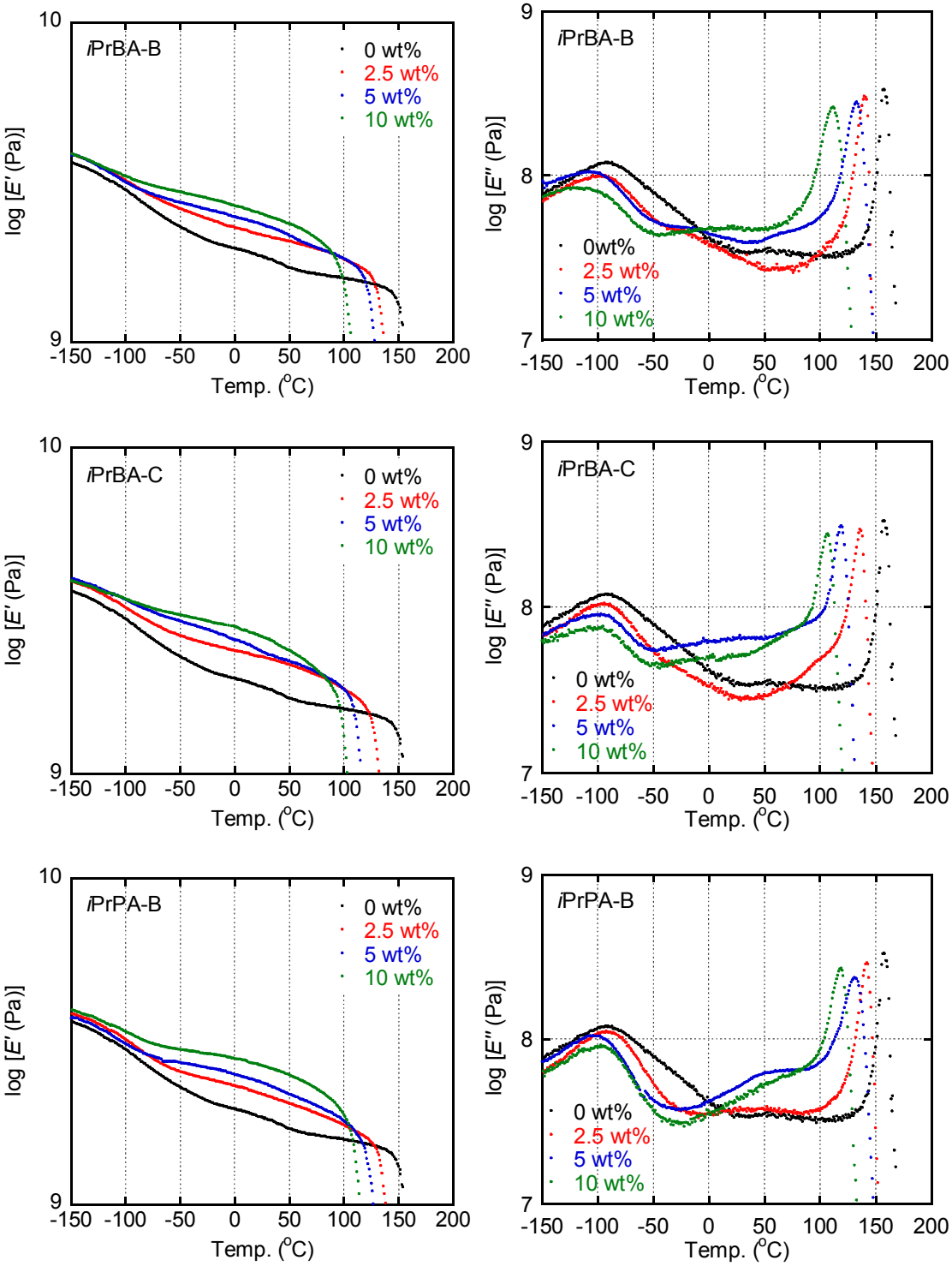



Fig.2-15　PC/*i*PrBA、PC/*i*PrPA の動的粘弾性の温度依存性

Fig.2-17 に PC/*i*PrBA、PC/*i*PrPA、PC/*p*-tPh のα分散のピーク温度 $T_g$ を示す。添加剤の分子量が低いほど $T_g$ は低下している。*i*PrBA と *i*PrPA はオリゴマーであり、分子量が低いほど $T_g$ が低くなる。逆可塑化系の $T_g$ は逆可塑化剤の $T_g$ によって決まるため、分子量

の低い *i*PrBA-C および *i*PrPA-C 添加系の $T_g$ が他のブレンドよりも低下することは当然である。*i*PrBA と *i*PrPA では $T_g$ への影響の違いが認められないが、おそらく分子量が同程度の場合、*i*PrBA と *i*PrPA の $T_g$ は同程度であると考えられる。

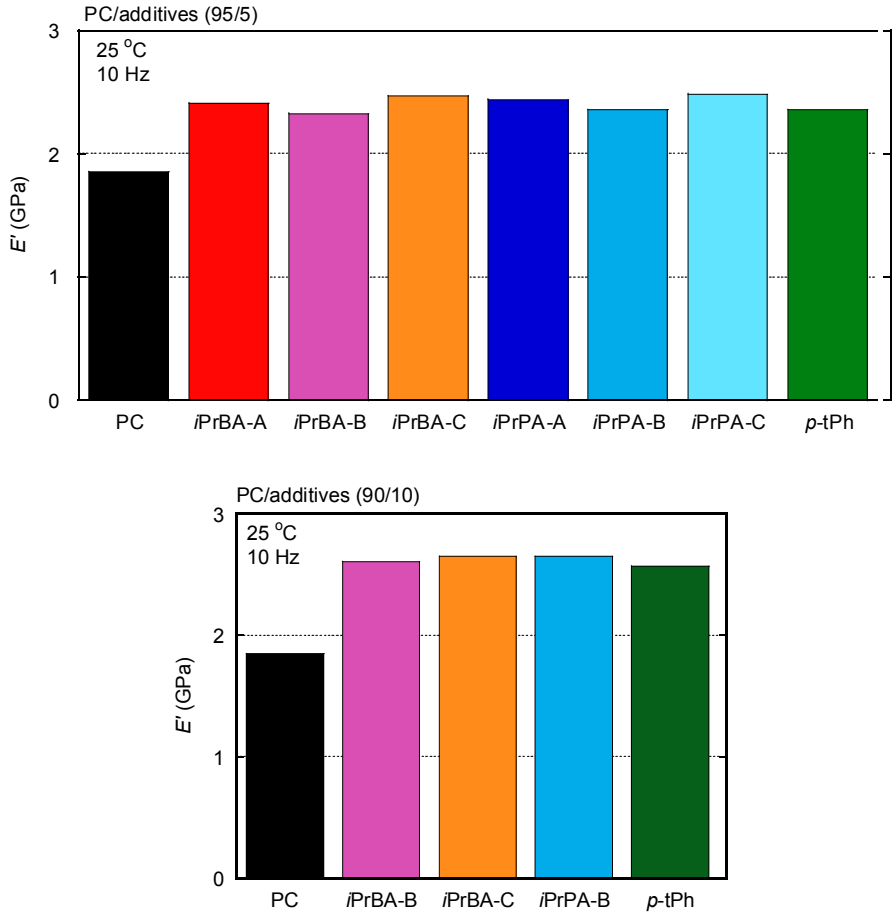



Fig.2-16　PC/*i*PrBA、PC/*i*PrPA、PC/*p*-tPh の室温における引張貯蔵弾性率（10 Hz）
上段：5 重量%
下段：10 重量%

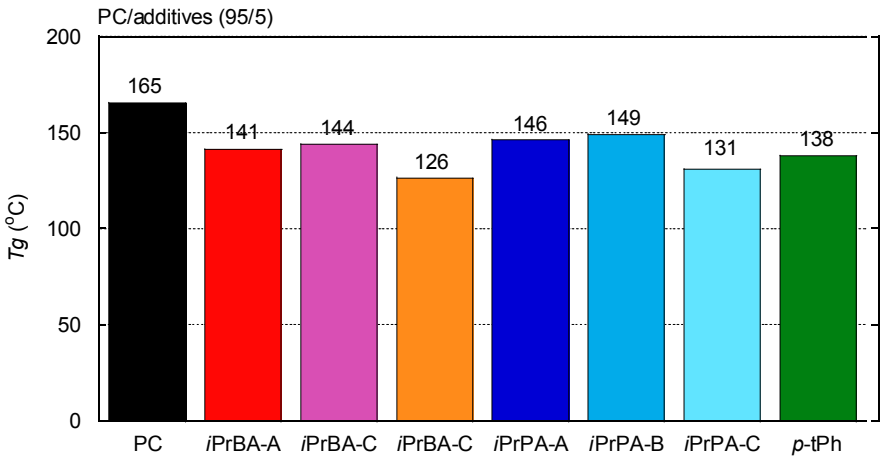



Fig.2-17　PC/*i*PrBA、PC/*i*PrPA、PC/*p*-tPh の $T_g$

(2)　表面硬度

*i*PrBA-B、*i*PrBA-C、*i*PrPA-B を添加した PC をデュロメータ D を用いて硬さ試験を行った。得られた結果を Tab.2-9 と Fig.2-18 に示す。添加剤の添加量が増すごとに硬度が上昇しており、この結果からも逆可塑化系がガラス状態において変形しにくくなっていることがわかる。Fig.2-18 は硬さ試験の際に生じた試料表面のくぼみの光学顕微鏡写真である。10 wt%添加系ではくぼみの周囲にクラックが観測されている。すなわち、逆可塑化系では脆性破壊を生じやすくなっていることがわかる。本現象はこれまでにも数多く報告されている[1-3, 6]。

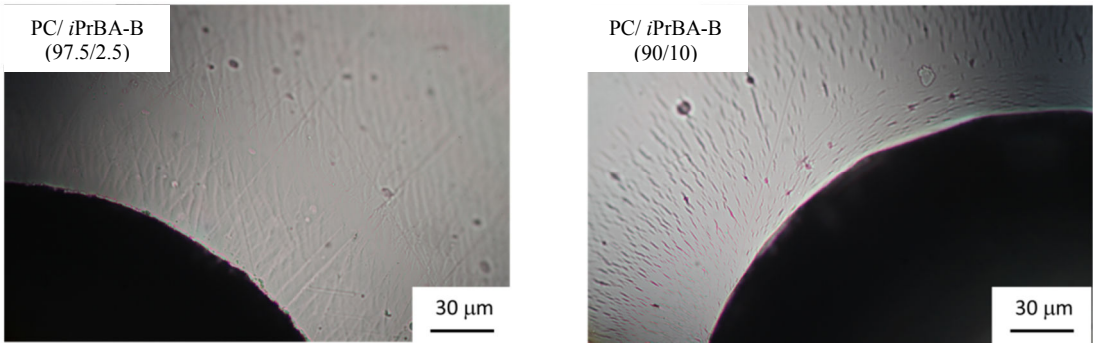



Fig.2-18 硬さ試験後の PC/ *i*PrBA-B (97.5/2.5)と PC/ *i*PrBA-B (90/10)の表面の光学顕微鏡写真

Tab.2-9 デュロメータ D による PC/*i*PrBA、PC/*i*PrPA の表面硬度

| | *i*PrBA-B | *i*PrBA-C | *i*PrPA-B |
|---|---|---|---|
| 0 wt% | 78 | 78 | 78 |
| 2.5 wt% | 80 | 80 | 81 |
| 10 wt% | 82 | 82 | 83 |

(3) PC/*i*PrBA、PC/*i*PrPA の引張特性

引張試験の結果を Fig.2-19 と Tab.2-10 から Tab.2-12 に示す。逆可塑化剤の添加量増加とともに降伏応力は増加し、降伏ひずみ、伸びは低下する。本結果は前述の硬度測定と対応する。なお、いずれの試料でも応力白化は生じていない。

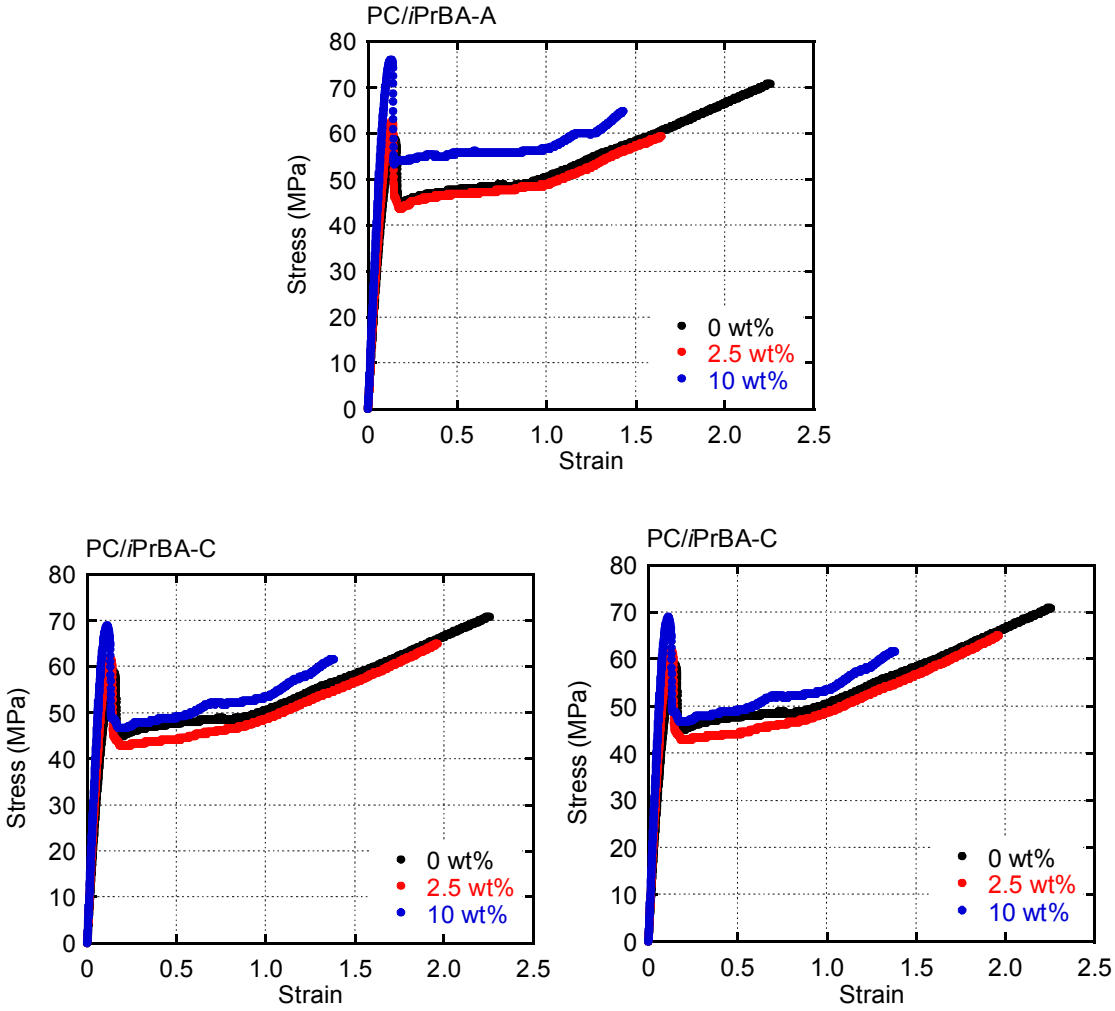



Fig.2-19　PC/*i*PrBA、PC/*i*PrPA の応力-ひずみ曲線

Tab.2-10　PC/*i*PrBA-B の引張特性

| Content of *i*PrBA-B (wt%) | $\sigma_Y$ (MPa) | $\sigma_F$ (MPa) | $\varepsilon_Y$ (%) | $\varepsilon_F$ (%) |
|---|---|---|---|---|
| 0 | 57.8 | 70.0 | 13.4 | 218 |
| 2.5 | 62.6 | 57.1 | 13.1 | 169 |
| 10 | 72.7 | 65.7 | 12.5 | 150 |

Tab.2-11　PC/*i*PrBA-C の引張特性

| Content of *i*PrBA-C (wt%) | $\sigma_Y$ (MPa) | $\sigma_F$ (MPa) | $\varepsilon_Y$ (%) | $\varepsilon_F$ (%) |
|---|---|---|---|---|
| 0 | 57.8 | 70.0 | 13.4 | 218 |
| 2.5 | 60.9 | 64.7 | 12.2 | 193 |
| 10 | 69.3 | 61.0 | 10.6 | 140 |

Tab.2-12　PC/*i*PrPA-B の引張特性

| Content of *i*PrPA-B (wt%) | $\sigma_Y$ (MPa) | $\sigma_F$ (MPa) | $\varepsilon_Y$ (%) | $\varepsilon_F$ (%) |
|---|---|---|---|---|
| 0 | 57.8 | 70.0 | 13.4 | 218 |
| 2.5 | 62.3 | 60.4 | 13.0 | 175 |
| 10 | 74.8 | 58.4 | 12.5 | 127 |

$\sigma_Y$:　降伏応力
$\sigma_F$:　破断応力
$\varepsilon_Y$:　降伏ひずみ
$\varepsilon_F$:　破断ひずみ

2-3-3　調製方法の影響

(1)　溶液キャスト法により調製した逆可塑化 PC の動的粘弾性

Fig.2-20 に溶液キャスト法により調製した逆可塑化 PC フィルムと、比較のために圧縮成形にて作製したフィルムの動的粘弾性測定の結果を示す。キャストフィルムの厚みは 50 μm 程度である。これらの間で *E'*および *E"*の温度依存性には、ほとんど差が確認されない。Fig.2-21 に溶液キャスト法により調製した逆可塑化 PC の $T_g$ を示す。なお、溶液キャスト法では PC/*p*-tPh フィルムを調製できず、代わりに *m*-tPh を用いた。調製条件を変えても、$T_g$ はほとんど変わらないことがわかる。室温における逆可塑化 PC の引張貯蔵弾性率を Fig.2-22 に示す。これもフィルムの調製方法による差が観測されないことがわかる。

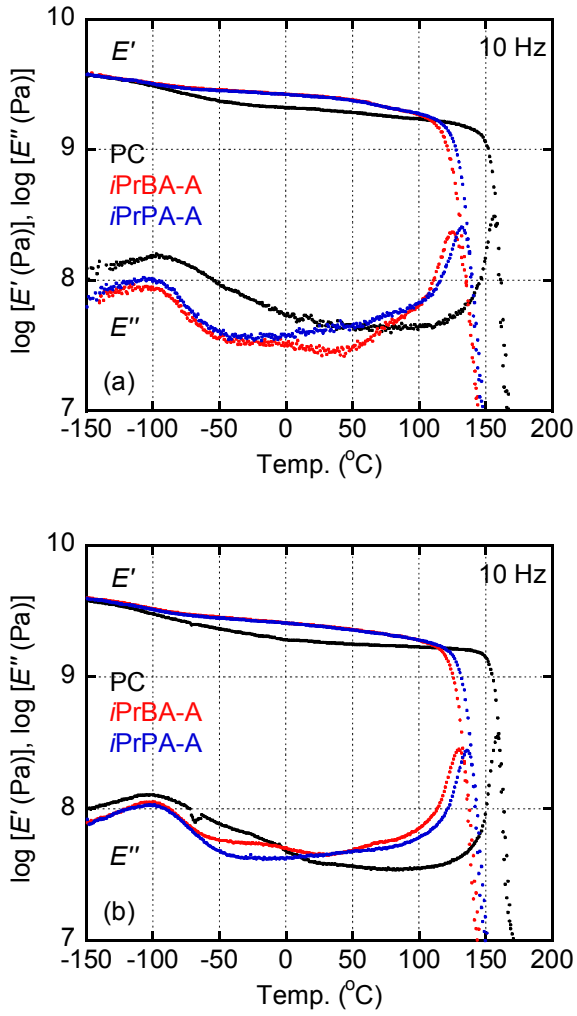



Fig.2-20　(a) 溶液キャスト法、 (b) 溶融成形法にて作製した PC/*i*PrBA-A、PC/*i*PrPA-A の動的粘弾性の温度依存性

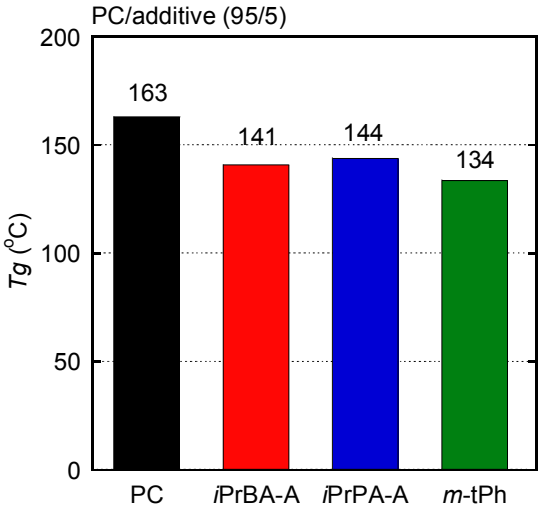



Fig.2-21 溶液キャスト法にて作製した PC/*i*PrBA-A、PC/*i*PrPA-A、PC/*m*-tPh の $T_g$

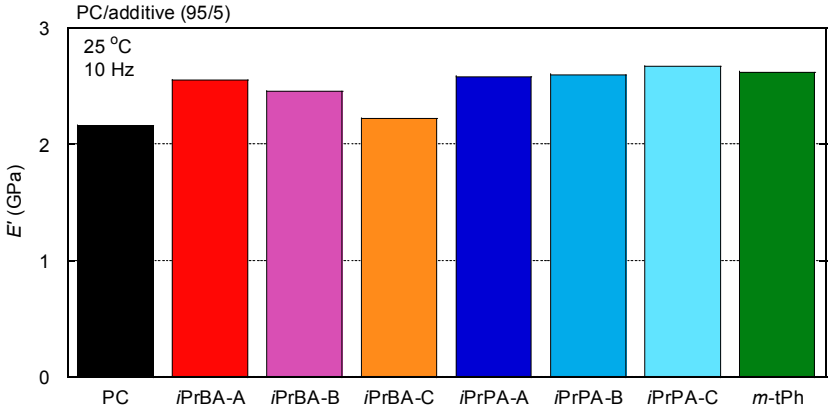



Fig.2-22　溶液キャスト法にて作製した PC/*i*PrBA、PC/*i*PrPA、PC/*m*-tPh の引張貯蔵弾性率（10 Hz）

(2) 溶液キャスト法により調製した逆可塑化 PC の引張特性

Fig.2-23 と Tab.2-13 にそれぞれの PC と逆可塑化 PC の引張試験の結果を示す。なお、グラフの値が不連続であるのは 50 μm 程度の薄いフィルムを測定したために荷重が小さくなり、測定装置の分解能に近づいたことによる。*i*PrBA-A、*i*PrPA-A、*m*-tPh 添加系の降伏応力が増加しており、逆可塑化現象が確認されている。降伏応力の増加の程度はそれぞれの逆可塑化剤で同程度である。また、降伏ひずみはこれまでの結果では逆可塑化剤の添加により低下しているが、溶液キャストフィルムではほとんど変化しておらず、調製方法が影響している可能性がある。さらに破断ひずみはいずれの試料でも溶融成形にて作製した試料の結果よりも大きい。これは溶液キャストフィルムの厚みが約 50 μm であることと関係している。試験片の薄膜化による破断ひずみの向上はポリスチレンなどで報告されており、平面応力状態により厚み方向への変形が可能となり、膨張応力が低減するためである [18]。平面応力状態のとき、フィルムの厚みと幅の比が 1/100 より小さい薄膜においては、厚みの応力が幅方向の応力に比べて無視できる。すなわち、薄いフィルムほどクレイズ形成応力は高くなり、延性的になる。

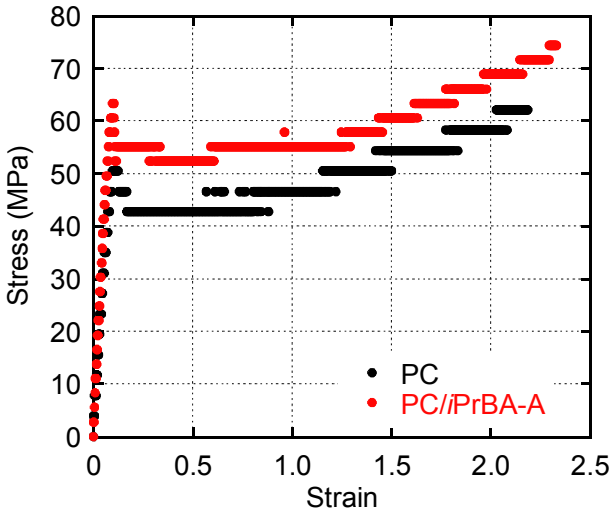



Fig.2-23 溶液キャスト法にて作製した PC/*i*PrBA-A の応力-ひずみ曲線

Tab.2-13　溶液キャスト法にて作製した PC/*i*PrBA、*i*PrPA の引張特性　(5 wt%)

| | $\sigma_Y$ (MPa) | $\sigma_F$ (MPa) | $\varepsilon_Y$ | $\varepsilon_F$ |
|---|---|---|---|---|
| PC | 51 | 67 | 0.099 | 2.5 |
| *i*PrBA | 67 | 80 | 0.097 | 2.4 |
| *i*PrPA | 69 | 86 | 0.011 | 2.6 |
| *m*-tPh | 64 | 83 | 0.010 | 2.5 |

## 2-4　まとめ

第 2 章では PC の逆可塑化剤である *o*-tPh、*m*-tPh、*p*-tPh、*i*PrBA、*i*PrPA を添加し、そのガラス状態、溶融状態における動的粘弾性、引張特性について調べた。今回用いたすべての添加剤は、ガラス状態の弾性率を向上させる逆可塑化剤として作用することを示した。

*o*-、*m*-、*p*-ターフェニルを PC に添加し、その構造の違いが逆可塑化に及ぼす影響について調べた。弾性率は *p*-tPh と *m*-tPh 添加系が同等となり、*o*-tPh 添加系が最も低くなることがわかった。これは *o*-tPh 添加系のβ分散の抑制の程度が他と比べて小さいことからも確認できる。すなわち、*o*-tPh は自由体積を埋める効果が小さいといえる。また、$T_g$ は *p*-tPh の添加量が 10 wt%までは Gordon-Taylor 式に従うものの、10 wt%を越えると理論値よりも高くなる。これは *p*-tPh の添加量が増えるにつれて相溶性が低下するためと考えられる。実際に *p*-tPh を 20 wt%添加すると、光散乱により試験片は白濁する。tPh 添加系の $T_g$ は *o*-tPh > *p*-tPh > *m*-tPh の順に高くなった。おそらくこの順に tPh 化合物の $T_g$ が高いと考えられる。すなわち、逆可塑化系の $T_g$ は一般的な可塑化系と同じく、添加剤の $T_g$ で決定されることが判明した。

また、異なる分子量のオリゴマーである *i*PrBA と *i*PrPA を用い、逆可塑化への影響を調べた、その結果、分子量の高い添加剤 B であっても逆可塑化剤として働くことが判明した。また、*E'*はいずれの添加剤を用いても *p*-tPh 添加系と同等であった。*i*PrBA と *i*PrPA とで明確な逆可塑化および $T_g$ への影響の違いが認められないが、繰り返し単位におけるベンゼン環の有無はこれらに影響しないといえる。

フィルムの調製方法の違いが逆可塑化に与える違いを調べるために、溶融成形フィルムと溶液キャストフィルム比較したところ、動的粘弾性および $T_g$ には影響がないことがわかった。ところが、キャストフィルムの破断ひずみは無添加 PC であっても、溶融成形フィルムの 1.5 倍程度であることがわかった。これはキャストフィルムが薄いためにクレイズ形成応力が高くなり延性的になるためである。すなわち、単純にフィルムが薄いためであって逆可塑化そのものに対する調製方法の影響はないといえる。

## 第 2 章　参考文献


1. W. J. Jackson and J. R. Caldwell, *Adv. Polym. Sci*., 1965, **48**, 185-196.
2. W. J. Jackson and J. R. Caldwell, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1967, **11**, 211-226.
3. W. J. Jackson and J. R. Caldwell, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1967, **11**, 227-244.
4. L. A. Belfiore, P. M. Henrichs, D. J. Massa, N. Zumbulyadis, W. P. Rothwell and S. L. Cooper, *Macromolecules*, 1983, **16**, 1744-1753.
5. V. P. Kuz'min, I. I. Perepechko, Y. M. Zvonkova and M. L. Kerber, *Polymer Science U.S.S.R.*, 1985, **27**, 141-147.
6. J. T. A. Kierkels, C. L. Dona, T. A. Tervoort and L. E. Govaert, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 2008, **46**, 134-147.
7. L. Mascia, *Polymer*, 1978, **19**, 325-328.
8. P. Tiemblo, G. Martinez, J. M. Gómez-Elvira and J. Millán, *Polym. Bull.*, 1994, **32**, 353-359.
9. G. Teyssedre, H. Reinecke, T. Corrales, R. Navarro and P. Tiemblo, *Macromolecules*, 2005, **38**, 10820-10828.
10. I. N. Razinskaya, B. P. Shtarkman, V. A. Izvozchikova, N. Y. Averbakh, I. M. Monich, L. P. Bubnova and N. I. Pupukina, *Polymer Science U.S.S.R.*, 1984, **26**, 1806-1813.
11. J. P. Goodelle, R. A. Pearson and M. M. Santore, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2002, **86**, 2463-2471.
12. S. S. Chang, *J. Chem. Phys.*, 1983, **79**, 6229-6236.
13. 日本レオロジー学会、講座・レオロジー、高分子刊行会　(1992)
14. A. Alegría, O. Mitxelena and J. Colmenero, *Macromolecules*, 2006, **39**, 2691-2699.
15. A. Alegría, S. Arrese-Igor, O. Mitxelena and J. Colmenero, *J. Non-Cryst. Solids*, 2007, **353**, 4262-4266.
16. S. Datta, P. P. De and S. K. De, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1996, **61**, 1839-1846.
17. H. A. Schneider, *Die Makromol. Chem.*, 1988, **189**, 1941-1955.

18. M. C. M. van der Sanden, H. E. H. Meijer and P. J. Lemstra, *Polymer*, 1993, **34**, 2148-2154.

# 第 3 章　逆可塑化ポリカーボネートの複屈折制御

## 3-1　はじめに

### 3-1-1　緒言

液晶ディスプレイ（LCD）に用いられる光学フィルムのひとつに位相差フィルムがある。位相差フィルムは 2 つの光学軸に沿って進む光に適切な位相差を与える機能を持つ必要がある。最近ではディスプレイ全体の厚さを抑制するために、位相差フィルムに対しても薄膜化のニーズが強くなっている。本章では、逆可塑化の手法により PC の位相差フィルムを薄膜化するための基礎検討を行う。位相差は複屈折と厚みの積で表わされることからわかるように、位相差を維持したままフィルムを薄膜化するためには複屈折を増加する必要がある。また、フィルムの剛性を損なわないように、弾性率を高くする必要がある。そこで、第 2 章で最も高い弾性率を示し、かつ最も高い光学異方性を示すと考えられる *p*-tPh を PC に添加し、一軸延伸後の配向複屈折を調べる。

さらに、逆可塑化剤がガラス状態における応力光学係数へ及ぼす影響を検討する。PC は配向複屈折が大きいことから位相差フィルムに多用されているが、ガラス状態の応力光学係数が大きいことが問題となっている。しかしながら、逆可塑化系の応力光学係数に関してはこれまでに報告された例がない。

### 3-1-2　複屈折

ポリマーをディスプレイ材料として用いる場合、複屈折の制御が非常に重要となる。複屈折は光が物質を通過する際、2 つの方向に分かれてそれぞれ異なる速度で伝播することにより生じる。複屈折を生じる物質を光学異方性物質、複屈折を示さない物質を等方性物質とよぶ。また、光学異方性物質であっても、その光学軸に振動する直線偏光は分かれずに伝播する。

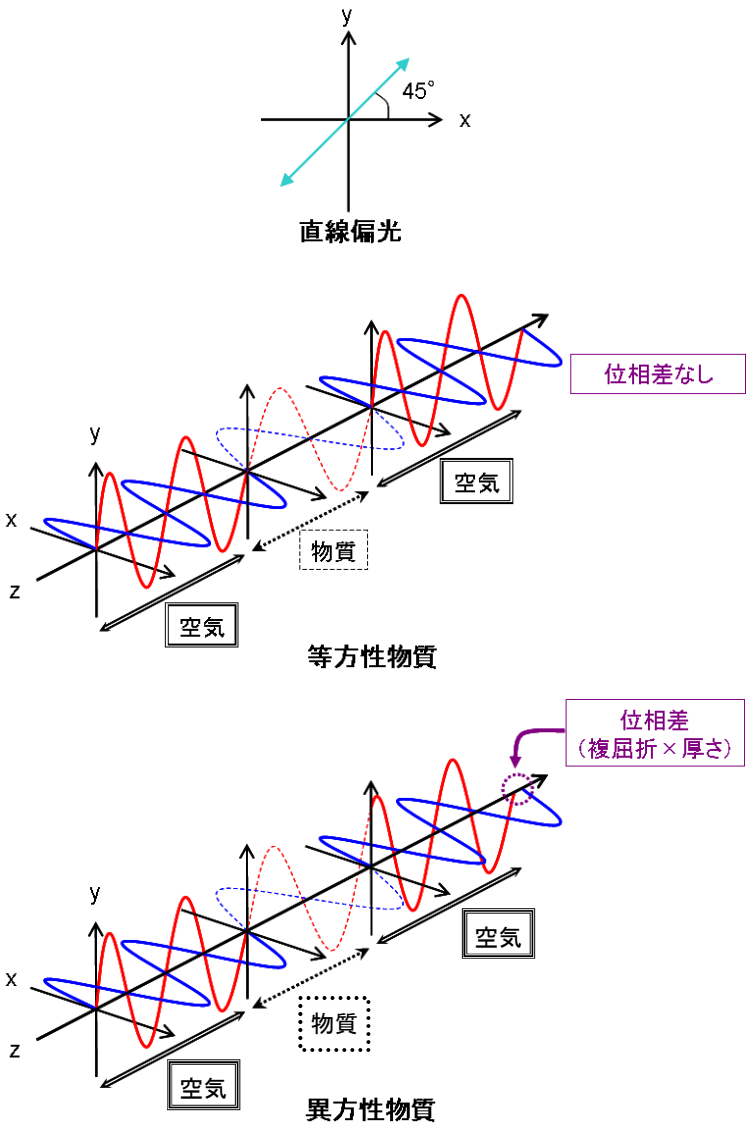



Fig.3-1　物質透過前後の偏光状態

x 軸および y 軸を光学軸とし、その光学軸と $0<\theta<45°$の角度をなす偏波面の直線偏光を光学異方性物質に入射する場合、x-z 面を偏波面とする光と y-z 面の光は伝播速度が異なる。その結果、物質からの出射光は通過速度の差に応じた位相差 $R_e$ を生じるので、入射波と偏光状態が異なる（Fig.3-1）。これは x 軸と y 軸とで屈折率が異なるために生じる現象である。この屈折率の差が複屈折$\Delta n$ である。屈折率が小さく光の進む速度が速い（位相が進む）方位を進相軸、反対に屈折率が大きく光の速度が遅い（位相が遅れ

る）方位を遅相軸とよぶ。位相差 $R_e$ は式(3-1)に示すように複屈折$\Delta n$ と試料の厚み $d$ の積で定義される。

$$R_e = d\Delta n \tag{3-1}$$

複屈折はその発現機構により光弾性複屈折、配向複屈折、形態複屈折に分類される。

### 3-1-3　配向複屈折

加熱延伸などの溶融成形によりフィルムを得る場合、一般的に溶融状態のポリマー鎖は流動により配向する。ポリマー鎖がランダムな場合にはモノマーユニットの分極率楕円体はランダムな方向を向き複屈折はゼロとなるが、ポリマー鎖が配向するとポリマーユニットの分極率楕円体はマクロ的に一定の方向に配向し、配向複屈折が生じる（Fig.3-2）。

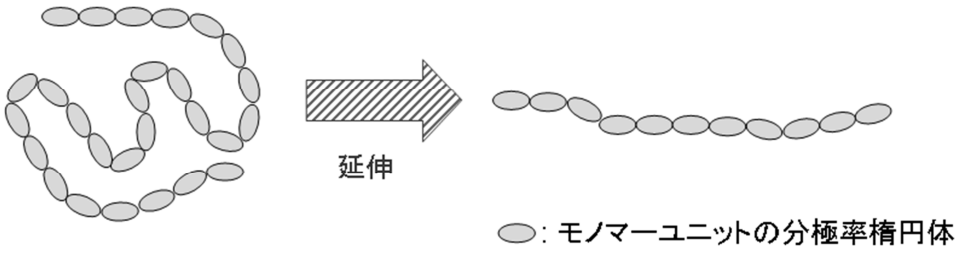



Fig.3-2　ポリマー鎖の配向に伴って生じる配向複屈折

一般に、ポリマー鎖の配向に伴う複屈折$\Delta n_o$は次式で表される。

$$\Delta n_o = n_{//} - n_{\perp} \tag{3-2}$$

ここで、$n_{//}$および $n_{\perp}$はそれぞれポリマー鎖の配向方向に平行および垂直な方向の屈折率である。

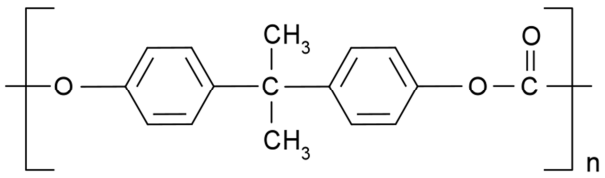
分子鎖が完全に配向したときの複屈折を固有複屈折とよぶ。固有複屈折$\Delta n^0$ は式(3-3)に示すようにモノマー1 個当たりの分極率異方性$\Delta\alpha_p$ に関係しており、$\Delta\alpha_p$ の大きい物質が大きな固有複屈折を示す。

$$\Delta n^0 = \frac{2\pi}{9}\frac{(n+2)^2}{n}\frac{\rho}{M}N_A\Delta\alpha_p \tag{3-3}$$

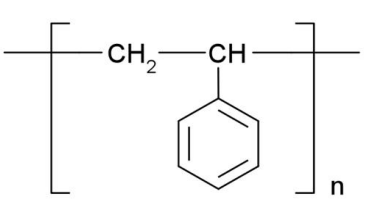
$$\Delta\alpha_p = \alpha_z - \frac{\alpha_x + \alpha_y}{2} \tag{3-4}$$

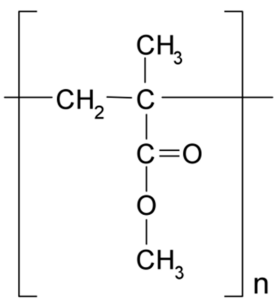
ここで、$\rho$は密度、$N_A$はアボガドロ数、$n$は平均屈折率、$M$は単位ユニット当たりの分子量、$\alpha_i$は$i$方向の分極率を示す。

分極率異方性を示すポリマーの場合、ポリマー鎖に沿った分極率が大きい材料と、ポリマー鎖に直交する方向に分極率が大きい材料の 2 種類に大別することができる。フィルムを延伸することにより分子鎖が配向した場合を考える。延伸した方向と大きな分極率を示す方向（大きな屈折率を示す方向）が一致する材料は正の配向複屈折を示す。PC はその代表的なポリマーの一つである。PC は Fig.3-3 のように分極率に大きな影響を与えるベンゼン環が主鎖骨格中に主鎖と平行に存在するため、正の配向複屈折を示す。一方、延伸方向と直交する方向に分極率が大きい材料は負の配向複屈折を示す。このような材料として、ポリスチレン（PS）が知られている。PS は側鎖にベンゼン環が存在し、主鎖に対して垂直方向に大きな分極率を有するため負の配向複屈折を示す。ポリメタクリル酸メチル（PMMA）も側鎖の分極率が主鎖よりも大きいために負の配向複屈折を示す。




PC




PS　　PMMA

Fig.3-3　PC、PS、PMMA の化学構造

### 3-1-4　光弾性複屈折

ガラス状態のポリマー固体内に応力が残っている場合、または外力を加えて弾性的な変形が生じた場合に複屈折が生じる。この複屈折は、応力によりある原子団がひずむために生じるものであり、光弾性複屈折という。光弾性複屈折$\Delta n_G$は次式で表される。

$$\Delta n_G = C_G \sigma \tag{3-5}$$

ここで$\sigma$ は応力、$C_G$ はガラス状態での応力光学係数である。$T_g$ 以下の温度でポリマー固体に外力を加え、弾性的な変形を与えた場合は、外力を取り除くと複屈折は消失する。ポリマー間およびポリマーを構成する原子団間の相互作用のエネルギーは 8 - 20 kJ/mol であり、これは共有結合などの 1 次結合よりも 1 - 2 桁小さい[1]。すなわち、光弾性複屈折は原子の結合角の変化ではなく、ひずみにより特定の原子団がマクロ的に外部応力に対して一定方向に配向するために生じると考えられる。応力光学係数は物質に固有の値であり、式(3-5)のように光弾性複屈折は応力に比例するとされている。

### 3-1-5　位相差フィルム

非晶性ポリマーの主な用途の一つに光学フィルムがある。光学フィルムの応用は多種多様であり、例えば、液晶ディスプレイ（LCD）では偏光板、位相差フィルム、光拡散フィルム、反射防止フィルムなどが用いられている（Fig.3-4）。それぞれの光学フィルムに要求される特性は異なり、偏光板の保護フィルムでは複屈折が無いこと、位相差フィルムでは一定の位相差を与えることが要求される。

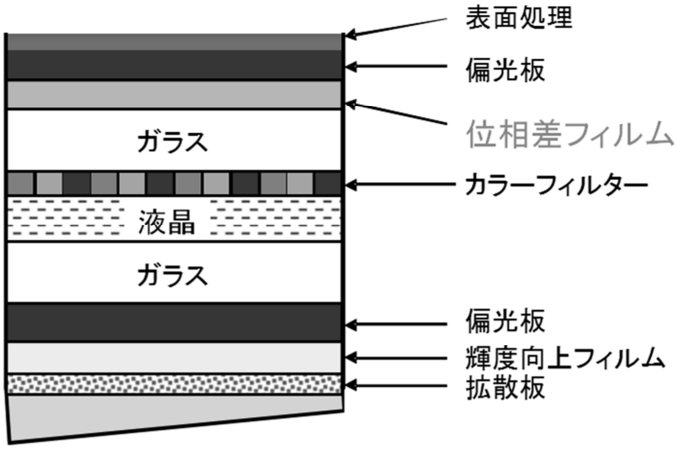
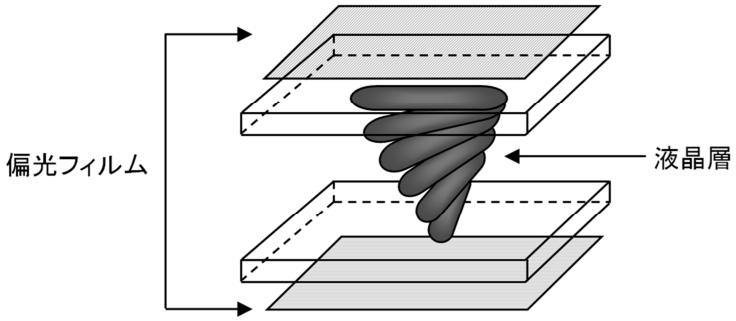



Fig.3-4　LCD の構造[2]

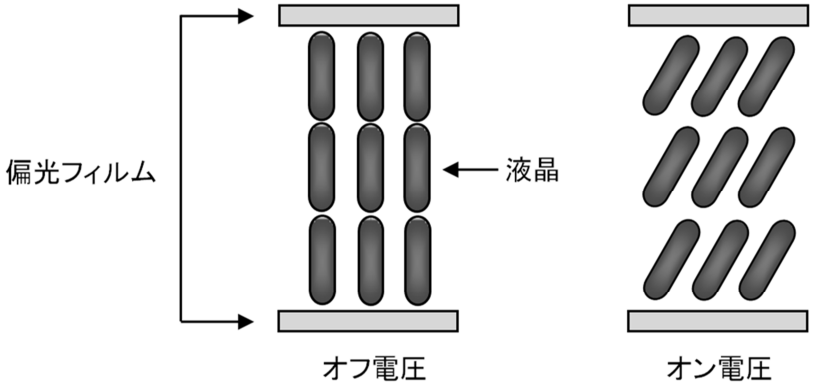
ブラウン管方式のディスプレイと比較して LCD の視野角特性は劣るため、位相差フィルムによる改善が図られている。位相差フィルムは LCD の液晶層にて生じる複屈折の補償や視野角による位相差の変化を補償することで、LCD の高コントラスト化や視野角向上において重要な役割を果たしている。位相差フィルムには一軸または二軸延伸等の加工を施された延伸フィルムが用いられており、その三次元屈折率が使用条件に合わせて制御されている。例えば、異方性の強い液晶分子を面内に水平配向させて用いる TN（twisted nematic）モード（Fig.3-5 (a)）では厚さ方向の屈折率の不足分を補うように、また、液晶分子をディスプレイ面とは垂直方向に配向させて用いる VA（vertical alignment）モード（Fig.3-5 (b)）では、厚さ方向の屈折率の過剰分を低減させるような屈折率楕円体をもつ位相差フィルムを用いることで、LCD の視野角特性が向上する [2]。PC は高い固有複屈折を持つことから TN モード型 LCD への位相差フィルムとして用いられる [3,4]。TN モード型 LCD の場合、黒表示の視野角特性を高めることが最も重要である。黒表示における液晶セルの屈折率楕円体を位相差フィルムで打ち消すことにより視野角特性が向上する。

PC 位相差フィルムの近年の開発ターゲットはディスプレイの厚みを抑えるためのフィルム薄膜化である。しかしながらフィルムをそのまま薄膜化すると位相差が低下するため、位相差を維持するには複屈折を増加する必要がある。また、薄膜化に伴いフィルムの剛性は低下するため弾性率の向上も必要である。さらに、ディスプレイの温度上昇に伴い位相差フィルムは膨張し、ひずむことで光弾性複屈折が発生することが問題となっている。このことから位相差フィルムの応力光学係数の低減が望まれている。




(a) TN モード

安価に白黒の色調が得られるために電卓などに使われている。




(b) VA モード

オフ状態で完全に光の遮断ができるため黒が引き立ち、高コントラストが可能。

Fig.3-5　液晶ディスプレイの表示モードと分子の配向方向 [2]

### 3-1-6　目的

本章では、以下のように PC を位相差フィルムとして用いる際に重要となる配向複屈折と応力光学係数について検討する。

(1) 配向複屈折

*p*-tPh の添加が PC の配向複屈折および複屈折の波長分散性に与える影響について調べる。加熱延伸により PC の主鎖は配向するが、それに伴い *p*-tPh 分子の配向も生じることが予想される。この配向相関は相溶系ブレンドで確認されており、配向複屈折の制御に用いることが可能である [5-9]。*p*-tPh はその形状から大きな分極率異方性を持っていることが明らかである。延伸により *p*-tPh が分極率異方性の強い方向に配向すれば、PC の配向複屈折の大幅な向上が期待できる。

(2) 応力光学係数

逆可塑剤が PC のガラス状態での応力光学係数に与える影響について調べる。応力光学係数に関しては *p*-tPh のみならず第 2 章で用いたオリゴマーの *i*PrBA、*i*PrPA を用いることで化学構造の違いによる影響を調べる。

## 3-2　実験方法

### 3-2-1　試料

本章ではポリマー材料として PC その逆可塑剤として *p*-tPh、*i*PrBA、*i*PrPA を用いた。これらの化学構造、組成、特性などは第 2 章と同じである。

### 3-2-2　試料調製

(1)　フィルム成形

圧縮成形フィルム、溶液キャストフィルムともに第 2 章と同じ方法で調整した。

(2)　フィルムの一軸延伸

試料は固体粘弾性測定装置（UBM、S1000-DVE3）に引張型治具を備えて Fig.3-6 のように加熱一軸延伸を行った。延伸停止直後に恒温槽を開き、送風機にて冷却した。延伸は第 2 章で求めた動的粘弾性における損失正接（tan $\delta$）のピーク温度より 5 ºC、または 10 ºC 高い温度にて行った。サンプルの初期長は 10 mm、引張速度は 0.5 mm/s（ひずみ速度：0.05 $s^{-1}$）とし、延伸比は 1.5 とした。

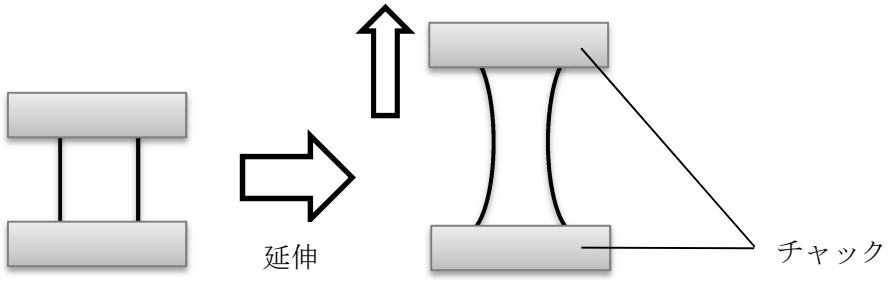



Fig.3-6　一軸延伸の概略図

(3)　エージング

PC ペレットを 240 ºC にて圧縮成形し、300 μm のフィルムを得た。このプレス成形による残留ひずみを取り除くため、165 ºC、20 分間熱処理を行った。このフィルムについて 2 つの条件でエージングを行った。1 つは 140 ºC にて 80 時間、もう 1 つは 125 ºC にて 1 ヶ月間熱処理を行った。

3-2-3　測定

(1)　配向複屈折とその波長依存性の測定

多波長型位相差測定装置（王子計測機器、KOBRA-WRP）を用いて配向複屈折の波長依存性を測定した。多波長型位相差測定装置の概要を Fig.3-7 に示す。試料の上下に偏光板（偏光子・検光子）を設置し、単一波長の光を偏光子側から照射し、偏光子・検光子を平行ニコルに保ちながら、光線軸周りに一回転した際の透過光強度の角度依存性から試料の位相差と配向角を求めている。449.9、498.0、588.8、628.8、751.0 nm の各波長で位相差を測定した。得られた位相差を試験片の厚みで除すことにより、配向複屈折を求めた。

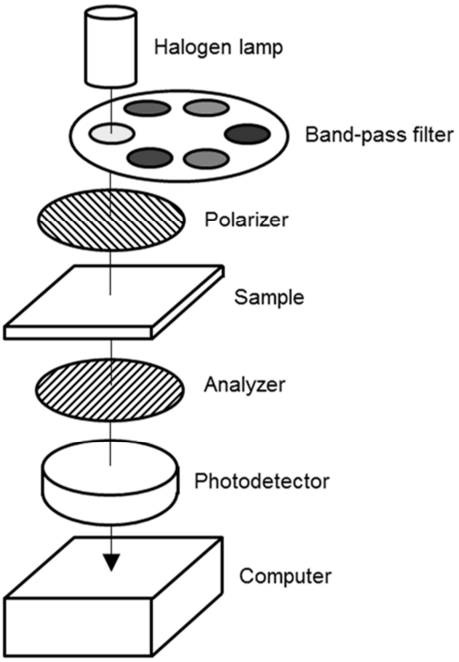



Fig.3-7　KOBRA-WPR の概要 [10]

(2)　応力光学係数測定

多波長型位相差測定装置に引張冶具を取りつけ、試験片に様々な荷重を加えたときの位相差の変化を測定した（Fig.3-8）。測定波長は 449.9、498.0、588.8、628.8、751.0 nm とした。サンプルをガラス基板で挟んでいるため、測定した位相差からガラスの位相差を差し引いている。なお、フィルム厚みは荷重によって変化しないとみなし、複屈折を求めた。この際、幅 10 mm、長さ 90 mm のサンプル端の表と裏に、幅 10 mm、長さ 250

mm、厚み 50 μm のポリイミドフィルム（東レ・デュポン製、カプトン）を接着し、長さ 330 mm の試験片を作製した（Fig.3-9）。

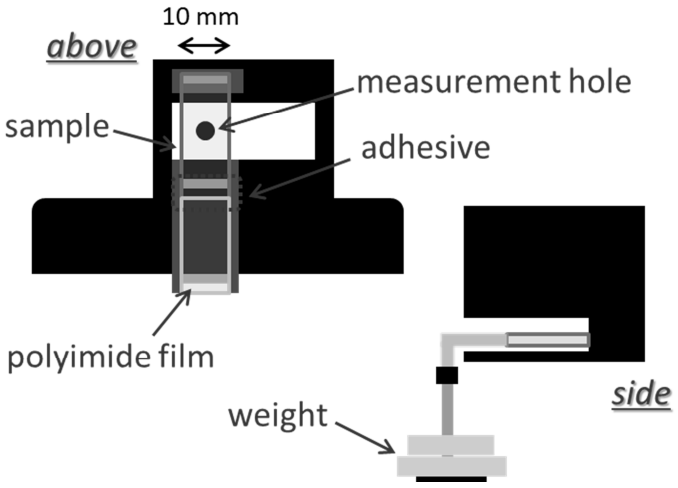



Fig.3-8　応力光学係数測定装置の概略図

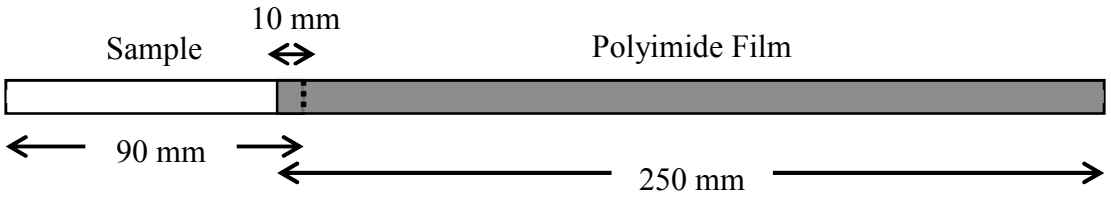



Fig.3-9　応力光学係数測定用の試験片の形状

(3)　赤外スペクトル測定

赤外分光装置（JASCO、FT-IR 6100）を用いて IR スペクトルを測定した。測定範囲は 4000 - 400 $cm^{-1}$ とした。

(4)　紫外・可視分光スペクトル測定

赤外領域の光の吸収を測定するために、紫外・可視分光光度計（パーキンエルマージャパン、Lambda 25）を用いて吸光度を測定した。PC と *p*-tPh をそれぞれジクロロメタンに溶解し 1 %程度の溶液を作製し、10 mm×10 mm の石英セルに投入した。測定波長は 700 nm から 200 nm とした。

## 3-3　結果と考察

### 3-3-1　加熱延伸フィルムの配向複屈折

#### (1)　加熱延伸

延伸は tan $\delta$ のピーク温度より 5 ºC または 10 ºC 高温で行った。Fig.3-10 にフィルム延伸時の公称応力 - 公称ひずみ曲線を示す。図より両温度において、*p*-tPh の添加にかかわらずすべてのサンプルでほぼ同じ曲線を描いていることが分かる。これは第 2 章において観測されたように *p*-tPh を添加しても緩和時間分布がほとんど変わっていないためであると考えられる。また、それぞれの温度においてすべてのサンプルはほぼ同じ応力で延伸されていることから、主鎖の配向度はほぼ同等である。tan $\delta$ のピーク温度より 10 ºC 高温で延伸した試料の最終応力は 5 ºC 高温で延伸した試料の最終応力の 58 %程度となっている。

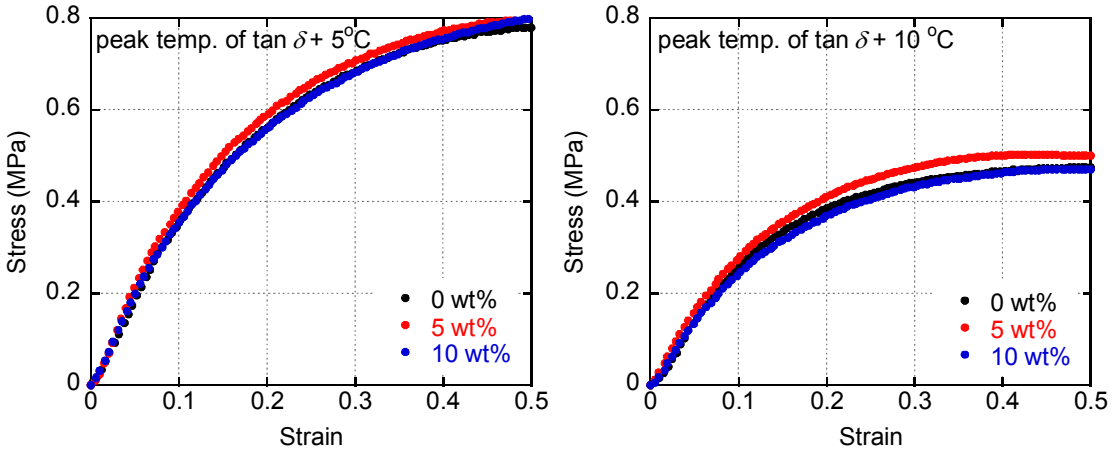



Fig.3-10　PC/*p*-tPh の応力-ひずみ曲線

#### (2)　配向複屈折

Fig.3-11 に PC/*p*-tPh の配向複屈折の波長分散性を示す。図から *p*-tPh はすべての可視光領域の波長において配向複屈折を向上させていることがわかる。また、tan $\delta$のピーク温度より 10 ºC 高温で延伸した試料の配向複屈折は tan $\delta$のピーク温度より 5 ºC 高温で延伸した試料の 55 %程度である。延伸応力は 58 %程度まで低下しており、配向複屈折と同程度低下していることから応力光学則が成立していることが分かる。応力光学則

はゴム状領域でも成立していることが示唆される[11-13]。

Kuhn と Grün は配向したポリマーの配向複屈折$\Delta n$を式(3-6)に表わした[14]。

$$\Delta n = \frac{2\pi}{9}\frac{(n^2+2)^2}{n} N\Delta\alpha_p \left( \frac{3\langle \cos^2\theta \rangle - 1}{2} \right) \tag{3-6}$$

ここで、$n$は平均屈折率、$N$は単位体積当たりの分子量、$\Delta\alpha_p$は分極率、$\theta$はポリマー主鎖方向と延伸方向とのなす角を表わしている。右辺の括弧内の$(3\langle\cos^2\theta\rangle-1)/2$は Hermans の配向関数とよばれ[15]、配向の程度を表わすパラメータとなる。右項の他の部分は式(3-3)と同等で固有複屈折$\Delta n^0$を表わしている。なお、配向複屈折は波長に依存し、配向関数は波長とは無関係である。すなわち、配向関数$(3\langle\cos^2\theta\rangle-1)/2 = F$とすると式(3-6)は次のように書ける。

$$\Delta n(\lambda) = \Delta n^0(\lambda) F \tag{3-7}$$

ここで、$F$が 1 に近づくほどポリマー主鎖が延伸方向に配向であり、$F$が 0 に近づくほどランダム配向である。PC の固有複屈折は 0.108 から 0.236 と報告されている[16-18]。Falkai らの値[17]を採用すると、波長$\lambda$ = 546 nm において$\Delta n^0(\lambda)$＝0.192 となる。本実験では、tan $\delta$のピーク温度より 5 ºC 高温で 1.5 倍に延伸した試料の配向複屈折は $5.8\times10^{-3}$ なので、配向関数は $3.0\times10^{-2}$ である。

また、Fig.3-12 に IR 測定により求めたベンゼン環の吸収スペクトルを示す。図からわかるように赤外スペクトルのピークシフトは生じていない。すなわち、*p*-tPh を添加しても PC の分極率は変化しないと推測される。

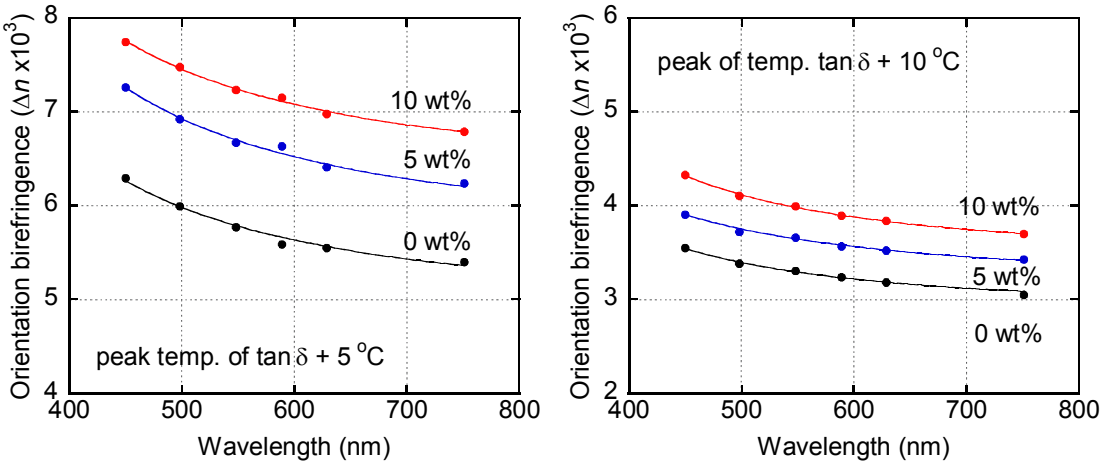



Fig.3-11　PC/*p*-tPh の配向複屈折

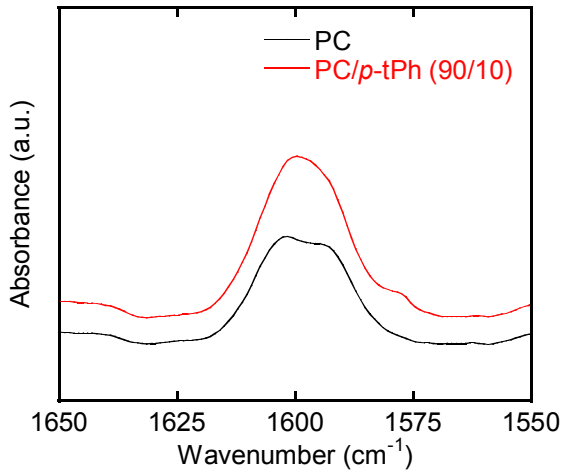



Fig.3-12　PC と PC/*p*-tPh (90/10)のベンゼン環の IR スペクトル

以上の結果から、配向複屈折の増加は *p*-tPh の配向が大きく寄与していると考えられる。一般に、低分子化合物がポリマーの配向に引きずられて配向する現象をネマチック相互作用という[5-9]。ネマチック相互作用は、分子量分布の広い溶融体ポリマー中の短い分子鎖の配向緩和時間が長い分子鎖にひきずられて長くなる現象として理解されている。したがって、トポロジカルな相互作用であり、静電的な相互作用は必ずしも必要としていない。なお、Urakawa らは低分子化合物がマトリックスポリマーと相溶する場合、ブレンド系であっても本現象が発現することを見出した[19]。また、低分子の大きさがポリマーのセグメント程度である場合にこの効果は顕在化すると考えられている[20]。第 2 章よ

り *p*-tPh は PC と相溶し、かつ自由体積を低減する効果も確認されたことから配向相関が生じる可能性は高い。実際に *p*-tPh の添加により PC の配向複屈折は向上したことから、*p*-tPh は PC と共に配向したといえる。また、本結果から *p*-tPh の光学異方性は PC よりも高いと考えられる。

(3)　配向複屈折の波長分散性

位相差フィルムにおいては、配向複屈折の波長分散性もまた重要である。例えば、1/4 波長板は、光学軸に沿って通過する 2 つの偏光に波長の 1/4 の位相差を生じさせることで、線偏光と円偏光を相互に変換する位相差フィルムである。広い波長領域でこの特性を示すためにはフィルムの位相差を各波長の 1/4 になるように設計しなければならない。異なる波長分散を有する位相差フィルムを複数枚積層し、各位相差特性の合計により波長分散を制御する方法が知られている [21]。2 枚の位相差フィルムを積層した場合の位相差は、同一光軸のとき各位相差の和となり、光軸を直交したときは各位相差の差で表される。したがって、波長分散特性もそれぞれの寄与が重ね合わせられることになる。なお、セルロースアセテートプロピオネート（CAP）は屈折率の大きな側鎖が主鎖と垂直に配向することで単独でこのような特性を示すことが知られている [22-25]。

複屈折の波長分散は可視光の中心波長における位相差で規格化（$R_e(\lambda)/R_e$ (589nm)）することで評価される。Fig.3-11 の波長分散を Fig.3-13 に示す。

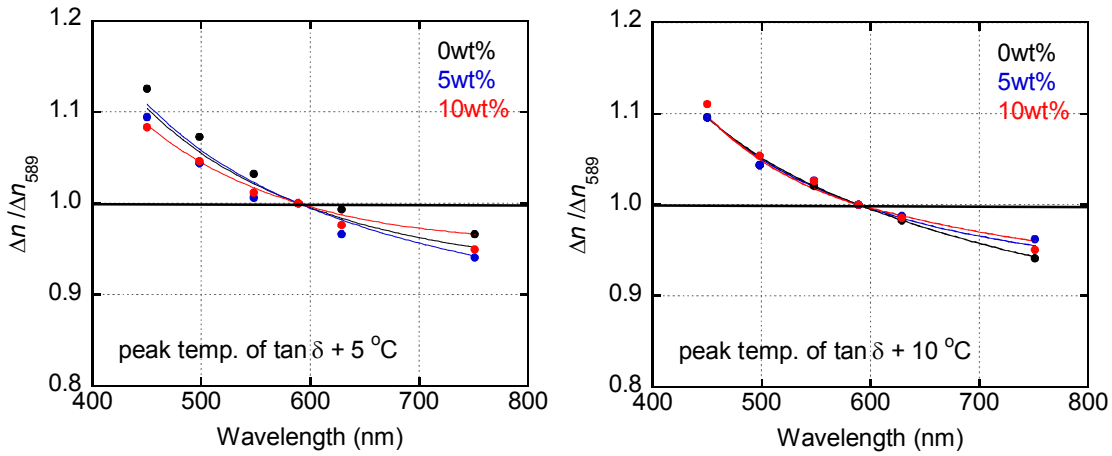



Fig.3-13　加熱延伸した PC および PC/*p*-tPh フィルムの波長分散性

配向関数は波長λに影響を受けないので、次式が成立する。

$$\frac{\Delta n(\lambda)}{\Delta n(\lambda_0)} = \frac{\Delta n^0(\lambda)}{\Delta n^0(\lambda_0)} = const. \tag{3-8}$$

したがって、複屈折の波長分散は固有複屈折の波長分散によって決定される。また、多くの物質の波長分散は Sellmeier の式によってしばしば近似される。

$$\Delta n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2 - {\lambda_{ab}}^2} \tag{3-9}$$

ここで A、B は Sellmeier 定数、$\lambda_{ab}$ は吸収端波長を示す。なお、Fig.3-9 および Fig.3-13 の近似線は式(3-9)を用いている。

紫外・可視分光光度計を用いて紫外領域の吸光度を測定した結果を Fig.3-14 に示す。PC と *p*-tPh の紫外吸収ピークはそれぞれ 229 nm と 280 nm であった。よって *p*-tPh は PC の波長分散、特に低波長領域に影響を与えると考えられるが、Fig.3-13 から PC の波長分散は変わっていない。PC と *p*-tPh の吸収波長の中心の差は約 50 nm であり、この程度の差は波長分散に大きな影響を及ぼさないため、本現象が生じたと考えられる。以上の結果から *p*-tPh の添加により、PC の波長分散を変えずに配向複屈折を増加できることが判明した。

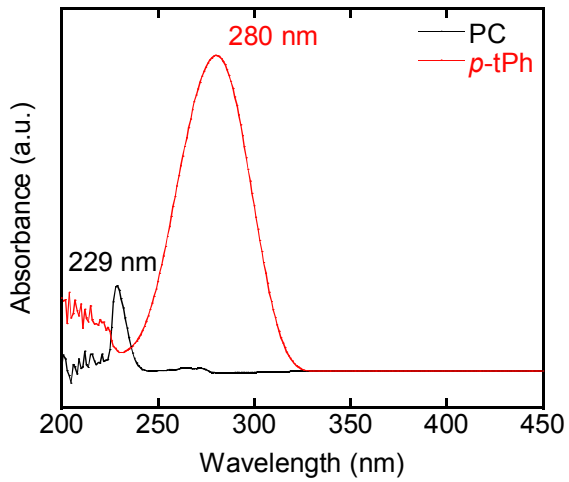



Fig.3-14　PC と *p*-tPh の紫外吸収スペクトル

3-3-2　ガラス状態における応力光学係数

(1)　PC/*p*-tPh、PC/*i*PrBA、PC/*i*PrPA の応力光学係数の波長依存性

これまでは延伸した PC の配向複屈折について述べてきた。本節からは無配向でガラス状態の PC に応力を与えた際に生じる光弾性複屈折について述べる。

まず、圧縮成形し熱処理することで残留ひずみを取り除いた PC と *p*-tPh、*i*PrBA-A、*i*PrBA-B、*i*PrBA-C、*i*PrPA-A、*i*PrPA-B、*i*PrPA-C をそれぞれ 5 wt%添加したブレンドに荷重を与えたときの位相差を測定し、応力に対して複屈折をプロットする。このグラフの傾きが応力光学係数である。各波長における応力光学係数を Fig.3-15 に示す。-A、-B、-C はそれぞれ分子量の違いを表す。*i*PrBA、*i*PrPA のいずれの添加剤を用いた場合も、応力光学係数は同程度低下し、*p*-tPh を用いた場合よりも低くなることが判明した。また、*i*PrBA、*i*PrPA の分子量が異なっていても同程度の応力光学係数を示したことから、弾性率と同様、光弾性複屈折に及ぼす影響はほとんどないと考えられる。Fig.3-16 に PC と *p*-tPh、*i*PrBA、*i*PrPA をそれぞれ 10 wt%ブレンドしたフィルムの室温での応力光学係数の波長依存性を示す。逆可塑化剤の添加量が増えても傾向は同じである。

以上から逆可塑化剤を添加することで PC の応力光学係数が可視光領域にて低下することがわかった。前述したように PC フィルムを光学用途に用いる場合の最も大きな欠点の一つはガラス状態における光弾性複屈折が大きいことであり、その欠点が逆可塑化により解決できることになる。本現象を詳細に理解するため、次節にてエージングした PC 試験片を用いて光弾性複屈折について調査する。

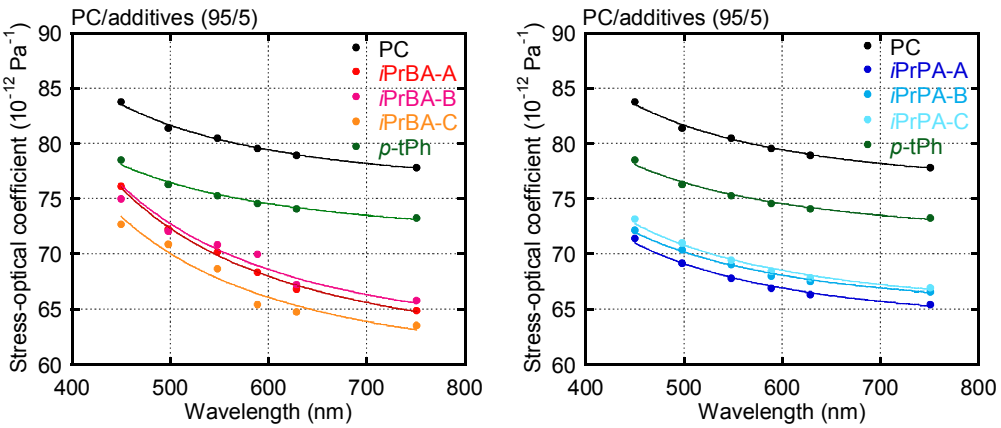



Fig.3-15　PC にそれぞれ *p*-tPh、*i*PrBA、*i*PrPA を 5 wt%添加したブレンドのガラス状態における応力光学係数の波長依存性

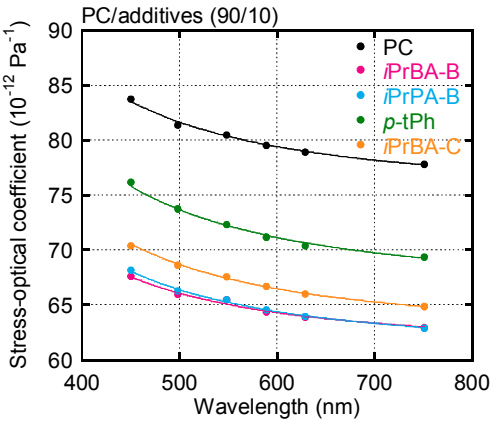



Fig.3-16　PC にそれぞれ *p*-tPh、*i*PrBA、*i*PrPA を 10 wt%添加したブレンドのガラス状態における応力光学係数の波長依存性

(2) 力学物性および光学特性におよぼすエージングの効果

ポリマーの化学構造を変えずに弾性率のみを変える方法としてエージングがある。これにより弾性率が応力光学係数に与える影響が調べられる。

$T_g$ 以下で非晶性ポリマーの熱処理を行うと、その構造と物性が変化することが知られている。$T_g$ 以上の温度域からポリマーを一定速度で冷却したとき、$T_g$ 近傍で分子鎖周囲の粘度が急激に増加する。そのため、分子鎖は自由に運動できなくなり、分子鎖は平衡状態の形態をとれなくなる。さらに温度が低下すると、分子鎖は非平衡状態で凍結する。しかし、この状態においても局所的な分子運動あるいは非常に遅い分子運動は完全に凍結されておらず、真の平衡状態に向かおうとする。この現象を物理エージングと呼び、ガラス状態の物性に様々な影響を及ぼす。ビスフェノール A タイプの PC は、そのジフェニルカーボネート結合により、トランスーシスおよびトランストランス構造のいずれもとることができ、それらは熱処理時間により変化することが IR スペクトル測定により判明している [26]。

Fig.3-17 に圧縮成形により残留ひずみを取り除いた熱処理試料と、140 ºC、80 時間の条件で物理エージングさせた試料の動的引張弾性率の温度依存性を示す。エージングはポリマーの自由体積と強く関係づけられており、エージングにより自由体積が減少することが陽電子消滅法により判明している [27]。本研究においてもエージングにより分子パッキングが密になった結果、損失弾性率 *E"*に観測されるβ分散のピーク強度が低下し、

貯蔵弾性率 $E'$が増加している。25 ℃ における熱処理試料とエージング試料の $E'$はそれぞれ 1.85 GPa、1.98 GPa である。なお、125 ℃、1 か月間エージングを行った試料も同様の $E'$および $E''$を示した。

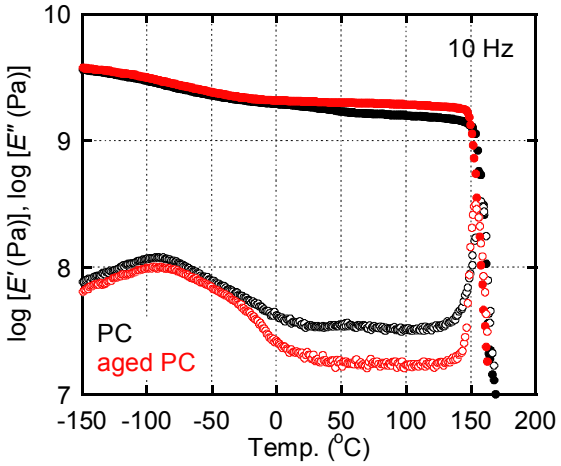



Fig.3-17　熱処理した PC とエージングした PC の動的粘弾性の温度依存性

Fig.3-18 にエージングした PC の応力光学係数の波長依存性を示す。応力の増加とともにエージング PC の光弾性複屈折が小さくなっていることが明らかである。すなわち、応力光学係数はエージングにより低下することがわかる。応力光学係数は物質に固有の値であることが知られてきたが、本実験により覆されたことになる。次に、Fig.3-19 に式(3-5)より算出した PC およびエージングした PC の光弾性複屈折のひずみ依存性を示す。複屈折は多波長型位相差測定装置を用いて測定した値を用いている。一方、ひずみは直接測定できないため、印加応力と動的粘弾性測定で得られた貯蔵弾性率 $E'$の値を用いて式(3-10)から計算した。式(3-10)は式(3-5)にフックの式$\sigma = \gamma E'$を代入することで得られる。

$$C_G = \frac{\Delta n}{\sigma} = \frac{\Delta n}{E'\gamma} \tag{3-10}$$

$C_G$ は応力光学係数、$\Delta n$ は複屈折、$\sigma$ は応力、$\gamma$ はひずみである。静的測定ではあるが、これにより同一ひずみの複屈折を求めることができる。Fig.3-19 からエージング前後で複屈折のひずみ依存性は全く同じである。この結果は、複屈折はひずみで決まることを示唆している。すなわち、一般的に知られている応力光学則$\Delta n = C_G\sigma$は成立しない。

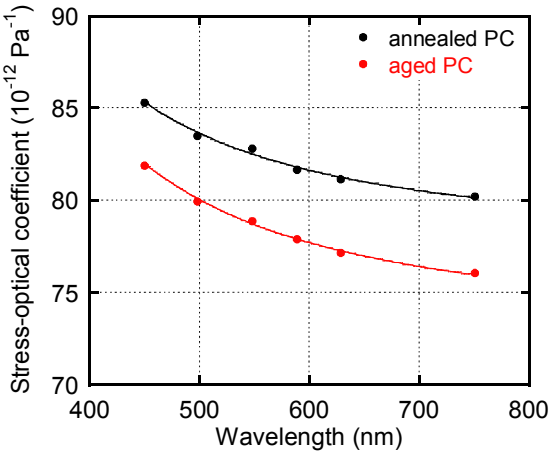



Fig.3-18　熱処理した PC とエージングした PC の応力光学係数の波長依存性

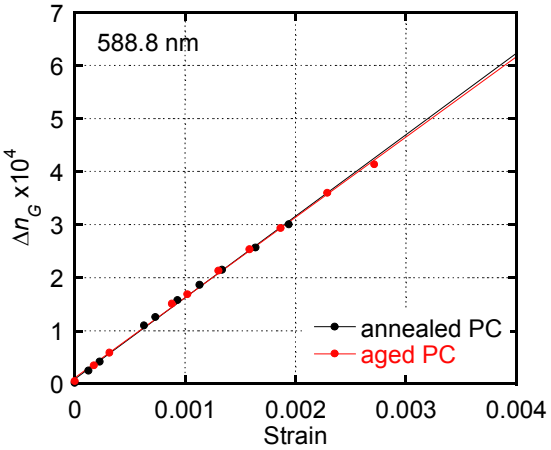



Fig.3-19　熱処理した PC とエージングした PC の複屈折のひずみ依存性

(3)　PC/*p*-tPh、PC/*i*PrBA、PC/*i*PrPA の光弾性複屈折のひずみ依存性

前節より弾性率が上昇することにより、応力光学係数が低下することがわかった。すなわち逆可塑化系では弾性率が向上したことで応力光学係数が低下したと考えられる。ここでは *p*-tPh 添加系よりも *i*PrBA、*i*PrPA 添加系の方が応力光学係数が低いことを考察するために、Fig.3-20 に PC、PC/*i*PrBA-B (90/10)、PC/*p*-tPh (90/10)の複屈折をひずみに対してプロットした。弾性率は第 2 章で得られた貯蔵弾性率の値を用いている。$\gamma = 0.006$ のときの応力と複屈折および引張貯蔵弾性率を Tab.3-1 に示す。Fig.3-20 のように、ガラス状態においてベンゼン環濃度の高いブレンドほど高い複屈折を示すことがわかった。*i*PrBA-B 添加系と *p*-tPh 添加系の *E'*は同程度であるが、ガラス状態における複屈折

は *p*-tPh の方が高いことから、*p*-tPh 添加系は大きな応力光学係数を示すことがわかる。

以上から逆可塑化により弾性率が向上したことで応力光学係数が低下したことがわかった。逆可塑化剤はいずれもベンゼン環を持つことから光学異方性は高く、応力光学係数増加の原因になると考えられる。それでも、応力光学係数が低下したということは逆可塑化剤による光学異方性の上昇分よりも弾性率の寄与の方が大きいと考えられる。

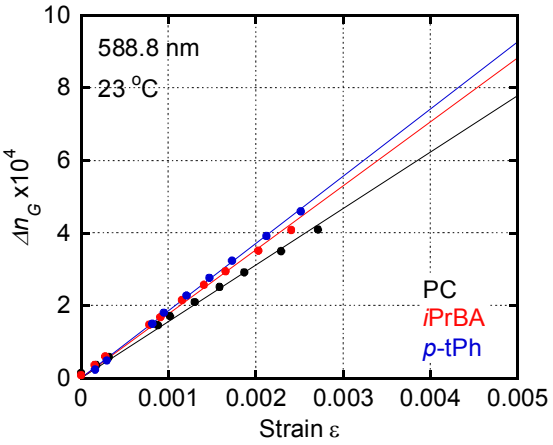



Fig.3-20　PC、PC/*i*PrBA-B (90/10)、PC/*p*-tPh (90/10)の複屈折のひずみ依存性

Tab.3-1　ひずみ$\gamma$= 0.006 の応力と複屈折および弾性率

| | $\sigma$ (MPa) | $\Delta n$ x10$^4$ | $E'$ (GPa) |
|---|---|---|---|
| PC | 11.1 | 9.15 | 1.85 |
| *i*PrBA-B | 15.6 | 10.2 | 2.60 |
| *p*-tPh | 15.4 | 11.05 | 2.57 |

## 3-4　まとめ

第 2 章で最も高い弾性率を示し、最も高い光学異方性を示すと考えられる *p*-tPh を PC に添加し一軸延伸したところで、配向複屈折が 450 - 750 nm の可視光領域の波長において増加した。低分子化合物がポリマーに引きずられて配向するネマチック相互作用は、低分子化合物がポリマーと相溶し、その運動単位の大きさが同程度の場合に強く発現するとされている。すなわち、マトリックスと相溶し、その自由体積に入り込む逆可塑化剤には特に強いネマチック相互作用が働き、*p*-tPh は延伸方向に強く配向したと考えられる。*p*-tPh の固有複屈折は PC より高いために配向複屈折が増加したと考えられる。また、*p*-tPh の添加は PC の波長分散性に影響を与えなかった。

本研究では *p*-tPh、*i*PrBA、*i*PrPA を逆可塑化剤として用いたが、いずれでもガラス状態における応力光学係数は低下することが判明した。エージングした PC の応力光学係数を測定したところ、低下することが明らかになった。さらに、エージング前後で光弾性複屈折のひずみ依存性が変化しなかったことから、光弾性複屈折は応力ではなくひずみによって決定づけられることが初めて判明した。すなわち、逆可塑化により弾性率が上昇するために応力光学係数が低下したことがわかった。また、*i*PrBA、*i*PrPA を用いた場合、ガラス状態における応力光学係数は *p*-tPh を用いた場合よりも低くなることが判明した。光弾性複屈折のひずみ依存性を計算すると *p*-tPh の方が高いことがわかった。本結果は、*i*PrBA-B が *p*-tPh に比べ、光学異方性が小さいことに起因すると考えられる。すなわち、配向複屈折の増加には光学異方性の大きな逆可塑化剤を用いることが好ましいが、ガラス状態の光弾性複屈折を低下するためには光学異方性が小さく、逆可塑化（弾性率上昇）の程度が高い物質を用いると良いことが判明した。

## 第 3 章　参考文献


1. 高分子学会編、最先端材料システム　One Point1　フォトニクスポリマー共立出版　(2012)
2. 高分子学会編、最先端材料システム　One Point4　ディスプレイ用材料、　共立出版　(2012)
3. A. Uchiyama and T. Yatabe, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2003, **42**, 6941.
4. H. Shafiee, K. Shikama, A. Tagaya, F. Hardinghaus, T. Miyaji, K. Köhler and Y. Koike, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2011, **50**, 032602.
5. J. A. Kornfield, G. G. Fuller and D. S. Pearson, *Macromolecules*, 1989, **22**, 1334-1345.
6 W. W. Merrill, M. Tirrell, J. F. Tassin and L. Monnerie, *Macromolecules*, 1989, **22**, 896-908.
7. M. Doi and H. Watanabe, *Macromolecules*, 1991, **24**, 740-744.
8. S. Nobukawa, O. Urakawa, T. Shikata and T. Inoue, *Macromolecules*, 2010, **43**, 6099-6105.
9. S. Nobukawa, O. Urakawa, T. Shikata and T. Inoue, *Macromolecules*, 2011, **44**, 8324-8332.
10. http://www.oji-keisoku.co.jp/products/kobra/reference.html
11. R. Wimberger-Friedl, *Rheol. Acta*, 1991, **30**, 329-340.
12. A. De Francesco and R. A. Duckett, *Polymer*, 2004, **45**, 8005-8011.
13. D. S. A. De Focatiis and C. P. Buckley, *Macromolecules*, 2011, **44**, 3085-3095.
14. Wilkes, G. L.; Stein, R. S. In Structure and Properties of Oriented Polymers; Ward, I. M., Ed.; Chapman & Hall: London, 1975; pp 44-90.
15. P. H. Hermans and P. Platzek, *Kolloid Z.*, 1939, **88**, 68-72.
16. H. J. Biangardi, *Die Makromol. Chem.*, 1982, **183**, 1785-1802.
17. B. von Falkai, G. Spilgies and H. J. Biangardi, *Angew. Makromol. Chem.*, 1982, **108**, 41-60.

18. M.-S. S. Wu, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1986, **32**, 3263-3275.

19. O. Urakawa, E. Ohta, H. Hori and K. Adachi, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 2006, **44**, 967-974.

20. 山口政之, 高分子, 2015, **64**, 251-253.

21. 藤井貞男, Ekisho, 2005, **9**, 227-236.

22. M. Yamaguchi, M. Manaf, K. Songsurang and S. Nobukawa, *Cellulose*, 2012, **19**, 601-613.

23. M. Yamaguchi, K. Okada, M. E. A. Manaf, Y. Shiroyama, T. Iwasaki and K. Okamoto, *Macromolecules*, 2009, **42**, 9034-9040.

24. K. Songsurang, A. Miyagawa, M. Manaf, P. Phulkerd, S. Nobukawa and M. Yamaguchi, *Cellulose*, 2013, **20**, 83-96.

25. M. E. Abd Manaf, M. Tsuji, Y. Shiroyama and M. Yamaguchi, *Macromolecules*, 2011, **44**, 3942-3949.

26. J. Lu, Y. Wang and D. Shen, *Polym. J.*, 2000, **32**, 610-615.

27. D. Cangialosi, M. Wübbenhorst, J. Groenewold, E. Mendes, H. Schut, A. van Veen and S. J. Picken, *Phys. Rev. B*, 2004, **70**, 224213.

# 第 4 章　逆可塑化ポリカーボネートの熱膨張

## 4-1　はじめに

### 4-1-1　緒言

PC はフィルムなどの光学材料として用いられているが、無機材料と比較して熱膨張率が大きいことが問題となっている。例えば、ディスプレイに用いられるフィルムはディスプレイの温度の上昇とともに膨張し、光弾性複屈折を生じてしまう。ポリマーの熱膨張を抑制する研究として、繊維[1]や無機フィラー[2,3]の添加が行われている。繊維の場合、繊維軸方向の線膨張係数を負にすることも可能であるが、繊維軸方向の長さが大きく光が散乱しやすくなり、透明性を保つことが難しくなる。また、無機粒子を用いても光が散乱しない程度に均一に分散させることは難しく、透明化は困難である。

第 1 章でも述べたように、逆可塑化を利用するとポリマーの自由体積が減少するため、熱膨張率を低下できる可能性がある。さらに、透明性も損なわれることはない。しかしながら、これまで逆可塑化によりガラス状態の熱膨張率が低下するという報告は PC のみならず、他の高分子物質でも行われていない。そこで、本章では第 2 章と同様に PC にターフェニル化合物を添加し、線膨張係数を測定する。

### 4-1-2　自由体積理論と熱膨張機構

自由体積理論では、液体の比容 $v$ を分子自身の占める占有体積 $v_0$ と分子間の隙間による自由体積 $v_f$ に分けて考察する。すなわち $v = v_f + v_0$ であり、$f = v_f / (v_f + v_0)$ を自由体積分率と定義する。Fig.4-1 に自由体積の温度依存性の模式図を示す。占有体積も自由体積も温度とともに増加し、ガラス転移温度で自由体積は急激に増加する。自由体積の熱膨張への寄与は溶融状態において 80 %、ガラス状態においては 50 %であることが知られている[4]。

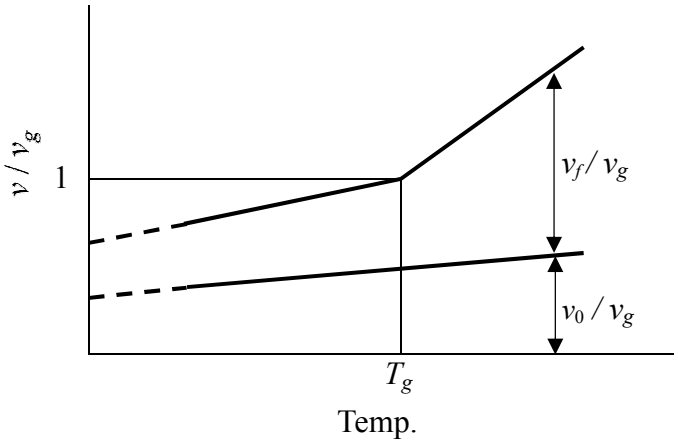


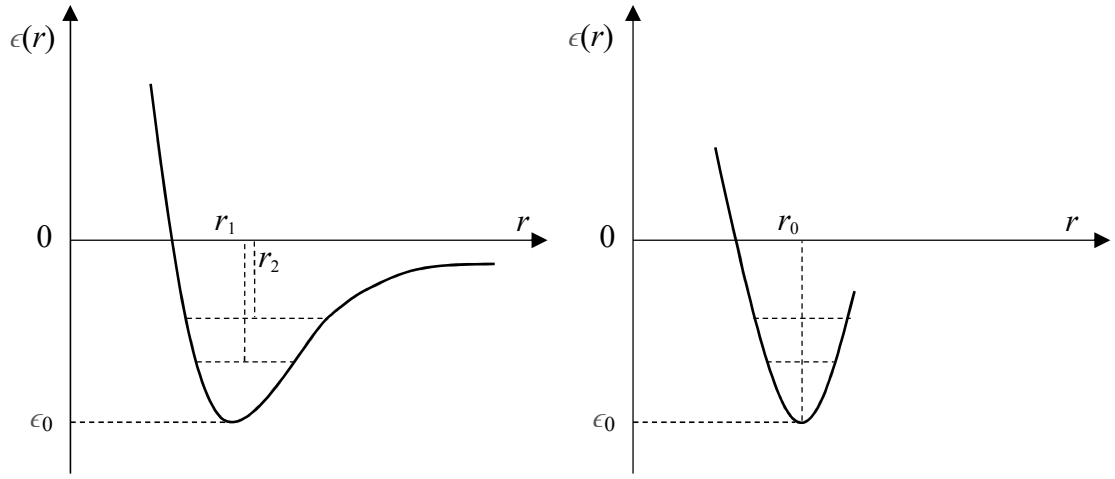

Fig.4-1　占有体積、自由体積の温度依存性の模式図 [5]

なお、Fig.4-1 で $v_g$ はガラス転移温度における比容である。占有体積は非調和の格子振動によって膨張すると考えられている。分子間力のポテンシャルは一般的にレナード・ジョーンズポテンシャル（式(4-1)）で表わされる。

$$\epsilon(r) = \epsilon_0 \left[ \left( \frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left( \frac{r_0}{r} \right)^{6} \right] \tag{4-1}$$

ここで、$\epsilon(r)$はポテンシャルエネルギー、$\epsilon_0$ は 2 つの原子間の結合エネルギー、$r$ は原子間距離、$r_0$ は平衡原子間距離である。

この式は Fig.4-2(a)のように表わされる。原子は熱運動によりポテンシャル関数の中を振動するため、その平均値である $r_1$ によって原子間の距離が決まる。温度が上がると振動が激しくなるため、原子の平均位置が長距離側 $r_2$ にシフトする。すなわち、高温では非調和性の影響を強く受けることによって膨張することになる。




(a) 非調和型　　(b) 調和型

Fig.4-2　ポテンシャル関数と原子間距離

(a) 非調和型では温度の上昇により平均的な原子間距離が $r_1$ から $r_2$ へシフトする。

(b) 調和型では温度が上昇しても原子間距離の平均は $r_0$ のままで変化しない。

これに対して、共有結合である C-C 結合の長さは数百 ºC 程度まではほとんど変わらない。これは格子振動が調和的であることに起因する（Fig.4-2(b)）。Fig.4-2(a)では極小値付近のみ調和型であるのに対し、C-C 結合は数百 ºC 程度まで調和領域が存在する。すなわち、C-C 結合を多量に導入することで、占有体積の熱膨張を抑えることができる。ダイヤモンドの熱膨張率が低いのはこのためである。一方、自由体積は温度が上昇すると分子運動が活発となり増大する。

このように、ポリマーの熱膨張は占有体積と自由体積の熱膨張に分離することができる。占有体積の膨張は非調和振動によるため、膨張を抑えるためには調和振動、すなわち共有結合を多く導入すればよい。自由体積の膨張を抑えるには分子運動を抑制する必要がある。そのためには（1）剛直な分子構造を導入する、（2）分子鎖のパッキングを向上する、（3）分子鎖に分子運動を抑制するための何らかの制限を加える、などの方法が挙げられる。

また、上記とは全く異なる手法であるが、エントロピー弾性を利用する方法も知られている。ゴムは伸張した状態で加熱すると伸びた状態から元のランダムコイルへ戻ろう

とする。張力を与えたゴムはそのひずみを一定にして温度を上げると張力が大きくなり、収縮する力が働く。この現象を利用して線膨張係数を下げることができる[4]。

### 4-1-3　目的

本章では、逆可塑化剤を添加することで自由体積分率が低下することに着目し、これを熱膨張抑制に応用することを検討した。透明性を損なわずに熱膨張を抑制することは一般的に難しいことから工業的な応用も期待できる。特に前章で説明した光学ディスプレイでは熱膨張に伴って生じる光弾性複屈折の抑制にもつながる。

## 4-2　実験方法

### 4-2-1　試料

本章ではポリマー材料として PC、逆可塑剤として *o*-tPh、*m*-tPh、*p*-tPh を用いた。化学構造、組成、特性などは第 2 章と同じである。

### 4-2-2　試料調製

溶融混練条件は第 2 章と同じである。溶融混練により得られたブレンドを圧縮成形機（テスター産業、Table-type-test-press SA-303-I-S）を用いてフィルムおよび板状に成形した。荷重を与えず 240 ºC で 2 分間加熱した後、10 MPa にて 2.5 分間加圧した。その後、25 ºC に設定した別のプレスにて 1 MPa の圧力下、5 分間冷却し、厚み約 300 μm のフィルムおよび約 3 mm の板状試料を得た。

### 4-2-3　測定

(1)　線膨張係数測定

熱膨張の評価として、線膨張と体積膨張を調べる方法が挙げられる。本実験では線膨張係数を測定した。測定は熱機械測定装置（Bruker AXS、TMA4000SA） を用いた。試料は厚み 3 mm のプレス成形により得た板状試料より切出した。試料サイズは断面積が 25 $mm^2$、高さ 3 mm である。測定温度範囲は-30 – 100 ºC であり、昇温速度は 2 ºC/min、圧縮荷重モードにて測定した。荷重は 3.2 kPa である。線膨張係数$\beta_e$は次式により求めた。

$$\beta_e = \frac{1}{L_0}\frac{dL}{dT} \tag{4-2}$$

ここで、$L_0$は初期長である。なお、線膨張係数は式(4-3)で定義される体積膨張率$\alpha_e$と式(4-4)の関係で結ばれる。

$$\alpha_e = \frac{1}{V}\frac{dV}{dT} \tag{4-3}$$

$$\alpha_e = 3\beta_e \tag{4-4}$$

ここで $V$ は体積である。

(2)　動的粘弾性の周波数依存性

合成曲線作成のために、フィルムの動的粘弾性の周波数依存性を測定した。強制振動型固体粘弾性測定装置（UBM、E-4000）に引張型治具を取り付け、さまざまな温度、周波数で測定を行った。

(3)　示差走査熱量測定

示差走査熱量測定装置（DSC）（Metter Toledo、DSC 820）を用いて試料の $T_g$ を測定した。アルミニウム製のパンに約 10 mg の試料を装填し 25‐160 ºC まで昇温速度 10 ºC/min、窒素雰囲気で測定を行った。

## 4-3　結果と考察

### 4-3-1　ガラス - ゴム転移点近傍における動力学特性

高分子物質の力学的性質は、加える変形の速さや温度、時間のスケールによって変化する。実験によれば、$T_g$ より十分高い温度では、温度を変えることと時間のスケールを変えることは等価である。例えば、ある基準温度 $T_r$ において測定された緩和弾性率を $G(t, T_r)$、別の温度 $T$ において測定された緩和弾性率を $G(t, T)$とすると、両者は $G(t, T) = b_T G(t / a_T, T_r)$と関係づけられる。これは異なる温度における緩和弾性率が平行移動によって重ね合わせできることを意味している。これを時間-温度換算則という。上式において $a_T$、$b_T$ は時間によらない定数で、シフトファクターとよばれる。Williams、Landel、Ferry は多くの高分子について求めたシフトファクター $a_T$ の温度依存性が一般的に式(4-5)によって表わされることを指摘した[6,7]。この式は WLF 式として広く知られている。

$$\log a_T = \frac{-c_1(T - T_r)}{c_2 + (T - T_r)} \tag{4-5}$$

$c_1$、$c_2$ は定数、$T_r$ は基準温度である。また、$b_T$ は縦軸方向のシフトファクターであり、密度変化によって生じると考えられている。

ガラス - ゴム転移の詳細を知るために、時間-温度換算則に基づき、さまざまな温度で測定した PC と PC/*p*-tPh (90/10)について、引張貯蔵弾性率 *E'*と損失弾性率 *E"*の周波数依存性の合成曲線を作成した(Fig.4-3)。なお、DSC 測定により求めた $T_g$ を基準温度とした。PC の $T_g$ は 150 ºC、PC/*p*-tPh (90/10)は 105 ºC である。第 2 章では *p*-tPh を添加しても緩和時間分布はほぼ変わらないと述べたが、Fig.4-3 からわずかに広がっていることが分かる。

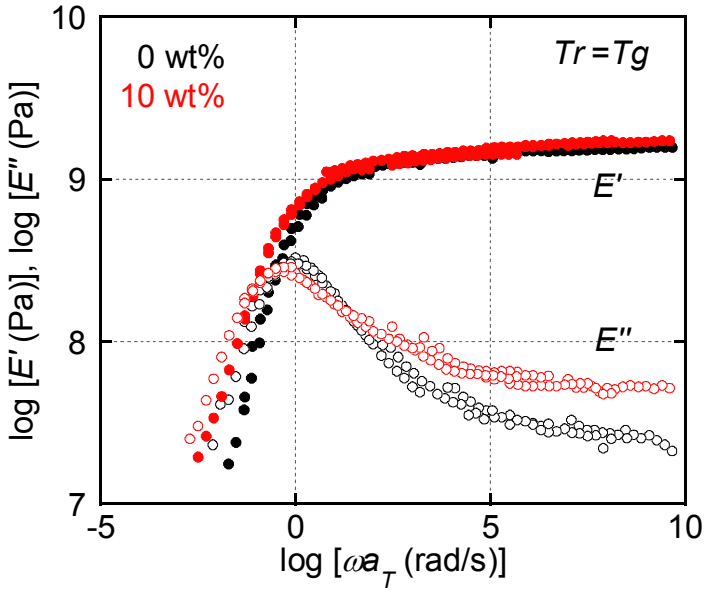



Fig.4-3　PC と PC/*p*-tPh (90/10)の動的粘弾性の合成曲線

自由体積理論では粘度$\eta$が自由体積分率 $f$ で決まると考えられている。Batchinsky、Doolittle らは低分子液体の粘度が次の式で表わされることを示した[8,9]。

$$\ln \eta_0 = \ln A + B\frac{v - v_f}{v_f} \tag{4-6}$$

ただし、$A$ と $B$ は系によって定まる定数である。また、シフトファクターは次のように表わされる。

$$a_T = \frac{\eta_0 T_r \rho_r}{\eta_{0r} T \rho} \tag{4-7}$$

$\eta_0$ はゼロせん断粘度、$\rho$ は密度である。

式(4-6)に従って(4-7)から $a_T$ を求めると、

$$\log a_T = \frac{B}{2.303}\left(\frac{1}{f} - \frac{1}{f_r}\right) + \log \frac{T_r \rho_r}{T \rho} \tag{4-8}$$

となる。ただし、$f$ と $f_r$ はそれぞれ $T$ と $T_r$ における自由体積分率である。右辺第 2 項は無視できるほど小さいので省略すると次式が得られる。

$$\log a_T = \frac{B}{2.303}\left(\frac{1}{f} - \frac{1}{f_r}\right) \tag{4-9}$$

ここで、$f$ は温度に比例して増加すると考え、自由体積の膨張率 $\alpha_f$ を使って

$$f = f_r + \alpha_f (T - T_r) \tag{4-10}$$

で表わされるとし、これを式(4-9)に代入すると

$$\log a_T = -\frac{\frac{B}{2.303}(T - T_r)}{\frac{f_r}{\alpha_f} + T - T_r} \tag{4-11}$$

を得る。この式は WLF 式と同じ形で、両式に含まれる係数の間に次の関係があることが分かる。

$$c_1 = \frac{B}{2.303 f_r}、\quad c_2 = \frac{f_r}{\alpha_f} \tag{4-12}$$

式(4-3)を変形すると次式となる。

$$\frac{1}{\log a_T} = -\frac{c_2}{c_1}\frac{1}{T - T_r} - \frac{1}{c_1} \tag{4-13}$$

式(4-13)と Fig.4-3 より得られたシフトファクター $a_T$ を用いて WLF プロットを作成した。その結果を Fig.4-4 に示す。$1/\log a_T$ と $1/(T - T_r)$ の間に直線関係が得られるので、$a_T$ は WLF 式に従う。この直線の勾配は $-1/c_1$、縦軸状上の切片は $-c_2/c_1$ であるから、両者から $c_1$ と $c_2$ を決定することができる。

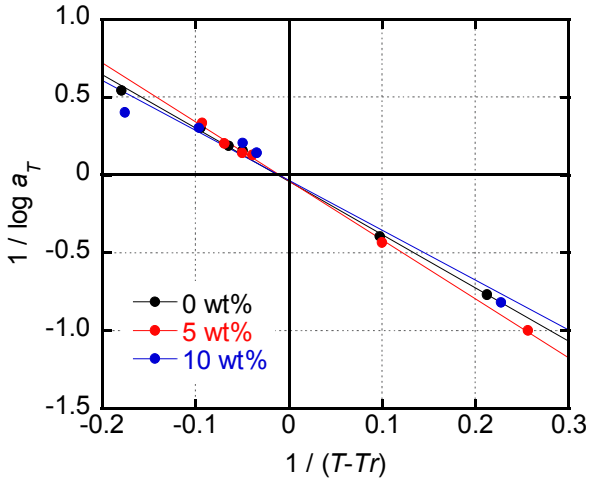



Fig.4-4　PC と PC/*p*-tPh の WLF プロット

Tab.4-1 に式(4-12)と WLF プロットより求めた $T_r = T_g$ における $c_1$、$c_2$、$\alpha$、$f_g$ を示す。$T_g$ においては *p*-tPh の添加量を増やしてもこれらのパラメータに変化はないといえる。すなわち、Fig.4-1 に示したように、逆可塑化系であっても自由体積が全体積の 2 %程度（本実験の場合）を占める程度にまでに膨張すると、サブモレキュールが運動できるようになり、ガラス - ゴム転移が生じる。

Tab.4-1　PC と PC/*p*-tPh の WLF パラメータ、自由体積分率、熱膨張係数

| *p*-tPh content (wt%) | $c_1$ | $c_2$ | $\alpha$ ($\times 10^{-4}$ ºC$^{-1}$) | $f_g$ |
|---|---|---|---|---|
| 0 | 26 | 88 | 1.9 | 0.017 |
| 5 | 27 | 101 | 1.6 | 0.016 |
| 10 | 29 | 93 | 1.6 | 0.015 |

4-3-2　ガラス状態における線膨張係数

Fig.4-5 に *o*-tPh、*m*-tPh、*p*-tPh を 5 wt%添加した PC の線膨張係数の温度依存性を示す。PC の線膨張係数は文献値 [10, 11] とほぼ等しい。Tab.4-1 より、$T_g$ における熱膨張率は *p*-tPh の添加にかかわらずすべてのサンプルでほぼ等しい値を示したが、ガラス状態において tPh 化合物は PC の線膨張係数を下げることが分かった。また、異性体による違いはほとんど観測されなかった。ただし、tPh 化合物添加系の傾きは PC より急になっている。$T_g$ ですべてのサンプルは線膨張係数が等しくなること、さらには、ブレンドの $T_g$ は PC よりも低いことを考えると本現象は理解できる。

一般的な可塑剤添加系ではポテンシャル関数の非調和振動と自由体積の増加により、熱膨張係数は増加する [12]。本逆可塑化系では、自由体積の減少により線膨張係数は低下する。

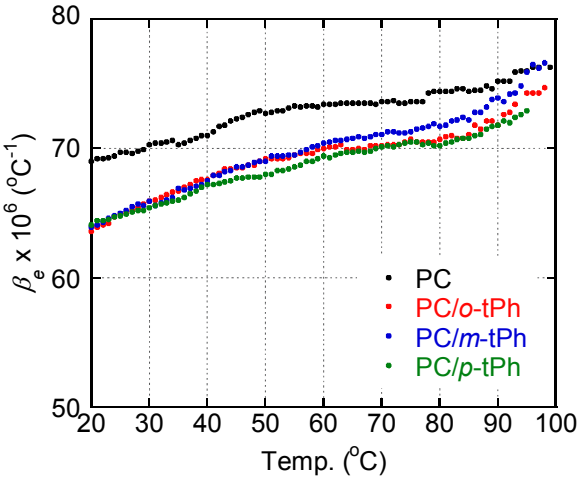



Fig.4-5　PC と PC/tPh (95/5)の線膨張係数の温度依存性

Fig.4-6 に PC/*p*-tPh の線膨張係数の温度依存性と、20、50、80 ºC の温度における線膨張係数の *p*-tPh 添加量依存性を示す。添加量の増加と共にわずかに勾配は急になっているものの、5 wt%と 10 wt%添加ではほとんど線膨張係数が変わっていないことが分かる。これは第 2 章でも示した通り、自由体積分率がほぼ同じであるためと考えられる。

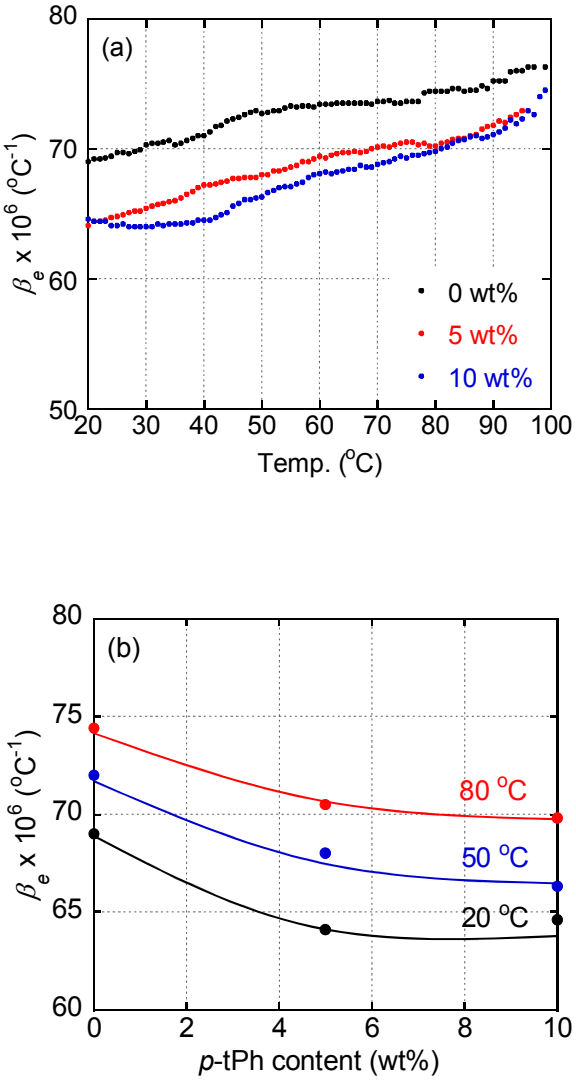



Fig.4-6　PC/*p*-tPh の線膨張係数　(a) 温度依存性 、(b) 添加量依存性

## 4-4　まとめ

PC と PC/tPh のガラス状態における線膨張係数、ガラス - ゴム転移近傍での自由体積分率、熱膨張率を調べた。その結果、ガラス - ゴム転移近傍では逆可塑化剤添加系であってもすべてのサンプルでほぼ等しい自由体積分率、熱膨張率を示した。これは逆可塑化系であっても、自由体積が全体積の 2 %程度を占める程度までに膨張するとガラス - ゴム転移が生じることを意味している。これに対し、ガラス状態において逆可塑化剤添加系の線膨張率は透明性を維持したまま低下した。本結果はこれまで報告例が無く、新規な知見である。また、この知見は PC/tPh 系のみならず、あらゆる逆可塑化剤ブレンド系で観測されることが期待される。すなわち、熱膨張を抑制する新しい材料設計方法となる。

なお、前章では逆可塑化剤により光弾性複屈折が低下することを報告したが、本章の結果は逆可塑化剤の光学用途への展開が有利であることを示唆する。すなわち、温度上昇によるひずみが原因となる光弾性複屈折が逆可塑化系では低下すると推測される。

## 第 4 章　参考文献


1. Z. Xi, O. R. Ghita and K. E. Evans, *Composs. Appl. Sci. Manuf.*, 2012, **43**, 1999-2006.
2. M. DeSarkar, P. Senthilkumar, S. Franklin and G. Chatterjee, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2012, **124**, 215-226.
3. Y. T. Sung, P. D. Fasulo, W. R. Rodgers, Y. T. Yoo, Y. Yoo and D. R. Paul, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2012, **124**, 1020-1030.
4. 高分子学会、透明プラスチックの最前線、エヌ・ティー・エス、(2006)
5. A. J. Kovacs, *Adv. Polm. Sci.*, 1964, **3**, 394-507.
6. M. L. Williams, R. F. Landel and J. D. Ferry, *J. Am. Chem. Soc.*, 1955, **77**, 3701-3707.
7. M. L. Williams, *J. Phys. Chem.*, 1955, **59**, 95-96.
8. E. W. Fischer, G. P. Hellmann, H. W. Spiess, F. J. Hörth, U. Ecarius and M. Wehrle, *Die Makromol. Chem.*, 1985, **12**, 189-214.
9. A. K. Doolittle and D. B. Doolittle, *J. Appl. Phys.*, 1957, **28**, 901-905.
10. I. W. Gilmour, A. Trainor and R. N. Haward, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 1978, **16**, 1277-1290.
11. J. T. Seitz, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1993, **49**, 1331-1351.
12. S. Takahashi, H. Okada, S. Nobukawa and M. Yamaguchi, *Eur. Polym. J.*, 2012, **48**, 974-980.

# 5 章　塩によるポリカーボネートの逆可塑化

## 5-1　はじめに

### 5-1-1　緒言

透明性を維持して弾性率を高め、さらに熱膨張を抑制するためには、逆可塑化剤の添加が有効であることが判明した。しかし、逆可塑化剤の添加に伴い $T_g$ が低下する現象は実用上大きな問題であり、耐熱性を要求される用途には使用することが不可能となる。

耐熱性を向上させる方法として、水素結合[1-4]や架橋[5-7]の導入、共重合[8-11]、吸着性充填材の添加[12]などが考えられる。しかし、これらの方法には課題が残る。水素結合や架橋は一部の高分子に限定される。放射線による架橋においても分子鎖が切断される崩壊型高分子である場合は適用できない。共重合はコストパフォーマンスに劣ることが多い。吸着性充填材は分散性に乏しく、ポリマーの透明性の低下を招いてしまう。

このほかに、マトリックス高分子の耐熱性、力学特性を向上させる方法として金属イオンを利用したアイオノマー化が知られている[13-16]。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。典型的アイオノマーとしては疎水性高分子に側鎖として少量のカルボキシル基、スルホン基を導入したイオン性高分子が挙げられる。このアイオノマーでは、疎水性高分子マトリックス中で親水性イオン基が凝集しミクロ相分離を生じ、イオン会合体のような凝集構造を形成する。これが強い架橋点となり、マトリックスの力学的性質を向上させ、ときには新しい機能を発現させる。また、アイオノマーは異種ポリマーとの混和性を高めたい場合にも用いられる[17]。アイオノマーでは高分子鎖にイオン基が存在するため、イオン基間に静電的な相互作用、例えばイオン - イオン相互作用、イオン - 遷移金属配位相互作用、イオン - 双極子相互作用などが働くことでポリマー同士の混和性が向上する。例として、ポリスチレンとポリエチレンオキサイド（PEO）は相溶しないが、ポリスチレンにメタクリル酸 Li 塩を共重合することで PEO と相溶するようになることを Hara および Eisenberg は報告している[18]。これはイオン - 双極子相互作用に起因するとされている。

本章ではアイオノマーの分子設計を参考にし、塩を PC に添加することによりイオン - ポリマー相互作用を導入し、熱特性と力学特性の改善を試みる。このイオン - ポリマ

ー相互作用は逆可塑化系において働く分子間力よりも強いと考えられ、逆可塑化よりもさらに弾性率を高め、$T_g$を向上することが期待できる。

イオン - ポリマー相互作用が働くためには、イオンはポリマー中で安定して存在しなければならない。Fig.5-1 にポリマー中でのイオンの状態を模式的に示す。水に塩を溶解すると、水分子の大きな双極子が塩を取り巻き電離させる水和現象が起こる。これと類似の現象がポリマー中でも生じる。例えば PEO[19-21] やポリプロピレンオキサイド(PPO)[22,23] 中では、塩は水などの溶媒がなくとも溶解し、電離することが知られている。すなわち、これらのポリマーは塩を電離させる溶媒として作用する。

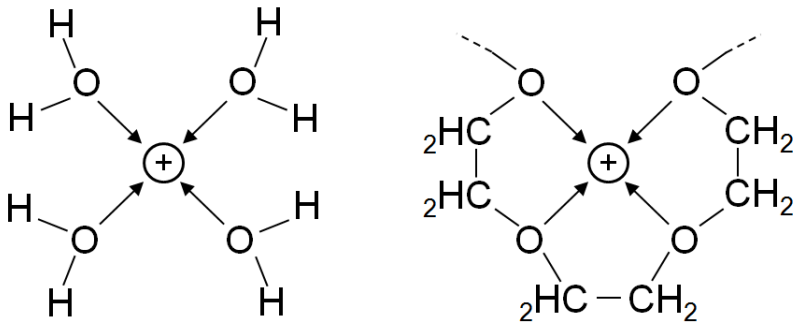


Fig.5-1　水と PEO によるカチオンへの溶媒和

5-1-2　溶媒中における塩の溶解性

溶媒中における塩の溶解性について考える。塩とは広義には酸由来のアニオンと塩基由来のカチオンとがイオン結合したイオン結晶である。イオン結晶では異符号のイオン同士が隣り合い、Coulomb 力によって結び付けられている。電荷 $Q_1$ から距離 $r$ 離れたところの電場 $E_1$ は次のように定義される。

$$E_1 = \frac{Q_1}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon r^2} \tag{5-1}$$

$\varepsilon$、$\varepsilon_0$はそれぞれ比誘電率、真空中の誘電率である。この電場が距離 $r$ にある第二の電荷 $Q_2$ に作用すると Coulomb 力を生じる。

$$F(r) = Q_2 E_1 = \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\varepsilon_0 \varepsilon r^2} \tag{5-2}$$

したがって、2 個の電荷 $Q_1$ と $Q_2$ の間の Coulomb 相互作用の自由エネルギーは次式で与えられる。

$$w(r) = \int_{\infty}^{r} -F(r)dr = -\int_{\infty}^{r} \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\varepsilon_0 \varepsilon r^2} = +\left[\frac{Q_1 Q_2}{4\pi\varepsilon_0 \varepsilon r^2}\right]_{\infty}^{r}$$

$$= \frac{Q_1 Q_2 dr}{4\pi\varepsilon_0 \varepsilon r} = \frac{z_1 z_2 e^2}{4\pi\varepsilon_0 \varepsilon r} \tag{5-3}$$

なお、$r = \infty$でエネルギーゼロの基準状態となる。

このように、イオン結晶は Coulomb 相互作用を考えると、高い誘電率の媒質中ではイオン間の静電引力が大幅に減少することがわかる。

次に溶媒中のイオンの溶解度について考える。例えば $Na^+$と $Cl^-$を比誘電率$\varepsilon$の媒質中で引き離す時の自由エネルギー変化は$\Delta\mu^i$は次式で表される。

$$\Delta\mu^i \approx \frac{+e^2}{4\pi\varepsilon_0 \varepsilon (a_+ + a_-)} \tag{5-4}$$

ここで、$a_+$と $a_-$はそれぞれ $Na^+$と $Cl^-$のイオン半径である。Coulomb 引力相互作用は常に会合に好都合なのでこのエネルギーは正となる。実際には $Na^+$と $Cl^-$はわずかに電離している。つまり、この系では化学平衡が成り立っている。したがって、ボルツマン係数を $k$、温度を $T$ とすると飽和溶液中のイオンの平衡濃度 $Xs$ は次式で与えられる。

$$X_e = e^{-\Delta\mu^i / kT} = \exp\left[-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 \varepsilon (a_+ + a_-) kT}\right] \tag{5-5}$$

$Xs$ の値はモル分率で表した溶媒の電解質の溶解度としてよい。

すなわち、塩の溶解度は溶媒の誘電率で決定される。この式は 1-1 型塩でのみ適用可能とされるが、どのような塩でも溶解度の傾向をある程度予測できると考えられる。

5-1-3　イオン - 双極子相互作用

イオン結晶はある程度の誘電率を持つ溶媒中でなければ電離しない。すなわち、溶媒（ポリマー）は必然的に極性となる。また、イオンはポリマー中でも分極率の大きい官能基と相互作用する（Fig.5-1 では酸素原子）。よって、イオンとポリマーの間に働く相互作用は、イオン - 双極子相互作用である。ここで、イオン - 双極子相互作用について考える。バルクであるポリマーとの相互作用を考察するのは困難であるため、イオンと単分子との相互作用について考察する。

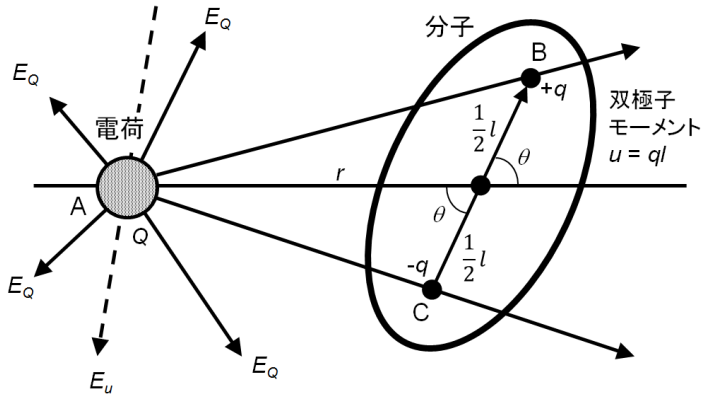



Fig.5-2　イオン - 双極子相互作用 [24]

（正と仮定した）イオンの電場が $E_Q$ で、（イオンに働く）双極子の電場が $E_u$ である。

Fig.5-2 に双極子モーメントを持つ極性分子の中心から距離 $r$ にある電荷 $Q$ を示す。極性分子の双極子モーメント $u$ は電荷と分子中心を結ぶ線と角 $\theta$ だけ傾いている。両端の電荷±$q$ の間の距離を $l$ とすると、全相互作用エネルギーは $Q$（点 A）と-$q$（点 B）の間の Coulomb エネルギーと、$Q$ と+$q$（C 点）の間の Coulomb エネルギーの和になる。すなわち次式となる。

$$w(r) = -\frac{Qq}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon}\left[\frac{1}{AB} - \frac{1}{AC}\right] \tag{5-6}$$

ここで $r$>>l のとき、

$$AB = \left[\left(r - \frac{1}{2}l\cos\theta\right)^2 + \left(r - \frac{1}{2}l\sin\theta\right)^2\right]^{1/2} \approx r - \frac{1}{2}l\cos\theta \tag{5-7}$$

$$AC = \left[ \left( r + \frac{1}{2} l \cos\theta \right)^2 + \left( r - \frac{1}{2} l \sin\theta \right)^2 \right]^{1/2} \approx r + \frac{1}{2} l \cos\theta \tag{5-8}$$

となる。点双極子近似の極限では、相互作用エネルギーは次式となる。

$$w(r) = w(r,\theta) = -\frac{Qq}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon} \left[ \frac{1}{r - \frac{1}{2} l \cos\theta} - \frac{1}{r + \frac{1}{2} l \cos\theta} \right]$$

$$= -\frac{Qq}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon} \left[ \frac{l \cos\theta}{r^2 - \frac{1}{4} l^2 \cos^2\theta} \right] = -\frac{Qu\cos\theta}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon r^2} = -\frac{(ze)u\cos\theta}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon r^2} \tag{5-9}$$

これが媒質中における電荷 $Q$ と点双極子 $u(l=0)$の相互作用の自由エネルギーである。なお、$\theta = 0^\circ$（双極子がイオンと逆向き）のとき、引力が最大となり、$\theta = 180^\circ$（双極子の向きがイオンの電場方向）のとき、相互作用の自由エネルギーは正で斥力となる。式(5-9)から、イオン - 双極子相互作用を強めるには双極子モーメントが大きい官能基を持つポリマーが好ましく、イオンに関しては価数が大きくイオン半径が小さいほどよいことがわかる。

### 5-1-4　目的

本章では PC に格子エネルギーが比較的低く、ポリマーと相溶しやすいとされる過塩素酸塩を添加し、その構造、力学特性、熱特性を明らかにする。また、一般的に金属を含む化合物の屈折率は高い。すなわち、過塩素酸塩は PC の屈折率に変化を与えると考えられることから、応力光学係数を測定した。

## 5-2　実験方法

### 5-2-1　試料

前章までで用いた PC を用いた。塩として過塩素酸リチウム三水和物（$LiClO_4.3H_2O$、純度：98 %、ナカライテスク）、過塩素酸ナトリウム（$NaClO_4$、純度：min.96 %、関東化学）、過塩素酸マグネシウム（$Mg(ClO_4)_2$、純度：min.75 %、関東化学）、過塩素酸カリウム（$KClO_4$、純度：min.99.5 %、関東化学）を用いた。化学構造を Fig.5-3 に示す。融点、格子エネルギー[25] を Tab.5-1 に示す。

Tab.5-1　過塩素酸塩の融点および格子エネルギー

| 塩 | 融点　(ºC) | 格子エネルギー (kJ/mol) |
|---|---|---|
| $LiClO_4$ | 236 | 735 |
| $NaClO_4$ | 482 | 645 |
| $Mg(ClO_4)_2$ | 251 | - |
| $KClO_4$ | 356 | 596 |

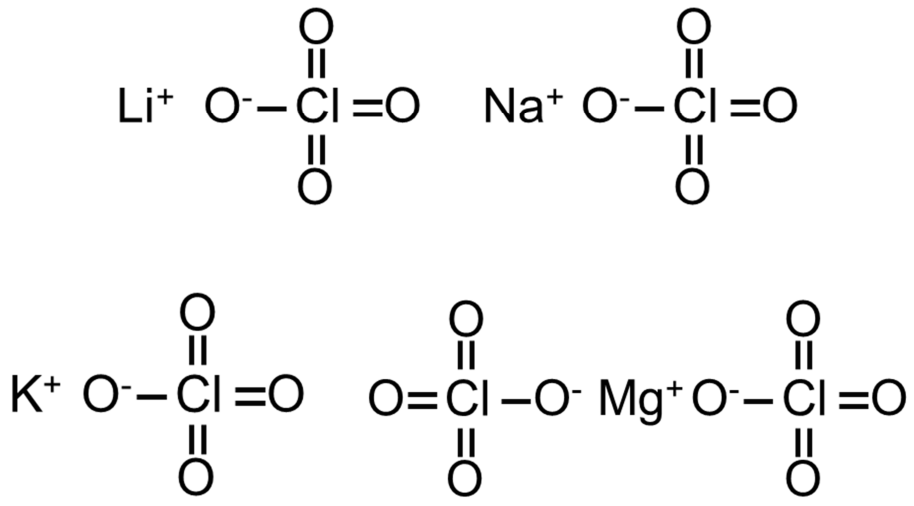


Fig.5-3　過塩素酸塩の化学構造

5-2-2　試料調製

(1)　フィルム成形

溶液キャストフィルムの作成手順を Fig.5-4 に示す。2 g の PC を 80 ml のテトラヒドロフラン（THF）に溶解し 2 時間撹拌した後、上記の塩を投入しさらに 1 時間撹拌した。得られた溶液をガラスシャーレに流し込み、室温にて 30 分真空乾燥し厚み 30 – 50 μm の透明なフィルムを調製した。さらに、残留溶媒を揮発させるために 80 ºC で 10 時間、140 ºC で 40 時間乾燥した。また、溶液キャストにより発生する分子配向と熱履歴を消去するため、フィルムを 165 ºC にて 20 分間熱処理した。なお、試料調製の前に PC、塩の加熱などの処理は行っていない。

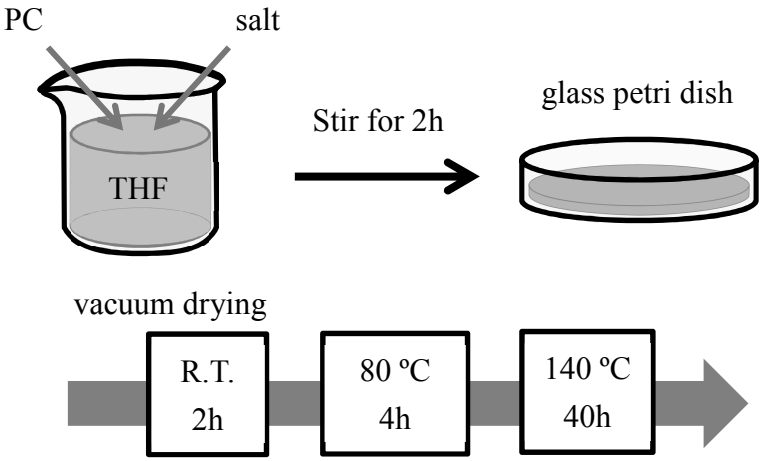



Fig. 5-4　フィルム調製の手順

(2)　圧縮成形

PC/塩に溶融成形の適用が可能か調べるために、乾燥後のキャストフィルムを圧縮成形した。圧縮成形の手順は前章までと同じである。

5-2-3　測定

(1)　固体フィルムの動的粘弾性測定

強制振動型固体粘弾性測定装置（UBM、Rheogel-E4000）に引張型治具を取り付け、

温度範囲-100 – 240 ºC、周波数 10 Hz、昇温速度 2 ºC/min の条件で動的引張弾性率の温度依存性を測定した。

(2) 赤外吸収スペクトル測定

赤外分光装置（JASCO、FT-IR 6100）を用いて IR スペクトルを測定した。測定範囲は 4000 – 400 $cm^{-1}$ とした。分解能は 4 $cm^{-1}$、積算回数は 128 回である。

(3) X 線回折

ブレンドのモルフォロジーを調べるために X 線回折測定を行った。測定には X 線測定装置（Rigaku、RINT 2500）を使用した。ターゲットは Cu、管電圧、管電流はそれぞれ 40 kV、30 mA である。測定範囲は $2\theta$ = 10 – 40º、スキャン速度は 2 º /min である。

## 5-3　結果と考察

### 5-3-1　過塩素酸リチウム添加系の成形加工性

Fig.5-5 に PC/$LiClO_4$ (95/5)のキャストフィルムとそれを圧縮成形したフィルムの写真を示す。なお、重量分率は三水和物（$LiClO_4.3H_2O$）の値であり、$LiClO_4$ 換算では PC/$LiClO_4$ (96.5/3.5)となる。キャストしたフィルムは透明であるが、圧縮成形をすると不透明になることがわかった。これは加熱するとイオン - PC 間の相互作用よりも、アニオン - カチオン相互作用の方が強くなり $LiClO_4$ が再び結晶化するためであると考えられる。ブレンド系の温度が上昇すると、イオンは分子鎖と協同的に運動し、そのイオン伝導度は WLF 式に従うことが知られている。すなわち、ガラス状態では固定されていたリチウムイオンが温度の上昇とともに PC 分子鎖から離れ、アニオンと結合したと考えられる。

Fig.5-6 はこれらのフィルムの X 線回折結果である。キャストフィルムは PC 単体と同じピークを示すが、圧縮成形したフィルムには $LiClO_4$ の回折ピークが観測される。本結果は加熱により $LiClO_4$ が PC 中で結晶化することを示唆している。以上から、少なくとも PC/$LiClO_4$ ブレンドに溶融成形は適用できないことがわかった。

以降の測定はすべて溶液キャストフィルムについて行った。

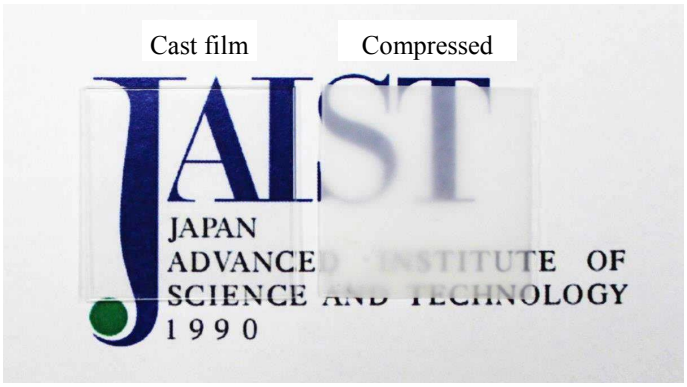



Fig. 5-5　PC/$LiClO_4$ (95/5)の（左）溶液キャストフィルム（50 μm）、（右）圧縮成形フィルムの透明性（300 μm）

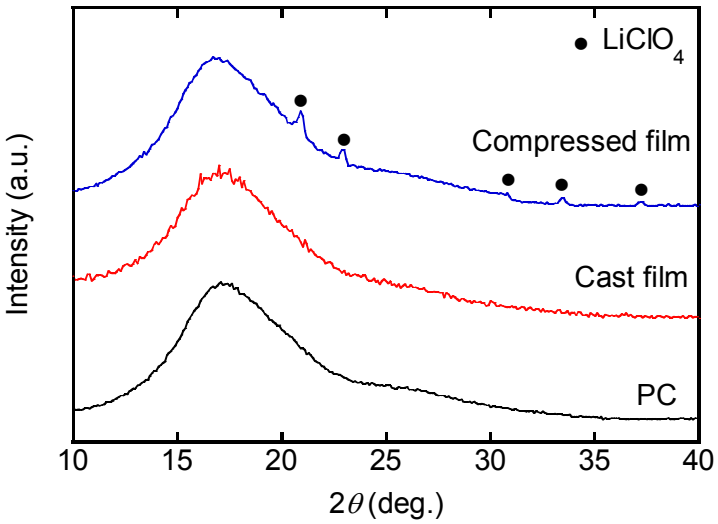



Fig. 5-6　キャストおよび圧縮成形した PC/$LiClO_4$ (95/5)フィルムの X 線回折プロファイル

5-3-2　過塩素酸塩の相溶性

Tab.5-1 の塩の混合溶液をキャストすることで得られたフィルムの透明性から PC と過塩素酸塩の相溶性を評価した。溶液状態では $LiClO_4$、$NaClO_4$、$Mg(ClO_4)_2$ 添加系は透明であったが、$KClO_4$ 添加系のみ不透明であった。これは $KClO_4$ が THF に不溶なためである。溶媒揮発後のフィルムでは $LiClO_4$ と $NaClO_4$ 添加系は 10 wt%まで透明であり、相溶している可能性が高い。また、$Mg(ClO_4)_2$ は THF には溶解するものの、キャストフィルムは不透明となった。

Tab.5-2　PC と塩の相溶性

| 塩 | 相溶性 |
|---|---|
| $LiClO_4$ | ○ |
| $NaClO_4$ | ○ |
| $Mg(ClO_4)_2$ | × |
| $KClO_4$ | - |

5-3-3　カチオンの配位位置

PC 中において塩のカチオンがどこに配位するのか考える。カチオンは PC 中の分極が最も強い原子団に配位すると考えるのが妥当である。PC 中では酸素原子の電気陰性度が最も高いことから、酸素原子を含む O-C-O 基とカルボニル基の赤外吸収スペクトルを調べた。また、カチオン - π 相互作用を確認するためにベンゼン環の赤外吸収スペクトルも調べた。Tab.5-3 にこれらの原子団の赤外吸収スペクトルを示す [26]。なお、これらはすべて伸縮振動である。Fig.5-7 に相互作用の概念図を示す。

Tab.5-3　PC における酸素原子を含む原子団とベンゼン環の赤外吸収スペクトル

| Wavenumber ($cm^{-1}$) | Assignment |
|---|---|
| 1015 | ν(O-C-O) |
| 1505 | Ring ν(C-C) |
| 1772 | ν(C=O) |

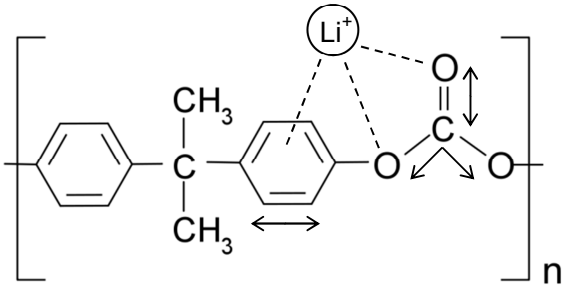



Fig.5-7　PC における酸素原子を含む原子団とベンゼン環とリチウムイオンとの相互作用の概念図

Fig.5-8 に PC/$LiClO_4$ (95/5)および(90/10)のν(O-C-O)、ν(C=O)、Ring ν(C-C)の赤外吸収スペクトルを示す。ν(O-C-O)のピークに変化が観測されないことから O-C-O にはリチウムイオンが配位していないと考えられる。また、Ring ν(C-C)にも変化が観測されないことからカチオン - π相互作用は生じていない。ν(C=O)の場合、いずれの $LiClO_4$ 濃度でも 1 $cm^{-1}$ 程度であるがピークが高波数側にシフトしている。また、低波数側のショルダーピークが強くなっていることがわかる。これはリチウムイオンと PC のカルボニル基

が相互作用していることを示唆している。このショルダーピークの強度から相互作用の強さを推定できる。$LiClO_4$ の添加量が 5 wt%のブレンドと 10 wt%のブレンドのピーク強度は同程度であることから相互作用の強さはほぼ同じと考えられる。これは $NaClO_4$ に関しても同様である。PC/$NaClO_4$ のカルボニル基の赤外吸収スペクトルを Fig.5-9 に示す。

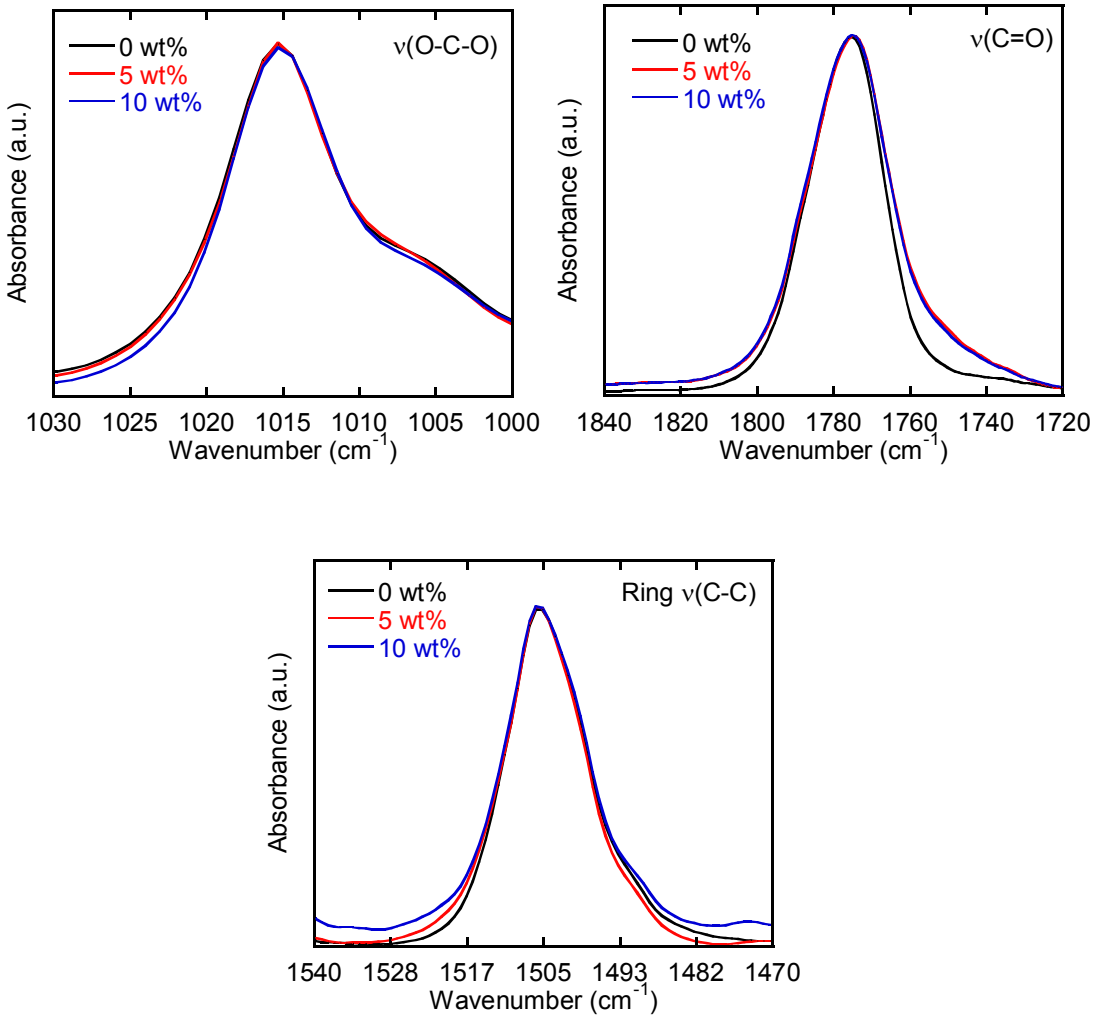



Fig.5-8　PC/$LiClO_4$ におけるν(O-C-O)、Ring ν(C-C)、ν(C=O)の赤外吸収スペクトル

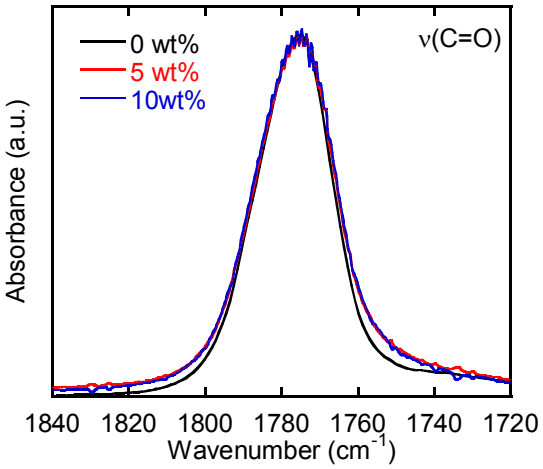



Fig.5-9　PC/$NaClO_4$ における ν(C=O)の赤外吸収スペクトル

Fig.5-10 に PC にそれぞれ $LiClO_4$ と $NaClO_4$ を 5 wt%添加した系のカルボニル基のピークを示す。ショルダーピークに着目すると、$LiClO_4$ と比較してピーク強度が弱いことがわかる。すなわち、PC - ナトリウムイオンの相互作用は PC - リチウムイオンよりも弱い。

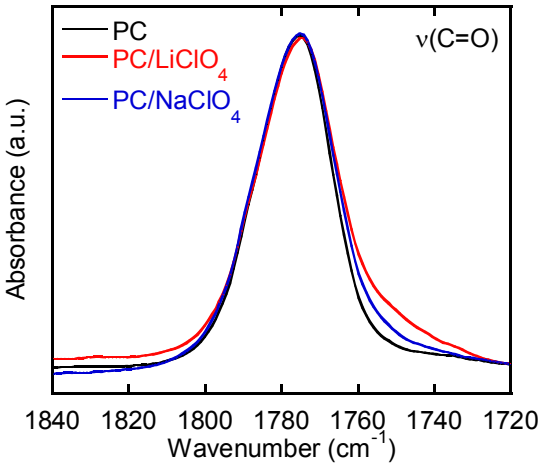



Fig.5-10　PC/$LiClO_4$ と PC/$NaClO_4$ における ν(C=O)の赤外吸収スペクトル

5-3-4　過塩素酸塩添加系の動的粘弾性

Fig.5-11 に PC に $LiClO_4$、$NaClO_4$、*p*-tPh をそれぞれ 5 wt%添加したブレンドの動的粘弾性を示す。Poly(styrene-*co*-sodium methacrylate)などのアイオノマーでは *E'*にマトリックスとイオン会合体に由来する 2 つのピークが観測されることが知られている [13]。Fig.5-11 より本系の *E'*は温度の上昇とともに単調に低下しており、また、*E"*には α 分散

と β 分散のみ観測されることから過塩素酸塩を添加しても構造は均質である可能性が高い。また、$LiClO_4$、$NaClO_4$ いずれの添加系においても $T_g$ は低下していないことが判明した。$T_g$ は上昇しないものの、少なくともこれらの塩は PC の可塑剤としては作用しないことがわかった。

$LiClO_4$ を添加すると *E'*は増加するが、その程度は添加量が同じ場合、*p*-tPh とほぼ同じである。一方、$NaClO_4$ は PC の *E'*と *E"*にほとんど影響を与えないことが分かった。これはナトリウムイオンの半径がリチウムイオンよりも大きいことから式(5-3)より静電相互作用が弱くなったためであり、Fig.5-10 のショルダーピークの強度からも支持される。*E'*の増加の程度は同等であるにもかかわらず、PC/$LiClO_4$ のβ分散は PC/*p*-tPh よりも抑制されていない。有機逆可塑化系では、逆可塑化剤が自由体積を埋めることにより主鎖の局所的な運動が抑制され、β分散が抑制される。第 2 章でも述べたが、PC のβ分散はカルボニル基とフェニル基の複合的な運動に起因するとされている。本系ではリチウムイオンは PC のカルボニル基に配位していることが前節から分かっており、これによりβ分散が抑制されていると考えられる。ただし、カルボニル基がどの程度β分散に関与しているかは未だ不明であり、*p*-tPh 添加系のβ分散強度とは単純に比較できない。

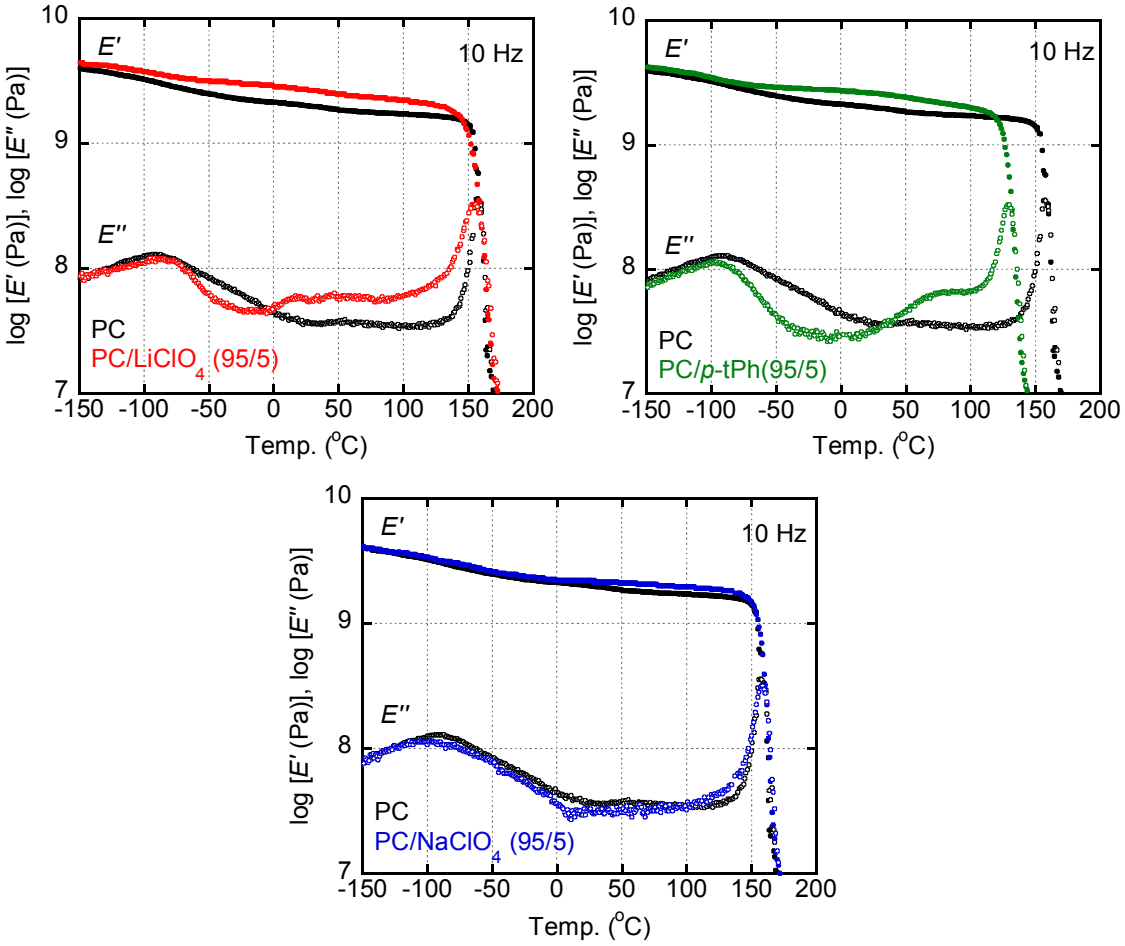



Fig.5-11　PC/$LiClO_4$、PC/*p*-tPh、PC/$NaClO_4$ の動的粘弾性

室温における 10 Hz での *E'* と塩の添加量の関係を Fig.5-12 に示す。過塩素酸リチウムの添加量が 5 wt%までは *E'* が向上するが、5 wt%を越えると *E'* は低下することがわかる。ここで、カルボニル基の赤外吸収スペクトルにおいて、$LiClO_4$ を 10 wt%添加しても 5 wt%添加系とショルダーのピーク強度は同等であった。これは PMMA - リチウムイオンの相互作用の強さが同等であることを意味する。しかし、*E'* は 10 wt%添加系の方が低い。一方、$NaClO_4$ は 10 wt%添加しても *E'* はほとんど上昇しない。これは前述のようにナトリウムイオンがリチウムイオンよりも静電相互作用が弱くなることに起因すると考えられる。これらの現象については次節にて考察する。

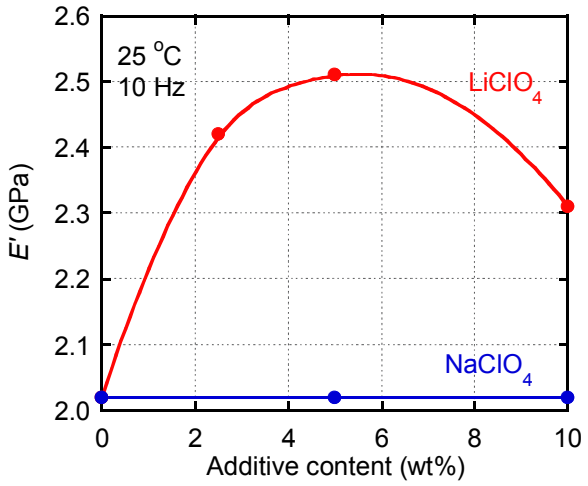



Fig.5-12　室温、10 Hz における $PC/LiClO_4$、$PC/NaClO_4$ の $E'$

5-3-5　高分子中における塩の解離度

$LiClO_4$ を 10 wt%添加すると室温での $E'$が低下する現象および $NaClO_4$ が $E'$を増加させない現象を解明するため、前節では赤外吸収スペクトル（IR）測定を行い $LiClO_4$ と $NaClO_4$ の電離度を求めた。$ClO_4^-$の伸縮バンドである波数 600 $cm^{-1}$-650 $cm^{-1}$ の IR 吸収は、624 $cm^{-1}$ と 636 $cm^{-1}$ の 2 つの吸収帯から成ると報告されている [19]。2 つの吸収のうち、624 $cm^{-1}$ 付近は電離した $ClO_4^-$に、636 $cm^{-1}$ 付近の吸収は非電離の $LiClO_4$ および $NaClO_4$ に起因する。Fig.5-13 に波数 600 - 660 $cm^{-1}$ における $PC/LiClO_4$ と $PC/NaClO_4$ の赤外吸収スペクトルを示す。Fig.5-14 より本系においても 600 $cm^{-1}$ - 660 $cm^{-1}$ の IR スペクトルは 2 つの吸収から成ることが観測された。$PC/LiClO_4$ では 624 $cm^{-1}$ のピークの方が強いが、$PC/NaClO_4$ では 636 $cm^{-1}$ のピークの方が強くなっている。これは $LiClO_4$ では電離したカチオン、$NaClO_4$ では非電離のカチオンの方が多く存在していることを意味する。これを定量的に評価するため、600 $cm^{-1}$ - 660 $cm^{-1}$ に観測されるピークを Lorentz 関数を用いて 2 つの成分に分割し、それぞれの吸収の面積強度から電離度を求めた。なお、2 つの吸収の吸光係数は等しいと仮定した。

$$Absorbance\ (\omega) = A_1 \frac{\beta_1}{\pi} \frac{1}{\beta_1^2 + (\omega - a_1)^2} + A_2 \frac{\beta_2}{\pi} \frac{1}{\beta_2^2 + (\omega - a_2)^2} \tag{5-10}$$

$$a = \frac{A_1}{A_1 + A_2} \tag{5-11}$$

ここで $A_1$、$A_2$ はそれぞれ 624 $cm^{-1}$ 付近、636 $cm^{-1}$ 付近の吸収の面積成分、$\alpha_1$、$\alpha_2$ は吸収ピーク位置、$\beta_1$、$\beta_2$ は吸収のピークの半値幅、$a$ は電離度である。

電離度の計算結果を Fig. 5-14 に示す。いずれの塩でも、添加量が 2.5 wt%のとき最も電離度が高いことがわかる。添加量の増加とともに電離度は低下し、5 wt%、10 wt%では同程度であった。また、$NaClO_4$ の方が $LiClO_4$ よりも電離度が低いことがわかった。すなわち、ナトリウムイオンはリチウムイオンよりも静電引力が弱いだけでなく、PC 中での電離度も低いために同力学特性に及ぼす影響が少ないと考えられる。また、$LiClO_4$ の電離度は 5 wt%、10 wt%で同程度であることは、10 wt%添加系の方が電離したアニオンが多いことを意味する。PEO に $NaCF_3SO_3$ や $Na(CF_3SO_2)_2N$ のようなフッ素を含む塩を添加すると、そのアニオンにより可塑化することが知られている [27,28]。本系においてもアニオンが可塑剤として働く可能性は十分にある。すなわち、$LiClO_4$ を 10 wt%添加すると、アニオンが可塑剤として働き、$E'$を低下させた可能性がある。

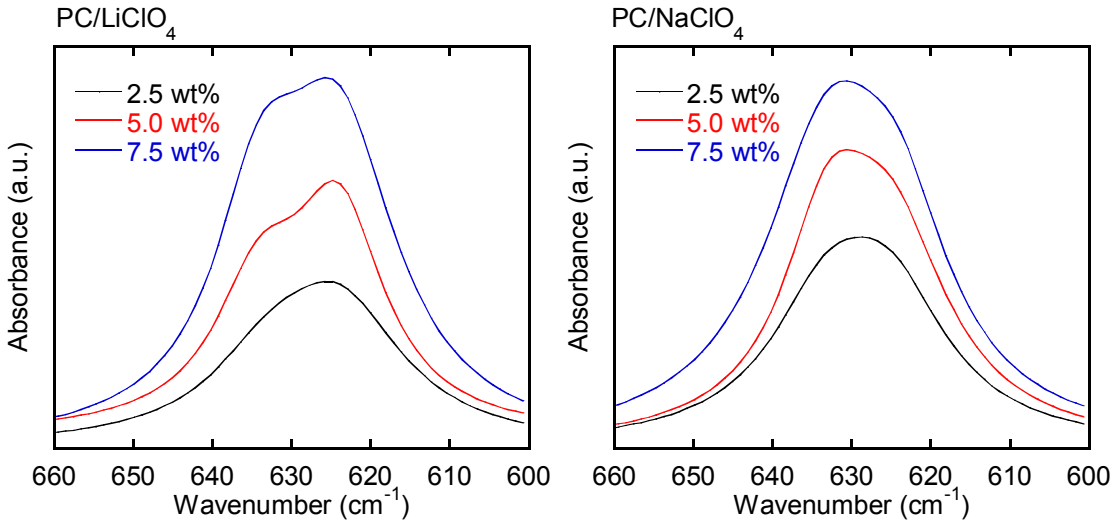



Fig.5-13　600-660 $cm^{-1}$ における $PC/LiClO_4$ と $PC/NaClO_4$ の赤外吸収スペクトル

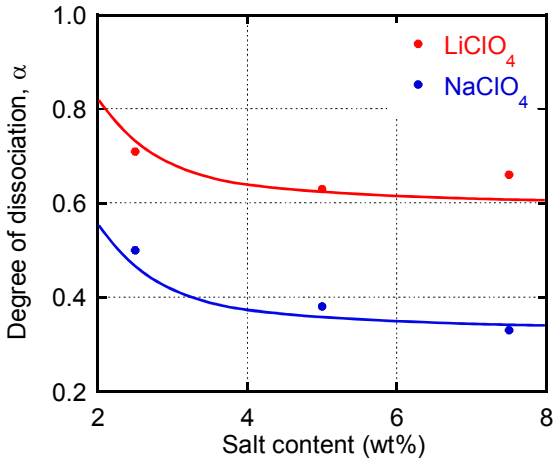



Fig.5-14　PC/$LiClO_4$ と PC/$NaClO_4$ におけるそれぞれの塩の電離度

5-3-6　過塩素酸リチウム添加系の光学特性

第 3 章でも示したが、ポリマーの固有複屈折は分極率の寄与が大きいことがわかっている。リチウムイオンは自身の分極率は小さいものの、その小さいイオン半径から強い静電相互作用を生じ、マトリックスの分極率を変化させている可能性がある。すなわち、$LiClO_4$ の添加により固有複屈折は変化している可能性が高い。そこで、PC/$LiClO_4$ の応力光学係数を測定することで、$LiClO_4$ が固有複屈折に与える影響を考察した。ガラス状態における複屈折は、与えられた応力により特定の原子団がマクロ的にひずむために生じるとされており、リチウムイオンが配位しているカルボニル基も関与している可能性はある。また、第 3 章において、ベンゼン環濃度の高いブレンドほど複屈折のひずみ依存性が強いことから、本手法は PC/$LiClO_4$ の分極率の観察に適しているといえる。

Fig.5-15 に PC/$LiClO_4$ の応力光学係数の波長依存性を示す。応力光学係数は測定波長範囲において 0 wt%、10 wt%、5 wt%の順に大きくなった。これは *E'* の大きさと対応しており、*E'* とともに増加している。これらのブレンドの複屈折のひずみ依存性を算出し、Fig.5-16 に示した。算出方法は第 3 章と同じである。このようにすべての測定点が一直線上にプロットされることから、複屈折はひずみにより決定していることが示唆される。すなわち、$LiClO_4$ は弾性率の増加により $\Delta n$ に影響を及ぼすものの、分極率異方性には大きな影響を及ぼさないと推測される。これは、本系におけるイオン - 双極子相互作用が強くないことを示唆している。

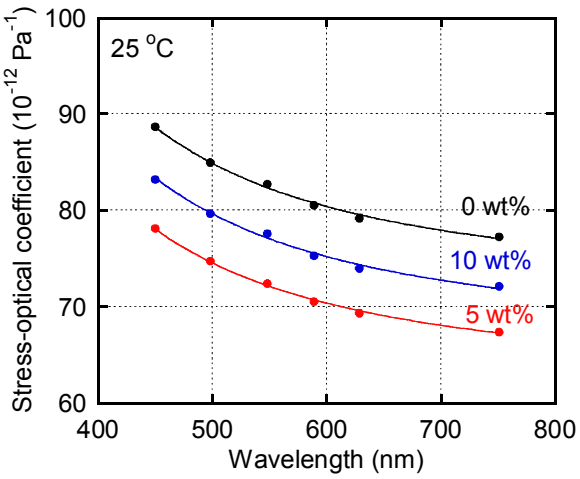



Fig.5-15　PC/$LiClO_4$の応力光学係数の波長依存性

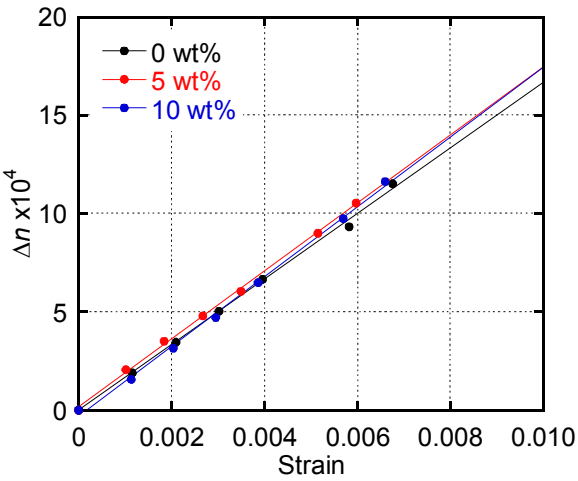



Fig.5-16　PC/$LiClO_4$の複屈折のひずみ依存性

## 5-4　まとめ

逆可塑化剤により透明性を維持して弾性率を高め、熱膨張を抑制することはできるが、$T_g$は低下する。本現象は実用上大きな問題である。この問題を解決するために、本章ではPCに過塩素酸塩を添加し、弾性率、熱特性、そして光学特性を調べた。その結果、$LiClO_4$、$NaClO_4$添加系のいずれにおいても $T_g$ は低下しないことがわかった。PC/$LiClO_4$ (95/5)はPCと同等の透明性を示し、*E'*はPC/*p*-tPh (95/5)と同程度まで増加した。しかし、$LiClO_4$を10 wt%添加すると*E'*は低下した。また、$NaClO_4$は*E'*の増加にはほとんど寄与しなかった。これはナトリウムイオンとPCの相互作用がリチウムイオンよりも弱いためである。赤外吸収スペクトル測定からこれらのカチオンはカルボニル基の配位していることが判明した。また、塩の電離度は塩の添加量が増加すると低下し、5 wt%において$LiClO_4$では60 %程度、$NaClO_4$では40 %程度であった。すなわち、$NaClO_4$は静電相互作用が弱いだけでなく、電離度も低いために *E'*の増加が生じなかったと考えられる。PC/$LiClO_4$について応力光学係数を測定したところ、測定波長範囲において0 wt%、10 wt%、5 wt%の順に大きくなった。これは*E'*の大きさと対応しており、*E'*の低い順となっている。また、ガラス状態で発生する複屈折のひずみ依存性を算出すると、すべての試料で同一の傾向であった。すなわち、複屈折のひずみ依存性は変化しないことがわかった。これは、PC の分極率がリチウムイオンによって変化していないことを意味している。PCの$T_g$が向上していないことも併せると、本系における相互作用はそれほど強くないと考えられる。

第 5 章　參考文獻


1. J. Y. Lee, P. C. Painter and M. M. Coleman, *Macromolecules*, 1988, **21**, 954-960.

2. J. A. Moore and S. Kaur, *Macromolecules*, 1998, **31**, 328-335.

3. C.-K. Chan and I. M. Chu, *Polymer*, 2001, **42**, 6089-6093.

4. M. M. Feldstein, A. Roos, C. Chevallier, C. Creton and E. E. Dormidontova, *Polymer*, 2003, **44**, 1819-1834.

5. H. Stutz, K. H. Illers and J. Mertes, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 1990, **28**, 1483-1498.

6. A. R. Kannurpatti, K. J. Anderson, J. W. Anseth and C. N. Bowman, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 1997, **35**, 2297-2307.

7. H. A. Khonakdar, J. Morshedian, U. Wagenknecht and S. H. Jafari, *Polymer*, 2003, **44**, 4301-4309.

8. Y. Kita, K. Kishino and K. Nakagawa, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1997, **63**, 363-368.

9. D. Shaosheng, W. Yuezhen and Z. Zhiqian, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1999, **72**, 1335-1339.

10. S.-W. Kuo, H.-C. Kao and F.-C. Chang, *Polymer*, 2003, **44**, 6873-6882.

11. P.-P. Wu, D.-M. Zhao, L.-X. Li, H.-S. Wang and G.-D. Liu, *Polym. Eng. Sci.*, 2013, **53**, 2370-2377.

12. Y.-H. Hu, C.-Y. Chen and C.-C. Wang, *Polym. Degrad. Stab.*, 2004, **84**, 545-553.

13. A. Eisenberg, *Macromolecules*, 1970, **3**, 147-154.

14. A. Eisenberg and M. Rinaudo, *Polym. Bull.*, 1990, **24**, 671-671.

15. H. Tachino, H. Hara, E. Hirasawa, S. Kutsumizu, K. Tadano and S. Yano, *Macromolecules*, 1993, **26**, 752-757.

16. J.-S. Kim, R. J. Jackman and A. Eisenberg, *Macromolecules*, 1994, **27**, 2789-2803.

17. S. Datta, P. P. De and S. K. De, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1996, **61**, 1839-1846.

18. M. Hara and A. Eisenberg, *Macromolecules*, 1984, **17**, 1335-1340.

19. M. Salomon, M. Xu, E. M. Eyring and S. Petrucci, *J. Phys. Chem.*, 1994, **98**,

8234-8244.

20. S. K. Fullerton-Shirey and J. K. Maranas, *J. Phys. Chem. C*, 2010, **114**, 9196-9206.

21. K. Yoshida, H. Manabe, Y. Takahashi and T. Furukawa, *Electrochim. Acta*, 2011, **57**, 139-146.

22. C. A. Angell, C. Liu and E. Sanchez, *Nature*, 1993, **362**, 137-139.

23. T. Furukawa, Y. Mukasa, T. Suzuki and K. Kano, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 2002, **40**, 613-622.

24. J. N. Israelachvili、分子間力と表面力 第 3 版、朝倉書店（2013）

25. C. K. Kim, J. Won, H. S. Kim, Y. S. Kang, H. G. Li and C. K. Kim, *J. Comput. Chem.*, 2001, **22**, 827-834.

26. R. G. Kraus, E. D. Emmons, J. S. Thompson and A. M. Covington, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 2008, **46**, 734-742.

27. M. Perrier, S. Besner, C. Paquette, A. Vallée, S. Lascaud and J. Prud'homme, *Electrochim. Acta*, 1995, **40**, 2123-2129.

28. A. Ferry, M. M. Doeff and L. C. De Jonghe, *J. Electrochem. Soc.*, 1998, **145**, 1586-1592.

# 6 章　塩によるポリメタクリル酸メチルの逆可塑化

## 6-1　はじめに

### 6-1-1　緒言

第 5 章では PC に $LiClO_4$ を添加すると、逆可塑化剤である *p*-tPh と同程度まで弾性率が上昇し、さらに $T_g$ を低下させないということがわかった。しかしながら、本結果は $T_g$ が上昇するほど静電相互作用は強くはないことも示唆している。

一方、アイオノマーではイオン添加により $T_g$ が上昇することが知られている。また、流動領域が明確に観察されなくなり、イオン結合による平衡弾性率が現れる。これはポリマー鎖中の $COO^-$ と陽イオンとの強い静電相互作用が熱運動に勝るために生じる現象と考えられる。換言すると前章で確認されたカーボネート基との静電相互作用は、PC の $T_g$ を越えた温度領域では熱運動によってほとんど観測されなくなる。そこで、本章では $T_g$ の低い PMMA をポリマーとし、前章で用いた塩などを添加することで生じる $T_g$ の変化について調べる。

### 6-1-2　ポリメタクリル酸メチル

PMMA の化学構造を Fig.6-1 に示す。PMMA は透明性、光学特性、耐候性、成形加工性に優れ、表面硬度が高い。これらの特性を生かして野外看板、ディスプレイ、カーポート・エクステリア、光学関連など幅広い用途に用いられる。特に光学関連では各種レンズに用いられているほか、携帯端末などの液晶ディスプレイ用導光板などに今後大きな需要が期待される [1]。

一方、PMMA の $T_g$ は 100 ℃ 程度であることから高温領域での用途は制限されており、耐熱性の向上は強く要求されている。これまでに、共重合 [2-5]、吸着性充填材の添加 [6] などの方法で、PMMA の $T_g$ の向上が試みられてきた。しかし、共重合では残留モノマーによる着色やコストパフォーマンスの悪化などが問題となっており、吸着性充填材の添加はその分散性の乏しさから、ポリマーの透明性の低下を招いてしまう。そのため、添加剤により $T_g$ を向上する技術は強く期待されている。

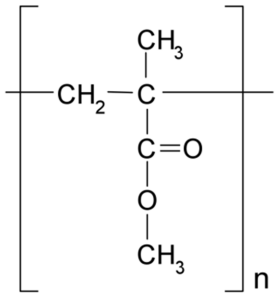


Fig.6-1　PMMA の化学構造

6-1-3　目的

本章では、PMMA に塩を添加することでイオン - 双極子相互作用を導入し、熱特性、力学特性の向上を目指す。初めにフィルムの成形条件について検討し、さらに、(1) トリフルオロメタンスルホン酸リチウムの添加量と諸物性との関係を把握し、(2) カチオンをリチウムとした場合のアニオンの種類、(3) アニオンを過塩素酸とした場合のカチオンの種類、それぞれの影響を評価する。

## 6-2　実験方法

### 6-2-1　試料

本章ではポリマーとして、ポリメタクリル酸メチル（PMMA）（三菱レイヨン、アクリペット V、数平均分子量 Mn = 58,000、重量平均分子量 Mw = 120,000）を用いた。また、低分子量の PMMA（L-PMMA）（三菱レイヨン、数平均分子量 Mn = 8,900、重量平均分子量 Mw = 15,000）も用いた。なお、分子量の測定は、ゲル浸透クロマトグラフィ（GPC）（東ソー、HLC-8020）を用いて行った。1 mg/ml のクロロホルム溶液を試料とし、ポリスチレン換算値を求めている。

リチウム塩として、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム（$LiCF_3SO_3$、関東化学、純度：99 %）、ノナフルオロブタンスルホン酸リチウム（$LiC_4F_9SO_3$、関東化学、純度：99 %）、過塩素酸リチウム三水和物（$LiClO_4.3H_2O$、純度：98 %、ナカライテスク）、ヨウ化リチウム（LiI、Aldrich、純度 : 99 %）、塩化リチウム（LiCl 関東化学、純度 : 99 %）を用いた（Fig.6-2）。詳細を Tab.6-1 に示す。また、用いた過塩素酸塩を Tab.6-2 に示す。なお、本論文では慣例に従い $LiCF_3SO_3$ を LiFMS、$LiC_4F_9SO_3$ を LiFBS と呼称することとする。

Tab.6-1　リチウム塩の特性

| 塩 | 分子量 | 融点 (ºC) | 格子エネルギー[7,8] (kJ/mol) |
|---|---|---|---|
| LiFMS | 156 | 440 | 735 |
| LiFBS | 306 | 375 | - |
| $LiClO_4.3H_2O$ | 161 | 234 | 735 |
| LiI | 134 | 459 | 750 |
| LiCl | 42 | 613 | 833 |

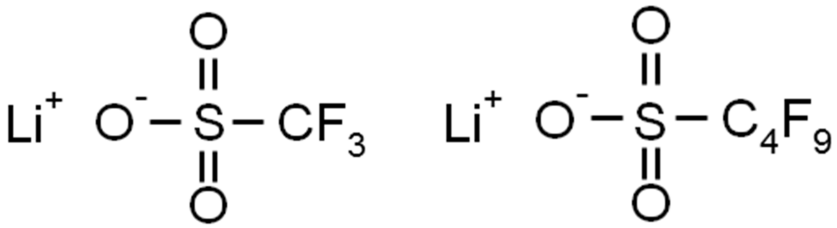


Fig.6-2　（左）LiFMS と（右）LiFBS の化学構造

Tab.6-2　過塩素酸塩の特性

| 塩 | 分子量 | 融点 (ºC) | 格子エネルギー[7] (kJ/mol) |
|---|---|---|---|
| $LiClO_4.3H_2O$ | 161 | 234 | 735 |
| $NaClO_4$ | 122 | 482 | 645 |
| $Mg(ClO_4)_2$ | 223 | 251 | - |
| $KClO_4$ | 139 | 356 | 596 |

6-2-2　試料調製

(1)　キャストフィルム

ジクロロメタンとメタノールを重量比 9:1 にて混合した溶媒に PMMA と塩を投入し 1 時間撹拌後、テフロンコートのアルミバットに流し込む。溶媒が揮発するまで室温にて保持し、その後 160 ºC のオーブンにて 30 時間真空乾燥した。

(2)　圧縮成形フィルム

上記の乾燥したブレンドを圧縮成形機（テスター産業、Table-type-test-press SA-303-I-S）を用いてフィルム状に成形した。荷重を与えず 200 ºC で 1.5 分間加熱した後、30 MPa にて 1.5 分間加圧した。その後、25 ºC に設定した別の圧縮成形機にて 3 分間冷却し、厚み約 300 μm のフィルムを得た。

6-2-3　測定

(1)　固体フィルムの動的粘弾性測定

強制振動型固体粘弾性測定装置（UBM、Rheogel-E4000）に引張型治具を取り付け、温度範囲-100 - 240 ºC、周波数 10 Hz、昇温速度 2 ºC/min の条件で動的引張弾性率の温度依存性を測定した。

(2)　溶融体の動的粘弾性測定

回転型レオメータ（TA Instruments、AR2000ex）により、動的せん断弾性率の周波数依存性を様々な温度で測定した。基本的に円錐 - 円板の治具を用いた。コーン直径は 25 mm、コーン角は 4º である。また、ゴム状領域の場合、直径 25 mm の平行円板の治具を用いている。

(3)　赤外スペクトル測定

本研究では塩が高濃度のフィルムほど吸湿するために薄膜が必要とされる透過法は不向きであり、Attenuated Total Reflection（ATR）法を採用した。赤外分光装置（Perkin Elmer、Spectrum 100）を用い、測定範囲は 4000 - 400 $cm^{-1}$、積算回数は 16 回、分解能は 2 $cm^{-1}$ である。ATR プリズムには KRS-5 を用いた。

ATR 法は試料表面で全反射する光を測定することによって、試料表面の吸収スペクトルを得る方法である。赤外領域に透明なプリズムに試料を密着させ、プリズムから試料内部にわずかにもぐりこんで反射する全反射光を測定すると、試料表層部の吸収スペクトルが得られる。このもぐりこみ深さ $d_p$ は次式で表される。

$$d_p = \frac{\lambda / n_1}{2\pi\sqrt{\sin^2\theta - (n_2/n_1)^2}} \tag{6-1}$$

ここで $\lambda$ は空気中での赤外光の波長、$\theta$ は入射角、$n_1$ はプリズムの屈折率、$n_2$ は試料の屈折率である。

(4)　紫外・可視分光スペクトル測定

フィルムの可視光での光線透過率を測定するために、室温、相対湿度 30 %にて紫外・可視分光光度計（Perkin Elmer、Lambda 25）を用いて吸光度を測定した。測定波長は 700 nm から 200 nm とした。

(5)　示差走査熱量測定

示差走査熱量測定装置（DSC）（Perkin Elmer、DSC8500）を用いて、試料の $T_g$ を測定した。アルミニウム製のパンに約 5 mg を試料を装填し、25 ºC から 240 ºC まで速度 10 ºC/min にて昇温し、240 ºC から 25 ºC まで速度 10 ºC/min にて降温するサイクルを 4 回繰り返し、4 回目の昇温時の $T_g$ を採用した。

塩とのブレンド試料は吸湿が激しいため、上記の測定はすべて成形直後に行った。

6-3　結果と考察

6-3-1　　トリフルオロメタンスルホン酸リチウム添加系の力学および熱特性

(1)　PMMA/LiFMS の成形加工性

PMMA/LiFMS (95/5)のキャストフィルムのみならず、圧縮成形したフィルムも成形温度によらずいずれも透明であり、PMMA/LiFMS 系は溶融成形可能であることが判明した。

(2)　PMMA と LiFMS の相溶性

PMMA と LiFMS の相溶性をフィルムの透明度から判断した。Fig.6-3 に PMMA/LiFMS ブレンドの光線透過率を示す。フィルムの厚みは 300 μm であり、波長 589 nm の値を示している。LiFMS の割合が 60 wt%まではフィルムは 90 %程度の高い光線透過率を示すが、添加量が 60 wt%を越えると急激に透明性を失う。以上から、PMMA と LiFMS は LiFMS の添加量が 60 wt%までは相溶している可能性が高い。

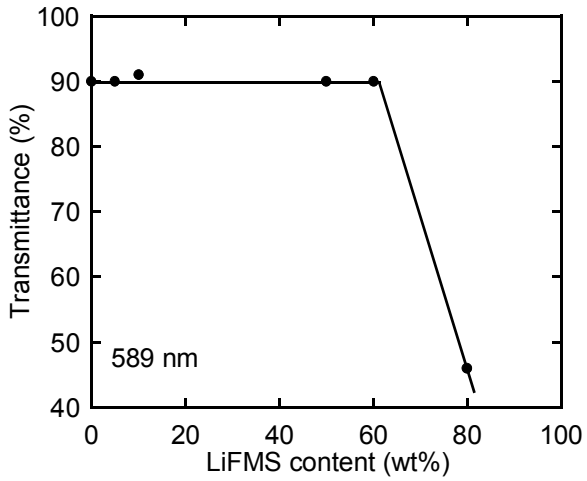



Fig.6-3　PMMA/LiFMS フィルムの光線透過率

(3)　吸湿測定

イオンは水分子を強く引き付けるために、ブレンドの吸湿度の把握は重要である。厚み 300 μm の PMMA とブレンドのフィルムを 25 ºC イオン交換水に浸漬し、数時間毎に重量を測定した。吸湿率を Fig.6-4 に示す。浸漬開始 5 時間程度ではフィルム外観に変

化は観測されないが、5 時間を超えると塩濃度の高い試料ではフィルムが丸まったりするなどの変形を生じる。また、LiFMS の添加量が増加するほど吸湿率が高くなることがわかる。浸漬時間が 20 時間を超えると吸湿率に変化は観測されなくなる。3 週間浸漬しても同程度の吸湿率を示したことから、10 wt%までは PMMA 中の塩が水中へ溶出する現象は生じていないと考えられる。

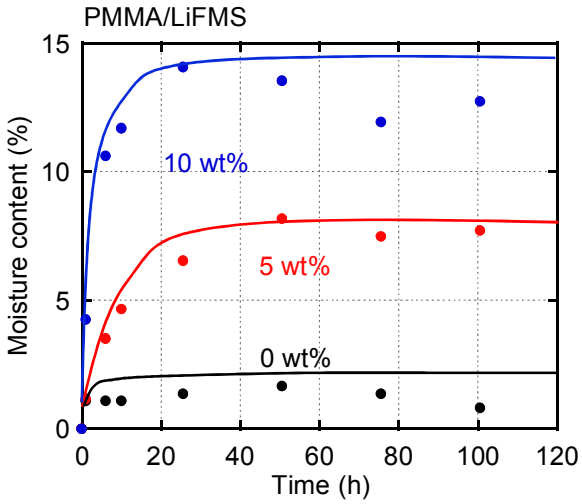



Fig.6-4　PMMA/LiFMS の吸湿率

Fig.6-5 に水浸漬前、浸漬後、さらにこれを 80 ºC で 1 時間乾燥した後のフィルムの動的粘弾性の温度依存性を示す。LiFMS 無添加系では浸漬前後で *E'*および *E"*はほとんど変化していない。PMMA 単体でも 1 %程度吸湿するが、この程度では *E'*および *E"*に及ぼす影響は大きくないことがわかった。PMMA/LiFMS (95/5)フィルムでは浸漬により室温における *E'*が低下し、（見かけ上の）$T_g$ は 89 ºC まで低下した。ただし、測定中の加熱により水分は蒸発し、溶融領域では浸漬前と同等の *E'*および *E"*となる。浸漬後のフィルムを乾燥すると、*E'*および *E"*は浸漬前の値にほぼ戻ることがわかった。すなわち、水分の吸脱は可逆的であり、適切な加熱処理を施すことでブレンドの力学特性は元に戻る。PMMA/LiFMS (90/10)フィルムでは室温における *E'*はさらに低下し、$T_g$ は 82 ºC となった。このフィルムを上記の条件で乾燥しても $T_g$ は完全には戻らない。これは乾燥温度、時間ともに十分ではないためであると考えられる。塩の水中への溶出も考えられるが、前述の通り 3 週間浸漬しても吸湿率は 20 時間からほとんど変わっていないこと

を考えると、溶出していてもごく少量である。

PMMA はもちろん疎水性のポリマーであるが、LiFMS を 10 wt%添加することで 15 %近く吸湿する親水性ポリマーとしてふるまうことは興味深い。

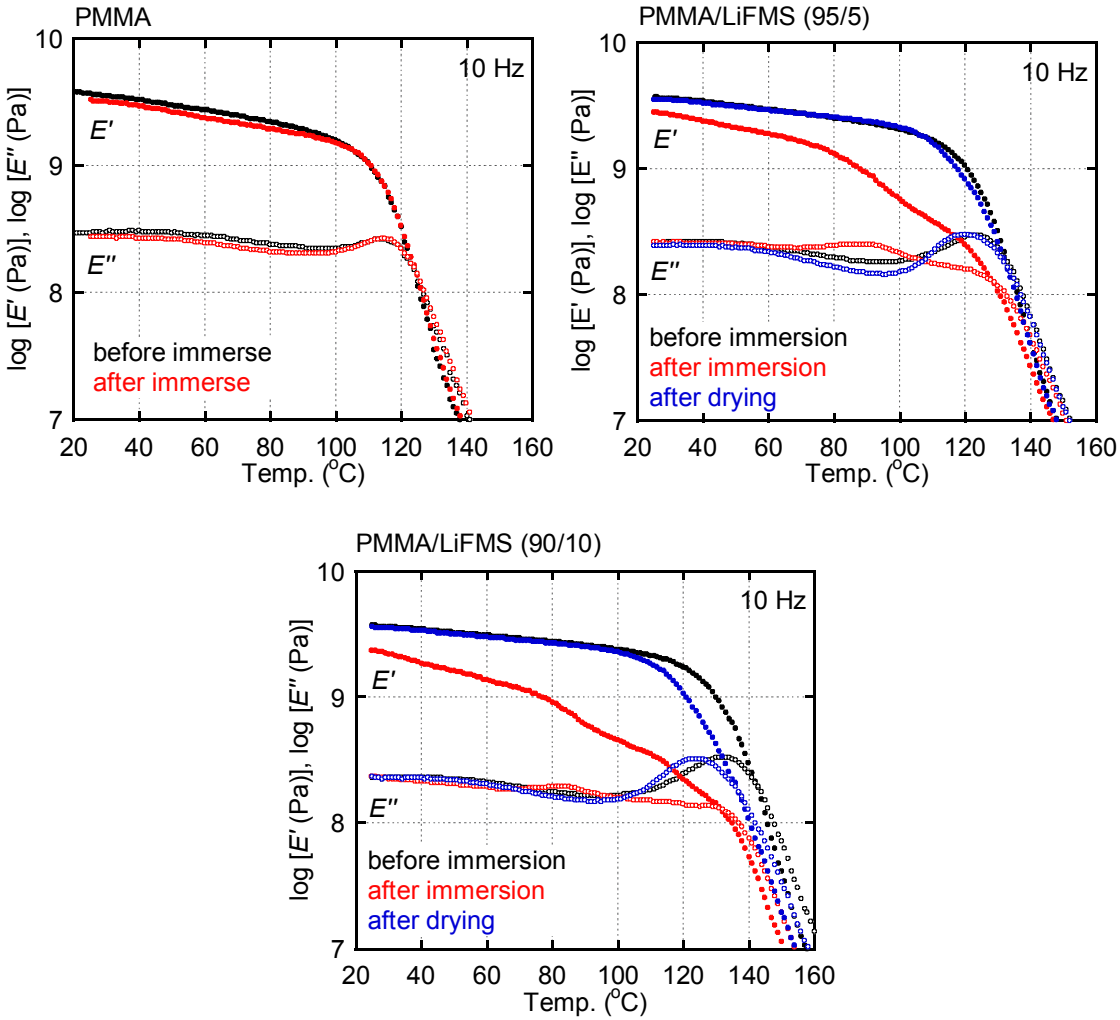



Fig.6-5　PMMA/LiFMS の（黒）水浸漬前、（赤）浸漬後、（青）乾燥後の動的粘弾性の温度依存性

(4)　ガラス転移温度

Fig.6-6 に PMMA/LiFMS ブレンドの DSC 昇温曲線を示す。PC とは異なり、LiFMS の増加に伴い $T_g$ は上昇し、60 wt%で 70 ºC 程度上昇することがわかった。これは従来の可塑化とも逆可塑化とも全く異なる現象である。Vachon らはポリフェニルエーテルに $LiClO_4$ を添加すると、特定のブレンド比率ではイオンに富む相とイオンに乏しい相に相

分離することを報告している[9]。本研究では、すべてのサンプルで DSC 昇温曲線には単一のガラス - ゴム転移が観測されていることから、ブレンドは均一であるとみなせる。

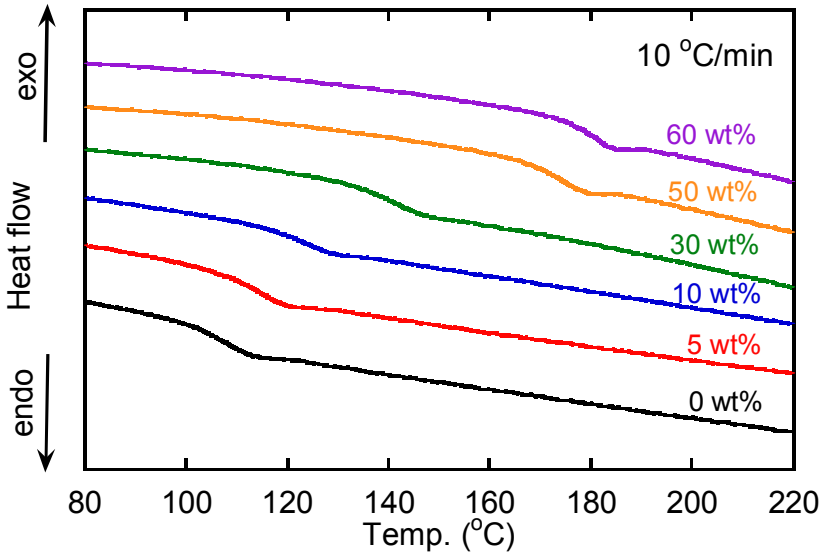



Fig.6-6　PMMA/LiFMS の DSC 昇温曲線

Fig.6-7 にリチウム濃度に対する $T_g$ を示す。また、Tab.6-3 にリチウム濃度と塩の重量濃度との関係を示す。添加量が少ない領域では $T_g$ は急激に上昇し、[Li]/[C=O] = 0.64（添加量 50 wt%）程度から飽和状態となる。

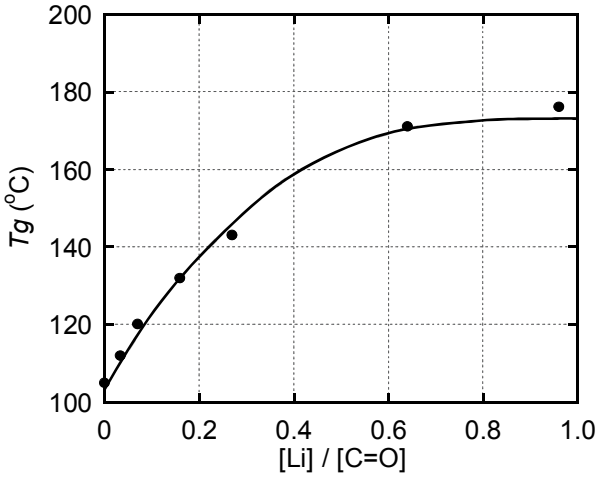



Fig.6-7　PMMA/LiFMS の $T_g$

Tab.6-3　リチウムとカルボニル基のモル比と LiFMS の重量分率の関係

| [Li]/[C=O] | 重量% |
|---|---|
| 0.034 | 5 |
| 0.070 | 10 |
| 0.16 | 20 |
| 0.27 | 30 |
| 0.64 | 50 |
| 0.96 | 60 |

(5)　赤外スペクトルによる解析

第 5 章で述べたように、PMMA のカルボニル基は強い電子供与基であることから、電離したリチウムイオンはカルボニル基に配位していると考えられる。そこで、添加量の異なる PMMA/LiFMS を用いて、その赤外スペクトルを測定した。結果を Fig.6-8 に示す。LiFMS の増加とともにカルボニル基のショルダーピークが強くなり、50 wt%でピークが低波数側にシフトする。すなわち、LiFMS の添加量の増加とともに相互作用が強くなっていることが確認できる。なお、1650 $cm^{-1}$ 付近のピークはデータベースから LiFMS 由来であることがわかっているが、具体的にどのような振動に帰属されるかは不明である。

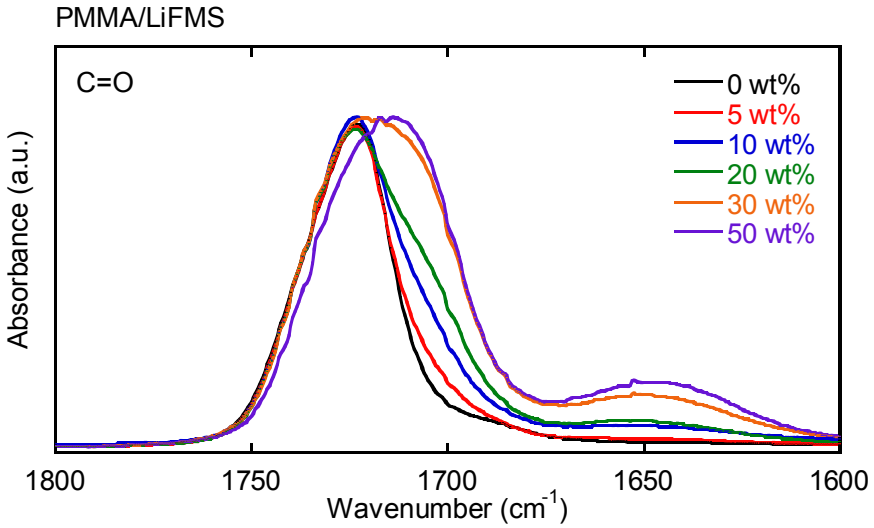



Fig.6-8　カルボニル基の赤外吸収スペクトル（PMMA/LiFMS）

第 5 章と同様に PMMA 中における LiFMS の電離度を求めた。$SO_3^-$の伸縮バンドである波数 1020 $cm^{-1}$ - 1060 $cm^{-1}$ の IR 吸収は、1032 $cm^{-1}$、1036 $cm^{-1}$ およびの 1040 $cm^{-1}$ の 3 つの吸収帯から成ると報告されている。1032 $cm^{-1}$ 付近の吸収は電離した $SO_3^-$に、1040 $cm^{-1}$ 付近の吸収は非電離の LiFMS に、1048 $cm^{-1}$ 付近の吸収はイオンクラスターにそれぞれ帰属される [10]。Fig.6-9 に波数 1020 $cm^{-1}$ - 1060 $cm^{-1}$ における PMMA/LiFMS の赤外スペクトルの一例を示す。試料は LiFMS を 0 - 50 wt%添加し、200 ºC で圧縮成形している。図中の赤、青、緑はそれぞれ電離した $CF_3SO_3^-$、非電離の LiFMS、イオンクラスターを表しており、ガウス分布を仮定して実験値をデコンボリューションして得られた結果である。本系においても 1020 $cm^{-1}$ - 1060 $cm^{-1}$ の IR スペクトルは 3 つの吸収から成ることが観測された。Fig.6-10 に PMMA 中における LiFMS の電離度を示す。誤差は大きいものの本系においても LiFMS の添加量の増加とともに電離度は低下することが確認された。

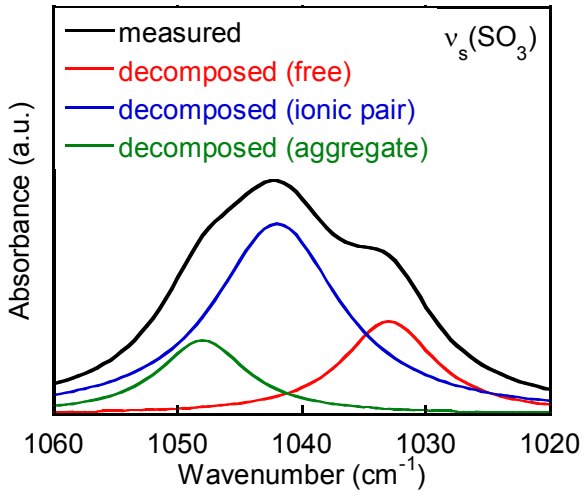



Fig.6-9　PMMA/LiFMS の 1020 $cm^{-1}$ - 1060 $cm^{-1}$ における赤外スペクトル

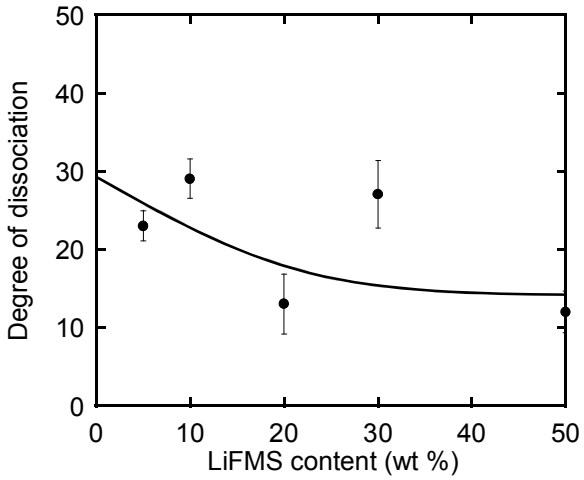



Fig.6-10　LiFMS の電離度

さらに、成形温度の違いが塩の電離度と $T_g$ に及ぼす影響について調べた。PMMA/LiFMS (95/5)を 160 ºC、200 ºC、280 ºC で成形し、赤外スペクトルと動的粘弾性を測定した。それぞれ Fig.6-11 と Fig.6-12 に結果を示す。成形温度が 160 ºC、200 ºC、280 ºC のフィルム電離度はそれぞれ 30 %、22 %、32 %であり、系統的な変化は観測されない。動的粘弾性においては 280 ºC で成形したフィルムの $T_g$ が他のフィルムよりも 2 ºC 程度低い。これは 280 ºC が PMMA の分解温度よりも高いために分子切断が生じたためではないかと考えられる。以上から、フィルムの成形温度は塩の電離度と $T_g$ に大きな影響を与えないことが判明した。

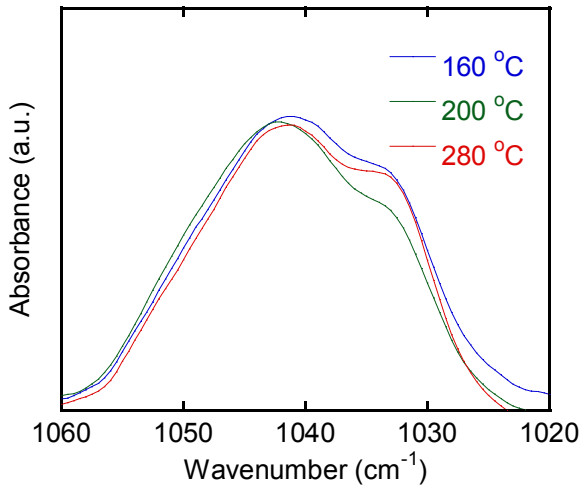



Fig.6-11　PMMA/LiFMS (95/5)の 1020 $cm^{-1}$-1060 $cm^{-1}$ における赤外スペクトル

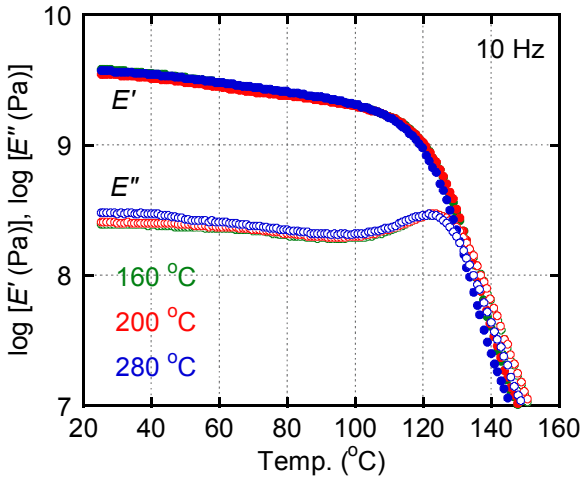



Fig.6-12　PMMA/LiFMS (95/5)の動的粘弾性の温度依存性

(6)　PMMA/LiFMS の動的粘弾性

Fig.6-13 に PMMA/LiFMS の動的粘弾性の温度依存性を示す。本結果からも $T_g$ が上昇していることがわかる。また、LiFMS の添加量が 50 wt%であっても $E''$にはα分散とβ分散以外のピークは観測されない。このことからも PMMA/LiFMS ブレンドは均一であるといえる。

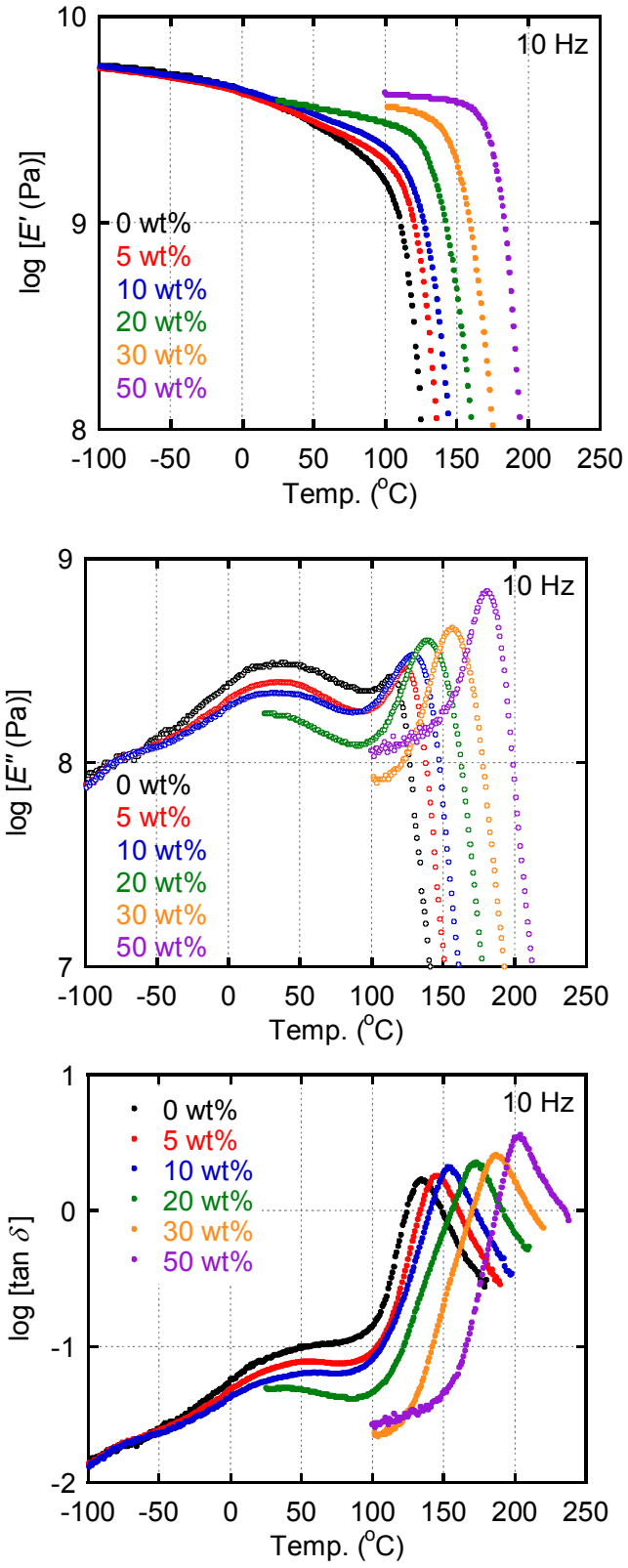



Fig.6-13　PMMA/LiFMS の動的粘弾性の温度依存性

PMMA では-30 – 100 ºC に観測されるピークがβ分散となる。β分散は塩の添加量の増加とともに抑制されている。PMMA のβ分散に関しては古くから多くの研究が行われている。力学測定ではβ分散よりもα分散の方が強く観測されるが、誘電緩和測定ではβ分散の方が強く観測されることからβ分散は側鎖のエステル基が強く関与していると推測されている[11]。局所的な運動についても NMR[12-15] や中性子散乱測定[16-20] により検討されており、β分散の起源は主鎖の 20º 程度の回転運動を伴う側鎖のエステルの 180º フリップであるとされている。本系では Fig.6-8 からも分かるように、リチウムイオンがカルボニル基に配位していると推測される。これによりカルボニル基の分子運動が束縛され、β分散が抑制されたと考えられる。なお、PMMA のβ分散はメチルエステル基がシクロヘキシルやターブチルなどの嵩高い官能基に置き換わった際や、エージングでも抑制されることが知られている[21]。一方で、メチルエステル基がフレキシブルなアルキル基に置き換わった場合や可塑剤の添加はほとんどβ分散に影響を及ぼさないとされる[11,22,23]。すなわち、本系は逆可塑化系のような挙動を示す。しかし、自由体積の減少の結果として生じる逆可塑化とはメカニズムが異なり、側鎖が静電的に拘束されているためにβ分散は抑制されると考えられる。その結果、わずかではあるが室温での弾性率は上昇する。

(7)　溶融粘弾性

溶融状態における静電相互作用の溶融状態における強さを調べるため、レオメータを用いて LiFMS の添加量が異なる試料の動的せん断弾性率を測定し、合成曲線を作成した（Fig.6-14）。測定周波数範囲は 100 – 0.1 $s^{-1}$、基準温度 $T_r$ はすべて 200 ºC である。

Fig.6-14 に示すように、いずれの濃度においても合成曲線は得られており、熱レオロジー的に単純な系としてみなせる。さらに、低周波数領域で $G'$は傾き 2、$G''$は傾き 1 で単調に低下しており、レオロジーの終端領域が観測されている。これはアイオノマーの系とは明らかに異なる。終端領域が観測されていることから、少なくともこの測定温度では静電相互作用による架橋構造は形成されていない。しかしながら、これまでに示した通り、$T_g$ 付近では静電相互作用による分子運動の束縛が顕著に観測されており、流動域のレオロジー特性とは矛盾する。本現象は温度上昇とともに少しずつ静電相互作用が弱くなっていることに起因していると推測される。ポリマー固体電解質分野ではイオン伝導率は測定温度に強く依存し、ポリマーのレオロジー特性と同様に WLF 型で記述

できることが知られている[24-27]。すなわち、リチウムイオンの運動性の温度変化も WLF 型となり、$T_g$ を十分に超えると特定の温度で急激に変化することはない。これは本結果と対応している。

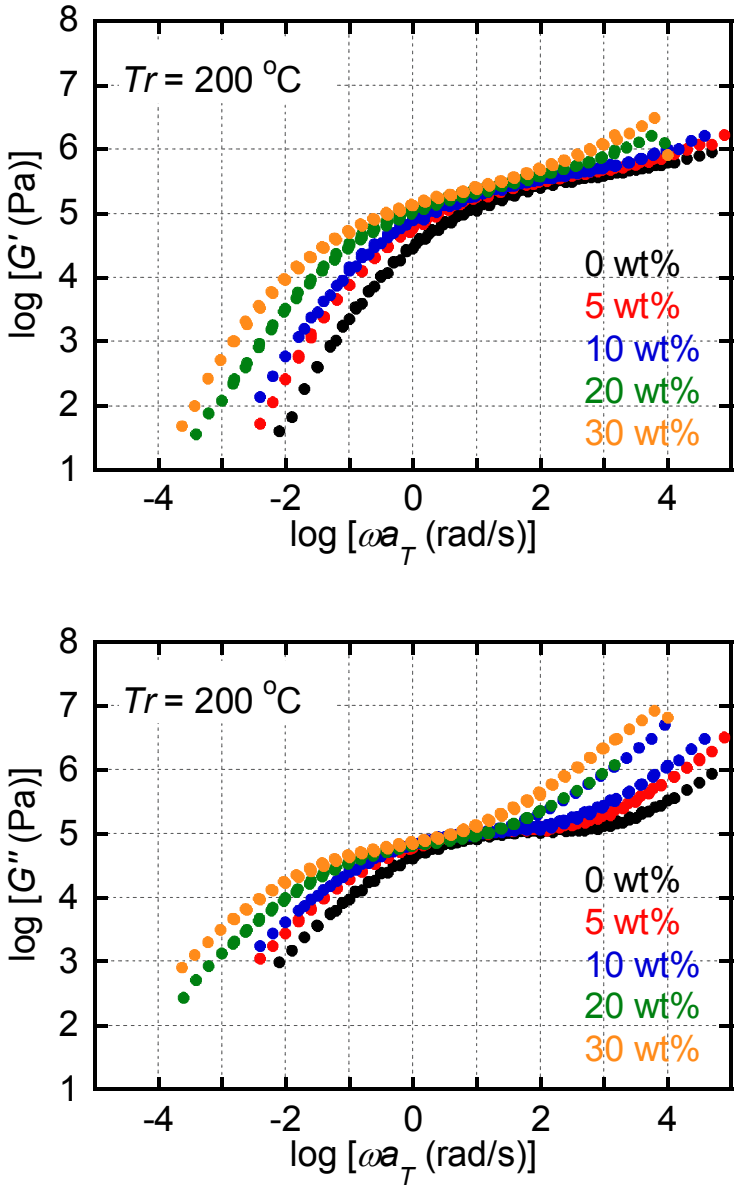



Fig.6-14　PMMA/LiFMS の動的粘弾性の合成曲線

Fig.6-15 には合成曲線の tan $\delta$ が最も小さい値となる換算角速度を 1000 $s^{-1}$ とした際の結果を示している。Fig.6-14 を横方向に移動しただけである。この図から、ゴム状平坦部は LiFMS の添加量とともに短くなっていることがわかる。これは単純なポリマー液体のゴム状平坦部の長さが 1 分子鎖あたりのからみ合い数で決まるためである。また、添加量増加とともにゴム状領域と流動領域が区別しにくくなっている。温度上昇とともに少しずつ静電相互作用が弱くなると考えれば理解できる。なお、からみ合い点間分子量 $M_e$ とゴム状平坦部の弾性率 $G_N$ の関係は以下の式で表される。

$$M_e = \frac{\rho RT}{G_N} \tag{6-2}$$

$\rho$ はポリマーの密度、$R$ は気体定数、$T$ は温度である。すなわち、$G_N$ が低くなると $M_e$ は大きくなる。

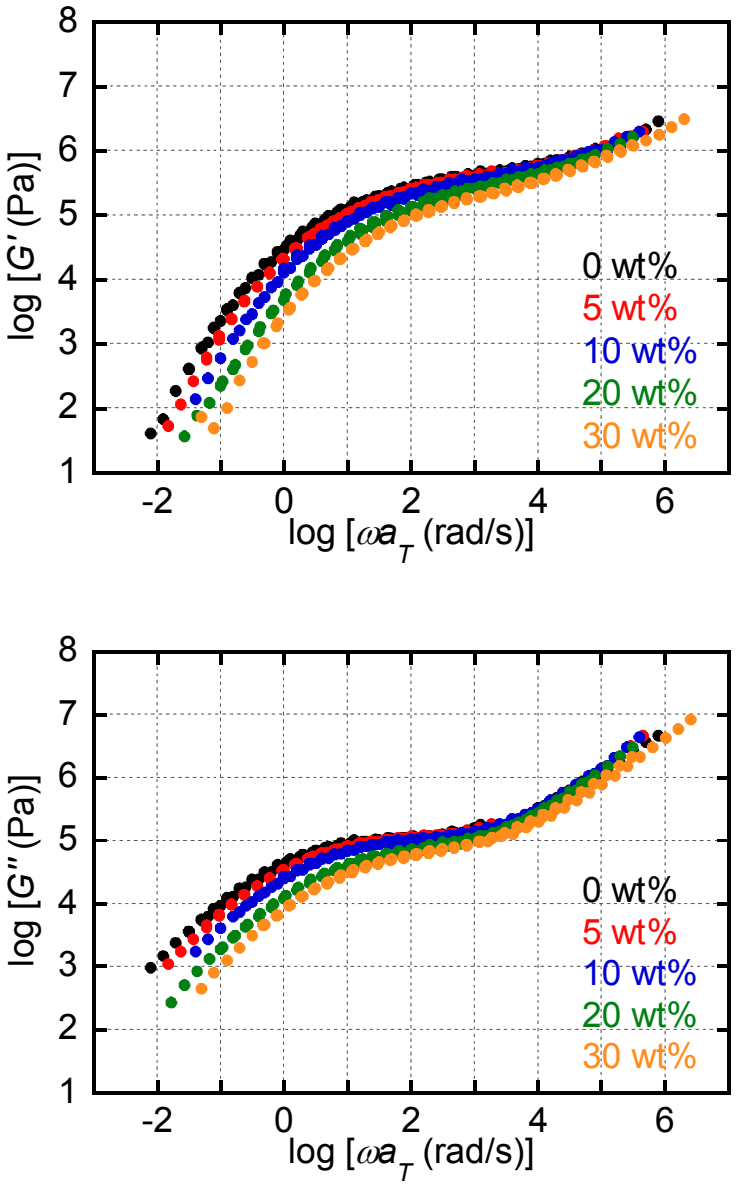



Fig.6-15　tan $\delta$ が最も小さい値となる換算角速度を 1000 $s^{-1}$ とした際の PMMA と PMMA/LiFMS の $G'$、$G''$の合成曲線

(8)　低分子量 PMMA

LiFMS を添加することで、PMMA の $T_g$ は大幅に上昇することから少なくとも $T_g$ 付近の温度領域では主鎖セグメントの運動は抑制されている。本静電相互作用により、長時間緩和が出現すると考えていたが、前述のとおり単純な高分子液体に特徴的な動的粘弾性挙動が観測された。本結果は静電相互作用が温度とともに少しずつ弱くなることに起因すると推測している。すなわち、厳密には時間 - 温度換算則は成立しないはずである。

ところが、ゴム状領域では弾性率変化が小さく、熱レオロジー的に複雑な挙動は確認できていない。そこで、前節までで用いた PMMA よりも低分子量の PMMA（L-PMMA）を用いた。L-PMMA はゴム状領域が短いことに加え、$T_g$ が低いことから比較的低温での溶融粘弾性測定が可能であり、静電相互作用の温度変化が観測される可能性がある。その場合、異なる温度で評価した動的弾性率は重ね合わせができなくなるはずである。

Fig.6-18 に L-PMMA、L-PMMA/LiFMS (90/10)、L-PMMA/LiFMS (70/30)の合成曲線を示す。測定周波数は 100 - 0.001 Hz、基準温度は 180 ºC である。LiFMS の添加量が 10 wt%では合成曲線は作成できるが、30 wt%では熱レオロジー的に単純な系ではないことが明らかである。高温側の $G'$は低周波数領域で低い値になっていることから、温度とともに最長緩和時間が短くなっている。高温で静電相互作用が弱くなっているのであれば合理的な結果である。以上から、L-PMMA を用いることで、溶融状態での静電相互作用を確認できた。すなわち、PMMA/LiFMS はある程度の温度までは静電相互作用が強く働いているが、高温になると徐々に相互作用が弱まる。

なお、静電相互作用が温度上昇とともに弱くなっているため、みかけの活性化エネルギーは増加しているはずである。そこで、シフトファクターの温度依存性を調べた。Fig.6-19 に示す通り、アレニウス型のプロットを行ったところ、添加量とともに傾きは大きくなった。すなわち、活性化エネルギーが増加している。

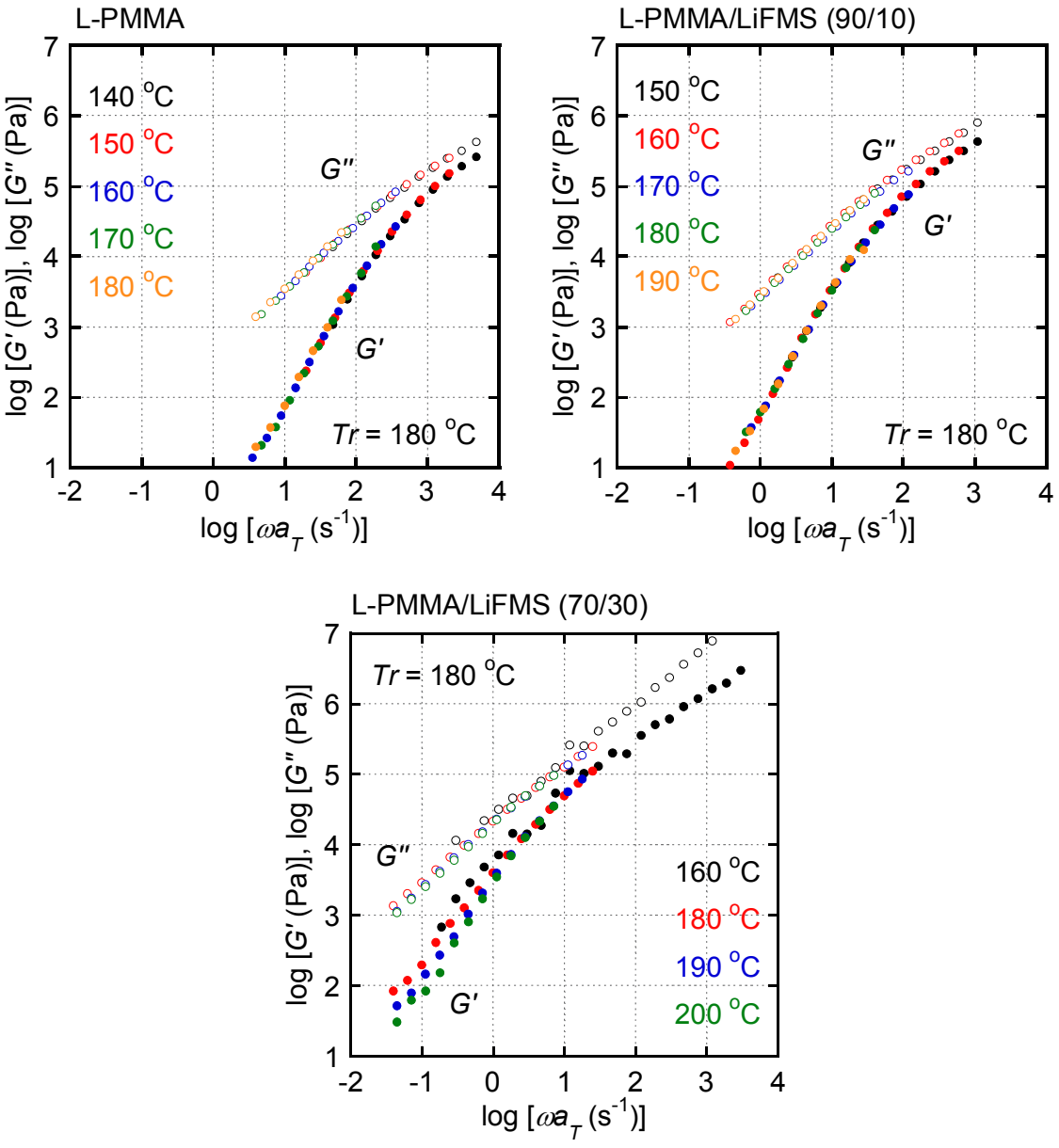



Fig.6-18　L-PMMA と L-PMMA/LiFMS の *G'*、*G''*の合成曲線

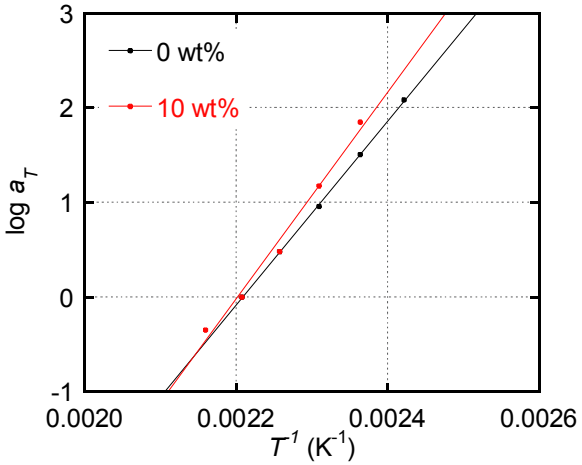



Fig.6-19　シフトファクターの温度依存性

6-3-2　リチウム塩ブレンドの力学および熱特性に対するアニオンの影響

(1)　PMMA に対するリチウム塩の相溶性

本節ではカチオンをリチウムに固定し、さまざまなアニオン種のリチウム塩を用いて実験を行った。まずは相溶性を評価するために、リチウム塩の濃度は LiFMS の添加量が 5 wt%の場合と同じリチウム濃度（[Li]/[C=O] = 0.034）になるようにそれぞれの塩を添加した（Tab.6-5）。溶液混合および溶媒を揮発させた後に 300 μm のフィルムに圧縮成形した。相溶性はフィルムの透明性から判断した。なお、前節以前で用いた高分子量の PMMA を用いた。PMMA とこれらのリチウム塩はすべてジクロロメタンとメタノールの混合溶媒に溶解し、溶液は透明であった。LiFMS、LiFBS、$LiClO_4$、LiCl 添加系は圧縮成形可能であったが、LiI 添加系のみ圧縮成形の際に 240 ºC に加熱しても溶融しなかったことから架橋している可能性がある。

フィルムの相溶性を Tab.6-5 に示す。LiFMS、LiFBS、$LiClO_4$ 添加系は無色透明、LiI 添加系はフィルム中にわずかに結晶が存在し黄色に着色したが透明、LiCl 添加系のみ相溶せずに白濁した。LiCl は他のリチウム塩と比較して格子エネルギーが高く、そのために PMMA とイオン - 双極子相互作用を形成しなかったのではないかと考えられる。

Tab.6-5　PMMA とリチウム塩の相溶性

| 塩 | 添加量* (wt%) | 相溶性 |
|---|---|---|
| LiFMS | 5.0 | ○ |
| LiFBS | 9.5 | ○ |
| $LiClO_4$ | 5.0 | ○ |
| LiI | 4.5 | △ |
| LiCl | 1.4 | × |

*リチウムイオンの濃度が一定となるようにした。([Li]/[C=O] = 0.034)

(2)　ガラス転移温度

アニオンの違いが $T_g$ に与える影響の違いを検討するために、LiFMS、LiFBS、 $LiClO_4$ を[Li]/[C=O] = 0.034 - 0.27、LiI を[Li]/[C=O] = 0.034 となるように添加し、DSC 測定を行った。リチウム濃度と実際の LiFBS と $LiClO_4$ の添加量の対応をそれぞれ Tab.6-6 および Tab.6-7 に示す。LiFMS は Tab.6-3 の通りである。

PMMA/リチウム塩ブレンドの DSC 昇温曲線を Fig.6-20 に示す。ここでリチウム濃度は[Li]/[C=O]= 0.034 である。6-3-1 節の結果と同様、すべてのサンプルで DSC 昇温曲線は単一のガラス - ゴム転移が観測されたことから、本測定の測定条件では相分離は生じておらず、ブレンドは均一である。なお、他のリチウム濃度のブレンドでも同様の傾向を示した。

Fig.6-21 に上記の DSC 測定で得られた $T_g$ とリチウム濃度の関係を示す。[Li]/[C=O] = 0.27 まで添加しても、全濃度で $T_g$ はアニオンの種類によらずほぼ同等であることがわかる。このように本実験範囲でリチウム塩が $T_g$ に与える影響はアニオンの種類に依存しないことがわかった。

Tab.6-6　リチウムとカルボニル基のモル比と LiFBS の重量分率の関係

| [Li]/[C=O] | 重量% |
|---|---|
| 0.034 | 9.5 |
| 0.070 | 18 |
| 0.16 | 33 |
| 0.27 | 46 |

Tab.6-7　リチウムとカルボニル基のモル比と $LiClO_4$ の重量分率の関係

| [Li]/[C=O] | 重量% |
|---|---|
| 0.034 | 5 |
| 0.070 | 10 |
| 0.16 | 20 |
| 0.27 | 31 |

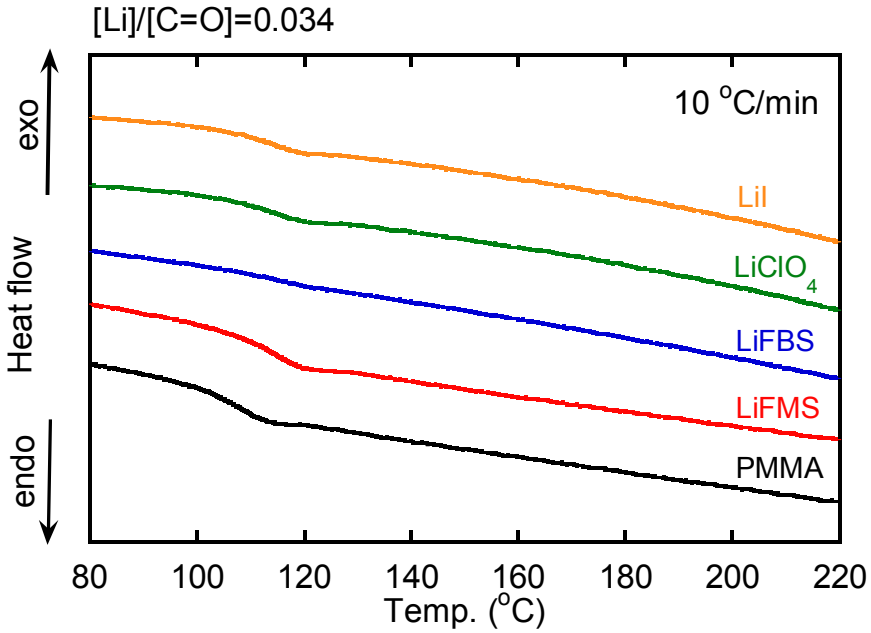



Fig.6-20　PMMA/リチウム塩の DSC 昇温曲線

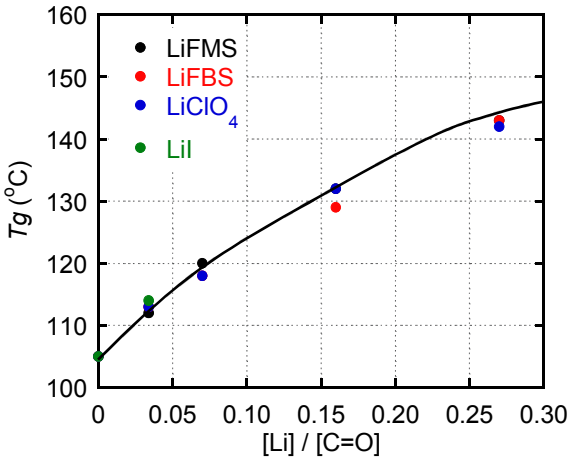



Fig.6-21　PMMA/リチウム塩の $T_g$ とリチウム濃度の関係

(3)　固体粘弾性

Fig.6-22 に PMMA/リチウム塩、Fig.6-23 に PMMA/LiI の動的引張弾性率の温度依存性を示す。動的粘弾性測定からもいずれの塩を添加しても $T_g$ は同等であることがわかる。PMMA/LiI においては他のブレンドと異なりゴム状平坦部が出現している。これは PMMA が LiI によって架橋していることに他ならない。塩により分解したカルボン酸が会合体となり架橋点になる可能性があるが、その詳細は不明である。なお、Fig.6-22 の引張モードではゴム状領域の測定がほとんど行えない。また、前節で示したように PMMA/LiI 以外のリチウム塩添加系では架橋構造は存在していないと考えられる。なお、PMMA/LiI をジクロロメタンに 24 時間浸漬すると膨潤し重量が 500 %程度となる。また、PMMA/LiFMS を浸漬するとすべて溶解する。

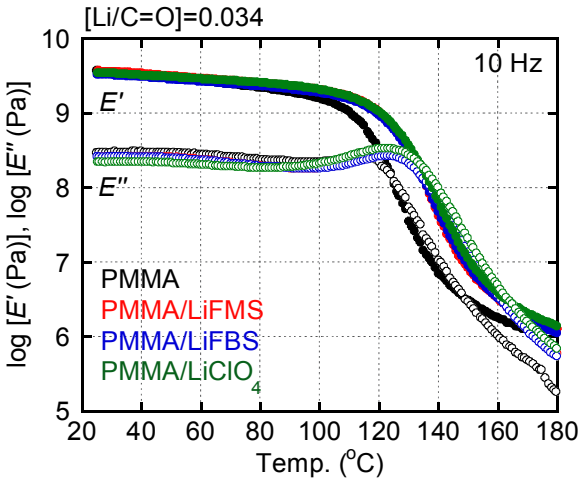



Fig.6-22　PMMA/リチウム塩の動的粘弾性の温度依存性

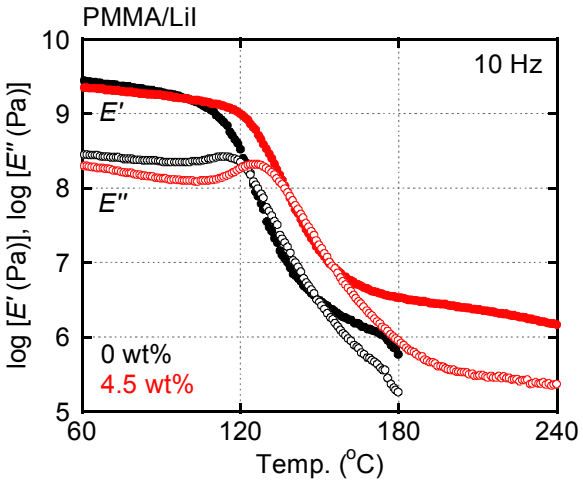



Fig.6-23　PMMA/LiI の動的粘弾性の温度依存性

(4)　赤外スペクトル

Fig.6-24 に PMMA/リチウム塩ブレンドにおけるカルボニル伸縮振動の赤外吸収スペクトルを示す。塩の添加量の増加に伴いカルボニルピークは低波数側にシフトしており、静電相互作用が強まっていることがわかる。また、ピークシフトの程度はブレンドによって異なることがわかった。例えば[Li]/[C=O] = 0.26（LiFMS、LiFBS、$LiClO_4$ の実際の添加量がそれぞれ 30 wt%、46 wt%、31 wt%）の場合、LiFMS と LiFBS はほぼ同等であるが、$LiClO_4$ は明らかに大きい。これはカルボニル基のピークにはリチウムイオンのみならずアニオンが強く影響していることを示唆する。

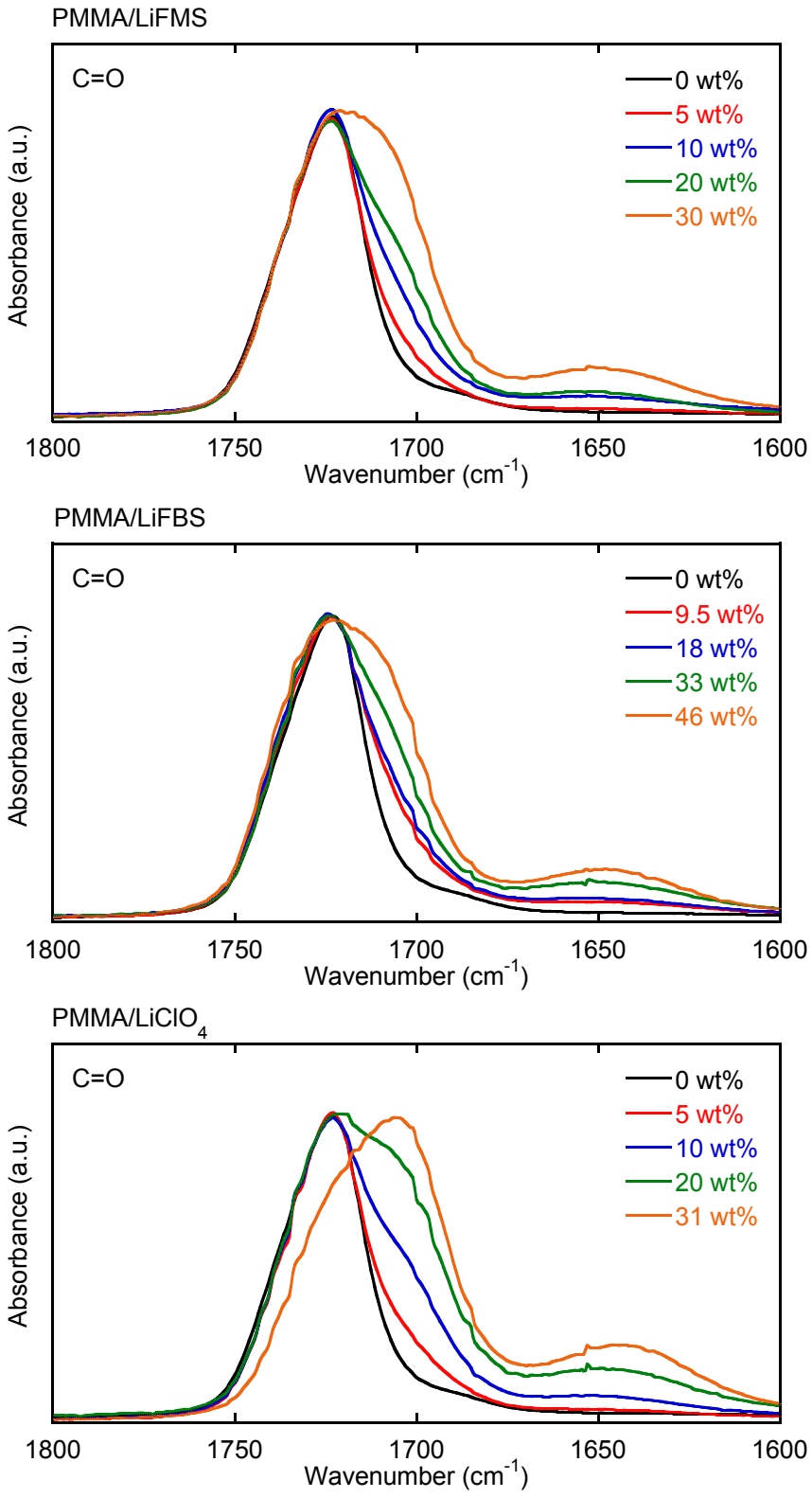



Fig.6-24　PMMA/リチウム塩のカルボニル基の赤外吸収スペクトル

6-3-3　過塩素酸塩ブレンドの力学および熱特性に対するカチオンの影響

(1)　PMMA と過塩素酸塩の相溶性

本節ではアニオンを過塩素酸塩に固定して、カチオンをリチウム、ナトリウム、マグネシウム、カリウムとした。相溶性は溶液混合の後に圧縮成形したフィルムの透明性から評価した。高分子量の PMMA を用いている。

PMMA と 5 wt%の過塩素酸塩をそれぞれジクロロメタンとメタノールの混合溶媒に投入したところ、$KClO_4$ のみ溶解せず、その他の塩は溶解し透明な溶液となった。PMMA と $LiClO_4$、$NaClO_4$、$Mg(ClO_4)_2$ の相溶性を Tab.6-8 に示す。PMMA/$LiClO_4$ と PMMA/$Mg(ClO_4)_2$ は透明であるが、PMMA/$NaClO_4$ は不透明であった。すなわち、$NaClO_4$ は PC とは相溶するが（Fig.5-9）PMMA とは相溶しない。これは塩の溶解性が溶媒の誘電率以外の因子にも影響を受けることを示唆している。

Tab.6-8　PMMA と過塩素酸塩の相溶性

| 塩 | 相溶性 |
|---|---|
| $LiClO_4$ | ○ |
| $NaClO_4$ | × |
| $Mg(ClO_4)_2$ | ○ |
| $KClO_4$ | - |

(2)　固体粘弾性

Fig.6-25 に PMMA/$LiClO_4$、PMMA/$NaClO_4$、PMMA/$Mg(ClO_4)_2$ の動的粘弾性の温度依存性を示す。塩の添加量はそれぞれ 5 wt%である。PMMA/$NaClO_4$ は非相溶系であるので *E'*および *E"*にはほとんど影響がなかった、一方、相溶系である PMMA/$LiClO_4$ および PMMA/$Mg(ClO_4)_2$ ではほぼ同等の *E'*、*E"*を示し、$T_g$（*E"*のピーク温度）も同じであった。ここで、塩の添加量をそれぞれのイオン濃度に変換すると、[Li]/[C=O] = 0.034、[Mg]/[C=O] = 0.024 となる。すなわち、マグネシウムイオンの方がイオン濃度が低いにもかかわらず、PMMA との相互作用が強いといえる。第 5 章に記載したようにイオンと双極子の相互作用の自由エネルギー*w*(*r*)は次の式で表される。

$$w(r) = -\frac{(ze)u\cos\theta}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon r^2} \tag{6-3}$$

ここで、$z$ はイオンの価数、$e$ は電気素量、$u$ は双極子モーメント、$\cos\theta$ は双極子の向き、$\varepsilon_0$ は真空の誘電率、$\varepsilon$ は媒質の誘電率、$r$ はイオン半径である。リチウムイオンの半径は 0.068 nm、価数は 1、マグネシウムイオンの半径は 0.065 nm、価数は 2 である。半径がほぼ同じなので価数の分だけマグネシウムイオンとの相互作用の方が強くなる。このように、理論的にもマグネシウム塩の方が PMMA と強く相互作用することがわかる。

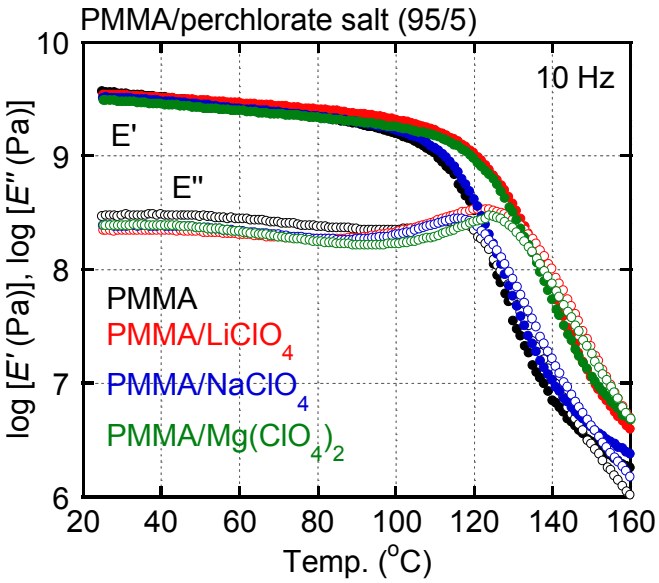



Fig.6-25　PMMA/過塩素酸塩の動的粘弾性の温度依存性

(3)　赤外スペクトル

PMMA/過塩素酸塩 (95/5)におけるカルボニル基のピークシフトを Fig.6-26 に示す。$Mg(ClO_4)_2$ のショルダーピークが最も強くなっていることから PMMA とマグネシウムイオンの相互作用がリチウムイオンよりも十分に強いことがわかる。また、$NaClO_4$ もわずかにカルボニル基に配位しているが、この程度の静電相互作用は PMMA の力学および熱特性には影響を及ぼさないといえる。

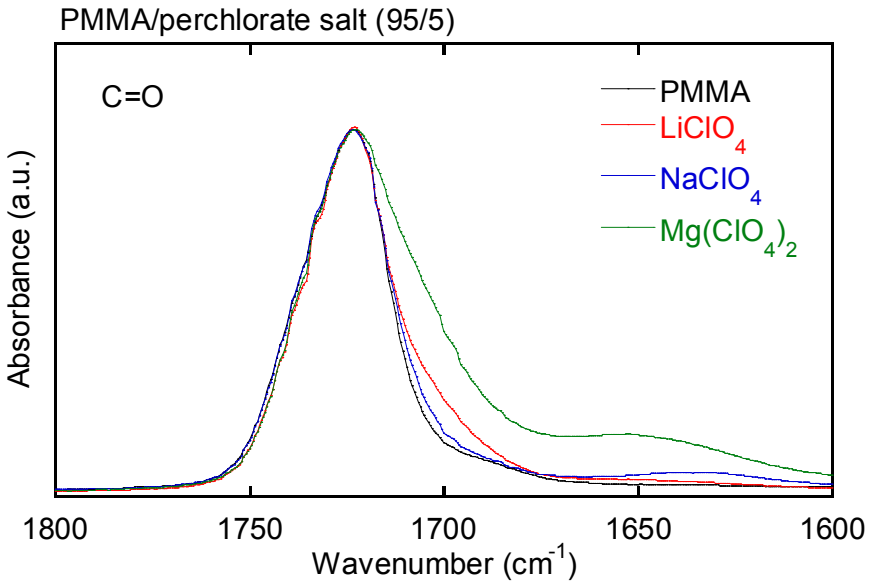



Fig.6-26　PMMA/過塩素酸塩のカルボニル基の赤外吸収スペクトル

## 6-4　まとめ

PMMA に特定の塩を添加すると、$T_g$ が添加量とともに上昇することが判明した。例えば、LiFMS を 60 wt%添加すると PMMA の $T_g$ は 70 ºC 程度も高くなる。静電相互作用による分子鎖セグメントの運動の抑制がその原因と考えられ、赤外吸収スペクトルのピークシフトからも本機構は示唆される。一方、溶融状態では終端領域が観察されていることから溶融成形性には大きな影響を及ぼさないことが予想される。また、終端領域が明確に観測されるという事実は、静電相互作用が $T_g$ 近傍の温度域でのみ強く働いていることを支持している。実際に低分子量 PMMA を用いて動的粘弾性測定を行うと、塩添加系では時間－温度の重ね合わせは厳密には成立せず、高温領域で長時間緩和の特性時間が短くなる傾向が判明した。これは高温域で静電相互作用が弱まっていることを示している。

カチオンをリチウムイオンに固定してアニオンを変えたところ、リチウム濃度が同じならばアニオンは PMMA の $T_g$ に影響しないことがわかった。さらに、アニオンを過塩素酸イオンに固定してカチオンを変えると、価数の大きいマグネシウムイオンの方がリチウムイオンよりも PMMA と強い相互作用を示した。これは Coulomb 相互作用を考えると理論通りの結果であるといえる。

第 6 章　参考文献


1. 鞠谷雄士、竹村憲二、図解　プラスチック成形材料、工業調査会　(2006)

2. Y. Kita, K. Kishino and K. Nakagawa, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1997, **63**, 363-368.

3. D. Shaosheng, W. Yuezhen and Z. Zhiqian, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1999, **72**, 1335-1339.

4. S.-W. Kuo, H.-C. Kao and F.-C. Chang, *Polymer*, 2003, **44**, 6873-6882.

5. P.-P. Wu, D.-M. Zhao, L.-X. Li, H.-S. Wang and G.-D. Liu, *Polym. Eng. Sci.*, 2013, **53**, 2370-2377.

6. Y.-H. Hu, C.-Y. Chen and C.-C. Wang, *Polym. Degrad. Stab.*, 2004, **84**, 545-553.

7. C. -K. Kim, J. Won, H. -S. Kim, Y. -S. Kang, H. -G. Li and C. -K. Kim, *J. Compt. Chem*., 2001, **22**, 827-834.

8. D.R. Lide, CRC Hand book, 75$^{th}$ ed., pp. 12-13.

9. C. Vachon, M. Vasco, M. Perrier and J. Prud'homme, *Macromolecules*, 1993, **26**, 4023-4031.

10. R. Frech, S. Chintapalli, P. G. Bruce and C. A. Vincent, *Macromolecules*, 1999, **32**, 808-813.

11. J. Heijboer, J. M. A. Baas, B. van de Graaf and M. A. Hoefnagel, *Polymer*, 1987, **28**, 509-513.

12. H. Edzes and W. Veeman, *Polym. Bull.*, 1981, **5**, 255-261.

13. J. Spevacek, B. Schneider and J. Straka, *Macromolecules*, 1990, **23**, 3042-3051.

14. A. S. Kulik and H. W. Spiess, *Macromol. Chem. Phys.*, 1994, **195**, 1755-1762.

15. K. Schmidt-Rohr, A. S. Kulik, H. W. Beckham, A. Ohlemacher, U. Pawelzik, C. Boeffel and H. W. Spiess, *Macromolecules*, 1994, **27**, 4733-4745.

16. B. Gabrys, J. S. Higgins, K. T. Ma and J. E. Roots, *Macromolecules*, 1984, **17**, 560-566.

17. V. Arrighi, J. S. Higgins, A. N. Burgess and W. S. Howells, *Macromolecules*, 1995, **28**, 2745-2753.

18. A. Mermet, E. Duval, N. V. Surovtsev, J. F. Jal, A. J. Dianoux and A. F. Yee, *EPL*, 1997,

**38**, 515.

19. A. J. Moreno, A. Alegría, J. Colmenero and B. Frick, *Macromolecules*, 2001, **34**, 4886-4896.

20. T. Kanaya, I. Tsukushi, K. Kaji, B. J. Gabrys, S. M. Bennington and H. Furuya, *Phys. Rev. B*, 2001, **64**, 144202.

21. R. Diaz-Calleja, A. Ribes-Greus and J. L. Gomez-Ribelles, *Polymer*, 1989, **30**, 1433-1438.

22. J. Heijboer, *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*, 1977, **6**, 11-37.

23. J. L. G. Ribelles and R. D. Calleja, *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.*, 1985, **23**, 1297-1307.

24. M. Watanabe and N. Ogata, *British Polymer Journal*, 1988, **20**, 181-192.

25. A. Nishimoto, K. Agehara, N. Furuya, T. Watanabe and M. Watanabe, *Macromolecules*, 1999, **32**, 1541-1548.

26. A. Noda and M. Watanabe, *Electrochim. Acta*, 2000, **45**, 1265-1270.

27. N. K. Chung, Y. D. Kwon and D. Kim, *J. Power Sources*, 2003, **124**, 148-154.

# 第 7 章　総括

本論文では非晶性高分子である PC と PMMA に着目し、それぞれの動力学特性や耐熱性、さらには光学特性について、機能性の低分子添加剤により改質する手法を提案するとともに、その基本原理について考察を行った。本検討により以下の新しい材料設計を提案するに至った。

(1) PC に光学異方性の強い逆可塑化剤を添加することで、剛性と複屈折を同時に向上し、位相差フィルムを薄膜化する。

(2) 逆可塑化剤添加により自由体積が減少する現象に着目し、透明プラスチックの熱膨張を抑制する。

(3) 特殊な塩の添加により弾性率または $T_g$ を高める。

(1)は第 2 章および第 3 章、(2)は第 2 章および第 4 章、(3)は第 5 章および第 6 章が該当する。

第 2 章ではまず、*o*-、*m*-、*p*-ターフェニルを PC に添加し、その構造の違いが逆可塑化に及ぼす影響について調べた。弾性率は *p*-tPh と *m*-tPh 添加系が同等となり、*o*-tPh 添加系が最も低くなることがわかった。これは *o*-tPh は PC の自由体積を埋める効果が小さいためである。また、$T_g$ は *p*-tPh の添加量が 10 wt%までは Gordon-Taylor 式に従うものの、10 wt%を越えると理論値よりも高くなる。これは添加量が増えるにつれて相溶性が悪化し、*p*-tPh が相分離するためと考えられる。tPh 添加系の $T_g$ は *o*-tPh > *p*-tPh > *m*-tPh の順に高くなった。おそらくこの順に tPh 化合物の $T_g$ が高いと考えられる。すなわち、逆可塑化系の $T_g$ は一般的な可塑化系と同じく、添加剤の $T_g$ で決定される。さらに、異なる分子量のオリゴマーである iPrBA と iPrPA を用いて、分子量が逆可塑化へ与える影響を調べた。その結果、分子量の高い添加剤であっても逆可塑化剤として働くことが判明した。また、*E'*はいずれの分子量でも *p*-tPh 添加系と同等であったことから、本実験範囲で弾性率に対する逆可塑化剤の分子量依存性はほぼないと推測される。

第 3 章では、第 2 章で最も高い弾性率を示し、また、最も高い光学異方性を示すと考えられる *p*-tPh を PC に添加しそのブレンドの一軸延伸を行った。得られた試験片の配向複屈折は 450‐750nm の可視光領域の波長において増加することが判明した。マトリックスの自由体積を低減させる逆可塑化剤には特に強いネマチック相互作用が働き、*p*-tPh は延伸方向に配向したためであると考えられる。

ガラス状態の応力光学係数については、*p*-tPh 、iPrBA、iPrPA のいずれの添加剤を添加しても PC より低下することが判明した。特に、iPrBA および iPrPA 添加系では顕著である。これは逆可塑化により弾性率が増加したことが原因であると考え、エージングした PC の応力光学係数を調べたところ、低下することがわかった。すなわち、応力光学係数は弾性率が増加することで低減されることが判明した。これは従来までの常識とは異なる新規な知見である。さらに、iPrBA および iPrPA 添加系の応力光学係数の低下が顕著であることについて、光弾性複屈折のひずみ依存性を調べたところ、同一ひずみにおいては *p*-tPh 添加系の光弾性複屈折が最も大きくなることがわかった。これは *p*-tPh の固有複屈折が iPrBA および iPrPA よりも高いために、応力光学係数がこれらの添加系よりも低下しなかったことに起因すると考えられる。

第 4 章では、PC と PC/tPh のガラス状態における線膨張係数、ガラス-ゴム転移近傍での自由体積分率、熱膨張率を調べた。その結果、ガラス-ゴム転移近傍では逆可塑化剤添加系であってもすべてのサンプルでほぼ等しい自由体積分率、熱膨張率を示した。これは逆可塑化系であっても、自由体積が全体積の 2 %程度を占める程度までに膨張するとガラス-ゴム転移が生じることを意味している。さらに、ガラス状態において逆可塑化剤添加系の線膨張率は透明性を維持したまま低下することが判明した。

固有複屈折の大きな逆可塑化剤を添加することにより、弾性率は増加し配向複屈折も増加する。本現象を利用すると位相差フィルムの性能を維持しつつ薄膜化することが可能となる。例えば、5 wt%の *p*-tPh の添加で配向複屈折が 20 %向上したことは位相差フィルムの厚みを 20 %程度低減できることを意味する。また、弾性率が 20 %程度増加することを考えると、フィルム全体としての剛性は損なわれない。さらに、ガラス状態での応力光学係数と線膨張係数も低減されることがわかった。位相差フィルムはディスプ

レイの温度上昇とともに膨張し、光弾性複屈折が発生することが問題となっている。本実験結果は線膨張係数の低減により膨張しにくくなり、また、膨張しても光弾性複屈折は発生しにくくなることを示唆している。

第 5 章では、PC に過塩素酸塩を添加し、弾性率、熱特性、そして光学特性を調べた。その結果、$LiClO_4$、$NaClO_4$ のいずれを添加しても $T_g$ が低下していないことがわかった。PC/$LiClO_4$ (95/5)は PC と同等の透明性を示し、室温での弾性率は PC/*p*-tPh (95/5)と同程度まで上昇した。また、$NaClO_4$ は弾性率の向上にほとんど寄与しなかった。これはナトリウムイオンと PC の相互作用がリチウムイオンよりも弱いことと、$NaClO_4$ の解離度が $LiClO_4$ よりも低いためである。赤外スペクトル測定からこれらのカチオンはカルボニル基に配位していることが判明した。

このように、塩を用いることで弾性率を向上しつつ、有機逆可塑化剤の最大の弱点であった $T_g$ の低下を防ぐことができた。

第 6 章では、PMMA に特定の塩を添加すると、$T_g$ が添加量とともに向上することが判明した。例えば、LiFMS を 60 wt%添加すると PMMA の $T_g$ は 70$^{o}$C 程度も高くなる。イオン - 双極子相互作用による分子鎖セグメントの運動の抑制がその原因と考えられる。溶融粘弾性の測定結果から、静電相互作用は $T_g$ 近傍の温度域でのみ強く働いている。なお、溶融状態では終端領域が観察されていることから溶融成形性には大きな影響を及ぼさないことが予想される。カチオンをリチウムイオンに固定してアニオンを変えたところ、リチウムイオン濃度が同じならばアニオン種は PMMA の $T_g$ に影響しないことがわかった。さらに、アニオンを過塩素酸イオンに固定してカチオンを変えると、価数の大きいマグネシウムイオンの方がリチウムイオンよりも PMMA と強く相互作用した。

以上から PMMA の欠点である耐熱温度を、塩を添加することで大幅に改善できた。これにより今までは適用できなかった温度領域で用いることが期待できる。

今後の展望

位相差フィルムでは逆可塑化剤の利用により複屈折と剛性を同時に向上することに成功した。今後はさらに逆可塑化効果が高く、かつ光学異方性の高い逆可塑化剤を開発することで位相差フィルムを薄膜化できる。そのためには逆可塑化現象の根本的な理解が必要である。

第 5 章では PC に 5 wt%の $LiClO_4$ を添加することで同重量の *p*-tPh と同程度弾性率が向上し、さらに $T_g$ が低下しないことを示した。さらに PC の $T_g$ を向上するには PC そのものの極性を向上する必要がある。今後は PC の物性を低下させず、極性基を導入することで PC/塩ブレンドの発展の余地がある。第 6 章では PMMA に様々な塩を添加することで $T_g$ の大幅な向上を実現した。しかし、アニオンの種類が結果的に PMMA の力学および $T_g$ に影響がないことを示したものの、アニオンの挙動自体は全く不明である。今後はアニオンがブレンド中でどのように存在しているかを解明し、最適なアニオンを設計できれば金属イオンの溶媒和数が増えてさらに $T_g$ が向上する可能性がある。また、本研究では 2 価以上のイオンはマグネシウムしか用いなかったが、3 価以上のイオンを用いることで $T_g$ はさらに向上するはずである。以上を踏まえて、今後は PMMA の $T_g$ を最も強く向上する塩の設計が必要である。また、塩を利用している以上、試料の吸湿は避けられない。常温多湿環境では弾性率および $T_g$ は低下し、LiFMS を 50 wt%添加した系ではゲルと化す。このような場合は他の用途を考える必要がある。例えば、吸水した試料は弾性率および $T_g$ が低下するが、少なくとも塩の添加量が 10 wt%まででは乾燥することで元に戻ることから、自己修復材料として用いることが期待される。塩ブレンドに傷がついても水で濡らすことで $T_g$ が低下し、ポリマーがセグメントレベルで移動することにより傷は修復する。これを乾燥すると元の状態へと戻る。今後はそのような用途の研究も重要である。

# 主要な成果

原著論文

第 2 章、第 3 章

Mechanical and optical properties of polycarbonate containing *p*-terphenyl.

A. Miyagawa, S. Korkiatithaweechai, S. Nobukawa and M. Yamaguchi

*Ind. Eng. Chem. Res.*, 2013, **52**, 5048-5053.

第 2 章、第 4 章

Thermal expansion behavior of antiplasticized polycarbonate.

A. Miyagawa, S. Nobukawa and M. Yamaguchi

*Nihon Reoroji Gakkaishi*, 2014, **42**, 255-260.

第 5 章

Mechanical and optical properties of polycarbonate containing metal salt.

A. Miyagawa, S. Nobukawa and M. Yamaguchi

in preparation.

第 6 章

Study on a new additive to enhance the glass transition temperature of poly(methyl methacrylate).

A. Miyagawa, V. Ayerdurai, S. Nobukawa and M. Yamaguchi

submitted.

その他の論文

Incorporation of low-mass compound to alter the orientation birefringence in cellulose acetate propionate.

A. M. Mohd Edeerozey, A. Miyagawa, Y. Aoki, S. Nobukawa and M. Yamaguchi

*Optical Materials*, 2013, **35**, 1443-1448.

Optical anisotropy in solution-cast film of cellulose triacetate.

K. Songsurang, A. M. Mohd Edeerozey, A. Miyagawa, P. Phulkerd, S. Nobukawa and M. Yamaguchi

*Cellulose*, 2013, **20**, 83-96.

Extraordinary wavelength dispersion of birefringence in cellulose triacetate film with anisotropic nanopores.

S. Nobukawa, H. Shimada, Y. Aoki, A. Miyagawa, V. A. Doan, H. Yoshimura, Y. Tachikawa and M. Yamaguchi

*Polymer*, 2014, **55**, 3247-3253.

受賞など

Award for NNIN/NIMS Graduate Exchange Program 2013

第 28 回公益財団法人村田学術振興財団　研究者海外派遣援助
　公益財団法人村田学術振興財団「年報 NO.27」寄稿

平成 25 年度公益財団法人スズキ財団　科学技術研究助成

日本学術振興会　平成 27 年度特別研究員 DC2

特許出願

山口政之、信川省吾、宮川あずさ、“アクリル系樹脂組成物”、出願番号 2015-096203
山口政之、信川省吾、宮川あずさ、“ポリエステル系樹脂組成物”、出願番号 2015-094181

国際学会における発表

査読有り

Asian Workshop on Polymer Processing 2012

Control of optical anisotropy of hot-drawn polycarbonate.

A. Miyagawa, S. Nobukawa and M. Yamaguchi

Kyoto, Japan, August, 2012

The 28th International Conference of Polymer Processing Society

Mechanical and thermal properties of antiplasticized polycarbonate.

A. Miyagawa, S. Nobukawa and M. Yamaguchi

Pattaya, Thailand, December, 2012

Eurofillers 2013

Physical properties of polycarbonate containing metal salt.

A. Miyagawa, S. Nobukawa and M. Yamaguchi

Bratislava, Slovakia, August, 2013

Asian Workshop on Polymer Processing 2014

Mechanical and optical properties of polycarbonate containing metal salt.

A. Miyagawa, S. Nobukawa and M. Yamaguchi

Kenting, Taiwan, November, 2014

2016 ACS National Meeting

Study on a new additive to enhance the glass transition temperature of poly(methyl methacrylate).

A. Miyagawa, S. Nobukawa and M. Yamaguchi

San Diego, United states, March, 2016

査読無し

4th International Workshop on Polymer Engineering

Control of optical anisotropy of hot-drawn polycarbonate.

A. Miyagawa, S. Nobukawa and M. Yamaguchi

Ishikawa, Japan, March, 2012

International Seminar on Emerging Nanotechnology
Control of optical anisotropy of hot-drawn polycarbonate.
A. Miyagawa, S. Nobukawa and M. Yamaguchi
Ishikawa, Japan, March, 2012

国内学会での発表

査読有り

高分子学会北陸支部平成 23 年度北陸地区高分子若手研究会
熱延伸フィルムおける光学異方性の制御
宮川あずさ、信川省吾、山口政之
石川　2011 年 11 月

第 61 回高分子学会年次大会
加熱延伸ポリカーボネートにおける光学異方性の制御
宮川あずさ、信川省吾、山口政之
神奈川　2012 年 5 月

第 61 回高分子学会北陸支部研究発表会
低分子化合物を利用したポリカーボネートの改質
宮川あずさ、信川省吾、山口政之
福井　2012 年 11 月

第 62 回高分子学会年次大会
逆可塑化ポリカーボネートの力学および熱特特性
宮川あずさ、信川省吾、山口政之
京都　2013 年 5 月

日本レオロジー学会第 41 年会
逆可塑化したポリカーボネートの力学特性
宮川あずさ、蓮沼誠紀、信川省吾、山口政之
東京　2014 年 4 月

第 63 回高分子学会年次大会
無機塩を添加したポリカーボネートの力学的性質
宮川あずさ、信川省吾、山口政之
愛知　2014 年 5 月

第 4 回 CSJ 化学フェスタ
高透明・高剛性ポリカーボネートの設計
宮川あずさ、信川省吾、山口政之
東京　2014 年 10 月

# 謝辞

本研究の推進に当たり、お忙しい中、懇切丁寧なご指導、ご助言をいただいた、北陸先端科学技術大学院大学マテリアルサイエンス研究科、山口政之教授に厚く御礼申し上げるとともに深く感謝の意を表します。

本研究を遂行するにあたり適切なご助言をいただき、博士論文および発表の審査をしてくださいました、マテリアルサイエンス研究科、松見紀佳教授、金子達雄准教授、谷池俊明准教授、滋賀県立大学、竹下宏樹准教授に心から感謝の意を表します。

博士前期課程および後期課程の研究活動において、ご助言をいただいた信川省吾助教（現名古屋工業大学工学研究科）に感謝の意を表します。

実験試料を提供くださいました、DIC 株式会社および三菱レイヨン株式会社に厚く御礼申し上げます。

本研究の遂行に当たり、公益財団法人村田学術振興財団から研究者海外派遣援助費、公益財団法人スズキ財団から科学技術研究助成費、日本学術振興会から特別研究員奨励費をそれぞれ助成いただきました。心から感謝の意を表します。

最後に研究のみならず学生生活でもお世話になりました山口研究室の皆さんに深い感謝の意を表すとともに、今後のますますのご健闘、ご活躍を心からお祈り申し上げます。

平成 28 年吉日

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