

Title	リチウム塩の添加がポリメタクリル酸メチルの特性に及ぼす影響
Author(s)	伊藤, 麻絵
Citation	
Issue Date	2019-03
Type	Thesis or Dissertation
Text version	ETD
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10119/15795">http://hdl.handle.net/10119/15795</a>
Rights	
Description	Supervisor:山口 政之, 先端科学技術研究科, 博士

氏名	伊藤 麻絵		
学位の種類	博士(マテリアルサイエンス)		
学位記番号	博材第 461 号		
学位授与年月日	平成 31 年 3 月 22 日		
論文題目	Effect of addition of lithium salts on properties of poly(methyl methacrylate)		
論文審査委員	主査	山口 政之	北陸先端科学技術大学院大学 教授
		金子 達雄	同 教授
		篠原 健一	同 准教授
		谷池 俊明	同 准教授
		西岡 昭博	山形大学大学院有機材料システム研究科 教授

## 論文の内容の要旨

Heat resistance and optical properties of amorphous polymers are important for engineering applications such as automobile parts, electrical devices, and displays. In general, a single plastic material often possesses poor physical properties for engineering application, so that the improvement of properties has been tried in decades. In particular, one of the promising processes to modify a polymer is mixing with low-molecular-weight compounds. Recently, it was found that the addition of a specific lithium salt enhances glass transition temperature ( $T_g$ ) of poly(methyl methacrylate) (PMMA), which is a typical amorphous polymer.  $T_g$  is an index for heat resistance for amorphous polymers. Thus, the improvement of heat resistance of PMMA was achieved by the addition of the lithium salt as a simple way. However, it was not revealed that what kind of anion species of the salts powerfully affects  $T_g$  enhancement. In this study, I focused on the improvement of heat resistance of PMMA using this method. I found a lithium salt with the most effective anion for  $T_g$  increase of PMMA. Another salt that enhanced  $T_g$  and suppressed water absorbency of the blend film was also found. It was also attempted to investigate the mechanism of  $T_g$  enhancement of PMMA by adding such lithium salts. In the case of optical properties of polymers, orientation birefringence occurs during molding process of plastics. Furthermore, photoelastic birefringence is caused by elastic deformation of final products. It is required to suppress the birefringences for optical films. Therefore, orientation birefringence and photoelastic birefringence of the blend films were investigated.

In Chapter 2, the  $T_g$  enhancement of PMMA by the addition of various lithium salts was investigated using  $\text{LiNO}_3$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{LiCOOCF}_3$ , and  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$  with

0.07 molar ratio of lithium cations per 1 molar of carbonyl groups in PMMA. As a result,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  was the most effective on  $T_g$  enhancement for PMMA, which is due to ion–dipole interactions between the lithium cations and the carbonyl groups in PMMA molecules. However, at the same time, the addition of  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  also increased moisture absorption. Because water acted as a plasticizer in the case of  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ , the  $T_g$  decreased with low modulus, even in the glassy region of PMMA/ $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ . In contrast, plasticization due to moisture absorption was not detected in the case of LiBr.

In Chapter 3, the mechanism of  $T_g$  enhancement by the addition of LiBr was investigated. It was found that a strong physical crosslinking occurs in PMMA/LiBr, leading to a prolonged relaxation mode. Furthermore, it was revealed that the prolonged relaxation mode is dominant to increase  $T_g$  in PMMA/LiBr. This phenomenon had not been reported that such strong crosslinking occurs only by the addition of a specific lithium salt. This technique could be applicable to provide strong physical crosslinking in various functional materials composed of PMMA.

In Chapter 4, the optical properties and thermal expansion of the blend films of PMMA with  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  were investigated. The orientation birefringence of films was decreased by addition of  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  when the film was stretched with same level of stress. The orientation birefringence of the blend was small since pure PMMA has a small intrinsic birefringence. Moreover, the addition of  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  reduced the photoelastic birefringence in the glassy state and the stress-optical coefficient. This may be attributed to the strong ion–dipole interactions between the lithium cations and the carbonyl groups of PMMA. The small thermal expansion was caused by such strong interactions. The modification of properties of PMMA by blending with salts is an attractive choice for optical applications including liquid crystal displays.

Keywords: Poly(methyl methacrylate), Salt, Glass transition temperature, Birefringence

#### 論文審査の結果の要旨

ポリメタクリル酸メチル (PMMA) は光学材料としてもっとも普及している高分子物質である。本研究では、PMMA を対象とし、その耐熱性や光学異方性を制御する手法を提案している。

最近、PMMA に特殊なリチウム塩を添加するとガラス転移温度が著しく高くなり、PMMA の大きな欠点であった耐熱性が向上することが報告されている。この学位論文では、本研究結果をさらに発展させ、工業的応用も視野に入れた検討を実施している。

まず、リチウム塩は PMMA 中で電離していることから、PMMA の吸湿性に及ぼす影響とそ

れに伴う物性変化を調べた。その結果、過去の研究でガラス転移温度が著しく上昇した系（トリフルオロメタンスルホン酸リチウム添加系）は、吸湿性が著しく、そのため用途範囲が大きく制限されることが判明した。そこで、リチウム塩のアニオン種に着目し、ガラス転移温度の上昇と吸湿性の関係について調べた。その結果、臭化リチウムを用いることで吸湿性を抑えながら耐熱性を向上できることが判明した。また、臭化リチウムを添加し、加熱することにより極めて強いイオン-双極子相互作用が形成されることを明らかにした。それによって分子鎖のセグメント運動が抑制され、ガラス転移温度の上昇につながる。

PMMA は透明性が極めて高いことから光学フィルムとしてのニーズが強い。また、ガラス状態において応力を与えても、複屈折を生じにくいことが知られており、液晶ディスプレイなどに好んで用いられている。しかしながら、PMMA でも応力を与えるとわずかに複屈折を生じてしまうため、さらなる高性能化が求められている。本研究では、PMMA にリチウム塩を添加することで、ガラス状態における複屈折が大きく低減できることを明らかにしている。また、ガラス状態における熱膨張もリチウム塩添加により抑制される。ディスプレイでは温度変化に伴う熱膨張が原因で、応力が発生し複屈折となって現れることが問題となるが、リチウム塩の添加によりこの現象も抑制することが可能である。いずれもイオン-双極子相互作用に基づく現象と考えられる。

以上、本論文では、リチウム塩の添加が PMMA の構造と光学特性などに及ぼす影響について研究を行っており、吸湿性を抑えながら耐熱性を高める手法を見出している。さらに、光学異方性を制御する手法についても提案している。工業的な応用が期待されるだけでなく、高分子中におけるイオン-双極子相互作用の役割を調べるうえで学術的に重要となる知見も数多く得られている。よって博士（マテリアルサイエンス）の学位論文として十分価値あるものと認めた。