

新規透明耐熱プラスチックの開発

土 井 亨
藤 井 聡
東 埜 利 也
井 上 洋

Development of a New Transparent Plastic with High Heat Resistance

Toru DOI
Satoshi FUJII
Toshiya HIGASHINO
Hiroshi INOUE

An olefin-maleimide copolymer (TI-160; development name) has been found to possess unique properties as a new transparent plastic with high heat resistance. The advantageous features of this plastic over common ones such as poly (methyl methacrylate) (PMMA) and polycarbonate (PC) are as follows ;

- 1) Superior optical properties to those of PC, i.e., higher light transmittance, larger Abbe's number and smaller stress optical coefficient leading to moldings with lower birefringence.
- 2) Higher heat deflection temperature and smaller thermal expansion coefficient as compared with PMMA and PC.
- 3) Excellent mechanical properties, specifically, the highest flexural modulus among the typical amorphous polymers.
- 4) Excellent outdoor durability and good solvent resistance.

1. はじめに

透明耐熱性プラスチックは、光エレクトロニクス分野の成長性あるいは自動車分野における軽量化およびデザイン性向上などの動きの中で、現在最も注目を集めている材料の一つである。既存の透明プラスチックとしてはアクリル樹脂およびポリカーボネートが一般的であり、それぞれ年間約20万トンの国内市場を形成している。最近では、光ファイバー、非球面レンズ、CDディスク基板などの光学部品、自動車レンズ、グ

レージング、カーポートなど多くの新しい市場を開拓しており、特にポリカーボネートは年率10%以上と急速に需要を拡大している。

しかしながら、アクリル樹脂は耐熱性、吸湿性の問題があり、ポリカーボネートは複屈折、耐候性、耐薬品性、表面硬度など多くの課題を抱えている。このように既存材料の特性が不十分な点も多く新しい透明プラスチック材料に関する研究が積極的に進められている。¹⁾

N-置換マレイミド類はラジカル重合により容易に

高分子量ポリマーが生成し、得られる共重合体が優れた熱安定性を示すことから、N-フェニルマレイミドを中心に膨大な研究開発が行われてきた。²⁾⁻⁴⁾ しかしながら、得られる共重合体は高い熱変形温度および良好な熱分解温度を示すものの、機械強度が極めて低い、着色するなどの課題があり、^{5)、6)} 一部ABS樹脂の耐熱性改良剤として用いられているのが現状である。当室ではマレイミド共重合体の優れた熱安定性および安価な無水マレイン酸を用いる原料面での優位性を高く評価し、分子設計および合成技術を駆使し検討を続けた結果、優れた光学特性、高い耐熱性および良好な機械的特性を有する透明耐熱プラスチック：オレフィン・マレイミド共重合体の合成に成功した。⁷⁾⁻⁹⁾

以下、オレフィン・マレイミド共重合体(TI-160: 開発名)の特性を、既存のアクリル樹脂およびポリカーボネートと比較評価した結果を中心に報告する。

2. 実験

〔1〕 試料と調製方法

TI-160は分子量の異なる二種類の試料を用いた。アクリル樹脂は三菱レイヨン製、ポリカーボネートは帝人化成製を用いた。用いた試料の分子特性をTable 1に示す。特性評価に用いた試験片は、いずれも射出成形によりASTM規格に準拠し作成した。射出成形機はIS50EP(東芝機械株式会社製)を用い、TI-160およびポリカーボネートはシリンダー温度240-260℃、金型温度120℃で、アクリル樹脂はシリンダー温度200-220℃、金型温度80℃で成形した。

〔2〕 測定

光線透過率およびヘーズは、色差計(1001DP、日本電色工業株式会社製)を用いて測定した。屈折率およびアッペ数は、アッペ屈折率計(アタゴ株式会社製)を用いて測定した。アッペ数(ν_D)は、光学材料における光の分散特性を規定する値であり下式により示

される。ここで n_C 、 n_D 、 n_F はそれぞれ、C線(波長656nm)、D線(波長589nm)およびF線(波長486nm)に対する屈折率である。

$$\nu_D = \frac{n_D - 1}{n_F - n_C} \quad (1)$$

複屈折は、下式に従い各試料の光弾性定数を求めることにより評価した。ここで Δn は見掛けの複屈折値、 C は光弾性定数、 σ は応力を示す。光弾性定数は光レオメータ(HRS-100、オーク製作所製)を用い、引張り速度1%/sで測定した。

$$\Delta n = C \cdot \sigma \quad (2)$$

熱変形温度(1.8MPa荷重)は、H.D.T&V.P.S.T TESTER(東洋精機製)を用いて測定した。機械強度および衝撃強度は、それぞれTENSILON UTM-2.5(東洋パルドウイン社製)、アイゾット衝撃強度計(東洋精機製)を用いASTM規格に準拠し25℃で測定した。促進耐光性試験はUVテスター(スガ試験機社製)を用いUV照射後の黄色度変化および強度変化を測定した。耐溶剤試験は、室温で60時間浸漬後の外観変化および重量変化を測定した。熔融粘度は高化式フローテスター(東洋精機製)を用い、所定温度にて各せん断速度での熔融粘度を測定した。吸水特性は23℃水中に、所定時間浸漬後のサンプル(ϕ 50mm × 3mm)の重量変化および寸法変化より評価した。

3. 結果

〔1〕 光学特性

TI-160、アクリル樹脂およびポリカーボネートの光学特性評価結果をTable 2に示す。TI-160の光線透過率は90%とポリカーボネートより優れ、アクリル樹脂に近い透過率を有することが分かった。屈折率は1.53とアクリル樹脂とポリカーボネートの中間である。屈折率の波長依存性を表わすアッペ数は51と高く、アクリル樹脂と同様分散特性に優れることが分かった。

Table 1 Macromolecular characteristics

Sample	Grade	$M_w \times 10^{-4a}$	M_w/M_n^a
TI-160-01	—	20.7	2.2
TI-160-02	—	35.5	2.6
PMMA	ACRYPET VH	8.6	2.0
PC-01	PANLITE K1300	5.6	3.6
PC-02	PANLITE L1225	4.3	2.5
PC-03	PANLITE AD9000TG	2.8	1.9

^adetermined by gel permeation chromatography.

Table 2 Optical properties

Property	Unit	TI-160-02	PMMA	PC-02
Light transmittance	%	90	92	88
Refractive index		1.53	1.49	1.58
Abbe's number		51	53	29

Table 3 Thermal properties

Property	Unit	TI-160-02	PMMA	PC-02
Heat deflection temperature				
as molded	°C	142	95	136
annealed	°C	157 ^a	100 ^b	140 ^a
Coefficient of linear thermal expansion (x10 ⁻⁵)				
	cm/cm·°C	5.1	7.7	6.7

^aAnnealing at 120°C for 5 hours. ^bAnnealing at 80°C for 5 hours.

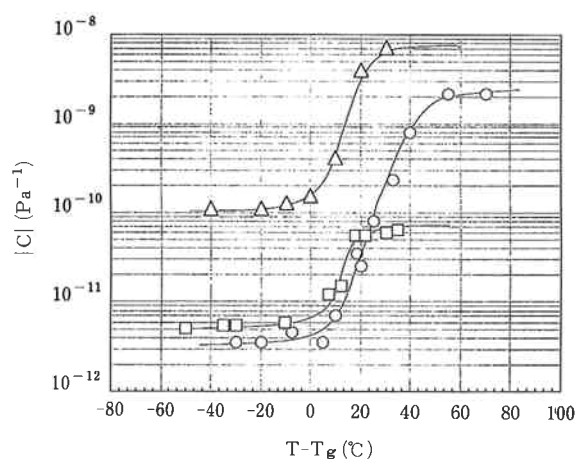


Fig. 1 Absolute stress optical coefficient $|C|$ versus reduced temperature $T-T_g$. (○) TI-160-01, (□) PMMA, (△) PC-02.

一方、ポリカーボネートのアッペ数は29と低く、波長の屈折率依存性が大きいいため色収差が生じる欠点がある。

複屈折は透明プラスチックで重要な特性の一つであり、ポリカーボネートは複屈折が大きく光学歪を生じやすいことが大きな欠点の一つになっている。Fig. 1に各試料のガラス転移温度 (T_g) を基準にガラス領域 ($<T_g$) およびゴム領域 ($>T_g$) で光弾性定数を評価した結果を示す。ポリカーボネートはガラス域およびゴム域とも光弾性定数は大きく複屈折の大きな材料であることが分かる。一方アクリル樹脂は、ガラス域およびゴム域とも光弾性定数はポリカーボネートより一桁以上低く、幅広い温度範囲に亘って光弾性定数の小さい材料である。この特性は低複屈折材料としてアクリル樹脂の大きな特徴になっている。これに対し

てTI-160の光弾性定数はガラス域ではアクリル樹脂と同等以下と光弾性定数は極めて小さい。ゴム域ではアクリル樹脂に比べ高くなるがポリカーボネートより小さく、ポリカーボネートに比べ複屈折の小さい材料であることがわかった。以上のようにTI-160の光学特性は、ポリカーボネートより優れておりアクリル樹脂に近い特性を有することが分かった。このような優れた光学特性はTI-160が芳香族を含まないこと、およびオレフィンとマレイミドの交互共重合体であるためモノマー成分の連鎖分布がなく均質な構造を有していることに由来するものと考えられる。これらの優れた特徴により光学レンズ類、透明導電フィルムや液晶ディスプレイ部品などの光学フィルム・シートあるいは照明部品としての応用が期待できる。

[2] 熱的特性

TI-160の熱変形温度および熱線膨脹係数を評価した結果をTable 3に示す。TI-160の熱変形温度はアクリル樹脂に対して45°C以上、ポリカーボネートに対し数度高い。また、アニール処理によりTI-160の熱変形温度は157°Cまで向上し、同処理したポリカーボネートに比べ17°C高くなる。

熱線膨脹係数もアクリル樹脂、ポリカーボネートに比べ約30%小さく、熱による寸法安定性に優れている。このようにTI-160は熱的な安定性に優れたプラスチックである。

[3] 機械的特性

TI-160の機械的特性評価結果をTable 4に示す。TI-160は曲げ強度および曲げ弾性率ともアクリル樹脂、ポリカーボネートを上回る値を示し良好な機械的

Table 4 Mechanical properties

Property	Unit	TI-160-01	TI-160-02	PMMA	PC-02
Tensile strength	Mpa	58.8	66.6	65.7	63.7
Flexural strength	MPa	158	169	113	92
Flexural modulus	GPa	4.91	5.00	3.14	2.16
Izod impact strength	J/m				
notched		24	34	15	740
unnotched		230	260	130	nonbreak

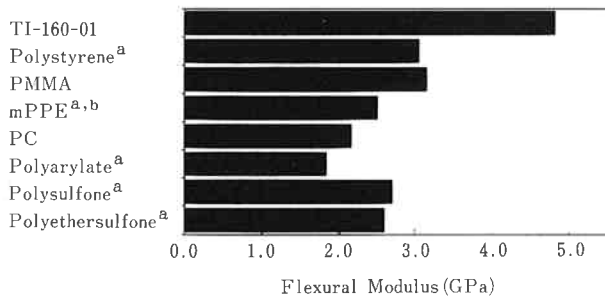


Fig. 2 Flexural modulus of typical amorphous polymers ^aData from Ref. 10. ^bModified poly (phenylene ether).

特性を有している。特に曲げ弾性率が非常に高い点が注目される。Fig. 2 にポリスチレンからポリエーテルサルフォンまで代表的な非晶性プラスチックの曲げ弾性率と比較した結果を示す。TI-160の弾性率は非晶性プラスチック中最高の値を示し、本材料の大きな特徴と考えられる。このような特徴は、本材料がマレイミド構造を有し主鎖が剛直なうえ、凝集力の強いイミド構造を有しているためと考えられる。このような剛性の高さと同様に表面硬度の高さおよび優れた耐候性から、本材料は現在最も無機ガラスに近い熱可塑性プラスチックとして、自動車用ウインドなどの大型用途への展開が期待できる。但し、TI-160の衝撃強度はアクリル樹脂程度でありポリカーボネートより劣る。

[4] 耐環境特性

プラスチックは様々な条件下で使用されるため耐環境特性は非常に重要である。ここでは、TI-160の耐環境特性について幾つかの視点から検討した結果について示す。

アクリル樹脂は良好な耐候性を有することが知られているのに対し、ポリカーボネートは耐候性に劣ることが大きな欠点の一つである。Fig. 3 にTI-160の耐光性促進テスト結果を示す。ポリカーボネートがUV照射により黄着色し、機械特性も著しく低下するのに比べTI-160はその変化が極めて小さく、アクリル樹

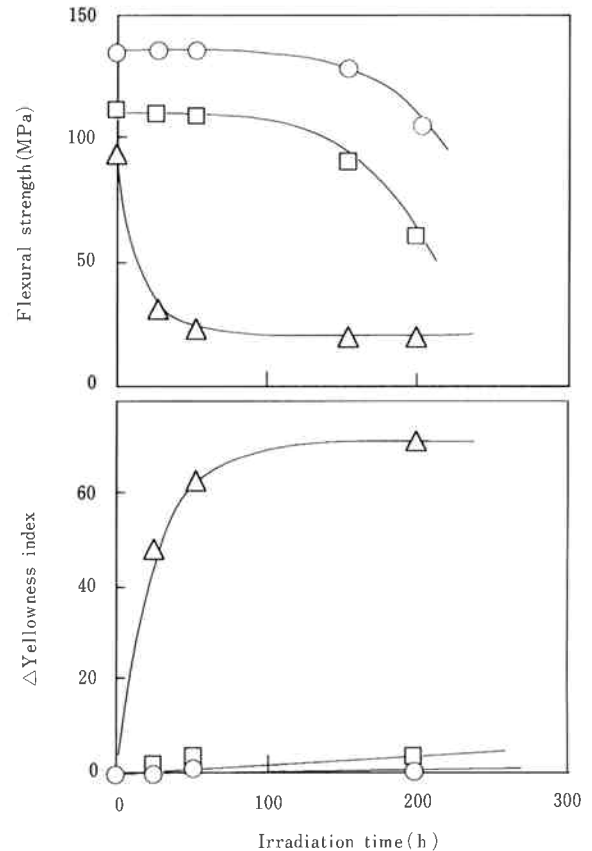


Fig. 3 Dependence of UV irradiation time on flexural strength and Δ yellowness index. (○) TI-160-01, (□) PMMA, (△) PC-01.

脂と同等以上の耐候性を有することがわかった。

吸水による寸法変化もプラスチックの実用上重要な特性である。TI-160は、極性基を含んでいるため非晶性プラスチックの中では比較的吸水しやすい材料であり本材料の課題の一つである。Fig. 4 に、吸水量の経時変化および寸法変化を示す。TI-160の吸水率は、アクリル樹脂より高いことが分かる。但し、吸水による寸法変化率が小さいため、寸法の経時変化はアクリル樹脂と同程度である。

各種溶剤類との接触による白化やクラックの発生も

実用上大きな問題であり、一般的に非晶性プラスチックは、耐薬品性に劣ることが知られている。しかしながらTI-160は比較的耐溶剤性に優れている。Table 5に耐溶剤性試験結果を示すが、酸性および塩基性水溶液、炭化水素類に対して耐性があるほか、メタノールを除くアルコール類、芳香族溶媒においてもキシレンには耐性がある。また、塩素系溶剤に対しては溶解するがドライクリーニングで用いられているテトラクロロエチレンには耐性を有するなどの特徴を有する。このような特徴により、食品・医療部品、服飾部品およ

び雑貨類など透明性と耐溶剤性の必要な用途への展開が期待できる。

また、ポリカーボネートは表面が柔らかく傷がつきやすいことが欠点であるがTI-160は鉛筆硬度にして3Hと硬く、ポリカーボネートに対する大きな利点となっている (Table 6)。

[5] 成形加工性

TI-160は非晶性の熱可塑性プラスチックであり通常の成形機での射出成形、押し出し成形が可能である。TI-160の熔融粘度のせん断速度依存性をFig. 5に示す。ポリカーボネートが熔融粘度のせん断速度依存性が小さく熔融粘度が高いのに対しTI-160の熔融粘度のせん断速度依存性は比較的大きい傾向を示す。このような熔融挙動の特徴は射出成形時のバリの出にくさ

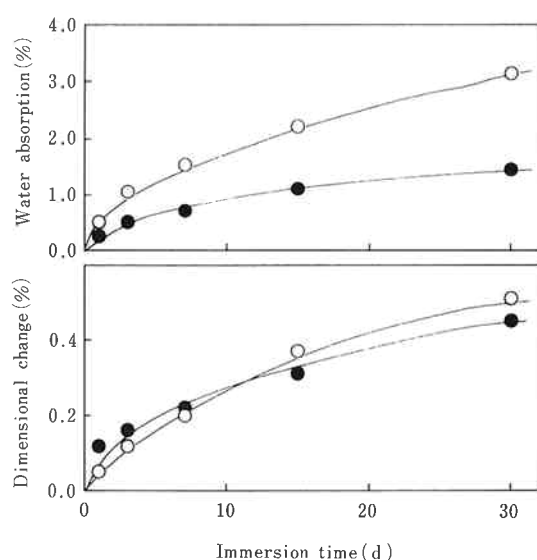


Fig. 4 Dependence of immersion time on water absorption and dimensional change. (○) TI-160-01, (●) PMMA.

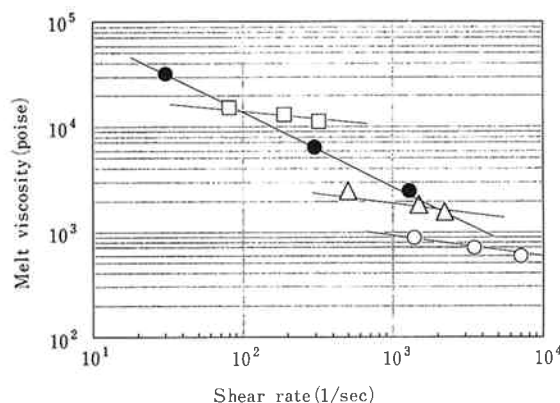


Fig. 5 Dependence of shear rate on melt viscosity at 270°C. (●) TI-160-01, (□) PC-01, (△) PC-02, (○) PC-03

Table 5 Unstressed chemical resistance

Solvent	Change in appearance ^a	Weight gain (%)
10% NaOHaq	NC	+ 1.3
10% HClaq	NC	+ 1.0
hexane	NC	+ 0.1
heptane	NC	+ 0.1
methanol	CR	+ 0.2
ethanol	NC	- 0.3
isopropanol	NC	- 0.4
toluene	SW	+11
xylene	NC	- 2.1
chloroform	SL	—
dichloromethane	SL	—
tetrachloroethylene	NC	+ 0.0

^aSL : soluble, SW : swelling, CR : crazing, NC : no change.

Table 6 Surface hardness

Property	TI-160-02	PMMA	PC-02
Pencil hardness	3H	3H	2B
Rockwell hardness M-scale	103	98	52

に関係する。成形収縮は成形条件によるが0.6%前後である。

4. まとめ

オレフィン・マレイミド共重合体 (TI-160) は、当社独自の技術で開発した新規透明耐熱性プラスチックであり、多くの優れた特徴を有している。既存のアクリル樹脂およびポリカーボネートなどの透明プラスチックに対して次のような特徴を有する。1) 良好な光学特性。即ち、ポリカーボネートに比べ優れた光線透過率、良好な分散性および小さい複屈折。2) アクリル樹脂およびポリカーボネートに比べ高い熱変形温度と小さい熱膨脹係数。3) 優れた機械的特性、特に、非晶プラスチック中最高の曲げ弾性率。4) 優れた耐候性と良好な耐薬品性。

本材料は現在事業化に向け鋭意検討中の材料であり、今後、光学分野、電気・電子分野、自動車分野および医療・食品分野を始め多くの分野で用いられていくことを期待している。

5. 謝 辞

光弾性定数の測定をして頂いた、物性分析研究室 雪岡聡氏に感謝いたします。

参 考 文 献

1) "Technologies and Market of Transparent

Engineering Plastics", CMC Co., Ltd., Tokyo 1992, p.64

- 2) P. O. Tawney, R. H. Snyder, R. P. Conger, K. A. Leibbrand, C. H. Stiteler and A. R. Williams, *J. Org. Chem.*, **26**, 15 (1961).
- 3) J. M. Barrales-Rienda, J. I. Gonzalcs De La Campa, and J. Gonzales Ramos, *J. Macromol. Sci.-Chem.*, **A11**, 267 (1977).
- 4) 大石勉, "高分子加工", **41** (7), 2 (1992).
- 5) R. Bharel, V. Choudhary, and I. K. Varma, *J. Appl. Polym. Sci.*, **49**, 31 (1993).
- 6) V. Usha, I. K. Varma, G. C. Bhayani, and T. J. M. Sinha, *Angew. Makromol. Chem.*, **221**, 1 (1994).
- 7) T. Doi, A. Akimoto, A. Matsumoto, and T. Otsu, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **34**, 367 (1996).
- 8) T. Doi, A. Akimoto, A. Matsumoto, Y. Oki, and T. Otsu, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **34**, 2499 (1996)
- 9) T. Doi, Y. Sugiura, S. Yukioka, and A. Akimoto, *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**, 853 (1996).
- 10) "高分子データハンドブック" 高分子学会編, 培風館, (1986).



著 者

氏名 土 井 亨

Toru DOI

入社 昭和63年4月1日

所属 四日市研究所

副主任研究員



著 者

氏名 藤 井 聡

Satoshi FUJII

入社 平成元年3月16日

所属 四日市研究所



著 者

氏名 東 埜 利 也

Toshiya HIGASHINO

入社 昭和60年4月1日

所属 四日市研究所

主任研究員



著 者

氏名 井 上 洋

Hiroshi INOUE

入社 昭和58年4月1日

所属 四日市研究所

主任研究員