

## N-25

**ポリメタクリル酸メチルとポリカーボネートのモレキュラーブレンドの調製と物性**  
**Preparation and Physical Properties of Molecular Blend using Poly (methyl methacrylate) and Polycarbonate**

○石川優香<sup>1</sup>, 中西悠輔<sup>2</sup>, 佐々木大輔<sup>3</sup>, 星徹<sup>4</sup>, 萩原俊紀<sup>4</sup>, 澤口孝志<sup>4</sup>

\*Yuka Ishikawa<sup>1</sup>, Yusuke Nakanishi<sup>2</sup>, Daisuke Sasaki<sup>3</sup>, Toru Hoshi<sup>4</sup>, Toshiki Hagiwara<sup>4</sup>, Takashi Sawaguchi<sup>4</sup>

Abstract: Conveniently, it has been achieved by blending the polymer of the type of which the physical property of the polymer differs. We have studied on the preparation and physical properties of single-chain collective particles without entanglement using dilute solution of polymer, and reported that the dilute solution of polycarbonate (PC) and poly (methyl methacrylate) (PMMA) enables the preparation of the blending which was mixed to each other at molecular level. In this study, the physical properties of molecular blends with different weight ratios of PC and PMMA were examined by thermogravimetric analysis and dynamic viscoelasticity analysis.

## 1. 緒言

近年、低コストで簡便という利点から、異種高分子を複合化するポリマーブレンドの研究が盛んに行なわれている<sup>[1]</sup>。ポリメタクリル酸メチル(PMMA)は成型加工性や耐候性に非常に優れており、ポリカーボネート(PC)は耐衝撃性や難燃性を持つエンジニアリングプラスチックとして知られている。両者をポリマーブレンドすることで成型加工性や耐衝撃性を併せ持った新規な異種高分子複合材料の創製が期待できる。しかし、両者は非相溶であり、一般的な加熱混練ではマクロ相分離する。そのため、マトリックスとドメインの界面に大きな応力がかかることによって界面が剥離し、クラックなどの原因となるため工業材料としては使用されていない。

一方、高分子鎖が孤立鎖として存在する希薄溶液を凍結乾燥もしくは再沈殿することで高分子鎖の絡み合いが非常に少ない単分子鎖粒子集合体を調製できることが知られている<sup>[2]</sup>。互いの高分子鎖が孤立鎖となるような希薄溶液で両者をブレンドすることによってそれぞれが分子レベルで分散したモレキュラーブレンド粉末を調製することができると考えられる。

本研究ではPMMA/PCのモレキュラーブレンド粉末を調製し、そのフィルム及び対照試料として両ペレットの混合物、さらには絡み合いが十分に形成されている両ペレットを擬似的に加熱混練したPMMA/PCメルトブレンドフィルムを作製し、これらの物性を熱重量(TG)及び動的粘弾性(DVA)測定により評価した結果について報告する。

## 2. 実験方法

市販 PMMA ペレットは和光純薬工業株式会社製、重量平均分子量( $M_w$ )= $9.3 \times 10^4$ 、分散度( $M_w/M_n$ )=1.8、市販 PC ペレットは ACROS ORGANICS 社製、 $M_w=4.5 \times 10^4$ 、 $M_w/M_n=1.9$  を用い、ブレンド混合比は重量比で PMMA : PC = 75 : 25, 50 : 50 及び 25 : 75 とし、調製溶液全体のポリマー濃度はそれぞれが孤立鎖として存在する濃度(0.1wt%)となるようにテトラヒドロフラン(THF)に溶解した。この溶液を 5 倍量のヘキサンに滴下して再沈殿し、得た粉末を室温で 1 週間減圧乾燥させ、モレキュラーブレンド粉末とした。モレキュラーブレンドフィルムは調製したモレキュラーブレンド粉末をホットプレスで PMMA のガラス転移温度( $T_g$ )以上 PC の  $T_g$  直下である  $150^\circ\text{C}$  で 10 分間加熱後、30MPa で加圧と除圧を 10 回繰り返して作製した。また、対照試料として、PMMA と PC のペレットを重量比で PMMA : PC = 75 : 25, 50 : 50 及び 25 : 75 となるように破碎し、混合した。また、PMMA と PC の重量比 75 : 25, 50 : 50 及び 25 : 75 としたペレット混合物をホットプレスで  $190^\circ\text{C}$  10 分間加熱し、30MPa で加圧と除圧を 10 回繰り返してフィルムを作製した後、4 つ折りにして、再びフィルムを成形した。この手順を 10 回行いメルトブレンドフィルムを作製した。ペレットフィルムは各ペレット単体をモレキュラーブレンドフィルムと同様の操作でフィルム化することで作製した。調製した粉末及び作製したフィルムの物性は TG 及び DVA により評価した。

1 : 日大理工・学部・応化 Department of Materials and applied chemistry, CST., Nihon-U.

2 : 日大理工・院(前)・応化 Department of Materials and applied chemistry, Graduate School of Science and Technology, Nihon-U.

3 : 日大理工・客員研究員・応化 Department of Materials and applied chemistry, CST., Nihon-U.

4 : 日大理工・教員・応化 Department of Materials and applied chemistry, CST., Nihon-U.

### 3. 結果・考察

Fig.1 に PMMA 及び PC の重量比 50 : 50 とした、ペレット混合物, モレキュラーブレンド粉末, モレキュラーブレンドフィルム及びメルトブレンドフィルムの TG 曲線を示す。ペレット混合物の場合, 重量減少開始温度が約 320°C と 460°C で重量減少する 2 段階の曲線となり, PMMA 及び PC ペレット単体の重量減少開始温度とほぼ一致した。これは PMMA と PC が完全にマクロ相分離している状態での重量減少開始温度を示していると考えられる。一方, メルトブレンドフィルムは PMMA がマトリックスで PC がドメインとなる海島構造を形成しており, PMMA の熱分解反応によって発生したラジカルが PC を攻撃して水素引き抜き反応が盛んに起こったため, PC の分解がより低温度域で起こったと考えられる。しかしながら, モレキュラーブレンド粉末及びモレキュラーブレンドフィルムはメルトブレンドフィルムと比較して, より小さなドメインサイズからなるマクロ相分離構造を形成していると考えられるにも関わらず, PC の分解温度は PC 単体と同程度となった。モレキュラーブレンドフィルムは各ポリマーを単分子鎖粒子レベルで混合した粉末を 150°C で加熱して作製したため, PMMA マトリックス中に存在する PC ドメインはナノメートルサイズであると考えられる。これらの結果はモレキュラーブレンド粉末及びモレキュラーブレンドフィルムが共に, 絡み合いの極めて少ない各単分子鎖粒子が迅速に拡散移動し, 温度が上昇するとともに次第にマクロ相分離構造を形成していったことを示唆している。

Fig.2 に PC ペレットフィルム, PMMA ペレットフィルム, モレキュラーブレンドフィルム及びメルトブレンドフィルムの DVA( $E'$ ) 曲線を示す。モレキュラーブレンドフィルムの  $E'$  曲線は 20°C ~ 120°C 程度まではメルトブレンドフィルムの  $E'$  曲線と一致するが, 120°C 以上では PC ペレット単体の曲線に近づいた。この結果は, モレキュラーブレンドフィルムの PMMA マトリックス中にナノメートルサイズで存在する PC ドメインが, PC の  $T_g$  付近で急激に運動し始め, 互いが迅速に拡散移動することによってマクロ相分離したモルフォロジーを形成したことによると考えられる。

### 4. 結言

各ポリマーが絡み合いの無い孤立鎖として存在する希薄溶液から調製した極めて絡み合いの少ないモレキュラーブレンド粉末中の単分子鎖粒子は極めて速い拡散移動をすることが示唆された。

### 5. 参考文献

- [1] L.A.UTRACKI, ポリマーアロイとポリマーブレンド, pp.15-16, 1991
- [2] 鈴木ら, Polym., Prep., Jpn., 62(1), 920, (2013)

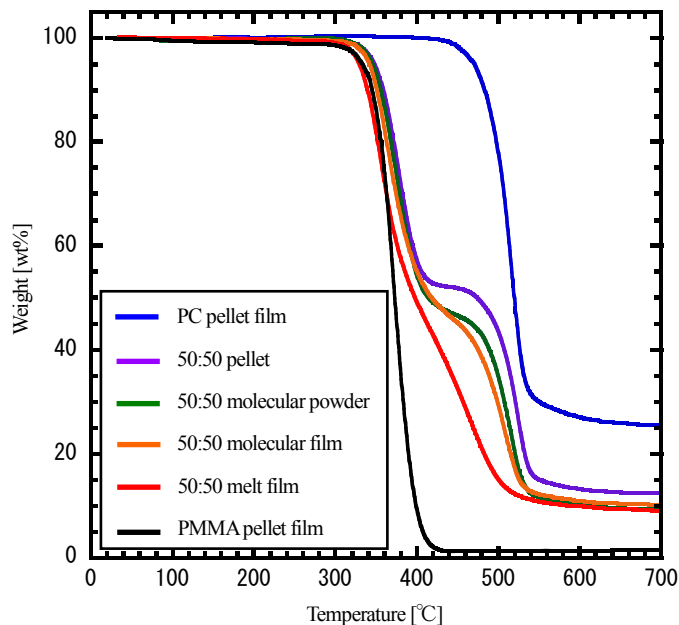


Fig.1 TG curves of the pellet films, mixed pellet, molecular blend powder, molecular blend film and melt blend film (heating rate:10°C/min, N<sub>2</sub> flow:200mL/min).

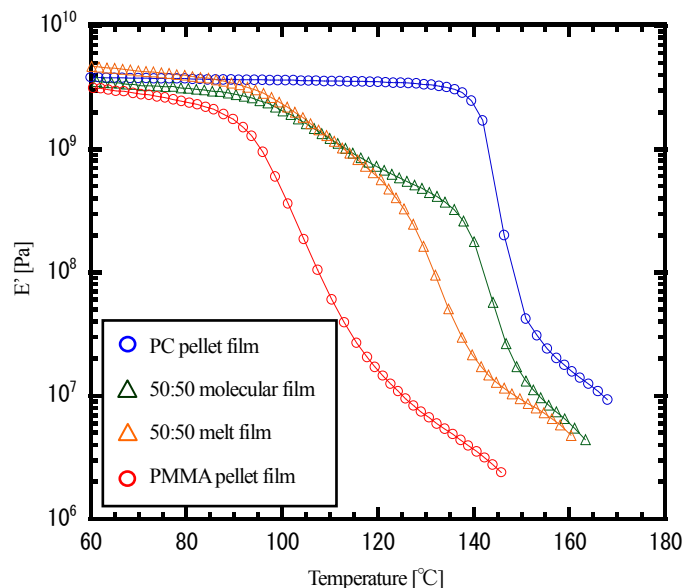


Fig.2 DVA curves of the pellet films, molecular blend film and melt blend film (frequency:10Hz, heating rate:5°C/min, N<sub>2</sub> flow:200mL/min).