



Title	コアシェルポリマーの合成と耐衝撃剤への応用
Author(s)	大島, 純治
Citation	大阪大学, 1995, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/39468">https://hdl.handle.net/11094/39468</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、<a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">大阪大学の博士論文について</a>をご参照ください。

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏 名	おおしま じゅんじ 大 島 純 治
博士の専攻分野の名称	博 士 ( 工 学 )
学 位 記 番 号	第 1 2 0 1 5 号
学 位 授 与 年 月 日	平 成 7 年 5 月 1 8 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第4条第2項該当
学 位 論 文 名	コアシェルポリマーの合成と耐衝撃剤への応用
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 畑田 耕一 (副査) 教 授 村橋 俊一 教 授 中戸 義禮 教 授 蒲池 幹治 助教授 北山 辰樹

## 論 文 内 容 の 要 旨

プラスチックに熔融ブレンドして耐衝撃性を改良する目的で設計されたポリマーを耐衝撃剤と呼ぶ。本論文は、中心部(コア)とその周囲(シェル)が異なるポリマーからなる微粒子すなわちコアシェルポリマー(CSP)を耐衝撃剤に応用し、その構造と耐衝撃性改良の関連を詳しく調べたものである。その結果は、自動車、電子電気分野で使用されるプラスチックの耐衝撃剤として実用化され、目覚ましい成果を挙げている。

第1章では、耐衝撃剤の衝撃エネルギー吸収のメカニズムについて論じ、CSP が理想的な耐衝撃剤の一つであることを示した。

第2章では、ゴム質ポリマーをコア、硬質ポリマーをシェルとする2相構造のCSP を種々の条件で合成し、得られたCSP のキャラクタリゼーションを行って、CSP の構造と物性の関連を明らかにすることにより、任意の構造と物性を有するCSP を合成する手法を確立した経緯を述べた。これらの結果は、第3章ならびに第4章に述べた実用的なCSP 耐衝撃剤開発の基礎となった。

第3章では、ポリブチレンテレフタレート(PBT)の耐衝撃性を改良するために、PBT と反応しうるエポキシをもったCSP を開発した研究について述べた。架橋ポリブチルアクリレートのコアとし、シェルにグリシジルメタクリレート(GMA)を導入した2相CSP は、PBT 中への分散状態が悪いため耐衝撃性改良効果は低かった。このCSP の周りにPMMAを被覆した3相構造とすると、高い耐衝撃性改良効果が発現した。これはCSP が微分散するまではエポキシ基は被覆層によって保護されているので、粒子間反応が抑制され、微分散した後にエポキシ基とPBT が反応し、生成したグラフトポリマーがCSP 粒子界面を安定化させた結果であることがわかった。このCSP は、PBT の低温耐衝撃性を改良する唯一のエポキシ変性CSP として上市されている。

第4章では、ポリカーボナート(PC)／PBT ポリマーアロイのCSP 耐衝撃剤において、その耐衝撃性改良効果を損なうことなく、CSP に起因する外観劣化の問題を解決した研究について述べた。まず外観劣化の原因を調べ、従来のアクリル系2相CSP の屈折率がPBT、PCのそれより低いこと、射出成形時にCSP が変形しやすいことが原因であることを明らかにした。また、ポリマーアロイの耐衝撃性はCSP を構成するゴム質ポリマーのガラス転移温度(Tg)が低

い程、そしてCSP がPBT 相に存在する方が良好であることがわかった。そこで架橋ポリスチレンの高屈折率コア、架橋ブタジエン-ブチルアクリレート共重合体のTgが低くて高屈折率のゴム状中間層、PCよりPBT に親和性の高い架橋アクリロニトリル-スチレン共重合体の高屈折率シェルの3相構造とすることより目的とする3相CSP の開発をした。

## 論文審査の結果の要旨

本論文は、コアシェルポリマー、すなわち、中心部（コア）とその周囲（シェル）が異なるポリマーからなる微粒子の合成法ならびにプラスチック用耐衝撃剤への応用を述べたものである。

まず、第1章ではコアシェルポリマーが理想的な耐衝撃剤となりうることを衝撃エネルギー吸収の機構から考察している。ついで、第2章では、ゴム質ポリマーをコアに、硬質ポリマーをシェルとする2相構造のコアシェルポリマーを例にその合成法、構造ならびに物性を明らかにし、目的に応じた構造と物性を有するコアシェルポリマーの製造法を確立し、その成果をもとに実用的な耐衝撃剤の開発を行っている。その成果を第3章、第4章で述べている。

代表的な結晶性ポリエステルであるポリブチレンテレフタレート（PBT）の柔らかさの改良を目的に、まず、PBT と反応しうるエポキシ基を有するグリシジルメタクリラートをシェルに導入した2相コアシェルポリマーを合成したが、PBT への分散性が悪くその耐衝撃性改良の効果は低かった。これは、コアシェルポリマー粒子間の反応が起こって凝集することが原因であることを明らかにし、これを克服するため、外側に被覆相を加えた3相構造とする方法を考案した。これによって、ポリマーが十分に分散した後にエポキシ基とPBT が反応し、安定な粒子界面が得られ、優れた耐衝撃性改良効果が発現することを明らかにしている。このコアシェルポリマーは、PBT の低温耐衝撃性を改良する唯一のエポキシ変性コアシェルポリマーとして上市されている。

ポリカーボネート（PC）/PBT ポリマーアロイの耐衝撃剤に上記のアクリル系コアシェルポリマーを用いると、屈折率の低いことと射出成型時の変形のため、色調などの外観劣化が起こる。そこで、高屈折率のポリスチレンコアを屈折率の高い架橋ブタジエン-ブチルアクリレート共重合体のゴム中間層で覆い、シェルにPBT と親和性が高く高屈折率のアクリロニトリル-スチレン共重合体を用いた3相構造のコアシェルポリマーを開発した。これらは、自動車、電子・電気分野で使用されるプラスチックの耐衝撃剤として実用化され、目覚ましい成果を挙げている。

以上、本論文は、コアシェルポリマーという新しい構造の高分子材料の製造法を確立し、求められる物性を発現するための設計指針を明らかにしてこれを実用に耐える製品の開発に繋げており、工学博士の学位論文として価値あるものと認める。