

耐アルコール性に優れたメタクリル樹脂の開発



住友化学株式会社

エッセンシャルケミカルズ研究所

小西翔太

はじめに

メタクリル樹脂は優れた透明性、耐候性、着色性、表面硬度を有しており、これらの特性を生かして、自動車部品、ディスプレイ材料、雑貨などさまざまな用途に使用されている。一方で、アルコールへの耐性が低く、過度なアルコールとの接触により材料にひび（クラック）が入ってしまうため、特定の用途へのメタクリル樹脂の利用は限定的となっている。例えば洗面台などの水回り製品には主に陶器が使用されており、製品の寸法精度や重量の問題から樹脂製に置き換えたいというニーズがあるが、アルコールが含まれる化粧品などが使用されるため優れた耐アルコール性も求められる。また、昨今の衛生意識の向上を受けて、アルコールで消毒する場面が増えているが、パーティション、什器、および雑貨など従来の用途において、メタクリル樹脂製品ではアルコールの使用を避けるように注意喚起されている。このようなことからメタクリル樹脂の耐アルコール性を向上させることができれば、使用可能な用途範囲が広がることが期待される。

本報では、アルコールによるメタクリル樹脂のクラックについて従来の対策とクラックの伝播機構を考察したのち、当社が開発した優れた耐アルコール性を有する材料を紹介する。

メタクリル樹脂の耐アルコール性を向上させる 従来技術

メタクリル樹脂の耐アルコール性を向上させる方法としては、メタクリル樹脂自体の平均分子量を高くする方法、またはゴム粒子を含有させる方法が知られている。メタクリル樹脂の平均分子量を高くすると耐アルコール性を向上させることができるが、熔融樹脂の流動性が低下し、射出成形性が悪化するという問題がある。そこで、メタクリル樹脂の分子量分布を精密に制御することで耐アルコール性と流動性を両立させる検討がなされている^{1), 2)}。またゴム粒子を含有するメタクリル樹脂は、耐アルコール性が向上する一方で、

光学特性の改良、特に温度変化による透明性の変化を小さくすることが課題である。この課題に対して、ゴム粒子の多層構造を最適化するなどの検討がされている³⁾。しかしながら、これらの技術を適用したメタクリル樹脂においても、アルコールによるクラックの懸念から使用できない用途があり、さらなる耐アルコール性の向上が必要となっている。

メタクリル樹脂のクラックの伝播機構

ガラス状ポリマーにおけるクラックの伝播機構を理解する方法の一つとして、“エネルギーバランスアプローチ”が提唱されている⁴⁾。クラックの伝播により解放されるひずみエネルギー（以下、ひずみエネルギー）がクラックを進展させるのに必要なエネルギー（以下、クラックエネルギー）以上であればクラックは進展するという考え方である。ひずみエネルギーは、成形時に残留した内部応力や外部から加えられる応力により生じている。工業的にはこれらの応力を十分に低くなるように設計することで、クラックの伝播を抑制している。しかし、アルコールなどの溶剤が存在する場合、クラックエネルギーは溶剤がない場合に比べて大きく低下するため、ひずみエネルギーの制御だけではクラックの進展を防止することは難しくなる⁴⁾。したがって、耐溶剤性の向上には、クラックエネルギーを増大させる技術が必要である。

クラックエネルギーを考える上で、伝播するクラックの進行方向に発生する“クレーズ”が重要である。クレーズとは、サイズが10~20 nmである複数のポイドと呼ばれる空隙によって隔てられた高分子鎖の束からなる繊維（フィブリル）が密に配列した構造である⁵⁾。クラック先端の近傍に形成された可塑性領域の樹脂が引張応力により塑性変形することで、フィブリルとポイドが形成される⁶⁾（Fig. 1）。エネルギーバランスアプローチの初期のモデルでは、クラックエネルギーは、シンプルにクラックにより生じた新しい表面の自由エネルギーだと考えられていたが、現在はクレーズの形

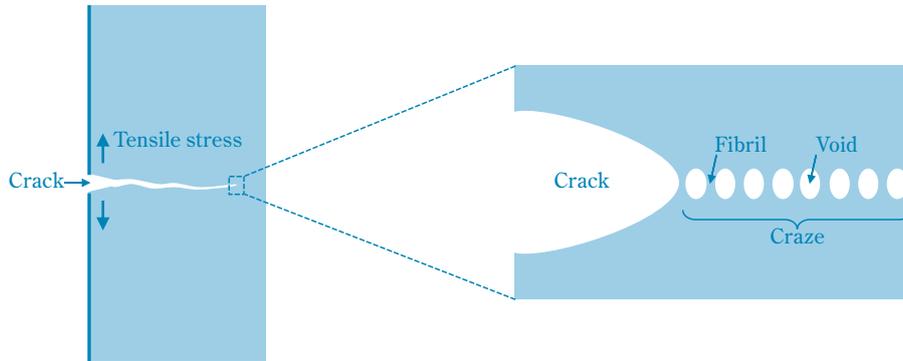


Fig. 1 Illustration of the craze structure

成に要するエネルギーも考慮する必要があることが知られている⁴⁾。

クラックエネルギーは材料の設計によって調整することができる。例えば、ゴム粒子を含むメタクリル樹脂では、ゴム粒子と代表的なメタクリル樹脂であるポリメタクリル酸メチル (PMMA) の界面にポイドが発生し、これがPMMAマトリックス中のクレーズの発生と密接に関係することが報告されている⁷⁾。この報告内容から、異種材料との界面を利用したポイドの生成の制御により、クラックエネルギーをさらに増大させることが可能と考えた。

新規耐アルコールグレードの開発

エネルギーバランスアプローチの考え方に従い、クラックエネルギーを高める手法について検討し、

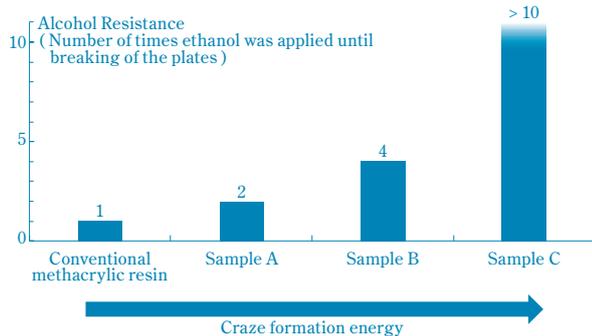


Fig. 2 Relationship between craze formation energy and alcohol resistance

Test conditions: 1. Immersion of plates in hot water (73 °C/48 h) 2. Conditioning of the plates (23 °C/55%RH/72 h) 3. Application of 2 mL of ethanol on the plate surface 4. Ethanol is repeatedly applied until the plates are forced to break

メタクリル樹脂の耐アルコール性を大きく向上させることに成功した。具体的には、ゴム粒子を含むメタクリル樹脂に注目し、ゴム粒子とメタクリル樹脂の界面の強度を向上させることで、クレーズを生成するエネルギーを高めることを検討した。(ゴム粒子とPMMAの界面の面積) × (界面強度) を指標として、3種類のサンプルを作製し、耐アルコール性を評価した (Fig. 2)。試験片は水回り製品への応用を想定し、極度に吸水させた射出成形プレートを用いた。耐アルコール性は、クラックが進展して試験片が破断にいたるまでエタノールを繰り返し塗布するという過酷な条件で評価した。その結果、クレーズ生成エネルギーの増加にしたがって、破断するまでのエタノール塗布回数は増加し、サンプルCでは10回の塗布でも破断しなかった。Fig. 3に耐アルコール試験前におけ

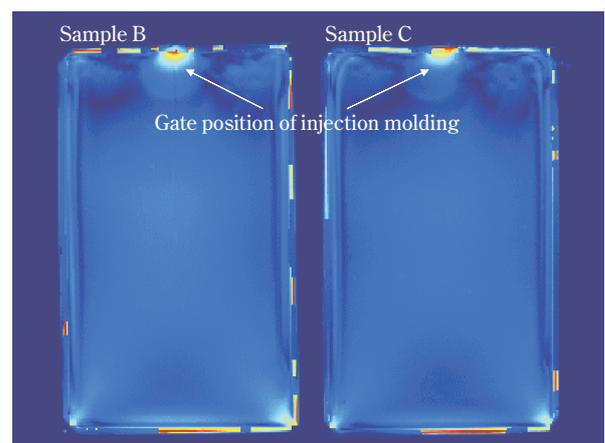


Fig. 3 Internal stress of sample plates before performing the alcohol resistance test (Birefringence retardation measurement)
Warm color implies higher retardation (stress) whereas cold color implies lower retardation.

Table 1 Comparison of the properties of the developed and conventional grades.

Items	Test method	Conventional Antichemical grade	Developed grade
Haze [%]	ISO 14782	1.2	2.3
Melt Flow Rate (230 °C, 37.3 N) [g/10 min]	ISO 1133	1.8	1.1
Deflection Temperature (1.8 MPa, annealed)	ISO 75-2	84	84
Flexural Modulus [MPa]	ISO 178	1800	1700
Charpy Impact Strength (notched) [kJ/m ²]	ISO 179-1	6	6
Pencil Hardness	ISO 15184	F	F

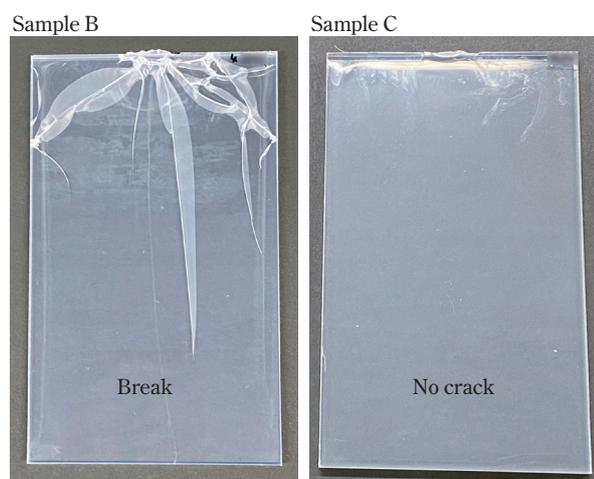


Fig. 4 Injection plates with a size of 150 mm × 90 mm × 3 mm following alcohol resistance test
Images show the appearance after ethanol application for four times.

る複屈折率の位相差分布を示す。複屈折の位相差はプレート内に残留する内部応力を反映している。また、**Fig. 4**に4回目のエタノール塗布後のサンプルBとCの試験片の外観を示す。サンプルBでは射出成形時のゲート付近に内部応力が集中しており、そこから大きなクラックが複数本発生している様子が観察された。一方、サンプルCでは、ゲート付近の内部応力はサンプルBと同程度であるにもかかわらず、クラックは全く発生しなかった。これらの結果はクラックエネルギーを高めることによって耐溶剤性が向上したことを示唆している。

Table 1に従来の耐溶剤グレードと開発品の物性比較を示す。開発品の透明性と流動性については従来品と比べるとやや劣っているが、耐熱性、剛性、耐衝撃性および硬度など他の物性はほぼ同等であった。適用用途として想定している洗面台や飛沫防止板、

什器などへの使用に対して許容できるレベルに到達していると考えられる。

おわりに

メタクリル樹脂の課題の一つである耐アルコール性を向上させる技術を見だし、新たな耐アルコールグレードを開発した。この開発によって、水回り製品などへメタクリル樹脂の用途を拡大することが期待できる。さらには、クラックによる交換頻度を下げることによってメタクリル樹脂製品の寿命を長くすることができ、炭素資源の有効活用にもつながる。また、メタクリル樹脂はケミカルリサイクルしやすい樹脂材料であり、その実現に向けた取り組みが進んでいる。リサイクルされるメタクリル樹脂の使用量が増えることによりプラスチック製品の環境負荷の低減が期待される。このように、開発した技術をさまざまな用途に応用して、プラスチック廃棄物を減少させ、資源を循環させる社会に貢献していきたい。

引用文献

- 1) 住友化学(株), JP 2016-8237 A.
- 2) 住友化学(株), JP WO2018/066393 A1.
- 3) (株)クラレ, JP H9-157476 (1997).
- 4) R. N. Haward, “The Physics of Glassy Polymers”, Applied Science Publishers Ltd. (1973).
- 5) R. N. Haward and R. J. Young, “The Physics of Glassy Polymers”, Second Edition, Applied Science Publishers Ltd. (1997).
- 6) G. P. Marshall *et al.*, Proc. Roy. Soc. Lond. A, 319, 165 (1970).
- 7) C. J. G. Plummer and B. H.-H. Kausch, Colloids Surf., A, 153, 551 (1999).