

# 論文内容要旨 (和文)

平成25年度入学 大学院博士後期課程

有機材料工学専攻 機能高分子分野

氏 名 青山 正貴



論 文 題 目 未中和カルボン酸を含まないエチレン/エチルアクリレート共重合  
アイオノマーの物性に関する研究

アイオノマーは、疎水性のホスト高分子と少量のイオン基よりなるイオン性高分子であり、ベースとなるホスト高分子の特性を保持しながら固体および熔融物性が向上した機能性材料である。中でも、エチレン/メタアクリル酸共重合体（以下、EMAA）をベースとするアイオノマーは、工業材料や包装材料分野で実用的に広く使用されている。EMAA アイオノマーは、その登場から 50 年以上経過した現在でも、性能の向上や新しい機能性への要求が益々高まっている。そうした要求に対応し、アイオノマーの性能をさらに進化させるために、新たなブレークスルーのきっかけとなる発想が求められている。

アイオノマーの特性は、イオン凝集体によってもたらされる。したがって、性能向上や新しい機能性発現には、イオン凝集体の構造と働きに関する基礎的な知見が重要となる。アイオノマー研究の歴史は長いが、アイオノマーの構造は複雑であり、未だ解明されていないことが多い。また、固体物性は実用的であるために検討事例は多いが、熔融物性に関する研究は、事例そのものが少ない。

筆者は、アイオノマーの構造解析を困難なものにしている理由の一つに、未中和カルボン酸の存在があることに着目した。また、未中和カルボン酸をアイオノマーから排除すれば、イオン凝集体の働きが顕著になり、それによって新しい機能が見いだされると考えた。

本研究では、未中和のカルボン酸を持たないエチレン/エチルアクリレート共重合体（以下、EEA）をベースとする新しいアイオノマーの固体物性や熔融物性を明らかにし、さらに、それらの結果を解析することで、イオン凝集体の働きや未中和カルボン酸の働きについて考察した。合わせて、研究の過程で見出された新しいアイオノマーの特性とイオン凝集体に関する新たな知見についても報告する。

第 1 章「序論」では、はじめにアイオノマーについて基礎的な紹介を行い、次にアイオノマーの過去の研究事例を基にアイオノマーの構造、固体物性、熔融物性および工業的な応用例を解説するとともに、本研究に至った背景と目的を述べた。

第 2 章「EEA アイオノマーの固体物性」では、研究対象の EEA アイオノマーを DSC、DMA、ピカット軟化温度 (VST) および Stiffness による熱的、機械的な物性測定を実施することにより、アイオノマーの固体物性を明らかにした。本検討の中で、EEA アイオノマーにおいても、イオン濃度と共に曲げ剛性率が上昇すること、DSC 測定で一次加熱時に融点以下の温度領域でイオン凝集体によってもたらされる二次ピークが観察されるなど、従来のアイオノマーと同様の挙動が確認された。一方、アイオノマー研究において、DSC 測定で冷却過程に二次ピークがみられないことは、長い間未解明の事象であったが、EEA アイオノマーの DSC 測定では二次ピークを観察することができた。また、EEA アイオノマーは、代表的な実用物性である VST において、イオン濃度とともにその値が上昇し、DMA においては、融点以上の温度領域でも貯蔵および損失弾性率で Plateau 領域がみられるなど、高い耐熱性を有することが

明らかになった。

第3章「EEA アイオノマーの溶融物性」では、微小変形として動的粘弾性を、大変性として一軸伸張粘度や応力緩和測定を行い、異なる変形モードでの EEA アイオノマーの溶融物性を明らかにした。EEA アイオノマーにおいて、動的粘弾性の温度-時間換算則や応力緩和測定のひずみ-時間分離形が成立し、一軸伸張粘度のひずみ硬化性が観察されるなど、従来のアイオノマーと同様の挙動が確認された。その一方で、EEA アイオノマーは、動的粘弾性において弾性率の周波数依存性が弱く、また、低周波領域でもゲル状態が保持されることや、ベースの EEA はひずみ硬化性を示されないのに対し、EEA アイオノマーはひずみ硬化性を示すなどの新しい特徴も確認された。応力緩和測定では、従来のアイオノマーよりダンピング関数のひずみ依存性が大きいことが観察された。EEA アイオノマーの溶融特性は、未中和のカルボン酸が排除されたことによって、酸-陽イオン交換反応がおこらないことから、説明することができた。

第4章「総括」では、EEA アイオノマーの物性について総括を行うとともに、従来のエチレン系アイオノマーと総合的に比較検討し、イオン凝集体や未中和カルボン酸の働きについて考察を行った。EEA アイオノマーでは、VST の上昇や融点以上での高い弾性率の維持などの実用物性上の利点が見いだされた。また、DSC 測定における冷却時の二次ピークの観察、イオン化によるひずみ硬化性の発現、低周波数領域でのゲル状態の保持やせん断ひずみに対する弾性率の変化が小さいなどの新しい知見が得られた。それらの結果は、未中和カルボン酸が排除されたことによって、酸-陽イオン交換反応がおこらず、イオン凝集体によるイオン架橋の効果が強いと考えると理解できる。明らかになった EEA アイオノマーの物性やイオン凝集体および未中和カルボン酸の働きは、アイオノマーの学術的、工業的な発展に寄与するばかりでなく、従来の EMAA アイオノマーの構造解析や新しい樹脂設計にも活用可能である。

学位論文の審査及び最終試験の結果の要旨

平成28年2月10日

理工学研究科長 殿

課程博士論文審査委員会

主査 西岡 昭博

副査 伊藤 浩志

副査 村澤 剛

副査 香田 智則

副査



学位論文の審査及び最終試験の結果を下記のとおり報告します。

記

論文申請者	有機材料工学専攻・機能高分子分野 氏名 青山 正貴		
論文題目	未中和カルボン酸を含まないエチレン/エチルアクリレート共重合アイオノマーの物性に関する研究		
学位論文審査結果	合格	論文審査年月日	平成28年 1月 27日～ 平成28年 2月 10日
論文公聴会	平成28年 2月 10日	場 所	工学部中示範C教室
最終試験結果	合格	最終試験年月日	平成28年 2月 10日

学位論文の審査結果の要旨 (1,000字程度)

本学位論文は、高分子鎖中に微量の金属イオンを含む「アイオノマー」と呼ばれる高分子材料の物性制御の主要因を系統的に明らかにしたものである。アイオノマーはイオン基の効果により耐熱性や強度の面で優れた特性を示すため、包装材料やスポーツ用品など広く用いられている。普通アイオノマーは高分子鎖中に未中和のカルボン酸を含むベース材料を金属イオンにより中和することで製造され、アイオノマーの優れた物性発現はイオン結合とイオン会合体によるものだと考えられてきた。一方で最近の研究では、未中和カルボン酸もアイオノマー中のイオン基と相互作用し、アイオノマーの物性への影響因子の一つであることが指摘され始めた。本論文ではアイオノマー中の未中和カルボン酸が物性に与える本質的な役割を明らかにしようとするものである。未中和カルボン酸を全く含まない新規アイオノマーを用意し、物性に与える未中和カルボン酸の効果を系統的に明らかにした点に高い新規性が認められる。

第1章では、アイオノマーの歴史や特徴などが概説され、本論文の目的と概要が示されている。第2章では、新規アイオノマーの固体物性について、第3章ではその溶融物性について述べられている。第4章で本論文を総括している。本論文において、剛性率、軟化温度、伸長粘度測定、熱分析の結果から、新規アイオノマーと従来のアイオノマーの共通点と差異が明らかになった。新規アイオノマーにも、剛性率や弾性率がイオン濃度の増加に伴い増大する傾向があるなど、従来のアイオノマーと共通する点があることが分かった。また、新規アイオノマーは、従来のアイオノマーと比較すると著しい耐熱性の向上、特徴的な熱的挙動を有することを明らかにした。本論文では、未中和カルボン酸を含まない新規アイオノマーと未中和カルボン酸を含む従来のアイオノマーの違いを上記の物性測定により比較することで、未中和カルボン酸の物性に与える本質的な役割を議論している。未中和カルボン酸は、水素結合の作用により分子間の相互作用を強くする作用がある反面、酸-陽イオン交換によりイオン基同士の相互作用を脆弱にする効果もあることを明らかにした。本研究成果の一連の結果から物性への未中和カルボン酸の効果が明確になった。

本論文に関連した青山氏を筆頭著者とする査読付きの論文2報（うち英文誌1報）がすでに掲載済みである。以上、研究の新規性、学位論文の内容や体裁、内容公開状況等について本学の審査基準から総合的に判断した結果、学位論文として十分に認められるものであり、審査員一同は合格と判定した。

最終試験の結果の要旨

本学位論文の内容について、口頭発表45分、口頭試問45分の最終試験を主査と副査3名により実施した。口頭発表においては、アイオノマーに関する従来の知見から本研究の背景、本学位論文の位置づけ、目的、結果、考察、まとめについて分かりやすく、正しい論理構成に従って発表していた。また、口頭試問においては、質問に対し、専門的な知識に基づいた的確な回答をした。最終試験の結果、審査委員一同は、青山氏は博士の学位を授与するのに十分な知識と能力を有していると判断し、合格と判定した。