

氏 名	曾 祥 生
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	博 乙 第 79 号
学位授与の日付	平成11年11月26日
学位授与の要件	学位規則第4条第2項該当
学 位 論 文 題 目	Structure and Properties of Ionomers Based on Ethylene-co-Methacrylic Acid Copolymer and Ethylene-Propylene-Diene Monomer Terpolymer
審 査 委 員	(主査) 教 授 高橋雅興 教 授 伊藤 孝 教 授 前川善一郎

論 文 内 容 の 要 旨

アイオノマーは種々の工業分野で用いられているが、その構造と熱的・力学的性質の関連はまだ充分に明らかになっていない。本論文では、エチレン-メタクリル酸の亜鉛およびナトリウムアイオノマー(EMAA-ZnとEMAA-Na) およびスルホン化エチレン-プロピレン-ジエン・モノマー・ターポリマー(EPDM) の亜鉛アイオノマー (Zn-SEPDM) を試料とし、それらの構造と熱的・力学的性質の関係について研究したものである。本論文は、緒論、本文5章と結論から構成されており、以下に各章の概要を記す。

緒論では、アイオノマーに関する過去の研究について解説し、理論と応用の両面から、EMAAアイオノマー及びスルホン化EPDMアイオノマーの構造と熱的・力学的性質の関係およびそれらの応用を研究する目的と意義を述べている。

第1章では、EMAAアイオノマーの構造と力学的性質を与えるイオン会合体の影響について調べている。フーリエ変換赤外分光 (FTIR)、広角X線回折 (WAXD)、示差走査熱分析 (DSC) の測定結果に基づいて、EMAA-Naに、EMAA-Znと比較してより安定なイオン会合体が存在することを示した。これまで帰属が明らかでなかったDSC測定に見られる低温側の吸熱ピーク (T_1) を、EMAAアイオノマーに存在するエチレン相の微結晶の融解ピークと帰属した。力学的性質については、イオン会合体を形成することによるヤング率及び貯蔵弾性率の増加を明らかにした。

第2章では、EMAAアイオノマーの構造と力学的性質に及ぼす熱履歴の影響について検討している。FTIR、WAXD、DSCおよび動的粘弾性と引張特性の測定から、EMAA-Znのイオン会合体が除冷により安定化することを示した。EMAAアイオノマーの吸熱ピーク温度 (T_1) とそれらの吸熱 (ΔH_1) が除冷により大きく増加し、これが除冷によるエチレンの微結晶の増加によることを明らかにした。除冷による増加の程度がEMAA-NaよりEMAA-Znの方が大きいことから、エチレンの微結晶はEMAA-Znの方に多く存在することを示した。

第3章では、EMAAアイオノマー-溶融物の粘弾性に及ぼすイオン会合体の影響について検討している。温度170℃と180℃の間でEMAAアイオノマーの貯蔵弾性率 G' と損失弾性率 G'' が大きく低下することにより、イオン会合体が170℃と180℃の間で微細化することを示した。また、EMAAアイオノマーの弾性率がEMAAの弾性率よりずっと高いことから、200℃においてもイオン会合体が存在していることを示した。さらに、EMAA-ZnとEMAA-Naの弾性率の比較から、EMAA-Znに強い分子間相互作用が存在していることを明らかにした。

第4章では、EMAAアイオノマー溶融物の大変形応力緩和に及ぼすイオン会合体の影響について調べている。140℃においてEMAAアイオノマーの緩和弾性率は、ひずみが0.6付近と4付近で2段に低下した。この低下を、ひずみ印加に伴うイオン会合体の微細化と説明した。一方、200℃においては、緩和弾性率がひずみと共になめらかに低下した。このおだやかな低下を、温度によるイオン会合体の微細化 (ion multipletの生成) とひずみ印加によるさらなる微細化で説明した。

第5章では、スルホン化EPDMの亜鉛アイオノマー (Zn-SEPDM) および高密度ポリエチレン (HDPE) とのブレンドのモルフォロジーと力学的性質について検討し、実用物性に優れたブレンドを創成した。EPDMのブレンド (HDPE/EPDM) と比較して、可塑剤 (ZnSt, ステアリン酸亜鉛塩) を含むスルホン化EPDMアイオノマーのブレンド (HDPE/Zn-SEPDM/ZnSt) の衝撃強度と引張強度は高くなった。スルホン化EPDMアイオノマーのブレンドの破断面には多くの相互貫通繊維状の構造がみられた。スルホン化EPDMアイオノマー／可塑剤の量が増えると、繊維状の構造がより多くなった。その量が重量で20%になると、相互貫通網目構造 (IPN) が形成された。可塑剤をグリブタル (GR) に変えることにより、スルホン化EPDMアイオノマー／可塑剤系の粘度を著しく低下し、弾性率と引張強度を高くすることができた。また、高密度ポリエチレンとのブレンドについても、衝撃強度を上げることができた。

結論では本論文の総括的な結論を示している。

論文審査の結果の要旨

本論文は、EMAAアイオノマーの熱的・力学的性質の発現する機構を、熱履歴、温度およびひずみを変化させることにより、エチレン相の微結晶およびイオン会合体の構造との関連に立ち入って詳細に研究したものである。EMAAアイオノマーに関しては、これまで構造の複雑さなどのために、構造と熱的・力学的性質の関係について十分に正しくは報告されていなかった。本論文は、熱的・力学的性質の発現する機構をよく解明しているので、学術的に価値が高い。また、その研究方法や知見は他のアイオノマーの研究にも応用することが可能であり、高く評価されるものである。

さらに本論文では、実用的研究として、スルホン化EPDMアイオノマーを用いて、優れた力学的性質を示す相互貫通網目構造 (IPN) を持つ高密度ポリエチレンとの複合材料を創成している。そのモルフォロジーと力学特性発現のメカニズムの研究は、今後、高分子材料物性の改良および新しいポリマーブレンド領域を開拓する道をも開いたもので、学術的にも工業的にも価値が高いと考えられる。

以上の結果により、本論文の内容は十分な新規性と独創性ならびに高い学術および工業的な価値があることを全審査員が認めた。本論文の基になる論文は、レフェリー制度のある学術雑誌に7編が掲載されており、そのうち6編において筆頭著者になっている。以上により、本論文は学位論文の内容に値すると認められる。

本論文の内容は、次に示すようなレフェリー制度のある学術雑誌に公表されている。

1. X. S. Zeng, H. Yamane, M. Takahashi and T. Masuda, "Structure and Properties of Ionomers Based on Ethylene-co-Methacrylic Acid Copolymer (EMAA): Effects of Ion Aggregates", Materials Science Research International, Vol. 5, No. 1, 28-32 (1999).
2. X. S. Zeng, H. Yamane, M. Takahashi and T. Masuda, "Structure and Properties of Ionomers Based on Ethylene-co-Methacrylic Acid Copolymer (EMAA): Effects of Thermal History", Materials Science Research International, Vol. 5, No. 1, 33-37 (1999).
3. X. S. Zeng, M. Takahashi, H. Yamane, T. Takigawa and T. Masuda, "Dynamic Viscoelasticity of Ionomers Based on Ethylene-co-Methacrylic Acid Copolymer in the Melt State", J. Soc. Rheol. Japan, Vol. 27, No. 1, 53-57 (1999).
4. X. S. Zeng, M. Takahashi, H. Yamane and T. Masuda, "Stress Relaxation under Large Step Strain for Ionomers Based on Ethylene-co-Methacrylic Acid Copolymer in the Melt State", J. Soc. Rheol.

Japan, Vol. 27, No. 1, 59-62 (1999).

5. Xi Xu Xiangsheng Zeng and Huilin Li, "Morphology and Properties of HDPE/Zinc-Neutralized Sulfonated EPDM Blends", Journal of Applied Polymer Science, Vol. 44, 2225-2231 (1992).
6. Xiangsheng Zeng, Huilin Li and Xi Xu, "A study on Morphology and Properties of HDPE/Zn-SEPDM/GR Blends", Polym. Plast. Technol. Eng., Vol. 31, No. 9 & 10, 821-833 (1992).
7. Xiangsheng Zeng, Huilin Li and Xi Xu, "Structure and Properties of Zn-SEPDM/Modified Glyptal Resin Blends", Polym. Plast. Technol. Eng., Vol. 32, No. 6, 543-549 (1993).