

平成10年度入学 大学院博士後期課程 生体センシング機能工学専攻 機能材料計測学講座

氏 名 西岡 昭博(Akihiro NISHIOKA)

論文題目 アイオノマーのイオン結合に及ぼす変形と添加物の効果に関するレオロジー的研究

- **Abstract**

Ethylene ionomers investigated here are ethylene-methacrylic copolymers which are partially neutralized by metal ions, such as sodium or zinc. The ionomers were developed by DuPont Company in the late of the 1960s, and have been commercialized. It is known that the ionomers exhibit strong tough solid properties due to the combination of hydrophobic ethylene matrix and hydrophilic ions, which are contrary to each other. While, few studies on the melt properties have been published. It has been pointed out that the two factors, "ionic bonding" and "ionic aggregates" affect melt rheological properties. Systematic melt rheological studies to clarify the role of ionic bonding and ionic aggregates, however, have been hardly studied. This research can be regarded as an important subject, which can open a new research field in polymer rheology about rheological control by modifying structures.

In this thesis, the effect of two factors, "ionic bonding" and "ionic aggregates", on rheological properties of ionomers have been investigated systematically. The author developed two new ionomer compositions by using a low molecular acids or water as a new additive to control the two factors. The mechanism about how ionic bonding and ionic aggregates behave in the molten stage were presented from internal structure and rheological points of view by using ionomers with and without the new additives.

The thesis consists of 4 chapters, and the main contents in each chapter and new major findings are briefly written as follows :

Chapter 1 was summarized about definition of ionomers, history of development, and solid and melt rheological properties from previous studies. Backgrounds, motivations, and purposes of this thesis were described.

Chapter 2 dealt with the effect of deformation types and deformation rates on ionic bonding and ionic aggregates. Shear, uniaxial, biaxial and planar elongational viscosities were measured for ionomer melts. It was found that ionic bonding increases frictions among polymeric chains and makes relaxation time longer, and that ionic bonding acts as a branching point under small strain rate region. The results also suggested that ionic aggregates, on the other hand, act like rigid particles under large strain rate and soft particles under small strain rate.

Chapter 3 mentioned the effect of additives ((1) ion type, neutralization level, (2) water, and (3) low or high molecular acid) on rheological properties under dynamic shear and step-shear experiments. The results revealed that the association and disassociation of ionic bonding can be controlled by the additives (1,2,3). Furthermore, the type of additives (1,2,3) influenced the size of ionic aggregates.

Chapter 4 described an overview about new findings of this thesis to clarify the essential role of ionic bonding, ionic aggregates, and their new control parameters. A systematic concept and view about designing new ionomers by rheological control was proposed. Furthermore, future research subjects about ionomers were written.

The new findings of this thesis are summarized in the scheme. Melt rheological properties are divided into two regions, linear (small deformation) and non-linear (large deformation), which could be mostly interpreted only by two factors, ionic bonding and ionic aggregates, respectively. Under the linear region (1), it was reconfirmed that the degree of ionic bonding could be controlled by the type of ions and its neutralization. It was discovered by the present study that the association and disassociation of ionic bonding is controlled by new additives, such as low molecular acids and water. Under the non-linear regions (2), it was newly found that the size of ionic aggregates can be governed by the additives. In addition, the deformation degree of ionic aggregates strongly depends on deformation rates. It can be concluded from this thesis that the complexed melt rheological properties of ionomers can be systematically understood by using the two factors, "ionic bonding" and "ionic aggregate", both of which can be controlled by the new additives, like low molecular acid and water. The new overview would be valuable, also from industrial point of view, as a new direction about designing new ionomers by rheological control.

(和訳)

エチレンアイオノマーはエチレン-メタルリル酸コポリマーの一部を金属イオン(ナトリウムや亜鉛)で中和した高分子である。1960年後半、デュポン社によりアイオノマー樹脂は開発、工業化された。この高分子は疎水性のポリエチレン鎖を親水性のイオン結合という相反する要素の組み合わせにより、強靱な固体物性を発現することが知られている。しかし、熔融状態での物性に関する報告は極めて少ない。アイオノマーの熔融物性には"イオン結合"と"イオン凝集体"が大きく影響する事が考えられてきた。しかし、それらを系統的に研究した例はない。イオン結合とイオン凝集体の理解は、新しいレオロジー制御につながる重要な研究領域である。本論文では、アイオノマーのレオロジー特性に及ぼす"イオン結合"と"イオン凝集体"の本質的な役割を系統的に明らかにすることを目的とした。さらにそれらを制御する因子として、「低分子量酸」および「水」という新しい組成を開発し、そのメカニズムを内部構造的な観点からレオロジー測定の結果に基づき考察した。

本論文は、全4章から構成されている。主な内容と明らかになった点を以下に示す。

第1章「序論」では、アイオノマー樹脂の定義、開発の歴史、従来までの研究経過等を簡単に述べた。本研究に至った背景、動機、目的を述べた。

第2章「変形様式と変形速度がイオン結合に及ぼす効果」では、せん断、一軸、二軸、平面伸長流動下での伸長粘度測定を行い、イオン結合やイオン凝集体の振る舞いに与える(1)変形様式の影響を述べた。さらに(2)変形速度を変化させた測定を行い、イオン結合やイオン凝集体の振る舞いが変形速度によりどのように変化するかについて述べた。イオン結合は鎖の摩擦を増大させ、緩和時間を増大させる効果があるが、遅い変形速度では、分岐点としても作用することが示唆された。イオン凝集体は変形速度により、速い速度では「堅い粒子」また、遅い速度では「柔らかい粒子」のようにその振る舞いが変わることがレオロジー的観点から示唆された。

第3章「添加物がイオン結合に及ぼす効果」では、イオン結合に影響を及ぼすと考えられる添加物:(1)イオン種やその量、(2)水分、(3)低分子量酸や高分子量酸を意図的に添加した系での動的せん断および応力緩和測定を行った。イオン結合の解離、結合の平衡を(1)、(2)、(3)の添加物により制御できることを明らかにした。さらにこれらの添加物によりイオン凝集体のサイズを大きくしたり、小さくできることを見いだした。

第4章「総括」では、2章、3章を総合的にとらえ、レオロジー特性におけるアイオノマーのイオン結合、イオン凝集体の「本質的役割」を解明し、その新しい制御因子を明らかにした。これにより、レオロジー制御によるアイオノマーの材料設計の指針となるコンセプトと図を提唱した。さらに、今後のアイオノマー研究の展望を述べた。

本論文において、明らかになった点を以下のようなチャートにまとめた。図に示すように、大きく微小変形と大変形に分けて考えられ、それぞれのアイオノマーのレオロジー特性は「イオン結合」と「イオン凝集体」という2つの因子だけで、ほぼ解釈できる。(1)に関しては、イオン種やイオンの量(中和度)で制御できることを詳細に再確認した。これに加え、本研究により、イオン結合の結合や解離の程度は、水や低分子量酸により制御できることを新たに見いだした。さらに、(2)大変形領域において、イオン凝集体のサイズは水や低分子量酸により制御できることが明らかとなった。また、イオン凝集体の変形の度合いは、変形速度が影響している事を見いだした。

本論文により、アイオノマーの複雑なレオロジー特性は「イオン結合の結合と解離」と「イオン凝集体の粒子的な性質」という2つの因子のみで理解できることを見出した。さらにそれらを制御するための新しい組み合わせである「アイオノマーと低分子量酸」、「アイオノマーと水」を明らかにした。

以上の知見は、工業的意義の観点からも、レオロジー制御されたアイオノマーの材料設計の重要な指針となると考えている。