



岐阜大学機関リポジトリ

Gifu University Institutional Repository

機能性エチレン-メタクリル酸共重合体エステルの研究
究

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2010-12-08 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 土田, 茂雄 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/20.500.12099/1789

機能性エチレン-メタクリル酸共重合体
エステルの研究

甲68

土 田 茂 雄

氏名(本籍)	土田茂雄(岐阜県)
学位の種類	博士(工学)
学位記番号	甲第68号
学位授与年月日	平成9年3月25日
専攻	物質工学専攻
学位論文題目	機能性エチレン-メタクリル酸共重合体エステルの研究 (Studies on functional esters of ethylene-methacrylic acid copolymer)
学位論文審査委員	(主査)教授 矢野 紳一 (副査)教授 三輪 實 教授 柴田勝喜

論文内容の要旨

本論文はエチレンを機能的構造をもった少量のメタクリル酸エステル(5.4mol%)で共重合した2種類の共重合体について、特徴的なエステルの化学構造が共重合体の機能、物理および化学的性質にどのように作用するかを明らかにしたものである。この共重合体はポリエチレンを少量のメタクリル酸エステルで変性した変性ポリエチレンとも解釈され、興味ある高分子である。第一にエチレン-メタクリル酸共重合体多分岐アルキルエステルを合成している。多分岐アルキルエステルの存在による共重合体の物性の変化を調べている(研究1)。次にこの共重合体と高分子量ポリジメチルシロキサン(PDMS)とのブレンドのガス透過性および相溶性の研究を行っている(研究2)。第二に新規エチレンアイオノマーであるエチレン-[p-(ω -メタクリロイルオキシエトキシ)安息香酸]共重合体(EMAA-B)およびその亜鉛塩(EMAA-BZnX、X:中和度)、およびエチレン-[6-(ω -メタクリロイルオキシエトキシ)-ピリジル-3-酸]共重合体(EMAA-N)およびその塩酸塩(EMAA-NHCl)のイオン会合体の形成について研究している。このエチレンアイオノマーはイオン基が主鎖よりエチレンスパーサーによって隔てられ、イオン基がかさ高い点に特色がある(研究3)。以下に成果を要約する。

研究1では、かさ高い2-エチルヘキシル(EH)、3,5,5-トリメチルヘキシル(TM H)および2-(1',3',3'-トリメチルブチル)-5,7,7-トリメチルオクタール(TM B T M O)の各アルキルエステルを有するエチレン-メタクリル酸共重合体多分岐アルキルエステル(EMAA-EH、EMAA-TMH、EMAA-TM B T M O、エステル含量:5.4mol%)について直鎖アルキルエステルと比較し多分岐アルキル基がガラス転移および分子運動に及ぼす影響の違いについて研究を行っている。具体的には示差走査型熱量計(DSC)測定によって T_g およびポリエチレン成分の結晶化度(X_c)を、また誘電測定によ

って分子運動を調べている。その結果、5.4mol%の共重合割合では直鎖アルキルエステル共重合体はアルキルエステルの存在によって T_g 、および X_c はほとんど変化しなかったが、多分岐アルキルエステルにおいては分岐が複雑になると、 T_g が上昇し、 X_c は低下することが明らかになった。このことより、たとえ、多分岐アルキルエステルは含量が少なくても、共重合体の性質に有意な影響を及ぼすと結論した。

研究2ではEMAA-TMHとPDMSとのブレンド[(EMAA-TMH)-PDMS]についてDSC、動的粘弾性およびガス透過係数の測定、および顕微鏡観察を行い相溶性を検討している。DSC測定ではPDMSおよびEMAA-TMHの両方の成分の融点が観察され、PDMS結晶の融解エンタルピーは小さく、部分相溶性であることを示した。動的粘弾性の測定においてはPDMSおよびEMAA-TMHの両成分の α 緩和が観察され、 α 緩和の温度に組成依存性がわずかに認められた。ガス透過係数はPDMS含量(y)が2%では相溶系モデルを仮定して計算した理論値に近く、 $y=5\%$ 以上では2相分離系の理論値に一致した。顕微鏡観察においては、 $y=5\%$ 以上ではEMAA-TMHマトリックス中にPDMSの球状相が明瞭に確認された。これらのことにより(EMAA-TMH)-PDMSブレンドは部分的に相溶する2相分離系であると結論した。EMAA-TMHがPDMSと部分的に相溶することは、多分岐アルキルエステルの修飾がPDMSとの相溶性に好ましい影響を与えるものと考えられた。

研究3ではエチレン-[p -(ω -メタクリロイルオキシエトキシ)安息香酸]共重合体(EMAA-B)およびその亜鉛塩(EMAA-BZnX, X:中和度)、およびエチレン-[6-(ω -メタクリロイルオキシエトキシ)-ピリジル-3-酸]共重合体(EMAA-N)およびその塩酸塩(EMAA-NHCl)について動的粘弾性、誘電およびX線回折測定を行い、イオン会合体の形成を検討した。動的粘弾性および誘電測定ではEMAA-Bでは T_g より高温域に主分散に対応する β' 緩和、また低温域に局所緩和に対応する γ 緩和が見られた。EMAA-BZnXでは中和度 $X=40\%$ 以上において、 β' 緩和が消失し、 α および β 緩和が観察された。 α 緩和はイオン会合体中のイオン基を含む長いセグメントの緩和、また β 緩和はイオン基に取り込まれていないイオン基を含む短いセグメントの緩和に帰属されている。このことより $X=40\%$ 以上でイオン会合体が形成されていると考えられる。しかしながら、X線回折ではイオン会合体の形成を示すイオンピークが観察されなかった。この特異な現象の原因は明らかではないがイオン基の位置が主鎖に近く、かさ高いためにイオン会合体の規則的配列が抑制されると考えられた。エチレン-[6-(ω -メタクリロイルオキシエトキシ)-ピリジル-3-酸]共重合体塩酸塩(EMAA-NHCl)については動的弾性、誘電およびX線回折測定によって、イオン会合体が形成されないことが明らかになった。これはイオン基がかさ高く、また、側鎖末

端のニコチン酸が2量体を形成するというイオン基の特色によるものと考えられた。このようにイオン基の特色はイオン会合体の形成に大きな影響を及ぼすことが確認された。

論文審査の結果の要旨

本研究はポリエチレンを少量の特徴あるメタクリル酸エステルで修飾した2種類の共重合体系について側鎖の特徴が機能性の発現、共重合体の物理及び化学的性質にいかん作用するかを明らかにしている。具体的には(1)ポリエチレンを少量のメタクリル酸多分岐アルキルエステルで修飾したと解釈できるエチレン-メタクリル酸(5.4mol%)多分岐アルキルエステルの物性とポリジメチルシロキサン(PDMS)との相溶性及び(2)エチレン鎖をスペーサーにもつ、かさ高い安息香酸亜鉛塩及びピリジニウム塩酸塩により機能化されたエチレンアイオノマーのイオン会合体の形成について以下の如く新しい知見を得ている。

(1)エチレン-メタクリル酸共重合体(EMAA、メタクリル酸共重合割合:5.4mol%)と3種の多分岐アルキル[(2-エチルヘキシル、3,5,5-トリメチルヘキシル、2-(1',3',3'-トリメチルブチル)-5,7,7-トリメチルオクチル]エステルのガラス転移点(T_g)及び結晶化度を調べている。直鎖アルキルエステルの T_g 及び結晶化度はアルキル基によって変化しないのに対して、多分岐アルキル基では分岐が複雑になるにつれて T_g が上昇し、結晶化度が低下することを見出している。このことにより、メタクリル酸アルキルエステルの含量が5.4mol%程度の少量でも、かさ高いメタクリル酸多分岐アルキルエステルは共重合体の物性に有意な影響を及ぼすと結論している。

次に多分岐エステルであるエチレン-5.4mol%3,5,5-トリメチルヘキシルメタクリレート共重合体(EMAA-TMH)とポリジメチルシロキサン(PDMS)のブレンドの相溶性とガス透過性を検討している。EMAA-TMHと高分子量(動粘度:10⁶cSt)のPDMSとのブレンド[(EMAA-TMH)-PDMS]について融点、融解エンタルピー、力学緩和、ブレンド膜の顕微鏡観察及びガス透過性を検討した結果、PDMS含量が20%以下では、(EMAA-TMH)-PDMS系は部分的に相溶する2相分離系であることを明らかにしている。メタクリル酸多分岐アルキルエステルの存在がエチレン-メタクリル酸共重合体のPDMSとの相溶性を増加させていることを指摘している。また、酸素分子のガス透過性はPDMSのブレンドにより増加することを見出している。

(2)新規エチレンアイオノマーであるエチレン-[p-(ω -メタクリロイルオキシエトキシ)安息香酸]共重合体(EMAA-B)及びその亜鉛塩(EMAA-BZnX、X:中和度)、及びエチレン-[6-(ω -メタクリロイルオキシエトキシ)-ピリジル-3-酸]共重合体(EMAA-N)及びその塩酸塩(EMAA-NHCl)についてイオン会合体の形成を動的粘弾性、誘電及びX線回折測定により検討している。これらのエチレンアイオノマーの特徴は、エチレンスペーサーによって主鎖より隔てられた側鎖末端にかさ高い安息香酸亜鉛塩またはピリジニウム塩酸塩を有する点にある。EMAA-BZnXでは、中和度(X)が30%以下では T_g を境に β' および γ 緩和が見られたのに対して、Xが40%以上では、 β'

緩和が消失し、新たに α 及び β 緩和が現れた。 α 及び β 緩和が現れたことは X が 40% 以上で EMAA-BZnX がイオン会合体を形成していることを示している。しかしながら、X 線回折パターンにはイオン会合体の形成を示すイオンピークが観察されなかった。一方、EMAA-NHC1 ではすべての測定結果からイオン会合体が形成されないことを明らかにしている。本研究はこれらのアイオノマーにおけるイオン基の位置及び構造上の特徴がイオン会合体の規則的配列やイオン会合体の形成と関係していることを指摘している。このことはイオン会合体の形成過程および構造を明らかにする上で有用な知見を与えるものと考えられる。

以上のように本研究はポリエチレンに少量の多分岐アルキルエステルまた、新規のイオン基含有芳香族アルキルエステルを導入修飾した共重合体の構造、分子運動、物性、機能性を検討し、新しい知見を得ている。このことは、汎用高分子の性能改善に対する有用な情報を与えるものであり、その学問的また工学的価値は高く、十分に博士の学位に値すると判定した。