

機能性エチレン-メタクリル酸共重合体  
エステルの研究

平成 8 年 12 月

土 田 茂 雄

機能性エチレン-メタクリル酸共重合体  
エステルの研究

学位論文：博士(工学)甲68

土 田 茂 雄

## 内容の概要

本論文は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、共重合体の物理的および化学的性質にいかん作用するかについて研究成果をまとめたものである。第1章では本研究の背景と目的を述べている。第2章および第3章ではそれぞれメタクリル酸多分岐アルキルエステルで修飾した系の物性、およびポリジメチルシロキサン(PDMS)との相溶性を論じている。第4章では主鎖から離れた側鎖末端にかさ高い安息香酸亜鉛塩およびピリジニウム塩酸塩をもつエチレンアイオノマーのイオン会合体の形成について述べている。第5章では研究成果の総括をしている。以下に第2、3および4章の結果を要約する。

### 第2章 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の物性

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: 5.4 mol%)の直鎖アルキルエステルと多分岐アルキルエステルのガラス転移点( $T_g$ )および結晶化度を比較した結果、直鎖アルキルエステルの $T_g$ およ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、結晶化度が低下した。このことより、メタクリル酸アルキルエステルの含量が5.4 mol%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た。

### 第3章 (エチレン-3,5,5-トリメチルヘキシルメタクリレート) - ポリジメチルシロキサンプレンドの相溶性とガス透過性

EMAAの3,5,5-トリメチルヘキシルエステル(EMAA-TMH)と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およ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た。このブレンド系が部分的に相溶することはメタクリル酸多分岐アルキルエステルによる修飾がPDMSとの相溶性に好ましい影響を与えることを示していると考えられた。

### 第4章 エチレン-[p-( $\omega$ -メタクリロイルオキシエトキシ)安息香酸]共重合体亜鉛塩およびエチレン-[6-( $\omega$ -メタクリロイルオキシエトキシ)-ピリジル-3-酸]共重合体塩酸塩におけるイオン会合体の形成

エチレン-[p-( $\omega$ -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-( $\omega$ -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)についてイオン会合体の形成を動的粘弾性、誘電およびX線回折測定により検討した。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=30%で $T_g$ を境に $\beta'$ および $\gamma$ 緩和が見られたのに対して、X=40%以上では、 $\beta'$ 緩和が消失し、新たに $\alpha$ お

よび  $\beta$  緩和が現れた。  $\alpha$  および  $\beta$  緩和が現れたことは  $X = 40\%$  以上で  $\text{EMAA} - \text{BZnX}$  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、 $\text{EMAA} - \text{NHCl}$  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が明らかになった。これらのアイオノマーにおけるイオン基の位置およ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を妨害することがその原因と考えられた。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。

# 目次

内容の概要	(i~iii)
第1章 緒言 本研究の着眼点と意義	1
第2章 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 の物性	3
2. 1 序論	3
2. 2 実験方法	5
2. 2. 1 試料の合成	5
2. 2. 2 測定	10
2. 3 結果と考察	12
2. 4 まとめ	23
参考文献	24
第3章 (エチレン-3、5、5-トリメチルヘキシル メタクリレート)-ポリジメチルシロキサン ブレンドの相溶性とガス透過性	25
3. 1 序論	25
3. 2 実験方法	27
3. 2. 1 試料	27
3. 2. 2 測定	28
3. 3 結果と考察	32
3. 4 まとめ	45
参考文献	46

第4章	エチレン- [p - ( $\omega$ -メタクリロイルオキシエトキシ)安息香酸] 共重合体亜鉛塩およびエチレン- [6 - ( $\omega$ -メタクリロイルオキシエトキシ) -ピリジル-3-酸] 共重合体塩酸塩におけるイオン会合体の形成	47
4. 1	序論	47
4. 2	エチレン- [p - ( $\omega$ -メタクリロイルオキシエトキシ) 安息香酸共重合体亜鉛塩 (EMAA-BZnX) の合成	50
4. 2. 1	$\omega$ -ヒドロキシエトキシ安息香酸 (HEBA) の合成	50
4. 2. 2	エチレン- [p - ( $\omega$ -メタクリロイルオキシエトキシ) 安息香酸] 共重合体 (EMAA-B) の合成	50
4. 2. 3	エチレン- [p - ( $\omega$ -メタクリロイルオキシエトキシ) 安息香酸] 共重合体亜鉛塩 (EMAA-BZnX) の合成	53
4. 3	エチレン- [6 - ( $\omega$ -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) の合成	60
4. 3. 1	6-ヒドロキシエトキシニコチン酸 (HENA) の合成	60
4. 3. 2	エチレン- [6 - ( $\omega$ -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) の合成	60
4. 3. 3	エチレン- [6 - ( $\omega$ -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) の合成	65
4.4 測定	67
4.5 結果と考察	68
4.5.1 EMAA-BZnXにおけるイオン会合体の形成	68
4.5.2 EMAA-NHClにおけるイオン会合体の形成	83
4.6 まとめ	89
参考文献	90
第5章 総括	92
論文目録	94
謝辞	95

## 第1章 緒言 本研究の着眼点と意義

高分子は有用な工業材料としてこの半世紀にわたり発展を遂げてきた。その間さまざまな機能性あるいは高性能な高分子の開発が行われ、現在では新規の汎用高分子の開発は非常に難しくなっている。最近では高分子材料の改質、機能性高分子の開発のため、汎用高分子を部分的に修飾、変性することにより、ホストポリマーの性質をある程度保持しながらその性質を改善あるいは新機能を付与する研究がしばしば行われている。ポリエチレンにおいては少量の分岐オレフィン等を共重合した低結晶性のポリエチレン、側鎖にイオン基をもつエチレンアイオノマー、高分子液晶などがその例である。

エチレン-メタクリル酸共重合体 (EMAA) はメタクリル酸が少量のときにはポリエチレンをメタクリル酸セグメントにより変性した変性ポリエチレンと考えることができる。本研究は第一にエチレン-メタクリル酸 (5.4 mol%) 共重合体の多分岐アルキルエステルの基礎的物性を検討し、少量の多分岐アルキルエステルの導入がホスト高分子であるポリエチレンのガラス転移点等の基礎物性にどのように作用するかを調べている (第2章)。さらに高分子量ポリジメチルシロキサンとの相溶性を検討している。またこのブレンド膜のガス透過性を検討している (第3章)。第二にEMAAをp-( $\omega$ -オキシエトキシ)安息香酸によりエステル化したエチレン-[p-( $\omega$ -メタクリロイルオキシエトキシ)安息香酸]共重合体およびその亜鉛塩、また6-( $\omega$ -オキシエトキシ)-ピリジル-3-酸によりエステル化したエチレン-[6-( $\omega$ -メタクリロイルオキシエトキシ)-ピリジル-3-酸]共重合体およびそのHCl塩についてイオン会合体の生成と分子運動等を検討している (第4章)。本研究はポリエチレン鎖に機能性メタクリル酸エステルを少量導入することによりホスト高分子のポリエチレンがいかに変性され、また新しい機能が発現するかを調べている。このこと

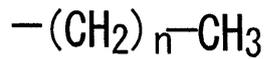
は汎用ホスト高分子に少量の機能性セグメントを導入することにより汎用高分子の性質をある程度保持しながら新規機能性を付加する1つの新しい試みであり、この点学問的および工業的意義は大きいと考えられる。

## 第2章 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の物性

### 2. 1 序論

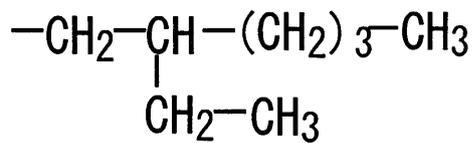
高分子を部分的にモノマーによって変性し、優れた性質や新しい機能性を発現させる研究は高分子の有用性を高める観点において重要である。ポリエチレンでは少量のプロピレン、ブテン、ヘキセンなどの $\alpha$ オレフィンや、かさ高いリングオレフィンを共重合した低結晶性のポリエチレン<sup>(1)</sup>、側鎖にイオン基を導入したエチレンアイオノマー<sup>(2)</sup>などの高機能ポリエチレンが開発され実用に供されている。最近では少量のノルボルネンを共重合したポリエチレン<sup>(3)</sup>が注目されている。

本研究では、エチレンと少量のメタクリル酸多分岐アルキルエステルとの共重合体を合成し、その物理的性質を研究している。ここでは、ポリエチレン主鎖に少量のメタクリル酸多分岐アルキルエステルの導入、修飾によってポリエチレンのガラス転移点、分子運動および結晶性がどのような影響を受けるかを調べている。用いられた多分岐アルキルエステルの化学構造を図2-1に示す。このような複雑なそしてかさばった多分岐アルキルエステルは少量の導入によってもポリエチレンの物理的性質を変性することを述べる。

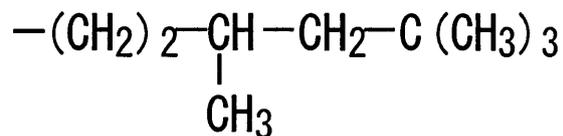


$$n=2, 3, 5, 9$$

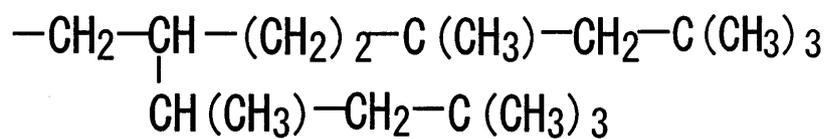
(a) 直鎖アルキル基の化学構造



R : 2-ethylhexyl (EH)



R : 3, 5, 5-trimethylhexyl (TMH)



R : 2-(1', 3', 3'-trimethylbutyl)-5, 7, 7-trimethyloctyl (TMBTMO)

(b) 多分岐アルキル基の化学構造

図 2 - 1 メタクリル酸アルキルエステルのアルキル基 (R) の化学構造と略号

## 2. 2 実験方法

図2-1に用いられたアルキル基(R)の化学構造と略号を示した。多分岐アルキル基、n-プロピル、n-ブチル、n-ヘキシルおよびn-デシルの各アルキル基を有するエチレン-メタクリル酸共重合体アルキルエステル(EMAA-R)を合成し、示差走査型熱量計(DSC)による測定および誘電測定等を行った。以下に試料の合成と測定法を述べる。

### 2. 2. 1 試料の合成

EMAA-Rは図2-2に示したようにエチレン-メタクリル酸共重合体(EMAA)のクロリド(EMAA-Cl)と上記のアルキル基を有するアルコールとの脱塩酸反応により合成した。EMAAは三井・デュポンポリケミカル社から提供されたNUCREL(N-1560)を用いた。N-1560はランダム共重合体で、見かけの分子量は数平均で19200、重量平均で94500であり、メタクリル酸含量は5.4mol%である。多分岐アルコールは日新製油社から提供されたものを使用した。

合成の操作は以下のようである。EMAA(100g)と塩化チオニル(250ml)をベンゼン(750ml)中で323Kに保ちながら5時間攪拌して反応させ、放冷後、減圧下で乾燥して、残った溶媒と塩化チオニルを完全に除去しクロリドを得た。次にクロリドをベンゼン(550ml)に溶解し、アルコールを加えて8時間還流した。その後、反応溶液をアセトンに注ぎ、粗製のEMAA-Rを得た。ベンゼンとアセトンをそれぞれ溶媒および沈殿剤として用い、粗製ポリマーを再沈殿して試料を得た。合成された試料の同定はIR分析により行った。一例として、TMHアルキル基をもつEMAA-R(EMAA-TMH)の

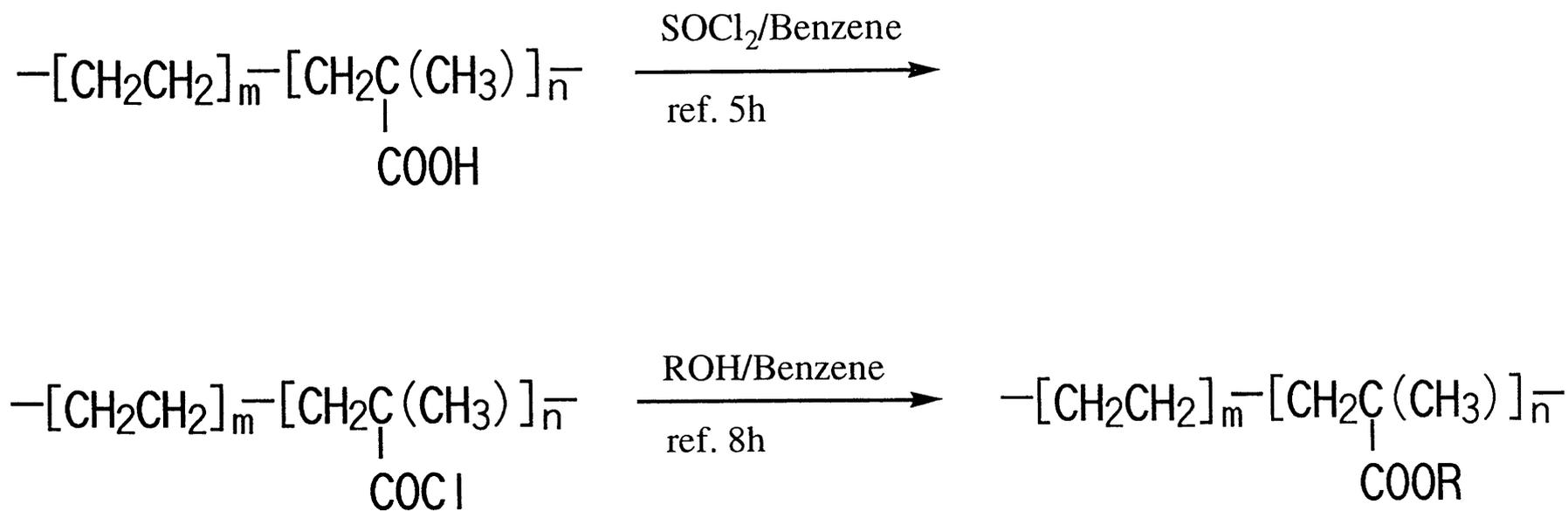


図 2-2 エチレン-メタクリル酸共重合体アルキルエステル (EMAA-R) の合成過程。  
Rは図 2-1 に示す各種アルキル基を表す。

I R スペクトルを図 2 - 3 に示し、吸収ピークの帰属を表 2 - 1 に示した。カルボン酸 2 量体の C = O 伸縮振動に帰属される  $1700\text{ cm}^{-1}$  および OH 伸縮振動に帰属される  $2500\sim 3000\text{ cm}^{-1}$  のピークが消失し、新たにエステルの C = O 伸縮振動に帰属される  $1730\text{ cm}^{-1}$  のピークが観測されたことから E M A A - R のエステル化が十分に進んだものと判断した。

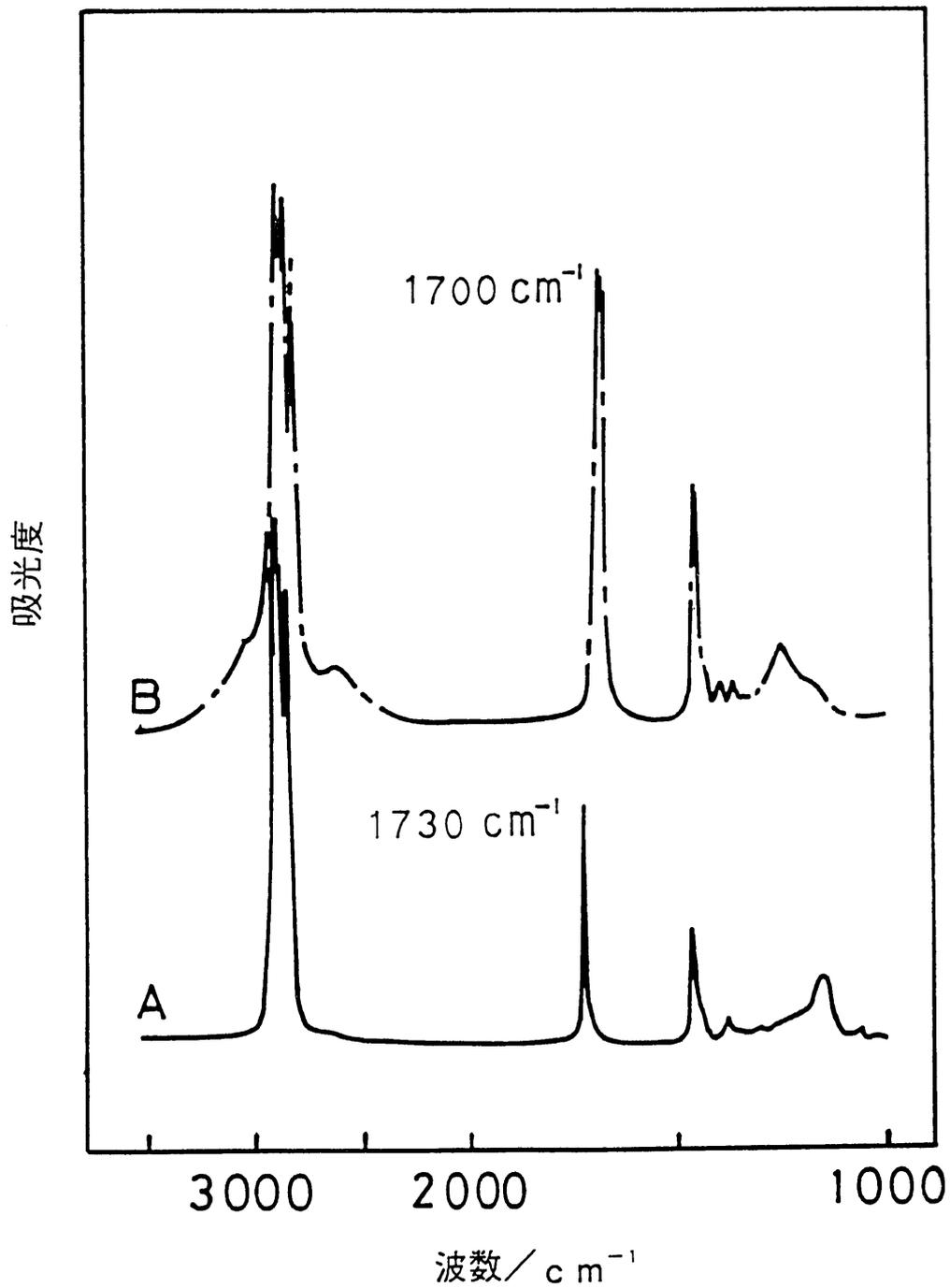


図 2-3 EMAA-R と EMAA の IR スペクトルの比較  
 A: EMAA-R (R: TMH)、 B: EMAA

表 2 - 1 E M A A - R 同族体の赤外スペクトルの帰属

波数 ( c m <sup>-1</sup> )	帰属
2 9 9 1 - 2 8 5 0	脂肪族 C - H 伸縮振動
1 7 3 5 - 1 7 2 9	C = O 伸縮振動 ( エステル )
1 4 6 5	脂肪族 C - H 変角振動
1 2 5 0 - 1 2 0 0	C - O 逆対称伸縮振動 ( エステル )
1 1 5 6 - 1 1 5 2	C - O 逆対称伸縮振動 ( エステル )

## 2. 2. 2 測定

DSCによる測定はセイコー電子工業社製のSSC5000示差熱量計を用い、昇温速度10K/minで行った。誘電率( $\epsilon'$ )および誘電損失( $\epsilon''$ )の測定はYHP社製4274AマルチフリケンシーLCRメータを使用し周波数域100Hz~100kHzの11の測定周波数で、90~385Kの温度範囲および0.5K/minの昇温速度で行った。測定用電極には小泉、矢野等の、主電極、対電極およびガード電極からなる3端子電極を用いた<sup>(4)</sup>。主電極は直径37mmの円形で、同心に内径39mm $\phi$ 、外径50mm $\phi$ のガード電極により電氣的にガードされている。対電極は直径50mm $\phi$ である。試料は約0.5mmのシートに成形し、その両面に金蒸着し、上記の電極に挿入して試料と電極の接触を保った。試料の温度はガード電極に挿入した鉄-コンスタンタン熱電対により、氷点に対する起電位差をタケダ理研社製デジタルマルチメータTR9801Fで測定することにより求めた。LCRメータにおいては静電容量(C)および $\tan \delta$ が測定され、これをGP-IBインターフェイスを通じてNEC社製パーソナルコンピュータ9801Fに転送し、次式により誘電率( $\epsilon'$ )および誘電損失( $\epsilon''$ )の値を得た。

$$\epsilon' = C / C_0 \quad (1)$$

$$\tan \delta = G / \omega C \quad (2)$$

$$\epsilon'' = \epsilon' \tan \delta \quad (3)$$

ここで、 $C_0$ および $C$ はそれぞれ真空および試料の静電容量、また、 $G$ は伝導率、 $\omega$ は角周波数である。赤外線吸収スペクトルはパーキン-エルマー社製FT-IR分光分析計（Type 1640）を用いて測定した。

## 2. 3 結果と考察

DSC測定では昇温過程で2つの吸熱ピークと1つの変曲点が観察された。例として、アルキル基が2-エチルヘキシル(EH)の第2昇温過程および第2降温過程のDSC曲線を図2-4に示す。同図において、337Kの吸熱ピーク(PEAK I)はポリエチレンの準結晶の融解に、357Kの吸熱ピーク(PEAK II)はポリエチレンの結晶の融解に帰属される。これらの転移は降温過程ではそれぞれ302および340Kに観察されている。一方、216Kに観察される変化はガラス転移によるものである。図2-5に各試料の昇温過程におけるDSC曲線を示し、表2-2に、すべてのEMAA-Rについて、DSCデータを示した。なお、同表中の結晶化度( $X_c$ )はポリエチレンの融解熱を290 J/gとして<sup>(5)</sup>、2つの融解ピークのエンタルピー変化から計算したものである。

図2-6にポリn-アルキルメタクリレートと、エチレン-メタクリル酸共重合体アルキルエステル(直鎖および多分岐鎖)の $T_g$ を比較した。横軸のnはアルキル基主鎖の炭素数である。ポリn-アルキルメタクリレートの $T_g$ <sup>(6, 7)</sup>は、nが大きくなるにつれ図のように低下することが知られている。これは、アルキル基の長さの増加により可塑性が増加し高分子主鎖の運動が容易になるためと考えられる。一方、ポリアルキルメタクリレート(分岐鎖)では分岐鎖による立体障害のために剛直となり、その結果 $T_g$ が高くなることが知られている。例えば、ポリi-ブチルメタクリレートの $T_g$ はポリn-ブチルメタクリレートより約45 K高くなる<sup>(7, 8)</sup>。

今回測定したエチレン-メタクリル酸共重合体アルキルエステル(直鎖)では、アルキル基の長さによる $T_g$ の変化はほとんど認められない。これはメタクリル酸エステルの含量が5.4 mol%と小さいことによると考えられる。これに対して、かさ高いアルキル基が2-(1', 3', 3'-トリメチルブチル)-5、

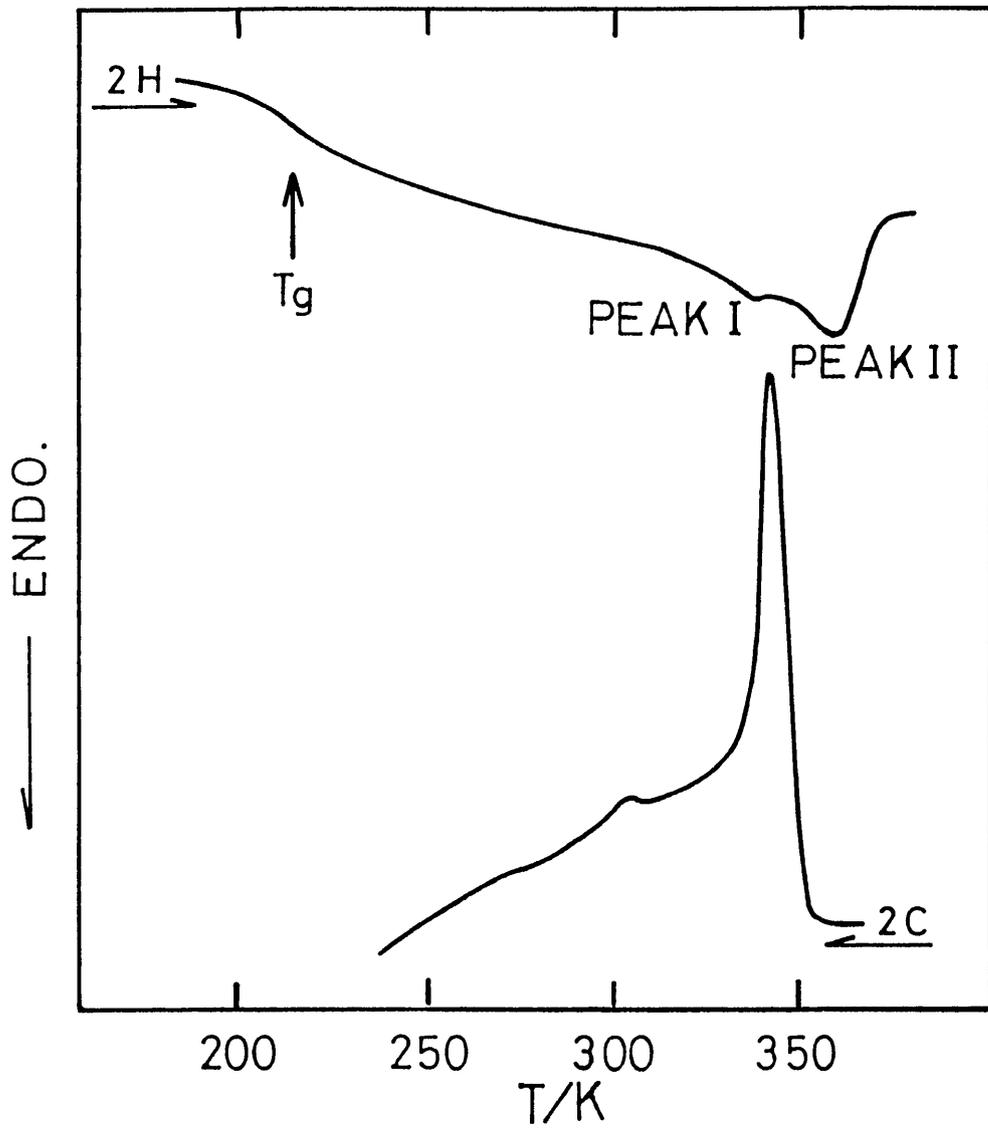


図 2-4 EMAA-R (R:EH) の DSC 曲線  
 2-H: 第二昇温過程    2-C: 第二降温過程

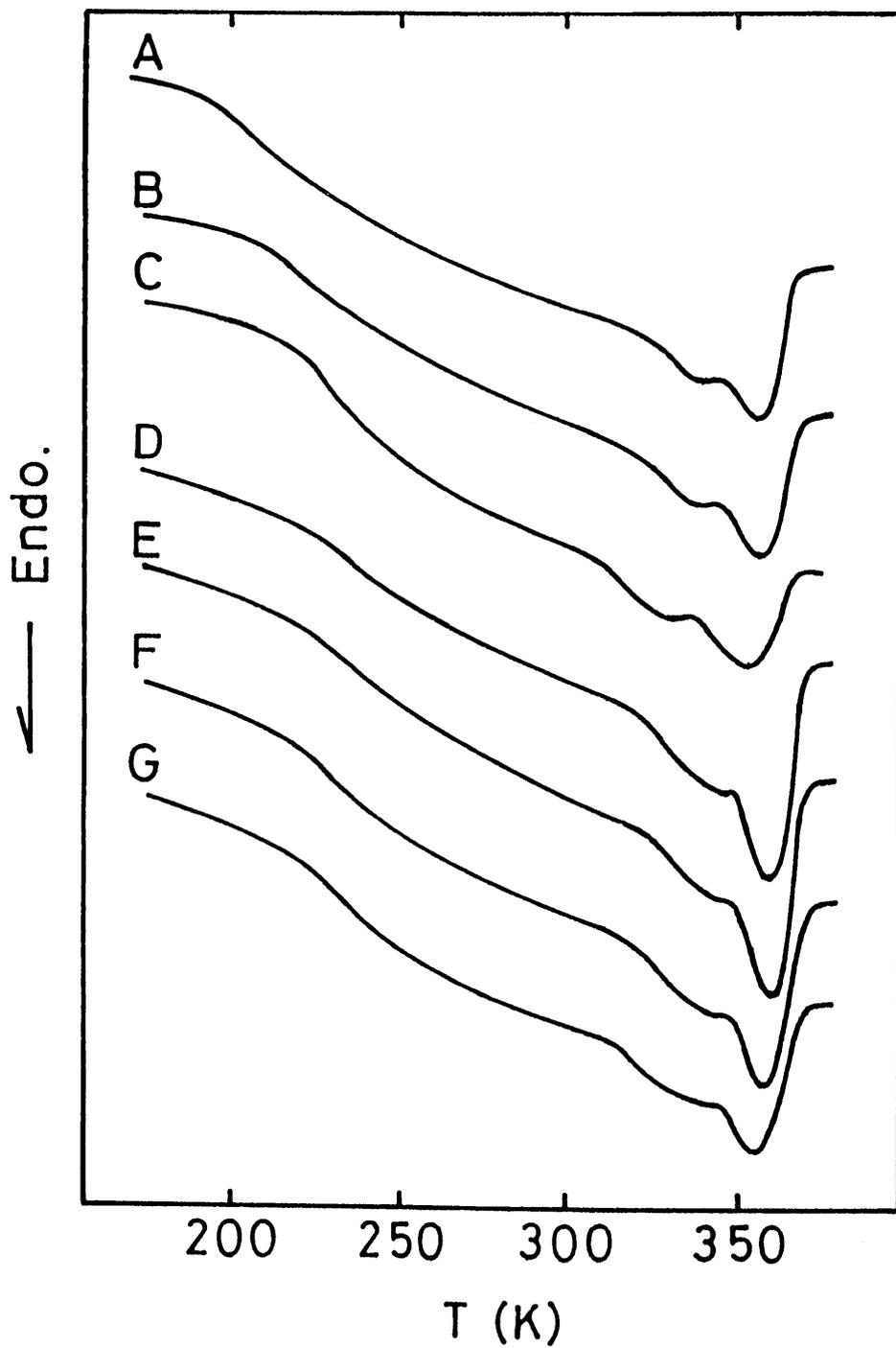


図 2-5 EMA A-R の第二昇温過程における DSC 曲線  
 アルキル基 (R) は次のとおり。A : EH、B : TMH  
 C : TMBTMO、D : n-propyl、E : n-butyl、F :  
 n-hexyl、G : n-decyl

表 2 - 2 ポリエチレン領域の結晶の融点 ( $T_m$ )、結晶化度 ( $X_c$ ) およびガラス転移点 ( $T_g$ )

EMAA-R	alkyl group (R)	$T_m$ (K)		$X_c$ (%)	$T_g$ (K)
		peak I	peak II		
EMAA-n-P	n-propyl	3 4 6	3 6 0	1 6 . 7	2 2 3
EMAA-n-B	n-butyl	3 4 3	3 5 9	1 5 . 1	2 2 2
EMAA-n-H	n-hexyl	3 3 1	3 5 9	1 4 . 6	2 1 6
EMAA-n-D	n-decyl	3 4 0	3 5 6	1 3 . 6	2 1 8
EMAA-EH	2-ethylhexyl	3 3 7	3 5 7	1 3 . 2	2 1 7
EMAA-TMH	3,5,5-trimethylhexyl	3 3 9	3 5 7	1 3 . 2	2 1 7
EMAA-TMBTMO	2-(1',3',3'-trimethylbutyl)- 5,7,7-trimethyloctyl	3 3 0	3 5 5	7 . 3	2 2 7

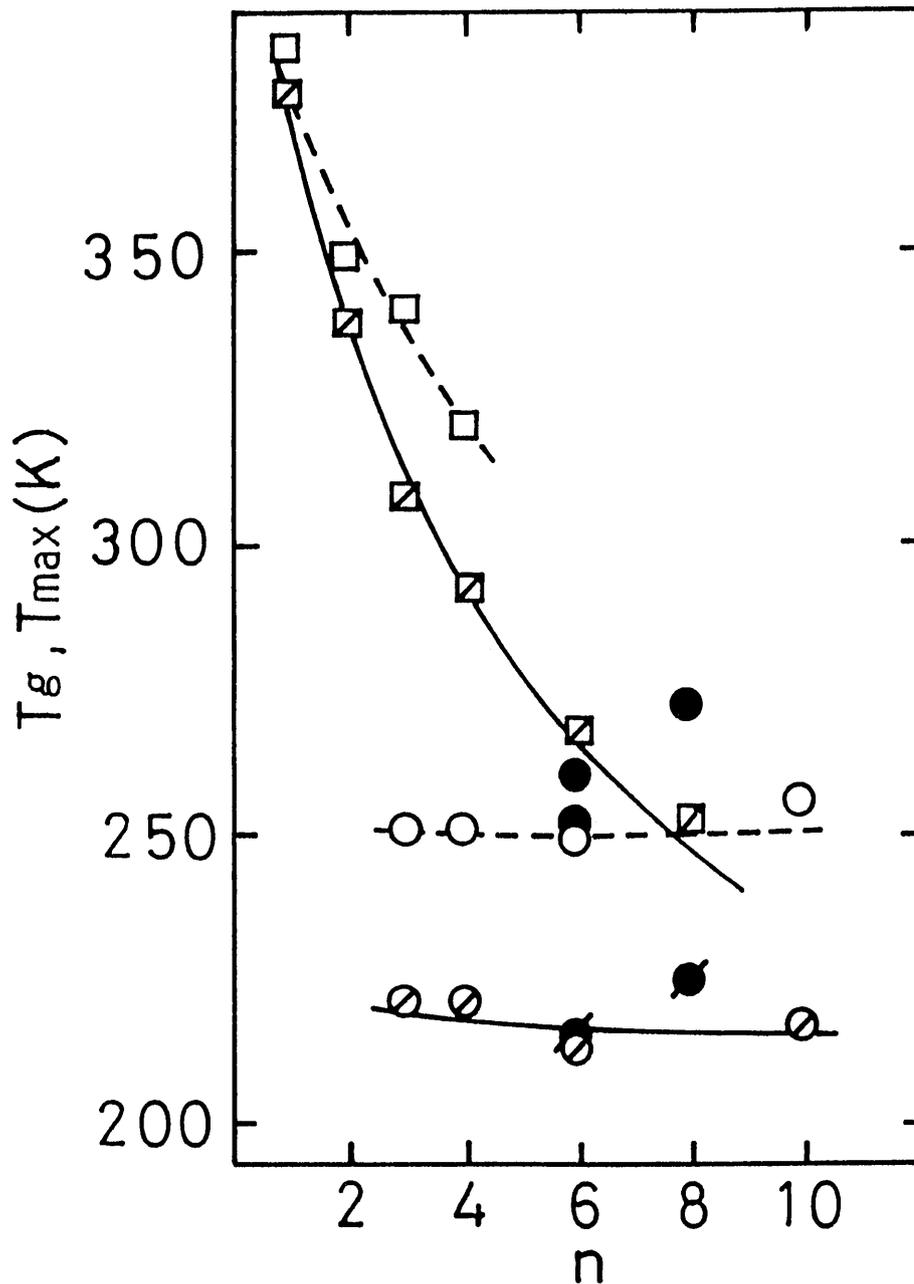


図 2-6 アルキル基主鎖の炭素数(n)とガラス転移点 ( $T_g$ ) 及び誘電緩和温度 ( $T_{max}$ ) の関係

実線は  $T_g$  を、破線は 1 kHz における  $T_{max}$  を表す。

□: ポリ n-アルキルメタクリレート

○: エチレン-メタクリル酸共重合体 n-アルキルエステル

●: 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

7、7-トリメチルオクチル (TMBTMO) の  $T_g$  は、アルキル基がEHの  $T_g$  より約10K高く、有意な差が認められる。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では、たとえメタクリル酸エステル含量が小さくても、かさ高い分岐アルキルのためメタクリル酸エステルによる  $T_g$  の変化が明瞭に現れるといえる。

図2-7にアルキル基TMBTMOをもつEMAA-R (EMAA-TMBTMO) の種々の周波数における  $\epsilon''$  の温度依存性を、また、図2-8に4種類のEMAA-Rに対する1kHzにおける  $\epsilon''$  の温度依存性を示した。250~270Kに  $\alpha$  緩和が、180~190Kに  $\beta$  緩和が観察される。 $\alpha$  緩和は  $T_g$  以上の温度域における高分子主鎖の大きなセグメントの分子運動に帰属され、測定周波数が一定であれば、 $\alpha$  緩和のピークの温度 ( $T_{max}$ ) は主に  $T_g$  によってきまる。 $\beta$  緩和はエステル側鎖における局所分子運動に帰属され、 $T_g$  以下の温度で観察される。図2-8から明らかのように、 $T_{max}$  はアルキル基の分岐が複雑になるにつれて高温側に移動する。アルキル基の長さ、1kHzにおける  $T_{max}$  の関係を前述の図2-6に破線で示したが、 $T_g$  と同様にアルキル基の長さの効果はほとんど見られないが、分岐の効果は明白に認められる。

図2-9には  $\alpha$  および  $\beta$  緩和のアレニューズプロットを示した。 $\beta$  緩和のプロットは直線であり、アレニューズの式に従うことが明らかである。これに対して、 $\alpha$  緩和のプロットは僅かにカーブしており、次のWLF式に従っている。

$$\log f(T) = C_1 + \log f(T) - C_1 C_2 / (T - T_g - C_2) \quad (4)$$

求めた  $\alpha$  および  $\beta$  緩和パラメータを表2-3に示した。 $T_g$  における自由体積

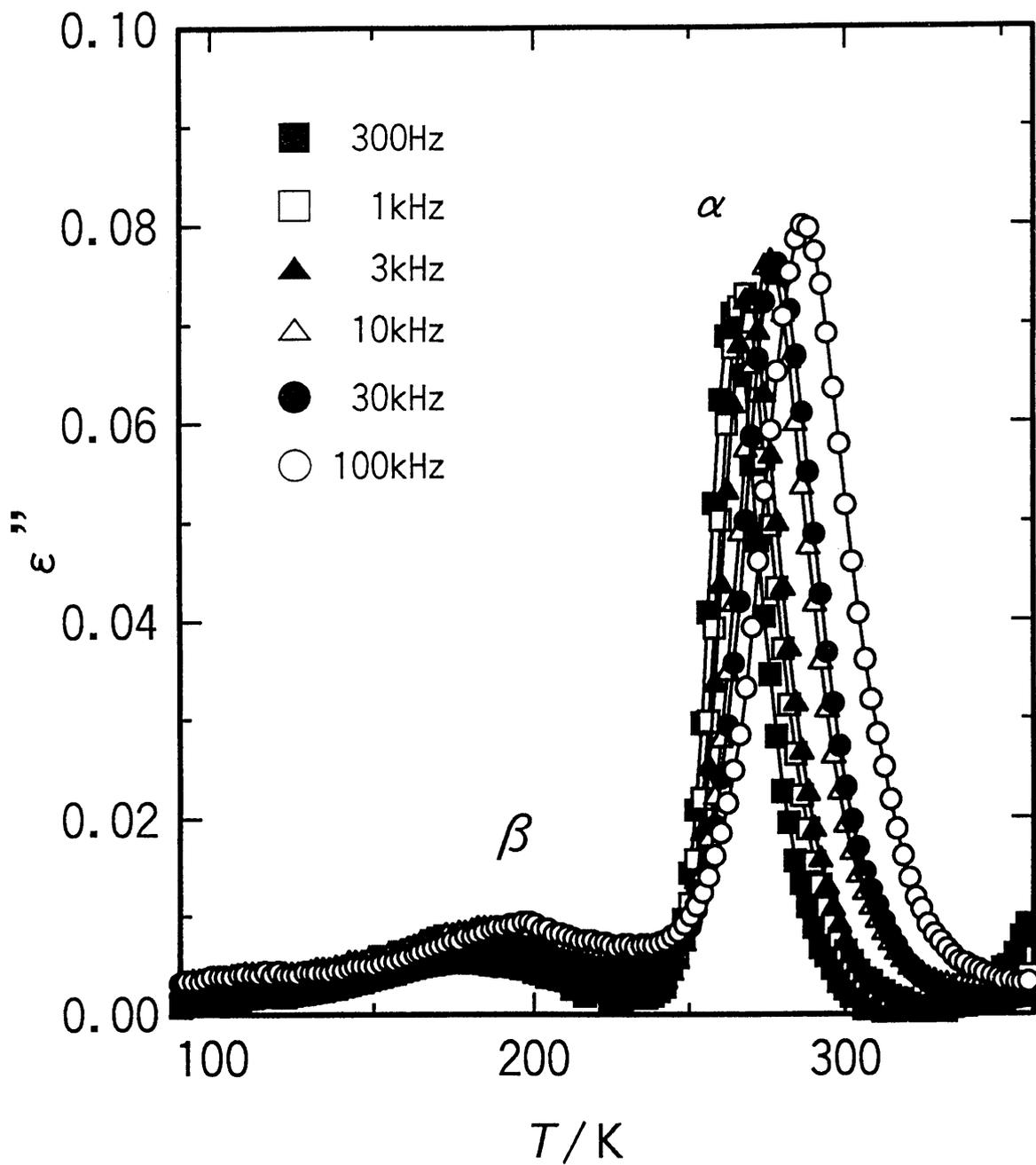


図 2-7 EMAA-R (R: TMBTMO) の誘電損失 ( $\epsilon''$ ) の温度依存性

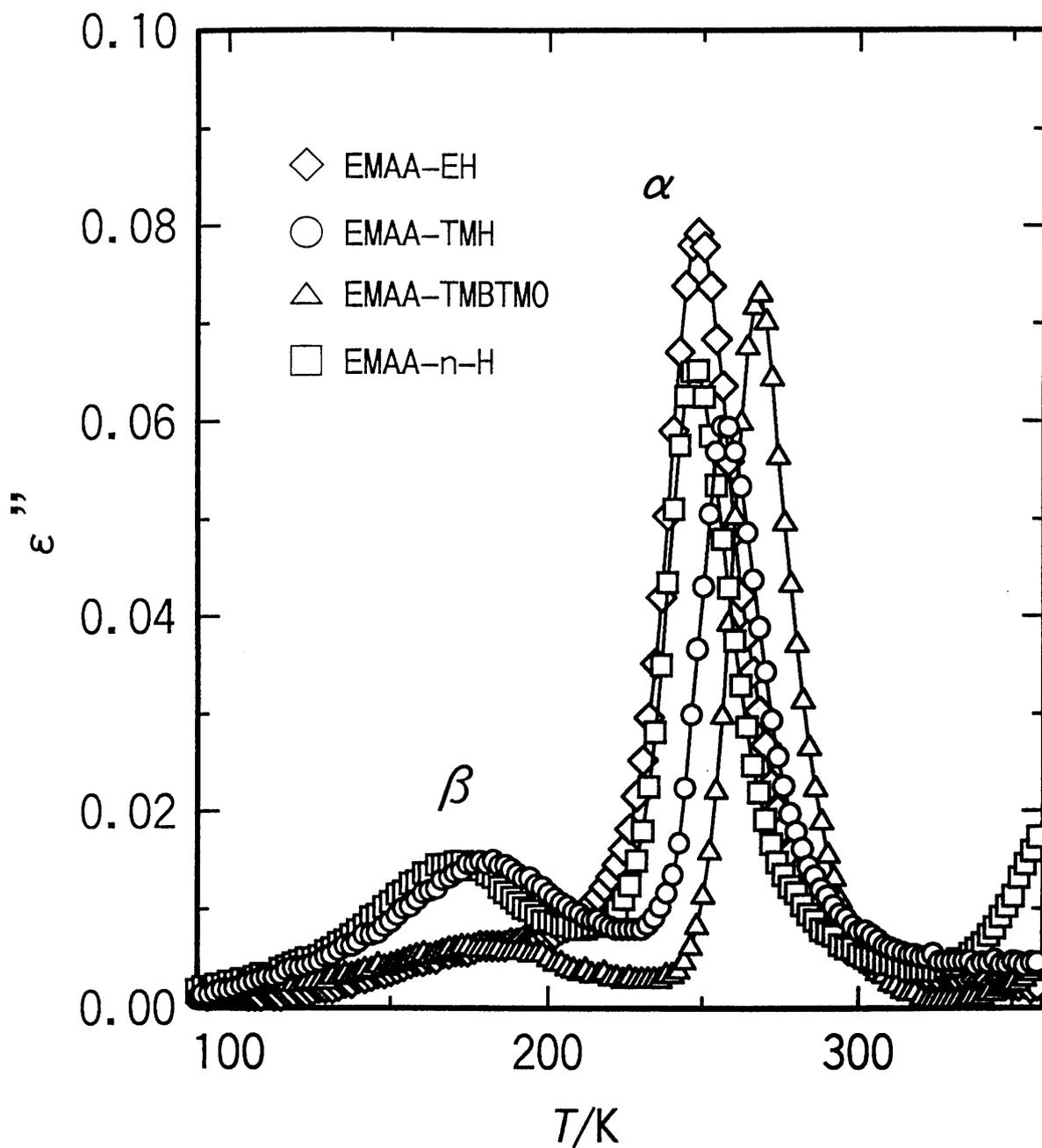


図 2-8 1 kHz における EMAA-R の誘電損失 ( $\epsilon''$ ) の温度依存性

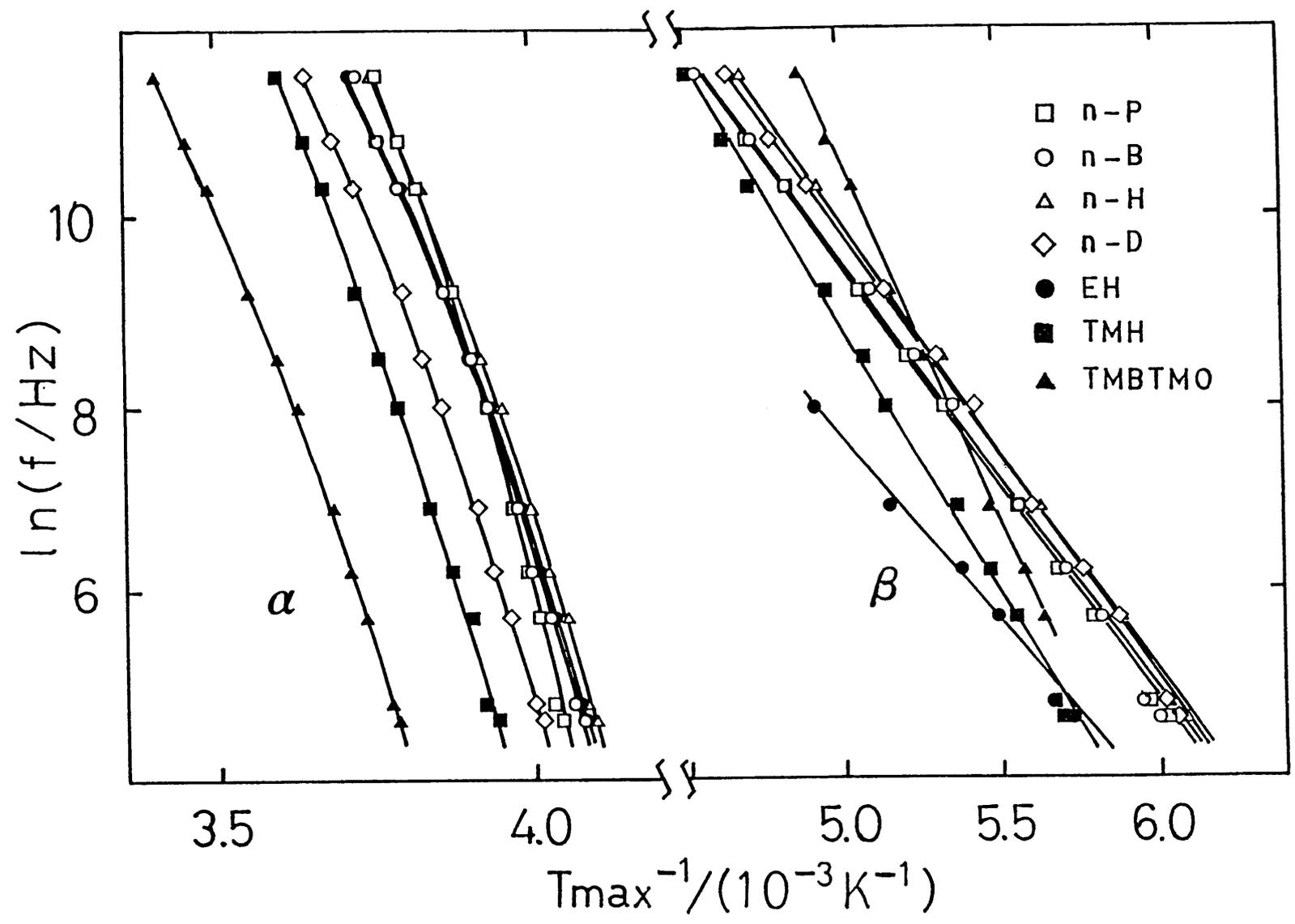


図2-9  $\alpha$  及び  $\beta$  緩和のアレニウスプロット

表 2 - 3 誘電緩和パラメータ\*

E M A A - R	$\alpha$ relaxation				$\beta$ relaxation	
	$T_{max}$ (K) at 1 kHz	$C_{1g}$	$C_{2g}$	$f_g$	$T_{max}$ (K) at 1 kHz	$\Delta H$ (kJ/mol)
EMAA-n-P	2 5 2	2 3 . 4	1 4	0 . 0 1 9	1 8 0	3 8
EMAA-n-B	2 5 1	1 8 . 7	2 0	0 . 0 2 3	1 8 0	3 9
EMAA-n-H	2 5 0	2 2 . 9	1 7	0 . 0 1 9	1 7 8	3 9
EMAA-n-D	2 5 6	2 4 . 2	1 9	0 . 0 1 8	1 7 9	3 9
EMAA-EH	2 5 1	2 2 . 1	2 1	0 . 0 2 0	1 9 4	3 3
EMAA-TMH	2 6 1	2 4 . 0	2 7	0 . 0 1 8	1 8 6	4 6
EMAA-TMBTMO	2 7 2	2 4 . 7	2 2	0 . 0 1 8	1 8 3	6 2

\*  $T_{max}$  at 1kHz : 1 k H z における緩和温度、  
(4) ]、  $\Delta H$  : 活性化エンタルピー

$C_{1g}$ 、 $C_{2g}$  and  $f_g$  : W L F パラメーター [式

( $f_g$ )は0.018~0.023の範囲内であり、 $\alpha$ 緩和がWLF式に従うことを示している。 $\beta$ 緩和の活性化エンタルピー( $\Delta H$ )はメタクリル酸n-アルキルエステルの共重合体では39 kJ/molでほぼ一定である。これに対して、メタクリル酸多分岐アルキルエステルの共重合体では分岐が複雑になるにつれ活性化エンタルピーが増大し、アルキル基TMBTMOでは62 kJ/molである。これは分岐により側鎖エステル結合の周りの回転運動に対する立体障害が大きくなることを示している。

共重合体の結晶化度(表2-2参照)はアルキル基が長くなるにつれて僅かに減少するだけであるが、TMBTMOのような多分岐アルキルエステルでは、エステル含量が5.4 mol%の低濃度でも著しく減少している。このことから、多分岐アルキル基の効果が大きいことがわかる。

## 2. 4 まとめ

本研究ではエチレン-メタクリル酸共重合体（メタクリル酸共重合割合：5.4 mol%）アルキルエステルの側鎖末端にあるアルキル基の構造が物性に及ぼす影響を検討した。メタクリル酸n-アルキルエステルではアルキル基の長さを変えても、 $T_g$ および結晶化度はほとんど変化しなかった。しかし、多分岐アルキル基では分岐が複雑になると、共重合割合が5.4 mol%程度と低いときにも $T_g$ は上昇し、結晶化度は低下した。このことより、たとえメタクリル酸多分岐アルキルエステルの含量が小さくても、複雑な分岐は共重合体の性質に有意な影響を及ぼすことが確認された。

## 参考文献

1. N. A. Plate and V. P. Shibaev, "Comb-Shaped Polymers and Liquid Crystals", Chap. 1, Plenum, New York, 1987.
2. A. E. Eisenberg and M. King, Ed., "Ion-Containing Polymers", Vol. 2, Academic Press, Chap. 2, New York, 1977.
3. For example, D. K. Gupt, S. Satish and I. S. Bhardwaj, J. Macromol. Rev. Macromol. Chem. Phys. 34, 439 (1994).
4. N. Koizumi and S. Yano, Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ., 47, 320. (1969).
5. "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", Second Ed., No. 4, P.487, Wiley, New York, 1986.
6. S. S. Rogers, and L. Mandelkern, J. Phys. Chem., 61, 985 (1957).
7. N. G. McCrum, B. E. Read and G. Williams, "Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids", Chap. 8, Wiley, New York, 1967.
8. Y. Ishida and K. Yamafuji, Kolloid Z. 177, 97 (1961).

### 第3章 (エチレン-3,5,5-トリメチルヘキシルメタクリレート)-ポリジメチルシロキサンプレンドの相溶性とガス透過性

#### 3.1 序論

高分子をモノマーで修飾することは、高分子の性質を改善する方法として大変有効である。前章においては、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の物性について検討し、3,5,5-トリメチルヘキシル基 (TMH) のような多分岐アルキル基は、たとえその含量が僅かであっても共重合体の物性に有意な影響を及ぼすことを述べた。

一方、上記の共重合体は以下に述べるように、ポリジメチルシロキサンとの相溶性を発現させる可能性がある。ポリジメチルシロキサン (PDMS) の化学構造を図3-1に示した。PDMSは主鎖を構成するシラノール結合にメチル基が側鎖及び両末端に結合した化学構造をもつシリコンオイルである。その性状は、比較的低粘度の液体から高粘度のゴム状のものまで重合度により異なる。低粘度のPDMSは一般的な非極性溶剤に溶けるが、高粘度のPDMSはこれらの溶剤に溶解しない。さらに、高粘度のPDMSと相溶する高分子も現在のところ知られていない。広瀬等<sup>(1)</sup>は高粘度のPDMSと多分岐脂肪酸多分岐アルキルエステルとの相溶性について研究し、特定の分岐構造を持つ多分岐脂肪酸多分岐アルキルエステルのみが、高粘度のPDMSを溶解することを初めて明らかにした。彼らが検討した10種類以上の脂肪酸エステルのなかでは前章の図2-1に示した2-エチルヘキシル基 (EH)、3,5,5-トリメチルヘキシル基 (TMH)、2-(1',3',3'-トリメチルブチル)-5,7,7-トリメチルオクチル基 (TMBTMO) を結合した脂肪酸エステルがPDMSを溶解する性質が顕著である。これらは粘度が $10^6 \text{ m}^2/\text{s}$ 以上のゴム状のPDMSを溶解する。

この発見はポリエチレンをメタクリル酸多分岐アルキルエステルで修飾することにより相溶性が発現する可能性を示唆している。

本章ではエチレン-メタクリル酸共重合体 3、5、5-トリメチルヘキシルエステル (EMAA-TMH) と PDMS との相溶性について述べる。一般に、PDMS は高いガス透過性を持つことが知られており<sup>(2)</sup>、本章では、EMAA-TMH と PDMS のブレンド [(EMAA-TMH)-PDMS] のガス透過性についても述べる。

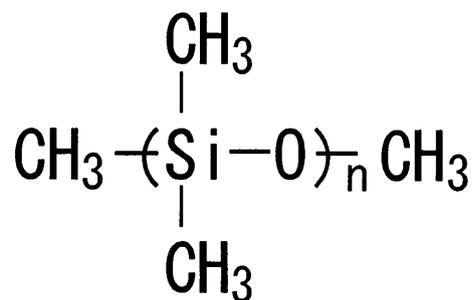


図 3-1 ポリジメチルシロキサン (PDMS) の化学構造

## 3. 2 実験方法

### 3. 2. 1 試料

EMAA-TMHは前章と同じ方法で合成した。PDMSは東芝シリコン社のTSE200Aを用いた。TSE200Aは室温で $10^6 \text{ m}^2/\text{s}$ 以上の高い動粘度を有するシリコンオイルである。

ブレンドは以下のように調製した。EMAA-TMHとPDMSをブラベンダー成形機中に入れ、温度を423 Kに保ち、2枚1対の回転翼によって約30 rpmの回転速度で30分間以上、回転翼の駆動トルクが一定になるまで混練した。得られたブレンドを温度423 K、圧力9.81 MPaで厚さ100~170  $\mu\text{m}$ の膜に圧縮成形し、ガス透過膜とした。ブレンド膜は、顕微鏡観察により、均質であることを確認した。調製した(EMAA-TMH)-PDMSブレンド膜のPDMS含量(重量%)は2、5、10、20%の4種類である。TSE200Aは室温で流動性があるため、PDMS含量20%以上のブレンドは膜に成形できなかった。

### 3. 2. 2 測定

動的粘弾性の測定は東洋精機社製、レオグラフソリッド（S-1型）を用い、ねじれ振動法によって行った。測定周波数は10 Hz、測定温度範囲は103～293 K、昇温速度は3 K/minである。なお、弾性率（E'）、損失正接（tan δ）および損失弾性率（E''）は対数減衰率（Δ）および振動周期（T）より次式によって求められた。

$$\tan \delta = \Delta / \pi \quad (5)$$

$$E' = q I (2 \pi / T)^2 \quad (6)$$

$$E'' = E' \tan \delta \quad (7)$$

ここで、(6)式のqは試料の形状因子、Iは付加慣性能率である。

DSC測定はセイコー電子工業社製SSC220C示差熱量計を用いて、昇降温速度10 K/min、温度範囲133～423 Kで行った。ブレンドの顕微鏡観察はニコン光学顕微鏡（Optiphotopol. XTP-11）を用いて室温で行った。

ガス透過係数の測定は微量タイムラグ計測システム<sup>(3,4)</sup>を用いて測定した。測定温度範囲は227～315 K、透過ガスの種類はO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>およびCO<sub>2</sub>について行った。測定システムの構成を図3-2に示す。配管にはステンレス鋼を使用した。透過セル(4)は空気恒温槽内(1)に取り付けた。透過セル(膜試料の直径60 mm、透過部直径40 mm)の低圧側には口径1インチの圧力導入管を有する圧力変換器(3)（MK Sバルトロン317）を取り付けた。この変換

器は微小圧力の高速度変化に対応できる性能を有する。透過セルの高圧側には供給気体圧力を測定するためのもう1つの圧力変換器(7)(MKSバロトロン227)を取り付けた。低圧側および圧力変換器からの信号は2チャンネルA/D変換器(ADTECシステムサイエンスAB98-05A)を経てマイクロコンピュータ(NECPC9801F)に取り込み、解析した。ガス透過曲線のベースラインは透過セルを油拡散ポンプで $10^{-5}$  torr以下に排気した後の低圧側の圧力計測値(バックグラウンド)200点から、最小2乗法によって求めた。透過測定の開始時間( $t=0$ )はバルブC<sub>5</sub>を開いたとき、試料膜とバルブC<sub>5</sub>の間の配管へ流出する気体によって、圧力変換器(7)に生じる圧力変化が2%になった時を $t=0$ とした。透過曲線の例を図3-3に示した。図のように低圧側圧力は、タイムラグ $t=\theta$ 以後は定常状態になり、直線的に増加してゆく。ここでは(8)および(9)式により定常状態の判別を行った。

$$Q_x = [Q_j + Q_{j-200} - 2Q_{j-100}] / 2 [Q_j - Q_{j-200}] \quad (8)$$

$$-0.0002 < Q_x < 0.0002 \quad (9)$$

すなわちj番目と(j-200)番目の測定値の平均値 $[(Q_j + Q_{j-200}) / 2]$ と、これらの中点である(j-100)番目の測定値 $Q_{j-100}$ の差が $(Q_j - Q_{j-200})$ の0.02%以内になるような測定点jの数が100を越えたとき定常に達したものとみなした。透過係数(P)は定常透過直線(図3-3参照)の勾配から、次式により計算した。

$$P = (dp / dt) \cdot (V / s) \cdot (1 / \Delta p) \cdot (273 / T) \cdot (1 / 760) \quad (10)$$

ここで、 $(dp/dt)$  は定常透過直線の勾配からベースラインの勾配を差し引いた値 ( $\text{torr/s}$ )、 $l$  は透過膜厚さ ( $\text{cm}$ )、 $V$  は低圧側の容積 ( $\text{cm}^3$ )、 $s$  は膜の透過面積 ( $\text{cm}^2$ )  $\Delta p$  は供給気体圧力 ( $\text{cmHg}$ ) そして  $T$  は絶対温度である。

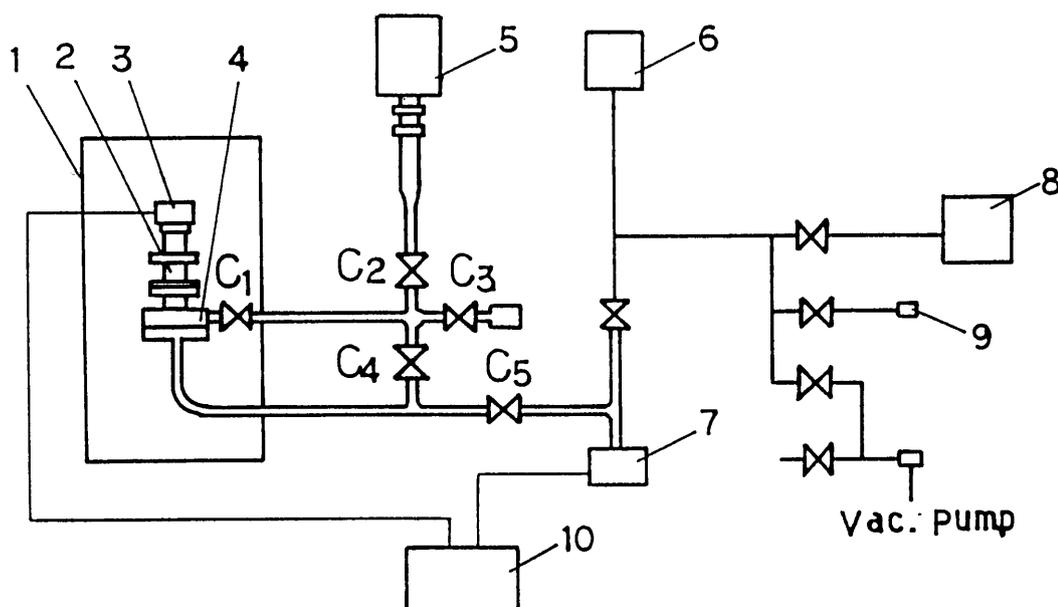


図 3-2 微小タイムラグ計測装置の構成

1 : サーモスタット、2 : スペーサー、3 : 圧力変換器 (MKS バラトロン 317)、4 : 透過セル、5 : 油拡散ポンプ、6 : 圧力計、7 : 圧力変換器 (MKS バラトロン 227)、8 : 気体貯蔵容器、9 : 気体供給口、10 : データ解析システム (A/D変換器、マイコン、XYプロッター)、 $C_1 \sim C_5$  : 真空バルブ

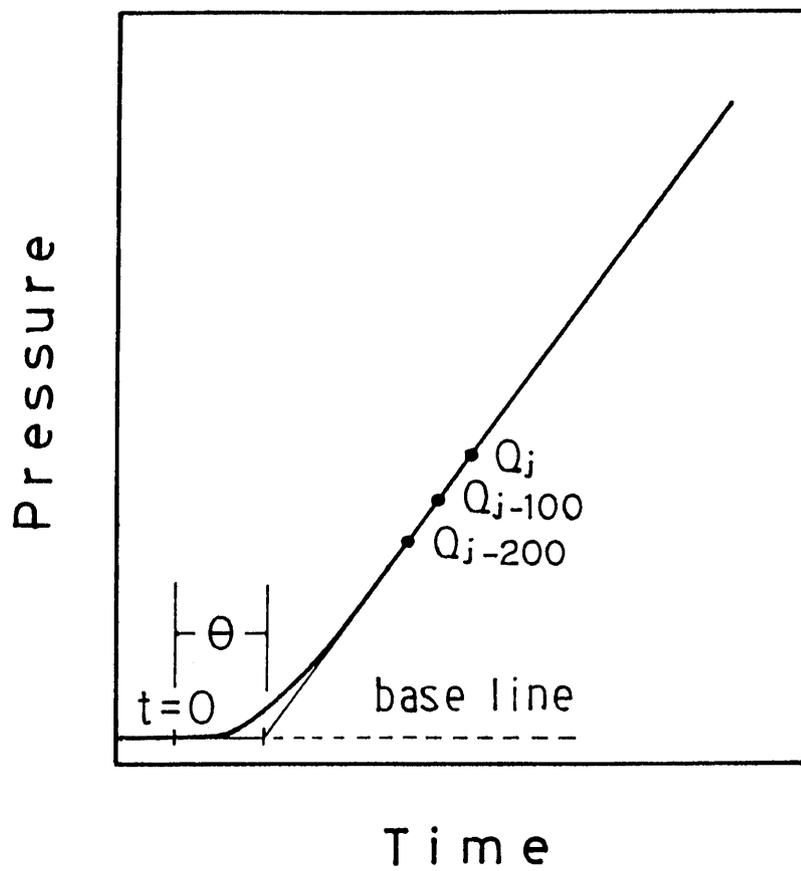


図 3 - 3 透過曲線の形状

### 3. 3 結果と考察

図3-4に第2昇温過程におけるEMAA-TMHと(EMAA-TMH)-PDMS系ブレンドのDSC曲線を示した。前章の図2-5に示したようにEMAA-TMHは227K付近に $T_g$ に対応する変曲点、そして355Kおよび313~333Kにそれぞれポリエチレン結晶および準結晶の融点に対応する2つの吸熱ピークが見られる。(EMAA-TMH)-PDMS系ブレンドにおいても、上記のEMAA-TMHと同様に、 $T_g$ およびポリエチレン結晶および準結晶の吸熱ピークが見られるが、さらに新しくPDMSのブレンドにより233K付近にもう一つの吸熱ピークが見られる。このピークはPDMS含量( $y$ )が2%では現れないが、 $y = 5\%$ で現れ、 $y$ が増加するにつれて、ピークが大きくなっている。PDMS( $y = 100\%$ )では結晶の融解に帰属される大きなピークが228Kに観察されることから、(EMAA-TMH)-PDMS系に見られる233Kの小さなピークはPDMS成分の融点に帰属できると考えられる。このようにポリエチレン結晶およびPDMS結晶の融点が観測されたことは、ブレンドが完全に相溶せず、2相に分離していることを示している。

DSC測定データを表3-1に示した。(EMAA-TMH)-PDMS系では、 $y$ が増加するにつれて、EMAA-TMH相の $T_g$  [ $T_{g(EMAA-TMH)}$ ]は僅かながら低下する。しかし、EMAA-TMH相の結晶化度 [ $100X_c / (1 - y)$ ]は約19%で、 $y$ によって変化しない。PDMS相の融点 [ $T_{m(PDMS)}$ ]も $y$ による変化は明瞭には認められない。一方、PDMS相の融解エンタルピー [ $\Delta H_{(PDMS)}$ ]はPDMS( $y = 100\%$ )に比べて極めて小さく、注目に値する。ここで、PDMSの基準化した融解エンタルピー [ $\Delta H_{n(PDMS)}$ ]を次式により定義する。

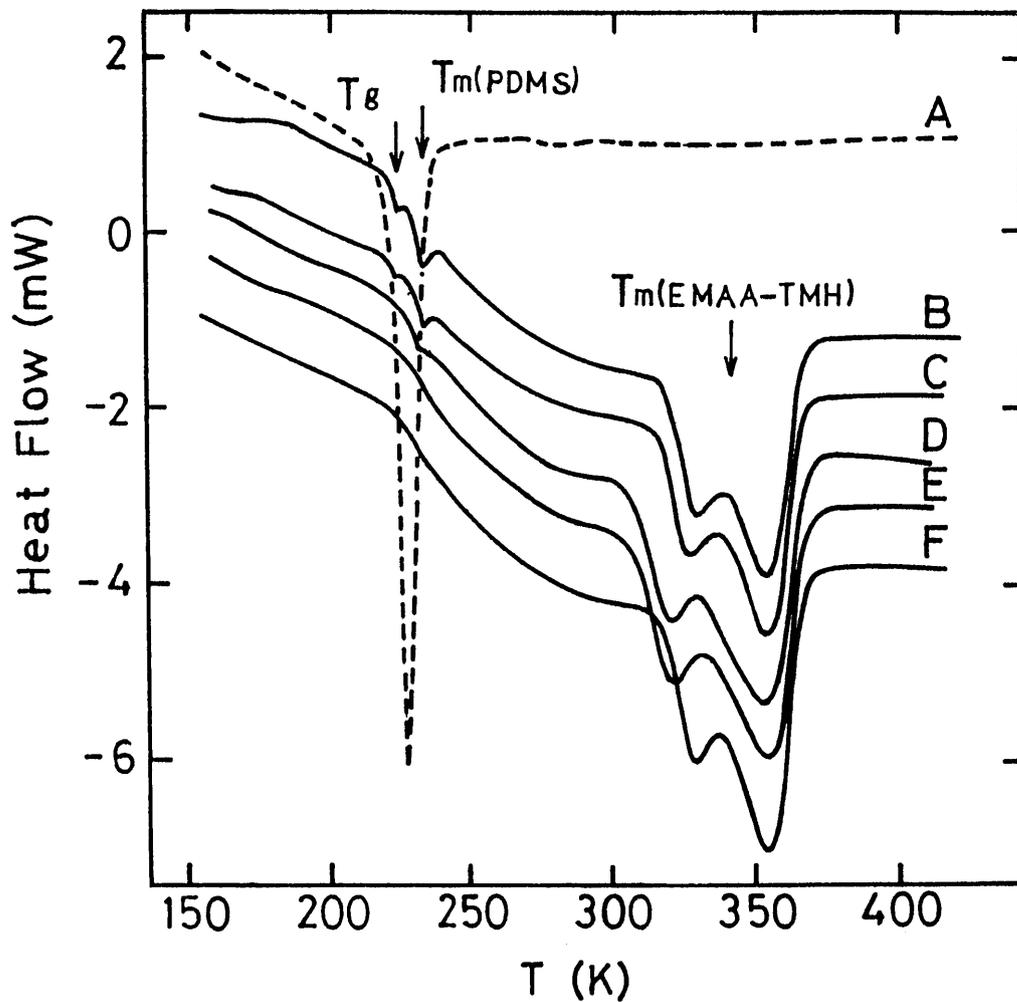


図3-4 (EMAA-TMH)-PDMS系の第二昇温過程におけるDSC曲線

$T_g$  : EMAA-TMHの無定形領域のガラス転移点、

$T_m(\text{PDMS})$  : PDMS結晶の融点、 $T_m(\text{EMAA-TMH})$  : EMAA-TMHのポリエチレン成分の結晶の融点、 $y$  : PDMS含量(重量%)、A :  $y=100\%$ 、B :  $y=20\%$ 、C :  $y=10\%$ 、D :  $y=5\%$ 、E :  $y=2\%$ 、F :  $y=0\%$

表 3 - 1 (EMAA-TMH) - PDMS ブレンド系の DSC 測定結果

PDMS 含量 (y, 重量%)		0	2	5	10	20	100
$T_g$ (EMAA-TMH) (K)		227	227	227	222	222	—
$T_m$ (PDMS) <sup>a</sup> (K)		—	—	233	234	234	228
$\Delta H$ (PDMS) (J/g)		—	—	0.2	0.5	1.3	33
$\Delta H_n$ (PDMS) <sup>b</sup> (J/g)		—	—	4.8	5.0	6.5	33
$\Delta H$ (EMAA-TMH) (J/g)		55	56	55	50	43	—
$X_c$ <sup>c</sup> (%)		18	19	19	17	15	—
$100X_c / (1-y)$ (%)		18	20	20	19	19	—

a : PDMS 結晶の融点、 b :  $\Delta H_n$  (PDMS) =  $\Delta H$  (PDMS) · (100 / y)

c :  $X_c$  は EMAA-TMH 相の結晶化度を表し、ポリエチレン結晶の融解熱を 290 (J/g) として計算した。

$$[\Delta H_{n(PDMS)}] = [\Delta H_{(PDMS)}] \cdot (100/y) \quad (11)$$

$[\Delta H_{n(PDMS)}]$  は PDMS のブレンド量を 100% にしたときの  $[\Delta H_{(PDMS)}]$  である。 $[\Delta H_{n(PDMS)}]$  は  $y = 5\%$  で  $4.8 \text{ J/g}$ 、 $y = 20\%$  で  $6.5 \text{ J/g}$  であり、PDMS ( $y = 100\%$ ) の  $0.15 \sim 0.2$  倍である。 $\Delta H_{n(PDMS)}$  の値が小さい理由は、PDMS 相に EMAA-TMH の一部が溶解し、PDMS の結晶化を抑制して結晶化度を低下させたか、または、加えた PDMS が EMAA-TMH に溶解し、PDMS 相の一部が消失したかのどちらかと考えられる。どちらにしても、この結果は EMAA-TMH と PDMS が部分的に相溶することを示すものと推察される。EMAA-TMH と PDMS が部分的に相溶していることは次に述べる動的粘弾性およびガス透過性の測定結果からも裏づけられる。

力学測定における損失正接 ( $\tan \delta$ ) を図 3-5 に、動的弾性率 ( $E'$ ) および損失弾性率 ( $E''$ ) の温度依存性を図 3-6 に示した。EMAA-TMH の  $E''$ -温度特性では 241 K 付近に  $\alpha$  緩和が、137~175 K の広い温度範囲に  $\beta$  緩和が観察される。 $\alpha$  緩和は  $T_g$  より高温域の高分子主鎖の大きなセグメントの分子運動に、 $\beta$  緩和は  $T_g$  より低温域の小さなセグメントの局所分子運動に帰属される。(EMAA-TMH) - PDMS 系では  $y$  が増加するにつれて  $\alpha$  緩和のピーク温度 ( $T_{max}$ ) がわずかに低下する。さらに、 $\alpha$  および  $\beta$  緩和以外に、 $\beta$  緩和に重なって 130 K 付近に小さな緩和ピークが観察される。この緩和は EMAA-TMH では観察されない。この温度は PDMS の  $T_g$  (約 146 K<sup>(2)</sup>) に近いので、これは PDMS 主鎖の大きなセグメントの分子運動に帰属できる。ここでは、この緩和を  $\alpha'$  緩和とする。 $\alpha$ 、 $\alpha'$  および  $\beta$  緩和のピーク温度を表 3-2 に示した。 $\alpha$  および  $\alpha'$  緩和が観察されたこと、および  $T_{max}$

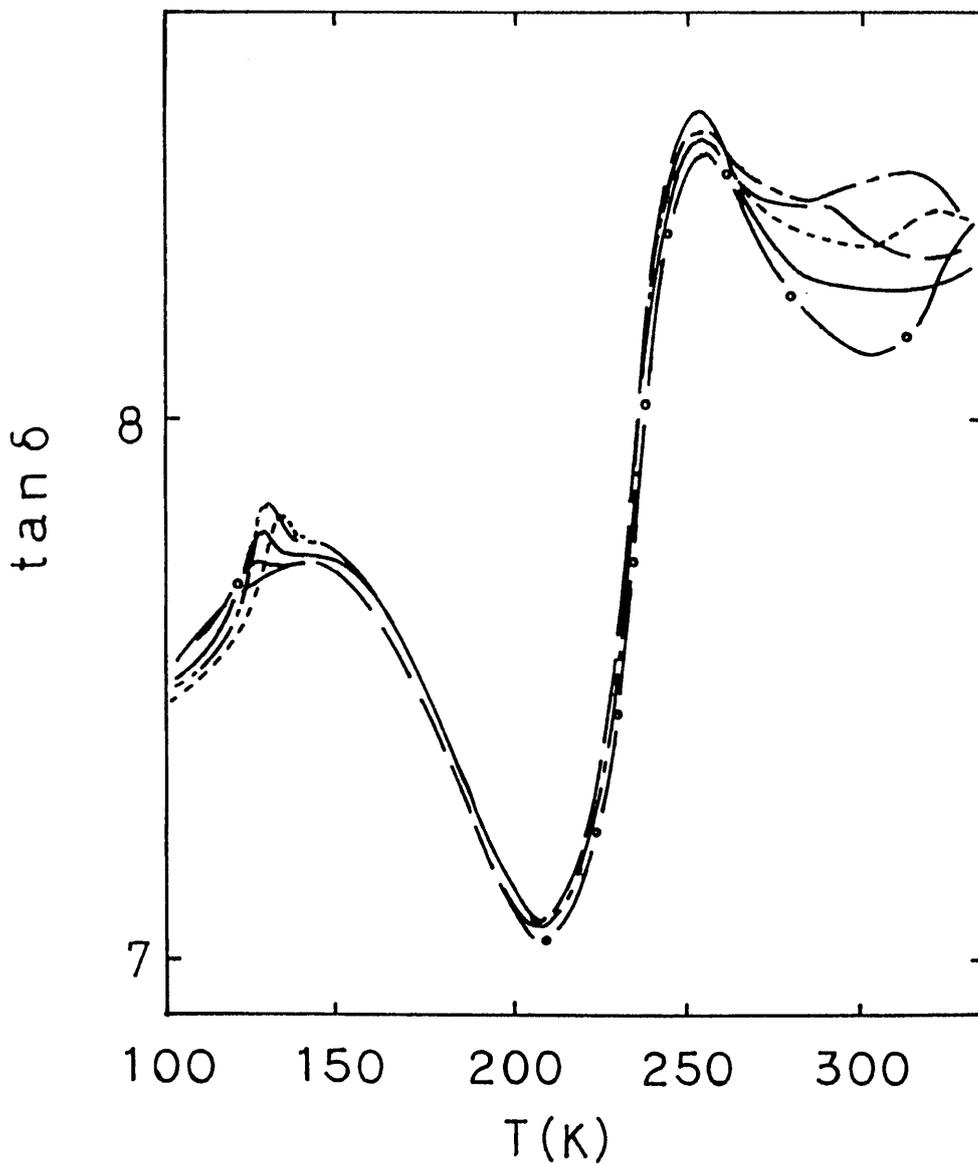


図 3-5 (EMAA-TMH)-PDMS系の10 Hzにおける損失正接 ( $\tan \delta$ ) の温度依存性

— — — : EMAA-TMH ( $y=0\%$ )  
 — ○ — :  $y=2\%$       — — — :  $y=5\%$   
 — - - - :  $y=10\%$       - - - - :  $y=20\%$

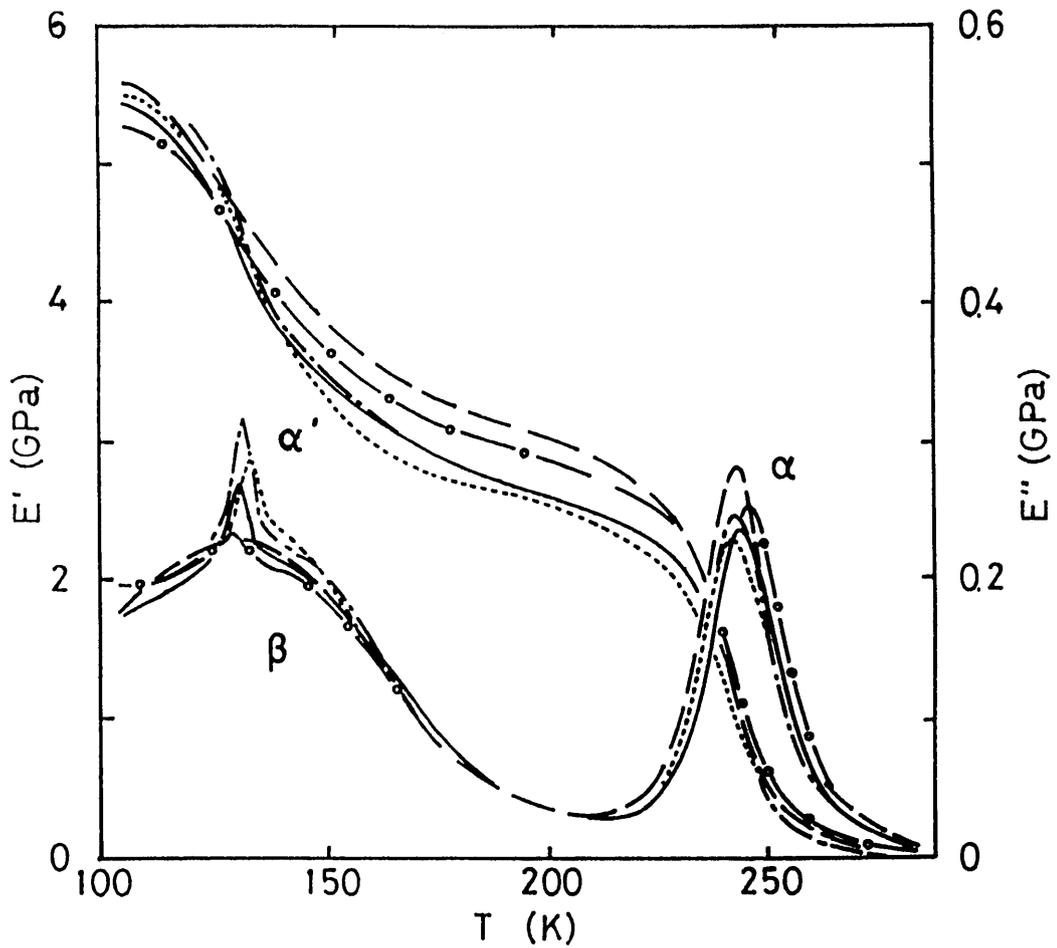


図 3-6 (EMAA-TMH) - PDMS系の10 Hzにおける弾性率 ( $E'$ ) および損失弾性率 ( $E''$ ) の温度依存性

- — — : EMAA-TMH ( $\gamma = 0\%$ )
- ○ — :  $\gamma = 2\%$                       — — — :  $\gamma = 5\%$
- · — :  $\gamma = 10\%$                       - - - - :  $\gamma = 20\%$

表 3 - 2 (EMA A - TMH) - PDMS 系の 10 Hz における力学緩和のピーク温度 ( $T_{max}/K$ )

y (重量%) <sup>a</sup>	$\alpha$ 緩和	$\beta$ 緩和	$\alpha'$ 緩和
0	2 4 1	1 3 7	—
2	2 4 4	1 3 7	1 2 7
5	2 4 3	1 3 9	1 3 0
10	2 4 2	1 4 1	1 3 1
20	2 4 1	1 4 2	1 3 3

a: yはPDMS含量を表す。

に組成依存性がみられることはEMA A-TMHとPDMSが相分離し、一部が相溶していることを示している。

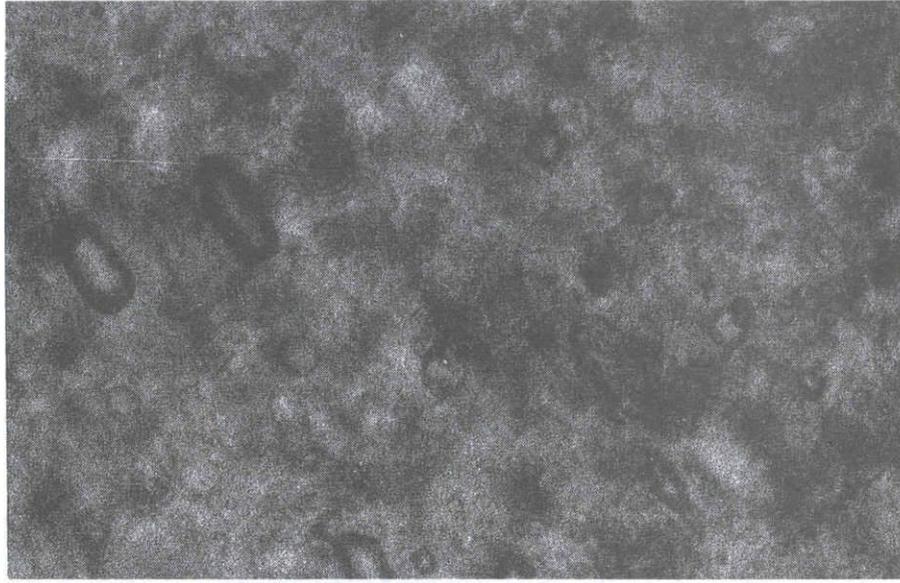
図3-7に(EMA A-TMH)-PDMS系ブレンド( $y = 2$ 、20%)の顕微鏡写真を示した。EMA A-TMHマトリックス(部分相溶)中に直径約 $10^{-5}$ mのPDMS相粒子(部分相溶)が分散している様子が確認される。このPDMS相の粒子は $y = 2\%$ では明白に見られなかったが、 $y = 5\%$ より高濃度では観察された。

図3-8に $N_2$ 、 $O_2$ および $CO_2$ のガス透過係数( $P$ )と温度の関係をEMA A-TMHおよび(EMA A-TMH)-PDMS系( $y = 20\%$ )について示した。なお、同図において $cm^3 [STP]$ は標準状態(273 K, 1 atm)における気体の体積を表す。すべての気体について、(EMA A-TMH)-PDMS系の $P$ の値はEMA A-TMHに比べて約1.3倍大きく、PDMS添加の効果が顕著に認められる。 $\log P$ と $1/T$ の関係は単調な曲線であり、ブレンドの相構造がこの温度範囲(277~315 K)で変化しないことを示している。

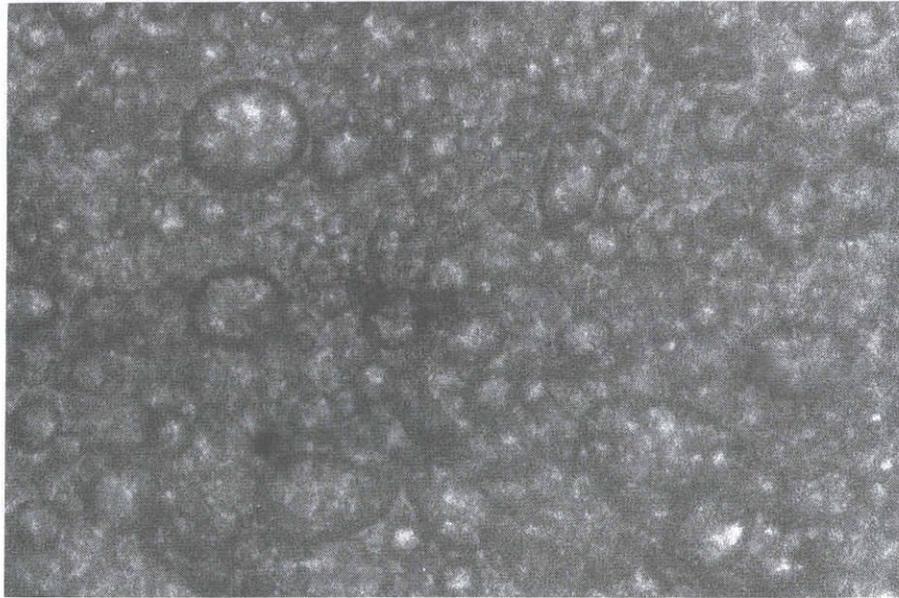
一般に、ブレンド膜のガス透過係数 $P$ はガス透過膜内部の相の幾何学的構造に支配されるので、2相分離系の相構造をガス透過係数によって検討することができる。(EMA A-TMH)-PDMS系の組成比( $y$ )と $P$ の関係を透過気体 $O_2$ について298 Kで測定し、この値と、2相分離透過モデルを仮定して計算した理論値と比較することによって相構造を検討した。以下に従来提案されているガス透過モデルを説明する。

2つの成分が完全に相溶している場合には、 $\log P$ と組成比の関係は次式で与えられる<sup>(5)</sup>。

$$\log P = \phi_1 \log P_1 + \phi_2 \log P_2 \quad (12)$$



$y = 2\%$



$y = 20\%$

図3-7 (EMAA-TMH) - PDMS系ブレンドの  
顕微鏡写真 (室温)

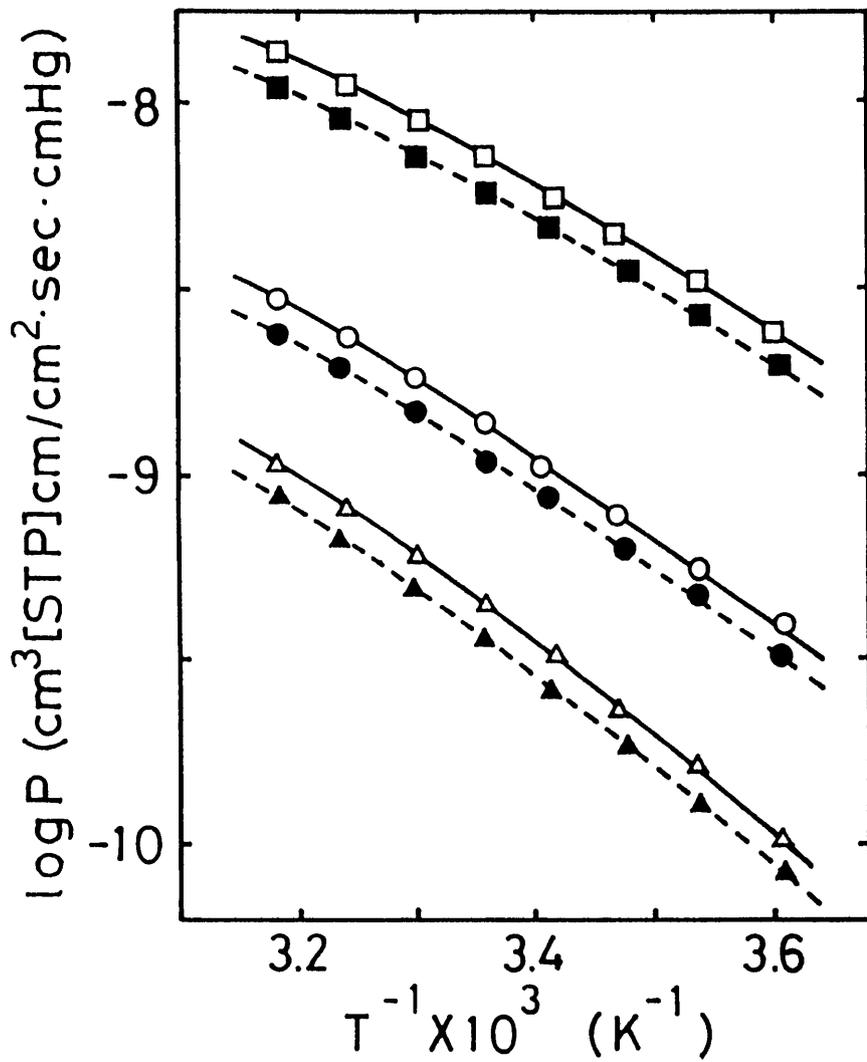


図 3-8  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CO_2$  の透過係数 (P) と温度の関係  
 [STP] は標準状態 (1 atm, 273 K) を表す。破線は  
 EMAA-TMH、実線は (EMAA-TMH)-PDMS 系。  
 ○ ● :  $O_2$ 、△ ▲ :  $N_2$ 、□ ■ :  $CO_2$

ここで、 $P$ はブレンドの透過係数、 $\phi_1$ および $P_1$ また $\phi_2$ および $P_2$ はそれぞれ成分1または2の体積分率と透過係数を表す。

2相に分離した系では最も単純な透過モデルとして並列および直列の積層モデルが仮定でき、 $P$ はそれぞれ(13)、(14)式で与えられる。

$$P = \phi_1 P_1 + \phi_2 P_2 \quad (13)$$

$$1/P = (\phi_1/P_1) + (\phi_2/P_2) \quad (14)$$

図3-9に示すように、前者は各成分が膜面に直角に貫通している構造、後者は膜面に平行に積層している構造である。

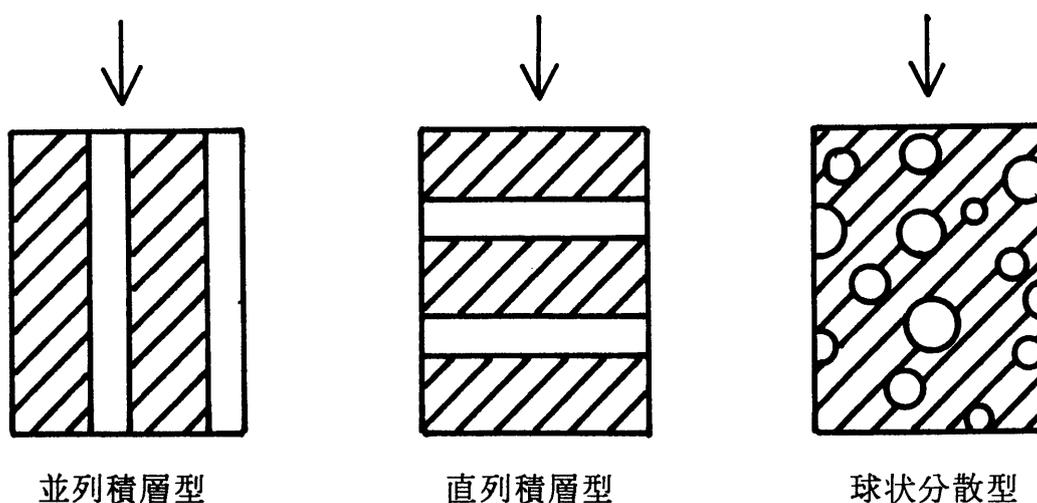


図3-9 2相分離系のガス透過モデル

斜線は成分1を、矢印はガスの透過方向を表す。

成分1の連続相中に成分2の球状相が分散している透過モデル（球状分散モデル）では、Maxwell式<sup>(5,6)</sup>を改良した(15)式に表されるRobesonの式が適用できる<sup>(5,7)</sup>。なお、成分2が連続相、成分1が分散相の場合 $[P_{(c2)}]$ には添字の1と2を交換した同様の式となり、両成分とも連続相の場合には(16)式となる。

$$P_{(c1)} = P_1 \cdot \frac{P_2 + 2P_1 - 2\phi_2(P_1 - P_2)}{P_2 + 2P_1 + \phi_2(P_1 - P_2)} \quad (15)$$

$$P = \chi_1 P_{(c1)} + \chi_2 P_{(c2)} \quad (16)$$

ここで、 $\chi$ は連続性を表すパラメータで、 $\chi_1 + \chi_2 = 1$ である。

理論値の計算では、体積分率 $(\phi_1, \phi_2)$ が重量分率 $(1-y, y)$ に等しいとし、PDMSの透過係数 $P_2$ を $6.0 \times 10^{-8} [\text{cm}^3 (\text{STP}) \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}]$ <sup>(3,4)</sup>として、式(12)～(15)によって $P$ を計算した。実験値と理論曲線を図3-10に比較した。実線は理論曲線を表す。図から明らかのように、実験値は $y = 2\%$ では相溶系に近い。しかし、 $y$ が増加するにつれて下方にそれ、5%を越えると球状分散型、さらに $y = 20\%$ では直列積層型に変化している。これは $y = 2 \sim 20\%$ で、(EMAA-TMH)-PDMS系が部分相溶性のある2相分離系であることを示唆している。

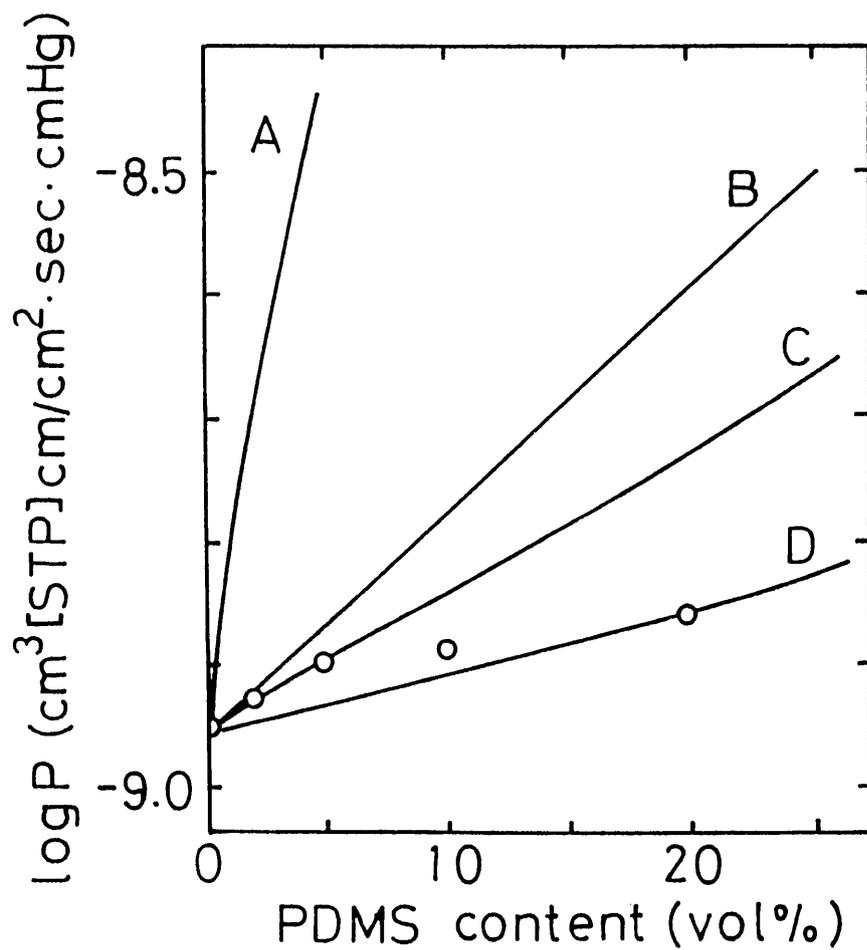


図 3-10 (EMA-TMH) - PDMS系の組成と 298 Kにおけるガス透過係数 (P) の関係

実線は透過モデルの理論曲線を、○は実験値を表す。

A : 並列積層モデル、B : 相溶系モデル、C : Maxwell  
IIモデル、D : 直列積層モデル

### 3. 4 まとめ

高粘度のポリジメチルシロキサン (PDMS) [東芝シリコン社製 TSE 200 A、粘度  $10^6 \text{ m}^2/\text{s}$  (室温)] とエチレン-メタクリル酸共重合体 3、5、5-トリメチルヘキシルエステル (EMAA-TMH) とのブレンド [(EMAA-TMH) - PDMS] を調製し、相溶性およびガス透過性を検討した。DSC 測定では、ブレンドによって PDMS 相の結晶の融解エンタルピーが極めて小さくなることが明らかになった。顕微鏡観察において、PDMS 含量 ( $y$ ) が 5% 以上では、EMAA-TMH の連続相の中に PDMS が球状相となって分散していることが確認された。ブレンドの動的粘弾性の測定では、EMAA-TMH と PDMS の両方の成分の  $\alpha$  緩和が現れ、EMAA-TMH の  $\alpha$  緩和温度に僅かな組成依存性が認められた。ガス透過係数とブレンド比の関係は  $y = 2\%$  で相溶系、 $5 \sim 20\%$  で 2 相分離系のモデルとほぼ一致した。以上のことから、(EMAA-TMH) - PDMS 系は、 $y = 2 \sim 20\%$  では、部分的に相溶する 2 相分離系であると結論できた。さらに、(EMAA-TMH) - PDMS 系は高いガス透過性を有することが明らかになった。

(EMAA-TMH) - PDMS 系が部分的に相溶することはメタクリル酸多分岐アルキルエステルが PDMS との相溶性を誘起させる有望なコモノマーであることを示しており、多種の分岐アルキル基について検討する必要性がある。本研究はガス透過性高分子膜開発の端緒を与えている。

## 参考文献

1. T. Hirose, Y. Ueda and Y. Takagi, Japan Patent 3-209345
2. J. Brandrup and E. H. Immergut, eds., "Polymer Handbook", Second Ed., Wiley, New York, 1975.  
H. J. Bixler and O. J. Sweeting, in O. J. Sweeting, Ed., "The Science and Technology of Polymer Films", Vol. 2, Wiley Interscience, 1971.
3. T. Hirose, Y. Kamiya and K. Mizoguchi, J. Appl. Polym. Sci. 38, 809 (1989).
4. K. Mizoguchi, K. Terada, Y. Naito, T. Hirose and Y. Kamiya, Sen-i Gakkaishi 46, 568 (1990).
5. H. B. Hopfenberg and D. R. Paul, in D. R. Paul and S. Newman Eds., "Polymer Blends", Vol. 1, Chap. 10, Academic Press, 1978.
6. J. C. Maxwell, "Electricity and Magnetism", Third Ed., Vol. 1, Dorer, New York, 1904.
7. L. M. Robeson, A. Noshay, M. Martzner and C. N. Merriam, Die Angew. Makromol. Chem., 29/30, 47 (1973).

## 第4章 エチレン- [p-( $\omega$ -メタクリロイルオキシエトキシ)安息香酸] 共重合体亜鉛塩およびエチレン- [6-( $\omega$ -メタクリロイルオキシエ トキシ)-ピリジル-3-酸] 共重合体塩酸塩におけるイオン会合体の 形成

### 4. 1 序論

アイオノマーは疎水性の高分子主鎖に、側鎖としてカルボン酸あるいはスルホン酸などの酸基を持ち、それらが金属イオンあるいはアンモニウムイオンなどで中和されたイオン性高分子と定義される。アイオノマーは高温の溶融押し出し流動性に優れ、室温では強靱性に優れるという特異な性質を示す。疎水性高分子マトリックスの中で親水性のイオン基は、しばしば相分離を起こし、マルチプレット、イオンクラスターなどのイオン会合体を形成する。これらのイオン会合体は架橋点となり、アイオノマーに特徴的な物理的性質を出現させる<sup>(1~6)</sup>。このようにアイオノマーの特性はイオン会合体と密接な関係があるため、現在までイオン会合体の形成と構造についての研究が多くの研究者によって行われてきた。その結果、イオン会合体の構造について多くの形態学的モデルが提案されてきている。代表的なモデルとしてMacKnightら<sup>(7)</sup>の核殻モデルとYarussoとCooper<sup>(8)</sup>の剛体球モデルがある。前者はイオン基による球状凝集体のまわりに薄い疎水性ホスト高分子領域があり、その外側にイオン基の比較的多い領域が存在するものである。後者はイオン基の凝集した剛体球が疎水性高分子マトリックス中に存在するとするものである。Eisenberg<sup>(9)</sup>は、イオン基の濃度が増大するにつれてイオンペアー、マルチプレットを作り、さらにマルチプレットが集まったイオンクラスターを形成するとするモデルを提案している。さらに、最近イオンクラスター相モデルを提案している<sup>(10)</sup>。これはイオ

ンクラスターのまわりにイオンクラスターに束縛された領域が存在し、イオン基濃度が増加するにつれて、この領域がお互いに合一し、イオンクラスター相を形成するというものである。最近矢野等はエチレンアイオノマーにおいて、イオン会合体内部に、ある秩序構造が存在し、それが320 K付近で無秩序になる秩序-無秩序転移の存在を提案している<sup>(11)</sup>。

Eisenberg等<sup>(12,13)</sup>はスチレン-[4-( $\omega$ -カルボメトキシアルキル)スチレン]共重合体およびスチレン-[4-( $\omega$ -カルボメトキシアルキル-1-オキシ)スチレン]共重合体のイオン会合体の形成と構造を研究している。この共重合体は長いメチレン鎖によって高分子主鎖から隔てられた位置にイオン基を持つ。メチレンスペーサーが長くなるほどイオン会合体のサイズが大きくなり、かつ秩序性が増すことを明らかにしている。

本研究では、エチレン-[p-( $\omega$ -メタクリロイルオキシエトキシ)安息香酸]共重合体(EMAA-B、エステル含量:5.4 mol%)の亜鉛塩(EMAA-BZnX、X:中和度)およびエチレン-[6-( $\omega$ -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)の塩酸塩(EMAA-NHCl、中和度:100%)を新規に合成し、イオン会合体の形成と構造を検討している。図4-1に示すように、これらのアイオノマーのイオン基はかさ高い安息香酸およびニコチン酸であり、エチレンセグメントによって高分子主鎖から隔てられている。さらに、EMAA-NHClのイオン基は酸性の安息香酸の他に塩基性のピリジニウムを持っている。このような特徴的な構造をもつアイオノマーのイオン会合体の形成と構造を研究することはイオン会合体について新しい知見を与えるものと考えられる。本研究は、このアイオノマーのイオン会合体形成をDSC、誘電、動的粘弾性およびX線回折測定等により調べている。側鎖イオン基の構造がイオン会合体の形成と構造に関与している興味ある結果を得ている。

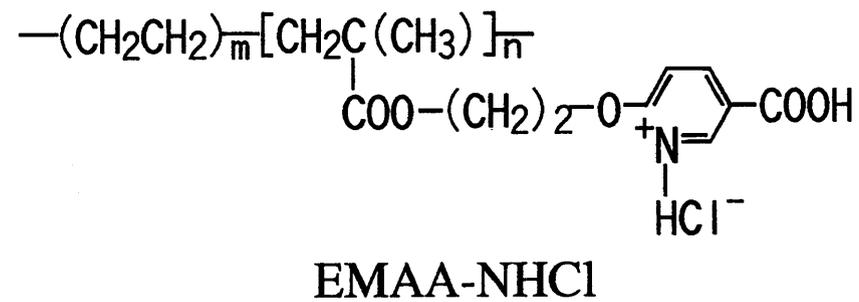
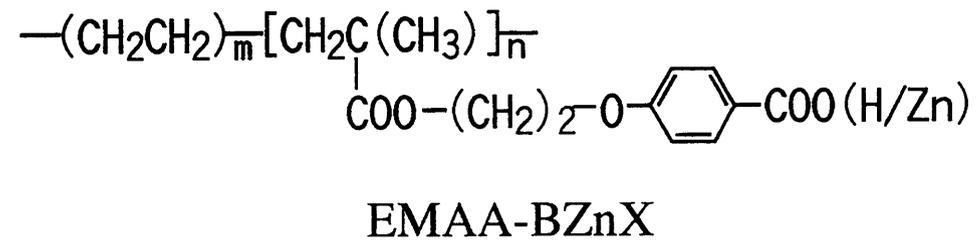


図 4-1 EMAA-BZnX および EMAA-NHCl の化学構造

#### 4. 2 エチレン- [p- ( $\omega$ -メタクリロイルオキシエトキシ)安息香酸] 共重合体亜鉛塩 (EMAA-BZnX) の合成

あらかじめ $\omega$ -ヒドロキシエトキシ安息香酸 (HEBA) とエチレン-メタクリル酸共重合体のクロリド (EMAA-Cl) をそれぞれ合成し、HEBA とEMAA-Cl の脱塩酸反応によってエチレン- [p- ( $\omega$ -メタクリロイルオキシエトキシ)安息香酸] 共重合体 (EMAA-B) を得た。次に、EMAA-B を酢酸亜鉛で、部分的に、中和することによってEMAA-BZnXを得た。EMAA-BZnXの合成過程を図4-2に示し、以下に、各段階の合成について述べる。

##### 4. 2. 1 $\omega$ -ヒドロキシエトキシ安息香酸 (HEBA) の合成

HEBAはWilliamson法によって合成した。エタノール (300 ml) にp-ヒドロキシ安息香酸 (13.8 g、0.10 mol) と水酸化カリウム (11.2 g、0.20 mol) を溶解し、少量のヨウ化カリウムを加えて加熱攪拌しながら2-クロロエタノール (12.0 g、0.20 mol) を徐々に滴下して、15時間還流した。溶媒を減圧下で除去した後、残留物を水に溶かして、エーテルで数回洗浄し、生成物を希塩酸で沈殿させた。得られた沈殿をエタノールで数回再沈殿して試料とした (収量14.4 g、収率79.6%)。試料の同定は $^1\text{H-NMR}$ およびIR分光分析を用いて行った。 $^1\text{H-NMR}$ の各ピークの帰属を表4-1に示した。

##### 4. 2. 2 エチレン- [p- ( $\omega$ -メタクリロイルオキシエトキシ)安息香酸] 共重合体 (EMAA-B) の合成

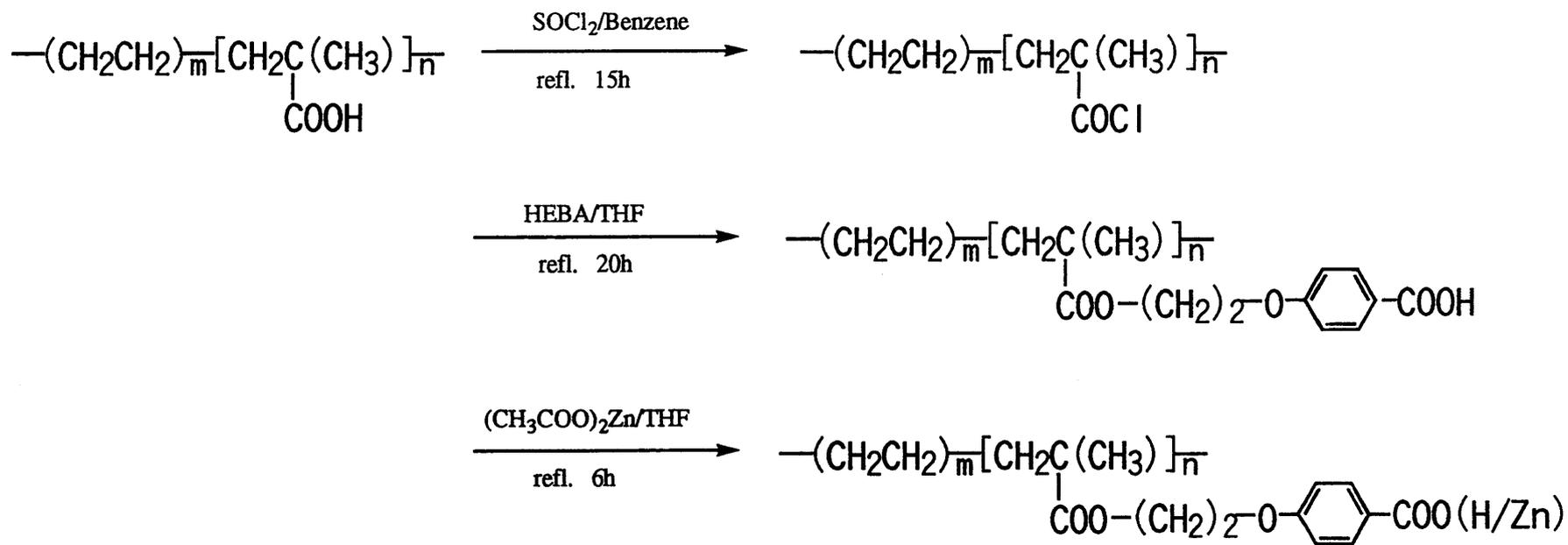
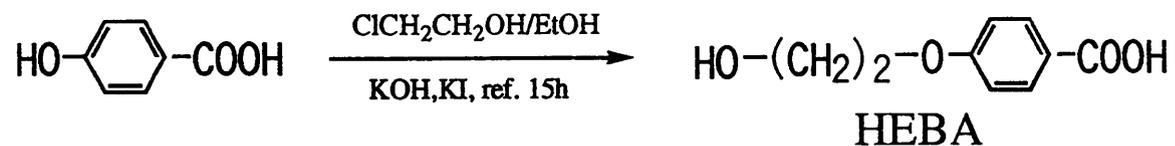
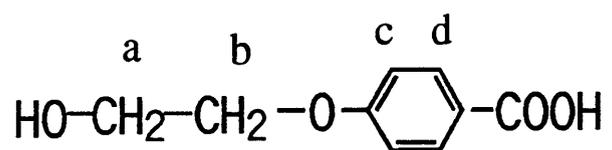


図 4 - 2 E M A A - B Z n X の合成過程

表 4 - 1 HEBA の  $^1\text{H}$ -NMR スペクトルの帰属



$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz, DMSO)

$\delta$  3.72 (t, 2H,  $J = 5.1 \text{ Hz}$ ,  $\text{H}^{\text{a}}$ )

4.05 (t, 2H,  $J = 4.9 \text{ Hz}$ ,  $\text{H}^{\text{b}}$ )

7.01 (d, 2H,  $J = 8.4 \text{ Hz}$ ,  $\text{H}^{\text{c}}$ )

7.85 (d, 2H,  $J = 8.6 \text{ Hz}$ ,  $\text{H}^{\text{d}}$ )

エチレン-メタクリル酸共重合体 (EMAA) を出発物質として、第2章で述べた方法によりクロリド (EMAA-Cl) を合成した。得られたEMAA-ClをTHFに溶解し、この溶液にHEBA (27.3 g、0.15 mol) のTHF溶液を滴下した。333~338 Kで20時間還流後、反応溶液を、加熱したエタノール中にゆっくりと注ぎ沈殿を得た。得られた粗製のEMAA-Bをエタノールで数回洗浄して試料とした。試料の同定はIRおよびUV分光分析により行った。図4-3に試料のIRスペクトル ( $X=0$ ) を、表4-2にピークの帰属を示した。エステルのC=O伸縮振動に帰属されるピーク [ $\nu_{\text{ester}}(\text{C}=\text{O})$ ] およびベンゼン環のC=C伸縮振動に帰属されるピークがそれぞれ1732  $\text{cm}^{-1}$  および1606  $\text{cm}^{-1}$  に現れたことにより、EMAAのメタクリル酸部分が2-ベンゾイルオキシエチルメタクリレートに転換されたことが確認された。しかし、1697  $\text{cm}^{-1}$  に見られるカルボン酸2量体のC=O伸縮振動のピーク [ $\nu_{\text{acid}}(\text{C}=\text{O})$ ] には側鎖末端の安息香酸と、未反応のメタクリル酸の両方の吸収が含まれるので、IRよりエステルの転換率を求めるのは困難である。したがって、エステル転換率は次のようにHEBAを標準物質としてUVスペクトルによって求めた。HEBA/THF溶液とEMAA-B/THF溶液のUVスペクトルを図4-4に示す。HEBAとEMAA-Bの両方の試料に見られる253 nmの吸収はベンゼン環の $\pi-\pi^*$ 電子遷移による。ここでは、253 nmの吸光度から検量線 (図4-5) を作成し、エステル転換率を求めた。エステル転換率は91.3%であった。

#### 4. 2. 3 エチレン- [p-( $\omega$ -メタクリロイルオキシエトキシ)安息香酸] 共重合体亜鉛塩 (EMAA-BZnX) の合成

前節で得られたEMAA-BをTHFに溶解し、酢酸亜鉛のTHF溶液を表

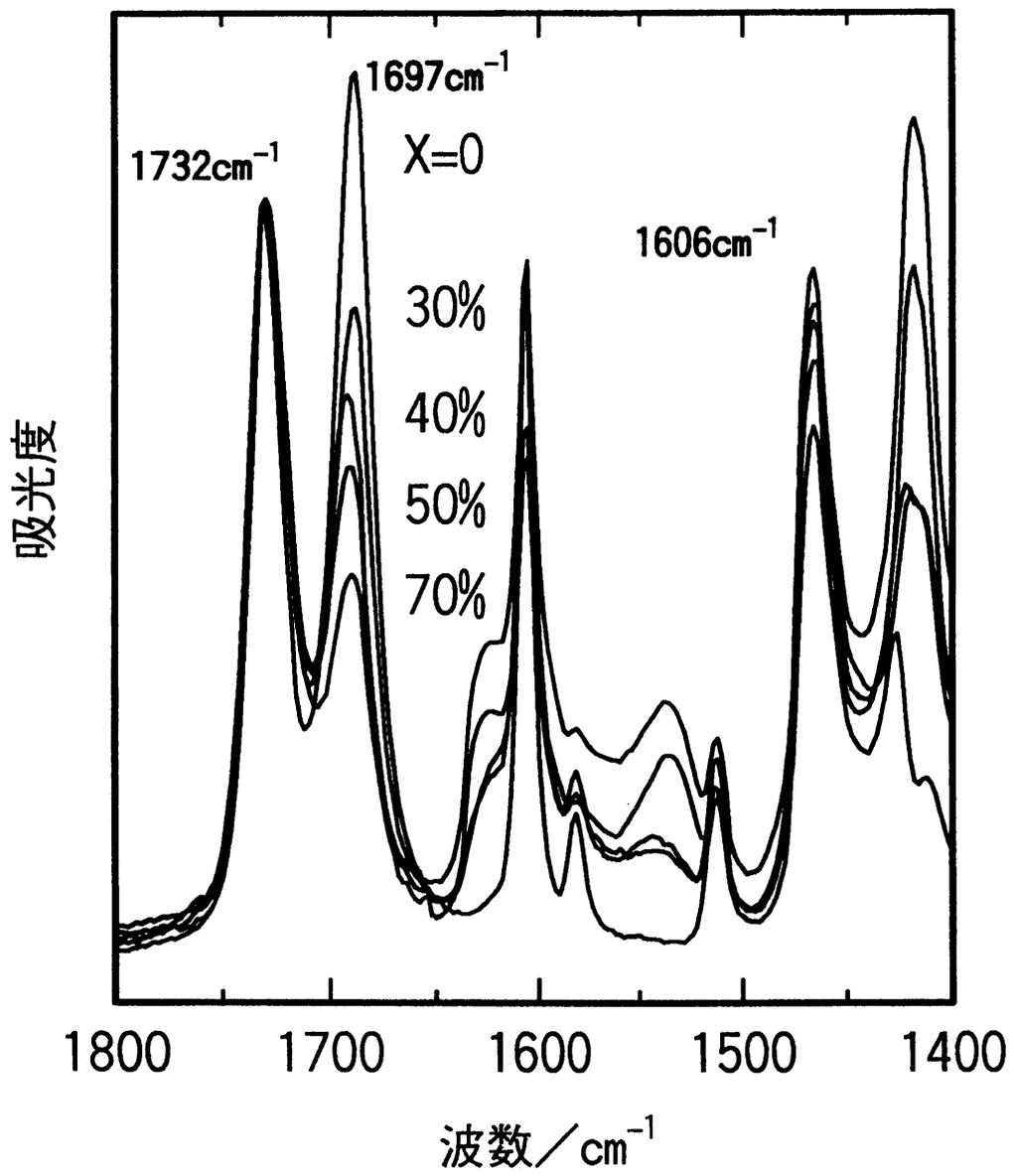


図 4-3 EMAA-BZnXのIRスペクトル

表 4 - 2 E M A A - B の赤外スペクトルの帰属

波数 ( c m <sup>-1</sup> )	帰属
2 9 9 8 - 2 8 5 0	脂肪族 C - H 伸縮振動
1 7 3 2	C = O 伸縮振動 (エステル)
1 6 9 7	C = O 伸縮振動 (カルボン酸)
1 6 0 6	C = C 環伸縮
1 4 6 6	脂肪族 C - H 変角振動
1 2 8 2	C - O 逆対称伸縮振動 (エステル)
1 1 4 6	C - O 逆対称伸縮振動 (エステル)
7 2 0	C - H 変角振動

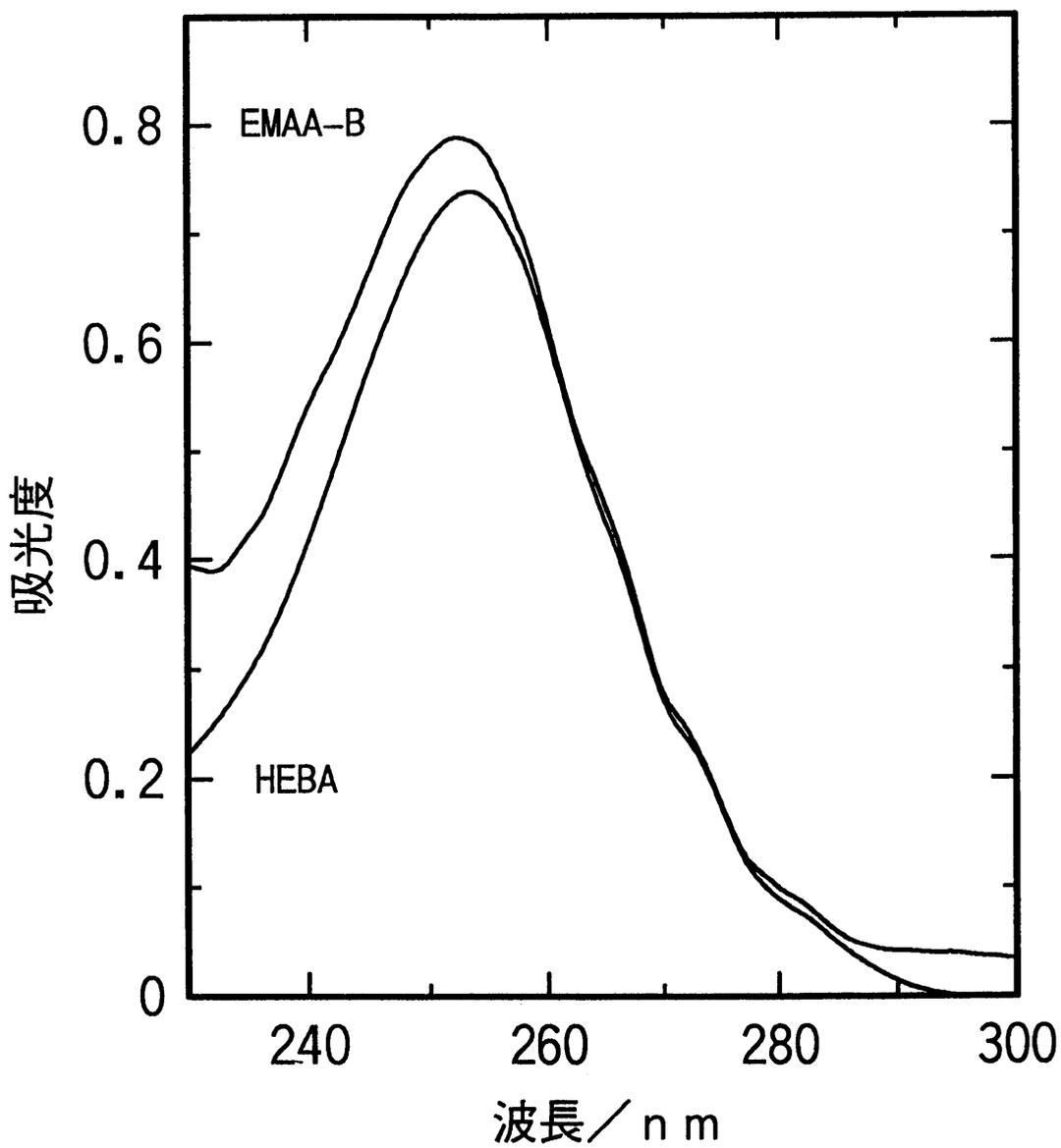


図4-4 EMAA-B及びHEBAのUVスペクトル (溶媒: THF)

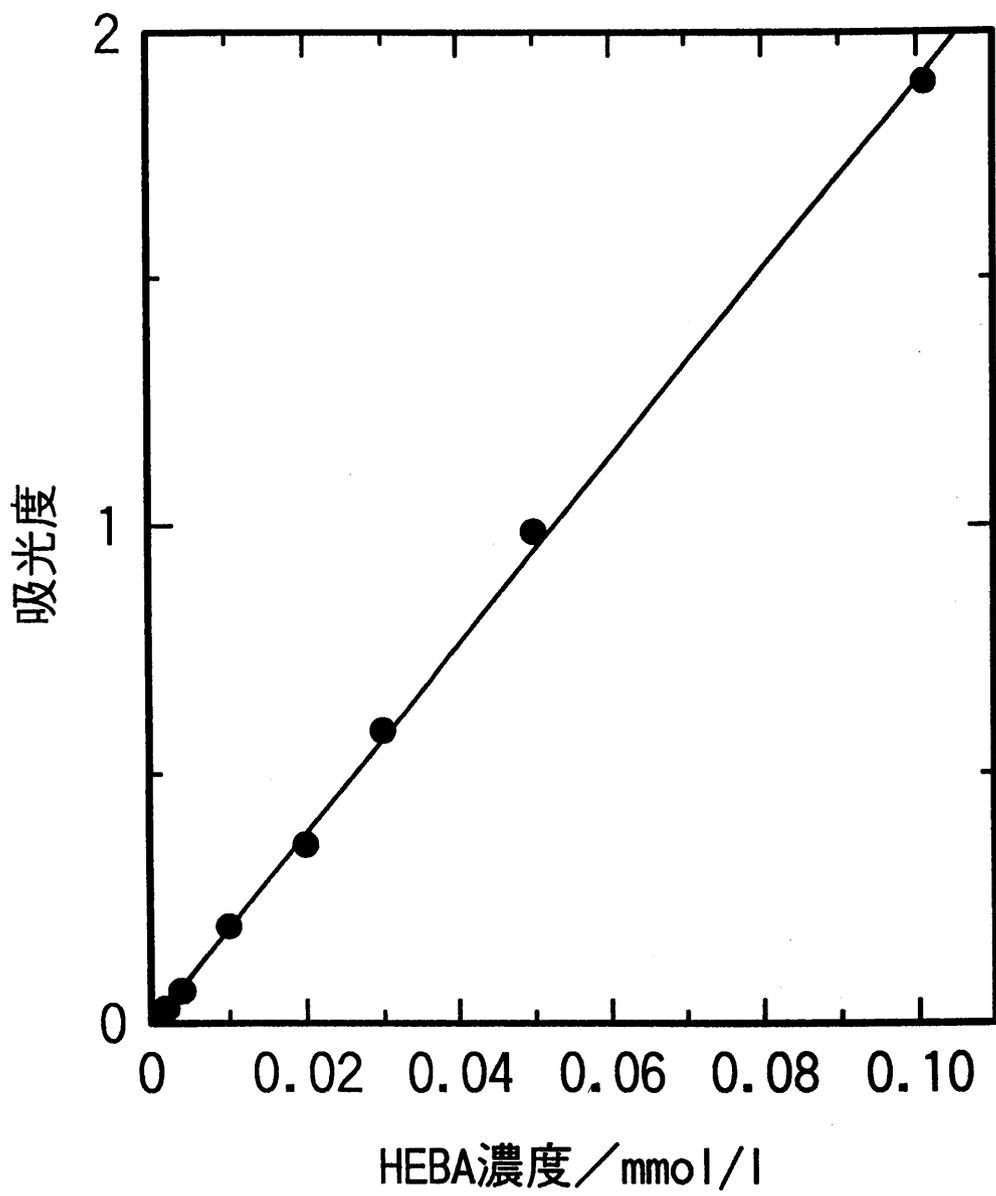


図 4-5 HEBAによる検量線

4-3に示す割合で加え、6時間還流した後、反応溶液を減圧下で乾燥した。得られた試料を410~420Kで圧縮成型機により膜状に成形した。さらに、減圧乾燥と圧縮成型を繰り返し、試料膜のIRスペクトルが変化しなくなることによって安息香酸と酢酸亜鉛の中和反応が完結したものとみなした。EMAA-BとEMAA-BZnXのIRスペクトルを前述の図4-3に示した。各スペクトルはベンゼン環のC-H変角振動(720 cm<sup>-1</sup>)による吸収強度で基準化されている。ここで、Xは中和度を一桁の精度で示した、概略の数値である。実際の中和度は以下に示すように求めた。図4-3から明らかのように、Xが増すと安息香酸による1697 cm<sup>-1</sup>の吸収[ν<sub>acd</sub>(C=O)]の強度が低下し、1650 cm<sup>-1</sup>に新たな吸収が現れ強度が増す。ν<sub>acd</sub>(C=O)の吸収強度が中和度に比例するものとして、EMAA-B(X=0)とEMAA-BZnXの吸光度比から中和度を決定した(表4-3参照)。このように、EMAA-BZnXのXは上述のごとく一桁の精度で示した中和度である。

表 4 - 3 E M A A - B Z n X の中和度

E M A A - B Z n X	酢酸亜鉛添加量 (当量比 <sup>a</sup> )	中和度 (%)	X (%) <sup>b</sup>
E M A A - B Z n 3 0	0 . 3 9	2 9 . 3	3 0
E M A A - B Z n 4 0	0 . 5 2	4 1 . 2	4 0
E M A A - B Z n 5 0	0 . 6 5	5 2 . 1	5 0
E M A A - B Z n 7 0	0 . 9 1	7 1 . 7	7 0

a : p - ( ω - メ タ ク リ ロ イ ル オ キ シ エ ト キ シ ) 安 息 香 酸 に 対 す る 酢 酸 亜 鉛 の 当 量 比

b : 一 桁 の 精 度 で 示 し た 中 和 度 の 概 略 値

#### 4. 3 エチレン- [6- ( $\omega$ -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) の合成

6-ヒドロキシエトキシニコチン酸 (HENA) とEMAA-Clの脱塩酸反応によりEMAA-Nを合成し、次に、EMAA-Nと塩酸の反応によりEMAA-NHClを得た。合成過程を図4-6に示し、以下に、合成の各段階を述べる。

##### 4. 3. 1 6-ヒドロキシエトキシニコチン酸 (HENA) の合成

HENAはWilliamson法により合成した。エチレングリコール (100 ml) に金属ナトリウム (2.88 g, 0.13 mol) を冷却しながら加え、次に、6-クロロニコチン酸 (7.90 g, 0.05 mol) を滴下し、383 Kで20時間還流した。減圧蒸留によって未反応のエチレングリコールを除去した後、残留物を200 mlの水に溶解して、塩酸を加えて沈殿を得た。得られた粗製のHENAをエタノールで数回再沈殿して試料とした (収率77.9%)。試料の同定は $^1\text{H-NMR}$ 、IR分光分析および元素分析により行った。分析結果を表4-4に示す。

##### 4. 3. 2 エチレン- [6- ( $\omega$ -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) の合成

EMAA-Nは、HENAとEMAA-Clの脱塩酸反応により合成した。EMAA-NのIRスペクトルを図4-7に、各ピークの帰属を表4-5に示した。C=Oの伸縮振動によるピーク [ $\nu_{\text{est. r}}(\text{C}=\text{O})$ ] とC=Nの伸縮振動による

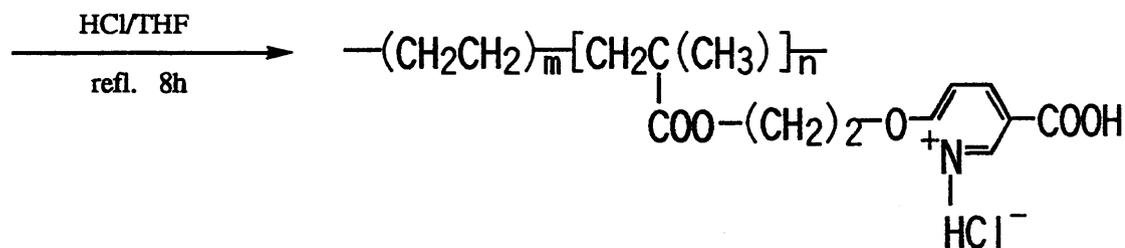
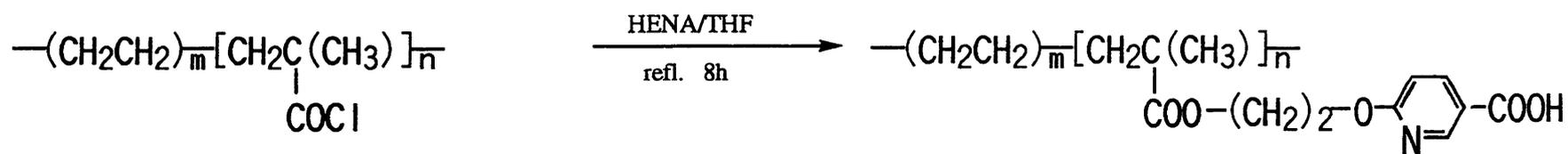
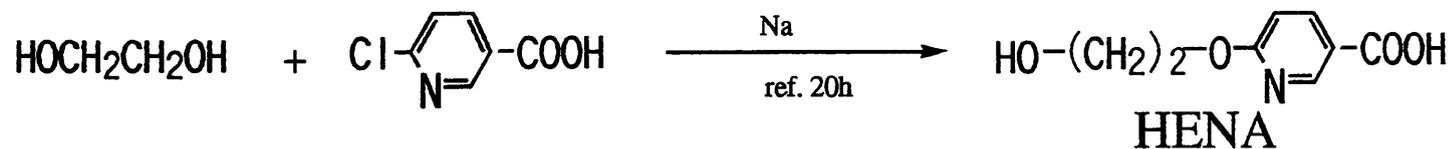
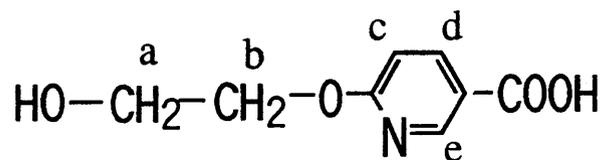


図 4 - 6 E M A A - N H C I の合成過程

表 4 - 4 H E N A の分析結果

1)  $^1\text{H-NMR}$



$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, DMSO)	
3.18	(t, 2H, $J = 5.1\text{ Hz}$ , $\text{H}^{\text{a}}$ )
4.35	(t, 2H, $J = 4.9\text{ Hz}$ , $\text{H}^{\text{b}}$ )
6.90	(d, 1H, $J = 8.4\text{ Hz}$ , $\text{H}^{\text{c}}$ )
8.14	(m, 1H, $\text{H}^{\text{d}}$ )
8.70	(m, 1H, $\text{H}^{\text{e}}$ )

2) IRスペクトルの帰属

3347 $\text{cm}^{-1}$	O-H伸縮振動
2980 - 2850	脂肪族C-H伸縮振動
1690	C=O伸縮振動 (カルボン酸)
1610	C=N環伸縮振動
1569, 1499	C=C環伸縮振動
1427	脂肪族C-H変角振動
1280	C-O伸縮振動
920	O-H面外変角振動
787	C-H面外変角振動

3) 元素分析      H% : 5.25,      C% : 52.68,      N% : 7.63

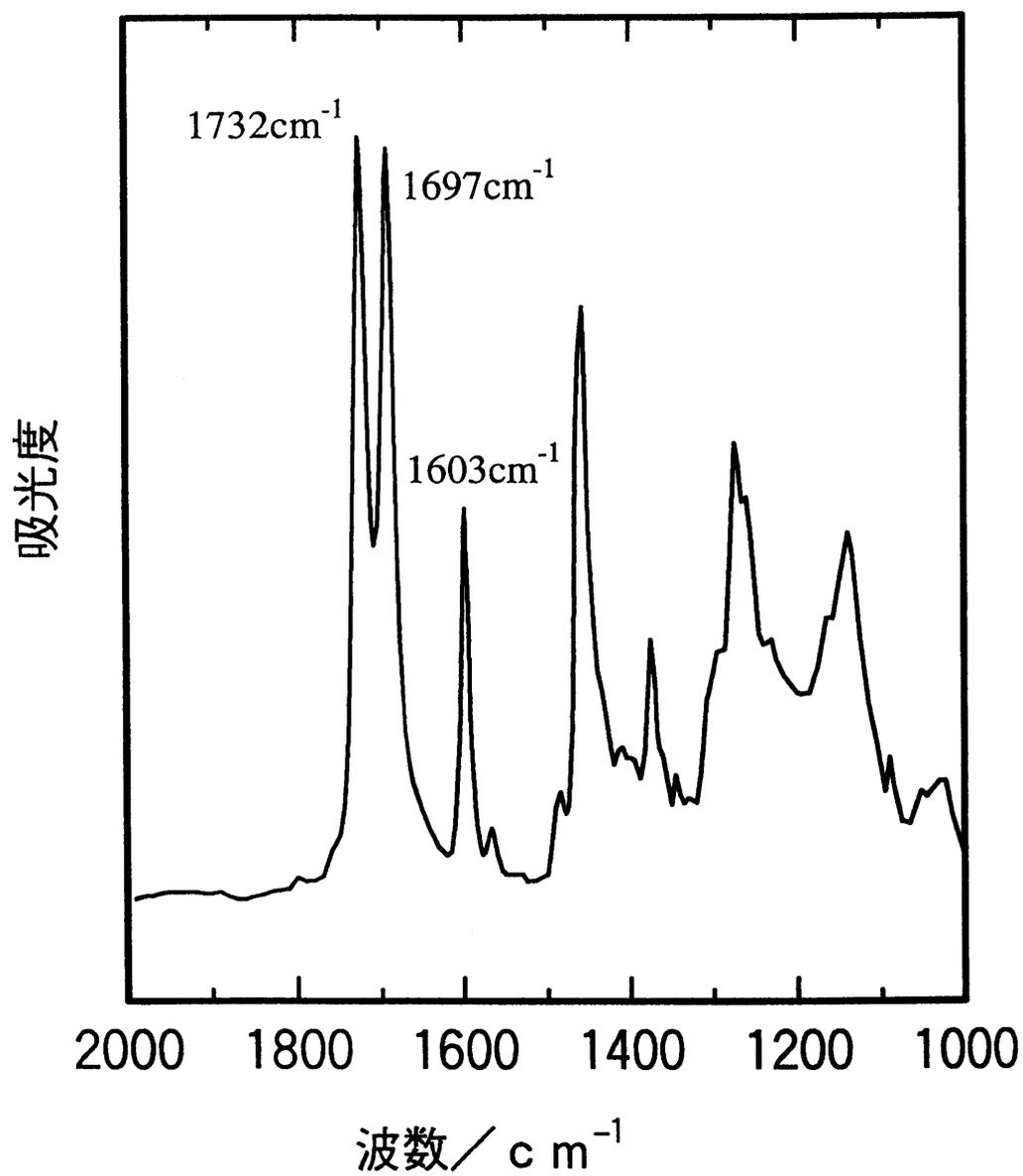


図4-7 EMAA-NのIRスペクトル

表 4 - 5 E M A A - N の赤外スペクトルの帰属

波数 ( c m <sup>-1</sup> )	帰属
2 9 9 8 - 2 8 5 0	脂肪族 C - H 伸縮振動
1 7 3 2	C = O 伸縮振動 (エステル)
1 6 9 7	C = O 伸縮振動 (カルボン酸)
1 6 0 3	C = N 環伸縮
1 4 6 6	脂肪族 C - H 変角振動
1 2 8 2	C - O 逆対称伸縮振動 (エステル)
1 1 4 6	C - O 逆対称伸縮振動 (エステル)
7 2 0	C - H 変角振動

ピークが1730および1603  $\text{cm}^{-1}$ に、また、カルボン酸2量体のピーク [ $\nu_{\text{acid}}(\text{C}=\text{O})$ ] が1697  $\text{cm}^{-1}$ に観測されたことによって、メタクリル酸部分にHENAが結合したことが確認された。エステル転換率はEMAA-Bの場合と同様に、図4-8に示したUV測定におけるニコチン酸基の $\pi-\pi^*$ 遷移による291 nmのピークより決定した。エステル転換率は93.7%であった。

#### 4. 3. 3 エチレン-[6-( $\omega$ -メタクリロイルオキシエトキシ)-ピリジン-3-酸] 共重合体塩酸塩 (EMAA-NHCl) の合成

EMAA-N (10 g) のTHF溶液に1当量の6-N塩酸 (2.25 ml) を滴下し、8時間還流した後、溶媒を減圧除去した。圧縮成型と減圧乾燥をIRスペクトルが変化しなくまるまで繰り返して、試料を得た。EMAA-N、EMAA-NHClおよびHENA塩酸塩 (HENA-HCl) のキシレン/THF (8/2) 溶液のUVスペクトルを図4-8に示す。ピリジン環の $\pi-\pi^*$ 遷移による吸収がEMAA-Nでは291 nmに見られるのに対してEMAA-NHClおよびHENA-HClでは286 nmに観察されることから、塩酸塩 (EMAA-NHCl) が生成したものと判断した。

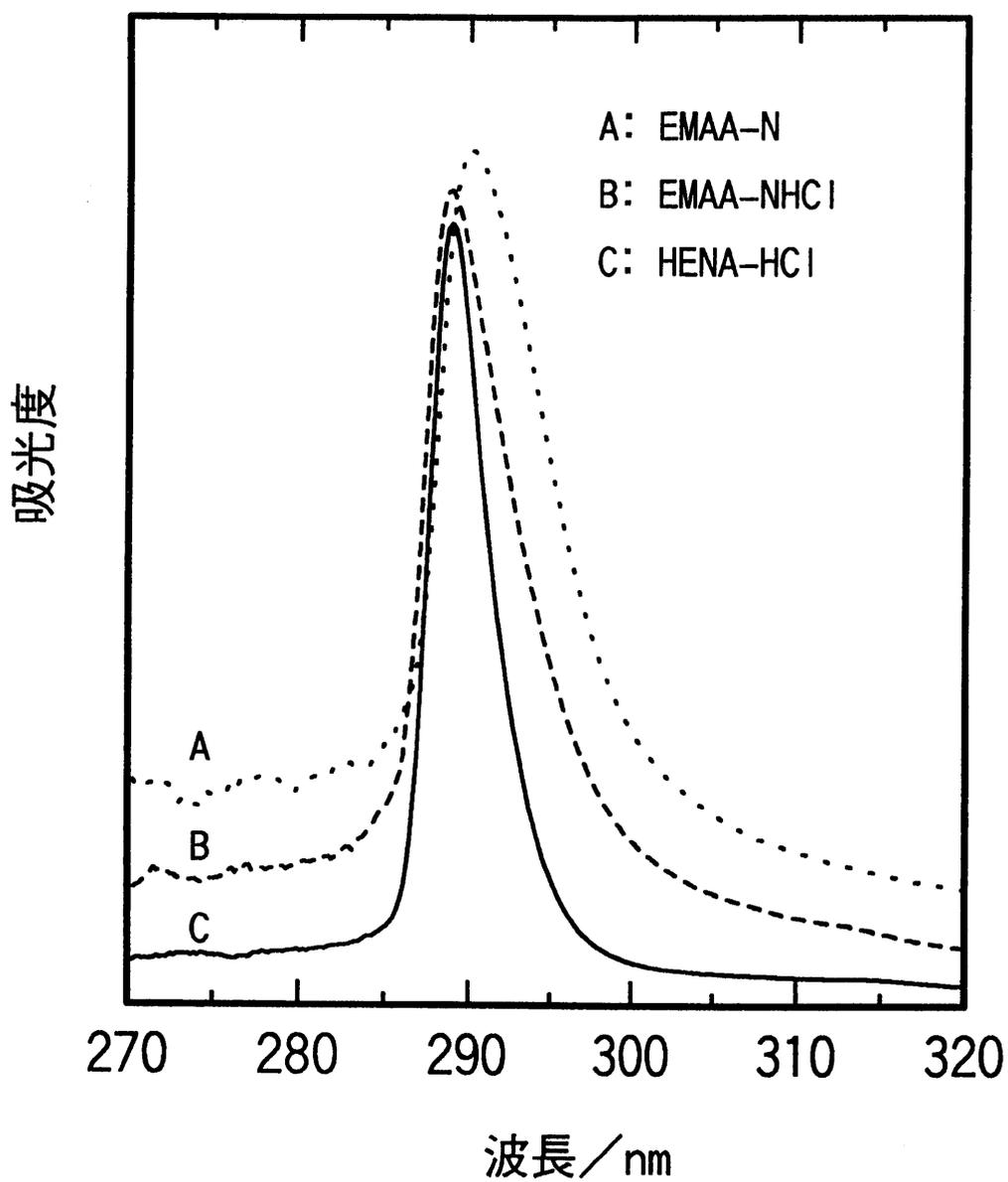


図4-8 EMAA-N, EMAA-NHCl及び  
HENA-HClのUVスペクトル (溶  
媒: キシレン/THF, 8/2)

#### 4. 4 測定

DSC測定はセイコー電子工業社製のSSC5000示差熱量計を用い、昇温速度10K/minで行った。IR測定はパーキン-エルマー社製FT-IR分光分析計(Type1640)を用いて、ポリマーではフィルム法(膜厚約10 $\mu$ m)、モノマーではKBr錠剤法によって行った。UV測定は島津社製UV2100PCスペクトロメーターを用いて測定した。液体用セルは石英セル(光路長10mm)を用いた。<sup>1</sup>H-NMRはJEOL製alpha400核磁気共鳴装置により、測定溶媒として重ジメチルスルフォキシド(d-DMSO)、内部標準物質としてテトラメチルシラン(TMS)を用いて測定した。誘電測定は、第2章で述べた方法で行った。動的粘弾性測定はパーソナルコンピュータ(NEC社製PC9801EX)によって制御されたRheology製DVE-V4型粘弾性測定装置を用い、引張りモードで行った。測定条件は周波数1、10、100Hz、測定温度範囲123~393K、昇温速度3K/minである。X線回折測定はマックスサイエンス社製X線発生装置(MXP3)により、50kV、200mAの出力で、銅をターゲットとしてCuK $\alpha$ 線源( $\lambda=1.5405\text{\AA}$ )で測定した。モノクロメータはグラファイト製で、発散スリットおよび散乱スリットは1.0 $^{\circ}$ 、受光スリットは0.15 $^{\circ}$ である。

## 4. 5 結果と考察

### 4. 5. 1 E M A A - B Z n Xにおけるイオン会合体の形成

図4-9にE M A A - B、E M A A - B Z n X、E M A A - N、およびE M A A - N H C IのD S C曲線を示した。図から明らかなように、すべての試料において、320と360 K付近に吸熱ピークが観察される。360 Kのピークはポリエチレンの結晶領域の融解に帰属できる。一方、320 Kのピークは現在のところ明確な帰属がなされていないが<sup>(14~16)</sup>、矢野等<sup>(17)</sup>はイオン会合体内部の秩序-無秩序転移によるとしている。D S C測定データを表4-6に示した。同表において、 $T_i$ は320 K付近のピークの温度、 $\Delta H_i$ はその吸熱エンタルピー、 $T_m$ および $\Delta H_m$ はポリエチレン結晶領域の融点と融解エンタルピーを表す。また、 $X_c$ はポリエチレン結晶の融解熱を290 J/gとして計算した結晶化度である。E M A A - B Z n Xでは中和度Xが増すにつれ $T_i$ は高温側に移動し、 $\Delta H_i$ が増加している。例えば、 $X=0$ で $T_i$ および $\Delta H_i$ はそれぞれ315 Kおよび9 J/gであるのに対して、 $X=70$ では326 Kおよび16 J/gである。一方、E M A A - N H C Iの $T_i$ も同様にE M A A - Nに比べて上昇し、 $\Delta H_i$ が増加している。一方、 $T_m$ はXによって変化せず、結晶化度 $X_c$ は低下している。

図4-10には、E M A A - B Z n Xの室温における広角X線回折パターンを示した。 $2\theta = 21^\circ$  および $2\theta = 23^\circ$  付近(ブラッグ間隔がそれぞれ4.2および3.9 Å)に観察されるピークはポリエチレン結晶の[110]および[200]面の反射に対応する。Xが増加すると各ピークの強度は減少する。また、各試料とも $2\theta = 20^\circ$  付近にブロードなハローが見られる。Xの増加によるピーク強度の減少はイオン基の導入による結晶化度の低下を示しており、先のD S C測定から求めた結晶化度の結果と一致する。一般に、アイオノマーではX線回折

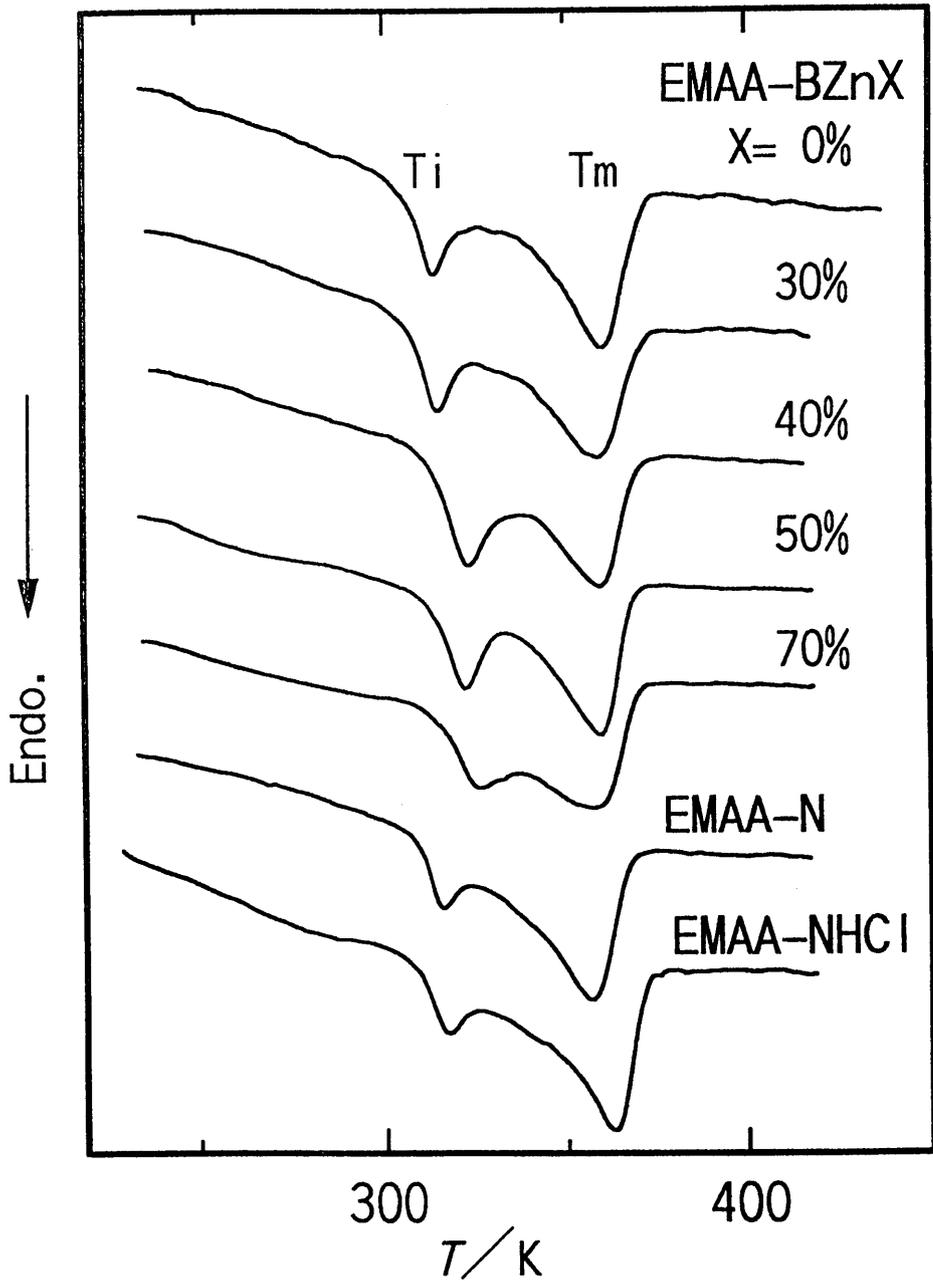


図 4 - 9    EMAA-BZnX、EMAA-N及び  
 EMAA-NHClのDSC曲線  
 (第一昇温過程)

表 4 - 6 D S C による測定結果

S a m p l e s	$T_i$ (K)	$\Delta H_i$ (J / g)	$T_m$ (K)	$\Delta H_m$ (J / g)	$X_c$ (%)
EMAA - B	315	8.5	361	58.7	20.0
EMAA - B Zn 30	317	10.2	360	54.2	19.5
EMAA - B Zn 40	320	11.3	358	52.7	18.6
EMAA - B Zn 50	322	12.7	358	52.3	15.8
EMAA - B Zn 70	326	15.6	360	51.2	13.2
EMAA - N	313	2.6	363	53.8	13.9
EMAA - NHC1	318	5.7	363	53.4	13.7

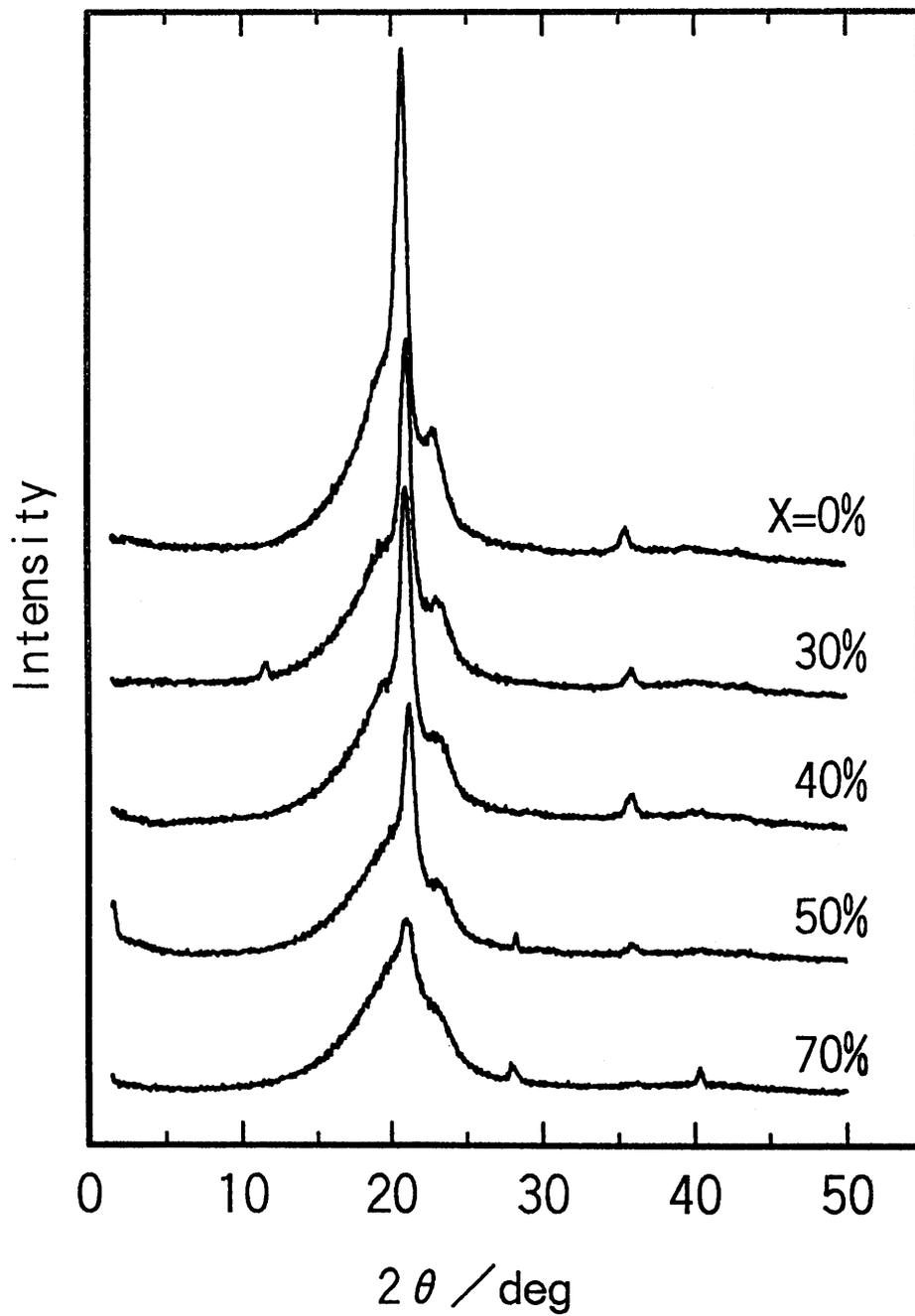


図 4-10 EMAA-BZnXのX線回折パターン

パターンにイオン会合体の生成によるイオンピーク ( i o n i c p e a k ) が小角域に見られる。図 4 - 1 0 から明らかなように、E M A A - B Z n X においては、X線回折パターンではイオンピークが観察されなかった。しかし、以下に述べるように、X = 4 0 % 以上ではイオン会合体が形成されていると推察された。

図 4 - 1 1 に E M A A - B の種々の周波数における誘電損失 (  $\epsilon''$  ) の温度依存性を示した。3 2 0 および 2 2 0 K に観察される緩和ピークは E M A A の誘電緩和に見られ、それぞれ  $\beta'$  緩和、および  $\gamma$  緩和に対応する。ここで、 $\beta'$  緩和は  $T_g$  より高温域の主鎖を含む比較的大きなセグメントの分子運動に、 $\gamma$  緩和は  $T_g$  より低温域のセグメントの分子運動に帰属される。

図 4 - 1 2 および 4 - 1 3 には E M A A - B Z n X ( X = 3 0 , 5 0 ) の種々の周波数における誘電損失 (  $\epsilon''$  ) の温度依存性を示した。また、図 4 - 1 4 にはすべての E M A A - B Z n X の 1 k H z における誘電損失 (  $\epsilon''$  ) の温度依存性を示した。図 4 - 1 4 から明らかなように、 $\gamma$  緩和は X によって変化しないが、 $\beta'$  緩和は X = 3 0 % を境に顕著に変化する。X = 3 0 % の  $\epsilon''$  - 温度特性では 3 1 0 K 付近に、変曲点が存在し、これより高温域で  $\epsilon''$  が急激に増加している。 $\epsilon''$  の急増はイオン電導によるものであり、変曲点は  $\beta'$  緩和のピークと  $\epsilon''$  の急増が重なったために現れたものと推測できる。したがって、X = 3 0 % では、 $\beta'$  緩和が E M A A - B と同じく 3 1 0 K 付近に現れるものと解釈できる。一方、X = 4 0 % ではこの温度領域に緩和のピークは現れず、これより低い温度 ( 2 7 0 K 付近 ) に新たな緩和のピークが観察される。さらに、これとは別に、3 4 0 K 付近にも、不明瞭ではあるが、緩和ピークとイオン電導が重なったと思われる変曲点が観察される。2 7 0 および 3 4 0 K の緩和はそれぞれ  $\beta$  および  $\alpha$  緩和に帰属される。このように、X が 4 0 % より大きくなったとき、 $\beta'$  緩和が消失し、新たに  $\beta$  および  $\alpha$  緩和が現れる現象は、E M A A のア

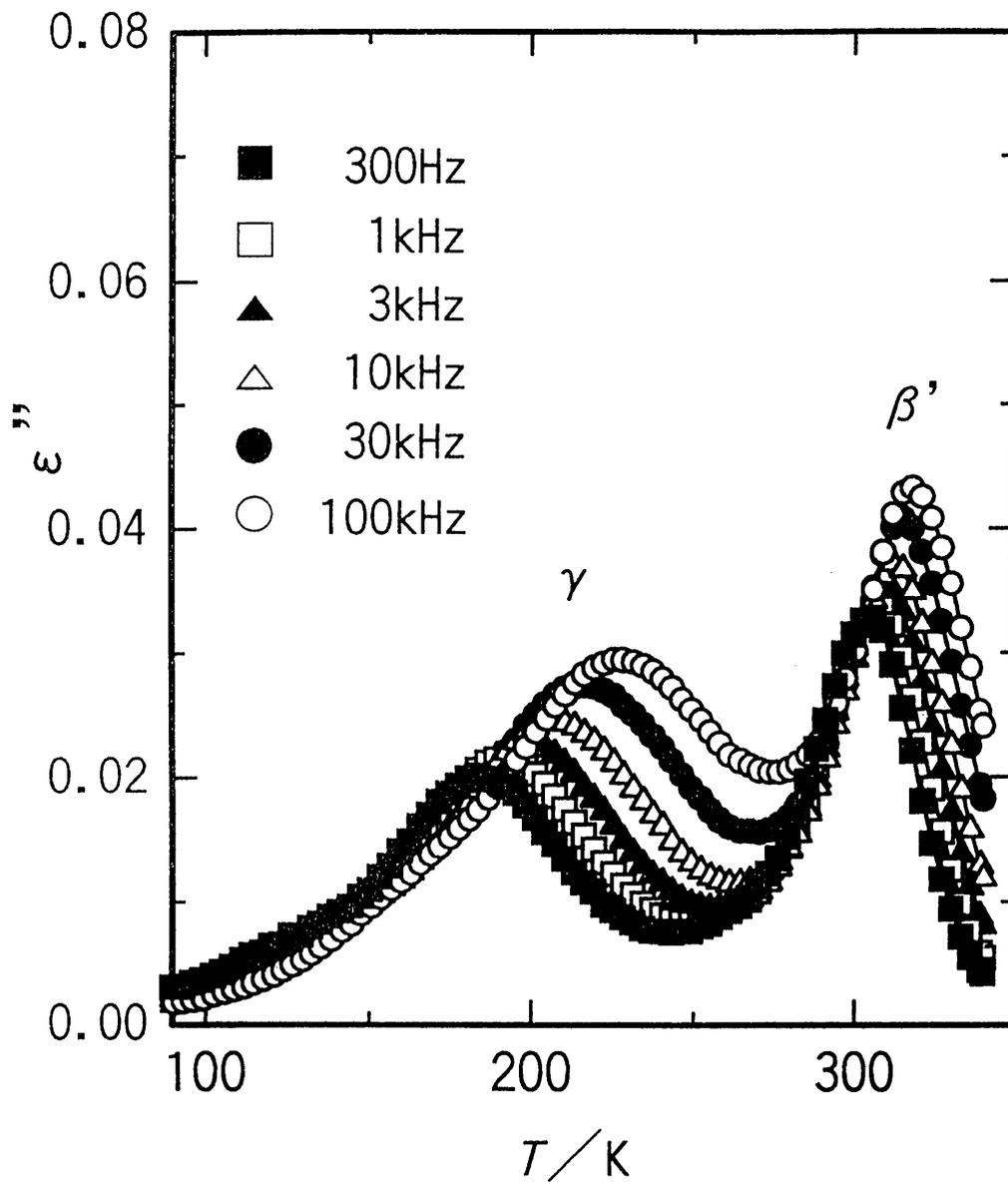


図 4-1-1 EMA A-B の誘電損失 ( $\epsilon''$ ) の温度依存性

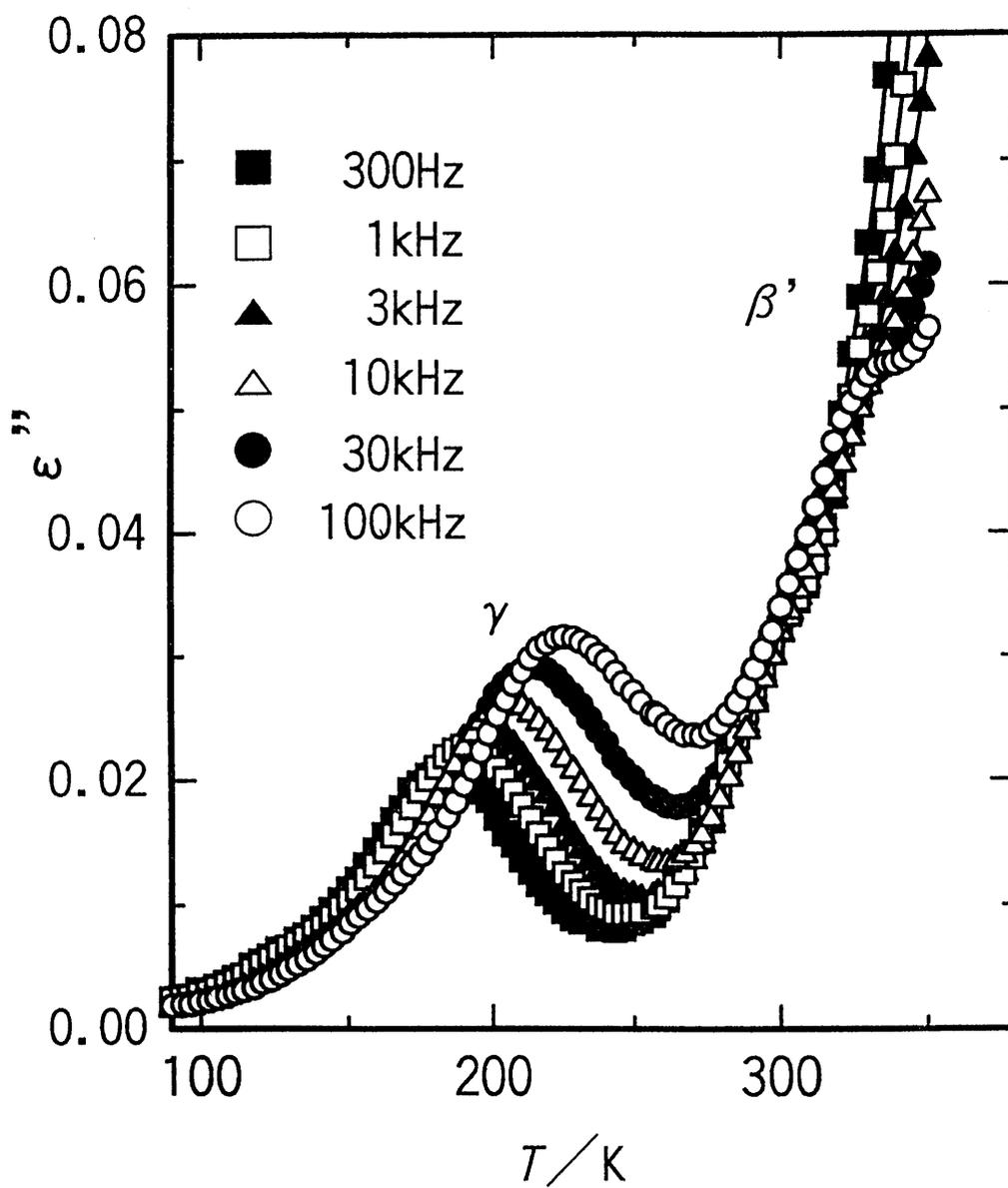


図 4-12 EMAA-BZn30 の誘電損失 ( $\epsilon''$ ) の温度依存性

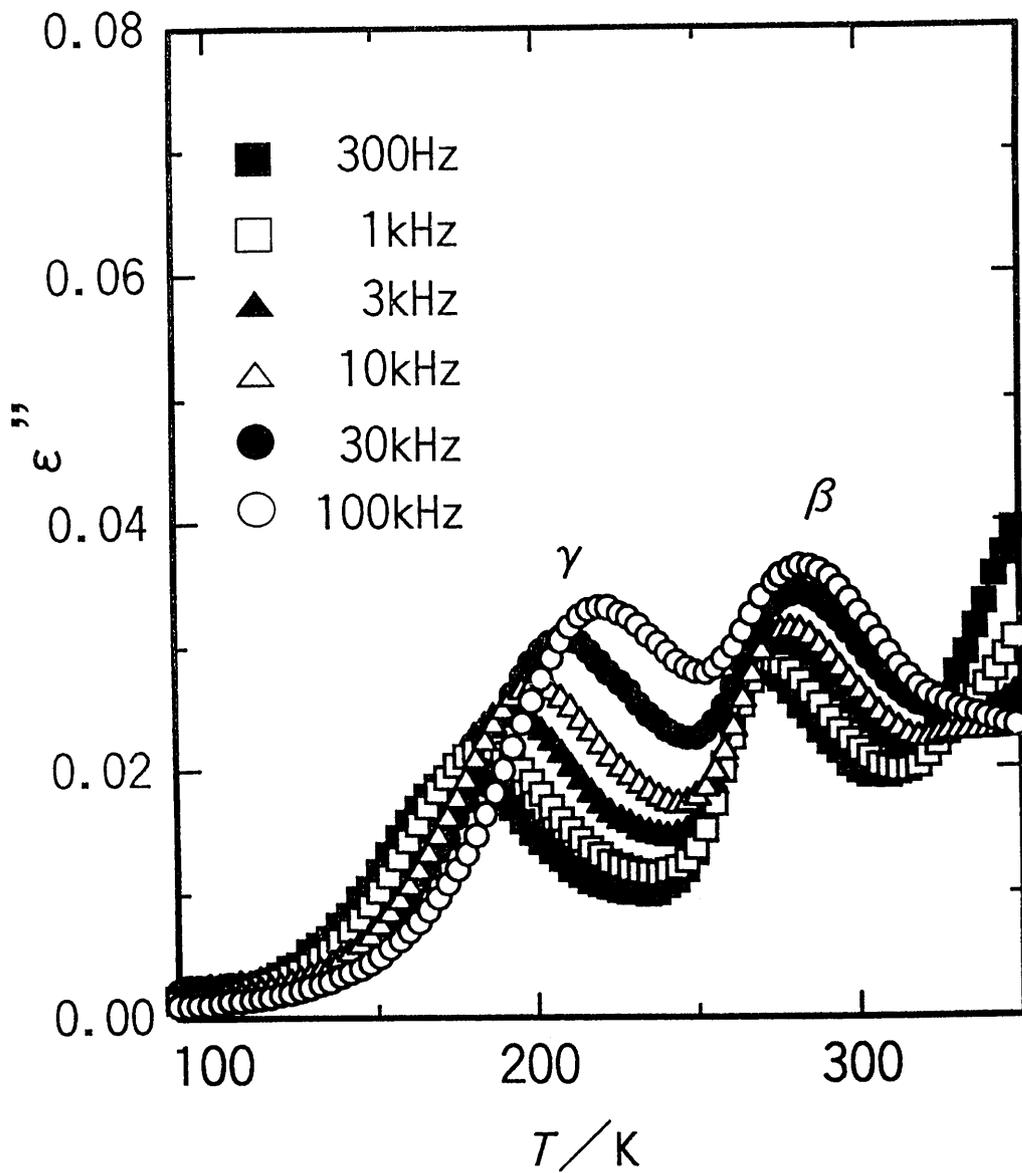


図4-13 EMAA-BZn50の誘電損失 ( $\epsilon''$ ) の温度依存性

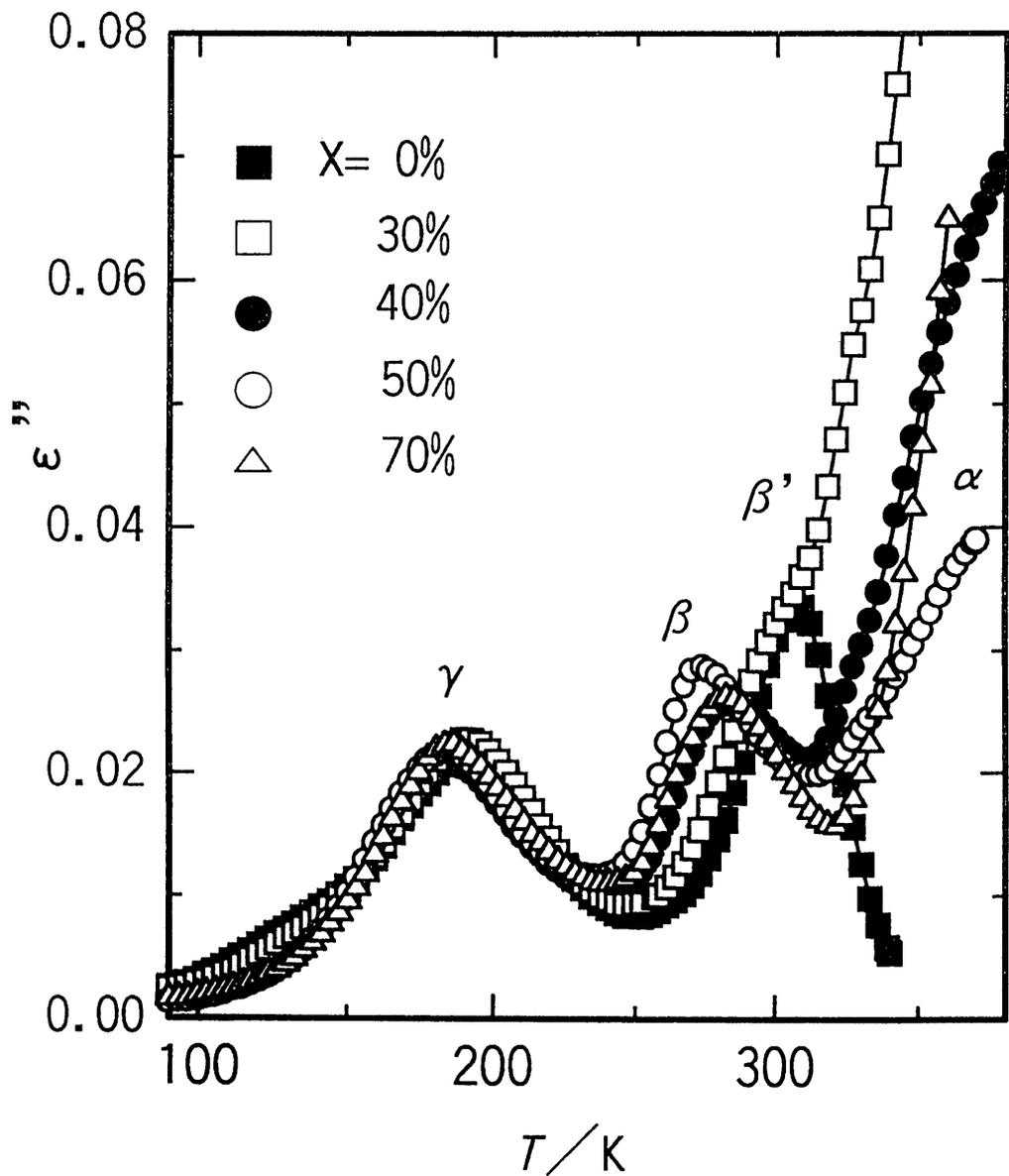


図 4-14 EMAA-BZnX の 1 kHz における誘電損失 ( $\epsilon''$ ) の温度依存性

ルカリ金属塩およびアルカリ土類金属塩など他のアイオノマー<sup>(16~19)</sup>においても確認されており、次に述べるように、イオン会合体の形成によって起こる現象と考えられている。イオン会合体が形成されると、その架橋効果のために、イオン会合体に隣接した高分子では大きなセグメントの分子運動が抑制される。したがって、イオン会合体が形成されていると、 $\beta'$ 緩和は消失する。一方、イオン会合体に取り込まれていないイオン基側鎖あるいはCOOH側鎖セグメントの分子運動は可能であり、この分子運動に対応する $\beta$ 緩和が $T_i$ 以下の低い温度域に観察される。 $T_i$ 以上の温度では、イオン会合体ソフトイオン、イオン会合体中のイオン基を含む高分子主鎖の大きなセグメントの分子運動も可能になる。その結果、 $\alpha$ 緩和が観察されるようになると説明されている。上述の結果は、 $X = 40\%$ 以上でイオン会合体が形成されていることを示唆するものである。

EMAA-Bの動的弾性率( $E'$ )および損失弾性率( $E''$ )の温度依存性を図4-15に示した。 $\beta'$ 緩和および $\gamma$ 緩和に対応するピークが270および150Kに観察される。360K付近に見られる $E'$ および $E''$ の急激な変動はポリエチレンの結晶領域の融解に帰属できる(表4-6参照、 $T_m = 361\text{K}$ )。図4-16には、EMAA-BZnXの10Hzにおける $E''$ -温度特性を示した。 $X = 30\%$ では、 $\beta'$ 緩和および $\gamma$ 緩和が観察されるのに対して、 $X = 40\%$ 以上では $\beta'$ 緩和が消失し、新たに $\beta$ 緩和および $\alpha$ 緩和が明瞭に観察される。これらの結果は、誘電測定の結果とよく一致しており、 $X = 40\%$ 以上でEMAA-BZnXがイオン会合体を形成することを示唆している。誘電緩和および力学緩和のアレニウスプロットを図4-17に、各緩和のデータを表4-7に比較した。 $\beta'$ 緩和および $\beta$ 緩和の活性化エンタルピー( $\Delta H$ )は200~250 kJ/molの範囲であり、これらが大きなセグメントの分子運動によることを示している。

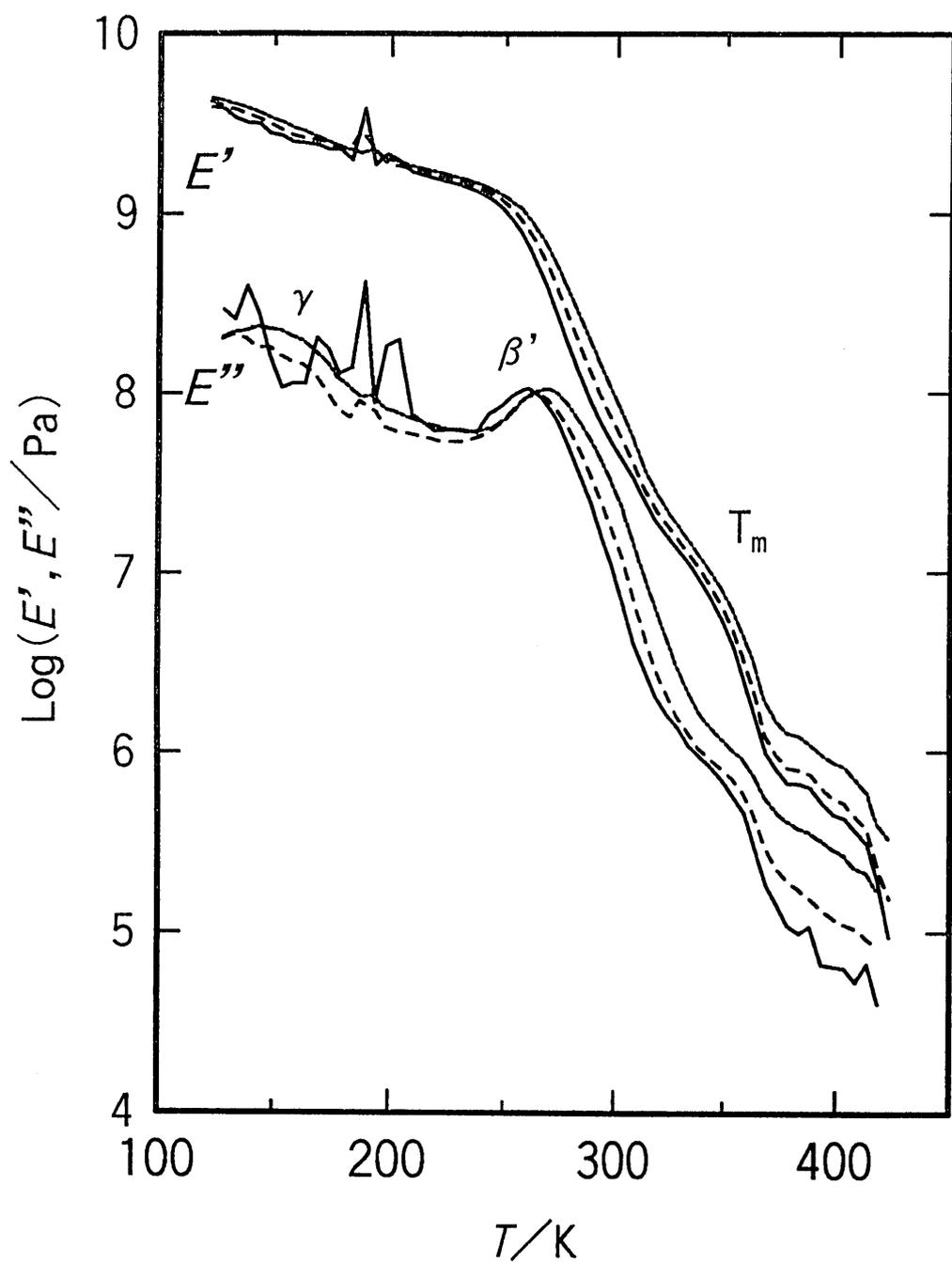


図 4 - 1 5 EMAA-B の弾性率 ( $E'$ ) と  
 損失弾性率 ( $E''$ ) の温度依存性  
 実線 : 1 Hz、破線 : 10 Hz、一点鎖線 :  
 100 Hz

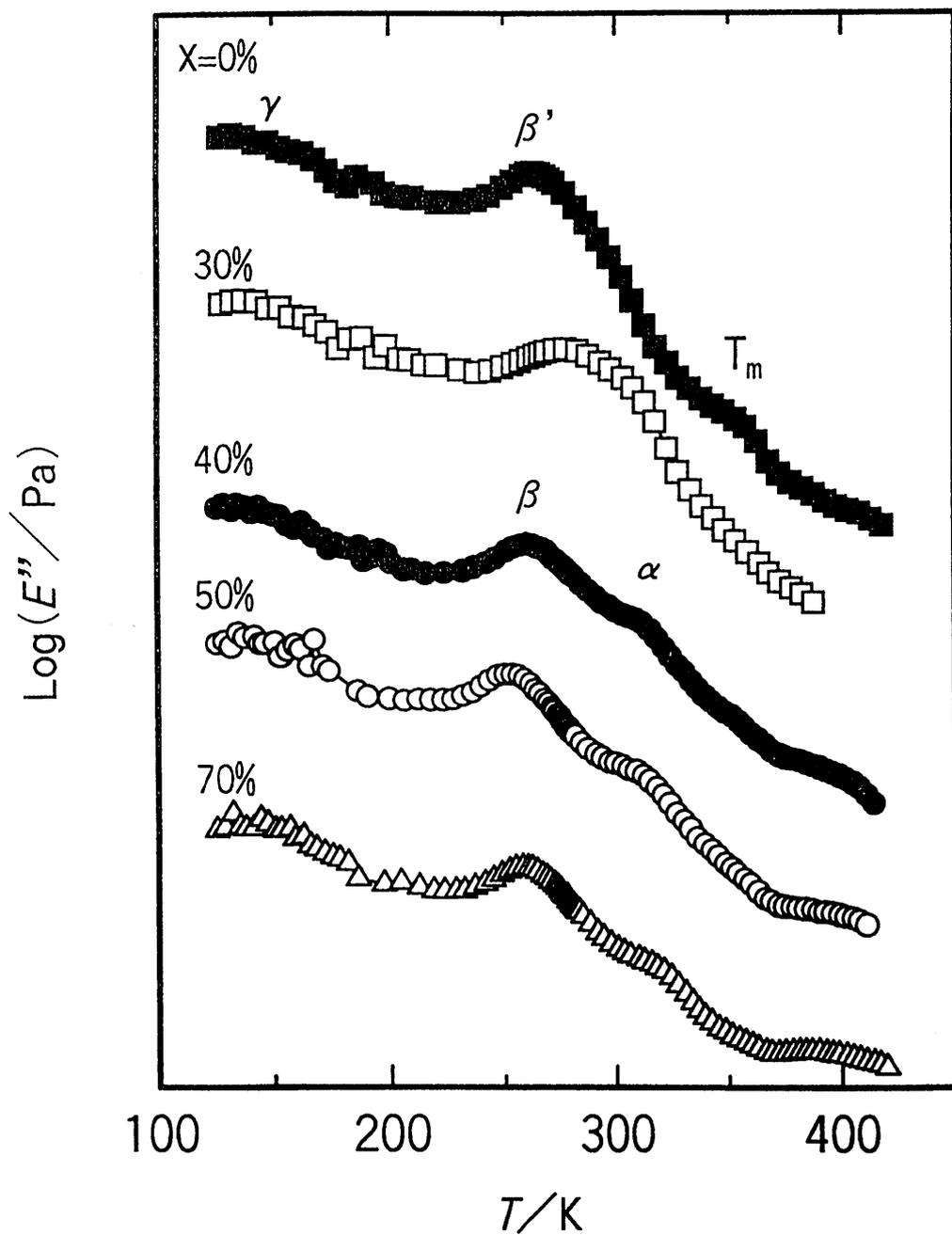


図 4-16 EMAA-BZnX の 10 Hz における  
損失弾性率 ( $E''$ ) の温度依存性

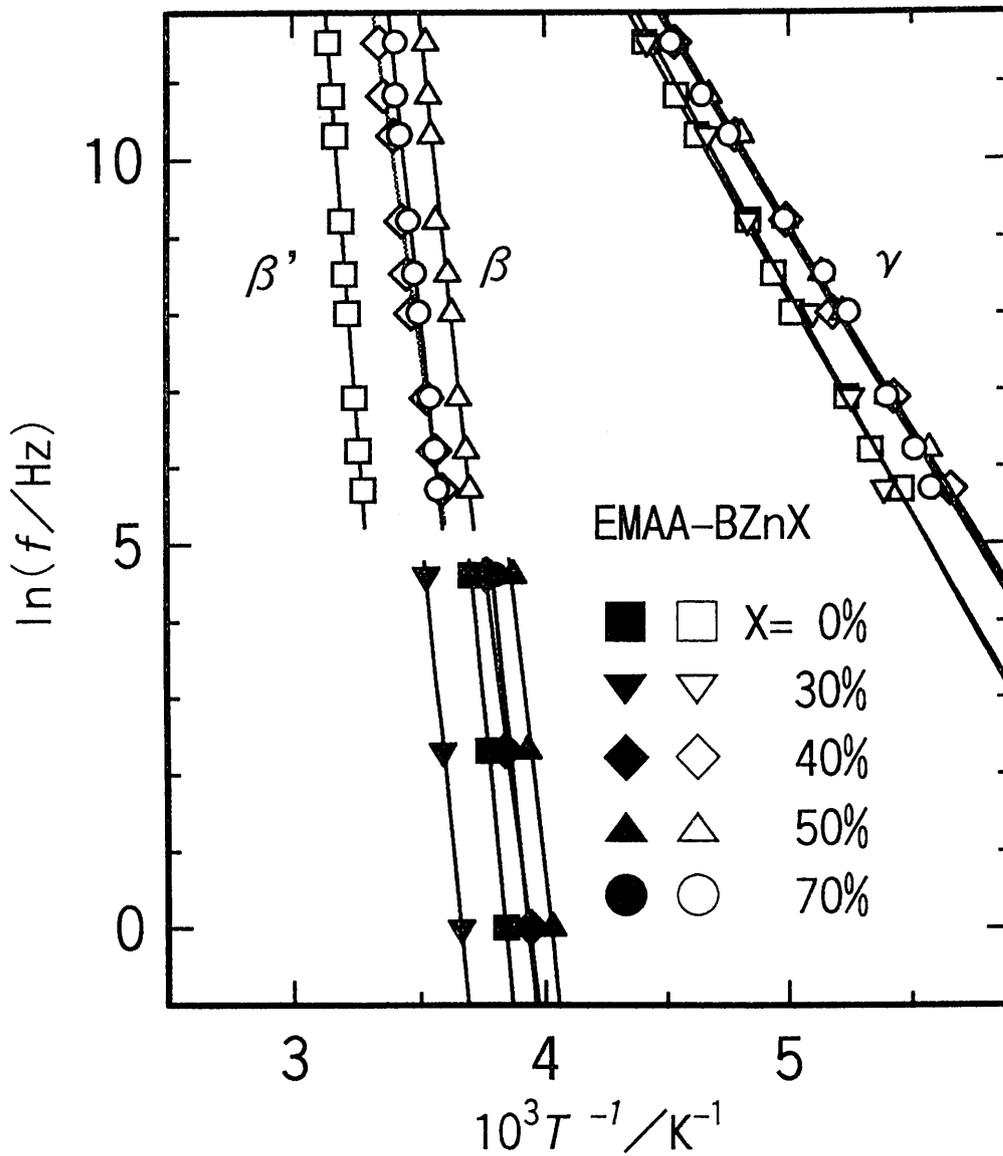


図 4-17 EMAA-BZnX の各緩和の  
アレニウスプロット  
白抜き：誘電損失、黒塗り：損失弾性率

表 4 - 7 誘電緩和のピーク温度 ( $T_{max}$ ) と活性化エンタルピー ( $\Delta H$ )

S a m p l e s	$T_{max}$ (K) <sup>a</sup>				$\Delta H$ (kJ/mol)		
	$\gamma$ 緩和	$\beta'$ 緩和	$\beta$ 緩和	$\alpha$ 緩和	$\gamma$ 緩和	$\beta'$ 緩和	$\beta$ 緩和
EMAA - B	191	308(264)	—	—	46	244	—
EMAA - B Z n 3 0	190	(278)	—	—	46	—	—
EMAA - B Z n 4 0	184	—	283(261)	(309)	42	—	193
EMAA - B Z n 5 0	185	—	274(253)	(310)	43	—	251
EMAA - B Z n 7 0	185	—	282(257)	(318)	43	—	258
EMAA - N	184	292	—	—	38	148	—
EMAA - N H C l	189	299	—	—	45	356	—

a: ()内の数値は力学緩和から求めた  $T_{max}$  を表す。

イオン会合体の形成と構造の研究<sup>(1~5)</sup>は、現在まで、主として、X線回折によって行われ、Eisenberg等<sup>(20, 21)</sup>はイオン基の含量が多い場合に、イオン基の集合体が凝集してイオン会合体が形成されることを明らかにしている。一般に、イオン会合体の存在はX線回折パターンに見られるイオンピークによって確認されてきた。EMAA-BZnXはX=40%以上でイオン会合体を形成すると考えられるが、前述のようにイオンピークは観察されなかった。イオンピークが観察されない理由は明らかではないが、イオン基の化学構造とイオン基の位置が関係しているのではないかと思われる。EMAA-BZnXでは、安息香酸がかさ高いために、イオン会合体が規則的に配列しにくい可能性がある。また、Eisenberg等<sup>(12, 13)</sup>がスチレン-[4-( $\omega$ -カルボメトキシアルキル)スチレン]共重合体のイオン会合体に関する研究で明らかにしているように、イオン基と主鎖の間にあるアルキル基スペーサーが長いほどイオン会合体の規則性が増すとすれば、短いスペーサーを有するEMAA-BZnXでは、イオン会合体の規則性が低いと推測される。イオン会合体の低い秩序性は、一般的にイオンピークを検出しにくくすると考えられる。これはイオン会合体の形成過程と構造に関わる問題であり、さらに検討する必要があると考える。

#### 4. 5. 2 EMAA-NHClにおけるイオン会合体の形成

図4-18および4-19にEMAA-NおよびEMAA-NHClの種々の周波数における $\epsilon''$ の温度依存性を示した。図4-18から明らかなようにEMAA-Nでは310および200K付近に $\beta'$ 緩和および $\gamma$ 緩和が観察される。図4-20に1kHzにおけるEMAA-NとEMAA-NHClの $\epsilon''$ -温度特性を、図4-21に $\beta'$ および $\gamma$ 緩和のアレニウスプロットを示した。EMAA-NをHCl塩にし、イオン化したEMAA-NHClにおいても、 $\beta'$ および $\gamma$ 緩和が見られ、 $\alpha$ および $\beta$ 緩和は見られていない。また、EMAA-NHClはEMAA-Nに比べて $\beta'$ 緩和の強度は小さいが、 $\beta'$ および $\gamma$ 緩和の温度はほぼ同じである。 $\beta$ および $\alpha$ 緩和が観察されないこと、および図4-22に示すように、X線回折パターンにイオンピークが観察されないことから、EMAA-NHClはイオン会合体を形成しないと考えられる。その理由として、イオン基であるニコチン酸ピリジニウムがかさ高いこと、およびニコチン酸が2量体を形成することによりイオン会合体の形成が妨害されることが考えられる。

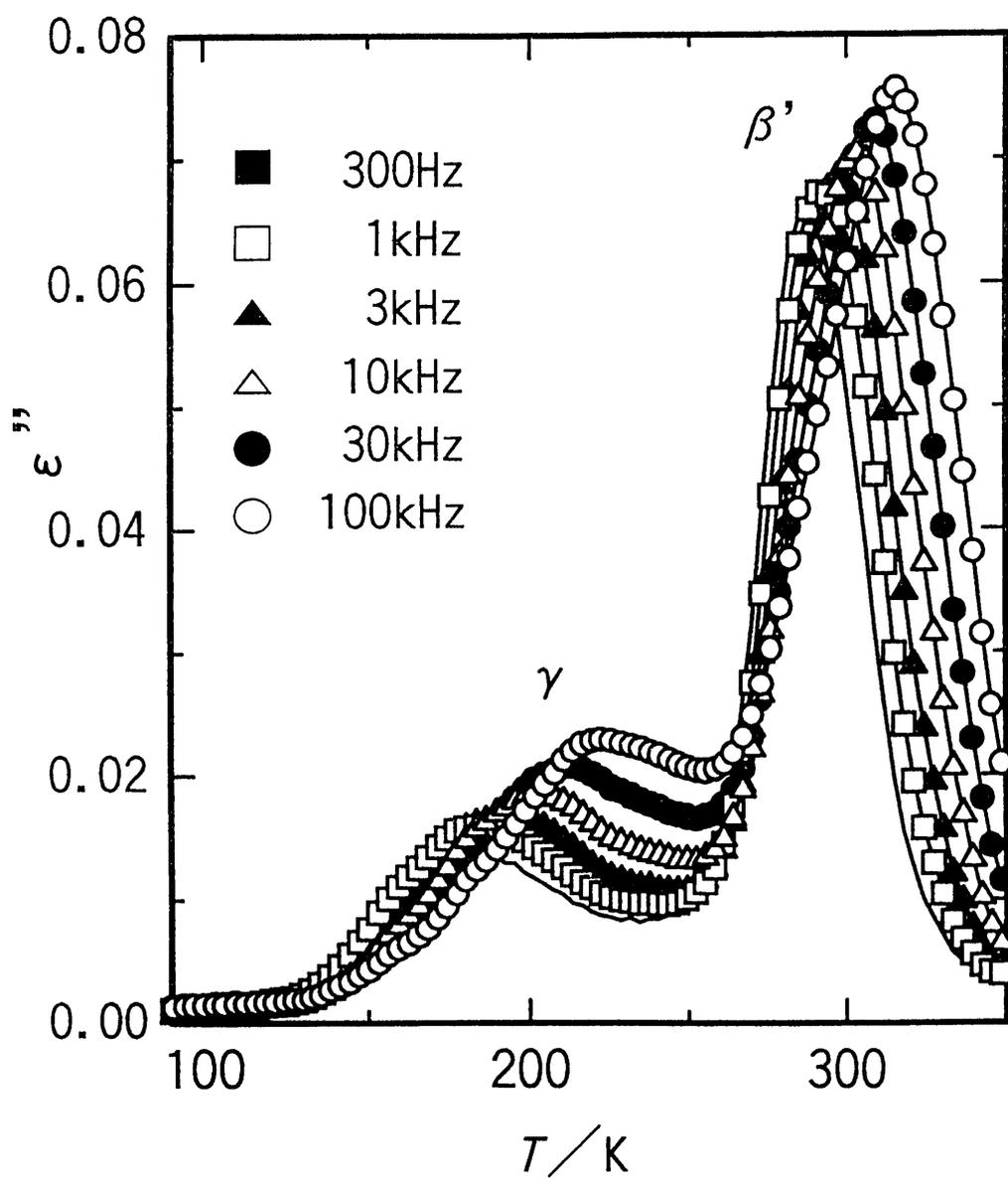


図 4-18 EMAA-N の誘電損失 ( $\epsilon''$ ) の温度依存性

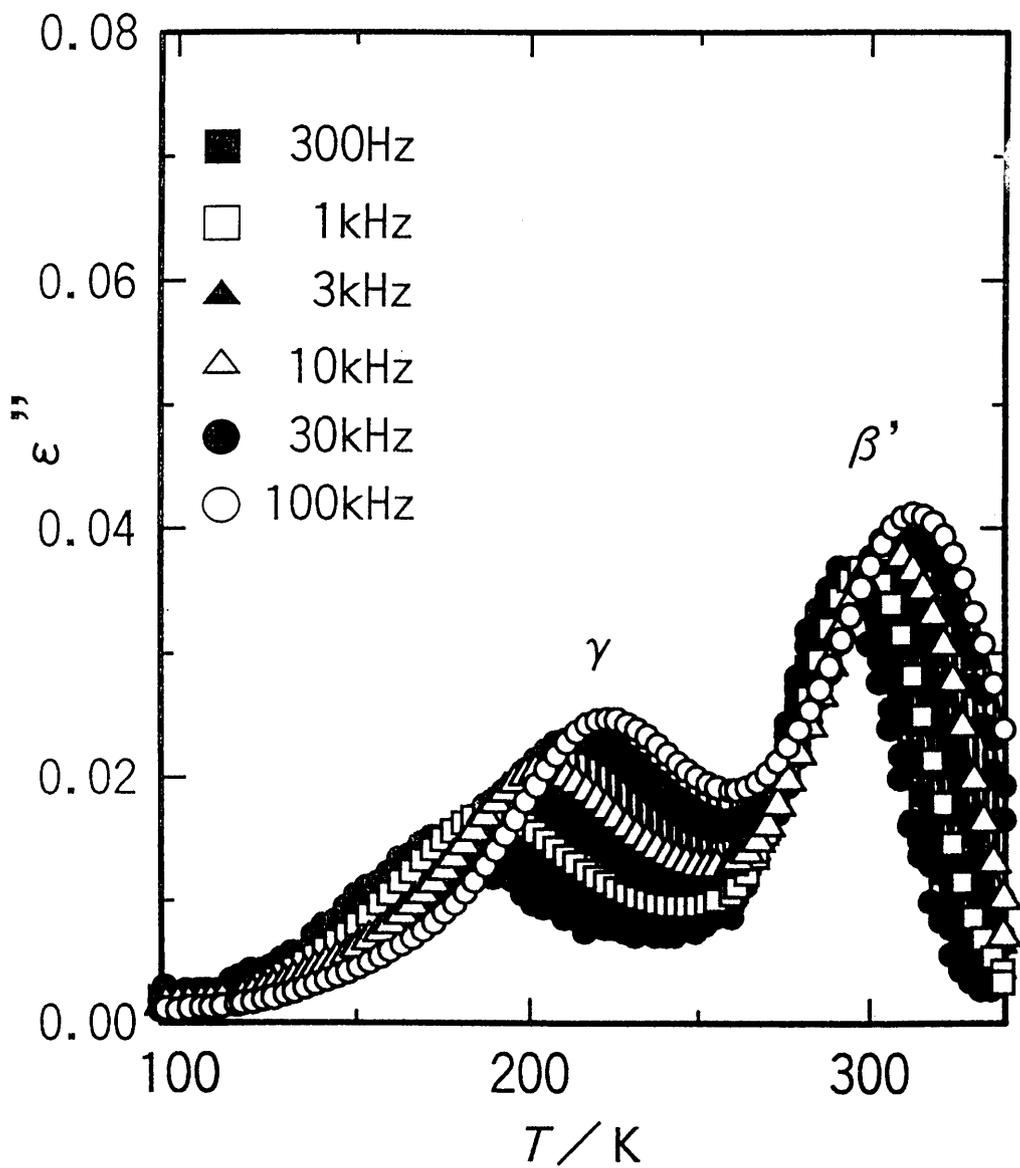


図 4 - 1 9 EMAA-NHCl の誘電損失 ( $\epsilon''$ ) の温度依存性

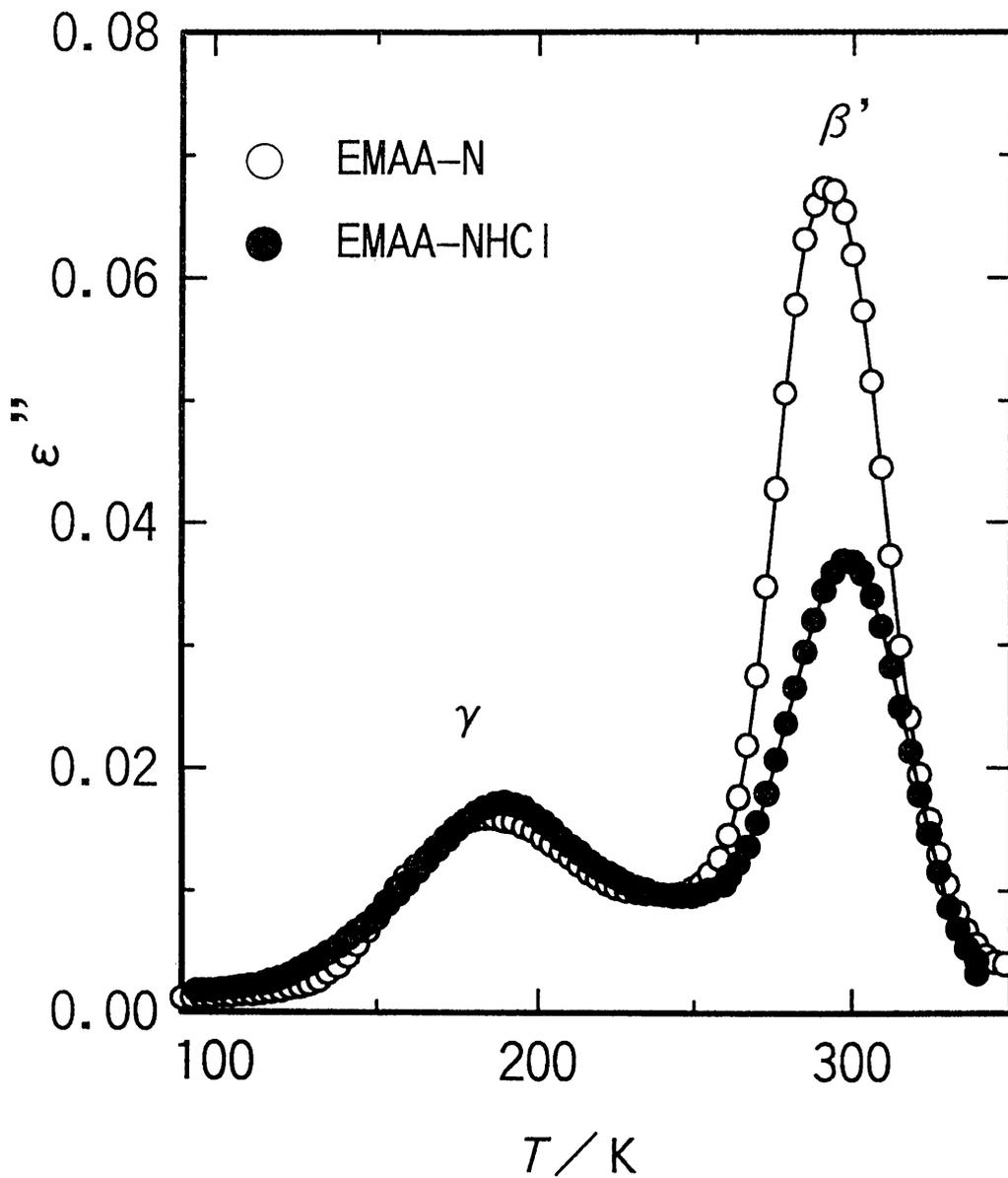


図 4-20 EMAA-N及びEMAA-NHClの1 kHzにおける誘電損失 ( $\epsilon''$ )の温度依存性

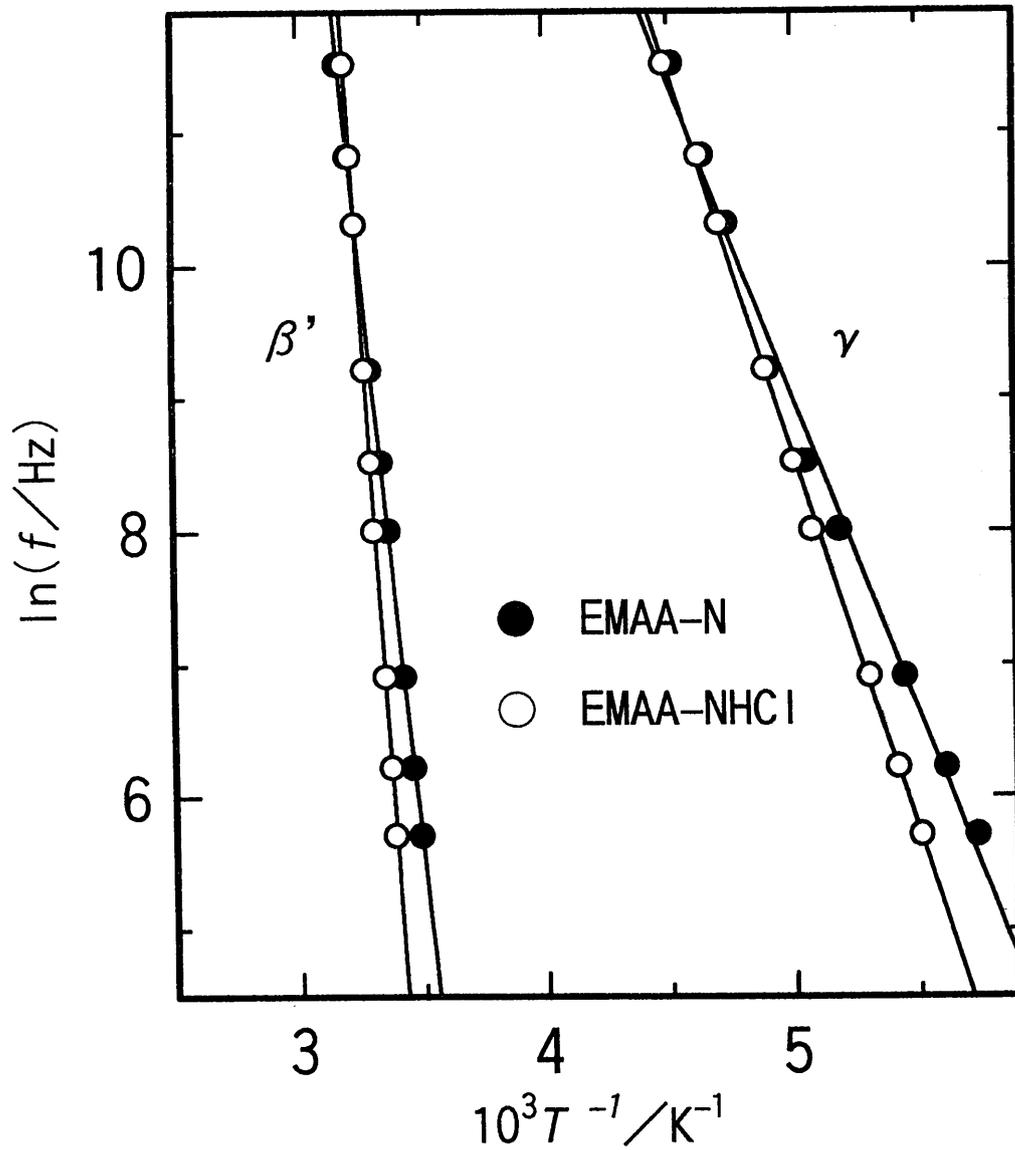


図 4-21 EMAA-N及びEMAA-NHCl  
の各緩和のアレニウスプロット

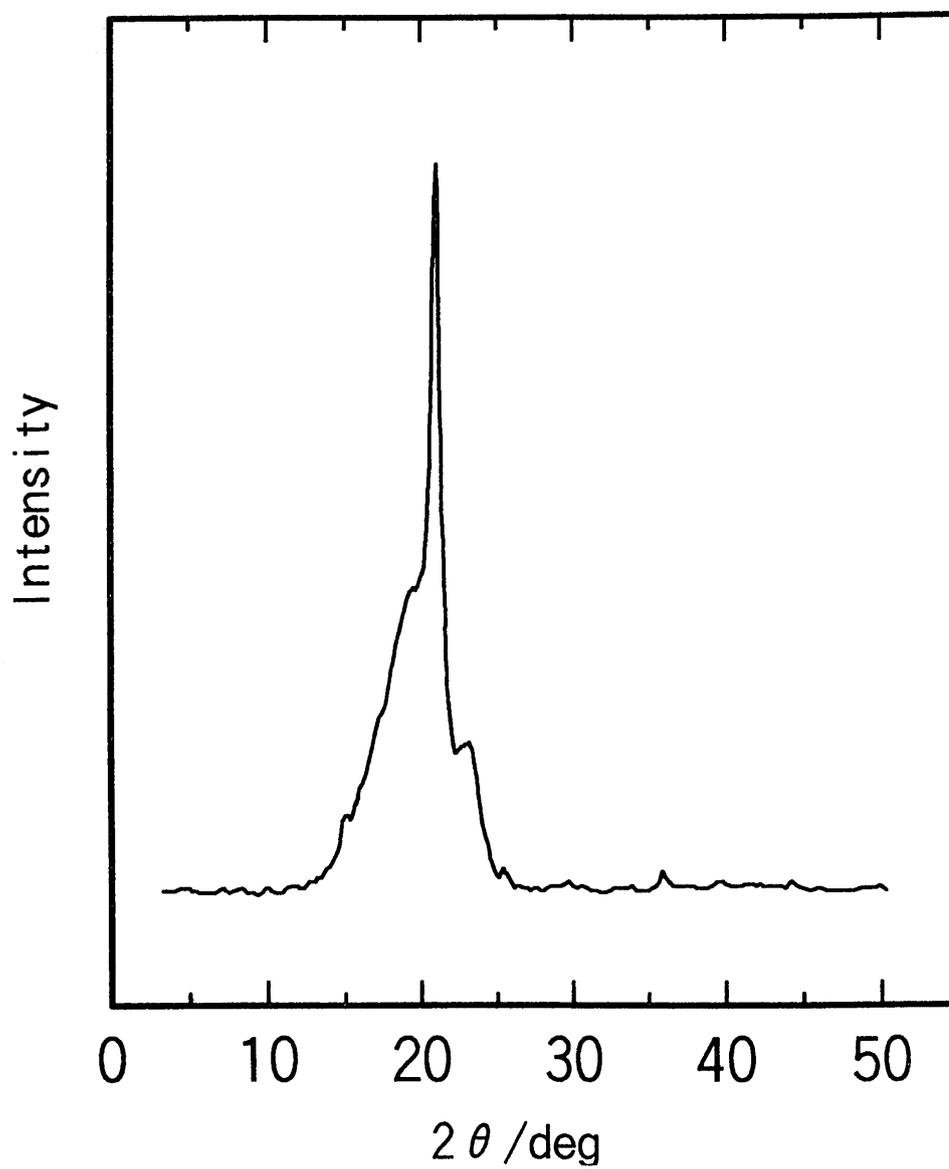


図4-22 EMAA-NHClのX線回折パターン

#### 4. 6 まとめ

本研究では、エチレン- [p-( $\omega$ -メタクリロイルオキシエトキシ)安息香酸] 共重合体およびその亜鉛塩 (EMAA-BZnX) およびエチレン- [6-( $\omega$ -メタクリロイルオキシエトキシ)-ピリジル-3-酸] 共重合体およびその塩酸塩 (EMAA-NHCl) を新規に合成し、イオン会合体の形成を検討した。これらのエチレンアイオノマーは、エチレン基によって主鎖から隔てられた側鎖末端に、かさ高い安息香酸亜鉛またはニコチン酸の塩酸塩を有している。EMAA-BZnXでは、X = 40%以上で、イオン会合体を形成していることが、DSC、誘電測定、動的粘弾性の測定により示されたにもかかわらず、X線回折測定で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-NHClではイオン会合体が形成されないことが、すべての測定結果により明らかになった。これらのアイオノマーにおけるイオン基の位置および化学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を妨害することがその理由と考えられた。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であると考えられる。

## 参考文献

1. L. Holliday, Ed., "Ionic Polymers", Applied Sciences, London, 1975.
2. A. Eisenberg and M. King, "Ion Containing Polymers: Physical Properties and Structure", Polymer Physics Vol. 2, Academic Press, New York, 1977.
3. M. Pineri and A. Eisenberg, Eds., "Structure and Properties of Ionomers", Vol. 198 of NATO ASI Series C: Mathematical and Physical Sciences, D. Reidel Co., Dordrecht, The Netherland, 1987.
4. L. A. Utracki and R. A. Weiss, "Multiphase Polymers: Blends and Ionomers", ACS Symposium Series 395, Am. Chem. Soc., Washington D. C. 1989.
5. R. W. Rees, "Ionomers" in "Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology", Fourth Ed., Vol. 14, Wiley, New York, 1995, p. 815.
6. 矢野紳一 編著, アイオノマーの物性と工業的応用, アイピーシー出版, 1989.
7. W. J. MacKnight, W. P. Taggart and R. S. Stein, J. Polym. Sci. Polym. Sympo., 45, 113 (1974).
8. D. J. Yarusso and S. L. Cooper, Macromolecules, 16, 1871, (1983).  
Polymer, 26, 371 (1985).
9. A. Eisenberg, Macromolecules, 3, 147 (1970).
10. A. Eisenberg, B. Hird, and R. B. Moore, Macromolecules, 23, 4098 (1990).
11. K. Tadano, E. Hirasawa, Y. Yamamoto, H. Yamamoto and S. Yano, Macromolecules, 22, 226 (1989).
12. M. Gauthier and A. Eisenberg, Macromolecules, 23, 2066 (1990).

13. R. B. Moore, D. Bittencourt, M. Gauthier, C. E. Williams and A. Eisenberg, *Macromolecules*, 24, 1376 (1991).
14. Y. Tsujita, K. Shibayama, A. Takizawa and T. Kinoshita, *J. Appl. Polym. Sci.*, 33, 1307 (1987).
15. R. J. Goddard and S. L. Cooper, *Macromolecules*, 27, 1710 (1994).
16. P. J. Phillips and W. J. MacKnight, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, 8, 727 (1970).
17. S. Yano, H. Yamamoto, K. Tadano, Y. Yamamoto and E. Hirasawa, *Polymer*, 28, 1965 (1987).
18. S. Yano, Y. Fujiwara, F. Kato, K. Aoki and N. Koizumi, *Polym. J.* 13, 283 (1981).
19. S. Yano, N. Nagano, M. Hattori, E. Hirasawa and K. Tadano, *Macromolecules*, 25, 368 (1992).
20. A. Eisenberg, *Macromolecules*, 3, 147 (1970).
21. A. Eisenberg, B. Hird and R. B. Moore, *Macromolecules*, 23, 4098 (1990).

## 第5章 総括

本研究はエチレンを少量の、特色あるメタクリル酸エステルで修飾した2種類の共重合体系を開発し、側鎖の特色が機能性の発現、物理的および化学的性質にいかん作用するかを検討した。第一の系は、かさ高いメタクリル酸多分岐アルキルエステルで修飾した共重合体で、2章および3章において物性およびポリジメチルシロキサン (PDMS) との相溶性を明らかにした。第二の系は、主鎖から離れた側鎖末端にかさ高い安息香酸亜鉛塩およびピリジニウム塩酸塩をもつエチレンアイオノマーであり、4章においてイオン会合体の形成について明らかにした。以下に結果を述べる。

【A】エチレン-メタクリル酸共重合体の直鎖アルキルエステルでは、アルキル基の種類を変えても、共重合体の  $T_g$  および結晶化度は変化しなかったが、多分岐アルキルエステルでは、分岐が複雑になると、共重合割合が 5.4 mol% と低いときにも、 $T_g$  が上昇し結晶化度が低下した。このことは、少量のメタクリル酸多分岐アルキルエステルによる修飾が共重合体の物性に有意な影響を及ぼすことを示している。

【B】エチレン-メタクリル酸共重合体 3、5、5-トリメチルヘキシルエステル (EMAA-TMH) と PDMS とのブレンド [(EMAA-TMH)-PDMS] の物性等を検討した結果、ブレンドされた PDMS 成分の結晶の融解エンタルピーが極めて小さいこと、PDMS 含量が 5% 以上では顕微鏡観察により EMAA-TMH マトリックス中に PDMS の球状相が明瞭に確認されること、動的弾性率の測定において、PDMS および EMAA-TMH の両成分の  $\alpha$  緩和が現れ、 $\alpha$  緩和のピーク温度に組成依存性がわずかに認められること、およびガス透過係数が PDMS 含量 2% では相溶系の理論値に近く、5% 以上では 2 相

分離系の理論値に一致することから、(EMA A-TMH)-PDMS系は部分的に相溶する2相分離系であると結論した。このブレンド系が部分的に相溶することは、メタクリル酸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ことを示している。

【C】エチレン-[p-( $\omega$ -メタクリロイルオキシエトキシ)安息香酸]共重合体およびその亜鉛塩(EMA A-BZnX、X:中和度)の動的粘弾性および誘電特性を検討した。Xが30%より低濃度では、 $T_g$ を境いに $\beta'$ および $\gamma$ 緩和が見られ、それぞれ $T_g$ より高温域の主分散および $T_g$ より低温域の局所緩和に帰属された。しかし、中和度X=40%以上においては、 $\beta'$ 緩和が消失し、 $\alpha$ および $\beta$ 緩和が観察された。このことは、X=40%以上でイオン会合体が形成されることを示す。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、イオン基が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からと考えた。エチレン-[6-( $\omega$ -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(EMA A-NHCl)では、動的粘弾性、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。

## 論文目録

### 発表論文（学位論文に直接関係するもの）

1. Effect of branched alkyl groups on physical properties in poly(ethylene - co - branched alkyl methacrylate)s.

Shigeo Tsuchida, Kenji Tadano and Shinichi Yano

Polymer Bulletin, 37, 97 - 101 (1996).

2. Miscibility and gas permeability of poly(ethylene - co - 5.4mol%3,5,5 - trimethylhexyl methacrylate) - polydimethylsiloxane blends.

Keishin Mizoguchi, Katsuhiko Terada, Yasutoshi Naito, Yoshinori Kamiya, Shigeo Tsuchida, Shinichi Yano

Colloid & Polymer Science, in press.

3. Ion - Aggregation in poly[ethylene - co - (2 - benzoyloxy ethyl)methacrylate] and poly[ethylene - co - (2 - nicotinyloxy ethyl)methacrylate] based ionomers.

Yasuhito Iwatsuki, Shigeo Tsuchida and Shinichi Yano

Macromolecular Chemistry and Physics, in press.

### 参考論文

1. 論文名 : 自動車用エンジンオイルの性状変化（示差熱量計による分析）  
掲載学術誌 : 中日本自動車短期大学紀要（論叢）21, 19-30 (1991).  
著者 : 土田茂雄、福井稔、大脇澄男、岡田俊治、桜山一倉
2. 論文名 : 自動車用エンジンオイルの性状変化（比重、粘度、E S Rの測定）  
掲載学術誌 : 中日本自動車短期大学紀要（論叢）21, 31-42 (1991).  
著者 : 岡田俊治、土田茂雄、福井稔、大脇澄男、桜山一倉

## 謝辞

本論文の作成にあたって、終始有益な御指導をいただいた恩師岐阜大学工学部矢野紳一教授に心からお礼申し上げます。また、岐阜大学大学院博士課程で学ぶ機会を与えていただいた上に、入学から今日まで、実験から論文の作成にいたるすべての面で懇切な御指導と心暖まる励ましをいただくことを深く感謝いたします。

岐阜医療技術短期大学只野憲二助教授には、大学院入学にあたっては御支援と、研究においては励ましと御助言をいただいたことに深く感謝いたします。

工業技術院物質工学研究所の神谷義紀先生、溝口敬信先生、寺田克彦先生および内藤泰俊先生には特に気体透過性について多大の御援助と御指導を賜り深く感謝します。特に、溝口敬信先生にはいつも暖かく、有益な御討論と励ましをいただき、御礼申し上げます。

三井・デュポンポリケミカル株式会社テクニカルセンターの平沢栄作所長、嚮義和グループリーダーおよび原久朗氏には有益な御討論と御援助をいただき感謝します。

研究において有益な御教授と励ましをいただいた岐阜大学守屋慶一助教授、沓水祥一助手に感謝します。さらに実験等で数々の御協力をいただいた矢野研究室の卒業生諸氏と学生諸氏に感謝します。特に大学院卒業生（現在新神戸電機株式会社）の岩月保仁氏には共同研究をしていただき御礼申し上げます。

最後に、岐阜大学大学院で学ぶにあたり、御便宜と御支援をいただいた中日本自動車短期大学の有馬泉学長、宮岡達志前学長はじめ福井稔工学主任、高行男前工学主任、同学諸先生および職員の方々に感謝の意を表します。

1996. 12 土田茂雄