

論文審査の結果の要旨

申請者氏名 小林俊一

イオン伝導性ポリマーであるポリエテルエステルアミド (PEEA) を含有するポリマーブレンドの熱的特性や結晶化挙動を DSC、偏光顕微鏡、動的粘弾性装置などを使用して調べた。また、表面抵抗率や帯電減衰特性などの電気特性を測定し、ブレンドのモルフォロジーを透過型電子顕微鏡 (TEM) で観察し、帯電防止特性との関係を明らかにした。さらに成形した試験片の表面を AFM (原子間力顕微鏡) で観察し、ブレンドの phase イメージを得た。また Conductive AFM (電流計測 AFM) で表面の導電性領域のマッピングを行い、topographical イメージ、phase イメージとの近似性を確認することができた。Fig. 1 に PLA/PEEA ブレンドの AFM 写真を示した。

まず、ポリエチレンテレフタレート (PET) に PEEA をブレンドする 2 成分系ポリマーブレンドが帯電防止性能を有することを確認し、さらにナトリウムアイオノマー (ナトリウムで中和されたエチレン・メタクリル酸共重合体) やリチウムアイオノマー (リチウムで中和されたエチレン・メタクリル酸共重合体) などの特定のポリマーを第 3 成分として添加すると帯電防止性能が格段に向上することが分かった。アイオノマー単体は絶縁体であるので、PET/PEEA にアイオノマーを添加することで表面抵抗率が低下することは予期できないことであった。モルフォロジーを TEM で調べた結果、特定のポリマーを第 3 成分として添加すると、それが PEEA に内包される、つまり PEEA が第 3 成分ポリマーをコーティングするようなコアシェル構造を形成することが確認された。(Fig. 2 参照) このモルフォロジーは同じ PEEA の量で表面積を増大させる効果があるため、帯電防止性能を向上させると考えられる。さらに PEEA が近隣の PEEA と連結しネットワークを形成することが TEM によるモルフォロジーで観察された。また、3 成分ポリマーブレンドにおける分散相ドメインの取りうるモルフォロジーを Spreading Coefficient (拡張係数) の観点から整理を行い、コアシェル構造を形成する妥当性を計算式から示した。

他のベースポリマーとしてポリトリメチレンテレフタレート (PTT) への展開を検討し、PET の場合と同様に特定のアイオノマーが PTT/PEEA ブレンドの帯電防止特性を劇的に向上させることを確認した。PTT はトウモロコシの糖분을原料とし、遺伝子組み換えを経た特殊な酵母により生産される 1, 3-プロパンジオール (1,3-propanediol) とテレフタル酸 (TPA) の重縮合から作られるバイオベースのポリマーである。PTT/PEEA ブレンドではイオン伝導性ポリマーである PEEA のガラス転移温度を熔融混練の際に in situ で変化させることが可能な添加剤ポリマーを見出して、PEEA の Tg が電気特性、特に帯電減衰性能にどのように影響するかを検討し、Tg が低いほど、帯電防止特性が向上することが分かった、これは PEEA の Tg 降下によりあら

はじめ含有していた PEEA 中の Na イオンの Mobility が向上することによりと推察した。逆に PEEA と miscible なポリカーボネートを添加することにより Tg を上昇せしめた場合は、Tg が上昇するほど絶縁体に近くなっていくことを確認した。これは PEEA 中のイオンの mobility が制限されるからと推察された。ここでは透過型電子顕微鏡 (TEM) によるモルフォロジー観察に加えて原子間力顕微鏡 (AFM) による表面の直接観察を行った。その際にタッピングモードによるトポロジー観察、phase イメージに加えて Conductive AFM モードにより成形品表面の導電性のイメージ化を行い、優れた帯電防止特性を示す樹脂は Conductive AFM で導電性領域のマッピングが可能で、PEEA が表面に存在することも確認できた。さらに乳酸から作られるポリ乳酸 (PLA) をマトリックスポリマーとして、PEEA を用いて帯電防止特性を検討し、反応性エチレンコポリマー Ethylene Butylacrylate Glycidyl methacrylate 共重合体 (EBAGMA) が PLA/PEEA の帯電減衰性能を向上させることが分かった。これはマトリックスポリマーであるポリ乳酸が EBAGMA と反応し、熔融粘度が増大し相対的に PEEA の粘度が低下することとなり、イオン伝導性ポリマーが効率的に表面方向に濃縮する表面濃縮効果によると推察した。

以上のように本研究の結果は、イオン伝導性ポリマーの合成高分子および生分解性高分子との相互作用を検討し、帯電防止ポリマーを実用可能な複合高分子として利用するための基礎的、応用的な知見を与え、今後の生物生産ポリマーの付加価値を伴った材料化のために大きく貢献することは明らかである。よって、審査委員一同は、本論文が博士 (農学) の学位論文として価値あるものと認めた。

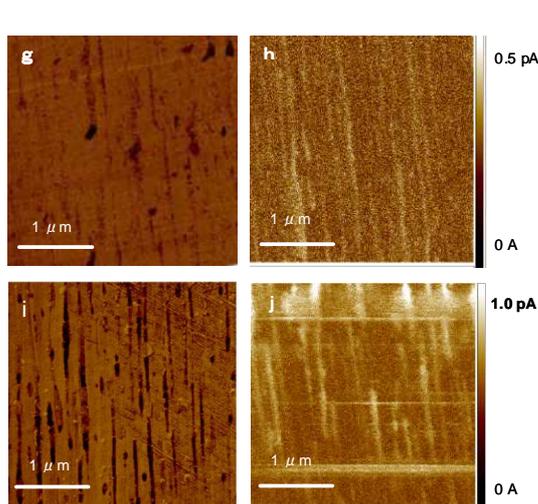


Fig. 1. AFM phase image: g) PLA/20% PEEA-275Na, i) PLA/20% PEEA-3515Na
Conductive AFM image : h) PLA/20% PEEA-275Na, j) PLA/20% PEEA-3515Na

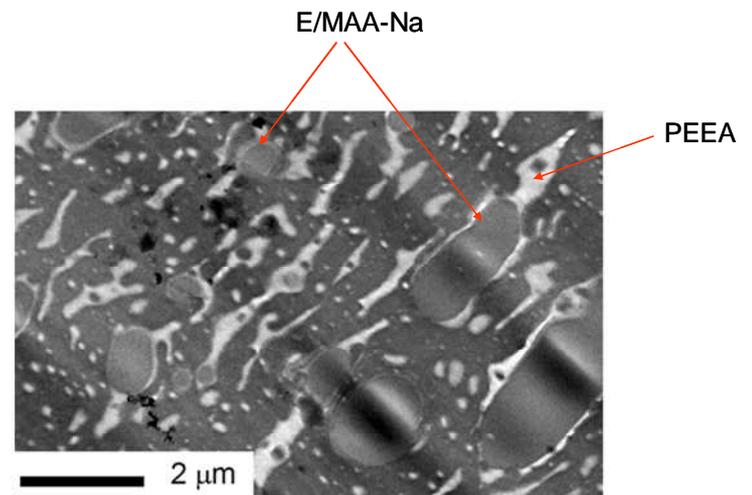


Fig. 2 TEM of PET/25%PEEA/5%EMAA-Na