

博士論文

エチレンアイオノマー材料の工業的応用における  
構造と物性および長期信頼性の研究

**(Structure and Properties, and Long-term Reliability of  
Ethylene Ionomer Materials for Industrial Applications)**

永 山 敬

# エチレンアイオノマー材料の工業的応用における構造と物性および長期信頼性の研究

(Structure and Properties, and Long-term Reliability of Ethylene Ionomer Materials for Industrial Applications)

## 目次

第一章 序論 .....	1
1.1 アイオノマーとは.....	1
1.2 エチレンアイオノマーの構造.....	3
1.3 エチレンアイオノマーの熔融物性.....	9
1.4 太陽光発電 .....	12
1.5 太陽電池封止材.....	14
1.6 太陽電池モジュールの長期信頼性.....	17
1.7 太陽電池封止材のせん断弾性率と合わせガラスモジュールとしての剛性 .....	18
1.8 本研究の目的.....	19
1.9 参考文献 .....	20
第二章 エチレンアイオノマーの相分離構造が 水の拡散に及ぼす影響.....	28
2.1 緒言 .....	28
2.2 実験 .....	30
2.2.1 試料.....	30
2.2.2 温水浸漬試験 .....	30
2.2.3 近赤外線分光法 (NIR).....	31
2.2.4 小角 X 線散乱 (SAXS).....	31
2.2.5 Transient 水蒸気透過率 (transient WVTR).....	31
2.3 結果と考察 .....	32
2.3.1 拡散モデル; Fick's second law.....	32
2.3.2 水の拡散モデル; the modified Jacobs-Jones model .....	36
2.3.3 拡散パラメーターと高次構造 .....	41
2.3.4 アイオノマーの水分拡散モデルの検証 : transient WVTR .....	45
2.3.5 拡散モデルによるシミュレーション .....	47

2.4	結言 .....	48
2.5	参考文献 .....	49
第三章 紫外線照射によって引き起こされる エチレンアイオノマー中に不均一に分布した イオン会合体の再配列 .....		
3.1	緒言 .....	53
3.2	実験 .....	55
3.2.1	試料 .....	55
3.2.2	Xenon weatherometer (WOM) 試験 .....	55
3.2.3	示差走査熱量測定 (DSC) .....	56
3.2.4	ラマンスペクトル分析 .....	56
3.2.5	屈折率計 .....	57
3.2.6	小角 X 線散乱 (SAXS) .....	57
3.2.7	走査電子顕微鏡 (SEM) .....	57
3.3	結果と考察 .....	57
3.3.1	熱物性に xenon WOM 試験が与える影響 .....	57
3.3.2	化学構造に xenon WOM 試験が与える影響 .....	59
3.3.3	屈折率に xenon WOM 試験が与える影響 .....	60
3.3.4	xenon WOM 試験の照射部・非照射部における高次構造変化 .....	61
3.3.5	xenon WOM 試験の照射部・非照射部の BSE 像観察 .....	65
3.4	結言 .....	69
3.5	参考文献 .....	69
第四章 ナトリウムと亜鉛による共中和が エチレンアイオノマーの構造と物性に及ぼす影響 .....		
4.1	緒言 .....	72
4.2	実験 .....	73
4.2.1	試料 .....	73
4.2.2	機械的物性 .....	74
4.2.3	熔融流動性および熱物性 .....	74
4.2.4	吸水特性 .....	75
4.2.5	フーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR) .....	75

4.2.6	X 線散乱 (WAXS/MAXS/SAXS).....	75
4.3	結果 .....	75
4.3.1	共中和による機械的物性の変化 .....	75
4.3.2	共中和アイオノマーの FT-IR 分析 .....	76
4.3.3	共中和アイオノマーの吸水特性 .....	78
4.3.4	共中和アイオノマーの熔融流動性 .....	80
4.3.5	共中和アイオノマーの結晶化挙動 .....	81
4.3.6	X 線散乱測定結果.....	84
4.4	考察 .....	87
4.5	結言 .....	90
4.6	参考文献 .....	90
第五章	総括 .....	93
	発表論文 .....	97
	学会発表 .....	97

謝辞

# 第一章

## 序論

### 1.1 アイオノマーとは

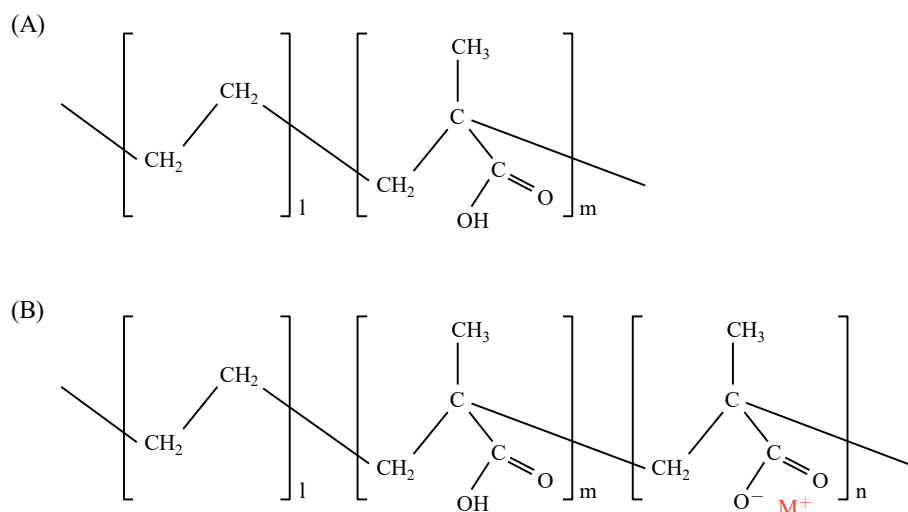
プラスチック素材は今日の生活に欠かせない材料となっており、その用途に応じて各種プラスチックが生産・使用されているが、その中でもポリエチレンの生産量・需要は最も高く、グローバルでのプラスチック生産量のうち約 22%を占め、その生産量は 86 million ton/year に達する<sup>1</sup>。ポリエチレンは炭素数 2 のエチレンモノマーの重合体と非常にシンプルな構造を有するものの、その分岐度や平均分子量、分子量分布を変える、あるいは  $\alpha$ -オレフィンモノマーの共重合によって結晶化度をコントロールする、等の手法により幅広い物性・加工性を持つ<sup>2</sup>。これにより、ポリエチレン製品の用途は日用品から建材、自動車材料などまで多岐に渡っている。しかしながら、例えば接着性など、上述の手段では容易には付与することができない物性もある。また、透明性を向上させる場合、通常コモノマー濃度を高くして結晶化度をコントロールすることで達成可能となるが、光学透明性が良好になる一方で融点および力学物性とのトレードオフが起こり、高い透明性と高い弾性率の組み合わせは、多くの場合、ポリエチレンおよびエチレン共重合体にとって達成が困難である。しかし、本研究対象であるエチレンアイオノマーの場合、その構造の特殊性が故に例えば高透明性と高弾性を両立可能であるなど、一般的なエチレンコポリマーとは異なる性質を持ちながら、耐薬品性に優れる等のポリオレフィン樹脂としての特徴も併せ持つことが知られている<sup>3-5</sup>。この特徴的な性質が、エチレンアイオノマーを工業的に重要な材料たらしめる理由であり、今日、エチレンアイオノマー材料は食品包装材料から建材合わせガラス材料に至るまで様々な用途に展開されている。

ここで、エチレンアイオノマーとは、エチレンに少量の（メタ）アクリル酸を共重合させた ethylene-(meth)acrylic acid (E(M)AA) をベースに、カルボキシ基の一部を金属イオンで中和することで得られるポリマーのことであり、1960 年代に DuPont 社によって開発された<sup>6,7</sup> (Figure 1-1)。樹脂の流動性や反応性の観点から、通常コモノマー濃度は僅か数 mol%程度であるが、カルボキシ基を金属イオンで中和する

ことで、金属塩が無極性の主鎖と相分離した得意な構造を発現し（1.2 参照）、物性全体を支配する点にアイオノマーの特徴がある。

無極性モノマーであるエチレンと極性モノマーである（メタ）アクリル酸の共重合体である E(M)AA の重合は、Ziegler-Natta 触媒や metallocene 触媒に代表される触媒重合<sup>8</sup>を適用できないため、工業的には高圧ラジカル重合（150–250 °C, ~2000 atm）で合成される<sup>9</sup>。そのため、E(M)AA はランダム共重合体となり、エチレン鎖は低密度ポリエチレンに対応した長鎖・短鎖分岐を持つ。そして、重合した E(M)AA 樹脂に対し、Na<sup>+</sup>や Zn<sup>2+</sup>などの金属イオンを用いた中和反応を行うことで、エチレンアイオノマーが製造される。中和反応には熔融法と滴定法があり<sup>9</sup>、前者は金属水酸化物、金属酸化物、あるいは炭酸ナトリウムなどの金属塩をイオン源として、E(MAA)と熔融混練する手法である。また、後者では、E(MAA)溶液を例えば NaOH 溶液などで滴定して中和を行う手法である。

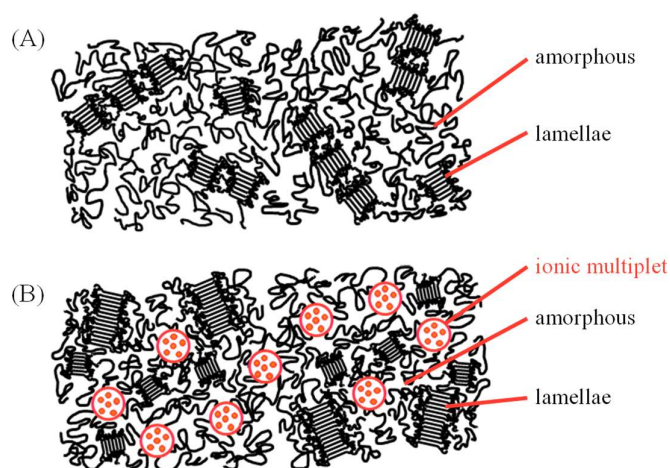
なお、「アイオノマー」とは、疎水性の高分子鎖に少量のイオン基を導入したイオン性高分子の総称であるため、エチレンアイオノマーに限定されず<sup>6,7,10–12</sup>、燃料電池のイオン分離膜などで使用されるパーフルオロアイオノマー、スチレンアイオノマー、ポリウレタンアイオノマーなど、種々のアイオノマーが開発されている<sup>9</sup>。



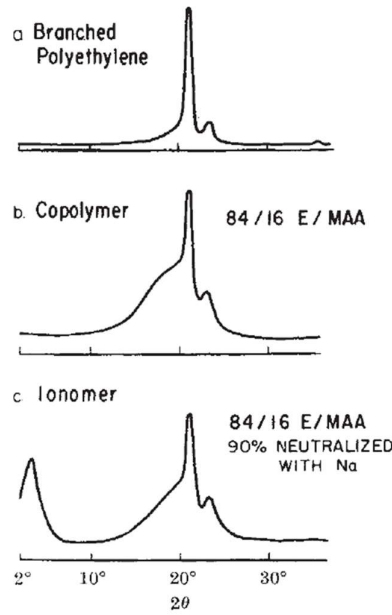
**Figure 1-1.** Chemical structure of typical (A) EMAA and (B) EMAA-based ionomer. M<sup>+</sup> represents a counter ion for carboxylic acid.

## 1.2 エチレンアイオノマーの構造

エチレン酢酸ビニル共重合体 (EVA) などの他のエチレン共重合体と比較してエチレンアイオノマーが特徴的な物性を示すのは、その構造によるところが大きい。ポリエチレンやエチレン共重合体は基本的に半結晶性高分子であり、その構造としてはポリエチレン結晶と非晶の二相を呈する (Figure 1-2A)。一方、エチレンアイオノマーの場合、極性の高いイオン基と無極性のエチレン主鎖が相分離を起こし、静電的引力によってイオン基が凝集するため、イオンマルチプレットあるいはイオン会合体と呼ばれる数十オングストローム程度の大きさを持つイオン凝集体構造を形成する。結果として、エチレンアイオノマーの場合はポリエチレン結晶、非晶、イオン会合体の三相構造 (Figure 1-2B) を持つことが 1968 年に DuPont の Longworth と Vaughan によって提唱されている<sup>13</sup>。彼らは、低密度ポリエチレン、エチレンメタクリル酸共重合体 (MAA content, 16 wt %)、およびそのナトリウム塩アイオノマーの X 線回折を測定した (Figure 1-3)。エチレンメタクリル酸共重合体は、低密度ポリエチレンよりも低い結晶化度を示すものの、その回折パターンにはポリエチレン結晶<sup>14</sup>の (110) 面と (200) 面由来の回折が見られ、低密度ポリエチレンとよく似た回折パターンであることが確認される。ところが、ナトリウム塩アイオノマーには、ポリエチレン結晶の (110) 面と (200) 面の回折ピークに加えて、小角領域 ( $2\theta = 4^\circ$ , corresponding to a spacing of  $\sim 20 \text{ \AA}$ ) に新たなピーク (「アイオノマーピーク」と呼ばれる) が出現する。彼らは、このアイオノマーピークを根拠としてイオン会合体の存在を提唱しており、その後、アイオノマーピークは、多くの研究者らによってが精力的に研究されている<sup>15-19</sup>。



**Figure 1-2.** Schematic images of higher-order structure for (A) ethylene-methacrylic acid (EMAA) and (B) EMAA-based ionomer.



**Figure 1-3.** X-ray diffraction scans of lower density (branched) polyethylene (a); a copolymer of ethylene containing 16 wt % methacrylic acid (b); the resultant ionomer on 90% neutralization with sodium (c). The ionomer peak can be seen at  $2\theta = 4^\circ$  of the ionomer. Reprinted by permission from Springer Nature: Springer Nature, *Nature* **1968**, 218, 85–87, Copyright (1968).

アイオノマーピークの解析モデルとして、現在最も有力であると考えられているのは、1983 年に Yarusso と Cooper が提唱した modified hard sphere model である<sup>18</sup>。Modified hard sphere model では、アイオノマーピークをイオン会合体間の干渉による散乱であると仮定し、その散乱強度は下記式によって与えられる：

$$I(q) = I_e(q)V \frac{1}{v_p} v_1^2 \rho_1^2 \Phi^2(qR_1) \frac{1}{1 + (8v_{CA}/v_p)\epsilon\Phi(2qR_{CA})} \quad (1-1)$$

ここで、

$$\Phi(x) = \left[ \frac{3(\sin x - x \cos x)}{x^3} \right] \quad (1-2)$$

$$v_1 = \frac{4}{3} \pi R_1^3 \quad (1-3)$$

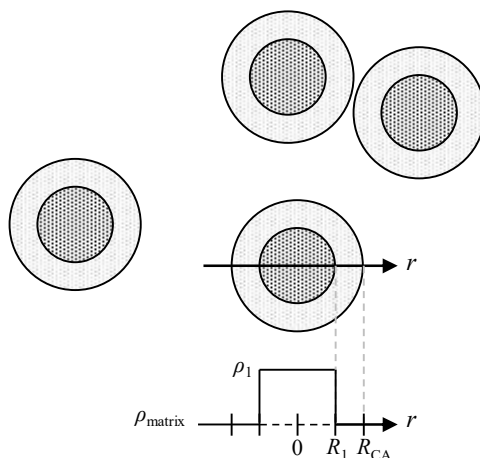


$$v_{CA} = \frac{4}{3}\pi R_{CA}^3 \quad (1-4)$$

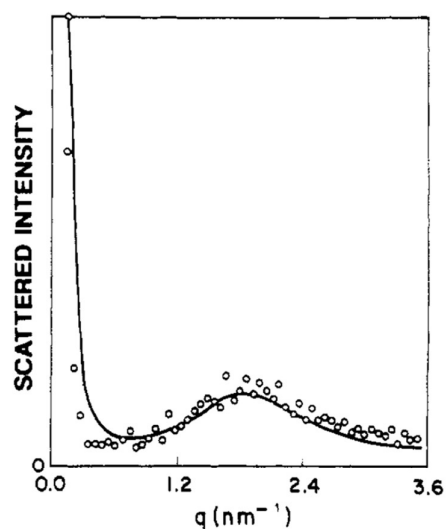
であり、 $I_e$ は単一の電子由来の散乱強度、 $V$ はX線照射部分の体積、 $\rho_1$ は散乱粒子とマトリックス部の電子密度差、 $R_1$ と $2R_{CA}$ はそれぞれ散乱粒子の半径およびイオン会合体間の最近接距離、 $\varepsilon$ は1に近い定数、 $v_p$ は会合体1個あたりに占める平均試料体積、 $q$ は散乱ベクトルで、 $q = 4\pi \sin\theta / \lambda$ で与えられる( $2\theta$ は散乱角、 $\lambda$ はX線の波長)。この構造モデルは、高い精度でのアイオノマーピークのフィッティングが可能であり、このモデルからイオン会合体の性質として、(1) イオン基が凝集した極性の高い半径  $R_1$  の球状のコア(～数 nm)の周りに非極性主鎖から成るシェルを持つコア-シェル構造を有する、(2) イオン会合体同士はシェルの半径の二倍( $2R_{CA}$ )より近接できない、(3) イオン会合体は liquid-like にランダムに分布している、ということが示唆される (Figure 1-4)。また、Yarusso と Cooper は、モデルのフィッティング結果から、イオン量を変化させた場合にイオン会合体自身の構造やサイズに有意な変化はなく、イオン会合体の数密度が主として変化すると考察している<sup>18</sup>。実際、イオン会合体はイオンの静電エネルギーによる凝集力と無極性の主鎖高分子から受けるゴム弾性エネルギーのバランスを保ちながら形成されるものなので、安定に存在できるサイズには制限があると考えられ、上記考察と矛盾しない<sup>5,20</sup>。

ところで、アイオノマーのX線散乱の小角領域には  $q \rightarrow 0$  に向かって散乱が発散する upturn も現れることが知られている<sup>21-27</sup>。1988年当時までは upturn がアイオノマーの構造に由来する散乱ではなく、ボイドや不純物による散乱と考えられていたが、1988年に Ding *et al.* がX線異常散乱法を用いて、アイオノマーピーク及び小角 upturn が共に中和金属イオンに直接由来する散乱であることを証明した<sup>21</sup> (Figure 1-5)。彼らは upturn を Debye-Bueche model により解析し、イオン会合体を形成していない孤立した電子対の分布に由来した 100 nm オーダーの相関長を持つ電子密度差 1%未満の電子密度揺らぎによるものと考察した (Figure 1-6)。1993年、Li *et al.* はスチレンアイオノマーの upturn を Bonse-Hart 型超小角X線散乱により調べ、金属イオン種、金属イオン量、圧縮成形条件、アニーリング条件、25 – 250 °C の温度範囲に対し、upturn のパターンは大きな依存を示さないことを発見した<sup>25</sup> (Figure 1-7)。また、upturn が power law,  $I \sim q^{-a}$  で表されることを示し、upturn はアイオノマーの持つ化学構造上の固有の不均一性に由来する中和金属イオンの不均一な分布によるものと結論付けた。これらアイオノマーの呈するナノスケールからマイクロスケールまでの階層構造<sup>28</sup>は、分析技術の発展に伴って透過型電子顕微鏡<sup>29-33</sup>や原子間力顕微鏡<sup>34,35</sup>によるモルフォロジー解析、近年では分子動力学法等による解析事例<sup>36-39</sup>も報告されている。

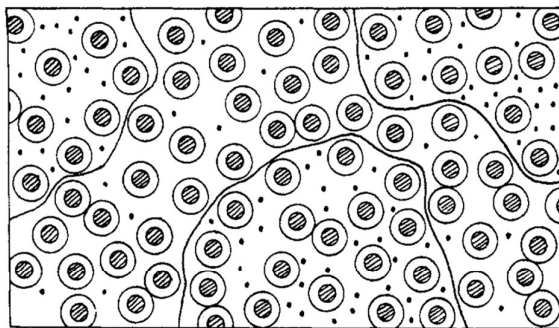
アイオノマーの持つ相分離構造として、もう一つ知られているのは”イオンクラスター”である<sup>20</sup>。カルボキシ基の中和度を高くすると、主にイオン会合体の数密度の増加が起こるが、イオン会合体がある濃度を超えると、イオン会合体近傍の領域に、分子鎖の運動性が束縛された非晶領域から成る連続相が形成される (Figure 1-8)。この連続相をイオンクラスターと呼ぶ。Kutsumizu *et al.*は、スピンプローブ電子スピン共鳴 (ESR) 法と小角 X 線散乱 (SAXS) を併用することで、ナトリウムアイオノマー (E-5.4 mol % MAA, 80 – 90% neutralized with Na<sup>+</sup>) に形成されるイオンクラスター相に存在する分子鎖の運動性は、イオン会合体内部の分子と同程度の束縛を受けていることを証明している<sup>15</sup>。このイオンクラスターの形成は、粘弾性の変化を伴うことも報告されている<sup>4,40,41</sup>。Tachino *et al.*は、E-5.4 mol % MAA 共重合体のナトリウム塩および亜鉛塩アイオノマーを試料に、動的粘弾性 (DMA) 測定を行った<sup>40</sup> (Figure 1-9)。その結果、EMAA 共重合体に現れる非晶領域のポリエチレン主鎖のミクロブラウン運動による緩和 ( $\beta'$ ) は、ナトリウム塩の場合は中和度 40%以上、亜鉛塩の場合は中和度 80%以上において、二つのピーク ( $\alpha$  および  $\beta$ ) に分離し、 $\beta$  を非晶領域のポリエチレン主鎖の緩和、 $\alpha$  をイオンクラスター相の分子鎖の緩和、にそれぞれ帰属できることを報告している。



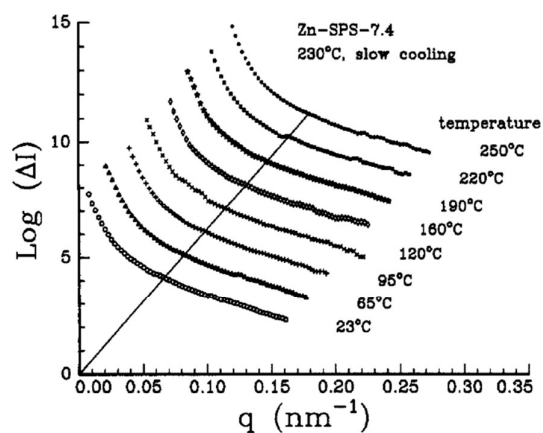
**Figure 1-4.** Schematic image of modified hard sphere model structure and corresponding electron density profile for one of the ionic particles, where parameters  $\rho_{\text{matrix}}$  and  $\rho_I$  for the electron density and  $R_I$  and  $R_{CA}$  for the size are defined.<sup>18</sup>



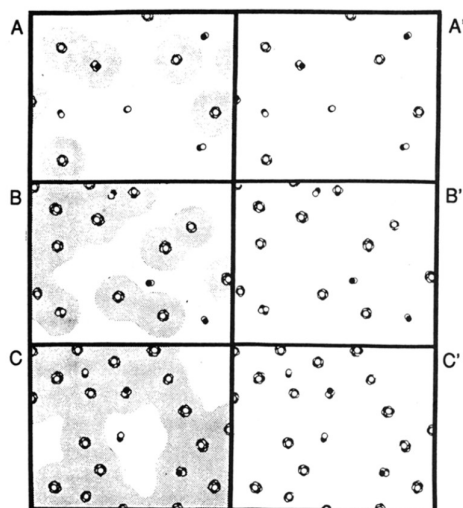
**Figure 1-5.** SAXS patterns for nickel-neutralized sulfonated polystyrene at 100 eV (—) below the nickel K edge and difference pattern (circles) with at 5 eV below the edge. Difference pattern has been scaled to equal the solid curve in integrated intensity. Reprinted (adapted) with permission from *Macromolecules* **1988**, 21 (6), 1698–1703. Copyright 1988 American Chemical Society.



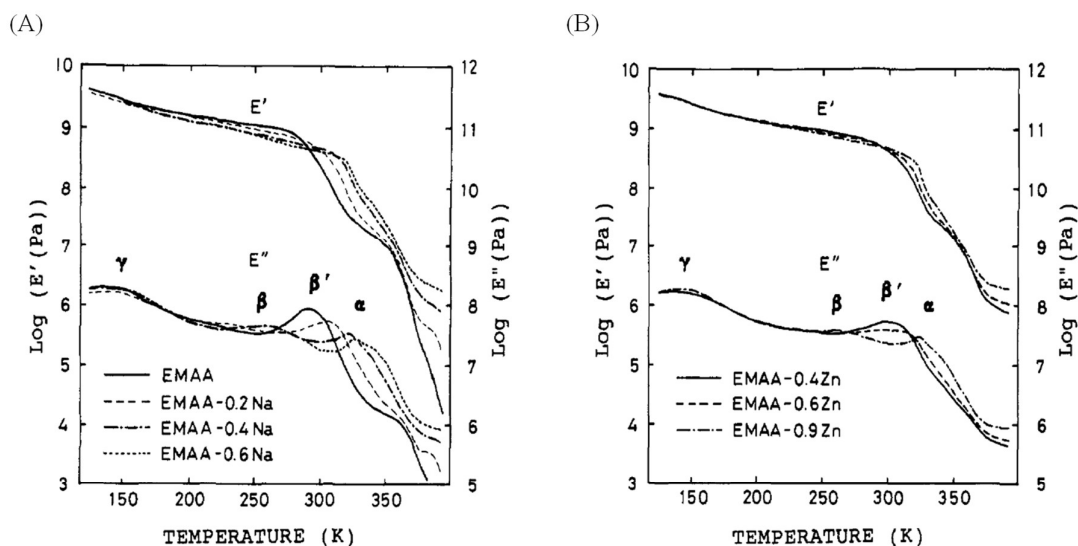
**Figure 1-6.** Possible model for the source of low-angle upturn. Dots represent isolated ion pairs. Solid line boundaries are drawn to aid in visualizing the inhomogeneous distribution of isolated ion pairs. Reprinted (adapted) with permission from *Macromolecules* **1988**, 21 (6), 1698–1703. Copyright 1988 American Chemical Society.



**Figure 1-7.** Ultra SAXS profiles of a sulfonated polystyrene ionomer neutralized by zinc measured at different temperature from 23 to 250 °C. Reprinted (adapted) with permission from *Macromolecules* **1993**, 26 (15), 4006–4012. Copyright 1993 American Chemical Society.



**Figure 1-8.** Schematic representation of the morphologies of random ionomers at different ion contents: (A) low ion content; (B) intermediate ion content; (C) high ion content. The shaded areas indicate regions of restricted mobility. A', B', and C' are schematic representations of the spatial arrangement of ion multiplets considering only electron density factors without regard to chain mobility. Reprinted (adapted) with permission from *Macromolecules* **1990**, 23 (18), 4098–4107. Copyright 1990 American Chemical Society.



**Figure 1-9.** Temperature dependence of dynamic storage modulus ( $E'$ ) and loss modulus ( $E''$ ) at 10 Hz for sodium salts (A) and zinc salts (B) of E-5.4 mol % MAA ionomers. Reprinted (adapted) with permission from *Macromolecules* **1993**, 26 (4), 752–757. Copyright 1993 American Chemical Society.

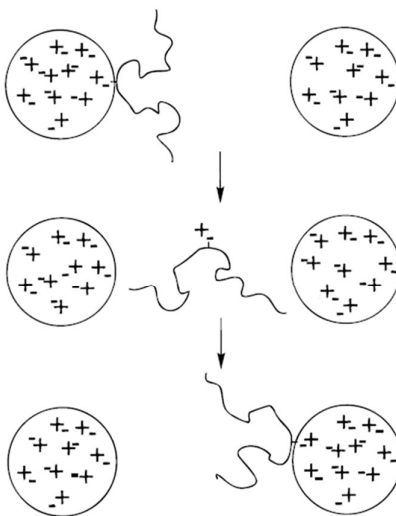
### 1.3 エチレンアイオノマーの溶融物性

エチレンアイオノマーの溶融粘度は、EMAA やその他のエチレン共重合体と比較して遥かに高いことが知られている。これは、アイオノマーの形成するイオン会合体が約 300 °C まで失われないことが原因と考えられているが<sup>19</sup>、一方、アイオノマーは熱可塑性で成形加工可能な材料でもある。従って、イオン会合体構造を維持しながら、溶融流動が可能であると考えられており、その溶融流動のメカニズムについては、“ion-hopping”および“acid-cation exchange”の二つの機構が提唱されている<sup>42,43</sup>。

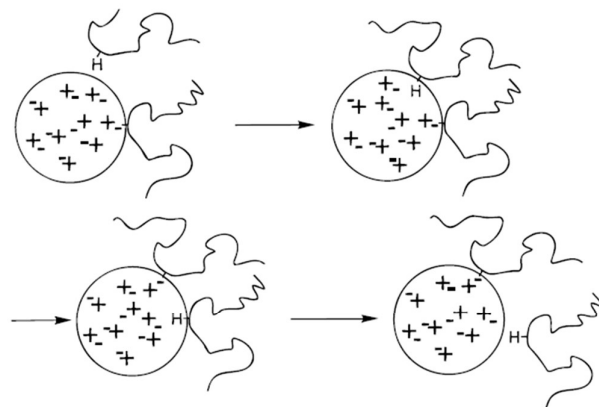
Figure 1-10 に示すのは、ion-hopping のモデル図である<sup>43</sup>。Ion-hopping のメカニズムでは、イオン会合体を構成する各イオン基が、イオン会合体の形成と解離をある緩和時間、 $\tau$  ( $\tau < 100$  ms) で動的に繰り返すことで、イオン会合体構造を失うことなく樹脂の流動性を発現する、と説明される。次に、Figure 1-11 に、acid-cation exchange のモデル図を示す<sup>43</sup>。ここでは、イオン会合体を構成する未中和のカルボキシ基のプロトン ( $H^+$ ) とカルボキシレートアニオンに結合する金属カチオン ( $M^+$ ) が、互いに解離と結合することで、結果的にカルボキシレートに結合するプロトンと金属カチオンの交換が起こる結果、イオン会合体を形成する金属イオンの移動を伴うことなく、樹脂の流動が可能である、と説明される。ただし、

acid-cation exchange については、亜鉛アイオノマーでは起こらないことも同時に報告されている。例えばナトリウムアイオノマーの場合、ナトリウムイオンはその近傍の配位子と 6 配位 8 面体構造 (Figure 1-12a) を形成するため<sup>44,45</sup>、イオン 1 個あたりに 1 個のカルボキシレートイオンと 2 個の未中和カルボキシ基が配位し、上記 acid-cation exchange が容易に引き起こされる。一方、亜鉛アイオノマーでは、亜鉛イオンは近傍の配位子と 4 配位正 4 面体の配位構造 (Figure 1-12b) を形成するため<sup>44,47</sup>、イオンに配位するのは 2 つのカルボキシレートイオンのみであり、未中和のカルボキシ基がイオン近傍に存在せず、acid-cation exchange を起こすことができない。このため、完全に試料を乾燥した状態では、ナトリウムアイオノマーよりも亜鉛アイオノマーの方が高い粘度を持つ<sup>48</sup>。

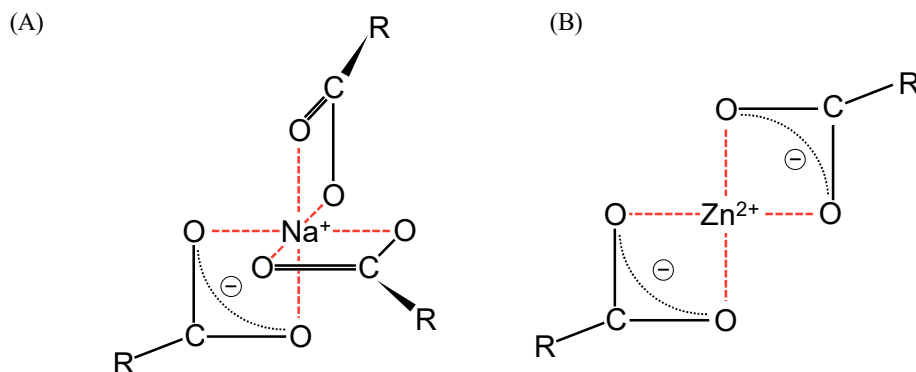
これらアイオノマーの呈する特徴的な構造やレオロジーにより、エチレンアイオノマーは光学性、力学的物性、接着性などの様々な物性面で未中和の E(M)AA 共重合体よりも優れた性能を示し、さらに、モノマー濃度、カルボキシ基の中和度、イオンの種類 (ナトリウム、亜鉛が一般的で、他にマグネシウム、リチウム、カリウム、カルシウムなどがある) 等の因子を変えることでその性質を広く変えることが可能である<sup>49</sup>。これらの性質を活かしてエチレンアイオノマーは、ゴルフボール、化粧品容器、建材、食品包装などの幅広い用途に用いられており、近年では太陽電池封止材としてのアプリケーションに注目が集まっている。



**Figure 1-10.** A schematic of the “ion-hopping” relaxation mechanism in ionomers. Circles represent ionic aggregates each containing several ionic groups, indicated by positive and negative charges. Area between the aggregates represents the nonpolar polymer matrix. The curved line represents a segment of a polymer chain bearing a single ionic group; the polymers are assumed to have many such segments per chain. Each ion pair within the aggregate is bound to such a polymer chain segment, but for clarity only one such segment is shown. Three snapshots in time are shown, from top to bottom: chain segment bound to left aggregate (top); segment dispersed in matrix (middle); segment bound to right aggregate (bottom). Reprinted (adapted) with permission from *Macromolecules* **1996**, 29 (2), 598–604. Copyright 1996 American Chemical Society.



**Figure 1-11.** A schematic of the “acid-cation exchange” relaxation mechanism in ionomers, analogous to Figure 1-11. H represents the acid proton on a polymer chain segment. Only one aggregate is shown, in four snapshots going from upper left to lower right. This mechanism allows chain segments to diffuse without transporting any ions between aggregates. Reprinted (adapted) with permission from *Macromolecules* **1996**, 29 (2), 598–604. Copyright 1996 American Chemical Society.



**Figure 1-12.** Schematic of structure of interior sodium and zinc atoms in E(M)AA ionomers: (A) sodium ion with a coordination number of 6, and (B) zinc ion with a coordination number of 4.

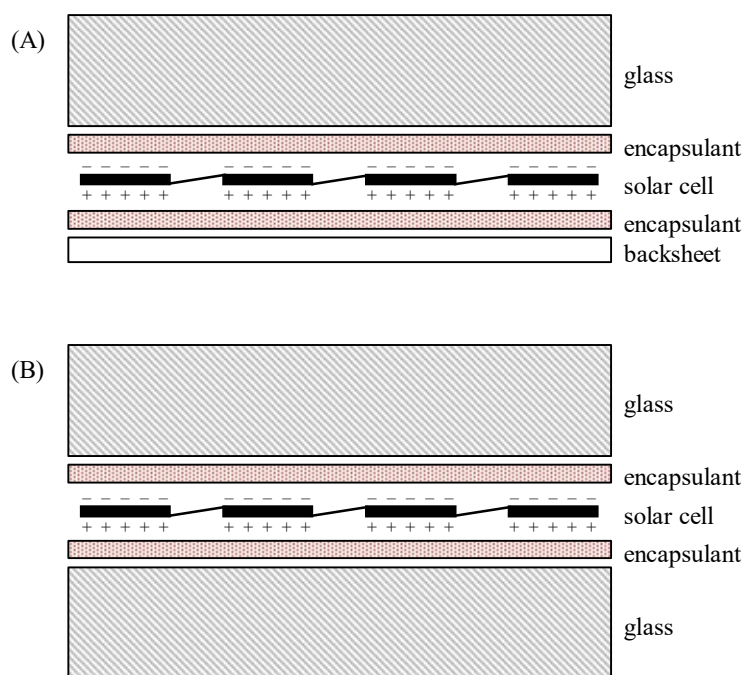
#### 1.4 太陽光発電

太陽光発電は地球温暖化対策の手段として期待されている再生可能エネルギーの中で最も普及している技術であり、太陽光エネルギーを電気エネルギーに変換する機能を持つ。太陽光発電システムは、発電施設として広大な敷地を持つメガソーラーや主に屋根上に設置される住宅あるいは公共・産業用タイプ(系統連系型)、照明などの電源として機能する独立電源(独立型)など様々な形で普及しているが、共通して期待される点として、初期投資が安く、発電効率高く、長寿命でかつメンテナンスが少ない、などが挙げられる。なぜなら、太陽光発電の投資家にとって投資効果が高くないでは従来のエネルギーと比較したメリットが少なく映ってしまい、ひいては太陽光発電そのものの普及が見込めなくなってしまうためである。そのため、発電効率を高める努力がこれまで多くの研究者によってなされてきた<sup>49-55</sup>。実用太陽電池セルとして広く一般的に使用されるのは、boronおよびphosphorusを不純物としてそれぞれドーピングしたp型およびn型シリコンを組み合わせ、p-n junctionを形成した結晶系シリコン太陽電池セルである。ただし、単純にp-n junctionを形成したとしても、太陽光エネルギーによって発生する電子/ホールキャリアが表面欠陥等により再結合して消失してしまい、変換効率は高くない。そこで、電子/ホールキャリア寿命を延ばすため、表面欠陥を不活性化するpassivation技術や太陽電池セルへの太陽光の光閉じ込め技術などの導入により様々なタイプの太陽電池が開発されている。



現在最も広く普及している太陽電池セルとしては、シリコンセルの表面に窒化ケイ素 ( $\text{SiN}_x$ ) 膜を plasma-enhanced chemical vapor deposition (PECVD) 法により形成することで、反射防止膜機能を付与すると同時に、シリコン基板内に侵入する水素原子によってダングリングボンドを終端する passivation を行い、さらに裏面にアルミ電極を配すことで Al が高濃度に熱拡散した  $p^+$  層 (back surface field, BSF) を形成した結晶シリコンセルが挙げられる。そして近年では、更なる変換効率向上のため、裏面にも passivation 膜として熱酸化による  $\text{SiO}_2$  膜を形成することでキャリア寿命を改善した passivated emitter and rear cell (PERC)<sup>51,52</sup>、裏面全体に超薄  $\text{SiO}_2$  層と高濃度ドーパントシリコン層を導入した Tunnel Oxide Passivated Contact (TOPCon)<sup>53-55</sup>、結晶シリコン層の表裏にアモルファスシリコン層を chemical vapor deposition (CVD) 法により形成した silicon heterojunction (SHJ)<sup>49,50</sup> 等の多くの高効率セルが開発されている。これら努力により、結晶シリコンセルの変換効率は 27%に達しようとしており、シリコンの理論効率である 29%に近い値となっている。また、現在シリコンに代わる次世代セルとして期待されている perovskite 結晶構造を持つ perovskite solar cell (PSC) もまた精力的に研究開発されている<sup>56</sup>。ただし、どんなに初期発電量が高かったとしても、太陽光発電は数十年にわたって屋外で安定して発電しなければ太陽光発電としての役割を果たせないため、通常、セルを外部環境ストレスから隔離して劣化を防ぐ目的で、モジュール化が行われる。

一般的な太陽電池モジュール構造は、表面にガラスを配置し、順に透明樹脂封止材、太陽電池セル、透明樹脂封止材、フッ素系樹脂バックシートから成る構造を採る (Figure 1-13A)。一般的にはこれら部材を真空排気しながら加熱する装置でラミネートして太陽電池モジュールを作製する。ラミネート工程では、加熱により封止材シートが溶けて太陽電池セルなどの部材同士が接着され、一体化される。また、ラミネート後に封止材は太陽電池セルを包み込み、セルを保護する働きを担う。裏面のバックシートは、太陽光を反射させる目的とバックシート材料自身に耐候性を付与する目的で白色であるのが一般的だが、近年では両面発電型のセルが普及していることもあり、裏面からの太陽光入射も活用する目的で、裏面にもガラスを配した合わせガラス太陽電池モジュール構造も普及してきている (Figure 1-13B)。その他、モジュールのタイプは多種存在するが、これらモジュールの構造や部材を決定するのは、セルの種類や使用環境、意匠性、耐久性であり、特に、先に述べた高効率発電セルにとっては、その投資効果を確実なものとするため、長期にわたって安定して発電し続ける長期信頼性が重要視される<sup>57</sup>。例えば、SHJ セルや PSC は高効率である反面、空気中のわずかな水分との接触によってキャリア寿命の低下が起きやすく<sup>58,59</sup>、モジュールとして外部の湿度からセルを保護することが重要となる。



**Figure 1-13.** Schematic images of PV module structure: (A) glass / encapsulant / solar cell / encapsulant / backsheet and (B) glass / encapsulant / solar cell / encapsulant / glass.

## 1.5 太陽電池封止材

太陽電池モジュールにおいてセルと直接接触しているのは封止材であり、そのため封止材に要求される性能としては、他の部材への接着性、光学的透明性、電気的安全性（絶縁性）、長期信頼性、ガスバリア性、加工性、そして低コスト、が挙げられる<sup>60</sup>。これら条件を満たす材料として、エチレン酢酸ビニル共重合体 (EVA) が広く使用されている。しかしながら、モジュールの長期耐久性という観点からは、その化学構造上発生してしまう酢酸ガスがセル・電極の劣化を引き起こして発電性能の低下を招いてしまう懸念がある<sup>60-63</sup>。そのため、酢酸の発生しない、polyolefin elastomer (POE)、アイオノマー樹脂、シリコーン、また、酢酸の発生量の少ない材料であるポリビニルブチラール樹脂 (PVB) なども太陽電池封止材原料として使用されている<sup>60,64-69</sup> (Figure 1-14)。POE、アイオノマー、PVB 樹脂の代表的な封止材物性を Table 1-1 にまとめた。

POE 封止材は、エチレンと 1-butene, 1-hexene, 1-octene などの  $\alpha$ -オレフィンとの共重合体である linear low-density polyethylene (LLDPE) をベースとして、クリープや変形を防止するため、過酸化合物等により架

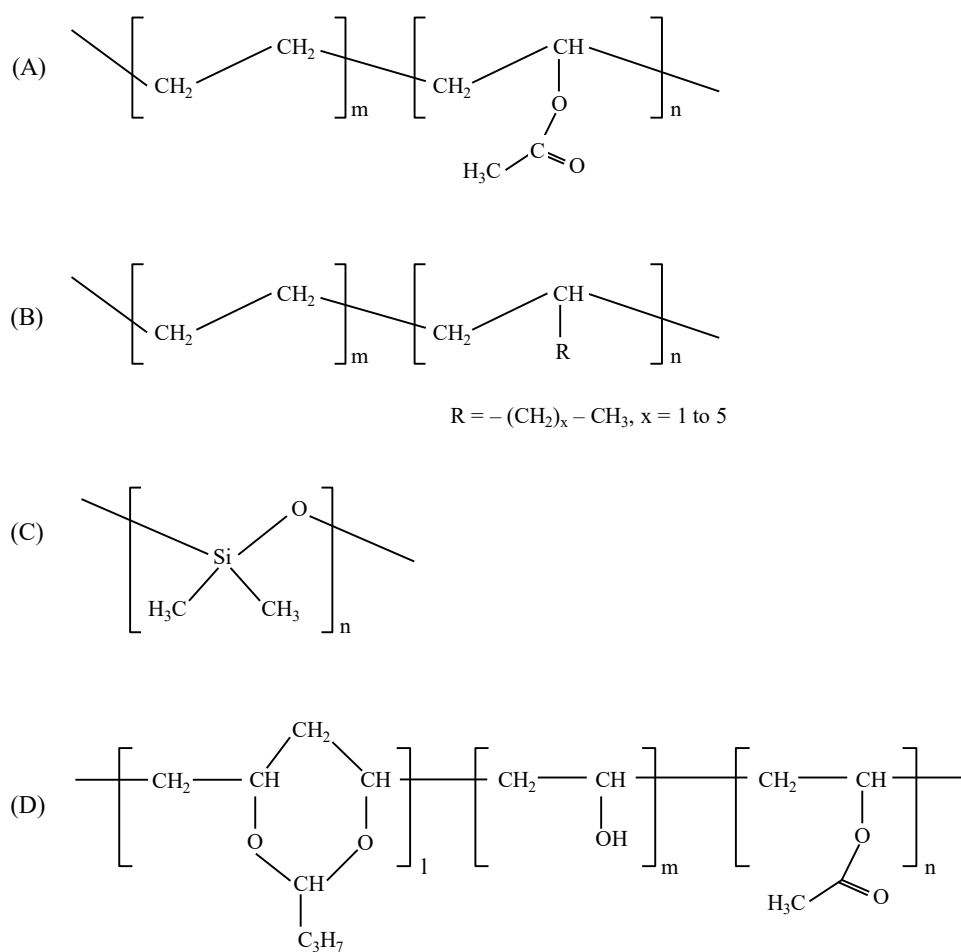
橋された封止材である。EVA と比較して、体積固有抵抗が高く、水蒸気透過率も低く、さらに紫外線耐久性も高いため、EVA に代わる封止材樹脂として近年注目されている。

シリコン封止材は、ケイ素と酸素からなる主鎖とメチル基に代表される有機基を側鎖に持つシリコン (ポリオルガノシロキサン) の通称名) から成る封止材である。ポリエチレンの C-C 結合距離 1.54 Å に対して、シリコンの主鎖であるシロキサン結合 (Si-O 結合) は 1.64 Å と長く、さらに結合角は C-C 結合 110° に対して Si-O 結合 130-160° と大きい。そのため、シリコンの主鎖は一般的な有機ポリマーに比べ動きやすい、あるいは、柔軟性が高いという特徴を持つ。さらに、Si-O 結合の結合エネルギーは 452 kJ/mol と、C-C 結合の 346 kJ/mol よりも高いため、熱安定性及び紫外線耐久性に優れた材料と言える。その他にも、幅広い温度域 (-100 °C to 250 °C) で安定した物性を持つことや紫外線領域での高い透過率、低い吸水率などの特性を持つ。しかしながら、液状の原料を混合して泡を残さないように加熱硬化させるといった特殊なプロセスが必要であることや、そのコストの高さから、例えば宇宙用途など、高い性能が要求される特殊な用途に限定される。

一方、PVB 封止材は、酢酸ビニルユニット、ビニルアルコールユニット、ビニルブチラルユニット、を有する PVB 樹脂をベースとして、材料に柔軟性を付与する目的とガラス転移点温度を制御する目的で可塑剤が添加された封止材である。PVB は、側鎖にかさ高い構造を持つために無定形高分子であり、優れた透明性を持つ<sup>70</sup>。また、PVB は EVA と比較して高い紫外線耐久性を持ち、ビニルアルコールユニットがガラスや金属の表面と水素結合を形成するため高い接着性を示す。PVB はこれらの特徴を活かして、自動車フロントガラスの合わせガラス中間膜や建材用合わせガラス中間膜として従来使用されており、太陽電池用途としては、主に合わせガラス構造が採用される建材一体型太陽電池 (building-integrated photovoltaics, BIPV) の封止材に用いられる<sup>60</sup>。

アイオノマー封止材は、先述の通り金属イオンがイオン性の架橋構造をとるため、高い透明性と機械的物性を持ちながらも、成型加工が可能な熱可塑性封止材である。アイオノマー中の金属イオンは、側鎖のカルボキシ基と配位構造を形成しており、ナトリウムイオンの場合は 6 配位、亜鉛イオンの場合には主に 4 配位、の構造を取る<sup>44</sup> (Figure 1-12)。金属イオンへの配位に関与しない未中和のカルボキシ基は、ガラスや金属表面との相互作用を示すため、これら基材への高い接着作用を可能とする。また、金属イオンは、イオンペアあるいはイオン会合体を形成しているため、電気伝導に関与せず、低密度ポリエチレンとほとんど同じ高い体積固有抵抗を持つ<sup>9</sup>。体積固有抵抗は、太陽電池モジュールに生じる漏れ電流に起因した potential-induced degradation (PID) を防ぐ上で特に重要視される物性の一つである<sup>68</sup>。さらに、アイオノマー樹脂は他封止材樹脂と比較して高い融点を持つので、体積固有抵抗を高温 (~90 °C) まで維持することができ、PID 対策用封止材としても市場に認知されている<sup>71</sup>。加えて、アイオ

ノマーのユニークな構造により、他封止材と比較して同等の透明性を持ちながら、比較的高い結晶化度を有する設計が可能であるため、フォノンによる熱伝導を阻害しにくく、優位な熱伝導性を示す。これにより、モジュール温度上昇を抑制する効果をもたらし、シリコンセルの発電効率上昇および太陽電池モジュールの長寿命化に貢献することも期待できる。なお、アイオノマー樹脂は、高い紫外線耐久性と剛性を持つ特徴から、建材用合わせガラス中間膜としての用途でも使用されている<sup>72</sup>。



**Figure 1-14.** Chemical structures of PV encapsulant resins: (A) ethylene vinyl acetate (EVA), (B) polyolefin elastomer (POE), (C) polydimethylsiloxane (PDMS) and (D) polyvinyl butyral (PVB).

Table 1-1. Physical Properties of PV Encapsulant Materials

Property	Units	ionomer	POE	PVB	Test Method	Test Conditions
Specific Gravity	kg/m <sup>3</sup>	960	880	1100	JIS K7112	23 ° C
Tensile strength	MPa	19	9	35	JIS K7162	23 ° C/50% RH
Elongation at Break	%	250	800	340	JIS K7162	23 ° C/50% RH
Young's Modulus	MPa	285	8	2	JIS K7162	23 ° C/50% RH
Water Vapor Permeability	(g·mm)/(m <sup>2</sup> ·d)	0.7	2.7	33.0	JIS Z0208	40 °C, 90 %RH
Volume Resistivity	Ω·cm	6E+16	1E+17	9E+11	JIS C2139	23 ° C, 500 V (DC)
Thermal Conductivity	W/m-K	0.34	0.28	0.23	ISO/CD 22007-2	23 ° C/50% RH
Melting Point by DSC	°C	91	53	-		Ramp at 10 ° C/min

## 1.6 太陽電池モジュールの長期信頼性

太陽電池モジュールの長期信頼性の評価方法の開発は、1970年代の Jet Propulsion Labs (JPL) による温度・湿度条件がモジュール劣化に及ぼす影響の研究に遡り<sup>73</sup>、今日の標準規格である International Electrotechnical Commission 61215 (IEC 61215)<sup>74</sup>などに至っている。現在上市されている全てのモジュールは IEC 61215 認証を取得している。IEC 61215 には、高温高湿試験、熱サイクル試験、結露凍結試験、紫外線照射試験等の加速試験試験が規定されており、特に早期に起こる信頼性不良を減らす目的に有効である<sup>75</sup>。一方、太陽電池モジュールメーカーが保証する 25 年や 30 年という長期間の発電性能維持を担保するのには十分な試験とは言えず<sup>57,75</sup>、実際にはモジュール寿命を保証するために、IEC 規格試験を遥かに延長させた試験や各社が独自に定めた試験などが行われている<sup>76-78</sup>。ただし、単純に IEC 規格試験を延長させた試験では、実曝露環境で引き起こされるモジュールの劣化とは異なる劣化モードを誘発する懸念が残ることには注意が必要である。モジュールメーカーはそれらの課題を検証して真のモジュール信頼性を評価するための試験を策定することが必要であるし、他方の太陽電池封止材メーカーは、外部ストレスによって引き起こされる材料および材料界面の変化、あるいは酸素ガスや水蒸気の封止材

中への侵入など、外部環境下で起こり得るひとつひとつの現象に対して、そのメカニズムを理解し、対策を取ることが必要である。しかしながら、アイオノマー封止材に着目すると、現象的あるいは経験的に捉えられている事象が少なくない。例えば、アイオノマー封止材は一般的に水蒸気透過率が低いことが知られているが<sup>79</sup>、イオン基を有するアイオノマーがなぜ EVA や PVB よりも低い水蒸気透過性を示すのかは明らかでない。多くの先行研究<sup>64,80,81</sup>でアイオノマーを含む封止材中の水の拡散挙動を Fick の拡散モデルで取り扱っているが、EVA など他の封止材と共通の拡散メカニズムに基づいてアイオノマーの透湿性の低さを説明できるかは疑問である。また、アイオノマーの紫外線耐久性が高いことが報告されているが<sup>66,82</sup>、可視光透過率の変化に基づいた報告しかなく、その他の物性や化学構造、高次構造への影響は未知である。

### 1.7 太陽電池封止材のせん断弾性率と合わせガラスモジュールとしての剛性

アイオノマーはその透明性と剛性の高さから建材用合わせガラス中間膜にも使用されていると述べた。これは、アイオノマーがその特殊な構造ゆえに結晶化度を比較的高く維持しつつも、満足する透明性を達成できることが一因である。例えば、同程度の透明性を持つ POE 封止材樹脂と比較してアイオノマー封止材樹脂のコモノマー濃度は半分以下であり、融点は一般的な POE 封止材が 40 – 50 °C であるのに対して 90 °C と高く、結晶化度も高い。また、結晶化度に限らず、非晶領域における、分子鎖間に働く水素結合、静電気力、イオン会合体およびイオンクラスター形成による分子鎖の運動性の束縛もまた、他封止材よりも遥かに高いアイオノマーの弾性率を醸成する<sup>9,67</sup> (Table 1-1)。

封止材の弾性率と合わせガラス体としての剛性の関係は Bennison *et al.*によって調べられており<sup>83-85</sup>、荷重面のガラスに加わるせん断応力が封止材を介して支持面側のガラスに伝わる時の伝達効率、 $\Gamma$  は下記式により与えられる：

$$\Gamma = \frac{1}{1 + \beta(Eh_g h_v / Ga^2)} \quad (1-5)$$

ここで、 $G$  は封止材のせん断弾性率、 $E$  はガラスの弾性率、 $h_g$  はガラスの厚み、 $h_v$  は封止材の厚み、 $a$  は支持点間距離、 $\beta$  は荷重条件に応じた定数、である。従って、封止材のせん断弾性率が高ければ、両ガラス間でせん断応力が伝達しやすくなるため、荷重応力下において合わせガラスは単板ガラスと似た挙動を示す、即ち合わせガラス体としての剛性が高くなることを意味する。アイオノマーは透明で基材との優れた接着性能を持ち、さらに PVB では室温で 1 ~ 10 MPa であるのに対して ~300 MPa と弾性率も高

い材料であるため、応力伝達係数、 $I$  の上昇に貢献する材料と考えられるが、その弾性率を更に高めることができれば、合わせガラス体としての剛性を更に高めることが可能であり、ひいては工業材料としての設計の自由度を高めることが可能となる。太陽電池封止材の場合、合わせガラス太陽電池モジュールの剛性を高めることで、積雪地域などのより過酷な環境での使用が可能となるし、あるいは従来の合わせガラス太陽電池よりも薄いガラスを用いることで、剛性を犠牲にすることなく軽量化を図ることが可能である。従って、アイオノマーの弾性率を高めることは、モジュールの設置方法・範囲の幅と、輸送・設置効率を高めることにつながり、その結果、再生可能エネルギーの更なる普及による循環型社会の構築に貢献するものと期待される。

アイオノマー材料について、弾性率などの機械的物性を向上させる手段の一つとして二種類以上のイオンによって中和させる方法が知られており、ゴルフボール用途などにおいて工業的にも応用されている<sup>86</sup>。しかしながら、そのメカニズムについては未だ結論を見ておらず<sup>48,87-89</sup>、異なるイオン種のアイオノマーをブレンド (共中和) することが、アイオノマーの高次構造や相分離構造にどのような影響を持つのか、その解明が期待されるところである。

## 1.8 本研究の目的

本研究では、太陽電池封止材用途におけるエチレンアイオノマー樹脂の材料信頼性および機械的物性の向上を目的として、工業的応用現場においてこれまで現象的あるいは経験的に捉えられてきた事象のメカニズム解明を行う。即ち、エチレンアイオノマーの低透湿性の要因および材料中の水の拡散挙動の解明、紫外線照射の及ぼすエチレンアイオノマーの物性や化学構造および高次構造への影響、エチレンアイオノマーの共中和が及ぼす高次構造への影響を調べる。

第二章「エチレンアイオノマーの相分離構造が水の拡散に及ぼす影響」では、イオン基を有するエチレンアイオノマーが低透湿性を示す要因を解明する目的で、PVB および各種アイオノマー試料を封止材とした合わせガラスの 80 °C 温水浸漬試験を行い、封止材内部の水の拡散を近赤外線 (NIR) スペクトルにより非破壊で調べ、Fick の拡散モデル及び modified Jacobs-Jones model によって、水分子の拡散挙動を解析する。また、transient water vapor transmission rate (transient WVTR) という異なる測定手法を用い、アイオノマー材料における拡散モデルを検証する。さらに、水分子と相互作用を持つ金属イオンの分布・構造が水の拡散に及ぼす影響を調べるため、金属イオン種 ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ) および高次構造の違いが水の拡散性に与える影響についても議論する。本試験で得られた拡散パラメーターに基づいて、長期曝露試験に

おける合わせガラスモジュール端部から侵入する水分濃度変化のシミュレーションを行い、PVB およびアイオノマー封止材の長期信頼性を評価する。

第三章「紫外線照射によって引き起こされるエチレンアイオノマー中に不均一に分布したイオン会合体の再配列」では、促進耐候試験におけるエチレンアイオノマー材料の物性や化学構造、高次構造への影響を検証する目的で、エチレンアイオノマーを封止材とした合わせガラスに促進耐候試験を行い、化学分析、熱分析、光学分析および小角 X 線散乱 (SAXS) によりそれぞれの変化を調べる。SAXS データを各構造モデルで解析し、そこから推察される高次構造変化を検証するため、走査型電子顕微鏡の反射電子像撮影による可視化を試み、紫外線照射が引き起こすアイオノマー固有の不均一な電子密度揺らぎの変化メカニズムを提案する。

第四章「ナトリウムと亜鉛による共中和がエチレンアイオノマーの構造と物性に及ぼす影響」では、共中和によるエチレンアイオノマーの力学的物性向上メカニズムの解明を目的として、ナトリウムと亜鉛で共中和した際に起こる物性および高次構造変化について調べる。共中和が機械的物性、熱物性、レオロジーおよび吸水挙動に及ぼす影響を調べ、共中和が各種物性に及ぼす相乗効果について議論する。さらに、フーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR) および X 線散乱分析結果により高次構造変化に及ぼす影響について調べ、ナトリウム及び亜鉛イオンの双方から成る新たなイオン会合体形成と金属イオン分布の変化について言及する。SAXS 結果から確認されるイオン会合体数密度の増加に着目し、既往の矛盾する報告を結び付ける共中和アイオノマーの構造を提案する。

## 1.9 参考文献

- (1) Ryberg, M. W.; Laurent, A.; Hauschild, M. Mapping of global plastics value chain and plastics losses to the environment  
[http://wedocs.unep.org/bitstream/handle/20.500.11822/26745/mapping\\_plastics.pdf?sequence=1&isAllowed=y](http://wedocs.unep.org/bitstream/handle/20.500.11822/26745/mapping_plastics.pdf?sequence=1&isAllowed=y).
- (2) Patel, R. M. Types and Basics of Polyethylene. In *Handbook of Industrial Polyethylene and Technology*; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, 2017; pp 105–138.
- (3) Morris, B. A. *The Science and Technology of Flexible Packaging*; Elsevier, 2017.



- (4) Hirasawa, E.; Yamamoto, Y.; Tadano, K.; Yano, S. Effect of Metal Cation Type on the Structure and Properties of Ethylene Ionomers. *J. Appl. Polym. Sci.* **1991**, *42* (2), 351–362.
- (5) MacKnight, W. J.; Earnest, T. R. The Structure and Properties of Ionomers. *J. Polym. Sci. Macromol. Rev.* **1981**, *16* (1), 41–122.
- (6) Rees, R. W.; Vaughan, D. J. “Surlyn A” Ionomers. I. The Effects of Ionic Bonding on Polymer Structure. *Polym. Prepr. (American Chem. Soc. Div. Polym. Chem.)* **1965**, *6* (1), 287–295.
- (7) Rees, R. W.; Vaughan, D. J. “Surlyn A” Ionomers. II. The Effects of Ionic Bonding on Solid State and Melt Properties. *Polym. Prepr. (American Chem. Soc. Div. Polym. Chem.)* **1965**, *6* (1), 296–303.
- (8) Kissin, Y. V. Catalysts for the Manufacture of Polyethylene. In *Handbook of Industrial Polyethylene and Technology*; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, 2017; pp 25–60.
- (9) Yano, S.; Hirasawa, E. アイオノマー・イオン性高分子材料の開発; CMC publishing, Tokyo, 2003.
- (10) Brown, H. P. Carboxylic Elastomers. *Rubber Chem. Technol.* **1957**, *30* (5), 1347–1386.
- (11) Longworth, R.; Morawetz, H. Polymer Association. IV. Hydrogen Bonding and Melt Viscosities in Copolymers of Styrene with Methacrylic Acid. *J. Polym. Sci.* **1958**, *29* (119), 307–319.
- (12) Wissbrun, K. F. Preparation and Properties of Ionic Oxymethylene Copolymers. *Die Makromol. Chemie* **1968**, *118* (1), 211–229.
- (13) LONGWORTH, R.; VAUGHAN, D. J. Physical Structure of Ionomers. *Nature* **1968**, *218* (5136), 85–87.
- (14) Miao, M. S.; Zhang, M.-L.; Van Doren, V. E.; Van Alsenoy, C.; Martins, J. L. Density Functional Calculations on the Structure of Crystalline Polyethylene under High Pressures. *J. Chem. Phys.* **2001**, *115* (24), 11317–11324.
- (15) Kutsumizu, S.; Goto, M.; Yano, S.; Schlick, S. Structure and Dynamics of Ionic Aggregates in Ethylene Ionomers and Their Effect on Polymer Dynamics: A Study by Small-Angle X-Ray Scattering and Electron Spin Resonance Spectroscopy. *Macromolecules* **2002**, *35* (16), 6298–6305.
- (16) Kutsumizu, S.; Tagawa, H.; Muroga, Y.; Yano, S. Small-Angle X-Ray Scattering Investigation of Noncrystalline Poly(Ethylene-Co-Methacrylic Acid) Ionomers. *Macromolecules* **2000**, *33* (10), 3818–3827.
- (17) Marx, C. L.; Caulfield, D. F.; Cooper, S. L. Morphology of Ionomers. *Macromolecules* **1973**, *6* (3), 344–353.
- (18) Yarusso, D. J.; Cooper, S. L. Microstructure of Ionomers: Interpretation of Small-Angle X-Ray Scattering Data. *Macromolecules* **1983**, *16* (12), 1871–1880.
- (19) Yarusso, D. J.; Cooper, S. L. Analysis of SAXS Data from Ionomer Systems. *Polymer (Guildf.)* **1985**, *26* (3), 371–378.

- (20) Eisenberg, A.; Hird, B.; Moore, R. B. A New Multiplet-Cluster Model for the Morphology of Random Ionomers. *Macromolecules* **1990**, *23* (18), 4098–4107.
- (21) Ding, Y. S.; Hubbard, S. R.; Hodgson, K. O.; Register, R. A.; Cooper, S. L. Anomalous Small-Angle X-Ray Scattering from a Sulfonated Polystyrene Ionomer. *Macromolecules* **1988**, *21* (6), 1698–1703.
- (22) Register, R. a.; Cooper, S. L. Anomalous Small-Angle x-Ray Scattering from Nickel-Neutralized Ionomers. 1. Amorphous Polymer Matrixes. *Macromolecules* **1990**, *23* (1), 310–317.
- (23) Peifferl, D. G.; Chu, B.; Wang, J.; Li, Y. Ultra-Small-Angle X-Ray Scattering of a Zinc Sulfonated Polystyrene. *Macromolecules* **1992**, *25*, 4229–4231.
- (24) Chu, B.; Wu, D. Q.; Lundberg, R. D.; Macknight, W. J. Small-Angle X-Ray Scattering (SAXS) Studies of Sulfonated Polystyrene Ionomers. 1. Anomalous SAXS. *Macromolecules* **1993**, *26*, 994–999.
- (25) Li, Y.; Peiffer, D. G.; Chu, B. Long-Range Inhomogeneities in Sulfonated Polystyrene Ionomers. *Macromolecules* **1993**, *26* (15), 4006–4012.
- (26) Kim, J. -S; Eisenberg, A. Effect of Sample Preparation Conditions and Degree of Neutralization on the Dynamic Mechanical Properties of Poly(Styrene-co-sodium Methacrylate) Ionomers. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **1995**, *33* (2), 197–209.
- (27) Song, J. M.; Oh, S. H.; Kim, J. S.; Kim, W. G. Effects of Compositional Inhomogeneity on the Mechanical Properties and Morphology of Styrene-Co-Methacrylate Random Ionomer Mixtures. *Polymer (Guildf)*. **2005**, *46* (26), 12393–12400.
- (28) Grady, B. P. Review and Critical Analysis of the Morphology of Random Ionomers across Many Length Scales. *Polym. Eng. Sci.* **2008**, *48* (6), 1029–1051.
- (29) Li, C.; Register, R. A.; Cooper, S. L. Direct Observation of Ionic Aggregates in Sulphonated Polystyrene Ionomers. *Polymer (Guildf)*. **1989**, *30* (7), 1227–1233.
- (30) Laurer, J. H.; Winey, K. I. Direct Imaging of Ionic Aggregates in Zn-Neutralized Poly(Ethylene- Co - Methacrylic Acid) Copolymers. *Macromolecules* **1998**, *31* (25), 9106–9108.
- (31) Taubert, A.; Winey, K. I. Imaging and X-Ray Microanalysis of a Poly(Ethylene-Ran-Methacrylic Acid) Ionomer Melt Neutralized with Sodium. *Macromolecules* **2002**, *35* (19), 7419–7426.
- (32) Benetatos, N. M.; Chan, C. D.; Winey, K. I. Quantitative Morphology Study of Cu-Neutralized Poly(Styrene-Ran -Methacrylic Acid) Ionomers: STEM Imaging, X-Ray Scattering, and Real-Space Structural Modeling. *Macromolecules* **2007**, *40* (4), 1081–1088.

- (33) Castagna, A. M.; Wang, W.; Winey, K. I.; Runt, J. Influence of Cation Type on Structure and Dynamics in Sulfonated Polystyrene Ionomers. *Macromolecules* **2011**, *44* (13), 5420–5426.
- (34) McLean, R. S.; Doyle, M.; Sauer, B. B. High-Resolution Imaging of Ionic Domains and Crystal Morphology in Ionomers Using AFM Techniques. *Macromolecules* **2000**, *33* (17), 6541–6550.
- (35) Sauer, B. B.; McLean, R. S. AFM and X-Ray Studies of Crystal and Ionic Domain Morphology in Poly(Ethylene- Co -Methacrylic Acid) Ionomers. *Macromolecules* **2000**, *33* (21), 7939–7949.
- (36) Ma, B.; Nguyen, T. D.; Pryamitsyn, V. A.; Olvera de la Cruz, M. Ionic Correlations in Random Ionomers. *ACS Nano* **2018**, *12* (3), 2311–2318.
- (37) Sampath, J.; Hall, L. M. Effect of Neutralization on the Structure and Dynamics of Model Ionomer Melts. *Macromolecules* **2018**, *51* (2), 626–637.
- (38) Frischknecht, A. L.; Winey, K. I. The Evolution of Acidic and Ionic Aggregates in Ionomers during Microsecond Simulations. *J. Chem. Phys.* **2019**, *150* (6), 064901.
- (39) Hall, L. M.; Seitz, M. E.; Winey, K. I.; Oppen, K. L.; Wagener, K. B.; Stevens, M. J.; Frischknecht, A. L. Ionic Aggregate Structure in Ionomer Melts: Effect of Molecular Architecture on Aggregates and the Ionomer Peak. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (1), 574–587.
- (40) Tachino, H.; Hara, H.; Hirasawa, E.; Kutsumizu, S.; Tadano, K.; Yano, S. Dynamic Mechanical Relaxations of Ethylene Ionomers. *Macromolecules* **1993**, *26* (4), 752–757.
- (41) Kutsumizu, S.; Tadano, K.; Matsuda, Y.; Goto, M.; Tachino, H.; Hara, H.; Hirasawa, E.; Tagawa, H.; Muroga, Y.; Yano, S. Investigation of Microphase Separation and Thermal Properties of Noncrystalline Ethylene Ionomers. 2. IR, DSC, and Dielectric Characterization. *Macromolecules* **2000**, *33* (24), 9044–9053.
- (42) Register, R. A.; Prud'homme, R. K. Melt Rheology. In *Ionomers*; Springer Netherlands: Dordrecht, 1997; pp 208–260.
- (43) Vanhoorne, P.; Register, R. A. Low-Shear Melt Rheology of Partially-Neutralized Ethylene-Methacrylic Acid Ionomers. *Macromolecules* **1996**, *29* (2), 598–604.
- (44) Brozoski, B. A.; Coleman, M. M.; Painter, P. C. Local Structures in Ionomer Multiplets. A Vibrational Spectroscopic Analysis. *Macromolecules* **1984**, *17* (2), 230–234.
- (45) Walters, R. M.; Sohn, K. E.; Winey, K. I.; Composto, R. J. Local Acid Environment in Poly(Ethylene-Ran-Methacrylic Acid) Ionomers. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **2002**, *40* (24), 2833–2841.
- (46) Grady, B. P. Relative Size of Ionic Aggregates Determined by X-Ray Absorption Spectroscopy. *Polymer (Guildf)*. **2000**, *41* (6), 2325–2328.

- (47) Coleman, M. M.; Lee, J. Y.; Painter, P. C. Acid Salts and the Structure of Ionomers. *Macromolecules* **1990**, *23* (8), 2339–2345.
- (48) Nishio, M.; Nishioka, A.; Taniguchi, T.; Koyama, K. Rheological Properties of Ethylene Ionomer Neutralized with Binary Metal Cation. *Polymer (Guildf)*. **2005**, *46* (1), 261–266.
- (49) Mishima, T.; Taguchi, M.; Sakata, H.; Maruyama, E. Development Status of High-Efficiency HIT Solar Cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2011**, *95* (1), 18–21.
- (50) Ghosh, B. K.; Weoi, C. N. J.; Islam, A.; Ghosh, S. K. Recent Progress in Si Hetero-Junction Solar Cell: A Comprehensive Review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2018**, *82* (May 2017), 1990–2004.
- (51) Fellmeth, T.; Meier, S.; Lohmüller, E.; Wöhrle, N.; Spribille, A.; Lohmüller (née Werner), S.; Saint-Cast, P.; Wolf, A.; Clement, F.; Rein, S.; et al. Industry Related Approaches for Bifacial P-Type PERC Solar Cells. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2018**, *57* (8S3), 08RB18.
- (52) Zhao, J. Recent Advances of High-Efficiency Single Crystalline Silicon Solar Cells in Processing Technologies and Substrate Materials. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2004**, *82* (1–2), 53–64.
- (53) Feldmann, F.; Bivour, M.; Reichel, C.; Hermle, M.; Glunz, S. W. Passivated Rear Contacts for High-Efficiency n-Type Si Solar Cells Providing High Interface Passivation Quality and Excellent Transport Characteristics. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2014**, *120* (PART A), 270–274.
- (54) Römer, U.; Peibst, R.; Ohrdes, T.; Lim, B.; Krügener, J.; Bugiel, E.; Wietler, T.; Brendel, R. Recombination Behavior and Contact Resistance of N<sup>+</sup> and P<sup>+</sup> Poly-Crystalline Si/Mono-Crystalline Si Junctions. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2014**, *131*, 85–91.
- (55) Yan, D.; Cuevas, A.; Bullock, J.; Wan, Y.; Samundsett, C. Phosphorus-Diffused Polysilicon Contacts for Solar Cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2015**, *142*, 75–82.
- (56) Yang, W. S.; Park, B.-W.; Jung, E. H.; Jeon, N. J.; Kim, Y. C.; Lee, D. U.; Shin, S. S.; Seo, J.; Kim, E. K.; Noh, J. H.; et al. Iodide Management in Formamidinium-Lead-Halide-Based Perovskite Layers for Efficient Solar Cells. *Science (80-. )*. **2017**, *356* (6345), 1376–1379.
- (57) Köntges M.; Kurtz S.; Packard C.; Jahn U.; Berger K.A.; Kato, K.; Friesen T.; Liu H.; Van Iseghem M. *Review of Failures of Photovoltaic Modules*; 2014.
- (58) Karas, J.; Sinha, A.; Buddha, V. S. P.; Li, F.; Moghadam, F.; Tamizhmani, G.; Bowden, S.; Augusto, A. Damp Heat Induced Degradation of Silicon Heterojunction Solar Cells with Cu-Plated Contacts. *IEEE J. Photovoltaics* **2020**, *10* (1), 153–158.

- (59) Rong, Y.; Hu, Y.; Mei, A.; Tan, H.; Saidaminov, M. I.; Seok, S. Il; McGehee, M. D.; Sargent, E. H.; Han, H. Challenges for Commercializing Perovskite Solar Cells. *Science* (80-. ). **2018**, *361* (6408), eaat8235.
- (60) Peike, C.; Hädrich, I.; Weiß, K.; Dürr, I.; Ise, F. Overview of PV Module Encapsulation Materials. *Photovoltaics Int.* **2013**, 22 (November 2015), 85–92.
- (61) Masuda, A.; Yamamoto, C.; Tanahashi, T.; Sai, H.; Matsui, T. Direct Evidence for Pn Junction without Degradation in Crystalline Si Photovoltaic Modules under Hygrothermal Stresses. *Conf. Rec. IEEE Photovolt. Spec. Conf.* **2016**, 2016-Novem, 904–906.
- (62) Masuda, A.; Uchiyama, N.; Hara, Y. Degradation by Acetic Acid for Crystalline Si Photovoltaic Modules. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2015**, *54* (4S), 04DR04.
- (63) Czanderna, A. W.; Pern, F. J. Encapsulation of PV Modules Using Ethylene Vinyl Acetate Copolymer as a Pottant: A Critical Review. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **1996**, *43* (2), 101–181.
- (64) Kempe, M. D.; Dameron, A. A.; Moricone, T. J.; Reese, M. O. Evaluation and Modeling of Edge-Seal Materials for Photovoltaic Applications. In *2010 35th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*; IEEE, 2010; pp 000256–000261.
- (65) Kempe, M. Encapsulant Materials for PV Modules. In *Photovoltaic Solar Energy*; John Wiley & Sons, Ltd: Chichester, UK, 2017; pp 478–490.
- (66) Kempe, M. D.; Kilkenny, M.; Moricone, T. J.; Zhang, J. Z. Accelerated Stress Testing of Hydrocarbon-Based Encapsulants for Medium-Concentration CPV Applications. *Photovolt. Spec. Conf.* **2009**, 34th IEEE.
- (67) Owen-Bellini, M.; Montiel-Chicharro, D.; Zhu, J.; Betts, T. R.; Gottschalg, R. Influence of Viscoelastic Properties of Encapsulation Materials on the Thermomechanical Behavior of Photovoltaic Modules. *IEEE J. Photovoltaics* **2018**, *8* (1), 183–188.
- (68) Luo, W.; Khoo, Y. S.; Hacke, P.; Naumann, V.; Lausch, D.; Harvey, S. P.; Singh, J. P.; Chai, J.; Wang, Y.; Aberle, A. G.; et al. Potential-Induced Degradation in Photovoltaic Modules: A Critical Review. *Energy Environ. Sci.* **2017**, *10* (1), 43–68.
- (69) Ketola, B.; McIntosh, K. R.; Norris, A.; Tomalia, M. K. Silicones for Photovoltaic Encapsulation. In *23rd European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, 1-5 September 2008, Valencia, Spain*; 2008; Vol. 1, pp 2969–2973.
- (70) Carrot, C.; Bendaoud, A.; Pillon, C. Polyvinyl Butyral. In *Handbook of Thermoplastics*; Routledge Handbooks Online, 2015; pp 89–137.

- (71) pv magazine group. PID beating encapsulant material <https://www.pv-magazine.com/magazine-archive/award-window-2-snec/> (accessed Jul 3, 2020).
- (72) Bennison, S. J.; Davies, P. S.; Gao, W.; Zhu, F. F.; Amos, T. Glazing Solutions with Laminated Glass Beyond the PVB Limit : The Use of a Structural Interlayer. In *Glass Processing Days China 2006*; 2006; pp 224–226.
- (73) Otth, D. H.; Ross, R. G. Assessing Photovoltaic Module Degradation and Lifetime From Long Term Environmental Tests. In *Proceedings, Annual Technical Meeting - Institute of Environmental Sciences*; 1983; pp 121–126.
- (74) International Electrotechnical Commision. *IEC 61215: Crystalline Silicon Terrestrial Photovoltaic (PV) Modules—Design Qualification and Type Approval*; 2016; Vol. Edition 1.
- (75) Wohlgemuth, J. *IEC 61215: What It Is and Isn't*; 2012.
- (76) Söderströma, T.; Papetb, P.; Yao, Y.; Ufheil, J. *Smartwire Connection Technology*; 2014.
- (77) Wohlgemuth, J.; Kurtz, S. Photovoltaic Module Qualification Plus Testing. In *2014 IEEE 40th Photovoltaic Specialist Conference (PVSC)*; IEEE, 2014; pp 3589–3594.
- (78) Jaeckel, B.; Krtschil, A.; Cunningham, D.; Forney, N.; LaMothe, C.; Nguyen, A.; Disser, M.; Roth, A. A New Standard for Holistic Quality Assurance. In *Proceedings of 26th European PV Solar Energy Conference*; 2011; pp 3484–3490.
- (79) Hasan, O.; Arif, A. F. M. Performance and Life Prediction Model for Photovoltaic Modules: Effect of Encapsulant Constitutive Behavior. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2014**, 122, 75–87.
- (80) Kapur, J.; Proost, K.; Smith, C. A. Determination of Moisture Ingress through Various Encapsulants in Glass/Glass Laminates. In *Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*; IEEE, 2009; Vol. 34th IEEE, pp 001210–001214.
- (81) Kapur, J.; Norwood, J. L.; Cwalina, C. D. Determination of Moisture Ingress Rate through Photovoltaic Encapsulants. *Photovolt. Spec. Conf.* **2013**, 39th IEEE, 3020–3023.
- (82) Kempe, M. Overview of Scientific Issues Involved in Selection of Polymers for PV Applications. In *2011 37th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*; IEEE, 2011; pp 000085–000090.
- (83) Bennison, S. J.; Qin, M. H.; Davies, P. S. High-Performance Laminated Glass for Structurally Efficient Glazing. In *Innovative Light-weight Structures and Sustainable Facades, Hong Kong*; 2008.
- (84) Calderone, I.; Davies, P. S.; Bennison, S. J.; Xiaokun, H.; Gang, L. Effective Laminate Thickness for the Design of Laminated Glass. In *Glass Processing Days*; 2009; pp 1–5.

- (85) Jagota, A.; Bennison, S. J.; Smith, C. A.; Foss, R. V.; Van Duser, A. Mechanical Deformation and Fracture of Glass/PVB Laminates. In *Glass Processing Days 1999*; 1999; pp 370–374.
- (86) Pocklington, T. W. Golf Ball Having Improved Cover Composition, WO 92/02279, 1992.
- (87) Kutsumizu, S.; Hara, H.; Tachino, H.; Shimabayashi, K.; Yano, S. Infrared Spectroscopic Study of the Binary Blends of Sodium and Zinc Salt Ionomers Produced from Poly(Ethylene- Co -Methacrylic Acid). *Macromolecules* **1999**, 32 (19), 6340–6347.
- (88) Tachino, H.; Hara, H.; Hirasawa, E.; Kutsumizu, S.; Yano, S. Structure and Properties of Ethylene Ionomers Neutralized with Binary Metal Cations. *Macromolecules* **1994**, 27 (2), 372–378.
- (89) Grady, B. P. Effect of Conneutralization on Internal Aggregate Structure in Ethylene-Based Ionomers. *Macromolecules* **1999**, 32 (9), 2983–2988.

## 第二章

# エチレンアイオノマーの相分離構造が 水の拡散に及ぼす影響

### 2.1 緒言

太陽電池モジュールは金属、半導体、樹脂の複合体であり、その劣化現象には、部材の変色<sup>1</sup>、バックシートの剥離やクラック<sup>1</sup>、電極腐食<sup>2-4</sup>、スネイルトレイル<sup>1,5</sup>、potential-induced degradation (PID)<sup>6-8</sup>、など多くの劣化モードが報告されている。そして、これら劣化現象は単純な要因によるものではなく、複数の要因が原因となって複合的に引き起こされるのが一般的だが、多くの場合に共通して、外部温度・湿度がその要因に含まれる<sup>1,9</sup>。温度の要因をコントロールするために、モジュール温度の上昇を防ぐ手段も提案されている<sup>10-12</sup>。これらの方法は、例えば、冷却水によるパネル冷却システムの導入など、コスト上の理由から一般的なモジュール長寿命化手法と認知されるには至っていないのが現状である。一方、外部の湿度から保護する手法としては、詳細を後述するが、低コストで導入可能な手法が多いため、工業的に重要である。湿度をより効率よく遮断することは、silicon heterojunction (SHJ) cell<sup>13</sup> や perovskite solar cell (PSC)<sup>14</sup> などの高効率発電セルの長寿命化にとって必要不可欠であり、従って、単に太陽電池モジュールの長寿命化に貢献するに留まらず、発電効率の向上にも貢献する技術であると言える。発電効率の向上は、単位面積当たりの発電量を高めることを意味しており、モジュール設置スペースの省スペース化や広い設置面積を確保できない用途 (例: IoT センサー用の自立電源) への搭載あるいは供給可能電力の増大などのメリットをもたらす。

太陽電池モジュールを外部の湿度から保護する手法としては、モジュール構造を変える、あるいはモジュール部材を変える、という二つに大分される。前者であれば、例えば 1.2 で述べた合わせガラスモジュール構造により表面および裏面からの水蒸気侵入を防ぐ方法や、モジュール端部をブチルゴムなどの低透湿度材料でシーリングすることでモジュール端部からの水蒸気侵入を防ぐ手法が知られている<sup>15,16</sup>。後者の例としては、通常のパックシートの代わりにアルミ蒸着層を持つバックシートを使用することや<sup>17</sup>、水蒸気透過率の低い封止材を使用することが挙げられる<sup>18</sup>。



近年の傾向として、両面受光型セルのコンセプトとマッチして高い発電効率をもち、モジュール剛性・信頼性を高める相乗効果を持たせ合わせガラスモジュール<sup>19</sup>が注目されているのは、外部の湿度から発電セルを保護する機能に寄るところも大きいだろう。合わせガラスモジュールはさらに、背面も透明であることから高い意匠性をもたすため、特に太陽電池モジュールそのものを建材として扱う建材一体型 PV (building integrated photovoltaics, BIPV) 用途に採用されることが多い。しかしながら、通常のガラス/バックシート構造と比較して、合わせガラス構造は水蒸気の影響を遥かに小さくするものの、水蒸気はモジュール端部から封止材を介してモジュール内部に侵入することが可能である<sup>15</sup>。モジュール端部から侵入した水蒸気には、セルの劣化を引き起こしたり、太陽電池モジュール部材の腐食を引き起こし、発電効率を低下させてしまう懸念がある<sup>1</sup>。特に、水蒸気に敏感な SHJ セルなどの高効率セルにとって、その影響は無視できないものである<sup>20,21</sup>。そのため、太陽電池モジュールの寿命（保証期間）である 25 年や 30 年といった長期に渡り、セルやモジュール部材を外部湿度から保護することは封止材の担う重要な役割の一つと考えられる。

封止材の水蒸気バリア性の指標となる評価方法としては、モジュール試験と材料の物性試験に大別される。前者では、高温高湿試験（85 °C/85% RH）後の発電性能の評価が一般的で、試験時間としては 1000 時間と規格に定められているが、工業的には 3000 時間あるいはそれ以上の時間の試験で評価されることがむしろ一般的となっている。また、後者では、水蒸気透過率 (water vapor transmission rate, WVTR) を用いて評価するのが一般的である。40 °C/90% RH 環境における各種封止材（エチレンアイオノマー、EVA、PVB）の WVTR を測定すると、それぞれ 0.7, 28, 33 (g·mm)/(m<sup>2</sup>·day) と、エチレンアイオノマー封止材が極めて優れた水蒸気バリア性を持つことが分かる。しかしながら、イオン基を有するアイオノマーがなぜ EVA や PVB よりも低い水蒸気透過性を示すのかは明らかでない。また、多くの先行研究<sup>16,22,23</sup>でアイオノマーを含む封止材中の水の拡散挙動を Fick の拡散モデルで取り扱っているが、EVA や PVB などの封止材と共通の拡散メカニズムに基づいてアイオノマーの透湿性の低さを説明できるかは疑問である。

そこで、本章では、合わせガラス端部からアイオノマー封止材層に侵入する水分の拡散挙動を調べ、BIPV 用途で一般的な封止材である PVB と比較する。合わせガラス内部の封止材層に侵入する水分量を非破壊で分析するため、近赤外線 (NIR) スペクトルを用いて評価し、得られた水分濃度プロファイルを拡散モデル: Fick's second law および modified Jacobs-Jones model により解析する。さらに、アイオノマー封止材の transient water vapor transmission rate (transient WVTR) を測定し、アイオノマー材料における拡散モデルとして modified Jacobs-Jones model の妥当性を検証する。加えて、合わせガラスモジュールの長期信頼性を評価するため、得られた拡散パラメーターから長期曝露後の水分侵入をシミュレーションし、

各封止材の特性を評価する。また、アイオノマーの中和金属イオン種および高次構造が水の拡散性に与える影響についても議論する。

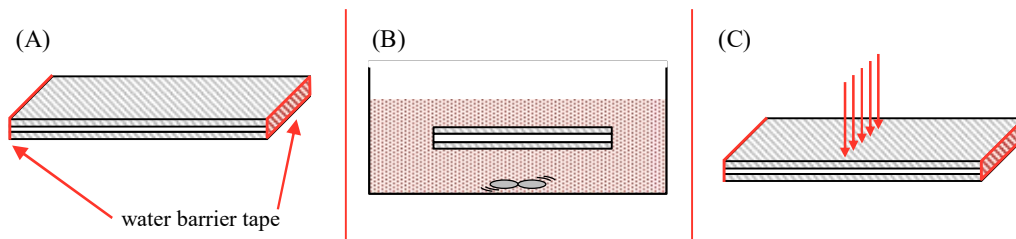
## 2.2 実験

### 2.2.1 試料

Ethylene-methacrylic acid ランダム共重合 (EMAA) をナトリウムまたは亜鉛イオンで中和して得られる三種類のアイオノマー (以下、Na-ionomer, Zn-ionomer, Na-ionomer-2 と呼ぶ) をサンプルに用いた。三種類のアイオノマー全てにおいて、MAA 含量およびカルボキシ基の中和度は共通であり、それぞれ melt index (190 °C, 2160 g) は 6.2, 3.1, 1.9 g/10 min、密度は 0.98, 0.99, 0.96 g/cm<sup>3</sup>、融点は 67, 65, 84 °C であった。また、リファレンスとして一般的な PVB 封止材を使用した。

### 2.2.2 温水浸漬試験

Na-ionomer および Zn-ionomer それぞれについて、T ダイを備えた単軸押出機を用いて 760  $\mu\text{m}$  厚の単層シートを作製し、10 × 10 cm、1.1 mm 厚のソーダライムフロートガラス 2 枚の間に得られた単層シートを重ね、真空ラミネーターで 150 °C 条件にてラミネートし、合わせガラスサンプル体を得た。PVB シートを用いた合わせガラスサンプルは、一般的な PVB シート (760  $\mu\text{m}$  厚、密度 1.1g/cm<sup>3</sup>、ガラス転移点 11 °C) を使い、アイオノマーと同様の手法でラミネートして合わせガラス体を作製した。すべてのサンプルは 40 °C に設定した真空オーブンで一週間以上乾燥してから使用した。なお、乾燥後のサンプルは近赤外 (NIR) スペクトルに水分由来のピークを持たないことを確認している。



**Figure 2-1.** Schematics of hot water immersion test procedure: (A) laminated glass covered at the two-side edge by a water barrier tape, (B) laminated glass immersed into hot water at 80 °C and (C) NIR measurement every 300 or 500  $\mu\text{m}$  from the edge.

水の拡散が一方向にのみ起こるよう、合わせガラスサンプルの向かい合った両端をアルミテープで覆った (Figure 2-1A)。次に、80 °C に設定された脱イオン水の中に合わせガラスサンプルを浸漬し、一定時間保持した (Figure 2-1B)。保持時間は、予備実験を元にそれぞれの材料に対する水の拡散性に合わせて決定しており、Na-ionomer, Zn-ionomer, PVB に対してそれぞれ 24, 144, 5 時間と設定した。浸漬試験終了後、合わせガラス体を温水槽から取り出し、余分な水分を吸い取ってから直ぐに NIR 測定を実施した (Figure 2-1C)。

### 2.2.3 近赤外線分光法 (NIR)

合わせガラス内部の封止材中の水分濃度を非破壊で測定するため、Thermo Scientific iN10 MX 赤外イメージング顕微鏡を使用し、合わせガラス端部から中央部に向かって 300 or 500  $\mu\text{m}$  ごとに NIR スペクトルを測定した<sup>22</sup>。NIR 測定環境は 23 °C/50% RH のオープンスペースで、アパーチャーサイズは 200  $\times$  200  $\mu\text{m}$  とした。NIR スペクトルにおける CH ピークの高さ (Na-ionomer および Zn-ionomer では 5778  $\text{cm}^{-1}$ 、PVB では 5867  $\text{cm}^{-1}$ ) と 5192  $\text{cm}^{-1}$  の水分由来のピークの高さの比を取り、検量線を用いて水分濃度を算出した。ここで、検量線は、JIS K 7209 に準拠した重量法により既知の水分濃度を持つ試験片を用いて作成した。

### 2.2.4 小角 X 線散乱 (SAXS)

SAXS 測定は、3 個のピンホールを設置した小角 X 線散乱装置 (Rigaku, Micromax 007 rotating anode Cu  $k\alpha_1$  ( $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ ) source) と 2048  $\times$  2048 pixels の二次元検出器 (Bruker Vantec 2000) を使用して測定を行った。検出器上の個々の位置からの相対的検出効率は、Fe55 放射線源を用いて補正した。SAXS 測定におけるカメラ長は、標準試料ベヘン酸銀を用いて校正した結果、34 および 140 cm であった。これは、測定範囲として  $0.007 \text{ \AA}^{-1} < q = 4\pi \sin\theta / \lambda < 0.6 \text{ \AA}^{-1}$  ( $2\theta$  は散乱角、 $\lambda$  は X 線の波長) に対応する。

### 2.2.5 Transient 水蒸気透過率 (transient WVTR)

Na-ionomer-2 試料における transient WVTR は、80 °C に設定した拡散セルに接続された Permatran-W (Mocon, Inc., Model W 3/33, Minneapolis, MN) により測定した<sup>23</sup> (Figure 2-2)。ヒートプレスにより試料フィルムの厚みを約 100  $\mu\text{m}$  に調整し、正確なフィルム厚みをマイクロメーターで測定したところ、101.6  $\mu\text{m}$  であった。拡散セル内に作製した封止材フィルムを設置し、サンプル両面に乾燥窒素ガスを流し続けて残留水分を除去した。セル内温度が設定温度 (80 °C) の 0.5 °C 以内となり、検出される WVTR が安定して検出限界以下となったことを確認してから、加湿側セルの窒素ガスを止めて 5–10 mg の水を注入し、測定を開始した ( $t = 0$ )。測定開始後、transient WVTR 値が定常状態になったことを確認して測定を終了した。

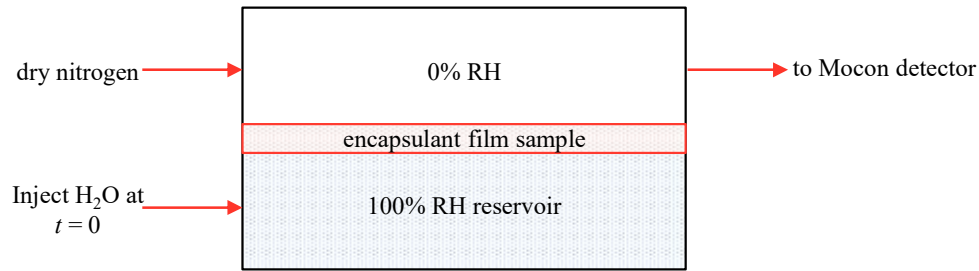


Figure 2-2. Experimental set-up of remote diffusion cell.

## 2.3 結果と考察

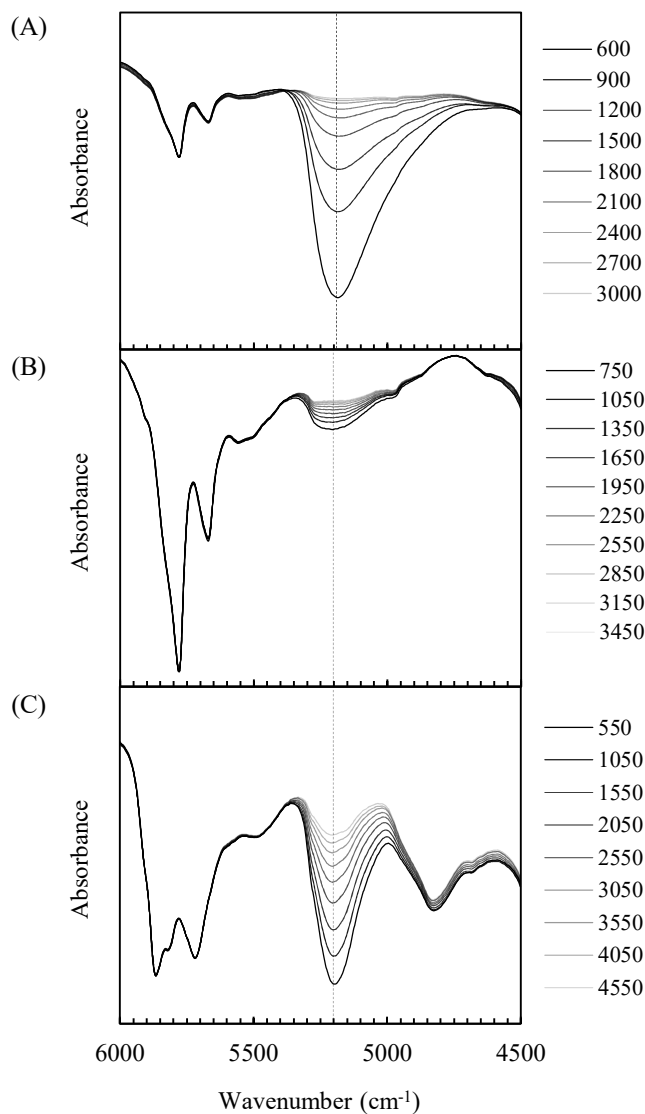
### 2.3.1 拡散モデル; Fick's second law

合わせガラス端部から中央に向かって 300 or 500  $\mu\text{m}$  ごとに測定した NIR スペクトルプロファイルを Figure 2-3 に示す: (A) Na-ionomer, (B) Zn-ionomer, (C) PVB。NIR スペクトルにおいて、水の吸収及び拡散に由来するピークが 5192  $\text{cm}^{-1}$  (Figure 2-3 内の破線部) 付近に確認され、そのピーク高さは合わせガラス端部から中央にかけて徐々に減少していく様子が確認される。それぞれのサンプルの水分濃度は CH ピーク (Na-ionomer および Zn-ionomer では 5778  $\text{cm}^{-1}$ 、PVB では 5867  $\text{cm}^{-1}$ ) と 5192  $\text{cm}^{-1}$  の水分由来のピーク (水の結合音) の高さの比を用いて算出した。結果を Figure 2-4 に示す。得られた水分の拡散プロファイルが Fick の第二法則に従うものと仮定して、下記の式により解析を行った<sup>24</sup>:

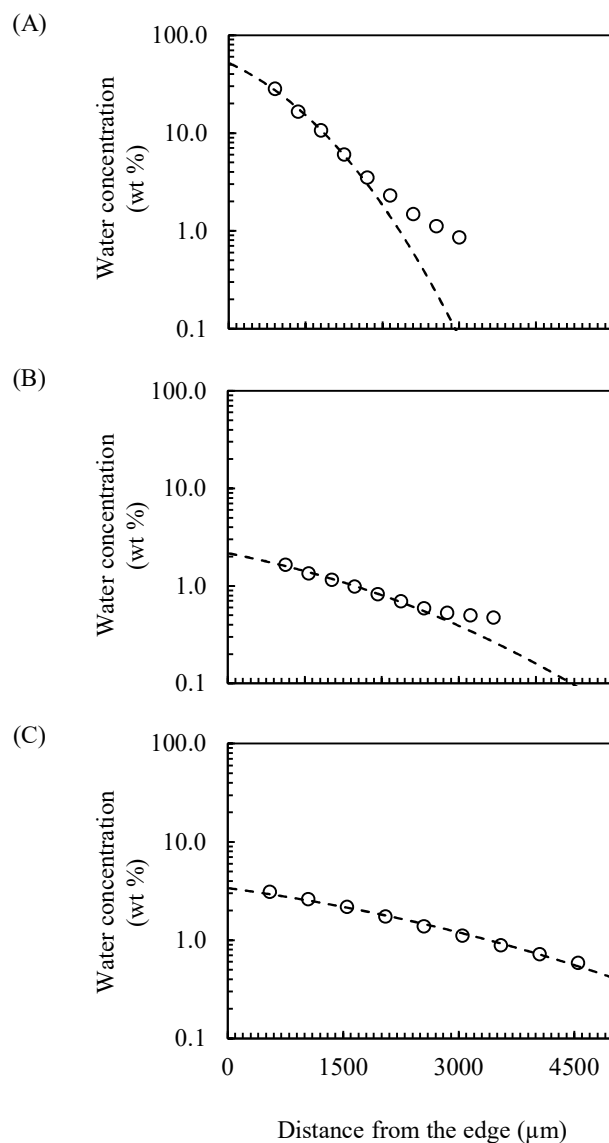
$$C(x, t) = C_0 \cdot \text{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (2-1)$$

ここで、 $x$  は合わせガラス端部からの距離、 $t$  は浸漬時間、 $C(x, t)$  は距離  $x$  及び時間  $t$  の関数とした水分濃度、 $C_0$  は  $x = 0$  における水分濃度 (表面濃度)、 $D$  は水分濃度に依存しない拡散係数である。Figure 2-4 (A) および (B) に見られるように、アイオノマー封止材の場合、合わせガラス端部から比較的短い距離の範囲では Fick の拡散モデルは実験データとよく一致する。しかしながら、端部から 2000  $\mu\text{m}$  を超える領域では、実験データとモデルにずれが確認される。一方、Figure 2-4 (C) に示される PVB 封止材においては、合わせガラス端部から 4550  $\mu\text{m}$  までの測定全領域に対し、Fick の拡散モデルが良好なフィッティングを与えることが分かる。

アイオノマー封止材において、水分拡散濃度データが Fick の拡散モデルと一致しなかった理由として、残留水分の影響の可能性がある。しかしながら、浸漬試験前にサンプルの乾燥を行い、さらに乾燥後のサンプルの NIR スペクトルに水分ピークが検出されない (検出限界以下である) ことを確認しているため、残留水分の可能性は否定される。アイオノマー材料における構造と吸水の関係について、幾つかの報告がある<sup>25-28</sup>。Kutsumizu *et al.* は、EMAA ベースのナトリウムアイオノマーを用いて吸水が SAXS プロファイルに与える影響について調べている<sup>26</sup>。彼らによれば、吸水によってアイオノマーピークが低角側にシフトする傾向が認められ、これはイオン会合体のサイズが大きくなるためだと考察している。また、吸水後もイオン会合体の数密度およびイオン会合体中に存在するイオン基の数自体には変化がないことも報告している。Welty *et al.*<sup>29</sup> は、EMAA ベースの亜鉛アイオノマーを試料に、広域 X 線吸収微細構造 (extended X-ray absorption fine structure spectroscopy, EXAFS) を用いて水分の与える影響を調べており、水分子は、イオン会合体端部の亜鉛に配位しているカルボキシレートアニオンと入れ替わって亜鉛イオンに配位する、あるいはイオン会合体の形成に関与していない孤立した亜鉛イオンに配位することを報告している。これら知見に基づいて考察すれば、PVB は化学構造的にアモルファスであるため、Fick の拡散モデルによって拡散挙動を予測可能な材料となり得るが、アイオノマーは非極性のマトリックス中にイオン会合体が分布する相分離構造を呈し、水分子はイオンあるいはイオン会合体と相互作用を持ったため Fick の拡散モデルに従わなかったものと考えられる。言い換えれば、水分子がアイオノマー中の極性領域にトラップされる傾向にあるため、Fick の拡散モデルと一致しない、とも解釈できる。しかしながら、多くの既往の研究において、アイオノマー材料中の水の拡散挙動の解析には Fick の拡散モデルが用いられており<sup>16,22,23</sup>、唯一の例外は、Miwa *et al.* の報告のみである<sup>30</sup>。



**Figure 2-3.** NIR spectra for laminated glass with (A) Na-ionomer, (B) Zn-ionomer and (C) PVB. NIR spectrum was taken at every 300 or 500  $\mu\text{m}$  from the edge of the laminated glass towards the center of the specimen. The legend shows distance from the edge (unit:  $\mu\text{m}$ ). Peak evolution at around  $5192\text{ cm}^{-1}$  (indicated by the broken line) corresponds to water absorption and diffusion from the edge towards the center. Reproduced from *J. Appl. Polym. Sci.* **2020**, 137 (31), 48929. Copyright 2020 Wiley Periodicals, Inc.



**Figure 2-4.** Water concentration profiles (shown by open circles) as a function of the distance from the edge of the laminated glass with (A) Na-ionomer, (B) Zn-ionomer and (C) PVB. Fickian diffusion models are shown by the dashed curves where poor fitting was seen beyond 2000  $\mu\text{m}$  from the edge in the case of ionomers: (A) and (B). Reproduced from *J. Appl. Polym. Sci.* **2020**, 137 (31), 48929. Copyright 2020 Wiley Periodicals, Inc.

### 2.3.2 水の拡散モデル; the modified Jacobs-Jones model

Miwa *et al.*<sup>30</sup> はフーリエ変換赤外全反射 (FT-IR/ATR) スペクトル測定を用いて室温におけるアイオノマー中の水の拡散を調べ、アイオノマー材料が Fick の拡散モデルに従わないことを報告している。さらに彼らは、経験的に 2 つの Fick の拡散モデルを組み合わせることでフィッティングにも成功している。彼らによれば、2 つの Fick の拡散モデルはそれぞれ、非極性領域における早い水の拡散成分と極性領域における遅い拡散成分に対応する。Miwa *et al.* の提案したコンセプトは、Jacobs と Jones が二相構造を持つ樹脂に対して提唱した吸水モデルのコンセプトと一致する。Jacobs と Jones は、styrene-ethylene/butylene-styrene (SEBS) 系の熱可塑性エラストマーにおける水の拡散を調べ、低密度の相における拡散と高密度の相における拡散がそれぞれ並行して起こるというモデルを提唱した<sup>31-33</sup>。Jacobs-Jones model では、時間を関数とした正規化された吸水量の変動は下記式によって与えられる:

$$M(t) = V_d \left[ 1 - \exp \left\{ -7.3 \left( \frac{D_d t}{h^2} \right)^{0.75} \right\} \right] + (1 - V_d) \left[ 1 - \exp \left\{ -7.3 \left( \frac{D_l t}{h^2} \right)^{0.75} \right\} \right] \quad (2-2)$$

ここで、 $M(t) = M_t / M_\infty$  であり、 $M_t$  は時間  $t$  における水分の重量パーセント濃度、 $M_\infty$  は平衡状態における水分の重量パーセント濃度、 $V_d$  は高密度相の体積分率、 $D_d$  は高密度相における拡散係数、 $D_l$  は低密度相における拡散係数、 $h$  は試料の厚みである。

Jacobs と Jones の研究で用いた SEBS 系のサンプルでは、ポリマーの官能基と水分子との間に働く相互作用を考慮する必要がなかったため、2 相における密度の違いが水の拡散に影響する唯一の因子として扱われている。ところがその後、Maggana と Pissis は、エポキシ系のサンプルにおける水の拡散挙動を調べた際に、密度の差異だけでなく親水性の違いも考慮する必要があったため、Jacobs-Jones model を改良した<sup>34</sup>。Maggana と Pissis によって提唱された modified Jacobs-Jones model では、水の拡散成分の総量、 $M_t$  は二相それぞれにおける拡散成分の合計として表され、下記式で与えられる:

$$M_t = M_1 \left[ 1 - \exp \left\{ -7.3 \left( \frac{D_1 t}{h^2} \right)^{0.75} \right\} \right] + M_2 \left[ 1 - \exp \left\{ -7.3 \left( \frac{D_2 t}{h^2} \right)^{0.75} \right\} \right] \quad (2-3)$$

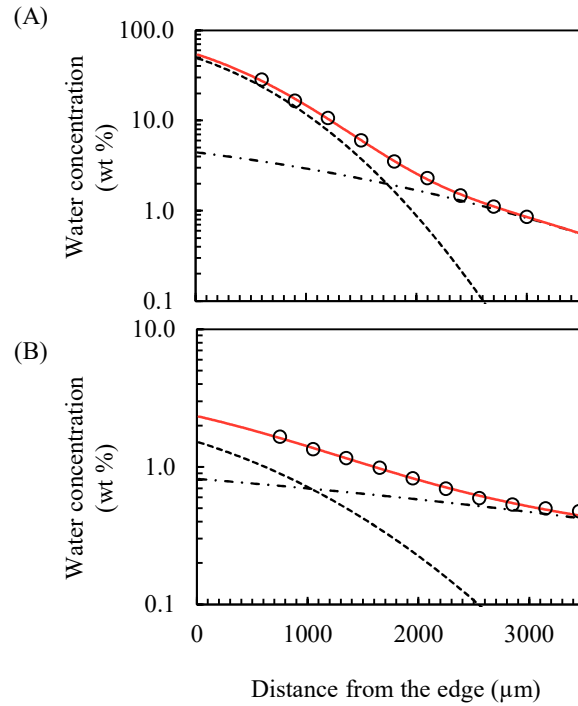
ここで、 $D_1$  および  $D_2$ 、 $M_1$  および  $M_2$  はそれぞれ、両相における拡散係数と平衡状態における吸水量である。極性領域と分極した水分子との間に極性-極性相互作用が働くアイオノマーの系に対しては、水の拡散挙動の解析に modified Jacobs-Jones model が適していると考えられる。そこで、式 (2-3) の modified Jacobs-Jones model を式 (2-1) を使って書き換えると、距離  $x$  と時間  $t$  の関数として表される水分濃度  $C(x, t)$  は下記式で与えられる:



$$C(x, t) = C_p \cdot \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_p t}}\right) + C_a \cdot \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_a t}}\right) \quad (2-4)$$

ここで、 $D_p$  および  $D_a$ 、 $C_p$  および  $C_a$  はそれぞれ、極性領域および非極性マトリックスにおける拡散係数および  $x=0$  における水分濃度 (表面濃度) である。この時、平衡状態における飽和水分濃度  $C_0$  は  $C_p + C_a$  に一致する。

式 (2-4) の modified Jacobs-Jones model を用いてアイオノマー中の水の拡散をフィッティングした結果を Figure 2-5 に示す。Figure 2-5 から、測定範囲全体に渡って modified Jacobs-Jones model が本実験におけるアイオノマー中の水の拡散データに良好なフィッティングを与えることが分かる。式 (2-4) のフィッティングにより得られた拡散パラメーターを Table 2-1 にまとめる。予想した通り、ナトリウムおよび亜鉛どちらのアイオノマーにおいても、 $C_p$  の値は  $C_a$  よりも高い値を示した: Na-ionomer,  $C_p / C_a = 11.2$ ; Zn-



**Figure 2-5.** Water concentration profiles (circles) for (A) Na-ionomer and (B) Zn-ionomer with the best fits by using the modified Jacobs-Jones diffusion model (red solid line): diffusion-1 (dot line) and diffusion-2 (dash dot line) correspond to diffusion through polar and non-polar phase, respectively. Reproduced from *J. Appl. Polym. Sci.* **2020**, *137* (31), 48929. Copyright 2020 Wiley Periodicals, Inc.

Table 2-1. Diffusion Parameters for Na-ionomer, Zn-ionomer, PVB and Na-ionomer-2

	Na-ionomer	Zn-ionomer	PVB	Na-ionomer-2
$C_0$ (wt %) <sup>b</sup>	54.5	2.3	3.4	3.8
$C_p$ (wt %) <sup>c</sup>	50.0	1.5	NA	3.1
$C_a$ (wt %) <sup>d</sup>	4.5	0.8	3.4	0.7
$D_p$ ( $\mu\text{m}^2/\text{min}$ ) <sup>c</sup>	$2.5 \times 10^2$	$1.1 \times 10^2$	NA	$4.4 \times 10^1$
$D_a$ ( $\mu\text{m}^2/\text{min}$ ) <sup>d</sup>	$1.8 \times 10^3$	$1.7 \times 10^3$	$1.7 \times 10^4$	$2.5 \times 10^2$

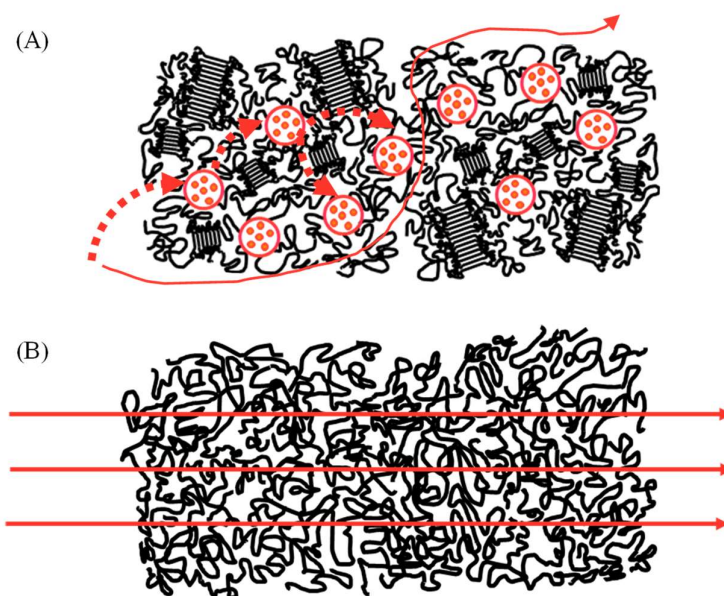
<sup>a</sup> Parameters obtained by water concentration profiles and WVTR data fitted by the modified Jacobs-Jones model for Na-ionomer, Zn-ionomer and Na-ionomer-2 and by Fickian diffusion model for PVB. <sup>b</sup>  $C_0$  is the total water content at equilibrium and equals to  $C_p + C_a$ . <sup>c</sup>  $C_p$  and  $D_p$  are water concentration at  $x = 0$  (surface concentration) and diffusion coefficient for the polar phase, respectively. <sup>d</sup>  $C_a$  and  $D_a$  are water concentration at  $x = 0$  and diffusion coefficient for the non-polar amorphous matrix.

Reproduced from *J. Appl. Polym. Sci.* **2020**, *137* (31), 48929. Copyright 2020 Wiley Periodicals, Inc.

ionomer,  $C_p/C_a = 1.9$ 。一方、 $D_p$ は $D_a$ よりも一桁低い値を示した。以上の解析結果から推定された PVB 封止材及びエチレンアイオノマー封止材における水の拡散挙動を Figure 2-6 に図示した。Figure 2-6 A に示されるように、極性ドメインを形成しない PVB 封止材中では拡散が一様に進行する。一方、Figure 2-6B に示されるアイオノマー封止材中では、拡散が不均一に進行し、極性領域における水の拡散は高い  $C_p$  と低い  $D_p$  を持つ拡散（太い破線）、非極性領域における水の拡散は低い  $C_p$  と高い  $D_p$  を持つ拡散（細い実線）、そしてそれら拡散の総和として封止材中の水分濃度  $C(x, t)$  が決まる。

Kempe は、Fick の拡散モデルを用いて、各種封止材の WVTR データから溶解度と拡散率を評価している<sup>35</sup>。本研究で求めた PVB の拡散係数および表面濃度は、Kempe が PVB 封止材について報告した値とよく一致する。エチレンアイオノマー試料について、Kempe の報告値と本研究結果を比較すると、Zn-ionomer については  $D_a$  と  $C_0$  が同程度の値であり、Na-ionomer については  $D_a$  が同程度の値であった。Kempe は Fick の拡散モデルから拡散係数を求めているため、 $D_p$  については言及していないものの、Kempe の報告している拡散係数と比較すると本研究で求めた  $D_p$  は共に一桁小さい値であった。一方、Na-ionomer の  $C_0$  については、Kempe の報告した値よりも一桁高い数値であった。この要因として、Kempe が Fick の拡散モデルと仮定して解析したことも考えられるが、本研究で使用した Na-ionomer および Zn-ionomer はその融点が 80 °C 未満であるため、試験環境下において非晶状態であるのに対し、Kempe の使用したアイオノマー封止材の融点は試験温度よりも高く、測定環境でポリエチレン結晶が融解して

いなかったことが主たる要因であると考えの方が妥当である。なぜなら、一般的に、半結晶性高分子にとって熔融状態にあるか否かは溶解度を定める大きな因子であり、その影響については本研究の後半に置いて、Na-ionomer-2 と Na-ionomer の拡散パラメーターに基づいて詳細に議論することとする。



**Figure 2-6.** A schematic image of water diffusion into (A) PVB and (B) ionomer's three-phase-structure: crystalline lamellae of polyethylene, amorphous matrix and ionic multiplets (circle). Diffusion of water in PVB is assumed to proceed uniformly as shown by solid red arrows. Possible diffusion routes of water molecules for ionomer through the polar phase with high  $C_p$  and low  $D_p$  and non-polar amorphous matrix with low  $C_a$  and high  $D_a$  are shown by dashed thick red arrow and solid thin red arrow, respectively. Reproduced from *J. Appl. Polym. Sci.* **2020**, 137 (31), 48929. Copyright 2020 Wiley Periodicals, Inc.

ところで、Na-および Zn-ionomer の  $D_a$  は PVB と比較して約一桁低い値であったことには注意が必要である。 $D_a$  はアモルファス相における拡散係数であり、一般的には密度と反比例の関係にある。しかし、本研究の場合、PVb の密度はアイオノマーよりも高いにも関わらず、PVb の方が高い  $D_a$  を示した。このことから、PVb とアイオノマーにおける非晶質相と水分子の相互作用の違いを反映した結果であると解釈できる。このことは即ち、アイオノマー中に存在する極性基の多くはイオン会合体形成に消費されており、結果としてアイオノマー中のアモルファス相は PVb よりも低い極性を持つことを示唆している。

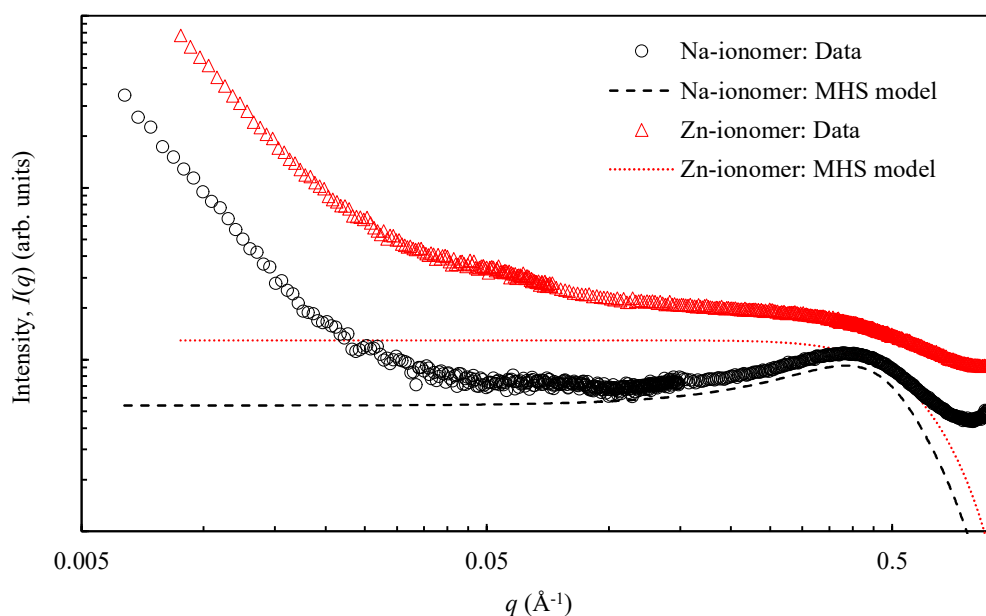
本研究で調べた試料において、 $C_0$  については明確な違いが認められ、その順列は: Na-ionomer >> PVb > Zn-ionomer であった。即ち、Na-ionomer は 80 °C での浸漬試験において、最も高い吸水ポテンシャルを持つ材料であることを意味している。この結果は、R. W. Rees の報告と矛盾しない<sup>36</sup>。Rees はエチレンアイオノマー (3.5 mol% methacrylic acid, 75–80% neutralized) の圧縮成形シート (2.5 inch × 0.5 inch × 60 mil) を沸騰水に一時間浸漬させ、その吸水性を評価した。その結果、ナトリウム塩アイオノマーの吸水量は 2.25 wt % で、一方、亜鉛塩アイオノマーおよびベースの EMAA 樹脂の吸水量はそれぞれ 0.22, 0.13 wt % であることを報告している。Xie *et al.* は種々のカチオン種で中和されたスチレンアイオノマーの吸水量を調べており、その順列は:  $\text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Pb}^{2+}$  で、ナトリウム塩アイオノマーは亜鉛塩アイオノマーよりも明確に高い吸水性を示すことを報告している<sup>37</sup>。彼らはナトリウムと亜鉛で異なる吸水性を示した理由を、カチオン種の性質によって説明している: アルカリ金属であるナトリウムイオンは一価の陽イオンであり静電相互作用は小さいが、二価の亜鉛イオンの場合には分子間に強いイオン性架橋構造を形成する。また、彼らは亜鉛イオンに比べてナトリウムイオンの方が水和しやすい性質であることもまた要因に挙げている。Grady *et al.* は EXAFS を用いてエチレンアイオノマー中のナトリウムイオンあるいは亜鉛イオンの周りの局所構造の解明に取り組んでおり<sup>29,38,39</sup>、水分子の影響についても言及している。彼らによれば、既に述べた通り、亜鉛塩アイオノマーの場合には水分子がイオン会合体端部の亜鉛イオンあるいは孤立した亜鉛イオンにのみ配位可能であるのに対し、ナトリウム塩アイオノマーの場合には近接するナトリウムイオン間で水分子が安定化されるため、イオン会合体内部の領域にまで水分子が到達可能である。そのため、同じ MAA 濃度、中和度で比較した場合、ナトリウム塩アイオノマーの方が亜鉛塩アイオノマーよりも高い吸水性を示す。従って、本研究結果で確認された Na-ionomer の相対的に高い  $C_p$  は、これら既往の研究結果と矛盾せず、modified Jacobs-Jones model の妥当性が支持される。

### 2.3.3 拡散パラメーターと高次構造

金属イオンの性質がアイオノマーの吸水性に影響を及ぼすのは確かであるが、modified Jacobs-Jones model による解析からも判明したように、水の拡散は極性あるいは非極性領域の双方で起きている現象であること、そして、水分子はイオン会合体およびマトリックス中に分散する (イオン会合体を形成しない) 孤立したイオン対の両者と相互作用を持つため、一つ一つのイオンと水分子の相互作用もさることながら、そのイオンが形成するアイオノマーの高次構造もまた考慮すべき因子だと言える。そこで、SAXS を用いて Na-および Zn-ionomer の高次構造の差異について調べた。SAXS の円環平均散乱強度プロファイルを Figure 2-7 に示す。Na-および Zn-ionomer 共にその散乱パターンに複数のピークが確認され、広角側から順に、グラフの端の  $q = 0.6 \text{ \AA}^{-1}$  付近にその散乱の裾野が認められる非晶質由来のハローパターン、 $q = 0.3 \text{ \AA}^{-1}$  付近のブロードなアイオノマーピーク、 $q = 0.05 \text{ \AA}^{-1}$  付近のラメラの長周期、そして、 $q < 0.01 \text{ \AA}^{-1}$  の低角側に見られる upturn、と考えられる。ここで、 $q$  は散乱ベクトルで、 $q = 4\pi \sin\theta/\lambda$  で与えられる ( $2\theta$  は散乱角、 $\lambda$  は実験に用いた X 線の波長、 $1.54 \text{ \AA}$ )。得られた SAXS データでは、それぞれの階層構造の散乱パターンが重なり合っているため、構造毎の散乱モデルを用いて同時にフィッティングする必要がある。そのため、ラメラ長周期については Lorentz 関数を、アイオノマーピークについては Yarusso と Cooper の提唱した modified hard sphere model<sup>40</sup> を、低角側の upturn については、power-law<sup>41,42</sup>,  $I \sim q^{-\alpha}$  ( $I$  は散乱強度、 $\alpha$  は定数) をそれぞれ使い、フィッティングを実施した。なお、フィッティングには、広角領域に裾野が確認されるハローパターンに対応した Lorentz 関数も含めた。フィッティングから得られた構造パラメーターを Table 2-2 にまとめる。

Li *et al.* が報告した通り<sup>43</sup>、upturn における power law の指数  $\alpha$  は金属イオンの種類に大きな影響を受けないことが分かる。しかしながら、modified hard sphere model から得られた構造パラメーターのうち、 $v_p$  については Na-および Zn-ionomer とで明確な違いが認められる。ここで、 $v_p$  はイオン会合体 1 個当たり占有する平均試料体積 (unit:  $\text{\AA}^3$ ) のことであり、その逆数はイオン会合体の数密度を示している。従って、得られた  $v_p$  の結果から、Na-ionomer 中に存在するイオン会合体の数は、Zn-ionomer のそれに対して約三倍であることが示唆される。双方のアイオノマーサンプルは同じ中和度を持っており、同じ EMAA ベースレジンから作られているため、金属イオンの種類によってイオン会合体の数がこれほど異なるというのは、一見おかしい結果のように思われるが、個々のイオン会合体中に含まれる金属イオンの数に着目することで説明が可能である。

Kutsumizu *et al.*は、イオン会合体のコアには、金属イオンだけでなくカルボキシレートアニオンも含まれていると仮定し、一つのイオン会合体に含まれるイオンの平均数およびイオン会合体形成に関与するイオンの分率を推定している<sup>44,45</sup>。彼らは、まず、エチレンアイオノマー中の個々のイオンペアが低分子量の酢酸ナトリウム塩あるいは酢酸亜鉛塩の結晶と同じ体積を占めると考え、ナトリウムの場合は一つのイオンペア当たり  $84 \text{ \AA}^3$ 、亜鉛の場合は  $91 \text{ \AA}^3$  の体積を占めると仮定した。イオン会合体コアの体積は、modified hard sphere model から求めることができるので、イオン会合体コアの体積を一つのイオンペア当たりの体積で除すことで、イオン会合体コアに含まれるイオンペア数,  $n_1 (\text{COO}^- + \text{COOH})$  が求まる。さらに、 $v_p$  当たり一つのイオン会合体が存在するので、 $v_p$  中に含まれるすべてのイオンペアがイオン会合体形成に関与するとした場合のイオン会合体コアに含まれるイオンペア数,  $n_2 (\text{COO}^- + \text{COOH}) = m N_A \rho v_p / \text{EW}$  が求まる。ここで、 $m$  は MAA のモル分率、 $N_A$  は Avogadro's number、 $\rho$  は試料の密度 ( $\text{g}/\text{\AA}^3$ )、EW はアイオノマーの等価重量 ( $\text{g}/\text{mol}$ ) である。従って、 $n_2 (\text{COO}^- + \text{COOH})$  は、一つのイオン会合体に含まれるイオン基の数の上限値とみなすことができる。また、 $\beta$  は、イオン会合体の形成に関与する側鎖の分率で、 $n_1(\text{COO}^- + \text{COOH}) / n_2(\text{COO}^- + \text{COOH})$  で与えられる。



**Figure 2-7.** SAXS profiles for Na- and Zn-ionomer with each modified hard sphere (MHS) model curve extracted from the best fits. Reproduced from *J. Appl. Polym. Sci.* **2020**, 137 (31), 48929. Copyright 2020 Wiley Periodicals, Inc.

Kutsumizu *et al.*の手法を用いて各パラメーターを算出した結果を Table 2-2 に示した。また、得られたパラメーターから予想されるアイオノマー中のイオン会合体および孤立したイオン対の分布を Figure 2-8 に示す。Na-ionomer は  $\beta = 0.7$  であり、即ち、全イオンの約 70% がイオン会合体形成に関与していることが示唆される。一方、Zn-ionomer では  $\beta = 0.2$  とイオン会合体形成に関与しているイオンは全体の約 20% に留まっており、上記  $v_p$  の差異はイオン会合体の形成しやすさ、即ちイオンの凝集しやすさを反映したと考えられる。従って、Zn-ionomer では Na-ionomer よりもイオン会合体形成に関与するイオンの分率が低く、イオン会合体の数密度 ( $1/v_p$ ) も約 1/3 と低いことが分かった。ところで、 $n_1(\text{COO}^- + \text{COOH})$  の結果からは、Na-ionomer の場合、約 4 個のイオンペアによってイオン会合体が形成されることが示唆されるが、対照的に、Zn-ionomer の場合は、約 1.5 個のイオンペアがイオン会合体を形成することを意味しており、明らかにイオン会合体の概念と矛盾した結果となる。このことから、 $n_1(\text{COO}^- + \text{COOH})$  の値が過小評価されていることが推測される。このことは、算出方法の仮定に原因があると考えられ、個々のイオンペアが占める体積を酢酸ナトリウム塩あるいは酢酸亜鉛塩から類推しているが、実際にはエチレンアイオノマーの場合にメチル基は含まれておらず、個々のイオンペアの占める体積が高く見積もられてしまうためだと考察される。Grady の報告では、亜鉛アイオノマーの場合、水分子はイオン会合体内部の亜鉛イオンにアクセスできないことが低吸水性の要因の一つと考えられており<sup>29</sup>、Na-ionomer と比較して Zn-ionomer の  $C_0$  が明確に低い値であることは、少なくともイオン会合体の端部と内部を構成する複数個の亜鉛イオンが凝集していることを示唆しており、このこともまた  $n_1(\text{COO}^- + \text{COOH})$  の値が過小

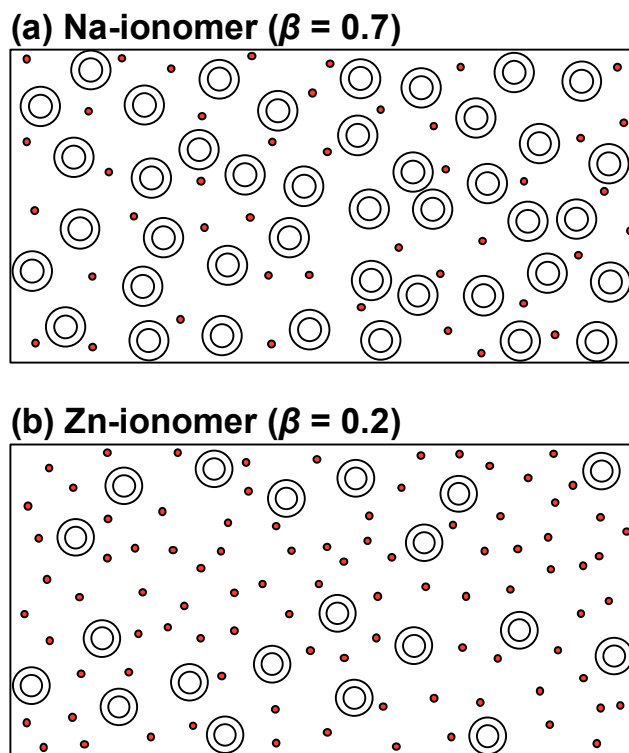
Table 2-2. Structural Parameters Estimated from SAXS Data for Na- and Zn-ionomer

Sample	$\alpha$	$R_1$ (Å)	$R_{CA}$ (Å)	$v_p$ (Å <sup>3</sup> )	$n_1(\text{COO}^- + \text{COOH})$	$n_2(\text{COO}^- + \text{COOH})$	$\beta$
Na-ionomer	2.99	4.3	6.0	$3.7 \times 10^3$	4.0	6.0	0.7
Zn-ionomer	2.98	4.0	5.2	$1.0 \times 10^4$	3.0	16.8	0.2

Note:  $\alpha$ , power-law exponent;  $R_1$ , ionic core of radius;  $R_{CA}$ , the closest approach distance between two ion multiplets;  $v_p$ , the mean volume occupied by one ion multiplet,  $n_1(\text{COO}^- + \text{COOH}) = (4\pi R_1^3/3)/(V_c)$  ( $V_c$ , the volume of crystals of low-molecular-mass sodium or zinc acetate);  $n_2(\text{COO}^- + \text{COOH}) = mN_A\rho v_p/\text{EW}$  [ $m$ , molar fraction of MAA comonomer units;  $N_A$ , Avogadro's number;  $\rho$ , polymer density; EW, ionomer equivalent weight per  $(\text{CH}_2\text{CH}_2)_1$   $m(\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}_{1-x}\text{Na}_x)_m$ ;  $v_p$ , the mean volume occupied by one ionic multiplet];  $\beta$ , fraction of side groups that are in aggregates given by  $n_1(\text{COO}^- + \text{COOH})/n_2(\text{COO}^- + \text{COOH})$ .<sup>44</sup>

Reproduced from *J. Appl. Polym. Sci.* **2020**, 137 (31), 48929. Copyright 2020 Wiley Periodicals, Inc.

評価されていることを支持している。従って、Table 2-2 に示される  $n_1(\text{COO}^- + \text{COOH})$  は過小評価されていると判断できるが、Kutsumizu *et al.*の手法は、Zn-ionomer 中のイオン会合体を構成するイオンの数が Na-ionomer の場合と比較して相対的に少ないと結論付けるには十分であり、Zn-ionomer の高い  $v_p$  値の事実とも矛盾しない結果である。以上から、Na-ionomer の  $D_p$  値が Zn-ionomer と比較して相対的に高い値であるのは、金属イオンの性質だけでなく、イオン会合体の数密度が高いことも要因であると考えられる。一方、 $\beta$  の違いから、マトリックス中に分散するイオン基の数は Zn-ionomer の方が Na-ionomer よりも多いことが示唆されるため、両者の  $D_a$  に有意な差が認められてもおかしくはないと考えられるが、実際には両アイオノマーの  $D_a$  に明確な差異が無かった。これは、マトリックス中のイオン基数の違いが水の拡散に及ぼす影響が、金属イオン自身の性質の違いによって丁度キャンセルされたためだと推定される。



**Figure 2-8.** Schematic images of the possible structure for Na-ionomer (a), and Zn-ionomer (b). Double circles and red dots represent ionic multiplets and isolated zinc ions, respectively. Note: the ionic multiplets and isolated ion pairs are segregated into non-crystalline spaces outside of the ethylene lamella stack regions.



### 2.3.4 アイオノマーの水分拡散モデルの検証：transient WVTR

Na-ionomer-2 について、その水蒸気拡散性を調べるため、transient WVTR 試験を行った。結果を Figure 2-9 に示す。なお、transient WVTR 試験温度は浸漬試験と同じ 80 °C であり、Na-ionomer-2 の融点が 84 °C であることから、この試験温度では Na-ionomer-2 中のポリエチレン結晶は融解していないものと考えられる。従って、Na-ionomer-2 は、80 °C 未満の融点を持つ Na-および Zn-ionomer とは異なる拡散性を示すことが予想される。まず、Fick の第二法則に従うと仮定した場合、時間の関数とした水蒸気透過率、WVTR ( $t$ ) は以下の式で与えられる<sup>24</sup>：

$$\text{WVTR}(t) = \frac{DC_0}{l} \left[ 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n e^{(-Dn^2\pi^2 t/l^2)} \right] \quad (2-5)$$

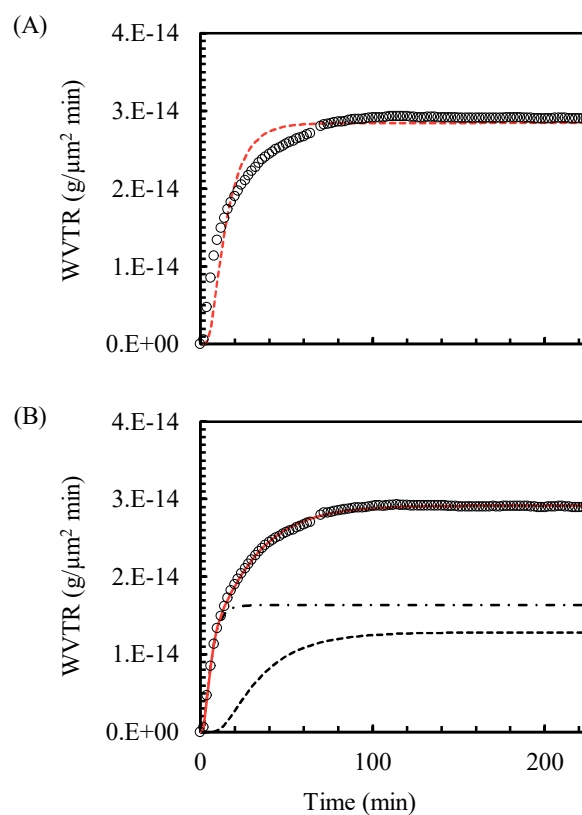
ここで、 $l$  はサンプルの厚みである。そして、modified Jacobs-Jones model を適用すると、式 (2-5) は下記式に書き換えられる：

$$\text{WVTR}(t) = \frac{D_p C_p}{l} \left[ 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n e^{(-D_p n^2 \pi^2 t/l^2)} \right] + \frac{D_a C_a}{l} \left[ 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n e^{(-D_a n^2 \pi^2 t/l^2)} \right] \quad (2-6)$$

式 (2-5) および式 (2-6) を用いて、transient WVTR データをフィッティングした結果をそれぞれ Figure 2-9 (A) および (B) に示す。

Figure 2-9 (A) から、Fick の拡散モデルでは、Na-ionomer-2 の transient WVTR データに対してフィッティング結果が大きくずれることが分かる。一方、Figure 2-9 (B) に示される modified Jacobs-Jones model を用いた場合、測定時間全体にわたって transient WVTR データを高い精度でフィッティング可能であることが分かる。ここから、transient WVTR においても、NIR 測定結果と同様に、アイオノマーの拡散モデルとして modified Jacobs-Jones model が適切であると判断できた。式 (2-6) を用いたフィッティングから得られた拡散パラメーターを Table 2-1 にまとめた。Na-ionomer と比較すると、Na-ionomer-2 のパラメーターはいずれも約一桁小さい値に留まっており、この違いはたとえ測定手法の違いを考慮したとしても有意な差異と言える。Na-ionomer-2 は、Na-ionomer と同じ MAA 濃度と中和度を有しているため、純粋に試験温度に対する融点の違いが水の拡散挙動に大きく影響するものと考えられる。試験温度よりも材料の融点が高い場合、ポリエチレン結晶の存在によって分子鎖の運動性は強く束縛されているため、自由体積は小さい状態となり、水分子は収着しにくい。一方、試験温度よりも融点が高い場合、ポリエチレン結晶が融解して分子鎖の運動性が相対的に高くなるため、自由体積が大きな状態となり、水分子が分子鎖間に取り込まれやすく、さらには、acid-cation exchange mechanism<sup>46</sup> を経てナトリウムイオンに配

位する可能性が高くなることが予想される。従って、太陽電池モジュールの長期信頼性という観点においては、太陽電池封止材は実曝露環境で生じる温度よりも高い融点を持つこと、また、透明性を損わない範囲で高い結晶化度を有することが望ましいと言える。



**Figure 2-9.** Transient WVTR data (circle) of Na-ionomer-2 sheet measured at 80 °C with the best fits from (A) the Fickian model (red dot line) and (B) the modified Jacobs-Jones model (red solid line): diffusion-1 (dot line) and diffusion-2 (dash dot line) correspond to diffusion through polar and non-polar phase, respectively. Reproduced from *J. Appl. Polym. Sci.* **2020**, *137* (31), 48929. Copyright 2020 Wiley Periodicals, Inc.

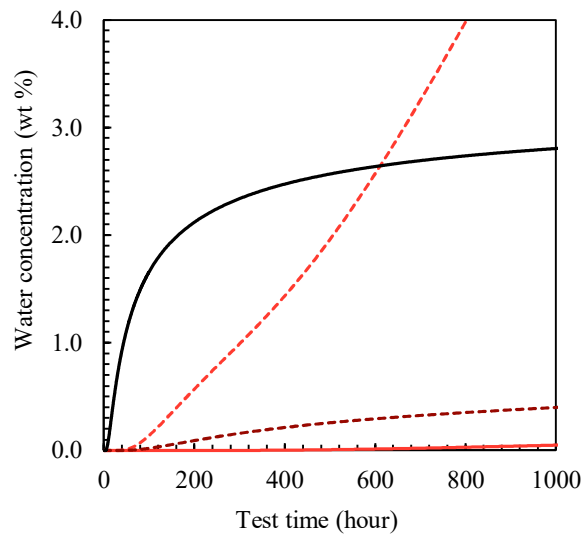
### 2.3.5 拡散モデルによるシミュレーション

太陽光発電におけるモジュール信頼性の標準規格である IEC 61215<sup>47</sup>をはじめ、加速試験の温度条件として 85 °C を採用した試験が多く存在するが、本研究で行った試験温度 80 °C はモジュール端部からの水分侵入を評価するのに当たって適切であると考えられる。なぜなら、モジュール端部及び角部では熱の対流性が良いため、一般的にモジュール中央部の温度と比べて 15 – 20 °C 低い温度であることが実測データから明らかになっているからである。Kempe *et al.*は、太陽電池モジュールのクリープ性能に封止材が及ぼす影響を評価するため、屋外曝露試験およびチャンバー試験でそれぞれクリープ距離を測定した<sup>48</sup>。その結果、チャンバー試験ではクリープが起こる温度環境であっても、屋外曝露の場合はほとんどの場合でクリープが起こらないことを確かめており、その原因として、モジュール中央部の温度と比べてモジュール端部の温度が 15–20 °C 低いため、流動変形が大きく抑制されるためだと報告している。

そこで、本研究で得られた拡散パラメーターを元に、外部湿度からの保護という観点で各種封止材を用いた合わせガラス太陽電池モジュールの長期信頼性を評価するため、80 °C 環境下におけるモジュール端部からの水分拡散の経時変化シミュレーションを行った。ここで、一般的な合わせガラスモジュールでは端部からシリコンセルまでの距離が 10 mm 以上であるため、本シミュレーションでは合わせガラスモジュール端部からの距離を 10 mm と設定した。結果を Figure 2-10 に示す。シミュレーション結果から、80 °C の温水に 100 時間浸漬した場合、合わせガラス端部から 10 mm の位置におけるアイオノマー封止材の水分濃度は 0.2 wt %未満であることが予想された。一方、PVB 封止材では、同じ浸漬時間で 1.7 wt %の水分濃度に達する結果を与えた。先述の通り、Na-ionomer は本試験に用いたサンプルの中で最も高い吸水ポテンシャルを持つ材料であり、シミュレーション結果と一見矛盾する。しかしながら、Na-ionomer 中では水分が極性相にトラップされて拡散係数が低い一方、PVB は Na-ionomer と比べて一桁高い拡散係数を有するため、水分子が相対的に早く拡散し、マクロな距離において PVB 中に拡散する水分量が Na-ionomer よりも高くなる結果を与えたと考察される。そのため、本シミュレーションからは、80 °C, 100% RH 環境下で 600 時間以上経過しない限り、Na-ionomer 中に拡散する水分濃度は PVB よりも低い値となることが予想された。

ところで、Na-ionomer は 80 °C の環境において熔融状態であり、未熔融状態と比較して拡散係数および表面濃度共に高い値を示すものと予想されるが、実際には太陽電池モジュールの製品寿命において、モジュール端部の温度が 80 °C を超えることはほとんどない<sup>49</sup>。即ち、実曝露環境で太陽電池モジュールが経験する温度とその曝露時間を考慮すると、最も高い吸水ポテンシャルを有する Na-ionomer であっても、結晶性ポリマーであることと拡散機構の違いによって、PVB よりも優れた水蒸気バリア機能を太陽電池モジュールに付与するものと期待される。また、エチレンアイオノマー材料における水分の拡散

性には金属イオンの種類、イオンの分布状態および融点が影響することを反映し、Zn-ionomer や融点が試験温度 (80 °C) 以上である Na-ionomer-2 の場合では、PVB に対し、一貫して優れた水蒸気バリア性能を示すことが示唆された。



**Figure 2-10.** Estimated water content as a function of time at 10 mm inside from the edge of a glass/glass module when subjected to hot water immersion at 80 °C; PVB (black solid line), Na-ionomer (red dot line), Zn-ionomer (darker red dot line) and Na-ionomer-2 (red solid line). Reproduced from *J. Appl. Polym. Sci.* **2020**, 137 (31), 48929. Copyright 2020 Wiley Periodicals, Inc.

## 2.4 結言

アイオノマーおよびPVB封止材を試料に用い、合わせガラスモジュール端部から侵入する水分の拡散挙動について調べた: Na-ionomer, Zn-ionomer, PVB。合わせガラスサンプルを 80 °C の温水浸漬試験に供し、NIR スペクトル測定によって、端部からの距離に対する封止材中の水分濃度を非破壊で測定した。得られた水分濃度プロファイルから、非晶性樹脂である PVB については Fick の拡散モデルで良好なフィッティング結果が得られたが、一方、相分離構造を有するアイオノマー系封止材は Fick の拡散モデルに従わないことが分かった。そこで、アイオノマーの相分離構造に適した拡散モデルとして modified Jacobs-Jones model を採用して解析したところ、良好なフィッティングを得ることに成功した。Modified Jacobs-Jones model に従うことから、アイオノマー系封止材中の水の拡散は、極性領域と非極性領域を経

由する二成分の並行した拡散の和によって表されることが示唆された。さらに、試験温度よりも高い融点を持つ Na-ionomer-2 を用いた transient WVTR 測定においても、アイオノマー材料中の拡散モデルとして modified Jacobs-Jones model が適切であることを確認した。また、融点の違いを反映し、Na-ionomer-2 の拡散パラメーターは Na-ionomer のそれよりも共通して一桁低い値であったことから、試験温度に対する融点の違いが封止材中の水分の拡散性に与える影響についても明らかとなった。

Na-ionomer と Zn-ionomer では異なる拡散性が確認されたため、SAXS 測定による高次構造解析を行ったところ、Zn-ionomer では Na-ionomer よりもイオン会合体形成に関与するイオンの分率が低く、イオン会合体の数密度 ( $1/v_p$ ) も約 1/3 と低いことが分かった。そのため、金属イオンの性質もさることながら、イオン会合体の数の違いもまた Na-ionomer と Zn-ionomer における極性領域中の拡散係数 ( $D_p$ ) の差異を引き起こす要因であると考察された。一方、非極性領域における拡散係数 ( $D_a$ ) は両アイオノマーで有意な差が認められなかったが、マトリックス領域中のイオン基数の違いが水の拡散に及ぼす影響が、金属イオン自身の性質の違いによって丁度キャンセルされたものと考察された。

得られた拡散パラメーターを元にして、合わせガラスモジュール端部からの水分侵入のシミュレーションを行った。Na-ionomer は最も高い表面濃度を持つ一方で、その拡散係数が PVB よりも小さいため、水分の拡散が起こりにくく、現実には太陽電池モジュールが経験する環境中では、PVB よりも水蒸気バリア性に優れることが示唆された。また、エチレンアイオノマー材料における水分の拡散性には金属イオンの種類、イオンの分布状態および融点が影響することを反映し、Zn-ionomer や融点が試験温度 (80 °C) 以上である Na-ionomer-2 の場合では、PVB に対し、一貫して優れた水蒸気バリア性能を示すことが示唆された。

以上、本研究では、太陽電池モジュールにおけるエチレンアイオノマー封止材中の水分拡散をより正確に予測することが可能となる知見が得られ、太陽電池モジュールの高寿命化あるいは発電素子部分の面積を最大化して単位面積当たりの発電量を向上させることに貢献することが期待される。また、今回得られた知見は、太陽光発電に限らず、エチレンアイオノマー材料のガスバリア性にも通ずる知見と言える。例えば、食品包装材料アプリケーションに適用した場合には、ガスバリア設計を最適化することでフードロス削減に役立つなど、近年注目を集める諸問題の解決にも貢献することが期待される。

## 2.5 参考文献

- (1) Köntges M.; Kurtz S.; Packard C.; Jahn U.; Berger K.A.; Kato, K.; Friesen T.; Liu H.; Van Iseghem M. *Review of Failures of Photovoltaic Modules*; 2014.

- (2) Masuda, A.; Yamamoto, C.; Tanahashi, T.; Sai, H.; Matsui, T. Direct Evidence for Pn Junction without Degradation in Crystalline Si Photovoltaic Modules under Hygrothermal Stresses. *Conf. Rec. IEEE Photovolt. Spec. Conf.* **2016**, 2016-Novem, 904–906.
- (3) Masuda, A.; Uchiyama, N.; Hara, Y. Degradation by Acetic Acid for Crystalline Si Photovoltaic Modules. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2015**, 54 (4S), 04DR04.
- (4) Czanderna, A. W.; Pern, F. J. Encapsulation of PV Modules Using Ethylene Vinyl Acetate Copolymer as a Pottant: A Critical Review. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **1996**, 43 (2), 101–181.
- (5) Meyer, S.; Timmel, S.; Gläser, M.; Braun, U.; Wachtendorf, V.; Hagendorf, C. Polymer Foil Additives Trigger the Formation of Snail Trails in Photovoltaic Modules. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2014**, 130, 64–70.
- (6) Hara, K.; Jonai, S.; Masuda, A. Potential-Induced Degradation in Photovoltaic Modules Based on n-Type Single Crystalline Si Solar Cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2015**, 140, 361–365.
- (7) Luo, W.; Khoo, Y. S.; Hacke, P.; Naumann, V.; Lausch, D.; Harvey, S. P.; Singh, J. P.; Chai, J.; Wang, Y.; Aberle, A. G.; et al. Potential-Induced Degradation in Photovoltaic Modules: A Critical Review. *Energy Environ. Sci.* **2017**, 10 (1), 43–68.
- (8) Luo, W.; Hacke, P.; Terwilliger, K.; Liang, T. S.; Wang, Y.; Ramakrishna, S.; Aberle, A. G.; Khoo, Y. S. Elucidating Potential-Induced Degradation in Bifacial PERC Silicon Photovoltaic Modules. *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* **2018**, 26 (10), 859–867.
- (9) Otth, D. H.; Ross, R. G. Assessing Photovoltaic Module Degradation and Lifetime From Long Term Environmental Tests. In *Proceedings, Annual Technical Meeting - Institute of Environmental Sciences*; 1983; pp 121–126.
- (10) Royne, A.; Dey, C. J.; Mills, D. R. Cooling of Photovoltaic Cells under Concentrated Illumination: A Critical Review. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2005**, 86 (4), 451–483.
- (11) Akbarzadeh, A.; Wadowski, T. Heat Pipe-Based Cooling Systems for Photovoltaic Cells under Concentrated Solar Radiation. *Applied Thermal Engineering*. Elsevier Ltd January 1, 1996, pp 81–87.
- (12) Chandrasekar, M.; Senthilkumar, T. Passive Thermal Regulation of Flat PV Modules by Coupling the Mechanisms of Evaporative and Fin Cooling. *Heat Mass Transf. und Stoffuebertragung* **2016**, 52 (7), 1381–1391.
- (13) Mishima, T.; Taguchi, M.; Sakata, H.; Maruyama, E. Development Status of High-Efficiency HIT Solar Cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2011**, 95 (1), 18–21.
- (14) Yang, W. S.; Park, B.-W.; Jung, E. H.; Jeon, N. J.; Kim, Y. C.; Lee, D. U.; Shin, S. S.; Seo, J.; Kim, E. K.; Noh, J. H.; et al. Iodide Management in Formamidinium-Lead-Halide-Based Perovskite Layers for Efficient Solar Cells. *Science (80-. ).* **2017**, 356 (6345), 1376–1379.
- (15) KEMPE, M. Modeling of Rates of Moisture Ingress into Photovoltaic Modules. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2006**, 90 (16), 2720–2738.
- (16) Kempe, M. D.; Dameron, A. A.; Moricone, T. J.; Reese, M. O. Evaluation and Modeling of Edge-Seal Materials for Photovoltaic Applications. In *2010 35th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*; IEEE, 2010; pp 000256–000261.

- (17) Yamaguchi, S.; Yamamoto, C.; Masuda, A.; Ohdaira, K. Influence of Backsheet Materials on Potential-Induced Degradation in n-Type Crystalline-Silicon Photovoltaic Cell Modules. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2019**, *58* (12), 120901.
- (18) Hasan, O.; Arif, A. F. M. Performance and Life Prediction Model for Photovoltaic Modules: Effect of Encapsulant Constitutive Behavior. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2014**, *122*, 75–87.
- (19) Cattaneo, G.; Galliano, F.; Chapuis, V.; Li, H.; Schlumpf, C.; Faes, A.; Söderström, T.; Yao, Y.; Grischke, R.; Gragert, M.; et al. ENCAPSULANTS CHARACTERIZATION FOR NOVEL PHOTOVOLTAIC MODULE DESIGN. In *29th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition*; 2014; pp 147–151.
- (20) Karas, J.; Sinha, A.; Buddha, V. S. P.; Li, F.; Moghadam, F.; Tamizhmani, G.; Bowden, S.; Augusto, A. Damp Heat Induced Degradation of Silicon Heterojunction Solar Cells with Cu-Plated Contacts. *IEEE J. Photovoltaics* **2020**, *10* (1), 153–158.
- (21) Rong, Y.; Hu, Y.; Mei, A.; Tan, H.; Saidaminov, M. I.; Seok, S. Il; McGehee, M. D.; Sargent, E. H.; Han, H. Challenges for Commercializing Perovskite Solar Cells. *Science* (80-. ). **2018**, *361* (6408), eaat8235.
- (22) Kapur, J.; Proost, K.; Smith, C. A. Determination of Moisture Ingress through Various Encapsulants in Glass/Glass Laminates. In *Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*; IEEE, 2009; Vol. 34th IEEE, pp 001210–001214.
- (23) Kapur, J.; Norwood, J. L.; Cwalina, C. D. Determination of Moisture Ingress Rate through Photovoltaic Encapsulants. *Photovolt. Spec. Conf.* **2013**, *39th IEEE*, 3020–3023.
- (24) Crank, J. *The Mathematics of Diffusion*; 1975.
- (25) LONGWORTH, R.; VAUGHAN, D. J. Physical Structure of Ionomers. *Nature* **1968**, *218* (5136), 85–87.
- (26) Kutsumizu, S.; Nagao, N.; Tadano, K.; Tachino, H.; Hirasawa, E.; Yano, S. Effects of Water Sorption on the Structure and Properties of Ethylene Ionomers. *Macromolecules* **1992**, *25* (25), 6829–6835.
- (27) Yarusso, D. J.; Cooper, S. L. Analysis of SAXS Data from Ionomer Systems. *Polymer (Guildf)*. **1985**, *26* (3), 371–378.
- (28) Jiang, M.; Gronowski, A. A.; Yeager, H. L.; Wu, G.; Kim, J. S.; Eisenberg, A. Structures and Properties of Hydrocarbon Ionomer Membranes. 2. Polystyrene-Based Cation Exchangers. *Macromolecules* **1994**, *27* (22), 6541–6550.
- (29) Welty, A.; Ooi, S.; Grady, B. P. Effect of Water on Internal Aggregate Structure in Zinc-Neutralized Ionomers. *Macromolecules* **1999**, *32* (9), 2989–2995.
- (30) Miwa, Y.; Kutsumizu, S. Diffusion Behavior of Water in Ethylene Ionomers. In *27th Ionomer Symposium*; 2014; pp 7–13.
- (31) Jacobs, P. M.; Jones, F. R. Diffusion of Moisture into Two-Phase Polymers. *J. Mater. Sci.* **1989**, *24* (7), 2331–2336.
- (32) Jacobs, P. M.; Jones, F. R. Diffusion of Moisture into Two-Phase Polymers. *J. Mater. Sci.* **1990**, *25* (5), 2471–2475.
- (33) Jacobs, P. M.; Jones, E. R. Diffusion of Moisture into Two-Phase Polymers. *J. Mater. Sci.* **1989**, *24* (7), 2343–2347.
- (34) Maggana, C.; Pissis, P. Water Sorption and Diffusion Studies in an Epoxy Resin System. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **1999**, *37* (11), 1165–1182.
- (35) Kempe, M. Understanding Moisture Ingress Rates in PV Modules

- <http://ccrhq.org/sites/default/files/community/308611/aiche-community-site-page/308716/barrierskempe.pdf>.
- (36) Frisch, K. C.; Klempner, D.; Patsis, A. V. Physical Properties and Structural Features of Surlyn® Ionomer Resins. In *Polyelectrolytes*; 1976; pp 177–197.
  - (37) Xie, H.; Feng, Y. Mechanical Behaviour and Water Absorption Properties of Ionomers from Copolymers with Uniform Polystyrene Grafts. *Polymer (Guildf)*. **1988**, 29 (7), 1216–1220.
  - (38) Farrell, K. V.; Grady, B. P. EXAFS Spectroscopy Studies of Cation Local Environment in Sodium-Neutralized Ethylene Copolymer Ionomers. *Macromolecules* **2001**, 34 (20), 7108–7112.
  - (39) Grady, B. P. Relative Size of Ionic Aggregates Determined by X-Ray Absorption Spectroscopy. *Polymer (Guildf)*. **2000**, 41 (6), 2325–2328.
  - (40) Yarusso, D. J.; Cooper, S. L. Microstructure of Ionomers: Interpretation of Small-Angle X-Ray Scattering Data. *Macromolecules* **1983**, 16 (12), 1871–1880.
  - (41) Grady, B. P. Effect of Coneutralization on Internal Aggregate Structure in Ethylene-Based Ionomers. *Macromolecules* **1999**, 32 (9), 2983–2988.
  - (42) Nagayama, K.; Chan, C. D.; Walls, D. J.; Londono, J. D.; Iwata, T. Rearrangement of Inhomogeneous Distribution of Ionic Multiplets in Ethylene Ionomer Induced by Artificial Weathering. *Polym. Degrad. Stab.* **2019**, 167, 139–145.
  - (43) Li, Y.; Peiffer, D. G.; Chu, B. Long-Range Inhomogeneities in Sulfonated Polystyrene Ionomers. *Macromolecules* **1993**, 26 (15), 4006–4012.
  - (44) Kutsumizu, S.; Tagawa, H.; Muroga, Y.; Yano, S. Small-Angle X-Ray Scattering Investigation of Noncrystalline Poly(Ethylene-Co-Methacrylic Acid) Ionomers. *Macromolecules* **2000**, 33 (10), 3818–3827.
  - (45) Kutsumizu, S.; Goto, M.; Yano, S.; Schlick, S. Structure and Dynamics of Ionic Aggregates in Ethylene Ionomers and Their Effect on Polymer Dynamics: A Study by Small-Angle X-Ray Scattering and Electron Spin Resonance Spectroscopy. *Macromolecules* **2002**, 35 (16), 6298–6305.
  - (46) Vanhoorne, P.; Register, R. A. Low-Shear Melt Rheology of Partially-Neutralized Ethylene-Methacrylic Acid Ionomers. *Macromolecules* **1996**, 29 (2), 598–604.
  - (47) International Electrotechnical Commission. *IEC 61215: Crystalline Silicon Terrestrial Photovoltaic (PV) Modules—Design Qualification and Type Approval*; 2016; Vol. Edition 1.
  - (48) Kempe, M. D.; Miller, D. C.; Wohlgemuth, J. H.; Kurtz, S. R.; Moseley, J. M.; Shah, Q. A.; Tamizhmani, G.; Sakurai, K.; Inoue, M.; Doi, T.; et al. Field Testing of Thermoplastic Encapsulants in High-Temperature Installations. *Energy Sci. Eng.* **2015**, 3 (6), 565–580.
  - (49) Miller, D. C.; Kempe, M. D.; Glick, S. H.; Kurtz, S. R. Creep in Photovoltaic Modules: Examining the Stability of Polymeric Materials and Components. In *2010 35th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*; IEEE, 2010; pp 000262–000268.



## 第三章

# 紫外線照射によって引き起こされる エチレンアイオノマー中に不均一に分布した イオン会合体の再配列

### 3.1 緒言

第一章で述べた通り、エチレンアイオノマーは、ナノスケールからマイクロスケールまでに及ぶ階層構造を持っており<sup>1</sup>、その高次構造についてはX線散乱<sup>2-4</sup>、透過型電子顕微鏡<sup>5</sup>、原子間力顕微鏡<sup>6</sup>などの手法により調べられてきた。しかしながら、エチレンアイオノマーの工業的応用を考えた場合、材料としての長期信頼性は必ず問われる性能であるにも関わらず、外部環境における各種ストレスが材料の高次構造に与える影響について言及した研究は少ない。エチレンアイオノマーの用途として近年期待されている太陽電池封止材の場合、太陽光発電システムとしての製品寿命である25–30年の期間にわたって、種々の外部環境ストレスからシリコンセルおよび太陽電池モジュール部材を保護すること、そして、自身の物性に変化がないことが求められており<sup>7-9</sup>、これら外部ストレスとエチレンアイオノマーの高次構造の関係の理解は材料設計や材料長期信頼性の点で重要である。太陽電池モジュール認証試験としては、IEC 61215<sup>10</sup>等に規定される加速試験により太陽電池モジュールとしての信頼性を評価するのが一般的であり、例えば、高温高湿試験（85 °C/85% RH）、温度サイクル試験（−40 °C から+85 °C での熱履歴サイクル）、結露凍結試験（85 °C/85% RH の高温高湿条件から−40 °C の低温条件の間で繰り返し変化させた際の結露および凍結に対する耐久性）、静的機械荷重試験（太陽電池モジュールパネルへ負荷する2400 Pa の静的荷重）などがある。また、モジュール長期信頼性を保証するため、屋外曝露環境で引き起こされる様々な劣化モードを再現する努力がなされており、IEC などの標準規格の他に数々の加速試験が提案されている。その中でも、近年では紫外線照射によるストレスが加わる促進耐候試験が注目を集めている<sup>11-14</sup>。

紫外線の影響による高分子の劣化現象として広く認知されているのは変色であり、多くの場合に黄変度や透過率を指標として劣化度合いや材料の耐久性を評価する<sup>13</sup>。太陽電池モジュールのようなガラス

に覆われた環境の場合、大部分の紫外線はガラスによって吸収され、紫外線照射ストレスが材料信頼性に及ぼす影響は湿度や熱といった因子に比べて大きくはないと考えられるが、紫外線の影響を無視できないケースも報告されている。例えば、EVA 封止材を用いたモジュールでは紫外線ストレスに起因する黄変の問題が報告されている<sup>7</sup>。この黄変の劣化メカニズムとしては、EVA 樹脂自身の劣化よりもむしろ、様々な環境ストレスに対する耐久性を担保することを目的として配合される酸化防止剤、紫外線吸収剤、ヒンダードアミン系光安定剤、架橋剤、架橋助剤などの添加剤が光熱劣化によって変色を引き起こす原因として作用するためと考えられている<sup>15,16</sup>。また、他の例では、EVA 封止材を用いた太陽電池モジュールを促進耐候試験 (weatherometer, WOM) に予め供し、次いで高温高湿試験を実施した場合、湿熱環境下で起こる劣化、即ち EVA の脱アセチル化に伴う酢酸ガスの発生が加速的に引き起こされることが報告されている<sup>17</sup>。なお、前者の変色 (黄変) は光の透過率を低下させるため、太陽電池モジュールの発電量そのものに影響するし、後者の脱アセチル化によって生じる酢酸ガスは、シリコンセルに取り付ける電極の化学腐食を引き起こして電気抵抗を増大させるため<sup>18,19</sup>、発電量の低下 (太陽光発電システム寿命の低下) を招いてしまう。即ち、たとえガラスに覆われた太陽電池モジュール構造であっても、紫外線は封止材の劣化に伴う太陽電池モジュールの劣化を誘発する要因となり得るため、その影響を調べることは、太陽光発電モジュールの信頼性にとって重要である。

アイオノマー封止材は、紫外線耐久性が高いことが報告されているが<sup>13,20</sup>、可視光透過率の変化に関する報告しかなく、その他の物性や化学構造及び高次構造への影響は未知であり、本章では、紫外線照射ストレスに対するエチレンアイオノマー封止材の長期信頼性を検証する。エチレンアイオノマーを封止材に用いた合わせガラスサンプルに WOM 試験を行い、その物性および構造の変化を調べる。化学分析、熱分析、光学分析により物性変化と材料劣化を、小角 X 線散乱 (SAXS) により高次構造の変化を検証する。SAXS プロファイルにおける  $q < 0.01 \text{ \AA}^{-1}$  の小角領域の upturn を power law,  $I \sim q^{-\alpha}$  で解析した際の指数  $\alpha$  の変化から、エチレンアイオノマー中に形成される不均一な金属イオンの分布構造の変化を議論する。さらに、SAXS 結果から考察される仮説について走査電子顕微鏡の反射電子像を用いて検証し、紫外線照射ストレスによって引き起こされるエチレンアイオノマーの高次構造変化のメカニズムを提案する。

## 3.2 実験

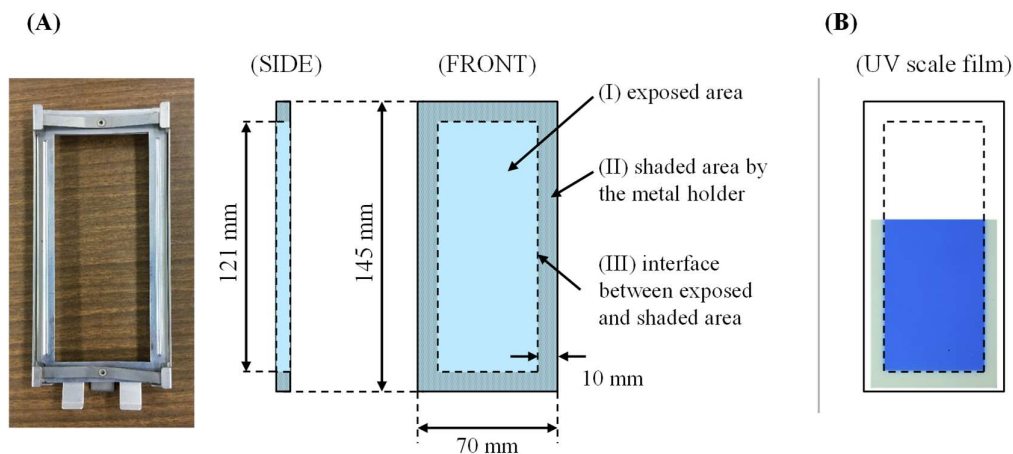
### 3.2.1 試料

Ethylene-methacrylic acid ランダム共重合 (EMAA) をナトリウムイオンで中和して得られたアイオノマーを試料として用いた。使用したアイオノマーの melt index (190 °C, 2160 g) は 6.2 g/10 min、密度は 0.98 g/cm<sup>3</sup>、融点は 67 °C であった。T ダイを備えた単軸押出機を用い、760 μm 厚の単層シートを作製し、得られた単層シートを 1.8 mm 厚のソーダライムフロートガラス 2 枚の間に重ね、次いで真空ラミネーターで 150 °C 温度条件でラミネートし、促進耐候試験に供する合わせガラスサンプル体を得た。

### 3.2.2 Xenon weatherometer (WOM) 試験

キセノンライト光源を備えた Atlas Ci 4000 Weather-Ometer を用い、合わせガラスサンプルを xenon WOM 試験に 24 時間曝露した。Xenon WOM 試験の条件は、300 – 400 nm 波長における光照射強度を 150 W/m<sup>2</sup>、ブラックパネル温度を 83 °C、相対湿度を 50% RH とした。試験に供する合わせガラスサンプルは、Figure 3-1 (A) に示すような金属製のホルダーに取り付けてから試験機にセットされるため、端部から約 10 mm の部分は金属製ホルダーによって遮蔽される。従って、xenon WOM 試験に供する合わせガラスサンプルには 3 つの異なる領域が存在する: (I) キセノンライトに直接曝露される領域、(II) 金属ホルダーによって覆われ、キセノンライトから遮蔽された領域、(III) 先述の二つの領域の境界 (Figure 3-1 (A) に図示)。紫外可視分光光度計 (UV-vis) を用い、合わせガラスサンプルに用いたガラス 1 枚を透過する光の照射エネルギー (波長 300 – 400 nm) を調べたところ、照射光エネルギーの 17.1% (25.65 W/m<sup>2</sup>) に相当する光が透過することが確かめられた。また、紫外線エネルギーに応じて変色する UV スケールフィルム (UVSCALE M, Fujifilm) を使用して、(I) 照射部および (II) 非照射部での紫外光強度の違いを可視化した。結果を Figure 3-1 (B) に示す。UV スケールフィルムの結果から、(II) 非照射部については UV スケールフィルムの感光が認められず、(I) 照射部と (II) 非照射部とでは照射される紫外光強度に明確な差があることが認められる。

Xenon WOM 試験後の合わせガラスサンプルを室温下で自然冷却させ、示差走査熱量測定 (DSC)、屈折率計、小角 X 線散乱 (SAXS)、電界放出型走査電子顕微鏡 (FE-SEM) による分析を行うため、合わせガラスから注意深くガラスを除去し、分析用のアイオノマー封止材サンプルを採取した。



**Figure 3-1.** A picture of a metal sample holder with schematic images of geometry for a laminated glass sample set in the metal holder for xenon weatherometer test (A) and a picture of UV scale film sandwiched between a pair of soda-lime float glass of 1.8 mm thickness and was subjected to a 3 hour xenon weatherometer test (B). The contrast of the UV scale film corresponds to the amount of UV light the film received: blue and white corresponds to high and low UV light energy, respectively. The UV scale film at (I) exposed area showed a significant color change to blue, while (II) shaded area completely kept its original color. Reproduced from *Polym. Degrad. Stab.* **2019**, 167, 139–145. Copyright 2019 Elsevier Ltd.

### 3.2.3 示差走査熱量測定 (DSC)

熱物性測定は、DSC (TA instruments, Q2000) を用いて不活性窒素ガス雰囲気下で実施した。4–5 mg の封止材サンプルを−90 °C から+150 °C まで昇温速度 10 °C/min で加熱して測定した (first run)。結晶化度は、DSC 測定における材料の融解エンタルピーを 100%ポリエチレン結晶の融解エンタルピー, 278 J/g で除して算出した<sup>21</sup>。

### 3.2.4 ラマンスペクトル分析

合わせガラス内部のアイオノマー層の化学的変化を調べるため、共焦点ラマン顕微鏡 (Renishaw M2000) を用いてラマンスペクトル測定を行った。励起波長は 785 nm とし、深さ方向のプロファイル測定結果から、深さ方向 1800  $\mu\text{m}$  の領域をアイオノマー層の測定位置として決定した。当該箇所でのレーザー強度は 50–100  $\mu\text{W}$  であった。対物レンズには 50 倍 (0.75 NA) のレンズを用いた。

### 3.2.5 屈折率計

(I) 照射部および (II) 非照射部におけるアイオノマーの屈折率は、循環式恒温水槽 (HAAKE Circulator, N6-C41) を備えた屈折率計 (Carl Zeiss Jena, Pulfrich-Refractometer PR2) を用い、Vブロック法により測定した。ここでVブロック法とは、入射光線がVブロックプリズムと試料の屈折率差によって偏角を生じ、その偏角を望遠鏡で測定することで試料の屈折率を算出する手法である。測定には  $d$  線 (587.62 nm) を採用し、測定温度は 25 °C とした。

### 3.2.6 小角 X 線散乱 (SAXS)

SAXS 測定は、3 個のピンホールを設置した小角 X 線散乱装置 (Rigaku, Micromax 007, rotating anode Cu  $k\alpha_1$  ( $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ ) source) と  $2048 \times 2048$  pixels の二次元検出器 (Bruker Vantec 2000) を使用して測定を行った。検出器上の個々の位置の相対的検出効率は、Fe55 放射線源を用いて補正した。SAXS 測定におけるカメラ長は、標準試料ベヘン酸銀を用いて校正した結果、34 および 140 cm であった。これは、測定範囲として  $0.007 \text{ \AA}^{-1} < q = 4\pi \sin\theta / \lambda < 0.6 \text{ \AA}^{-1}$  ( $2\theta$  は散乱角、 $\lambda$  は X 線の波長) に対応する。

### 3.2.7 走査電子顕微鏡 (SEM)

ブロック断面試料は、常温硬化型のエポキシ樹脂に包埋したアイオノマー試料をクライオウルトラマイクロトーム (Leica Cryo-ultramicrotome model UCT) を用い、-90 °C 環境下で厚み 100 nm で切削することで作製した。マイクロトームのナイフにはガラスナイフを使用した。試料表面の結露を防ぐため、作製したブロック断面試料をクライオウルトラマイクロトーム装置内の窒素ガス雰囲気下で常温に戻してから SEM の試料室に導入した。電界放出型走査電子顕微鏡には、JEOL 7600F Schottky field emission SEM を使用し、入射電子エネルギー、5 keV で観察を行った。検出器には低角度反射電子検出器を用い、各像の撮影時間は 134 秒以上とした。

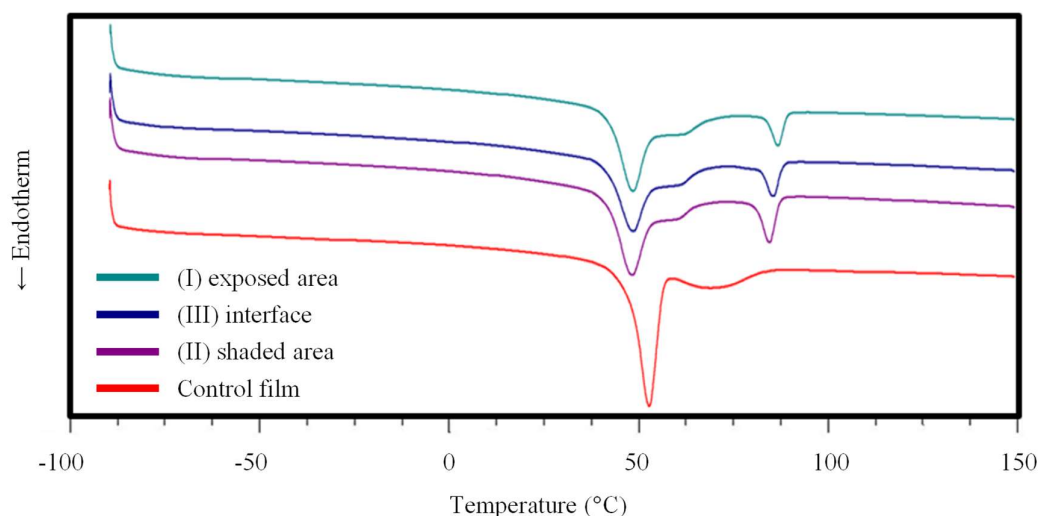
## 3.3 結果と考察

### 3.3.1 熱物性に xenon WOM 試験が与える影響

アイオノマーは良好な耐熱性と紫外線耐久性を持つことが知られているが<sup>13,22,23</sup>、xenon WOM 試験により融点および結晶化度がどのように変化するかを調べるため、DSC 測定を行った。(I) 照射部、(II) 非照射部、(III) 境界領域および WOM 試験を実施していないコントロールフィルムサンプルの DSC first run プロファイルを Figure 3-2 に示す。WOM 試験後のすべてのサンプルに共通して 86, 61, 48 °C に 3 つの吸熱ピークが観察された。一方、コントロールサンプルは 53, 70 °C の 2 つの吸熱ピークを示した。WOM

照射サンプルとコントロールサンプルに現れた吸熱ピークの違いについて考察するため、WOM 試験における合わせガラスサンプルの温度を熱電対で実測したところ、86 °Cであった。WOM 試験後のアイオノマーの吸熱ピーク温度と実測温度が一致することから、WOM 試験環境がアイオノマー封止材に対してアニーリング効果をもたらしたと考察される。即ち、コントロールフィルムは熔融状態から自然冷却されたのに対し、WOM 試験照射サンプルでは、試験温度 86 °C よりも低い融点を持つポリエチレン微結晶が熔融・再結晶化することで、86 °C に融点を持つ結晶が成長したものと考えられる。

DSC 曲線に現れた吸熱ピークのうち、86 °C 付近のピークはポリエチレン一次結晶の融解ピーク、また、48 °C 付近の吸熱ピークはエチレンアイオノマーに特有のピークで、イオン会合体形成により局所的な粘度が増加するため、一次結晶化で消費されなかったエチレン分子鎖により形成されるポリエチレン二次結晶の融解ピークと考えられている<sup>1,24,25</sup>。61 °C 付近のピークについては、ポリエチレン結晶としては低い融点であることから、この吸熱ピークもまたポリエチレン二次結晶に由来するものと推定した。WOM 照射サンプルの領域 (I), (II), (III) について、上記ポリエチレン結晶の融解ピーク温度は全て誤差 1 °C 以内であり:  $86 \pm 1$  °C,  $48.4 \pm 0.1$  °C and  $61.1 \pm 0.7$  °C、ピーク温度および融解エンタルピーに僅かな違いはあるものの、WOM チャンバー内に生じる温度分布のばらつきとアニーリング効果で説明できる範囲内であり、有意な差とは認められない。光照射環境の違いによる温度分布がサンプル内に生じること



**Figure 3-2.** DSC curves (first run) for the (I) exposed, (II) shaded, (III) interface area and a control film which was not subjected to the WOM test. Reproduced from *Polym. Degrad. Stab.* **2019**, 167, 139–145. Copyright 2019 Elsevier Ltd.

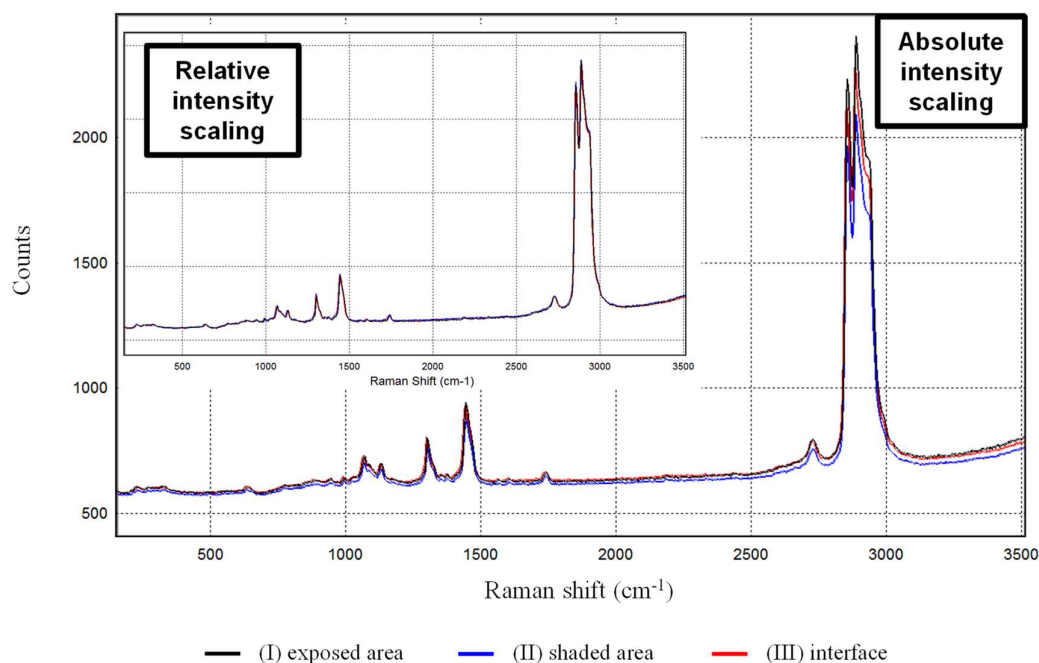
が予想されるものの、本研究で調べた3つの領域におけるDSC測定の結果からは、その影響は小さく、ポリエチレン結晶の融点や結晶化度に有意な影響を及ぼすことはなかったと考えられる。

ところで、WOM照射サンプルのfirst runにおける融解エンタルピーの合計から算出した結晶化度は $14.0 \pm 0.6\%$ で、一次結晶の結晶化度は $1.8 \pm 0.4\%$ であった。つまり、WOM照射後のアイオノマー中に存在する大部分のポリエチレン結晶は二次結晶化により成長した結晶であることを意味しており、WOM試験環境中では非晶質に近い状態であったことが推定される。

### 3.3.2 化学構造に xenon WOM 試験が与える影響

WOM照射サンプルの領域(I), (II), (III)について、アイオノマーの化学構造の変化をラマンスペクトルで分析した。Figure 3-3に、合わせガラスサンプルの領域(I), (II), (III)におけるアイオノマー層 (at a depth of 1800  $\mu\text{m}$ ) のラマンスペクトルを示す。

相対強度スケール (inset) から、それぞれの領域におけるスペクトルがほぼ完全に一致しており、紫外線照射の有無がアイオノマーの化学構造に対して有意な影響を及ぼさなかったことが示唆される。一方、絶対強度スケール (main figure) からは、(II) 非照射部、(III) 境界部と比較して (I) 照射部のスペクトル強



**Figure 3-3.** Raman spectra of the ionomer layer for the (I) exposed, (II) shaded and (III) interface area: relative intensity scaling (inset) and absolute intensity scaling (main figure). Reproduced from *Polym. Degrad. Stab.* **2019**, 167, 139–145. Copyright 2019 Elsevier Ltd.

度が相対的に高いことが分かる。DSC 測定結果から、領域 (I), (II), (III) における結晶サイズおよび結晶化度に有意な差が無いと仮定できるとすると、(I) 照射部のスペクトル強度が高くなった原因を非晶領域の自由体積変化に求めることができる。従って、ラマンスペクトルの相対強度及び絶対強度スペクトルから、紫外線照射ストレスによって化学構造に変化は起こらない、あるいは無視できるほど小さいが、エチレンアイオノマーの自由体積が小さくなる (密度が高くなる) という仮説を立てることができる。この仮説を検証するため、領域 (I) および (II) における屈折率を比較することとした。

### 3.3.3 屈折率に xenon WOM 試験が与える影響

高分子の巨視的な物性値である屈折率  $n$  は、微視的な物性である分子分極率,  $\alpha$  を用いて、以下の Lorentz-Lorenz の式で与えられる<sup>26)</sup>:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} N\alpha = \frac{4\pi}{3} \frac{\rho N_A}{M} \alpha = \phi \quad (3-1)$$

$$n = \sqrt{\frac{1 + 2\phi}{1 - \phi}} \quad (3-2)$$

ここで、 $N$ は単位体積当たりの分子数、 $\rho$ は密度、 $N_A$ は Avogadro's number、 $M$ は分子量である。ラマンスペクトルの結果から、照射部と非照射部とで分子分極率,  $\alpha$  の変化がないものと仮定すると、自由体積の減少に伴う密度  $\rho$  のみを変数となるため、WOM試験の照射部と非照射部の屈折率を比較することで、先述の仮説を検証することが可能である。そこで、WOM 照射サンプルの (I) 照射部および (II) 非照射部について、Vブロック法で屈折率の測定を行った。測定結果としては、領域 (I), (II) の屈折率はそれぞれ、 $1.4957 \pm 0.0003$  および  $1.4957 \pm 0.0005$  であり、両者に有意な差は認められず、仮説を証明するには至らなかった。しかしながら、屈折率の誤差値が異なる点については、注意を払うべきである。屈折率の誤差については、屈折率計で観測されるスペクトル線の「ぼやけ」によるもので、サンプル内部の不均質性および複屈折に由来すると考えられる。そのため、当該差異は極めて小さく推測の域を出ないものの、照射部では不均質性あるいは複屈折が非照射部よりも僅かに少なくなっている可能性が示唆される。このことは、ラマンスペクトルの結果と矛盾しない。

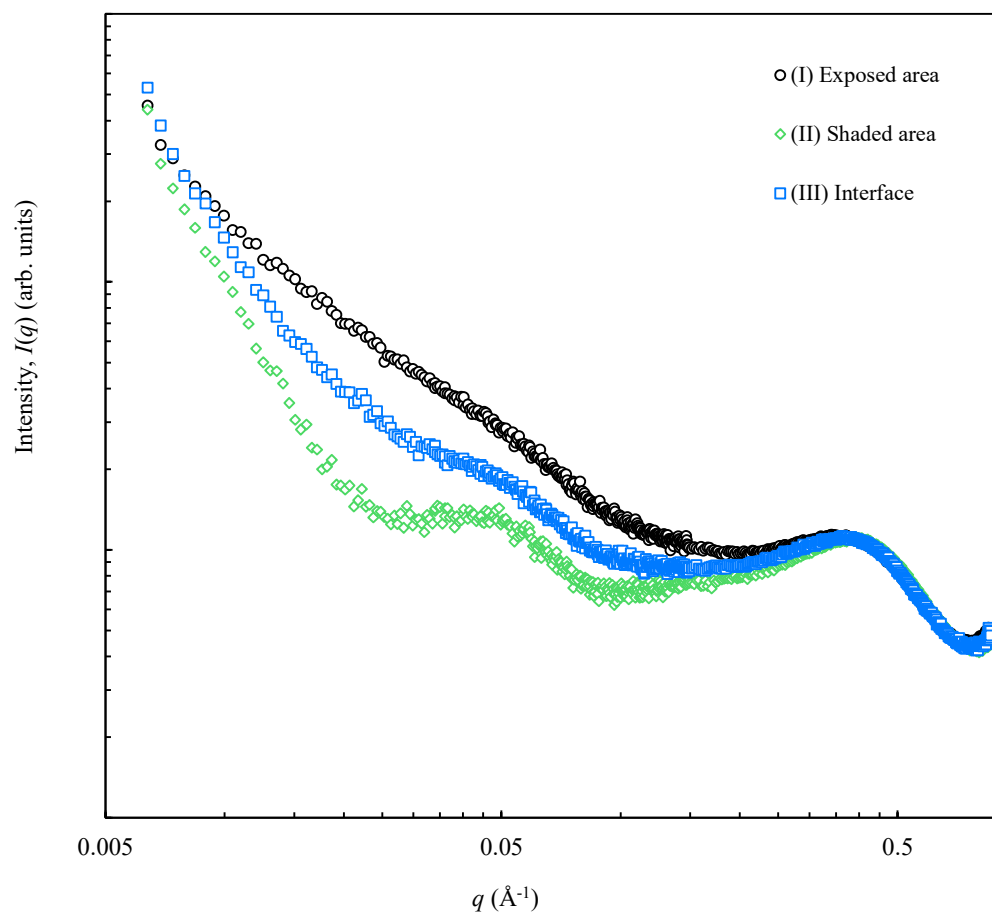


### 3.3.4 xenon WOM 試験の照射部・非照射部における高次構造変化

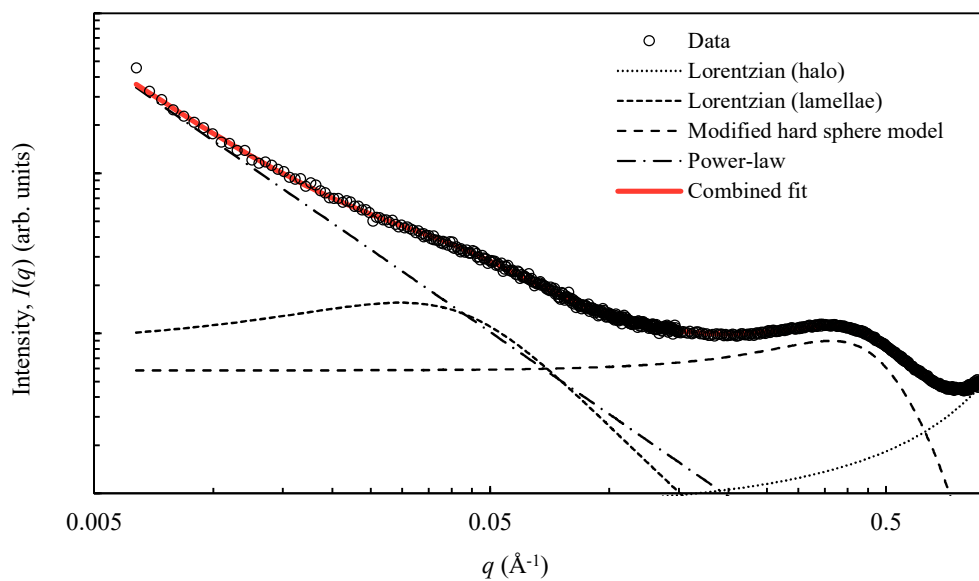
ラマンスペクトルおよび屈折率測定で示唆された構造変化を検証するため、SAXS 測定を行った。Figure 3-4 に領域 (I), (II), (III) それぞれにおける SAXS 像の円環平均散乱強度プロファイルを示す。 $q > 0.08 \text{ \AA}^{-1}$  の領域では特に違いは認められないものの、 $q = 0.01 \text{ \AA}^{-1}$  より低角側の upturn では散乱強度に明確な違いが認められる。このことから、80  $\text{\AA}$  未満のスケールの構造は WOM 試験で影響を受けないが、それよりも大きな構造、特に 600  $\text{\AA}$  より大きなスケールでは紫外線照射の影響を受けることが示唆される。この低角側の upturn の違いがどのような高次構造変化を反映しているのかを調べるため、各構造モデルによるフィッティングを行った。グラフの広角側の端の  $q = 0.6 \text{ \AA}^{-1}$  付近にその裾野が認められる非晶質由来のハローパターンは Lorentz 関数、 $q = 0.3 \text{ \AA}^{-1}$  付近のブロードなアイオノマーピークは modified hard sphere model<sup>2</sup>、 $q = 0.05 \text{ \AA}^{-1}$  付近のラメラの長周期は Lorentz 関数、そして、 $q < 0.01 \text{ \AA}^{-1}$  の低角側に見られる upturn は power-law<sup>27</sup>,  $I \sim q^{-\alpha}$  によって、それぞれフィッティングを行った。(I) 照射部、(II) 非照射部、(III) 境界部における SAXS プロファイルのフィッティング結果を Figure 3-5, 3-6, 3-7 にそれぞれ示す。

WOM 試験を行わなかったコントロールフィルムサンプルについても同様にフィッティング解析を行い、得られた構造パラメーターを Table 3-1 にまとめた。得られた構造パラメーターから、イオン会合体のサイズ ( $R_1$ ,  $R_{CA}$ ) は紫外線照射の有無に依存せずほぼ変わらないことが分かる。イオン会合体の数密度の逆数である  $v_p$  は、(I) 照射部で他の領域よりも僅かに高い値を示したが、違いとしては十分に小さく、誤差の範囲内であると判断できる。一方、低角側の upturn を power law でフィッティングした結果、非照射部では  $\alpha = 3.0$  であるのに対し、照射部では  $\alpha = 1.7$  になることが分かり、マイクロスケールの構造の表面フラクタル次元が変化したことが考えられる。

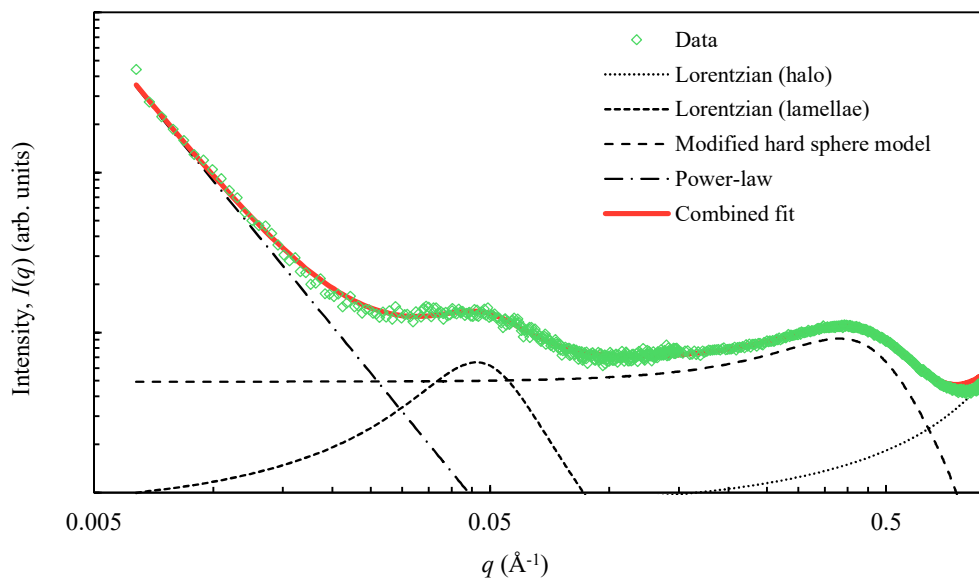
第一章で述べたように、既往の研究から、小角領域の upturn は化学構造上の不均一性に由来する中和イオンの不均一な分布によるものと考えられている<sup>27</sup>。ここで、化学構造上の不均一性とは重合時に生じるもので、ランダム共重合体である EMAA ベースポリマーでは、個々の分子鎖毎に MAA ユニットの共重合比率に一定のばらつきがあることに由来している。この MAA ユニットのばらつきが MAA 間に働く分子間相互作用によって電子密度差を伴うマイクロスケールの構造を生み出すとも考えられるが、金属イオンの分布が小角 upturn の直接的な原因であることを考慮するとむしろ、MAA 濃度のばらつきによってイオン会合体の分布に不均一性が生じることで、マイクロスケールの電子密度揺らぎが生じると解釈するのが妥当である。従って、WOM 試験での紫外線照射エネルギーによってイオン会合体の分布に変化が起これ、その結果 SAXS の小角 upturn が変化したと考察した。この仮説が正しければ、数百オングストロームからマイクロメートルと電子顕微鏡で観察できるスケールであり、さらにはイオン会合体分布の違いを反射電子の放出量の差によるコントラストとして検出することが可能な筈である。



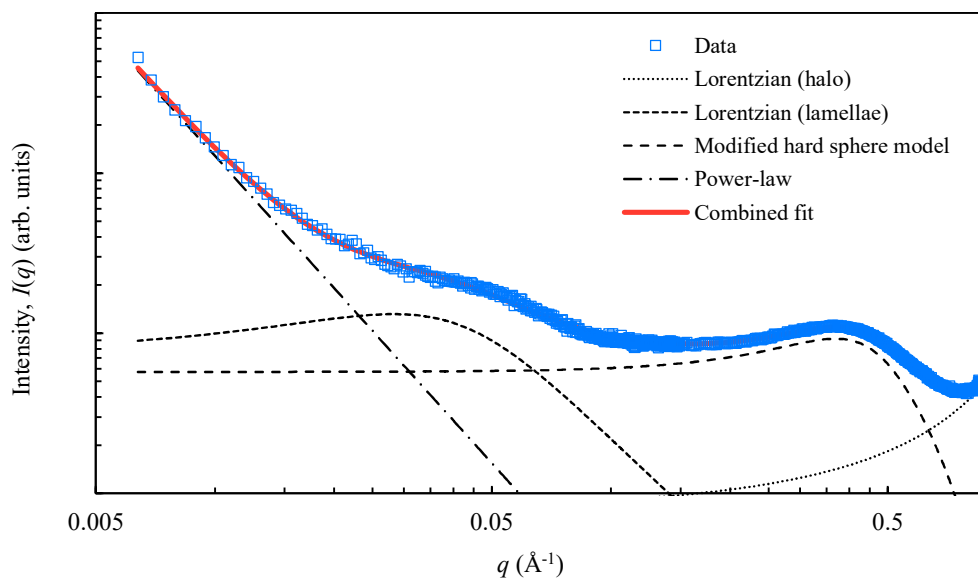
**Figure 3-4.** SAXS patterns of the ionomer layer for the (I) exposed, (II) shaded and (III) interface area. Reproduced from *Polym. Degrad. Stab.* **2019**, 167, 139–145. Copyright 2019 Elsevier Ltd.



**Figure 3-5.** SAXS data for the (I) exposed area with each fitting curve and combined fit. Reproduced from *Polym. Degrad. Stab.* **2019**, 167, 139–145. Copyright 2019 Elsevier Ltd.



**Figure 3-6.** SAXS data for the (II) shaded area with each fitting curve and combined fit.



**Figure 3-7.** SAXS data for the (III) interface area with each fitting curve and combined fit.

**Table 3-1. Structural Parameters Estimated from SAXS Data for the Studied Three Areas**

Sample	Lorentzian (crystalline)		upturn	ionomer peak		
	amplitude	Center ( $\text{\AA}^{-1}$ )	$\alpha$	$R_1$ ( $\text{\AA}$ )	$R_{CA}$ ( $\text{\AA}$ )	$v_p$ ( $\text{\AA}^3$ )
(I) Exposed area	0.16	0.030	1.7	4.6	6.1	$4.2 \times 10^3$
(II) Shaded area	0.07	0.046	3.0	4.4	6.2	$3.8 \times 10^3$
(III) Interface	0.13	0.028	2.7	4.5	6.1	$4.1 \times 10^3$
Control film	0.01	0.072	3.0	4.3	6.1	$3.7 \times 10^3$

Note:  $\alpha$ , power-law exponent;  $R_1$ , ionic core of radius;  $R_{CA}$ , the closest approach distance between two ion multiplets;  $v_p$ , the mean volume occupied by one ion multiplet.

Reproduced from *Polym. Degrad. Stab.* **2019**, 167, 139–145. Copyright 2019 Elsevier Ltd.

### 3.3.5 xenon WOM 試験の照射部・非照射部の BSE 像観察

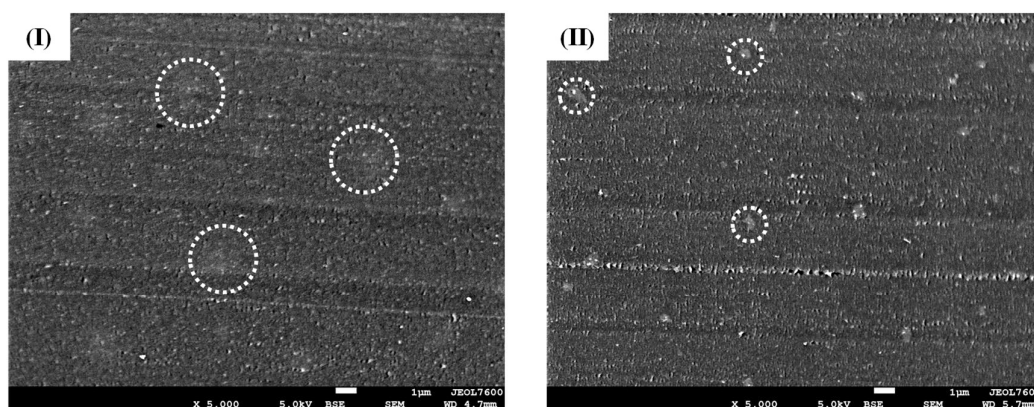
仮説を検証するため、反射電子検出器を備えた FE-SEM でアイオノマー試料の断面を分析した。Figure 3-8 に (I) 照射部および (II) 非照射部における反射電子 (BSE) 像を示す。主に topology をコントラストに反映する二次電子像とは異なり、BSE 像における画像のコントラストは主に平均原子番号を、次いで topology を反映する。Figure 3-8 の BSE 像には、topology を反映したナイフマークによる筋状のコントラストと切削時の摩擦で生じたスポット上の明るい点が観察されるが、これら topology コントラストとは異なり、平均原子番号を反映した円状のパターン (白い点線の円) も複数確認される。Figure 3-8 の BSE 像では、平均原子番号に由来するコントラストは極めて小さく、topology によるコントラストが支配的であるため、その平均原子番号の違いは極めて小さいことが分かるものの、円状の領域は、マトリックスよりも高いコントラストを持つ平均原子番号が高い領域、即ち、ion-rich な領域であると考えられる。領域 (I), (II) の ion-rich 領域を比較すると、非照射部と比べて照射部の方がサイズは大きく、より薄まって広がった形態をしている様子が観察される。

Taubert と Winey は、EMAA のナトリウム塩アイオノマーをサンプルに、scanning transmission electron microscopy (STEM) によるモルフォロジー分析を行い、異なるモルフォロジーを持つ 3 つの領域が存在することを発見した<sup>28</sup>。彼らの論文における phase I はイオン会合体あるいは孤立したイオン対が個々に分散していて STEM 像には特に特徴が観察されない。一方、Phase II と Phase III には、円状の凝集体 (aspect ratios of ~1) が観察され、その平均直径は 6.9 nm および 69 nm であったと報告している。STEM 装置の分解能の制限から、彼らは phase III に存在する Na-rich な凝集体の構造を明らかにするには至らなかったが、彼らの仮説の一つとして、数ナノメートルサイズのイオン会合体が集合して球状の Na-rich な凝集体を形成していることが提案されている。彼らの仮説に基づいて本研究の結果を考察した場合、BSE 像で観察された ion-rich な領域はイオン会合体の凝集ドメインに該当し、ドメイン構造形成に伴うイオン会合体の不均一な分布が、SAXS の小角 upturn に対応すると解釈される。従って、紫外線照射による upturn の変化は、WOM 試験によって化学構造上の不均一性が変化することでイオン会合体の空間的な再配列が可能となったためだと理解できる。

促進耐候試験の条件を様々に変えて検証した結果、紫外線照射を行わない限り upturn の変化は生じないことが分かった。即ち、赤外光照射や温度差などの要因では小角 upturn は影響を受けない。このことは Table 3-1 に示されるように、コントロールサンプルと (II) 非照射部とで指数  $\alpha$  に変化がなかったことも一致している。従って、紫外線照射が化学構造上の不均一性を変化させるうえで支配的な因子であ

と解釈できる。これら結果に基づいて、xenon WOM upturn の変化が起こるメカニズムを推察した (Figure 3-9)。まず、紫外線エネルギーによって、ラマンスペクトルで検出されないほど僅かではあるが、分子鎖の切断あるいはカルボキシ基の脱離が生じる。これにより、切断された分子鎖あるいは脱離したカルボキシ基が構成するイオン会合体は、その運動性が高くなるため、エントロピーを増大する方向にイオン会合体が再配列することが可能となる。このイオン会合体の空間的な再配列は、特に、エントロピー的に好ましくないイオン会合体の凝集ドメインで顕著となることは自明である。小角側に power law が現れる原因には諸説あるが、本研究で確認された指数  $\alpha$  の変化について mass-fractal<sup>29</sup> の原理を適用すれば、WOM 試験によって 100 nm スケールの高次構造が、拡散して広がる方向 (もしそうでなければ異方性が強くなる方向) に変化すると考えられるため、Figure 3-9 に示すメカニズムは指数  $\alpha$  の変化に矛盾しないと判断される。

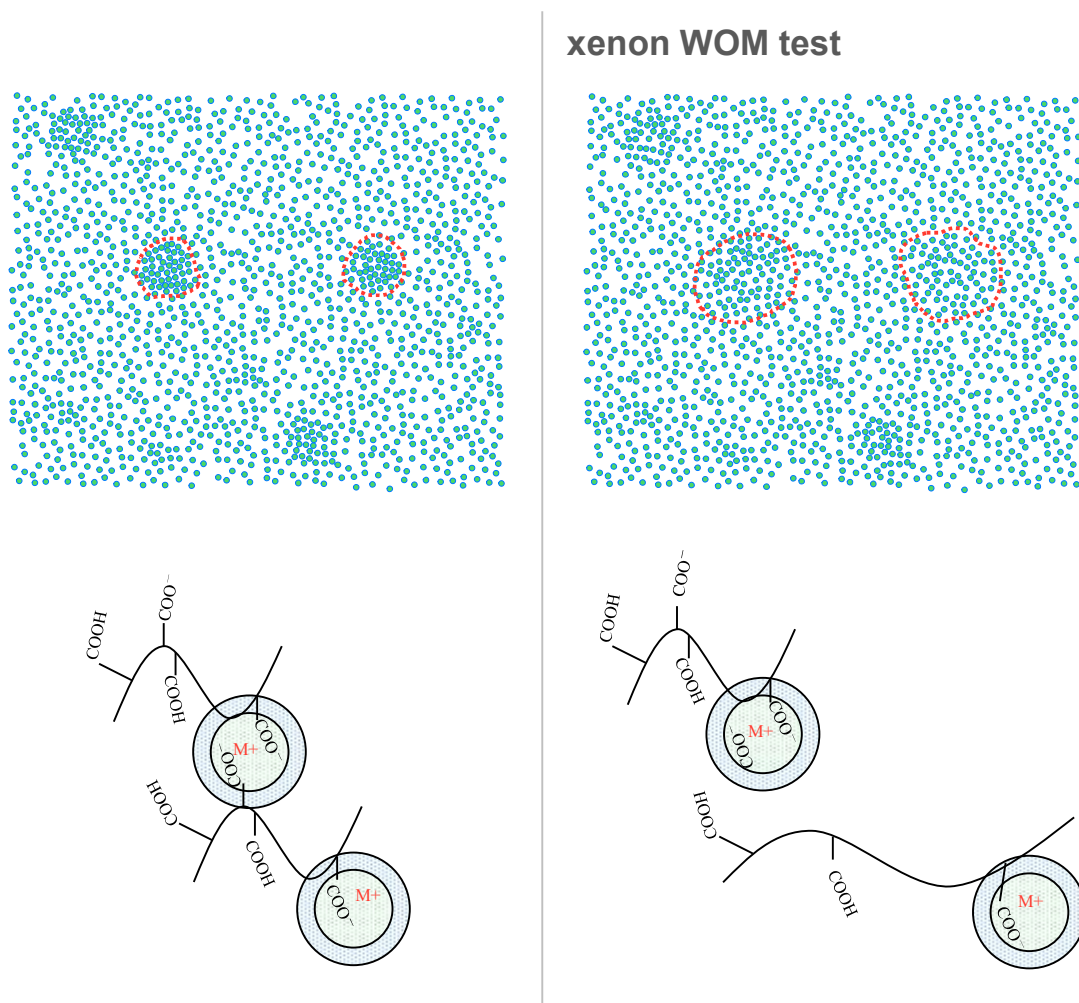
ところで、ラマンスペクトル測定の結果から、WOM 試験によって、照射部の非晶領域の自由体積が低下したと推測したが、このこともまた Figure 3-9 に示すメカニズムと一致する。なぜなら、紫外線照射の影響によりイオン会合体の凝集ドメインが拡散してより広範囲に広がることは、より広範囲での非晶質領域の運動性を束縛する結果をもたらすことが期待されるからである。Kutsumizu *et al.* は ESR を用いてイオン会合体周囲の分子鎖の運動性について調べており、イオン会合体の数密度がある濃度よりも高くなると (カルボキシ基の中和度が高くなると)、イオン会合体間の非晶領域の分子鎖の運動性までも束縛されることを報告している<sup>4</sup>。一般的には、このようなイオン会合体周辺の分子鎖の運動性が束縛された領域の連続体をイオンクラスター<sup>30</sup> と呼び、ナトリウムアイオノマーの場合には中和度 40%以上、



**Figure 3-8.** The backscattered electron (BSE) images for the (I) exposed and (II) shaded area after WOM test. The circles with white dotted lines highlight ion-rich areas. Reproduced from *Polym. Degrad. Stab.* **2019**, 167, 139–145. Copyright 2019 Elsevier Ltd.

亜鉛アイオノマーでは中和度 80%以上でイオンクラスターが形成される<sup>31</sup>。本研究で用いたアイオノマーの場合、その中和度を考慮すると、イオンクラスター構造を形成していないことが予想される。しかしながら、BSE 像に観察されるイオン会合体の凝集ドメイン領域においては、局所的なイオンクラスターが形成されている可能性がある。即ち、紫外線照射によって凝集ドメイン領域のイオン会合体が拡散し広がった場合、局所的なイオンクラスター領域もまた広範囲となり、より広範囲での非晶質領域の運動性が束縛されて自由体積が減少するものと考えられる。

本研究で提案されたメカニズムに基づいて考察すると、亜鉛やアルミニウムなど、二価以上の金属イオンによって中和されたアイオノマーの場合、ナトリウムなどの一価の金属イオンと比べてイオン会合体の運動性をより束縛するため、たとえ分子鎖の切断やカルボキシル基の脱離が起きたとしても、イオン会合体は容易に移動できず、小角 upturn の変化は起きにくいものと推察される。また、DSC 結果から、本研究に用いたサンプルは WOM 試験環境下で非晶質に近い状態であったと考えられるが、試験温度よりも高い融点を有するアイオノマー試料の場合、ポリエチレン結晶によって分子鎖の運動性が束縛されているため、この場合もまた upturn の変化が起こりにくいものと推察される。



**Figure 3-9.** Schematics for inhomogeneous ion multiplets distribution and the proposed rearrangement induced by UV irradiance. The double circles represent ion multiplets. From left to right, snapshots show: ionic multiplets distribution before rearrangement with red circle highlighting the domain of ionic multiplets (left); ionic multiplets distribution after rearrangement due to a few decarboxylation or chain scission induced by UV irradiance (right). The corresponding schematic drawings for the chemical structure changes are shown in bottom. Reproduced from *Polym. Degrad. Stab.* **2019**, 167, 139–145. Copyright 2019 Elsevier Ltd.



### 3.4 結言

合わせガラス構造におけるナトリウム塩エチレンアイオノマーの物性および構造に対し、xenon WOM 試験が及ぼす影響について調べた。Xenon WOM 試験に供する合わせガラスサンプルには3つの異なる領域が存在する: (I) キセノンライトに直接曝露される領域、(II) 金属ホルダーによって覆われ、キセノンライトから遮蔽された領域、(III) 先述の二つの領域の境界。これらの領域間に生ずる変化について化学分析、熱分析、光学分析によって検証したところ、そのいずれについても有意な差異はないことが確認された。一方、小角 X 線散乱により  $q < 0.01 \text{ \AA}^{-1}$  の小角 upturn のプロファイルが照射部と非照射部とで明確に異なることが分かり、power law,  $I \sim q^{-\alpha}$  を用いて解析した結果、指数  $\alpha$  が非照射部では 3.0 であるのに対し、照射部では 1.7 であることが明らかとなった。構造解析の結果、イオン会合体のサイズや数密度に変化はなく、マイクロスケールでのイオン会合体分布にのみ変化が生じたことが明らかとなった。さらに、BSE 像により、イオン会合体の凝集ドメインが紫外線照射によって拡散し広がる様子が観察された。小角 upturn の変化には紫外線照射が支配的な因子であるため、mass-fractal の原理から紫外線照射による upturn 変化のメカニズムを提案した: 紫外線照射によって僅かに分子鎖の切断あるいはカルボキシル基の脱離が起きることで、構成するイオン会合体の運動性が高くなり、結果的にエントロピー的に好ましい分布へと再配列することが可能となるため、イオン会合体の凝集ドメイン領域に存在するイオン会合体の拡散が起こる。

以上、本研究結果から、物性面での変化は確認されなかったものの、紫外線照射によってエチレンアイオノマー材料中で起こり得る構造変化に関する知見が得られた。長期耐候性（紫外線耐久性）や高透明性が求められる用途としては、太陽光発電以外にも例えばビニールハウス用途がある。ビニールハウス用途の場合、植物の生育に紫外線（UV-A）が必要であるため、紫外線を透過させる性能（紫外線吸収剤レス）と同時に、良好な耐候性が求められる。従って、添加剤によって紫外線耐久性を付与することできない用途であり、材料そのものに対する耐候性要求がより一層高い用途と言える。このような太陽光発電やビニールハウス用途など、材料の耐候性が要求されるアプリケーションでの材料信頼性には、実曝露環境を適切に反映するような加速試験時間や光照射強度を設定することが重要であり、今回得られた知見がその目的に活用されることが期待される。

### 3.5 参考文献

- (1) Grady, B. P. Review and Critical Analysis of the Morphology of Random Ionomers across Many Length Scales. *Polym. Eng. Sci.* **2008**, 48 (6), 1029–1051.

- (2) Yarusso, D. J.; Cooper, S. L. Microstructure of Ionomers: Interpretation of Small-Angle X-Ray Scattering Data. *Macromolecules* **1983**, *16* (12), 1871–1880.
- (3) Ding, Y. S.; Hubbard, S. R.; Hodgson, K. O.; Register, R. A.; Cooper, S. L. Anomalous Small-Angle X-Ray Scattering from a Sulfonated Polystyrene Ionomer. *Macromolecules* **1988**, *21* (6), 1698–1703.
- (4) Kutsumizu, S.; Goto, M.; Yano, S.; Schlick, S. Structure and Dynamics of Ionic Aggregates in Ethylene Ionomers and Their Effect on Polymer Dynamics: A Study by Small-Angle X-Ray Scattering and Electron Spin Resonance Spectroscopy. *Macromolecules* **2002**, *35* (16), 6298–6305.
- (5) Laurer, J. H.; Winey, K. I. Direct Imaging of Ionic Aggregates in Zn-Neutralized Poly(Ethylene- Co -Methacrylic Acid) Copolymers. *Macromolecules* **1998**, *31* (25), 9106–9108.
- (6) Sauer, B. B.; McLean, R. S. AFM and X-Ray Studies of Crystal and Ionic Domain Morphology in Poly(Ethylene- Co -Methacrylic Acid) Ionomers. *Macromolecules* **2000**, *33* (21), 7939–7949.
- (7) Köntges M.; Kurtz S.; Packard C.; Jahn U.; Berger K.A.; Kato, K.; Friesen T.; Liu H.; Van Iseghem M. *Review of Failures of Photovoltaic Modules*; 2014.
- (8) Otth, D. H.; Ross, R. G. Assessing Photovoltaic Module Degradation and Lifetime From Long Term Environmental Tests. In *Proceedings, Annual Technical Meeting - Institute of Environmental Sciences*; 1983; pp 121–126.
- (9) Kempe, M. Encapsulant Materials for PV Modules. In *Photovoltaic Solar Energy*; John Wiley & Sons, Ltd: Chichester, UK, 2017; pp 478–490.
- (10) International Electrotechnical Commission. *IEC 61215: Crystalline Silicon Terrestrial Photovoltaic (PV) Modules—Design Qualification and Type Approval*; 2016; Vol. Edition 1.
- (11) Witteck, R.; Veith-Wolf, B.; Schulte-Huxel, H.; Morlier, A.; Vogt, M. R.; Köntges, M.; Brendel, R. UV-Induced Degradation of PERC Solar Modules with UV-Transparent Encapsulation Materials. *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* **2017**, *25*, 409–416.
- (12) Kempe, M. D. Ultraviolet Light Test and Evaluation Methods for Encapsulants of Photovoltaic Modules. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2010**, *94* (2), 246–253.
- (13) Kempe, M. D.; Kilkenny, M.; Moricone, T. J.; Zhang, J. Z. Accelerated Stress Testing of Hydrocarbon-Based Encapsulants for Medium-Concentration CPV Applications. *Photovolt. Spec. Conf.* **2009**, *34th IEEE*.
- (14) Wohlgemuth, J.; Kurtz, S. Photovoltaic Module Qualification Plus Testing. In *2014 IEEE 40th Photovoltaic Specialist Conference (PVSC)*; IEEE, 2014; pp 3589–3594.
- (15) Klemchuk, P.; Ezrin, M.; Lavigne, G.; Holley, W.; Galica, J.; Agro, S. A Transdiagnostic Approach to the Treatment of Emetophobia: A Single Case Study. *Polym. Degrad. Stab.* **1997**, *55*, 347–365.
- (16) Czanderna, A. W.; Pern, F. J. Encapsulation of PV Modules Using Ethylene Vinyl Acetate Copolymer as a Pottant: A Critical Review. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **1996**, *43* (2), 101–181.
- (17) Hagihara, H.; Sato, H.; Hara, Y.; Jonai, S.; Masuda, A. Lamination-Interface-Dependent Deacetylation of Ethylene Vinyl Acetate Encapsulant in Crystalline Si Photovoltaic Modules Evaluated by Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2018**, *57* (8), 082301.

- (18) Masuda, A.; Yamamoto, C.; Tanahashi, T.; Sai, H.; Matsui, T. Direct Evidence for Pn Junction without Degradation in Crystalline Si Photovoltaic Modules under Hygrothermal Stresses. *Conf. Rec. IEEE Photovolt. Spec. Conf.* **2016**, 2016-Novem, 904–906.
- (19) Masuda, A.; Uchiyama, N.; Hara, Y. Degradation by Acetic Acid for Crystalline Si Photovoltaic Modules. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2015**, 54 (4S), 04DR04.
- (20) Kempe, M. Overview of Scientific Issues Involved in Selection of Polymers for PV Applications. In *2011 37th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*; IEEE, 2011; pp 000085–000090.
- (21) Wunderlich, B. *Macromolecular Physics*; Academic Press: New York; 1973.
- (22) Owen-Bellini, M.; Montiel-Chicharro, D.; Zhu, J.; Betts, T. R.; Gottschalg, R. Influence of Viscoelastic Properties of Encapsulation Materials on the Thermomechanical Behavior of Photovoltaic Modules. *IEEE J. Photovoltaics* **2018**, 8 (1), 183–188.
- (23) Hasan, O.; Arif, A. F. M. Performance and Life Prediction Model for Photovoltaic Modules: Effect of Encapsulant Constitutive Behavior. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2014**, 122, 75–87.
- (24) Loo, Y.-L.; Wakabayashi, K.; Huang, Y. E.; Register, R. A.; Hsiao, B. S. Thin Crystal Melting Produces the Low-Temperature Endotherm in Ethylene/Methacrylic Acid Ionomers. *Polymer (Guildf)*. **2005**, 46 (14), 5118–5124.
- (25) Wakabayashi, K.; Register, R. A. Morphological Origin of the Multistep Relaxation Behavior in Semicrystalline Ethylene/Methacrylic Acid Ionomers. *Macromolecules* **2006**, 39 (3), 1079–1086.
- (26) Shabana, H. M. Refractive Index–Structure Correlation in Chemically Treated Polyethylene Terephthalate Fibres. *Polym. Test.* **2004**, 23 (3), 291–297.
- (27) Li, Y.; Peiffer, D. G.; Chu, B. Long-Range Inhomogeneities in Sulfonated Polystyrene Ionomers. *Macromolecules* **1993**, 26 (15), 4006–4012.
- (28) Taubert, A.; Winey, K. I. Imaging and X-Ray Microanalysis of a Poly(Ethylene-Ran-Methacrylic Acid) Ionomer Melt Neutralized with Sodium. *Macromolecules* **2002**, 35 (19), 7419–7426.
- (29) Martin, J. E.; Hurd, A. J. Scattering from Fractals. *J. Appl. Crystallogr.* **1987**, 20 (2), 61–78.
- (30) Eisenberg, A.; Hird, B.; Moore, R. B. A New Multiplet-Cluster Model for the Morphology of Random Ionomers. *Macromolecules* **1990**, 23 (18), 4098–4107.
- (31) Tachino, H.; Hara, H.; Hirasawa, E.; Kutsumizu, S.; Tadano, K.; Yano, S. Dynamic Mechanical Relaxations of Ethylene Ionomers. *Macromolecules* **1993**, 26 (4), 752–757.

## 第四章

# ナトリウムと亜鉛による共中和が エチレンアイオノマーの構造と物性に及ぼす影響

### 4.1 緒言

第二章、第三章では、太陽電池封止材としての用途におけるエチレンアイオノマー材料の長期信頼性について調べてきた。本章では、エチレンアイオノマー材料の高機能化によって太陽電池モジュールの剛性を高める、あるいは剛性を犠牲にすることなく軽量化を図ることを目的として、異なるイオン種のアイオノマーをブレンド (共中和) することで力学的物性の向上 (相乗効果) が発現するメカニズムについて検討する。

合わせガラス構造において、封止材層のせん断弾性率が表裏のガラス間での応力伝達に影響することを第一章で述べた。封止材層の弾性率を高くし、応力伝達効率<sup>1</sup>をより高めることは、合わせガラス材料の設計自由度の向上や軽量化など、応用展開の幅を広げることへつながる。ここで、エチレンアイオノマー材料の力学的物性向上については、異なる金属イオン種のアイオノマーをブレンドすることで相乗効果が発現することが経験的に知られており、工業的にはゴルフボール表皮材などの用途で既に実践されている<sup>2</sup>。しかしながら、そのメカニズムについては未だ結論を見ていない (後述)。異なるイオン種のアイオノマーをブレンド (共中和) することが、アイオノマーの高次構造や相分離構造にどのような影響を持つのかを理解することは、更なる材料設計の最適化および物性向上に必要不可欠であり、その解明が期待される。

単一金属イオン種で中和されたアイオノマーの高次構造については、これまで多数の報告があるが<sup>3-6</sup>、異なる金属イオン種による共中和が高次構造に与える影響について言及した研究報告は少ない<sup>7-10</sup>。Tachino *et al.*は、 $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ および $\text{Zn}^{2+}$ から選択される2種類の金属イオンにより共中和したエチレンアイオノマーについて調べている<sup>8</sup>。彼らの報告によると、アルカリ金属とアルカリ土類金属または遷移金属のイオンを組み合わせることで、破壊強度や降伏応力など、微小ひずみ変形下の力学物性

が飛躍的に向上する。一方、大ひずみ変形下での物性やレオロジーには特に変化が無いこともまた報告している。この物性変化のメカニズムについて、彼らは熱分析と分光分析を用いて調べており、ナトリウムイオンと亜鉛イオンによる共中和アイオノマー中には、ナトリウムイオンと亜鉛イオンが交互に並んだ複塩構造を持つ新たなイオン会合体が形成されるためだと結論付けている。Grady はナトリウムと亜鉛の共中和エチレンアイオノマーを試料に、広域 X 線吸収微細構造 (extended X-ray absorption fine structure spectroscopy, EXAFS) を用いて亜鉛の吸収端を解析している<sup>10</sup>。Grady は、共中和アイオノマーのレオロジーが経験則に従った挙動を示すことを前提に、ナトリウムイオンと亜鉛イオンの比率に寄らず、大部分の亜鉛イオンは亜鉛イオンのみから成るイオン会合体を形成していると結論付けた。ただし、共中和アイオノマー中の亜鉛イオンは、亜鉛アイオノマー中の亜鉛イオンとは異なる環境に存在することもまた報告している。これら Tachino *et al.*と Grady の研究結果は、お互いに矛盾する結論を報告しているが、彼らの研究以降に最終的な結論を導く研究は未だ現れていない。

そこで、本章では、ナトリウムと亜鉛で共中和したエチレンアイオノマーについて、それぞれのイオン量の比率に対する物性変化を検証し、さらに X 線散乱および分光分析を用い、共中和がもたらす高次構造の変化について調べる。ナトリウムと亜鉛の共中和アイオノマーに確認された物性の向上のメカニズムについて、両イオンを含んだ新たなイオン会合体形成とイオン会合体の数密度の増加によることを論証し、先述の矛盾する研究報告結果を結びつける新たなイオン会合体構造モデルを提案する。

## 4.2 実験

### 4.2.1 試料

Ethylene-methacrylic acid ランダム共重合 (EMAA) をベースとした二種類のアイオノマーを使用した: MAA 含有量は 5.4 mol %と共通で、カルボキシ基の 59%および 54%を亜鉛イオンおよびナトリウムイオンでそれぞれ中和して得られたアイオノマー (以下、それぞれ EMAA-Zn, EMAA-Na と呼ぶ)。EMAA-Zn および EMAA-Na を設定温度 200 °C にて逆回転二軸押出機 (Ikegai PCM-30) で熔融混練し、Table 4-1 に示す共中和アイオノマーを作製した。なお、共中和アイオノマーは、EMAA- $x$ Zn- $y$ Na と記載することとする。ここで、 $x$ と $y$ はそれぞれ EMAA-Zn と EMAA-Na の重量分率を表す。各アイオノマー樹脂サンプルを、150 °C 条件で厚み 1–3 mm のシートにヒートプレス成型し、室温まで急冷してシートサンプルを作製した。得られたシートサンプルは、二次結晶化による物性変化の影響を避けるため<sup>11</sup>、少なくとも 2 週間以上室温で保管してから評価に供した。

**Table 4-1. EMAA-based Ionomer Samples**

Sample	EMAA-Zn/EMAA-Na blend ratio in weight	Zn/Na ion ratio in mole	Density (g/cm <sup>3</sup> )	$X_c^a$ (%)
EMAA-Zn	100/0	100/0	0.966	21.8
EMAA-0.7Zn-0.3Na	70/30	56/44	0.960	22.9
EMAA-0.5Zn-0.5Na	50/50	35/65	0.957	23.2
EMAA-0.3Zn-0.7Na	30/70	19/81	0.947	18.8
EMAA-Na	0/100	0/100	0.946	19.9

<sup>a</sup> Degree of crystallinity, calculated from DSC data by dividing the material's enthalpy of melting by 278 J/g for 100% crystalline polyethylene. Reproduced from *J. Appl. Polym. Sci.* **2022**, 139 (20), e52126. Copyright 2022 Wiley Periodicals, LLC.

#### 4.2.2 機械的物性

ヤング率および破壊強度は、万能試験機 (Shimadzu universal testing instruments autograph AG-X) を用い、ダンベル型試験片を 200 mm/min で引張試験することで測定した。曲げ剛性は、剛性度試験機 (Toyoseiki) を用い、長さ 100 mm、幅 20 mm、厚さ 3 mm の試験片に対して ASTM D747 に準拠して測定を行った。反発弾性は、Lupke 式反発弾性試験機 (Ueshima Seisakusho) を用い、圧縮成形で作製した厚み 12mm、直径 29 mm の円柱状試験片を使って測定した。すべての試験に対し、23 °C/50% RH 環境下で繰り返し 5 回の測定を実施した。

#### 4.2.3 溶融流動性および熱物性

溶融流動性の指標であるメルトインデックス (MI) は、メルトインデクサー (Toyoseiki melt indexer F-B01) を用い、試験温度 190 °C、荷重 2160 g の条件下でオリフィスから 10 min 当たりに流れ出る溶融樹脂重量を測定することで測定した (unit: g/10 min)。

熱物性測定は、示差走査熱量測定 (DSC, TA instruments, Q100) を用いて不活性窒素ガス雰囲気下で実施した。10 mg のサンプルをアルミパンに封入し、-50 °C から +150 °C まで昇温速度 10 °C/min で加熱した (first run)、150 °C で 2 分間保持した後、-50 °C まで降温速度 10 °C/min で冷却して測定した (cooling run)。結晶化度,  $X_c$  は、DSC 測定における材料の融解エンタルピーを 100% ポリエチレン結晶の融解エンタルピー, 278 J/g で除して算出した<sup>12</sup>。

#### 4.2.4 吸水特性

ヒートプレスシート (1 mm thick, 40 × 40 mm in size) を 40 °C に設定した真空オーブンで 1 週間乾燥させた後、40 °C の脱イオン水に 4 日間浸漬した。24 時間毎にサンプルを取り出し、余分な水分を除去した後、JIS K7209 に準拠した重量法で吸水量を測定した。

#### 4.2.5 フーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR)

赤外顕微鏡ユニット (Varian 600 UMA) を備えたフーリエ変換赤外分光光度計 (Varian 3100 FT-IR) を用い、23 °C/50% RH のオープンスペース環境で透過モードにより赤外吸収スペクトルを測定した。FT-IR 測定用試験片は、マイクロトームを用いてシートサンプルから切削して作製した。試験片の厚みは約 20 μm であり、得られるスペクトルは Beer-Lambert の法則に従うものと予想される。波数 4000–500 cm<sup>-1</sup> の領域を分解能 2 cm<sup>-1</sup> で測定し、積算回数は 64 回とした。得られたスペクトルの強度は、1466 cm<sup>-1</sup> の CH<sub>2</sub> 変角はさみ振動 [ $\delta(\text{CH}_2)$ ] バンドで規格化した。

#### 4.2.6 X 線散乱 (WAXS/MAXS/SAXS)

二次元広角/中角/小角 X 線散乱像は、小角 X 線散乱装置 (Rigaku, NANO-Viewer, rotating anode Cu  $k\alpha_1$  ( $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ ) source operated at 40 kV/30 mA) を使用して室温環境で測定した。検出器には、高速 2 次元 X 線検出器 (Rigaku, PILATUS 100K, 487 × 195 pixels, with a pixel size of 0.172 × 0.172 mm<sup>2</sup>) を使用した。カメラ長は、標準試料ベヘン酸銀を用いて校正した結果、8, 34, 63.5 cm であった。これは、測定範囲として  $0.01 \text{ \AA}^{-1} < q = 4\pi \sin\theta/\lambda < 1.9 \text{ \AA}^{-1}$  ( $2\theta$  は散乱角、 $\lambda$  は X 線の波長) に対応する。得られた二次元散乱像から、円環平均により散乱強度プロファイルを得た。

### 4.3 結果

#### 4.3.1 共中和による機械的物性の変化

EMAA-Zn, EMAA-Na および共中和アイオノマーの機械的物性を Table 4-2 に示す。共中和アイオノマーとすることで、例えば曲げ剛性が EMAA-Zn に対して EMAA-0.7Zn-0.3Na では約 1.2 倍と、単一の金属イオンを含むアイオノマーよりも高い物性を示しており、既往の報告<sup>8</sup>と矛盾しない結果が得られたことが分かる。ヤング率、曲げ剛性、反発弾性については、EMAA-0.7Zn-0.3Na が最も高い値を示し、破壊強度については、EMAA-0.3Zn-0.7Na が最も高い値を示した。興味深いことに、EMAA-Zn は曲げ剛性および反発弾性において測定した試料中で最も低い値を示したのにも関わらず、本研究で用いた共中和アイオノマーの中で EMAA-Na のブレンド率が最も低い EMAA-0.7Zn-0.3Na が曲げ剛性および反発弾性

で最大値を示した。このことから、EMAA-Zn と EMAA-0.7Zn-0.3Na とでは、その物性の違いを反映した構造の変化があるものと推測される。

**Table 4-2. Mechanical Properties of EMAA-based Ionomers and Their Blends**

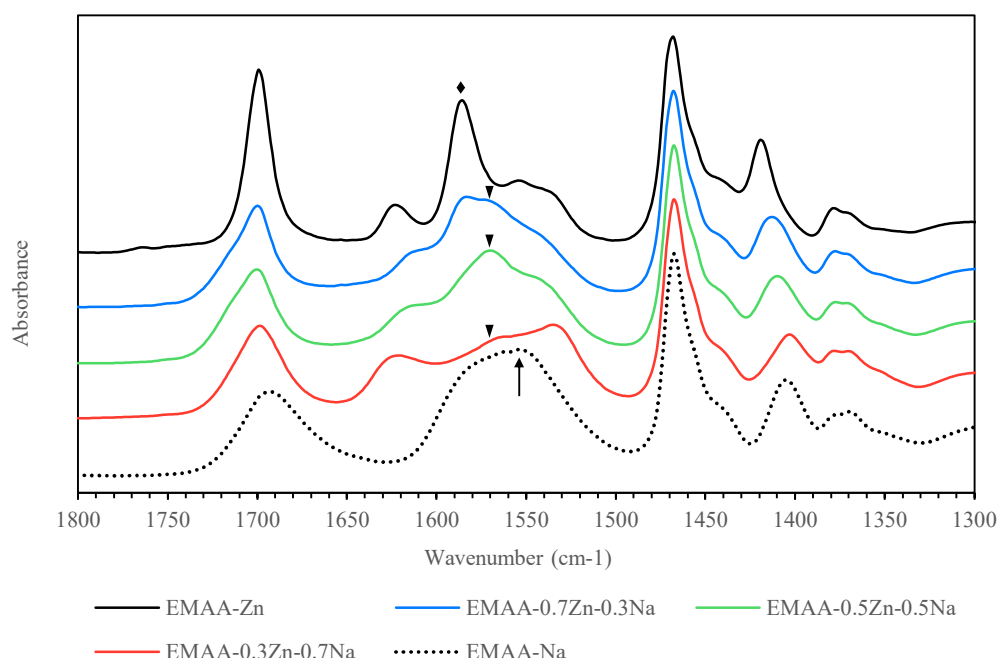
Sample	Young's modulus (MPa)	Tensile strength (MPa)	Bending stiffness (MPa)	Impact resilience (%)
EMAA-Zn	101.0 ± 5.4	33.2 ± 2.0	289 ± 18	63.4 ± 0.6
EMAA-0.7Zn-0.3Na	108.8 ± 4.0	34.3 ± 3.1	353 ± 5	68.8 ± 0.5
EMAA-0.5Zn-0.5Na	80.1 ± 7.3	38.7 ± 1.1	328 ± 15	67.9 ± 0.4
EMAA-0.3Zn-0.7Na	96.9 ± 2.3	38.9 ± 2.2	317 ± 5	67.1 ± 0.3
EMAA-Na	102.0 ± 7.2	37.0 ± 0.4	317 ± 4	65.6 ± 0.3

Reproduced from *J. Appl. Polym. Sci.* **2022**, 139 (20), e52126. Copyright 2022 Wiley Periodicals, LLC.

### 4.3.2 共中和アイオノマーの FT-IR 分析

アイオノマーの研究において FT-IR は、側鎖のカルボキシ基の局所的な状態を同定する手法として主に活用される。EMAA をベースとしたエチレンアイオノマーの場合、COOH の吸収ピークは  $1700\text{ cm}^{-1}$  にカルボニルの伸縮振動 [ $\nu(\text{C=O})$ ] バンドとして現れるが、この  $\nu(\text{C=O})$  の吸収ピークの高さと幅は、アイオノマーの中和度と金属イオン種に依存する<sup>13</sup>。アイオノマーの中和度が上昇すると、 $\nu(\text{C=O})$  バンドが減少し、代わりに  $1650 - 1500\text{ cm}^{-1}$  にカルボキシ基塩あるいは金属イオンに配位したカルボキシ基に対応する  $\text{COO}^-$  逆対称伸縮振動 [ $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ ] バンドが成長する。 $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$  バンドは配位する金属種によって異なるピーク波数を持つことが報告されており、亜鉛イオンの場合には  $1584, 1536, 1565\text{ cm}^{-1}$  の吸収<sup>14</sup>、ナトリウムイオンの場合には  $1550\text{ cm}^{-1}$  付近を中心としたブロードな吸収<sup>15,16</sup>を持つ。さらにこの  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$  バンドは、金属イオンへのカルボキシ基の配位状態も反映し、例えば、二価の亜鉛イオンに対して 4 配位構造を取る時には  $1585\text{ cm}^{-1}$  に鋭い吸収を持ち、6 配位構造を取る時には  $1538, 1565\text{ cm}^{-1}$  に二つの吸収を持つことが知られている<sup>17</sup>。金属イオンに対する配位構造としては複数の可能性があるが、ナトリウムイオン近傍のカルボキシ基は 6 配位構造を<sup>11,18</sup>、亜鉛イオン近傍のカルボキシ基は 4 配位構造<sup>13,18</sup>を主として形成することが報告されている (1.3 参照)。





**Figure 4-1.** FT-IR spectrum for EMAA-Zn, EMAA-Na and their mixture from 1800 to 1300  $\text{cm}^{-1}$ . Each spectrum is normalized with respect to the peak at 1466  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\text{CH}_2$  bending vibration [ $\delta(\text{CH}_2)$ ]. The arrow and diamond indicate a  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$  peak corresponding to typical single sodium and zinc carboxylates, respectively. The triangle indicates a  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$  peak unique for co-neutralized ionomer. Reproduced from *J. Appl. Polym. Sci.* **2022**, 139 (20), e52126. Copyright 2022 Wiley Periodicals, LLC.

EMAA-Zn, EMAA-Na および共中和アイオノマーの赤外吸収スペクトルを Figure 4-1 に示す。EMAA-Zn と比較して、EMAA-0.7Zn-0.3Na は 1700  $\text{cm}^{-1}$  付近の  $\text{COOH}$  二量体のカルボニルの伸縮振動  $\nu(\text{C}=\text{O})$  バンドがブロードでかつピーク高さは小さく、EMAA-Na の  $\nu(\text{C}=\text{O})$  ピーク高さに近いことが分かる。共中和アイオノマーにおけるナトリウムの比率を高くした場合、 $\nu(\text{C}=\text{O})$  バンドのピークは僅かに変化する (ピーク高さは減少し、ピーク幅は広がる) のみであった。この  $\nu(\text{C}=\text{O})$  バンドに関する変化の解釈には二通りある。一つは、EMAA-Zn に EMAA-Na をブレンドしたことで、亜鉛イオン近傍のカルボキシ基が 4 配位から 6 配位構造へと変化したため、二量体の  $\text{COOH}$  に由来するピークが減少したという解釈で、もう一つはナトリウムイオン近傍のカルボキシ基が 4 配位から 6 配位構造へと変化した、である。ナトリウムイオンの場合には 6 配位構造が好まれることは既に述べたが、後者の解釈は可能である。ナトリウム塩アイオノマーにおいて、全てのナトリウムイオンに対してカルボキシ基が 6 配位構造を取るときに、中和度 33% で理論上全てのカルボキシ基が金属イオンに配位することとなる。そのため、本研究で用い

た EMAA-Na のように中和度が 33% よりも高い場合、ナトリウム金属イオンに対して 4 配位構造あるいは 2 配位構造を取るカルボキシ基が一定数存在すると考えられる<sup>13,19</sup>。一方、EMAA-Zn の赤外スペクトルの  $1585\text{ cm}^{-1}$  に強い吸収ピークが見られることから、EMAA-Zn では 4 配位構造が主に形成されていて、未中和のカルボキシ基が多く存在することが予想される。従って、EMAA-Zn と EMAA-Na を熔融混練することで、EMAA-Zn 中に存在する未中和のカルボキシ基がナトリウムイオンに配位して 6 配位構造を形成することは可能である。

Grady は、EXAFS を用いて 2 成分 (ナトリウムと亜鉛) の金属イオンから成るアイオノマーを調べ、亜鉛近傍のカルボキシ基は 4 配位構造だけではなく様々な配位構造を取っていると報告している<sup>10</sup>。さらに、Farrell と Grady は、同じ共中和アイオノマー試料を用いて EXAFS による分析を行い、亜鉛イオンの比率が高まるとともにナトリウムイオン近傍のカルボキシ基の位置が乱れることを明らかにしている<sup>20</sup>。

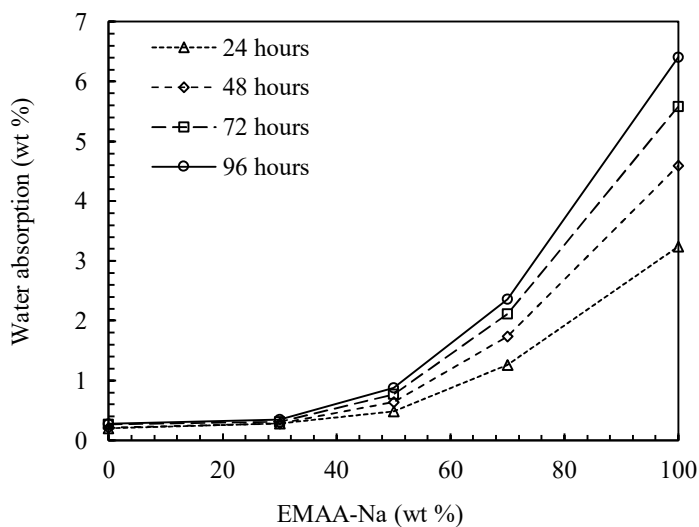
従って、亜鉛イオンとナトリウムイオン共に、共中和によって近傍のカルボキシ基の配位構造が変化し、EMAA-Na と同程度の数の 6 配位構造が形成されたと考えるのが妥当である。

Tachino *et al.*<sup>8</sup> は、共中和アイオノマーにのみ出現する  $1565\text{ cm}^{-1}$  の吸収ピークを、ナトリウムイオンと亜鉛イオン共に配位するカルボキシ基由来のピークと同定した。Figure 4-1 に示される本研究の FT-IR スペクトルには  $1565\text{ cm}^{-1}$  付近 (highlighted by ▼ in Figure 4-1) に共中和アイオノマーにのみピークが確かめられ、Tachino *et al.* の報告と一致する。

### 4.3.3 共中和アイオノマーの吸水特性

40 °C の温水浸漬試験による EMAA-Zn, EMAA-Na および共中和アイオノマーの試験開始後 96 時間までの吸水量を Figure 4-2 に示す。第二章で確認された金属イオンの性質を反映し<sup>21</sup>、EMAA-Na が最も高い吸水量を示した。浸漬試験 96 時間後の EMAA-Na の吸水量は 6.4 wt % であり、ナトリウムイオン 1 個当たり 4 個の水分子が水和したことが分かる。一方、浸漬試験 96 時間後の EMAA-Zn の吸水量は 0.3 wt % であり、亜鉛イオン 1 個当たり 0.3 個の水分子が水和したと考えられる。即ち、EMAA-0.3Zn-0.7Na では、それぞれのイオンが相互作用を持たず、単一の金属種でイオン会合体を形成していると仮定すると、金属イオン 1 個当たり平均 3.3 個の水分子を水和することが期待される。しかしながら、実験結果から算出した EMAA-0.3Zn-0.7Na 中の金属イオン 1 個当たりの平均水和水は 1.7 個であり、予想と一致しない。吸水量は 96 時間で飽和状態に達していないため、結論付けるのは早急であるが、本試験結果から、共中和アイオノマー中の水和水の数の特異性は、ナトリウムイオンと亜鉛イオン間に相互作用が存在することを示唆していると考えられる。

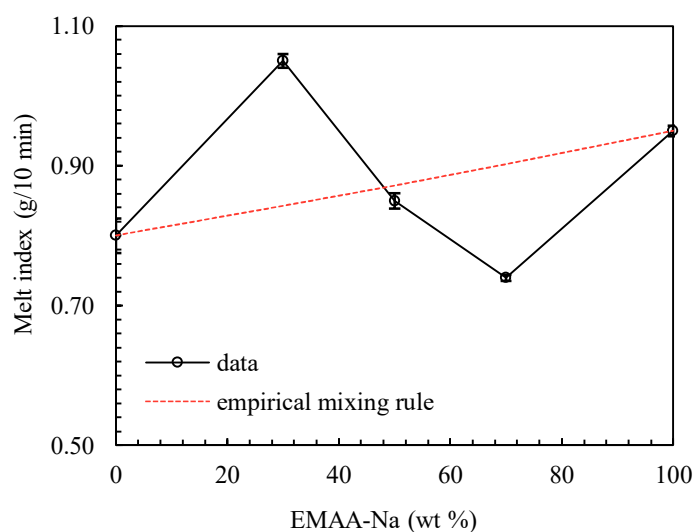
Kutsumizu *et al.*<sup>16</sup> および Yano *et al.*<sup>22</sup> は、DSC、FT-IR、熱重量測定、X線散乱、誘電スペクトルを用いて、エチレン系ナトリウムアイオノマーの吸水によるイオン構造の変化を調べた結果、水分子がナトリウムアイオノマー中の親水性イオン基に優先的に配位し、ナトリウムカチオン 1 個あたり 3 つの水分子が一次水和殻を形成することを見いだした。Welty *et al.*<sup>23</sup> および Farrell と Grady<sup>20</sup> は、それぞれ、亜鉛およびナトリウムの単一金属種による EMAA アイオノマーを用い、水分の吸収がその構造に与える影響について報告している。彼らの報告によれば、ナトリウムアイオノマーの場合、近接するナトリウムイオン間で水分子が安定化されるため、イオン会合体内部のナトリウムイオンにも水和が可能である一方、亜鉛アイオノマーの場合には、水分子が配位可能であるのはイオン会合体端部の亜鉛イオンあるいは孤立した亜鉛イオンのみである。その根拠の一つとして、ナトリウムアイオノマーでは中和度の増加 (イオン会合体数の増加) と共に金属イオン 1 個当たりの水和水が増加する傾向が確認されるが、亜鉛アイオノマーでは逆に減少することを挙げている。ここから、本研究で検証された水和水の変化を以下のように解釈できる: 亜鉛とナトリウムイオンによる共中和アイオノマーでは、ナトリウムイオン同士が近接できない環境が形成されており、その結果、水分子が安定した水和水構造を築きにくい。



**Figure 4-2.** The amount of water absorbed by EMAA-Zn, EMAA-Na and their mixtures at 40 °C as a function of EMAA-Na content. Reproduced from *J. Appl. Polym. Sci.* **2022**, 139 (20), e52126. Copyright 2022 Wiley Periodicals, LLC.

#### 4.3.4 共中和アイオノマーの溶融流動性

Tachino *et al.*は、亜鉛とナトリウムの共中和アイオノマーの MI を測定し、その MI はアイオノマーブレンドの一般的な経験則に従うと結論付けた<sup>8</sup>。その後、Nishio *et al.*は、粘度低下の要因である試料中の水分の影響を排除するため、測定前に十分に試料を乾燥させてから共中和アイオノマーのレオロジーを評価したところ、異なる結論を得ている<sup>9</sup>。即ち、遷移金属とアルカリ (土類) 金属の組み合わせによる共中和アイオノマーはアイオノマーブレンドの経験則には従わず、ナトリウムリッチな共中和アイオノマーは純粋なナトリウムアイオノマーのレオロジーと似た挙動を示し、亜鉛リッチになると急激に粘度が増加する。ところで、イオン会合体構造自体は安定な構造であり、ポリマーの溶融状態であってもイオン会合体構造は失われない<sup>24</sup>。アイオノマーがイオン会合体構造を保持しながらも溶融流動性を持つのは、“ion hopping”および“acid-cation exchange”という緩和メカニズムによると考えられている<sup>18</sup> (1.3 参照)。後者については、第一章に説明される金属イオンに対する配位構造の違いから亜鉛アイオノマーでは起こりえない緩和であるため、同じ中和度で比較すると、亜鉛アイオノマーは一般的にナトリウムアイオノマーよりも高い溶融粘度を有する。Nishio *et al.*は、亜鉛とナトリウムから成る共中和アイオノマーのゼロせん断粘度結果から、モル比で亜鉛イオンがリッチとなった場合に急激な粘度増加が起こるこ



**Figure 4-3.** Measured melt indices for EMAA-Zn, EMAA-Na and their mixtures. The error bar represents the standard deviation. Red dotted line shows the empirical mixing rule. Reproduced from *J. Appl. Polym. Sci.* **2022**, 139 (20), e52126. Copyright 2022 Wiley Periodicals, LLC.

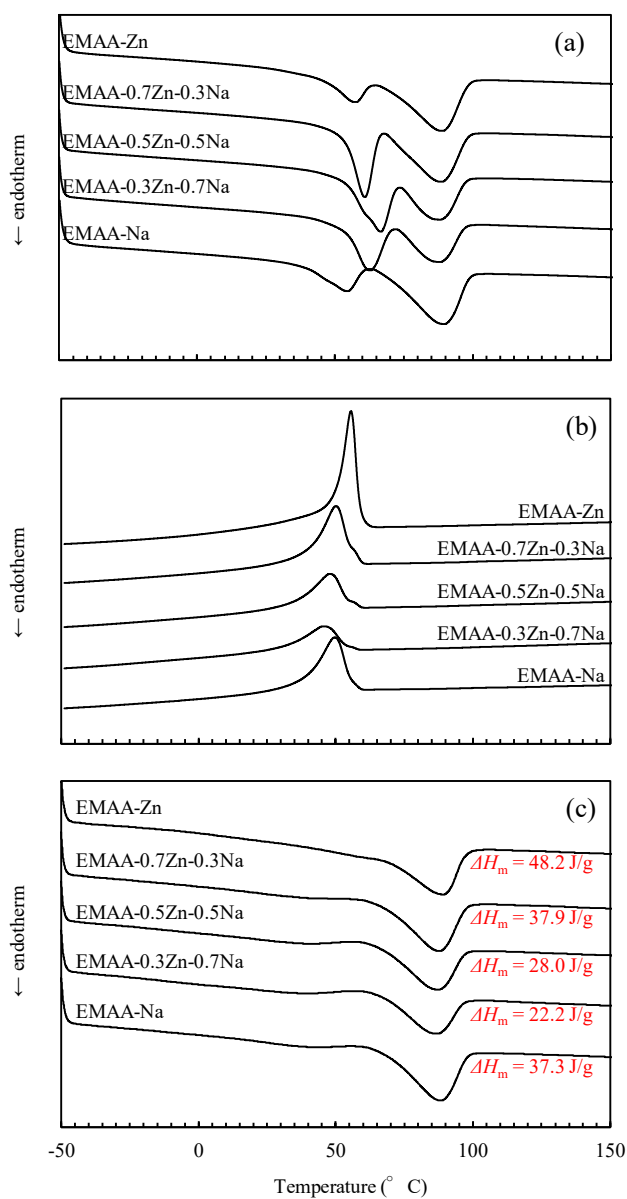
とを見出したが、その理由を acid-cation exchange mechanism によってのみ説明しており、両イオンの形成する新たなイオン会合体の構造については言及していない。

本研究の MI 測定結果を Figure 4-3 に示す。Figure 4-3 から、本研究で測定した MI 結果がアイオノマーブレンドの一般的な経験則 (shown by red dotted line in Figure 4-3) と明確に異なることが理解できる。ここで、アイオノマーブレンドの一般的な経験則は： $\log MI_b = \sum w_i \log MI_i$  であり、 $MI_b$  はブレンド後のアイオノマーの MI、 $w_i$  と  $MI_i$  はそれぞれブレンド前のアイオノマーの重量分率と MI である。ところで、Nishio *et al.* は特に言及しなかったが、彼らのゼロせん断粘度の結果には、亜鉛アイオノマーの分率が 30 wt % の時に僅かな上昇、また 65 wt % の時に僅かな低下が確認される。Figure 4-3 に示される MI の結果では、MI の差異は小さいが、傾向としては、Nishio *et al.* のゼロせん断粘度の傾向とよく一致していることが分かる。即ち、共中和アイオノマーの MI は、EMAA-Na の分率が 30 wt % の時に高く (粘度が低く)、70 wt % の時に低い (粘度が高い)。熔融粘度に現れるこの小さな変化から、EMAA-0.7Zn-0.3Na では acid-cation exchange が促進され、一方 EMAA-0.3Zn-0.7Na では抑制される、と考察できる。前者については、FT-IR の結果から示された通り、未中和カルボキシ基量が十分に存在するため、6 配位構造のナトリウムイオンに配位する未中和カルボキシ基が acid-cation exchange を容易にする<sup>18</sup>、と理解できる。後者については、EMAA-Zn 分率の減少に伴って、ナトリウムイオンに配位する未中和カルボキシ基の量も減少するためだと考察される。

#### 4.3.5 共中和アイオノマーの結晶化挙動

Figure 4-4 に示す DSC 昇温過程 (first run, Figure 4-4 (a))、降温過程 (cooling run, Figure 4-4 (b)) および昇温過程 (second run, Figure 4-4 (c)) から、共中和アイオノマーの新たな特徴が分かる。すべての試料に共通して、first run profile には 60, 88 °C の二つの吸熱ピークが確認される。88 °C 付近の吸熱ピーク ( $T_m$ ) は、ポリエチレン一次結晶の熔融に由来し、60 °C 付近の吸熱ピーク ( $T_i$ ) の起源については諸説あるが、ポリエチレン二次結晶の熔融によるものと考えられている<sup>25,26</sup>。この  $T_i$  ピークは、E(M)AA アイオノマーに特徴的なピークで、数日あるいは数週間かけて徐々に成長することが知られている<sup>27</sup>。そのため、second run に見られる  $T_i$  ピークは無視できるほど小さい。それぞれのサンプルの結晶化度 ( $X_c$ ) を、一次および二次結晶の総和の融解エンタルピーから算出した (Table 4-1)。結晶化度については共中和アイオノマー特有の傾向は特に見られないが、first run profile には、Zn/Na 比率に依存して  $T_i$  が変化する様子が確認できる。また、共中和アイオノマーの  $T_i$  は全体的に、EMAA-Zn や EMAA-Na と比較して高温側に位置し、さらに、融解エンタルピーも大きいという特徴が認められる。Cooling run profile もまた、共中和アイオ

ノマーの一次結晶化温度 ( $T_c$ ) および結晶化エンタルピー ( $\Delta H_c$ ) が元のアイオノマーと比較して大きく減少することを示している。従って、共中和アイオノマーでは分子鎖の運動性がより束縛された状態であり、結果高められる局所的な粘度によって降温過程でポリエチレン分子鎖の一次結晶成長が抑制されたものと推定される。Cooling run の結果から、共中和アイオノマーには降温過程で結晶成長に消費されないポリエチレン分子鎖の数が多く、室温で数日間エージングした際、逆により多くの分子鎖が二次結晶化を引き起こすと解釈でき、これは Figure 4-4 (a) の first run で共中和アイオノマーの  $T_i$  ピークが相対的に大きい結果と一致する。



**Figure 4-4.** DSC curves for EMAA-Zn, EMAA-Na and their mixtures: first run from  $-50$  to  $+150$  °C (a), cooling run from  $+150$  to  $-50$  °C (b), and second run from  $-50$  to  $+150$  °C (c). Reproduced from *J. Appl. Polym. Sci.* **2022**, 139 (20), e52126. Copyright 2022 Wiley Periodicals, LLC.

### 4.3.6 X線散乱測定結果

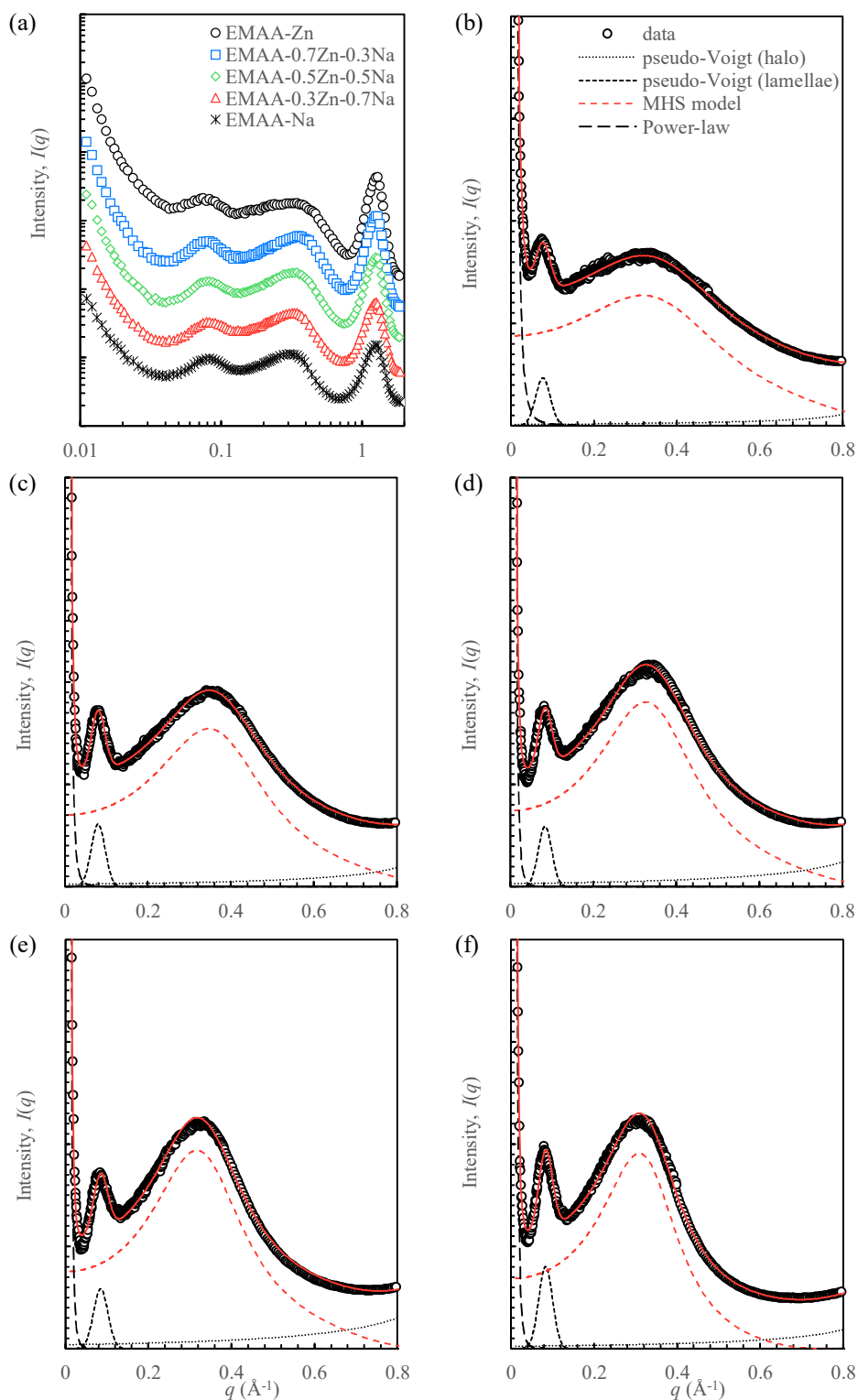
物性面で検証されたアイオノマーの共中和効果と高次構造の関係を調べるため、EMAA-Zn, EMAA-Na およびそのブレンドアイオノマーの X 線散乱測定を行った。円環平均散乱強度プロファイルを Figure 4-5 に示す。得られた散乱強度プロファイルに対し、各構造モデルによるフィッティングを行った。グラフの広角側の  $q = 1.3 \text{ \AA}^{-1}$  付近にピークを持つ非晶質由来のブロードなハローパターンは pseudo-Voigt 関数、 $q = 0.3 \text{ \AA}^{-1}$  付近のブロードなアイオノマーピークは modified hard sphere model<sup>3</sup>、 $q = 0.08 \text{ \AA}^{-1}$  付近のラメラの長周期は pseudo-Voigt 関数、そして、 $q < 0.02 \text{ \AA}^{-1}$  の低角側に見られる upturn は power-law<sup>28</sup>,  $I \sim q^{-\alpha}$  によって、フィッティングを行った。フィッティングから得られた構造パラメーターを Table 4-3 に示す。

SAXS データから得られたパラメーターの一つである  $v_p$  は、一つのイオン会合体が占める平均試料体積であるため、 $v_p^{-1}$  から単位体積中に含まれるイオン会合体の数を推定することが可能である。EMAA-Zn は本研究で用いた試料中で最も小さい  $v_p^{-1}$  (最も高い  $v_p$ ) を示し、 $100 \text{ nm}^3$  当たり 9.1 個のイオン会合体が存在と考えられる。一方、すべての共中和アイオノマーおよび EMAA-Na は、EMAA-Zn よりも相対的に高い  $v_p^{-1}$  (小さい  $v_p$ ) を示しており、イオン会合体の数としては約 1.7 倍に相当する、 $100 \text{ nm}^3$  当たり  $15.2 \pm 1.2$  個のイオン会合体が存在すると考えられた。この  $v_p$  の違いについて考察するため、第二章で述べた Kutsumizu *et al.*<sup>29,30</sup> の手法に従い、イオン会合体の形成に関与する側鎖の分率、 $\beta$  を X 線散乱データから算出した (Table 4-3)。EMAA-Zn における  $\beta$  は 0.3 であり、全体のうち約 30% の亜鉛イオンしかイオン会合体を形成していないものと推定される。なお、亜鉛アイオノマーが低い  $\beta$  値を持つことは、既往の文献でも報告されており<sup>21,29</sup>、本研究結果と一致する。EMAA-Zn と対照的に、共中和アイオノマーはブレンド比率に依らず、共通して  $\beta = 0.7 - 0.8$  を示しており、EMAA-Na の持つ  $\beta = 1$  に近い値であった。従って、 $\beta$  の違いから、EMAA-Zn にブレンドしたナトリウムイオンは、亜鉛イオンのイオン会合体形成を促す働きを持つことが示唆される。

イオン会合体数密度と同様の傾向は、表面フラクタル構造からも確認される。小角 upturn のフィッティング関数である power law の指数  $\alpha$  は、EMAA-Zn の場合に 3.4 であったが、その他のサンプル (共中和アイオノマーおよび EMAA-Na) では、3.9–4.1 であった。即ち、EMAA-Zn に EMAA-Na をブレンドすることで upturn に反映される構造の表面が平滑となり、EMAA-Na の表面フラクタル次元に近づくことが示唆される。小角 upturn に関しては、中和金属イオンによる散乱に直接起因されることが報告されており<sup>12,31</sup>、EMAA の化学構造上の不均一性に由来するイオン会合体の不均一な分布を反映すると考えられている<sup>28,32</sup> (第三章参照)。しかしながら、本研究で確認された  $\alpha$  の変化を化学構造上の不均一性の変化と結び付けるには尚早である。なぜなら、化学構造上の不均一性の変化であると仮定した場合、Zn/Na 比率の異なる共中和アイオノマーがほぼ同じ  $\alpha$  を持つことが説明できないからである。従って、共中和



効果によるイオン会合体の数密度上昇に  $\alpha$  の変化の原因を求めるべきであり、ここでは、イオン会合体の数密度上昇によってイオンクラスター構造の形成が促され、表面フラクタル次元が変化したと推定した。この仮説は、Tachino *et al.*の報告した動的粘弾性測定 (DMA) の結果に支持される<sup>8</sup>。彼らは、DMA 測定の  $\tan \delta$  に現れる二つのピークから、亜鉛とナトリウムの共中和アイオノマーおよびナトリウムアイオノマーの非晶質領域にはイオンクラスター構造が形成されていることを見出した。対照的に、亜鉛アイオノマーの  $\tan \delta$  には、非晶領域のポリエチレン主鎖のミクロブラウン運動に由来する一つのピークしか現れず、イオンクラスター構造は形成されていないことを報告している。従って、EMAA-Zn に EMMA-Na をブレンドすることでイオン会合体の数密度が高くなり、イオンクラスター構造が形成されたと仮定すると、クラスター構造の形成に伴う表面フラクタル次元の変化が起きて指数,  $\alpha$  が変化したという仮説と一致する。



**Figure 4-5.** X-ray scattering profiles: (a) EMAA-Zn, EMAA-Na and their mixtures, shifted vertically for clarity, (b – f) are each scattering profile (shown for below  $q = 0.8 \text{ \AA}^{-1}$ ) with each fitting model and a combined fit: (b) EMAA-Zn; (c) EMAA-0.7Zn-0.3Na; (d) EMAA-0.5Zn-0.5Na; (e) EMAA-0.3Zn-0.7Na; (f) EMAA-Na. Reproduced from *J. Appl. Polym. Sci.* **2022**, 139 (20), e52126. Copyright 2022 Wiley Periodicals, LLC.

**Table 4-3. Structural Parameters Estimated from X-ray Scattering Data**

Sample	$\alpha$	$R_1$ (Å)	$R_{CA}$ (Å)	$v_p$ (Å <sup>3</sup> )	$n_1(\text{COO}^- + \text{COOH})^a$	$n_2(\text{COO}^- + \text{COOH})^b$	$\beta^c$
EMAA-Zn	3.4	4.0	6.9	1.1E+04	2.9	10.7	0.3
EMAA-0.7Zn-0.3Na	3.9	4.3	7.1	6.1E+03	3.8	5.8	0.7
EMAA-0.5Zn-0.5Na	4.1	4.6	7.7	7.2E+03	4.5	6.9	0.7
EMAA-0.3Zn-0.7Na	4.1	4.9	8.0	7.1E+03	5.7	6.8	0.8
EMAA-Na	4.1	5.7	8.3	6.1E+03	9.4	5.9	1.0

Note:  $\alpha$ , power-law exponent;  $R_1$ , ionic core of radius;  $R_{CA}$ , the closest approach distance between two ion multiplets;  $v_p$ , the mean volume occupied by one ion multiplet.

<sup>a</sup>  $n_1(\text{COO}^- + \text{COOH}) = (4\pi R_1^3/3)/(V_c)$  ( $V_c$ , the volume of crystals of low-molecular-mass sodium or zinc acetate);

<sup>b</sup>  $n_2(\text{COO}^- + \text{COOH}) = mN_A\rho v_p/\text{EW}$  [ $m$ , molar fraction of MAA comonomer units;  $N_A$ , Avogadro's number;  $\rho$ , polymer density; EW, ionomer equivalent weight per  $(\text{CH}_2\text{CH}_2)_{1-m}(\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}_{1-x}\text{Na}_x)_m$ ;  $v_p$ , the mean volume occupied by one ionic multiplet]; <sup>c</sup>  $\beta$ , fraction of side groups that are in aggregates given by  $n_1(\text{COO}^- + \text{COOH}) / n_2(\text{COO}^- + \text{COOH})$ .<sup>29,30</sup> Reproduced from *J. Appl. Polym. Sci.* **2022**, 139 (20), e52126. Copyright 2022 Wiley Periodicals, LLC.

#### 4.4 考察

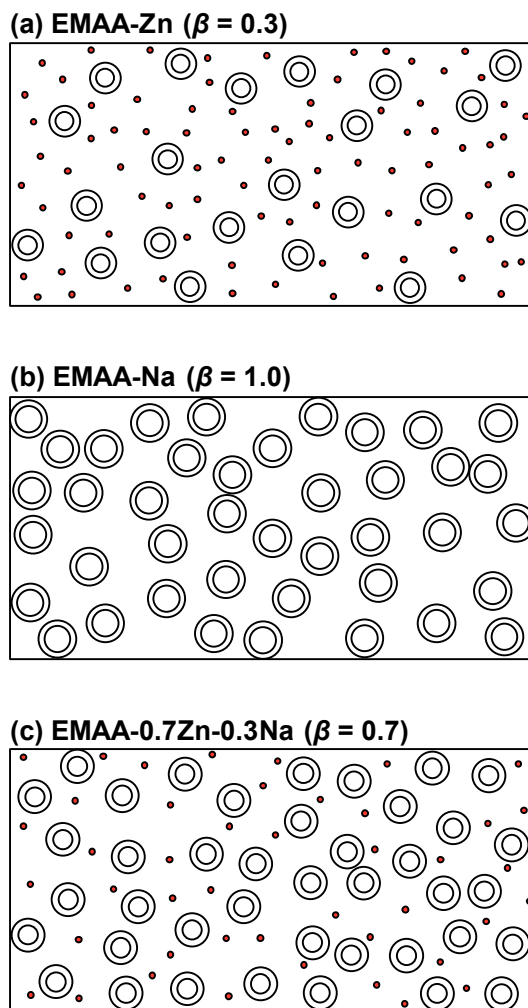
機械的物性、吸水特性、レオロジー特性、熱物性および FT-IR の結果から、共中和によって双方のイオンから構成される新たなイオン会合体が形成されると考察するのは妥当であろう。即ち、カルボキシ基が  $\text{Na}^+$  と  $\text{Zn}^{2+}$  の双方に配位した新たな結合を形成することで、EMAA-Zn 中に存在する孤立した亜鉛イオン対を取り込む形で新たなイオン会合体が形成される、という仮説を立てることができる。なぜなら、EMAA-Zn に EMAA-Na をブレンドした際、イオン会合体を形成しない亜鉛イオンをマトリックス領域に残してナトリウムイオンのみから成るイオン会合体を形成するよりも、亜鉛イオンを含むイオン会合体を形成する方がエンタルピー的に安定な構造となることが予想されるからである。そして結果として、X線散乱結果から証明されるように、孤立したイオン対をイオン会合体形成に取り組むことで EMAA-Zn よりも高いイオン会合体数密度が達成される、と考えられる。また、共中和アイオノマー中で形成されるこの新たなイオン会合体ではカルボキシ基が  $\text{Na}^+$  と  $\text{Zn}^{2+}$  の双方に配位するため、ナトリウムイオン同士が隣接しにくく、ナトリウムイオンに水分子が配位しにくい環境となることも吸水試験結果と矛盾しない。アイオノマーを共中和することで得られる小変形下での弾性率の向上について、Tachino *et al.*<sup>8</sup> は新たなイオン会合体形成に起因すると結論付けた。しかしながら、アイオノマーの機械的物性と中和についてはイオン会合体形成のみではなく、より高次の構造であるイオンクラスター形成とも関係がある

ことが報告されており<sup>33</sup>、本研究で新たに得られた結果から、共中和アイオノマー中での新たなイオン会合体形成に伴うイオンの分布の変化もまた機械的物性に貢献しているものと考えられる。

Figure 4-6 に EMAA-Zn, EMAA-Na および共中和アイオノマー中の金属イオンの分布のモデル図を示す。Figure 4-6 (a) は EMAA-Zn ( $1 - \beta = 0.7$ ) 中の金属イオン分布であり、イオン (亜鉛) の大部分が会合体を形成することなく非晶領域に個々に分散している。およそ 30%の亜鉛イオンが会合体を形成し、会合体ひとつ当たり約  $11 \text{ nm}^3$  の体積を占有し、 $n_1(\text{COO}^- + \text{COOH})$  の結果から一つの会合体当たり約 2 個のイオンを含むことが推測される。Figure 4-6 (b) は EMAA-Na ( $1 - \beta = 0$ ) 中の金属イオン分布であり、イオン (ナトリウム) はほぼ全て会合体形成に消費されている。会合体ひとつ当たり約  $6.1 \text{ nm}^3$  の体積を占めており、即ち EMAA-Zn よりも会合体密度は高い。 $n_1(\text{COO}^- + \text{COOH})$  の結果から一つの会合体当たり約 6 個のイオンを含む。ここで、 $\beta$  は 1 以下の値しかとり得ないにもかかわらず、EMAA-Na の  $\beta$  は計算上は 1.6 となるが、これは、ポリエチレン骨格までもイオン会合体内部に取り込まれているためだと考察される。Figure 4-6 (c) は EMAA-0.7Zn-0.3Na ( $1 - \beta = 0.3$ ) 中の金属イオン分布であり、およそ 70%の金属イオンがイオン会合体を形成している。新たなイオン会合体形成により、イオン会合体の数密度は EMAA-Na とほぼ同じ値をとる一方、約 30%のイオンは孤立したイオン対としてマトリックス中に存在する。

本研究で考察された共中和アイオノマー中のイオン会合体モデルは、Tachino *et al.*<sup>8</sup> がモデル化合物をベースに考案したナトリウムと亜鉛が交互に存在した複塩構造のコンセプトと基本的には一致するが、共中和によってイオン会合体の数密度が有意に高くなるという新たな知見が得られた。一方、Grady は Zn/Na 分率を変化させた時に EXAFS が安定したプロファイルを示さなかったことから、共中和アイオノマー中の亜鉛イオンはナトリウムイオンと相互作用を持たず単一金属種によるイオン会合体を形成していると考察したが<sup>10</sup>、本研究で提案したモデルであれば、Zn/Na 分率を変化させた時に EXAFS のプロファイルが変化することを説明可能である。X 線散乱データから算出された  $R_1$  に代表されるように、EMAA-Zn/EMAA-Na の分率が高くなるのに従って、イオン会合体のサイズは大きくなっており、これは、新たなイオン会合体中に含まれるナトリウムイオンの数が増加することを示唆している。新たなイオン会合体中でナトリウムイオンの数が増えた場合、亜鉛イオンのイオン半径 ( $0.60 \text{ \AA}$ ) がナトリウムイオンのイオン半径 ( $1.02 \text{ \AA}$ ) よりも小さいために、ナトリウムイオンのみから成るイオン会合体と比較するとイオンのパッキングが上手くできず、イオン会合体内部に取り込まれたメタクリル酸のメチル基の立体的な干渉が起こることが予想される。従って、EMAA-Na の分率の上昇に伴ってカルボキシ基の位置が安定化される傾向に EXAFS プロファイルが変化すると考えられ、Grady の結果と矛盾しない。さらには、新たなイオン会合体はそれぞれの単一アイオノマーを溶融ブレンドする過程で段階的に形成されることが考えられるため、EMAA-Zn の分率が高い場合には新たなイオン会合体だけでなく、亜鉛イオンからのみ

成るイオン会合体も共存することが予想され、そのこともまた Zn/Na 分率に応じて EXAFS パターンが変化することの要因の一つになると考えられる。



**Figure 4-6.** Schematic images of the possible structure for EMAA-Zn (a), EMAA-Na (b), and EMAA-0.7Zn-0.3Na (c). Double circles and red dots represent ionic multiplets and isolated zinc ions, respectively. Note: the ionic multiplets and isolated ion pairs are segregated into non-crystalline spaces outside of the ethylene lamella stack regions. Reproduced from *J. Appl. Polym. Sci.* **2022**, 139 (20), e52126. Copyright 2022 Wiley Periodicals, LLC.

## 4.5 結言

本研究では、亜鉛とナトリウムによる共中和がエチレンアイオノマーの物性と構造に与える影響について調べた。ナトリウムと亜鉛の共中和によって、ヤング率、破壊応力、曲げ剛性、反発弾性における相乗効果が確認された。FT-IR の結果から、共中和アイオノマーにおいては亜鉛およびナトリウムイオン双方に配位するカルボキシ基に対応した逆対称伸縮振動が確認され、また、吸水試験から、少なくともその吸水初期において、EMAA-Na ではナトリウムイオンが水分子の水和を安定化するのに対して、共中和アイオノマー中のナトリウムイオンは水分子との相互作用が阻害され、安定した水和環境を築けないものと考えられた。このことから、共中和アイオノマー中のナトリウムイオンはお互いに近接していないものと考えられた。DSC 結果からは、共中和によってポリエチレンの一次結晶化が抑制され、結果的に二次結晶化が促進されることが分かった。従って、共中和による構造変化に伴って、局所的な粘度の上昇が引き起こされるものと考えた。さらに、共中和アイオノマーの MI 測定結果は、明らかにアイオノマーブレンドの経験則から外れる結果を示した。

共中和によるアイオノマーの高次構造変化を X 線散乱を用いて検証した。その結果、EMAA-Zn に EMMA-Na を少なくとも 30 wt %以上ブレンドすることで、イオン会合体の数密度が約 1.7 倍に増加することが分かった。即ち、ナトリウムイオンが亜鉛イオンのイオン会合体形成を促す効果を持つことが示唆された。

以上の結果から、会合体を形成する金属イオンの分率、 $\text{Na}^+$ と  $\text{Zn}^{2+}$ 間の静電相互作用、イオン会合体の緩和理論に基づいて考察した結果、カルボキシ基が  $\text{Na}^+$ と  $\text{Zn}^{2+}$ の双方に配位した新たな結合を形成することで、ナトリウムイオンが EMMA-Zn 中に多数存在する孤立した亜鉛イオンを包含した新たなイオン会合体を形成し、イオン会合体数の増加を伴うエンタルピー的により安定な構造モデルを提案した。また、新たなイオン会合体の形成に起因した金属イオン分布に伴ってイオンクラスター構造もまた変化することで分子鎖の束縛される領域が広がり、共中和アイオノマーにおける機械的物性の相乗効果が発現するものと考えられた。得られた知見は、ナトリウムや亜鉛以外の金属イオンを組み合わせた場合の評価などへの展開が可能であり、合わせガラス太陽電池モジュールの更なる軽量化による太陽光発電の設置可能場所拡大や輸送に伴う二酸化炭素排出量の削減に貢献することが期待される。

## 4.6 参考文献

- (1) Jagota, A.; Bennison, S. J.; Smith, C. A.; Foss, R. V.; Van Duser, A. Mechanical Deformation and Fracture of Glass/PVB Laminates. In *Glass Processing Days 1999*; 1999; pp 370–374.

- (2) Pocklington, T. W. Golf Ball Having Improved Cover Composition, WO 92/02279, 1992.
- (3) Yarusso, D. J.; Cooper, S. L. Microstructure of Ionomers: Interpretation of Small-Angle X-Ray Scattering Data. *Macromolecules* **1983**, *16* (12), 1871–1880.
- (4) Laurer, J. H.; Winey, K. I. Direct Imaging of Ionic Aggregates in Zn-Neutralized Poly(Ethylene- Co -Methacrylic Acid) Copolymers. *Macromolecules* **1998**, *31* (25), 9106–9108.
- (5) Sauer, B. B.; McLean, R. S. AFM and X-Ray Studies of Crystal and Ionic Domain Morphology in Poly(Ethylene- Co -Methacrylic Acid) Ionomers. *Macromolecules* **2000**, *33* (21), 7939–7949.
- (6) MacKnight, W. J.; Earnest, T. R. The Structure and Properties of Ionomers. *J. Polym. Sci. Macromol. Rev.* **1981**, *16* (1), 41–122.
- (7) Kutsumizu, S.; Hara, H.; Tachino, H.; Shimabayashi, K.; Yano, S. Infrared Spectroscopic Study of the Binary Blends of Sodium and Zinc Salt Ionomers Produced from Poly(Ethylene- Co -Methacrylic Acid). *Macromolecules* **1999**, *32* (19), 6340–6347.
- (8) Tachino, H.; Hara, H.; Hirasawa, E.; Kutsumizu, S.; Yano, S. Structure and Properties of Ethylene Ionomers Neutralized with Binary Metal Cations. *Macromolecules* **1994**, *27* (2), 372–378.
- (9) Nishio, M.; Nishioka, A.; Taniguchi, T.; Koyama, K. Rheological Properties of Ethylene Ionomer Neutralized with Binary Metal Cation. *Polymer (Guildf)*. **2005**, *46* (1), 261–266.
- (10) Grady, B. P. Effect of Coneutralization on Internal Aggregate Structure in Ethylene-Based Ionomers. *Macromolecules* **1999**, *32* (9), 2983–2988.
- (11) Hirasawa, E.; Yamamoto, Y.; Tadano, K.; Yano, S. Effect of Metal Cation Type on the Structure and Properties of Ethylene Ionomers. *J. Appl. Polym. Sci.* **1991**, *42* (2), 351–362.
- (12) Ding, Y. S.; Hubbard, S. R.; Hodgson, K. O.; Register, R. A.; Cooper, S. L. Anomalous Small-Angle X-Ray Scattering from a Sulfonated Polystyrene Ionomer. *Macromolecules* **1988**, *21* (6), 1698–1703.
- (13) Walters, R. M.; Sohn, K. E.; Winey, K. I.; Composto, R. J. Local Acid Environment in Poly(Ethylene-Ran-Methacrylic Acid) Ionomers. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **2002**, *40* (24), 2833–2841.
- (14) Coleman, M. M.; Lee, J. Y.; Painter, P. C. Acid Salts and the Structure of Ionomers. *Macromolecules* **1990**, *23* (8), 2339–2345.
- (15) Brozoski, B. A.; Coleman, M. M.; Painter, P. C. Local Structures in Ionomer Multiplets. A Vibrational Spectroscopic Analysis. *Macromolecules* **1984**, *17* (2), 230–234.
- (16) Kutsumizu, S.; Nagao, N.; Tadano, K.; Tachino, H.; Hirasawa, E.; Yano, S. Effects of Water Sorption on the Structure and Properties of Ethylene Ionomers. *Macromolecules* **1992**, *25* (25), 6829–6835.
- (17) Kutsumizu, S.; Nakamura, M.; Yano, S. Pressure-Induced Coordination–Structural Change around Zinc(II) in Zinc(II)-Neutralized Ethylene–Methacrylic Acid Ionomers. 1. Infrared Spectroscopic Studies. *Macromolecules* **2001**, *34* (9), 3033–3040.
- (18) Vanhoorne, P.; Register, R. A. Low-Shear Melt Rheology of Partially-Neutralized Ethylene-Methacrylic Acid Ionomers. *Macromolecules* **1996**, *29* (2), 598–604.

- (19) Kutsumizu, S.; Tadano, K.; Matsuda, Y.; Goto, M.; Tachino, H.; Hara, H.; Hirasawa, E.; Tagawa, H.; Muroga, Y.; Yano, S. Investigation of Microphase Separation and Thermal Properties of Noncrystalline Ethylene Ionomers. 2. IR, DSC, and Dielectric Characterization. *Macromolecules* **2000**, *33* (24), 9044–9053.
- (20) Farrell, K. V.; Grady, B. P. EXAFS Spectroscopy Studies of Cation Local Environment in Sodium-Neutralized Ethylene Copolymer Ionomers. *Macromolecules* **2001**, *34* (20), 7108–7112.
- (21) Nagayama, K.; Kapur, J.; Morris, B. A. Influence of Two-phase Behavior of Ethylene Ionomers on Diffusion of Water. *J. Appl. Polym. Sci.* **2020**, *137* (31), 48929.
- (22) Yano, S.; Nagao, N.; Kutsumizu, S.; Tachino, H.; Tadano, K.; Hirasawa, E. Dielectric Relaxation Studies on Water Absorption of Ethylene Ionomers. *Macromolecules* **1992**, *25* (26), 7168–7171.
- (23) Welty, A.; Ooi, S.; Grady, B. P. Effect of Water on Internal Aggregate Structure in Zinc-Neutralized Ionomers. *Macromolecules* **1999**, *32* (9), 2989–2995.
- (24) Yarusso, D. J.; Cooper, S. L. Analysis of SAXS Data from Ionomer Systems. *Polymer (Guildf)*. **1985**, *26* (3), 371–378.
- (25) Loo, Y.-L.; Wakabayashi, K.; Huang, Y. E.; Register, R. A.; Hsiao, B. S. Thin Crystal Melting Produces the Low-Temperature Endotherm in Ethylene/Methacrylic Acid Ionomers. *Polymer (Guildf)*. **2005**, *46* (14), 5118–5124.
- (26) Wakabayashi, K.; Register, R. A. Morphological Origin of the Multistep Relaxation Behavior in Semicrystalline Ethylene/Methacrylic Acid Ionomers. *Macromolecules* **2006**, *39* (3), 1079–1086.
- (27) Tadano, K.; Hirasawa, E.; Yamamoto, Y.; Yamamoto, H.; Yano, S. Transition of Ionic Clusters in Ionomers. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1987**, *26* (Part 2, No. 9), L1440–L1442.
- (28) Li, Y.; Peiffer, D. G.; Chu, B. Long-Range Inhomogeneities in Sulfonated Polystyrene Ionomers. *Macromolecules* **1993**, *26* (15), 4006–4012.
- (29) Kutsumizu, S.; Tagawa, H.; Muroga, Y.; Yano, S. Small-Angle X-Ray Scattering Investigation of Noncrystalline Poly(Ethylene-Co-Methacrylic Acid) Ionomers. *Macromolecules* **2000**, *33* (10), 3818–3827.
- (30) Kutsumizu, S.; Goto, M.; Yano, S.; Schlick, S. Structure and Dynamics of Ionic Aggregates in Ethylene Ionomers and Their Effect on Polymer Dynamics: A Study by Small-Angle X-Ray Scattering and Electron Spin Resonance Spectroscopy. *Macromolecules* **2002**, *35* (16), 6298–6305.
- (31) Register, R. a.; Cooper, S. L. Anomalous Small-Angle x-Ray Scattering from Nickel-Neutralized Ionomers. 1. Amorphous Polymer Matrixes. *Macromolecules* **1990**, *23* (1), 310–317.
- (32) Nagayama, K.; Chan, C. D.; Walls, D. J.; Londono, J. D.; Iwata, T. Rearrangement of Inhomogeneous Distribution of Ionic Multiplets in Ethylene Ionomer Induced by Artificial Weathering. *Polym. Degrad. Stab.* **2019**, *167*, 139–145.
- (33) Eisenberg, A.; Hird, B.; Moore, R. B. A New Multiplet-Cluster Model for the Morphology of Random Ionomers. *Macromolecules* **1990**, *23* (18), 4098–4107.



## 第五章

### 総括

エチレンアイオノマーは、無極性モノマーであるエチレンと極性モノマーである（メタ）アクリル酸の共重合体 (E(M)AA) をベースに、そのカルボキシ基の一部を金属イオンで中和したポリマーであり、極性の高いイオン基とポリエチレン主鎖が相分離した構造を有する：イオン会合体、ポリエチレン結晶、非晶。アイオノマーの相分離構造は、イオン会合体に代表されるナノスケールの構造からマイクロスケールに及ぶ階層構造を呈するため、ポリオレフィンとしての性質を持ちながらも一般的なポリエチレンコポリマーとは異なる物性を示す。その特性を活かし、工業的には、ゴルフボール、化粧品容器、建材、包装用品など幅広い用途に用いられる。そして、近年では、太陽電池モジュールの高性能化・高寿命化を可能とする太陽電池封止材としての展開にも注目が集まっている。太陽光発電は持続可能な循環型社会のエネルギー源として期待される再生可能エネルギーの一つであり、太陽電池モジュールの封止材層には、高い透明性（発電効率）と絶縁性（安全性）が求められると同時に、発電セルを外部ストレスから保護し、長期に渡り安定した発電を可能とする長期信頼性、さらには、高性能化のための高い物性が求められる。太陽電池モジュールの長期信頼性と高性能化の要求に対し、エチレンアイオノマーの持つ高い水蒸気バリア性、耐候性、および剛性は有用と言えるが、これらの物性・特性とアイオノマーの高次構造の関係は未だ明らかでない点が多い。

そこで、本研究では、太陽電池封止材用途におけるエチレンアイオノマー樹脂の材料信頼性および材料物性の向上を目的として、工業的応用現場においてこれまで現象的あるいは経験的に捉えられてきた事象のメカニズムを解明を行った。即ち、イオン基を含むエチレンアイオノマーの低透湿性の解明および材料中の水の拡散挙動、紫外線照射によるエチレンアイオノマーの物性や化学構造および高次構造への影響、エチレンアイオノマーの共中和が及ぼす高次構造や相分離構造への影響について一連の研究を行った。

第二章「エチレンアイオノマーの相分離構造が水の拡散に及ぼす影響」では、高性能発電セルの長寿命化に必要な不可欠な因子である太陽電池封止材の水蒸気バリア性について、各種アイオノマーおよび

PVB を試料に、イオン基を有するエチレンアイオノマーが低透湿性を示す要因を解明する目的で検討を行った。合わせガラスサンプルを 80 °C の温水に浸漬後、封止材端部から拡散する水分濃度を近赤外線 (NIR) スペクトルにより非破壊で測定した。得られた水分濃度プロファイルから、非晶性樹脂である PVB は Fick の拡散モデルに従った挙動を示す一方、相分離構造を持つアイオノマー封止材は Fick の拡散モデルに従わないことが分かった。そこで、相分離構造および水分子と極性基の相互作用を考慮した拡散モデルである **modified Jacobs-Jones model** でアイオノマー系材料の水分濃度プロファイルを解析したところ、良好なフィッティングを得ることに成功した。このことから、アイオノマー系封止材では、極性領域と非極性領域を経由する二成分の並行した拡散の和によって理解できることが示唆された。得られた拡散パラメーターから、極性領域を経由する拡散は吸水ポテンシャルは大きい、拡散係数は小さく、対照的に、非極性領域を経由する拡散は吸水ポテンシャルは小さい、拡散係数は大きいことが分かり、アイオノマー材料の水分拡散を議論する上では双方の成分を考慮する必要があると結論付けられた。さらに、**transient WVTR** 結果についても解析を行い、アイオノマー材料における拡散モデルとして **modified Jacobs-Jones model** の妥当性が確かめられた。次いで、ナトリウムアイオノマーと亜鉛アイオノマーでは異なる拡散性が確認された点について、小角 X 線散乱測定による構造解析をそれぞれ行い、金属イオンの性質だけでなく、イオン会合体の数密度とマトリックス中に分散する孤立したイオン対の数の違いも拡散係数に影響する因子であると考察された。合わせガラスモジュールとしての長期信頼性を議論するため、得られた拡散パラメーターを元に、合わせガラスモジュール端部からの水分侵入のシミュレーションを行った。融点が試験温度 (80 °C) 未満のナトリウムアイオノマーは最も高い吸水ポテンシャルを持つ一方、その拡散係数が PVB よりも一桁小さい値であるため、水分の拡散が起こりにくく、現実には太陽電池モジュールが経験する環境中では、PVB よりも水蒸気バリア性に優れることが示唆された。また、エチレンアイオノマー材料における水分の拡散性には金属イオンの種類、イオンの分布状態および融点に影響することを反映し、亜鉛アイオノマーや融点が試験温度 (80 °C) 以上のナトリウムアイオノマーの場合では、PVB に対し、一貫して優れた水蒸気バリア性能を示すことが示唆された。

第三章「紫外線照射によって引き起こされるエチレンアイオノマー中に不均一に分布したイオン会合体の再配列」では、促進耐候試験におけるエチレンアイオノマー材料の物性や化学構造、高次構造への影響を検証する目的で、エチレンアイオノマーを封止材とした合わせガラスモジュールに促進耐候試験を行い、紫外線照射の有無による材料の変化を調べた。化学分析、熱分析、光学分析により物性変化および樹脂劣化を調べたところ、そのいずれについても紫外線照射による有意な変化は認められなかった。しかしながら、小角 X 線散乱データからは、 $q < 0.01 \text{ \AA}^{-1}$  の小角 **upturn** のプロファイルが紫外線照射によって変化することが分かり、**power law**,  $I \sim q^{-\alpha}$  を用いて解析した結果、非照射部では  $\alpha = 3.0$  であるのに対

し、照射部では  $\alpha = 1.7$  になることが明らかとなった。イオン会合体間の干渉に由来した散乱ピーク (アイオノマーピーク,  $q = 0.3 \text{ \AA}^{-1}$ ) の解析結果から、イオン会合体のサイズや数密度には変化が認められなかったため、マイクロスケールでのイオン会合体分布にのみ紫外線照射による影響が生じることが示唆された。そこで、イオン会合体分布の変化を検証するため、封止材試料断面の反射電子像を撮影した結果、イオン会合体の凝集ドメイン領域におけるイオン会合体の数密度が紫外線照射によって低下する様子が確かめられた。上記結果に基づき、促進耐候試験中に起こり得る高次構造変化のメカニズムを提案した：紫外線照射により僅かに分子鎖の切断あるいはカルボキシ基の脱離が生じることで、これら分子鎖が構成するイオン会合体がエントロピー的に好ましい状態へ空間的な再配列が可能となるため、イオン会合体の凝集ドメイン領域に存在するイオン会合体の拡散が起こる。

第四章「ナトリウムと亜鉛による共中和がエチレンアイオノマーの構造と物性に及ぼす影響」では、共中和によるエチレンアイオノマーの力学的物性向上メカニズムの解明を目的として、ナトリウムと亜鉛で共中和したアイオノマーの物性および構造を単一金属種アイオノマー (EMAA-Zn or EMAA-Na) と比較して調べた。既往の報告と矛盾せず、 $\text{Na}^+ / \text{Zn}^{2+}$  共中和アイオノマーには、ヤング率、破壊応力、曲げ剛性、反発弾性における相乗効果が確認された。 $\text{Na}^+ / \text{Zn}^{2+}$  共中和アイオノマーの FT-IR スペクトル結果から、共中和アイオノマーにおいては亜鉛およびナトリウムイオン双方に配位するカルボキシ基に対応した逆対称伸縮振動が確認された。また、共中和アイオノマーの吸水試験結果からは、単純なブレンドとして予想される吸水量よりも遥かに少ない吸水性を示すことが分かり、EMAA-Na ではナトリウムイオンが水分子の水和を安定化するのに対し、共中和アイオノマー中のナトリウムイオンはイオン同士が近接しておらず、水分子との安定した水和環境を築けないことが示唆された。DSC 結果からは、共中和による構造変化に伴って、局所的な粘度の上昇が起きた結果、ポリエチレンの一次結晶化が抑制され、結果的に二次結晶化が促進されることもと考えられた。さらに、熔融粘度の指標である melt index についても、共中和アイオノマーが経験則から予想される値と一致しないことが確かめられた。 $\text{Na}^+ / \text{Zn}^{2+}$  共中和がアイオノマーの高次構造に与える影響を X 線散乱を用いて調べた結果、EMAA-Zn と比較して、共中和アイオノマー中に形成されるイオン会合体の数密度が約 1.7 倍と、EMAA-Na に近い数密度となることが分かった。これは、イオン会合体形成に寄与するカルボキシ基の分率 ( $\beta$ ) が、共中和アイオノマーでは  $\beta = 0.7 - 0.8$  と EMAA-Zn の  $\beta = 0.3$  よりも高く、EMAA-Na の  $\beta = 1.0$  に近い値となるためであり、ナトリウムイオンとの共存によって EMAA-Zn 中に多く存在する孤立した亜鉛イオンがイオン会合体に取り込まれ、エンタルピー的により安定な構造となるためだと考えられた (図 8)。上記の結果から、共中和によって発現する相乗効果は、両イオンから成る新たなイオン会合体の形成だけでなく、イオン会合体数密度の変化によって、より高い効率で分子鎖の運動性が束縛されるためだと考察された。

以上、本論文「エチレンアイオノマー材料の工業的応用における構造と物性および長期信頼性の研究」では、工業的応用現場においてこれまで現象的あるいは経験的に捉えられてきた事象について、エチレンアイオノマーの持つユニークな階層構造と結び付けることで、そのメカニズムの解明を行った。これら現象のメカニズムを理解することは、エチレンアイオノマーの材料物性あるいは材料信頼性の更なる向上を可能とするだけでなく、太陽電池モジュールの高性能化をも可能とするため、太陽光発電というアプリケーションを通じて再生可能エネルギーの増大、ひいては持続可能な社会の実現に貢献する上で重要である。一方、エチレンアイオノマー材料を扱う研究者として非常に興味深いのは、第四章で扱った共中和による相乗効果の例のように、エチレンアイオノマー材料には理論だけに着目していても予測できない側面があるということである。このことは、工業化されてから既に 50 年以上経つ材料ではあるが、エチレンアイオノマー材料にはなお未知の可能性が潜む、魅力的な材料であることを示唆している。また、工業化において重要視される材料信頼性の観点では、本研究で取り扱った事例以外にもメカニズムが未だ解明されないままの現象が多く存在している。今後、これら新規物性や新たな事象のメカニズム解明に対し、本研究で得られた知見や成果が貢献することを期待している。

## 発表論文

- (1) Nagayama, K.; Chan, C. D.; Walls, D. J.; Londono, J. D.; Iwata, T. Rearrangement of Inhomogeneous Distribution of Ionic Multiplets in Ethylene Ionomer Induced by Artificial Weathering. *Polym. Degrad. Stab.* **2019**, *167*, 139–145.
- (2) Nagayama, K.; Kapur, J.; Morris, B. A. Influence of Two-phase Behavior of Ethylene Ionomers on Diffusion of Water. *J. Appl. Polym. Sci.* **2020**, *137* (31), 48929.
- (3) Nagayama, K.; Morris, B. A.; Matsuba, G.; Nakata, K. Influence of Co-neutralization by Sodium and Zinc on the Ethylene Ionomer Structure and Properties. *J. Appl. Polym. Sci.* **2022**, *139* (20), e52126.

## 学会発表

- (1) Nagayama, K.; Tobinaga, S.; Hara, Y.; Masuda, A. “太陽電池モジュールの信頼性に封止材が与える影響: Ionomer と POE の比較” (poster), *AIST 太陽光発電研究 成果報告会 2019*, Ibaraki, Japan, December 2019
- (2) Nagayama, K.; Kapur, J.; Morris, B.; Isokawa, M. “A Unique Behavior of Ethylene Ionomers on Moisture Diffusion” (oral), *SAYURI-PV 2019*, Tokyo, Japan, November 2019
- (3) Nagayama, K. “Ionomer, the advanced encapsulant material for high-end modules” (oral), *PPIC (Photovoltaic Polymer International Conference)*, Shanghai, China, June 2019
- (4) Nagayama, K. “Value Additions to PV Modules by Ionomer-based Encapsulant” (oral), *3<sup>rd</sup> N Type c-Si Cell and Passivated Contact Forum 2018*, Changzhou, China, December 2018

# 謝辞

本論文の内容を含む一連の研究は、デュポン株式会社中央技術研究所 (2013 – 2016) およびダウ・ケミカル日本株式会社からの出向先である三井・ダウ ポリケミカル株式会社 テクニカルセンター (2017 – 2020) にて実施されたものです。本研究を遂行するにあたり社内外の多くの方々から御指導や御助言をいただき、研究成果をまとめることができました。この場を借りて心より御礼申し上げます。

本論文での学位申請に当たり、学生時代から長年に渡り、多大な御指導、御鞭撻を賜りました東京大学大学院農学生命科学研究科 岩田忠久教授に心より御礼申し上げます。

本論文での学位申請に当たり、御審査を賜りました東京大学大学院農学生命科学研究科 山口哲生准教授、同 齋藤継之教授、理化学研究所 環境資源科学研究センター 阿部英喜チームリーダー、東京農業大学 生命科学部 石井大輔准教授に深く感謝致します。

本研究の実施に当たり、X 線散乱の測定および技術ディスカッションをいただきました山形大学 大学院有機材料システム研究科 松葉豪教授並びに松葉研究室の皆様に深く感謝致します。

本研究を進めるに当たり、沢山の御指導と御支援を賜りました Dr. Barry A. Morris をはじめ、DOW P&SP の皆様、デュポン株式会社の旧 Corporate R&D group の皆様、旧 DuPont P&IP の皆様、DuPont CCAS の皆様に深く感謝致します。

本研究を進めるにあたり、沢山の御指導と御支援を賜りました中田一之博士、磯川素朗グループリーダー、岡野真巳プロジェクトリーダーをはじめ、三井・ダウ ポリケミカル株式会社の皆様に深く感謝致します。

最後に、生活を充実させてくれた子供たち 惣一郎、徹、ふみ、虎ノ助、ペットの Jackie、四人の子供を育てながら研究活動を支えてくれた妻 奈穂、両家の両親に感謝致します。

2022 年 7 月

永山 敬