

審 査 の 結 果 の 要 旨

氏 名 永山 敬

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、そのカルボン酸の一部を金属イオン（ Na^+ , Zn^{2+} , etc.）で中和したポリマーである。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ため、イオン会合体、ポリエチレン結晶、非晶の三相構造を持つ。ここで、イオン会合体とは、複数の金属イオンが静電エネルギーにより会合した数十 Å 程度のサイズの構造である。アイオノマー中には、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の構造まで幅広い階層構造が形成され、ポリオレフィンとしての性質を持ちながらも優れた透明性や剛性の両立など、一般的なエチレンコポリマーとは異なる性質を示す。そのため、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、近年では、太陽電池封止材としての用途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、アイオノマーの持つ低透湿性、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ある。

そこで、本博士論文では、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、エチレンアイオノマーの構造と物性に関する一連の研究を行っており、論文は第一章の序論に始まり、第五章の総括までの全五章から成る。

第一章では、エチレンアイオノマーの構造、物性、使用用途の現状と解決すべき課題について詳述するとともに、本論文の目的を記載した。

第二章では、高性能発電セルの長寿命化に重要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 polyvinyl butyral (PVB) を試料に調べた。各封止材中の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り、アイオノマーの拡散モデルとして修正 Jacobs-Jones モデルが適切であることを明らかにした。修正 Jacobs-Jones モデルに従うことから、アイオノマー封止材中の水の拡散は、極性領域と非極性領域をそれぞれ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を元に水分拡散のシミュレーションを行い、アイオノマー封止材中の水の拡散挙動の特徴と PVB 封止材に対する優位性について議論した。

第三章では、エチレンアイオノマー材料の長期信頼性を検証する目的で、エチレンアイオノマーの合わせガラスサンプルに促進耐候試験（キセノン光源）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については紫外線照射の有無による有意な変化は認められない一方で、小角 X 線散乱 (SAXS) の小角 upturn の領域が変化することが分かった。小角 upturn 変化を解析することで、促進耐候試験中に起こり得るアイオノマーの高次構造変化のメカニズムとして、紫外線照射に起因したイオン会合体の空間的な再配列による金属イオン分布の変化を提案した。

第四章では、エチレンアイオノマーの力学的物性向上を目的として、 Na^+ と Zn^{2+} 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で中和したアイオノマー (EMAA-Zn or EMAA-Na) と比較して調べた。 $\text{Na}^+ / \text{Zn}^{2+}$ 共中和アイオノマーの機械的物性、吸水初期挙動、熔融粘度において、単一金属種で中和したアイオノマーからの予想とは異なる相乗効果が確認された。フーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR), 示差走査熱量測定 (DSC), SAXS 結果から、共中和によって発現する物性の相乗効果は、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金属イオンの空間分布の変化にもよって、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てメカニズム解明を行った。このことは、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更なる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持続可能な社会の実現に貢献する知見が得られたものと期待される。更には、本研究で得られた知見を食品包装やビニールハウスなどのエチレンアイオノマーの様々な用途にも応用することで、SDGs 並びに農学の発展に貢献することが考えられる。よって、本論文は博士（農学）の学位請求論文として合格と認められる。