Article

Uniaxial Elongational Viscosities of Ethylene Ionomer / Styrene-co-Methacrylic Acid Blends

Akihiro NISHIOKA*, Mihoko NISHIO, Masataka SUGIMOTO,
Tatsuhiko TAKAHASHI, Tomonori KODA, Susumu IKEDA,
and Kiyohito KOYAMA

*Department of Polymer Science and Engineering,
Yamagata University, Yonezawa 992-8510, Japan*

The effects of non-neutralized carboxylic acid(-COOH) on strain hardening of EMAA-54Na and EMAA-59Zn ionomers blended with StMAA and PS were investigated. In case of EMAA-54Na/StMAA blend, unexpected strong strain hardening appeared. However, this tendency was not found to all other samples. It was considered that cause of unexpected phenomena of EMAA-54Na/StMAA blend came from strong interaction between EMAA-54Na and StMAA due to acid-cation exchange mechanism proposed by Vanhoorne et al. Further, it was considered that non-neutralized carboxylic acid(-COOH) was the new key to increase the intensity of strain hardening for EMAA-ionomers.

Key Words: Ionomer / Elongational viscosity / Strain hardening / Blend

エチレン系アイオノマー / スチレン-メタクリル酸 共重合体ブレンドの一軸伸長粘度特性

西岡 昭博*, 西尾 美帆子, 杉本 昌隆, 高橋 辰宏, 香田 智則, 池田 進, 小山 清人

(原稿受理: 2003年6月6日)

1. 緒 言

エチレン系アイオノマーは、エチレン-メタクリル酸共重合体（以下、EMAAと呼ぶ）のメタクリル酸部を金属イオンによりイオン化した高分子材料である。エチレン系アイオノマーは、1960年に米国デュポン社がガラスのように透明で強靱な熱可塑性樹脂というキャッチフレーズで、「Surlyn」の名で発表した。この材料は高分子鎖間をイオン結合により疑似架橋されている点に特徴がある。工業的には、ナトリウム(Na)や亜鉛(Zn)金属イオンによりイオン化（以後、中和と呼ぶ）されたものが多く用いられる。

エチレン系アイオノマーは、ベースとなるポリマーと比較し、剛性、反発弾性、透明性などが著しく向上する。この優れた特性を利用し、様々な分野の用途に用いられている。

従来より、エチレン系アイオノマーの固体物性に関する研究は、多くの研究者により行われてきた。¹⁻⁹⁾ エチレン系アイオノマーの固体構造は、デュポン社の研究者であるLongworthによりすでに提唱されている。⁹⁾ Longworthによるモデルは、ポリエチレンの「結晶部」、「非結晶部」および金属イオンが凝集した「イオン凝集体（体）」の3相構造の存在を示してい

る。さらに、イオン凝集体は低中和度では発達しておらず、ある程度の高い中和度において形成される。イオン凝集体は、一般に強く、そのためイオン凝集体の内部粘度は非常に高くなる。これにより、結晶形成が妨げられ、微結晶が形成される。固体物性においては、イオン凝集体の存在が機械的物性を向上させていることが多くの研究から確かめられている。^{1), 3-7), 10-12), 14-15)} 最近では、平沢らにより、エチレン系アイオノマーの機械物性を検討した結果、Naイオンにより中和されたアイオノマーは中和度33%、Znイオンにより中和されたアイオノマーでは中和度80%付近にて、イオン凝集体が形成されると報告している。^{3, 9)}

一方、熔融状態におけるエチレン系アイオノマーの研究は固体における研究と比較し、極端に少ない。固体物性に大きな影響を与えるイオン凝集体は、約300°C付近まで存在していることが小角X線解析によりすでに明らかにされている。⁹⁾ 従ってイオン凝集体は、熔融状態でも存在していることから、熔融レオロジーに対してイオン凝集体が影響を及ぼすことは容易に想像できる。

このことを支持する特に興味深い研究として、Vanhoorneらが報告したAcid-Cation Exchange（酸-陽イオン交換）効果がある。¹⁶⁾ これはイオン凝集体が形成されるような高い中和度では、ベースポリマーの中和されていないカルボキシル基（以後、未中和のカルボン酸：-COOH）がイオン凝集体内の

*Author to whom all correspondence should be addressed.
Tel & Fax : 81-238-26-3207
E-mail : nishioka@yz.yamagata-u.ac.jp

金属イオンに配位し、凝集体内部に入り込むことにより引き起こされる。イオン凝集体内に入り込んだ未中和のカルボン酸(-COOH)はイオン凝集体内のイオン結合を解離させる。これにより、熔融粘度が減少する。一般に、アイオノマーの固体における機械物性は中和度が高いほど優れる。しかし、これに反して、高い中和度では熔融粘度が高くなるために成形時に支障が出てしまう。従って、アイオノマー樹脂の性能を100%引き出すためには、中和度を高く保った状態で粘度を下げる技術が求められている。著者らは、この点に着目しアイオノマー樹脂に低分子量の酸であるモンタン酸($C_{27}H_{55}COOH$)をブレンドすることで、イオン凝集体内に低分子量酸が配位結合力により入り込み、凝集体内のイオン結合を解離させることで、熔融粘度を積極的に減少させられることを見出した。¹⁷⁾ この結果は、イオン凝集体と材料中の未中和のカルボン酸には互いに強い相互作用があることを示唆している。金属イオンにより中和されていないカルボン酸(-COOH)がイオン結合やイオン凝集体に影響を与え、熔融レオロジーに大きく影響を及ぼす効果があることが分かってきた。

そこで、NaおよびZn金属により中和されたエチレン系アイオノマーに未中和のカルボン酸を含むポリマー(スチレン-メタクリル酸共重合体(StMAA))をブレンドすることを考えた。ブレンドされたStMAAはイオン凝集体に積極的に作用し、レオロジー特性に影響を与えるのではないかと考えた。本研究では、特に一軸伸長粘度のひずみ硬化性に着目し、未中和のカルボン酸を含むStMAAをブレンドすることで、エチレン系アイオノマーの一軸伸長粘度のひずみ硬化性に与える未中和カルボン酸の効果を明らかにすることを目的とした。

また未中和のカルボン酸の存在が一軸伸長粘度へ与える影響を明確にするため、構造中に未中和のカルボン酸を含まないポリスチレン(PS)とのブレンド系も同時に比較対象として検討した。

2. 試料と実験

2.1 試料

エチレン系アイオノマーは三井・デュポンポリケミカル社製のものをを用いた。ベースポリマーはエチレン-メタクリル酸共重合体(EMAA: $M_w=94,500$, $M_w/M_n=4.9$, MAA 含量: 5.4mol%)である。今回用いた試料は、上記のEMAAをNaおよびZn金属イオンにより全体のカルボン酸の54%および59%を中和したもの(以後EMAA-54NaおよびEMAA-59Znと呼ぶ)である。ブレンドしたスチレン-メタクリル酸共重合体(StMAA: $M_w=190,000$, $M_w/M_n=2.4$, MAA 含量: 10.1mol%)はA&Mスチレン社製のものをを用いた。比較対象用として同社製のポリスチレン(PS: $M_w=328,000$, $M_w/M_n=2.4$)も同時に用意した。本論文において用いた全ての試料の分子量測定はGPCにより行い、PS基準の測定結果である。

ブレンドは、池貝製二軸混練機(型式: PCM30 L/D=31.5)を用いて200°Cで行い、ペレット化した。ブレンド比は、EMAA-54NaおよびEMAA-59Znに対してStMAAまたはPSをそれぞれ重量比で75wt%:25wt%とした。全てのブレンド後の試料は、完全に白濁し、非相溶であることを目視により確認した。

試料は、測定前に水分の影響を完全に排除するため、80°Cで少なくとも10日以上減圧乾燥後に測定した。¹⁷⁻¹⁹⁾

2.2 レオロジー測定

動的せん断粘弾性測定および一軸伸長粘度測定を行った。実験装置はレオメトリックス社製平行円盤型レオメータARESおよびマイスナー型一軸伸長レオメータRMEを用いた。動的粘弾性測定は基準温度を160°Cとし、20°Cおきに220°Cまで測定を行った。全てに対し温度-時間換算則を適応し、マスターカーブを作成した。動的測定の周波数範囲は $10^{-2} \sim 10^2$ (rad/s)であり、測定はすべて $\phi 25$ mmの平行プレートで行った。

一軸伸長粘度測定はすべて160°Cで行った。ひずみ速度は、0.5~0.01/sの範囲で行った。

動的せん断および一軸伸長粘度測定のいずれの測定も、すべて窒素雰囲気下で行った。

サンプル形状は、せん断動的粘弾性測定は円柱状(直径×厚さ=25mm×2mm)とした。一軸伸長粘度測定は、直方体とした(長さ×幅×厚さ=60mm×7mm×2mm)。測定用試料は(株)東洋精機製作所製のMINI-TEST-PRESS-10により、圧力15MPa、温度200°Cで圧縮成形した。その後、ただちに15MPaの加圧下で急冷し、測定用試料を得た。

3. 結果と考察

3.1 EMAA-54Na/StMAAおよびEMAA-54Na/PSブレンド

Figure 1に、EMAA-54Na/StMAA(75:25wt%)の動的粘弾性測定結果を示す。160°Cを基準温度とし、20°Cおきに測定を行った。本実験の測定温度域である220°Cまでは温度-時間換算則が成立した。測定範囲内において低周波数領域には、材料中のドメイン(イオン凝集体やStMAA)の緩和に起因するような G' の顕著な増大は見られなかった。このことは、他の全ての試料においても同様に言えた。

Figure 2にStMAA, PSの一軸伸長粘度を示す。またFig.3にEMAA-54Na, EMAA-54Na/StMAAとEMAA-54Na/PSブレンドの一軸伸長粘度測定結果を示した。どの試料においても、線形粘度はせん断粘度の3倍($3\eta_s(\dot{\gamma})$)にはほぼ一致し、全てにおいてTrouton則が成立した。²⁰⁾ ひずみ硬化性は、いずれの試料にも顕著に見られた。各試料のひずみ硬化の強さをサンプル

Fig.1 Master curve of G' , G'' and η^* for EMAA-54Na/StMAA blend. The reference temperature is 160°C.

間で定量的に比較する必要がある。本研究では、小山らが提案した以下の式を用いてひずみ硬化性を定量化し、試料間での比較を行うことにした。²¹⁾

$$\lambda n = \eta_E(t)_{\text{non-linear}} / \eta_E(t)_{\text{linear}} \quad (1)$$

ここで、式中の λn は非線形パラメータと呼び、線形粘度からどの程度伸長粘度が離れているかを示す。また、 $\eta_E(t)_{\text{linear}}$ および $\eta_E(t)_{\text{non-linear}}$ はそれぞれ、ある時間 t における線形粘度および非線形粘度を示す。

EMAA-54Na, StMAA, PS, EMAA-54Na/StMAA, EMAA-54Na/PSの計算結果をFig.4に示す。図中の傾きはひずみ硬化の強さを表す指標となる。

Figure 4において、EMAA-54Na/StMAAおよびEMAA-54Na/PSブレンド系でひずみ硬化性をそれぞれ単体のそれと比較した。EMAA-54Na/PS (Fig.4(a)) では、ひずみ硬化性の強さ(非線形パラメータの傾き)は、EMAA-54Na単体のそれよりも弱くなっていることが分かる。一方、EMAA-54Na/StMAA (Fig.4(b)) ではひずみ硬化の強さが、EMAA-54NaおよびStMAAの単体よりも明らかに強くなるという予想外の結果を得た。

これより未中和のカルボン酸を含むStMAAをEMAA-54Naにブレンドした際に予想外の顕著なひずみ硬化性の増大を示すことが分かった。さらに未中和のカルボン酸を含まないPSではStMAAをブレンドした時のような顕著な増大は見られないという対照的な結果を得た。

Fig.2 Uniaxial elongational viscosities for StMAA and PS at 160°C.

3.2 EMAA-59Zn/StMAA および EMAA-59Zn/ PS ブレンド

いずれの系でも、動的粘弾性測定の結果においてEMAA-54Naブレンド系と同様な結果を得た。

Figure 5に、EMAA-59Zn, EMAA-59Zn/StMAA, EMAA-59Zn/PSの一軸伸長粘度測定結果をそれぞれ示す。この系においても線形粘度域ではせん断粘度の3倍にほぼ一致し、Trouton則に従った。さらに、すべての系においてひずみ硬化性が見られた。3.1と同様に、式(1)より、各試料のひずみ硬化パラメータを算出し、その結果をFig.6に示した。興味深いことにEMAA-59Znブレンド系では、EMAA-54Naブレンド系に見られたようなStMAAをブレンドした際の顕著なひずみ硬化の増大は見られなかった。さらに、EMAA-59Znブレンド系では、ひずみ硬化に与えるブレンドの効果には、PSとStMAAといったブレンドする材料の種類に依らないことも分かった。以上のことから、StMAAをブレンドしたことによる顕著なひずみ硬化の増大は、EMAA-54Naブレンド系においてのみ引き起こされる特徴的な現象であることが分かる。

3.3 両ブレンド系の比較

前節までに、EMAA-54Na/StMAA ではEMAA-54NaおよびStMAA単体に比べ、強いひずみ硬化性が発現することが分かった。この効果は、EMAA-54NaにPSのような構造中に未

Fig.3 Similar to Fig.2 for EMAA-54Na, EMAA-54Na/StMAA and EMAA-54Na/StMAA at 160°C.

中和のカルボン酸を含まないポリマーであるPSをEMAA-54Naにブレンドしても発現しない。一方、EMAA-59ZnではStMAA, PSのどちらをブレンドしても、EMAA-54Naブレンド系のような強いひずみ硬化性は発現しない。構造中に未中和のカルボン酸を含むStMAAをブレンドし、特異なひずみ硬化の増大を示すのは、EMAA-54Naのみである。従ってEMAA-54NaでのみStMAA分子鎖中の未中和のカルボン酸が何らかの影響を及ぼしていると考えられる。

Na金属イオンにより中和されたアイオノマーにおいて、未中和のカルボン酸が溶融レオロジーに影響を及ぼすことを明らかにした興味深い研究結果はVanhooorneらによってすでに報告されている。¹⁶⁾ しかも、未中和のカルボン酸が影響を及ぼすのは、Naにより中和されたアイオノマーのみで、Znにより中和されたアイオノマーにおいては影響しないことも同時に報告されている。この点において、本研究の結果と非常に良く一致している。Vanhooorneらは、アイオノマー中のイオン凝集体内に未中和のカルボン酸が配位結合により入り込み、凝集体内のイオン結合を解離させるというAcid-Cation-Exchange (酸-陽イオン交換) メカニズムを提唱した。この際、未中和のカルボン酸が、イオン凝集体内に入り込むことが絶対条件である。Naのようなアルカリ金属やアルカリ土類金属は6配位8面体構造をとることが知られている。このことは金属イオン1個あたりに3個のカルボキシル基が配位することに相当する。従って、Naのようなアルカリ金属やアルカリ土類金属系のアイオノマーではイオン凝集体を形成している金属イオンの周りに1個あたり常に2個の未中和カルボ

ン酸が存在することを意味する。³⁾ 一方、Znタイプのアイオノマーでは、普通4配位4面体型の配位構造を形成する。これはZn金属1個あたり4個の酸素原子が配位できることを意味するが、Zn金属は2価のイオンであることから、イオン結合するカルボキシレート (-COO-) だけで、それ以外のものは配位できない。^{10-11), 22-24)}

以上のことから、本研究の結果を考えると、イオン凝集体内に未中和カルボン酸が配位し、入り込める可能性があるのは、EMAA-54NaにStMAAをブレンドした時のみである。このことから判断すると、未中和のカルボン酸を含むStMAAはEMAA-54Na中で独立して存在せず、イオン凝集体内にStMAA分子鎖が入り込み、EMAA-54Naとの間に強い相互作用を及ぼしていると考えられる。当然の事ながら、EMAA-54Naに未中和カルボン酸を持たないPSをブレンドした場合は、イオン凝集体への影響はない。本研究におけるブレンド試料は、非相溶系であると先に述べたが、実験結果から考えるとアイオノマー中のイオン凝集体とStMAA中の未中和のカルボン酸は互いに相溶状態にあり、強い相互作用を及ぼしている考えられる。

一方、Vanhooorneらの結果を考えると、EMAA-59ZnにStMAAやPSの違いに関係なく、いずれの材料も凝集体内に配位することはできない。このように考えると、StMAAやPSはEMAA-59Zn中に独立して存在し互いに相互作用を及ぼしにくい。こ

Fig.4 Non-linear parameters for EMAA-Na blend system.

Fig.5 Similar to Fig.2 for EMAA-59Zn, EMAA-59Zn/StMAA and EMAA-59Zn/StMAA at 160°C.

のような考えに基づく、ブレンドしたStMAAやPSはEMAA-59Znの一軸伸長粘度を増大させるような効果がないという実験結果に納得がいく。

4. 結 論

本研究では、エチレン系アイオノマーの一軸伸長粘度のひずみ硬化性に与える未中和カルボン酸の効果を検討した。その結果、以下のような知見を得た。

EMAA-Na アイオノマーに未中和のカルボン酸を含むStMAAをブレンドすることにより、イオン凝集体内の金属イオンにStMAA分子鎖が配位し、EMAA-54Na アイオノマーとStMAAとの間に強い相互作用が生じる。これにより、ブレンド後に強いひずみ硬化性が発現したと考えた。さらに、この効果は、PSのように構造中に未中和のカルボン酸 (-COOH) が存在しない場合は、起こらない。

一方、もともとイオン凝集体内に未中和カルボン酸が配位できないEMAA-Zn アイオノマーでは、StMAAやPSの種類を問わず、ブレンド後のひずみ硬化の増大はない。

以上のことから、アイオノマー中のイオン凝集体に未中和カルボン酸が配位出来る系でのみ、ブレンド後の強いひずみ硬化性が発現することが分かる。具体的には、本研究におけるStMAAのような未中和のカルボン酸を含む材料を、未中和のカルボン酸 (-COOH) がイオン凝集体内に配位できるNa系のアイオノマーにブレンドすることで、ひずみ硬化性の増大が期待できる。

本研究による一連の結果は、アイオノマー樹脂のひずみ硬

化性を増大させるための一つの可能性を提示していると考えている。

謝 辞

本研究において用いましたアイオノマー樹脂およびスチレン樹脂はそれぞれ三井・デュポンポリケミカル(株)、A&Mスチレンより提供を頂きました。この場をお借りし、謝辞を申し上げます。有益な議論を頂きました山形大学工学部の谷口貴志博士に心よりお礼申し上げます。なお、本研究は科学研究費補助金第15300250号の援助を受けて行いました。

REFERENCES

- Hirasawa E, Yamamoto Y, Tadano K, Yano S, *Macromolecules*, **22**, 2776 (1989).
- Hirasawa E, *Kyoto University Doctor Thesis* (1989).
- Hirasawa E, Yamamoto Y, Tadano K, Yano S, *J Appl Polym Sci*, **42**, 351 (1991).
- Tachino H, *Kyoto University Doctor Thesis* (1994).
- Tachino H, Hara H, Hirasawa E, Kutsumizu S, Tadano T, Yano S, *Macromolecules*, **26**, 752 (1993).
- Tachino H, Hara H, Hirasawa E, Kutsumizu S, Tadano T, Yano S, *J Appl Polym Sci*, **55**, 131 (1995).
- Tadano K, Hirasawa E, Yamamoto H, Yano S, *Macromolecules*, **22**, 226 (1989).
- Earnest T R, Macknight W J, *L Polym Sci*, **16**, 143 (1978).
- Longworth R, Morawetz H, *J Polym Sci, Prag Symp*, **29**, 307 (1958).
- Grady B P, Floyd J A, Genetti W B, Vanhoorne P, Register R A, *Polymer*, **40**, 283 (1999).
- Grady B P, *Macromolecules*, **32**, 2983 (1999).
- MacKnight W J, Earnest(Jr) T R, *J Polym Sci, Macromol Rev*, **16**, 41 (1981).
- MacKnight W J, Kajiya T, McKenna L, *Polym Eng Sci*, **8**, 267 (1968).
- MacKnight W J, McKenna L W, Read B E, Stein R S, *J Phys Chem*, **72**(4), 1122 (1968).
- Tachino H, Hara H, Hirasawa E, Kutsumizu S, Tadano K, Yano S, *Macromolecules*, **26**, 752 (1993).
- Vanhoorne P, Register R A, *Macromolecules*, **29**, 598 (1996).
- Nishioka A, Takahashi T, Masubuchi Y, Takimoto J, Koyama K, *Polymer*, **42**, 7907 (2001).
- Nishioka A, Takahashi T, Masubuchi Y, Takimoto J, Koyama K, *J Rheology*, **46**(6), 1325 (2002).
- Nishioka A, *Yamagata University Doctor Thesis* (2000).
- Trouton F T, *Proc Roy Soc*, **77**, 426 (1906).
- Koyama K, Ishizuka O, *Polym Proc Eng*, **1**(1), 55 (1983).
- Coleman M M, Lee J Y, Painter P C, *Macromolecules*, **23**, 2339 (1990).
- Ishioka T, *Polymer J*, **25**(11), 1147(1993).
- Zeng X, Yamane H, Takahashi M, Masuda T, *MSRI*, **5**(1), 28 (1999).

Fig.6 Similar to Fig.4 for EMAA-Zn blend system.