Stress Relaxation of Ionomers of Styrene/Methacrylic Acid Copolymer

Kenkichi MURAKAMI

*Chemical Research Institute of Non-aqueous
Solutions, Tohoku University**

Abstract

Stress relaxation curves were obtained for ionomers containing different cations and with different percents of ionization. Based polymer used here was a copolymer of styrene and methacrylic acid (85/15). The rate of stress relaxation was in the order of Na^+ -ionomer, based polymer and Zn^{2+} -ionomer.

The stress relaxation behavior of these polymers showed as if they were crystalline polymers. A model recently proposed for ionomers was discussed and found to have been consistent with these results. By the application of W.L.F. equation for these polymers, it was found that these were two different terms of stress relaxation mechanism among the polymer molecules. The primary and secondary transitions observed in solid polymers have generally been interpreted in terms of concept of "molecular motions". On the other hand, R.D. Andrews has proposed that these transition are explained in terms of the thermal breakdown of different types of intermolecular secondary bonding in the solid state. Stress relaxation mechanism in this study was well explained by R.D. Andrews's definition for polymer transition.

* 2-1-1, Katahira, Sendai-shi

スチレン～メタクリル酸共重合体 アイオノマーの応用緩和

村 上 謙 吉*

要 旨

スチレンとメタクリル酸の共重合物(モノマー比 85/15)をベースポリマーとして Na^+ , Zn^{2+} イオンのアイオノマーの弾性率の緩和挙動を単純延伸により検討した。いずれの試料に関してもそれが無定形ポリマーであるにもかかわらず、結晶性ポリマーのような緩和挙動を示した。そして WLF 式との適合性の検討から二つの異なる分子緩和機構が存在することがわかった。また、転移温度は Andrews¹⁾ により定義された分子間の二次結合が切断する温度としてよく説明された。 Na^+ アイオノマーはベースポリマーより緩和が早く、 Zn^{2+} アイオノマーは遅いという結果を得た。この現象も分子間水素結合の量およびイオン橋かけと関係づけられることがわかった。

1. 分子構造の化学的变化の分類

一般に橋かけ高分子の分子構造に関して、これを化学変化的に分類すると、次の3項目となる。

a) 主鎖分子切断反応

橋かけ高分子において、主鎖分子のみが切断する場合、相対応力を $f(t)/f(0)$ 、活性定数を k_1 とすると、次式で示される²⁾。

$$\frac{f(t)}{f(0)} \approx e^{-k_1 t} \quad (1)$$

b) 橋かけ点切断反応

橋かけ高分子において、橋かけ点のみ切断する場合、同じく相対応力を $f(t)/f(0)$ 、活性定数を k_2 とすると、次式の関係が成り立つ。

$$\frac{f(t)}{f(0)} \approx e^{-k_2 t} \quad (2)$$

この場合は、a)の近似的 Maxwell 曲線ではなく、正確な Maxwell 曲線を描くことを示している。

c) 交換切断反応

この場合は一次結合では、主価結合の例としては、ポリサルファイド結合、シリコーンポリマー結合の例がある。下式のようなものである。

一方、一次結合の中でイオン結合の例としては、右図のような場合がある。

近傍の鎖との強い相互作用点、たとえば水素結合や塩結合のようなものを生じうやうなくいくつかの官能基をもつ高分子において

は、切断および再生を行なう一時的な“物理的”橋かけが高分子鎖間に形成されると考えられる。

アイオノマーの橋かけ結合の実体は、上記の c) 交換反応に基づくもの、および物理的橋かけに基づくものと考えられる。

この場合の定量的関係は下式のようなである³⁾。

$$\frac{f(t)}{f(0)} = Ae^{-k_1 t} + Be^{-k_2 t}$$

1. 緒 言

アイオノマーは未橋かけの熱可塑性ポリマーの長所と一般の化学的橋かけポリマーの長所をかねそなえたポリマーとして興味深い。つまり未橋かけポリマーは熱可塑性はあるが物性上の欠点があり、また橋かけポリマーは逆に機械的性質はすぐれているが流動性、すなわち加工性がない。この両者の長所を生かしたのが金属イオンで橋かけしたアイオノマーであり、ここ数年来注目を浴び合成と物性の両面から多くの研究がなされてきた⁴⁻⁷⁾。

本研究ではアイオノマーの粘弾性的特性を検討するために単純延伸法を用いて緩和弾性率を測定した。ポリマーはスチレン/メタクリル酸共重合体をベースポリマーとして選び、金属イオンは一価として Na^+ イオン、二価として Zn^{2+} イオンを用いた。そしてアイオノマーの分子構造と粘弾性挙動を結びつけて検討した。

2. 実 験

2.1 試料

ベースポリマーはモノマーとしてスチレンとメタクリル酸、乳化剤にエマルゲン 147 ($\text{R-O}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{H}$ 、花王アトラス社製)と、レベノール ($\text{R}-\phi-\text{O}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{SO}_3\text{Na}$ 、花王アトラス社製)、触媒に過硫酸カリウム、連鎖移動剤にラウリルメルカプタン、そして水はイオン交換水を用いて通常の乳化重合を行なって得た共重合体である。そのモノマー比は 85/15 である。また、そのアイオノマーはベースポリマーの pH をアンモニア水で 5～6 に調整後、酢酸亜鉛若しくは酢酸ナトリウムの水溶液を添加し、常温にて 30 分かきまぜ、反応させる。反応終了後のポリマーはメタノールにて凝析し、水-メタノール混合液で抽出後乾燥する。このようにして得たポリマーの特性を表-1 に示した。

2.2 実験装置および方法

Table 1. Basic characterizations of the samples studied

Sample	St/MAA [wt %]	η_{sp}^a	Melt flow rate ^{b)} (g/10 min)	Ion and concentration (wt %)	" T_g "
SM	85/15	0.405	73.5	0	125°C
SMZ-1	85/15	0.50	0.6	$\text{Zn}^{2+}=2.1$	130°C
SMZ-2	85/15		0.1	$\text{Zn}^{2+}=2.6$	132°C
SMN	85/15		28.4	$\text{Na}^{2+}=0.48$	120°C

a) $C=0.50$ g/100 ml of DMF, at 25°C

b) At 230°C and 30.6 kg/cm²

Fig. 1. Stress relaxation of styrene/methacrylic acid copolymer, sample SM

応力緩和実験に用いた装置は当研究室草野、村上⁸⁾により作製されたもので、ストレインゲージを用いている。測定は緩和弾性率 $E_r(t)=10^{10}\sim 10^8$ dyn/cm² までを 5～2 kg のロードセル、 $E_r(t)=10^9\sim 10^8$ dyn/cm² を

Fig. 2. Stress relaxation of zink-linked ionomer, sample SMZ-1

Fig. 3. Modulus-temperature behavior for four polymers

400 g のロードセル, それ以下の $E_r(t)$ については 100 g のロードセルを用い, 0.3~5% の伸長ヒズミを瞬間に与えてのち, 約 30 分間応力の変化を追跡した。恒温槽の精度は $\pm 0.1^\circ\text{C}$ である。

すべての測定試料は 180°C で 30 分間 200 kg/cm^2 でプレス, 十分アニールしたのち $5 \times 1 \times 0.1\text{ cm}$ の大きさにテストピースとして採取した。

3. 結果および考察

図-1 および図-2 は SM と SMZ-1 に関する各温度に

Fig. 4. Basic curves of four polymers

Fig. 5. Relation between $(T-T_0)/\log A_r$ and T

おける緩和弾性率 $\log E_r(t)$ と時間 $\log t$ の関係である*。また, 図-3 には緩和弾性率の 10 秒値 $\log E_r(10)$ と温度 $T(^{\circ}\text{K})$ の関係を示した。これらの結果からわかるように, 一般の無定形ポリマーの緩和挙動に現われるガラス状領域, 転移領域, ゴム状領域, 流動領域のはっきりした区分がなく, あたかも結晶性ポリマーのような挙動を示す。

一般の無定形ポリマーの場合には温度変化により分子運動がミクロブラウン運動からマクロブラウン運動に転じる温度すなわちガラス転移点 T_g があり, その T_g の前後数度以内で $E_r(10)$ が 10^{10} dyn/cm^2 (ガラス状) から 10^7 dyn/cm^2 (ゴム状) まで急激に変化する。しかし図-3 はいずれの場合にもそのような変化はなく, 温度上昇につれて徐々に変化していくことがわかる。この変化は丁度結晶性ポリマーの変化に対応している。また, 図-1~2 から時間温度換算則の成立を仮定して得た合成曲線が図-4 である。基準温度として 125°C をとった。

* SMZ-2 や SMN についても類似した結果を得ている。

この図-4 から結晶性ポリマーの挙動に類似していることがさらに明確となる。いままではアイオノマーの物性研究に用いられたものはエチレン/メタクリル酸共重合体のような結晶部分を含むアイオノマー、モデル的に3成分系ポリマーについて検討がなされてきた^{9),10)}。この研究に用いた試料はそれぞれのモノマーの構造からみてまた、X線回折からも回折像は現われないので無定形ポリマーと考えられる。

そこで、この実験事実からしてこのポリマー（アシッドポリマー）について分子構造上から検討する必要があるように思える。まずわれわれは、転移について検討した。図-5 は合成曲線作成に際して得た移動因子 a_T の温度依存性が、はたして WLF 式の関数式で与えられるかをチェックした結果である。若し WLF 式が成立するとすれば、WLF 式を変形した式(1)からわかるように、 $(T-T_0)/\log a_T$ と T の関係は、一つの直線を与えるはずである。図-5 から明らかなように、いずれの場合にもこの関係は成立せず特定の温度で屈折する2直線で表わされることがわかる。この屈折点を表-1 に示した。

$$(T-T_0)/\log a_T = -(C_2/C_1) - (T-T_0)/C_1 \quad (1)$$

以前 K. Fujino, K. Senshu, H. Kawai ら^{11),12)}は、

Fig. 6. Structure of acid copolymer

ポリビニルアルコールの部分および高度ホルマル化によって、低結晶性より凝結晶性あるいは無定形へ順次構造の変化した一連のポリビニルホルマルについて上記のわれわれと同じ取り扱いを行ない WLF 式の関係を得るかどうかを検討した。無定形物に関しては、一つの直線で表わされるが、結晶化の高いものほどはっきりした折線を与えることを示した。その理由として彼らは試料が無定形から結晶性に変化するにつ

れ、無定形のゴム領域に対応する鎖間の機械的からみ合いのほどけを伴うような単純な分子間緩和機構が微結晶の結晶構造のゆりみ、あるいは異常に強い分子間二次結合の解離を伴うような異種の分子間緩和機構に変化することによると説明している。われわれの得た結果と H. Kawai らの結晶性ポリマーに関する結果とは種々の点で類似していることがわかる。H. Kawai らの結果との対比から、この研究に用いた共重合体に二つの緩和機構が予想される。ただ大きな相違はわれわれの用いたポリマーが無定形であることである。そこでこのポリマーの分子構造を検討してみる。W. J. Mcknight¹³⁾ および

T. Kajiyama ら¹⁴⁾ はエチレン/メタクリル酸のようなアシッド共重合体の構造は図-6 のように表わされることを報告した。つまり $-\text{COOH}$ 基が分子間で水素結合を形成し、それが丁度橋かけのような構造を有している。この分子構造および結晶性ポリマーとの類似性を考慮に入れて、つぎのようにこのポリマーの弾性率の緩和挙動を考察した。ベースポリマーにおいては 125°C で転移が生じる。この場合の“転移”とは一般の無定形ポリマーの転移点(T_g)の概念とは異なる。すなわち従来の T_g が分子運動に関係づけられる項として説明されてきたが R. D. Andrews¹⁾ は他の定義として分子間の二次結合が熱的に切断を受ける点として“ T_g ”を説明した。この R. D. Andrews の“ T_g ”をこのポリマーに適用すると前述の緩和挙動や図-7 における WLF 式からのズレを説明することができる。H. Kawai らの結果と同様にして、 125°C を基点として低温側と高温側の二つの緩和挙動が存在する。低温領域の直線性は一般の無定形ポリマーの緩和挙動で説明される。つまり 125°C までは図-6 の分子間水素結合が安定であるので、ここに現われる緩和現象は側鎖などのミクロブラウン運動によるものと考えられる 125°C (R. D. Andrews の定義する“ T_g ”)において分子間水素結合が切断を受ける。この切断は 125°C 以上では温度が上昇するにつれて増加する。これは丁度結晶ポリマーにおける微結晶部分の消失と対比される。したがって無定形ポリマーであるにもかかわらず結晶ポリマーに類似した弾性率緩和曲線を与えるものと思われる。このことは下記の実験結果からより一層明確にされる。K. Ogura, K. Sobue¹⁵⁾ は、ここに用いたのと同じベースポリマー (SM) の赤外線吸収スペクトルの熱変化を追跡、研究した。彼らによれば、低温側から 125°C までは monomeric carbonyl group および分子間二次結合と考えられる dimerized carbonyl group の吸収量の変化は全くないが、 125°C を境に温度の増加に伴い monomeric carbonyl group の吸収が増大するのに反して dimerized carbonyl group の吸収が減少することを認めた。そして 125°C を R. D. Andrews 定義の“ T_g ”と結論している。またこの両者の吸収量の大きさのあいだには温度による可逆性が成り立ち、一度高温まで上げたものを逆に下げていくと monomeric carbonyl group の量が減少し、dimerized carbonyl group が増大する。そして 125°C 以下では両者が一定となると述べている。このことは前述のわれわれの考えを支持する。

つぎに Tobolsky⁷⁾ はアイオノマーの粘弾性的研究をした。そのなかで金属イオンの種類濃度の影響を検討し、緩和弾性率は金属イオンの種類によらず、金属イオ

ン濃度によって影響を受け、それが大きくなるにつれ緩和速度は小さくすると述べている。しかしわれわれの得た結果によれば、図-4 に示すように Na^+ のアイオノマーはベースポリマーの緩和よりも早い。SMZ に関しては緩和は遅くなり、緩和弾性率も大きい。このことから緩和速度は金属イオンに影響されて、一価イオンと二価イオンのあいだに相違があることがわかる。また表-1 に示したように、“ T_g ” もそれぞれ異なった値をとる。

図-4 に関して分子構造上から考察してみると、一価イオンおよび二価イオンアイオノマーの相違はつぎのようになる。一価イオンである SMN の場合には分子間水素結合が切断を受けて $-\text{COO}^-\text{Na}^+$ になる。すなわち、ベースポリマーに比較して分子間の二次結合（弱い橋カケ）が減少する。他方二価イオンである SMZ の場合には $-(\text{COO}^-)\text{Zn}^{2+}(\text{OOC}-)$ のように分子間二次結合が消失する反面、強いイオン結合による橋カケが形成される。このように分子構造を考えていくと図-4 に現われた現象は容易に説明される。まず SMN が SM よりも緩和が早くなるのは分子間水素結合の消失によるものであると考えられる。また、SMZ が SM よりも緩和が遅く、それが Zn^{2+} イオン量に比例していることは、形成されたイオン橋カケ結合の安定のためであるといえる。井手、長谷川⁶⁾によれば、このように形成されたイオン結合は 250°C ぐらいまで安定であるといわれる。以上の考察からは図-3 における $\log E_r(10)$ と T の関係において、SM と SMZ が逆転するところを説明しえない。これはつぎのように考える。単純に分子構造上の問題として取り扱ってきたが、金属イオンの性質を考慮に入らなかった。Tobolsky⁷⁾によれば、金属イオンの含む領域は他のポリマーのみの領域と比較して“hard region”

だといわれる。したがって SMN と SM の図-3 の逆転は金属イオンの含む、“hard region”によると解釈される。

文 献

- 1) R. D. Andrews: *J. Polymer Sci.*, Part C. 14, 261 (1966)
- 2) A. V. Tobolsky, D. J. Metz, R. B. Mesrobian: *J. A. C. S.*, 72, 1942 (1950)
- 3) A. V. Tobolsky: *Polymer Letters*, 2, 823 (1964)
R. B. Beevers: *J. Colloid Sci.*, 19, 40 (1964)
- 4) B. A. Dolgoplas, E. I. Tinyakva: *Rubber Chem. & Tech.*, 32, 321 (1959)
- 5) 井手文雄, 長谷川章: 高化, 25, 825 (1968)
- 6) E. E. Magat, I. K. Miller: *J. Polymer Sci.*, C 4, 615 (1963)
- 7) N. D. Zakharov, *Rubber Chem. & Tech.*, 36, 568 (1969)
- 8) 草野孝衛, 村上謙吉: 東北大学非水溶液化学研究所研究報告, 20, 199 (1970)
- 9) T. C. Ward, A. V. Tobolsky: *J. Appl. Polym. Sci.*, 11, 2403 (1967)
- 10) L. E. Nielsen, W. E. Fitzgerald: *Proc. Roy. Soc. (London)*, A 282, 137 (1962)
- 11) K. Fujino, K. Senshu, T. Horino, H. Kawai: *J. Colloid Sci.*, 17, 726 (1962)
- 12) K. Fujino, K. Senshu, T. Horino, H. Kawai: *Ibid.*, 18, 119 (1963)
- 13) W. J. Mcknight, L. M. Mckemna, B. E. Read, R. S. Stein: *J. Phys. Chem.*, 73, 1122 (1968)
- 14) T. Kajiya, R. S. Stein, W. J. Mcknight: Abstracts, SPST 19th Symposium on Macromolecules, Kyoto, Oct. 20 (1970)
- 15) K. Ogura, K. Sobue, *Polymer Journal*, 3, 155 (1972)

色材協会誌 Vo 1. 46, NO. |(予告)

報 文

長期防汚性の研究 (第3報) 主鎖分裂型高分子害物駆除剤の長期防汚性に及ぼす影響

関西ペイント(株) 赤金華津男他

酸化重合によるリグノスルホン酸塩の不溶性

関西ペイント(株) 赤金華津男他

テーマ資料 (三次元化と空気酸化による網状化)

総論: 三次元化ポリマー

最近の橋カケ酸化形塗料用樹脂

橋カケ硬化塗膜の物性

空気酸化による塗膜の網状化

横浜国大 垣内 弘

日清製油(株) 長倉 稔

三菱電機(株) 柴山恭一他

武蔵工大 高岡 京

特許公告

文 献

色材サロン