

## イオノマー中のイオンクラスター凝集構造解析 Analysis of Aggregated Ion Cluster Structure in Ionomer

間下 亮<sup>a</sup>, 村上 亮<sup>a</sup>, 金子 房恵<sup>a</sup>, 岸本 浩通<sup>a</sup>, 井上 倫太郎<sup>b</sup>, 金谷 利治<sup>b</sup>  
Ryo Mashita<sup>a</sup>, Ryo Murakami<sup>a</sup>, Fusae Kaneko<sup>a</sup>, Hiroyuki Kishimoto<sup>a</sup>, Rintaro Inoue<sup>b</sup>, Toshiji Kanaya<sup>b</sup>

<sup>a</sup>住友ゴム工業株式会社, <sup>b</sup>京都大学化学研究所

<sup>a</sup>Sumitomo Rubber Industries, Ltd.,

<sup>b</sup>Institute For Chemical Research, Kyoto University

イオノマー中のイオンクラスターの階層構造(数百 nm～数 μm サイズ)と力学特性の関係を明らかにすることを目的とし、極小角領域にて USAXS(Ultra-small-angle X-ray Scattering)測定を実施した。結果、金属イオン中和度が高くなるにつれ、イオンクラスターの 2 次凝集構造サイズが小さくなることが確認され、物性を制御するためにはイオンクラスターの 2 次凝集構造サイズを制御する必要があることがわかった。

キーワード： イオンクラスター、イオノマー、USAXS

### 背景と研究目的：

イオノマー中にはカルボン酸陰イオンと金属陽イオンが会合した数 nm 前後のイオンクラスター構造が存在し、力学特性と密接に関係していることが知られている[1]。また、イオノマーに脂肪酸を添加すると力学特性が向上することが知られており、これは脂肪酸添加によるイオンクラスターの構造の変化が関与していると考えられている。しかし、この構造と力学特性との関係については十分に明らかになっていない。

力学特性として実際に製品として使用する場合に特に重要なのは、応力(変形)に対する応答である。これには変形時に架橋点として機能しているイオンクラスター部の 1 次凝集構造の変形や解離などの微視的な構造変化と、イオンクラスター部が凝集してできた巨視的な 2 次凝集構造の変化が重要な役割を果たしていると考えられる。

そこで、本研究ではイオンクラスター部が凝集してできた巨視的な 2 次凝集構造と力学特性の関係を、小角 X 線散乱法を用いて明らかにすることを目的とした。巨視的な 2 次凝集構造のサイズとして、数百 nm～数 μm を想定しており、このようなサイズの散乱を測定するには、極小角領域まで測定可能な SPring-8 BL19B2 が最適である。また、今回の USAXS 測定結果と 2010A 期に SPring-8 BL40B2 で実施した SAXS(Small-angle X-ray Scattering)測定結果を合わせて解析を実施した。

### 実験：

#### 【評価試料】

エチレン/メタクリル酸共重合体と脂肪酸の混合物を金属イオンで中和したイオマー 3 種類 (中和度：0%,60%,100%)

表 1. 評価試料

試料名	ベースポリマー	脂肪酸	金属イオン中和度 / %
A	エチレン/メタクリル酸共重合体	含有	0
B	エチレン/メタクリル酸共重合体	含有	60
C	エチレン/メタクリル酸共重合体	含有	100

#### 【測定】

厚さ 1 mm のプレート状試験片を用い、露光時間を 3 分間として USAXS 測定(エネルギー 18 keV、カメラ長 41.3 m)を行った。検出器は PILATUS 2M を使用した。また、曲げ剛性率も別途測定した。

## 結果および考察：

試料 A～C の曲げ剛性率測定の結果を図 1 に示す。図 1 より、金属イオンの中和度が高いほど、曲げ剛性率が高いことがわかる。

今回の USAXS 測定の散乱強度と 2010A 期に SPring-8 BL40B2 にて実施した SAXS 測定の散乱強度を合わせた結果を図 2 に示す。

SAXS 測定領域( $q$  range:  $1 \times 10^{-1} \sim 2 \text{ nm}^{-1}$ )において、試料 A の  $1 \text{ nm}^{-1}$  付近に現れるピークおよび試料 B の  $2 \text{ nm}^{-1}$  付近に現れるピーク(図 2 の①)を金属イオンクラスターに由来するピークとし、試料 A～C の  $8 \times 10^{-1} \text{ nm}^{-1}$  付近に現れるピーク(図 2 の②)をエチレン結晶部に由来するもの[2]として解析を実施した。また、今回の USAXS 測定領域( $q$  range:  $5 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-1} \text{ nm}^{-1}$ )において、試料 B の  $8 \times 10^{-3} \text{ nm}^{-1}$  付近および試料 C の  $5 \times 10^{-2} \text{ nm}^{-1}$  付近に変曲点が現れた(図 2 の③)。この変曲点は、試料 A には現れなかったことから、金属イオンの凝集構造に由来するものと推定し、解析を実施した。

図 1 の力学測定結果および図 2 の構造測定結果に対する考察を以下に示す。

金属イオン中和度が 60%の試料 B では、系内にエチレン結晶部が存在し、脂肪酸のカルボキシル基およびメタクリル酸部のカルボキシル基が金属イオンに中和されてイオンクラスターの 1 次凝集体が形成され、さらに 1 次凝集体が集まって 2 次凝集体が形成されると考えられる。ここで、試料 A よりも試料 B の方が曲げ剛性率が高くなっていることから、イオンクラスターが剛性を担っていると考えられる。

金属イオン中和度が 100%の試料 C では、脂肪酸のカルボキシル基およびメタクリル酸部のカルボキシル基の中和度が試料 B よりも高くなっていると考えられ、メタクリル酸部と脂肪酸の相溶性が向上すると考えられる。相溶性向上による分散効果により、イオンクラスターの凝集サイズが小さくなるので、イオンクラスターの 1 次および 2 次凝集構造によるピークがそれぞれ広角側にシフトしたと考えられる。なお、試料 B よりも試料 C の方が曲げ剛性率が高くなっていることから、イオンクラスターのサイズが小さくなり、均一に分散している方が高剛性を発現すると考えられる。

## 今後の課題：

本実験から、イオノマー材料の剛性を向上させるには、イオンクラスターの 1 次凝集構造サイズを小さくし、且つ 2 次凝集構造のサイズを小さくする(つまり 1 次凝集体を良分散させる)必要があると考えられる。今後、脂肪酸および金属イオンの種類違いによるイオンクラスターサイズの変化、あるいはイオノマー材料の成型方法によるイオンクラスターサイズの変化を調査することが必要と考えられる。

## 参考文献：

- [1] H. Tachino, H. Hara, E. Hirasawa, S. Kutsumizu, S. Yano, *Macromolecules*, **27**(2), 372–378, (1994).  
[2] K. Wakabayashi, R A. Register, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **49**, 11906–11913, (2010).

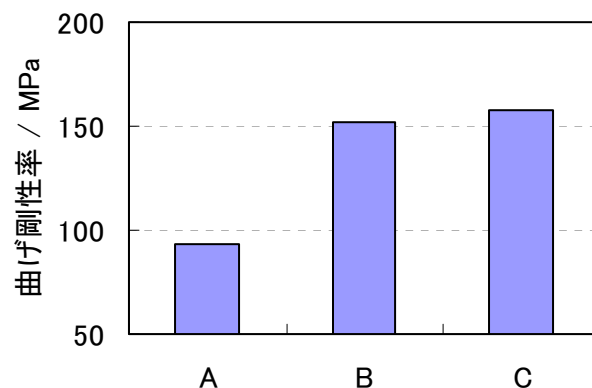


図 1. 各試料の曲げ剛性率

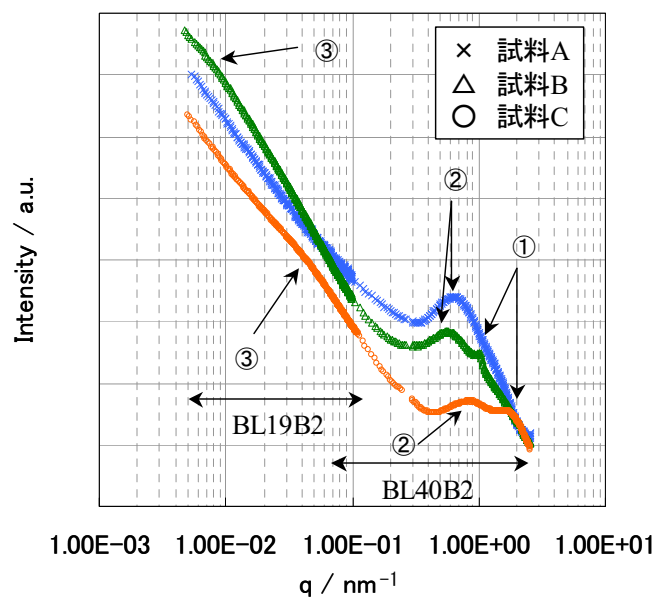


図 2. 各試料の散乱プロファイル