

伸張下におけるポリマー中のイオンクラスターの構造変化解析 Analysis of ion cluster structure change in polymer under elongation

間下 亮^a, 村上 亮^a, 松本 典大^b, 井上 倫太郎^b, 金谷 利治^b
Ryo Mashita^a, Ryo Murakami^a, Norihiro Matsumoto^b, Rintaro Inoue^b, Toshiji Kanaya^b

^a住友ゴム工業株式会社, ^b京都大学化学研究所

^aSUMITOMO RUBBER INDUSTRIES, LTD.,

^bINSTITUTE FOR CHEMICAL RESEARCH, KYOTO UNIVERSITY

応力下でのイオンクラスターの構造・サイズの変化と力学特性の関係を明らかにすることを旨として、イオノマーに応力を加えて変形させた状態で SAXS (Small-angle X-ray Scattering) 測定を行った。Na 塩中和イオノマー (試料①)、Zn 塩中和イオノマー (試料②) および試料①と②のブレンド (試料③) に関して、ひずみを印加しない場合は、試料③のイオンクラスター由来の長周期構造距離は試料①と試料②の中間的な値となり、ブレンドに特異的な効果は見られなかった。しかし、伸張ひずみを加えながら測定すると、伸張方向の長周期構造距離は試料③が最大となり、試料①や試料②とは顕著な違いが確認された。

キーワード： ポリマー、イオンクラスター、イオノマー

背景と研究目的：

エチレンイオノマー (エチレン/メタクリル酸共重合体金属塩) を変形させたときの微小構造の変化と力学特性の関係を明らかにしたい。

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することが知られている[1]。イオノマーの力学特性は金属イオンの種類によって大きく異なり、さらに金属イオン種の異なるイオノマーをブレンドすることによって単純な足し合わせでは説明できない相乗効果が働くことが知られている。これにはイオンクラスターの構造の違いが関与していると考えられるが、イオンクラスター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として機能しているイオンクラスター部分の変形や解離などの挙動が重要な役割を果たしていると考えられる。

そこで、本研究では応力下でのイオンクラスターの構造・サイズの変化と力学特性の関係を明らかにすることを旨として、イオノマーに応力を加えて変形させた状態で SAXS 測定を行った。具体的には、金属イオン種の異なるイオノマー (Na 塩、Zn 塩およびそれらのブレンド) の試験片を引張伸張させて、歪み・応力とイオンクラスターの構造・サイズの変化を同時に測定した。

イオノマーはエラストマーであるため、伸張状態では緩和が起こり、時間とともに構造が変化する。そこで、伸張直後の構造を調べるには短時間で測定可能な高輝度の測定装置が不可欠であることから、SPring-8 の高輝度測定装置を用いて本測定を行った。

実験：

【評価材料】

メタクリル酸含量 15wt%、中和度 50% のエチレン/メタクリル酸イオノマー 3 種 (① : Na 中和物 ② : Zn 中和物 ③ : ①と②の重量比 1:1 混練物)

【測定】

厚さ 1 mm のダンベル形試験片に引張ひずみを印加しながら SAXS 測定 ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ 、カメラ長 1 m) を行った。検出器は XRII+CCD を使用した。無ひずみおよび 15% 伸張ひずみを加えて保持しながら 3 分間露光して測定を行った。また、デュロメーター硬度と曲げ剛性も別途測定した。

結果および考察：

これまでの知見どおり、Na 塩と Zn 塩のブレンド物（試料③）は、中和金属が単一のもの（試料①、試料②）よりも硬度、曲げ剛性ともに大きかった（図 1）。

図 2 は、試料③の無ひずみ状態および 15%伸張状態における散乱プロファイルである。1nm⁻¹未満の q レンジに現れるピークは、イオンクラスターに由来するものである[1]として解析を実施した。

イオンクラスターの分布について、ひずみを加えない場合、試料③のピークトップの d 値は試料①と試料②の中間的な値となり、ブレンドに特異的な効果は見られなかった。しかし、伸張ひずみを加えながら測定すると、伸張方向のピークトップの d 値は試料③が最大となり、試料①や試料②とは顕著な違いが確認された（図 3）。

このような違いが現れる原因としては、イオノマー中に形成された大きなオーダーの巨視的な不均一性が考えられる。すなわち、試料①や試料②ではひずみに対して大きく変形する部分とあまり変形しない部分が存在するため、ピークトップの d 値の平均値の変化は、全体の変形量よりも小さくなると考えられる。これに対して、試料③は全体的に均一に変形するため、ピークトップの d 値は全体の変形量に対応して大きく変化すると考えられる。また、このモデルで考えると、部分的に変形しやすい部分が存在する試料①、試料②よりも、均一に応力を支える試料③のほうが硬度が高いことも合理的に説明できると考えられる。

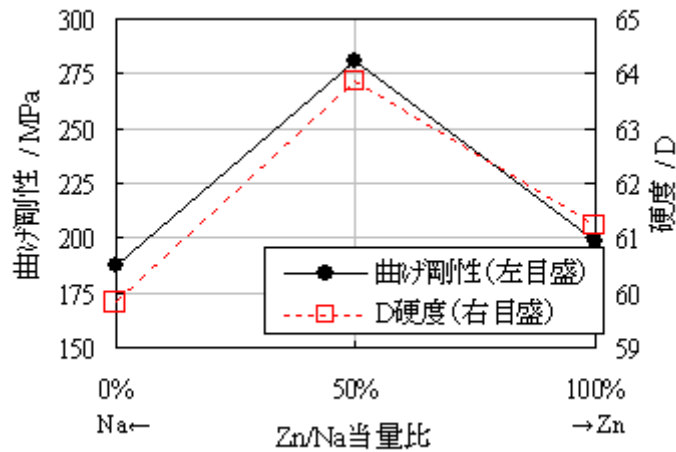


図 1. Zn/Na ブレンド比と硬さ（曲げ剛性・ショア D 硬度）の関係

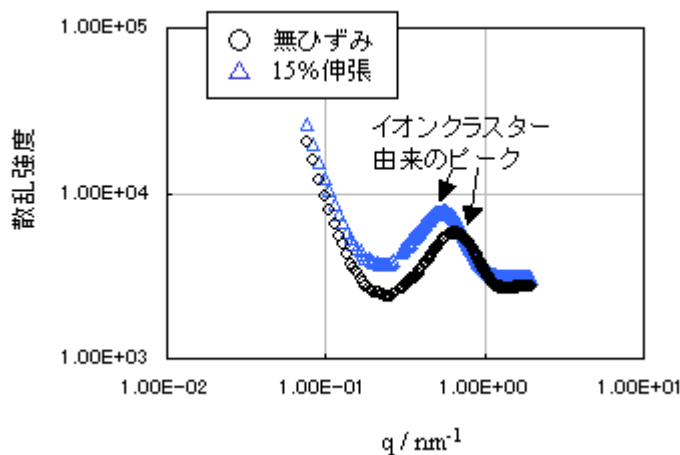


図 2. 試料③の無ひずみ状態および 15%伸張状態における散乱プロファイル

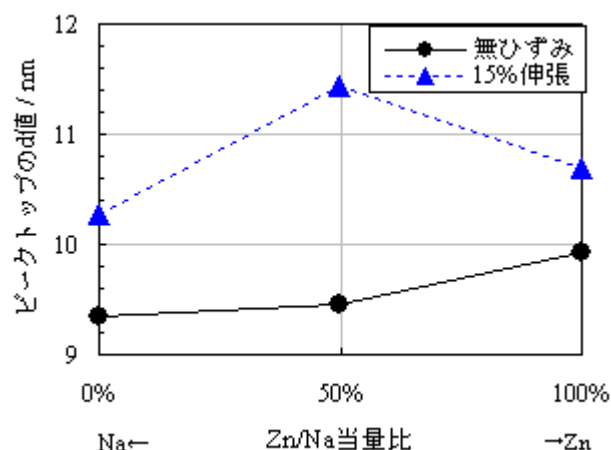


図3. 引張ひずみ前後の d 値の変化

今後の課題：

本実験から、金属をブレンドすることによる物性変化には、数十 nm 以上の巨視的な不均一性が関与している可能性があることを示唆する結果が得られた。今後この部分を明らかにして行くためには、さらに小角側の散乱を測定・解析することが必要と考えられる。

また、本実験からは、静的な状態ではなく応力を加えた状態での微小構造の違いが重要であることも示された。そこで、応力を変化させながらの時間分解測定等、より詳細な検討を行うことにより、さらなる新規高機能材料開発に繋がると期待される。

参考文献：

[1] H. Tachino, H. Hara, E. Hirasawa, S. Kutsumizu, S. Yano, *Macromolecules*, **27** (2), 372–378 (1994).