

異種金属ブレンド系アイオノマーのレオロジー特性に与えるブレンド比の影響

(山形大工)(学) 西尾美帆子 (正) 西岡昭博 (正) 影山辰宏
(正) 滝本淳一 (正) 小山清人

Effect of Blend Ratio on Rheological Properties of Ionomer Blend

Keyword: Ethylene ionomer, Dynamic shear viscosity, Blend, gyRheolo

1. 緒言

アイオノマー樹脂は、ベースとなるポリマーの側鎖や主鎖に少量のイオン基をもち、これを部分的に金属イオンで中和してできる材料の総称である。その中でエチレンと不飽和カルボン酸(メタクリル酸やアクリル酸)との共重合体をベースとするエチレン系アイオノマーは、現在工業的に最も多く使われている。アイオノマーの主な特徴に部分的に存在する金属イオンによって生じるイオン結合性架橋がある。このイオン結合による高分子鎖間の架橋は温度に強く依存する。熔融状態におけるエチレン系アイオノマーのレオロジー特性については詳しく調べられている。しかし異種金属イオンがブレンドされているアイオノマーの熔融物性についてはほとんど明らかにされていない。我々はEMAA-Na/EMAA-Znのブレンドのレオロジー特性について研究している^[1]。このブレンド系では、熔融粘度がブレンド比に比例して増加しないことを明らかにした。

そこで本研究ではZnイオンおよびMgイオンで中和されたエチレン系アイオノマーを、互いにそれぞれブレンドした。これによって、ブレンド比の違い・ブレンドする金属イオンの種類の違いがせん断下のレオロジー特性に与える影響を明らかにすることを目的とした。

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

Mihoko NISHIO*, Akihiro NISHIOKA,
Tatsuhiko KAGEYAMA, Jun-ichi TAKIMOTO
and Kiyohito KOYAMA

Faculty of Engineering Yamagata
University, 4-3-16 Jonan Yonezawa 992-8510
Tel: 0238-26-3058 Fax: 0238-26-3411
E-mail: nishio@ckpss.yz.yamagata-u.ac.jp

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Mg金属イオンにより全体のカルボン酸の54%を中和したもの(以後EMAA-Mgとする)と、同様にZn金属イオンにより全体のカルボン酸の59%を中和したもの(以後EMAA-Znとする)である。ブレンドは、ラボプラストミル(東洋精機製)により200で行った。この2つの試料から混練比の異なるサンプルを6種類準備した。混練比は、EMAA-Mg:EMAA-Znの試料を金属イオンのモル数の比で、それぞれ(1)4:1(81.38 : 18.62(wt%)), (2)2:1(68.60 : 31.40(wt%)), (3)1:1(52.21 : 47.79 (wt%)), (4)1:2(35.33 : 64.67(wt%)), (5)1:4 (21.45 : 78.55(wt%)), (6)5:95(5.44 : 94.56(wt%))とした。ここでカッコ内は重量比をあらわす。

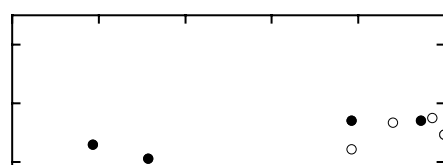
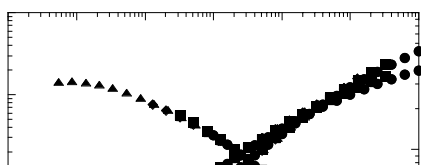
試料は測定前に水分の影響を取り除くため、ペレット状態で80で7日以上減圧乾燥した^[2]。測定試料の形状は、ディスク状とした。サイズは直径15mm、25mm、50mm、厚さは全て2mmにした。成形条件は、プレス機(東洋精機製mini test press-10)で温度190、圧力150kg/cm²である。

2-2 実験

動的せん断粘弾性測定を行った。実験装置はレオメトリック社製ARESにて行った。基準温度を140とし、20おきに200まで測定を行った。この測定よりマスターカーブを作成した。周波数は 10^{-2} 10^2 (rad/s)の範囲で行った。それぞれのサンプルは直径15mm、25mm、50mmの平行プレートで測定を行った。

3. 結果と考察

図1にEMAA-Mg:EMAA-Zn = 1:2の試料の動的粘弾性測定結果を示す。基準温度を140とし



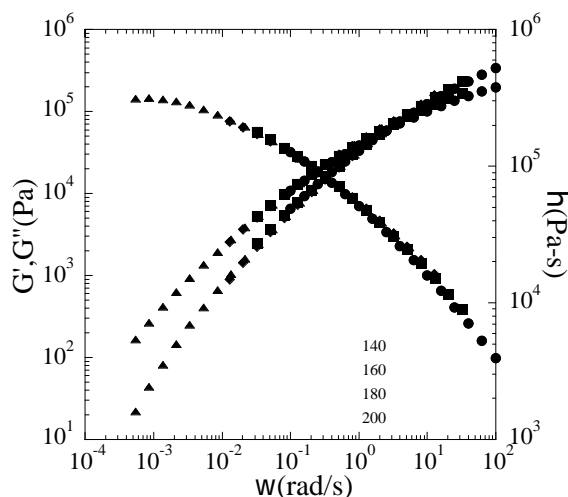


Fig.1 Master curve for EMAA-Mg/EMAA-Zn (ionratio is 1:2). The reference temperature is 140

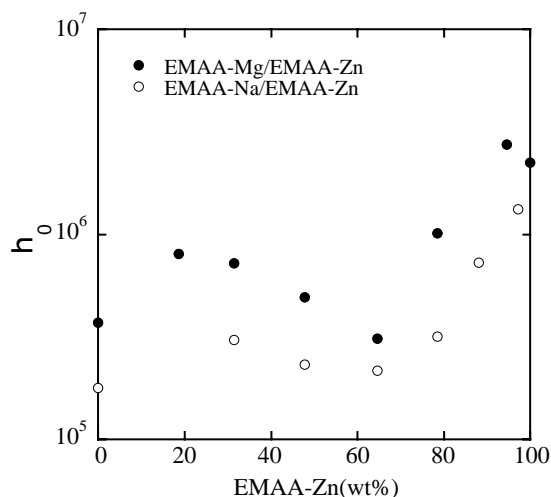


Fig.2 The Zero-shear viscosity for EMAA-54Mg, EMAA-59Zn and these blends and for EMAA-54Na, EMAA-59Zn and these blends from Master Curve.

た時のマスターカーブである。この図から、200までは温度-時間換算則が成立していることがわかる。他のすべてのサンプルにおいても、同様なマスターカーブが得られ、温度-時間換算則が全てのサンプルで成立することを確認した。

図2は図1の動的粘弾測定で得られた各サンプルのゼロせん断粘度を示した。比較のため、我々が以前明らかにしたEMAA-54Na/EMAA-59Zn系のゼロせん断粘度も同時にプロットした^[1]。この図から粘度はEMAA-Znの添加量に比例して増加していないことがわかる。EMAA-Na/EMAA-Zn系ブレンドのゼロせん断粘度と同じ傾向になった^[1]。

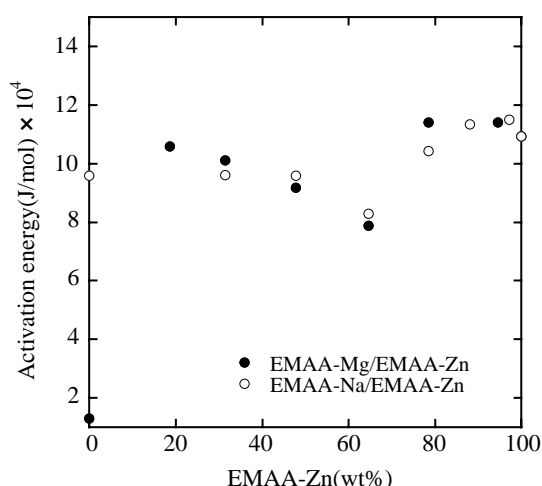


Fig.3 Activation energies for various binary blends of EMAA-Mg and EMAA-Zn and/or various binary blends of EMAA-Na and EMAA-Zn.

図3はEMAA-Mg/EMAA-Zn系とEMAA-Na/EMAA-Zn系の活性化エネルギーを、ブレンド比の違い・金属イオンの種類で比較した。EMAA-NaとEMAA-Mgの単体では、互いの活性化エネルギーは大きく異なる。一方、それぞれのブレンドサンプルではEMAA-Znのブレンド量に対して金属イオンの種類に関係なく活性化エネルギーがほぼ同様な傾向となることがわかった。

4.まとめ

ブレンド比を変えたEMAA-MgとEMAA-Znにおいて、せん断粘度に与える影響を検討した。

(1)動的粘弾性測定結果には、140 から200 の範囲において、各サンプルとも温度-時間換算則が成立した。

(2)EMAA-Mg/EMAA-Znのブレンド比とゼロせん断粘度の関係はEMAA-Na/EMAA-Znのブレンドの場合と同様の傾向があることがわかった。

(3)EMAA-Mg/EMAA-Znのブレンド比と活性化エネルギーの関係はEMAA-Na/EMAA-Znのブレンドの場合と同様の傾向があることがわかった。

[参考文献]

[1]Nishio M et.al,*J.Soc.Rheol.Jpn* , **30**, 3(2002) (in print)

[2]西岡昭博、山形大学博士論文(2000)