

# アイオノマーの中和度が無水マレイン酸変性 PP ブレンド後のレオロジーに及ぼす影響

The influence of neutralization on melt rheology  
of ionomer /maleic anhydride polypropylene

(山形大工) (学) 小泉琢仁、(学) 植松英之、(正) 西岡昭博、

(正) 杉本昌隆、(正) 谷口貴志、(正) 小山清人

**The purpose of this study is to clarify the rheological properties of maleic anhydride polypropylene (MAPP)/ionomer(polymer has a few metallic ion) blends.**

**We measured uniaxial elongational viscosity and dynamic viscoelasticity of the blends and researched the influence of ionomer blends on strain hardening of MAPP.**

*Key words* : ionomer ,blends, rheology, interaction

## 1. 緒言

高分子鎖に少量の金属イオンをもつポリマーをアイオノマーという。アイオノマーはイオン基の集まりであるイオン凝集体を形成する事で、力学的性質が向上する点に特徴がある<sup>1)</sup>。

一般的なアイオノマーの一つである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のメタクリル酸部を金属イオン $\text{Na}^+$ もしくは、 $\text{Zn}^+$ により一部イオン化(中和)したポリマーである。西岡らは、 $\text{Na}^+$ 中和のエチレン系アイオノマー(以後EMAA-Naと書く)とスチレン-メタクリル酸共重合体(以後StMAAと書く)をブレンドする事によってEMAA-Naのひずみ硬化性が顕著となった事を報告している<sup>2)</sup>。ひずみ硬化性が顕著となった理由として彼らは、イオン凝集体内の金属イオン $\text{Na}^+$ にStMAAのCOOHが配位し、EMAA-NaとStMAAとの間に強い相互作用が生じたためと述べている。我々は無水マレイン酸が容易に開環しCOOHを形成する事から、無水マレイン酸変性ポリプロピレン(以後MAPPと書く)もまた容易にCOOHを形成すると考えた。よって、MAPPへのEMAA-Na添加によっても上述の相互作用が生

じると考えた。本研究の目的はEMAA-Na添加がMAPPのレオロジーに及ぼす影響を明らかにする事である。

## 2. 実験

### [サンプル]

サンプルとして、MAPPとEMAA-Naを用いた。MAPPは三井化学、EMAA-Naは三井・デュポンポリケミカル社製のものを用いた。EMAA-Naは金属成分の量が20%と54%のもの二種類使用した(以後E20Na、E54Naと書く)。ブレンドは二軸混練機(KZW-30、L/D=45)を用いてバレル温度200°C、回転数100rpmで行った。各サンプルの詳細はTable 1に示した通りである。

**Table 1: Sample composition and code**

Code	MAPP	E20Na	E54Na
	(wt%)		
MAPP	100	0	0
MAPP/E20Na(90/10)	90	10	0
MAPP/E54Na(90/10)	90	0	10

### [実験条件]

一軸伸長粘度測定と動的粘弾性測定をARES (TA Instruments社製)で行った。全ての測定は窒素雰囲気下で行った。

Takumi KOIZUMI\*, Hideyuki UEMATU, Akihiro NISHIOKA, Masataka SUGIMOTO, Takashi TANIGUCHI and Kiyohito KOYAMA

Department of Polymer Science and Engineering,  
Yamagata University \*4-3-16 Jonan Yonezawa,  
Yamagata, JAPAN 992-8510 Tel: 0238-26-3058,  
Fax:0238-26-3411

E-mail: [koizumi@ckpss.yz.yamagata-u.ac.jp](mailto:koizumi@ckpss.yz.yamagata-u.ac.jp)

### 3. 結果と考察

Figure1(a)~(c)は各サンプルの一軸伸長粘度挙動を示したものである。図中の実線はせん断粘度の3倍から得た線形粘度を表している。Figure 1 (a)に MAPP の一軸伸長粘度挙動を示す。図よりMAPP は高ひずみ速度側で若干のひずみ硬化性を示した。次にFigure1(b),(c)に MAPP/E20Na(90/10)、MAPP/E54Na(90/10)の一軸伸長粘度挙動を示す。いずれのサンプルも MAPP に比べて、ひずみ硬化性が強くなっている。この事から、MAPP へのEMAA-Na 添加は、ひずみ硬化性を増大させる効果がある事がわかった。さらにこの効果は E54Na よりも中和度の低い E20Na を添加した MAPP/E20Na(90/10)の方が顕著であった。Figure2 に動的粘弾性測定より得られた貯蔵弾性率  $G'$  の周波数分散を示す。高周波数側において、全てのサンプルは同様の緩和挙動を示した。一方、低周波数側では添加する EMMA-Na の中和度が増加するとともに  $G'$  が増加し、強い弾性応答を示す傾向となった。これは系の緩和時間が長くなっている事を意味する。このようなサンプルはひずみ硬化性を示すといわれている。よって、MAPP と比較して緩和時間が長くなった MAPP/E20Na(90/10)と MAPP/E54Na(90/10)のひずみ硬化性が強くなったと考えられる。

以上の結果からMAPP/EMAA-Naブレンド系において、イオン凝集体内の $\text{Na}^+$ へMAPPのCOOHが配位し両者の間に、強い相互作用があったと思われる。この相互作用によって緩和時間が長くなりひずみ硬化性が強くなったと考えた。

### 4. 結論

MAPP へのEMAA-Na 添加は、ひずみ硬化性を強くする効果がある。この効果は E54Na よりも中和度の低い E20Na を添加する方が顕著にあらわれた。

### 参考文献

- 1) 矢野紳一, 平沢栄作: *アイオノマー・イオン性高分子材料*, 1(2003)
- 2) 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: *日本レオロジー学会誌*, **32(1)**, 49 ~ 53(2004)

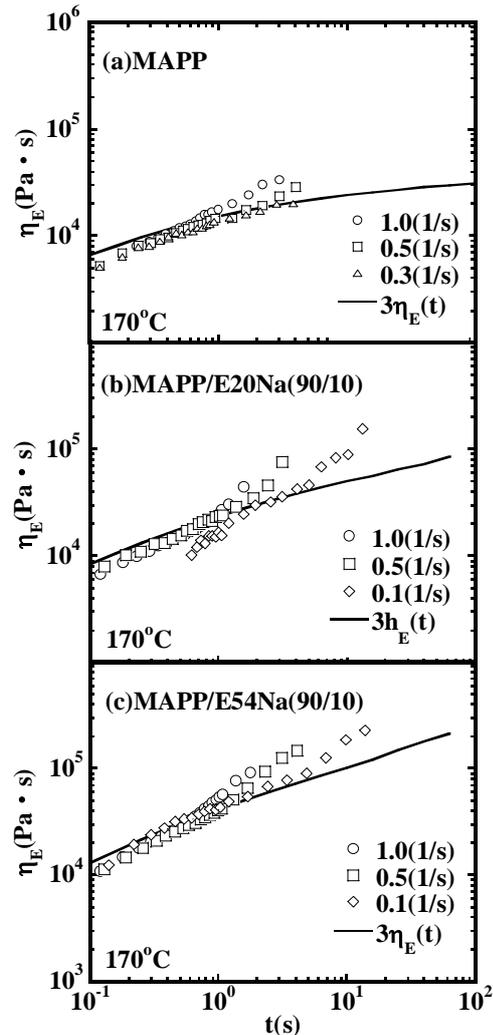


Figure1: Uniaxial elongational viscosity at 170°C for ( a )MAPP, (b)MAPP/E20Na(90/10), (c)MAPP/E54Na(90/10)

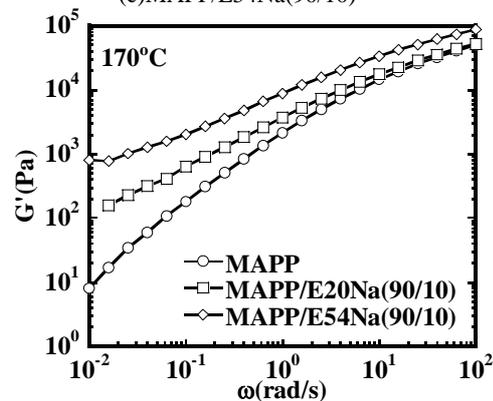


Figure2 :  $G'$  curves plotted against angular frequencies at 170°C for MAPP, MAPP/E20Na(90/10), MAPP/E54Na(90/10)