

高透明かつ優れた剛性—靱性バランスを有する 新規直鎖状エチレン系アイオノマーのフィルム物性

細見 将吾^a, 青木 晋^a, 上松 正弘^a, 服部 高明^a

エチレン系アイオノマーは、極性基と金属イオンとの間の凝集力を利用した疑似架橋を持つ特殊ポリオレフィンである。極性基を持つことによる低結晶性や、疑似架橋といったユニークな特長を生かして様々な用途に展開されているが、既存のエチレン系アイオノマーは全て LDPE のような多分岐構造であり、機械物性等に制限があった。当社は独自の触媒技術を用いて直鎖構造を持つエチレン系アイオノマーの合成に成功した。この直鎖状エチレン系アイオノマーの物性と、そのフィルム物性について紹介する。

1. はじめに

エチレン系アイオノマーとは、主鎖にある極性基と金属イオンとの間に働く凝集力を利用した、疑似架橋を持つ特殊ポリオレフィンである。その合成法としてはまずエチレン/極性モノマーの共重合体（エチレン系共重合体）を合成した後、ナトリウムや亜鉛などの金属を添加することで調製される（図 1）。こうしてできたエチレン系アイオノマーは、その分子構造に由来した低融点、高弾性などの優れた特長を有しており、ゴルフボールや包装材料のシール材などの幅広い用途で利用されている。しかし既存のエチレン系アイオノマーは LDPE のように、多分岐構造かつ短鎖分岐が多い構造であり、耐衝撃性や強度に制限がある。

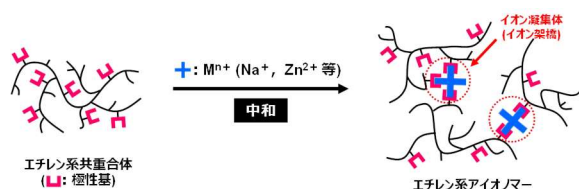


図 1 エチレン系アイオノマーの合成概略図

これらの物性を改良する方法の1つとして、エチレン系アイオノマーの一次構造を HDPE や LLDPE のような直鎖構造にすることが挙げられる。当社では、Ni 系 SHOP 触媒（図 2）を用いてエチレン/アクリル酸エステルを共重合することで直鎖構造のエチレン系共重合体を実用レベルで合成することに世界で初めて成功した¹⁾。この共重合体を酸触媒下で変性し、続いて金属イオン源を添加することで、直鎖状エチレン系アイオノマーが得られる²⁾。

本稿では、直鎖状エチレン系共重合体の樹脂物性や直鎖状エチレン系アイオノマーの機械物性、さらにそのイン

プレーションフィルムの光学物性について紹介する。

2. 実験

1) エチレン—Bu アクリレート (E-tBA) 共重合体の評価

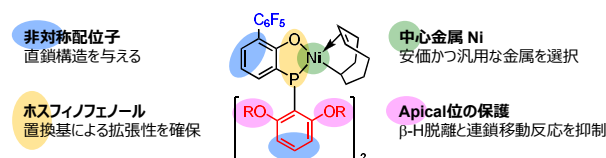


図 2 Ni 系 SHOP 触媒の設計思想

試料準備

Ni 系 SHOP 触媒を用いて重合した直鎖状エチレン—Bu アクリレート (E-tBA) 共重合体と、多分岐状エチレン—メタクリル酸 (EMAA) 共重合体を比較として準備した。

分子量分布

ウォーターズ社製 AllianceGPCV200 型に昭和電工製高温 GPC カラム ShowdexHT-G×1 本及び同 HT-806M×2 本を接続し、溶離液に *o*-ジクロロベンゼンを使用し、温度 145 °C、流量:1.0 mL/min 下にて GPC 測定を行った。カラムの較正は昭和電工製短分散ポリエチレンを用いて行った。

短鎖分岐数

試料 200~300 mg を *o*-ジクロロベンゼン (C₆H₄Cl₂) と重水素化臭化ベンゼン (C₆D₅Br) の混合溶媒 (C₆H₄Cl₂ / C₆D₅Br=2/1 (体積比)) 2.4 mL および化学シフトの基準物質であるヘキサメチルジシロキサンと共に内径 10 mmΦ の NMR 試料管に入れて窒素置換した後封管し、加熱溶解して均一な溶液として NMR 測定試料とした。NMR 測定は 10 mmΦ のクライオプローブを装着したブルカー・ジャパン (株) の AV400M 型 NMR 装置を用いて 120 °C で行い、得られたピークの強度比から短鎖分岐数

を求めた。

van Gulp-Palmen Plot

Anton Paar 社製 MCR302 を用い、160 °C、窒素雰囲気下、0.1~100 rad/s のせん断速度範囲で測定を行った。

2) 直鎖状エチレン系アイオノマーの評価

試料準備

1) の E-tBA のエステル基を酸触媒下で分解し、エチレン-アクリル酸 (E-AA) 共重合体を得た (表 1)。この E-AA に、ナトリウムイオン源を所望の中和度になるように添加し、二軸押出機で熔融混練することでエチレン系アイオノマーを作製した。中和度とは、酸共重合体中にある極性基に対する、金属イオン源の割合を示す。

表 1 エチレン系共重合体の物性

Sample	CM [mol%]	MFR [g/10 min]	M_w [10 ⁴]	PDI
L-EAA	(AA) 3.4	6	5.4	2.3
MB-EMAA	(MAA) 3.9	8	8.1	6.7

応力-ひずみ曲線

1 mm プレスシートを 5B 型小型試験片に打ち抜いて用い、JIS K7162 に従って 23 °C、引張速度 10 mm/min で行い、引張弾性率、引張破壊応力および引張破壊ひずみを測定した。

剛性-靱性バランス

剛性は応力-ひずみ曲線から算出した。靱性は、1 mm プレスシートを ASTM D1822 Type-S の形状の試験片に打ち抜き、JIS K7160-1996 の B 法を参考として引張衝撃強さを測定した。

耐摩耗性

東洋精機製作所製、テーバー摩耗試験機 (ロータリーアブレーションテスト) を使用し、JIS K7204-1999 に準拠して摩耗損失量を測定した。

耐屈曲性

東洋精機製作所製、MIT 耐折疲労試験機を使用し、JIS P8115-2001 を参考に耐屈曲回数を測定した。

耐熱性

エスエスアイ・ナノテクノロジー社製 DSC (DSC7020) を使用して行った。試料約 5.0mg をアルミパンに詰め、10 °C/min で 200 °C まで上昇し、200 °C で 5 分保持した後に 10 °C/min で 30 °C まで降温させた。30 °C で 5 分間保持した後、再度 10 °C で昇温させる際の吸収曲線のうち、最大ピーク温度を融点とした。

3) エチレン系アイオノマーを用いたフィルムの評価

試料準備

エムイーシーテクノ製インフレーション成形機 (スクリュ

一径:50 mmΦ, ダイ口径:75 mmΦ, リップ幅:3 mm) を用い、成形温度 160~180 °C、ブローアップ比 2.0 で種々のエチレン系アイオノマーのフィルムを作製した。

ヘーズ/グロス

ヘーズは (株) 村上色彩技術研究所製、HM-150 を用い、JIS K7136 を参考に測定した。グロスはスガ試験機 (株) 製、UGV-6P を用い、JIS Z8741 を参考に測定した。

回復性ひずみ

TA Instruments 社製 ARES-G2 を用い、パラレルプレート 7.9 mmΦ、角周波数 0.03 rad/sec、ひずみ量 10 %、160 °C、窒素雰囲気下で測定を行った

3. 結果

1) エチレン-*t*-Bu アクリレート (E-tBA) 共重合体の評価

図 3 に E-tBA とエステル化処理を施した EMAA の GPC 曲線を示す。E-tBA は EMAA よりもシャープなピークであり、金属触媒による配位重合の特徴を良く表していると言える。また表 2 には ¹³C NMR のピーク強度から求めた短鎖分岐数をまとめた。EMAA はエチル末端が 6.1 個/1000C、ブチル末端が 8.9 個/1000C 確認されたが、E-tBA はメチル末端が 1.1 個/1000C のみ確認され、短鎖分岐が極めて少ないことが明らかとなった。van Gulp-Palmen Plot では、E-tBA は直鎖構造をもつ HDPE や LLDPE の曲線と重なることから、同様に直鎖構造を有することを示している (図 4)。

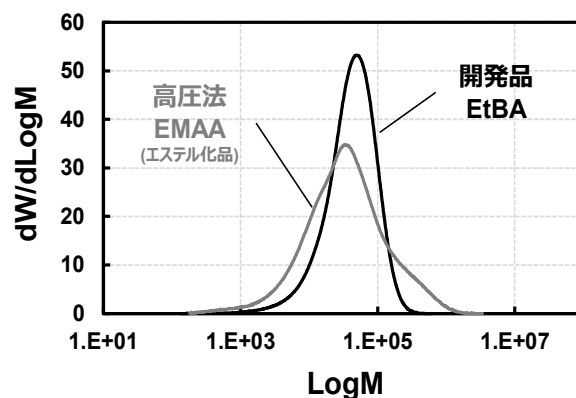


図 3 E-tBA と EMAA の GPC 曲線

表 2 ¹³C NMR による E-tBA と EMAA の短鎖分岐数

Sample	Me 末端 [個/1000C]	Et 末端 [個/1000C]	Bu 末端 [個/1000C]
E-tBA	1.1	N.D. ^{a)}	N.D. ^{a)}
EMAA	N.D. ^{a)}	6.1	8.9

a) not determined

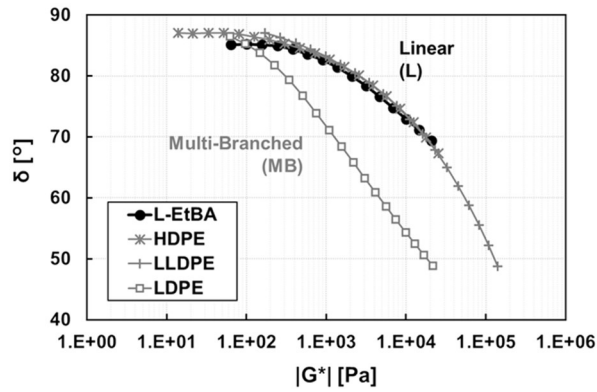


図4 van Gurp-Palmen PlotによるE-tBAの直鎖性の検証

2) 直鎖状エチレン系アイオノマーの評価

図5に直鎖状と多分岐状アイオノマーの応力-歪曲線をそれぞれ示す。どちらの場合でも中和度が増加すると疑似架橋の数が増加するため、樹脂の剛性が増加、破断強度が大きくなり、破断ひずみが小さくなる。同じ中和度で比較した場合、直鎖状アイオノマーは多分岐状アイオノマーと比較して破断強度、破断ひずみが大きい。ここで、応力-歪曲線の面積は破断に要するエネルギーを表すため、直鎖状アイオノマーは多分岐状アイオノマーよりも靱性・耐衝撃性に優れることが示唆される。

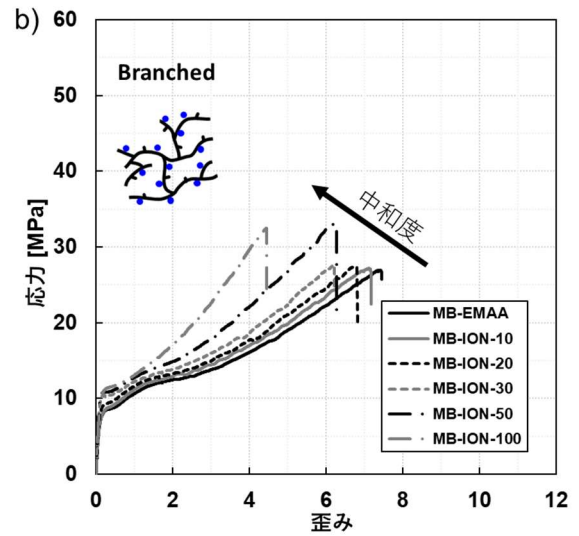
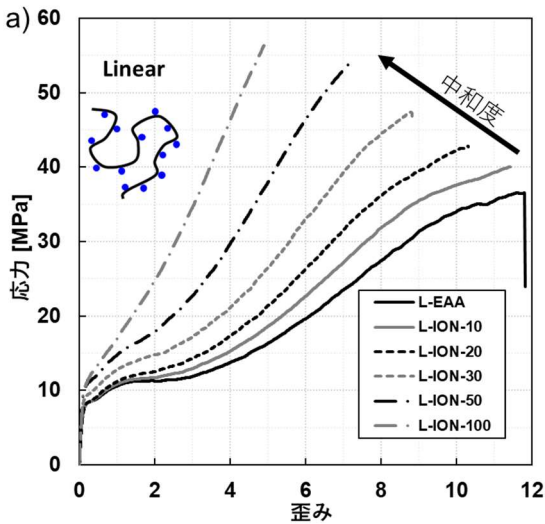


図5 エチレン系アイオノマーの応力-歪曲線
a) 直鎖状アイオノマー, b) 多分岐状アイオノマー,
(分子構造) - (樹脂種) - (中和度)

0.5 mmt プレスシートから剛性-強度バランスの比較を行った(図6)。引張弾性率においては直鎖系と多分岐系の大きな差は見受けられないものの、引張衝撃強度において直鎖系は2~3倍高く、剛性-強度バランスにより優れることが分かる。材料破壊が分子鎖末端を起点としていることを考慮すると、直鎖状アイオノマーは分子鎖末端が極めて少ないため、引張衝撃強度が向上したと考えられる。

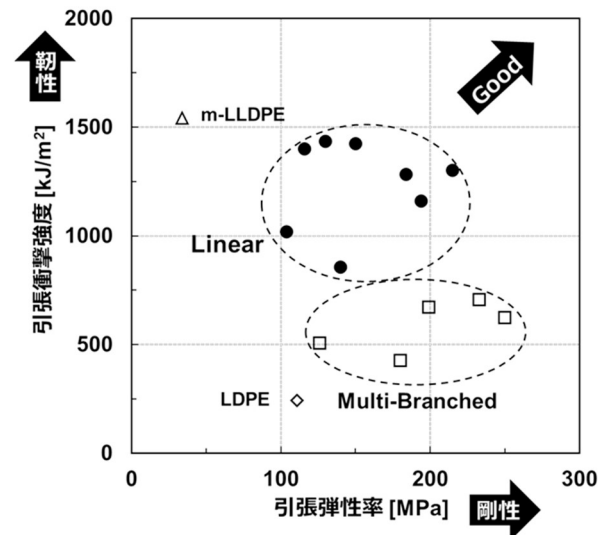


図6 エチレン系アイオノマーの剛性-強度バランス

直鎖状エチレン系アイオノマーの耐久性についても評価を行った。図 7 は耐折性を示しており、直鎖状アイオノマーは多分岐状アイオノマーと比較して屈曲回数が格段に多く、耐折性に優れていることが分かる。また、中和度が大きいほど耐折性が低下しているが、これは中和度が大きくなると剛性が上がり、柔軟性が低下した結果と考えられる。さらに、図 8 の耐摩耗性の評価結果では、直鎖状アイオノマーは多分岐状アイオノマーよりも摩耗量が小さく、耐摩耗性に優れていることが分かる。耐折性とは逆に耐摩耗性は中和度が大きいほどより優れるが、これは中和度の増加に伴って疑似架橋の数も増加し、樹脂の剛性が上がった分、樹脂が削られにくくなったためと考えられる。また、直鎖系と多分岐系の差については剛性-強度バランスと同様で、分子鎖末端が減少することによるものと推察される。

表 3 耐折性試験に用いたエチレン系共重合体

Sample	CM [mol%]	M_w [10^4 g/mol]	PDI
L2	(AA) 5.4	2.7	2.3
MB1	(MAA) 5.4	No data	No data

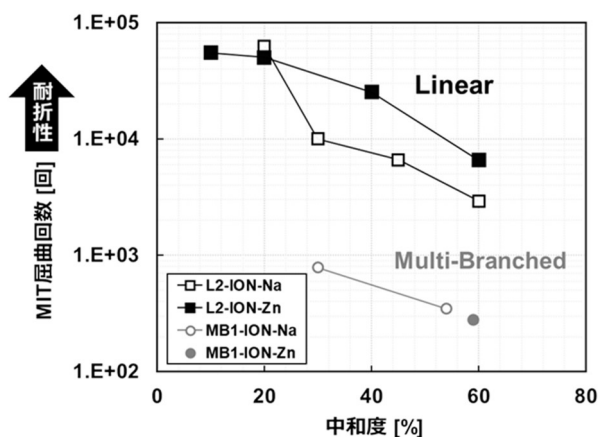


図 7 エチレン系アイオノマーの耐折性

表 4 耐摩耗性試験に用いたエチレン系共重合体

Sample	CM [mol%]	M_w [10^4 g/mol]	PDI
L3	(AA) 3.5	4.5	2.9
MB2	(MAA) 3.9	No data	No data
MB3	(MAA) 3.1	No data	No data

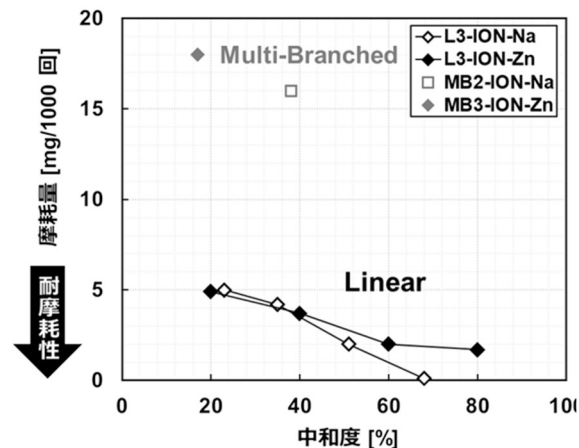


図 8 エチレン系アイオノマーの耐摩耗性

最後に DSC による融点の測定結果を示す (図 9) . 極性基 (M) AA 含量が増加すると結晶性が低下するため、右肩下りの直線となる点は直鎖系も分岐系も同じだが、直鎖系は多分岐系よりも総じて 10 °C ほど融点が高い。これは、直鎖系は結晶化を阻害する短鎖分岐が少ないため、より結晶化しやすいことに由来している。

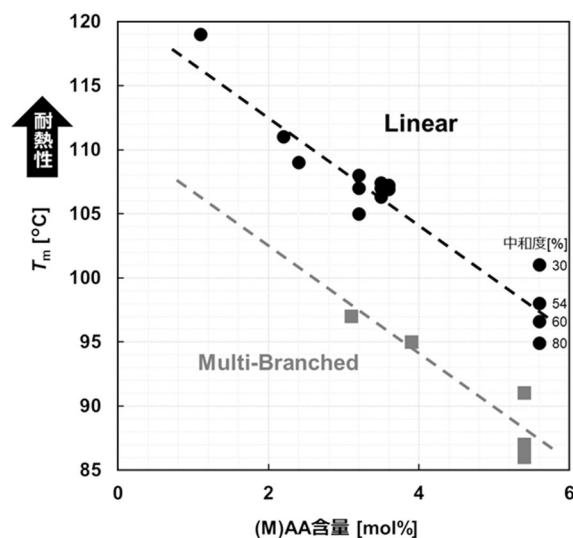


図 9 エチレン系アイオノマーの耐熱性

3) エチレン系アイオノマーフィルムの光学物性評価

エチレン系アイオノマーフィルムの光学物性を図 10 に示す。直鎖状アイオノマーのフィルムは多分岐状アイオノマーよりもヘーズが小さく、グロスが大きい、すなわち高透明かつ高光沢である特徴を有している。

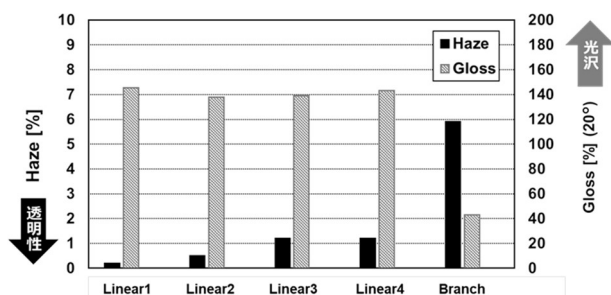


図 10 エチレン系アイオノマーのヘーズ/グロス

Sukhadia らによると、インフレーションフィルムへのヘーズは Crystallization Haze と Extrusion Haze の 2 つの要因からなるとしている³⁾。Crystallization Haze は樹脂の結晶性に由来したヘーズであり、結晶性が高いほど支配的となるが、本稿のエチレン系アイオノマーは結晶性が低いいため、寄与率は低い。一方、Extrusion Haze は樹脂の粘弾性に由来するヘーズで、式 (1) で示す回復性ひずみ γ_{∞} が大きいほど支配的となる。直鎖状アイオノマーと多分岐状アイオノマーの回復性ひずみを測定すると、回復性ひずみの増加と共にヘーズが急激に増加することを示した (図 11)。また、回復性ひずみは式 (1) のように動的粘弾性に近似することができ、溶融体の貯蔵弾性率 (G') に比例することが知られている。つまり、回復性ひずみが大きいことは溶融弾性が高いと言い換えることができる。

以上から、直鎖状アイオノマーが高透明性を示すのは、回復性ひずみ、すなわち溶融弾性が小さい故に、ダイから吐出され結晶化するまでの過程でフィルム表面に微細な凹凸 (表面荒れ) が生じにくいためである。また、光沢性も表面荒れの状態を反映しており、平滑であれば値は大きく、凹凸が大きければ小さく考えられる。

$$\gamma_{\infty} = \frac{N_1}{2\tau} = \frac{G'}{w|\eta^*|} \dots (1)$$

N_1 : 第 1 法線応力差 $N_1 \sim 2G'$
 τ : せん断応力 $\tau = G^* = \omega\eta^*$

表 5 ヘーズ/グロス測定に使用したエチレン系アイオノマーの物性

Sample	CM [mol%]	M_w [10^4]	Metal	中和度 [%]
L4	(AA) 5.1	3.8	Na	30
L5	(AA) 5.4	2.7	Na	45
L6	(AA) 5.4	2.7	Zn	40
L7	(AA) 3.5	4.4	Na	20
MB4	(MAA) 5.4	-	Na	30

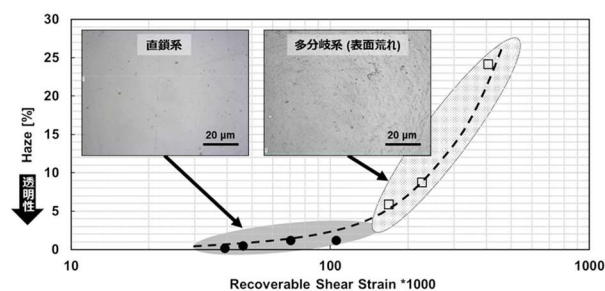


図 11 エチレン系アイオノマーの回復性ひずみ

4. 結論

Ni 系 SHOP 触媒を用いてエチレン/^tBu アクリレート共重合し、短鎖/長鎖分岐を含まない直鎖状エチレン系共重合の合成に成功した。また直鎖状エチレン系アイオノマーは、既存の多分岐状アイオノマーと比較して剛性-靱性バランス、物理的耐久性、耐熱性が飛躍的に向上することを見出した。さらに、直鎖系のインフレーションフィルムは回復性歪みによる表面荒れが抑制されることにより、透明性と光沢性に非常に優れることが明らかとなった。このように、既存のエチレン系アイオノマーとは大きく異なる特長を持つ新規直鎖状エチレン系アイオノマーは、既存のエチレン系アイオノマーの用途範囲を広げるだけでなく、新たな機能性高分子として新規用途への展開が期待される。

文献

- 1) B. S. Xin, N. Sato, A. Tanna, Y. Oishi, Y. Konishi, F. Shimizu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, 139, 3611-3614.
- 2) 特許第 6750936 号.
- 3) A. M. Sukhadia, D. C. Rohlfling, M. B. Johnson, G. I. Wilkes, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2002**, 85, 2396-2411.