

## 論 文

## カリウムアイオノマーの誘電緩和現象

牧 伸行<sup>\*,\*\*1</sup>, 小林 俊<sup>\*\*</sup>, 伊多波 健<sup>\*\*</sup>, 金崎 雅義<sup>\*\*</sup>, 田實 佳郎<sup>\*\*</sup>

(2005年8月15日受付; 2006年4月11日受理)

## Dielectric Relaxation Phenomena in Potassium Salt Ionomers of Ethylene Copolymer

Nobuyuki MAKI<sup>\*,\*\*1</sup>, Syun KOBAYASHI<sup>\*\*</sup>, Takeshi ITABA<sup>\*\*</sup>,  
Masayoshi KANASAKI<sup>\*\*</sup>, Yoshiro TAJITSU<sup>\*\*</sup>

(Received August 15, 2005 ; Accepted April 11, 2006)

We report the frequency spectra of complex linear permittivities of potassium ionomer films prepared from poly (ethylene-co-methacrylic acid). The measurement temperature range from 20°C to 90°C and the frequency from 25 mHz to 1 MHz. We found the conductivities in the high-frequency range markedly increase in comparison with those in the low-frequency range. We confirmed a characteristic dielectric relaxation phenomenon in a potassium ionomer films. Furthermore, we found that intensity of the frequency depended on a potassium ion content. On the basis of the existence of this dielectric relaxation, we speculate that there exists a microscopically inhomogeneous structure that affects ion transport processes in potassium ionomer films.

## 1. はじめに

アイオノマーとは、疎水性の高分子主鎖に少量のイオン基を導入した高分子の総称である。なかでもエチレンアイオノマーは、ホスト高分子である低密度ポリエチレンの性能を保持しながら、金属イオン架橋に起因する化学的・物理的な物性が付与されており、工業的にも広く利用されているプラスチックである。図1に、エチレンアイオノマーの化学構造式を示す。

アイオノマーの高次構造に関しては、疎水性の高分子マトリックス中で、親水性の金属イオン基が凝集し、何らかの構造を形成することが当初より指摘されてき

**キーワード:** カリウムアイオノマー, 誘電緩和, 誘電スペクトル, イオン凝集部

\* 三井・デュポン ポリケミカル株式会社 テクニカルセンター (299-0108 千葉県市原市千種海岸6)

Technical Center, DuPont Mitsui Polychemicals Co., LTD. 6 Chigusa-kaigan, Ichihara-shi, Chiba-ken 299-0108, JAPAN

\*\* 関西大学大学院 工学研究科 (564-8680 大阪府吹田市山手町 3-3-35)

Graduate School of Engineering, Kansai University, 3-3-35 Yamate, Suita, Osaka 564-8680, Japan

1 makin@mdp.co.jp

た。1968年にはLongworthとVaughanがX線回折パターンを基に ①ポリエチレンのラメラ結晶領域, ②ポリエチレンの非晶領域, 及び, ③イオン凝集部の3つの領域からなる3相モデルを提案している<sup>1)</sup>。

その後, 1970年にはEisenbergがアイオノマーのイオン凝集部は, イオン基が凝集する力(静電エネルギー)と, 高分子鎖が凝集に抵抗する力(ゴム弾性エネルギー)のバランスにより成り立っているとするモデルを提案した<sup>2)</sup>。このモデルでは, 静電的に凝集したイオン基をマルチプレットと称し, イオン凝集部の最小単位としている。

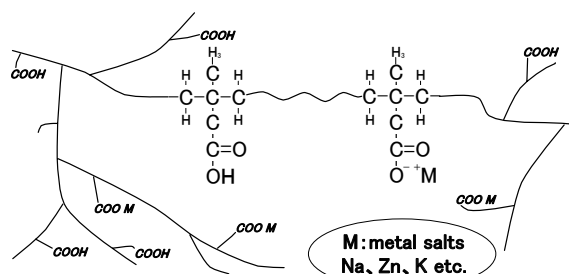


図1 エチレンアイオノマーの化学構造式

Fig.1 Chemical structure of ethylene ionomer.

現在もっとも広く認められているアイオノマーの高次構造モデルは、1990年にEisenberg, Hird, Mooreが提案したモデル (EHMモデル) である<sup>3)</sup>。EHMモデルでは、マルチプレットがさらに凝集した、イオンクラスターの概念が新しく提案されている。マルチプレットのまわりでは、イオン凝集力の影響で、高分子鎖運動の束縛された領域が存在する。アイオノマー中のマルチプレットが増加すると、隣接するマルチプレットの運動束縛領域は重なり、さらに大きな運動束縛領域を形成する。この大きな運動束縛領域を、Eisenbergらはイオンクラスターと名付けた。イオンクラスターの存在は、アイオノマーの力学的性質と誘電的性質に大きな影響を与えているとされており、力学的挙動については、これまで多くの報告がされている<sup>4,5)</sup>。しかしながら、アイオノマーの誘電的挙動は非常に小さなものであると予測される。そのため、誘電的挙動に関しては、これまでほとんど報告がされていない。

ところで、近年プラスチックは、包装材料をはじめとした日用品、エレクトロニクス製品、自動車部品、建築材料等々、あらゆる分野で使用されている。プラスチックは一般的に電気絶縁性が高く、帯電しやすいことから、静電気障害が発生しやすく、大きな問題とされている。これら静電気に対する防止策としては、プラスチック原料に帯電防止剤を練り込む方法や、プラスチック表面に帯電防止剤を塗布する方法などがあるが、ブリードによる内容物の汚染や、経時での性能低下といった問題をかかえている。

他方、エチレンアイオノマーの金属イオンは、亜鉛あるいはナトリウムが一般的であるが、カリウムを金属イオンとするアイオノマー(カリウムアイオノマー)は、アイオノマー樹脂自体が帯電防止性を示すことが報告されている<sup>6)</sup>。この特長に注目して、ここ10年程の間、カ

リウムアイオノマーは帯電防止材料として、電子部品包装などの工業分野において広く利用されている<sup>7)</sup>。

そこで我々は、応用面で注目されているカリウムアイオノマーを用いて、Longworth, Eisenberg等により提案されているモデルに基づく、誘電現象を追求した。具体的には、金属イオン濃度を変えた3種類のカリウムアイオノマーサンプルを作成し、誘電測定を行ったが、それぞれの誘電スペクトルは、先に述べたように小さいことが予測されてきたので、精度の高い非線形誘電・導電率測定装置を用いた。その結果、従来の高次構造モデルで予測されてきた誘電緩和現象に対応すると思われる現象を見出したので、ここに報告する。

## 2. 実験

### 2.1 カリウムアイオノマー樹脂

アイオノマーの製造プロセスには、熔融法と滴定法があるが、本検討では押出機による熔融法を用いた<sup>8)</sup>。図2にカリウムアイオノマーの製造法を示す。まず、宿主高分子として、エチレン85wt%と、メタクリル酸(CH<sub>2</sub>=C(CH<sub>3</sub>)COOH, 分子量86.1)15wt%を、高圧ラジカル重合法により重合し、エチレン・メタクリル酸共重合体(E-15MAA)を得た。次に、金属イオン源としてカリウム塩を用意し、E-15MAAとカリウム塩を、E-15MAA中のメタクリル酸とカリウム(K, 原子量39.1)がモル比で、40%(E-15MAA-0.4K)、60%(E-15MAA-0.6K)、80%(E-15MAA-0.8K)となるように予めブレンドし、140°Cから260°Cに設定した押出機を用いて、熔融中和反応によりカリウムアイオノマーを得た。

作成したE-15MAA, E-15MAA-0.4K, E-15MAA-0.6K,

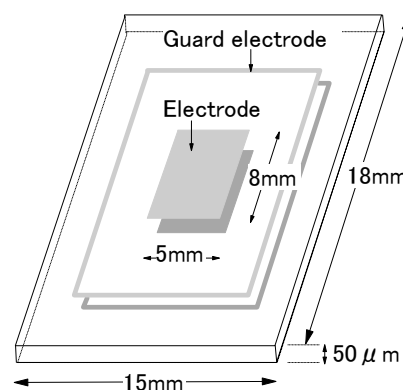
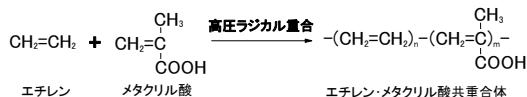


図3 誘電スペクトル測定試料の模式図

Fig.3 Illustration of the sample for measuring permittivities.

#### エチレン・メタクリル酸共重合体の合成



#### カリウムアイオノマーの中和反応

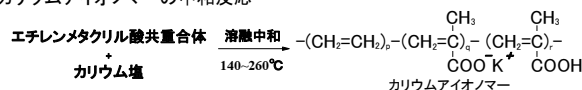


図2 カリウムアイオノマーの製造プロセス

Fig.2 Production processes of potassium ionomer.

E-15MAA-0.8Kを用いて、180°Cに設定したインフレーションフィルム成形機により、それぞれ50 $\mu$ m厚のフィルムを作成した。

## 2.2 測定試料

作成した各カリウムアイオノマーフィルムに、電極として金を蒸着して、誘電スペクトル測定用の試料とした。測定用試料の模式図を、図3に示す。カリウムアイオノマーフィルムはバルクの導電性が低いいため、表面方向に流れる電流の影響を排除しなくてはならない。このため、測定試料にはガード電極を設けた。また、試料厚みに対して大きな電極面積とすることで、電界が均一に試料に印加されるようにした。

## 2.3 測定システム・方法

カリウムアイオノマーフィルムの誘電測定、導電測定には、汎用機を大きく凌駕する高精度の測定が可能な非線形複素誘電・導電測定装置<sup>9)</sup>を用いた(図4)。本システムでは、試料に振幅 $E_0$ の正弦波、

$$E = E_0 \cos \omega t \quad (1)$$

を印加し、その応答電荷 $D$ をチャージアンプで検出する。検出されたシグナル $D(t)$ と、印加電界の信号 $E(t)$ により、複素誘電率 $\epsilon_1^*$ と導電率 $\sigma_1^*$

$$\epsilon_1^* = \epsilon_1' - j \epsilon_1'' \quad (2)$$

$$\sigma_1^* = \sigma_1' + j \sigma_1'' \quad (3)$$

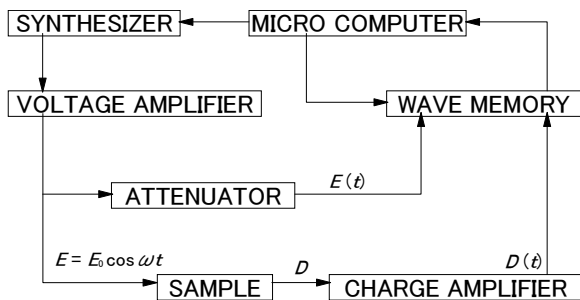


図4 複素誘電スペクトル測定装置

Fig.4 Schematic diagram of experimental system for measuring permittivities.

を求める。

本システムは、通常のインピーダンスアナライザーよりも高精度の測定が可能なることから、より詳細な誘電スペクトルの情報を得ることが可能である<sup>9,10)</sup>。温度は20°Cから90°C、周波数は25mHzから1MHzの範囲で、測定を行った。

## 3. 結果

### 3.1 E-15MAA-0.8Kの導電スペクトル

カリウムイオンで80%中和した、E-15MAA-0.8Kの20°Cから90°Cにおける、複素線形導電率の実部 $\sigma_1'$ のスペクトルを対数表示にて図5に示す。通常エチレンアイオノマーは表面抵抗が高く、絶縁材料であるとされているが、E-15MAA-0.8Kは、導電率の周波数依存性が強い。低周波域の $\sigma_1'$ に比較して高周波域の $\sigma_1'$ は5桁ほど導電率の値が増大している。この測定結果は、E-15MAA-0.8Kは低周波域(直流域)では絶縁性であるが、高周波域では導電性が前面に出てくることを示唆している。また、温度に対する依存性をみると、低周波域の $\sigma_1'$ は温度に大きく依存して変化していることがわかる。一般にカリウムアイオノマーの導電性は、添加されたカリウムイオンに依存しており<sup>6)</sup>、そのイオンは先に述べた凝集構造を形成するとされている<sup>1-3)</sup>。我々は、

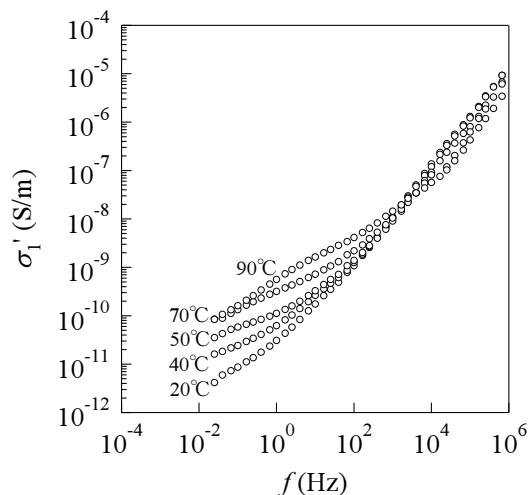


図5 E-15MAA-0.8Kの複素線形導電率実部 $\sigma_1'$ のスペクトル

Fig.5 The real part  $\sigma_1'$  of a complex linear conductivities in E-15MAA-0.8K.

これらの報告を踏まえ、E-15MAA-0.8Kには後に述べるように、アイオノマーの凝集構造に関連して、低周波域と高周波域で異なる導電性の発現機構があるのではないかと、現在推測している。

### 3.2 E-15MAA-0.8Kの誘電スペクトル

E-15MAA-0.8Kの複素線形誘電スペクトルは、特徴的な挙動を示した。図6にE-15MAA-0.8Kの20°Cから90°Cにおける、複素線形誘電率実部  $\epsilon_1'$  の測定結果を示す。低周波の  $\epsilon_1'$  の大きさは、温度の上昇とともに数十にも達する。この現象は、電荷が電極界面に偏在して起こる電極分極の効果を現わしていると思われる。E-15MAA-0.8Kのようなイオン結合性の高いエチレンアイオノマーでは、示差熱分析測定から50~60°C付近に、分子鎖の運動により、イオン凝集部の秩序構造が変化することに起因するピークの存在が報告されている<sup>1)</sup> (以降、 $T_i$ と省略)。図6にみられる $T_i$ 付近の  $\epsilon_1'$  の温度依存性は、アイオノマーのイオン凝集部における秩序構造の変化にともない、イオン凝集部の束縛から解放された電荷の移動が容易になったために、 $\epsilon_1'$  が変化したものと考えている。これに対して、高周波域の  $\epsilon_1'$  はほとんど変化していない。言い換えれば、高周波域の  $\epsilon_1'$  は前述したイオン凝集部の秩序構造の変化に、ほとんど影響を受けていないことになる。

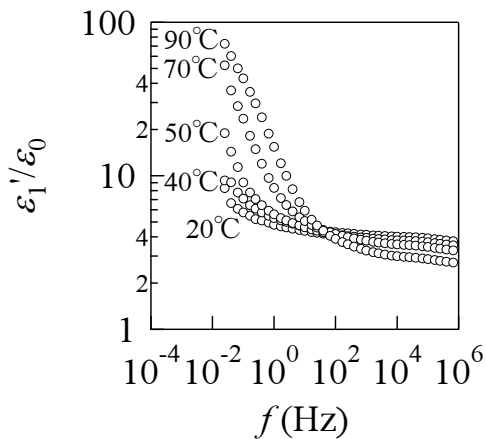


図6 E-15MAA-0.8Kの複素線形誘電率  $\epsilon_1'/\epsilon_0$  のスペクトル

Fig.6 The real part  $\epsilon_1'/\epsilon_0$  of a complex permittivities in E-15MAA-0.8K.

また本検討に用いた、非線形導電率測定装置では、直流導電率(一次の導電率)の寄与を差し引いた複素線形誘電率虚部  $\epsilon_1''$  (一次の誘電率) が測定される<sup>9)</sup>。その結果を図7に示す。注目すべき点は、10kHz から 100kHz の領域において、50°C以下の測定で誘電緩和現象を示すピークが存在することである(図7矢印部分)。このピーク強度は、温度上昇とともに減少し、特に50°Cでほとんど消失し、70°C以上では観測されない。さらに重要なことは、図8(a)に示すように、このピーク位置に温度上昇にともなう変化がほとんど見られないことである。通常、高分子の分子鎖運動に関するスペクトルは、図8(b)に示すように、ピーク位置に温度依存性が存在する(通常、温度上昇により分子鎖運動の活性化エネルギーが増大し、ピーク位置は高周波側にシフトする)。このことから、E-15MAA-0.8Kにおける誘電緩和現象は、高分子鎖の分子運動に直接依存していないものと思われる。

これらの結果から、我々はE-15MAA-0.8Kの誘電緩和現象が、先の3.1で述べたアイオノマーの凝集構造と対応していると考えている。即ち、カリウムイオンがイオン凝集部の束縛を受ける  $T_i$  以前にのみ、この緩和現象が存在していることは、イオンが束縛状態に置かれることで、

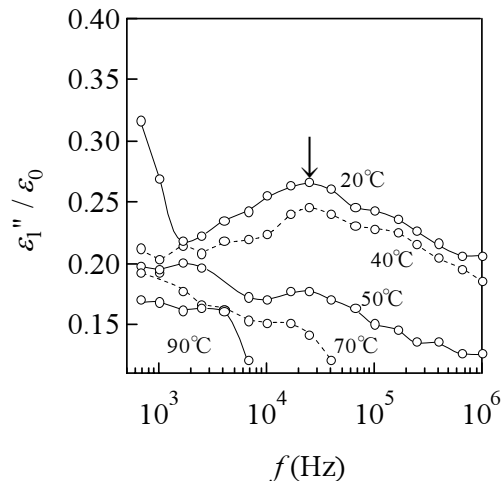


図7 E-15MAA-0.8Kの複素線形誘電率虚部  $\epsilon_1''/\epsilon_0$  のスペクトル

Fig.7 Imaginary part  $\epsilon_1''/\epsilon_0$  of complex permittivities in E-15MAA-0.8K.

一種の界面分極が現れているのではないかと考えている。一般に界面分極とは、系が不均一なことにより、系の中でマイクロに誘電率と導電率の異なる領域が存在し、その領域界面に電荷が発生することによって、分極が現れる現象である。その緩和時間は、それぞれの誘電率、導電率の比と体積比、そして分散粒子の形状が因子であることが知られている<sup>12)</sup>。E-15MAA-0.8Kが  $T_i$  以下で緩和時間、緩和強度が殆ど変わらない(図7, 40°C, 20°C)要因として、 $T_i$  以下では温度変化に対する、誘電率と導電率の比、及び分散粒子の形状(実際に粒子があるのではなく、イオンが短距離に動ける仮想的な閉じ込められている束縛領域)とも、殆ど変わらないためと、我々は推測している。しかしながら、あくまで現時点での可能性であり、より明確なスペクトル測定を今後行わなければ、結論は出せない。

さらに、図9に示すLongworthらにより提唱されている、良く知られているエチレンアイオノマーの高次構造モデル<sup>1)</sup>に基づいて、我々の推測をまとめてみたい。先に述べたように、E-15MAA-0.8Kの誘電緩和現象は、カリウムイオン凝集部に存在する、ある一定の構造(束縛領域の形状)に起因するものであると我々は考えている。ここに述べたある一定の構造とは、本検討における、カリウムアイオノマーの誘電スペクトル解析から推定さ

れた構造のことである。

カリウムアイオノマー中のカリウムイオンは、イオン凝集部の束縛を受けるため、凝集部間での電荷の移動度は極めて低い。このため、低周波域での導電性はイオン凝集部の大きさに依存するものと考えられる。これに対し、高周波域では、イオン運動の素過程に基づく非常に短距離の移動過程により、高い導電性が発現しているのではないかと、現在のところ我々は推測している。

### 3-3. E-15MAAのカリウムイオン濃度依存性

誘電スペクトルにおける、エチレン・メタクリル酸共重合体(E-15MAA)中のカリウムイオン濃度の影響を調べた。試料として、カリウムイオンを全く含まないE-15MAAと、それぞれ40mol%(E-15MAA-0.4K)、60mol%(E-15MAA-0.6K)、80mol%(E-15MAA-0.8K)カリウムイオンで中和した、カリウムアイオノマーを用意した。図10に30°Cにおける上記のアイオノマーフィルムの  $\epsilon_1''$  のスペクトルをまとめた。E-15MAA-0.4K、E-15MAA-0.6K、E-15MAA-0.8K全てのカリウムアイオノマーにおいて、10kHzから100kHzに誘電緩和を示すピークが存在している(図10矢印部分)。これに対し、カリウムイオンを全く含まないE-15MAAでは、緩和現象を示すピークが発現していない。この測定結果は、図7で示

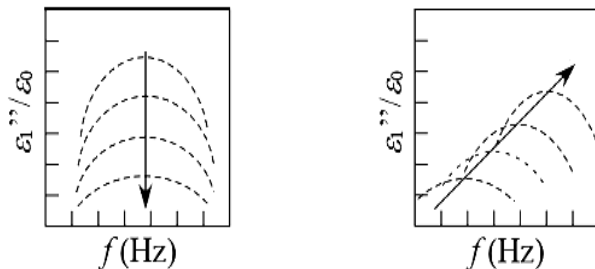


図8 複素誘電率虚部  $\epsilon_1''/\epsilon_0$  のスペクトル

- (a) 温度上昇によって  $\epsilon_1''/\epsilon_0$  ピークの出現位置が変化しない
- (b) 温度上昇によって  $\epsilon_1''/\epsilon_0$  ピークの出現位置が変化する

Fig.8 Imaginary part  $\epsilon_1''/\epsilon_0$  of complex permittivities.

- (a) The peak of  $\epsilon_1''/\epsilon_0$  would not shift with increasing temperature.
- (b) The peak of  $\epsilon_1''/\epsilon_0$  would shift with increasing temperature.

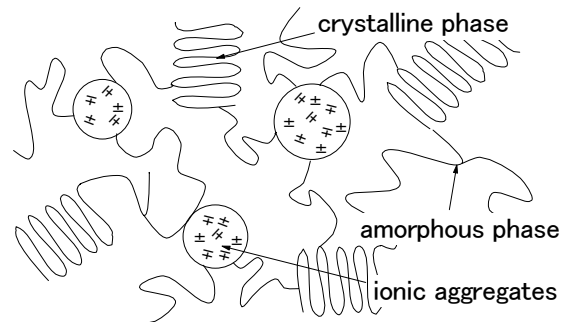


図9 エチレンアイオノマーの高次構造モデル Longworthの3相モデル<sup>1)</sup>

Fig.9 The structure model of ethylene ionomer as proposed by Longworth et al<sup>1)</sup>.

したE-15MAA-0.8Kの緩和現象の存在が、カリウムイオンの存在に直接起因していることを裏付けている。また、カリウムイオン濃度が減少するにつれて、ピーク強度が小さくなっていることがわかる。特に、カリウムイオン濃度が80mol%から60mol%に下がると、ピークの強度が急激に小さくなる。このことは、一定量以上のイオン濃度において、カリウムアイオノマーのイオン凝集部が、誘電緩和現象に関与する、ある一定の構造を作ることを示唆している。

これらの結果は、これまでにエチレンアイオノマーにおいて提唱されている、高次構造モデル<sup>1)</sup>や、イオンクラスター領域の存在<sup>2,3)</sup>と、カリウムアイオノマーにおける、誘電緩和現象が密接に関係していることを示すものと考えている。

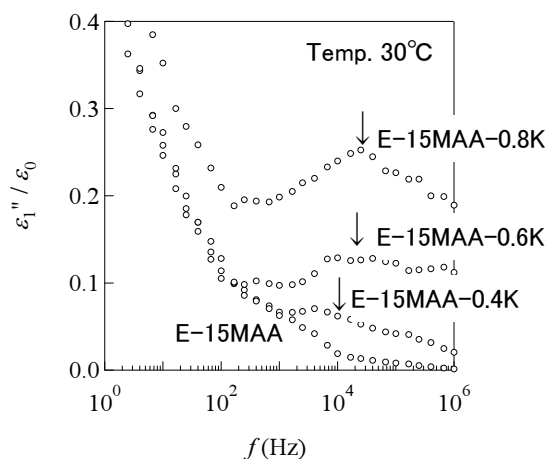


図10 イオン濃度を変化させたカリウムアイオノマーサンプルの複素誘電率虚部  $\epsilon_1''/\epsilon_0$  スペクトル

Fig. 10  $\epsilon_1''/\epsilon_0$  spectrum of potassium ionomer, exhibiting a change in potassium ion content.

#### 4. まとめ

これまで、カリウムアイオノマーにおいては、提唱されている高次構造モデルから、ある種の誘電緩和現象が存在することが推測できたが、明確には確認されていなかった。これに対し、我々は高精度の非線形測定装置を使うことで実験的にこの誘電緩和現象の存在を、ほぼ確認することができたと考えている。即ちこの結果は、これまでに提唱されている、エチレンアイオノマーの高次構造モデルを支持するものと考えている。

今後は、イオン移動の素過程(Elementary Process)が定量的に評価できる、複素非線形誘電スペクトルの測定を進め、カリウムアイオノマーの高次構造の解明につなげたいと考えている。

#### 参考文献

- 1) R. Longworth, D. J. Vaughan: *Nature*, **218** (1968) 85
- 2) Eisenberg: *Macromolecules*, **3** (1970) 147
- 3) Eisenberg, B. Hird, R. B. Moore: *Macromolecules*, **23** (1990) 4098
- 4) E. Hirasawa, Y. Yamamoto, K. Tadano, S. Yano: *J. Appli polym. Sci.*, **42** (1991) 351
- 5) P. Vanhooren, R. A. Register: *Macromolecules*, **29** (1996) 602
- 6) H. Tachino, H. Hara, E. Hirasawa, S. Kutsumizu, S. Yano: *Polym. J.*, **26** (1994) 1170
- 7) N. Maki, S. Nakano, H. Sasaki, *Packag. Technol. Sci.*, **17** (2004) 249
- 8) 矢野伸一, 平沢栄作編: *アイオノマー・イオン性高分子材料*, シーエムシー出版(2004)
- 9) Y. Tajitsu: *J. Mater. Sci.*, **31** (1996) 2081
- 10) 田實佳郎: *静電気学会誌*, **21** (1997) 220
- 11) E. Hirasawa, Y. Yamamoto, K. Tadano, S. Yano: *Macromolecules*, **22** (1989) 2276
- 12) 岡小天, 中田修: *固体誘電体論*, 岩波書店(1960)