

| | |
|---|---|
|  MLF Experimental Report | 提出日 Date of Report |
| 課題番号 Project No. 2014AM0009 実験課題名 Title of experiment 小角中性子散乱法を用いた架橋ポリオレフィンの結晶化と架橋構造に関する研究 実験責任者名 Name of principal investigator 三田 一樹 所属 Affiliation 三井化学株式会社 | 装置責任者 Name of responsible person 石垣 徹 装置名 Name of Instrument/(BL No.) iMATERIA/(BL20) 実施日 Date of Experiment 2014.11.22. |

試料、実験方法、利用の結果得られた主なデータ、考察、結論等を、記述して下さい。(適宜、図表添付のこと)
 Please report your samples, experimental method and results, discussion and conclusions. Please add figures and tables for better explanation.

| |
|--|
| <p>1. 試料 Name of sample(s) and chemical formula, or compositions including physical form.</p> <ul style="list-style-type: none"> ・直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE), $(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n$, 固体 ・エチレン・プロピレン・ジエン共重合体(EPDM), $(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3))_m-(\text{C}_9\text{H}_{12})_l$, 固体 ・重水素化パラキシレン, C_8D_{10}, 液体 ・パラキシレン, C_8H_{10}, 液体 <p>LLDPE および EPDM をプレス成形することにより厚み 2mm のシート状架橋物(プレスシート)を得た。溶媒可溶分を取り除くため、プレスシートを 140°C のキシレン中で 3 時間熱処理した。熱処理後のプレスシートを室温で 24 時間さらに真空下で 43 時間乾燥させた後、重水素化パラキシレンに室温にて 48 時間浸漬し、測定用試料を得た。また LLDPE については重水素化パラキシレンの代わりにパラキシレンで膨潤させた試料も調製し、測定用試料とした。</p> |
|--|

| |
|---|
| <p>2. 実験方法及び結果 (実験がうまくいかなかった場合、その理由を記述してください。)</p> <p>Experimental method and results. If you failed to conduct experiment as planned, please describe reasons.</p> <p>BL20 (iMATERIA)にて中性子小角散乱(SANS)測定を行った。試料セルにはアルミニウムウインドウを持つ専用セルを用い、オートサンプルチェンジャーを利用して室温で測定を実施した。得られた測定結果を Fig. 1 に示す。全てのサンプルで q が 0.8 から 1.0 nm^{-1} 付近に不連続な強度変化が見られるが、これはデータ補正時に生じたアーティファクトである。ここで q は散乱ベクトルの大きさである。LLDPE を重水素化パラキシレン(C_8D_{10})で膨潤させた試料(LLDPE/C_8D_{10})の散乱プロファイルでは、q が 0.8 nm^{-1} より小さい領域で上に凸のカーブを描く強度の立ち上がりが観察された。この強度の立ち上がりは LLDPE の結晶部と溶媒を含んだ非晶部のコントラストを反映していると考えられ、膨潤させる溶媒をパラキシレン(C_8H_{10})に変えた試料(LLDPE/C_8H_{10})では小さくなった。非晶部に浸透する溶媒が C_8D_{10} から C_8H_{10} に変わることによって溶媒を含んだ非晶部の散乱長密度が小さくなり、LLDPE 結晶部の散乱長密度に近づいたことを示している。</p> <p>一方、EPDM を C_8D_{10} で膨潤させた試料(EPDM/C_8D_{10})の散乱プロファイルでは q が 0.8 nm^{-1} より小さい領域での顕著な強度の立ち上がりは観察されなかった。これは EPDM には結晶部が存在しないことを示しており、EPDM/C_8D_{10} の散乱プロファイルは非晶中に形成された架橋網目構造を反映していると考えられる。</p> |
|---|

2. 実験方法及び結果(つづき) Experimental method and results (continued)

架橋網目構造について詳しく考察するため、膨潤した架橋網目構造からの散乱を表す式 (1)¹ を用いてフィッティングを行った。

$$I(q) = \frac{I_{\xi}(0)}{1 + q^2\xi^2} + \frac{I_{\Xi}(0)}{(1 + q^2\Xi^2)^2} + I_{\text{inc}} \quad (1)$$

ここで、右辺第一項は網目の散乱を記述する関数であり、 ξ は網目のサイズを特徴付ける長さ、右辺第二項は網目の不均一構造を記述する関数であり、 Ξ は不均一構造の特徴的長さである。² また、 I_{inc} はインコヒーレント散乱である。フィッティングした結果は Fig. 1 中に実線で示した。この結果より EPDM/C₈D₁₀ の散乱プロファイルは式 (1) でフィッティング可能であることが分かった。

以上の結果より、iMATERIA の SANS 測定システムを用いることで、EPDM の架橋網目構造の評価が可能であることが分かった。今回のトライアルユースで EPDM の架橋網目構造を直接評価する手法が得られたことの意義は極めて大きい。また、LLDPE の試料では溶媒の散乱長密度を変化させることで、結晶部と溶媒を含んだ非晶部のコントラストをコントロールできることが確認できた。LLDPE 試料中に結晶構造と共に存在する架橋網目構造を評価するための第一歩となるデータを得ることができた。

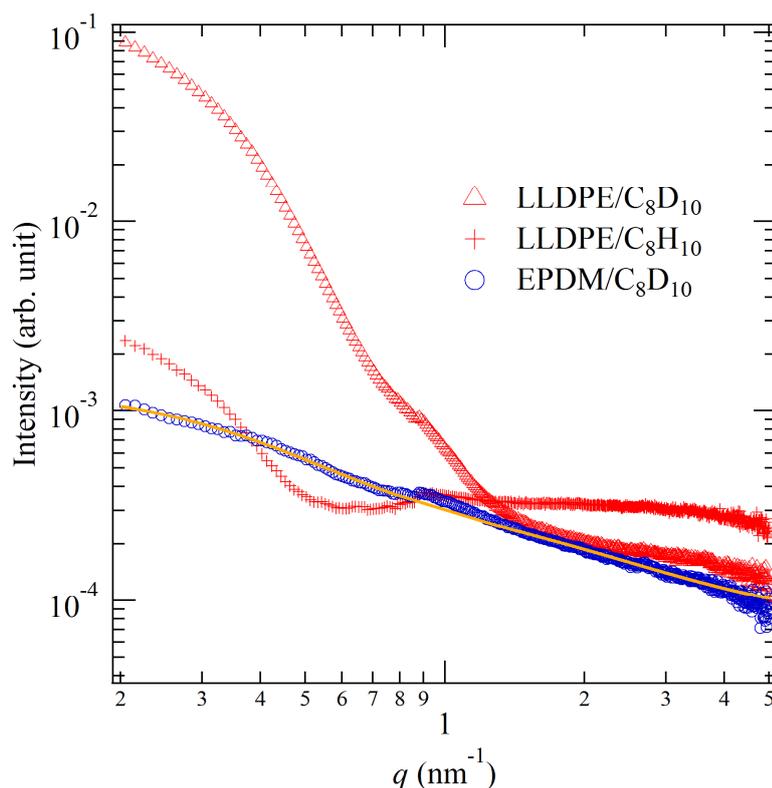


Fig. 1 SANS profiles of LLDPE/C₈D₁₀, LLDPE/C₈H₁₀ and EPDM/C₈D₁₀.

The solid line shows a fitted curve by eq.1 for EPDM/C₈D₁₀.

1. Ikeda, Y.; Higashitani, N.; Hijikata, K.; Kokubo, Y.; Morita, Y.; Shibayama, M.; Osaka, N.; Suzuki, T.; Endo, H.; Kohjiya, S. *Macromolecules* **2009**, 42, (7), 2741-2748.

2. Takenaka, M. *NIPPON GOMU KYOKAISHI* **2014**, 87, (7), 299-302.