

 <b>MLF Experimental Report</b>	提出日(Date of Report) 2019. 2. 8
課題番号(Project No.) 2018AM0029 実験課題名(Title of experiment) 中性子散乱を利用した熱可塑性ポリウレタンおよびゴムの 不均一構造の解析(トライアルユース) 実験責任者名(Name of principal investigator) 西口 浩司 所属(Affiliation) NOK 株式会社	装置責任者(Name of responsible person) 石垣 徹 装置名(Name of Instrument : BL No.) 茨城県材料構造解析装置(BL20/iMATERIA) 実施日(Date of Experiment) 2018. 12. 5

実験目的、試料、実験方法、利用の結果得られた主なデータ、考察、及び結論を記述して下さい。

実験結果などの内容をわかりやすくするため、適宜図表添付して下さい。

Please report experimental aim, samples, experimental method, results, discussion and conclusions. Please add figures and tables for better explanation.

<p>1. 実験目的(Objectives of experiment)</p> <p>高分子材料を用いた工業製品の使用環境は年々苛酷化しており、市場要求に応えるためには材料が有する高次構造と物性の関係性について理解を深めることが不可欠である。これまでは材料の物性(熱物性、力学物性)の評価を中心に進めてきており、高分子材料が有する高次構造(相構造、架橋構造、フィラー凝集構造など)については十分に評価できていないのが現状である。</p> <p>そこで本実験ではバルクの評価、空間分布や形態調査を可能とする中性子小角散乱(SANS)測定によってゴムおよびポリウレタンの高次構造の解析を検討する。</p>
---

<p>2. 試料及び実験方法</p> <p>Sample(s), chemical compositions and experimental procedure</p> <p>2.1 試料 (sample(s))</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>架橋剤の添加量を 1~8 phr の範囲で変えて配合したフッ素ゴム、および数平均分子量(Mn)が異なる (<math>7 \times 10^4</math> g/mol, <math>1 \times 10^5</math> g/mol) 原料ポリマーをそれぞれ同等のモル分率で架橋剤を配合したフッ素ゴムをプレスし、0.5mm 厚のシート状架橋物を得た。これらをアセトンに浸漬し、平衡膨潤させた試料を専用のアルミ製密封セル(直径 20 mm、厚 2 mm)に入れた。</li> <li>ポリウレタンについては、注型法により円柱状の硬化物を作製し、熱処理を行った。これを 0.5mm 厚に切削した後、重水素化トルエンにて平衡膨潤させ、密封セルに封入した。</li> </ul> <p>2.2 実験方法(Experimental procedure)</p> <p>J-PARC MLF BL20 iMATERIA で SANS 測定を実施した。</p> <p>パルス中性子散乱 TOF 法 500 kW</p> <p>Qレンジ: <math>0.007 \sim 0.6 \text{ \AA}^{-1}</math>、露光時間: 約 15 分、室温</p>
--

### 3. 実験結果及び考察（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。）

Experimental results and discussion. If you failed to conduct experiment as planned, please describe reasons.

架橋剤の配合量が異なるフッ素ゴム架橋物を測定して得られた SANS プロファイルを図 1 に示す。小角側に注目すると、架橋剤量が多い試料ほど小角側に散乱強度の立ち上がりが現れる傾向が見られており、架橋剤量 1 phr では散乱ベクトル  $q < 0.04 \text{ \AA}^{-1}$  ( $> 16 \text{ nm}$ )、2ph および 3 phr では  $q < 0.03 \text{ \AA}^{-1}$  ( $> 21 \text{ nm}$ )、8 phr では  $q < 0.02 \text{ \AA}^{-1}$  ( $> 31 \text{ nm}$ ) に観測された。散乱強度は架橋剤量が多い試料ほど弱い傾向が見られた。また 8 phr は 1~3 phr と比較して、小角側の散乱曲線の勾配が緩やかであった。また、8 phr では  $q = 0.05 \text{ \AA}^{-1}$  付近に散乱が顕著に観測されていることが分かる。

原料ポリマーの  $M_n$  が異なるフッ素ゴム架橋物を測定して得られた SANS プロファイルを図 2 に示す。小角側の散乱強度の立ち上がりはどちらの試料も  $q < 0.03 \text{ \AA}^{-1}$  ( $> 21 \text{ nm}$ ) に見られた。この領域の散乱強度は、 $M_n$  が大きい試料の方が強い。広角側に注目すると、 $q = 0.03 \sim 0.06 \text{ \AA}^{-1}$  ( $31 \sim 10 \text{ nm}$ ) の範囲で、 $M_n$  が大きい試料の方が散乱曲線の勾配が急であった。 $q > 0.06 \text{ \AA}^{-1}$  の領域では、試料間の散乱強度に差は見られなかった。

図 3 に、熱処理および未処理のエステル系ポリウレタンの SANS プロファイルを示す。いずれの試料も  $q = 0.02 \sim 0.03 \text{ \AA}^{-1}$  ( $31 \sim 21 \text{ nm}$ ) の範囲にショルダーが観測された。また、未処理に対し熱処理におけるショルダーの散乱強度が僅かに強かった。

以上の測定結果に関して、今後は先行文献<sup>1</sup>に基づいて詳細な解析を遂行し、架橋構造の網目サイズや不均一性の評価を試みる予定である。

1) 竹中幹人, 日本ゴム協会誌, 第 87 巻, 第 7 号, 299 (2014)

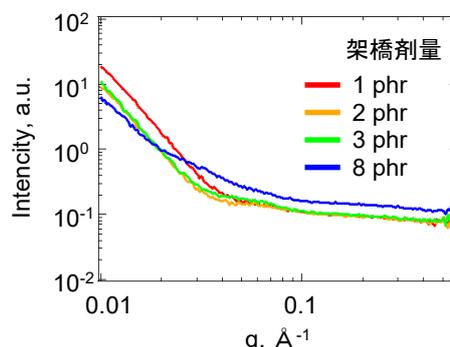


図1 架橋剤量の異なるフッ素ゴムの SANS プロファイル

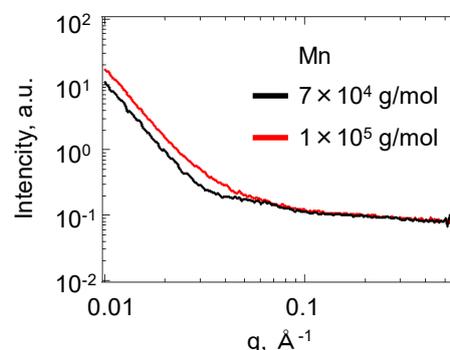


図2 Mnの異なるフッ素ゴムの SANS プロファイル

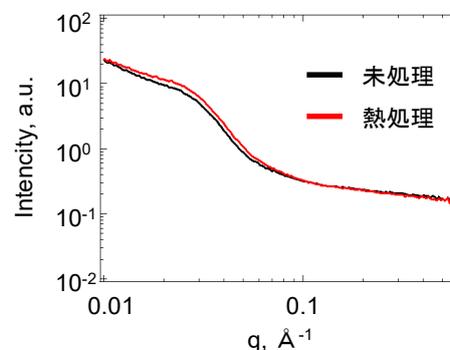


図3 エステル系ポリウレタンの SANS プロファイル

### 4. 結論(Conclusions)

本トライアルユースで実施したフッ素ゴムの SANS 測定により、架橋剤量の異なる試料、分子量の異なる試料間の差を捉えることができた。また、ポリウレタンにおいても熱処理の影響を検出することが出来た。今後は解析による架橋構造評価、および詳細に条件を変えて調製した試料の検証を推進し、ゴムやウレタンの高次構造と物性の関係を調べていく。