

動的核スピン偏極コントラスト変調中性子小角散乱による熱可塑性エラストマーの 架橋構造解析

ENEOS株式会社 岩崎慶太郎

1. Introduction

熱可塑性エラストマーは、全世界で 450 万 t 生産され、2 兆円以上の市場規模を有する非常に重要な材料である。熱的に可塑化して射出成形等の短時間・大量の成形が可能であることから、これまでの熱硬化性のゴム（硬化に長時間要する）の生産性向上を目的に置き換えが進んできた。しかしながら、熱可塑性であるがゆえに、耐熱性（特に圧縮永久歪）は満足できるものではない。その 1 つの理由として、架橋部の構造や均一性が影響を与えていると予測されるが、説明はほとんど進んでいない。

弊社は、新規エラストマーの研究開発を行っており、低圧縮永久歪性の発現は特に重要な研究課題である。一般の熱可塑性エラストマーには圧縮永久歪が高い（圧縮を受けると元に戻らない）という課題が残っており、低硬度、低圧縮性永久歪性を持つ熱可塑性エラストマーの架橋点の均一性、不均一性と圧縮永久歪との関係を解き明かすことが非常に重要である。圧縮力を解放したときに高分子がどれほど復元力を持っているかは、架橋点の均一性、不均一性が大きく影響すると考えられるからである。さらに架橋構造が圧縮変形下でどのように変化するかを実験的に測定することは、高分子鎖のダイナミクスを理解する観点から極めて重要である。産業界として、生産性向上による省エネ問題の解決に貢献出来るのみならず、学术界としても架橋構造と物性相関の解明の一助となる可能性がある。

小角中性子散乱法における新しい分析手法として、動的核スピン偏極コントラスト変調-中性子小角散乱 (DNP-SANS) が知られている。DNP-SANS では、動的核スピン偏極装置を用いることで、水素の核スピンを低温かつ強磁場の条件の下で一定の方向に揃えて偏極させることが可能である。加えて、中性子スピンの向きを制御することで、干渉性散乱長および非干渉性散乱断面積を変化させることができる。これによって、ポリマーの相分離構造由来の散乱を抑えることや、非干渉性散乱を減少させることができ、架橋構造をより明確に解析できると考えられる。本課題では、架橋エラストマー試料 2 種に対し、DNP-SANS の適用を試みた。

2. Experiment

原料および各架橋剤を添加した試料[試料①(原料+架橋剤 A 反応物)、試料②(原料+架橋剤 B+C 反応物)]を作製し、1mm 厚に成形した熱可塑性エラストマーシートを測定に用いた。試料の前処理として、40°C 下 1 週間の条件で蒸気浸透法による TEMPO ラジカルの導入を行った。TEMPO を導入した試料から一部を切り出し ESR でラジカル濃度を評価し、50mM 前後の導入率であることを確認した。

DNP-SANS 測定は BL20 茨城県材料構造解析装置で行い、測定温度 1.2 K、磁場 7 T、マイクロ波 188 GHz の条件下で試料の核スピン偏極を実施した。中性子の偏極度 PN は -93% であり、水素核スピンの偏極度 PH はマイクロ波の周波数によって測定毎に調整した。今回の実験では、無偏極 (PHPN=0) および偏極状態 5 水準の計 6 水準の偏極度で SANS 測定を行った。

3. Results

各資料の DNP-SANS の測定結果を図 1 に示す。図中には無偏極 (PHPN=0)、正偏極 3 点 (PHPN>0)、負偏極 2 点 (PHPN<0) における散乱プロファイルを示している。偏極度の変化に伴って散乱プロファイルが変化しており、動的核スピン偏極によるコントラスト変調が確認できた。特に試料①では $q=0.05 \text{ \AA}^{-1}$ 付近の散乱が負偏極側で強調されており、正偏極側では減少してコントラストマッチに近い条件となっていると推定される。非干

渉性散乱についても、偏極度が正偏極側に向かうにつれて減少する様子が確認できた。試料②については、偏極無しでは見られない散乱極大が正偏極および負偏極側で $q=0.04 \text{ \AA}^{-1}$ 付近に確認され、これは架橋部に由来すると考えられる。今後は、得られた散乱プロファイルの詳細な解析を実施し、本エラストマー試料の架橋構造を解析する予定である。

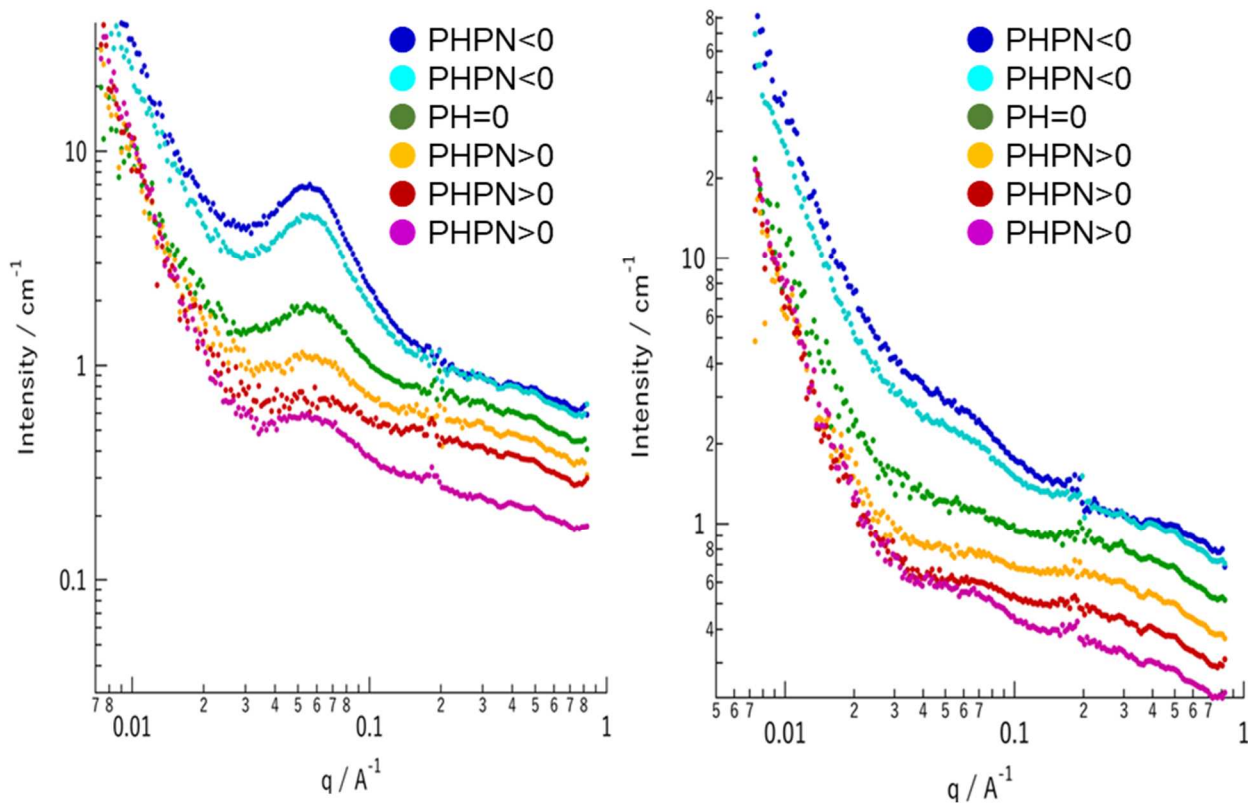


図 1. DNP-SANS 測定結果 (左: 試料①、右: 試料②)

4. Conclusion

本実験において熱可塑性エラストマーの 2 点の DNP-SANS 測定を実施し、偏極度の変化に伴うコントラスト変調を確認した。今後は、得られた散乱プロファイルの詳細な解析を実施し、各構造の部分散乱関数へと分解することで、本エラストマー試料の架橋構造を解析する予定である。