 茨城県 <small>IBARAKI Prefectural Government</small>	MLF Experimental Report	提出日(Date of Report) 2023. 6.6
課題番号(Project No.) 2023AM0005 実験課題名(Title of experiment) フッ素ゴムの架橋構造と物性の関係解明(トライアルユース) 実験責任者名(Name of principal investigator) 渡邊 哲也 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) 2023. 4. 21	

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.

1. 実験目的(Objectives of experiment)
<p>フッ素ゴムは化学的に安定であるため、耐熱性・耐油性・耐薬品性などに優れている。そのため、弊社では自動車用のオイルシールをはじめとして様々なシール製品にフッ素ゴムを利用しており、この材料の重要性は極めて高い。シール製品は使用時に変形を伴うため、引張圧縮特性の把握が不可欠である。また、フッ素ゴムの架橋構造には、高分子鎖の末端を架橋したものと側鎖を架橋したものの2種類が存在し、両者の引張圧縮特性が異なることが知られているが、その理由は明らかにされていない。</p> <p>過去のトライアルユース(2022BM0006)にてフッ素ゴムの架橋構造の分析を試みたが、サンプル中に含有されている無機粒子の影響が不明であり、ポリマー構造のみの分析ができていない可能性がある。そこで、動的核スピン偏極法によるコントラスト変調中性子小角散乱(DNP-SANS)によりポリマーおよび無機粒子のコントラストを変化させ、ポリマーの架橋構造の情報のみを得ることを試みた。</p>

2. 試料及び実験方法

Sample(s), chemical compositions and experimental procedure

2.1 試料 (sample(s))

フッ素ポリマーに架橋剤、無機粒子などを配合したゴム生地をプレスし、1mm 厚のシート状架橋物を得た。分析の前処理として、蒸気浸透法により有機ラジカル TEMPO を試料に導入した。蒸気浸透法とは、密閉容器に試料と TEMPO ラジカルを封入・放置することで、揮発した TEMPO 分子を試料内の流動相へ浸透させる手法である。TEMPO 濃度は 50mM を狙いとし、放置時の温度は 40°C、時間は 1 週間とした。TEMPO 導入後の試料はアルミ蒸着袋に封入し、-80°C の冷凍庫で測定当日まで保管した。

2.2 実験方法(Experimental procedure)

- ・測定設備 : J-PARC MLF BL20 iMATERIA
- ・測定手法 : パルス中性子小角散乱
- ・ビーム出力 : 700kW (Q レンジ: 0.007 ~ 0.6 Å⁻¹、露光時間: 約 15 分)
- ・測定温度 : 室温
- ・試料環境装置 : 小角散乱試料交換機の大気容器利用
- ・持ち込み装置の MLF 装置利用: 小角散乱試料交換機の大気容器

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.

図 1 に SANS プロファイルを示す。図中の青い点は正偏極($P_{HPN} > 0$)、緑の点は無偏極($P_{HPN} = 0$)、赤い点は負偏極($P_{HPN} < 0$)の測定点である。水素核スピンの偏極度の変化に伴い散乱プロファイルが変化しているため、スピンコントラスト変調測定に成功したと考える。 P_{HPN} が 15.5%から 26.5%程度のときに小角側の立ち上がりが最も小さい。正偏極状態において、無機粒子やその他の配合剤と、フッ素ポリマーのコントラストが一致すると推定しているため、これらに由来する何らかの構造が立ち上がり現れていると考える。特に無機粒子は粒径が大きいので、小角に散乱を生じる可能性が高い。また $P_{HPN} = -46.0\%$ のとき、 $0.01 < q < 0.02$ 、 $0.04 < q < 0.07$ の範囲にわずかにピークが存在している。 q の領域ごとに、それぞれ異なる構造に由来する散乱が現れていると推定する。

ポリマーとその他の成分の偏極度が一致するとき、対応する小角散乱の強度が極小となる。今後、各成分の散乱長密度の偏極度依存性を算出し、ポリマーと散乱長密度が一致する偏極度を求め、散乱曲線の変化がどのような構造に由来するか特定を試みる。

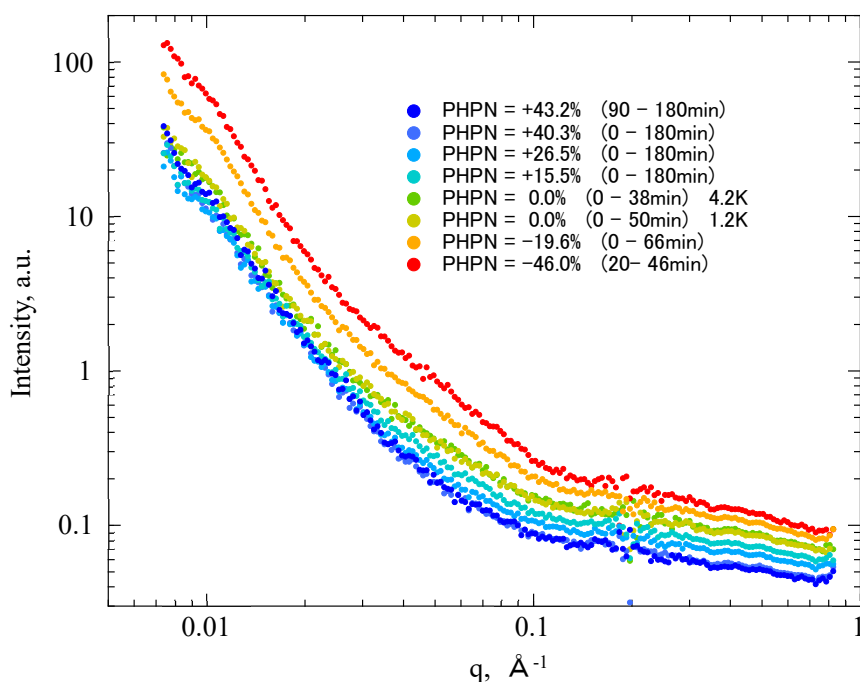


図 1. SANS プロファイル

4. 結論(Conclusions)

本トライアルユースにより、フッ素ゴムに対しても TEMPO ラジカルの導入およびコントラスト変調法が可能であることが確認できた。今後、解析を進め各成分の散乱曲線への寄与を確認する。また、ポリマー構造のみの散乱曲線を求め、架橋構造の異なるサンプルと比較する。