

1. Introduction

■ 本課題に関連する国内外の研究動向、当該分野における研究の位置付け及び現在の到達点と解決すべき課題

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。架橋構造と引張圧縮特性の関係についての先行研究として、ポリマーの架橋部の分岐数を変えた事例がある (Fujiyabu Takeshi et al. "Tri-branched gels: Rubbery materials with the lowest branching factor approach the ideal elastic limit" Science advances 8.14 (2022)) この研究では、架橋部の分岐数が少ないほど高分子鎖が配向しやすくなるため、引張時の伸びが大きくなることが示されている。しかし、フッ素ゴムの架橋構造と引張圧縮特性の関係を検証した事例はない。

現在の到達点として、架橋構造や変形方法により引張圧縮特性が異なることは確認できており、この違いは高分子鎖の配向のしやすさや高分子鎖への応力集中の違いによるものと推定している。過去のトライアルユース(課題番号: 2018AM0029)および一般課題(2022BM0006)において、フッ素架橋ゴムの中性子小角散乱による不均一構造の分析などを試みた。またトライアルユース(課題番号: 2023AM0005)では、架橋したフッ素ゴムを核スピン偏極コントラスト変調法にて測定したが、成分数が多いため解析が困難であった。その延長として、本課題では原料のフッ素ポリマーのみを核スピン偏極コントラスト変調法により分析した。本課題の分析結果を用いて、架橋ゴムの分析結果をより詳細に解析することを目的としている。

■ 本課題の位置づけと短期的な目的

既に広く実用化されているフッ素ゴムについて、架橋構造・変形方法・引張圧縮特性の関係解明は不可欠である。これが達成できれば、架橋構造による引張圧縮特性の制御について有用な知見が得られる。例えば、変形時に強い応力を発するゴムや、一定の応力を発するゴムなど、市場の要求に応えたシール製品の開発が可能になる。また、電池部品やタイヤなど、シール製品以外の用途展開も期待できる。

フッ素ゴムにおける架橋構造(末端架橋と側鎖架橋)・変形方法(引張と圧縮)・引張圧縮特性(応力)の関係を解明する。高分子鎖の配向状態が影響すると推定しているため、架橋構造及び変形方法について SANS 測定を進め特徴的な SANS プロファイルの違いを見出すに至っている。本課題では、核スピン偏極コントラスト変調 SANS を適用することにより、詳細な架橋構造の情報を得ることを目的とした。

2. Experiment

■ 試料

フッ素ポリマーを切削加工し 14mm x 12mm x 1mm シートを作成した。核スピン偏極を適用するため、蒸気浸透法によりフッ素ポリマー試料内に TEMPO ラジカルを導入した。

■ 測定手順

J-PARC MLF BL20 iMATERIA にて、TEMPO ラジカルを導入済みのフッ素ポリマーを核スピン偏極装置の試料スティックの先端にとりつけ、核スピン偏極装置の試料チャンバー内に試料スティックを挿入した。試料周辺を液体ヘリウムで充填した上で、チャンバーを減圧することで 1K の極低温を達成した。また、超電導マグネット

により 7T の磁場を印加した。マイクロ波を照射することで核スピン偏極を起こし、マイクロ波周波数の調整により、核スピン偏極度を制御した。核スピン偏極度を一定に保ちながら、正偏極で2点、負偏極で3点の SANS 計測を行った。

■ 解析手順

フッ素ポリマー内の各成分について、水素核スピン偏極度に対する散乱長密度の依存性を算出し、実験結果と比較することで、各マイクロドメインの原子組成についての情報を明らかにする。また、以前の分析結果と併せて架橋構造のモデルを検証する。

3. Results

図 1 に SANS プロファイルを示す。図中の青い点は正偏極 (PHPN > 0)、緑の点は無偏極 (PHPN = 0)、赤い点は負偏極 (PHPN < 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。PHPN が -29.6% から -43.0% 程度のときに小角側の立ち上がり最も小さい。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。フッ素ポリマーを構成するモノマー成分同士のコントラストは、正偏極状態において一致すると推定しているため、負偏極状態における変化が何を表しているか不明である。

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。また、モノマー以外の成分が存在する可能性があるため、他の手法による分析も検討する。

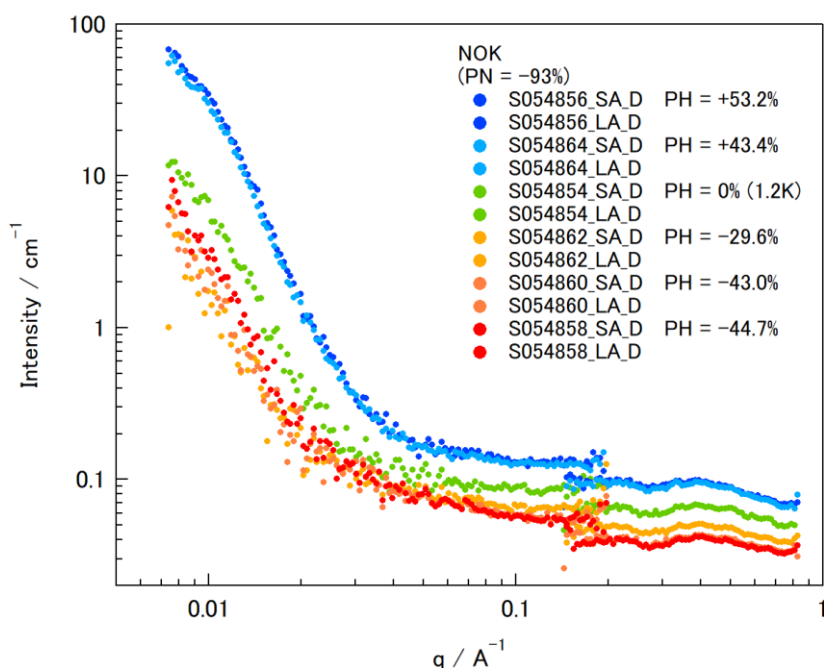


図 1. SANS プロファイル

4. Conclusion

本トライアルユースにより、フッ素ポリマーに対しても 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。また、想定していない成分や構造がフッ素ポリマー中に存在している可能性が示唆された。今後、解析を進め各成分の散乱曲線への寄与を確認し、前回のコントラスト変調法の結果の解析に役立てる。