

 MLF Experimental Report	提出日(Date of Report) 2016/12/22
課題番号(Project No.) 2016AM0012 実験課題名(Title of experiment) 中性子小角散乱によるエラストマー材料の架橋構造の解析(トリアルユース) 実験責任者名(Name of principal investigator) 仲摩 雄季 所属(Affiliation) 日本ゼオン株式会社 総合開発センター 基盤技術研究所	装置責任者(Name of responsible person) 装置名(Name of Instrument : BL No.) iMATERIA BL20 実施日(Date of Experiment) 2016年6月13日

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>エラストマー材料の架橋構造(架橋点の化学構造、ネットワークの密度、サイズ、不均一性など)は物性を決定する重要な因子であり、それらの間の関係を紐解くことは、高性能・高品質な製品を開発する上で重要である。ポリマー微粒子が水に分散した系であるラテックスを原料としたフィルムは、一般的なゴム材料と同様に加硫によって弾性が付与され、伸縮性を有するフィルム材料として幅広い用途で活用されている。ラテックスフィルムの引張強度や引裂強度などの物性は加硫条件によって変化するが、加硫の際にどのような構造が形成されているかは詳細に解明されていない。そこで小角中性子散乱(SANS)測定によって、物性に影響を及ぼすと考えられる架橋ネットワーク構造の解析を検討する。本トリアルユースでは、課題利用に向けて基本的な実験手順、解析法を習得することと、適用範囲の確認、物性との対応に関する基礎データを取ることを目的とする。</p>
2. 試料及び実験方法 Sample(s), chemical compositions and experimental procedure

2.1 試料 (sample(s))

測定試料としてポリイソブレンラテックスをディップ成型することによりフィルムにし、これを異なる温度で加硫させたものを用いた。これらを過剰の重水素化トルエンに浸漬し、平衡膨潤させた状態の試料を、専用のアルミ製密封セル(直径 20mm、厚 2mm)に入れて測定に供した。

2.2 実験方法(Experimental procedure)

J-PARC BL20 iMATERIA で SANS 測定を実施した。

(パルス中性子散乱 TOF法 200kW Q レンジ= 0.008~0.6 Å⁻¹、室温、照射時間 30 分)

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.

加硫温度 110°Cと 130°Cの試料について、小角中性子散乱プロファイルを図 1 に示す。散乱ベクトル $q < 0.02 \text{ \AA}^{-1}$ ($> 31 \text{ nm}$) の領域に立ち上がりが見られ、これはネットワークの不均一構造に起因すると考えられる。低温加硫試料の方がこの立ち上がりが大きいことから、不均一ドメイン構造がより多く存在することが示唆された。今回観測範囲外である $q < 0.007 \text{ \AA}^{-1}$ において、この差がさらに顕著に見られると予想され、極小角領域も観測ができることが望まれる。

また、 $q = 0.04 \text{ \AA}^{-1}$ 付近の散乱は網目サイズ由来の散乱と考えられ、加硫温度による差はほぼ無かった。

ネットワーク構造について詳しく検討するため、得られた散乱曲線を文献¹⁾ で用いられているフィッティング式により解析し、網目構造に関する長さ ξ と不均一構造に関する長さ Ξ を求めた。その結果、網目構造に関する長さ ξ はどちらの試料も 1.5~1.6nm であったのに対して、不均一構造に関する長さ Ξ は高温加硫試料では 15nm、低温加硫試料では 25nm となった。この結果より、加硫温度が高いほど架橋反応は空間的に均一に起こったものと推定される。

初めに存在していたラテックス粒子の痕跡が散乱に寄与する可能性が懸念されたため、未膨潤ラテックスフィルムの小角 X 線散乱測定を行った。その結果、粒子充填構造を示す散乱ピークは見られなかったため加硫後試料では粒子の痕跡は消失しているものと推測され、今回の SANS 測定では架橋ネットワーク構造のみに由来する散乱を観測していると考えられる。

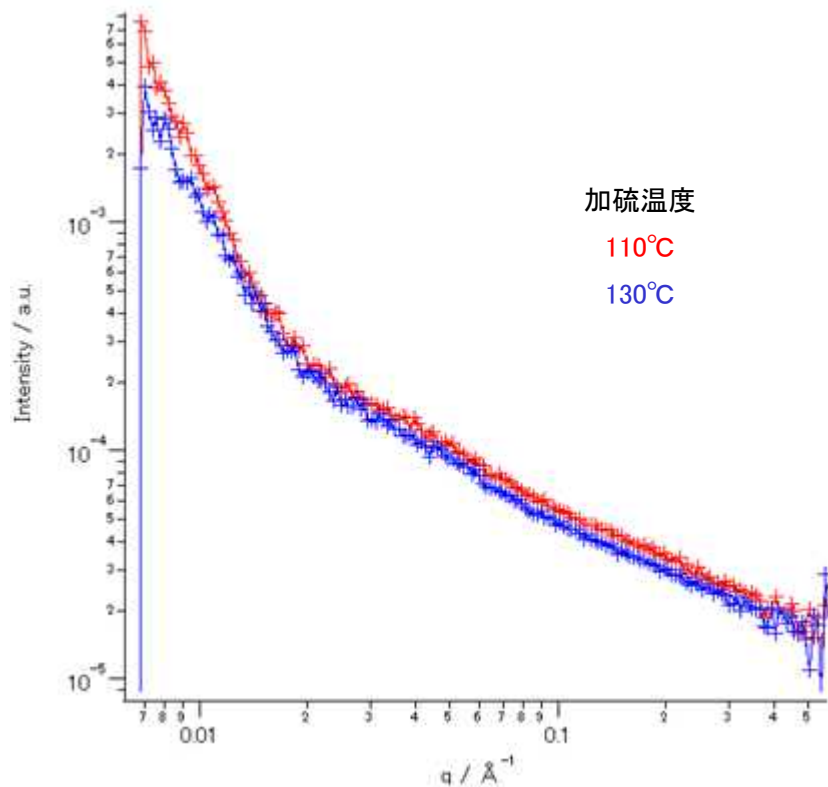


Figure 1. SANS profiles of *d*-toluene-swelled IR latex films vulcanized at different temperatures.

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

4. 結論(Conclusions)

本トライアルユースで実施した重水素化溶媒膨潤試料の SANS 測定により、加硫ラテックスフィルム中のネットワーク構造の不均一性に関する情報が得られ、この手法が有用であることが確認できた。今後、より詳細に条件を振って試料を調製し、SANS 測定を行うことでネットワーク構造と物性との相関を調べていく予定である。

以下は、MLFで内部資料として使用します。(日本語で記載)

The following sheet is for internal use only. Please describe in Japanese.

○実験成果の効果(学術的価値、産業応用上の意義、社会的意義、教育的意義等)を記述下さい。

Please describe merits of the experiment (scientific merits, industrial application merits, social merits, educational merits, etc.).

ラテックスから作られた手袋の需要は医療用途をはじめとして世界的に高まっている。加硫のメカニズムや、ネットワーク構造と物性との関連を掴むことで製品設計や製造プロセスの最適化に役立ち、社会への貢献につながると期待される。

学術的にもこれらの過程を詳細に解析した事例はごく少なく、新たな発見があれば大きな価値を持つと考えられる。

○論文等による成果発表の予定(Publication of results)

a) 発表形式 ^(*1) Publication style ^(*1)	b) 発表先(誌名、講演先) ^(*2) Publication/Meeting information ^(*2) (Name of journal/book or meeting)	c) 投稿/発表時期 ^(*3) Date of paper submission or presentation ^(*3)
未定	未定	未定

【記入要領】(Instructions)

(*1) 原著論文、総説、プロシーディングス、単行本、特許、招待講演(国際会議)、その他口頭発表等、具体的な発表方法を示して下さい。

Please describe planned publication and/or presentation style; *ex.* refereed journal, review article, conference proceedings, book, patent, invited talk, oral presentation *etc.*

(*2) 成果を発表する誌名、講演先を示して下さい。

Please describe the name of journal or book you are planning to submit, or name of meeting you will make a presentation.

(*3) およその発表予定時期を示して下さい。(3月以内、6月以内、1年以内、2年以内、2年以上先、等)

Please describe the estimated date of paper submission or presentation; *ex.* within 3 months, within 6 months, within 1 year, within 2 years, beyond 2 years, *etc.*

○成果になる予定が立たない場合の理由と今後の計画を記述してください。

In case you can not publish your results, please describe reasons and future plan.

(例:「論文になる十分な結果が得られなかった」、「複数回の実験が必要で次回の課題終了後に発表予定」、等)
今回の実験結果だけでは議論できない部分があり、複数回の実験および他の手法による実験が必要である。データをそろえて議論した上で公開できる範囲は社の判断で発表を検討する。