

## 1. Introduction

エラストマー材料は、一般に高分子を化学反応や物理的相互作用で架橋させたものである。その力学的特性は、高分子の構造（種類、分子量、官能基など）と架橋構造（架橋点の構造、ネットワークの密度、サイズ、不均一性など）の両方が組み合わさって決定される。そのような関係において、原料となる高分子構造の設計と、それらを架橋させた物との構造、さらにその力学特性との関係を紐解くことは、高性能・長寿命な製品を開発する上で重要である。アカデミックな観点から見てもエラストマー材料の架橋構造に関する研究は、現在もなお大きな関心を集めており様々な進展が見られている。

エラストマーの架橋構造を観測する手法として、重水素化溶媒で膨潤させた試料の小角中性子散乱 SANS 測定により、溶媒と高分子鎖との散乱コントラストを観測し架橋網目サイズおよび不均一性の解析することが行われる。当社でも SANS を用いた架橋ネットワーク構造の評価技術をメカニズム検証用のモデル試料系に利用してきたが、実材料に近いより複雑な材料、例えばフィラーを添加した試料やポリマーブレンド試料のような「多成分系」へ応用することも望まれている。多成分材料系については散乱データが複雑になり従来法による解析が困難となるが、そのような場合には散乱コントラストを制御して測定することが有効である。近年、動的核スピン偏極を用いた小角中性子散乱実験（DNP-SANS）により材料中の各成分の散乱コントラストを変調させ、成分毎に散乱データを切り分けることを可能とする技術が報告されている。この技術を多成分系複合材料解析に応用することでこれまで分からなかった成分ごとの構造を明らかにし、物性との相関を考察するための情報としたい。

本課題ではトリアルユースとして、原料高分子にシリカを混合し、硫黄架橋させて作製したエラストマー材料について、DNP によるコントラスト変調法の基礎検討を行う。高分子の構造、組成、高分子とシリカとの親和性等によって架橋構造形成のされ方が異なると期待される。これまで分からなかったフィラー、架橋部、高分子の凝集といった各構成成分の情報が抽出できるか検証したい。

## 2. Experiment

試料としてシリカを添加した硫黄架橋ゴム（シート状、1mm 厚）を用いた。ゴムの種類はスチレン-ブタジエンゴム（SBR）と水素化ニトリル-ブタジエンゴム（HNBR）の2種類を準備した。電子スピン源として安定ラジカル TEMPO を蒸気浸透法 によって試料中へ導入した。導入後の試料は窒素雰囲気下で密封し冷凍保存した。DNP-SANS 測定に供する前に、ESR 測定により十分なラジカル濃度であることを確認した。

DNP-SANS 測定は J-PARC MLF BL20 にて茨城大学小泉教授のグループによって開発された DNP-SANS 装置を用いて行った。照射マイクロ波の周波数を変化させることによってスピン偏極度 PHPN(水素核スピンの偏極度 PH、中性子の偏極度 PN)を制御して 10 点以上の SANS 測定を行った。

## 3. Results

SBR サンプルと HNBR サンプルについて、DNP-SANS 測定で得られたコントラスト変調 SANS プロファイルを図 1 に示す。それぞれの試料に対して、偏極度 PHPN は+40.6%~-52.7%および+57.6%~-80.4%という高い水素核スピン偏極度での SANS データを取得することができた。偏極度の変化に応

じて散乱プロファイルは顕著な変化を示しており、上手くコントラスト変調できたことが確認された。

各散乱曲線を見比べると、HNBR サンプルにおいては負偏極では特徴的な散乱が現れており、高分子が形成するメゾスケールのドメイン構造、あるいは極性基であるニトリル基に由来するシリカとの親和性の違いを反映していると考えられる。得られた一連のデータを解析することにより部分散乱関数へと分解し、シリカと高分子中の各成分の散乱への分離を検討中である。特にHNBRの場合、高分子鎖中の各成分、PANの部分散乱関数とHPBの部分散乱関数とを比較することで、シリカとPAN部との親和性に起因する界面構造の存在が示せるのではないかと考えている。

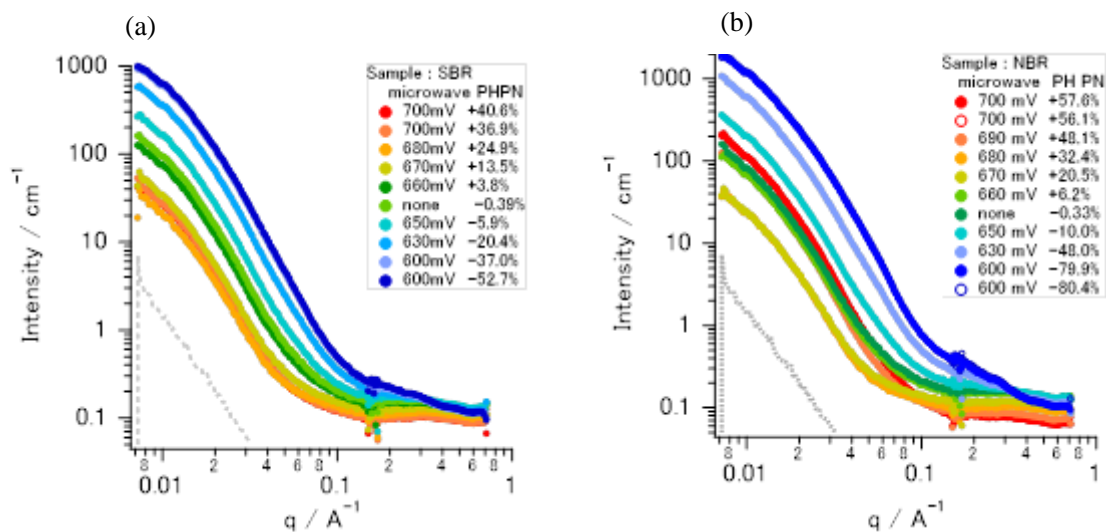


図 1. DNP-SANS プロファイル (a) SBR サンプル、(b) HNBR サンプル

#### 4. Conclusion

分子構造の異なる 2 種類の高分子から作製したシリカ配合硫黄架橋ゴム試料について、DNP-SANS 測定を行った。試料へ適度にラジカル添加でき、スピンコントラスト変調測定による広い範囲の偏極度における散乱 データを取得することに成功した。SBR、HNBR が形成するドメイン構造、あるいはシリカフィラーとの親和性に応じたモルフォロジーの違いが検出できたものと推測される。詳細な部分散乱関数分解を検討し、ドメイン構造、フィラーおよび架橋構造に由来する散乱を個別に評価していく。

#### 参考文献

1. 日本ゴム協会誌 第 94 巻 第 12 号 p. 387-394 (2021)