 MLF Experimental Report	提出日(Date of Report) 2018/
課題番号(Project No.) 2017AM0017 実験課題名(Title of experiment) エラストマー材料中の架橋ネットワーク構造およびフィラー分散状態の評価 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	装置責任者(Name of responsible person) 石垣徹 装置名(Name of Instrument : BL No.) BL-20 茨城県材料構造解析装置 実施日(Date of Experiment) 2017年11月7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.

<p>1. 実験目的</p> <p>ラテックスはポリマーの微粒子が水中で安定に分散した乳濁液である。乳化重合によって合成される合成ポリイソプレンラテックスのディップ成型フィルム(以下、ラテックスフィルム)は、使い捨て手袋用途などに現在幅広く用いられている。ラテックスフィルムには、引っ張り弾性率や引き裂き強度などの機械物性が求められるが、これらの物性はポリマー同士を架橋させる加硫工程の条件によって大きな影響を受ける。合成ポリイソプレンラテックスの加硫は、ラテックスの状態で個々の粒子を加硫させる「前加硫(pre-vulcanization)」、フィルム成膜・乾燥後に加硫する「後加硫(post-vulcanization)」の二段階で行われている。特に前加硫工程が最終的なラテックスフィルムの機械特性に与える影響は大きいことが分かっているが、その機構はまだ明確ではない。よりよい特性を実現するために、この機構を理解することが重要である。本課題では前加硫における架橋機構に着目し、前加硫のみさせたラテックスフィルム試料について小角中性子散乱(SANS)を用いて nm～数十 nm の範囲に存在する架橋構造を解析することを目的とした。</p> <p>なお、天然ゴムラテックスの場合にはタンパク質等の微量成分が形成する凝集構造が存在することが知られているが、本課題で用いる合成ポリイソプレンラテックスにおいてはそのような作用は生じない。そのため、合成したポリマーの構造が架橋構造に及ぼす影響がより顕著に現れると考えられる。また、今回用いるラテックスの粒子径は 1～数ミクロンであり、小角中性子散乱の観測域には粒子由来の散乱は現れないという前提を置いて考察した。</p>
--

<p>2. 試料及び実験方法</p> <p>合成ポリイソプレンラテックスに加硫剤(硫黄)、加硫促進剤、老化防止剤などを加えて混合液とし、恒温槽にて 30℃で攪拌した。1 日または 2 日攪拌後のラテックス混合液をディップ用モールドに移して乾燥させた後モールドより剥離させてラテックスフィルムとした。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、SANS 測定用のアルミ製密封セル(直径 20mm、厚 2mm)に入れた。</p> <p>BL20 iMATERIA で SANS 測定(300kW、室温、15 分照射)を実施した。得られた散乱曲線は OZ-DB 式を用いてフィッティングすることにより、網目構造に関する長さξと不均一構造に関する長さλを求めた。</p>
--

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。）

合成ポリイソプレンラテックス PI-A と PI-B の 2 種について、それぞれ前加硫時間 1 日と 2 日の SANS 測定を行った。ポリマー構造として PI-A は分子量が小さく分岐構造が多い一方で、PI-B は分子量が大きく直鎖構造であることが特徴である。図 1 の PI-A の SANS 曲線において、散乱ベクトル $q=0.06 \text{ \AA}^{-1}$ 付近のシヨルダースタットの散乱は架橋網目サイズ由来であり、前加硫時間による差はほぼ無かった。また、 $q = 0.02 \text{ \AA}^{-1}$ より小角側の散乱はより大きなスケールのドメイン構造由来であり、通常これは不均一性の指標として位置付けられる。1 日から 2 日の間で小角側の散乱強度の上昇が見られたことから、ドメイン構造の形成が進行したと捉えられる。PI-A の結果と比べると、図 2 に示した PI-B は 1 日と 2 日は明確な変化が無かった。このような散乱の違いは前加硫過程の構造形成の仕方の違いに起因するものである。

前加硫の段階においては粒子内架橋 (Intra-particle cross-linking) が支配的である。前加硫は、加硫剤が液相から粒子中に拡散していく過程と、加硫剤が反応してポリマー同士を架橋する過程の競争であると考えられる。PI-A は分子量が小さく分岐構造が多いことにより、PI-B と比べて分子鎖同士のからみあいが少なく、分子鎖間の隙間が大きい。このため PI-A では加硫剤が前加硫の初期過程で粒子内部にまで拡散しやすいと推測される。その結果、粒子内部まで拡散した加硫剤が順次反応していくため 1 日後でも架橋形成が進行していると考えられる。一方、PI-B では粒子内への拡散が遅いため深くまで加硫剤が入り込めず、表面近くで架橋反応が進むことで、さらに内部への拡散が抑制される。このため 1 日で架橋形成は停止していたと考えられる。

PI-A のカーブフィッティングの検討から、網目構造に関する長さ ξ はどちらの試料も 1.2nm であり密な網目が形成されていた。ドメイン構造に関する長さ Λ はどちらも 80nm 前後で、1 日と 2 日では強度のみが異なる結果となった。この結果よりサイズ変化はなく、ドメイン構造の濃度増加が起こったものと推定される。

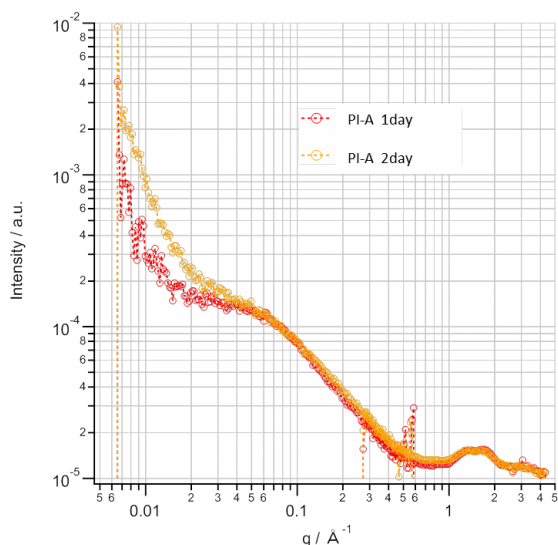


図 1. 前加硫後 PI-A の膨潤試料の SANS 曲線

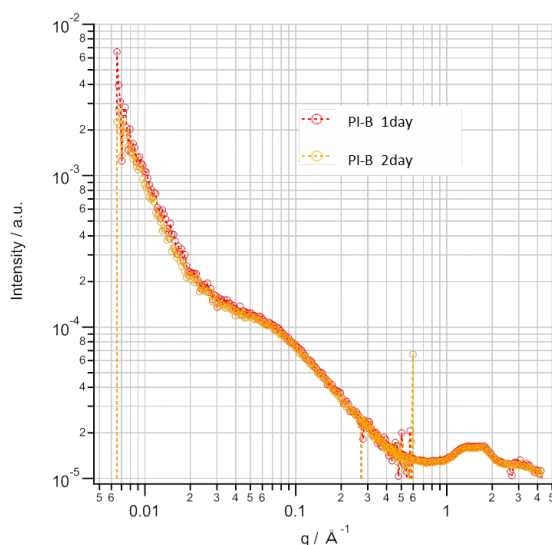


図 2. 前加硫後 PI-B の膨潤試料の SANS 曲線

4. 結論

前加硫を施した合成ポリイソプレンラテックス試料について SANS を用いて膨潤状態の架橋構造を調べた結果、ポリマー構造の違いによって粒子内の架橋ネットワーク形成の仕方が異なることが分かった。ポリマーの分子量、分岐の有無によって加硫剤の拡散挙動が異なることが関連しているという知見が得られた。