

## 1. Introduction

架橋ポリオレフィンには、様々な産業材用途で使用されており、その機械物性や成形性を制御するには、結晶/架橋網目構造の精密な制御が必要不可欠である。しかしながらその形態はこれまで明らかとなっていない。中性子散乱法の活用により、結晶/架橋網目構造共存系の構造解析を行う。本実験では、試料を昇温し、融点以上で測定することにより、結晶構造由来のシグナルを消した条件での架橋網目構造精密解析を試みた。

## 2. Experiment

- ・架橋ポリエチレン (CLPE)、固体
- ・重水素化パラキシレン (*p*-xylene- $d_{10}$ )、液体
- ・パラキシレン (*p*-xylene- $h_{10}$ )、液体

過酸化架橋を行ったポリエチレン (CLPE) をプレス成形することにより、厚み 1mm のプレスシートを作製した。これを試料セルサイズに打ち抜き、*p*-xylene- $d_{10}$  溶媒に 48 時間浸漬させ、測定試料とした。BL20 (iMATERIA) にて、小角中性子散乱 (SANS) 測定を行った。アルミニウムウィンドウを用いた試料セル、ヒーターを利用して、室温 (RT) および 95°C 測定を実施した。CLPE の融点は 95°C 以下である。

また石英ウィンドウ、オートサンプルチェンジャーを用いて *p*-xylene- $d_{10}$ /*p*-xylene- $h_{10}$  混合体積比 ( $d/h$ ) の異なる 5 種類の溶媒試料 ( $d/h = 0/100, 30/70, 50/50, 70/30, 100/0$ ) の RT 測定も行った。

## 3. Results

重水素化率の異なる溶媒の散乱強度プロファイルを示す Fig. 1a に示す。ここで  $q$  は散乱ベクトルの大きさである。散乱強度が  $q$  依存性をもつこと、およびそれが溶媒の重水素化率により変化することがわかった。

RT および 95°C における *p*-xylene- $d_{10}$  膨潤 CLPE の測定結果を示す Fig. 1b に示す。まず RT のプロファイルでは、 $q=0.03 \text{ \AA}^{-1}$  付近にピークが見られた。これはポリエチレン結晶のラメラ長周期に対応するものと考えられる。本プロファイルには、結晶構造の他に架橋網目構造の情報も含まれると考えられるが、見分けることは困難であった。次に 95°C のプロファイルを見ると、融解によりピークが消滅したことがわかる。よって架橋網目構造に注目した解析が可能と考えられる。しかしながら、このプロファイルは、先に示した  $d/h = 100/0$  を除く溶媒のプロファイルと似た形状を示したことから、インコヒーレント散乱を強く反映していることが示唆される。インコヒーレント散乱強度の  $q$  依存性は、サンプル中の水素の数密度およびサンプル厚みに依存すると考えられるため、これらを考慮して計算する必要がある<sup>1)</sup>。今後、インコヒーレント散乱強度を正確に計算することにより、架橋網目構造の精密解析を目指す。

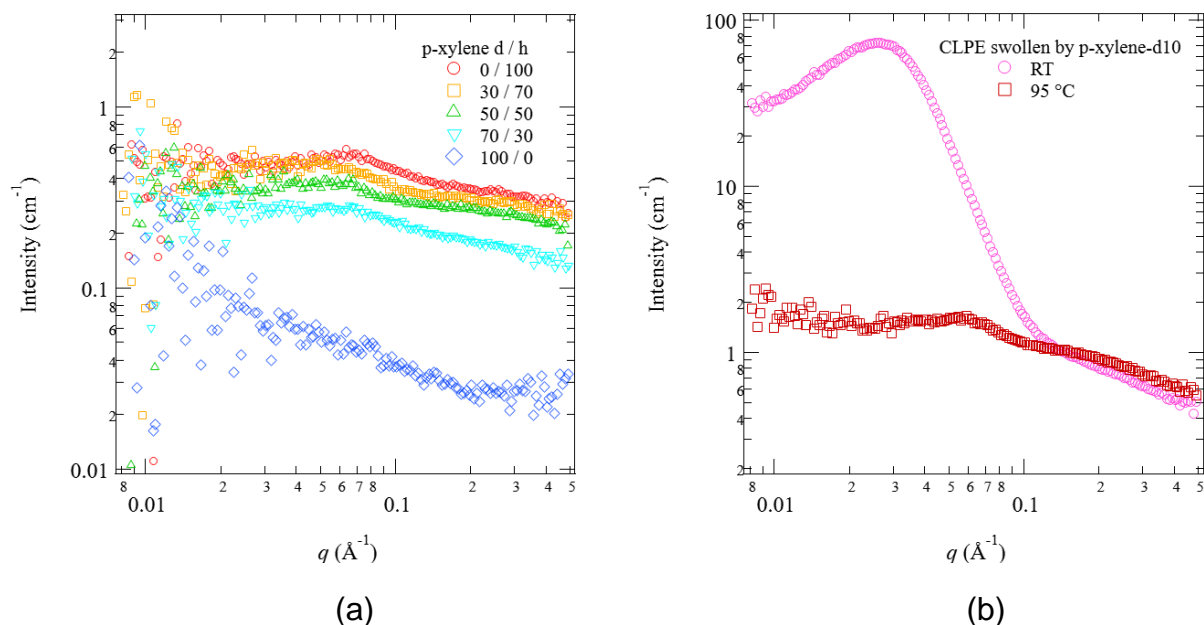


Fig. 1 SANS profiles of (a)mixture of *p*-xylene-d<sub>10</sub> and *p*-xylene-h<sub>10</sub> and (b)CLPE swollen by *p*-xylene-d<sub>10</sub>.

#### 4. Conclusion

室温および95°Cにおける溶媒膨潤架橋ポリエチレン(結晶/架橋網目構造共存系)のSANS測定を行った。室温測定において結晶ラメラの構造情報を得た。95°Cにおいて結晶構造由来のシグナルを消した条件下でのSANS測定に成功した。今後、インコヒーレント散乱強度を正確に計算し、架橋網目構造の精密解析を進める予定である。

高分子結晶/架橋網目構造の共存形態の構造観察は学術的に非常に興味深い。中性子ビームの新たな用途としても、注目を集めると予想される。産業分野においても、架橋手法の改善等を通して、より優れた材料開発に結びつく可能性が、極めて高い。

- 1) 小泉智; 能田洋平; 稲田拓実 第67高分子討論会, 高分子学会: 札幌, 2018; 1J06.