

コントラスト変調法を用いた架橋ポリエチレンの結晶高次構造解析 および架橋構造解析

Higher-Order Crystal Structure Analysis of Crosslinked Polyethylene
Using Contrast Modulation Method and Crosslinked Structure Analysis

西辻 祥太郎¹⁾ 田中 雄基²⁾ 岸本 瑞樹²⁾ 内田 公典
Shotaro NISHITSUJI Yuki TANAKA Mizuki KISHIMOTO Kiminori UCHIDA

¹⁾山形大学 ²⁾三井化学株式会社

(概要)

架橋ポリエチレンは結晶高次構造のみならず架橋構造が存在する。本研究では、結晶・架橋構造共存系である架橋ポリエチレンの結晶および非晶の部分散乱関数をコントラスト変調法により求め、架橋構造の不均一性および結晶と非晶の界面の構造を定量的に明らかにすることが目的である。特に架橋ポリエチレンの架橋密度を変化させることにより、架橋密度が結晶構造にどのような影響を与えるのか、また界面に与える影響について考察することを目指した。

キーワード：

架橋ポリエチレン、SANS、コントラスト変調、架橋

1. 目的

架橋ポリエチレンは、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、結晶高次構造の精密な制御が必要不可欠である。また架橋ポリエチレンの場合、結晶高次構造に加えて架橋構造が存在する。つまり、結晶高次構造と架橋構造が共存している系において構造解析する必要がある。

竹中らは、架橋したポリスチレンブタジエンランダムコポリマー(SBR)/シリカ混合系を、様々な比率のヘキサソル/重水素化ヘキサソル混合溶媒で膨潤させた状態で、中性子散乱を測定している⁽¹⁾。そして、そのプロファイルからコントラスト変調法により部分散乱関数を計算し、ゴムとフィラーの界面にあるバウンドラバーと呼ばれる相を定量的に観察することに成功している。架橋ポリエチレンにおいて、結晶と非晶の密度が異なるため、コントラスト変調法を用いることにより、結晶と非晶の部分散乱関数を計算することができるはずである。それぞれの部分散乱関数を解析すれば、架橋構造の不均一性のみならず、非晶と結晶の間にあるとされる、バウンドラバーのような密度の異なる相を観察することができるのではないかとこの着想に至った。

本研究の目的は、結晶・架橋構造共存系である架橋ポリエチレンの結晶存在下での架橋構造の不均一性および結晶と非晶の界面について、コントラスト変調法により定量的に明らかにすることである。また架橋密度を変化させることにより、架橋密度が与える影響についても考察することを目指した。

2. 方法

ポリエチレンを過酸化剤架橋した試料をプレスしてサンプルを成形した。架橋していない試料も架橋構造を明らかにするための比較試料として用意した。また、ポリエチレンの架橋密度は2種類用意した。架橋密度を変化させることにより、結晶と非晶の界面厚に対する架橋密度の依存性を明らかにすることを目指した。

これらの試料を、石英のセルに10種類の混合体積比の異なる重水素化キシレン/キシレン混合溶媒(D/H=0/100、10/90、20/80、30/70、40/60、50/50、60/40、70/30、80/20、90/10、100/0)に浸漬させ、測定試料とした。中性子散乱は、検出器の距離を2m、4m、10mに変化させて測定を行った。これにより散乱ベクトル $q=0.02$ から 5.5 nm^{-1} まで測定し、結晶ラメラの長周期および架橋構造の相関長を観察した。

3. 結果及び考察

図1に重水素化キシレン・キシレン混合溶媒によって膨潤した高架橋密度ポリエチレンの中性子散乱プロファイルを示す。図の中の数字は重水素化キシレンの割合を示している。すべてのプロファイルにおいてショルダーが現れた。これは結晶ラメラの長周期由来である。またそのショルダーの散乱強度を見ると、重水素化キシレンの割合が大きくなればなるほど大きくなっているのがわかる。また、その散乱強度の差は、重水素化キシレンの割合に比例しているわけではないことがわかった。つまり、コントラスト変調法により部分散乱関数を計算できるのではないかということである。しかし、この散乱プロファイルからインコヒーレントの強度を補正するために広角側の強度を見ると、 q 依存性が現れているのがわかる。そのため、このプロファイルではインコヒーレントの補正ができないため、部分散乱関数を計算することができない。よって、今後より広角側を測定することによりインコヒーレントの強度を求めることを考えている。

図2に重水素化キシレン・キシレン混合溶媒によって膨潤した低架橋密度ポリエチレンの中性子散乱プロファイルを示す。高架橋密度ポリエチレンの中性子散乱プロファイルと同様に、結晶ラメラ長周期由来のショルダーが現れた。しかし、散乱プロファイルの形は異なることがわかる。また、ショルダーの散乱強度の重水素化キシレン割合依存性は、高架橋密度ポリエチレンと同様であると観察できる。つまり、こちらもインコヒーレントの補正を行うことができれば部分散乱関数の計算を行うことができる可能性を示唆している。

本研究によって、本系においてコントラスト変調法により部分散乱関数が計算できることの可能性を見出すことができた。今後、インコヒーレントの補正を行い、解析をより進める予定である。

4. 引用(参照)文献等

(1) Mikihito Takenaka, Shotaro Nishitsuji, Naoya

Amino, Yasuhiko Ishikawa, Daisuke Yamaguchi, and Satoshi Koizumi, *Macromolecules*, **2009**, *42*, 308-311.

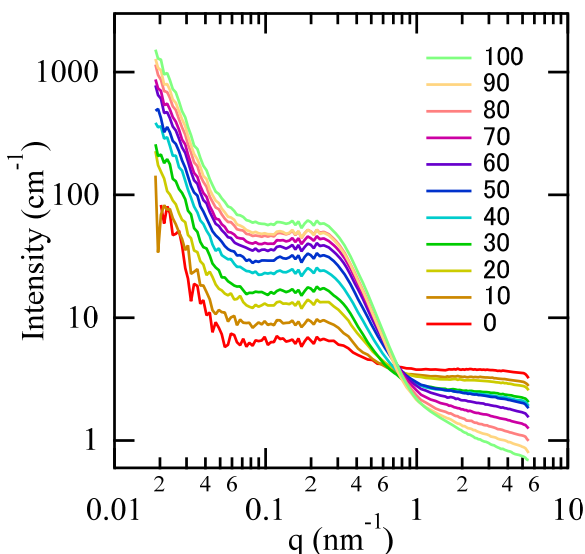


図1. 重水素化キシレン・キシレン混合溶媒によって膨潤した高架橋密度ポリエチレンの中性子散乱プロファイル (数字は重水素化キシレンの割合)

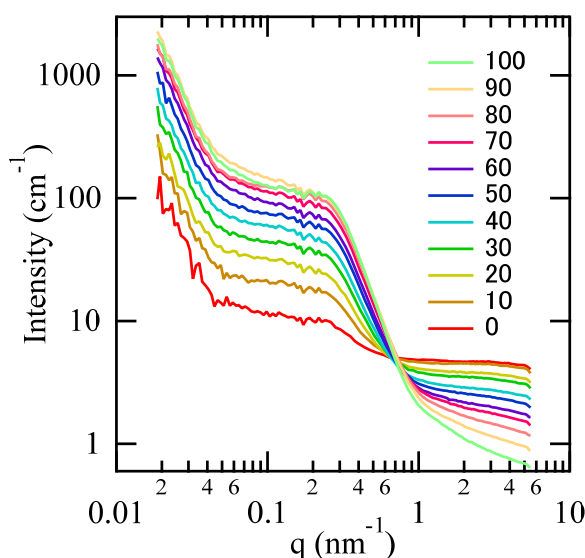


図2. 重水素化キシレン・キシレン混合溶媒によって膨潤した低架橋密度ポリエチレンの中性子散乱プロファイル (数字は重水素化キシレンの割合)