

オレフィン系熱可塑性エラストマー中の架橋ゴム粒径の解析

利用者 今瀬 肇¹、中野秀健²、浅見琢夫²、元川竜平³

所属 ¹茨城県企画部、²三井化学株式会社、³日本原子力研究開発機構

1. はじめに

オレフィン系熱可塑性エラストマー（TPV）は島相：オレフィン系架橋ゴム（EPDMなど）、海相：オレフィン系樹脂（PPやPEなど）から構成され、海島構造を有し、分散性を評価する際、電子顕微鏡観察（TEM、SEM）写真からの画像解析が一般的である。しかし、短所としては 2次元データであること、サンプルの局所的な部分しか観察できないことが挙げられ、サンプル全体についての架橋ゴム島相の島相径分布を解析することは、現状、不可能である。一方、中性子小角散乱法は、直接的にその場観察（熔融状態、溶液、重合過程など）が可能であり、サンプル全体の統計的かつ定量的な情報が得られるなどの特徴を有しており、TPV中の架橋ゴム島相の統計的な情報（サイズ、数、形状、島相径分布など）が得られる可能性がある。そこで分散性の異なる3種類のTPVについて、小角中性子散乱、及び超小角中性子散乱測定を実施した。

2. 実験方法

試料は同組成で分散性の異なる3種類のTPV（表1、TEM写真1）を使用した。測定サンプルは、乾燥状態のサンプル1～3、及び室温、72時間、Dトルエン溶媒に膨潤させたサンプルを準備し、超小角中性子散乱、及び小角中性子散乱測定を実施した。膨潤サンプルについては、D化トルエンに浸漬させた状態で測定を実施した。

表1. 各種サンプルの粒径と分布

	サンプル1	サンプル2	サンプル3
分散粒径	大きい	細かい	大きい
粒径分布	2峰性	狭い	広い



写真1. 各種サンプルの分散状態（黒色部：ゴム相、白色部：樹脂相）

3. 実験結果

膨潤前 乾燥状態の中性子小角散乱プロファイル（図1）から $q > 0.005 \text{ \AA}^{-1}$ の波数領域では、全ての試料でほぼ同様の散乱強度と波数依存性 ($I \sim q^{-4}$) を有する小角散乱が観測された。そのため、同程度の平均サイズ ($R=100 \sim 300 \text{ nm}$) を有するドメインが全ての試料中に形成されていると考えられる。 $q < 0.005 \text{ \AA}^{-1}$ の波数領域では、 $I \sim q^{-1}$ の指数則に従う小角散乱が観測されている。指数 -1 はドメインの空間分布状態を反映するパラメータである。サンプル3では、他の2つのサンプルと比較して散乱強度と q が小さいため、ドメインが空間的に疎に分散していると思われる。また、 $n=1$ に近い指数を有することから、ドメインがパーコレートした棒状の構造を形成している可能性も考えられる。一方で、サンプル1と2では n 値が2に近く、ドメインが空間的により密に分散した凝集構造を形成していると推察できる。

膨潤後 Dトルエン溶媒に膨潤させたサンプルの中性子小角散乱プロファイルを図2に示す。 $Q \sim 0.04 \text{ \AA}^{-1}$ 付近にマトリックスPP中の結晶相、非晶相のドメイン間隔（長周期）由来と思われるピークが観測されており、このピーク位置からそのサイズを約15nm程度と見積もることができた。これは、マトリックス非晶部にDトルエン溶媒が浸透したため、結晶相と非晶相間の中性子に対するコントラストが増幅されて観測できたと考えられる。 $q < 0.01 \text{ \AA}^{-1}$ の小角散乱は全てのサンプルでほとんど変化がなく、100nmから1 μm 程度の空間スケールにおける微視的な構造の不均一性には大きな差がないことが明らかになった。この結果は、乾燥状態におけるTEM写真から予想される結果と大きく異なっており、今回の中性子小角散乱測定で初めて明らかにされた知見である。

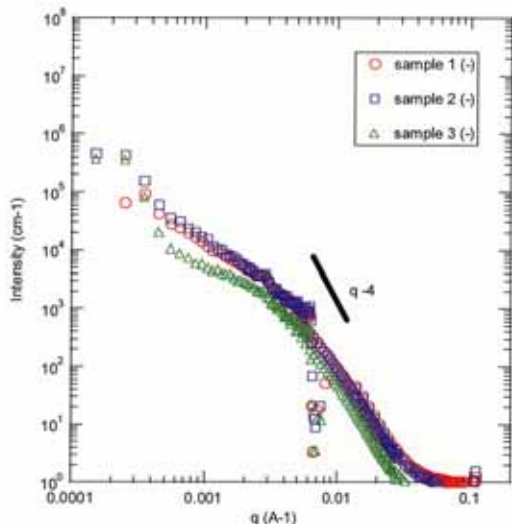


図1. 各種TPVの散乱曲線（無溶媒）

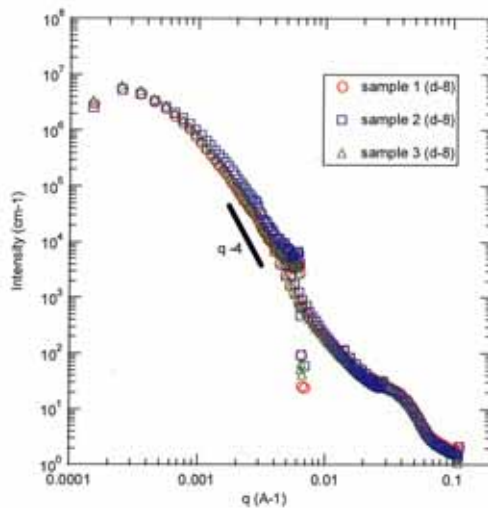


図2. 各種TPVの散乱曲線（Dトルエン）

4. まとめ

分散性の異なる3種類のTPVサンプルについて、Dトルエン溶媒膨潤前後で、中性子小角散乱測定を実施した。その結果、膨潤前のサンプルで散乱曲線に違いが見られ、サンプル3においてドメインが疎に分散していることがわかった。また、サンプルを膨潤させると散乱曲線が似通ったものとなり、分散形態が同程度になるという、予想に反する興味深い結果が得られた。また、今回無溶媒下で観測されたドメインは、1) 島相（黒色部）そのもの、2) 島相内の構造由来（架橋網目の分布）などの可能性があり、今後、さらなる検討を行う必要がある。