

# 動的核スピン偏極によるコントラスト変調中性子小角散乱によるゴム材料の架橋構造解析(トリアルユース)

JSR 株式会社 富永哲雄

## 1. Introduction

天然ゴムやスチレンブタジエンゴムなどの合成ゴムはそのままの生ゴムの状態ではゴムとしての性質は示さず、硫黄により架橋することで、数百%以上の大変形(伸び)が可能、変形を取り除くことですぐ元の長さに回復するなどのゴム弾性を示すことが知られている。ゴムの架橋構造はゴムの物性に大きく影響を与えるが、まだ十分に解明されていない。

ゴムの架橋構造を調べる実験手法として膨潤可視化法が知られている。架橋ゴムを膨潤させると、架橋密度の粗密により微視的オーダーで膨潤度にむらができる。この時溶媒として D-トルエンを用いることで中性子小角散乱(SANS)測定により架橋の不均一構造に対応する特徴的な散乱パターンが検出される。この散乱パターンを解析することで膨潤ゴムの架橋構造に関する知見を得るものである。膨潤可視化法は硫黄架橋したゴム試料に応用され、架橋促進剤、架橋促進助剤がゴムの架橋構造に与える影響について調べられている。

茨城大学小泉教授が J-PARC/MLF BL20 で開発した動的核スピン偏極法によるコントラスト変調中性子小角散乱(DNP-SANS)は、試料中の水素の核スピンを偏極させることによりコントラスト変調を実現することが可能となり、試料中の構成成分の部分散乱関数を取り出すことができる新しい小角中性子散乱技術である。本手法では、ゴム試料に電子スピンを導入し、低温・強磁場の極限条件下でマイクロ波照射することで電子スピンの偏極状態を水素の原子核へと移行させる。核スピンを持つ水素は、中性子スピンおよび水素核スピンの偏極度を変えることで散乱長密度が変化するのでコントラスト変調中性子散乱測定が可能になる。小泉教授は本手法を硫黄架橋したスチレンブタジエンゴムに応用し、硫黄の分布に伴う散乱曲線を得ることに成功した。

本トリアルユース課題では、J-PARC/MLF BL20 で開発された DNP-SANS 装置について、弊社合成ゴム試料への適用検討を行うことを目的とする。

## 2. Experiment

試料は分子構造の異なる 2 種類のスチレンブタジエンゴムを用いた。試料の前処理として、蒸気浸透法で有機ラジカル TEMPO を導入した。蒸気浸透法では、密閉容器に試料と TEMPO ラジカルを封入・放置することで、揮発した TEMPO 分子が試料内の流動相へ浸透する。試料の厚みや流動性や化学的性質(TEMPO ラジカルとの親和性)などによって浸透に要する時間は異なる。先行研究より、1mm 厚の架橋ゴム試料について 40°C で 1 週間放置することにより測定に最適な目安となる 50mM の濃度で TEMPO を導入できることが報告されており、本試料についてもこの条件で TEMPO を導入した。TEMPO を導入したゴム試料から一部を切り出し ESR でラジカル濃度を評価した。均一に分散していることを確認するため、外側と内側の 2 か所を比較した。Sample1 のラジカル濃度は外側が 69.4nM、内側が 63.0mM、Sample2 は、外側が 55.0mM、内側が 57.8mM であり、TEMPO ラジカルを十分導入できていることが確認された。試料本体はアルミ蒸着袋に封入し、-80°C の冷凍庫で測定当日まで保管した。

DNP-SANS 測定は J-PARC/MLF BL20 で行った。BL20 の DNP 装置では、1.2K~4.2K の極低温で超電導マグネットを用い 6.7T の強磁場を掛け、1.88GHz のマイクロ波を照射することでゴム試料の水素核スピンを偏極する。水素核スピンの偏極度  $P_H$  は、マイクロ波の電圧で制御する。この時水素の散乱長密度は、 $P_H P_N$  に比例して変化する。 $P_N$  は中性子の偏極度で -93.9% である。今回の実験では、マイクロ波を照射しない無偏極 ( $P_H P_N = 0$ ) および偏極状態 4 水準の計 5 水準の偏極度で SANS 測定を行った。露光時間は、偏極度により 30 分~3 時間とした。

### 3. Results

図1に Sample1、図2に Sample2 の SANS プロファイルを示す。図中の青い点は負偏極 ( $P_{HPN} < 0$ )、緑色は無偏極 ( $P_{HPN} = 0$ )、橙色、桃色、赤は正偏極 ( $P_{HPN} > 0$ ) の測定点である。Sample1、Sample2 とも水素核スピンの偏極度が増加することで異なる散乱プロファイルを示していることから、スピンコントラスト変調測定が成功していることが分かる。スチレンブタジエンゴムの小角散乱では、スチレンとブタジエンが作るメソスケール構造由来と考えられる小角側の立ち上がりを示すことが知られており、Sample1、Sample2 とも負偏極で顕著な立ち上がりが見られている。また、負偏極の散乱プロファイルにはスチレンとブタジエンの濃度揺らぎ由来の散乱も含まれている。一方、スチレンとブタジエンの散乱長密度が一致するコントラストマッチ条件が正偏極で成り立つと考えられ、スチレンとブタジエンのメソスケール構造、濃度揺らぎの散乱が消失することで埋もれていた硫黄架橋構造の情報を引き出すことができると期待される。図2より Sample2 において正偏極状態で小角側のゴム由来の散乱が弱くなっていることが分かる。図1より Sample1 では偏極度が小さい正偏極 (橙色、桃色) でゴム由来の散乱が小さくなっているのに対し、大きな正偏極条件 (赤) でゴム由来の散乱が再び見られることが分かる。これは、試料間でコントラストマッチ条件が異なることによると考えられる。

今後、データ解析としてコントラストマッチ条件に近いデータについて硫黄架橋の散乱を引き出し、モデル解析を行うことで架橋構造の特徴量を求める。また、試料間でコントラストマッチ条件が異なり、ゴム由来の散乱プロファイルに違いが見られているので、試料間の構造の違いについて解析を行う。

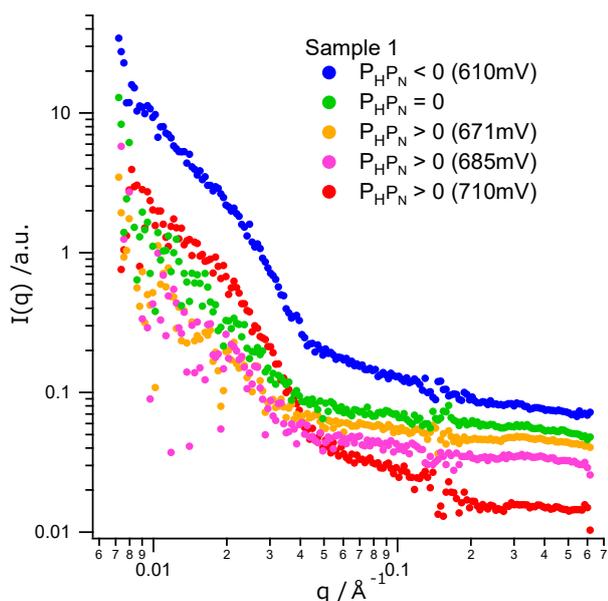


図1. Sample1 の SANS プロファイル

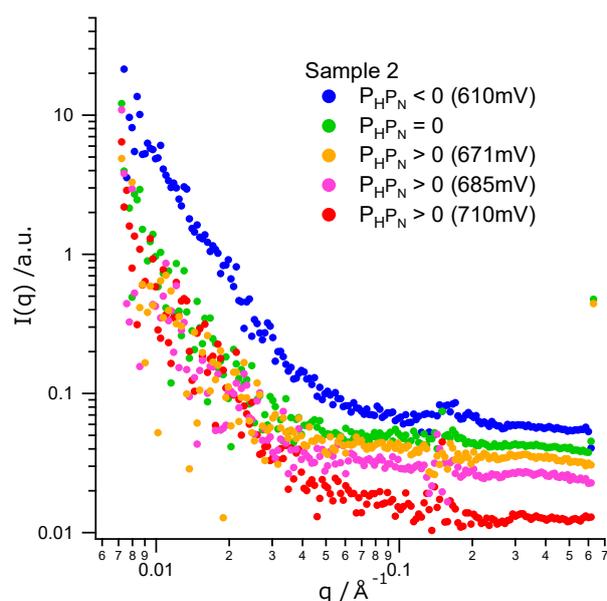


図2. Sample2 の SANS プロファイル

### 4. Conclusion

本トライアルユース課題では、DNP-SANS の弊社の合成ゴム試料への適用検討を行った。先行研究の手順に従うことで試料へ TEMPO ラジカルを最適濃度で導入することができ、スピンコントラスト変調測定による散乱データを取得することに成功した。架橋構造、ゴムの詳細構造の描像を得るためデータ解析を進める。