

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 9 日現在

機関番号：82110

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2013～2014

課題番号：25706033

研究課題名(和文)核スピン偏極コントラスト変調法の高効率化による多種フィラー充填ゴムの精密構造解析

研究課題名(英文)Highly-efficient spin contrast variation technique for precise structural analysis of multi-filler-rubber composites

研究代表者

能田 洋平(NODA, Yohei)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門量子ビーム応用研究センター・任期付研究員

研究者番号：50455284

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 7,700,000円

研究成果の概要(和文)：粒子が充填されたゴム材料の精密な構造解析を目的に、水素核スピン偏極によるコントラスト変調法の高効率化を進めた。電子スピンから水素核スピンへの偏極移動を促すマイクロ波の高出力化によって、水素核スピン偏極度向上についてはコントラスト変化幅増大を達成した。高度化した装置を用いて、シリカおよびカーボン粒子が共存するゴム材料の構造解析をJ-PARC BL15大観にて行い、本手法の有効性を検証した。

研究成果の概要(英文)：For precise structural analysis of particle-filled rubber materials, we have upgraded our instrument of spin contrast variation technique. We have achieved higher proton spin polarization, in turn wider contrast variation, by introducing a high-power microwave source, which stimulates polarization transfer from electron spins to proton spins. The effectiveness of this technique was demonstrated by an experiment at BL15 TAIKAN in J-PARC for rubber materials filled with carbon and silica particles.

研究分野：中性子小角散乱による構造解析

キーワード：二酸化炭素排出削減 低燃費タイヤゴム 中性子小角散乱 核スピン偏極 コントラスト変調

1. 研究開始当初の背景

ゴムは柔軟であるが「脆い」という欠点を有する。古くからカーボンなどの粒子添加による剛性や耐摩耗性の向上がなされてきた。近年、シリカ粒子を添加することでゴム材料の変形に伴う発熱を抑えることに成功し、低燃費タイヤゴムとして実用化されるに至り、環境低負荷低減への意識の高まりから利用が拡大している。添加粒子はゴム中で凝集したり、また互いに連結し、ネットワークを形成したりする。このような構造の決定に中性子小角散乱法 (Small angle neutron scattering, SANS, 図1) は大変有効であり、高機能なゴム材料創製に向けて役立てられている状況にある。

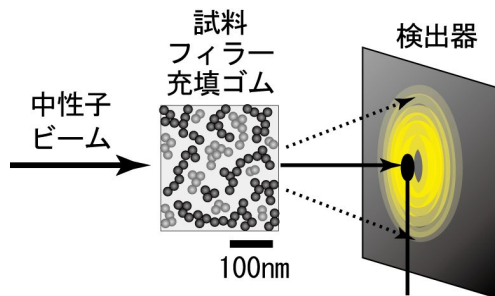


図1. 中性子小角散乱法(SANS)の模式図

しかし、複数種の粒子が添加された場合には、それぞれの散乱寄与が重なり合うため、それらを正確に分離評価することは容易ではない。これを解決するためのテクニックとして、中性子の特徴を活用する「コントラスト変調法」が知られている。

中性子はスピンを持ち、試料中の水素核スピンの向きが平行なときと反平行なときとで、散乱長が大きく異なる(図2、赤矢印)。中性子ビームを偏極ミラーを透過させることで特定方向のスピンの持つ中性子のみを選別し、同時に、試料中の水素核スピンの向きを揃えることで、水素を含む成分の散乱長密度を制御できる。このようにして、コントラスト変調法を実現でき、多成分系の構造解析が可能になる。

なお、試料中の水素を重水素に置き換える重水素置換法(図2、青矢印)も広く一般に用いられている。しかしながら、高分子試料の重水素化体作製は多大なコストを要する。それに比較して、核スピン偏極法は、電子スピン源となる有機ラジカルを導入する必要があるが、TEMPOラジカル蒸気が自発的に浸透する現象を利用できる(蒸気浸透法)。(文献、)今後、汎用的な手法として利用が拡大することが期待されている。

2. 研究の目的

図2に示すように、核スピン偏極法の散乱長変化幅は、横軸である水素核スピン偏極度によって規定される。偏極度とは up スピン

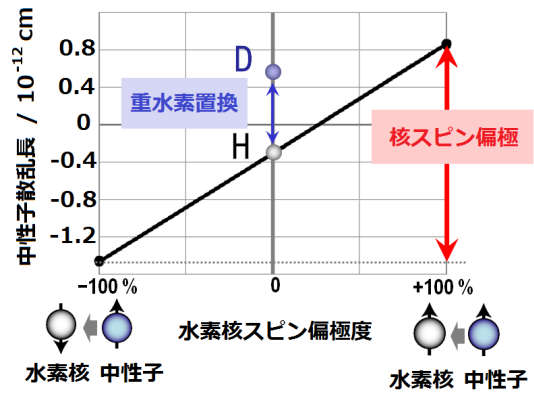


図2. 中性子散乱長の制御

と down スピンの存在率の差である。水素核スピンは電子スピンの1/600の磁気モーメントしか持たないため、偏極させることが難しい。1.2Kの低温、3.3Teslaの磁場といった極限環境下において、まず電子スピンを偏極させた上で、マイクロ波照射によって水素核スピンへと偏極移動させるという手順をとる(動的核スピン偏極, Dynamic nuclear polarization, DNP)。

核スピン偏極コントラスト変調実験を更に有効に展開するためには、核スピン偏極度を±100%に近づけることが重要課題である。本研究課題では、試料調整および装置の更新による水素核スピン偏極性能の向上を第一の目的とした。また、このように性能向上を達成した上で、J-PARCにてSANS実験を行い、手法の有効性を検証することを第二の目的とした。

3. 研究の方法

(1) 核スピン偏極度の向上

図3に核スピン偏極装置の外観を示す。超電導マグネットにより3.3 Teslaを実現し、試料は、液体ヘリウム槽内に設置され、減圧によって1.2 Kを実現している。この環境中へ、ラジカルを導入したゴム試料を挿入する。この環境において、水素核スピンは0.3%にしか偏極しないが、電子スピンは95%と大きく偏極する。ここで、マイクロ波照射によって、電子スピンから水素核スピンへの偏極移動を起こす。

核スピン偏極度の向上を実現するにあたって、まずは、ゴム試料内へのラジカル導入条件の最適化を行った。ラジカル濃度依存性を詳細に調べることで最適濃度が30mM付近であることを見出した。また脱偏極の原因となる酸素(O₂)の侵入を防ぐことも有効であった。結果として、シリカ充填ゴムを対象とした核スピン偏極度の向上を達成した。

その上で、高出力型のマイクロ波増幅器(KEYCOM製MPA95GHz-01)を新たに導入した。こちらによっても、核スピン偏極度の大幅な向上を達成した。なお、マイクロ波出力には最適値が存在し、導入したマイクロ



図3. 核スピン偏極実験装置

波が高出力過ぎると発熱によって試料温度が上昇し、むしろ偏極度が低下することが示された。

(2) J-PARC BL15 大観での SANS 実験

計画最終年度には、高度化した核スピン偏極装置の有効性を検証するために、J-PARC BL15 大観において、SANS 実験を行った。BL15 試料台へと核スピン偏極実験装置を設置し(図3) 3.3Tesla, 1.2K の環境下で、電子スピン源となる有機ラジカルを導入したゴム試料へと 94GHz のマイクロ波を照射することで、試料中の水素核スピンを偏極させた。結果の SANS プロファイルを図4に示す。なお、中性子ビームもスピン偏極させる必要があるが、BL15 には磁気多層膜スーパーミラーが据え付けられており、この要請を満たす。

4. 研究成果

BL15 にて得られた SANS プロファイルを図4に示す。対象試料はシリカとカーボンの両方を SBR (Styrene-butadiene random copolymer) ゴム中に充填した試料である。図4下に試料の微細構造の模式図を示す。中性子散乱長密度で色付けしている。水素を含む SBR ゴムのみが、散乱長密度を変化させる。水素の核スピン偏極度(P)が+31%のとき、SBR ゴムの散乱長密度がシリカと一致する。このとき、中性子ビームにとってはあたかもシリカ粒子が存在しないかのように見え、カーボンのみ由来する散乱を選別できる。青で示すプロファイルがこれに相当する。他に比較して、 $q < 0.03 \text{ \AA}^{-1}$ におけるプロファイルの傾きが異なることを見出した。

この領域のプロファイルの傾きは粒子の表面形状を表すもので、-3.5 という傾きは、カーボン粒子の表面がなめらかではなく、微小な凹凸が存在し、フラクタル的な構造が形成されているとすることで説明される。

カーボンのみを充填したゴム試料を対象にした小角散乱計測結果からも、プロファイ

ルの傾きが-4 よりも緩くなるという結果が示されており(文献)。ここで得たデータの妥当性を支持している。

改めて強調したいことは、他の粒子が共存する環境下での特定粒子の構造情報を抽出できるという点に本手法のメリットがあるという点である。また、将来的にはここから解析を進めることで、シリカとカーボンの粒子間の相関についても情報を抽出することが可能である。

本手法は、ゴム材料に限らず、繊維強化樹脂や機能性インクなど粒子を充填した高分子系試料の構造解析に幅広く展開が可能なものである。本研究資金によって達成した高度化を、多種多様な材料へと波及させていきたい。

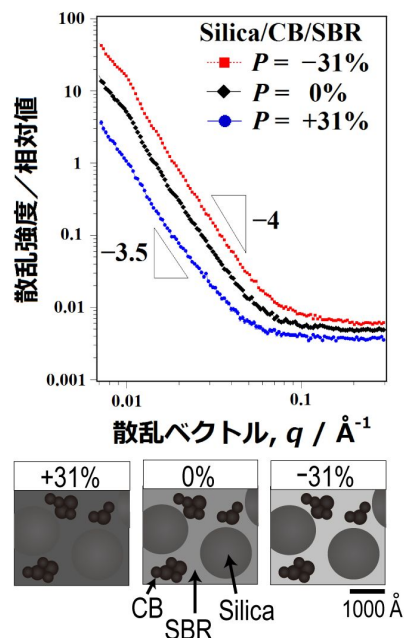


図4. シリカ・カーボン共存ゴムの SANS プロファイル

< 謝辞 >

本研究の推進にあたって、小泉智(茨城大学) 山口大輔、橋本竹治、社本真一、熊田高之、高田慎一(日本原子力研究開発機構)、大石一城、鈴木淳市(総合科学研究機構) 増井友美、間下亮、岸本浩通(住友ゴム工業) また、J-PARC MLF 機器安全チーム、試料環境チームによる多大な協力・支援をいただいた。深く感謝する次第である。

< 引用文献 >

Y. Noda, T. Kumada, T. Hashimoto, S. Koizumi, Journal of Applied Crystallography 44 巻, 2011, 503-513

Y. Noda, D. Yamaguchi, T. Hashimoto, S. Shamoto, S. Koizumi, T. Yuasa, T. Tominaga, T. Sone, Physics Procedia 42 巻, 2013, 52-57

T. Koga, T. Hashimoto, M. Takenaka, K. Aizawa, N. Amino, M. Nakamura, D. Yamaguchi, S. Koizumi, *Macromolecules* 41 巻、2008、453-464

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 0 件)

〔学会発表〕(計 4 件)

能田洋平、山口大輔、社本真一、橋本竹治、熊田高之、高田慎一、小泉智、大石一城、鈴木淳市、増井友美、間下亮、岸本浩通「The first experiment of spin contrast variation SANS at J-PARC BL15 TAIKAN」第 14 回日韓中性子科学会 平成 27 年 1 月 8 日 茨城県東海村 いばらき量子ビーム研究センター

能田洋平、山口大輔、社本真一、橋本竹治、熊田高之、高田慎一、小泉智、大石一城、鈴木淳市、増井友美、間下亮、岸本浩通「水素核スピン偏極コントラスト変調 SANS の高度化と J-PARC への展開」日本中性子科学会 14 回年会 平成 26 年 12 月 12 日 北海道札幌市 かでる 2・7

能田洋平「Recent upgrade of dynamic nuclear polarization system in JAEA」PNCMI2014 平成 26 年 9 月 15 日 オーストラリアシドニー シドニー大学

能田洋平「コントラスト変調 SANS のための核スピン偏極装置最適化」日本中性子科学会第 13 回年会 平成 25 年 12 月 12 日 千葉県柏市 さわやかちば県民プラザ

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

〔その他〕

6. 研究組織

(1) 研究代表者

能田 洋平 (NODA Yohei)

独立行政法人日本原子力研究開発機構
原子力科学研究部門量子ビーム応用研究
センター 任期付研究員

研究者番号：5 0 4 5 5 2 8 4