 茨城県 IBARAKI Prefectural Government MLF Experimental Report	提出日(Date of Report)
課題番号(Project No.) 2019PM3003 実験課題名(Title of experiment) 産業利用を目指した小角分科会 - コントラスト変調法を利用した固体表面の機能場に関する解析 実験責任者名(Name of principal investigator) 小泉智 所属(Affiliation) 茨城大学	装置責任者(Name of responsible person) 石垣 徹 装置名(Name of Instrument : BL No.) BL-20 茨城県材料構造解析装置 (iMATERIA) 実施日(Date of Experiment) 2019/4/2 - 4/8

実験目的、試料、実験方法、利用の結果得られた主なデータ、考察、及び結論を記述して下さい。

実験結果などの内容をわかりやすくするため、適宜図表添付して下さい。

Please report experimental aim, samples, experimental method, results, discussion and conclusions. Please add figures and tables for better explanation.

1. 実験目的(Objectives of experiment)

「産業材料そのもの」の構造解析という産業界からのニーズに応えるべく、核スピン偏極コントラスト変調法の開発・応用を進めている。ここでいう「産業材料」とは、実際の産業で用いられる材料(ゴム・樹脂など)のことを指す。多くの成分から成る複合材料であり複雑な構造を有している点に特徴がある。そこでは「コントラスト変調法」の適用が有効である。コントラスト変調法の適用によって、観測された散乱強度を「部分散乱関数」へと分解でき、解析精度が向上する。コントラスト変調法のためには一般に重水素置換法が用いられてきた。しかし、高分子の重水素化は高コストであり別なアプローチが求められてきた。そこで我々は、試料中の水素核のスピン偏極によってコントラスト変調を実現する「核スピン偏極コントラスト変調法」に着目しその実現に取り組んできた。核スピン偏極を効率的に起こすためには、低温・強磁場における電子スピンの高偏極をマイクロ波照射によって水素核スピンへと移行させる動的核スピン偏極(Dynamic Nuclear Polarization, DNP)という手法を用いる。ここで試料へといかに電子スピンを導入するかという問題があるが、電子スピン源として安定ラジカル TEMPO を用いることができる。さらに TEMPO ラジカルは蒸気となって自発的に、高分子材料中の流動相へと浸透する。これを利用することで、「産業材料」へと「後処理のみで」適用可能なコントラスト変調法が実現する。

これまで 7T 超電導マグネットを設計・製作し、その後、いばらき量子ビーム研究センターにおけるオフビーム試験によって、従来機(3.5T)に比べて顕著な偏極性能の向上を見出した。並行して、中性子ビームを偏極させるための環境整備として中性子偏極スーパーミラーを設計・製作した。昨年度には、超電導マグネットが発する漏洩磁場の事前の計算評価および J-PARC 機器安全チームによる安全審査を経て、iMATERIA ではじめてのオンビーム実験に至った。結果として、ブロックポリマーを対象に、核スピン偏極コントラスト変調法による散乱強度変化の観測した。しかしながら、中性子偏極スーパーミラーの設置角度の最適化には至らず、中性子ビーム側の偏極度は最高でも 50%程度であった。また、磁場についても安全上の段階を踏むために 3.5T における試験であった。

今年度は、この状況をふまえ、中性子偏極スーパーミラーの設置角の最適化により中性子偏極度の向上を目指す。さらに、最大磁場 7T での核スピン偏極を実現することで、高偏極度での核スピン偏極コントラスト変調実験を実現する。

2. 試料及び実験方法

Sample(s), chemical compositions and experimental procedure

2.1 試料 (sample(s))

産業材料の一例として、シリカ充填硫黄架橋 SBR ゴムおよび硫黄架橋 SBR ゴムを用いた。動的核スピン偏極を行う上で、試料中に電子スピン源となるラジカルが含まれている必要があり、蒸気浸透法によって、それぞれのゴム試料へと TEMPO ラジカルを導入した。

2.2 実験方法(Experimental procedure)

図 1 に、iMATERIA での核スピン偏極コントラスト変調法のセットアップ模式図を示す。試料位置に磁場印加のための超電導マグネットを設置する。中性子ビームの通過経路は、薄いアルミ窓のみを用いることで、中性子散乱実験の際のバックグラウンドを可能な限り低減するよう配慮した。また、超電導マグネットの形状を工夫し、 $\pm 20^\circ$ の開き角の散乱中性子の観測を可能としている。

昨年度の段階では、コントラスト変化の観測には成功したものの、中性子偏極スーパーミラーの設置角度の最適化には至らず、中性子ビーム側の偏極度は最高でも 50%程度であった。今年度改めて中性子偏極スーパーミラーの設置角度の調整を行った。中性子偏極ミラーを高精度回転ステージ上に設置し、0.1 度刻みでの角度調整の結果、最適な設置角度を見出した。図 2 に中性子偏極スーパーミラーの最適な設置角度において評価された、中性子偏極度の中性子波長依存性を示す。波長範囲 4Å から 8Å の範囲において中性子偏極度 93%を達成した。このように達成した高偏極度の中性子を用いて、産業材料であるシリカ充填硫黄架橋 SBR ゴム、硫黄架橋 SBR ゴムを対象とした核スピン偏極実験を行った。

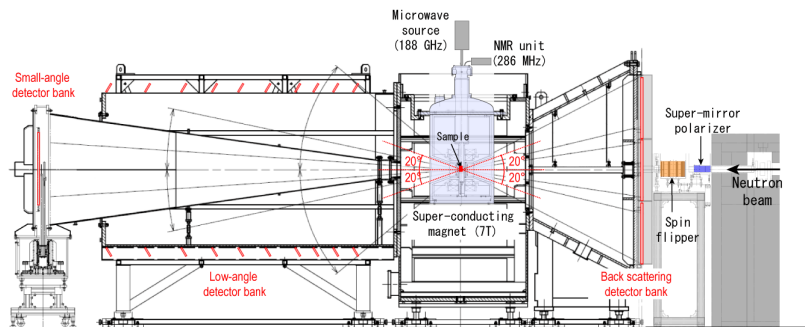


図 1. iMATERIA での核スピン偏極コントラスト変調実験セットアップ

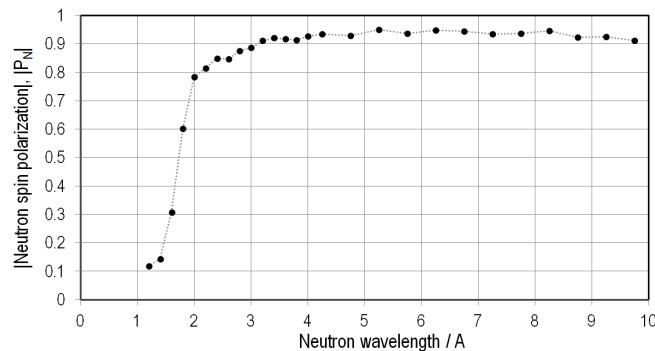


図 2. 中性子偏極度の中性子波長依存性

3. 実験結果及び考察（実験がうまくいかなかった場合、その理由を記述してください。）

Experimental results and discussion. If you failed to conduct experiment as planned, please describe reasons.

産業材料であるシリカ充填硫黄架橋 SBR ゴム、硫黄架橋 SBR ゴムを対象とした核スピン偏極コントラスト変調実験の結果得られた SANS プロファイルを図 3 に示す。それぞれの試料に対して、+72% ~ -62% および +91% ~ -88% という高い水素核スピン偏極度での SANS 計測を行うことができ、その結果、顕著なプロファイル変化を観測した。

シリカ充填硫黄架橋 SBR ゴムについては、小角側にシリカ粒子に由来する高強度の散乱が見られた。形状因子によるうねりが観測され、プロファイルフィットの結果、半径 11nm を中心に幅広い粒径分布 ($\pm 5\text{nm}$) を有することが示された。中性子散乱長密度より、負偏極（水色、青色）においては散乱強度は増大し、一方、正偏極においては散乱強度は減少を示すと予測される。 $P_H P_N = +30\%$ 付近にて極小値を示したのち、増大に転じ、 $P_H P_N = +60\%$ 付近にて偏極前とほぼ同じ散乱強度を示し、中性子散乱長密度からの予測に従う結果が得られた。

硫黄架橋 SBR ゴムについては、小角側の散乱に着目すると、負偏極（水色、青色）においては散乱強度は増大し、一方、正偏極においては散乱強度は減少を示したが、 $P_H P_N = +39\%$ 付近にて極小値を示したのち、 $P_H P_N = +85\%$ では増大に転じた。SBR ゴムはランダムコポリマーであり、スチレンとブタジエンとがランダムにつながって高分子鎖を形成しているが、同種類のモノマー同士が集合し、局所的な分布粗密があると考えられる。中性子散乱長密度の計算によれば、スチレン成分とブタジエン成分のマッチングポイントは $P_H P_N = +57\%$ であり実験結果とよく一致する。一方で、硫黄成分は中性子散乱長密度が小さく、無偏極状態において散乱強度は最も弱い。正偏極でも負偏極でも中性子散乱強度は増大することが予測される。すなわち、正偏極のプロファイルにおいては、スチレン・ブタジエン間のコントラストは弱く、硫黄成分を選択的に観測できる条件であると分かる。ここから硫黄架橋についての考察を進めている。

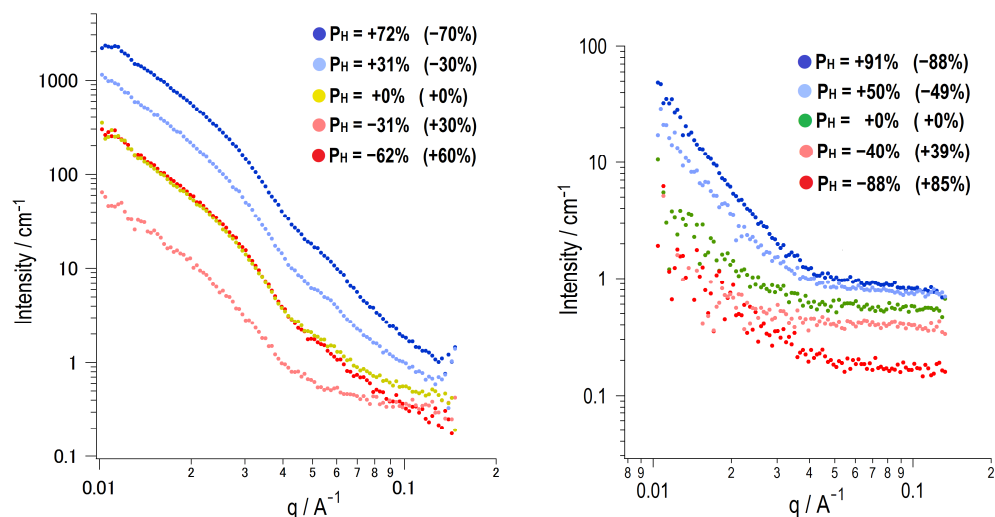


図 3. 核スピン偏極状態で計測した SANS プロファイル。(左) シリカ充填硫黄架橋ゴム、(右) フィラー無し硫黄架橋ゴム。水素核スピン偏極度(P_H)の後ろに示すカッコ内の値は、水素核スピン偏極度と中性子スピン偏極度の積を表す

4. 結論(Conclusions)

これまでに開発を進めてきた 7T 超電導マグネットおよび中性子偏極スーパーミラーを用いて、核スピン偏極コントラスト変調実験を実施した。中性子偏極スーパーミラーの設置角度の最適化により、中性子偏極度 93% (波長範囲 4Å~8Å) を達成した。その結果、ゴム材料 (シリカ充填硫黄架橋 SBR ゴム、硫黄架橋 SBR ゴム) を対象に、高偏極での核スピン偏極コントラスト変調実験に成功した。達成した高偏極を活かし、SBR ゴムマトリックス中のスチレンとブタジエンのコントラストを弱めた状態で、硫黄の粗密に関する構造情報を選択的に観測することに成功した。

ここに示した開発を経て、2020 年 1 月には核スピン偏極コントラスト変調実験のトライアルユースによる公募型ビーム利用が始動した。産業利用ユーザー 4 社 (住友ゴム工業、クラレ、富士フィルム、東ソー) による核スピン偏極コントラスト変調実験を行い、各社とも顕著なコントラスト変化の観測に成功した。その際には、これまでに培った試料へのラジカル導入技術、核スピン偏極技術が大いに活かされた。中でも、クラレの親水性フィルム (PVA) に関する課題においては、親水性ラジカル TEMPOL を用いたラジカル導入法がうまく機能した。今後、吸水性のある素材へと幅広く本手法が活用されると期待される。