ソフトマテリアルの中性子散乱

柴 山 充 弘

Neutron Scattering of Soft Materials

Mitsuhiro SHIBAYAMA (Institute for Solid State Physics, University of Tokyo Kashiwa, Chiba 277-8751, Japan)

It has already passed about 40 years since small-angle neutron scattering (SANS) technique was applied in structural analyses. SANS is now one of common tools in structure investigations of soft materials. In this article, we briefly describe the basis of neutron scattering, SANS instruments, and theories of SANS. Particularly, we focus on cross-link inhomogeneities and propose two methods. One is the visualization-by-swelling method and the other the contrast variation method. Then, we show several topics in structure investigations of elastomers, such as, natural rubbers and isoprene rubbers cross-linked by sulfur and peroxides.

Key Words : small-angle neutron scattering, elastomer, soft material, inhomogeneities, visualization-by-swelling, contrast variation

1. は じ め に

小角中性子散乱は1960年代の後半から1970年代前半にドイツのユーリッヒとフランスのラウエ・ランジュバン研究所 (ILL) の原子炉に小角中性子散乱 (SANS) 装置が相次いで建設されたことに始まる。以来、ソフトマテリアルの研究において重要な役割を果たしてきた¹⁾。さて、40年が経過しようとしている今、SANSはソフトマターの基礎研究に限らず、材料開発・研究や生命現象の解明手段として益々発展しつつある。ソフトマテリアルの研究に使われる中性子散乱というと、小角散乱の他に薄膜の厚みや構造を調べる中性子反射率やナノ秒オーダーのダイナミクスの研究に使われる中性子スピンエコーなどがあるが、ここでは中性子小角散乱 (SANS) に限定して話を進める。高性能電子顕微鏡 (1970年代～) や走査型プローブ顕微鏡 (1980年代～) などが一般に使われるようになるまではX線を使った小角散乱がナノ構造を調べる最強の手段であった (1940年代～)。顕微鏡が発達した現在でも、散乱法は物質の平均的な構造や統計的な構造情報を知る上で不可欠の研究手段であるが、中性子散乱はすぐれた物質透過能や水素・重水素置換によるコントラスト付与能などといったX線散乱とは異なった優れた特徴を持つので、その有用性は論を待たない。SANSについての原理や理論、応用については多くの解説書や総説があるので、詳細はそれらに譲るとして¹⁻⁵⁾、小稿では身近な研究手段として小角中性子

散乱をソフトマター研究にいかにかに使うかという観点で概説する。

2. 中性子小角散乱の特徴

中性子線とは、中性子という量子粒子の流れを指し、原子炉やパルス中性子源などを使って生み出される。中性子小角散乱 (SANS) に使う中性子線とは主に冷中性子線と呼ばれる非常にエネルギーの低い中性子である。波長 (λ) にして0.4～1.5 nm, エネルギー (E) にしておおよそ0.5～5 meVで、構造解析に用いる典型的なX線 (CuK α 線で $\lambda = 0.154$ nm, $E = 8.048$ keV) と比べると波長は、たかだか数倍なので構造解析の対象はほぼ同じだが、エネルギーでは100万分の1程度である。このことは、小角X線散乱でよく問題になる試料損傷は全く問題にならないことを意味している。その他、中性子は電荷を持っていないので原子核以外とは相互作用せず、結果として非常に高い物質透過能を持っている、などの特徴がある。これらの特徴以上にソフトマテリアル研究で重要なのは、中性子散乱では水

柴山充弘；東京大学物性研究所中性子科学研究施設 (〒277-8581 千葉県柏市柏の葉5-1-5) 教授、工博。昭和52年 京都大学工学部高分子化学科卒、昭和59年10月 京都工芸繊維大学繊維学部高分子学科助手、昭和63年5月 同 助教授、平成9年11月 同 教授。平成12年9月 東京大学物性研究所教授、平成21年4月 東京大学物性研究所中性子科学研究施設長 (現在に至る)。専門は高分子物性、中性子科学。江野財団理事。

素 (H) と重水素 (D) の散乱長の差 (H/D コントラスト) を利用できることである¹⁾。核種 i の散乱長を b_i と表すことにすると、水素 H は $b_H = -3.744$ fm, 重水素 D は $b_D = +6.744$ fm であり、大きさだけでなく符号も異なる。ここで、fm は散乱長の単位で 1 fm (Fermi; フェルミ) = 10^{-15} m である。ソフトマテリアルや生物の研究では溶媒を重水素化したり、見たい分子の一部もしくは全部を重水素化するなどして、中性子線に対してコントラストをつけて観測する。こうすることで、標的分子 (部分) の“可視化”が可能となる。散乱長については、米国の国立標準技術研究所 (National Institute of Standards and Technology: NIST) のホームページに表があるので、それを利用すれば、全ての原子、核種について散乱長を調べることができる⁶⁾。

ここで注意しなければならないことは、H/D コントラストをつけるだけでは、中性子小角散乱から有用な情報が得られないということである。それは、水素原子を含む物質では水素原子の非干渉性散乱が強すぎて、構造情報を全く抽出できないからである。これは水素原子の非常に大きな非干渉性散乱断面積 ($\sigma_{H,inc}$) に由来する。たとえば、普通の水の場合、厚み 1mm の水ですら中性子線の透過率は 50% 程度となる。厚みが 2 mm にもなると透過率は 30% 以下となり、仮にその水の中に観測したい蛋白質や高分子が溶けていたとしても全く構造研究はできない。したがって、中性子小角散乱実験では媒体を重水素化することが必須となる。具体的には、重水素化溶媒 (重水や重トルエンなど) を用いたり、重水素化した高分子中に観測対象の普通の (H 体の) 高分子をブレンドしたりする。こうした中性子散乱の基本的性質と注意を理解したうえで、本題に移ろう。

3. 中性子小角散乱装置

現在、日本で一般利用可能な中性子小角散乱装置は、日本原子力研究開発機構 (JAEA) にある研究用原子炉 JRR-3 のガイドホールに設置された SANS-J と SANS-U である。2012 年には世界最大級のパルス中性子源 J-PARC に建設中の装置「大観」が稼動するので、中性子小角散乱実験はより身近なものになろうが、今のところこの 2 台の装置のいずれかを使って研究することになる。前者は JAEA が設置し管理しているのに対し、SANS-U は東京大学物性研究所が建設し管理運営を行っている全国大学共同利用装置である⁷⁾。SANS-J は、近年、高度化が進み、さまざまな特殊環境下で実験ができるような専用の装置となっている。それに対し、SANS-U は高圧、高温、流動場、延伸などといった、さまざまな試料環境にて実験ができるように工夫された汎用マシンとして一般利用に供されている。

図 1 に SANS-U の (a) 概略図 (上), (b) 写真 (右), (c) 試料台 (左) を示す。原子炉 (図左上方向) からでてくる冷中性子ビームは、まず速度選別器で波長を揃えられる。これは、沢山の羽のついたタービンが高速回転することで、必要とする波長の中性子線だけを選別する仕組みになっている。SANS-U では 0.7 nm の中性子線を標準的に使っている。その後、中性子線はコリメーター管の中に誘導される。このコリメーター管には必要に応じて、ニッケル (Ni) ミラーを張ったガイドチューブ (被覆導管) と、中性子吸収材 (B_4C 吸収材) を塗ったコリメーター管とが入れ替えできるようになっている。ガイドチューブは光通信における光ファイバーと同じ機能をもっており、全反射を利用して中性子線を試料近くまで誘導するもので、強度を落とさず最適な光学系を実現するのに役立っている。一

図1 SANS-U の (a) 概念図, (b) 鳥瞰写真, (c) 試料台付近の写真。

方、コリメーター管は分解能の高い実験をするための、中性子ビームを絞る役目を持っている。試料の直前には、中性子集光レンズが入れられるようになっており、集光系にすることで、さらに入射強度を上げることができる^{8,9)}。

SANS-Uの試料台(図1(c))は広い大きなステージとなっており、写真にある恒温槽型サンプルチェンジャーの他、高温セル、圧力セル、延伸セル、流動場実験装置などを載せ替えることによって様々な実験ができるようになっている。試料で散乱された中性子線は真空飛行管内を飛行し、64.5 cm × 64.5 cmの有感域をもつ2次元検出器に到達する。2次元検出器は、試料からの距離が1 mから16 mまで移動させることができる。検出器を移動させ、さらに集光系オプションを使えば $0.004 \leq q \leq 4 \text{ nm}^{-1}$ という非常に広い領域をカバーできる。操作性にも優れており、パソコン画面上でマウス操作するだけですべての操作を実行できるようになっている。SANS-Uの性能についてのより詳しい情報は、SANS-Uホームページ⁷⁾もしくは論文を参照されたい^{8,9)}。

4. 散乱実験とデータ整理

4.1 散乱実験

測定したい試料がたった一つであっても、通常、試料からの散乱 $I_{\text{sample}}(q)$ の他、オープンビーム散乱 $I_{\text{open}}(q)$ (液体の場合はセル散乱 $I_{\text{cell}}(q)$)、ブロックビーム散乱 I_{B4C} 、と透過率 T を測定する必要がある。したがって、試料としてはなるべく多数用意しておいて一度に実験した方が効率的である。ここで、 q とは散乱ベクトルの絶対値($q = (4\pi/\lambda) \sin \theta$, 2θ は散乱角)で、長さの逆数の次元をもつ、逆空間でのものさしである。 $I_{\text{sample}}(q)$ および $I_{\text{open}}(q)$ それぞれから電気的ノイズや宇宙線などのバックグラウンド散乱 I_{B4C} を引いた後、試料の透過率 $T (= T_{\text{sample/open}})$ を補正して引き算することで試料散乱強度が得られる。すなわち、

$$I(q) = \frac{I_{\text{sample}}(q) - I_{\text{B4C}}}{T} - [I_{\text{open}}(q) - I_{\text{B4C}}] \quad (1)$$

である。この試料散乱強度をさらに絶対強度化するためには、標準試料の散乱強度 I_{standard} を測定し、それで補正することで試料の絶対散乱強度 $(d\Sigma/d\Omega)$ が得られる。

$$\left(\frac{d\Sigma}{d\Omega}\right) = \frac{I(q)/t}{I_{\text{standard}}} \mu \quad (2)$$

ここで、 t は試料の厚み[cm]、 μ は絶対強度化のための補正係数(SANS-Uで用いている低密度ポリエチレン製標準試料の場合は0.0695)である。 $(d\Sigma/d\Omega)$ は微分散乱断面積とも呼ばれる量で、用いる装置によらず試料固有の散乱関数である。ここで Σ は単位体積あたりの試料の散乱断面積 $[\text{cm}^{-1}]$ 、 Ω は立体角である。したがって、 $(d\Sigma/d\Omega)$ とは q と $d\Omega$ で与えられる微小な円錐方向へ散乱

される単位時間あたりの中性子線束を意味している。絶対散乱強度にしておくと、高分子の場合なら分子量、粒子系なら粒子の数密度などといった試料の本質的な量に関する情報が精度良く得られる。

4.2 データ整理

一般に散乱強度は

$$\left(\frac{d\Sigma}{d\Omega}\right) = \left(\frac{d\Sigma}{d\Omega}\right)_{\text{coh}} + \left(\frac{d\Sigma}{d\Omega}\right)_{\text{inc}} \quad (3)$$

のような形をしている。 $(d\Sigma/d\Omega)_{\text{coh}}$ は干渉性散乱強度関数、 $(d\Sigma/d\Omega)_{\text{inc}}$ は非干渉性散乱強度である。このうち、 $(d\Sigma/d\Omega)_{\text{inc}}$ は構造情報を含まず、 q に依存しない散乱強度であり、解析には差し引いて除く必要がある。一方、 $(d\Sigma/d\Omega)_{\text{coh}}$ は構造情報を含んでおり、粒子分散系では

$$\left(\frac{d\Sigma}{d\Omega}\right)_{\text{coh}} = (\Delta\rho)^2 n V^2 P(q) S(q) \quad (4)$$

の形に書くことができる。ここで、 $(\Delta\rho)^2$ は散乱コントラスト、 n は単位体積あたりの粒子数、 V は粒子1個の体積である。 $P(q)$ は形状因子といって粒子1個からの散乱関数を表す。一方、 $S(q)$ は粒子と粒子の距離や粒子の空間配置を表す構造因子である。

中性子小角散乱実験での散乱コントラストは、前節で示したように、主としてH($b_{\text{H}} = -3.744 \text{ fm}$)とD($b_{\text{D}} = +6.744 \text{ fm}$)から得られる。その他の元素、たとえば、C($b_{\text{C}} = +6.646 \text{ fm}$)やO($b_{\text{O}} = +5.803 \text{ fm}$)などの散乱長はいずれも正の符号を持ち、値もDに近い。高分子などの有機合成化合物や生物などは全てHを含んでいるので、HをDに置換した同位体を使うことによって、散乱コントラストをつけることができる。散乱コントラストは、分子(もしくは分子の繰り返し単位)の散乱長(分子を構成する原子の散乱長の和) $b_{\text{A}}(\text{cm})$ と、その密度 $d_{\text{A}}(\text{g/cm}^3)$ を使った散乱長密度 $\rho_{\text{i}} (= b_{\text{i}}/d_{\text{i}})$ の差、 $\Delta\rho = \rho_{\text{A}} - \rho_{\text{B}}$ で定義される。重水を例にとって散乱長密度を計算すると、

$$b_{\text{D2O}} = (2 \times 6.744 + 5.803) [\text{fm}] = 19.29 [\text{fm}] = 19.29 \times 10^{-13} [\text{cm}],$$

$$d_{\text{D2O}} = 1.10 [\text{g/cm}^3], \quad \rho_{\text{D2O}} = 6.36 \times 10^{10} [\text{cm}^{-2}]$$

となる。NISTでは化学式(もしくは組成式)と密度と波長を代入するだけで、散乱長密度が計算できるホームページが用意されているので、一度、試してみたいだろうか¹⁰⁾。

非干渉性散乱 $(d\Sigma/d\Omega)_{\text{inc}}$ は主として水素原子の非干渉性散乱断面積に由来するもので、構造情報は含まず小角中性子散乱実験では、単にバックグラウンドを与える。したがって、この非干渉性散乱をできるだけ小さくなるような試料調製を行う必要がある。具体的には、重水素化物中にわずかに水素化物(通常の物体)が入る組み合わせを選ぶ。ソフトマテリアルの中性子散乱実験では、この非干渉

性散乱をなくすことは不可能であるので、 $(d\Sigma/d\Omega)_{\text{inc}}$ を正しく見積もり、実験で得られる散乱強度からこれを差し引くことが重要である。我々は、最近、この $(d\Sigma/d\Omega)_{\text{inc}}$ を簡単に評価する方法を開発した。この方法では、試料の透過率 T と厚み l を測るだけで

$$\left(\frac{d\Sigma}{d\Omega}\right)_{\text{inc}} = \frac{1}{4\pi} \frac{1-T}{Tl} \quad (5)$$

を用いて $(d\Sigma/d\Omega)_{\text{inc}}$ を簡単に見積もることができる¹¹⁾。

5. 散乱関数の解析

5.1 粒子分散系^{1,12)}

(4) 式で示したように、干渉性散乱は上で述べた散乱コントラストのほか、 $P(q)$ と $S(q)$ の積からなる。粒子の濃度が非常に低い稀薄系では、 q の値によらず $S(q) \approx 1$ であるため、散乱強度を評価するということは $P(q)$ を調べることになる。 $P(q)$ の解析では、 $P(q)$ を変形して様々なプロットをしたり、モデル関数で実測散乱関数をカーブフィットすることにより、粒子の形状や大きさ(散乱体の回転半径 R_g)や粒子間の距離などの情報を得る。 $P(q)$ の例としては、

(i) 球の散乱関数

$$P(q) = \Phi^2(qR), \quad \Phi(qR) = \frac{3[\sin(qR) - qR\cos(qR)]}{(qR)^3} \quad (6)$$

(ii) ランダム配向した半径 R 、長さ $2L$ の円柱または円盤

$$P(q) \propto \int_{\alpha=0}^{\pi/2} \left[\frac{2J_1(qR\sin\alpha)}{qR\sin\alpha} \frac{\sin(qR\cos\alpha)}{qR\cos\alpha} \right]^2 \sin\alpha d\alpha \quad (7)$$

(iii) 高分子鎖 (Gauss 鎖)

$$P(q) = \frac{2}{u^2} (e^{-u} - 1 + u), \quad u \equiv R_g^2 q^2 \quad (8)$$

などがある。いずれも、 q の小さいところでは、ギニエプロット(散乱強度の自然対数を q^2 でプロット)して

$$\ln[I(q)] = \ln[I(0)] - \frac{R_g^2}{3} q^2 \quad (9)$$

により、回転半径 R_g が評価できる。 $P(q=0) = 1$ なので、散乱コントラスト $(\Delta\rho)^2$ が正確に分かっている場合、 $(d\Sigma/d\Omega)_{\text{coh}}(q=0)$ から、粒子数密度や、粒子体積がわかる。Figure 2に粒子系の散乱関数の例を示す。これは、ポリスチレン(PS)ラテックスの重水、および軽水分散系の散乱関数である。図に示すように、散乱関数は(6)で与えられる関数で、いくつもピークをもつ。このピークの位置より、ポリスチレン(PS)ラテックス球の半径 R が評価できる。ここで、 R と回転半径とは $R_g = \sqrt{3/5}R$ の関係にある。また、カーブフィッティング(図の実線)からは球の分布についての情報も得られる。さらに、 $q=0$ の縦切片からは球の数密度 n 、球の体積 V が評価できる。図2では、媒体が軽水の場合と重水の場合の比較もできる。一見して気づくことに、重水系の方が散乱強度が大きい。しかし、それ以上に重要なことは、軽水系では非干渉性散乱の影響で高次のピークがなまり、かつ非干渉性散乱強度に埋もれてしまう傾向が強いことである。

5.2 揺らぎからの散乱¹³⁾

高分子溶液や相溶状態にある高分子ブレンドのように、一相系では濃度揺らぎ、もしくは密度揺らぎに起因する散乱が観測される。この場合、散乱強度はよく知られたOrnstein-Zernike(OZ)関数¹⁴⁾

$$I(q) = \frac{I(0)}{1 + \xi^2 q^2} \quad (10)$$

で記述できることが多い。臨界点近傍にある1成分系の密度揺らぎ、2成分系の濃度揺らぎの散乱、高分子準濃厚溶液からの散乱がそれに相当する。ゲルや膨潤状態にある架橋ゴムなどの散乱もこのOZ散乱成分をもつが、それに加えて、上述の架橋導入による架橋不均一性からの散乱をと

図2 ポリスチレンラテックスの中性子散乱強度曲線。溶媒が D_2O の場合と H_2O の場合によって散乱強度分布に与えるバックグラウンドに大きな差が生じる。

もなう．不均一性がDebye-Bueche型の散乱関数¹⁵⁾（複ローレンツ関数（SL））で与えられるとすると，

$$I(q) = \frac{I_{\text{OZ}}(0)}{1 + \xi^2 q^2} + \frac{I_{\text{SL}}(0)}{(1 + \Xi^2 q^2)^2} \quad (11)$$

となる．ここで Ξ は不均一性の特性長である．

5.3 多成分系からの散乱：コントラスト変調法¹⁶⁾

散乱法は2成分系を前提とした構造解析手法であるため，このような多成分系には適用できない．たとえば3成分系の散乱関数は

$$I(q) = (\rho_A - \rho_S)^2 S_{\text{AS}}(q) + (\rho_B - \rho_S)^2 S_{\text{BS}}(q) + 2(\rho_A - \rho_S)(\rho_B - \rho_S) S_{\text{AB}}(q) \quad (12)$$

となる．ここで， $S_{\text{AS}}(q)$ ， $S_{\text{BS}}(q)$ はそれぞれ，A成分，B成分の部分散乱関数である．また， $S_{\text{AB}}(q)$ はA-Bの空間的相関を表す部分相関関数である．また， ρ_A ， ρ_B ， ρ_S はそれぞれ，成分A，成分B，溶媒Sの散乱長密度である．溶媒Sを水（トルエン）として，軽水（h-トルエン）から重水（d-トルエン）へと連続的に変えていくと散乱長密度が連続的に変化していく．その結果，式（12）の右辺第1，第2，第3項の寄与が連続的に変化する．このような条件でSANS実験を行うと，異なる重みの部分散乱関数からなる散乱強度となる．それを特異値分解という手法で解析すると，それぞれの部分散乱関数 $S_{\text{AS}}(q)$ ， $S_{\text{BS}}(q)$ ， $S_{\text{AB}}(q)$ が得られる．これらを解析することで，それぞれの成分の振る舞いや，AB成分の関係についての知見が得られる．この手法をコントラスト変調法という．

6. 研 究 例

6.1 天然ゴムとイソプレンゴムの不均一性：膨潤可視化法¹⁷⁾

天然ゴム（NR）の主成分はポリイソプレンだが，タンパク質や脂質などの非ゴム成分も含まれている．架橋天然ゴムには架橋により導入された架橋不均一性に加え，タンパク質や脂質が作るドメインなどがゴムの力学物性に寄与していると考えられている．我々は，架橋由来の不均一性とタンパク質や脂質由来の不均一性をそれぞれ評価するため，NR，脱タンパク質天然ゴム（DPNR），それに非ゴム成分を全く含まないイソプレンゴム（IR）から試料を調製し，それらの構造をSANSにより研究した．図3は未架橋のNR（NR；混練り前，NR0；混練り後）およびDPNRフィルムのSANS（シンボル）およびSAXS実験結果（細い実線，点線）を示している．SANSは絶対強度であり，SAXSは相対強度であったので，散乱関数が重なるように強度軸をそろえてプロットした．図からわかることは，(i) 通常，炭化水素だけからできているような高分子だと非干渉性散乱ばかりでSANS強度に q 依存性は現れないはずであるが，NRでは小角側に明確な強度の立ち上がりが見ら

れる．また，(ii) その散乱関数はSAXSから得られる散乱関数と酷似している．一方，(iii) 脱タンパクしたDPNRにおいてはSANSでは小角側の立ち上がりがなくなり散乱関数に q 依存性がなくなる．これらの実験結果から，以下のことが推論できる．NRにおいてSANSで散乱が観察されたのは，ゴム中でタンパク質がドメイン構造を形成し，そのドメインに存在するタンパク由来の窒素原子などが散乱コントラストを与えたためと考えられる．それが脱タンパク化することにより取り除かれるためDPNRでは散乱強度が非干渉性散乱のみになったと考えられる．一方，SAXSでは電子密度の粗密由来の散乱となるので，SANSとSAXSで同様な結果になったと推察される．

次に，NRとIRを過酸化物架橋し，架橋不均一性を調べた．過酸化物架橋では架橋点が炭化水素からなるので，架橋しても散乱長密度は架橋前のそれと殆ど変わらないのでSANSには何ら変化が起こらない．また，電子密度も殆ど変化しないのでSAXSの変化も殆どない．ところが，架橋NR，架橋IRを重水素化トルエン（d-トルエン）で膨潤させると，架橋密度の粗密により微視的オーダーでの膨潤度にむらができるため，散乱が観測される．この方法は，高分子ゲルにおける架橋不均一性の研究において，式（11）のように網目散乱（OZ項）と不均一性散乱（SL項）に分離して評価できることを利用したもので，膨潤により不均一性を「可視化」するため「膨潤可視化」法と名付けた．

Figure 4はその結果の一例で，様々な架橋密度の架橋NRを d-トルエンで平衡膨潤させた試料のSANS曲線である．小角側の立ち上がりは，図3でも議論したタンパク質ドメイン由来の散乱と考えられる．不均一性が非常に大きいため，架橋による不均一性からの散乱が隠されてしまっていると考えられる．このことは，タンパク質を含まない架橋IRにおいても小角側の立ち上がりが見れることで確かめられている．一方，広角側でOZ関数でフィッティングできる q 依存性が現れる（破線）．したがって，式（11）

図3 天然ゴム（NR），脱タンパク天然ゴム（DPNR）のSANS，SAXS強度曲線．NRとNR0はそれぞれ混練り前，後の試料を示す．

でフィットすることができ、相間長 ξ (破線) および不均一性の特性長 Ξ (点線) が架橋密度の関数で求められた。図5 (a) は Ξ を仕込み時の架橋密度 ν の関数でプロットしたものである。タンパク質ドメインの存在が支配的で、架橋由来の不均一性は観測されていない。一方、図5 (b) は膨潤度 Q の関数でNRとIRゴムの相間長およびNRの不均一性をプロットしたものである。膨潤度の増大にともない、相間長が $\xi \sim Q^{1/3}$ で増大することから、網目が等方膨潤することがわかる。

6.2 硫黄架橋系の不均一性¹⁸⁾

過酸化物架橋では架橋剤としてラジカル生成剤であるジクミルペルオキシドを加えて加熱するだけで架橋が導入されるが、硫黄架橋は非常に複雑である。試薬の種類も多く、架橋剤としての硫黄だけでなく、加硫促進剤として*N*-cyclohexyl-2-benzothiazole sulfenamide (CBS), 加硫促進剤として酸化亜鉛、ステアリン酸などが配合される。しかし、それぞれの役割については十分解明されていなかった。我々は、さまざまな条件で硫黄架橋したイソプレンゴムを調製し、それらのSANS実験を行って、試薬の有無とゴムの構造についての関係を明らかにした。硫黄の効果、酸化亜鉛の効果、をそれぞれ調べるために、3系列の架橋ゴムを調製した。第1の系列はステアリン酸と酸化亜鉛の量を一定に保ちつつ、硫黄とCBSの量をそれらの比を保ったままで増量していく、第2の系は酸化亜鉛量のみ増量していく、第3の系はステアリン酸を添加せず酸化亜鉛のみを増量していく系であった。このようにして調製した架橋ゴムを*d*-トルエンで平衡膨潤状態にし、SANS実験を行った。その実験結果をまとめると図6のようになる。即ち、(i) ステアリン酸と酸化亜鉛の量が一定の場合、硫黄と加硫促進剤CBSを変量しても、メッシュサイズを反映する ξ には変化が見られなかった。しかし、酸化亜鉛の量を増やすとメッシュサイズは小さくなった。このことは、ゴムマトリックスに可溶化したステアリン酸亜鉛がメシ

ュサイズを決定しているということを示唆している。(ii) ステアリン酸と活性化酸化亜鉛の量が一定の場合、硫黄と加硫促進剤CBSの量を増加させると、架橋が密な領域を反映する Ξ は大きくなった。このことは、網目形成には酸化亜鉛の存在が大きく影響し、酸化亜鉛に硫黄と加硫促進剤が吸着され、架橋が密である領域が形成されると考えられる。

このように、系統的に組成を変化させた一連の試料に対してSANS実験を行うことで、これまで明らかになっていなかった加硫の科学の理解が進んだ。

図5 架橋天然ゴム (NR) の架橋不均一性の特性長 Ξ 、網目の大きさ ξ の (a) 架橋密度、(b) 膨潤度依存性。

図4 種々の架橋密度の天然ゴム (NR) の*d*-トルエン膨潤平衡状態でのSANS結果。NRの後の数字はパーオキシド添加量 (%phr) を表す。

図6 SANS実験から得られた硫黄架橋イソプレンゴム (IR) の硫黄、酸化亜鉛、ステアリン酸添加量依存性。

6.3 天然ゴムの不均一性の評価：コントラスト変調法¹⁹⁾

イソプレンゴム (IR) と異なり、天然ゴムではタンパク質や脂質が存在するため多成分系である。そこで、4. 3でのべたコントラスト変調法を用いて、過酸化物質架橋天然ゴムの構造解析を行った。コントラスト変調法を用いるには各成分の散乱長密度が正確に評価されている必要がある。天然ゴムに含まれるタンパク質は非常に多くの種類のアミノ酸から成り、またその組成が正確にはわかっていないので散乱長密度を正確には求めることが非常に困難であったが、種々の文献から信頼できるアミノ酸組成情報を得て、散乱関数の解析をおこなった。その結果、研究の詳細については原報にゆずるが、(1) 網目構造の不均一性が架橋密度の増大により逆に減少した、(2) タンパク質由来の不均一性は過酸化物質添加によっても殆ど影響を受けない、などといった有用な知見が得られた。

今後は、より難易度の高い硫黄架橋天然ゴムやフィラー充填系ゴムの不均一性評価などを行う予定である。

7. 結 語

ソフトマテリアルの中性子散乱について、中性子散乱の基礎から最近のゴム研究までの概要を紹介した。ソフトマテリアルの中性子散乱実験において、もっとも注意しなければならないことは水素 (H) からの非干渉性散乱である。この非干渉性散乱を如何に低く抑えつつ、H/D コントラストのついた試料を準備できるか、が実験成功の鍵を握っている。高分子系の場合、一般に高分子の重水素化は困難で購入するにも非常に高価である。また、天然ゴムのように自然界由来の試料についてはそれらを重水素化することは困難を極める。しかしながら、少なくとも化学合成したソフトマテリアル-重水素化溶媒系ならば試料調製も容易であり、その結果として、ゲルや膨潤ゴムの中性子散乱研究が大きな成果を挙げていることも事実である。特に架橋ゴムの場合、従来から架橋不均一性の解明が待たれていたが、本報で紹介したように、中性子散乱を用いることで解明が大きく進展している。今後、中性子散乱を用いたソフトマテリアル研究のさらなる発展が期待される。

謝辞

本研究の遂行には文部科学省科学研究費補助金基盤研究 (A) (2006-2008, No.18205025), 特定研究 (A) 2006-2010, No. 18068004) の支援を受けた。中性子散乱実験は

東京大学物性研究所中性子散乱全国共同利用プログラムによる。また、本研究のうち架橋ゴムの部分は京都工芸繊維大学池田裕子准教授研究グループとの共同研究である。

References

- 1) Higgins, J. S.; Benoit, H. C.: *Polymers and Neutron Scattering*. Clarendon Press: Oxford, 1994
- 2) Noda, I.; Matsushita, Y.; Imai, M.: Chuseishi Dansei Sannran, *Kobunshino Kouzou* (2), Inoue, S., Ed. Kyoritsu: Tokyo, 1997
- 3) Matsuoka, H.: *Nihon Kesshogakkaishi*, **41**, 213-226 (1999)
- 4) Shibayama, M.: Chuseishi Sannrann, in *Kobunshi Gel no Saishin Doukou*, Shibayama, M.; Kajiwarra, K., Ed. CMC: 2004; pp 297-309.
- 5) Shibayama, M.: *Kobunshi Ronbunshu*, **63**, 345-359 (2006)
- 6) Munter, A.: Neutron scattering lengths and cross sections. <http://www.ncnr.nist.gov/resources/n-lengths/>
- 7) Shibayama, M.: Welcome to SANS-U, ISSP, U. Tokyo. <http://www.issp.u-tokyo.ac.jp/labs/neutron/inst/sans-u/index.html>
- 8) Okabe, S.; Nagao, M.; Karino, T.; Watanabe, S.; Adachi, T.; Shimizu, H.; Shibayama, M.: *J. Appl. Cryst.*, **38**, 1035-1037 (2005)
- 9) Okabe, S.; Karino, T.; Nagao, M.; Watanabe, S.; Shibayama, M.: *Nuclear Inst. and Methods in Physics Research, A*, **572**, 853-858 (2007)
- 10) Munter, A.: Scattering Length Density Calculator. <http://www.ncnr.nist.gov/resources/sldcalc.html>
- 11) Shibayama, M.; Matsunaga, T.; Nagao, M.: *J. App. Cryst.*, **42**, 621-628 (2009)
- 12) Guinier, A.; Fournet, G.: *Small-Angle Scattering of X-rays*. John Wiley & Sons, Inc.: NY, 1955.
- 13) Stanley, H. E.: *Introduction to Phase Transition and Critical Phenomena*. Oxford University Press: New York, 1971.
- 14) Ornstein, L. S.; Zernike, F.: *Proc. Acad. Sci., Amsterdam*, **17**, 793 (1914)
- 15) Debye, P.; Bueche, A. M.: *J. Appl. Phys.* **20**, 518-525 (1949)
- 16) Endo, H.; Schwahn, D.; Cölfen, J.: *J. Chem. Phys.*, **120**, 9410-9423 (2004)
- 17) Karino, T.; Ikeda, Y.; Kohjiya, S.; Shibayama, M.: *Biomacromolecules*, **8**, 693-699 (2007)
- 18) Ikeda, Y.; Higashitani, N.; Hijikata, K.; Kokubo, Y.; Morita, Y.; Shibayama, M.; Osaka, N.; Suzuki, T.; Endo, H.; Kohjiya, S.: *Macromolecules*, **42**, 2741-2748 (2009)
- 19) Suzuki, T.; Osaka, N.; Endo, H.; Shibayama, M.; Ikeda, Y.; Asai, H.; Higashitani, N.; Kokubo, Y.; Kohjiya, S.: *Macromolecules*, **43**, 1556-1563 (2010)

日本語表記参考文献

- 2) 野田一郎; 松下裕秀; 今井正幸: 中性子弾性散乱. 高分子の構造 (2), 井上祥平, Ed. 共立出版: 東京, 1997
- 3) 松岡秀樹: 日本結晶学会誌, **41**, 213-226 (1999)
- 4) 柴山充弘: 中性子散乱. 高分子ゲルの最新動向, 柴山充弘, 梶原完爾, Ed. CMC 出版: 2004; pp 297-309.
- 5) 柴山充弘: 高分子論文集, **63**, 345-359 (2006)

*

*

*