


実験報告書様式(一般利用課題・成果公開利用)

(※本報告書は英語で記述してください。ただし、産業利用課題として採択されている方は日本語で記述していただいても結構です。)

	承認日 Date of Approval 2016/8/5 承認者 Approver Kaoru Shibata 提出日 Date of Report 2016/8/5
課題番号 Project No. 2016A0177 実験課題名 Title of experiment 中性子準弾性散乱法による架橋フェノール樹脂中に拘束されたメタノール分子拡散挙動の樹脂架橋度依存性の解析 実験責任者名 Name of principal investigator 首藤 靖幸 所属 Affiliation 住友ベークライト株式会社	装置責任者 Name of Instrument scientist 柴田 薫 装置名 Name of Instrument/(BL No.) DNA/BL02 実施日 Date of Experiment 2016/6/11-13

試料、実験方法、利用の結果得られた主なデータ、考察、結論等を、記述して下さい。(適宜、図表添付のこと)  
 Please report your samples, experimental method and results, discussion and conclusions. Please add figures and tables for better explanation.

1. 試料 Name of sample(s) and chemical formula, or compositions including physical form.
<p><b>【試料】</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・サンプル 1: 重水素化フェノール樹脂 (d-PR1)/ メタノール(h,d-CH<sub>3</sub>OH)混合物 (h,d-CH<sub>3</sub>OH 含有量 9wt%)</li> <li>・サンプル 2: 重水素化フェノール樹脂 (d-PR2)/ メタノール(h,d-CH<sub>3</sub>OH)混合物 (h,d-CH<sub>3</sub>OH 含有量 7wt%)</li> </ul> <p>PR1 と PR2 は、重水素化フェノールと重水素化ホルムアルデヒド重水溶液を用いて稀酸存在下で合成した重水素化ノボラック(NVD)と、硬化剤であるヘキサメチレンテトラミン(HMTA)をドライブレンドした後、175°Cで 3 分間圧縮成形、180°Cで 6 時間ポストキュアすることで作製した。d-PR1 と d-PR2 の NVD/HMTA 配合比 (wt/wt) はそれぞれ 1/0.034, 1/0.067 であり、各硬化物の推定反応度は 0.69, 0.79 である(課題番号 2015A0077 の実施課題で用いた樹脂 d-PR の推定反応度は 0.85)。得られた硬化物と h-CH<sub>3</sub>OH あるいは d-CH<sub>3</sub>OH を耐圧容器に封入し、80°Cで 70 時間、加熱・加圧処理することで、メタノールまたは重メタノールを含有する樹脂サンプルを得た。</p>
2. 実験方法及び結果 (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 method and results. If you failed to conduct experiment as planned, please describe reasons.
<p><b>【実験方法】</b></p> <p>サンプル 1, 2 は乳鉢を用いて粉碎した後、アルミ箔上に厚さ 1 mm になるように敷き、同心円筒型アルミニウム製セルに封入後、ヘリウムガス置換をおこなった。準弾性散乱測定は高分解能モード(<math>\Delta E = 3.5 \mu\text{eV}</math>)を用い、室温(<math>T = 296 \text{ K}</math>)で 6 時間程度露光することで動的構造因子を取得した。本測定条件における波数レンジは <math>0.1 \text{ \AA}^{-1} \leq q \leq 1.8 \text{ \AA}^{-1}</math>, エネルギーレンジは <math>-40 \mu\text{eV} \leq \hbar\omega \leq 100 \mu\text{eV}</math> である。</p> <p><b>【実験結果】</b></p> <p>Figure 1 に(a)サンプル 1(d-PR1/h-CH<sub>3</sub>OH)および(b)サンプル 2 (d-PR2/h-CH<sub>3</sub>OH)の二次元 QENS プロファイルを示す。(a)(b)いずれも高 <math>q</math> 領域において準弾性散乱の広がり観測された。これは課題 2015A0077 で実施した高架橋度フェノール樹脂(d-PR)/h-CH<sub>3</sub>OH 系における観測結果と類似しており、本結果で得られた準弾性散乱広がりには樹脂中に含まれるメタノールのダイナミクスに由来するものと推定される。</p>

## 2. 実験方法及び結果(つづき) Experimental method and results (continued)

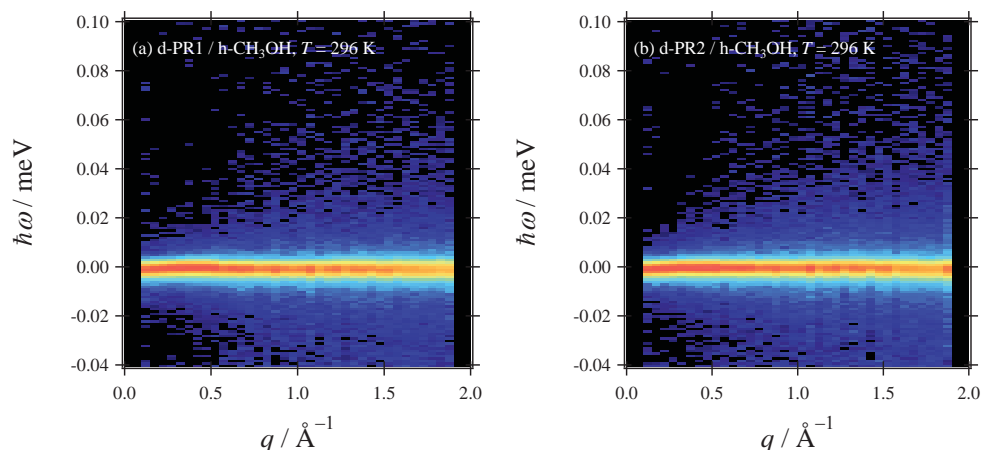


Figure 1. 2D-QENS profiles of (a) sample 1 (d-PR1/h-CH<sub>3</sub>OH) and (b) sample 2 (d-PR2/h-CH<sub>3</sub>OH) at 296 K.

得られた QENS プロファイル  $S(q, \omega)$  を詳細に分析するため、次に示す関数によるフィッティングをおこなった。

$$S(q, \omega) = R(q, \omega) \otimes [A_1 \delta(\omega) + A_2 L(q, \omega)] + bkg.$$

ここで、 $R(q, \omega)$  は装置の分解能関数、 $\delta(\omega)$  は delta 関数、 $L(q, \omega)$  は半値半幅  $\Gamma$  の Lorentz 関数であり、運動性成分が Lorentz 関数で記述可能であると仮定して解析を行った。

サンプル 1 の  $q = 1.8 \text{ \AA}^{-1}$  におけるフィッティング結果を Figure 2(a) に示す。図から示されるように、QENS プロファイルにおいて Lorentz 関数で表現可能な運動性を有する成分の存在を確認できた。これは課題 2015A0077 で得られた高架橋度樹脂 d-PR/h,d-CH<sub>3</sub>OH 系について得られた結果と同じであり、架橋度が変化しても樹脂内部に含まれるメタノールの運動性には大きな影響はなく、同様の運動性拘束メカニズムが作用していると推定される。また、Figure 2(b) に、温度 296 K、 $q = 1.8 \text{ \AA}^{-1}$  における各サンプルの一次元 QENS プロファイルを示す。架橋度が高くなる(d-PR1 < d-PR2 < d-PR)につれてわずかに準弾性散乱広がりが小さくなる傾向であるが、広がりとしては同程度のオーダーである。したがって、これらから推定されるメタノールの拡散係数には大きな架橋度依存性はないと予想される。この結果を説明するメカニズムを詳細に解明するため、今後はメタノール量含有量によるフィッティング係数の補正や、樹脂由来のダイナミクス成分の補正を行った上で、フィッティングで得られた半値半幅  $\Gamma$  の波数  $q$  依存性の解析 (Jump-Diffusion モデル等の運動モデルの適用検証) を行う予定である。

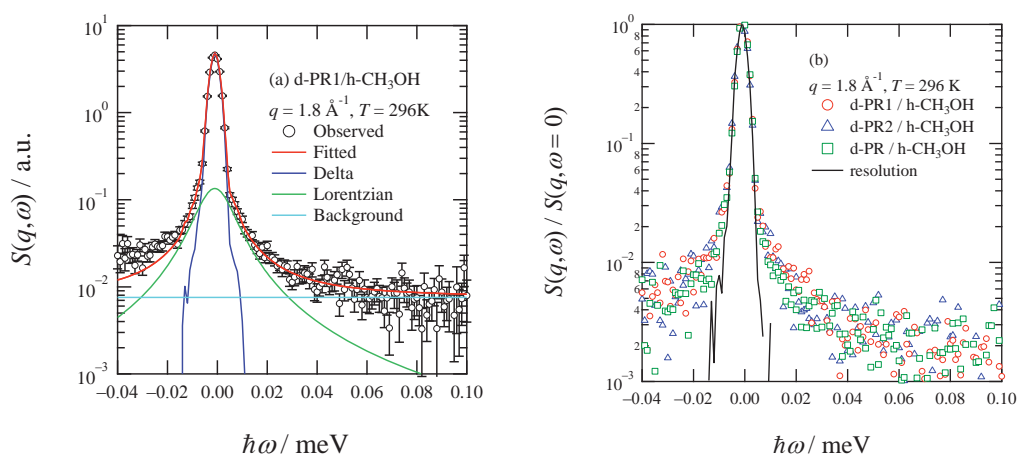


Figure 2. (a) Dynamic structure factor  $S(q, \omega)$  of sample 1 (d-PR1/h-CH<sub>3</sub>OH) and fitting curves at  $q = 1.8 \text{ \AA}^{-1}$ . (b) Dynamic structure factors  $S(q, \omega)$  of sample 1 (d-PR1/h-CH<sub>3</sub>OH), sample 2 (d-PR2/h-CH<sub>3</sub>OH) and sample 3 (d-PR3/h-CH<sub>3</sub>OH) obtained from QENS experiments at  $q = 1.8 \text{ \AA}^{-1}$ .