


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 承認者 Approver 提出日 Date of Report
課題番号 Project No. 2017A0061 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水分子拡散挙動の解析 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 2017/5/13-15

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>【試料】</p> <ul style="list-style-type: none"> ・サンプル 1: 重水素化フェノール樹脂 (d-PR1) / 軽水(H₂O)混合物 (H₂O 含有量 2wt%) ・サンプル 2: 重水素化フェノール樹脂 (d-PR1) / 重水(D₂O)混合物 (D₂O 含有量 2wt%) ・サンプル 3: 重水素化フェノール樹脂 (d-PR2) / 軽水(H₂O)混合物 (H₂O 含有量 2wt%) ・サンプル 4: 重水素化フェノール樹脂 (d-PR2) / 重水(D₂O)混合物 (D₂O 含有量 2wt%) ・サンプル 5: 重水素化フェノール樹脂 (d-PR3) / 軽水(H₂O)混合物 (H₂O 含有量 2wt%) ・サンプル 6: 重水素化フェノール樹脂 (d-PR3) / 重水(D₂O)混合物 (D₂O 含有量 2wt%) <p>重水素化フェノール樹脂 d-PR1, 2, 3 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、<i>tert</i>-ブタン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5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, d-PR2, d-PR3のNVD/HMTA配合比 (wt/wt) はそれぞれ 1/0.034, 1/0.067, 1/0.134 であり、架橋度が異なる。得られた硬化物と H₂O あるいは D₂O を耐圧容器に封入し、室温で 72 時間密閉することで、水または重水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>【実験方法】</p> <p>サンプル 1~6 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($\Delta E = 3.5 \mu\text{eV}$)を用い、室温($T = 296 \text{ K}$)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 $0.1 \text{ \AA}^{-1} \leq q \leq 1.8 \text{ \AA}^{-1}$、エネルギーレンジは $-40 \mu\text{eV} \leq \hbar\omega \leq 100 \mu\text{eV}$ である。</p>

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

【実験結果】

Figure 1 に(a)サンプル 1(d-PR1 / H₂O), (b)サンプル 3 (d-PR2/ H₂O), (c)サンプル 5 (d-PR3/ H₂O)の二次元 QENS プロファイルを示す。(a), (b), (c)のいずれも高 q 領域において準弾性散乱の広がりが観測された。これは課題 2015A0077, 2016A0177 で実施した重水素化フェノール樹脂/メタノール系におけるプロファイルと類似しており、本結果で得られた準弾性散乱広がりは樹脂中に含まれる水のダイナミクスに由来するものと推定される。また、樹脂中の水分量はいずれも同程度である一方で、サンプル 5 では高 q 領域における準弾性散乱強度が大きくなっていることから、樹脂の架橋度に応じて水の運動性が異なることが示される。

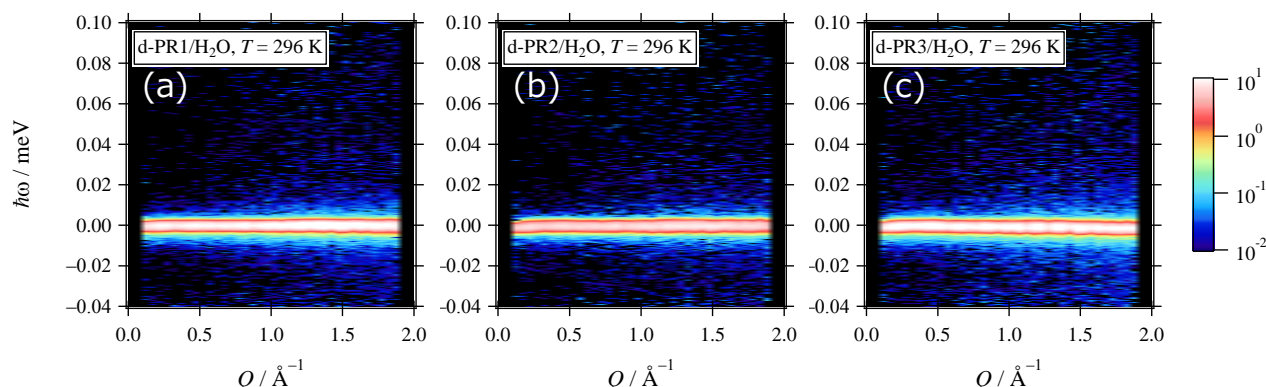


Figure 1. 2D-QENS profiles of (a) sample 1 (d-PR1/ H₂O), (b) sample 3 (d-PR2/ H₂O) and (c) sample 5 (d-PR3/ H₂O) at 296 K.

得られた動的構造因子 $S(Q, \omega)$ 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 Γ 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。

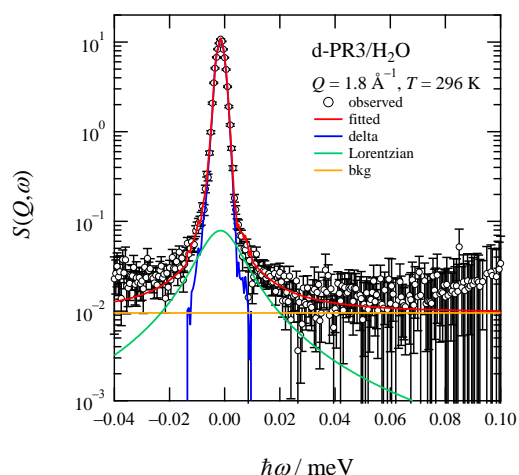


Figure 2. $S(Q, \omega)$ of sample 5 (d-PR3/ H₂O) and fitting curves at $Q = 1.8 \text{ \AA}^{-1}$ and $T=296 \text{ K}$.

サンプル 5 の $q = 1.8 \text{ \AA}^{-1}$ におけるフィッティング結果を Figure 2 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, 2016A0177 で得られたメタノール系について得られた結果と類似しており、メタノールと水では共通した運動性の拘束メカニズムが作用していると推定される。一方で、メタノール系に比較して $A_2/(A_1+A_2)$ および Lorentz 関数の半値幅 Γ の値は小さい傾向にあり、水分子の拡散性は低いことを示唆する。水の分子サイズはメタノールより小さいにも関わらず拡散性が低いことから、QENS 結果の違いは分子が有する水酸基に由来した水素結合能の違いを反映しているものと推定される。

これらの差異を詳細に分析するため、今後は係数項 A_1, A_2 の架橋度依存性および半値幅 Γ の 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。