

 茨城県 IBARAKI Prefectural Government MLF Experimental Report	提出日(Date of Report) 2017/5/18
課題番号(Project No.) 2016BM0011 実験課題名(Title of experiment) 小角中性子散乱を用いたフェノール樹脂中におけるメタノール分散構造の解析(トライアルユース) 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 responsible person) 石垣 徹 装置名(Name of Instrument : BL No.) iMATERIA (BL20) 実施日(Date of Experiment) 2017/3/19

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)
<p>フェノール樹脂は熱硬化性樹脂の一種であり、加熱・成形過程で化学架橋による三次元ネットワーク構造を形成する。硬化後の樹脂は、特に輸送機器の機構部品や半導体封止材などの用途において高い溶剤耐性(水、アルコール、その他有機溶剤)が求められることから、樹脂構造と溶剤侵入特性との関係に関する理解が材料設計において重要である。本検討では代表的な溶剤であるメタノールがフェノール樹脂架橋構造に侵入した系において、フェノール樹脂ネットワーク中のメタノールの分散状態、およびメタノール侵入による樹脂ネットワーク構造の変化を分析することを目的に、小角中性子散乱(SANS)を用いた構造解析を検討した。</p>
2. 試料及び実験方法
Sample(s), chemical compositions and experimental procedure
2.1 試料 (sample(s)) <ul style="list-style-type: none"> ・サンプル 1: 重水素化フェノール樹脂(d-PR2) ・サンプル 2: 重水素化フェノール樹脂(d-PR2) / メタノール(CH₃OH)混合物 (CH₃OH 含有量 7wt%) ・サンプル 3: 重水素化フェノール樹脂(d-PR2) / 重メタノール(CD₃OD)混合物 (CD₃OD 含有量 7wt%) ・サンプル 4: 重水素化フェノール樹脂(d-PR3) ・サンプル 5: 重水素化フェノール樹脂(d-PR3) / メタノール(CH₃OH)混合物 (CH₃OH 含有量 8wt%) ・サンプル 6: 重水素化フェノール樹脂(d-PR3) / 重メタノール(CD₃OD)混合物 (CD₃OD 含有量 8wt%) <p>SANS 測定用の重水素化フェノール樹脂 d-PR2 および d-PR3 は、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。NVD は、先行文献[1]に従い、重水素化フェノールと 20wt%重水素化ホルムアルデヒド重水溶液を用いて蔞酸存在下で合成した。d-PR2 と d-PR3 の NVD/HMTA 配合比 (wt/wt) はそれぞれ 1/0.067, 1/0.134 であり、樹脂の架橋度は d-PR2 < d-PR3 である。得られた硬化物とメタノールあるいは重メタ</p>

ノール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1~6を得た。d-PR2 および d-PR3 はそれぞれ過去に BL02 で実施した QENS 実験 (J-PARC 実験課題 2016A0177, 2015A0077) で用いた樹脂 d-PR2, d-PR と同一処方で作成したものである。

2.2 実験方法(Experimental procedure)

厚さ1mm、直径2cmの円盤状に加工した樹脂サンプル1~6をビームライン標準のセルに封入し、散乱関数測定を行った。試料セルの窓材は厚さ0.1mmのAl板を用い、SANS実験は室温・真空中で実施した。露光時間はいずれのサンプルも1hとした。得られたSANSプロファイルの強度補正にはGlassy Carbonを用いた。

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.

SANSプロファイルのリダクションは全てのプロファイルについて波長 $\lambda = 1 \sim 5 \text{ \AA}$ の範囲の中性子散乱データを用いて実施し、透過率および入射中性子数で規格化した。

Fig. 1 にサンプル4 (d-PR3) について得られた SANS プロファイルの生データ(raw)、セルのプロファイル(background)およびセル散乱除去後のサンプルの散乱プロファイル(data)を示す。raw と background では、 $q = 0.2 \text{ nm}^{-1}$ で強度が漸近しているが、 $q \geq 0.3 \text{ nm}^{-1}$ では background の散乱強度に比較して raw の散乱強度が十分大きいことから、今回の実験における有効な q レンジとしては $q \geq 0.3 \text{ nm}^{-1}$ 程度である本サンプルは小角散乱強度が弱いため、 $q < 0.3 \text{ nm}^{-1}$ の解析にはバックグラウンドの低減のために、窓材を Al 板から石英板に変更する必要があると考えられる。

Fig.2 に絶対強度補正後の(a) d-PR2 系(サンプル1~3) および(b) d-PR3 系(サンプル4~6)の散乱プロファイルを示す。d-PR2 系, d-PR3 系のいずれも、 CH_3OH の侵入によって散乱強度が増加する傾向が確認された。これはサンプル単位体積中における軽水素原子(H)の数が増加し、非干渉性散乱強度が増加したおよび減少することによるものと推定される。また、いずれも $q = 2 \sim 6 \text{ nm}^{-1}$ 付近に僅かなピークが観察され、侵入 CH_3OH に由来する数 nm オーダーの構造の存在が示唆された。しかしながら、Fig. 1 に示す通り background も $q = 2 \text{ nm}^{-1}$ 付近にピークを有することから、background 補正の誤差による可能性もあり、Fig.2 のピークの議論には更なる検証が必要である。

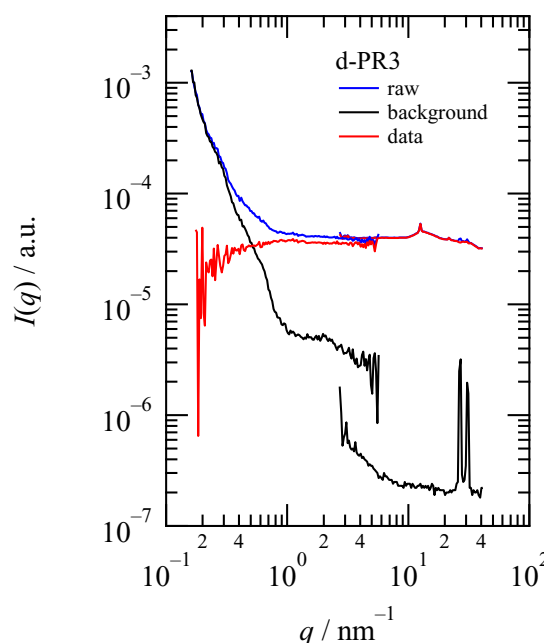


Fig. 1 SANS profile of d-PR3 (raw), empty cell (background) and d-PR3 after background subtraction (data).

Fig.2 に示す SANS プロファイルにはメタノール侵入による特徴的な散乱関数変化は観測されていないため、樹脂中のメタノールは今回観測した q 領域の空間スケールにおいてランダム分散していると推定される。今後、 $q < 0.3 \text{ nm}^{-1}$ の SANS を精度よく取得する追加実験や X 線散乱実験による相補解析をおこなうことによって、メタノールの分散状態とメタノール侵入による樹脂骨格変化の更なる解明を進めたい。

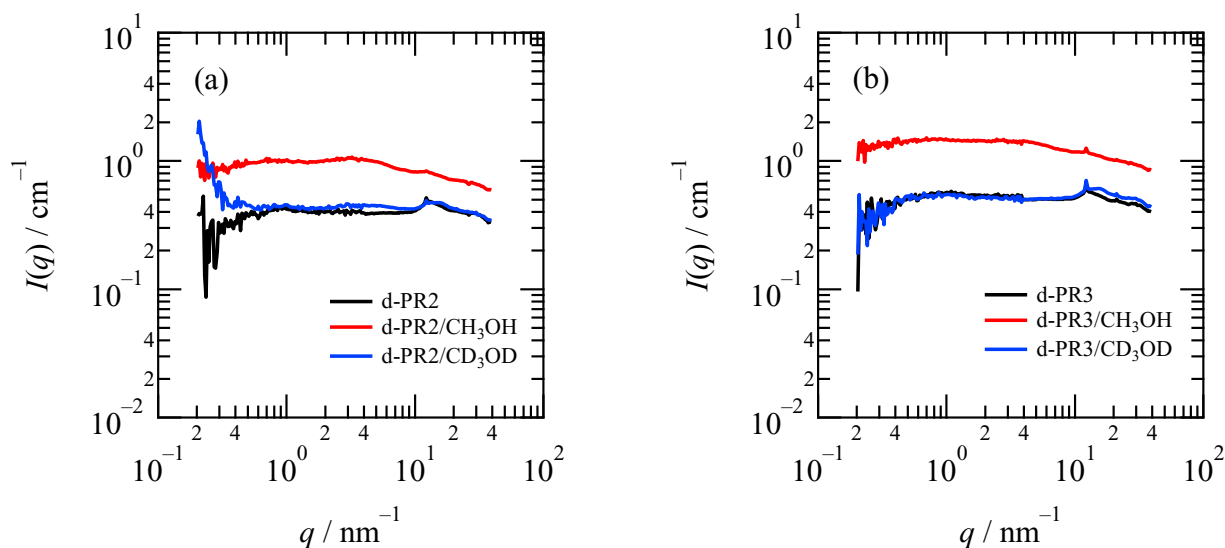


Fig. 2 (a) SANS profile of d-PR2, d-PR2/CH₃OH and d-PR2/CD₃OD. (b) SANS profile of d-PR3, d-PR3/CH₃OH and d-PR3/CD₃OD. All data were corrected by absolute intensity calibration.

4. 結論(Conclusions)

メタノール侵入に伴うフェノール樹脂の構造変化解析および樹脂中のメタノール分散状態を目的として、重水素化フェノール樹脂にメタノールおよび重メタノールを侵入させたサンプルに関する SANS 実験を行なった。SANS プロファイルにはメタノール侵入による特徴的な散乱関数変化は観測されていないため、樹脂中のメタノールは今回観測した q 領域の空間スケールにおいてランダム分散していると推定される。今後、 $q < 0.3 \text{ nm}^{-1}$ 領域の精度良い SANS データを取得し、散乱コントラストの異なる小角 X 線散乱プロファイルを用いた相補解析や、モデル関数を用いたフィッティング[2]による評価を合わせて行うことによって、樹脂中に侵入したメタノールの分散状態の更なる解明が期待される。

References

- [1] A. Izumi, T. Nakao, H. Iwase, M. Shibayama, *Soft Matter*, **8**, 8438 (2012).
- [2] A. Izumi, Y. Shudo, T. Nakao, M. Shibayama, *Polymer*, **103**, 152 (2016).