 <b>茨城県</b> <small>IBARAKI Prefectural Government</small>	<b>MLF Experimental Report</b>	提出日(Date of Report)
課題番号(Project No.) 2019BM0012 実験課題名(Title of experiment) 動的核スピン偏極コントラスト変調小角中性子散乱によるフィラー分散膜の構造解析 実験責任者名(Name of principal investigator) 松井高史 所属(Affiliation) 富士フイルム株式会社 R&D 統括本部 解析技術センター	装置責任者(Name of responsible person) 石垣 徹 教授 装置名(Name of Instrument : BL No.) iMATERIA/BL20 実施日(Date of Experiment) 2020 年 1 月 17 日	

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>機能性薄膜材料に共通する課題として、膜の力学的、熱的、化学的耐久性の向上が挙げられる。性能向上のための施策の一つとして、フィラー（無機粒子）添加による膜強度の向上である。フィラー／バインダー間の吸着構造を可視化し、構造パラメータとして定量化することで、膜の耐久性向上設計に有効な指針を示すことが出来る。コントラスト変調によるSANS解析は、フィラー／バインダー複合膜中の詳細構造を解析するうえでも有効な解析手法であると考え。本研究は、膜中にフィラーを分散した有機膜において、フィラー／バインダー間の分子吸着高密度相の構造をコントラスト変調 SANS により解析、定量化することを目的とする。</p>

2. 試料及び実験方法
Sample(s), chemical compositions and experimental procedure

### 2.1 試料 (sample(s))

試料は塩化ビニル／ウレタン複合膜、及び酸化鉄系スピネル粒子を塩化ビニル／ウレタン複合膜に分散させた膜の 2 種類であり、これらの膜に蒸気浸透法、或いは溶媒膨潤－乾燥法により、スピン導入剤として TEMPO を濃度～50 mM 導入させた。

### 2.2 実験方法(Experimental procedure)

試料は動的核スピン偏極 (DNP) 測定専用のサンプルホルダーにセットし、iMATERIA に設置された DNP 装置 (6.7 T) に導入した。サンプルを冷却 (4.2 K) してマイクロ波を照射し、水素の核スピンを偏極させて中性子の散乱長を変え、コントラスト変調 SANS 測定を行った。

iMATERIA での SANS 測定条件は以下の通り;

- ・小角検出器バンク、および低角検出器バンク使用。 $q = 0.01 \sim 1 \text{ \AA}^{-1}$
- ・陽子加速出力 500 kW にて、1 水準当りの測定時間 = 約 10~15 min

### 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.

サンプルを DNP 装置にセットし、動的核スピン偏極を行った。塩化ビニル／ウレタン複合膜 (TEMPO: 51.1mM 導入) に対して、マイクロ波を 185.3～186.3GHz で掃引、照射し、正／負方向で最大偏極となる周波数を探した。図 1 に核スピン偏極により増幅された水素原子 ( $^1\text{H}$ ) の NMR 信号を示す。正偏極で最大 81 %、負偏極で最大 75 %の偏極度が得られた (※入射中性子のスピン方向に対しては正／負が逆となる)。

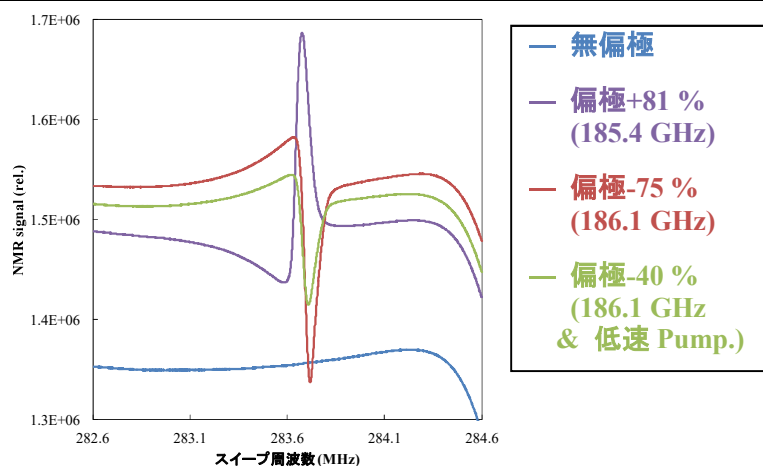


図 1 動的核スピン偏極による、塩化ビニル／ウレタン複合膜の NMR 信号強度変化

塩化ビニル／ウレタン複合膜について、偏極 -75 %、-40 % (サンプルロッドの大排気ポンプを低速として真空度低減)、+81 %、及び無偏極とした 4 通りの偏極度にて、SANS 測定を行った。結果を図 2 に示す。負方向偏極→無偏極→正方向偏極へと移行するのに伴い、SANS の散乱強度が増大する様子を観測することが出来た。塩化ビニル／ウレタン複合膜中に粒子を分散させた状態に対して、動的核スピン偏極によりコントラスト変調 SANS 測定が可能となる見込みを得た。

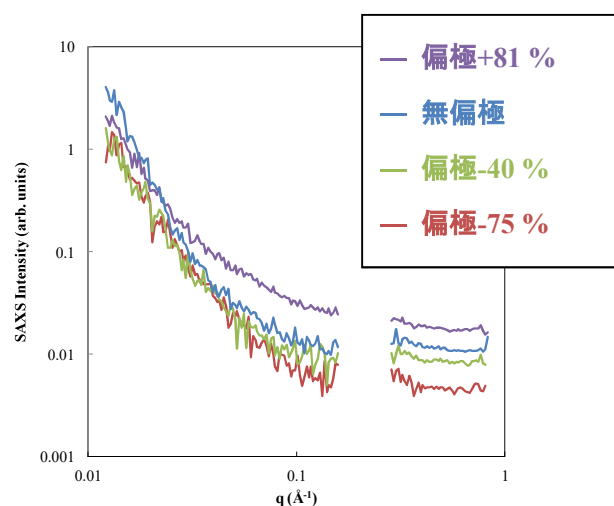


図 2 塩化ビニル／ウレタン複合膜の動的核スピン偏極-コントラスト変調 SANS

続けて、粒子を分散させた塩化ビニル／ウレタン複合膜の動的核スピン偏極、SANS 測定を試みたが、DNP 装置のヘリウム残量が少なくなったため、低速度ポンピングのまま SANS 測定を実施したが、十分な偏極度、コントラスト変調数のデータを得ることは出来なかった。

#### 4. 結論(Conclusions)

動的核スピン偏極により、TEMPO を最適濃度 (50 mM) で導入した塩化ビニル／ウレタン膜について、-75 %～81 %の偏極度が得られることを確認した。含金属粒子を分散させた場合でも、コントラストマッチングが可能となるコントラスト変調 SANS 測定が出来る見込みを得た。

一方で粒子が磁性を有している場合は偏極度が計測できないため、分散させる粒子を選んで実系に近いモデル粒子分散膜を調製する必要があることが分かった。