 <b>MLF Experimental Report</b>	提出日(Date of Report) 2018.1
課題番号(Project No.) 2017AM0021 実験課題名(Title of experiment) 重水素化溶媒膨潤法を用いたコントラスト変調中性子小角散乱による機能性有機膜の架橋構造解析 (トライアルユース) 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) 2017 年 11 月 7 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>各種デバイス、機能性材料に使用される有機薄膜、有機/無機複合膜の力学的耐久性を向上させる施策として、膜中へ架橋構造を導入し膜強度を強化している。高い耐久性を発現するには、単に膜の硬度、弾性率を上げるだけでなく、応力に対して柔軟に変形しつつも破断せず、高い復元性を有する膜が望ましく、そのためには長く柔軟な高分子鎖が所々で架橋された網目構造を形成していることが必要である。本課題では、重水素化溶媒で膨潤した有機膜の架橋網目構造を中性子小角散乱で観測することにより、小角 X 線散乱(SAXS)ではコントラストが付き難い、C、O、N など軽元素のみからなる有機膜や、2 成分複合膜、無機/有機複合膜 (フィラー/バインダー系) 中の架橋を担う有機成分の架橋構造を抽出して、架橋分布の不均一性の定量評価を行う。小角散乱解析より架橋網目構造の詳細を知ることで、機能性有機薄膜の耐久性向上設計に有効な指針を示すことを目的とする。</p>

## 2. 試料及び実験方法

Sample(s), chemical compositions and experimental procedure

### 2.1 試料 (sample(s))

試料はポリイミド膜 6 試料、塩化ビニル/ウレタン複合膜 7 試料、無機フィラー粒子/塩化ビニル/ウレタン複合膜 2 試料の計 15 試料であり、各試料について、乾燥膜と膨潤膜を計 30 水準用意した。

### 2.2 実験方法(Experimental procedure)

試料は J-PARC iMATERIA の SANS 測定専用のサンプルセルに充填して測定を行った。乾燥膜については、セルのサイズに合わせ、厚さ数十  $\mu\text{m}$  の膜を 20mm $\phi$  の円状に切り抜いたものを 15 ~ 20 枚重ねてサンプルセルに充填した。溶媒膨潤膜については、膨潤による膨張率を考慮して小さめに切り抜いた膜を溶媒に付け込み、飽和膨潤に達した膜を取り出し、サンプルセルに充填して封じた。ポリイミド膜の膨潤には、重ジメチルスルホキシド (DMSO) を用い、塩化ビニル/ウレタン複合膜、無機フィラー粒子/塩化ビニル/ウレタン複合膜の膨潤には、重トルエンを用いた。

iMATERIA/BL20 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。 $q = 0.007 \sim 5 \text{ \AA}^{-1}$
- ・5 $\times$ 4 試料ホルダーを用いた試料自動交換測定
- ・陽子加速出力 300 kW にて、1 試料当りの測定時間 = 約 20 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.

各試料について、小角から低角領域 ( $q = 0.007 \sim 5 \text{ \AA}^{-1}$ ) に至る範囲で S/N の良い散乱スペクトルを得ることができた。

図 1 にポリイミド膜 (硬化剤 A 使用) の乾燥膜、および膨潤膜の小角領域の散乱スペクトルを示す。乾燥膜で  $q = 0.02 \sim 0.1 \text{ \AA}^{-1}$  にかけて明瞭な小角散乱構造が観測された。この構造は SAXS においても同様の散乱構造が観測されており、ポリイミド主鎖の芳香環部のスタックによるものと考えられる。乾燥品と膨潤品では散乱スペクトルの形状が変化し、乾燥膜では散乱構造は 2 相分離構造に対応する Debye-Bueche 式 (式 1) で良い Fitting 精度を示す一方、膨潤膜では架橋網目構造に対応する Ornstein-Zernike 式 (式 2) で良く一致することが分かった。溶媒膨潤によってイミドスタック構造が解消し、代わりに主鎖間架橋の膨潤ムラが強調されたと推察した。

$$I(q) = \frac{A}{(1 + \xi^2 q^2)^2} \quad \text{式 1}$$

$$I(q) = \frac{A}{1 + \xi^2 q^2} \quad \text{式 2}$$

図 2 に別の硬化剤を用いたポリイミド膜 (硬化剤 B 使用) の乾燥膜、および膨潤膜の散乱スペクトルを示す。硬化剤 A 使用のポリイミド膜と同様、乾燥膜で明確な小角散乱構造が観測され、イミドスタックが形成されていると推定した。膨潤膜では硬化剤 A 使用ポリイミド膜と異なり、乾燥膜で観測された散乱構造が殆ど変化せずに残存していることが分かった。 $q > 0.1 \text{ \AA}^{-1}$  の低角領域において、膨潤膜では散乱強度が増大していることから、より目の細かいサイズの空隙に溶剤は浸漬したと考えられる。硬化剤 B 使用ポリイミド膜では、主鎖間は架橋によって補強され、溶剤の浸漬を受けてもイミドスタック構造が維持されると推察した。

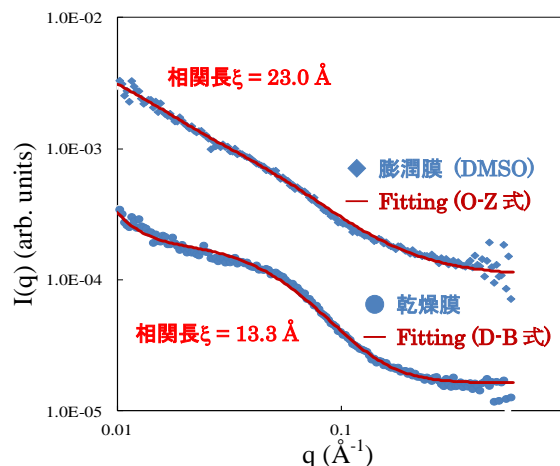


図 1 重 DMSO による膨潤処理前/後のポリイミド膜 (硬化剤 A 使用) の SANS スペクトル

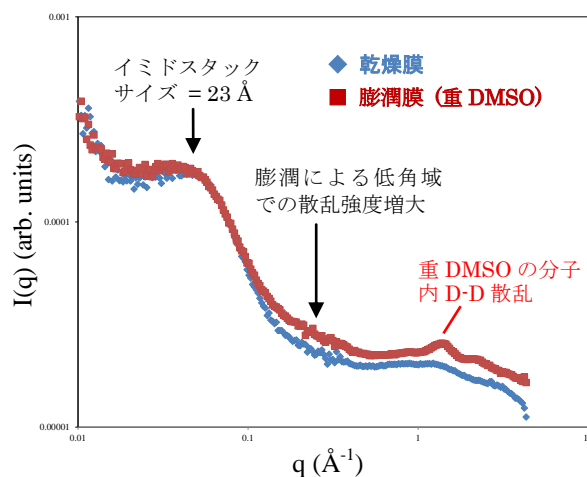


図 2 重 DMSO による膨潤処理前/後のポリイミド膜 (硬化剤 B 使用) の SANS スペクトル

#### 4. 結論(Conclusions)

重水素化膨潤法による有機膜薄膜の中性子小角散乱測定により、ポリイミド膜中の架橋網目構造を抽出して定量化できることを確認した。また、硬化条件違いによる膜の溶剤浸漬に対する構造的な耐久性を評価できることが分かった。

塩化ビニル/ウレタン複合膜についても膨潤前後での散乱構造の変化が観測されており、詳細な構造解析を進める。