

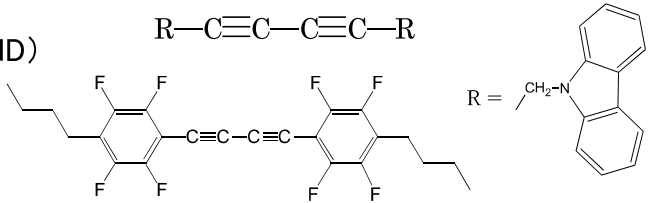
 <b>MLF Experimental Report</b>	提出日(Date of Report)
課題番号(Project No.) 2021PX3002 実験課題名(Title of experiment) 中性子回折による高分子の外場変化に伴う構造変化と物性相関の解明 実験責任者名(Name of principal investigator) 日下 勝弘 所属(Affiliation) 茨城大学	装置責任者 (Name of responsible person) 日下 勝弘 装置名(Name of Instrument : BL No.) BL03, iBIX 実施日(Date of Experiment) 2021.7.10~13

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>高分子は優れた物性を生かした材料としてさまざまな場面で用いられているが、結晶領域と非晶領域が極めて複雑に組み合わさった高次構造を有するため、構造と物性の相関解明は容易ではない。高分子繊維材料の外場変化に伴う物性と構造変化の本質を理解するためには、最も重要な基礎情報である結晶領域の構造、特に水素原子を含めた構造情報が必要である。本研究ではこれを実現すべく次世代パルス中性子源(J-PARC, MLF)に設置された中性子回折計である茨城県生命物質構造解析装置 iBIX を用いて、高分子試料に対して高分解能・高精度な中性子回折データを測定する。これにより高精度なプロトン・水素結合情報の抽出により結晶領域から見た高次構造変化とその物性相関の可視化を試みる。</p>

2. 試料及び実験方法
Sample(s), chemical compositions and experimental procedure
<p>2.1 試料 (sample(s))</p> <p>①1,6-ジカルバゾリル-2,4-ヘキサジン (DCHD)          ②2,5-ジスチルピラジン (DSP1)          ③ジアセチレン化合物 (F-DAC)</p> <p>① ②③の粉末結晶を試料として用いた。</p> <p>試料はあらかじめ、重合反応が進んでしまっているものは可能な限り除去したものをを使用した。</p> <p>2.2 実験方法(Experimental procedure)</p> <p>2.1 に記述した本実験での試料は光照射により固相重合反応を呈するものである。本実験では、MLF が整備する LED 光源 (Omicron-Laserage Laserprodukte 社製, Led HUB) を借用し、iBIX の試料位置に照射できるように設置を行い、使用した(図1、安全審査合格済み)。本光源の利用や設置については、SE チームの坂口氏 (CROSS) にご協力いただいた。それぞれの結</p> <div style="text-align: center;">  </div>

料は NMR チューブ (5mmφ) に封入し、ゴニオメータの試料中心にマウントした。これらの試料は可視光により反応が進んでしまうため、本体遮蔽体内を遮光して暗所での実験を行った。測定されるデバイリングの強度を平均化するため、試料はφ軸をゆっくり回転させながら測定した。最初は光未照射の状態での測定を開始し、ある程度の時間経過ののち、365nm もしくは 405nm の光を照射しながら、時分割測定を行った。その他の測定条件は以下のとおりである。加速器出力: 629kW、使用波長領域: 0.7 ~ 4.5 Å、測定時間: 約 14~22 時間。



図 1 iBIX 回折計に LED 光源を設置

### 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.

光照射しながらの中性子時分割測定時の試料写真を図 2 に示した。それぞれの結晶は測定後に DCHD は灰色、DSP1 は赤色、FDAC は青色を呈しており、光照射により反応が進んでいたことがわかった。

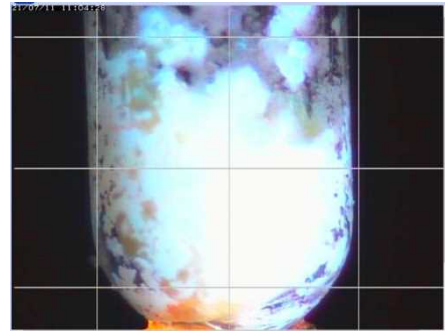


図 2 試料位置で光照射中の試料(DSP1)

DCHD, DSP1, FDAC それぞれの試料について、光照射前=重合反応前のモノマー結晶の中性子回折データと、光照射による固相重合反応における中性子回折の時分割測定データを取得することができた。実際に測定進行中に赤道線上の検出器 No.1,25,34 等のオンラインモニター上の TOF 回折データ上に、いくつかの試料由来の回折パターンを観測することができた。また、時間経過により、そのパターンの一部が変化していることも臆げながら確認することができた。詳細な回折パターンの変化(構造の変化)は、これらの測定データを一定時間のデータに分割して、それぞれを1次元回折パターンへと変換して比較する必要がある。こちらは、現在ソフトウェアを時分割測定データの処理に対応するために改造を行っており、これが完成次第取り掛かる予定である。

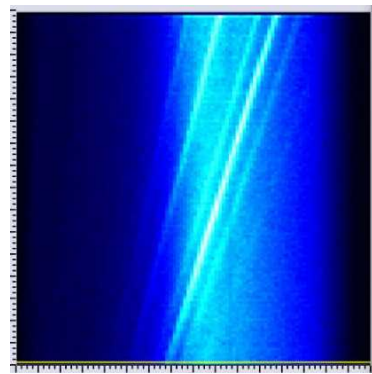


図 3 測定中の TOF 回折パターン (X-TFO map, DSP1)

### 4. 結論(Conclusions)

DCHD, DSP1, FDAC の結晶粉末試料について、光照射による固相重合反応における中性子回折の時分割測定データを取得することができた。固相重合反応が時間と共に進んだことは、試料の変色により確認することができた。TOF 回折データの状態で、時間経過により回折パターンが変化を確認した。現在、詳細な時間変化を追跡するために連続して測定した一連のイベントデータを時間ごとに分割して、逆空間データへの変換等のデータ整理を行なっているところである。