

産業応用分野;有機高分子材料、 研究対象;架橋不均一性の解析、 中性子手法;小角散乱  
 利用BL;BL15 大強度型中性子小中角散乱装置(TAIKAN); Small and Wide Angle Neutron Scattering Instrument  
 Used Beam Time; 0.5日 / Allocated Beam Time; 0.5日 / Requested Beam Time; 2.0 日  
 課題番号;2012B0033

課題名	フェノール樹脂ゲル化過程の不均一性解析 Inhomogeneity of Phenolic Resins during Gelation Process	
実験代表者;	和泉 篤士	所属;住友ベークライト株式会社

**背景;**フェノール樹脂は耐熱性や機械強度に優れる熱硬化性樹脂として産業分野において広く利用されている。その架橋ネットワーク構造は、高架橋密度領域と低架橋密度領域からなる不均一構造で構成され、その架橋不均一性が樹脂物性に大きな影響を与えていると考えられている。しかしながら、この不均一性を明確に説明できる実験結果は未だに得られておらず、樹脂の更なる高性能化のためには、不均一性の解明が必須課題である[1]。

**中性子実験の必要性;**数～数十nmオーダーの架橋不均一性の解析には $q = 0.1-10 \text{ nm}^{-1}$ を含む領域の観測が必要である。ゲル化過程の不均一性の解析には、H体樹脂とD溶媒のH/Dコントラストを利用した溶媒膨潤法が有効である。更に、SPring-8で取得したSAXS結果と合わせて相補的に評価することにより、不均一性制御による新しい高機能熱硬化性樹脂材料の開発という応用研究に発展することが期待される。

**実験** フェノール(PhOH)、ホルムアルデヒド(HCHO)水溶液、シュウ酸(OX)の溶液([PhOH]/[HCHO]/[OX] = 1.0/1.2/0.01)を調製し、密閉ガラス容器に封入後、100 °Cで50, 100, 150, 200, 300, 450 min加熱して6種類のフェノール樹脂反応物を得た (Fig.1)。これらを、水中での粉碎洗浄を3回行った後、減圧下70 °Cで乾燥させた。合成した樹脂のうちテトラヒドロフラン(THF)に対する溶解性が可溶(NV12A)、一部可溶(NV12C)、不溶(NV12E)の3種類(各々、反応時間50, 150, 300 min)について、THF- $d_8$ 溶液(8 wt%)またはTHF- $d_8$ 平衡膨潤状態におけるSANS測定を行った。

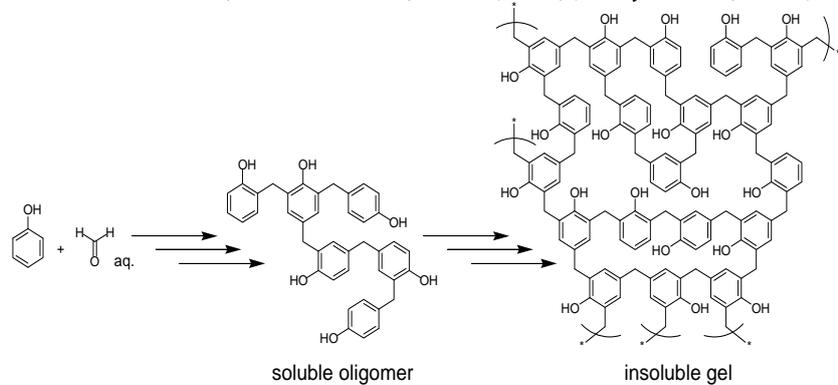
**結果と考察** SANS測定結果をFig. 2に示す。ゲル化前の樹脂NV12Aの散乱関数は、Ornstein-Zernike式に非干渉性散乱項( $I_{\text{incoh}}$ )を加えた関数(1);  

$$(I(q) = I_{\text{oz}}(0)/(1 + \xi^2 q^2) + I_{\text{incoh}}) \dots (1)$$
 によりフィッティング可能であり、準希薄溶液中のポリマー鎖の振る舞いとして解析可能であった。一方、ゲル化後の樹脂NV12CおよびNV12Eの散乱関数は、架橋不均一性を示す項として、Squared-Lorentz式を加えた関数(2);  

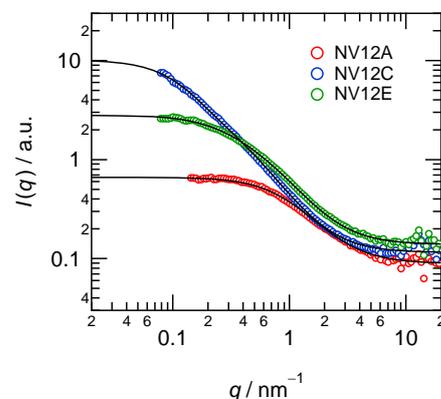
$$(I(q) = I_{\text{oz}}(0)/(1 + \xi^2 q^2) + I_{\text{ex}}(0)/(1 + \xi^2 q^2)^2 + I_{\text{incoh}}) \dots (2)$$
 によりフィッティングが可能であった。すなわち、フェノール樹脂架橋ネットワークの不均一性がゲル化過程に発生することが確認された。  
 これらの結果は、我々がこれまでにSAXSで得た解析結果[2,3]を支持するものであり、フェノール樹脂の不均一性発現メカニズムの解析がSANSでも可能であることが確認できた。今後は新規な樹脂材料の解析にSANSを応用していく予定である。

**References**

- [1] Atsushi Izumi et al., *Soft Matter* **8**, 8438 (2012).
- [2] Atsushi Izumi et al., *Soft Matter* **9**, 4188 (2013); *Polymer* **59**, 226 (2015).



**Fig. 1** Polycondensation of phenol and formaldehyde.



**Fig. 2** SANS curves and curve fitting results of phenolic resins during gelation: NV12A, THF- $d_8$  solution; NV12C and NV12E, THF- $d_8$ -swollen state.