

DNP-SANS によるポリビニルアルコールの構造解析

株式会社クラレ 津村佳弘

1. Introduction

ポリビニルアルコール (PVA) が水溶液中で形成する高次構造を明らかにする目的で、J-PARC MLF BL20 (iMATERIA) において、動的核スピン偏極小角中性子散乱 (DNP-SANS) による含水 PVA フィルムの構造解析に取り組んだ。水溶性を示す PVA の非晶部は一般的には膨潤 (可溶) するが、パルス NMR などによる運動性評価から、PVA の非晶部には、運動性が低く、水に膨潤しにくい成分が存在することが確認できている。この遅い成分を拘束非晶と呼称する。結晶成分と同様に熱処理によって拘束非晶量が増大することはパルス NMR の評価で確認できているが、運動性の観点ではなく、散乱法などの手法で構造として検出できていない。その理由は、例えば拘束非晶と通常非晶では電子密度に差はほぼなく、X 線散乱法での構造解析では調べることができないといったなどが挙げられる。そこで、我々は拘束非晶の存在を構造の違いとして検出するために DNP-SANS を活用することにした。

2. Experiment

試料はラボスケールで作製した厚み 100 μm の PVA フィルムを用い、150 $^{\circ}\text{C}$ で 1 時間の熱処理を施したものと、未熱処理 PVA フィルムを測定用に準備した。DNP-SANS のためにはフィルム試料中に適切な濃度で安定ラジカルを導入する必要があるが、これは TEMPO に水酸基を導入した TEMPOL 水溶液に、PVA フィルムを浸漬する手法で行なった。水溶液の TEMPOL 濃度を変化させることで、試料に導入される TEMPOL 量を調整し、DNP-SANS 測定に好適な 50mM 程度のラジカルを導入させた。DNP-SANS の測定は BL20 にて行ない、TEMPOL 重水溶液にラジカルをドープした PVA フィルムを浸漬させた状態で測定した。

3. Results

PVA の散乱長密度 (SLD) の偏極度依存性 (PHPN) を Figure.3(a) に示す。乾燥した PVA は非晶、結晶の密度差分だけ異なった勾配で SLD が変化する (図の青線)。重水は偏極度依存性がほとんどない (図の赤線)。含水状態では PVA の非晶部には重水が可溶する。このため非晶部の PVA は含水率に応じて異なる SLD を示す。このとき青線の交点を不動点として、新しい波線が描ける。ここで描いている描像は、拘束非晶と非晶では含水率が異なるというものである。このため偏極度 (PHPN) が正に大きくなればなるほど (正偏極状態)、拘束非晶と非晶の SLD の差が増幅され、拘束非晶と非晶の識別に有利であろうと考えられる。DNP-SANS の測定結果を Figure.3(b) に示す。PVA の水素の偏極により、散乱プロファイルが大きく変化する。測定は 4K と 1K にて行き水素の偏極度は 1K において最大偏極度 80% に達することを確認した。波数 $q = 0.05$ 付近に見られるピークは PVA の結晶性のラメラ構造に由来する干渉性散乱である。負偏極状態から正偏極状態にかけて非干渉性散乱が単調に減少する。このため先に述べた効果 (拘束非晶と非晶の SLD の差が増幅されること) と合わせて拘束非晶の観察が有利になったと考えられ、この散乱プロファイルの変化を解析することで拘束非晶の構造情報抽出に取り組んだ。まずは 2 相系の Para-Crystalline model でプロファイルのフィッティング解析を試みたところ、高 q 側のピークの裾がうまく再現できないことが確認でき、2 相系ではなく、拘束非晶の存在を示唆する結果が得られたと考えた。より詳細な解析は追加検証実験なども含めて検討を進めていく。

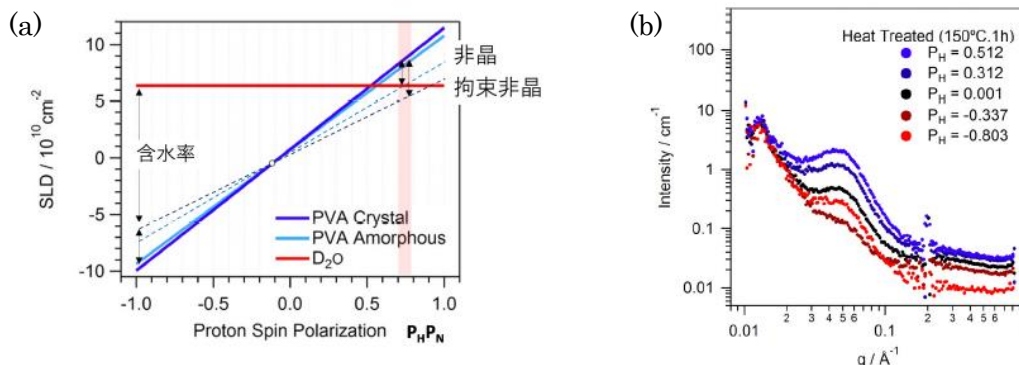


Figure3. (a) 重水浸漬の PVA フィルムの散乱長密度の偏極度依存性, (b) DNP-SANS プロファイル

4.Conclusion

本実験では、DNP-SANS を含水 PVA フィルムの構造解析を行ない、運動性の観点から確認されている拘束非晶を含めた PVA フィルムの高次構造解析に取り組んだ。その結果、拘束非晶の存在を示唆する結果が得られ、引き続き、詳細解析や考察を進めていき、ポリビニルアルコールフィルムの高次構造の理解をより深めていきたい。