

DNP-SANS を用いた含水 PVA フィルムの構造解析

株式会社クラレ¹・茨城大学² ○稲田 誠亮¹・津村 佳弘¹・原 哲也¹・能田 洋平²・小泉 智²

ポリビニルアルコール (PVA) は代表的な水溶性高分子であり、PVA が有する高い親水性や結晶性に着目した構造物性に関する研究はこれまでも盛んに行われてきた。PVA の用途は多岐に渡り、糊剤や接着剤、セメント補強用繊維、偏光フィルム原料、水溶性の包装フィルム、バリア包装材料などで使用される (Fig.1)。水中で膨潤・溶解させたり、水と接触する用途が多いことから、それぞれの用途で PVA が発現する性能を理解し、向上するためには、PVA 自身の構造解析だけではなく、PVA 中に含まれる水の構造解析と PVA-水の相互作用を解析することが必要である。



Fig.1 PVA とその用途 (株式会社クラレ 会社紹介資料より抜粋)

これまで我々は PVA と水が作り出す高次構造を様々な手法で解析してきた。その中で、いくつかの手法から PVA の非晶部には通常非晶部よりも運動性が低く、水に膨潤しにくい拘束非晶部と呼ばれる成分が存在することを明らかにした。この成分は重水浸漬下での T_2 緩和時間測定から運動性という観点で検出・定量することが可能で、結晶成分と同様に熱処理によって構造量が增大することが明らかになっている (Fig.2)。また、水浸漬下で測定した小角 X 線散乱解析により、これらの拘束非晶は結晶ラメラ構造の結晶間の非晶部に存在することが示唆されたため、結晶近傍に存在することにより運動性が低下した成分であることが考えられている。

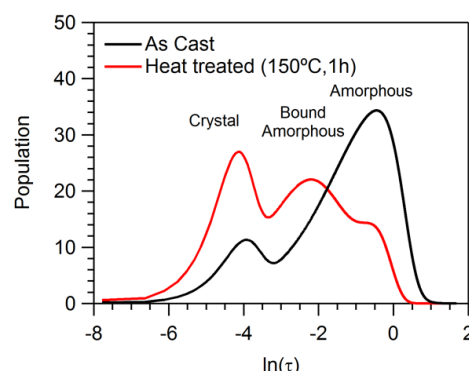


Fig.2 Relaxation spectra of PVA in D_2O obtained by T_2 measurements by pulsed NMR

しかし、このような拘束非晶成分を散乱法などの構造解析手法で、構造として検出できなかったことはない。その理由は拘束非晶成分と通常非晶成分では X 線の散乱長密度に差が生じず、小角 X 線散乱などの解析では拘束非晶部の構造を直接解析することができないからである。そこで、我々は拘束非晶成分の構造を解析するために、J-PARC MLF の中性子実験を積極的に利用している。重水浸漬下で小角中性子線散乱を測定することで、重水導入量が多い非晶部と導入量が少ない拘束非晶部で大きな散乱長密度差を付与することが可能であり、拘束非晶部の直接構造解析が可能であると考えた。さらに、MLF の中性子散乱/回折ビームラインである BL20 iMATERIA を管理する茨城大学と技術協力することにより、先進技術である動的核分極小角中性子散乱 (DNP-SANS) を用いて、含水 PVA フィルムの構造解析を共同で進めることとした。

Structural Analysis of PVA Films including water by DNP-SANS

Seisuke Inada¹, Yoshihiro Tsumura¹, Tetsuya Hara¹, Yohei Noda², Satoshi Koizumi² (¹Analytical Technology and Solutions Laboratory, Kurashiki Research Center, KURARAY CO., LTD, 2045-1 Sakazu Kurashiki Okayama, Japan ² Institute of quantum beam science, Ibaraki University, 2-1-1 Bunkyo, Mito, Ibaraki, Japan)

¹Tel: +81-86-423-2271, Fax: +81-86-422-4851, E-mail: Seisuke.Inada@kuraray.com

動的核分極とは、ゼーマン分裂による電子スピン偏極を核スピンの移動させ、非平衡定常状態として高い核スピン偏極度を実現する技術である。偏極中性子に対する水素の散乱長密度は水素原子のスピン偏極度に依存して変化するため、装置条件を変化させることで同一試料のままコントラストバリエーション測定が可能である。しかし、これまで DNP-SANS は合成ゴムやブロックポリマーなどの疎水性・非結晶性高分子のみに適用されており、親水性・結晶性高分子には適用されていなかった。そこで、本発表では親水性・結晶性高分子 PVA への DNP-SANS 適用のための検討と、DNP-SANS 測定結果および解析について報告する。

DNP-SANS の適用可能性を検証するための試料として、当社ラボにて製膜した PVA フィルムを使用した。製膜後に 150°C1 時間の熱処理を施したものと未熱処理 PVA フィルム（どちらも厚さ 100 μm）を測定用に準備した。DNP-SANS を適用するためには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。これまでの合成ゴム等の測定では主に TEMPO の蒸気導入法が用いられてきたが、同様の手法では PVA フィルムへの十分な TEMPO 導入は確認できなかった。この理由として TEMPO が疎水性分子であり、さらに PVA が室温でガラス状態であることが原因であると考えられた。そこで、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水溶液浸漬法を新たに開発した (Fig.3)。本安定ラジカル導入法では、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 量を制御することが可能であった。熱処理前の PVA フィルムでは 15mM 程度、熱処理後の PVA フィルムにおいては 90mM 程度の TEMPOL 水溶液に 2 日程度浸漬することで、どちらも DNP-SANS 測定に好適な 50mM 程度のラジカル導入量に達することが明らかになった。

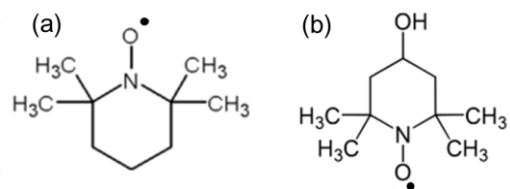


Fig.3 Chemical structures of (a)TEMPO and (b)TEMPOL

本測定では TEMPOL の重水溶液に PVA を浸漬し、PVA 内に重水と TEMPOL が存在する状態で DNP-SANS を測定した。PVA の結晶および乾燥状態の非晶部分の散乱長密度の水素偏極度依存性を Fig.4 に示す。実際には PVA 非晶部には重水が導入されることにより、PVA の非晶部は乾燥状態よりも大きい SLD を有すると考えられる。本測定の結果、PVA 中の水素原子の動的核分極により、散乱プロファイルが変調されることを確認した (Fig.5)。測定は 4K と 1K にて行い、中性子透過率から算出した水素スピン偏極度は 1K において最大偏極度 80% に達することを確認した。q = 0.05 付近に見られるピークは PVA の結晶ラメラ構造由来の散乱であることが考えられる。

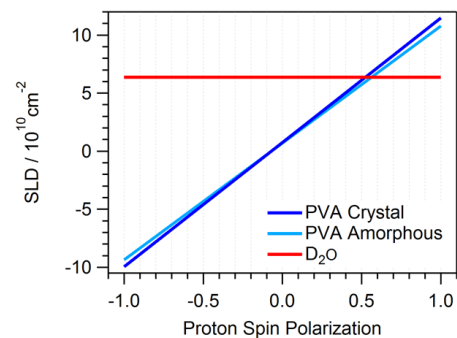


Fig.4 Spin polarization dependence of SLD

発表では重水膨潤状態の PVA 非晶部の SLD の見積もり、および得られた散乱プロファイルの解析、熱処理未実施の PVA フィルムとの散乱プロファイルの比較について報告する。

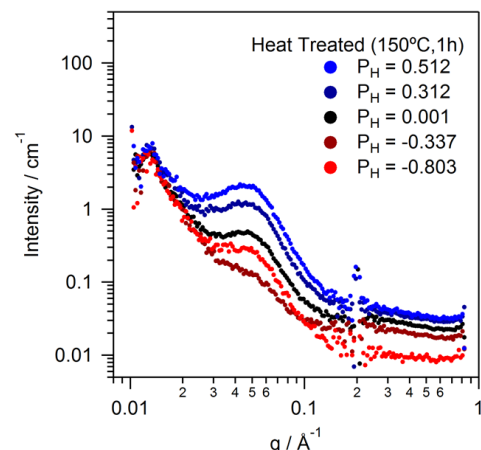


Fig.5 DNP-SANS Scattering profiles of PVA film