

小角 X 線散乱による二成分溶液のゆらぎと高分子構造

(愛知教育大¹, 豊橋技科大²)○森田 剛¹, 墨 智成²

【序】高分子鎖が超臨界流体中に存在する状態を考えてみると、様々な状況が現れる。超臨界流体の密度ゆらぎが高分子サイズより小さい状態から、臨界点に近づくにつれ高分子と同程度のスケールとなる。さらに臨界点に接近して密度ゆらぎが高分子サイズより大きくなった時、高分子鎖の構造はどのように変化するのだろうか？

臨界点近傍では、通常の液体構造とは全く異なる、極めて大きな分子分布の不均一を生じている。この大きなゆらぎの存在する溶媒中での高分子挙動は多様で変化に富む。二成分混合溶媒の液-液相分離臨界点近傍での超臨界溶媒によって無限希釈された高分子鎖の振る舞いは、先駆的に de Gennes らにより高分子物理の分野で議論されてきている[1,2]。一方で、いくつかの相いれない結果も報告されており、実験的にも理論的にも未だ確固たる結論は出ていない。

墨らは、単一流体の気-液臨界点近傍での高分子挙動を明らかにする事を目的に、液体の密度汎関数理論(DFT)に基づく新たな高分子シミュレーション手法を開発した。本手法を上記の系に適用した結果、疎溶媒性高分子の場合[3]も親溶媒性高分子の場合[4]も共に、臨界点近傍で大きく膨張することが理論的に示された(但しその膨張の程度は親溶媒性高分子の方が大きい)。この結果は、単一流体と二成分混合流体との違いはあるが、どちらの系も臨界密度ゆらぎが存在する系という点で、前述の de Gennes[1,2]らの結果と比較されるべきであるが、両者はむしろ逆の傾向を示している。

この研究に引き続き、二成分混合流体の液-液相分離臨界点近傍での高分子挙動についても同様の手法で解析を行った。それにより、気-液相転移の場合と異なり、高分子-溶媒間相互作用に依存して、臨界点近傍において高分子鎖が膨潤する場合と、しない場合がある事を見出した。それぞれの結果を解析したところ、高分子鎖が大きく膨潤した場合は、一方の溶媒が高分子周りに集まり、もう一方の溶媒は高分子から遠ざかる傾向、すなわち高分子周りで液-液相分離が増幅される傾向にある事が示された。一方、臨界点近傍であるにも関わらず、高分子鎖がほとんど影響を受けない場合では、どちらの溶媒もわずかに高分子から遠ざかる傾向にあるが、液-液相分離傾向はほとんど見られない事が示された。以上の結果から二成分混合溶媒の系では、溶媒の高分子に対する選択的親和性が重要な要因である事が明らかと成った。しかしながら、これらの結果は前述の de Gennes[1,2]らのいずれの理論とも対応しておらず、この問題に対する最終的な決着は実験による検証に頼らざるを得ない。

本研究では、特に、液-液相分離の臨界点近傍での大きな臨界密度ゆらぎが存在する二成分溶液中での高分子挙動を小角 X 線散乱実験により調べる事により、二成分溶液のゆらぎが高分子構造といかなる相関があるかに関し議論することを目的とする。

【実験】小角 X 線散乱測定は、高エネルギー加速器研究機構の放射光共同利用実験施設にある BL-15A にて行った。二成分溶液には 48.9 °C に下部臨界点を有する 2-ブトキシエタノール(BE)-水系を用い、BE 濃度は臨界組成である 30 wt%であった。高分子には重量平均分子量 22,000 のポリビニルアルコール(PVA)を用いた。PVA は水と親溶媒的な相互作用を持つと考えられる。PVA-BE-水系に対し、温度を 26.0(規格化温度 $T/T_c = 0.929$, T_c : 臨界温度(K)), 39.6(同 0.971), 44.4(同 0.986), 47.0(同 0.994), 及び、48.0 °C(同 0.997)と変化させ小角散乱シグナル

を測定した。露光時間は 600 秒であり、開発された X 線透過強度の同時測定装置[5]を適用し吸収係数を同時測定した。X 線露光中に溶液の温度は ± 0.01 K に保たれ、過剰散乱強度を算出する際に対照となる BE-水系の測定温度とも ± 0.01 K で一致させた。

PVA 濃度は 0.10 wt%であったが、以下の基準により濃度を決定した。0.01, 0.05, 0.10, 0.25, 及び、0.50 wt%の各 PVA 水溶液に対し、露光時間 1800 秒で小角 X 線散乱測定を行った。得られた散乱強度を Guinier プロットし回転半径 R_g を算出した。0.01 と 0.05 wt%では有意な散乱強度は得られず、0.10 wt%が検出限界であるとした。さらに、 R_g の濃度依存性を検討し、0.10 wt%が希薄系と扱える濃度であることを確認した。

【結果と考察】二成分 BE-水溶液と三成分 PVA-BE-水溶液の各小角散乱強度から、高分子混合に由来する過剰散乱強度を求めた。図 1 に示す。溶液の温度が臨界点近傍になるに従い、過剰散乱強度の増大が観測された。ここで、高分子間の凝縮による効果は、高分子の溶液中濃度が低く希薄系であること、さらに、観測された過剰分が大きいことから考えにくい。

得られた過剰散乱強度から高分子鎖の構造情報を得るため R_g を算出した。PVA 高分子鎖の水溶媒中(0.10 wt%)での R_g は 48 Å と評価された。これを規格化の基準とした PVA-BE-水系における R_g の増加分 R_g^* を図 2 に示す。溶媒である BE-水溶液は下部臨界点の臨界組成に設定されており、臨界温度に接近するに従い、密度ゆらぎと濃度ゆらぎが極めて増大し、二次転移的に温度変化していると考えられる[6]。図に示される通り、ゆらぎの増大に伴い、急激に R_g^* が増加し、水に溶解した状態より 2.4 倍程度となった。

過剰散乱強度と R_g^* の増加は、溶解した高分子鎖が高分子構造として膨張したか、または、高分子鎖に溶媒分子がより溶媒和し、数密度、特に新和性を有する水分子の数密度が増大した領域が高分子周りに生成されたかが考えられる。高分子鎖の膨張を見ているのか、溶媒和状態の変化を観測したのか、散乱強度変化だけでは断定できないが、溶媒のゆらぎの増大に伴い、水が高分子鎖により新溶媒的に相互作用し、高分子への選択的溶媒和が顕著となっていることは確かである。加えて、部分モル体積などの熱力学量を含めた議論を行う。

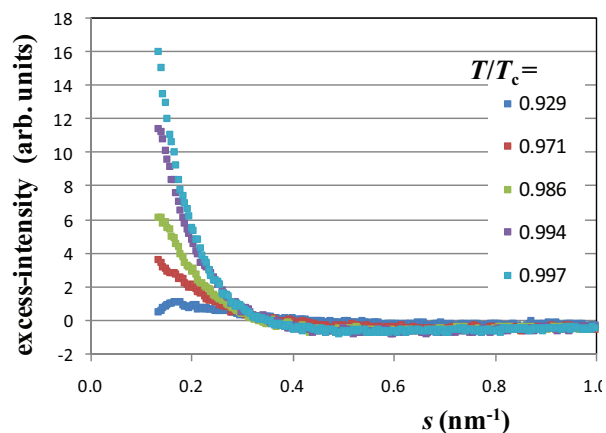


Fig. 1 Excess scattering intensities for poly(vinyl alcohol)-2-butoxyethanol-water mixtures near the critical point.

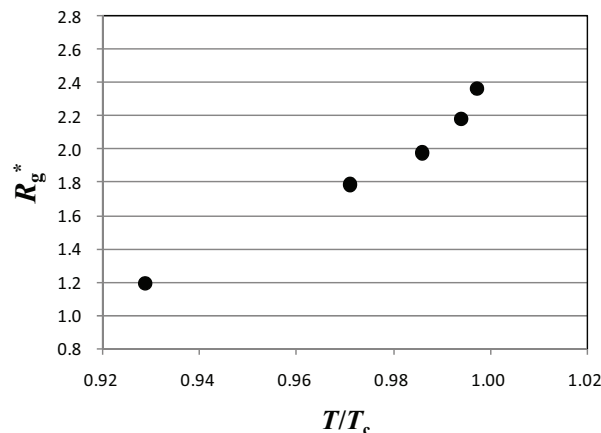


Fig. 2 Temperature dependence of R_g^* near the critical point.

参考文献

- [1] P.-G. de Gennes, J. Phys. (Paris) 37, L59 (1976).
- [2] F. Brochard and P.-G. de Gennes, Ferroelectrics 30, 33 (1980).
- [3] T. sumi and H. Sekino, Chem. Phys. Lett. 407, 322 (2005).
- [4] T. Sumi and H. Sekino, J. Chem. Phys. 122, 194910 (2005).
- [5] T. Morita, Y. Tanaka, K. Ito, Y. Takahashi and K. Nishikawa, J. Appl. Cryst., 40, 792 (2007).
- [6] K. Nishikawa, Y. Kasahara and T. Ichioka, J. Phys. Chem. B, 106, 693 (2002).