

1. Introduction

水素原子の中性子に対する散乱長密度 (SLD) は水素原子の偏極度によって変化することが知られている。この特徴を利用して安定ラジカルとの動的核分極 (DNP) により、水素原子の偏極度を変調し、同一試料でコントラストバリエーション測定が可能な動的核分極小角中性子散乱 (DNP-SANS) の技術開発が BL20 iMATERIA にて実施されている。一部の高分子材料では DNP-SANS を用いた検討が進められているが、主にゴム材料などの疎水性材料を中心に技術開発が進められてきた。そこで、本実験では、DNP-SANS の適用可能性を広げ、より広い材料に適用させるために、親水性高分子と水からなる材料の DNP-SANS 測定を実施した。

2. Experiment

本実験の試料として、フィルム化したポリビニルアルコール (PVA) を準備した。フィルムは溶媒キャスト法にて作製し、乾燥後に 150°C で熱処理することで結晶化度の差を生じさせた。広角 X 線回折から求めた見かけの結晶化度は熱処理前：30%、熱処理後：40%程度であった。

DNP-SANS 測定では DNP の起点となる安定ラジカルを試料に導入する必要がある。これまでは TEMPO を昇華させ、密閉容器中で試料をその蒸気に暴露させることで導入していたが、疎水性である TEMPO は親水性高分子である PVA フィルムには導入されにくいことが事前の検討で明らかになった。したがって本実験では、水に可溶である TEMPOL の水溶液に PVA フィルムを 2 日間浸漬し、乾燥させることで安定ラジカルが導入された PVA フィルムを得た。DNP 効率の良い濃度範囲は 50mM 程度であるため、PVA フィルム中のラジカル濃度が 50mM 程度になるように TEMPOL 水溶液濃度を熱処理前：15mM、熱処理後：70mM と調整した。

DNP-SANS の測定は、PVA フィルムを重水に浸漬した状態で、4K および 1K で実施した。

3. Results

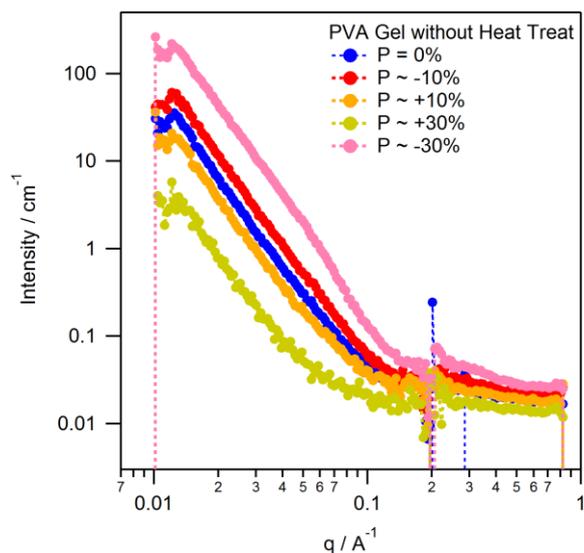


図 1 熱処理前の PVA フィルムの測定結果

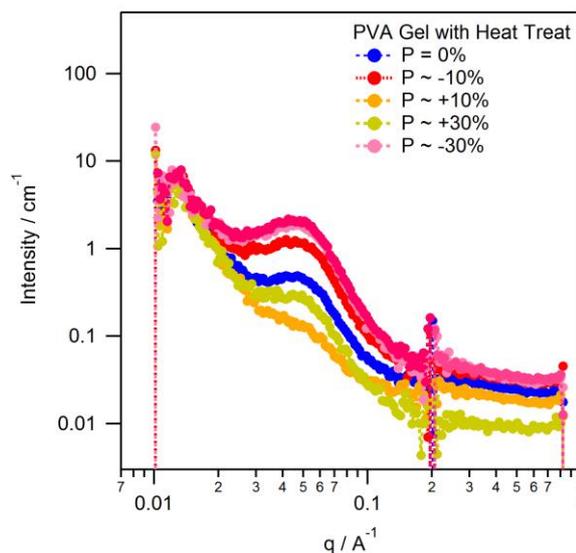


図 2 熱処理後の PVA フィルムの測定結果

実験当日はDNP-SANS装置に付随するNMRの不調により正確な水素偏極度がわからなかったため、後日に茨城大学能田氏が中性子透過率から水素偏極度を算出し、連絡を受けた。その計算では、本実験における水素偏極度は+50%から-80%まで変調することができており、目的としていた親水性高分子材料へのDNP-SANS適用検討としては成功と考えている。

一方で、図1、2からわかるように熱処理前後で散乱プロファイルが大きく変化しており、熱処理後試料では結晶成長に伴う高分子ラメラ構造の増大が観測されていると考えている。今後、膨潤PVA非晶、PVA非晶、PVA結晶の3成分からなる散乱を考えて、部分散乱関数分解を行うことでそれぞれの構造を熱処理前後で比較していきたい。そのために、今後も茨城大学小泉教授、能田氏、ミュンヘン工科大学Dr. Henrich Frielinghausらと共同で解析を進めていく。

4. Conclusion

本実験ではDNP-SANSを親水性高分子に適用した。ラジカル導入方法を変更したところ、疎水性高分子と同等の水素偏極度を達成でき、DNP-SANSの水溶性高分子への適用は十分に可能であると考えられる。また、DNP-SANSにより測定した試料間で顕著な構造差が観測された。その詳細については得られた散乱プロファイルを部分散乱関数分解することで今後解析を進める。

以上 2頁