

ゆらぎの大きな場における高分子構造の変化

森田剛¹, 田中英一¹, 墨智成² (¹愛知教育大, ²豊橋技科大)

[緒言] 液液の臨界点や気液の臨界点近くでは, 分子分布に大きな不均一が生じている. このような「ゆらぎ」の大きな場において, 溶液中にある高分子がいかにか振る舞うか興味を持たれる. これは, 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. 最近, Grabowski らにより蛍光分光法を用いた測定がなされ, 臨界点に接近してゆらぎが増大するにつれ, 高分子鎖が収縮することが報告された[3]. これは de Gennes らによる議論と対応する. しかし, 拡散係数からの見積もりであり, 臨界点近くでの critical slowing down の影響が無視できず不確定要素がある. 一方で, 墨らは, 高分子に対し, 溶媒を構成する二種の各成分に相互作用の差がある場合, 臨界点に接近するにつれ, 高分子鎖は膨張すると理論的に予測している[4].

そこで本研究では, 小角 X 線散乱法を用い, 液液臨界点近くで溶媒溶液のゆらぎを大幅に変え, 各成分に相互作用のコントラストのある系を設定し, これによる高分子構造の変化を測定することを目的とした.

[実験] BL-15A にて小角 X 線散乱測定を行った. 高分子にはポリビニルアルコール(PVA, Mw: 22,000)を, 溶媒溶液には 2-ブトキシエタノール(BE)水溶液を用いた. BE-水系は, 30wt%と 50 °C で下部臨界点を示し, 本測定に適している. 露光時間は 600 秒で行った. 本測定は, 大きなゆらぎを持つ溶媒溶液から, 高分子分の過剰散乱を精度よく分離することが必須となる. このため, 吸収係数の高精度の見積もりが必要であるが, 吸収係数同時測定装置を用いてこれを行った[5,6]. なお, 本装置は 15A にてユーザーに公開されている[7].

[結果と考察] 高分子鎖の広がり具合を示す回転半径は, 臨界点に接近するにつれ大きく増大した. また, 散乱プロファイルから距離分布関数を計算したところ, これも, 大きな膨張を示す結果となった. 本系は, PVA と溶媒溶液成分の水が良溶媒的であり, これに対応した選択的溶媒和が起きていると考えられる. さらに, 高分子溶液では臨界点の低温側へのシフトも観測された. これは, 界面張力の増加によるシフトであり, 選択的溶媒和を裏付ける. 以上は, 墨らによる理論計算を支持している.

[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] C.A. Grabowski and A. Mukhopadhyay, Phys. Rev. Lett. 98, 207801 (2007). [4] T. Sumi et al., Liquid Matter conference. [5] T. Morita and Y. Tanaka et al., J. Appl. Cryst. (2007). 40, 791. [6] E. Tanaka et al., PF Activity Report (2007). [7] 森田剛ら, 第 26 回 PF シンポジウム.