

剪断変形下の高分子溶液のSANS解析

利用者 奥田 治己¹、林田 賢吾¹、岡田 一幸²、中川 武志²、富田 直人³
 所属 ¹東レ株式会社、²株式会社東レリサーチセンター、³山形大学

1. はじめに

高分子溶液系として分子量の異なるポリアクリロニトリル(PAN)を含む溶液について、剪断変形下における小角中性子散乱実験を行った結果、剪断により散乱強度が増大する傾向を見出した。せん断により濃度揺らぎが誘起されるものと考えられる。

2. 実験目的

剪断流動下での高分子融液、溶液の構造を中性子散乱で行う研究は多数行われている。例えば、線形粘弾性領域での高分子鎖のコンフォメーションや変形に関するもの¹⁾、非線形粘弾性領域の研究²⁾、チューブ理論を背景とした理論的考察^{3),4)}などが挙げられる。これらは試料高分子全体または平均的な分子量を対象にした実験であり、基礎的な研究として重要なものである。最近、i-PPの中性子散乱によって、高・低分子量の成分が繊維構造(シ-ガ-ブ)のどの部分に取り込まれるのかを検討した研究が報告された⁵⁾。この研究は高分子融液系での検討であるが、溶液系の場合には高分子のコンフォメーションが異なるため、改めて実験検討が必要となる。そこで我々は、高分子溶液としてPAN溶液を選択し、剪断変形下での構造形成に関して検討した。

3. 実験方法

試料として、重量平均分子量(以降、 M_w と記載する)が670万のPAN(UHMw-d)、 M_w が30万のPAN(LMw)、溶媒として重水素化ジメチルスルホキシド(DMSO-d)を用いた。PANはどちらも水系懸濁重合により合成した。これらを表1の組成で混合し測定に供した。小角中性子散乱実験には、研究原子炉JRR-3に附設された小角中性子散乱測定装置SANS-Jを用いた。剪断セルには、Linkam CSS-450を用い、窓材として厚みの合計が0.8mmのAl板を使用し、試料厚みは2mmとした。中性子波長は6.5 Åであり、カメラ長は10mとした。測定は定剪断(剪断速度 = 0, 25, 50 s⁻¹)を印加しながら、室温で2時間行った。いずれの条件においても得られた散乱像は等方的であったため、得られた2次元散乱像を円環平均処理により一次元化し、吸収補正した後にセルブランクを差し引いた。

4. 研究成果

図1は、剪断速度25 s⁻¹において得られた、サンプル1および2の散乱曲線である。サンプル1はS/N比が悪い形状の詳細な解析には立ち入らないが、小角側で散乱強度の増大が見られることから、LMwとDMSO-dの二成分系の段階で既に、絡み合い網目の熱揺らぎに加えて、よりスケールの大きな濃度揺らぎを有していることが示唆される。UHMwを含むサンプル2も同様の傾向であった。剪断の影響をみるために、3通りの剪断速度で測定した結果を図2に示す。剪断速度が大きいほど小角側の立ち上がりが急になったことから、剪断により濃度揺らぎが誘起されていると考えられる。UHMwを含まないサンプル1でみられた小角側の立ち上がりとは、サンプル2で剪断に依存して増大した小角側の立ち上がりが同一の現象に起因するかは不明であるが、剪断印加により溶液構造の不均一性が増していると考えられる。

5. 結論・考察

PAN溶液の小角中性子散乱実験を行い、以下の結果を得た。

- (1) PAN溶液はUHMwを含まない場合でも、濃度揺らぎを有することが示唆される
- (2) UHMwを含む場合、剪断に伴って濃度揺らぎが増大する
 今後、光散乱、中性子散乱を用いて、より広いq範囲のデータを拡充させ、モデルフィッティングから溶液構造の概要を明らかにしていく。

6. 引用(参照)文献等

- 1) Macromolecules; 1993, 26, 4356, PRL; 1998, 81, 4524.
- 2) Macromolecules; 2004, 37, 9083.
- 3) Science; 2003, 301, 1691.
- 4) Adv. Phys.; 2002, 51, 1379.
- 5) Science; 2007, 316, 1014

表1 サンプル

	UHMw-d (wt%)	LMw (wt%)	DMSO-d (wt%)
サンプル1	0	20	80
サンプル2	0.3	19.7	80

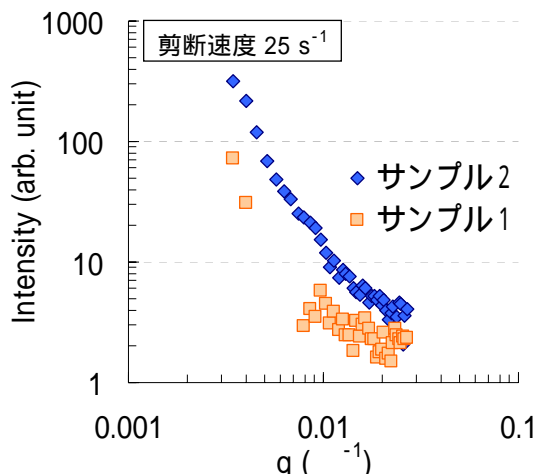


図1 UHMWの有無

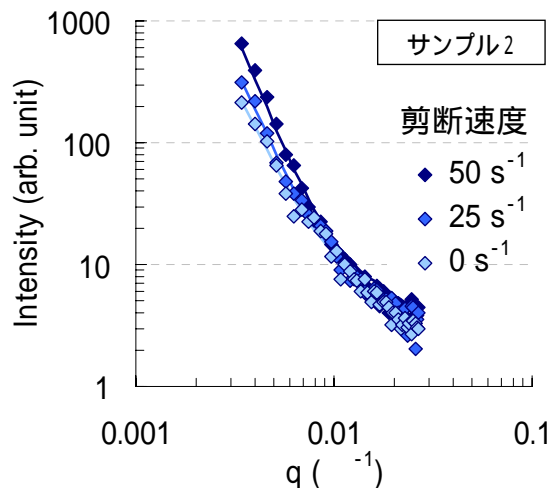


図2 剪断速度の影響