

実験報告書様式(一般利用課題・成果公開利用)

(※本報告書は英語で記述してください。ただし、産業利用課題として採択されている方は日本語で記述していただいても結構です。)

	Experimental Report 	承認日 Date of Approval 2016/11/18 承認者 Approver Kaorus Shibata 提出日 Date of Report 2017/4/7
課題番号 Project No. 2015A0079 実験課題名 Title of experiment Study of Cold Crystallization Water Dynamics in Polyvinylpyrrolidone Aqueous Solutions 実験責任者名 Name of principal investigator 中田 克 所属 Affiliation 株式会社東レリサーチセンター	装置責任者 Name of Instrument scientist 柴田 薫 装置名 Name of Instrument/(BL No.) DNA/(BL 02) 実施日 Date of Experiment 2016/11/4-8	

試料、実験方法、利用の結果得られた主なデータ、考察、結論等を、記述して下さい。(適宜、図表添付のこと)
 Please report your samples, experimental method and results, discussion and conclusions. Please add figures and tables for better explanation.

1. 試料 Name of sample(s) and chemical formula, or compositions including physical form.
試料: ポリビニルピロリドン(PVP)水溶液 化学式: C_6H_9ON/nH_2O 、 C_6H_9ON/nD_2O $n = 2, 9$ 測定温度: 210, 240, 260, 280, 300 K 試料形態: 液体

2. 実験方法及び結果 (実験がうまくいかなかった場合、その理由を記述してください。)
Experimental method and results. If you failed to conduct experiment as planned, please describe reasons. <p>PVP 粉末を 110 °C にて 1 晩真空乾燥した試料について、グローブボックス内にて軽水あるいは重水を加えて、目的の含水率(PVP モノマーユニット当たりの水分子数 n で $n = 2, 9$)の PVP 水溶液を調製し、Al 製二重円筒セルに封じた。試料厚さは中性子透過率が約 90%となるように、0.2~0.5 mm に調整した。各試料で 210~300 K の温度範囲で中性子準弾性散乱測定を行い、各温度で約 2 時間半の積算を行った。</p> <p>V ロッドの測定結果を用いて散乱強度を補正し、動的構造因子 $S(Q,E)$を得た。図 1 に 300 K における $n = 2, 9$ の軽水、重水試料の $S(Q,E)$をそれぞれ示す。$n = 2$ では弾性散乱強度や線幅においてわずかに Q 依存性を示しており、一方、$n = 9$ では弾性散乱強度や線幅が顕著な Q 依存性を示すことがわかった。</p> <p>KWW 関数を用いて 300 K における $S(Q,E)$のフィッティング解析を行った(図 2 参照)。D_2O 試料からは PVP の緩和時間や弾性非干渉性構造関数(EISF)を求め、H_2O 試料については PVP の緩和時間、EISF および PVP/水の非干渉性散乱寄与を固定して水の緩和時間、EISF を解析した。図 3 に得られた緩和時間の Q 依存性を示す。$n = 2$ における PVP の緩和時間はほとんど Q 依存性を示さず、局所的にダイナミクスが拘束されてお</p>

2. 実験方法及び結果(つづき) Experimental method and results (continued)

り、水分子は約 2.8 Å の空間内($Q > 1.13 \text{ \AA}^{-1}$)で制限された拡散運動をしていることが示唆された。一方、 $n = 9$ において、PVP は約 3.2 Å の空間内($Q > 0.97 \text{ \AA}^{-1}$)で拡散運動し、水分子は測定した全 Q 範囲で拡散運動していることがわかった(図 4)。得られた水の拡散係数($3.1 \times 10^{-3} \text{ \AA}^2\text{ps}^{-1}$ @ $n = 2$, $6.2 \times 10^{-2} \text{ \AA}^2\text{ps}^{-1}$ @ $n = 9$)は磁場勾配 NMR から見積もられた値とよく一致した。

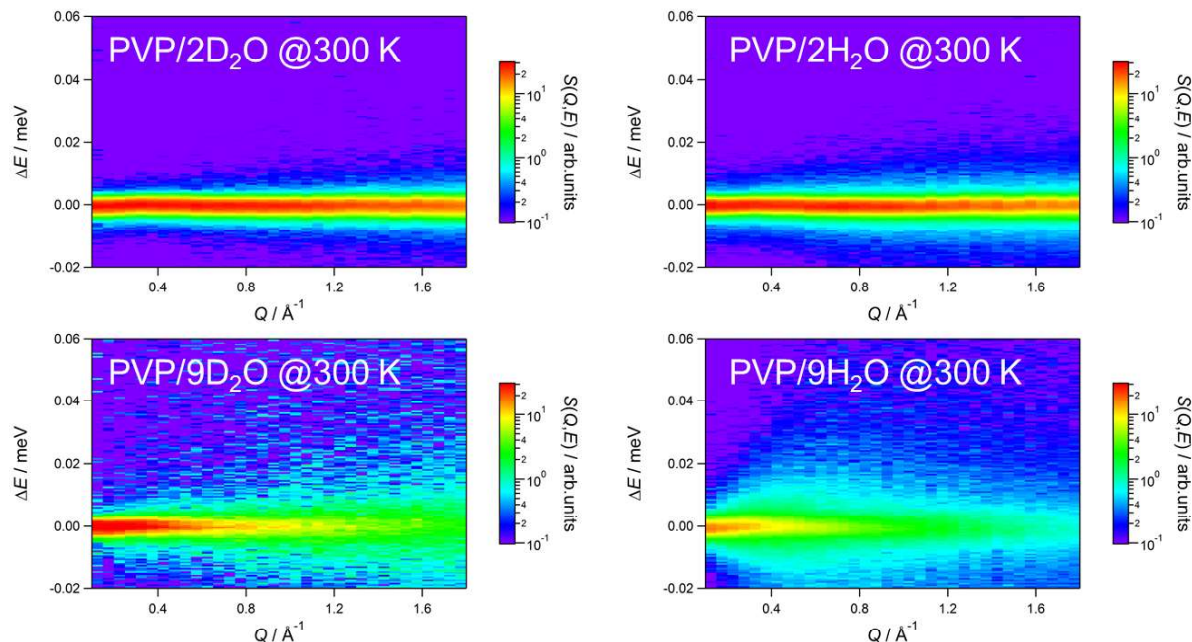


図 1 各 PVP 水溶液の動的構造因子 $S(Q, E)$

各 EISF を直径 R の球内における拘束運動モデル(Volino-Dianoux model)で解析し、拘束サイズ R 、immobile な成分比 f を評価した(図 5)。その結果を下表に示す。

含水率	$R_{\text{PVP}}/R_{\text{Water}} (\text{\AA})$	$f_{\text{PVP}}/f_{\text{Water}}$
$n = 2$	2.6/5.2	0.75/0.36
$n = 9$	3.5/-	0.06/-

f の値を比べると、 $n = 2$ において PVP の約 7-8 割、水の約 4 割が immobile であるのに対して、 $n = 9$ では 1 割弱の PVP のみが immobile であることが示唆された。 $n = 2$ における PVP の EISF からは $R_{\text{PVP}} = 2.6 \text{ \AA}$ と見積もられた。これはピロリドン環の半径 $2 \sim 3 \text{ \AA}$ とよく一致しており、ピロリドン環の局所的な運動と対応していると考えられる。 $n = 2$ では、水成分にも弾性散乱寄与が含まれており、水の EISF から $R_{\text{water}} = 5.2 \text{ \AA}$ と見積もられた。ピロリドン環の周囲に約 1 個分の水分子が水和し、ピロリドン環とともに局所的な運動をしていると考えられる。また、 $n = 9$ においては $R_{\text{PVP}} = 3.5 \text{ \AA}$ とわずかに大きくなっており、ピロリドン環に加えて主鎖の運動も共同で起こっていると考えられる。

今後、300 K 以外の温度についても解析を行い、緩和時間の活性化エネルギーや低温においても凍らない不凍水のダイナミクス解析を行う。

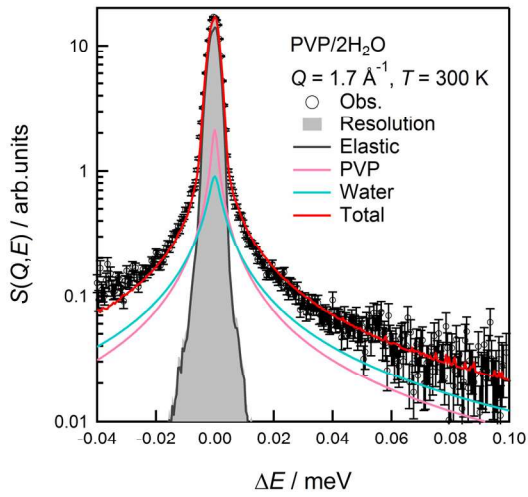


図 2 PVP/2H₂O におけるフィッティング結果

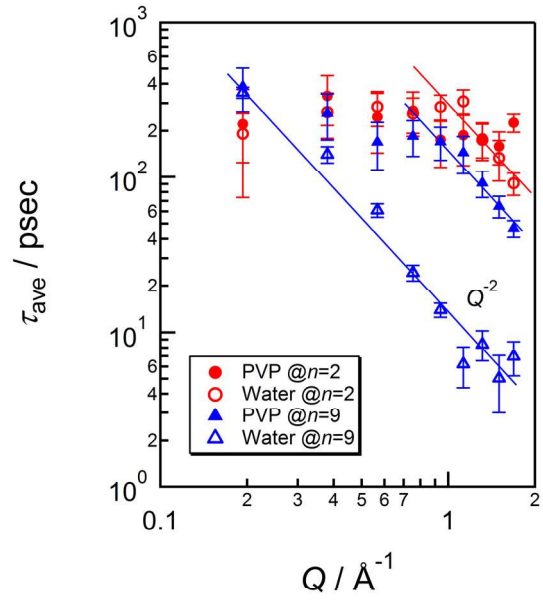


図 3 緩和時間の Q 依存性

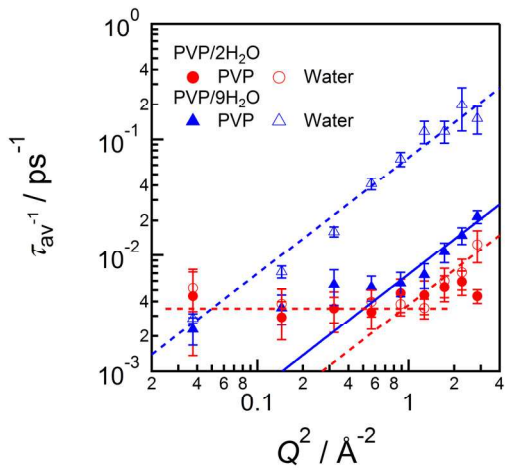


図 4 PVP および水の拡散係数

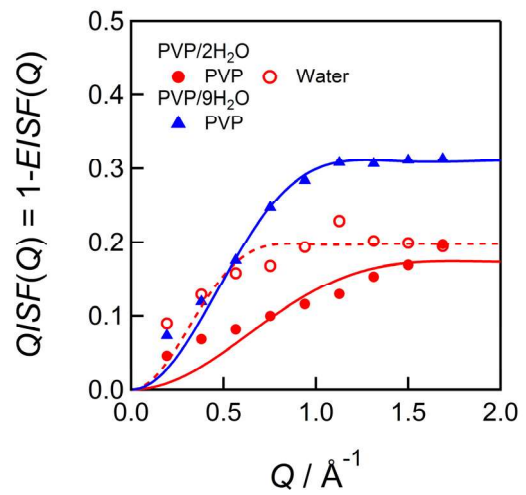


図 5 PVP および水の QISF (= 1-EISF)