

Title	共重合くし形高分子における構造形成
Author(s)	白川, 創一
Citation	
Issue Date	1997-12
Type	Thesis or Dissertation
Text version	none
URL	http://hdl.handle.net/10119/2423
Rights	
Description	Supervisor:佐々木 伸太郎 教授, 材料科学研究科, 修士

共重合くし形高分子における構造形成

白川 創一 (佐々木研究室)

【緒言】性質の異なる化学種またはセグメントの連結様式が高次構造にどのような影響を与えるのかを明らかにし、構造制御の指針を探ることを目的とする。本研究では、側鎖に長鎖アルキル基を有するくし形高分子の固体構造を調べることにした。これらは結晶性の側鎖部と非晶性の主鎖部からなる層構造を形成することが知られている。

【実験】ラジカル重合によりポリアクリル酸 n -オクタデシル (PA18-100)、および、アクリル酸 n -オクタデシルとアクリル酸メチルの共重合体 (PA18- x 、 x は前者のモル分率) を合成し、NMR により同定した。配向試料及び溶融結晶化試料の構造とその形成過程を、平板イメージングプレート検出器を用いた X 線回折法により調べた。

【結果と考察】

(1) 側鎖構造

側鎖の一部は結晶性の秩序構造を形成する。熱測定で求められた融点 T_m は PA18-100 で 49 °C であった。一軸配向試料の側鎖の凝集に由来する回折 (面間隔 $d_s \sim 4.15 \text{ \AA}$) の配向解析から、(a) アルキル基はヘキサゴナル充填をしており長軸方向 [001] は層面に垂直である、(b) 長軸に垂直な面法線の配向特性は、 $x \geq 85$ では高度に選択的 (延伸方向 $\perp$ [100]) であったが、 $x \leq 70$ では [001] まわりの方位分布は均一であった。また、回折線の積分幅から側鎖構造体の平均的な太さは約 80 Å と推定された。

(2) PA18-100 の層構造

小角領域において観測された $d_1 \sim 51 \text{ \AA}$ 、 $d_2 \sim 28 \text{ \AA}$ 、および $d_3 \sim 17 \text{ \AA}$ の回折は層の繰り返し構造に由来するものと思われ、その周期約 51 Å はアルキル基の end-to-end 型の配列による二重層構造に対応している。 T_m に近付くと一時的に $d'_1 \sim 90 \text{ \AA}$ が観測され、さらに T_m 直下では小角領域に主な散乱が見られなくなる。 T_m 以上では $d'_2 \sim 28 \text{ \AA}$ の位置に散乱が再び出現する。 T_m 以上の温度では、融解した側鎖の海の中に主鎖が hexagonal-cylinder 状に分散した構造をとる。

(3) PA18- x の層構造

x が 85 と 70 の間で側鎖の配向特性が異なっていたが、面間隔にもこの組成域で不連続が見られた。解析の結果、 $x \geq 85$ では end-to-end 型、 $x \leq 70$ では interdigitation 型の層構造であることが分かった。さらに x の減少に伴って、層間隔の増大とそれに対応する反射強度の著しい増加が見られた。このことから、側鎖の数が少なくなることにより側鎖が互いに入り込んだ interdigitation 型層構造が可能になり、さらに、主鎖がより折り畳まれ、主鎖部の厚さが大きくなるものと考えられる。

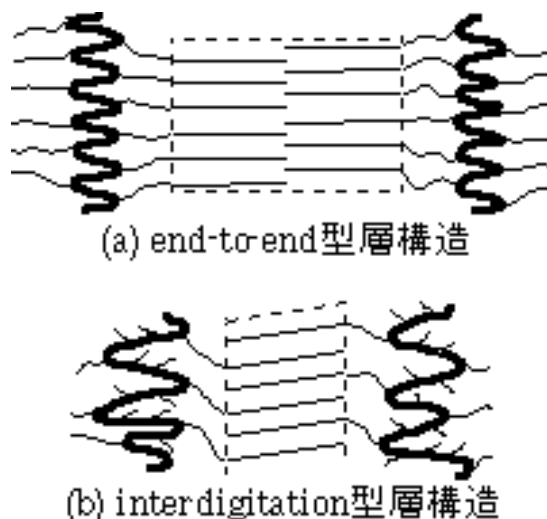


図 1: 層構造の模式図

keywords

くし型高分子、広角X線回折法、配向解析、End-to-end 型層構造、Interdigitation 型層構造