

Title	高ガラス転移温度を有する結晶性-非晶性2元ブロック共重合体の高次構造
Author(s)	藤本, 雅人
Citation	
Issue Date	1998-03
Type	Thesis or Dissertation
Text version	none
URL	http://hdl.handle.net/10119/2428
Rights	
Description	Supervisor:野島 修一 助教授, 材料科学研究科, 修士

高ガラス転移温度を有する結晶性-非晶性 2 元ブロック共重合体の高次構造

藤本 雅人 (野島研究室)

【緒言】結晶性鎖を含むブロック共重合体の結晶化挙動と最終高次構造は、結晶化温度における共重合体自身の運動性に強く影響を受ける。例えば、ガラス転移温度が約 100 のポリスチレンブロックと融点が約 55 のポリ(ϵ -カプロラクトン)ブロックから成る 2 元ブロック共重合体 (PCL-*b*-PS) では、PCL 鎖の結晶化温度において PS 領域がガラス状態にある。したがって共重合体の運動性は非常に小さく、PCL 鎖の結晶化は大幅に制限されるであろう。本研究では、種々の結晶化条件において PCL-*b*-PS 中の PCL 鎖の結晶化を試みる。これらの結果より、結晶化時における分子の運動性と形成する高次構造との関係を解明することを目的とする。

【実験】研究に用いた PCL-*b*-PS は真空下でアニオン重合により合成した。合成した試料の分子特性を表に示す。PCL 鎖の結晶化は融解状態から急冷し等温結晶化させる方法と、溶媒キャスト法により結晶化させる方法を用いた。溶媒キャスト法では、両ブロック鎖の共通溶媒であるトルエンを用い、種々の温度で溶媒を蒸発させた。試料の融点と PCL 部分の結晶化度 χ は示差走査熱量計により求めた。また、結晶化後に形成する高次構造は小角 X 線散乱 (SAXS) 法により評価した。

【結果と考察】PCL-*b*-PS を融液から急冷し 20 ~ 50 で等温結晶化させた場合、PCL 鎖の体積分率の小さい A3 と A4 では融解ピークを観察できなかった。一方、溶媒キャスト法により 20 で結晶化させた場合は、全ての共重合体で 30 ~ 70% の大きな結晶化度を示した。これは溶液中では PCL-*b*-PS は十分な運動性を有しており、融液に比べて結晶化しやすいためであると考えられる。SAXS 測定の結果、これらの溶媒キャスト試料からはラメラくり返し構造に起因する散乱ピークが見られた。しかし、溶媒キャスト時の温度 (結晶化温度) が高くなると、 χ は極端に小さくなり、SAXS 測定では有意な散乱ピークが観察できなかった。結晶化温度が高くなると溶媒の蒸発速度は大きくなり、同時に、結晶化速度は小さくなる。この結果、高温では PCL 鎖の結晶化が十分進行しないうちに PS 鎖がガラス化し、分子運動が凍結すると考えられる。すなわち、PCL 鎖の結晶化と PS 鎖のガラス化が競合する結果、結晶化温度に複雑に依存した種々の高次構造が形成される。

Table 1. Characterization of polymers

notation	polymer	total M_n^a	M_w/M_n^b	PCL/PS ratio ^c (vol.%)
A1	PCL- <i>b</i> -PS	18,000	1.75	73 / 27
A2	PCL- <i>b</i> -PS	12,000	1.41	34 / 66
A3	PCL- <i>b</i> -PS	23,000	1.21	26 / 74
A4	PCL- <i>b</i> -PS	12,000	1.18	13 / 87

^a Determined by VPO. ^b Determined by GPC. ^c Determined by ¹H-NMR.

keywords

結晶性-非晶性 2 元ブロック共重合体、結晶化、ガラス転移、高次構造