

Title	結晶性--非晶性 2 元ブロック共重合体の高次構造の分子量依存性
Author(s)	遠藤, 隆二
Citation	
Issue Date	1999-03
Type	Thesis or Dissertation
Text version	none
URL	http://hdl.handle.net/10119/2599
Rights	
Description	Supervisor:野島 修一 助教授, 材料科学研究科, 修士

結晶性-非晶性 2 元ブロック共重合体の 高次構造の分子量依存性

遠藤 隆二 (野島研究室)

【緒言】 低分子量ブロック共重合体では、ブロック鎖の結晶化に伴って前もって存在するマイクロ相分離構造は崩壊し、ラメラくり返し構造（結晶層と無定形層のくり返し構造）が形成する。一方、高分子量ブロック共重合体では、マイクロ相分離構造が安定なため、ブロック鎖はマイクロ相分離構造内で結晶化すると予想される。本研究では、様々な分子量を持つ ϵ -カプロラクトン（結晶性）-ブタジエン（非晶性）2 元ブロック共重合体 (PCL-*b*-PB) を合成し、マイクロ相分離構造から PCL 鎖の結晶化を試みる。形成する高次構造を 小角 X 線散乱 (SAXS) 法と示差走査熱量計 (DSC) により調べ、この高次構造の分子量依存性を解明することを目的とする。

【実験】 種々の分子量を持つ PCL-*b*-PB は、*n*-ブチルリチウムを開始剤としてトルエン中でブタジエンをリビングアニオン重合した後、 ϵ -カプロラク톤を開環重合して合成した。得られた試料の分子特性を Table 1 に示す。マイクロ相分離構造を持つ PCL-*b*-PB を様々な結晶化温度 T_c に急冷し、約 24 時間 PCL 鎖を結晶化させることにより、系中に高次構造を形成させた。SAXS 測定は、回転対陰極型 X 線発生装置と 1 次元位置敏感型比例計数装置を組み合わせで行った。DSC 測定では、種々の T_c で結晶化した試料を 5 °C/min で昇温し、その融解挙動を調べた。

【結果と考察】 種々の試料に対して SAXS 曲線のピーク位置から算出した長周期（高次構造のくり返し周期）の温度依存性を Fig. 1 に示す。ここで DSC 測定の結果から、図中の白抜きの記号 (open symbols) は PCL 鎖が結晶化し、塗りつぶされた記号 (closed symbols) は PCL 鎖が結晶化していないことを表す。結晶化後の CL8 の長周期 (○) は T_c の上昇と共に増加しており、マイクロ相分離構造の長周期 (●) とは大きく異なる。すなわち、PCL 鎖の結晶化によってマイクロ相分離構造 → ラメラくり返し構造の高次構造再配列が起こったと考えられる。一方、CL19 も CL8 と同様に、 T_c の上昇に伴い長周期 (△) が増大している。しかし、 $T_c = 35$ °C 付近では、PCL 鎖が結晶化しているにもかかわらず、この長周期はマイクロ相分離構造の長周期 (▲) と同じである。すなわち、マイクロ相分離構造を保持したまま PCL 鎖が結晶化したと思われる。CL62 では、すべての T_c において結晶化後の長周期 (□) がマイクロ相分離構造のそれ (■) と同じであり、PCL 鎖がマイクロ相分離構造内で結晶化したことを示している。以上の実験結果より PCL 鎖の結晶化により形成する高次構造は、分子量の増加に伴いラメラくり返し構造から、マイクロ相分離構造内で結晶化した高次構造へと移行すると考えられる。

Table 1. Characterization of block copolymers

Code	M_n	M_w / M_n^c	PCL:PB (vol.%) ^d	T_m^e
CL8	8,000 ^a	1.08	19:81	52
CL19	19,000 ^a	1.25	16:84	55
CL62	62,000 ^b	1.13	13:87	57

a : Determined by Vapor Pressure Osmometer. d : Determined by ¹H-NMR.

b : Determined by Membrane Osmometer. e : Determined by DSC.

c : Determined by GPC.

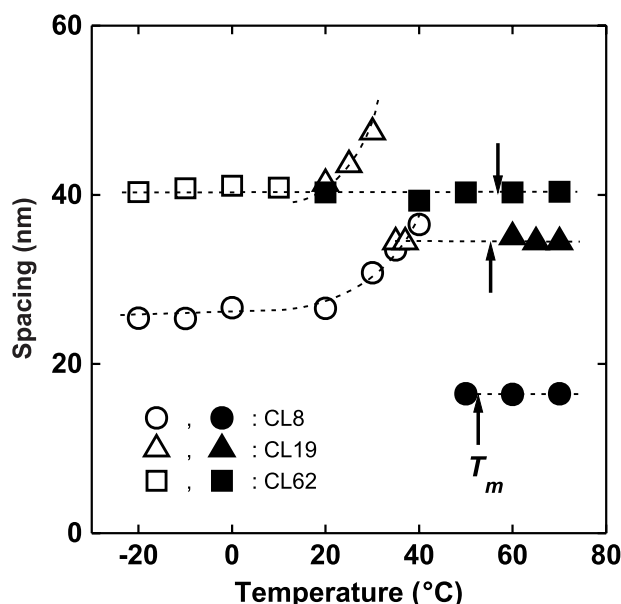


Fig. 1 Spacings plotted against temperature.

keywords

結晶性-非晶性 2 元ブロック共重合体、分子量、マイクロ相分離構造、結晶化、ラメラくり返し構造