

Title	球状マイクロ相分離構造中での構成ブロック鎖の結晶化
Author(s)	原, 滋郎
Citation	
Issue Date	2001-03
Type	Thesis or Dissertation
Text version	none
URL	http://hdl.handle.net/10119/2774
Rights	
Description	野島修一, 材料科学研究科, 修士

〔緒言〕 溶融状態で球状マイクロ相分離構造を持つ高分子量の結晶性-非晶性2元ブロック共重合体では、球状構造を維持したままその内部でブロック鎖が部分的に結晶化すると予想できる。しかし結晶化に伴う分子鎖の規則的配列が球/マトリックス界面付近で極端に制限されるので、球状マイクロ相分離構造は結晶化に対して不利な空間であろう。本研究では、球状マイクロ相分離構造中でブロック鎖が結晶化した時の内部構造（ブロック鎖の配列状態、分子鎖密度の分布、および、結晶化度）を明らかにすることを最終目的としている。そこで、球状マイクロ相分離構造を規定する球の大きさ（すなわち、分子量と組成）を変化させた種々の試料を合成し、球状マイクロ相分離構造中でのブロック鎖の結晶化挙動と最終高次構造を調べた。

〔実験〕 本研究で用いた試料は、種々の分子量を持つポリ(ϵ -カプロラクトン)-ポリブタジエン2元ブロック共重合体(PCL-*b*-PB)である(Table 1)。溶融状態で結晶性PCLブロック鎖が球状構造をとるように、その体積分率 f を小さくした ($0.08 \leq f \leq 0.17$)。試料の結晶化は溶融状態から種々の結晶化温度 ($-45^\circ\text{C} \leq T_c \leq 0^\circ\text{C}$) に急冷することで行った。結晶化前後の高次構造は小角X線散乱(SAXS)法により測定し、PCLブロック鎖の融点と結晶化度は示差走査熱量測定(DSC)により調べた。

〔結果・考察〕 SAXS測定とDSC測定の結果、いずれの試料でも球状マイクロ相分離構造を維持したままPCLブロック鎖が結晶化することが分かった。この時、PCLホモポリマーに比べて結晶化できる温度は極端に低く (0°C 以下) また、結晶化に要する時間も長い。マイクロ相分離構造周期より球の半径 r を算出すると9~17nmであり、PCLブロック鎖の分子量の増加とともに大きくなっている。Fig. 1は各結晶化温度に対して、結晶化が半分完了する時間をプロットした図である。PCLホモポリマーの場合 (40°C 付近) と比較して、結晶化できる温度領域が低温側に大きくシフトしていることが分かる。この図において、PCLブロック鎖の分子量の増加（マイクロ相分離構造中の球のサイズの増大）結晶化速度が増加していることから、球の大きさの増大が結晶化に有利に働いている事が考えられる。更に、SAXS測定の結果からは、結晶化によって球の半径の分布が大きくなる事が分かった。これは、球内部での結晶化による結晶性ブロック鎖の配列によって、球状マイクロ相分離構造が歪んだためであると考えられる。

Table 1. Characterization of PCL-*b*-PB copolymers used in this study

notation	M_{total}^a	M_{PCL}^b	M_w/M_n^b	PCL/PB (vol%) ^c
M44	44,000	5,300	1.07	10:90
M62	62,000	5,000	1.13	6:94
M100-1	100,000	4,000	1.09	3:97
M100-2	100,000	10,000	1.13	8:92
M100-3	100,000	20,000	1.12	17:83

a: Determined by Membrane Osmometer.

b: Determined by GPC. c: Determined by $^1\text{H-NMR}$.

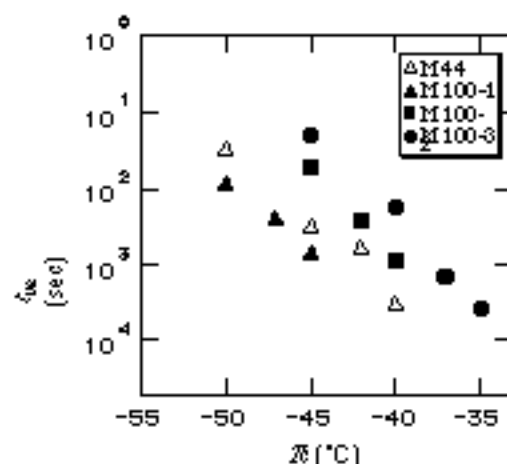


Fig. 1 Half time of crystallization plotted against crystallization temperature.

keyword 球状マイクロ相分離構造 結晶性-非晶性2元ブロック共重合体 小角X線散乱