

Title	結晶性 - 結晶性 2 元ブロック共重合体の結晶化・融解に伴う高次構造変化
Author(s)	鷺野, 章
Citation	
Issue Date	2002-03
Type	Thesis or Dissertation
Text version	none
URL	http://hdl.handle.net/10119/2879
Rights	
Description	Supervisor:野島 修一, 材料科学研究科, 修士

結晶性-結晶性 2 元ブロック共重合体の結晶化・融解に伴う高次構造変化

鷲野 章 (野島研究室)

【緒言】 我々の研究グループは、結晶性-非晶性 2 元ブロック共重合体中に形成する最終高次構造は「結晶化の駆動力の大きさ」と「熔融状態におけるマイクロ相分離構造の安定性」の 2 つの因子のバランスによって決定されることを報告してきた。分子量が数千程度のブロック共重合体では、マイクロ相分離構造は結晶化に対して十分安定ではなく、その結果、高次構造再配列を引き起こしラメラくり返し構造が形成する。一方、分子量が数万以上になるとマイクロ相分離構造は安定となり、融点以下の温度では高次構造再配列を起こすことなくマイクロ相分離構造内で結晶化が進行する。

本研究で用いる結晶性-結晶性 2 元ブロック共重合体は、上述のブロック共重合体自身の作るマイクロ相分離構造だけでなく、一方の結晶化により形成する高次構造が引き続くもう一方の結晶化に影響を及ぼすと予想される。従ってこのような系で観察される結晶化は、より複雑な機構を経て進行するであろう。

本研究ではポリエチレンとポリ(ϵ -カプロラクトン) を結晶性成分として持つ 2 元ブロック共重合体中に形成する様々な高次構造を小角 X 線散乱 (SAXS) 法と示差走査熱量測定 (DSC) によって評価する。結晶化過程においては 2 成分の競争的 / 協同的高次構造形成を観察し、融解過程では系に与えた熱履歴 (Fig. 1) とそれに伴う高次構造変化との関係性を評価した。

【実験】 *n*-ブチルリチウムを開始剤とする高真空下リビングアニオン重合法により、poly(ϵ -caprolactone)-*block*-polybutadiene (PCL-*b*-PB) を合成した。得られた PCL-*b*-PB を酸化白金 (PtO₂, Adams 触媒) を触媒とする接触水素添加により poly(ϵ -caprolactone)-*block*-polyethylene (PCL-*b*-PE) とし、これを結晶性-結晶性ブロック共重合体試料として用いた。試料の特性を Table に示す。試料の結晶化は熔融状態から種々の結晶化温度へ急冷することで行った。熔融状態におけるマイクロ相分離構造と結晶化後の高次構造は通常の SAXS 法により調べた。結晶化過程と融解過程の追跡には放射光を利用した時分割 SAXS を用いた。

【結果・考察】 SAXS 測定の結果より、PCL-*b*-PB の場合と同様、PCL-*b*-PE 系においても構成ブロック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ることが観察された。PCL-*b*-PE 中の PCL 鎖の結晶化度は PCL-*b*-PB 中のそれよりも低い値となった。さらに、PCL が高温側 (45 付近) では結晶化しなくなった。このことは PCL-*b*-PE 中に含まれる PE が先行して結晶化することで PCL の結晶化を妨げていることを示唆している。

PE 鎖と PCL 鎖の融解過程を時分割 SAXS により追跡を行った結果、Fig. 1 (A) の熱履歴により結晶化させた試料では温度上昇とともにラメラくり返し周期の減少が見られたのに対し、(B) ではくり返し周期が増加する現象が見られた。(A) では PE と PCL を独立に結晶化させたため、両成分が十分に結晶化したのに対し、(B) では競争的結晶化によりそれぞれの結晶化が十分でないことに由来していると思われる。

Table Characterization of PCL-*b*-PB

Notation	$M_n^{a)}$	$M_w/M_n^{b)}$	PCL : PB (vol%) ^{c)}
CL42	8,400	1.13	42:58
CL58	17,000	1.29	58:42

a) Determined by VPO b) Determined by GPC

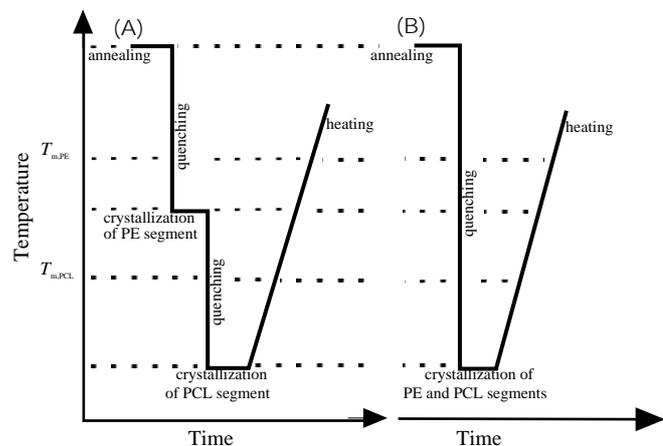
c) Determined by ¹H-NMR

Fig. 1 Thermal condition of samples used for SAXS measurement

Keywords : 結晶性-結晶性 2 元ブロック共重合体、接触水素添加、SAXS、DSC