

結晶性-結晶性 2 元ブロック共重合体の等温結晶化による高次構造変化

野島修一*、桜井拓也、大熊雄也

Department of Organic and Polymeric Materials, Graduate School of Science and Engineering,
Tokyo Institute of Technology, H-125, Ookayama 2-12-1, Meguro-ku 152-8552, Tokyo JAPAN

*e-mail: snojima@polymer.titech.ac.jp

[序] 結晶性-結晶性 2 元ブロック共重合体の高次構造形成に関する基礎研究が数多く行われている [1]。一方のブロックの融点が高方に比べて十分高い場合には、系を高温から急冷すると、まず高融点ブロックが結晶化して高次構造が形成し、そこから低融点ブロックが結晶化する。この結晶化初期過程の追跡には、シンクロトロン放射を用いた時分割 X 線小角散乱 (SR-SAXS) 法が有効である。ここでは、それぞれのブロックの結晶化に伴って SAXS 曲線が大きく変化する。

我々は最近、ポリ (ϵ -カプロラクトン) -*block*-ポリエチレン 2 元ブロック共重合体 (PCL-*b*-PE) を用いて、系中に形成する高次構造、その構造形成過程、および、融解過程を詳細に調べてきた [2-6]。特に、昇温過程における PCL ブロック (低融点ブロック) の融解時に、ラメラくり返し構造の周期 L が不連続に減少することを見いだした。この原因として、昇温前に必然的に起こる長時間の結晶化による高次構造変化が関与している可能性がある。本研究では、SR-SAXS, C-SAXS, DSC、および、FTIR を用いて、PCL-*b*-PE 中の長時間にわたる等温結晶化時に起こる高次構造変化の解明を目的とする [7]。

[実験] PCL-*b*-PE は PCL-*block*-ポリブタジエン 2 元ブロック共重合体 (PCL-*b*-PB) をアニオン重合法により合成した後、PB ブロックを高圧下で水添することにより得た。全体の数平均分子量は 13,000、PCL ブロックの体積分率は 64 % である。PCL ブロックの融点は約 59 °C、PE ブロックの融点は約 97 °C である。したがって PCL-*b*-PE を高温のミクロ相分離状態から急冷すると、まず PE ブロックが結晶化してラメラくり返し構造を形成し、この構造から PCL ブロックの結晶化が開始する。

種々の結晶化温度 T_c における長時間 (< 4,300 min) にわたる等温結晶化過程での L の変化は、SR-SAXS (結晶化初期過程) 測定と C-SAXS (中・後期過程) 測定を組み合わせることにより求めた。SR-SAXS 測定は KEK-PF BL-10C において行った。一方、PCL ブロックと PE ブロックの結晶化度の結晶化時間 t_c 依存性は、DSC と FTIR により独立に算出した。

[結果と考察] 図 1-a は PCL-*b*-PE の結晶化初期過程の典型的な SR-SAXS 曲線を示す。急冷直後に観察されるミクロ相分離構造からの鋭い散乱ピークは、PE ブロックの結晶化に伴って形成されるラメラくり返し構造からの散漫散乱ピークに置き換わる。ある誘導時間の後

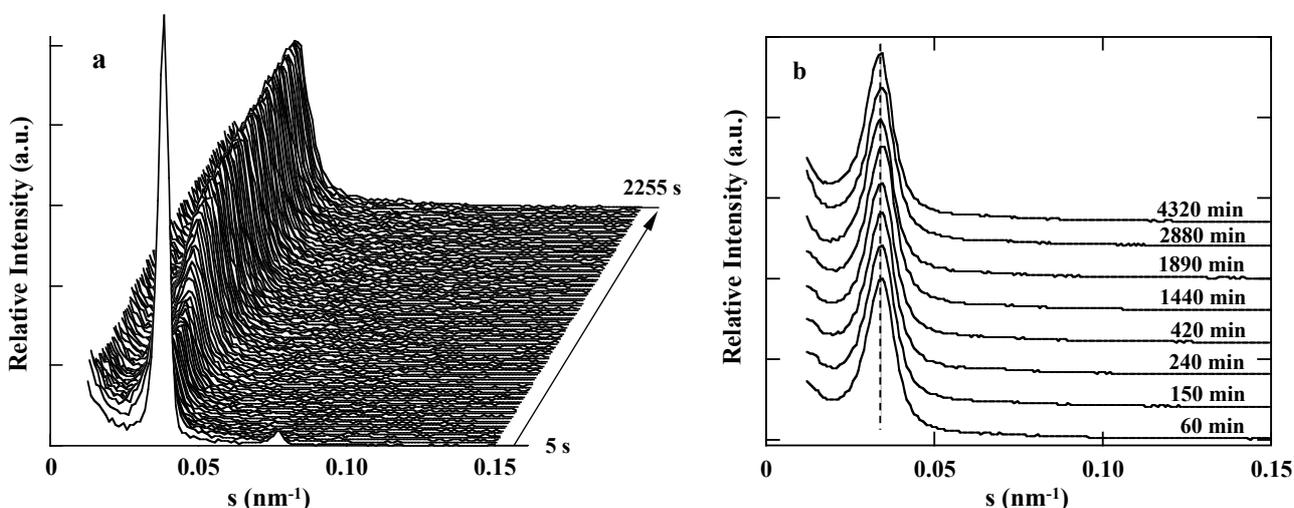


Fig. 1. (a) Time-resolved SR-SAXS curves when PCL-*b*-PE is quenched from the microphase-separated melt into 40 °C. (b) C-SAXS curves at selected crystallization times for PCL-*b*-PE crystallized at 40 °C.

この散漫散乱ピークの強度は徐々に強くなり、PCL ブロックの結晶化が開始したことを示す。図 1-b は $T_c = 40^\circ\text{C}$ における結晶化後期過程 (> 60 min) での C-SAXS 曲線を示す。そこでは、散乱ピーク強度やピーク位置は t_c にほとんど依存せず、一定である。

SR-SAXS と C-SAXS により得られた L の t_c 依存性を図 2 に示す。 L は t_c の増加と共に (PE ブロックと PCL ブロックの結晶化により) 2 段階の増加を示し、最終的には一定値をとる。さらに L は T_c の上昇と共に有意に増加する。図 2 に示す L の t_c 依存性は、一般的な結晶性ホモポリマーの場合とは大きく異なる。すなわち、結晶性ホモポリマーの場合はラメラの厚化が起こり、 L は t_c の増加と共に徐々に増加する。したがって、PCL-*b*-PE 中に形成するラメラくり返し構造は、結晶性ホモポリマーのそれとは本質的に異なることが予想される。

DSC と FTIR により求めた PCL ブロックの結晶化度 \square_{PCL} は結晶化後期過程において t_c の増

加と共に徐々に増加した。同時に PE ブロックの結晶化度 \square_{PE} は徐々に減少した。図 3 は各 T_c における、 L 、 \square_{PCL} 、および、 \square_{PE} の $t_c = 1000$ min と $t_c = 4300$ min の間 (結晶化後期過程) での変化の割合を示している。前述の様に、 L はいずれの T_c においても結晶化後期過程ではまったく変化しない ($L \sim 0$)。一方、 \square_{PCL} は徐々に増加し、その割合は T_c の上昇と共に大きくなる。同時に、 \square_{PE} はわずかに減少し、その減少の割合も T_c の上昇と共に大きくなる。

以上の実験結果から、各 T_c における等温結晶化の後期過程では、PCL ブロックの結晶化がさらに進行し、これに伴う空間的な不均一性を解消するために、 \square_{L} が一定であるので PE ブロックの融解が促進されると推論できる。しかし結晶化・融解に伴うそれぞれのブロックの体積変化を定量的に見積もると、PCL ブロックの結晶化に伴う体積減少の方が PE ブロックの融解による体積増加よりも圧倒的に大きいことが分かる。

References

1. A. J. Muller, M. L. Arnal, and V. Balsamo, *Lecture Notes in Physics 714*, G. Reiter and G. Strobl Eds., Springer-Verlag, 2007.
2. S. Nojima, Y. Akutsu, A. Washino, and S. Tanimoto, *Polymer*, **45**, 7317 (2004).
3. S. Nojima, Y. Akutsu, M. Akaba, and S. Tanimoto, *Polymer*, **46**, 4060 (2005).
4. S. Nojima, K. Ito, and H. Ikeda, *Polymer*, **48**, 3607 (2007).
5. S. Nojima, T. Kiji, and Y. Ohguma, *Macromolecules*, **40**, 7566 (2007).
6. H. Ikeda, Y. Ohguma, and S. Nojima, *Polymer Journal*, **40**, 241 (2008).
7. T. Sakurai, Y. Ohguma, and S. Nojima, *Polymer Journal*, **40**, xxx (2008).

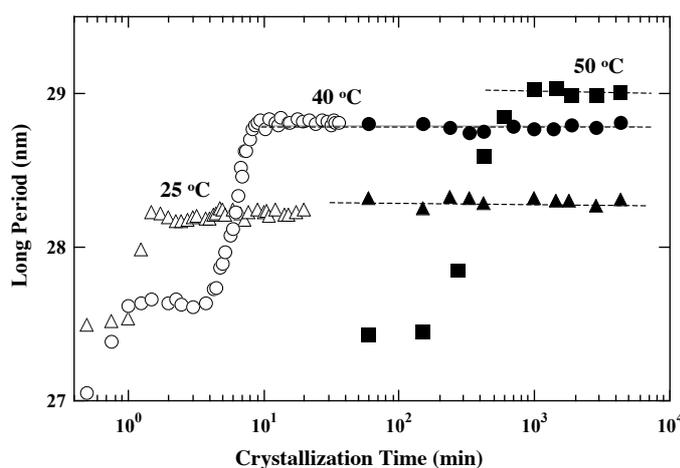


Fig. 2. Long period, evaluated from the Lorentz-corrected SAXS curves, plotted against crystallization time for PCL-*b*-PE crystallized at 25 °C (Δ , \blacktriangle), 40 °C (\circ , \bullet), and 50 °C (\blacksquare). The open symbols represent SR-SAXS results and closed symbols C-SAXS results.

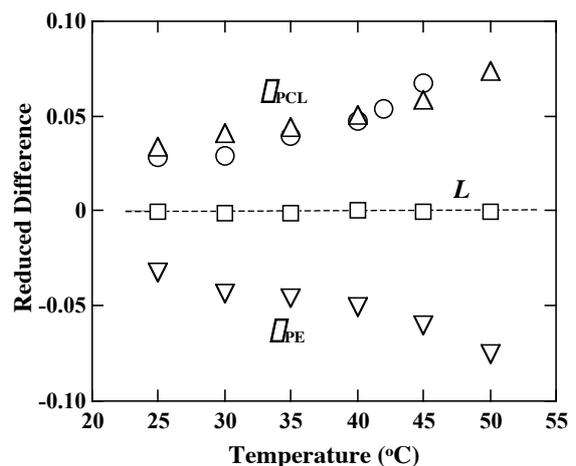


Fig. 3. T_c dependence of the difference in measured values (L , \square_{PCL} , or \square_{PE}) between $t_c = 4300$ min and 1000 min divided by the value at $t_c = 1000$ min. \square : L obtained by C-SAXS. \circ : \square_{PCL} by DSC. Δ : \square_{PCL} by FTIR. ∇ : \square_{PE} by FTIR.